

12748

KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ \* FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

KİMYA PROGRAMI

BORİK ASİT FABRİKA ATIKLARININ  
DEĞERLENDİRİLMESİ

Hasan GENÇ

Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde

"Yüksek Lisans (Kimya)"

Unvanının Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 09-01-1991

Tezin Sözlü Savunma Tarihi : 30-01-1991

Tez Danışmanı : Y.Doç.Dr. Yunus ERDOĞAN

Jüri Üyesi : Doç.Dr. Hasan Basri ŞENTÜRK

Jüri Üyesi : Y.Doç.Dr. Oktay TORUL

Enstitü Müdürü : Doç.Dr. Temel SAVAŞKAN

OCAK - 1991

TRABZON

Y. G.  
Yükseköğretim Kurulu  
Dokümantasyon Merkezi

12748

## ÖNSÖZ

Bu çalışmada, borojips'in çimento endüstrisinde bir katkı maddesi olarak değerlendirilmesi araştırılmıştır. Bu nedenle, orjinal ve  $B_2O_3$  oranı azaltılmış numuneler kullanılarak, Portland çimentosu (PÇ) ve traslı çimento (TÇ) hazırlanmış ve bu numunelere çimento deneyleri uygulanmıştır. Borojips'in Portland ve traslı çimentolar için bir katkı maddesi olarak kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.

Ayrıca, alev forometrik metodla orjinal ve farklı borojips numunelerindeki lityum tayinleri yapılmıştır.

Bu tez, K.T.Ü araştırma fonu tarafından desteklenmiştir. Şüphesiz tezin gerçekleşmesinde bu desteğin payı büyük olmuştur. Bundan dolayı K.T.Ü araştırma fonu yetkililerine teşekkür etmeyi bir görev sayarım.

Ülke ekonomisine yararlı olacağına inandığım, bu çalışmada yakın ilgi ve desteğini gördüğüm değerli hocam Y.Doç.Dr. Yunus ERDOĞAN'a derin şükran ve teşekkürlerimi sunarım.

Deneyisel çalışmalarda yardımcı olan İbn-i Sina Tıbbi Tahlil Merkezi Sahibi Dr. Adnan BARLAK'a, Trabzon Çimento Fabrikası Müdürü Akın YÜCEL'e, Kalite kontrol Laboratuvarında çalışan Mühendis ve Teknisyenlere ayrı ayrı teşekkür ederim.

Ayrıca çalışmalarımnda maddi ve manevi desteğini esirgemeyen K.T.Ü Kimya Bölümündeki değerli hocalarıma, tezi yazmada yardımcı olan Arş.Gör. Sinan NOHUT'a teşekkür etmek benim için bir borçtur.

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ .....	I
ÖZET .....	II
SUMMARY .....	III
1. GİRİŞ .....	1
2. GENEL BİLGİLER .....	2
2.1. Tabiattaki Önemli Bor Kaynakları Üretim ve Tüketim Alanları .....	2
2.2. Bor Bileşiklerinin Kimya Sanayiinde Kullanım Alanları .....	4
2.3. Çevre Kirliliği ve Bor .....	7
2.3.1. İçme ve Kullanma Sularındaki Bor'un İnsan ve Hayvanlara Etkisi .....	8
2.3.2. Sulama Sularındaki Bor'un Bitkilere Etkisi ..	8
2.4. Borik Asit Üretimi .....	10
2.4.1. Kolemanitten Borik Asit Üretimi .....	11
2.4.2. Bandırma Borik Asit Fabrikası Atıkları .....	13
2.5. Bandırma Borik Asit Fabrikası Atıklarının Değerlendirilmesi .....	15
2.5.1. Atık Çamurdaki Borik Asidin Kazanılması .....	16
2.5.2. Atık Çamurdaki Lityumun Kazanılması .....	17
2.5.3. Çimento Endüstrisi ve Atık Çamurun Çimento Endüstrisinde Değerlendirilmesi .....	17
2.5.3.1. Puzolanlar ve Traslı Çimento .....	22
2.5.3.2. Atık Çamurun Çimento Endüstrisinde Değerlendirilmesi .....	23
3. YAPILAN ÇALIŞMALAR .....	24
3.1. Nümunenin Temini .....	24
3.2. Nümunenin Analizi .....	24

3.2.1. Nümunenin Asit Ekstraksiyon Yöntemiyle Çözünürleştirilmesi .....	24
3.2.2. Borik Asit Tayini .....	24
3.2.3. Silis ( $Si_2O$ ) Tayini .....	25
3.2.4. $Fe_2O_3$ Tayini .....	26
3.2.5. $Al_2O_3$ Tayini .....	26
3.2.6. $CaO$ Tayini .....	27
3.2.7. $MgO$ Tayini .....	27
3.2.8. $H_2O$ Tayini .....	27
3.2.9. $SO_3$ Tayini .....	28
3.2.10. Lityum Tayini .....	28
3.3. Atık Çamurdaki $B_2O_3$ ün Su İle Ekstraksiyonu .....	28
3.4. Atık Çamur ve Çeşitli Fraksiyonlarında Lityum Tayini .....	29
3.5. Bandırma Borik Asit Fabrikası Atık Çamuru İle Hazırlanan Çimento Karışımlarına Uygulanan Testler .....	30
3.5.1. Priz Süreleri .....	31
3.5.2. Hacim Genleşmesi .....	31
3.5.3. Eğilme ve Basınç Dayanımları .....	32
4. BULGULAR .....	33
4.1. Borik Asit Fabrikası Atığı Çamurun Kimyasal Analizi .....	33
4.2. Atık Çamurun Su İle Ekstraksiyonu Sonucunda Süzün- tüde $B_2O_3$ ve Lityum Tayinleri .....	33
4.3. Atık Çamur (Borojips) Katkılı Çimento Karışımları İle İlgili Deney Sonuçları .....	35
4.3.1. Portland Çimentosu Klinkeri (PÇK) ve Trasin Kimyasal Analizi .....	35
4.3.2. Borojips Katkılı Çimento Karışımlarının Tanımlanması .....	36
4.3.3. Priz Sonu Süreleri .....	36
4.3.4. Hacim Genleşmesi Sonuçları .....	37
4.3.5. Eğilme ve Basınç Dayanım Değerleri .....	37
5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA .....	45
6. KAYNAKLAR .....	46
7. ÖZGEÇMİŞ .....	48

## ÖZET

Borik asit üretiminden elde edilen atık çamur borojips'ten ibarettir. Etibank Bandırma borik asit fabrikalarında bir yan ürün olarak, yılda yaklaşık doksan bin ton borojips üretilmektedir. Borojips başlıca  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  olup yaklaşık %11  $\text{B}_2\text{O}_3$  ihtiva eder.

Bu çalışmada, borojips'in çimento endüstrisinde bir katkı maddesi olarak değerlendirilmesi araştırılmıştır. Bu nedenle, orjinal ve  $\text{B}_2\text{O}_3$  oranı azaltılmış numuneler kullanılarak, Portland çimentosu (PÇ) ve traslı çimento (TÇ) hazırlanmış ve bu numunelere çimento deneyleri uygulanmıştır. Borojips'in Portland ve traslı çimentolar için bir katkı maddesi olarak kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.

