



**TEKSTİL ATIĞI REAKTİF BOYAR MADDELERİN
ÇİMENTO KATKI MADDESİ OLARAK
DEĞERLENDİRİLMESİ**

Gölsüm Merve AYDIN

**Yüksek Lisans Tezi
İnşaat Mühendisliği Ana Bilim Dalı
Prof. Dr. Emin ERDEM
2023
(Her Hakkı Saklıdır)**

T.C.
BAYBURT ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
İNŞAAT MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

**TEKSTİL ATIĞI REAKTİF BOYAR MADDELERİN ÇİMENTO KATKI MADDESİ
OLARAK DEĞERLENDİRİLMESİ**

(Use of Textile Waste Reactive Dyes as Cement Additive)

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Gülsüm Merve AYDIN

Danışman: Prof. Dr. Emin ERDEM

Bayburt
Ocak, 2023

KABUL VE ONAY TUTANAĞI

Prof. Dr. Emin ERDEM danışmanlığında, 192202005 numaralı Gülsüm Merve AYDIN tarafından hazırlanan “Tekstil Atığı Reaktif Boyar Maddelerin Çimento Katkı Maddesi Olarak Değerlendirilmesi” adlı bu çalışma 26/01/2023 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından İnşaat Mühendisliği Anabilim Dalı, Tezli Yüksek Lisans Programında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Emin ERDEM İmza:
Jüri Üyesi : Doç. Dr. Hacı Süleyman GÖKÇE İmza:
Jüri Üyesi : Doç. Dr. Ramazan DONAT İmza:

Bu tezin Bayburt Üniversitesi Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği’nin ilgili maddelerinde belirtilen şartları yerine getirdiğini onaylarım.

...../...../2023

Doç. Dr. Murat KUL

Enstitü Müdürü

ETİK VE BİLDİRİM SAYFASI

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “Tekstil Atığı Reaktif Boyar Maddelerin Çimento Katkı Maddesi Olarak Değerlendirilmesi” başlıklı çalışmanın tarafımdan bilimsel etik ilkelere uyularak yazıldığını ve yararlandığım eserleri kaynakçada gösterdiğimi beyan ederim.



23/02/2023

Gülsüm Merve AYDIN

TEŞEKKÜR

Tez çalışmamın her aşamasında kıymetli bilgilerini ve tecrübelerini üzerimden esirgemeyerek ılımlı tavırlarıyla beni cesaretlendiren, birlikte çalışmaktan gurur duyduğum çalışmalarına her türlü destek ve katkılarını sunan Danışman hocam Sayın Prof. Dr. Emin ERDEM'e, tezimin deneysel aşamalarında deneylerin yapılması konusunda laboratuvarında yardımlarından ötürü saygıdeğer hocam Arş. Gör. Nurullah ÖKSÜZER'e, gerek deneyler hususunda yol gösterici gerekse alanında ki bilgi birikimleriyle çalışmama farklı açılardan bakmamı sağlayan, sorunlarımla ilgilenip gösterdiği ilgi ve alakaya minnettar olduğum, akademik kariyerinde çalışkanlığına hayranlık duyduğum Sayın Doç. Dr. H. Süleyman GÖKÇE'ye sonsuz teşekkür ederim.

Çalışmalarda kullandığım reaktif boyar maddeleri temin ettiğim Denizli Tekstil Fabrikası'na katkılarından ötürü teşekkür ederim.

Beni ben yapan sahip olduğum bütün değerleri edindiğim, zor anlarımda hep yanımda olarak beni bugünlere getiren canımdan çok sevdiğim babam Durmuş DİLER, annem Pervin DİLER'e, bana her konuda güvenerek yüksek lisans eğitimim boyunca yalnız bırakmayan en büyük destekçim sevgili eşim İbrahim Hakkı AYDIN'a, bu süreçte yanımda olup her türlü ilgiyi üzerimden esirgemeyen canım abim aynı zamanda hocam Doç. Dr. Hakan AYDIN'a, lisans ve yüksek lisansı beraber yaptığım, bu zorlu süreçleri paylaştığım, yıllardır ayrılmadığım kıymetli dostlarım ve meslektaşlarım Büşra AVLAYAN, Süreyya KÖK, Sibel AKAY'a teşekkürü bir borç bilirim.

ÖZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

TEKSTİL ATIĞI REAKTİF BOYAR MADDELERİN ÇİMENTO KATKI MADDESİ OLARAK DEĞERLENDİRİLMESİ

Gülsüm Merve AYDIN

Ocak 2023, 96 sayfa

Ülkemiz dünyada tekstil sanayinde önemli bir yere sahiptir ve bu alanda faaliyet gösteren çok sayıda fabrika bulunmaktadır. Boyar maddelerin yeniden değerlendirilmesi ile ilgili farklı yöntemler kullanılmakla birlikte tam olarak arıtım gerçekleştirilememektedir. Atık giderimi günümüzde çeşitli sektörlerde oldukça günceldir ve bu yolla bir yandan oluşan atığın yol açacağı çevre problemlerinden kurtulunurken diğer yandan endüstriyel değerlendirme ve ekonomiye katkı sağlanmaktadır.

İnşaat sektöründe özellikle çimento üretiminde kullanılabilen sanayi atık ürünleri genel olarak betonun mekanik, fiziksel, durabilite, işlenebilirlik gibi özelliklerini geliştirirler. Çimento üretiminde kullanılan çeşitli kimyasal katkıları çimento üreticilerinin farklı fiziksel özelliğe sahip ürünleri daha ekonomik maliyetle üretmelerini sağlar. Çoğunlukla organik bileşiklerden oluşan bu katkıları (öğütme yardımcıları, öğütme kolaylaştırıcıları); dayanım, su geçirimsizliği, priz süresi ve hacimce genleşme gibi çimentonun bazı özelliklerinde iyileşme sağlarlar.

Tekstil atık suları ile birlikte çevreye deşarj edilen boyar maddeler aslında çimentolarda katkı olarak kullanılan organik maddelere benzer özellikler taşırlar. Bu çalışmada, halen piyasada yoğun olarak kullanılan Reaktif Yellow 37, Reaktif Turkuaz Blue 21, Reaktif Brill Blue 220, Reaktif Navy Blue 250 boyar maddelerinin portland çimentosu hidratasyonuna etkileri ve katkı maddesi olarak kullanılabilirliği araştırıldı.

Bu amaçla boyar maddeler (ağırlıkça %0,001-0,002-0,004-0,009-0,020-0,040 oranlarında) ile hazırlanan çözeltiler ve tekstil atık suyunun içerdiği sodyum karbonat ilave edilerek oluşturulan model çözeltiler, çimentolar için karışım suyu olarak kullanıldı. Normal su yerine karışım suyu olarak kullanılan bu çözeltilerin CEM I (42,5 R) çimentosunun priz süresi, dayanımlar, hacimce genleşme, su/çimento oranı gibi özelliklerine etkileri belli periyotlarda hidratasyonları izopropil alkolle durdurularak hidratasyon ürünlerinin gelişimleri, DSC-TG-DTG, FTIR, X-ışınları kırınımı teknikleriyle izlendi.

Eklenen boyarmaddelerin çimentoların su/çimento oranlarını eklenen boyarmadde miktarına bağlı olarak azalttığı, basınç dayanımlarını artırdığı, çimento özelliklerine olumsuz etki oluşturmadığı ve renkli beton üretimi için başarıyla kullanılabileceği sonucuna ulaşıldı. Ayrıca bu şekilde bir kullanımla: bir yandan önemli bir çevre probleminin çözümüne katkı sağlanırken diğer yandan çimento sanayi için de atık maddelerden alternatif kimyasal katkı elde edilmiş ve endüstriyel atık değerlendirilmiş olacaktır.

Anahtar Kelimeler: Tekstil atık suyu, reaktif boya, çimento katkısı, çimento hidratasyonu.

ABSTRACT

MASTER'S THESIS

USE OF TEXTILE WASTE REACTIVE DYES AS CEMENT ADDITIVE

Gülsüm Merve AYDIN

January 2023, 96 pages

Our country has an important place in the textile industry in the world and many factories are operating in this field. Although different methods are used for the re-evaluation of dyes, complete purification cannot be performed. Waste removal is quite up-to-date in various sectors today and in this way, on the one hand, while getting rid of the environmental problems caused by the waste generated, on the other hand, industrial evaluation and contribution to the economy are provided.

Industrial waste products, which can be used in the construction sector, especially in cement production, generally improve the properties of concrete such as mechanical, physical, durability and workability. Various chemical additives used in cement production allow cement manufacturers to produce products with different physical properties at a more economical cost. These additives, which are mostly composed of organic compounds (grinding aids, grinding facilitators); provide improvement in some properties of cement such as strength, water impermeability, setting time and volume expansion.

Dyestuffs discharged to the environment with textile wastewaters show similar properties to organic substances used as additives in cement. In this study, the effects of Reagent Yellow 37, Reagent Turquoise Blue 21, Reagent Brill Blue 220 and Reagent Navy Blue 250 dyes, which are still widely used in the market, on the hydration of Portland cement and their use as additives were investigated.

Dyes for this purpose (by weight %0,001-0,002-0,004-0,009-0,02-0,04 rates) contained in the wastewater generated by textiles prepared with the addition of sodium carbonate solutions and model solutions, were used as mixing water for concrete. Mixing water instead of normal water, these solutions are used as Cem I (42.5 R) the setting time of cement, the strength, water pressure, water/cement ratio of the effects of characteristics such as the development of hydration products with isopropyl alcohol in certain periods of hydration stopped by DSC-TG-DTG, FTIR and X-ray diffraction techniques was monitored.

It was concluded that the added dyestuffs reduce the water / cement ratios of cements depending on the amount of added dyestuff, increase their compressive strength, do not have a negative effect on cement properties and can be successfully used for the production of colored concrete. Also use it this way: on the one hand, while contributing to the solution of an important environmental problem on the other hand, alternative materials were obtained from chemical additives for cement industry waste, and industrial waste will be evaluated.

Keywords: Textile wastewater, reactive dye, cement additive, cement hydration.

İÇİNDEKİLER

ETİK VE BİLDİRİM SAYFASI	i
TEŞEKKÜR	ii
ABSTRACT	iv
TABLolar DİZİNİ.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x
KISALTMALAR VE SİMGELER DİZİNİ.....	xiii

BİRİNCİ BÖLÜM

Giriş.....	1
İkinci bölüm.....	4
Kuramsal Temeller	4
Tekstil Endüstri Atıkları ve Çevreye Olan Etkileri	4
Tekstil Endüstrisinde Geri Dönüşüm.....	5
Tekstil Boyar Maddelerinin Tanımı ve Tekstil Endüstrisinde Kullanılan Boyar Maddeler	6
Tekstil boyar maddelerinin tarihçesi.	7
Tekstil boyar maddelerinin sınıflara ayrılması.	8
Reaktif Boyar Maddeler	10
Reaktif boyar maddelerin genel özellikleri.....	10
Reaktif boyaların gelişimi ve tarihçesi.	12
Reaktif boyaların kimyasal yapısı.	12
Reaktif boyar maddenin sınıflandırılması.	15
Reaktif grubuna göre.	15
Kromofor grubuna göre.	16

Azo içerikli reaktif boyar maddeler.	16
Metal kompleks azo içerikli reaktif boyar maddeler.	16
Antrakinon gruba sahip reaktif boyar maddeler.	16
Trifenodioksiazin gruba sahip reaktif boyar maddeler.	16
Formazan gruba sahip reaktif boyar maddeler.	16
Fitalosiyanin gruba mensup reaktif boyar maddeler.	17
Liflerle yaptıkları reaksiyona göre.	17
Nükleofilik substitusyonla reaksiyon verme.	17
Nükleofilik adisyonla reaksiyon verme.	17
Soğukta ve sıcakta boyama yapan reaktif boya sınıfı.	17
Reaktif boyalara sıcaklık, pH ve alkali etkisi.	18
Reaktif boyalara baz ve tuz etkisi.	19
Çimento.	19
Çimentonun tanımı, üretim ve eldesi.	19
Çimentonun tarihçesi.	20
.....	22
Çimentonun ana hammaddeleri.	22
Kalker.	23
Kil.	23
Marn.	24
Çimento çeşitleri.	24
Portland çimentosu.	26
Portland çimentosunu oluşturan ana bileşenler.	26
Portland çimentosu oksitlerinin özellikleri.	30
Çimento hidratasyonu.	31
C ₃ A bileşeninin hidratasyonu.	32
C ₄ AF bileşeninin hidratasyonu.	32
C ₃ S ve C ₂ S bileşenlerinin hidratasyonu.	32

Hidratasyon sonucu oluşan ürünler.	33
C-S-H fazı.	33
CH fazı.	34
AFm (mono sülfat).	35
Aft (etringit).	36
Beton Katkı Maddeleri	37
Mineral katkı maddeleri.	38
Kimyasal katkı maddeleri.	39
Hava sürükleyici katkı maddeleri.	40
Prizi hızlandırıcı katkı maddeleri.	41
Prizi geciktirici katkı maddeleri.	42
Süper akışkanlaştırıcı katkı maddeleri.	42
Normal ve yüksek miktarda su azaltıcı katkı maddeleri.	45
Literatür Özeti.	46

ÜÇÜNCÜ BÖLÜM

Materyal Metot	50
Materyal.	50
Çimento.	50
Kullanılan reaktif boyar maddeler.	51
Remazol yellow gl (c1 reaktive yellow 37) (Y 37).	52
Remazol turkuaz blue gl (c1 reaktive blue 21) (TB 21).	52
Remazol bril blue bb (c1 reaktive blue 220) (BB 220).	53
Remazol navy blue rgb (c1 reaktive blue 250) (NB 250).	54
Sodyum karbonat.	55
Standart CEN kumu.	56
İzopropil alkol.	56
Metot.	56
Su/çimento oranlarının belirlenmesi.	57

Çimentonun fiziksel testleri.....	60
Reaktif boyalı hamurlar ve çimento hamurlarının hazırlanması.	60
Kıvam tayini deneyi.....	60
Priz süresi deneyleri.....	61
Çimento hamurunun hacim sabitliği ve le chatelier deneyi.....	62
Reaktif boyalı harçlar ve çimento harçlarının hazırlanması.	63
Çimento hidratasyonu izleme tekniklerine göre yapılan deneyler.....	64
X-ışını difraktometresi analizi.	64
DSC-TG-DTG analizleri.	65
FTIR analizleri.....	65

DÖRDÜNCÜ BÖLÜM

Bulgular ve Tartışma.....	66
Hacimce Genleşme	66
Priz Süreleri	66
Reaktif Boyalı Hamurlar ve Çimento Hamurlarının Basınç Dayanımları.....	71
Reaktif Boyalı Harçlar ve Çimento Harçlarının Basınç Dayanımları	73
Hidratasyon İzleme Tekniklerinin Sonuçları.....	75
X-ışını kırınımı analizleri.	75
TG-DSC-DTG analiz sonuçları.	80
FTIR sonuçları.	83
Beton Örneklerinin Renkleri.....	86

BEŞİNCİ BÖLÜM

Sonuç ve Öneriler	89
KAYNAKÇA.....	91
ÖZ GEÇMİŞ	96

TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo 1. <i>Boyaların Kimyasal Yapılarına Göre Colour Index Sınıflaması (Çalık, 2008)</i>	10
Tablo 2. <i>Bazı Reaktif Boyar Maddeler (Öztürk, 2004)</i>	12
Tablo 3. <i>TS EN 197-1 Standardında Verilen İçerikler (Akan, 2019)</i>	25
Tablo 4. <i>Portland Çimentosu Ana Bileşenleri ve Miktarları (Yılmaz, 2010)</i>	27
Tablo 5. <i>Portland Çimentosunun Ana Bileşenlerinin Özellikleri</i>	30
Tablo 6. <i>Aşkale Çimento Fabrikası CEM I (42,5 R) Çimentosu Değerleri</i>	50
Tablo 7. <i>Kullanılan Reaktif Boyar Maddeler</i>	52
Tablo 8. <i>Reaktif Boyaların Kimyasal Özellikleri</i>	54
Tablo 9. <i>Karışım Suyu Kimyasal Analizi</i>	56
Tablo 10. <i>Su/Çimento Miktarlarının Belirlenmesi</i>	59
Tablo 11. <i>Karışımlarda Kullanılan Malzeme Miktarları</i>	64
Tablo 12. <i>Numunelerin Hacimce Genleşme Değerleri</i>	66
Tablo 13. <i>Kontrol Numunesiyle Reaktif Boya Katkılı Çimento Hamurlarının Priz Süreleri</i> ...	69
Tablo 14. <i>Priz Sürelerinin Kontrol Numunesine göre Yüzdesel Artış-Azalışları</i>	70
Tablo 15. <i>Kontrol Numunesi ve Reaktif Boya Katkılı Kumsuz Çimento Pastalarının Basınç Dayanımları</i>	72
Tablo 16. <i>Kontrol Numunesi ve Reaktif Boya Katkılı Kumlu Çimento Hamurunun Basınç Dayanımları</i>	73

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. Boyar maddelerin gruplara ayrılması (Bozkan, 2012).....	9
Şekil 2. Reaktif boyanın yapısı (Cengiz, 2018).	13
Şekil 3. Bir reaktif boyanın işleyiş biçimi (Cengiz, 2018).....	13
Şekil 4. Reaktif boyaların yapısı (Çalışkan, 2021).	14
Şekil 5. Pamuk lifiyle reaktif boyanın reaksiyonu sonucu aralarındaki kovalent bağ (Fakı, 2007).	15
Şekil 6. Boyar madde ve selüloz arasındaki bağın ph'a bağlı olması (Öztürk, 2004).	18
Şekil 7. Türkiye'de mevcut olan çimento fabrikaları (Öztürk, 2016).....	22
Şekil 8. Çimentonun çeşitlerinin TS EN 196-1 standardına göre sınıflandırılması (Akan, 2019).	26
Şekil 9. Alit'in kristal yapısı (kalsiyum: yeşil renkler, silisyum: sarı renkler, oksijen: kırmızı renkler temsil etmektedir) (Yorulmaz, 2019).	27
Şekil 10. β-Belit'in kristal yapısı (kalsiyum: yeşil renkler, silisyum: sarı renkler, oksijen: kırmızı renkler temsil etmektedir) (Yorulmaz, 2019).	28
Şekil 11. Selit'in kristal yapısı (kalsiyum: yeşil renkler, silisyum: sarı renkler, oksijen: kırmızı renkler temsil etmektedir) (Yorulmaz, 2019).	29
Şekil 12. Sıcaklık etkisi altında oluşmuş yeni silis türleri (Yılmaz, 2010).	30
Şekil 13. C ₂ S ve C ₃ S'in hidratasyon reaksiyonu (Yorulmaz, 2019).	33
Şekil 14. Tobermoritlerin moleküler kristal yapısı (kalsiyum: siyahlar, silisyum: kırmızılar, oksijen: maviler, hidrojen: turuncular göstermektedir) (Yorulmaz, 2019).	34
Şekil 15. 32 saatlik hidratasyon sonucu C-S-H jellerinin oluşum görüntüleri (Yorulmaz, 2019).	34
Şekil 16. CaOH'in kristal yapısının şematize edilmiş hali (kalsiyum: yeşil renkler, hidrojen: beyazlar, oksijen: kırmızılar simgelemektedir) (Yorulmaz, 2019).	35
Şekil 17. Mono sülfatların genel yapısı (Yorulmaz, 2019).	35
Şekil 18. Etringit kristallerinin SEM görüntüsü (Yorulmaz, 2019).	36
Şekil 19. Etringitin kristal yapısı (kalsiyum: yeşil renkler, kükürt: sarı renkler, oksijen: kırmızılar, alüminyum: mor renkler, hidrojen: beyazlar simgelemektedir) (Yorulmaz, 2019).	36

Şekil 20. Sülfone melamin formaldehitin kimyasal yapısı (Giray, 2015).	44
Şekil 21. Sülfone naftalin formaldehitin kimyasal yapısı (Giray, 2015).	44
Şekil 22. CEM I (42,5 R) çimentosu.	51
Şekil 23. Yellow 37 boyasının kimyasal yapısı.	52
Şekil 24. Remazol turkuaz blue gl 21 kimyasal yapısı.	53
Şekil 25. Remazol bril blue bb 220 boyasının kimyasal yapısı.	53
Şekil 26. Remazol navy blue bb 250 kimyasal yapısı.	54
Şekil 27. Remazol navy blue 250 reaktif boyar maddesinin sodyum karbonatlı suda çözünmesi.	58
Şekil 28. Remazol yellow 37 reaktif boyar maddesinin sodyum karbonatlı suda çözünmesi.	58
Şekil 29. Kıvam deneylerinde kullanılan vicat aleti.	61
Şekil 30. Priz süreleri ölçülen numune örnekleri.	62
Şekil 31. Çimento hamuru hacimce genleşme örnekleri.	63
Şekil 32. Kontrol numunesi ve reaktif boya katkılı çimento hamurlarının priz başlangıç ve bitiş süreleri (A: KN ve RY 37 priz süreleri, B: KN ve NB 250 priz süreleri, C: KN ve BB 220 priz süreleri, D: KN ve TB 21 priz süreleri).	68
Şekil 33. Kontrol numunesi ve reaktif boya katkılı kumsuz çimento hamurlarının basınç dayanım sonuçlarının karşılaştırılması olarak grafiği.	72
Şekil 34. Kontrol numunesi ve reaktif boya katkılı kumlu çimento harçlarının basınç dayanımları.	74
Şekil 35. A: PÇ ve Y 37, B: PÇ ve NB 250, C: PÇ ve TB 21, D: PÇ ve BB 220 7 günlük difraktogramlar	77
Şekil 36. E: PÇ ve Y 37, F: PÇ ve NB 250, G: PÇ ve TB 21, H: PÇ ve BB 220 28 günlük difraktogramlar.	80
Şekil 37. Reaktif boyalı çimento pastaları ve kontrol numunesinin 7 günlük TG-DSC sonuçları.	81
Şekil 38. Reaktif boyalı çimento pastaları ve kontrol numunesinin 7 günlük TG-DTG sonuçları.	81
Şekil 39. Reaktif boyalı çimento pastaları ve kontrol numunesinin 28 günlük TG-DSC sonuçları.	82
Şekil 40. Reaktif boyalı çimento pastaları ve kontrol numunesinin 28 günlük TG-DTG sonuçları.	83
Şekil 41. Reaktif boyalı çimento pastaları ve kontrol numunesinin 7 günlük FTIR sonuçları.	84
Şekil 42. Reaktif boyalı çimento pastalar ve kontrol numunesinin 28 günlük FTIR sonuçları.	85



KISALTMALAR VE SİMGELER DİZİNİ

Kısaltmalar

AATCC	: American Association of Textile Chemists and Colorists (Amerikan Tekstil Kimyagerleri ve Renk Uzmanları Derneği)
ASTM	: American Society for Testing and Materials (Deney Yapma ve Malzemeler için Amerikan Derneği)
BB 220	: Remazol Bril Blue Bb (CI Reaktif Blue 220)
CEM I (42,5 R)	: Yüksek Erken ve Nihai Mukavemetli Portland Çimentosu
DSC	: Taramalı Difrensiyel Kalorimetri
Dr.	: Doktor
FTIR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
NB 250	: Remazol Navy Blue Rgb (CI Reaktif Blue 250)
PÇ	: Portland Çimentosu
pH	: Potansiyel Hidrojen
SDC	: Society of Dyers and Colourists (Boyacılar ve Renkciler Derneği)
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskop
T.A.Ş.	: Türk Anonim Şirketi
TB 21	: Remazol Turkuaz Blue G1 (CI Reaktif Blue 21)
TG	: Termogravimetrik Analiz
TOC	: Toplam Organik Karbon
TS	: Türk Standartı
TÜİK	: Türkiye İstatistik Kurumu
KN	: Kontrol Numunesi
UMTEB	: Uluslararası Mesleki ve Teknik Bilimler
vd	: ve Diğerleri

Y 37	: Remazol Yellow Gl (CI Reaktif Yellow 37)
yy.	: Yüzyıl
Ltd.	: Limited Şirketi
Simgeler	
Al₂O₃	: Alüminyum Oksit
CaCO₃	: Kalsiyum Karbonat
CaO	: Kalsiyum Oksit (Sönmemiş Kireç)
CO₂	: Karbondioksit
-C=C-	: Etilen Çifte Bağ
C=O	: Karbonil Grubu
-COO⁻	: Karboksilik Asit
-C=S-	: Tiyokarbonil
COOH	: Karboksil
C₃S	: Trikalsiyum Silikat
C₂S	: Dikalsiyum Silikat
C₃A	: Trikalsiyum Alüminat
C₄AF	: Tetrakalsiyum Alüminoferrit
Fe₂O₃	: Demir Oksit
g	: Gram
kg	: Kilogram
K₂O	: Potasyum Oksit
kWh	: Kilowatt Saat
MgO	: Magnezyum Oksit
mm	: Milimetre
mol	: Molekül
-N=N-	: Azo Gurubu
Na₂O	: Sodyum Oksit

N₂O	: Nitrozo
-NH₂	: Amino
NHR, -NR₂	: Yer Değiştiren Amino
OCH₃	: Metoksil
OH⁻	: Hidroksil
RNO₂	: Nitro
SiO₂	: Silisyum Dioksit
SO₃H	: Sülfonik Asit
-SO₃	: Sülfonik
-SO₂	: Sülfür Dioksit
µm	: Mikron Metre
°C	: Santigrat Derece
%	: Yüzde
\$	: Amerikan Doları

BİRİNCİ BÖLÜM

Giriş

Geçmişten günümüze yaşanan teknolojik gelişmeler hayatımıza avantaj katmanın yanı sıra birçok çevre problemiyle insanoğlunu karşı karşıya bırakmıştır. Kimyasal maddelerin gelişigüzel doğaya salınması ile kirlilik meydana gelir. Kirlenme ve insanların aşırı tüketme arzusunun bir sonucu olarak çevre sorunları oluşmuş ve bu durum bütün canlıları etkilediği gibi insanları da olumsuz etkilemiştir (Türemen, Demir, & Özdoğan, 2019).

Doğada bulunan kaynakların bir gün tükenebileceği gerçeği geri dönüşüme olan ihtiyacı artırarak tekstil endüstrisini de etkilemiştir (Türemen *vd.*, 2019). Ülkemiz dünyada tekstil sanayinde önemli bir yere sahiptir ve bu alanda faaliyet gösteren çok sayıda fabrika bulunmaktadır. Atıkların giderilmesiyle ilgili farklı yöntemler kullanılmakla birlikte tam olarak arıtım gerçekleştirilememektedir. Çok sık üretilen ve tüketilen tekstil ürünleri için geri dönüşüm çalışmaları yeteri kadar değildir (Güngör, Palamutçu, & İkiz, 2009). Geri dönüşüm çalışmaları için gereken ehemmiyetin gösterilememesi, tekstil ürünlerinin üretim aşamasında oluşan kimyasalların ve kirli suların arıtılmasına ilişkin yeteri kadar bilimsel çalışmanın olmayışından kaynaklıdır (Yavaşcağlu, 2012).

Geniş ölçekli üretim ve yaygın uygulamadan dolayı tekstil boyalarının ciddi sağlık sorunlarına ve çevre problemlerine neden oldukları bilinmektedir. Yüksek miktarda sentetik boya içeren tekstil atıkları denizlere deşarj edilerek kimyasal kirliliği artırmaktadır. Elde edilen bazı verilere göre 2002 yılında ülkemizde ithal edilen 46.009,5 ton sentetik boya kullanılmasının haricinde 12 bin ton sentetik boya da üretilmiştir. İthal edilen boyalar 4.025,5 ton asit, 2.680 ton bazik, 1122,5 ton direkt ve 19.256,8 ton reaktif boya içermektedir (Şenel, 2006). Tekstil sanayi atıklarının yaklaşık %60'ını reaktif boyalar oluşturmaktadır. Yıkama proseslerindeki kararlılıkları, kumaşa kolay adapte olma gibi özelliklerinden ötürü sektörde kullanımları oldukça yaygındır. Fakat tekstil atıklarındaki reaktif boyaların ayrıştırılması için kullanılan hiçbir yöntem yeterli gelmemiştir. (Çalık, 2008).

Ülkemizde, çevre kirliliği açısından boya endüstrisi dikkate alınması gereken endüstri dallarından en önemlilerindendir. Endüstrinin atık suları renkleri koyu, yüksek pH değeri ve organik maddeye sahip atık sulardır. Bu atık suların çevreyi koruyacak şekilde deşarjının

yapılması için uygun maliyetli yöntemler belirlenerek arıtım gerçekleştirilmelidir. Endüstriyel kaynaklı atık suların direkt çevreye atılması ekolojik dengeyi bozacağından uygun şekilde arıtım yapıldıktan sonra kontrollü şekilde deşarjı sağlanmalıdır (Erkuş, Oygun, Türkmenoğlu, & Aldemir, 2018).

Sulara karışan boyar maddeler kanserojen etki yaratmanın yanı sıra suda yaşayan canlıların hayatını olumsuz etkilemektedir. Tuzlardan, asitlerden, bazlardan, klorlu organik bileşiklerden ve ağır metallerden oluşan tekstil boya içeren atık suların boyar madde giderimi önemli bir sorundur (Uçar, 2009). Tekstil ürünlerinin çevre ve insan sağlığına zarar vermeyecek şekilde üretilmesi ve atıkların kirliliği önleyecek şekilde değerlendirilmesi büyük önem taşır. Tekstil boyar maddeleri geri dönüşümlerinin oldukça zor olmaları, toksik olmaları, çevrede uzunca süre bozulmadan kalmaları, suda çözündüklerinden bitki ve besin zincirine doğrudan ulaşmaları gibi nedenlerle ciddi çevre problemlerine neden olurlar ve bu sorunun giderimi bu endüstri dalı için önemli ve güncel bir sorun olmaya devam etmektedir (Türemen vd., 2019).

Tekstil endüstrinin en çok tercih edilen ürünü ve aynı zamanda atığı olan reaktif boyar maddeleri değerlendirmek için farklı yöntemler geliştirilmiş fakat bu durum ticarete tüketime yansıyamayıp akademik çerçeveye sınırlı kalmıştır. Reaktif boyalar, boyama işlemi esnasında gereğinden fazla su tükettikleri ve çevreye çokça atık bıraktıkları için birçok araştırmaya konu olmuştur (Çalışkan, 2021).

Tekstil atık ürünleri son dönemlerde yapı malzemelerinde değerlendirilen ürünler arasına girmiştir. Bu tür atıkların sektörde dolgu malzemesi olarak değerlendirilmesi yüksek katma değerli ürünler üretilip canlılara temiz bir çevrede yaşama imkânı sunmaktadır (Eren, & Demiray Soyaslan, 2016).

Son dönemlerde, Türkiye gibi gelişen ülkelerde çimento sektörü hızla büyümektedir. Önemli çimento üreticilerinden biri olan Türkiye’de, yaşam alanı ve altyapı ihtiyacındaki artış sektörün daha da büyümesini sağlamıştır (Bektaş, & Güleç, 2021). Çimento üretiminin devamlılığı açısından alternatif malzemelere ihtiyaç günümüzde de sürmektedir. Doğal ve sentetik katkı malzemelerinin birçoğu çimento klinkerinin daha az kullanılmasını sağlayarak performansı artırır. İlerleyen zamanlarda artan çimento talebi nedeniyle mevcut katkılar ihtiyacı karşılayamayacak ve çok daha fazla katkı kullanma ihtiyacı gerekecektir. Bu yüzden bu ihtiyaçları gidermek adına var olan çeşitli malzemelerin dışında kullanılabilecek farklı alternatif katkı maddeleri arayışı sürmektedir (Akgün, 2019).

Betonda yaygın olarak kullanılan kimyasal katkılardan hava sürükleyiciler, çok küçük ebatlara sahip ve homojen dağılışı gösteren hava kabarcıklarıyla betonun geçirimsizlik ve

donma-    lme gibi özelliklerini iyileştirerek yüksek işlenebilirlik sağlarlar (Lea, 1998; Rixom, & Mailvaganam, 1986; Ramachandran, 1984).

Tekstil endüstrisinde kullanılan pek çok boyar maddede oldu   gibi en yaygın olarak kullanılan reaktif boyarmaddeler; su azaltıcı, hava sürükleyici gibi özelliklere sahip kimyasal beton katkı maddelerine benzer kimyasal gruplar taşırlar.

Bu çalışmada; reaktif boya içeren tekstil atık sularının portland çimentosunda su azaltıcı ve dayanım artırııcı katkı olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. Literatürde ilk kez gerçekleştirilmiş olması, önemli bir   evre problemi olan boyar madde içeren tekstil atık sularının çevreye deşarjına alternatif getirmesi, dünyada tekstil endüstrisinde söz sahibi olan ülkemizde çok sayıda fabrikaların atıklarının endüstriyel değerlendirilmesi açısından   zg  n bir çalışmadır. Çalışmayla; tekstil atık sularında bulunan reaktif boyar maddelerin   imento üretiminde değerlendirilmesi, özellikle dayanım artırııcı etkisi ve renkli beton üretimi için kullanılabilirliği araştırılmış olacaktır.

İKİNCİ BÖLÜM

Kuramsal Temeller

Tekstil Endüstri Atıkları ve Çevreye Olan Etkileri

Tekstil sektörü; teknik tekstiller (tarım, inşaat, ambalajlama, taşıt, jeotekstil, tıp vb.), giyim ve ev tekstili olarak üç ana kullanım alanına sahiptir (Yavaşcağlu, 2012). Bu sektörde, ürünlerin üretiminde ve kullanımları sonrasında oluşan atıkların, diğer endüstri dallarında yeniden değerlendirilebilmeleri mümkündür (Türemen vd., 2019).

Sektörler arasında ürün çeşitliliği oldukça fazla, insani ihtiyaçları karşılayan tekstil sektörü: Elyaf, iplik, örme kumaş, dokuma kumaş, dokusuz yüzeyler, teknik tekstiller, halılar, ev tekstil malzemeleri gibi geniş ürün yelpazesine sahiptir. Tekstil ürünleri üretimi esnasında; pamuk ve kadife tozları, elyaf ve iplik atıkları, parça kumaş ve şilte gibi atıklar meydana gelmektedir. Oluşan bu tip atıklar ya yakılarak yok edilmekte ya çöplüklere atılmakta ya da geri değerlendirilmek üzere hurdacılara yönlendirilmektedir. Aynı zamanda tekstil atıkları; inşaat sektöründe yalıtım ve dolgu malzemesi olarak, kâğıt üretimi ve iplik imalatında da kullanılmaktadır. Atıkların türüne göre nerelerde kullanılacakları belirlenen tekstil atıklarının büyük bir kısmı geri dönüştürülebilmektedir (Özdinç, 2021).

Petrol türevlerinden sentetik maddeler üretilir. Bu tip ürünleri yeniden değerlendirmek yerine çöpe atmak, hammadde üretimi için gerekli olan su, petrol, enerji ve kimyasallarında çöp olması demektir. Bazı polimerler (poliamid, poliester, polipropilen vb.) tekstil malzemelerini üretmede kullanılırlar ve doğada uzunca süre değişime uğramadan kalırlar. Ağır yapıda olmadıklarından çöplüklerde yığınlar oluşturabilmektedirler (Türemen vd., 2019). Tekstil endüstride doğal ya da yapay olarak genelde iki tür hammadde kullanılır. Türkiye’de pamuk elyafı en çok tercih edilen hammaddedir. Pamuk üretiminde; fazla su tüketimi, zirai atıklar, kuraklıktan ötürü içme suyu sorunu, erozyon, yer altı ve üstü sularının kirlenmesi, kirli suların suda yaşayan canlılara zarar vermesi ve çeşitliliği tehdit etmesi, küresel ısınma sorununa sebep olan gübreleme vb. birden çok çevresel sorun ortaya çıkabilir (Yavaşcağlu, 2012).

Tekstil ürünleri birçok aşamadan geçerek elde edilir. Her ürünü elde etmek için kullanılan hammaddeler, yardımcı kimyasallar ve ara ürünler, enerji türü çok farklıdır. Yapay liflerle elde edilen bir ürün ile doğal liflerle elde edilen bir başka ürün veya dokusuz yüzey

yöntemiyle üretilen üstünde renkli baskı bulunan tekstil ürünlerinin üretim süreçleri oldukça farklıdır (Yavaşcaoglu, 2012).

Bugüne kadar tekstil ürünlerinin üretimi ve kullanım sonrası oluşan atıklarının çevresel etkileri üzerine sayısız çalışma yapılmıştır. Üretim aşamasındaki kimyasalların zararlı etkileri, endüstriyel çalışma koşullarının iyileştirilmesi ve tekstil atıklarının giderimi üzerine yoğunlaşmıştır (Eser, Çelik, Çay, & Akgümüş, 2016).

Endüstriyel sektörler içerisinde su tüketimi açısından ilk sırada yer alan tekstil sektörünün çevreye bıraktığı atık sular, kompleks yapılı ve bileşimleri oldukça değişkendir. Bünyesinde BOİ, KOİ, aşırı dozda konsantre boyar maddeyi tekstil atık suları barındırır. Fazla KOİ ve renk verici maddeler atık suların görüntüsünü çirkinleştirerek arıtımı zorlaştırmakta, sudaki çözünen oksijenin azalmasına sebep olmaktadır. Atık sular incelendiğinde ilk tespit edilen kirli madde renklendiricilerdir ve su yataklarına ulaşması engellenmelidir. İçme sularına karışan atık sulardaki renkler, Güneş ışıklarını filtreleyip besin zincirinde kırılmalara yol açabilir. Solunum yetmezliği gibi akut hastalıklara yol açması da muhtemeldir.

Tekstil sektöründe kullanılan boyalar ve atık boyar maddeler, toksik ve refrakte özellikte, karışık polimerik yapılı, arıtmaya karşı dayanıklı maddelerdir (Tantekin, 2006).

Tekstil endüstrisinde boyama ve diğer farklı işlemlerde kullanılan organik ve inorganik bileşiklerin çok çeşitli olması oluşan atıksuların da çeşitlenmesine neden olmaktadır. Sularda biriken boyar maddeler toksik ürün riskini artırmaktadır. Bu yüzden tekstil atık sularında bulunan boyar maddelerin renk giderim prosesleri doğayı korumak adına oldukça önemlidir (Correia, Stephonson, Judd, 1994).

Tekstil Endüstrisinde Geri Dönüşüm

Bir ürünün kullanıldıktan sonra oluşan atıkların çeşitli yöntemlerle geri dönüştürülüp yeniden üretime dahil edilmesi işlemine “Geri Dönüşüm” denir. Kullanım sonucu çöp olan ürünlerin çeşitli işlemlerden geçirildikten sonra yeniden kullanılabilir hale getirilmesi olarak da tanımlanabilmektedir. Çevreyi temiz tutmak adına ürünleri geri dönüştürmek önemli bir adımdır. Geri dönüştürmekteki amaç, doğanın dengesini korumaya çalışmak, doğal kaynakların tükenmesini önlemek, üretildikten ve tüketildikten sonra oluşan atıkları yeniden kullanılabilir hale getirebilmektir (Çaylı, 2021).

Ülkemiz, tekstil malzemeleri üretiminden oluşan atık bakımından oldukça zengindir. Bu sebeple atık ürünlerin toplatılması ve bu ürünlerin yeniden geri kazanılması için birçok çalışma yapılmaktadır. Tekstil sektöründe geri dönüşüm, ülkemizde çevresel ve ekonomik açıdan

önemli bir konu olmasına rağmen yeterince önemsenmemektedir. Türkiye’de her yıl 1 milyon tonun üzerinde dönüştürülebilir tekstil atığı oluşmaktadır (Türemen vd., 2019). Bu atıklar kullanılan boyar maddelerin dışındaki diğer atıklardır.

Tekstil Boyar Maddelerinin Tanımı ve Tekstil Endüstrisinde Kullanılan Boyar Maddeler

Tekstil ürünlerine renk vermek için ön terbiyeden sonraki işlemlere “Renklendirme” adı verilir. Bu işlemlerden ilki boyamadır. Boyama işlemini yapmak için boyanacak ürün ile boyar maddenin birleştirilmesi gerekir. Boya ile tekstil ürünü arasında; ürünlerin afinite olması, hidrofil ya da hidrofob olması, fonksiyonel grupları barındırması gibi şartlar sağlandığı takdirde reaksiyon gerçekleşebilir.

Bütün tekstil ürünlerini renklendirmek için yapılan işlemleri sağlayan maddeler boyar maddedir. Fakat renk veren her ürüne boyar madde demek doğru bir yaklaşım değildir. Boyar maddeler, sulu çözelti ve dispersiyonlar şeklinde life temas ederek cismi renklendirirler. Boyar maddeler, kimyasal bağlarlar yardımıyla, mekanik şekilde veya adsorpsiyonla çözünmüş bir şekilde liflere tutunurlar. Difüzyon ile boyar maddenin life aktarımı ancak sulu ortamda mümkündür. Bu yüzden boyar maddelerin sulu ortamda çözünmesi veya sulu ortamla teması istenir (Fakı, 2007).

Tekstil endüstride ürünü renklendirmek için uygulanan boyar maddeler, renklendirici kısım olan kromofor ve iplikle boyayı birbirine bağlayan fonksiyonel grup olmak üzere iki bileşenden meydana gelir (Akyol, 2008).

Tüm renkli organik bileşikler kromofor grubu ile kendisine renk verici yapıyı barındırır ve bunlara kromojen denir. Kromojenin boyar madde sayılabilmesi için kromofor haricinde oksokrom denilen, hidroksil (OH^-), amino ($-\text{NH}_2$), metoksil (OCH_3), yer değiştiren amino (NHR , $-\text{NR}_2$), karboksil (COOH), sülfonik (SO_3H) gibi grupları da barındırması gerekir. Karbonil ($\text{C}=\text{O}$), nitro (RNO_2), nitrozo (N_2O), azo ($-\text{N}=\text{N}-$), tiyokarbonil ($-\text{C}=\text{S}-$), etilen çifte bağ ($-\text{C}=\text{C}-$) gibi gruplardan kromofor grupları oluşur (Yılmaz, 2018).

Boyar maddelerin kimyasal yapılarının oldukça kompleks olup aşınma ve ufanmalara karşı dayanıklı yapılarıyla bilinirler. Anaerobik parçalanmayla aromatik aminlere dönüşen azo grubu içeren boyalar, çevreye zarar verebilmektedir. Boyar maddeler kimyasal yapılarından dolayı sulu ortamda ışıkla olan teması kestiklerinden suda yaşayan bütün canlıların yaşamlarını olumsuz etkilemektedirler (Aşkal, 2014).

Tüm boyar maddeler organik birleşik olarak geçerler. Süspansiyon ve çözelti şeklinde farklı boyama teknikleriyle işlenirler. Boyar madde ile boyama işleminin gerçekleşeceği madde

birbirine kimyasal ve fizokokimyasal olarak birleşerek yapısal olarak cisminin yüzeyini değiştirirler.

Hayvan derisi ve salgı bezlerinden, tohumlardan, kabuklardan, bazı mikroorganizmalardan ve bitki köklerinin kimyasal işlemlere uğramasıyla doğal boyar maddeler oluşur (Uçar, 2009).

Boyar maddeler görünür bölge ışınlarını (360-780 nm arasındaki) absorbe edebilen kimyasal yapıya sahiptirler. Kimyasal yapıları ve uygulanma şekillerine göre gruplandırılırlar. Boyar maddeleri kullanan insanlar boyar maddeleri uygulama şekillerine göre sınıflandırırken, bu maddeleri üreten insanlar kimyasal yapılarını göz önünde bulundurarak sınıflandırmayı tercih etmişlerdir. Bu alandaki sınıflandırma ilk olarak renk indeksi isimli yayında yapılmıştır. Uluslararası referans olarak belirlenen yayın, 1925’de Amerika’da AATCC ve İngiltere’deki SDC’de her yıl kendini güncelleyerek yayınlamıştır. Bir boyarmaddenin yapısı, kim tarafından üretildiği, haslık özellikleri, uygulanma alanları renk indeksinde (CI: Colour Index) gösterilmektedir (Bayram, 2019).

Uluslararası alanda en iyi sınıflandırma sistemi olan CI, SDC (Society of Dyers and Colourists- Boyacılar ve Renkciler Derneği) 1924’de hazırlanmıştır. CI’de boyalar uygulama şekillerine ve amaçlarına göre isimlendirilir ve eğer kimyasal yapıları hakkında bilgi sahibi olunmuşsa bir adet CI numarası verilir (Bahadır, 2012).

Tekstil boyar maddelerinin tarihçesi.

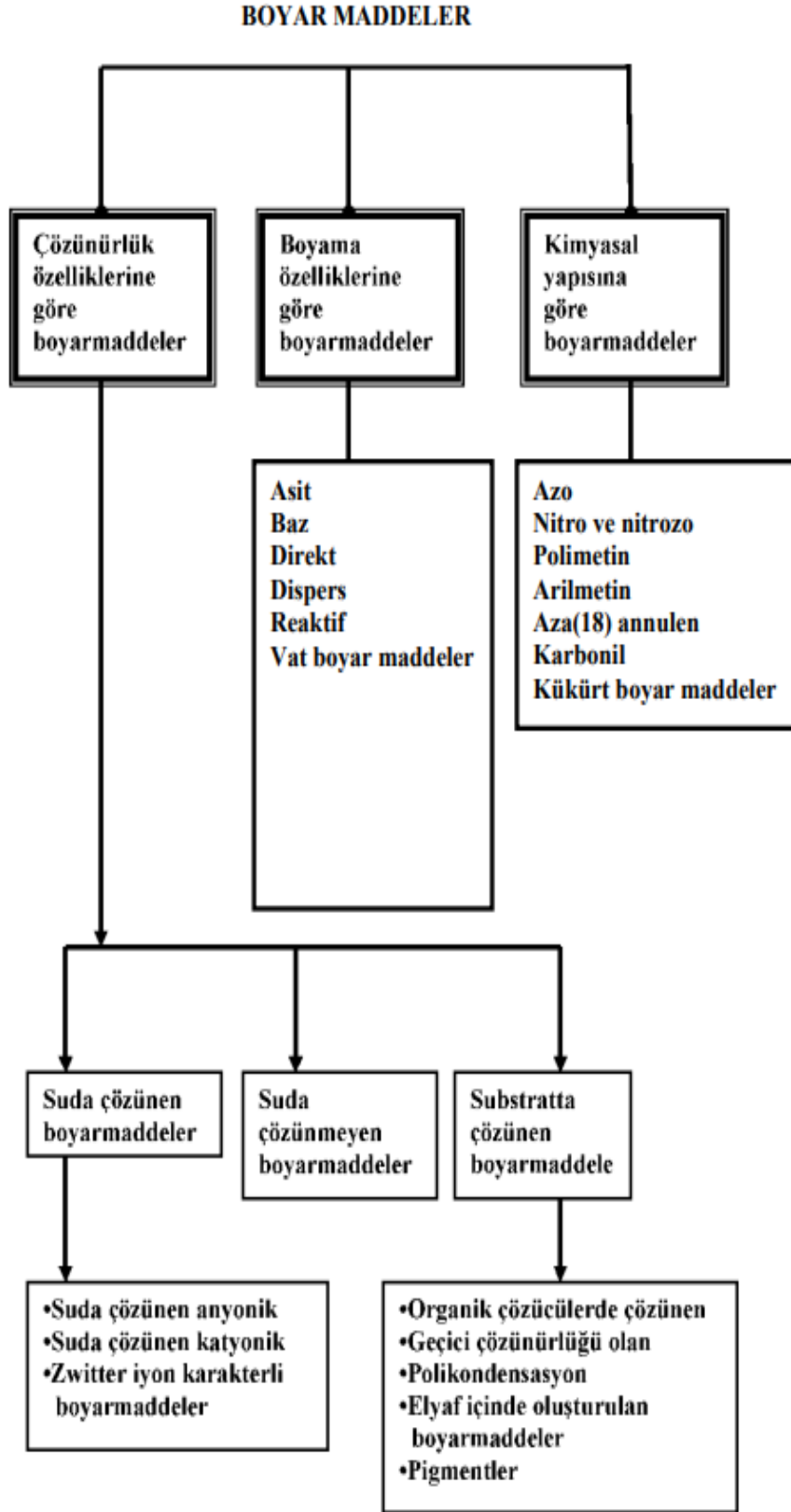
İlk çağlardan günümüze kadar giysiler, eşyalar ve derileri boyamak için insanlar hep boyar maddeleri tercih etmişlerdir (Rezaei, 2014). Eskiden, hayvanlardan ve bitkilerden elde edilen boyalarla kumaşlar boyanırdı. Hindistan ve Java’da kullanılan çivit fidanı ve Avrupa’da bulunan çivit otundan üretilen çivit mavisi, en eski boya olma özelliğini taşımaktaydı. Sumak ağacı, arı ve böcekler ve bitki köklerinden de kök boya üretilirdi. Doğal yollarla elde edilen bu boyalar, çeşitli anorganik maddelerin yardımıyla kumaşlara entegre edilirdi. Bu tip doğal yöntemlerle elde edilen boyaların eldesi hem güçtür hem de ekonomik değildir. 19. yy. başlarına kadar boyar maddelerin; böcekler, bitki kökleri, likenler, mikroorganik bazı canlılardan üretiliyordu (Rezaei, 2014). Purpura isimli deniz canlısının 8.000 kadarıyla 1 gr mor renkli boya elde edilebiliyordu. 19. yy.’ın başlarında anilinli boyaların sentetik olarak senteziyle bu durum değişti. 1911’de İndigo boyar maddeleri ve 1927’de ftalosiyanın olarak adlandırılan yepyeni bir boyar madde geliştirildi. Son olarak ise 1956’lı yıllarda reaktif boyar maddeler sentezlenmiştir (Tantekin, 2006).

William Henry, ilk ticari amaçlı sentetik yapıdaki boyayı 1986'da keşfetmiştir. Bu yapıdaki boyalar 19. yy. sonlarına kadar kullanılmıştır. 2000'li yıllara gelindiğinde, Çin, Hindistan, Güney Kore, Doğu Avrupa ve Tayvan gibi uzak doğu ülkelerinde kullanılmak üzere yaklaşık 600.000 ton boya üretimi yapılmıştır. 1995'li yıllardan beri Çin, dünyada boya üretimi yapan ülkeler arasında ilk sırada yer almaya devam etmektedir. Her yıl, dünyada yaklaşık 800 bin ton tekstil boyası üretildiği düşünülmektedir. Dünya boyar madde piyasalarında yıllık 6,6 milyar dolarlık piyasanın yarısını batılı ülkeler, Asya ülkeleri ise 2,7 milyar dolarını kontrol etmektedir.

Tekstil boyar maddelerinin sınıflara ayrılması.

Çeşit bakımından oldukça fazla olan boyarmaddeler, kimyasal yapılarına ve nerede kullanılacaklarına ve boyanma özellikleri gibi kriterlere göre gruplara ayrılabilirler (Kaplan, 2019). Farklı kimyasal yapıları ve çeşitli özelliklerine göre boyar maddelerin sınıflandırılması Şekil 1' de gösterilmektedir.

Bahadır ve arkadaşlarınca yapılan çalışmada; CI'deki boyar maddelerin 25 adet farklı kimyasal yapı grubu içerdikleri belirlenmiştir. Tablo 1 'de CI'e göre boyarmaddelerin dağılımı gösterilmektedir (Bahadır, 2012).



Şekil 1. Boyar maddelerin gruplara ayrılması (Bozkan, 2012).

Tablo 1. *Boyaların Kimyasal Yapılarına Göre Colour Index Sınıflaması (Çalık, 2008)*

Nitroso boyalar	Antrakuinon boyalar	Doğal organik renklendiriciler
Nitro boyalar	İndigoid boyalar	Aminoketon boyalar
Azo boyalar	Ftalosiyanin boyalar	Hidroksiketon boyalar
Azoik boyalar	İndamin boyalar	
Stilben boyalar	Azin boyaları	
Karotenoid boyalar	İndofenol boyaları	
Triarilmetan boyalar	Oksazin boyalar	
Difenilmetan boya	Sülfür boyalar	
Akridin boyalar	Tiazin boyalar	
Ksanten boyalar	Lakton boyalar	
Kuinolin boyalar	İnorganik renklendiriciler	
Tiazol boyalar	Oksidasyonlu boyalar	
Methin boyalar		

Reaktif Boyar Maddeler

Reaktif boyar maddelerin genel özellikleri.

Tekstil endüstride kullanılan selüloz içerikli lifleri boyama işlemleri için tercih edilen boyar maddelerden en çok kullanılanıdır. Elyaf lifleri ile aralarında kovalent bağ yaparlar ve %80'lik kısmı azo grubu içerirler (Rezaei, 2014).

1950'li yıllarda keşfedilmeye başlanan reaktif boyar maddelerin sanayide üretim ve tüketim için kullanılması 1970'leri bulmuştur. Ayrıca yünün yapısındaki amino ve hidroksil gruplarıyla, selülozdaki hidroksil grupları ve poliamitlerdeki amino gruplarıyla da aralarında kovalent bağ kurabilmektedirler. Oluşturdukları kovalent bağla boyama işlemi yapabilen reaktif boyaların, yıkama haslıkları fazla ve renk verdiği yüzeyler oldukça parlaktır. Uzun süre saklanıp, düşük sıcaklıklarda bile boyama işlemi gerçekleştirip, enerji ve ekonomiden tasarruf sağladıkları için endüstriyel sektörlerde yer bulmuşlardır. Diğer en önemli özellikleri de reaktif yapıda olmalarıdır (Yılmaz, 2018). Bu yüzden soğuk haldeki çözeltilerde bile boyama işlemi yapabilmektedirler. Boyamada devamlılığı sağlamak için en uygun boyar maddelerdendir. Büyük bir kısmı klorotriazinilden oluşmuştur (Tantekin, 2006).

Temelinde azo kromofor grup barındıran reaktif boyalar; difluorokloroprimidin, vinil sülfon, trikloropirimidin, klorotriazin gibi 4 farklı reaktif grupla bütünleşmiştir. Pamuk gibi

tekstil liflerine kovalent bağlarla bağlanan bu boyalar bu yönleri ile diğer boyar maddelerden ayrılırlar. Suda bozulmayan ve mat olmayan renk skalası, enerji tüketimini optimize edebilme, ürünlere uygulandıkları yöntemlerle bu tip boyalar, tekstil sektöründe sıkça tercih edilmektedir (Akyol, 2008).

Uygulandıkları yüzeyleri sağlam bir şekilde boyamaları, parlak ve canlı renk içeriği, geniş çaplı renk seçeneği, değişik boyanma teknikleri, liflere kolayca adsorbe olmaları ve aralarında kovalent bağ yapabilmeleri, yüzeylere rahat uygulanabilmeleri, uzun süreli saklanabilmeleri ile reaktif boyalar birçok boyar maddeye göre önemli avantajlara sahiptir. Poliamit selüloz ve protein lifleri, boyamak için kullanılan reaktif boyalar anyoniktirler. Toz halde, sıvı şeklinde, mat hamur olarak üretilirler. Ayrıca orta derecede sürtünme haslıkları vardır ve boyandıkları yüzeylerin renklerini parlattırır. Düşük sıcaklıklarda kısa sürede sonuç verebilirler.

Boyama esnasında yüksek su ve kimyasal madde kullanmaları, atık olarak sularda çokça bulunmaları, fikse yüzdelерinin daha az olması gibi çeşitli nedenlerden ötürü boyar maddelerin geneline göre de bazı dezavantajları vardır. Alkali çözeltilere direnç gösteremezler. Klor haslıkları zayıftır. Bazı ön terbiye işlemlerine (merserizasyon, kasar ve pişirme vb.) dayanıklı değildirler ve iplik boyamada kullanılamazlar. Yıkama işlemlerinin perborat içerikli olanlarında vinil sülfon yapıları dayanıklılık göstermezler, gün geçtikçe renklerindeki parlaklığı ve canlılığı kaybederler. KOİ istekleri fazladır. Reaktif boyaları daha aktif kullanmak ve bağlandıkları yüzeylere tam olarak tutunmalarını sağlamak için fazla miktarda inorganik tuza ve alkaliye ihtiyaç vardır (Çalışkan, 2021).

Bu boyaların ışık, yaş ve ter haslığı fazladır. Yüksek pH değerinde hidrolize uğrayan reaktif boyaların asit ve alkalilere olan haslığı orta seviyelerdedir. Klora karşı düşük haslık gösterdikleri için klorsuz ağartma ürünleri ile bu durum giderilebilir. Boyama sonucu hidroliz olan kısmı boyar maddeden arındırmak için sabunlama ve durulama gibi teknikler kullanılabilir. Bunun için de alkali fiksası veya tuz ilavesi işlemleri yapılabilir.

Bilindiği üzere reaktif boyaların hemen hemen hepsi suda çözünebilen maddelerdir. Düşük substantiviteye sahip olan direkt boyalardan ayrılırlar. Yapacakları kovalent bağlar alkali ortamda olmalıdır ve bazen tersinir olacak şekilde çalışabilmektedir. Bu esnada buhar kürleri fiksaj işlemine katkı sağlar. Kovalent bağlar metalik bağlardan daha güçlüdür. Van der Waals bağları, hidrojen bağları, elektrostatik bağlar da kovalent bağa ilave olarak bağlanmayı güçlendirir. Bu yüzden reaktif boyalar güçlü kovalent bağlar kurmalarına bağlı olarak sürtme, yıkama ve mükemmel ışık haslığına sahiptirler (Alşan, 2019).

Reaktif boyalarla boyama işlemleri için bazik ortamlar tercih edilir. Sadece selülozun -OH gruplarıyla değil, boyama yapıldığı sırada boyanın reaktif grubu suyun -OH gruplarıyla kısmen de olsa reaksiyona girer. Hidroliz reaksiyonu böyle gerçekleşir. Reaktif grubun hidrolizi sonucu boyarmaddeler artık reaksiyona giremezler ve kumaşa bağlanamazlar. Hidroliz olan boyar maddelerin bazıları liflere mekanik bağlanıp boyanın yaş haslığını düşürür. Hidroliz olan boya ne kadar reaktifliğini kaybetse de substantifliği halen devam ettiği için renk kaybına uğramaz (Fakı, 2007).

Reaktif boyaların gelişimi ve tarihçesi.

Rattee ve Stephen, iki ICI çalışanı olarak 1956'da reaktif boyaları keşfederek boyama ve baskı için kullanılmak üzere günümüze kadar gelmesini sağlayan bir boya grubu olmasına sebep olmuşlardır. Reaktif boyar madde molekülünü kumaş yüzeyine yüksek reaksiyon yapabilecek kimyasal bağlarla boyar maddenin molekülüne bağlayan Rattee ve Stephen, bilindik boyaların üzerinde deneme yaparak reaktif boyaları keşfetmişlerdir (Çalışkan, 2021). Gün geçtikçe birden çok reaktif grup ve boya keşfedilmeye devam etti. Tablo 2'de gün geçtikçe üretilen ve satışa sunulan en bilindik reaktif boyar maddeler gösterilmiştir (Öztürk, 2004).

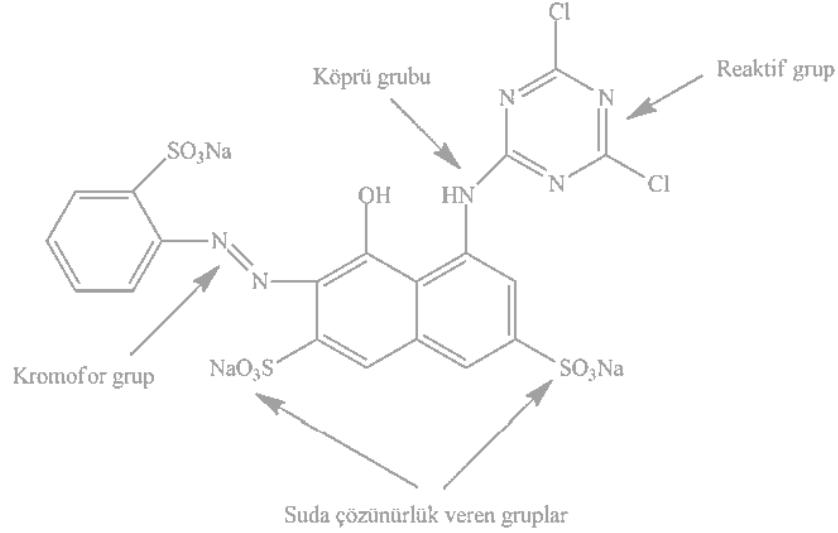
Tablo 2. *Bazı Reaktif Boyar Maddeler (Öztürk, 2004)*

Reaktif Sınıf	Üretildiği Sene ve Firması	Ticari Adı
Diklorotriazin	1956-ICI	Procion-M
Monoklorotriazin	1957-ICI, CIBA	Procion H, Cibacron
Dialkilaminoetil sülfon	1958-hoechst	Remazol
Dikloroprimidin	1960-Sandoz, CIBA	Drimarene, Reactone
Diklorokinoksalin	1961-Bayer, AG	Levafix E
Diklorofitalazin	1963-Francolor	Elisiane
Metilsülfonilbenzotiazol	1967-Bayer, AG	Levafix P
Monoklorodifloroprimidin	1971-Bayer, AG	Levafix, Drimarene
Monoflorotriazin	1978-CIBA	Cibacron F
Monoklorotriazin-vinilsülfon	1980-Sumitomo	Sumifix supra
Modifiye vinil sülfon	1988-CIBA	Cibacron C

Reaktif boyaların kimyasal yapısı.

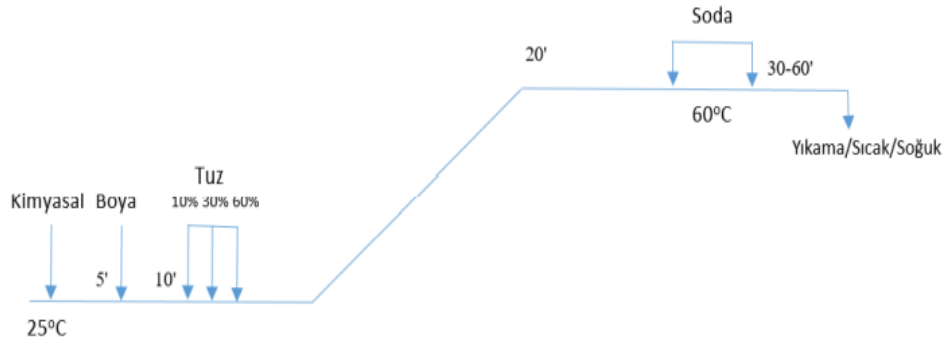
Yapısında kromofor grup, reaktif grup, suda çözünebilen grup ve köprü grup olmak üzere 4 grup barındıran reaktif boyalar, ek olarak bünyesinde bulunan sülfonik asit grubu ile suda çözünmeyi kolaylaştırırlar. Çeşitli moleküler yapı ve büyüklüğüyle difüzyon özelliklerine

sahip kısmı kromofor gruplardır. Yapısında -OH grubu bulunan selülozla reaksiyona girmesi için reaktif grup olmalıdır. Köprü grubu olarak genelde yapısında amino grup içerirler. Şekil 2’de reaktif bir boyar maddenin yapısı gösterilmiştir.



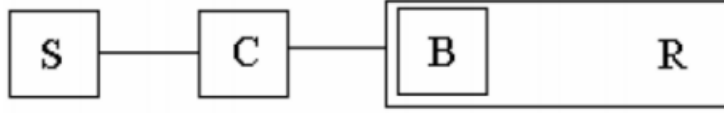
Şekil 2. Reaktif boyanın yapısı (Cengiz, 2018).

Reaktif boyaların elyaf ile reaksiyona girmek için aralarında oluşturdukları kovalent bağ Şekil 3’de gösterilmiştir (Cengiz, 2018).



Şekil 3. Bir reaktif boyanın işleyiş biçimi (Cengiz, 2018).

Liflerle kovalent bağ oluşturan tek boyar madde reaktif boyalardır. İçeriğinde selüloz ve protein bulunan liflerle bağ kurabilen reaktif boyalardaki reaktif grup sayesinde lifleri renklendirirler. Reaktif boyaların yapısı Şekil 4’de gösterilmektedir.



Şekil 4. Reaktif boyaların yapısı (Çalışkan, 2021).

S ile gösterilen kısım suda çözünebilen grubu temsil etmektedir. Protein ve selüloz içerikli lifleri boyayabilen reaktif boyalar 1 ile 4 arasında $-SO_3$ grup içerir. Bir molekülün suda çözünebilmesi için gerekli olan bu grup reaktif-dispers gibi poliamit liflerini boyayabilen boyar maddelerin içeriğinde yoktur.

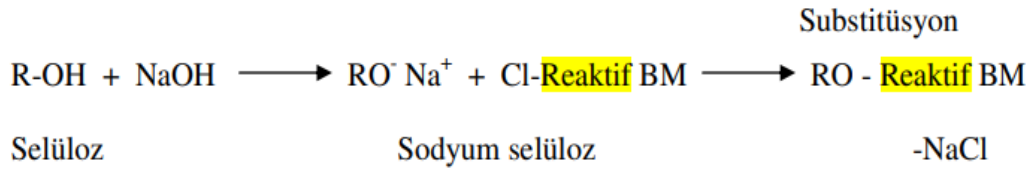
C ile sembolize edilen bölüm bir moleküle rengini veren kısımdır. Reaktif boyar maddelerin kimyasal yapısında renklendiren birden çok grup olabilmektedir. Kırmızı, sarı, turuncu boyar maddeler monoazo boyarmaddelere; lacivert, mor, koyu kırmızı di-azo boyar maddelere; parlak mavi renkli boyar maddeler ise antrakinon ve fitalosiyenin boyar maddelere örnek verilebilir.

B ise köprü grubu temsil eder. Renklendirici grubu reaktif gruba bağlayan $-SO_2^-$, $-CO-$, $-NH-$ şeklindeki köprü bağ yapan gruplardır. Bağlamak dışında başka görevlere de sahiptir. Reaktivlik derecesinde farklılık için reaktif grubu etkilerler.

R ise reaktif grubu simgeler. Lifin işlevsel grubuyla aralarında kovalent bağ yapan gruptur. Protein liflerindeki $-NH$, $-COO$, $-OH$, tiyoalkol; selülozik liflerin $-OH$ 'ı reaktif grupla lifin reaksiyonun olduğu alternatif başka gruplarıdır. $-NH$ ve $-COO$ poliamiti liflerinin bilinen gruplarıdır ve nükleofiliktir. Bu yüzden reaktif grubun elektrofilik grubuna dahil olurlar.

Boyama esnasında su kullanıldığından reaktif grubun $-OH$ 'i de reaksiyona dahil olabilir. Bu da boyanın hidroliz olması demektir ve böyle durumlarda lifle reaksiyon gerçekleşmez. Lif ile boyanın birbirine tutunması ve su ile boyanın hidroliz olması durumları birbirine zıt iki durum oluşturduğu için bağlanmanın etkin olabilmesi için uygun şartların sağlanması gerekir. Lif ile boyanın kovalent bağının kuvvetli olması reaktif boyama işleminin başarılı olması demektir (Çalışkan, 2021).

Reaktif boyalar %60-90 arası bir değerde elyafın içerisine işlerler. Pamuk liflerine reaktif bir boyar maddenin işleyişi Şekil 5’ de gösterildiği gibidir.



Şekil 5. Pamuk lifiyle reaktif boyanın reaksiyonu sonucu aralarındaki kovalent bağ (Fakı, 2007).

Genellikle azo köprü bağlarıyla birbirlerine bağlanan reaktif boyaların atık suları renklidir. Aerobik şartlar altında parçalanamayan reaktif boyalar, anaerobik koşullarda azo bağları toksik ve renksiz aromatik aminleri oluşturur. Küçük molekül yapısına sahip reaktif boyar maddelerin molekül ağırlıkları 69- 221 g/mol olarak genellenebilir. Küçük parçacıklı yapıları sayesinde cisme kolayca hapsolabilmektedirler. Kırmızı, turuncu, sarı, mavi renkleri elde edebilmek için kullanılırlar. Her boyar madde ile selülozik elyafı boyanıp canlı renkler elde edilemez. Reaktif boyalarla da tüm renkleri elde etmek mümkün değildir.

Reaktif boyarmaddelerin en önemli özelliklerinden biri de soğukta bekletme yöntemi ile boyama yapılabilmesidir. Enerji tasarrufu için çok önemlidir. Bu yüzden bu tip boyar maddeler hızla gelişim göstermiştir (Fakı, 2007).

Reaktif boyar maddenin sınıflandırılması.

Reaktif grubun yapısı, liflerle olan reaksiyonları ve kromofor yapıları olmak üzere reaktif boyar maddeler 3 gruba ayrılmaktadır.

Reaktif grubuna göre.

Reaktif grupları sayıca monofonksiyonel, difonksiyonel ve polifonksiyonel olarak reaktif boyalar ayrılmaktadır. Tek reaktif grup barındıran, boyar maddeler içinde en bilineni siyanürik klorür ve alt ürünleridir (2,4,6-triklor, 1,3,5-triazin).

Reaktif boyar maddelerin fikse özellikleri, 1980’lerin sonundan bugüne kadar bifonksiyonel boyar maddeler üretilerek fazlalaştırılmıştır. Aynı iki adet reaktif gruba sahip ve farklı iki adet reaktif grup içermek üzere bifonksiyonel reaktif boyalar çeşitlendirilebilir. Farklı kromofor grupların bağ yapma olasılığı bu sayede oluşur ve oluşacak renkler canlı ve kalıcıdır. Hem ekonomik hem ergonomik, üretimleri kolay ve fikse yüzdelерinin yüksek olması diğer boyar madde gruplarına göre büyük avantajdır.

Bifonksiyonel boyar maddeler hem soğuk hem de ılık ortamda boyama yapabilen vinilsülfon ve halotriazin gruplarından oluşur. Lifler ve triazinlerin birlikte yaptıkları bağlar oldukça güçlüyken, liflerin vinilsülfon grubuyla yaptıkları bağların da güçlü olabilmesi için asidik ortam gerekir.

Reaktif boyar maddeler; diklorkinoksalin, diklortriazin ya da diflorklorprimidin olarak iki fonksiyonel gruba sahiptir, asitlere ve peroksitlere güçlü direnç gösterebilmektedirler.

Kromofor grubuna göre.

Hemen hemen bütün kromofor gruplar reaktif boyar madde sentezinde mevcuttur. Mevcut kromoforlar; metalkompleks azo boyalar, antrakinon boyar maddeler, mono ve di-azo boyar maddeler, farmazon boyalar, trifenildioksiazinler, fitalosiyenin boyar maddeleridir. Ancak kromofor grupların üretildikleri yerlere göre farklılıklar olabilir.

Azo içerikli reaktif boyar maddeler.

Reaktif boyar maddeler genelde azo grubu içerdiklerinden azo grubunda yer alırlar.

Metal kompleks azo içerikli reaktif boyar maddeler.

Yüksek ışık haslıkları reaktif boyar maddelerinin metal kompleks azo içerikli gruplarından kaynaklıdır. Azo boyar maddeleri bakır kompleksli olduklarından renk skalası oldukça fazladır.

Antrakinon gruba sahip reaktif boyar maddeler.

Bu gruba mensup reaktif boyar maddelerin ışık haslıkları fazla, alkali/asidik ortamlara dirençli, parlak ve canlı renkli yapıda olurlar. Bu tip piyasa boyaları mor ve mavi tonlarını da içeren birçok renkten oluşabilmektedir.

Trifenodioksiazin gruba sahip reaktif boyar maddeler.

Trifenodioksiazin halkalı yapıda üretilen reaktif boyaların dioksiazin içerikli kromoforları alkali ve asitlere direnç gösterememektedir. Aglomerasyonları güçlü olan bu kromoforların dizilişlerinden ötürü oluşturdukları substantivite artmaktadır.

Formazan gruba sahip reaktif boyar maddeler.

Kırmızı ve tonlarından yeşile yakın mavimsi tonlara kadar formazon gruba mensup reaktif boyaların bakır kompleksiyle çeşitli renkler üretilebilir. 3 halkalı yapıda oluşları, boyar maddenin diğer gruplarıyla reaktivite ve çözünürlüğünün artmasını sağlamaktadır.

Fitalosiyenin gruba mensup reaktif boyar maddeler.

Turkuaz ve yeşile yakın renkler elde etmek için boyarmadde, suda çözünen fitalosiyenin grubu içermelidir. Bakır ve nikel atom merkezli fitalosiyenin boyar maddelerinde reaktifliği sülfonamit grupları sağlar.

Liflerle yaptıkları reaksiyona göre.

Nükleofilik katılma ve nükleofilik yer değiştirme olmak üzere boyanacak liflerle iki türlü reaksiyon gösteren reaktif boyalar, bunların haricinde bir de katılma ve eliminasyon gibi farklı reaksiyonlara da girebilirler. Ayrıca asidik ortamda, polifonksiyonel olarak bağlanma gerçekleşebilir.

Nükleofilik substitusyonla reaksiyon verme.

Bu reaksiyon iki farklı aşamada gerçekleşir. İlkinde; alkali ortamda kataliz olan lifteki nükleofilik fonksiyonel grupla boyanın reaktif grubu elektrofilik merkezde buluşarak, diğerinde; başka nükleofilik grupların katılmalarıyla reaksiyonlar oluşmaktadır. Bu aşamada ester bağları meydana gelmektedir.

Nükleofilik adisyonla reaksiyon verme.

Alkalilerle ilk olarak katalizlenme sonucu eliminasyon, sonrasında yine alkalilerin yardımıyla katalizlenmiş katılma reaksiyonları gösterirler. Liflerdeki fonksiyonel gruplarla reaksiyon verirler ve bu gruplar; kloroetilsülfon, vinilsülfon ve sülfataetilsülfondur (Çalışkan, 2021).

Soğukta ve sıcakta boyama yapan reaktif boya sınıfı.

Soğuk ortamda boyama işlemini gerçekleştirirken reaktif boyar maddeler için gereken sıcaklık değeri 20-40 °C arasında bir değer olmalıdır. Reaktif boyalar, yüksek reaktifliğe sahip olduklarından sıcaklık ve alkaliliği artırmadan elyaflarla kolayca reaksiyon oluşturabilirler. Soğukta boyanan boyar maddeler sayesinde az kimyasal ürün kullanarak hızlı boyama işlemi gerçekleştirilir ve enerjiden tasarruf sağlanarak kullanılan boyar maddelerden yüksek verim elde edilmesini sağlarlar.

Sıcak koşullarında boyama işlemini gerçekleştirirken reaktif boyar maddeler için gereken sıcaklık değeri 60-80°C arasında bir değer olmalıdır. Bu boyaların reaksiyona girebilme yetileri zayıf olduğu için ancak sıcaklığı yükseltip alkali ortamı artırarak reaksiyon sağlanabilir. Sıcaklık artıkcça ortaya çıkan boyama işleminin işlevselliği de artar ve boyar

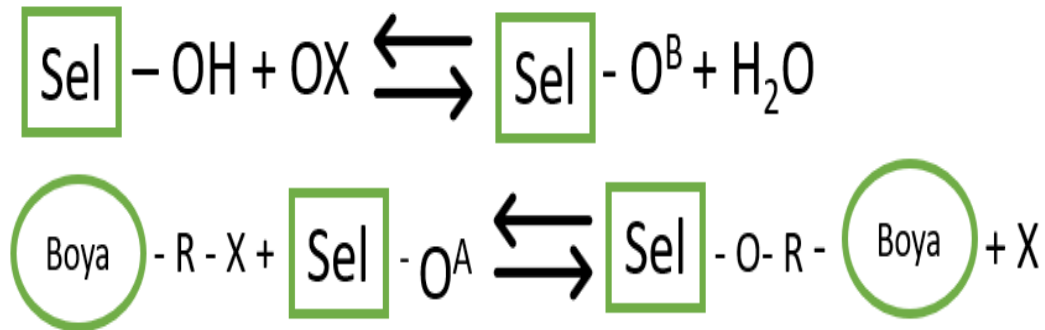
maddenin elyafa nüfuz etmesi de kolaylaşır. Sıcakta boyanan reaktif boyar maddeler, hidroliz olma durumunu azaltarak boyanın cisme daha iyi fikse olmasını sağlar (Alşan, 2019).

Reaktif boyalara sıcaklık, pH ve alkali etkisi.

Sıcaklığın artması reaktivitenin artmasını sağlar ancak substantiviteyi azaltır. Reaktivitede yaklaşık 6-7 kat artış olabilmesi için sıcaklığın 20°C artması gerekir. Bu durum ancak substantivitenin 1,5-2,5 kat azaltılmasıyla düzelir (Öztürk, 2004). Kontrollü sıcaklık ile gerçekleşecek reaksiyonlar için herhangi bir boyarmaddeyle boyama zorlukları giderilebilir (Arıcı, 2000).