Ayrıca, alev forometrik metodla orjinal ve farklı borojips numunelerindeki lityum tayinleri yapılmıştır.

## SUMMARY

The waste mud obtained from boric acid production consist of borogypsum. As a by-product, it has been produced approximately ninety thousand tones per year in Etibank Bandırma Boric Acid Factories. The borogypsum consist of mainly  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  and contains approximately 11%  $\text{B}_2\text{O}_3$ .

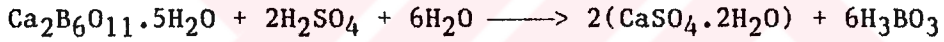
In this work, appreciation of borogypsum in cement industry was investigated as an adding material. For this purpose, by using the original and the ratio of  $\text{B}_2\text{O}_3$  decreased samples, Portland Cement (PC) and trass cement (TC) were prepared and the cement experiments were aplicated on to these samples. It was resulted that refined borogypsum can be used as an adding material for Portland and trass cements.

In addition, determinations of litium in the original and different borogypsum samples were done by means of flame photometric method.

## 1. GİRİŞ

Türkiye bor mineralleri rezervi açısından dünyada ilk sırayı almaktadır. Bunun dolayı ülkemizde bor endüstrisi gelişme göstermektedir. Bor endüstrisi iki merkezde toplanmıştır. Bunlardan birincisi, Etibank Bandırma Borik Asit Fabrikası, boraks, sodyum perborat fabrikaları; ikincisi ise Etibank Eskişehir-Kırka bor türevleri fabrikalarıdır. Bu bor endüstrisi merkezlerinde üretim ile ilgili çeşitli problemler yanında, üretimin artışına paralel olarak, atıklarla ilgili problemler ortaya çıkmıştır. Atıklarla birlikte ürün kaybı olduğu gibi, atıkların çevre kirlenmesine etkileri bulunmaktadır.

Bu çalışmanın amacı, Etibank Bandırma Borik Asit Fabrikası atıklarının değerlendirme yollarını araştırmaktır. Bu fabrikada hammadde olarak kolemanit ( $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) kullanılmaktadır. Aşağıdaki reaksiyon denkleminde görüldüğü gibi, kolemanit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ile muamele edildikten sonra, jips kristalleri çökerken borik asit çözeltide kalmakta, süzme işleminden sonra süzüntüdeki



borik asit kristallendirilmektedir. Atıklar Bandırma körfezinden denize verilmektedir. Yapılan kimyasal analize göre, atık çamur ile birlikte %20 oranında borik asit kaybedilmektedir. Ayrıca jips'de değerlendirilememektedir. Borik asit üretiminde yaklaşık üretilen borik asit miktarı kadar atık çıkmaktadır. Bandırma'daki Etibank 1. ve 2. borik asit fabrikalarının üretim kapasiteleri toplamı 90.000 ton/yıl olduğundan, 90.000 ton/yıl atık oluşmaktadır. Borojips olarak da tanımlayabileceğimiz atıkların, çimento endüstrisinde değerlendirme yolları araştırılmıştır. Borojips'teki  $\text{B}_2\text{O}_3$  ün çimetonun kırılabilirliğini artırmak gibi mahsurları bulunduğu için,  $\text{B}_2\text{O}_3$  oranının asgari düzeye indirilmesi için deneyler yapılmıştır. Bu amaçla atıktaki  $\text{B}_2\text{O}_3$  su ile ekstrakte edilmeye çalışılmıştır.

Ayrıca değerli bir metal olan lityumun atıkta ne oranda bulunduğu alev fotometrik metodla tayin edilmiştir.

## 2. GENEL BİLGİLER

### 2.1. Tabiattaki Önemli Bor Kaynakları Üretim ve Tüketim Alanları

Yerkabuğunun bileşimine göre elementler içinde yaygın olmayanlar arasında yer alan bor, atom numarası 5, atom ağırlığı 10.82, erime noktası 2190 °C dir. Yerkabuğunda, denizlerde ve doğada pek çok kayanın yapısında bulunur. Doğada serbest olarak bulunmayıp genellikle alkali ve toprak alkali boratlar veya borik asit olarak bulunur (1).

Dünyada bor cevheri olarak nitelendirilen 50 den fazla bileşik vardır. Bor cevherlerinin başlıcaları ve bileşimleri Tablo 2.1.1. de verilmiştir.

Tablo 2.1.1. Önemli Bor Cevherleri ve Bileşimleri

İsim	Bileşim	%B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%H <sub>2</sub> O
Tinkal	Na <sub>2</sub> O.2B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .10H <sub>2</sub> O	36.5	47.2
Tinkalkonit	Na <sub>2</sub> O.2B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .5H <sub>2</sub> O	47.8	30.9
Kernit	Na <sub>2</sub> O.2B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .4H <sub>2</sub> O	50.9	26.4
Uleksit	Na <sub>2</sub> O.CaO.5B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .16H <sub>2</sub> O	43.0	35.6
Kolemanit	2CaO.3B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .5H <sub>2</sub> O	50.9	21.9
Pandermit	4CaO.5B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .7H <sub>2</sub> O	49.8	18.1
Priseit	5CaO.6B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .7H <sub>2</sub> O	50.7	15.4
Borasit	5MgO.MgCl <sub>2</sub> .7B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	62.2	—
Hidroborasit	CaO.MgO.3B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	50.5	26.1
Inyoit	2CaO.3B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .13H <sub>2</sub> O	37.6	42.1
Aşarit	2MgO.B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .H <sub>2</sub> O	41.4	10.7
Datolit	2CaO.B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .2SiO <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O	21.8	5.6
Sassolit	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .3H <sub>2</sub> O	56.4	43.6

Dünyanın bilinen bor kaynaklarının büyük çoğunluğu tinkal, kolemanit ve uleksittir. Ticari açıdan da önemli olan bu cevherler Türkiye'de, A.B.D., Sovyetler Birliği, Arjantin ve Şili olmak üzere beş ülkede üretilmektedir. Rezerv açısından Türkiye dünyada birinci sırada olmasına karşın üretim açısından A.B.D. birinci sırada yer almaktadır (2).



Türkiye'de Susurluk yakınlarında, Sultançayırı, Aziziye'de, Bigadiç, Emet, Mustafa Kemal Paşa ve son zamanlarda Eskişehir yakınındaki Kırka'da rezervler bulunmuş ve 'dünya rezervinin %70-80 'inin Türkiye'de bulunduğu anlaşılmıştır (3).

Tinkal, kolemanit ve uleksit bugün ticari açıdan en önemli ve en çok kullanılan bor cevherleridir. Bunlardan tinkal dünya tüketiminin %75 ine cevap vermekte olup A.B.D'de Kaliforniya Boron County'de, Türkiye'de Eskişehir Kırka'da bol miktarda çıkarılmaktadır. A.B.D'de 50 milyon ton, Türkiye'de 500 milyon ton olduğu tahmin edilmektedir.