Reaktif boyar maddelerin fikse olma sıcaklığı, boyanın cinsi ve ortamdaki baza göre değişkenlik gösterir. Eğer sıcaklık 10 °C artırılırsa boyar maddenin reaksiyon hızı 4 kat artacaktır. Sıcaklığın azalmasıyla boyar madde liflere daha iyi tutunur, sıcaklık arttıkça difüzyon ve düzgünleşmede artacaktır (Alşan, 2019).

Hidrolizin gerçekleşebilmesi boya içeren çözeltinin pH'ına bağlıdır. Selülozla boyar maddenin fikse hızına pH'ın katkısı büyüktür. pH etkisinde selülozların yapısı Şekil 6'da gösterilmiştir.



Şekil 6. Boyar madde ve selüloz arasındaki bağın pH'a bağlı olması (Öztürk, 2004).

pH'ın yükselmesi alkali ilavesine bağlı olduğundan nükleofilik katılma reaksiyonları için gereken alkali miktarıyla ortamda olması gereken alkali miktarı aynı oluncaya kadar bir anlam ifade etmez (Öztürk, 2004).

Bakıldığında reaktif boyar maddeler için en ideal pH değerinin 5 olduğu tespit edilmiştir. pH değeri düşük olursa boyar madde fikse yapamadığından boyanan yüzeylerde dalgalanmalar oluşur. pH değeri yüksek olursa bu seferde ihtiyaç duyulan boya miktarı azalır (Arıcı, 2000).

Reaktif boyalara baz ve tuz etkisi.

Ortamin bazik olması selülozun boyar maddelerle reaksiyonu ve boyar maddelerin reaktifliklerini kazanmaları açısından önemli bir faktördür. Reaktif boyar maddelerin tepkime hızları sıcaklık, pH değeri ve ortamın asitlik bazlık durumuna bağlı olarak değişkenlik gösterir. Reaktif boyar maddelerle boyama işleminde ortamın bazikliği soda, sodyum bikarbonat, su camları, sudkostik ve trisodyumfosfatlarla ayarlanabilir (Alşan, 2019).

Düşük substantivitelere ötürü uzun soluklu boyama işlemleri için reaktif boyar maddelerin çekirme yöntemleri kullanılarak gerçekleştirileceği reaksiyonlara muhakkak tuz ilavesi gerekir.

Nötr çözeltilerde reaktif boyar maddeler tıpkı direkt boyar maddeleri gibi davranış sergiler. Direkt boyar maddelerde tuz konsantrasyonunun fazlası olmasıyla çekirme gücünde fazla olur (Öztürk, 2004).

Çimento

Çimentonun tanımı, üretim ve eldesi.

İtalyanca “çimento” kelimesi diğer dillerde: Latince’de “cometum” olarak, Fransızca’da “cement” ve Almanca’da “zement” denilerek anılırken, Türkçe’ye ise İtalyanca’dan geçtiği TDK tarafından kabul görmüştür.

Hidrolik bağlayıcı olan çimentolar, suyla sertleşip çözünmezler. Silisyum, alüminyum, kalsiyum ve demir oksitlerin sinterleşinceye kadar pişirilmesiyle oluşan klinkerle katkı maddelerinin birlikte öğütülmesiyle oluşan bağlayıcı bir üründür. Bir başka tanımla; yüksek sıcaklığa maruz kalan kalkerin ve kilin öğütülmesiyle meydana gelen toz yapıdaki malzemedir. Su ile reaksiyonu sonucu bağlayıcılık özelliği oluşan bir hidrolik bağlayıcıdır (Kökipek, 2010).

Çimento üretimi çeşitli aşamalarla gerçekleşmektedir. Çimento üretilirken ilk olarak ocaklardan çeşitli patlayıcılarla patlatılarak elde edilen hammaddeler konkasörlerde kırılarak stoklanır. Daha sonra stoklanan hammaddelerden belli miktarlarda alınıp karıştırılır ve farin değirmenlerinde öğütülür. Öğütülüp farin olarak adlandırılan bu karışımlar yaklaşık 1400-1450 °C sıcaklıklarda pişirilmek üzere döner fırınlara taşınır. Farin pişirilip klinker olduktan sonra soğutulup klinker stokları halinde beklemeye alınır. Üretilen çimento tipine göre çeşitli katkı ilavesi ve alçı taşı katılmasıyla çimento değirmenlerinde öğütme işlemi uygulanır. Son olarak, çimento cinsine göre torbalı ve dökme olacak şekilde piyasaya sunulur ve böylece çimento üretim aşamaları tamamlanmış olur.

Çimento üretim safhasında priz süresini kontrol edebilmek için alçı taşı ilavesi yapılır. Portland çimentosu üretiminde her bileşenin kütlece yüzdesi belirli sınırlar çerçevesinde tutulmak zorundadır. Klinkeri elde etmek için gerek duyulan oksitler; klinkerin pişirilme sıcaklığına, fırın soğutma derecesi gibi faktörlere bağlı olarak alüminyum silikat ve kalsiyum silikatları meydana getirirler.

Klinkerin ana hammaddesi olan kalker ve kil doğal olarak doğada saf olarak bulunmaz. İçlerinde bulunan farklı maddeler çimento yapısında de yer almış olur. Bu yüzden klinkerin içerisinde bulunan maddelerin %90'nı SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 oluştururken diğer kalan kısmını da MgO , SO_3 ve alkali oksitler (K_2O , Na_2O) oluşturur (Kapkaç, 2012).

Kireçtaşı döner fırında ısıtıldığında 1.000°C civarında CO_2 uzaklaşır ve geriye sönmüş kireç kalır. Kirecin diğer oksitlerle reaksiyonuyla kalsiyum silikat ve kalsiyum alüminatlar oluşur (Kökipek, 2010).

Çimento içeriğinde bulunması gereken hammaddelerin ne kadar olması gerektiği standartlarda mevcuttur. CaO ve SiO_2 'nin çimentoda hammadde olarak bulunması gereken miktar %50'nin altında olmamalıdır (Türk Çimento, 2021).

Çimentonun tarihçesi.

İnşaat sektöründe bağlayıcı olarak kullanılan malzeme keşifleri eski zamanlara dayanır ve ilk bağlayıcı malzeme olarak kireç kabul görmüştür. M. Ö. 2000'lerde kesin olmayan rivayetlere göre bağlayıcı ilk malzeme olarak kirecin keşfedildiği söylenmektedir. Hatta bazı Mısır, Mezopotamya, Kıbrıs, Girit gibi uygarlıklarda kireç kullanılarak yapılan yapıların kalıntılarına rastlanmıştır. Roma ve Eski Yunan uygarlıkları da kireci bağlayıcı yapı malzemesi olarak değerlendirmişlerdir. Vitruvius isimli M. Ö. 70-25 yılları arasında yaşamış olan bir mimar 10 ciltlik olarak yazdığı "On Architecture" kitabında kireç taşı ve puzolanları anlatmış, hidrolik özelliklerinden bahsettiği bu malzemelerle nehir kenarı ve deniz kıyılarında yapı yapılması için gereken harç karışım oranlarını dahi vermiştir. Ancak 18. y.y sonralarına doğru kireç dışındaki bağlayıcı malzemeler geliştirilebilmiştir. Anadolu'da Hititlerin hüküm sürdüğü bölgelerde magneziyen kireçle doğal puzolanların karıştırılarak yapı harçları elde edildiği görülmüştür. Güneydoğu Anadolu Bölgesi'nde devlet kuran Asurlular'ın bıraktıkları tarihi eserlerde bazaltik puzolan ve kireç kullanılması, çimento kullanımının Roma ve Yunan uygarlıklarından önce Anadolu'da boy gösterdiğinin kanıtı olmuştur. Antik kentlerin Anadolu uygarlıkları ile temasından sonra çimento ve harçları kullandığı görülmüştür (Öztürk, 2016).

Çimento üretilmeden önce en çok kireç taşı ve alçı inşaat malzemesi olarak kullanıldığından en iyi kireci üretmenin tek yolunun sert kalker kullanmak olduğu görüşü

İngiliz Mühendis John Smeaton tarafından 1786 yılında ileri sürülmüştür (Kökipek, 2010). Aynı zamanda Smeaton 1756 yılında kirecin kimyasal özelliklerini de bulan kişidir (Öztürk, 2016).

Yapı malzemelerinden bağlayıcılık yönüyle en üstünü olarak kabul görmüş çimentonun ilk keşfi İngilizler tarafından yapılmıştır. 1810'da İngiltere'de Sontwich isimli bilim insanı Edgar Dobs kireç taşıyla kili harmanlayarak bir çeşit çimento üretmiştir (Kökipek, 2010). Daha sonra Joseph Parker "Roman Cement" denilen bir tür bağlayıcı keşfetmiştir. 1824'de İngiltere'nin Leeds kasabasında duvarcı ustası olarak çalışan Joseph Aspdin tane yapısı ince olan killi kalker karışımını pişirip öğütürerek yeni bir bağlayıcı ürünü elde etmiş, üretilen yeni bağlayıcı ürüne kum ve su katılıp zamanla sertleştiğinde Portland Adası'ndaki taşlara benzediği için Aspdin, elde edilen bu yeni bağlayıcı için "Portland Çimentosu" olarak adlandırmış ve 21.10.1824 tarihinde patentini almıştır. Yeni üretilen bağlayıcı, zamanla kendini geliştirmesine rağmen "portland" ismini hep korudu. Aspdin'in ürettiği bu bağlayıcı, pişirilirken yüksek sıcaklıklara maruz bırakılmadığından günümüz çimentolarının özelliklerine erişemedi. Buna rağmen İngiltere'de Wakefield Arms binasının Aspdin'in keşfi olan bu bağlayıcı malzeme ile yapıldığı bilinmektedir (Öztürk, 2016). 1845 yılında ise Johnson "Portland Çimentosu" adıyla üreterek piyasaya sürmüştür (Kökipek, 2010).

Çimento 1878 yılında üretilmeye ve dünyada satılmaya başlandı. 1912'li yıllarda Türkiye çimento ile tanışmış ve satışları başlamıştır. Türkiye'de çimento satışlarındaki 34 yıllık kaybın sebebi olarak; kirec üretiminin olmayışı ve Osmanlı Devleti'nin yıkılma sürecinde oluşu görülmüştür (Öztürk, 2016).

Endüstride çimento üretimi için ilk patent 1824'de Aspdin tarafından alınması sonrası 1850'lerde İngiltere'de 4 çimento fabrikası üretime açıldı. Daha sonra çimento fabrikası açan ülkeler arasına Almanya ve Fransa'da katıldı. Amerika'da ise 1870'den sonra çimento fabrikası kurularak üretime başlandı. İngiltere'de döner fırın kullanımına çok rağbet edilmemesine rağmen 1877'lerde başlandı. Avrupa döner fırınla 1893'lerde, İngiltere ve Amerika ise 1903'lerde tanışmıştır. Pavin de Lafarge ve Bied ikilisi Fransa'da ilk portland çimentosu tesisini açmışlardır. Yüksek fırın cürufu, çimento klinkerinde hammadde olarak kullanılmaya 1883 yılında başlamış ve 1892 yılında ilk cürufu çimento üreten fabrika kurulmuştur. 1919 yılı ve sonrasında portland çimentosunun piyasadaki popülaritesi azalmıştır.

Çimento Sanayi ülkemizde 1950 ve 1960'lı yıllarda büyük önem kazanmış ve gelişmiştir. Senelik 515.000 ton üretim faaliyeti olan fabrikalar bu rakamı 10 yılda 2,10 milyon ton yaparken yalnızca 5 adet bulunan fabrika sayısı günümüzde 50'ye ulaşmıştır. Öte yandan var olan fabrikalar gelişim göstererek cirolarını büyütmüşlerdir.

2000 yılı ve sonlarına doğru elde edilen verilere göre Dünya üzerinde çimento üretiminin yaklaşık 1,23 milyar ton olduğu ve üretilen bu çimentonun yıllık üretim miktarında Çin'in ilk sırada yer aldığı görülmüştür. Dünyada üretilen çimento miktarının %2 ile %3'lük kısmını Türkiye karşılayabilmektedir (Kökipek, 2010).

Aşağıda Şekil 7'de Türkiye'de mevcut durumda aktif olan çimento fabrikaları gösterilmiştir.



Şekil 7. Türkiye'de mevcut olan çimento fabrikaları (Öztürk, 2016).

Çimento sektörü halen hammadde olarak yerli ürünleri tercih etmektedir. Türkiye'de çimento sektörü, üretimin ekonomik boyutunu minimize edecek alternatifler geliştirme konusunda AB normlarına ayak uydurmaktadır. Türkiye için artan kentsel dönüşüm projeleri inşaat sektörü ve beraberinde çimento sektörünü de geliştirmiştir (Baykal, 2019).

Çimentonun ana hammaddeleri.

Çimentoyu oluşturan ana ürünler kireç taşı (kalker), marn veya kildir. Klinkeri meydana getiren ana bileşenlerden CaO'in yapısını kalker oluştururken diğer ana bileşenleri de (SiO_2 , Al_2O_3 ve Fe_2O_3) klinker meydana getirir. Çimento üretiminde ayrıca klinkerin ana bileşenlerini standartlara uygun olarak sağlayacak şekilde diğer hammaddeler de kullanılabilir (Akan, 2019).

Çimentonun ana hammaddesi olan CaO, SiO_2 , Al_2O_3 ve Fe_2O_3 'ler, klinkeri oluştururken yüksek sıcaklığa maruz kaldıklarında birbirleriyle birleşerek $3\text{CaO}.\text{SiO}_2$ (trikalsiyum silikat), $2\text{CaO}.\text{SiO}_2$ (dikalsiyum silikat), $3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$ (trikalsiyum alüminat) ve $4\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.-\text{Fe}_2\text{O}_3$ (tetra-kalsiyum alümino ferrit) meydana getirir. Laboratuvar ortamında da bu bileşikler elde edilebilir (Kapkaç, 2012).

Kalker.

Kireç taşı diğer adıyla kalker, yapısında minimum %90 CaCO_3 içeren malzemelerdir. Mineralojik yapısında kalsit ve kristal halde az da olsa aragonit bulunur. CaCO_3 'dan iki farklı kristal halinde oluşan kalsit ve aragonitlerin içeriğinde oksit bileşeni cinsinden en çok %56 CaO bulunur. Asla saf halde bulunmazlar. Büyük bir bölümü genelde sarı renkli olup siyah ve kahverengi olanları da mevcuttur.

Sertlik dereceleri 3, özgül ağırlıkları 2,5-2,7 gr/cm^3 olan kalkerler; travertenlerde, yer altı sularında, denizlerde, tatlı sularda (kimyasal, organik, mekanik) çökelmeler neticesinde oluşabilmektedirler. Oluşum şekillerine bağlı olarak kalkerler; otokton (organik ve kimyasal) kireç taşları ve allokton (standart) kireç taşları olmak üzere iki ana grupta incelenmektedir. Doğada en çok bulunan kireç taşlarının içerisinde organik ve kimyasal maddeler bulunur.

Doğada var olan saf haldeki kalkerlerin içeriğinde CaCO_3 haricinde, killer, magnezyum karbonat, SiO_2 , demir oksit ve demir sülfürler de bulunmaktadır (Kökipek, 2010).

Kalsitin taneli kristal yapısından dolayı mermer oluşur. Jeomorfolojik yapısından dolayı öğütülmeleri en zor maddelerden biri olan kalker, fırında pişirildiği esnada klinkerin yapısını oluşturacak ana bileşeni yani CaO'ı meydana getirir (Öztürk, 2016).

Kil.

Hammadde olarak çeşitli yerlerde kullanımı çok yaygın olan kili yerbilimciler killi kayaç ve killer olarak iki şekilde tanımlamaktadır. Genel olarak yapısında %90 kil minerali bulunan kayaçlar olarak tanımlanması daha yaygındır. En temel özellikleri sıralanacak olursa: sulu alüminyum silikatlardan oluşmaları ve bileşimlerinde Al_2O_3 içermeleri denilebilir. Haricinde farklı miktarlarda alkaliler, demir, alkali oksitler de bulunmaktadır.

Çimentoda hammadde olarak kullanılan killerin homojenite özelliği diğer özellikleriyle birlikte aynı önem derecesine sahiptir. Killerin kimyasal yapıları incelendiğinde Al_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3 , CaO, MgO, K_2O , Na_2O , SO_3 'ün yüzdelerinin yanı sıra kızdırma kayıplarının yüzdesi de çok önemlidir.

Kaolinler çimento sektöründe kil muadili olarak değerlendirilirler ve beyaz çimentoların üretiminde tercih edilirler. Çoğunlukla mineralojik içeriklerinde plastik malzeme ve türevlerine rastlanır. Diğer minerallere göre en önemli özelliklerinden bir tanesi plastisitelerinin çok yüksek olması ve suyla karıştırıldıklarında kolay şekil almalarıdır. Bu özellikleri yapılarındaki kolloid yüzdeleri ve tane şekilleri ile alakalıdır (DPT, 2001).

Marn.

Kalsiyum karbonat ve kil içeriklidir. Marnlar, bileşiminde kalsiyum karbonat bulundurma oranına göre farklı isimlendirebilirler. Örneğin: %30-50 arası CaCO_3 içeren marnlar “Kil Marn”, yapısında %50-70 aralığında CaCO_3 bulunan marnlar ise “Kireç Marn” olarak tanımlanır. Kil marnı elde edilirken, marna katılacak kilin çok az miktarda toz ve ince kumla karıştırılarak ilave edilmesi ile “Balçık Marn” oluşur. %35-70 arası bir oranda karbonat bulunan topraklar “Marn Toprak” olarak adlandırılır.

Bilindiği gibi %30 kil, %70 oranında kalker ilave edilip öğütülerek döner fırınlarda belli bir sıcaklık aralığında pişirilmesiyle çimento klinkeri meydana gelir. Bu birleşimi barındıran ya da yapısı gereği bu bileşime benzer nitelikler taşıyan marn da çimentonun ana hammaddesidir. Ayrıca kalkere göre daha yumuşak bir dokusu olduğu için kolay işlenebilir ve bu yüzden kırılıp öğütülürken daha az enerji harcanır. Doğal çevrede kil ve kalker eşit miktarda yapısında bulundurmasıyla tek olan marn, çimento için önemli bir hammaddedir. Bazı bilimsel çalışmalarda marnın puzolanik aktivitesinin üst seviyelerde olduğu görülmüştür. Bazı durumlarda marn, çimento ikame malzemesi olarak değerlendirildiğinde üretime fayda sağlamaktadır. Marn içerikli betonların fiziksel ve mekanik özelliklerinin arttığı, betonun yüksek performans gösterdiği az da olsa birkaç çalışmaca kanıtlanmıştır. Marn, kendi bünyesinde kalker ve kili homojen şekilde barındırdığından ve bu malzemelere göre yumuşak olması sebebiyle daha kolay öğütülebildiğinden hammadde olarak çimentoda değerlendirilmeye devam edecektir (Usta, 2019).

Çimento çeşitleri.

Türk Standartları Enstitüsü 197-1 standardına göre genel çimentolar “CEM” olarak isimlendirilir. Klinker oluşumu için bir standart yoktur ve klinkerde olması gereken özelliklere göre çimento standartları aşağıdaki gibidir.

- CEM I portland çimentosu,
- CEM II portland kompoze çimento,
- CEM III yüksek fırın cürufu çimento,
- CEM IV puzolanik çimento,
- CEM V kompoze çimento.

Çimentoların çeşitlilik kazanması içeriğindeki minör ve ana bileşenlerden ötürüdür. Klinkere kütlece %5’ten fazla malzeme eklendiğinde ana hammadde, %0-5 arasında

olduğunda minör bileşen olur. TS EN 197-1 standardında çimentolar kullanılan semboller ve anlamları Tablo 3’de gösterilmiştir.

Tablo 3. *TS EN 197-1 Standardında Verilen İçerikler (Akan, 2019)*

İçerisinde katkılı mineral en az bulunduğu çimento tipi	A
İçerisinde A çimentosundakinden biraz daha fazla katkılı mineral bulunan çimento tipi	B
İçerisinde B çimentosundakinden biraz daha fazla katkılı mineral bulunan çimento tipi	C
Klinker	K
Granüleli yüksek fırın cürufu içerenler	S
Silis dumanı içerenler	D
Doğal puzolan içerenler	P
Doğal kalsine olmuş puzolan içerenler	Q
Silisimsi uçucu kül içerenler	V
Kalkersi uçucu kül içerenler	W
Pişmiş şist içerenler	T
Kalker (TOC > %0,5) olanlar	L
Kalker (TOC < %0,2) olanlar	LL

Çimento dayanımları TS EN 196-1’de 28 günlük basınç dayanımlarını MPa olarak 32,5, 42,5 ve 52,5’luk şeklinde gösterilir. TS EN 196-1 standardına göre çimento çeşitleri Şekil 8’de verilmiştir (Akan, 2019).

Çimento Türü	Adı	Notasyon	Ana Bileşenler (Kütlece % olarak)										Minör İlave Bileşenler
			Klinker K	Yüksek Fırın Cürufu S	Silis Dumanı D	Doğal Puzolan P	Endüstriyel Puzolan O	Silissi Uçucu Kül Y	Kalkersi Uçucu Kül W	Pişmiş Şist T	Kalker (Kireç Taşı) L	Kalker (Kireç Taşı) LL	
CEM I	Portland Çimento	CEM I	95-100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
CEM II	Portland Cürufu Çimento	CEM II/A-S	80-94	6-20	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM II/B-S	65-79	21-35	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
	Portland Silis Dumanlı Çimento	CEM II/A-D	90-94	-	6-10	-	-	-	-	-	-	-	0-5
	Portland Puzolanlı Çimento	CEM II/A-P	80-94	-	-	6-20	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM II/B-P	65-79	-	-	21-35	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM II/A-O	80-94	-	-	-	6-20	-	-	-	-	-	0-5
		CEM II/B-O	65-79	-	-	-	21-35	-	-	-	-	-	0-5
	Portland Uçucu Külü Çimento	CEM II/A-V	80-94	-	-	-	-	6-20	-	-	-	-	0-5
		CEM II/B-V	65-79	-	-	-	-	21-35	-	-	-	-	0-5
		CEM II/A-W	80-94	-	-	-	-	-	6-20	-	-	-	0-5
		CEM II/B-W	65-79	-	-	-	-	-	21-35	-	-	-	0-5
	Portland Pişmiş Şistli Çimento	CEM II/A-T	80-94	-	-	-	-	-	-	6-20	-	-	0-5
		CEM II/B-T	65-79	-	-	-	-	-	-	21-35	-	-	0-5
	Portland Kalkeri Çimento	CEM II/A-L	80-94	-	-	-	-	-	-	-	6-20	-	0-5
		CEM II/B-L	65-79	-	-	-	-	-	-	-	21-35	-	0-5
		CEM II/A-LL	80-94	-	-	-	-	-	-	-	-	6-20	0-5
		CEM II/B-LL	65-79	-	-	-	-	-	-	-	-	21-35	0-5
	Portland Kompoze Çimento	CEM II/A-M	80-94	12-20									0-5
		CEM II/B-M	65-79	21-35									0-5
CEM III	Yüksek Fırın Cürufu Çimento	CEM III/A	35-64	36-65	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM III/B	20-34	66-80	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM III/C	5-19	81-95	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
CEM IV	Puzolanik Çimento	CEM IV/A	65-89	-	11-35					-	-	-	0-5
		CEM IV/B	45-64	-	36-55					-	-	-	0-5
CEM V	Kompoze Çimento	CEM V/A	40-64	18-30	-	18-30			-	-	-	-	0-5
		CEM V/B	20-38	31-49	-	31-49			-	-	-	-	0-5

Şekil 8. Çimentonun çeşitlerinin TS EN 196-1 standardına göre sınıflandırılması (Akan, 2019).

Portland çimentosu.

Portland çimentosunu oluşturan ana bileşenler.

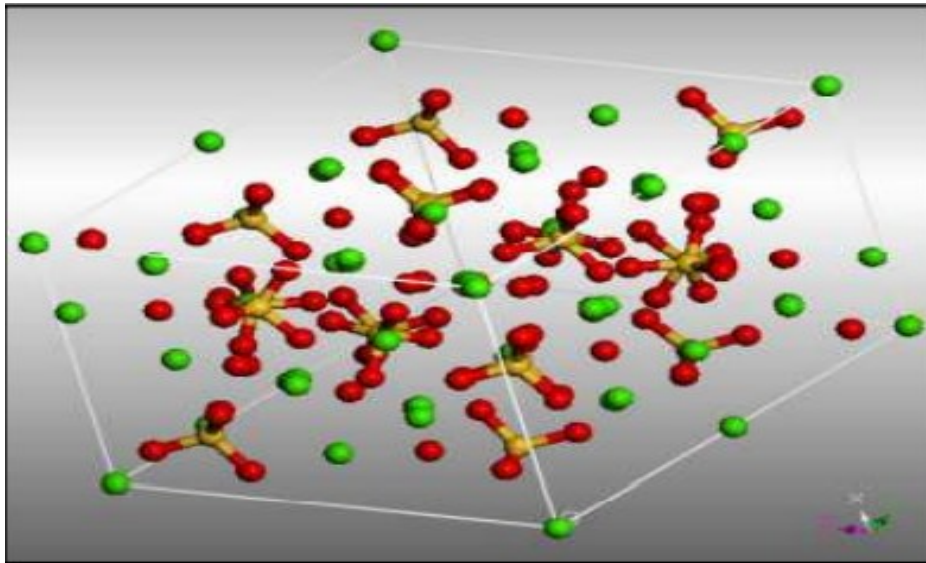
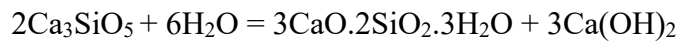
Çimentolar içerisinde bilinen en yaygın ve en çok kullanılanı portland çimentosudur (PÇ). Hammaddelerden kalker ve kilin birleşip yüksek sıcaklıklarda döner fırınlarda pişirilerek elde edilmesiyle oluşan klinkere %3-6 oranında alçı katılıp 0.5-80 µm tane boyutlarında olacak şekilde öğütülmesi sonucu portland çimentosu oluşur. C₃S, C₂S, C₃A, C₄AF olmak üzere dört ana bileşenden meydana gelir ve bu bileşenler sırasıyla Alit, Belit, Selit, Ferrit olarak isimlendirilir. Bileşenlerin sembolleri ve portland çimentosunda bulunma miktarları Tablo 4’de gösterilmiştir.

Tablo 4. Portland Çimentosu Ana Bileşenleri ve Miktarları (Yılmaz, 2010)

Ana Bileşenler	% Miktarları
C ₃ S (Alit)	54,1
C ₂ S (Belit)	16,6
C ₃ A (Selit)	10,8
C ₄ AF (Ferrit)	9,1

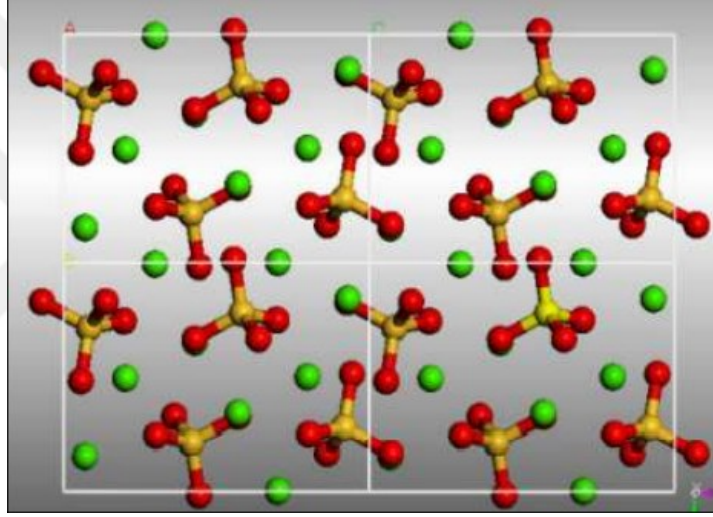
Portland çimentosundaki ana bileşenlere karma oksitler denir ve su ile olan reaksiyonları sonucu ısı açığa çıktığından ekzotermik reaksiyon gerçekleştirirler. Ekzotermik reaksiyonun kontrolsüz bir şekilde gerçekleşmesi de son derece sakıncalıdır.

C₃S (Alit): Betonun erken yaş ve son dayanımıyla priz başlangıç sürelerine etkisi büyüktür. Betonun hızla sertleşmesine yardımcı olur. Çimentoda, alit miktarının artmasıyla betonun erken yaş dayanımı gittikçe artar ve ayrıca yüksek miktarda hidrasyon ısı açığa çıkar (Yılmaz, 2010). 3CaO.SiO₂ şeklinde formüle edilir ve hidrasyonda C₃S şeklinde gösterilir. Portland çimentosu klinkerlerinin en önemli bileşenidir ve %60'ını oluşturur. Suyla hızlı reaksiyon gösterir ve beton basınç gelişiminin esas fazıdır. Ayrıca C-S-H'ları ve CH'i oluşturur. Alit'in kristal yapısı Şekil 9'da gösterilmiştir. Alit hidrasyonu aşağıda verilmiştir (Yorulmaz, 2019).



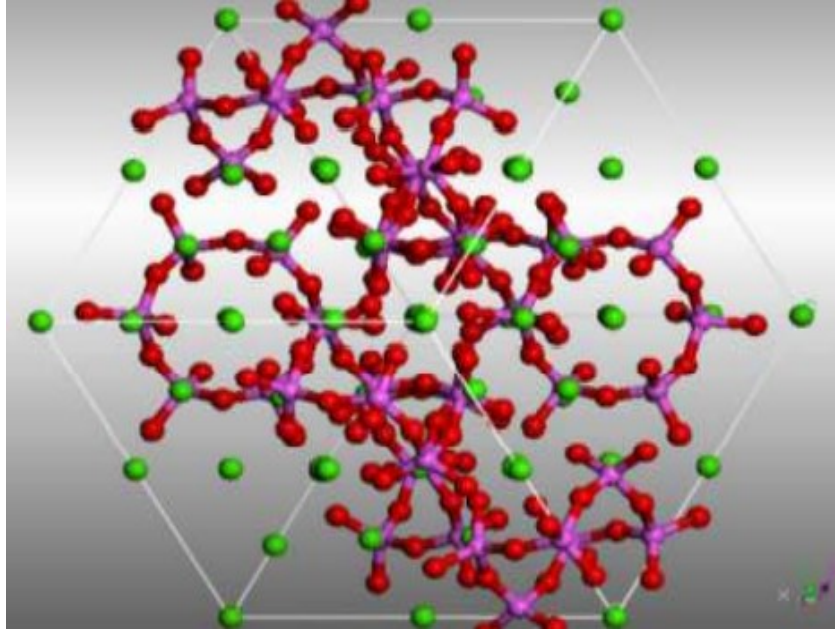
Şekil 9. Alit'in kristal yapısı (kalsiyum: yeşil renkler, silisyum: sarı renkler, oksijen: kırmızı renkler temsil etmektedir) (Yorulmaz, 2019).

C₂S (Belit): Yavaş reaksiyona girerek alitin aksine bir davranış sergilerler. Genelde bir hafta sonraki dayanımdan sorumludurlar. Yavaş sertleşme hızıyla daha sonraki dayanımlara etkisi vardır (Yılmaz, 2010). 2CaO.SiO₂ şeklinde formüle edilir ve hidrasyonda C₂S şeklinde gösterilir. Klinkerde %15 ile %30 civarı bir miktarda bulunur. Kesit şekilleri yuvarlak olup 5-40 µm kristal boyutundadır. Oldukça düşük hidrasyon ısıasına sahiptir. 1000 °C'den daha düşük klinkerleşme sıcaklığına sahiptir. Genelde β polimorfu şeklinde bulunur. β-belitler yüksek sıcaklıkta kristal yapılara larnitlere dönüşür. Şekil 10'da β belitin kristal yapısı gösterilmiştir. Belit'in hidrasyonu alitten daha yavaş gerçekleşir ve hidrasyonu sonucu oluşan CH de alite göre oldukça azdır. Belit hidrasyonu sonucu oluşan ürünler aşağıda gösterilmektedir (Yorulmaz, 2019).



Şekil 10. β-Belit'in kristal yapısı (kalsiyum: yeşil renkler, silisyum: sarı renkler, oksijen: kırmızı renkler temsil etmektedir) (Yorulmaz, 2019).

C₃A (Selit): Erken dayanıma etkisi çok azdır. Hızla priz alırlar ve selit miktarı fazla olan betonların sülfat dirençleri çok düşüktür. Çok büyük miktarda hidrasyon ısıası açığa çıkarırlar. Klinker öğütüldüğü esnada katılan alçıtaşı ile selitin hidrasyonu yavaşlatılır. Eğer alçıtaşı ilavesi yapılmazsa beton hızla priz alır. Sülfat ihtiva eden suya ve zeminlere karşı büyük zafiyet gösterirler (Yılmaz, 2010). 3CaO.Al₂O₃ şeklinde formüle edilir ve hidrasyonda C₃A şeklinde gösterilir. Portland çimentosu yaklaşık %4-11 arası selit içerir. Alüminatların betonda fazla olması halinde betonda çatlaklara sebep olan etringit ve jips oluşturarak beton durabilitesine büyük ölçüde etki eder. Bu nedenle çimentoda belli miktarın üzerinde selit olması sakıncalıdır. Suyuyla direkt tepkimeye girerek ani prizlere yol açabilir. Su ile olan reaksiyonlarında erken donmalara neden olabilmektedir. C₃A miktarının artması, çimentoda erken dayanımların artmasını sağlar.



Şekil 11. Selit'in kristal yapısı (kalsiyum: yeşil renkler, silisyum: sarı renkler, oksijen: kırmızı renkler temsil etmektedir) (Yorulmaz, 2019).

Selit'in kristal yapısı Şekil 11'de gösterilmiştir. Sülfat ilavesi ile alüminatların hızlı bir şekilde reaksiyona girmesi önlenmezse ani priz meydana gelir ve çimento yapısı istenilen sertleşme sürecinden daha erken sertleşir. Bu durum kalıcı hasarların oluşmasına da neden olur. C_3A miktarı fazla olan çimentolarda iyonlardan ötürü C-S-H'lar istenilen düzeyde gelişim gösteremez, C_3A miktarı az olan çimentolarda kalsiyum alüminat hidratlar C-S-H ile birlikte gelişim göstererek $C_4A\hat{S}H_{12}$ arasında bir bağ kurar. Selit'in hidrasyonu ve hidrasyon miktarı sülfat çeşidi ve kullanılan sülfat miktarına göre değişebilmektedir. Portland çimentosuna jips katılarak ani prizler önlenabilmektedir (Yorulmaz, 2019).

C_4AF (Ferrit): Orta düzeyde reaksiyon hızına sahiptir. Dayanıma çok az etki ederler. Klinkerleşme sıcaklığını düşürerek çimento üretimine katkı sağlarlar ve ayrıca çimentoya gri rengini verirler (Yılmaz, 2010). $C_2(A_nF_{1-n})$ şeklinde formüle edilir ve burada n değeri 0 ila 0,7 arasında bir değerdir. Brownmillerit minerali olarak bilinir. %5-15 arası klinker içerisinde bulunur. Çimentonun fiziko-mekanik ve hidrasyonuna etkisi diğer bileşenlere göre daha azdır. Reaksiyona hızlı başlayıp sertleşmeye başladıkça reaksiyon hızı alit ve belit arasında yer alır. Sülfat varlığı ile ferrit ve alitin hidrasyonlarında değişimlere yol açar (Yorulmaz, 2019). Tablo 5'de portland çimentosunun özelliklerine karma oksitlerin nasıl etki ettiği gösterilmiştir (Yılmaz, 2010).

Tablo 5. Portland Çimentosunun Ana Bileşenlerinin Özellikleri

Çimento Özelliği	Ana Bileşenler			
	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
Reaksiyon hızı	O	Y	H	O
Hidratasyon ısısı	O	A	Ç	O
Erken yaş dayanımı	Yü	D	D	D
İleriki yaş dayanımı	Yü	Yü	D	D

O: Orta, **Y:** Yavaş **Ç:** Çok, **A:** Az

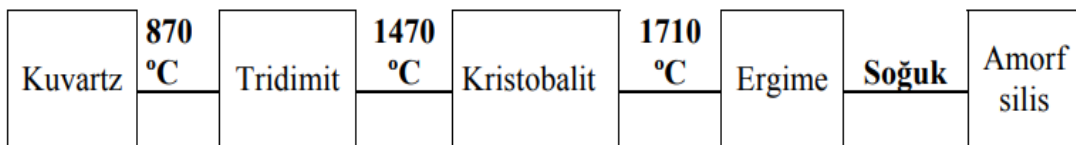
H: Hızlı, **Yü:** Yüksek, **D:** Düşük

Portland çimentosu oksitlerinin özellikleri.

Sönmemiş kireç, silis, alüminyum ve demir oksit çimentonun oksitleridir.

900°C sıcaklıkta kalsiyum karbonatın pişmesi ile sönmemiş kireç (C) oluşur. Amorf yapısı ve beyaz rengi ile kireç; 2570°C’de erir ve 2850°C’de kaynar. Silis ve alümin ile birleşebilen bazik bir yapısı vardır. Bağlayıcıların en önemli maddesidir. Portland çimentosunun %60’ını oluşturur. Silis ve alüminlerle pişirilmesi sonucu çimentoya bağlayıcılık özelliği kazandıran silikatlar ve alüminatları meydana getirir. Kirecin bahsedilen bileşenlerin içeriği dışında çimentoda bulunmasının bazı olumsuz sonuçları vardır.

Doğada, silis veya diğer adıyla kuvarz (quartz), tridimit (tridymite), kristobalit (cristobalite) ve amorf silis (fulgurite) isimli dört farklı silis çeşidi mevcuttur. Silis, bütün çimento çeşitlerinde %20-25 oranında bulunur. Şekil 12’de sıcaklık etkisi ile silisin yapısında meydana gelen değişiklikler ve oluşan silis çeşitleri gösterilmiştir.



Şekil 12. Sıcaklık etkisi altında oluşmuş yeni silis türleri (Yılmaz, 2010).

Alüminler doğal çevrede renksiz korendon haldedirler. Alüminlerin saydam olabilmeleri için saf olmaları, mavimsi ya da grimsi tonlarda olmaları için içlerinde yabancı bileşenler bulundurmaları gerekir. Kıymetli taşların birçoğu da korendon haldedir. Mesela

yakut taşı bünyesinde Fe_2O_3 ve titan oksit barındıran bir korendondur. Alüminler laboratuvar ortamında elde edilmişse beyazdır. Korendon yoğunlukları 3,9-4,0 arasındadır. Alüminlerin erime sıcaklıkları yaklaşık 2000°C 'dir. Alüminler %4-7 arası bir değerde portland çimentolarının içeriğinde yer alırlar. Bu oran alüminli çimentolarda %40 civarındır.

Çimentolarda en az demir oksit bulunur. Çimentoya gri rengi veren demir oksittir ve bu yüzden beyaz çimentolara demir oksit katılmaz.

Yukarıda bahsedilen kireç, silis, alümin, demir oksit haricinde çimentolarda az miktarda MgO , Na_2O (Sodyum oksit) ve K_2O (Potasyum oksit) de vardır. Çimentonun alkali oksitleri sodyum oksitler ve potasyum oksitlerdir. Bu ürünler, çimento içerisinde az miktarlarda bulunmasına rağmen bıraktıkları olumlu etki bakımından büyük önem taşımaktadır. Bu maddelerin bulunma miktarı belirli bir değerin üzerinde kaldığında olumsuz etki yaratacağından standartlarca bulunması gereken değer aralıkları belirlenmiştir (Yılmaz, 2010).

Çimento hidratasyonu.

Betonu elde etmek için birleştirilen malzemeler, su ile karıştırılma işlemine maruz kaldıktan bir süre sonra plastik halden sert ve katı bir hale dönüşürler. Çimentonun suyla olan tepkimesi bu duruma sebep olmaktadır. Bu tepkime sonucu "hidratasyon" olarak adlandırılan kimyasal bir olay oluşur. Su miktarı ve sıcaklığa bağlı olarak hidrasyon gelişim gösterir. Hidratasyon gelişim aşamaları ve hidratasyon sonucu açığa çıkan ısı son derece önem teşkil etmektedir.

Hidrasyonun başlama sebebi su ve çimento reaksiyonudur. Suyun içerisinde çok küçük bir miktarda çimento tanesi bile çözünebilmektedir. Çözünen tanelerin tepkime hızı ve tepkimeye girme miktarları farklılık göstermektedir. Bu tepkimeler sonucu ısı açığa çıkarak yepyeni ürünleri oluşur ve bu ürünler, betonun sertleşmesine katkı sağlar ve çimento-agrega arasındaki aderansı sağlar. Bilindiği gibi portland çimentosu; belirli miktarda kalker ve killi karışımın çok yüksek sıcaklıklara maruz bırakılarak pişirilmesi sonucu elde edilen klinkere alçıtaşı katılıp öğütülmesiyle elde edilir. Hidrasyonu ve hidrasyon süreçlerini, yüksek sıcaklıklarda pişirip oluşan klinkerin yapısında meydana gelen silikatlar, alüminatlar ve alçı taşı etkilemektedir. Çimento bileşenlerinin hidratasyonu için uzun süreçlere ihtiyaç vardır. Örnek verecek olursak: taneciğin yüzeylerinde 28. hidratasyon gününde 4 μm penetrasyon derinliği olurken, 365 gün sonunda 8 μm kadardır. 50 μm boyutuna sahip klinker 5 yıl içinde tamamen hidrate olur.

Plastik haldeki çimento hamuru hidratasyon esnasında kıvamını korurken priz başlangıcı ile plastisite özelliğini yavaş yavaş yitirir ve priz bitişi ile çimento hamuru sertleşip dayanım kazanmış olur.

C₃A bileşeninin hidratasyonu.

Alit'in suyla olan reaksiyonu diğer bileşenlere göre daha hızlıdır. Bu bileşimle yüksek miktarlarda ısı açığa çıkmaktadır. Tepkimelerde öncelikle C₄AH₁₄ ve C₂AH₈'ler oluşur. Kararlı bir yapıda olmadıklarından C₃A + 6H → C₃AH₆ reaksiyonunu meydana getirerek ani prize sebep olurlar. Ani priz nedeniyle çimento plastik özelliğini yitirmeye başlar. Hamur hızlı bir şekilde priz aldığı için kılcal çatlaklar oluşmakta ve yeterli dayanım sağlanamamaktadır. Reaksiyon hızı ancak klinkerin alçıtaşıyla birlikte öğütülmesi sonucunda yavaşlatılabilmektedir.

Alçının varlığı alit hidrasyonunda;

$C_3A + 3C\bar{S}H + 26H \rightarrow C_6AS_3H_{32}$ reaksiyonunun oluşumuna sebep olur. Kısa iğnecik şeklinde oluşan etringit yapısı kristallenmeye yol açarak boyut genişlemesine sebep olmaktadır.

C₄AF bileşeninin hidratasyonu.

C₄AF'nin dayanıma etkisi çok azdır ve çimento gri rengini bu bileşenden alır. C₂A ve C₂F bileşiklerinin ortalama bileşiğidir. Alitin hidratasyonuna benzer niteliklere sahiptir fakat hidratasyon hızı alite göre daha düşüktür. Hidratasyon sırasında bazı alüminatların yerini demir oksitler almıştır. Az miktarda alçı varlığı ya da istenilen düzeyde olmayışı sebebi ile hidratasyonda hidrogarnet fazı meydana gelir ($C_4AF + (6+n)H \rightarrow C_3AH_6 + CFH_2$). Yine az miktarda alçıtaşının kullanımı C₄AF ana bileşeninde hızlı hidratasyon gerçekleşecek ve yüksek miktarlarda hidratasyon ısıyı açığa çıkacaktır. Yüksek oranda celit ve düşük miktarda alit içerikli çimentolarla elde edilen betonların sülfat dirençleri çok düşüktür.

C₃S ve C₂S bileşenlerinin hidratasyonu.

Portland çimentosunun yaklaşık %70'i kalsiyum silikatlardan oluşur. Kalsiyum silikatların hidratasyonu sonucu tek sıra hidratlar açığa çıkmaktadır. Hidratların CaO/SiO₂ oranı ve kristal suyu oranları farklılık gösterebileceği gibi bazam benzerlik de gösterebilir. Hidratlar tobermorit jeli veya C-S-H jeli olarak adlandırılır ve çimentonun bağlayıcılık özelliği bu hidratlarla ilgilidir.

Tobermorit jelleri zayıf kristal parçacıklı kolloidal yapılıdır. Lifli dağılışları düzensizdir. Mikroskopik görüntülerde tobermoritlerin üzerlerinde ufak diken andıran yapılar bulunur ve kese görünümündedirler (Özdemir, 2020).

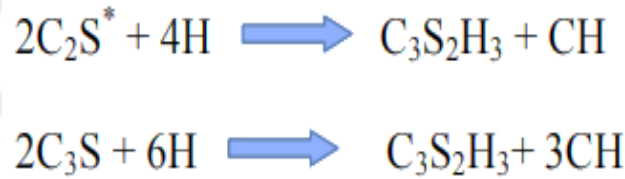
Hidratasyon sonucu oluşan ürünler.

Çimento hidratasyonu sonucu aşağıdaki ürünler meydana gelir.

1. C-S-H
2. CH
3. AFm (mono sülfat)
4. Aft (etringit)

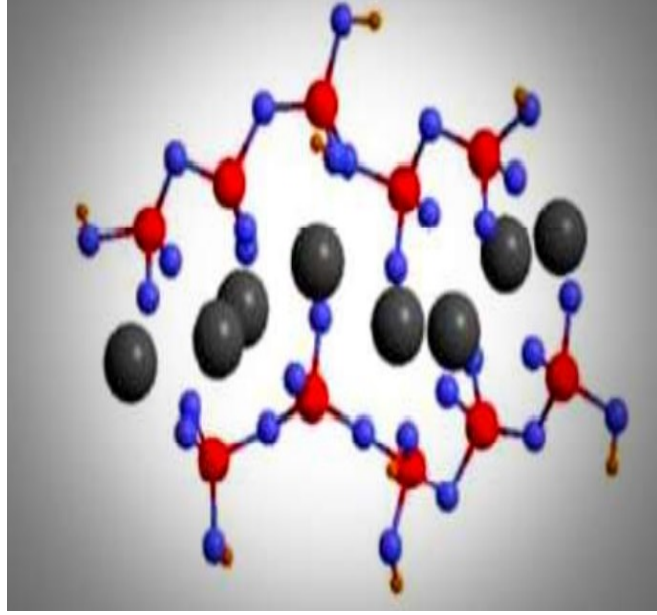
C-S-H fazı.

Hidratların (C_3S ve C_2S) hidratasyon reaksiyonları sonucu kalsiyum hidroksit (CH) ve C-S-H jelleri oluşur ve hidratasyon reaksiyonları ısı açığa çıkaran (egzotermik) reaksiyonlardır. Şekil 13’de bu reaksiyon denklemleri gösterilmektedir.



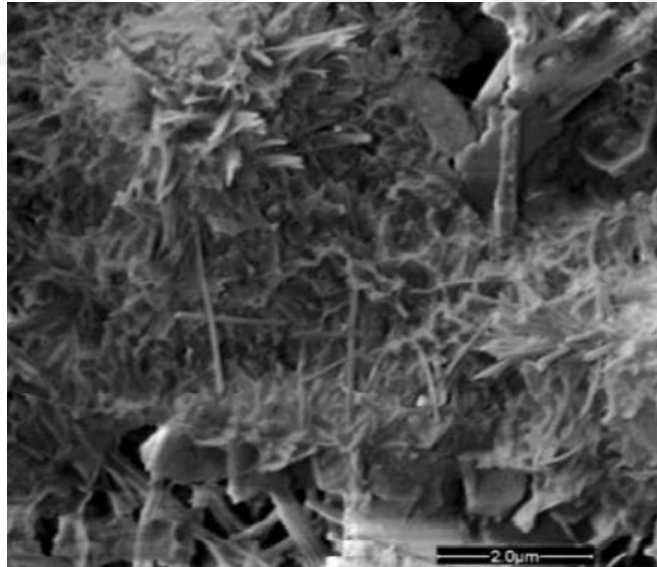
Şekil 13. C_2S ve C_3S ’in hidratasyon reaksiyonu (Yorulmaz, 2019).

C-S-H jelleri Çimento hidratasyonu ürünlerinin %60’ını karşılar. Çimentonun C-S-H jelleri Çimento hidratasyonu ürünlerinin %60’ını oluşturur. Çimentonun özelliklerini bu jeller belirler. Yüksek özgül yüzeye sahip olduklarından yüksek miktarda bağlanma yüzeyi oluşturarak çimentonun mekanik dayanımını artırır. Çimento hamuruna bağlayıcılık özelliğini aralarında yaptıkları Van Der Waals kuvvetleri ile sağlarlar. Betonun büzülme, sünme, geçirimsizlik gibi fiziksel birtakım özelliklerini, tabakalı yapıları sayesinde iyileştirirler. C-S-H jellerinin molekül yapısı Şekil 14’de gösterildiği gibidir.



Şekil 14. Tobermoritlerin moleküler kristal yapısı (kalsiyum: siyahlar, silisyum: kırmızılar, oksijen: maviler, hidrojen: turuncular göstermektedir (Yorulmaz, 2019).

Tobermoritlerin hidratasyonun ilk saatlerinde hemen oluşurlar ve kısa sürede çimento yüzeyini tamamen kaplayıp kapatarak deniz kestanesi görünümünü andırırlar. Şekil 15’de 32 saat sonraki bir C-S-H morfolojik yapısının örnek SEM mikroskopik görüntüsü verilmiştir.



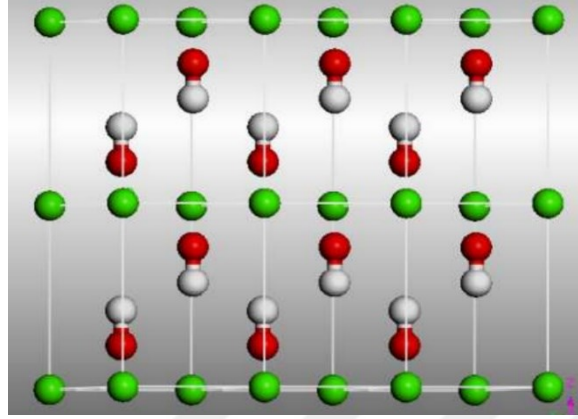
Şekil 15. 32 saatlik hidratasyon sonucu C-S-H jellerinin oluşum görüntüleri (Yorulmaz, 2019).

CH fazı.

CH fazını C-S-H fazından ayıran en önemli özellik, kristal yapısının daha belirgin olmasıdır. Tabakalı bir yapıya sahip olan CH fazının diğer bir adı portlandittir. Şekil 16’da

görüldüğü gibi kalsiyum hidroksitin yapısı kapalı altıgen halde kalsiyum iyonlarıyla katmanlı bir yapı oluşturmuş şekildedir.

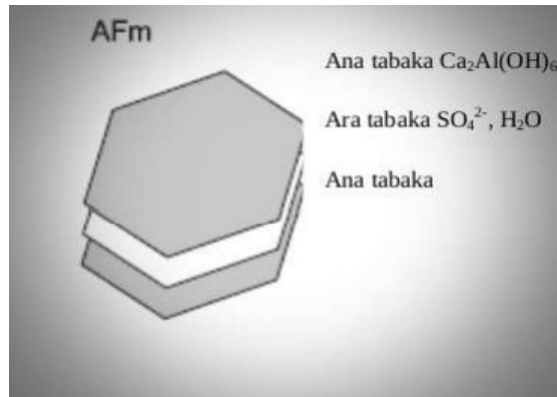
Kalsiyumların arasında oluşan boşluklarda hidroksit iyonları vardır. Çimento hidratasyonu esnasında CH altıgen plaklar meydana getirir.



Şekil 16. CaOH'in kristal yapısının şematize edilmiş hali (kalsiyum: yeşil renkler, hidrojen: beyazlar, oksijen: kırmızılar simgelemektedir) (Yorulmaz, 2019).

AFm (mono sülfat).

Kalsiyum sülfato alüminat hidratlardan bir tanesi olan mono sülfat selitin hidratasyonu sonucunda oluşmaktadır. Hekzagonal veya psödo hekzagonal plakalı yapıya sahiptir. $C_4(A,F)X_2H_y$ şeklinde formüle edilir ve “y” su molekülünü, “x” ise anyonları simgelemektedir. AFm'nin yapısı Şekil 17'de gösterildiği gibidir (Yorulmaz, 2019).



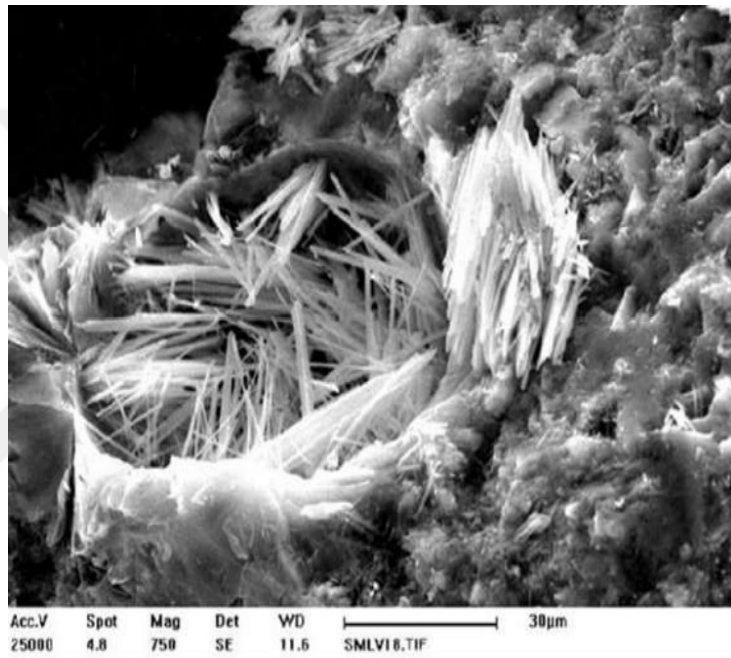
Şekil 17. Mono sülfatların genel yapısı (Yorulmaz, 2019).

Etringitten farklı kristal yapıdaki mono sülfat ($C_3A.CaSO_4.13H_2O$), oda sıcaklığında yarı kararlı bir kristal olmakla birlikte hekzagonal ince plaka yapılıdır. Mono sülfat aşırı sıcaklığa maruz bırakıldığında kristal yapı kararlı halde olsa bile ortam nemi ve sülfat atak etkisiyle yeniden etringite dönüşebilmektedir (Fu, 1996).

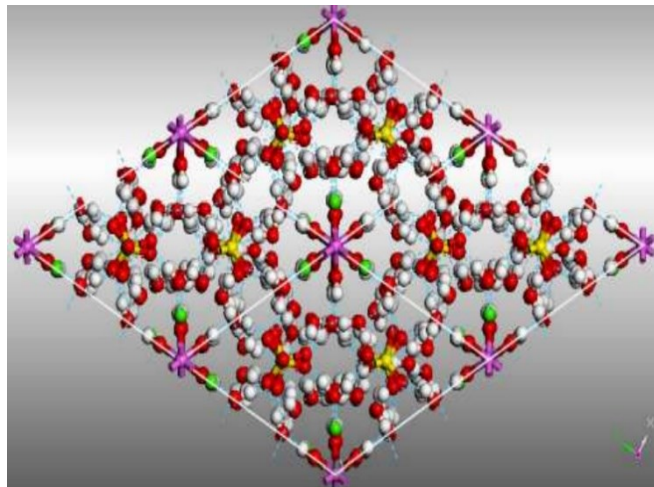
Aft (etringit).

Selitin hidratasyonu sonucu açığa çıkan kalsiyum sülfat alüminat hidratların bir diğeridir. $C_6(A, F)X_3H_y$ şeklinde formüle edilirler ve “y” su molekülünü, “x” anyonları simgeler. Etringit; hidratasyonun erken ve hızlı gerçekleşmesi sonucu molekül boşluklarında iğne şeklindeki yapıdadır. Hidrat suyunun fazla olması nedeni ile hacimce %227 gibi oldukça büyük bir yer kaplar. Oluştığı boşluklarda suyu absorbe edip genişlerken agromerleşip bozulmalara neden olur.

Şekil 18’de etringitin SEM görünümü ve Şekil 19’da ise kristal yapısı verilmektedir (Yorulmaz, 2019).



Şekil 18. Etringit kristallerinin SEM görüntüsü (Yorulmaz, 2019).



Şekil 19. Etringitin kristal yapısı (kalsiyum: yeşil renkler, kükürt: sarı renkler, oksijen: kırmızılar, alüminyum: mor renkler, hidrojen: beyazlar simgelemektedir) (Yorulmaz, 2019).

Klinkerdeki hidrasyon aşamalarından olan C₃A ve C₄AF fazlarındaki Ca⁺² ile Al(OH)₄⁻ ve alçıtaşıdan çözünen SO₄⁻² ün reaksiyonu;

$$\text{Ca}^{+2} + 2\text{Al(OH)}_4^- + 4\text{OH}^- + 3\text{SO}_4^{-2} + 26\text{H}_2\text{O} = \text{Ca}_6[\text{Al(OH)}_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$$

şeklindedir. Erken dayanımlarda, klinkerde öğütülen alçıtaşı miktarı için prizi de dengelemek adına gereken sülfat normalden fazladır. XRD analizlerinde, hidrasyonun ilk saatlerinde etringit pikleri görülür ve bu pikler bir günlük örneklerde çok daha belirgindir (Stark, & Bollmann, 1999).

Beton Katkı Maddeleri

Beton katkı maddeleri, beton karışımına katılacak malzemelerin karıştırılmaya başlamadan önce ya da karıştırılma sırasında betonun bazı fiziksel ve mekanik özelliklerini iyileştirmek için su, çimento, agrega haricinde betona katılacak maddelerdir. Beton özelliklerine olumlu şekilde etki ederek iyileştirme sağlamak, betonu düzgün yerleştirebilmek, betonu düzgün bir şekilde sıkıştırmak ve kolay bir şekilde master çekebilmek için istenilen beton kıvamını elde etmek hem ergonomik hem de ekonomik açıdan daha düşük maliyetli beton üretmek için beton katkı maddeleri tercih edilir. Betonun birçok özelliğini iyileştirip geliştirme konusunda değişik isimlerde pek çok katkı maddesi vardır. Bütün katkı maddelerini anlatmak tanımlamak çok zor olduğu için katkı maddeleri çeşitli gruplara ayrılarak ortak özellikleri belirlenmiştir. ABD kimyasal katkıları dört ana başlıkta incelemiştir.

Bunlar:

- Mineral katkı maddeleri,
- Hava sürükleyici katkıları,
- Kimyasal katkı maddeleri,
- Diğer katkı maddeler.

Kimyasal katkıları ve hava sürükleyici katkıları yukarıda da görüldüğü üzere ayrı ayrı sınıflandırılmıştır. Kimyasal katkı maddeleri, hava sürükleyicilere göre suda daha iyi çözündüklerinden farklı gruplarda yer almışlardır. Bu nedenle; ASTM, kimyasal katkılara C 494 numaralı bir standart uygularken hava sürükleyici katkıları için C 260 numaralı başka bir standart uygulamıştır. Türkiye’de yapılan uygulamalar da 2002 yılına kadar ASTM standartlarına benzer şekilde olup TS 3452 standardı kimyasal katkı maddelerini, TS 3456 numaralı diğer standart hava sürükleyici katkıları tanımlamış ve iki farklı katkı maddesi ayrı ayrı konular olarak işlenmiştir.

Mart 2002 tarihinden sonra Türkiye, beton katkı maddelerine ilişkin TS EN 934-2 adlı yeni bir standartla tanışmıştır. Bu standartta, hem bütün beton katkı maddeleri anlatılmış hem de ilk kez kimyasal katkı maddelerine hava sürükleyici katkı maddeleri de dahil edilmiştir (Erdoğan, S., & Erdoğan, T., 2007).

Mineral katkı maddeleri.

Mineral katkı maddeleri; ince öğütülüp neme doygun ortamlarda çimento hidratasyonu ile oluşan kireçle kimyasal reaksiyona girmesi sonucu bağlayıcılık sağlayan silisli veya silis-alüminli maddelerdir.

Bazı kaynaklara göre mineral katkı maddeleri üç gruba ayrılır:

Endüstriyel atık malzemeleri (silis dumanı, yüksek fırın cürufu, uçucu kül vb.),

Doğal mineral katkı malzemeleri (tras, volkanik küller vb.),

Isıl işleme maruz kalmış mineral katkı malzemeleri (pişirilmiş kil, pişirilmiş şeyl vb.).

Beton içerisine katılacak mineral katkı maddelerinin tane yapısı ince olmalıdır. Endüstriyel yollarla elde edilen mineral katkı malzemelerinden uçucu küller ve silis dumanının tane yapıları aşırı incedir. Yüksek fırın cürufları, volkanik tüfler, pişmiş killerin portland çimentosunda mineral katkı maddesi olarak kullanılabilmesi için çimento tane yapısı inceliğinden daha ince yapılı oluncaya kadar öğütme işleminden geçmiş olmaları gerekir.

Mineral katkıları, betona diğer ana ürünlerle birlikte harmanlanıp öyle katılmaktadır. Bu katkıları, betona katılacak çimento miktarını nispeten azaltıp çimento ikame malzemesi olarak değerlendirilebilmekte ve ekonomik açıdan fayda sağlamaktadır.

Mineral katkı maddeleri, klinker olduğu esnada klinkere ilave edilip birlikte yeniden öğütülerek karışıma ilave edilir. Çimentoda katkı maddesi kullanmak, ihtiyaç duyulan hammaddeyi azaltarak ekonomik yönden kâr elde edilmesini sağlayacak ve enerji tüketimini azaltarak atmosferde fazla sera gazı oluşumunu önleyecektir. Bundan dolayı endüstriyel katı atıklar değerlendirilmesi çevre sorunlarının çözümüne katkı sağlamaktadır.

Mineral katkıların özellikleri, katıldıkları çimentoların ve klinkerin yapısına göre farklılık gösterebilir. Örnek olarak; kalker tozu katılan çimentolarda, hidratasyon üzerinde olumlu sonuçların gözlemlendiği yapılan araştırmalarca belirlenmiştir.

Taze ve sertleşmiş betonların tüm özelliklerine katkı sağlayan mineral katkıları: Beton terlemesini ve ayrışmasını önleyebilmekte, yüksek hidratasyon ısısı oluşumunu engellemekte, taze betonda işlenebilirliğin fazla olmasına katkı sağlamakta, alkali-silika reaksiyonu ile oluşan

genleşmeleri minimuma indirmekte, nihai dayanımı artırmakta, su geçirimini azaltmakta, sülfat direncini artırmakta ve daha az maliyetli bir beton üretimini mümkün kılmaktadır. Puzolanların reaktif silikaları, portland çimentosunun hidrasyonunda kimyasal tepkimelerle oluşan CH ile reaksiyon verir ve bu reaksiyonla betonda; kimyasal etkilere daha çok direnç, geçirimsizlikte, alkali agrega genleşmesinde gözle görülür azalmalar ve beton dayanımında artışlar olur (Giray, 2015).

Kimyasal katkı maddeleri.

Su içerisinde eriyebilen maddeler olarak tanımlanabilen kimyasal katkı maddeleri, sulu çözelti halinde kullanımı yaygındır. En çok sulu çözelti halinde bulunmalarının nedeni; beton içerisinde sulu haldeki maddelerin daha rahat çözünebilmesidir. Kimyasal katkı maddeleri, betona ağırlıkça toplam bağlayıcının %5'ni geçmeyecek şekilde katılabilmektedir. Genelde betona katılma miktarı, %0,3-1,5 arası değişmekte ve birçok katkı maddesi %2 oranından daha az katılabilmektedir. Bu katkılar, çimento miktarının %0,5'nden az olacak şekilde ya da betonun ağırlığının %0,02'si olacak şekilde kullanılırlar.

TS EN 934-2'ye göre kimyasal katkı maddelerini:

- Akışkanlaştırıcı/su azaltıcı katkı maddeleri,
- Süper akışkanlaştırıcı/yüksek miktarda su azaltıcı katkı maddeleri,
- Su tutucu katkı maddeleri,
- Hava sürükleyici katkı maddeleri,
- Sertleşmeyi hızlandıran katkı maddeleri,
- Priz hızlandırıcı katkı maddeleri,
- Priz geciktirici katkı maddeleri,
- Suyu geçirimsizliğini sağlayan katkı maddeleri,
- (Prizi geciktirip/su azaltıcı/akışkanlaştırıcı) katkı maddeleri,
- (Priz geciktirip/yüksek miktarda su azaltıcı/süper akışkanlaştırıcı) katkı maddeleri,
- (Su azaltıcı/prizi hızlandıran/akışkanlaştırıcı) katkı maddeleri,
- Viskozite modifiyeli katkı maddeleri, olarak toplamda 12 gruba ayırmak mümkündür (Giray, 2015).

Hava sürükleyici katkı maddelerini TS EN 934-2 numaralı standart kimyasal katkı maddeleri içerisinde vermektedir. ASTM C 494 numaralı standarda göre kimyasal katkı maddeleri:

- Su azaltan katkı maddeleri,
- Prizi geciktiren katkı maddeleri,
- Prizi hızlandıran katkı maddeleri,
- Su azaltan ve prizi geciktiren katkı maddeleri,
- Su azaltan ve prizi hızlandıran katkı maddeleri,
- Yüksek oranda su azaltan katkı maddeleri,
- Yüksek oranda su azaltan ve prizi geciktiren katkı maddeleri olarak 7 grupta incelenmektedir.

Hava sürükleyici katkı maddeleri, Türkiye’de bulunan tüm kimyasal katkılara ek yeni bir grup olarak dahil edildiğinden artık bu katkı maddeleri, 8 temel grupta incelenmektedir. 8 temel gruba ayrılan kimyasal katkı maddelerinin; hava sürüklemek, prizi hızlandırmak ya da geciktirmek, normal veya yüksek ölçüde su azaltma gibi temel görevleri vardır.

Hava sürükleyici katkı maddeleri.

Genelde taze haldeki beton çimentosu içerisinde, birbirlerinden bağımsız çapları 0,1mm’den daha büyük olmayan hava kabarcığı oluşmasını ve beton sertleşse bile mevcut olan bu kabarcıkların kaybolmasını önlemek için kullanılan katkı ürünleridir ve bu yöntemle oluşmuş hava kabarcığına “sürüklenmiş hava” denilir.

Priz alıp sertleşen betona uygulanan kürlenme ile suya doymuş haldeki betonun soğuk havalarda kılcal boşluklarındaki su donarak genişmeye neden olur ve bu da betonda içsel gerilmeler yaratır. Havalar tekrar ısındığında donmuş haldeki sular yeniden çözülür ve içsel gerilmeleri ortadan kaldırır. Bu şekilde sürekli devam eden donma-çözülme olayları, zamanla betonda çatlak oluşumuna sebep olup beton yüzeyinde bozulmalar meydana getirmektedir. En iyi malzemeleri bir araya getirerek, özenle, tüm kuralla uygun şekilde bir beton üretimi de yapılırsa beton içsel yapısında sürüklenmiş hava bulunmuyorsa, sürekli tekrar eden donma-çözülme olaylarıyla beton giderek yıpranarak yüzeyinde çatlaklar oluşacaktır. Beton içine sürüklenen hava kabarcıkları, kapiler boşluklarda su donsa bile bir hava yastığı görevi görerek genişleme oluşumunu önleyecektir.

Hava sürükleyici katkıların betona katılmasının asıl amacı: beton priz alıp sertleştikten sonra donmasına karşı ve beton yüzeyindeki buzların çözölmeleri için sodyum ve kalsiyum klorür gibi buz çözen maddelerin betonu yıpratmasına karşı betonu daha dayanıklı, güçlü kılmaktır.

Beton elde edilmeden önce hazırlanan harç karışımında bulunan hava kabarcıkları, beton taze haldeyken birçok özelliğini iyileştirirken sertleştikten sonra da dayanıma büyük katkı sağlamaktadır. Çimento hamuru hazırlanıp henüz taze haldeyken içerisinde bulunan hava kabarcıkları, hamurun hacminde artışa sebep olurken beton kıvamının daha akışkan olmasını sağlayarak işlenebilirliği artırır. Ayrıca, betonda ideal çökme değeri için betona hava sürüklenerek kullanılacak su miktarının azaltılması sağlanmaktadır ve taze beton içerisinde bulunan hava kabarcıkları sayesinde betonun yerleştirilmesi esnasında içerisindeki suyun yüzeye çıkmasını yani terlemeyi önleyebilmektedir. Bu durumda; beton yüzeyinde malzeme birikmesini önlemekte, iri taneli agregaların donatının alt kısmında su oluşturup birikmesini engelleyerek betonun durabilitesini artırmaktadır.

Sürüklenen hava boşluklarının sayısı fazla olan betonda, basınç dayanımı küçükte olsa düşüş yaşamaktadır. Bunun için; beton kıvamını artıran hava sürükleyici katkıları, aynı zamanda ideal çökme değerini elde etmek için kullanılacak su miktarını azalttığından karışım hesaplamaları yeniden yapılabilmektedir. Hesaplanacak yeni karışım hesabı ve ideal çökme değeri için betonda kullanılacak ince kum miktarı ve su/çimento oranı azaltılmaktadır. Böylece beton basınç dayanımındaki düşüşler önemli ölçüde giderilebilmektedir.

Hava sürükleyici katkıları: donma-çözölme etkilerine karşı betonu koruyup dayanıklılığının artmasına yol açmakta, düşük dozlu betonlar için terleme ve agrega donatı ayrışmasını engellemekte, taze betonların kolay işlenmesini sağlamakta, düşük dozlu betonlar için belirlenen karışıym suyu miktarlarını azaltabilmekte ve azalan su/çimento oranı neden ile betonun daha az geçirimli beton olmasını sağlamaktadır. Eğer betonun su/çimento miktarında herhangi bir değişiklik yapılmaz ise basınç dayanımı düşmektedir. Buda; sürüklenen hava miktarındaki her %1'lik artışta %5'lik basınç dayanımı azalışı demektir.

Prizi hızlandırıcı katkı maddeleri.

Beton üretilirken kullanılacak malzemeler karılıp bir araya getirildikten sonra oluşan taze betonun, plastik hâlden taze betonun sertleşmeye başladığı hâl arasında geçen süreyi kısaltan kimyasal katkı maddeleridir.

Soğuk havalarda dökülen betonların hidratasyonu daha yavaş olduğu için betonun sertlik kazanması yani priz alması daha uzun sürebilmektedir. Bu durum betonun ilk günkü

dayanımlarında önemli ölçüde kayıplar yaşanmasına sebep olmaktadır. Bu tür sorunları azaltmak amacıyla priz hızlandırıcı katkı maddeleri kullanılmaktadır.

Prizi hızlandıran katkılar: Priz süresini düşürmekte böylece betona hemen ve kolay perdah uygulanabilmesini sağlamaktadır. Betonun kısa sürede sertleşmesini sağlayarak beton kalıpları üzerindeki basınç etkisini azaltmaktadır. Betonun ilk anlardaki ve günlerdeki dayanımını artırmakta ve beton kalıplarının sökölme süresini kısaltmaktadır. Beton kürü sürelerini kısaltan priz hızlandırıcı katkılar aynı zamanda soğuk havaların beton dayanımı üzerine bırakacağı olumsuz etkileri minimuma indirmektedir.

Betona ilave edilen priz hızlandırıcı katkılardan ötürü betonun dökölme süresi, yerleştirilmesi, uygulanması, sıkıştırılması ve perdahı, betonun taşınması gibi kavramlar dikkate alınarak doğru planlama yapılmalıdır. Aksi halde, betonun ilk günlerde yüzeyinde oluşan kuruma büzölmelerinin fazla olmasına ve son dayanımlarının daha az olmasına yol açılabilmektedir.

Prizi geciktirici katkı maddeleri.

Beton üretilirken kullanılacak malzemeler karılıp bir araya getirildikten sonra oluşan taze betonun priz süresini uzatan kimyasal katkı maddeleridir.

Sıcak hava şartı olarak bilinen; düşük nem oranına sahip, havanın aşırı sıcak ve şiddetli esen rüzgâr varlığı durumunda, taze beton içerisindeki su hemen buharlaşır. Beton beklenen ve istenen süreden daha erken priz alır. Bu tip sorunların giderilmesi için priz geciktirici katkılar kullanılır.

Prizi geciktiren katkılar, priz süresini kısaltan sıcak hava koşullarında betonun yerleştirilme, sıkıştırılma ve perdah sürelerinin kısılması gibi problemleri ortadan kaldırır. Beton üretiminde kullanılan malzemelerin karıldıktan sonra yerleştirilinceye kadar geçen zamanının çeşitli nedenlerden ötürü uzamasını önleyerek oluşabilecek problemlerin ortadan kalkmasına neden olurlar.

Bu tür katkıların gereğinden fazla kullanılması; betonun katılaşıp dayanım kazanma süresini gereğinden fazla uzatabilmekte ve betonda aşırı terleme oluşmasına sebep olabilmektedir (Erdoğan, S. vd., 2007).

Süper akışkanlaştırıcı katkı maddeleri.

Betonda dayanım, dayanıklılık ve işlenebilirlik betonun en temel özellikleridir. Bu özelliklere sahip betonlar elde etmek için su/çimento oranı minimum düzeyde tutularak ayrışma yapmadan boşluksuz yerleşebilen betonlar üretilebilir. Akışkanlaştırıcıların hepsi, sabit

su/imento oranıyla kıvamlı, işlenebilen beton elde etmek ve daha az su/imento oranına sahip betonlardan yüksek işlenebilme verimi sağlamak için üretilmiştir. Süper akışkanlaştırıcılar normal akışkanlaştırıcılara göre betona biraz daha fazla kıvam verebilmektedir. Priz geciktirme ve hava sürükleyebilme özelliklerine sahip normal akışkanlaştırıcı katkıları bağlayıcı kütlelerinin %0,8'inden fazla kullanılmazlar. Süper akışkanlaştırıcı katkıları %1'in üzerinde betonda yer alabilirler.

Polimerik zincir yapılı makromoleküller imento tanelerine tutunup yüzeyde aynı işarete sahip eşit dağılım göstermiş elektrostatik yüklere sahip olması bakımından iki tür katkı maddesi birbirinden ayrılmaktadır. Süper akışkanlaştırıcı kimyasal katkı maddeleri kendi içlerinde:

1. Sülfone edilmiş sentetik polimerler,
2. Karboksile olmuş sentetik polimerler,
3. Karma fonksiyonel gruba sahip sentetik polimerler olmak üzere 3 farklı gruba ayrılmaktadır.

Sülfonatlı naftalin formaldehit veya sülfonatlı melamin formaldehit olarak iki farklı maddeden oluşan sülfone edilmiş sentetikler, süper akışkanlaştırıcı katkıların temel taşıdır. Karboksilatlı sentetik polimerler, polikarboksilat ve poliakrilatlardan meydana gelmektedirler. Karma fonksiyonel gruplu polimerlere aminosülfatlar ve modifiye edilmiş lignosülfatlar örnek gösterilebilir (Gülnaz, 2017).

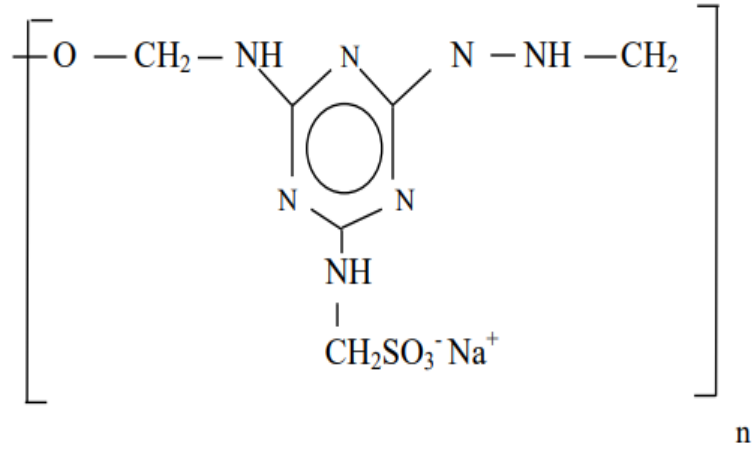
Süper akışkanlaştırıcı katkı maddelerinin tarihsel sürecine bakıldığında, lignosülfonat bazlı katkıların kullanılan ilk akışkanlaştırıcı katkıları olduğu tespit edilmiştir. İçeriklerinde bulunan çok fazla şekerden ötürü prizi geciktirirler. Lignosülfatlar betonda hava sürükleyici etki yarattıklarından dayanım kaybına neden olurlar. Bu katkıları üzerine yapılan çalışmalar; modifiye lignosülfatların, içinde olan şekerin rafine edilip ayrıştırılmasıyla elde edildiğini göstermiştir. Modifiye lignosülfatlar, %10 kadar betonda daha az su kullanılmasını sağlar. Bu katkıları fazla miktarlarda kullanıldığında betonun daha geç priz almasını sağlayarak stabilitede kayıplar meydana getirir (Giray, 2015).