Kolemanit A.B.D'de tükenmiş durumdadır. Türkiye'de ise Kütahya-Emet bölgesinde 175 milyon ton bulunmakta olup Balıkesir-Bigadiç ve Bursa-Mustafa Kemal Paşa bölgesinde daha iyi nitelikte yataklar bulunmaktadır (4).

Uleksit cevheri Türkiye'de tinkal ve kolemanit yatakları yanısıra bulunmakta olup özel şirketler tarafından işletildiği için rezerv büyüklüğü bilinmemektedir (4). A.B.D'de bazı göl sularında yaklaşık 15 milyon ton bulunmaktadır. Bugün bor bileşikleri günlük yaşantının ve sanayinin her alanına girmiş olup kullanım alanları çok genişlemiştir. Bor'un yüzleri bulan pek çok türevleri vardır. Ancak bunlardan sadece 5'i şu anda büyük miktarda kullanılmakta ve pazarlarda söz sahibi olmaktadır. Bunlar: Borik asit ( $H_3BO_3$ ), Susuz borik asit ( $B_2O_3$ ), Boraks dekahidrat ( $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ ), Boraks pentahidrat ( $Na_2B_2O_7 \cdot 5H_2O$ ) ve susuz boraks ( $Na_2B_4O_7$ ) dir.

En büyük bor türevleri üreticisi olan A.B.D. 1975 yılında 665000 ton  $B_2O_3$  üretmiş ve bunun 380000 tonunu dışa satmıştır (5).

A.B.D'den sonra en büyük bor cevheri ve bor türevleri üreticisi olarak Türkiye gelmektedir. 1978 yılında yaklaşık olarak 500000 ton  $B_2O_3$  bor cevheri üretilmiştir. Bunun 450000 tonu kolemanit, 400 tonu tinkal olmuştur (6). Ülkemizde yılda 300000 ton %43-45  $B_2O_3$  içeren kolemanit cevheri satılmaktadır. Bunun yanısıra da yaklaşık 200000 ton tinkal satılmaktadır.

Türkiye'de Etibank'ça işletilen Bandırma Boraks ve Borik asit fabrikalarının bor bileşikleri üretim kapasitesi Tablo 2.1.2. de görülmektedir. Kırka'da kurulmakta olan bor türevleri tesislerinde

yılda 60000 ton ham susuz boraks, 180000 ton boraks pentahidrat ve 17000 ton rafine boraks dekahidrat üretimi planlanmıştır (4).

Tablo 2.1.2. Bandırma Boraks ve Borik Asit Fabrikalarının 1978 Yılı Yıllık Üretim Kapasiteleri

Ürün	Ton
Boraks Dekahidrat	55 000
Borik Asit	25 000
Sodyum Perborat	20 000

## 2.2. Bor Bileşiklerinin Kimya Sanayinde Kullanım Alanları

Bor cevherleri ve türevleri ticari olarak çok çeşitli ve geniş alanlarda kullanılmaktadır. kullanıldığı bileşime ve miktara bağlı olarak, bor cevheri birbirine zıt görünen çeşitli amaçlar için yararlı olmaktadır. Örneğin: Hem patlayıcı maddelerde, hem de ateşe dayanıklı maddeler yapımında, hem gübrelerde, hem de yabancı otların temizlenmesinde kullanılabilir. İleri derecede sanayileşmiş bir ülke olan A.B.D'de tüketilen 298000 ton  $B_2O_3$  ün kullanım alanları Tablo 2.2.1. de görülmektedir.

Batı Avrupa'da tüketilen 440000 ton  $B_2O_3$  dağılımı ise Tablo 2.2.2. de görülmektedir (5).

Türkiye'de ise boraks, borik asit ve sodyum perborat az da olsa oldukça uzun süredir kullanılmakta ve bu maddelerin tüketiminde oldukça hızlı bir artma eğilimi görülmektedir. Bu artma Boraks'da yılda 950 ton, borik asitte 120 ton ve sodyum perboratta 120 ton olarak özetlenebilir. Başlıca cam sanayii, tekstil için sentetik elyaf yapımında ve temizlik sanayiinde kullanılan bor bileşiklerinin 1975 yılındaki tüketimi Tablo 2.2.3. de verilmiştir (4).

Tablo 2.2.1. 1975 Yılında A.B.D de Tüketilen  $B_2O_3$  ün Kullanım Yerlerine göre Dağılımı

Kullanım Yeri	$10^3$ ton $B_2O_3$
<u>Cam ve Seramik Sanayii</u>	149
Camelyaf (Yalıtım)	60
Cam sanayii	35
Camelyaf (tekstil)	31
Porselen	23
<u>Temizleme ve beyazlatma</u>	52
Boraks	36
Sodyum perborat	16
<u>Tarım</u>	25
Gübre	14
Bitki savaşımı	7
Su yumuşatma	4
<u>Antifiriz</u>	9
Yanma önleyici	7
<u>Diğerleri</u>	56
<b>T O P L A M</b>	<b>298</b>

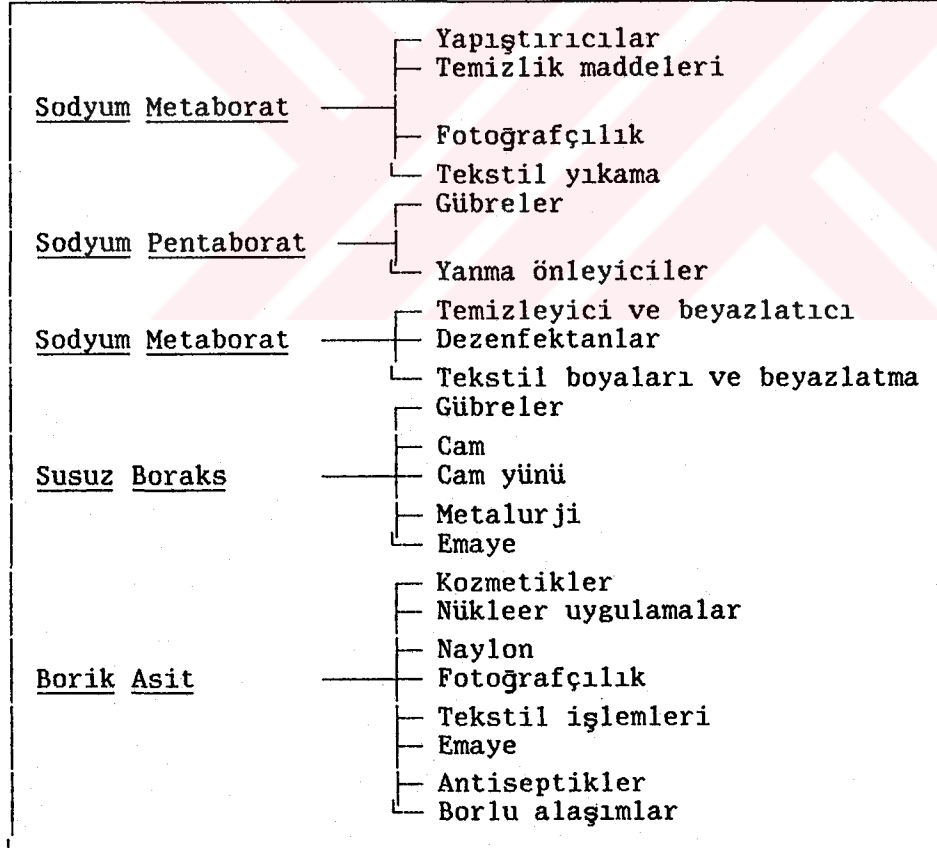
Tablo 2.2.2. 1975 Yılı Batı Avrupa'da Tüketilen  $B_2O_3$  'ün Kullanım Yerlerine göre Dağılımı

Kullanım Yeri	$10^3$ ton $B_2O_3$
<u>Cam ve Seramik Sanayii</u>	198
Borosilikat camları	44
Yalıtım cam elyafı	44
Tekstil cam elyafı	22
Porselen emaye ve sırası	88
Sodyum perborat	143
Diğerleri	99
<b>T O P L A M</b>	<b>440</b>

Tablo 2.2.3. 1975 Yılında Türkiye'de Tüketilen Bor Bileşikleri Yerlerine Göre Dağılımı

Ürün	Ton
Boraks Dekahidrat	12963
Borik Asit	1488
Sodyum Perborat	2920

Tablolardan görüldüğü gibi tüketim yeri olarak A.B.D.'de cam sanayiinde  $B_2O_3$  tüketiminin %40'ı, temizlik maddelerinde %15'i kullanılmaktadır. Batı Avrupa'da %25'i perborat yapımında, %25'i seramik ve emayede, %10'u borasilikat camında, %10'dan fazlası da yalıtım cam elyaf ve %1.5'i tekstil cam elyafında kullanılmaktadır. Çeşitli bor cevherleri ve bor türevlerinin başlıca kullanım alanları Şekil 2.2.1. de verilmiştir (2).



Şekil 2.2.1. Bor Bileşiklerinin Kullanım Alanları

### 2.3. Çevre Kirliliği ve Bor

Borun canlılara etkisi;

1- İçme ve kullanma sularında bulunan borun insan ve hayvanlara etkisi,

2- Sulama sularındaki borun bitkilere etkisi,  
olmak üzere iki grupta incelenmektedir.

Canlıların yaşaması için zorunlu olan su kaynaklarının sınırlı oluşu ve bunların insanlar tarafından sürekli değişime uğratılması su kirlenmesi sorununun doğmasına neden olmuştur.

Su kirlenmesi en genel anlamı ile su ortamının doğal dengesinin bozulması şeklinde tanımlanabilir. Bu bilimsel tanımın yanısıra, günümüz toplumunun gereği bazı diğer tanımlar da ortaya çıkmış bulunmaktadır.

Günümüzde su kaynaklarının içme ve kullanma suyu sağlanması, su ürünleri üretimi, elektrik gücü üretimi, tarımsal sulama ve hayvan sulaması, endüstri suyu sağlanması, dinlenme ve su sporları, ulaşım ve atıklar için alıcı ortam gibi çeşitli kullanım yeri bulunmaktadır. Su kaynaklarının kullanım yerlerinin her biri için su kalitesi beklentilerimiz birbirinden çok farklıdır. Böylece kullanım için gerekli kalite değerleri birbirinden çok farklı olduğundan bu değerlerin aşılması ile doğal kirlenmeyi ortak bir kavram altında tanımlamak imkânsızlaşmıştır. Bu nedenle birçok ülkede kirlenme yasal olarak su kalitesinin, su kaynağının içme, kullanma, endüstri, tarım, dinlenme, spor ve diğer faydalı kullanma alanlarını olumsuz yönde etkileyecek şekilde bozulması olarak tanımlanmaktadır.

Su kaynaklarını kirleticiler kentsel, endüstriyel, tarımsal ve doğal kaynaklardan bulaşmaktadır. Madenlerin işletilmesi sırasında çıkan atıklar bazı yörelerde su kirlenmesi sorununu büyük boyutlara ulaşmasına neden olmaktadır. Ülkemizde özellikle bor maden işletmeleri civarında su kaynaklarının borla zengin atıklarla kirlenmesi sonucunda tarım alanlarında verim düşmektedir. Etibank Kırka bor işletmelerinin yer aldığı bölgedeki akarsularda bor kirliliğini araştırmak için D.S.I Genel Müdürlüğü'nce bir çalışma yapılmıştır (7).

### 2.3.1. İçme ve Kullanma Sularında Bulunan Borun İnsan ve Hayvanlara Etkisi

İnsanlar tarafından sebze ve meyvelerde olmak üzere günde 10-20 mg bor vücuda alınmaktadır. Borun insanlar tarafından yüksek oranda alınması bulantı, kusma, kramp, sara gibi hastalıklara neden olmaktadır.

Yetişkinlerde öldürücü doz oranı için literatürde farklı değerlere rastlanmaktadır. Bir kısmında 10-20 gr verilirken bir diğerinde 20-45 gr verilmektedir.

İçme suyunda bor bulunması genellikle canlılar için zararlı görülmektedir. Gondey'e göre içme suyunda 30 mg/l ye kadar olan bor konsantrasyonu zararlı görülmemektedir. Ayrıca Hoskins, içme suyunda bor için sınır değeri 20 mg/l önermektedir.

Borik asidin hayvanlar için öldürücü dozu, hayvanın türüne bağlı olarak hayvanın her kg'ı için 1.2-3.45 g arasında değişmektedir. Hayvanın içtiği suda 2500 mg/l borik asit bulunması büyümeyi engellediği için zararlıdır.

Le Clerc Devlaminc tarafından golyon balıklarının borik asit konsantrasyonu 18000-19000 mg/l olan saf suda veya borik asit konsantrasyonu 19000-19500 mg/l olan musluk suyunda 20°C sıcaklıkta 6 saat süre ile tutulması sonucu öldükleri belirtilmektedir.

Würtz alabalık üzerine yaptığı araştırma sonucu 2000 mg/l borik asit konsantrasyonunun balığa herhangi bir zarar vermediği, 5000 mg/l nin ise balığın derisinde koyulaşmaya neden olduğunu ortaya koymuştur. Borik asit konsantrasyonunun 80000 mg/l ye çıkması durumunda ise balığın dengesini yitirdiği; ancak buradan temiz suya alındığında tekrar dengesini kazandığı gözlenmiştir (8).

### 2.3.2. Sulama Sularındaki Borun Bitkilere Etkisi

Bitkilerin gelişmesi için gerekli olan bor, fazla miktarda bulunduğu zaman bitkiler için son derece zararlıdır. Borun eksik olması genel olarak bitkilerde çeşitli dokuların oluşumunu ve gelişimini yavaşlatır, bitkilerin su düzenini bozar. Ancak sulama suyundaki

bor konsantrasyonunun belirli sınırları aşması durumunda, bitki yaprağında sararma, yanma ve yarılmalar, olgunlaşmamış yapraklarda dökülme ve büyüme hızının yavaşlaması ile üründe verimin azaldığı gözlenmektedir.