Japonlar 1960'lı yıllarda sülfone naftalin formaldehiti, Almanlar ise sülfone melamin formaldehit gibi süper akışkanlaştırıcı katkı maddelerini keşfetmiştir. Betonun azalan su isteği, beton boşluk oranının daha az olmasına ve dayanımın çok fazla olmasına yol açmaktadır.

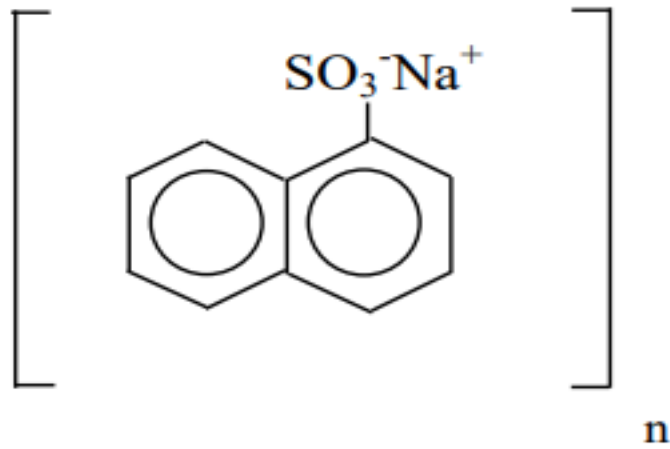
%16-25 gibi oranda su azaltan sülfone melamin formaldehitler, beton kohezyonunu azaltırlar fakat agrega-beton arasında segregasyon oluşmasına ve betonun kasma isteğinin

artmasına sebep olurlar. Bu katkıların priz geciktirme gibi bir etkileri yoktur. Sıcaklığın daha az olduğu yerlerde ve erken dayanımın kritik olduğu durumlarda kullanılabilirler. Yüksek sıcaklıklarda hazır betonun işlenebilirliğini hızla düşürürler. Sülfone melamin formaldehitlerin renkleri yoktur ve beton yüzeyinin düzgün olmasını sağladıklarından yüzeyde leke oluşmasına engel olurlar. Görselliğin ön planda olduğu yapılar için betonda tercih edilirler.

Sülfone naftalin formaldehitler, hava kabarcıklarını betona sürükleyerek kohezyon artışına ve beton yüzeyselliğinin bozulmasına neden olmaktadır. Sülfone naftalin formaldehitlere göre priz geciktirici etkisi daha azdır ve fazla miktarda kullanılsalar bile priz süresi 90 dk'yı aşmamaktadır. Priz geciktiricilerle birlikte kullanıldıklarında beton işlenebilirliğini iyileştirirler. Sülfone naftalin formaldehit akışkanlaştırıcılar hem daha ekonomik hem de daha kararlı yapıdadırlar. Hazır beton ve şantiye betonu gibi uygulama alanlarında sıkça tercih edilirler.



Şekil 20. Sülfone melamin formaldehitin kimyasal yapısı (Giray, 2015).



Şekil 21. Sülfone naftalin formaldehitin kimyasal yapısı (Giray, 2015).

Şekil 20 ve Şekil 21’de sülfone melamin formaldehitler ile sülfone naftalin formaldehitlerin kimyasal yapıları gösterilmiştir.

Polikarboksilat esaslı süper akışkanlaştırıcılar 1980’li yıllarda üçüncü nesil akışkanlaştırıcı olarak kullanılmaya başlanmış; fazla akıcı, oldukça az boşluklu yapıya sahip kendi kendine yerleşebilen beton üretimleri için başarıyla kullanılabilirler. Böylece, melamin ve naftalinli katkıların yerine çimentolarda kullanılmış ve popüler literatür konusu halini almıştır. Az miktarlarda kullanılmaları bile çökme kaybı gelişimini tetiklemektedir. Polikarboksilat eter bazlı süper akışkanlaştırıcılar, betonda %20-25 oranında su azaltıcı etkiye sahiptir. Hazır betonda kullanımı, istenilen ölçüde su azaltıcı etki yaratarak beton priz alma süresini uzatmakta ve işlenebilirlikte iyileşme sağlamaktadır. Bu tip katkı maddeleri, halen kendini geliştiren en son tip katkı maddeleri arasındadır (Giray, 2015).

Normal ve yüksek miktarda su azaltıcı katkı maddeleri.

Sabit kıvamlı betona daha az karışım suyu katılmasını sağlayan ya da sabit karışım suyu miktarına sahip betona kıvam kazandıran katkı maddeleridir.

Elde edilmek istenen beton kıvamı için gerekli olan karışım suyu miktarını yaklaşık %5-11 arası bir değerde azaltan, kullanılan çimento ağırlığının %5’ni geçmeyecek şekilde karışma ilave edilen katkı maddelerine “normal miktarda su azaltıcı katkı maddeleri” denir. İstenilen düzeyde beton elde etmek için normal miktarda katıldıklarında karışım suyu miktarını %12’den daha çok oranda azaltan katkı maddelerine “yüksek miktarda su azaltıcı katkı maddeleri” denilmektedir. Yapılan tanımlardan da anlaşılacağı gibi betondaki karışım suyu miktarını azaltmak için su azaltıcı katkı maddeleri kullanılmakta ve su miktarı azaltılmasa bile beton kıvamını artırıcı etkiye sahip olmaktadır. Bundan ötürü normal düzeyde su azaltıcı katkı maddeleri “plastikleştirici veya akışkanlaştırıcı” katkıları olarak da tanımlanabilmektedir. Betonda yüksek oranda su azaltan katkı maddeleri aynı zamanda “süper plastikleştirici veya süper akışkanlaştırıcı” katkı maddeleri olarak da geçmektedir.

Bu tür katkı maddeleri, betonun nihai ve ilk günkü dayanımını artırıcı etkiye sahiptir. Yüksek dayanımlı betonlar üretebilmek için betona yüksek miktarda su azaltıcı katkı maddesi katılmalıdır. Betonun ilk günlerde yüksek dayanım göstermesi, beton kalıplarının erken sökülüp zaman ve insan gücünden tasarruf sağlanmasına sebep olmakta ve bu tip betonlar tamirat gerektiren durumlarda da kullanılmaktadır. Betona katılan su miktarının az olması betonun daha az geçirimli ve az boşluklu olmasını sağlamakta, az boşluklu beton ise dayanımın çok daha yüksek olmasına yol açmaktadır. Bir betonda su azaltıcı katkı maddesi kullanıldığı halde karışım suyu miktarı azaltılmazsa beton aşırı kıvamlı ve yüksek düzeyde işlenebilir bir

beton olmaktadır. Bu durum betonun sıkıştırılmasına gerek kalmadan yerleşmesine imkân tanımaktadır. Sabit su/çimento oranına sahip betona su azaltıcı katkı maddesi ilave edilerek kullanılacak çimento miktarının daha az olması sağlanmaktadır. Bu durum, hem ekonomik açıdan daha makul bir beton üretilmesine hem de çimento hidrasyon ısısının düşmesine neden olmaktadır. Aşırı miktarda kullanıldıklarında, beton priz alma süresini uzatmakta ve kıvamı az olan betonların perdahını zorlaştırmaktadır (Erdoğan, S. vd., 2007).

Literatür Özeti

Artan dünya nüfusu ve gelişen teknoloji sanayileşmenin de hızlı şekilde gelişmesine sebep olmuş buna paralel yeni ve ciddi çevre sorunlarını da beraberinde getirmiştir. Sanayi atıklarının yeniden kullanılabilmesi, hammadde olarak geri kazanımı, geri dönüşümü ve çevre kirliliğine yol açmayacak şekilde giderimi ile ilgili çok sayıda çalışma yapılmaktadır.

Su kaynaklarını kirleten en önemli etmenlerden biri de endüstriyel atık sulardır. Çok sayıda endüstriden organik ve/veya inorganik kökenli zararlı kirletici maddeler çevreye atılmaktadır. Tekstil endüstri atık sularında görülen en belirgin özellikler genellikle yoğun renk içeriği, yüksek miktarda organik ve inorganik madde kirliliğine sahip olmalarıdır. Tekstil atık sularındaki reaktif boyaların konsantrasyonları 5-1500 mg/L arasında değişmektedir (Gottlieb, Shaw, Smith, Wheatley, & Forsythe, 2003).

Atık su hacmi ve bileşimi ile tekstil endüstrisi çevreyi kirleten en önemli endüstrilerden biri halini almıştır. Çevreye zararlı etkilerinden ötürü reaktif boyar maddelerin ve arıtılmış atık sularının endüstride yeniden değerlendirilebilmesi açısından düzgün bir arıtma işleminden geçmiş olmaları gerekir (Karcher, Kornmüller, & Jekel, 2001). Fakat reaktif boyalar suda çok iyi çözündüklerinden bazı adsorbentlere çok az rağbet ederler bunun içinde arıtılmaları oldukça zor olur (Arslan, Balcioglu, & Bahnemann, 2000). Yapılan birçok çalışma göstermiştir ki sayıca 10.000'in üzerinde boyar madde tekstil endüstrisinde kullanılmakta ve dünyada her yıl yaklaşık 280,000 ton üzerinde boya içeren atık sular çevreye boşaltılmaktadır (Mass, & Chaudhari, 2005).

Tekstil sanayi atığı boyar maddeleri çevre ve insan sağlığı için bir tehdit olmaktan çıkaracak şekilde çimento üretiminde değerlendirmek mümkündür. Fakat yapılan literatür çalışmalarına bakıldığında reaktif boyar maddelerin çimentoda katkı maddesi olarak değerlendirilmesi ile ilgili bir çalışmaya rastlanmamıştır.

Günümüzde inşaat sektöründe yapım işlerinde kimyasal katkıları kullanılmadan üretilen beton hemen hemen yok gibidir. Öğütme yardımcıları olarak da nitelendirilebilen bu katkıları,

taze ve sertleşmiş haldeki betonun özelliklerini iyileştirmek ve istenildiği yönde değiştirmek için kullanılan katkılardır.

Bu katkılardan en yaygın kullanıma sahip süper akışkanlaştırıcılar, çimento esaslı malzemelerde en çok tercih edilen kimyasal katkılardandır. Çimento esaslı yapı malzemelerinin en önemli unsurlarından biri halini alan süper akışkanlaştırıcılar, çimento esaslı malzemelerin özelliklerini büyük ölçüde etkiledikleri yapılan çalışmalarda görülmüştür (Lian-zhen, Zong-jin, & Xiao-sheng, 2007). Genel olarak süper akışkanlaştırıcılar; su/çimento oranını azaltma, betonun işlenebilirliğini artırma gibi işlemler için kullanılırlar (Collepari, 1998). Yapılan çalışmalar en çok tercih edilen süper akışkanlaştırıcıların; sülfonatmelaminformaldehit ve sülfonat naftalinformaldehit türevleri olduğu ve modifiye lignosülfonatlar, sülfonik asit esterleri ve karbonhidrat esterleri türevlerinin de tercih edildiğini göstermiştir (Aitcin, Jolicoeur, & Macgregor, 1994; Hanehara, & Yamada, 1999).

Bir diğer çalışmada da lignin sülfonat, naftalin sülfonat, melamin sülfonat, amino sülfonat ve polikarboksilatın çimentoda kullanıldığında hidratasyona olan etkileri incelenmiş, polikarboksilik tip akışkanlaştırıcıların çimentoda daha iyi sonuç vermesinin çimentodaki alkali ve sülfatların miktarından kaynaklı olduğu görülmüştür (Hanehara, & Yamada, 1999).

Geciktiriciler olarak nitelendirilen kimyasal katkılar ise çimento hidratasyonunda uyuma evresini genişletip, işlenebilirliği artırarak priz süresini uzatırlar. Buna bağlı olarak betonda geçirgenlik, dayanım, durabilite ve mekanik özellikler üzerinde olumlu bir etki yaratırlar (Hanehara, & Yamada, 1999). Ayrıca lignosülfonik asit ve bunların tuzları, hidrokarboksilik asit ve tuzları, hidrokarboksilatların modifikasyonları ve türevleri ve bunların tuzları, melamin kondensasyon ürünlerinin tuzları, sülfonat, naftalin sülfonik asit tuzları ve bunların karışımları da geciktirici özelliğe sahiptir. Daha birçok malzeme de geciktirici özelliğe sahiptir. Çinko tuzları, borat, fosfat, karbonhidratlar, polisakkaridler ya da şekerler de örnek olarak verilebilir (Ramachandran, 1995). Geciktiricilerin çimento üzerindeki etkilerini incelemek üzere çalışmalar yapılmış, şeker ve kalsiyum sakkaratların priz süresini geciktirdiği tespit edilmiştir (Osipov, 1978). Başka bir çalışmada ise taze çimento hamurunun priz süresi ve çimento hamurunun akışkanlığı gibi özelliklere etkileri incelenmiş, polikarboksilik asit, amino sülfonik asit, naftalin sülfonik asit ve lignin asit gibi organik katkıların priz süresini geciktirdiği sonucuna varılmıştır (Uchikawa, 1995).

Kimyasal katkılardan diğeri olan su azaltıcılar, Ca, Na ve lignosülfonik asit tuzları, hidrokarboksilik asit tuzları ve karbonhidratlardan oluşur. En çok kullanılan lignosülfatlardır. Sitrik asit, tartarik asit, heptanoik asit ve glukonik asit gibi katkıları da kullanılmaktadır. Hızlandırıcılar ve geciktiricilerin çimento hidratasyonundaki rolü su azaltıcılarla aynıdır ve

betonun su ihtiyacını %10 ile 15 oranında azaltırlar. %30'a kadar azaltma özelliğine de sahiptirler. Sülfonatmelaminformaldehit, sülfonatnaftalin formaldehit ve modifiye lignosülfonat içerikli birçok süperakışkanlaştırıcı da mevcuttur (Ramachandran, 1995). Winkler, Kennedy ve Ros 1930'lu yıllarda normal miktarda su azaltıcılar ve priz geciktiriciler le yaptıkları çalışmada; betona suda çözünebilir karboksilik asit tuzlarının katılmasıyla beton karışım suyunda azalma tespit etmişlerdir (Mielenz, 1984).

Yaygın kullanıma sahip katkılardan su azaltıcıların polikarboksilat-eter esaslı olanlarının, C₃A'nın hidrasyon ürünleri ve ısısı üzerinde polikarboksilat moleküllerinin C₃A'dan ötürü gelişen erken hidrasyonu daha da geciktirdiği tespit edilmiştir (Ding, Zhu, Wnag, Huang, & Gong, 2012).

Çimento içerikli yapılarda sülfonik gruba sahip polikarboksilat esaslı süper akışkanlaştırıcı kimyasal katkılarda artan sülfonik asit gruplarının priz sürelerinde pekte değişim yaratmadığı bulunmuştur (Qiu, Peng, Yi, & Deng, 2011).

En yaygın kullanılan kimyasal katkılardan bir diğeri de hava sürükleyici katkılardır. Hava sürükleyici katkıların betona hava sürükleyerek dayanıma katkı sağladığı ortaya konmuştur. 1935-1937 yılları arası ABD'de incelenen bazı betonların donma-çözülme etkilerine karşı diğerlerine göre daha dayanıklı olduğu görülmüş ve incelenen portland çimentolarında az miktarda hayvansal yağ tespit edilmiştir. Bu yağın, klinkerin öğütülmesi esnasında çimento pastasında sürüklenmiş hava oluşturduğu anlaşılmıştır (Klieger, 1966). Ayrıca kalsiyum lignosülfonat içeren bazı su azaltıcılar da hava sürükleyici etki yaratabilirler.

Normal dozda su azaltıcı kullanılan numunelerde herhangi bir sorun görülmezken, dozaj arttıkça stabilite sorunları oluşabilir. Camposagrado 2006 yılında yaptığı çalışmalarda hava sürüklemenin sülfat ve alkali silika etkilerine karşı dayanıklılığı artırdığını fakat rötire, sünme, yorulma ve aşınma dayanımlarına çok az etki ettiğini belirtmiştir (Camposagrado, 2006).

Yukarıda özetlenen literatür bilgileri ışığında gerek su azaltıcı, hava sürükleyici ve dayanım artırıcı katkılara benzer kimyasal gruplar içeren reaktif boyar maddelerin de benzer özellikleri sağlayabildiği ve hatta doğrudan atık suyun karışım suyu olarak kullanılabileceğinden hareketle literatürde olmayan bu çalışma gerçekleştirilmiştir. Bu çalışma ile; tekstil atığı reaktif boyar maddelerin çimento hidrasyonu üzerine etkileri dayanımlar, hacimce genleşme, priz süreleri gibi mekanik testler ve DSC-TG-DTG, X-ışınları difraksiyonu ve FTIR hidrasyon izleme teknikleri kullanılarak incelenmiştir.

Bu çalışmada; tekstil sanayi atığı boyar maddeleri çevre ve insan sağlığı için bir tehdit olmaktan çıkaracak şekilde çimento üretiminde değerlendirilmesi amaçlanmıştır. Bu şekilde

önemli bir çevre probleminin çözümüne katkı sağlanırken diğer yandan çimento için atık maddelerden yeni bir kimyasal katkı elde edilmiş ve endüstriyel atık değerlendirilmiş olacaktır.



ÜÇÜNCÜ BÖLÜM

Materyal Metot

Materyal

Bu çalışmada, halen piyasada yoğun olarak kullanılan dört farklı renkte reaktif boyar maddenin portland çimento hidratasyonuna etkileri araştırılmıştır. Bu amaçla öncelikle boyar maddeler ile hazırlanan çözeltiler ve tekstil atık suyunun içerdiği sodyum karbonat ilave edilerek oluşturulan çözeltiler, çimentolar için karışım suyu olarak kullanıldı. Normal su yerine karışım suyu olarak kullanılan bu çözeltilerin çimentoların priz süreleri, basınç dayanımları, hacimce genleşmede su/çimento oranlarına etkileri belirlendi.

Çimento.

Çalışmada kullanılan TS EN 197-1'e uygun CEM I (42,5 R) çimentosu Aşkale Çimento Fabrikası'ndan temin edilmiştir olup kimyasal ve fiziksel özellikleri Şekil 22'de ve Tablo 6'da verilmiştir.

Tablo 6. Aşkale Çimento Fabrikası CEM I (42,5 R) Çimentosu Değerleri

Kimyasal Bileşimi	%	Fiziksel Özellikleri	
SiO ₂	18,21	İncelik (45 µm elek üstü %)	7,17
AlO ₃	4,54	Özgül Ağırlık (g/cm ³)	3,12
Fe ₂ O ₃	3,1	Özgül Yüzey (cm ² /g)	3616
CaO	63,5	Priz Başlangıcı (dakika)	146
MgO	2,57	Priz Sonu (dakika)	189
SO ₃	2,82	Hacim Genleşmesi (mm)	1
Kızdırma Kaybı	3,87	Su İhtiyacı %	29,5
Na ₂ O	0,22		
K ₂ O	0,65		

Tablo 6’da verilen veriler Aşkale Çimento Fabrikası kalite kontrol laboratuvarı tarafından elde edilmiştir.



Şekil 22. CEM I (42,5 R) çimentosu.

Kullanılan reaktif boyar maddeler.

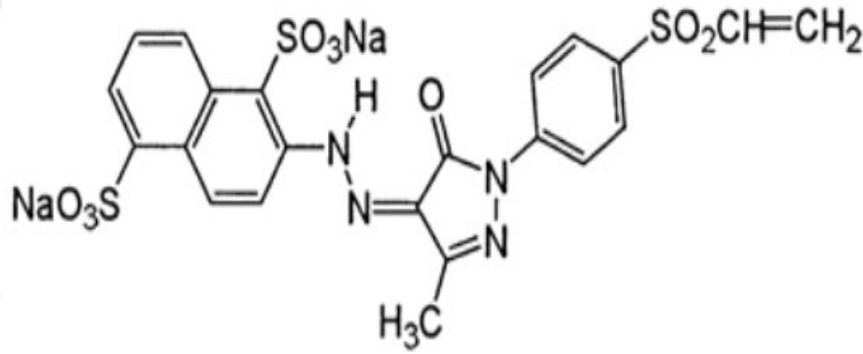
Çalışmamızda, Remazol Yellow Gl (CI Reaktif Yellow 37), Remazol Turkuaz Blue Gl (CI Reaktif Blue 21), Remazol Bril Blue Bb (CI Reaktif Blue 220), Remazol Navy Blue (CI Reaktif Blue 250) olmak üzere dört farklı renkte reaktif boya kullanılmıştır. Kullanılan reaktif boyar maddeler, Denizli Organize Sanayi Bölgesi’ndeki Tekstil Fabrikalarından temin edilmiş olup ticari adları ve tanımları Tablo 7’de ve boyaların kimyasal özellikleri Tablo 8’de verilmiştir.

Tablo 7. Kullanılan Reaktif Boyar Maddeler

Reaktif Boyalar	Ticari Adları ve Tanımları
Remazol Yellow Gl	CI Reaktif Yellow 37
Remazol Turkuaz Blue Gl	CI Reaktif Blue 21
Remazol Reaktif Blue 21	CI Reaktif Blue 220
Remazol Navy Blue	CI Reaktif Blue 250

Remazol yellow gl (cı reaktif yellow 37) (Y 37).

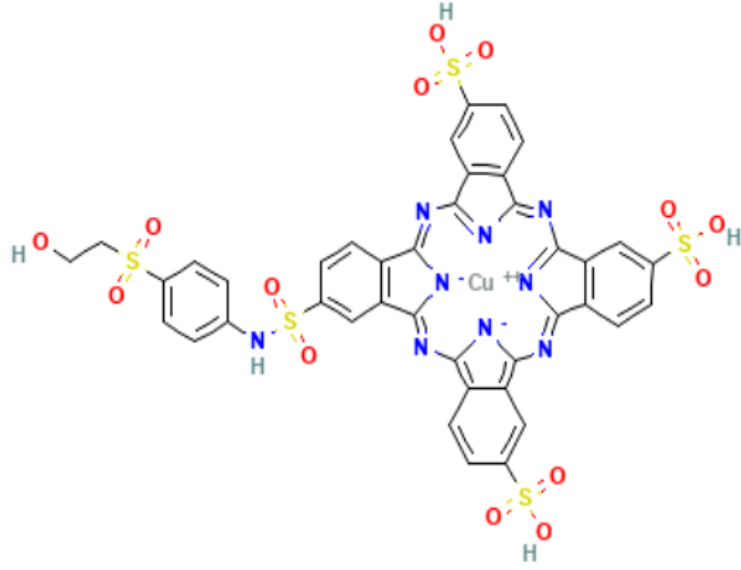
Remazol Yellow 37 Color Index numarası ile belirtilen reaktif boyar madde ile hazırlanan karışım suyunun kimyasal yapısı Şekil 23’de verilmiştir.



Şekil 23. Yellow 37 boyasının kimyasal yapısı.

Remazol turkuaz blue gl (cı reaktif blue 21) (TB 21).

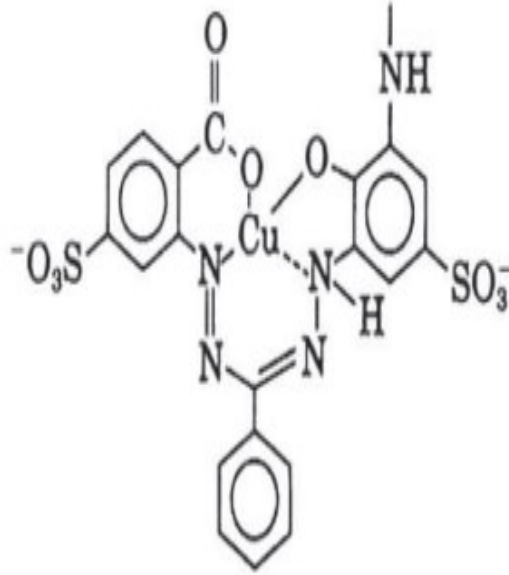
Remazol Turkuaz Blue Gl 21 Color Index numarası ile belirtilen reaktif boyar madde ile hazırlanan karışım suyunun kimyasal yapısı Şekil 24’de verilmiştir.



Şekil 24. Remazol turkuaz blue gl 21 kimyasal yapısı.

Remazol bril blue bb (cı reaktive blue 220) (BB 220).

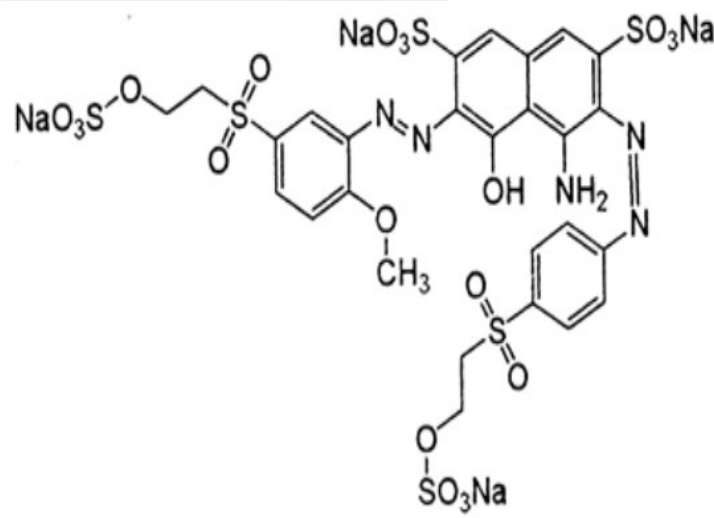
Remazol Bril Blue 220 Color Index numarası ile belirtilen reaktif boyar maddeli karışım suyunun kimyasal yapısı Şekil 25' de verilmiştir.



Şekil 25. Remazol bril blue bb 220 boyasının kimyasal yapısı.

Remazol navy blue rgb (cı reaktive blue 250) (NB 250).

Remazol Navy Blue 250 Color Index numarası ile belirtilen reaktif boyar maddeli karışım suyunun özellikleri Şekil 26’da verilmiştir.



Şekil 26. Remazol navy blue bb 250 kimyasal yapısı.

Tablo 8. *Reaktif Boyaların Kimyasal Özellikleri*

CI Remazol Yellow GI 37	
Moleküler Formül	C ₂₂ H ₁₆ N ₄ Na ₂ O ₉ S ₃
Moleküler Ağırlık	622,56
CAS Kayıt Numarası	12237-16-0
Not	Sudaki çözünürlüğü orta
CI Remazol Turkuaz Blue GL 21	
Moleküler Formül	C ₄₀ H ₂₅ CuN ₉ O ₁₄ S ₅
Moleküler Ağırlığı	1079,6
CAS Kayıt Numarası	12236-86-1
Not	Sudaki çözünürlüğü iyi

CI Remazol Brill Blue GI 220

Moleküler Formül**Moleküler Ağırlığı**

Belirsiz polimerik

CAS Kayıt Numarası

128416-19-3

Not

Sudaki çözünürlüğü iyi

CI Remazol Navy Blue Rgb 250

Moleküler Formül $C_{27}H_{23}N_5Na_4O_{20}S_6$ **Moleküler Ağırlık**

1021,84

CAS Kayıt Numarası

93951-21-4

Not

Sudaki çözünürlüğü iyi

Sodyum karbonat.

Na_2CO_3 formülüne sahip suda çözünebilen tuzdur. Soğuk havalarda, beton antifrizleri çimento hidratasyonunu hızlandırarak donmaya karşı betona direnç kazandırır. Sodyum karbonat, betonda antifriz görevi görerek çimento hidratasyonu esnasında gerçekleşen reaksiyonlar sonucu ilk aşamada oluşan alüminat ve silikat jellerinin oluşmasına hız kazandırır. Taze betonun hidratasyonunu hızlandırarak betonun sertleşmesini ve dayanım kazanmasını sağlayan priz hızlandırıcı bir katkı maddesidir. Na_2CO_3 soğuk sularda ölçülü bir şekilde çözülebilir. Genelde 33°C’de çözeltideki ağırlığının %30’u kadar çözünür (Yılmaz, 2016).

Deneylerde, reaktif boyar maddelerin suda çözünürlüğünü arttırmak ve atık çözeltiye benzerlik sağlamak amacıyla kullanılan sodyum karbonat Bayburt Üniversitesi Mühendislik Fakültesi İnşaat Mühendisliği laboratuvarı deposundan (Merc) temin edilmiştir. Hazırlanan her bir boya çözeltisinin 100 ml’sine 0,08 g olarak eklenmiştir.

Deneysel çalışmalarda harç numuneleri için Bayburt ili şebeke suyu kullanılmıştır. Sağlık Bakanlığı Bayburt Halk Sağlığı Müdürlüğü’nden elde edilen veriler Tablo 9’da verilmiştir. Ayrıca şebeke suyuna boyar maddelerden belirli miktarlarda katılarak karışım suyu elde edilmiştir.

Tablo 9. *Karışım Suyu Kimyasal Analizi*

Kimyasal İçerik		Kimyasal İçerik	
pH	6,65	Siyanür	< 0,010
İletkenlik	727	Nikel	0,46
Nitrat	6,5	Mangan	0,09
Alüminyum	<0,1	Klorür	0,23
Demir	<0,05	Flor	0,8
Kadmiyum	0,143	Sülfat	22

Standart CEN kumu.

Kullanılan standart CEN kumu, TS EN 196-1'e uygun, %98 SiO₂ oranına sahip, maksimum tane boyutu 2,3 mm olan ve 1350±50 g kütleli poşetlenmiş şekilde temin edilmiştir.

İzopropil alkol.

Deneylerde kullanılan izopropil alkol (Merc) sıvı olup rengi berraktır. Etil alkol ile çok benzerdir. Birçok alanda kullanılan izopropil alkol, çimento hidratasyonunu durdurma özelliğine sahiptir ve bu yüzden hidrasyon aşamalarının rahatça incelenmesini sağlamaktadır. Deneylerde, izopropil alkolle hidratasyonu durdurulan reaktif boyar madde katkılı çimento numuneleri için hidrasyon gelişim aşamaları incelenmiştir.

Metot

Çalışmaya ait deneyler dört aşamada gerçekleştirilmiştir. Birinci aşamada; fabrikadan temin edilen CEM I (42,5 R) çimentosu için taze hamur üzerinde kıvam, priz süresi ve hacim sabitliği deneyleri yapılarak kullandığımız çimento için fabrikadan alınan bilgiler kontrol edildi.

İkinci aşamada; reaktif boyar maddelerden şebeke suyuna farklı miktarlarda katılarak elde edilen karışım sularıyla hazırlanan çimento hamurlarına kıvam tayini ve priz deneyleri yapılarak reaktif boyaların su/çimento oranına etkileri ve priz süreleri tespit edildi.

Üçüncü aşamada; priz süreleri tespit edilmiş reaktif boyar madde katkılı çimento numuneleri için su/çimento oranlarındaki azalma miktarları belirlendi. Dört farklı renkte reaktif

boyar maddenin her birinden en derişik çözeltiler (0,08 g/100 ml su) eklenerek hazırlanan model çözeltilerin karışım suyu olarak kullanımı ile kumlu ve kumsuz numunelerin 1, 3, 7, 14, 28 ve 90 günlük basınç dayanımları ölçüldü.

Dördüncü aşamada; reaktif boyar madde katkılı numunelerin hidratasyonu belli periyotlarla izopropil alkolle durdurularak hidratasyon ürünleri ve gelişimleri, DSC-TG-DTG, FTIR ve X-ışınları kırınımı teknikleriyle izlendi.

Su/çimento oranlarının belirlenmesi.

Bu çalışmada kullanılan dört farklı renkteki reaktif boyar maddenin, belirli miktarlarda çimentoda katkı maddesi olarak kullanıldığında gerekli olacak su miktarı ve CEM I (42,5 R) çimentosunda kullanılacak su miktarları TS 196-3'e göre normal kıvam deneyiyle belirlendi. Öncelikle, kullanılan dört reaktif boyar maddenin değişik miktarlarda hazırlanan çözeltilerinin her birine 0,08 g Na_2CO_3 eklenerek boyaların tamamen çözünmesi sağlandı. Şekil 27'de Remazol Navy Blue 250 ve Şekil 28'de Remazol Yellow 37 reaktif boyar maddelerinin sodyum karbonat ilaveli 100 ml suda çözündüğü gösterilmiş ve bu aşama diğer iki boya içinde uygulanmıştır.

Deneylerde kullanılan, Remazol Navy Blue (CI Reaktif Blue 250) (NB 250), Remazol Yellow G1 (CI Reaktif Yellow 37) (Y 37), Remazol Brill Blue Bb (CI Reaktif Blue 220) (BB 220), Remazol Turkuaz Blue G1 (CI Reaktif Blue 21) (TB 21) reaktif boyaların her birinin farklı gramları için kıvam tayini deneyi ile çimentoda kullanılması gereken su miktarları ve CEM I (42,5 R) (PÇ) çimentosunun kıvamlı olması için ne kadar su katılması gerektiği Tablo 10'da verilmiştir.



Şekil 27. Remazol navy blue 250 reaktif boyar maddesinin sodyum karbonatlı suda çözünmesi.



Şekil 28. Remazol yellow 37 reaktif boyar maddesinin sodyum karbonatlı suda çözünmesi.

Tablo 10. Su/Çimento Miktarlarının Belirlenmesi

KN Çimento Miktarı (g)	Su Miktarı (g)
300	100

NB 250 Boya Miktarı (g)	Çimento Miktarı (g)	Su Miktarı (g)
0.005	300	97,5
0.010	300	96,9
0.020	300	95,9
0.040	300	94,6
0.080	300	93,7
0.160	300	92,9

Y 37 Boya Miktarı (g)	Çimento Miktarı (g)	Su Miktarı (g)
0.005	300	99,5
0.010	300	99,0
0.020	300	98,7
0.040	300	98,5
0.080	300	98,0
0.160	300	97,0

BB 220 Boya Miktarı (g)	Çimento Miktarı (g)	Su Miktarı (g)
0.005	300	97,4
0.010	300	96,8
0.020	300	95,8
0.040	300	94,6
0.080	300	93,8
0.160	300	92,9

TB 21 Boya Miktarı (g)	Çimento Miktarı (g)	Su Miktarı (g)
0.005	300	98,5
0.010	300	98,0
0.020	300	97,3
0.040	300	96,4
0.080	300	95,3
0.160	300	93,8

Çimentonun fiziksel testleri.

Deneylerde kullanılan, Aşkale Çimento Fabrikası'ndan temin edilen TS EN 197-1'e uygun CEM I (42,5 R) çimentosu için fabrikadan alınan bilgileri teyit etmek amacıyla normal kıvam analizi, priz süresi tayini, çimento hamurunun hacim sabitliği (Le Chatelier) deneyleri yapıldı. Tablo 10'da verilen s/ç miktarlarına göre reaktif boyalı çimento hamurlarının priz süreleri tespit edilmiştir. Ardından normal çimento hamuru ve reaktif boyalı çimento hamurlarıyla; kum ilaveli çimento harcı ve reaktif boyalı çimento harçları için basınç dayanım testleri gerçekleştirildi.

Reaktif boyalı hamurlar ve çimento hamurlarının hazırlanması.

Deneyde CEM I (42,5 R) (PÇ) çimentosuyla boya katkılı ve boyasız çimento hamurları hazırlanmıştır. 0.01 g hassasiyetli tartıda çimento ve su tartılarak sırasıyla önceden temizlenip hazır edilen mikser karıştırma kabına alınmıştır. Çimentoyla suyun bulunduğu an not edildi. Mikser 140 rpm düşük hızda çalıştırılarak 90 saniye boyunca malzemeler karıştırılmıştır. 90 sn sonunda 15 sn boyunca hamur el ile karıştırılıp dinlendirilmiştir. El ile karıştırma işlemi sırasında kabın kenarlarında kalan çimento hamurları spatula yardımıyla toplanıp tekrar 90 sn düşük hızda mikserle karıştırılma işlemi yapılmıştır. 180 sn'lik karıştırma işlemi bittikten sonra hazırlanan çimento pastası $20\pm2^{\circ}\text{C}$ ' de ki laboratuvar ortamında önceden hazır edilip kontrolleri sağlanan cam levhaların üzerindeki vicat kalıbına yerleştirilip sıkıştırılarak kıvam ve priz sürelerinin tespit edilmesi için deneyler yapılmıştır. Dört boyanın her biri için Tablo 10'da verilen miktarlarda sulu çözeltileriyle karıştırıldıklarında ne kadar su azalttıkları kıvam tayiniyle tespit edildi. Elde edilen reaktif boyalı çimento hamurlarının da priz süreleri şebeke suyu kullanılarak belirlendi (Tablo 13).

Kıvam tayini deneyi.

Beton içerisinde çimentonun hangi oranda suyla karıştırılacağını tespit etmek için kullanılan deneydir. Amaç: betonda en az su kullanılarak daha iyi işlenebilirlik elde etmektir. Düz bir tabla, tablanın eksenine gelecek şekilde ayarlı silindir mili tutucu deveboynundan oluşan vicat aleti kullanılarak çimento için normal kıvam analizi yapıldı (TS EN 196-3).

Hazırlanan çimento hamuru vicat kalıbına yerleştirilmeden önce cam plaka ve kalıp iyice yağlandı. Çimento, cam levha üzerindeki vicat halkasına 30-40 sn içinde yerleştirildi. Doldurma işleminde cam plaka ve halka çok sarsılmayacak şekilde yerleştirme ve sıkıştırma gerçekleştirilmiştir. Doldurulan halkanın yüzeyi spatula yardımı ile düzeltilti. Halka, sondaya merkezlenecek şekilde yerleştirilip sonda hamurun üstüne teğet olacak şekilde değdirildi. 1-2 sn beklendikten sonra sonda serbest bırakılarak kendi ağırlığının çimento hamuru içerisine

inmesi beklenmiştir. 30 sn sonunda hamura batan sondanın derinliği okundu. Kıvam için gereken su miktarı, sondayla cam levha arası mesafe 5-7 mm olduğunda belirlendi. Deneylerde kullanılan Bayburt Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Laboratuvarı'ndaki Yüksel Kaya Makina markalı vicat aleti Şekil 29'da gösterilmiştir.