Borun bitkilere gerekli miktarı ile zararlı miktarı arasında çok dar bir sınır vardır ve bu sınır bitki türlerine göre değişmektedir. Bitkiler bora karşı, hassas, yarı dayanıklı olmak üzere üç gruba ayrılırlar. Çeşitli bitkilerin bora dayanıklılıkları Tablo 2.3.2.1. de verilmektedir.

Tablo 2.3.2.1. Çeşitli Bitkilerin Sulama Sularındaki Bor'a Karşı Dayanıklılıkları

Dayanıklı Oldukları Maksimum Bor Konsantrasyonları		
Sulama Suyunda 1 ppm Bor	Sulama Suyunda 2 ppm Bor	Sulama Suyunda 3 ppm Bor
Ceviz	Ayçiçeği	Kuşkonmaz
Karaağaç	Patates	Palmiye
Erik	Pamuk	Hurma
Armut	Domates	Seker Pancarı
Elma	Bezelye	Yonca
Üzüm	Turup	Bakla
İncir	Zeytin	Fasulye
Kiraz	Arpa	Soğan
Şeftali	Buğday	Şalgam
Kayısı	Mısır	Lahana
Portakal	Yulaf	Havuç

Tablodan da görüldüğü gibi sulama suyunda bor miktarının 4 ppm'i aşması en dayanıklı bitkilere bile zarar vermektedir.

Doğal olarak sulama sularında bor bulunur fakat konsantrasyonu düşüktür. Sulama sularının bor konsantrasyonuna göre beş sınıfa ayırmak mümkündür. Bor konsantrasyonuna göre sulama suları sınıflandırılması Tablo 2.3.2.2. de verilmektedir.

Tablo 2.3.2.2. Bor Konsantrasyonuna Göre Sularının Sınıflandırılması

Suyun Sınıfı	Bor Konsantrasyonu (mg/l)		
	Duyarlı Bitkiler	Yarı Duyarlı Bitkiler	Dayanıklı Bitkiler
I Çok iyi	<0.33	<0.67	< 1.00
II İyi	0.33 - 0.67	0.67 - 1.33	1.00 - 2.00
III Kullanılabilir	0.67 - 1.00	1.33 - 2.00	2.00 - 3.00
IV Şüpheli	1.00 - 1.52	2.00 - 2.50	3.00 - 3.75
V Uygun değil	1.25	2.50	3.75

D.S.İ. Genel Müdürlüğü'nce diğer ülkelerin standartları taranarak ülkemiz şartlarına uygun olanların seçilmesi yolu ile hazırlanmış olan "Kıta İçi Su Kaynaklarının Kirletilmesinin Kontrolü Hakkında Teknik Şartname" de sulama amacı ile kullanılan sular için standartlar verilmektedir. Bu standartlarda bor parametresi için bitki türüne bağlı olarak Tablo 2.3.2.3. deki değerler verilmektedir (7).

(D.S.İ. Teknik Şartnamesi)

Bitki Türü	Kritik Bor Konsantrasyonu (mg/l)
Duyarlı Bitkiler	0.35 - 1.25
Yarı Duyarlı Bitkiler	0.70 - 2.50
Dayanıklı Bitkiler	1.00 - 3.75

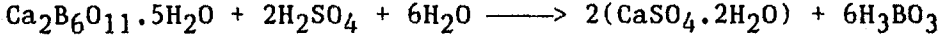
#### 2.4. Borik Asit Üretimi

Bugün dünyada borik asit üretiminde 2 hammadde söz konusudur. Bunlardan kolemanit Avrupa ve Türkiye'de tıncal ise Amerika'da bu amaç için kullanılmaktadır.



### 2.4.1. Kolemanitten Borik Asit Üretimi

Kolemanitten borik asit üretiminin esası, kolemanitin sülfirik asit ile muamelesidir. Bu işlemin sonunda aşağıdaki reaksiyon denkleminde görüldüğü üzere, jips kristalleri çökerken, borik asit çözeltide kalmaktadır.



Kolomitten borik asit üretiminin kalsiyum fosfattan fosforik asit üretimine benzemesi bu alanda gelişme sağlamasına yol açmıştır. Her iki üretimde de en önemli olan nokta, oluşan jipsin iyi bir süzme ile ayrılabilmesidir. Kalsiyum fosfattan fosforik asit üretiminin reaksiyonu şu şekildedir.

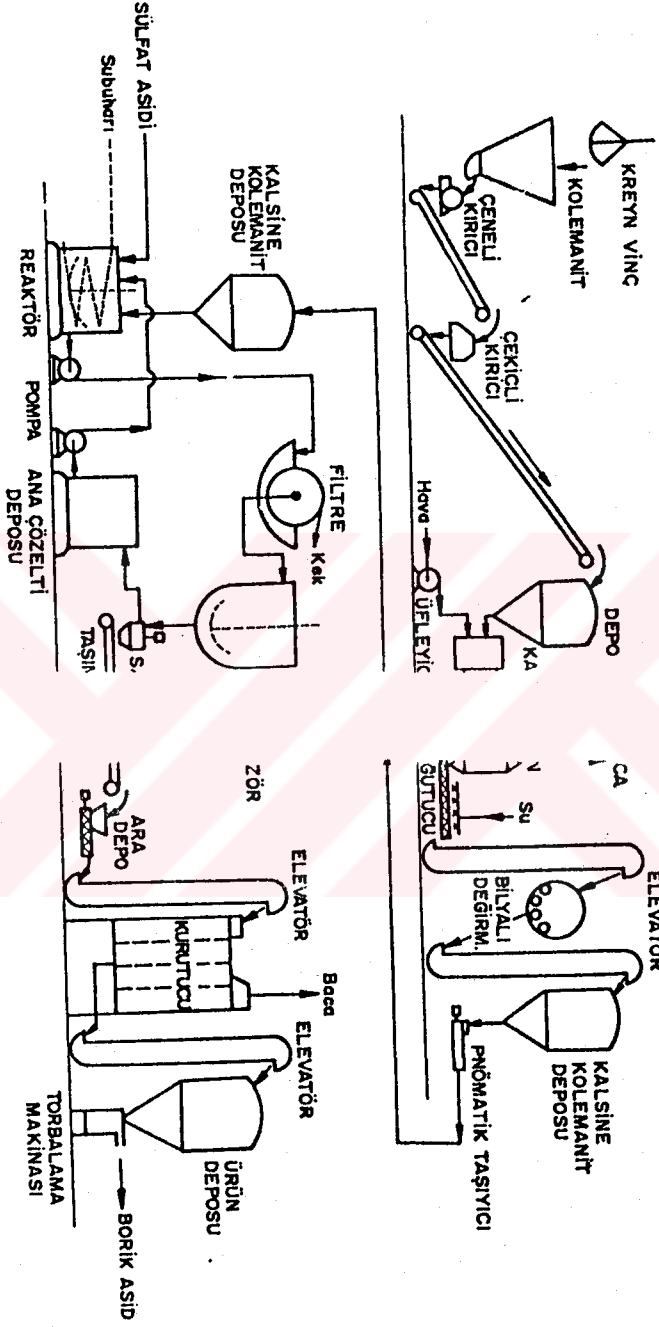


Süzme kolaylığı için uygun büyüklük ve şekilde jips elde edilmesi gerekmektedir. Ayrıca, iyi bir süzme için kristal büyüklüklerinin ay-

ele geçen ve yaklaşık kullanılan ham madde miktarına eşit olan jipse ekonomik kullanım alanı bulunamamıştır. Hindistan'da kalsiyum ve bor açısından fakir topraklara katılarak verimlilik sağlanmaktadır. Bulgaristan'da ise prefabrik evlerin yapı malzemesine katılmaktadır.

Kolemanitten borik asit üretimindeki ilk uygulamalarda ve Türkiye'de kolemanit, sulu ortamda öğütülmekte ve sülfirik asit ile aşırı asitlik ve yüksek sıcaklıkta (100 °C'de) reaksiyon yapılmakta, litrede 1-2 g aşırı sülfirik asit kaldığı gözlemlendikten sonra süzülmemektedir.

Etibank tarafından Bandırma'da uygulanan ve Şekil 2.4.1.1'de görülen proste 10 mm kadar öğütülen kolemanit 600-700 °C 'de bir döner fırında kalsine edilmektedir. Kolemanit doğada dolomit gibi kil mineralleri ile birlikte olduğundan, süzülme işleminde rahatlık sağlanması ve kolemanit kristallerinin patlayarak küçük taneciklere ayrılıp öğütme işleminin azalması nedeniyle kalsine edilmektedir.



Şekil 2.4.1.1. Etibank Bandırma Borik Basitleştirilmiş Akış

Tesisleri

1.

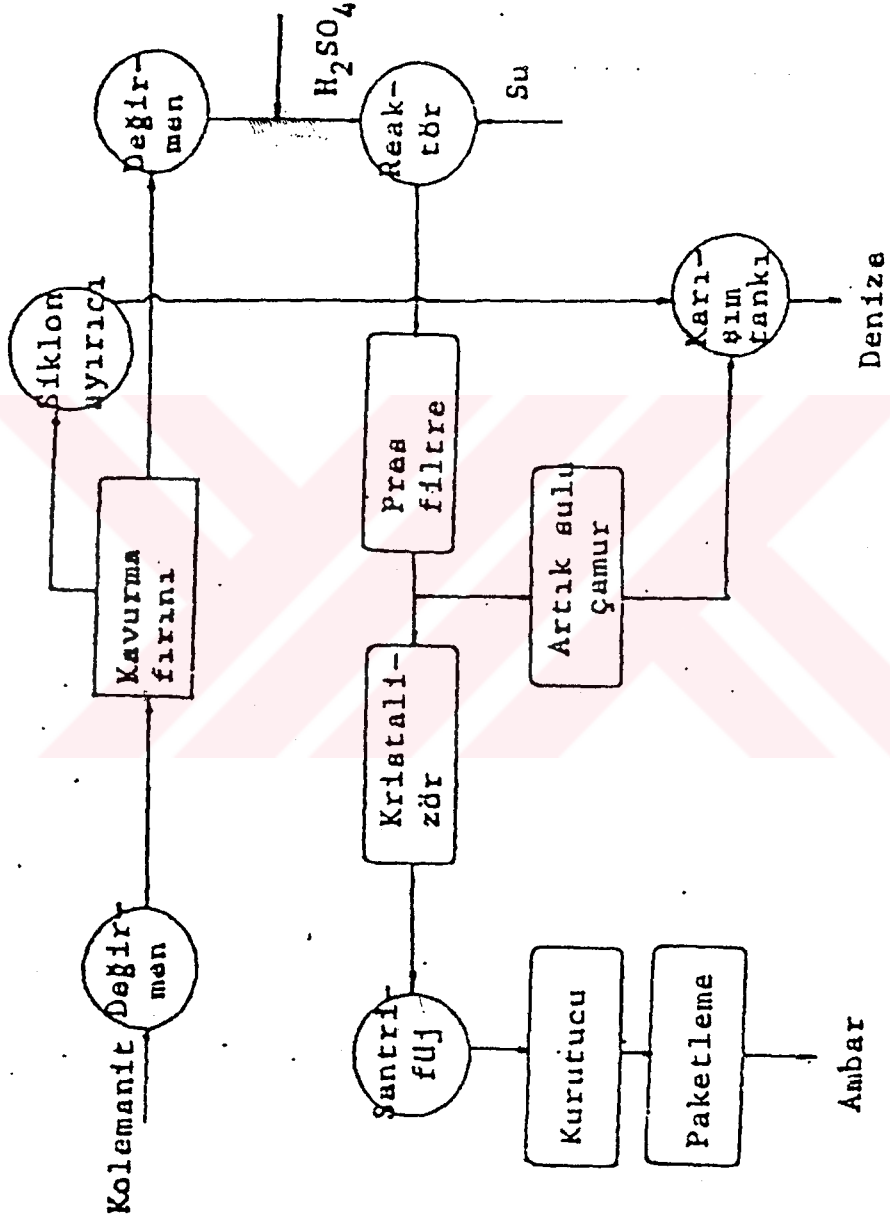
$Al_2O_3.SiO_2.XH_2O$  bileşiminde olan killer kalsinasyon sırasında sularını kaybederek plastik özelliklerini yitirirler ve şişmezler. Böylece kolloid oluşturmazlar ve filitreyi tıkamazlar. Böylece hazırlanan kolemanit reaktörde buhar ile ısıtılarak sülfirik asit ile 95-100 °C de karıştırılır. Reaksiyon sonunda genellikle % 0.1 - 0.2 arası aşırı asit bulunması, jips taneciklerinin iri oluşması açısından önemlidir. İnce jips taneciklerinin süzmeyi zorlaştırmaması ve iri jips kristallerinin oluşabilmesi için, karışım 1 saat olgunlaşmaya bırakılmalıdır. Bundan sonra dönen basınçlı filitrelerde süzülmekte sonra borik asit spiralli su soğutmalı kristalizörde 40°C ye soğutulup kristallendirilmekte, ardından süreksiz çalışan santrifüjden % 5 nemli borik asit halinde alındıktan sonra Wysmont tipi döner kurutucularda 90 - 100 °C de havayla kurutulmakta ve soğutulup depolanmaktadır (10).

#### 2.4.2. Bandırma Borik Asit Fabrikası Atıkları

Bandırma borik asit fabrikası Türkiye'de geniş tinkal yataklarının bulunmasından önce kurulmaya başlanmış ve 1967 yılında kolemanitten zor ve pahalı bir metod ile borik asit üretimine geçilmiştir. Kırka tinkal yataklarının bulunması ile boraks üretimi için tinkal kullanılmaya başlanmış ise de borik asit üretimi için kolemanit kullanılmaya devam edilmiştir. Dünyada borik asit üretiminde genel olarak sodyum borat minerallerine sahip olan ülkeler bu mineralleri kullanmakta Avrupa ülkeleri ve Türkiye borik asit üretimi için kolemanit kullanmaktadır. Türkiye geniş tinkal yataklarına sahip olmasına rağmen borik asit üretimi için kolemanit kullanan dünyada tek ülkedir. Borik asit üretimi sırasında oluşan jips, Bandırma körfezine atılmakta ve kirliliğe yol açmaktadır.