Şekil 29. Kıvam deneylerinde kullanılan vicat aleti.

Priz süresi deneyleri.

Numunelerin priz başlangıç ve bitiş süreleri TS EN 196-3' e göre Bayburt Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Laboratuvarı'ndaki Yüksel Kaya Makina markalı Vicat aletiyle gerçekleştirildi.

Priz sürelerinin tayini için vicat aletine takılan iğne ucu kullanıldı. Bu uç, cam plaka üzerine indirilerek vicat göstergesi sıfıra ayarlandı. Hazırlanan numune halka içerisine yerleştirilip yüzeyi düz bir hale getirildi. Cam plaka üzerindeki numune ile dolu halka iğne ucu altına yerleştirildi. İğne ucu çimento pastası üzerine temas edecek şekilde indirilip ve serbest bırakıldı. İğne ucun pastaya batma işlemi gerçekleştiği andan itibaren 30 s içerisinde okuma yapıldı. İğne ucu 3mm-5mm gösterinceye kadar batırılma işlemi devam ettirildi. Her 10 dk da bir daha önce batırılan yere tekrar batırılmamak koşulu ile ölçümler tekrarlandı. İğne ucu, bir önceki batırılma işlemi gerçekleştirilen noktaya en az 10 mm uzakta olacak şekilde yinelendi. Batırılma işleminde 3mm-5mm arasında bir değer yakalandığı andaki süre priz başlangıç süresi olarak kaydedildi.

Cam plakanın üzerinde bulunan içi harç dolu numune halkası priz başlangıç süresi yakalandığı andan itibaren priz bitiş süresini tespit etmek için bir müddet beklemeye alındı. Cam plaka üzerindeki halka ters çevrilerek iğne ucu pastanın yüzeyine degecek şekilde ayarlanarak serbest bırakıldı. Pastaya batırma işlemleri arasındaki zamanlama 30 dakikaya

kadar artırılabilir. Her batırma işleminden sonra vicat iğnesi temizlendi. Batma işlemi 0,5 mm battığı an ile sıfır olarak battığı andaki zaman 15 dk yuvarlatılarak priz sonu süresi olarak kaydedildi. Kıvam analizleriyle su miktarları belirlendikten sonra hazırlanan boyalı ve boyasız çimento hamurlarının priz başlangıç ve bitiş sürelerinin tespit edildiği Şekil 30'da verilmiştir.



Şekil 30. Priz süreleri ölçülen numune örnekleri.

Çimento hamurunun hacim sabitliği ve le chatelier deneyi.

Magnezyum oksit (MgO) ve serbest kireç (CaO) çimento harcı içerisinde fazla miktarda bulunduğu hamurun genleşmesine yol açar. MgO ve CaO su ile reaksiyona girmesi çimento hamuru priz aldıktan veya beton sertleştikten sonraki zamanlarda gerçekleşir. CaO ve MgO hidratasyonu sonucu betonda içsel gerilmeler meydana gelir. Bu durum zamanla çatlaklara ve kalıcı hasarlara yol açar. Bu genleşmeleri tespit edebilmek amacıyla le chatelier aleti ile ölçümler yapılır.

Normal kıvama sahip çimento hamurları hazırlandı. Kıvam analizi ile kıvamı tespit edilen çimento hamurundan geriye kalanlarla bu deney gerçekleştirildi. Le chatelier aleti ve ona uygun cam plakalar hafifçe yağlandı. Yağlanan alet, hiçbir sıkıştırma işlemine tabi tutulmaksızın çimento pastası ile yüzeyine kadar dolduruldu. Üzeri bir spatula yardımı ile düzeltildikten sonra kalıbın yarık kısımları açılmasını diye bir lastik yardımı ile gösterge çenelerine değmeyecek şekilde tutturuldu. Aletin üst tarafı da bir cam plaka yardımı ile iyice kapatıldı. Hazırlanan numuneler $24 \pm 0,5$ saat $20 \pm 1^\circ\text{C}$ de ve %98 den az olmayan bağıl nemde nem dolabında saklandı. 24 saatlik süre sonunda gösterge uçları arasındaki mesafe ölçülerek A değeri olarak kaydedildi. Ölçüm yapılan

Çimento numunesi 30 ± 5 dakika içinde kaynama sıcaklığına kadar ısıtıldı ve su banyosu kaynama sıcaklığında 3 saat ± 5 dakika bekletildi. Bu süre sonunda yine gösterge uçları arasındaki mesafe B değeri olarak kaydedildi. Daha sonra kalıpların oda sıcaklığında soğuması için beklendi ve tekrardan gösterge uçları arasındaki mesafe ölçülerek C değeri olarak kaydedildi. C-A değeri hesaplandı ve bu değer TS EN 196-3' e göre 10 mm' den küçük olup olmadığına bakıldı. Şekil 31'de hazırlanan boyasız imento hamurunun genleşme miktarını tespit etmek için kullanılan le chatelier aleti gösterilmiştir.



Şekil 31. Çimento hamuru hacimce genleşme rnekleri.

Reaktif boyalı harçlar ve imento harçlarının hazırlanması.

Deneylerde CEM I (42,5 R) (P) imentosu kullanılarak TS EN 196-1'e uygun olacak Şekilde boya katkılı ve katkısız imento harçları hazırlandı. 0.01 g hassasiyetli tartıda imento ve su tartılarak sırasıyla önceden temizlenip hazır edilen karıştırma kabına alındı. Her bir boyanın en yüksek deriŐimi olarak seçilen (0.08 g/100ml su) boya miktarları hesaplanarak boyalı imento harçları hazırlandı. Boyalı ve boyasız olmak üzere hazırlanan harç numuneleri için yukarıdaki deneysel işlemler uygulandı. Hazırlanan harçlarda kullanılan malzeme miktarları Tablo 11'de verilmiştir.

Tablo 11. *Karışımlarda Kullanılan Malzeme Miktarları*

Çimento	CEM I (g)	Kum (g)	Boya (g)	Su (g)
KUMSUZ				
KN	450	-	-	150,00
NB 250	450	-	0,112	140,55
Y 37	450	-	0,118	147,00
BB 250	450	-	0,113	140,70
TB 21	450	-	0,114	142,95
KUMLU				
KN	450	1350	-	225
NB 250	450	1350	0,18	225
Y 37	450	1350	0,18	225
BB 250	450	1350	0,18	225
TB 21	450	1350	0,18	225

Kontrol karışımı ve boyalı karışımların basınç dayanımları iki farklı şekilde belirlendi. İlk bölümde pastalar kumsuz olarak ve normal kıvam deneyiyle bulunan su/çimento oranları kullanılarak hazırlandı. İkinci kısımda ise kum kullanılarak ve TS EN 196-1'e uygun olarak sabit su/çimento oranında (0,50) boya çözeltileri kullanıldı. Kumlu karışımlar boya içeren karışımlarla hazırlanan harçların ilgili standarda uygunluğunun kontrolü amacıyla hazırlandı.

Çimento hidratasyonu izleme tekniklerine göre yapılan deneyler.

X-ışını difraktometresi analizi.

Bu çalışmada kullanılan dört farklı renkteki reaktif boyar maddenin kum katılmadan Tablo 11'de verilen miktarlarda suya katılmasıyla elde edilen karışım suları ile hazırlanan çimento hamurları ve kontrol numunesi değişik periyotlarla hidrate edildikten sonra izopropil alkolle hidrasyonun durdurulması sonrasında hidrasyon ürünleri karşılaştırılmalı olarak x-ışını difraktometresi tekniğiyle izlendi.

Deneyler Erzurum Doğu Anadolu Yüksek Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi (DAYTAM) XRD cihazı kullanılarak gerçekleştirildi. Tablo 11'de verilen miktarlar doğrultusunda hazırlanan boya katkılı ve boyasız çimento hamurları belirlenen su/çimento oranlarını sağlayacak şekilde karıştırıldı. Oluşan hamurlar plastik poşetler içinde ağızları kapalı şekilde sabit sıcaklıkta 24 saat bekletildikten sonra küçük parçalar halinde kırılarak yaşlandırma banyolarına yerleştirildi. Suları 15 günde bir değiştirildi. Belli periyotlarda (7 ve 28 gün)

yaşlandırma havuzlarından çıkarılan hidrate pasta örneklerinin hidrasyonları izopropil alkolle durduruldu. ğtlerek ve analizleri yapılana dek plastik tüplerde izopropil alkolde saklandı. Analizlerin yapılmadan hemen önce plastik tüplerden çıkarılan örnekler etüvde 80°C’de 30 dakika kuruldu ve nemle temas etmeyecek şekilde hızla analize alındı.

DSC-TG-DTG analizleri.

Bu çalışmada kullanılan dört farklı renkteki reaktif boyar maddenin kum katılmadan bir önceki paragrafta tanımlanan şekilde hazırlanan ve 7 ve 28 günlük kür edilmiş numunelerin DSC, TG ve DTG termogramları eř zamanlı olarak 25°C/d ısıtma hızı ve 20ml/d akış hızında azot atmosferinde Erzurum Atatürk Üniversitesi Kimya Bölümü laboratuvarındaki Termal analiz (DSC-TG) cihazıyla gerçekleştirildi.

FTIR analizleri.

Bu çalışmada kullanılan dört farklı renkteki reaktif boyar maddenin kum katılmadan bir önceki paragrafta tanımlanan şekilde hazırlanan ve 1, 3, 7, 14, 28 ve 90 günlük kür edilmiş numunelerin FTIR spektrumları Pamukkale Üniversitesi Kimya Bölümü laboratuvarındaki FTIR cihazı (Perkin Elmer) ile alındı.

DÖRDÜNCÜ BÖLÜM

Bulgular ve Tartışma

Hacimce Genleşme

Reaktif boyalı hamurlar ve kontrol karışımının hacimce genleşme değerleri Tablo 12’de verilmiştir.

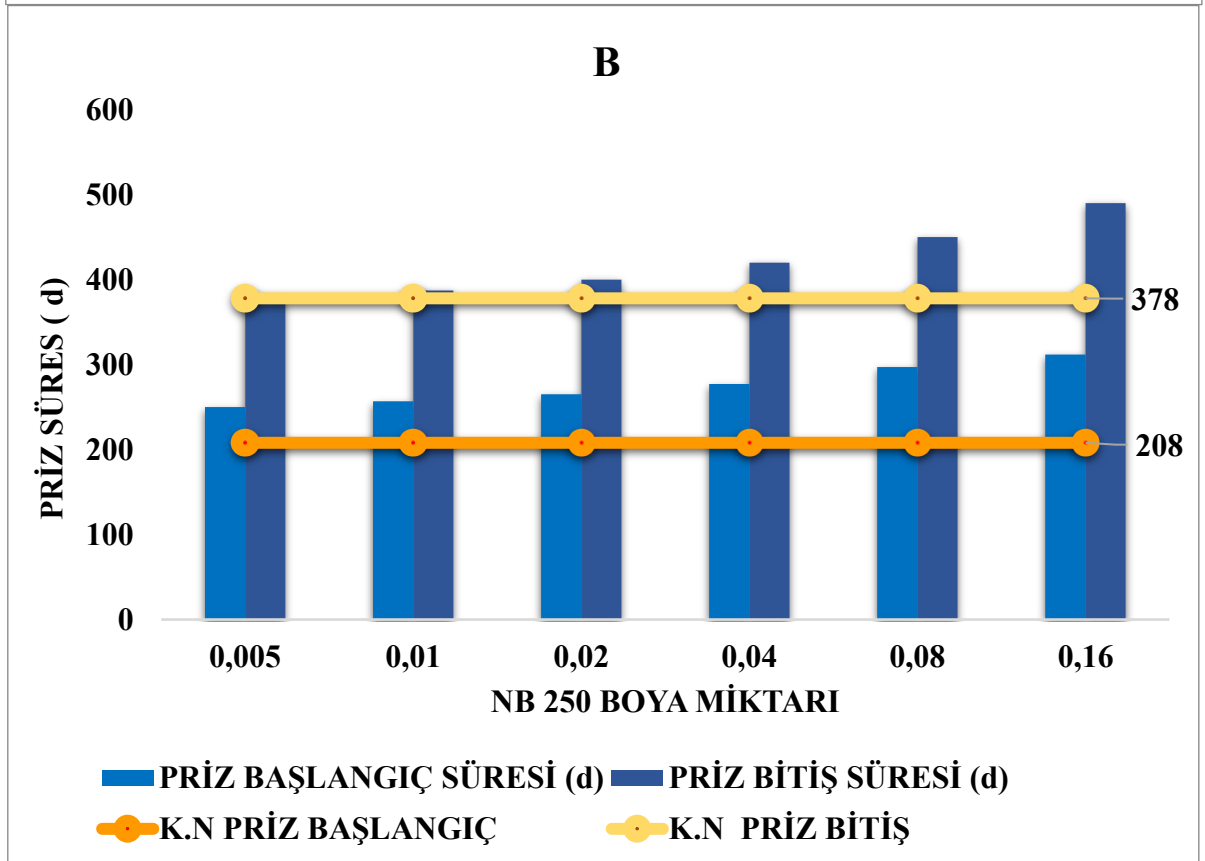
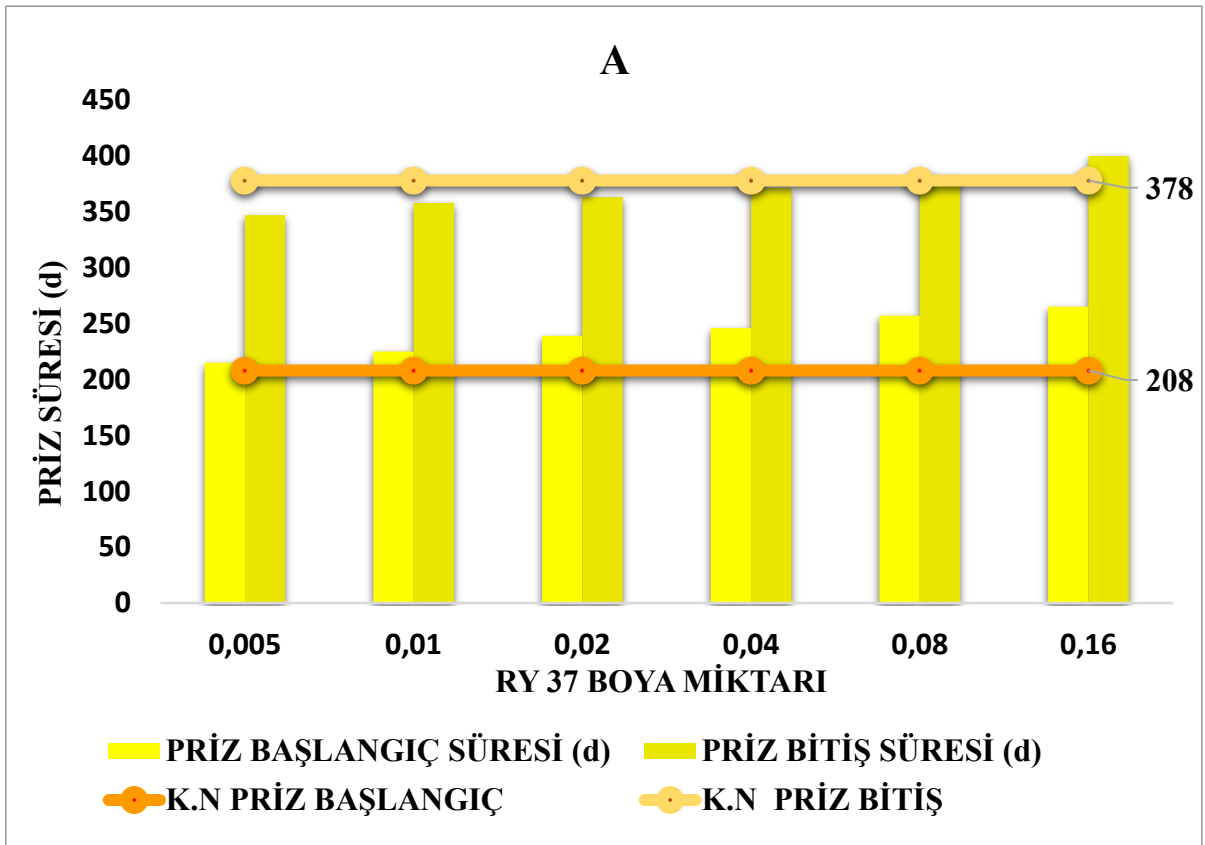
Tablo 12. *Numunelerin Hacimce Genleşme Değerleri*

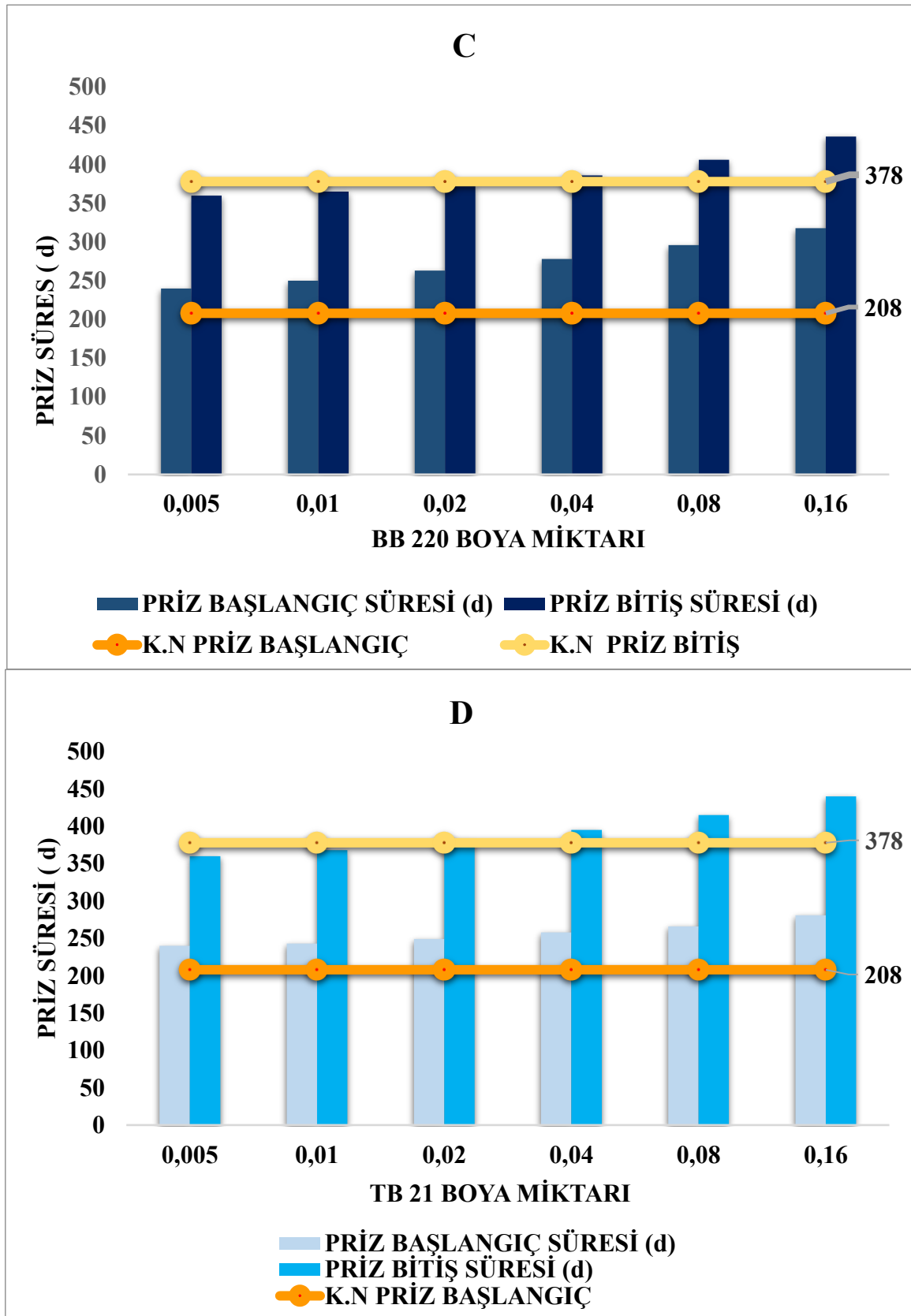
<u>Reaktif Boyalar</u>	<u>Toplam Genleşme (mm)</u>
KN	1
Y 37	3
NB 250	3
TB 21	3
BB 220	3

Reaktif boyalı hamurların hacimce genleşmeleri katkısız kontrol karışımına göre önemli bir değişim göstermemiştir. Hacimce genleşme değerlerindeki yaklaşık 2 mm’lik artış eklenen boyar maddelerin ilk hidrasyonu yavaşlatması ve prizlenmeyi geciktirmesi süreci ile ilgilidir. Tüm değerler TS EN 196-3 standartlarına uygundur (Max. 10mm).

Priz Süreleri

Reaktif boyalı hamurlar ve kontrol karışımının priz başlangıç ve bitiş süreleri Şekil 32 ve Tablo 13’de, yüzde değişim oranları Tablo 14’de verilmiştir.





Şekil 32. Kontrol numunesi ve reaktif boya katkılı çimento hamurlarının priz başlangıç ve bitiş süreleri (A: KN ve RY 37 priz süreleri, B: KN ve NB 250 priz süreleri, C: KN ve BB 220 priz süreleri, D: KN ve TB 21 priz süreleri).

Tablo 13. Kontrol Numunesiyle Reaktif Boya Katkılı Çimento Hamurlarının Priz Süreleri

Numuneler	CEM I (g)	Boya (g)	Su (g)	Priz Başlangıç (dk)	Priz Bitiş (dk)
KN	300	-	100	208	378
NB 250	300	0,005	97,5	250	380
	300	0,010	96,9	257	387
	300	0,020	95,8	265	400
	300	0,040	94,6	277	420
	300	0,080	93,7	297	450
	300	0,160	92,9	312	490
Y 37	300	0,005	99,5	215	347
	300	0,010	99,0	225	358
	300	0,020	98,7	239	363
	300	0,040	98,5	246	371
	300	0,080	98,0	257	382
	300	0,160	97,0	265	400
BB 220	300	0,005	97,4	240	360
	300	0,010	96,8	250	365
	300	0,020	95,8	263	373
	300	0,040	94,6	278	386
	300	0,080	93,8	296	406
	300	0,160	92,9	318	436
TB 21	300	0,005	97,4	240	360
	300	0,010	96,8	243	368
	300	0,020	95,8	249	380
	300	0,040	94,6	258	395
	300	0,080	93,8	266	415
	300	0,160	92,9	281	440

Tablo 14. *Priz Sürelerinin Kontrol Numunesine göre Yüzdesel Artış-Azalışları*

Numuneler	Boya (g)	Priz Baş. (dk)	Priz Bit. (dk)
KN	-	208	378
NB 250	0,005	250 (+%20,2)	380 (+%0,5)
	0,010	257 (+%23,6)	387 (+%2,4)
	0,020	265 (+%27,4)	400 (+%5,8)
	0,040	277 (+%33,1)	420 (+%11,1)
	0,080	297 (+%42,8)	450 (+%19)
	0,160	312 (+%50)	490 (+%29,6)
Y 37	0,005	215 (+%3,4)	347 (-%8,2)
	0,010	225 (+%8,2)	358 (-%5,3)
	0,020	239 (+%14,9)	363 (-%4)
	0,040	246 (+%18,3)	371 (-%1,9)
	0,080	257 (+%23,6)	382 (+%1,1)
	0,160	265 (+%27,4)	400 (+%5,8)
BB 220	0,005	240 (+%15,4)	360 (-%4,8)
	0,010	250 (+%23,6)	365 (-%3,4)
	0,020	263 (+%26,4)	373 (-%1,3)
	0,040	278 (+%33,7)	386 (+%2,1)
	0,080	296 (+%42,3)	406 (+%7,4)
	0,160	318 (+%52,9)	436 (+%15,3)
TB 21	0,005	240 (+%15,4)	360 (-%4,8)
	0,010	243 (+%16,8)	368 (-%2,6)
	0,020	249 (+%19,7)	380 (+%0,5)
	0,040	258 (+%24)	395 (+%4,5)
	0,080	266 (+%27,9)	415 (+%9,8)
	0,160	281 (+%35,1)	440 (+%16,4)

Tüm karışımların priz başlangıç süreleri eklenen boya miktarı arttıkça artmış, priz sonu sürelerinde ise gecikmekle birlikte önemli bir değişim olmamıştır. Priz süreleri TS EN 196-3 sınırlarına uygundur. Priz başlangıç ve priz sonu sürelerinde en fazla uzama NB 250 boyasında ve TB 21 ile BB 220 boyasında gerçekleşmiştir. Bunun sebebi olarak; NB 250, TB 21 ve BB 220 boyalarının molekül büyüklüklerinin fazlalığı nedeniyle çimento taneciklerinin hidratasyonunu daha fazla engellediği söylenebilir. Diğer boya da ise molekül ağırlığı daha

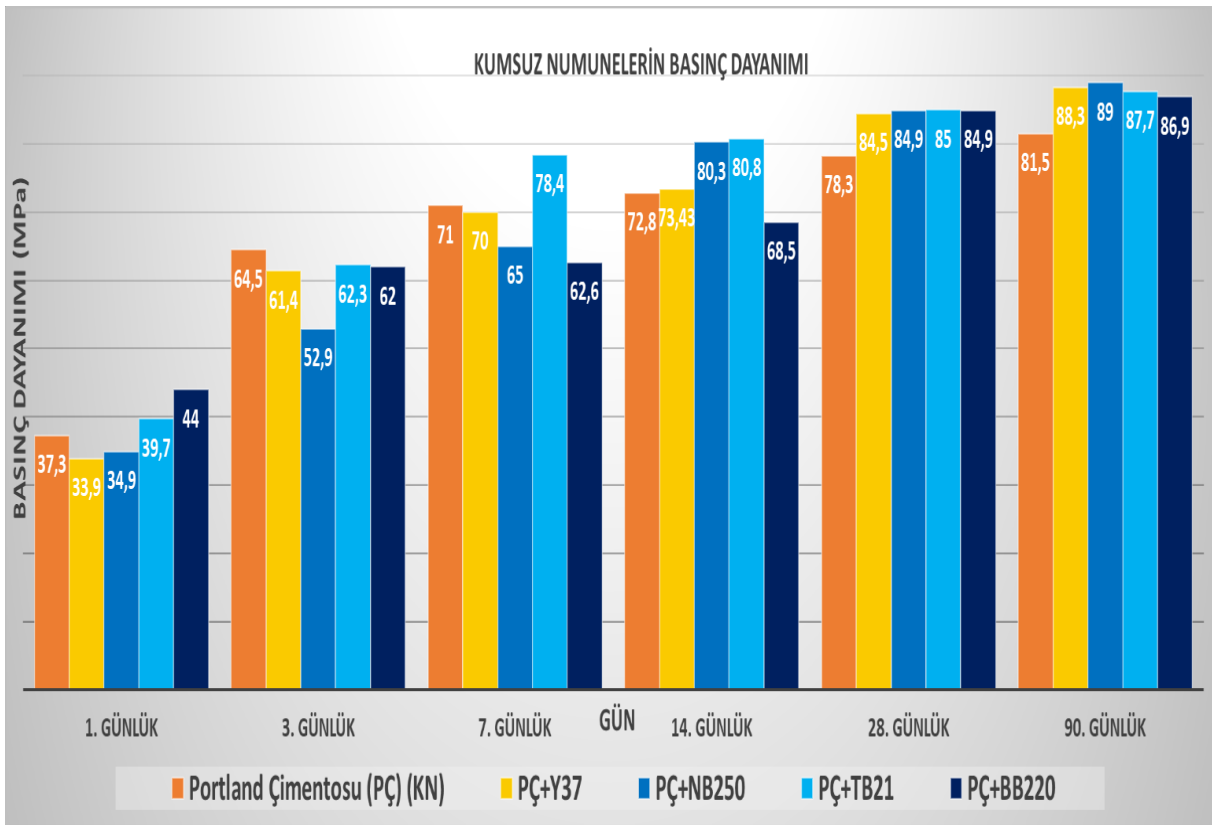
küçük olduğundan çimento taneciklerini tam olarak örtememiş ve hidrasyonu aşırı geciktirmemiştir.

Tüm boyar maddelerde bulunan çözünürlüğü sağlayan sülfonil grupları normalde sodyum iyonu içerirler ve bu yüzden boyar maddeler suda çözünürler. Çimento çözeltisinde ise çimentonun çözünmesiyle oluşan ve bol miktarda bulunan kalsiyum iyonlarıyla yer değiştirirler ve çözünürlüklerini büyük ölçüde kaybederek çözünmeyen tuzlar şeklinde pasta içinde çimento taneciklerinin yüzeyinde çökelirler. Bu çökeltme sonrası taneciklerin ve/veya oluşan hidrasyon ürünlerinin yüzeylerine hidrojen bağları, iyon-dipol, dipol-dipol etkileşimleri ve London kuvvetleri gibi etkileşimlerle tutunurlar ve taneciklerin hidrasyonunu kısmen engellerler ve dolayısıyla prizlenmeyi geciktirirler.

Geciktirme etkisi molekül büyüklüğüne ve molekülün düzlemsel olup olmasına ve polimer olup olmasına göre farklılık arz eder. En küçük molekül ağırlığına sahip olan Y 37 boyar maddesinin etkisinin diğerlerine nispetle en düşük olması molekül büyüklüğünün ilk hidrasyon gecikmesinde etkili olduğunu göstermektedir. Bir diğer etki ise molekülün düzlemsel bir yapıya sahip olup olmamasıdır. Düzlemsel bir yapıya sahip olan TB 21 boyasının etkili olan NB 250 boyasına oranla daha düşük etki göstermesi molekülünün merkez yapısının düzlemsel ve oldukça büyük olmasıyla ilgilidir. NB 250 ve BB 220 boya ları molekül yapısının büyük olması, esnek kollara sahip olması, düzlemsel bölümlerinin çok küçük olması nedeniyle çimento taneciklerinin yüzeyini daha iyi sararlar ve hidrasyonu daha fazla geciktirirler.

Reaktif Boyalı Hamurlar ve Çimento Hamurlarının Basınç Dayanımları

Kum kullanılmadan hazırlanan 0,08 g reaktif boyalı hamurlar ve çimento hamurunun basınç dayanım sonuçları Şekil 33’de ve Tablo 15’de verilmektedir.



Şekil 33. Kontrol numunesi ve reaktif boya katkılı kumsuz çimento hamurlarının basınç dayanım sonuçlarının karşılaştırılması olarak grafiği.

Tablo 15. Kontrol Numunesi ve Reaktif Boya Katkılı Kumsuz Çimento Pastalarının Basınç Dayanımları

DENEME BİLEŞİMİ	1 GÜNLÜK	3 GÜNLÜK	7 GÜNLÜK	14 GÜNLÜK	28 GÜNLÜK	90 GÜNLÜK
(KN)	37,3	64,5	71	72,8	78,3	81,5
PÇ+Y 37	33,9 (%9,1) AZALIŞ	61,4 (%4,8) AZALIŞ	70(%1,4) AZALIŞ	73,43(%0,9) ARTIŞ	84,5 (%7,9) ARTIŞ	88,3 (%8,3) ARTIŞ
PÇ+NB 250	34,9 (%6,4) AZALIŞ	52,9 (%18) AZALIŞ	65 (%8,5) AZALIŞ	80,3(%10,3) ARTIŞ	84,9 (%8,4) ARTIŞ	89 (%9,2) ARTIŞ
PÇ+TB 21	39,7 (%6,4) ARTIŞ	62,3(% 3,4) AZALIŞ	78,4(%10,4) ARTIŞ	80,8(%11) ARTIŞ	85 (%8,6) ARTIŞ	87,7 (%7,6) ARTIŞ
PÇ+BB 220	44 (%18) ARTIŞ	62 (%3,9) AZALIŞ	62,6(%11,8) AZALIŞ	68,5(%5,9) AZALIŞ	84,9 (%8,4) ARTIŞ	86,9 (%6,6) ARTIŞ

Hazırlanan çimento hamuru ve 0,08 g reaktif boya katkılı hamurların 1, 3, 7, 14, 28 ve 90 günlük basınç dayanım değerleri Şekil 33’de verilmektedir.

Tüm karışımların basınç dayanım değerleri kür süresinin artışına paralel düzenli olarak artmıştır. Özellikle 14. günden itibaren boya içeren karışımların basınç dayanım değerleri KN'yi geçmiştir. En yüksek dayanım değerleri su/çimento oranı en düşük olan NB 250 ve BB 220 ile TB 21 boyalarında, en düşük dayanım değeri ise su/çimento oranı en yüksek olan Y 37 ile elde edilmiştir.

İlk hidrasyon periyodunda (7. güne kadar) KN genellikle boyalı karışımlardan daha yüksek iken 14. günden itibaren son hidrasyon periyodunda boyaların dayanımları KN'yi geçmiştir. Priz sürelerinin gecikmesi nedeniyle boyalı karışımların ilk dayanımlarının düşük çıkması beklenen bir gelişmedir. Özellikle priz süreleri aşırı geciken karışımların dayanımları daha düşük çıkmıştır.

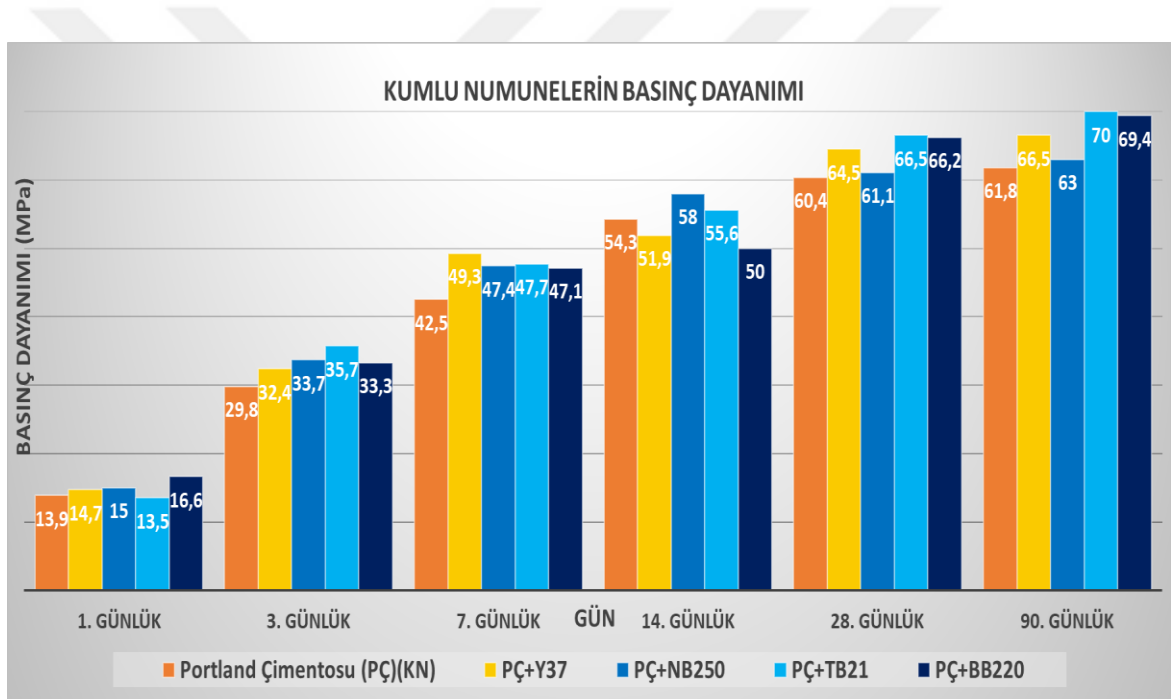
Reaktif Boyalı Harçlar ve Çimento Harçlarının Basınç Dayanımları

Kumlu hazırlanan 0.08 g reaktif boyalı harçlar ve çimento harçlarının basınç dayanım sonuçları Tablo 16'da ve Şekil 34'de verilmektedir. Kumlu olarak hazırlanan bu karışımlarda kullanılan boyaların beton özelliklerine olumsuz etki yapıp yapmadığını kontrol etmek amacıyla standartta belirtilen su/çimento oranı (0,5) kullanıldı.

Tablo 16. Kontrol Numunesi ve Reaktif Boya Katkılı Kumlu Çimento Hamurunun Basınç Dayanımları

DENEME BİLEŞİMİ	1 GÜNLÜK	3 GÜNLÜK	7 GÜNLÜK	14 GÜNLÜK	28 GÜNLÜK	90 GÜNLÜK
(KN)	13,9	29,8	42,5	54,3	60,4	61,8
PÇ+Y 37	14,7(%5,8) ARTIŞ	32,4(%8,7) ARTIŞ	49,3(%16) ARTIŞ	51,9(%4,4) AZALIŞ	64,5(%4,4) ARTIŞ	66,5(%7,6) ARTIŞ
PÇ+NB 250	15(%7,9) ARTIŞ	33,7(%13,1) ARTIŞ	47,4(%11,5) ARTIŞ	58(%6,8) ARTIŞ	61,1(%1,2) ARTIŞ	63(%1,9) ARTIŞ
PÇ+TB 21	13,5(%2,9) AZALIŞ	35,7(%19,8) ARTIŞ	47,7(%12,2) ARTIŞ	55,6(2,4) ARTIŞ	66,5(10,1) ARTIŞ	70(%13,3) ARTIŞ
PÇ+BB 220	16,6(%19,4) ARTIŞ	33,3(%11,7) ARTIŞ	47,1(%10,8) ARTIŞ	50(%7,9) AZALIŞ	66,2(%9,6) ARTIŞ	69,4(%12,4) ARTIŞ

Kumlu numunelerde su/çimento oranı aynı olduğundan basınç dayanımları arasında özellikle boyalı karışımlarda büyük farklar gözlenmemiştir. Buradaki küçük farklılıklar boya türü ile ilgilidir. NB 250, TB 21 ve BB 220 boyası içeren karışımların dayanımlarının hemen hemen tüm periyotlarda daha yüksek olması bu boyaların kimyasal yapısı, geometri ve molekül ağırlıklarıyla ilgilidir. Kullanılan boyarmaddelerin akışkanlığı artırması harçların daha az boşluklu ve hidrasyon ürünlerinin daha yoğun olmasına paralel dayanımlar artmıştır. Su/çimento oranının sabit tutulmasında ortaya çıkan bu etki bu oranların düşürülmesiyle daha da güçlü bir şekilde ortaya çıkacak dayanımlar daha da yükselecektir. Bu çalışma boyar maddelerin çimentolara katkı maddesi olarak eklenmesi sırasında ilgili standartlara uyup uymadığının belirlenmesi açısından gerçekleştirilmiştir.



Şekil 34. Kontrol numunesi ve reaktif boya katkılı kumlu çimento harçlarının basınç dayanımları.

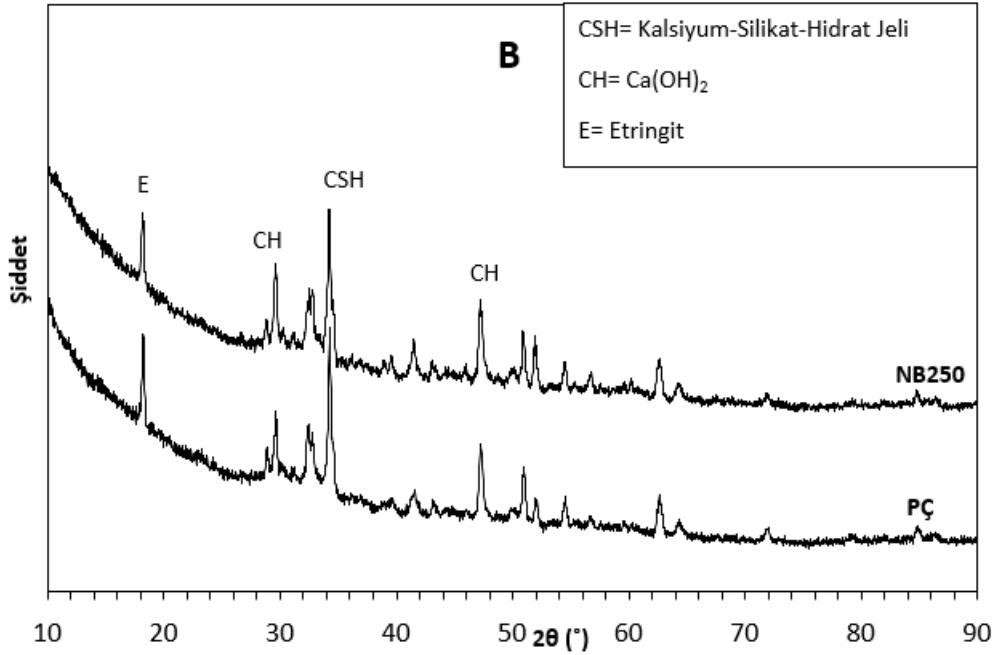
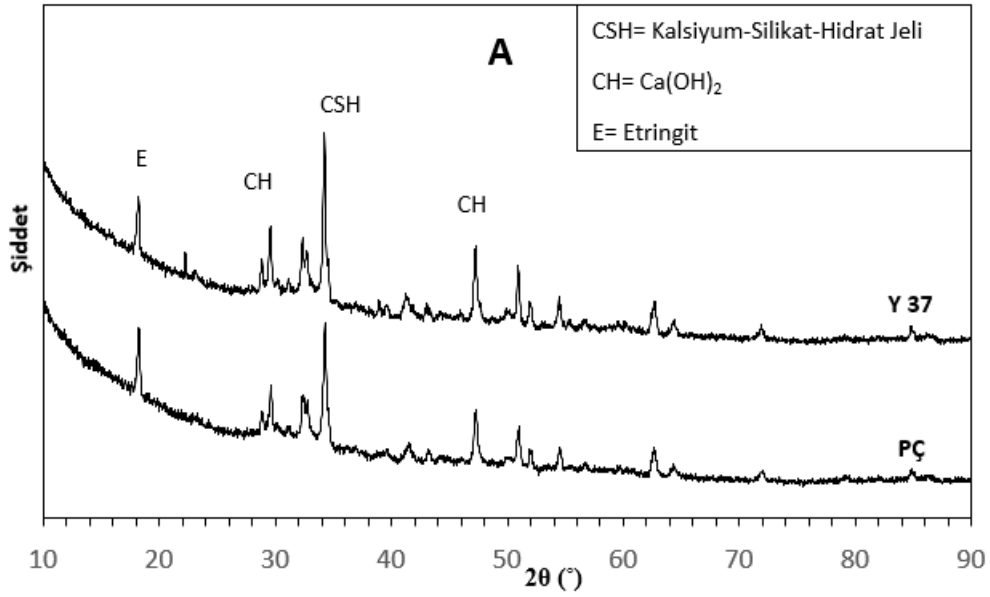
Tüm karışımların basınç dayanım değerleri kür süresinin artışına paralel düzenli olarak artmıştır. Özellikle 3. günden itibaren boya içeren karışımların basınç dayanım değerleri KN'yi geçmiştir. Y 37 ve BB 220 reaktif boyalı harç numunelerinin 14. günlük dayanımları KN'nin sırayla %4,4 ve %7,9'luk gerisinde kaldığı gözlenmektedir. Bu durumun deneysel hata olabileceği düşünülmektedir. Genel olarak bakıldığında diğer iki boyanın basınç dayanımları KN'ye göre düzenli bir artış göstermiştir.

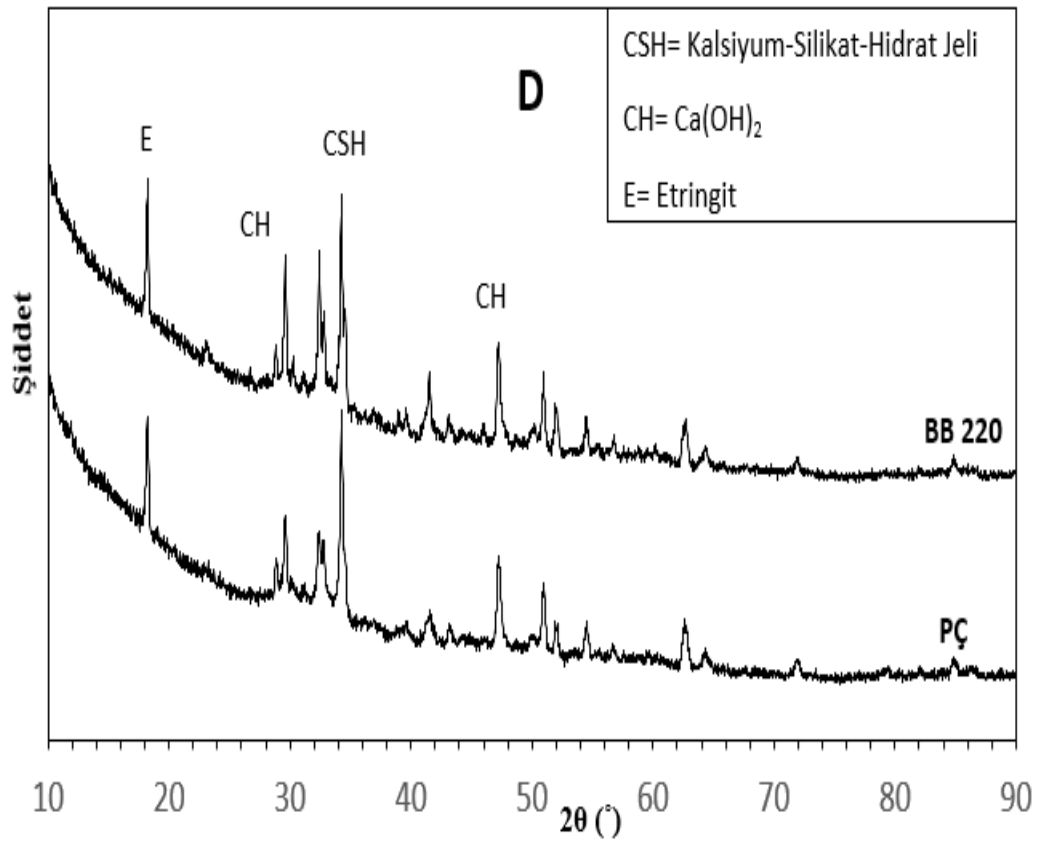
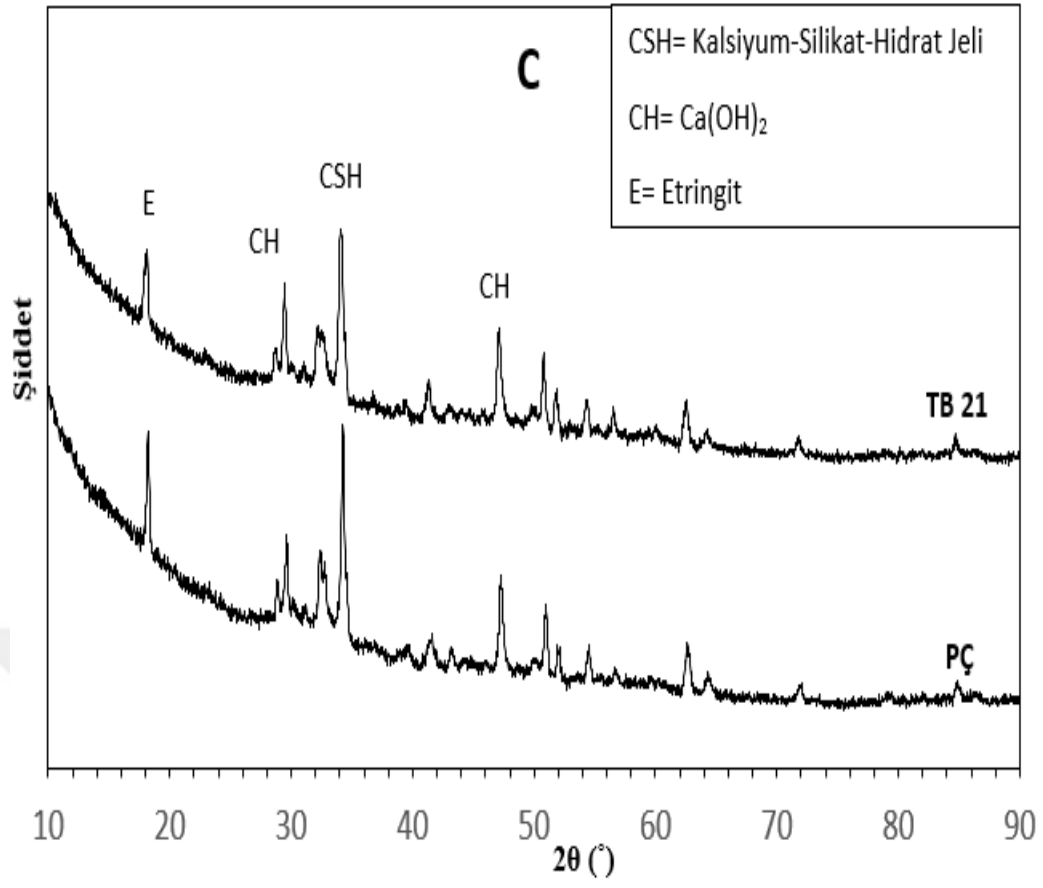
Elde edilen basınç dayanım değerlerinin kumsuz olarak hazırlanan pastalara göre düşük çıkması eklenen agrega (kum) nedeniyle seyrelme yani bir anlamda birim harca düşen çimento miktarının azalmasıyla ilgili olarak beklenen bir durumdur.

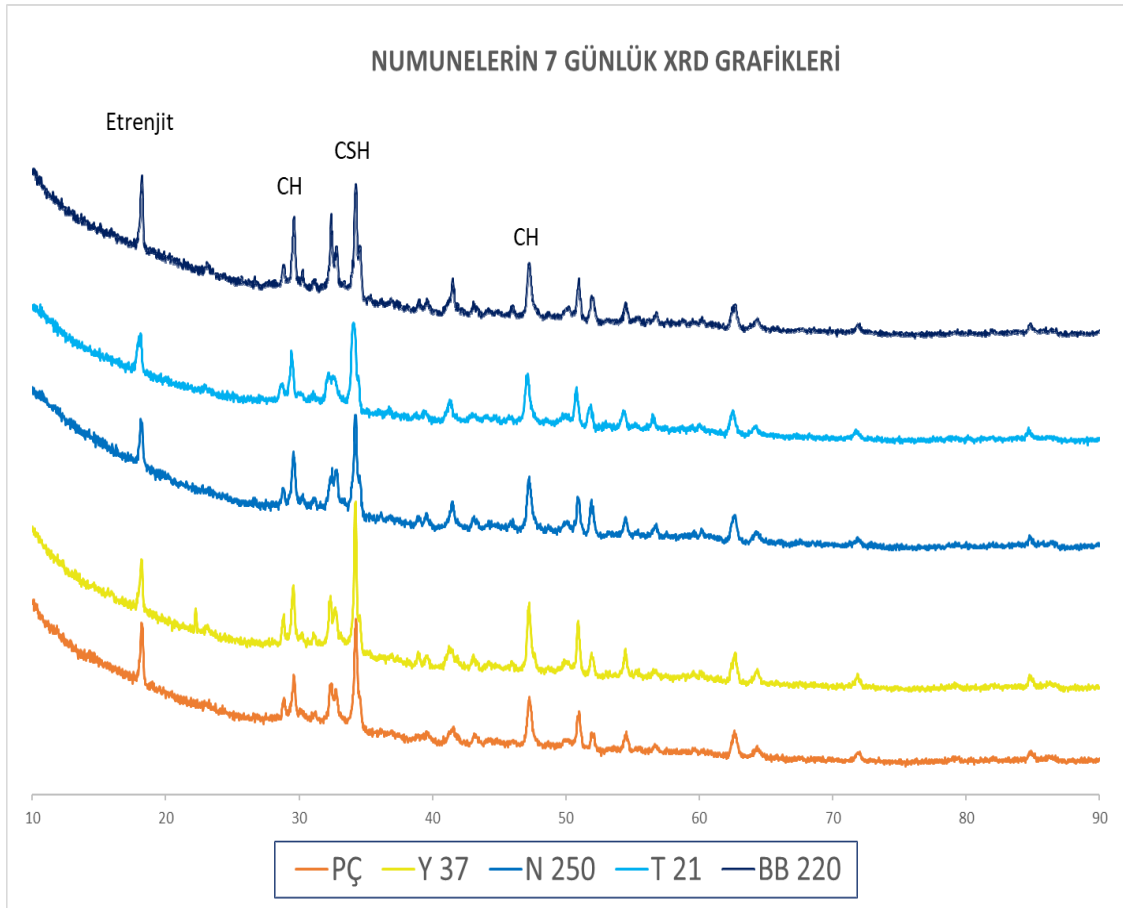
Hidratasyon İzleme Tekniklerinin Sonuçları

X-ışını kırınımı analizleri.

Kum kullanılmadan hazırlanan çimentoya ağırlıkça %0,018 kadar eklenen reaktif boyar maddelerle hazırlanan hamurlar ve kontrol çimento hamurunun 7 ve 28 günlük x-ışınları difraktogramları sırasıyla Şekil 35 ve Şekil 36'da verilmektedir.





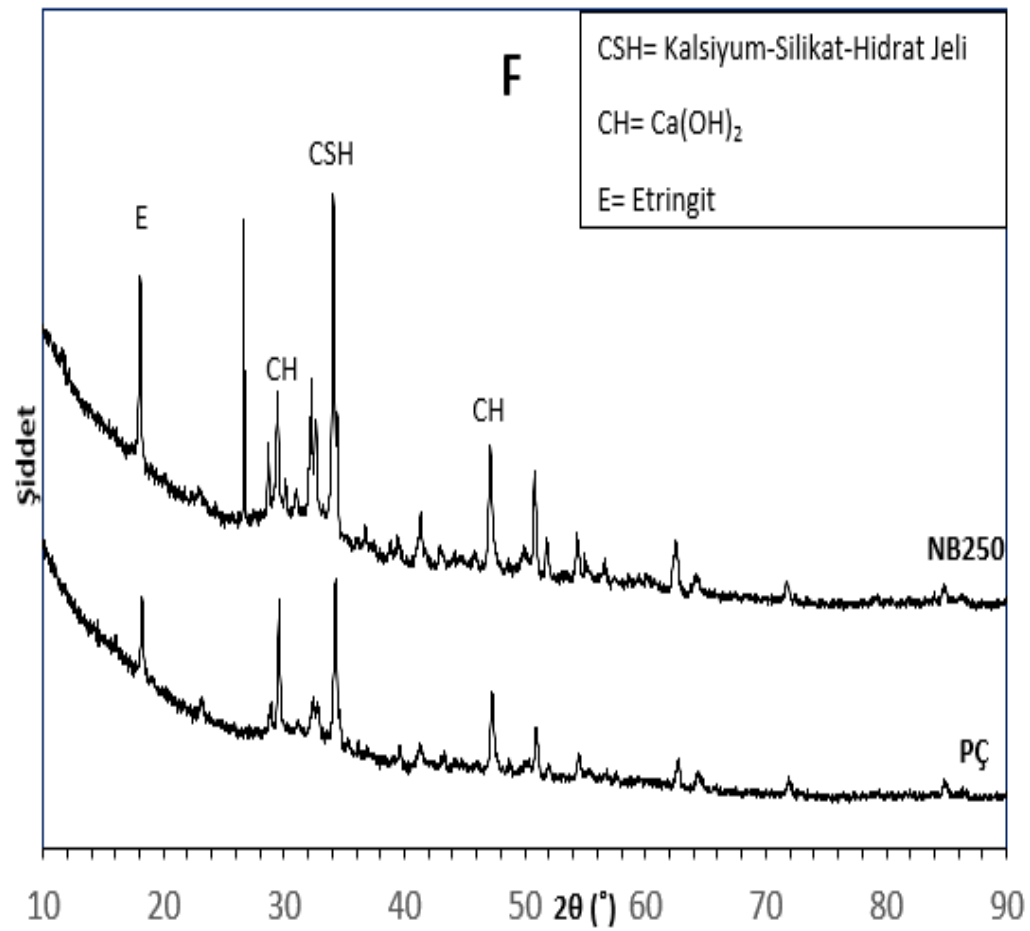
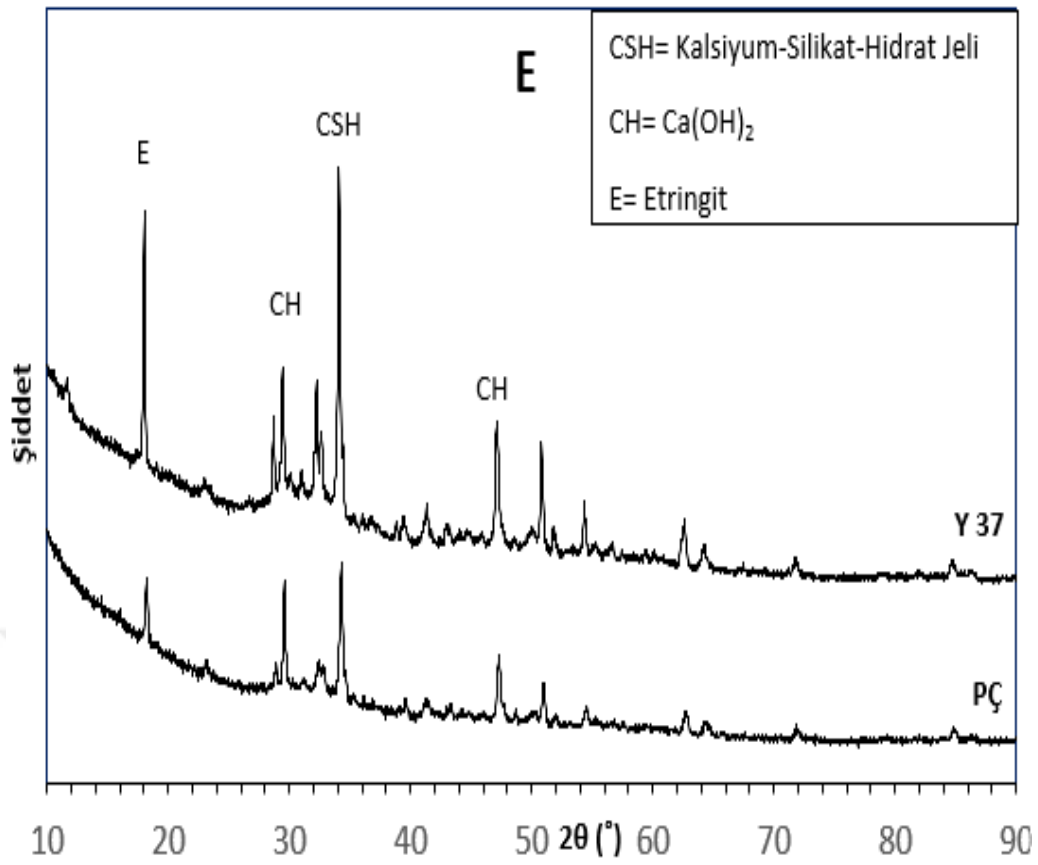


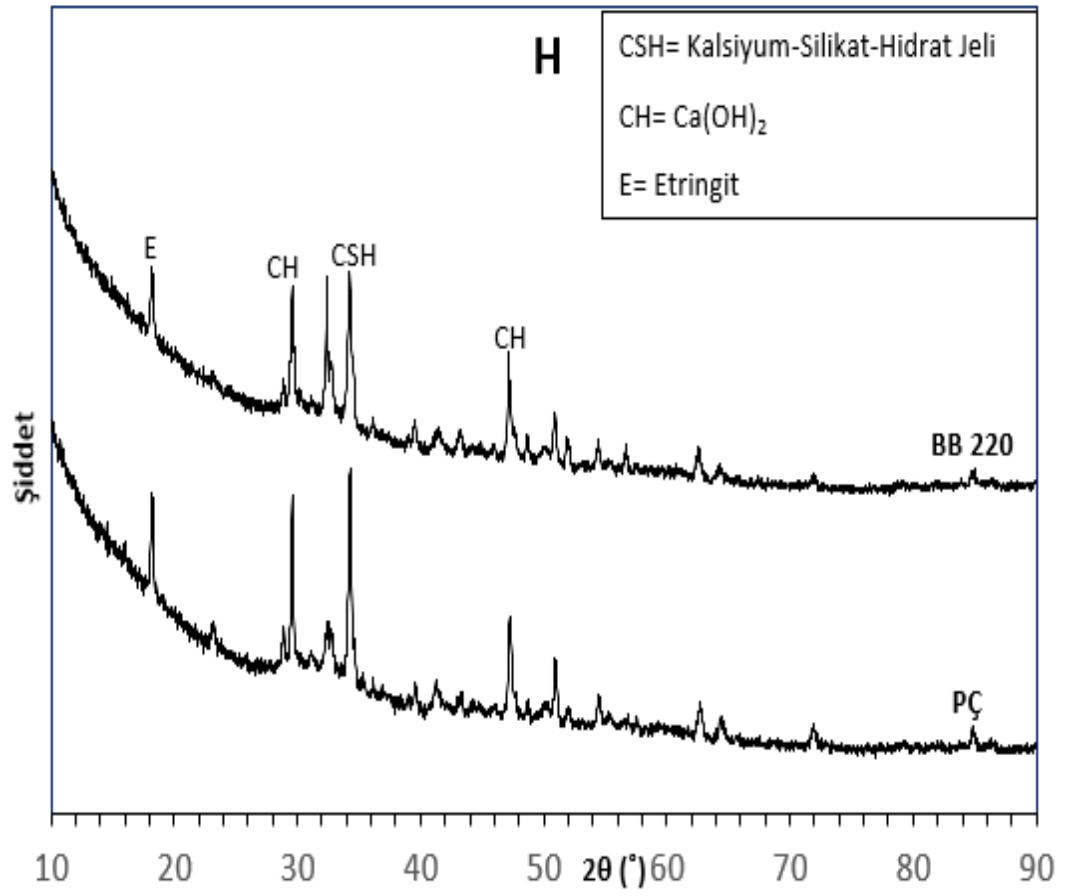
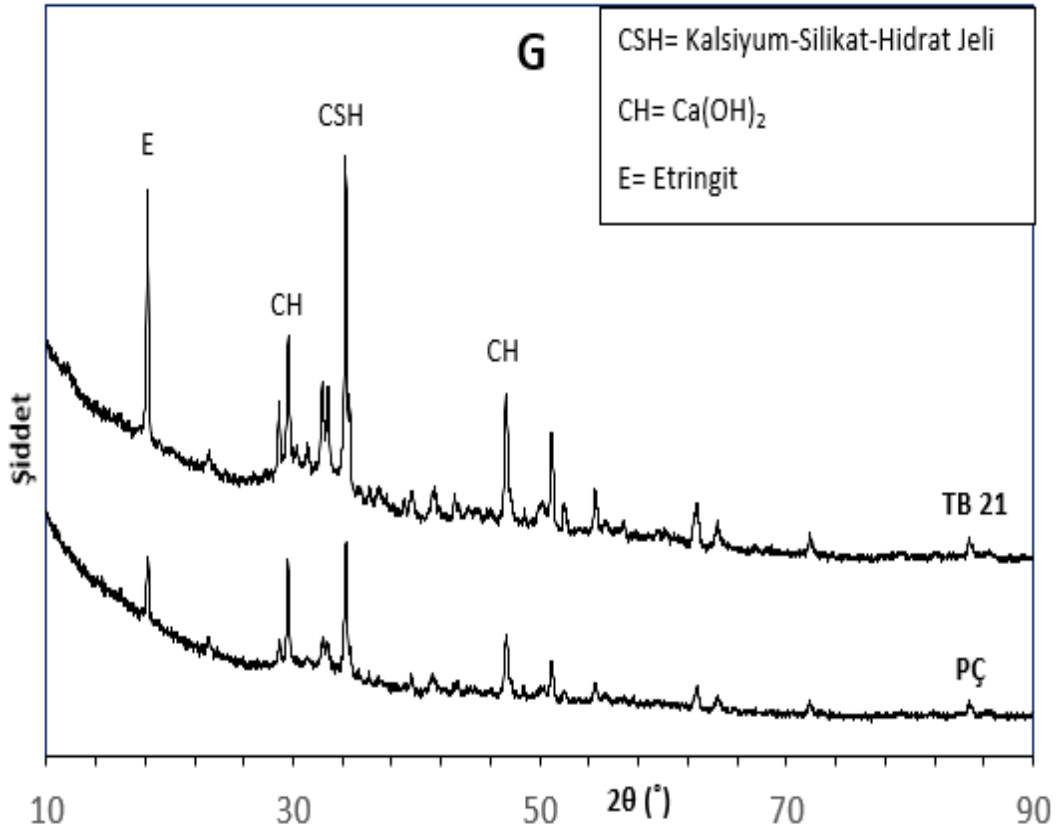
Şekil 35. A: PÇ ve Y 37, B: PÇ ve NB 250, C: PÇ ve TB 21, D: PÇ ve BB 220 7 günlük difraktogramlar

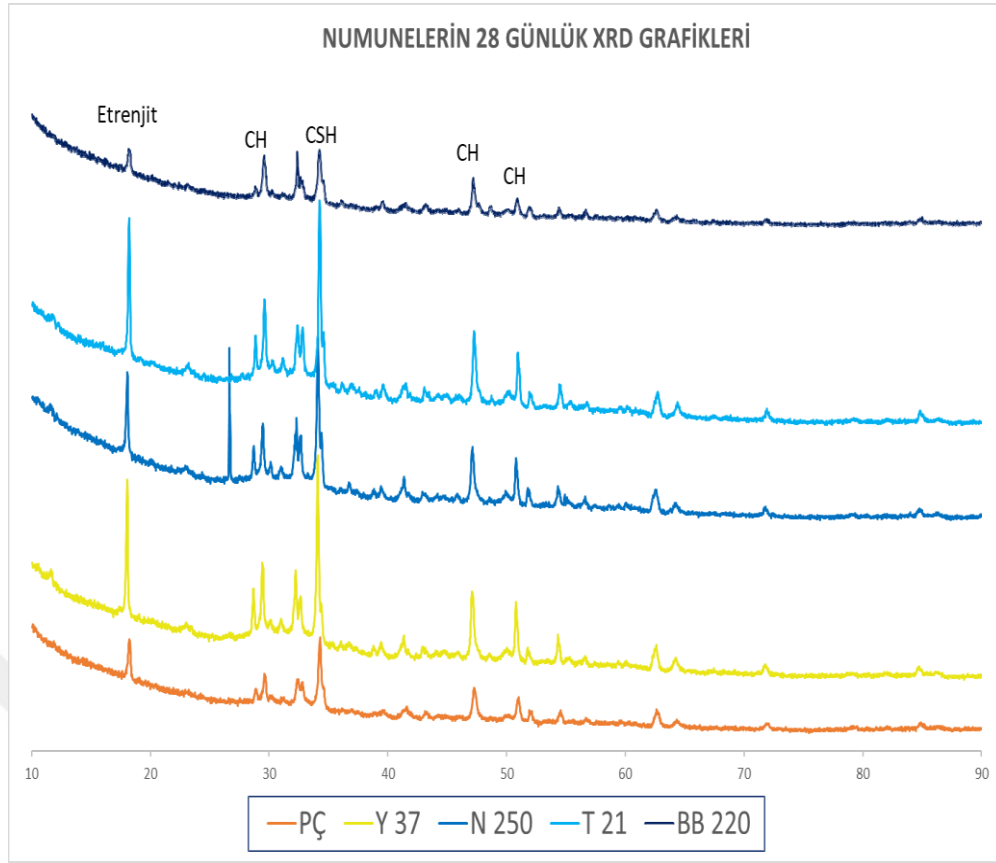
Çimento hamurlarının hidratasyonları durdurulduktan sonra alınan difraktomlarında; 9, 15, 23, 41°deki pikler etringite, 18, 34, 47, 51°lerdeki pikler CH'e ve 29-32°'de ortaya çıkan pikler C-S-H jellerine ait piklerdir (Wang, & Viapulanandan, 2000).

Tüm reaktif boyalı numunelerin CH ve CSH pikleri oranı KN'ye göre daha büyük olarak izlenmektedir. Her ne kadar XRD eğrilerinin büyüklüğü hidrasyon ürünlerinin kantitatif miktarlarını göstermemiş olsa da pik büyüklükleri kalitatif olarak hidrasyon ürünlerinin miktarları hakkında fikir verir. XRD için seçilen örneğin bileşimi homojen olmayan hidrate pastadan alındığı için farklılık gösterebilir ve bu yüzden pik büyüklükleri her zaman tam olarak fikir vermeyebilir. Numuneler hazırlanırken öğütülüp homojenize edildikleri için bu dezavantajlar kısmen elimine edilmiş ve pik büyüklükleri ve yerleri hidrasyon ürünlerinin kontrol karışımına benzer şekilde oluştuğunu göstermektedir.

Tüm karışımların C-S-H, etringit ve CH pikleri kontrol karışımına göre belirgin olarak daha yüksek olması pastalardaki boyaların etkisiyle su/çimento oranının düşmesi ile ilişkili olarak hidrasyon ürünlerinin daha iyi gelişmesiyle ilgilidir. Ayrıca bu sonuçların basınç dayanım değerleriyle paralellik gösterdiği söylenebilir.





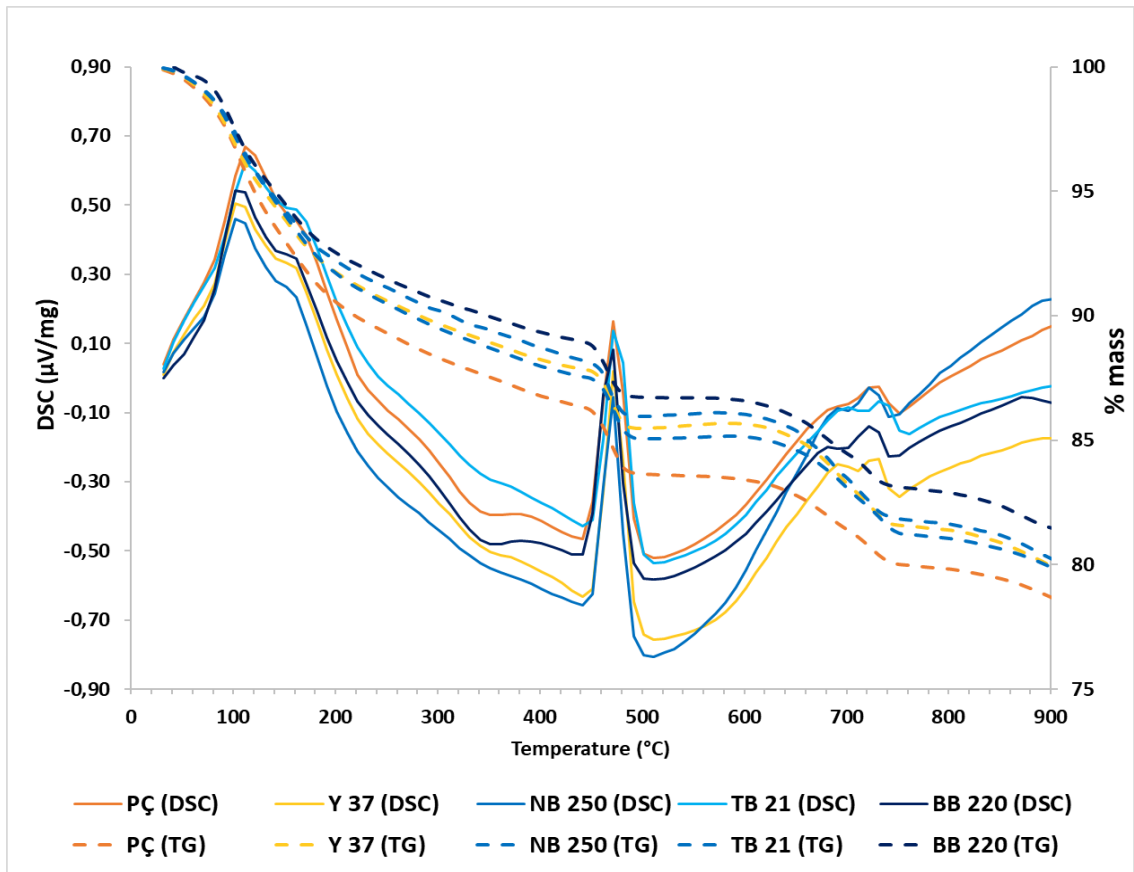


Şekil 36. E: PÇ ve Y 37, F: PÇ ve NB 250, G: PÇ ve TB 21, H: PÇ ve BB 220 28 günlük difraktogramlar.

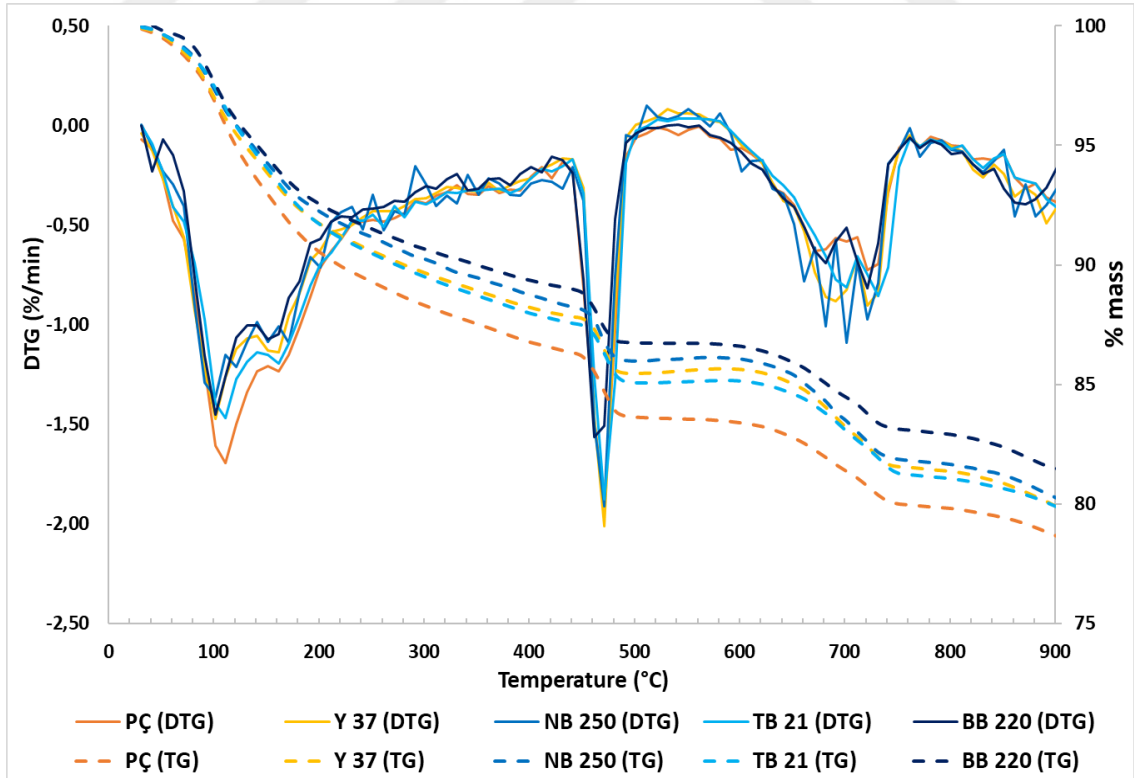
28 günlük difraktogramlar incelendiğinde benzer olarak etringit, C-S-H jeli ve CH pikleri hidrasyon ürünlerinin oluştuğunu göstermiştir. NB 250 boyasında farklı olarak ortaya çıkan 28 ° deki pik ile numunenin dış atmosferde beklemesi sırasında oluşan CaCO_3 'a ait piktir.

TG-DSC-DTG analiz sonuçları.

Kum kullanılmadan hazırlanan çimentoya ağırlıkça %0,018 kadar eklenen reaktif boyar maddelerle hazırlanan pastalar ve kontrol pastasının 7 ve 28 günlük TG, DSC ve DTG termogramları Şekil 37-40'da verilmiştir.