Bu fabrikada borik asit üretimi sırasında proseste oluşan artık su ve çamurların meydana geliş yerleri Şekil 2.4.2.1. de gösterilmektedir. Reaktörde oluşan çamur pres filitrelerinden geçirildikten sonra hasıl olan filitre keki mekanik olarak kazınmakta ve su ile akıcı hale getirilmek suretiyle dışarı taşınmaktadır.

Halen Bandırma'da Etibank tarafından kurulmuş toplam kapasiteleri 90000 ton/yıl olan iki adet borik asit fabrikası bulunmaktadır.



Şekil 2.4.2.1. Etibank Bandırma Borik Asit Fabrikası Üretim Atıklarının Teşekkül Yerleri.

Bölüm 2.3.1. de verilen reaksiyon denkleminde hesaplandığında yaklaşık 90000 ton atık çamur (borojips) oluşmaktadır. Söz konusu çamurda, değişik üretim zamanlarında farklı olmak üzere %16-22 arasında borik asit bulunmaktadır. Atık çamurda bulunan ve suda büyük oranda çözünen borik asitin çevreye zararlı etkilerinin olmasının yanısıra ekonomik yönden de önem taşımaktadır. Tablo 2.4.2.1. de borik asit atık çamurunun, aylık üretime göre, ortalama analizi verilmektedir.

Tablo 2.4.2.1. Borik Asit Çamurunun, Aylık Üretime Göre Ortalama Analizi (11).

Aylık Ortalama		
105 °C kuru nümune		Havada kuru nümune
Bileşen	%	%
SiO <sub>2</sub>	8.92	6.37
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.39	1.23
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.58	0.60
CaO	31.05	23.44
MgO	1.20	1.09*
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.35	9.03
SO <sub>3</sub>	46.35	34.85
Bağlı H <sub>2</sub> O (225°C)	—	23.54

\* H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> olarak % 16.09.

#### 2.5. Bandırma Borik Asit Fabrikası Atıklarının Değerlendirilmesi

Bu konuda yapılabilecek araştırmaları dört grupta toplamak mümkündür.

- 1- Borik asit çamurundaki H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> ü geri kazanmak;
- 2- Çevre kirlenmesini önlemek;
- 3- Borik asit çamurunun yapı malzemelerinde özellikle çimento endüstrisinde kullanılabilirliğini araştırmak;
- 4- Atık çamurda bulunan lityumu değerlendirmek;  
şeklinde özetlenebilir.

### 2.5.1. Atık Çamurdaki Borik Asitin Kazanılması

Bu hususta az da olsa Yurdumuzda bazı araştırmalar yapılmıştır. TÜBİTAK tarafından desteklenen bir çalışmada boraks ve borik asit şlamlarındaki  $B_2O_3$  ün polialkollerle ekstraksiyonu denenmiştir (12). M.T.A.'da yapılan bir çalışmada ise Bandırma borik asit fabrikasında borik asit kaybını önlemek için bazı öneriler teklif edilmiştir (11). Ayrıca, İ.T.Ü.'de yapılan doktora tezinde bor atıklarının iyon değiştirme metodu ile tasfiyesi araştırılmıştır. TÜBİTAK Marmara Bilimsel ve Endüstriyel Araştırma Enstitüsünde  $H_3BO_3$  üretimi sırasında verimi artırmak için, hammaddenin üretime hazırlanması, sülfirik asit konsantrasyonu ayarlanması, jipsin süzme kolaylığını sağlayacak tane iriliğinde çöktürülmesi gibi konular araştırılmış ve üretim kaybı  $B_2O_3$  miktarını minimize etmek için denel sonuçlar çıkarılmıştır (13, 14).

American Potash and Chemical Co. tarafından Searles gölü suyundaki % 1.7 oranında mevcut boraks, sodyum ve potasyum sülfatların yanısıra % 99.9 luk  $H_3BO_3$  halinde elde edilmektedir. Bu metodda çeşitli alkali metal tuzlarının yanısıra % 1-2 arasında mevcut boraks, petrol eteri veya Kerosende çözülmüş çeşitli dialkoller vasıtasıyla komplekse alınarak organik faza çekilmekte: seyreltik bir mineral asidi ile yapılan striping sonunda borik asit olarak elde edilmektedir. Denenen dialkoller ve optimum ekstraksiyon şartları verilmektedir. Solvent ekstraksiyonunda kullanılabilmesi için bu polialkollerin sudaki çözünürlüklerinin minimum olması gereklidir. Bunun için karbon sayısının altıdan yukarı olması lâzımdır. Öte yandan çok yüksek karbonlu dioller, iyi bir selektivite göstermekle beraber ekstraksiyon yüzdeleri düşüktür. Bu bakımdan 8-16 karbon atomlu polialkoller optimum sonuçlar vermektedir. Bu gruptan 1,2 oktandiol en başarılı, 2 etil hekzan 1,3 diolde en selektif bulunmuştur. Bu alkolleri çözmek için benzen, isopropil eter, dietil eter, petrol eteri, metil etil keton ve alkoller kullanılmıştır. En kesif çalışmalar 2-etil hekzan-1,3-diol ile yapılmış ve üç kademeli bir ekstraksiyon sonunda borun

%95'i ekstrakte edilmiştir. Petrol eteri, bu diol için mükemmel bir taşıyıcı olmuştur (12).

J.C.Kane ve R.L. Angstadt, düşük miktarda bor havi çözeltilerden, bilhassa sulama sularından boru ayırmak için bu çözeltileri bir polisakkarit (selüloz veya niğasta gibi polialkoller) kolonundan geçirerek borik asit elde edilmektedir (15).

Çalışmamızda ise, en bol bulunan ve ucuz çözücü olan suyun, en ekonomik deneme şartlarında çözme vasıtası olarak kullanılması ile atık çamurda bulunan bor, borik asit olarak çözeltilmeye çalışılmıştır.

### 2.5.2. Atık Çamurdaki Lityumun Kazanılması

Çok değerli bir metal olan lityum ve lityum bileşikleri nükleer santrallerde, cam, seramik, lastik üretiminde, Kimya ve alüminyum endüstrilerinde, dayanıklı makina yağı ve pil yapımında kullanılmaktadır. Lityumun bunlardan başka starejik ve çok önemli kullanım alanları da vardır. Bunlar arasında hidrojen bombası yapımı, uzay ve havacılık sanayii kullanımı bulunmaktadır. Ayrıca, soğuk füzyon reaktörlerinde kullanım vadetmektedir.

Etibank ve Hacettepe Üniversitesi Jeoloji Bölümünde yapılan çalışmalarda kolemanit ve borik asit atık çamurunda lityum bulunduğu belirtilmektedir (16).

Çalışmamızda da borik asit atık çamurunun çeşitli fraksiyonlarda lityum miktarları tayin edilmiştir.