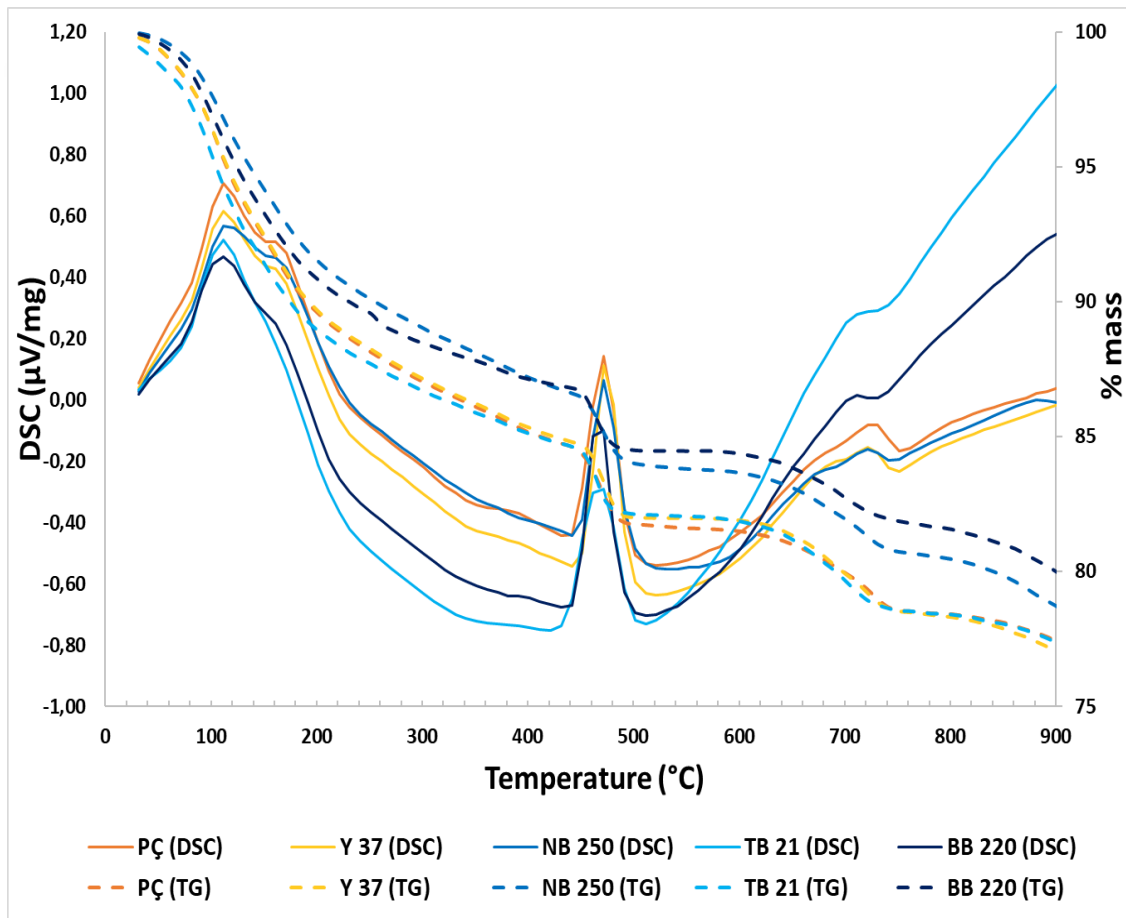
Şekil 37. Reaktif boyalı çimento pastaları ve kontrol numunesinin 7 günlük TG-DSC sonuçları.



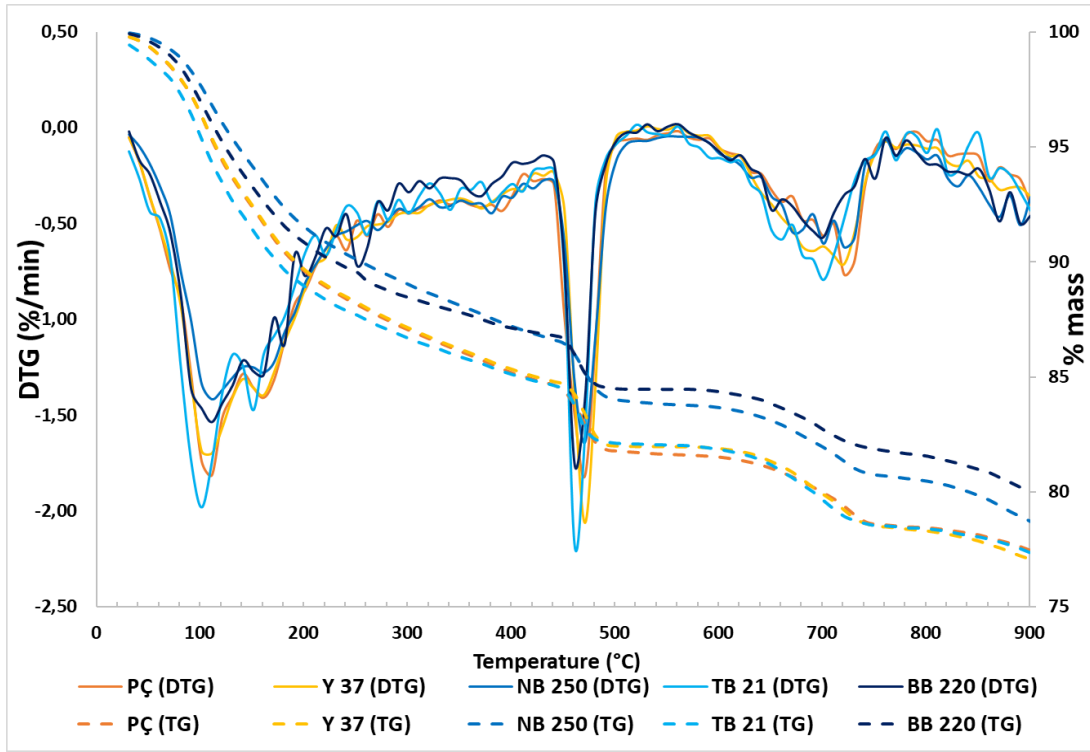
Şekil 38. Reaktif boyalı çimento pastaları ve kontrol numunesinin 7 günlük TG-DTG sonuçları.

Numunelerin termogramlarında 100-120°C civarındaki pikler etringit, 440°C civarındaki pikler CH'in dehidrasyonuna, 150-200°C ve 700-900°C aralığındaki pikler ise C-S-H jelinin bozunmasına ait piklerdir.

Tüm karışımların termogramlarında 120°C civarında etringit, 450°C civarında CH piklerinin ve belirtilen sıcaklıklardaki C-S-H jeli piklerinin belirgin olduğu hidrasyon ürünlerinde büyük farkların olmadığı gözlenmiştir. Hem DSC eğrilerinde hem de DTG ve TG eğrilerinde boyalı karışımların hidrasyon ürünlerinin az da olsa daha fazla olduğu görülmektedir. Özellikle BB 220 ve NB 250 ve kısmen TB 21 boyalarında daha fazla hidrasyon ürünü oluşumu gözlenmektedir. Bu sonuçlar; su/çimento oranı, kimyasal yapı ve diğer hidrasyon izleme teknikleriyle elde edilen bulgularla uyumludur.



Şekil 39. Reaktif boyalı çimento pastaları ve kontrol numunesinin 28 günlük TG-DSC sonuçları.



Şekil 40. Reaktif boyalı çimento pastaları ve kontrol numunesinin 28 günlük TG-DTG sonuçları.

Benzer sonuçlar 28 günlük termogramlarda da gözlenmiştir.

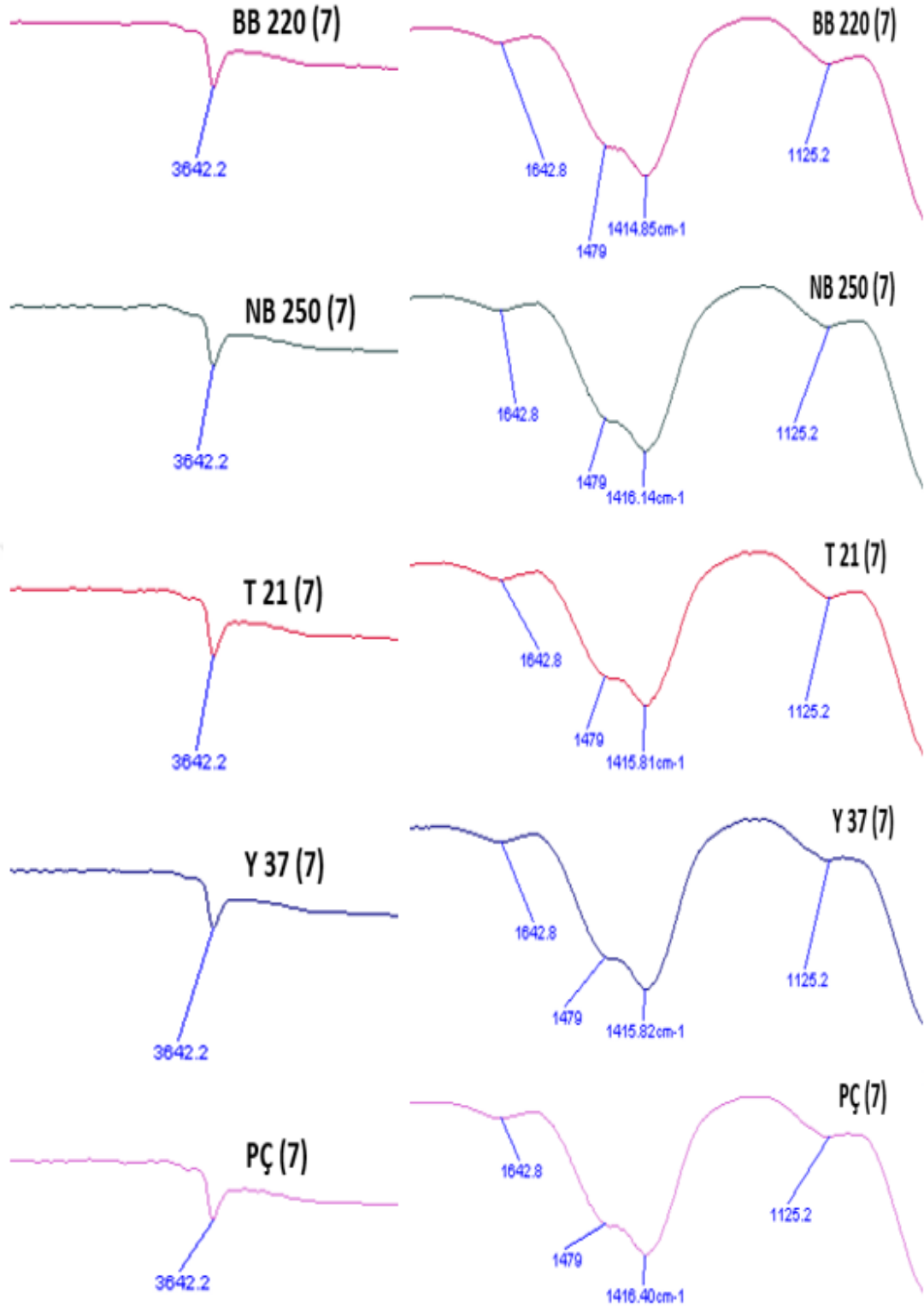
FTIR sonuçları.

Kum kullanılmadan hazırlanan çimentoya ağırlıkça %0,018 kadar eklenen reaktif boyalı pastalar ve kontrol pastasının 7 ve 28 günlük FTIR spektrumları Şekil 41-42’de verilmiştir.

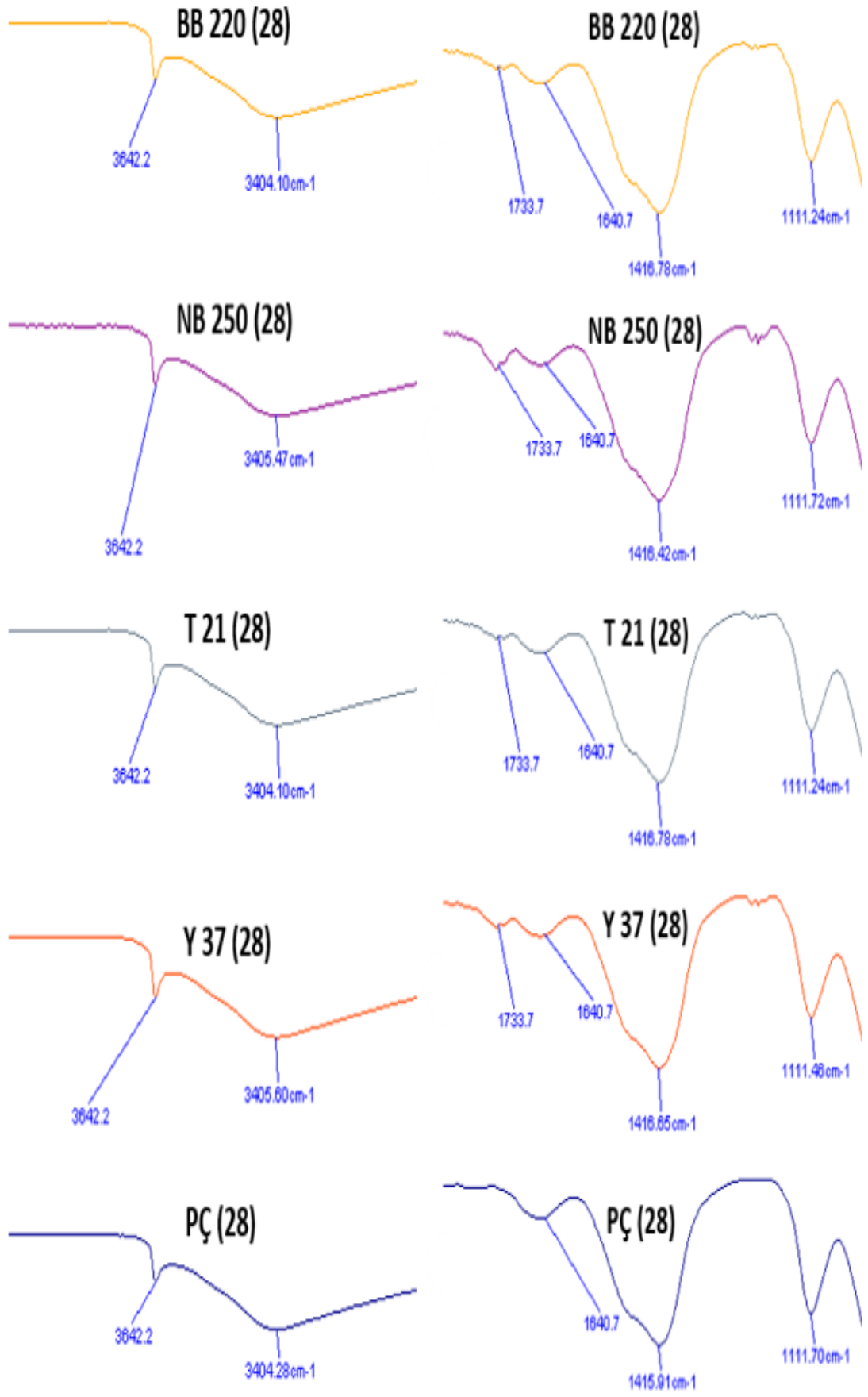
Hidratasyonları durdurulduktan sonra incelenen 7 ve 28 günlük pastaların FTIR spektrumlarında; 1420, 1428-1500, 1620-1650, 3400-3600 cm^{-1} pikler bağlı hidrasyon sularına ait piklerdir ve hidrasyon geliştiçe pik büyümeleri gözlenmektedir (Henning, 1974).

1100-1150 cm^{-1} deki pikler etringit bileşiminde bulunan sülfat gruplarına ve/veya boyalarda bulunan $-\text{SO}_3\text{Na}$ gruplarındaki sülfat gruplarına ait piklerdir.

7 ve 28 günlük örneklerde özellikle su pikleri belirgin olarak oluşmuştur. Ancak FTIR spektrumlarında pik şiddetleri doğrudan hidrate ürün miktarlarıyla kantitatif olarak değil kalitatif olacak şekilde orantılı olabilmektedir. Hidrate çimento örneklerin homojen olmaması, cihazın numune miktarının sabit tutulamamış olması karşılaştırılabilir FTIR spektrumlarının elde edilmesini engellemiştir. Bu nedenle FTIR çalışması bize özellikle C-S-H jelinin oluşumu dışında karşılaştırılabilir bir bilgi vermemiştir.



Şekil 41. Reaktif boyalı çimento pastaları ve kontrol numunesinin 7 günlük FTIR sonuçları.



Şekil 42. Reaktif boyalı çimento pastalar ve kontrol numunesinin 28 günlük FTIR sonuçları.

Beton Örneklerinin Renkleri

Boya eklenerek hazırlanan karışımlarda eklenen boya miktarıyla renklendiği, renklerin kür çözültisine akmadığı gözlenmiştir. Boyaların boyama işlemi sırasında suyla hidroliz oldukları boyanacak elyafla kovalent bağ oluşturma yeteneklerini kaybettiklerinden sadece moleküller arası etkileşimlerle harca tutunmaktadırlar. Bu kuvvetler kovalent bağlardan zayıf olduğu için sürtme suyla yıkama gibi işlemler sonucunda kumaştan ayrılabilir. Ancak çimento pastası içinde çimento taneciklerinin çözünmesiyle ortaya çıkan kalsiyum iyonlarıyla boyar maddedeki sülfonik asit gruplarının oluşturacağı kalsiyum tuzları suda çözünmez hale geçer ve hidrasyon ürünleri arasında çözünemeyen moleküller şeklinde sıkışıp kalır. Bu durum boyar maddelerin çimento harçları veya betonlar için renklendirici katkı olarak kullanılabileceğini gösterir. Özellikle kuvvetli asidik ortamlarda bir miktar çözünür hale gelebilme riski söz konusu olsa da hidrasyon ürünleri arasında sıkışmış inaktif boyar madde suda çözünmez ve betonun rengi akmaz. Şekil 43'de harçlara eklenen boyarmaddeler nedeniyle renklen çimento pastaları gösterilmektedir.







Şekil 43. Reaktif boyalı çimento pastası örnekleri.

BEŞİNCİ BÖLÜM

Sonuç ve Öneriler

Bu çalışmada halen piyasada yoğun olarak kullanılan reaktif tekstil boyar maddelerinden yapısı bilinen farklı renklerdeki dördünün çimento hidrasyonuna etkileri; priz süreleri, basınç dayanımı, hacimce genleşme gibi fiziksel testler ve DSC-TG-DTG, FTIR ve X-ışınları kırınımı teknikleriyle izlenmiş ve aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır.

- Kullanılan boyar maddelerin çimento ağırlığının %0,018'si kadar kullanıldığında su ihtiyacını %2-7 oranında azalttığı ve buna paralel basınç dayanımlarını artırdığı
- Priz sürelerinin eklenen boya miktarına bağlı olarak uzadığı özellikle molekül büyüklüğü fazla olan ve esnek gruplara sahip boyaların priz sürelerini daha fazla geciktirdiği, priz sürelerinin uzaması nedeniyle ilk dayanımların kontrol karışımına göre daha düşük olduğu ancak 14. Gün ve sonraki dayanımların kontrol karışımını geçtiği,
- Kullanılan boyar maddelerin hidrasyon ürünleri arasına sıkışmış bir şekilde kalsiyum tuzlarını oluşturduğu, betonu çıkmayacak şekilde renklendirdiği ve renkli beton üretiminde başarıyla değerlendirebileceği,
- Portland çimentosuna karışım suyuyla birlikte eklenecek boyar maddelerle hazırlanacak agregalı/agregasız karışımların ilgili standartlarca istenen değerleri karşıladığı ve katkı kullanılmayan karışımlardan daha yüksek dayanım değerleri verdiği,
- Boya konsantrasyonlarının fabrikalarda kullanılan derişimlerde kullanıldığında çimentoların hidrasyonu üzerinde olumlu etkiler gösterdiği, herhangi bir olumsuz etki izlenmediği,
- Termal analiz, x-ışın analizleri ve FTIR sonuçlarının dayanım artışına neden olan hidrasyon gelişimini desteklediği,
- Tekstil boyama işlemi sonrasında oluşan reaktif boya içeren atık suların doğrudan beton karışım suyu olarak kullanılabileceği,

- Bu şekilde kullanımla bir yandan atık boyar maddelerin endüstriyel değerlendirilmesi gerçekleşirken diğer yandan önemli bir çevre probleminin çözümüne alternatif oluşturabileceği söylenebilir.

Ancak bu çalışma kapsamında model olarak sadece sodyum karbonat içeren boyar madde çözeltileri seçildiği için çok farklı diğer yardımcı kimyasal maddeler içeren tekstil atık sularında bu maddelerin etkilerinin ayrı ayrı ve toplam etki açısından incelenmemiştir. Önerilen endüstriyel değerlendirme her bir boyama işlemi sonrası oluşan atık tek renkli boyarmadde çözeltilisinin biriktirilip değerlendirilmesine yöneliktir. Tüm tekstil atıklarını içeren deşarj suları için farklı çalışmalar yapılabilir. Yapılacak yeni araştırmalarda diğer kimyasal maddelerin çeşitli ayırma metotlarıyla ayrıştırılmadan toplam etkilerinin veya ayrıştırılması sonrası her birinin ayrı ayrı etkilerinin araştırılması çalışmaları düşünülebilir.



KAYNAKÇA

- Aitcin, P. C., Jolicoeur, C., & Macgregor, J. G. (1994). Superplasticizers: How They Work and Why They Occasionally Dont. *Concrete International*. 16(5), 45–52.
- Akan, İ. E. (2019). *Çanakkale-Ayvacık bölgesinde bulunan volkanik tüfün katkılı çimento üretiminde kullanılabilirliğinin incelenmesi* (Yüksek lisans tezi, Dumlupınar Üniversitesi). <https://tez.yok.gov.tr> adresinden edinilmiştir. (Tez No. 563620)
- Akgün, Y. (2019). Alternatif puzolan kalsine marn içeren sürdürülebilir katkılı çimentolar. *Dince Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Mühendislik Dergisi*. 10(2). 779-789. <https://doi.org/10.24012/dumf.492137>
- Akyol, A. B. (2008). *Reaktif tekstil boyası içeren atık suların biyolojik yöntemlerle arıtılması* (Yüksek lisans tezi, Kırıkkale Üniversitesi). <https://tez.yok.gov.tr> adresinden edinilmiştir. (Tez No. 176993)
- Alşan, H. G. (2019). *Reaktif boyarmaddelerle mikrodalga ortamında boyanma kinetiğinin incelenmesi* (Yüksek lisans tezi, Sakarya Üniversitesi). <https://tez.yok.gov.tr> adresinden edinilmiştir. (Tez No. 566612)
- Arıcı, Y. (2000). *Tekstil endüstrisinde reaktif boyarmaddelerden kaynaklanan rengin fanton prosesi ile giderilmesi* (Yüksek lisans tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi). <https://tez.yok.gov.tr> adresinden edinilmiştir. (Tez No. 101077)
- Arslan, I., Balcioglu, I. A., & Bahnemann, D. W. (2000). Advanced Chemical Oxidation of Reactive Dyes in Simulated Dyehouse Effluents by Ferrioxalate-Fenton/UV-A and TiO₂/UV-A Processe. *Dyes and Pigments*. 47, 207-218.
- Aşkal, M. (2014). *Atık sulardan tekstil boyalarının ve ağırmetalin doğal maddeler kullanılarak gideriminin araştırılması* (Yüksek lisans tezi, Cumhuriyet Üniversitesi). <https://tez.yok.gov.tr> adresinden edinilmiştir. (Tez No. 374772)
- Bahadır, E. B. (2012). *Tekstil endüstrisi arıtılmış atık sularında renk ve öncelikli kirleticilerin ozon teknolojisi ile gideriminin araştırılması* (Yüksek lisans tezi, Namık Kemal Üniversitesi). <https://tez.yok.gov.tr> adresinden edinilmiştir. (Tez No. 318018)
- Baykal, E. E. (2019). *Çimento ana hammaddelerinin aşındırma özelliklerinin araştırılması* (Yüksek lisans tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi). <https://tez.yok.gov.tr> adresinden edinilmiştir. (Tez No. 560608)
- Bayram, M. (2019). *Tekstil endüstrisinde kullanılan boyar maddeler, zararlı kimyasal içerikleri ve ozon oksidasyonu ile arıtılmalarının koi ve renk bileşenleri üzerine etkisi* (Yüksek lisans tezi, Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi). <https://tez.yok.gov.tr> adresinden edinilmiştir. (Tez No. 576151)

- Bektaş, T., & Güleç, Ö. F. (2021). Çimento sektöründeki işletmelerin finansal ve finansal olmayan bilgilerine yönelik performans değerlendirmesi. *Finans Ekonomi ve Sosyal Araştırmalar Dergisi*. 6(4), 756-779. <https://doi.org/10.29106/fesa.996439>
- Bozkan, H. (2012). *Azo boyaların zeytin atığı (pirina) kullanılarak adsorpsiyon metodu ile giderimi* (Yüksek lisans tezi, Selçuk Üniversitesi). <https://tez.yok.gov.tr> adresinden edinilmiştir. (Tez No. 327037)
- Camposagrado, G. R. (2006). An Investigation on the Cause and Effect of Air-Void Coalescence in Air-entrained Concrete Mixes. *U.S.: Portland Cement Association*.
- Cengiz, H. Y. (2018). *Tekstil endüstrisinde fonksiyonel polimerlerin yardımcı kimyasal olarak kullanımının incelenmesi* (Yüksek lisans tezi, İstanbul Üniversitesi). <https://tez.yok.gov.tr> adresinden edinilmiştir. (Tez No. 533699)
- Collepari, M., (1998). Admixtures Used to Enhance Placing Characteristics of Concrete. *Cement and Concrete Composites*, 20, 103–12.
- Correia, V. M., Stephenson, T. & Judd, S. J. (1994). Characterisation of textile wastewaters-a review. *Environmental Technology*. 917-929. <https://doi.org/10.1080/09593339409385500>
- Çalık, D. (2008). *Tekstil atık sularında bulunan reaktif bir boyanın fotokatalitik oksidasyonu* (Yüksek lisans tezi, Ankara Üniversitesi). <https://tez.yok.gov.tr> adresinden edinilmiştir. (Tez No. 232911)
- Çalışkan, H. (2021). *Reaktif boyama sonrası yıkamalarda, reaktif boyama atık sularının tekrar kullanılabilirliğinin değerlendirilmesi* (Yüksek lisans tezi, Bursa Uludağ Üniversitesi). <https://tez.yok.gov.tr> adresinden edinilmiştir. (Tez No. 691678)
- Çaylı, G. (2021). *Geri dönüşüm kumaşlardan mamul konfeksiyon ürünlerinin üretim ve kullanım özelliklerinin incelenmesi* (Yüksek lisans tezi, Ege Üniversitesi). <https://tez.yok.gov.tr> adresinden edinilmiştir. (Tez No. 663431)
- Ding, Q., Zhu, Y., Wnag, Y., Huang, X., & Gong, Z. (2012). Effects of molecular structure of polycarboxylate-type superplasticizer on the hydration properties of c3s. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.*, 27(4). 768-772. <https://doi.org/10.1007/s11595-012-0545-9>
- DPT (2001). *Çimento hammaddeleri, Madencilik Özel İhtisasa Komisyon Raporu, Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, no.IV*, 54s, Ankara.Usta, M. (2019). *Kalsine marn katkılı çimentoya uygun kimyasal katkıların belirlenmesi* (Yüksek lisans tezi, Ordu Üniversitesi). <https://tez.yok.gov.tr> adresinden edinilmiştir. (Tez No. 587179)
- Erdoğan, S. T., & Erdoğan, T. Y. (2007). 2. yapılarda kimyasal katkılar içinde (ss. 21-34). Ankara: Türk Mühendis ve Mimar Odaları Birliği.
- Eren, A., & Demiray Soyaslan, D. (2016). Tekstil Malzemelerinin İnşaat Mühendisliği Uygulamaları. *Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 7(Özel), 29-34. <https://dergipark.org.tr> adresinden edinilmiştir.
- Erkuş, A., Oygün, E., Türkmenoğlu, M., & Aldemir, A. (2018). Boya Endüstrisi Atık sularının Karakterizasyonu. *Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 23(3), 308-319. <https://dergipark.org.tr> adresinden edinilmiştir.
- Eser, B., Çelik, P., Çay, A., & Akgümüş, D. (2016). Tekstil ve konfeksiyon sektöründe sürdürülebilirlik ve geri dönüşüm olanakları. *Tekstil ve Mühendis*, 23(101), 43-60. <http://dx.doi.org/10.7216/1300759920162310105>

- Fakı, A. (2007). *Reaktif tekstil boyarmaddelerinin zeolit kolonda adsorpsiyon yolu ile giderilmesi* (Yüksek lisans tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi). <https://tez.yok.gov.tr> adresinden edinilmiştir. (Tez No. 222600)
- Fu, Y. (1996). Delayed ettringite formation in Portland cement products. Ottawa: University of Ottawa, Ph.D. Thesis.
- Giray, E. (2015). *Kimyasal katkı maddelerinin çimento ile uyumluluğunun ve harç üretimine etkisinin incelenmesi* (Yüksek lisans tezi, Anadolu Üniversitesi). <https://tez.yok.gov.tr> adresinden edinilmiştir. (Tez No. 405959)
- Gottlieb, A., Shaw, C., Smith, A., Wheatley, A., & Forsythe, S. (2003). The Toxicity of Textile Reactive Azo Dyes After Hydrolysis and Decolourisation. *Journal of Biotechnology*. 101, 49-56.
- Gülnaz, Y. (2017). *Kendiliğinden yerleşen betonlarda mineral katkıların beton özelliklerine etkisi* (Yüksek lisans tezi, İstanbul Üniversitesi). <https://tez.yok.gov.tr> adresinden edinilmiştir. (Tez No. 478316)
- Güngör, A., Palamutçu, S., & İkiz, Y., (2009). Pamuklu Tekstiller ve Çevre: Bir Bornozun Yaşam Döngü Değerlendirmesi, *Tekstil ve Konfeksiyon*, 19(3), 197-205. <https://dergipark.org.tr> adresinden edinilmiştir.
- Hanehara, S., & Yamada, K. (1999). Interaction Between Cement and Chemical Admixture From the Point of Cement Hydration, Absorption Behavior of Admixture, and Paste Rheology. *Cement and Concrete Research*. 29, 1159-1165.
- Henning, O. (1974). Cements; hydrate silicates and aluminates. The Infrared Spectra of Minerals, Ed: V.C. Farmer. *Minerological Society*. 445-461. London.
- Kapkaç, F. (2012). *Çimento Çeşitleri, Özellikleri, Hammaddeleri ve Üretim Aşamaları*. Ankara: Maden Tetkik Arama Genel Müdürlüğü, Maden Etüt ve Arama Dairesi Başkanlığı. <https://www.mta.gov.tr/v3.0/sayfalar/hizmetler/kutuphane/ekonomi-bultenleri> adresinden temin edilmiştir.
- Kaplan, B. E. (2019). *Tekstil terbiye atık suyunda manyetik polimerlerle renk giderimi* (Yüksek lisans tezi, Uludağ Üniversitesi). <https://tez.yok.gov.tr> adresinden edinilmiştir. (Tez No. 595973)
- Karcher, S., Kornmüller, A., & Jekel, M. (2001). Screening of Commercial Sorbents for the Removal of Reactive Dyes. *Dyes and Pigments*. 51, 111-125.
- Klieger, P. (1966). "Air Entraining Admixtures," Significance of Tests and Properties of Concrete and Concrete-Making Materials. *ASTM Special Technical Publication*. 530-542.
- Kökipek, B. (2010). *Suni alçının çimento üretiminde kullanılabilirliği* (Yüksek lisans tezi, Çukurova Üniversitesi). <https://tez.yok.gov.tr> adresinden edinilmiştir. (Tez No. 266153)
- Lea, F. M. (1998). The chemistry of cement. Oxford: Elsevier Butterworth-Heinemann, London, Arnold.
- Lian-zhen, X., Zong-jin, Li., & Xiao-sheng W. (2007). Selection of Superplasticizer in Concrete Mix Design by Measuring the Early Electrical Resistivities of Pastes. *Cement and Concrete Composites*. 29, 350–356.
- Mass, R., & Chaudhari, S. (2005). Adsorption and Biological Decolorization of Azo Dye Reactive Red-2 in Semi Continuous Anaerobic Reactors. *Process Biochem*. 40, 699–705.

- Mielenz, R. C. (1984). History of Chemical Admixtures for Concrete. *Concrete International*. 40-53.
- Osipov, A. D. (1978). Concrete Setting Retarders. *Power Technology and Engineering*. 12, 7, 670-678.
- Özdemir, İ. (2020). *Pirinç kabuğu külü ikameli çimento harçlarının hidratasyon gelişiminin fiziksel ve mekanik özelliklerine etkisinin araştırılması* (Yüksek Lisans Tezi, Düzce Üniversitesi). <https://tez.yok.gov.tr> adresinden edinilmiştir. (Tez No. 626850)
- Özdiñç, Ö. (2021). *Tekstil Sektöründe Geri Dönüşüm*. Umteb 11. Uluslararası Mesleki ve Teknik Bilimler Kongresi, Ankara,
- Öztürk, E. (2016). *Çimento sektöründe alternatif hammadde alternatif yakıt kullanımının çevresel yararlarının değerlendirilmesi* (Yüksek lisans tezi, Namık Kemal Üniversitesi). <https://tez.yok.gov.tr> adresinden edinilmiştir. (Tez No. 430297)
- Öztürk, M. (2004). *Pamuklu örme kumaşların reaktif boyalarla boyanması* (Yüksek lisans tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi). <https://tez.yok.gov.tr> adresinden edinilmiştir. (Tez No. 151541)
- Qiu, X., Peng, X., Yi, C., & Deng, Y. (2011). Effect of side chains and sulfonic groups on the performance of polycarboxylate-type superplasticizers in concentrated cement suspensions. *Journal of Dispersion Science and Technology*. 32(2). 203-212. <https://doi.org/10.1080/01932691003656888>
- Ramachandran, V. S. (1984). Concrete admixtures handbook properties. *Science and Technology*. Noyes Publications, New Jersey.
- Ramachandran, V. S. (1995). *Concrete Admixtures Handbook*. New Jersey: Noyes Publications.
- Rezaei, S. (2014). *Çeşitli fungus türlerinin bazı tekstil boya atıklarının renk giderimi üzerine etkisinin araştırılması* (Yüksek lisans tezi, Hacettepe Üniversitesi). <https://tez.yok.gov.tr> adresinden edinilmiştir. (Tez No. 379640)
- Rixom, M. R., & Mailvaganam, N. P. (1986). Chemical Admixtures for Concrete. E&FN Spon, London.
- Stark, J., & Bollmann, K. (1999). Delayed Ettringite Formation in Concrete. *Nordic Concrete Research*. Bauhaus University Weimar/Germany.
- Şenel, Ü. (2006). *Tekstil endüstrisinde kullanılan sentetik boyarmaddelerin mutajenik etkilerinin umu-testi ile araştırılması* (Doktora tezi, İstanbul Üniversitesi). <https://tez.yok.gov.tr> adresinden edinilmiştir. (Tez No. 202871)
- Tantekin, T. (2006). *Malatya tekstil fabrikalarında kullanılan çeşitli boyaların atık kayısından elde edilen aktif karbon ile adsorpsiyonunun incelenmesi* (Yüksek lisans tezi, İnönü Üniversitesi). <https://tez.yok.gov.tr> adresinden edinilmiştir. (Tez No. 181632)
- Türemen, M., Demir, A., & Özdoğan, E. (2019). Tekstil endüstrisi için geri dönüşüm ve önemi. *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 25(7), 805-809. doi:10.5505/pajes.2018.97253
- TÜRKÇİMENTO. (2021). *Çimento Mühendisliği el kitabı kalite bölümü*. Ankara: TÜRKÇİMENTO. <https://www.turkcimento.org.tr/tr/yayinlarimiz/cimento-muhendisligi-el-kitabi> adresinden temin edilmiştir.
- Uchikawa, H., Sawaki, D., & Hanehara, S. (1995). 'Influence of kind and added timing of organic admixture on the composition, structure and property of fresh cement paste.

- Cement and Concrete Research*. 25(2). 353-364. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(95\)00021-6](https://doi.org/10.1016/0008-8846(95)00021-6)
- Uçar, B. (2009). *Tekstil atık sularındaki reaktif boyaların farklı katı atıklar kullanılarak adsorpsiyonla giderimi* (Yüksek lisans tezi, Ankara Üniversitesi). <https://tez.yok.gov.tr> adresinden edinilmiştir. (Tez No. 259073)
- Usta, M. (2019). *Kalsine marn katkılı çimentoya uygun kimyasal katkıların belirlenmesi* (Yüksek lisans tezi, Ordu Üniversitesi). <https://tez.yok.gov.tr> adresinden edinilmiştir. (Tez No. 587179)
- Wang, S., & Viapulandan, C. (2000). Solidification / stabilization of cr (vi) with cemnet leachability and xrd analyses. *Cement and Concrete Research*. 30(3). 385-389. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(99\)00265-3](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(99)00265-3)
- Yavaşcaoğlu, A. (2012). *Tekstil Katı Atıkları, Katı Atık Oluşumunun Azaltılması ve Geri Kazanımı*. *Mesleki Bilimler Dergisi*, 1(2), 137-148. <https://dergipark.org.tr> adresinden edinilmiştir.
- Yılmaz, C. (2010). *Portland çimentosu kullanımının Horasan harcı özelliklerine etkisi* (Yüksek lisans tezi, Gazi Üniversitesi). <https://tez.yok.gov.tr> adresinden edinilmiştir. (Tez No. 269463)
- Yılmaz, D. (2018). *Tekstil boyarmaddelerinin elektrokimyasal ve spektroskopik karakterizasyonu* (Yüksek lisans tezi, Uludağ Üniversitesi). <https://tez.yok.gov.tr> adresinden edinilmiştir. (Tez No. 496283)
- Yılmaz, F. F. (2016). *Ağır soda tesisi atık çözeltisinin geri dönüşümü* (Yüksek lisans tezi, Gazi Üniversitesi). <https://tez.yok.gov.tr> adresinden edinilmiştir. (Tez No. 441890)
- Yorulmaz, H. (2019). *Uçucu kül ve nano-SiO₂ içeren üçlü çimento sistemlerinin özellikleri ve hidratasyonu* (Yüksek lisans tezi, Erciyes Üniversitesi). <https://tez.yok.gov.tr> adresinden edinilmiştir. (Tez No. 562001)

ÖZ GEÇMİŞ

Gölsüm Merve AYDIN, ilk ve orta eğitiminin Erzurum'da tamamladı. 2014 yılında girdiği Bayburt Üniversitesi Mühendislik Fakültesi İnşaat Mühendisliği Bölümü'nden 2018 yılında mezun oldu. 2018 yılında ilk mesleki tecrübesini Erzurum'da özel bir firmada saha mühendisi görevi ile başladı ve çeşitli firmalarda şantiye şefi olarak göreve devam etti. 2020 yılından beri kendi firmasında görevini sürdürmektedir.