### 2.5.3. Çimento Endüstrisi ve Atık Çamurun Çimento Endüstrisinde Değerlendirilmesi

Kireç taşı ve çimentonun endüstriyel kullanımı kimyager ve mühendisler için önemli bir çalışma alanı oluşturmuştur. Çimento çok eski zamanlardan bu yana bilinmektedir. 1824'de İngiliz Joseph Aspdin killi bir kireç taşının kalsinasyonu ile yapay çimento üretiminin (Portland Çimentosu) patentini almıştır. Bu ürüne portlant ismi, İngiltere yakınlarındaki Portland adasında çıkarılan ünlü yapı taşlarına benzemesi sebebiyle verilmiştir (17).

Kil ve kireç taşı veya benzer maddeler karışımının pişirilmesiyle elde edilen sert maddeye portlant çimentosu klinkeri adı verilir. Bu klinker yaklaşık yüzde beş oranında alçı taşı ile karıştırılıp öğütülerek portlant çimentosu elde edilir. Tablo 2.5.3.1. de Portlant çimentosunun bileşimi verilmiştir.

Tablo 2.5.3.1. Portlant Çimentosu Mineral Fazları

Bileşim	Formülü	K. Yazılışı	Ort.Miktarı %
Trikalsiyum Silikat (ALİT)	$3CaO.SiO_2$	$C_3S$	52
Dikalsiyum Silikat (BELİT)	$2CaO.SiO_2$	$C_2S$	21
Trikalsiyum Alüminat (CELİT)	$3CaO.Al_2O_3$	$C_3A$	10
Tetrakalsiyum Alümino Ferrit BROWN - MILLERİT	$4CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3$	$C_4AF$	10
Serbest kireç	$CaO$	C	0 - 1
Serbest Mağnezyum Oksit	$MgO$	M	3
Kalsiyum Sülfat	$CaSO_4$	$CS^-$	1.5 - 4

Bu mineral fazlara sahip portlant çimentosunun kimyasal bileşimi de Tablo 2.5.3.2. de görülmektedir.

Tablo 2.5.3.2. Portlant Çimentosu Bileşimi

Bileşen	%	Bileşen	%
$SiO_2$	19 - 24	$MgO$	0 - 5
$Al_2O_3$	4 - 9	$Na_2O+K_2O$	0 - 1
$Fe_2O_3$	1.6 - 6	$SO_3$	0 - 3
$CaO$	60 - 67	K.K.	0 - 4



Portlant çimentosunun klinkerinin bileşenleri temel olarak trikalsiyum silikat ( $C_3S$ ), dikalsiyum silikat ( $C_2S$ ), trikalsiyum alüminat ( $C_3A$ ) ve tetrakalsiyum alümino-ferrit ( $C_4AF$ ) dir.

Bunların en önemlisi trikalsiyum silikat olup çimentonun ilk zamanda hızlı sertleşmesine ve mukavemet kazanmasını sağlar. Su ile orta hızda reaksiyon verir ve ilk dayanımı sağlar.

Dikalsiyum silikat yavaş yavaş kendini gösterir ve ileri yaşlarda meselâ bir ay sonraki zamanlarda çimento-su hamurunun mukavemet kazanmasında önemli rol oynar.

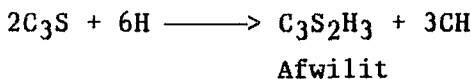
Trikalsiyum alüminat, çimentonun su ile karışımından itibaren ani setleşmeye sebep olarak çimento-su hamurunun işlenmesini güçleştirir. Bu yüzden çimento içine hızlı sertleşmeyi önlemek üzere alçı taşı ilâve edilir.

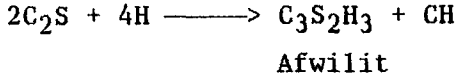
Tetrakalsiyum alümino-ferrit,  $C_3S$  ve  $C_2S$  den hızlı,  $C_3A$  'dan yavaş bir hidrasyonla dayanıma katkıda bulunur.

Portlant çimentosu ile suyun karıştırılması bir seri kompleks ve hala aydınlatılması gereken noktaları bulunan hidrasyona neden olur. Hidrasyonla ele geçen en önemli bileşik kalsiyum silikat hidratlarıdır. Yapıları tabii tobermorit yapısına benzer. Tabii tobermoritin bileşimi  $C_5S_6H_6$  şeklindedir. Kalsiyum silikat hidratlar da bir grup olarak tobermorit benzeri hidratlar veya tobermoritler diye adlandırılır. Tobermoritler Portland çimentosu hidrasyon ürünlerinin % 80 ini oluşturan ve özgül yüzey alanı oldukça yüksek ( $250 \text{ m}^2/\text{g}$ ) olan kolloidlerdir. Yüzeyleri hidrofilitirler ve suyu kolayca adsorbe ederler (18).

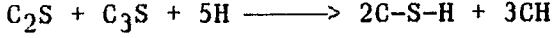
Portland çimentosunun hidrasyonu sonucu oluşan kalsiyum silikat hidrat jeli betondaki agregayı birbirine bağlar. Bu bağlanış, çimentonun bileşim ve inceliğine, su/çimento oranına, zaman ve sıcaklığa, agrega türüne ve miktarına, harcın karıştırma süresine, beton sertleşirken içinde bulunduğu hava şartlarına bağlı olacaktır.

Portland çimentosu bileşenlerinden  $C_3S$  ve  $C_2S$  in hidrasyon reaksiyonları aşağıdaki gibidir.



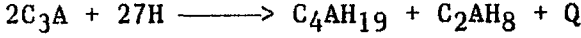


Her iki reaksiyonla da oluşan kalsiyum silikat hidratlar (tobmoritler) hidrasyonda kararlı ürün olan afwilit'e dönüşürler. Her iki bileşenin hidrasyonu ile kalsiyum silikat hidrat jeli oluşumu aşağıdaki gibi de gösterilebilir.



Portland çimentosu bileşenlerinden  $C_3A$  ortamda hiç alçı taşı olmadığı zaman su ile çok hızlı olarak birleşir ve oluşan kalsiyum alüminat hidratlar tam hidrasyonla  $C_3AH_6$  kararlı ürününe dönüşür.

Ani

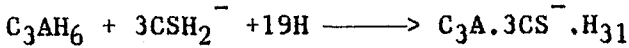


Bu çok hızlı reaksiyon sonucu kısa zamanda sertleşen çimento hamurunun işlenmesi güçleşir. Bu yüzden Portland çimentosuna  $C_3A$  nın ani hidrasyonunu önlemek üzere alçı taşı ilâve edilir. Reaksiyon aşağıdaki şekilde gerçekleşir ve  $C_3A$  nın ani hidrasyonu geciktirilmiş olur.



Kalsiyum sülfü alüminat hidrat  
(ETRINGIT)

ve



Eğer ortamdaki  $C_3A$  çok fazla veya  $SO_3$  az ise reaksiyon

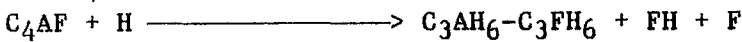


(Düşük sülfatlı kalsiyum sülfü-  
alüminat hidrat)

şeklinde gerçekleşir. Bu son reaksiyona "Alüminat Reaksiyonu" denir.

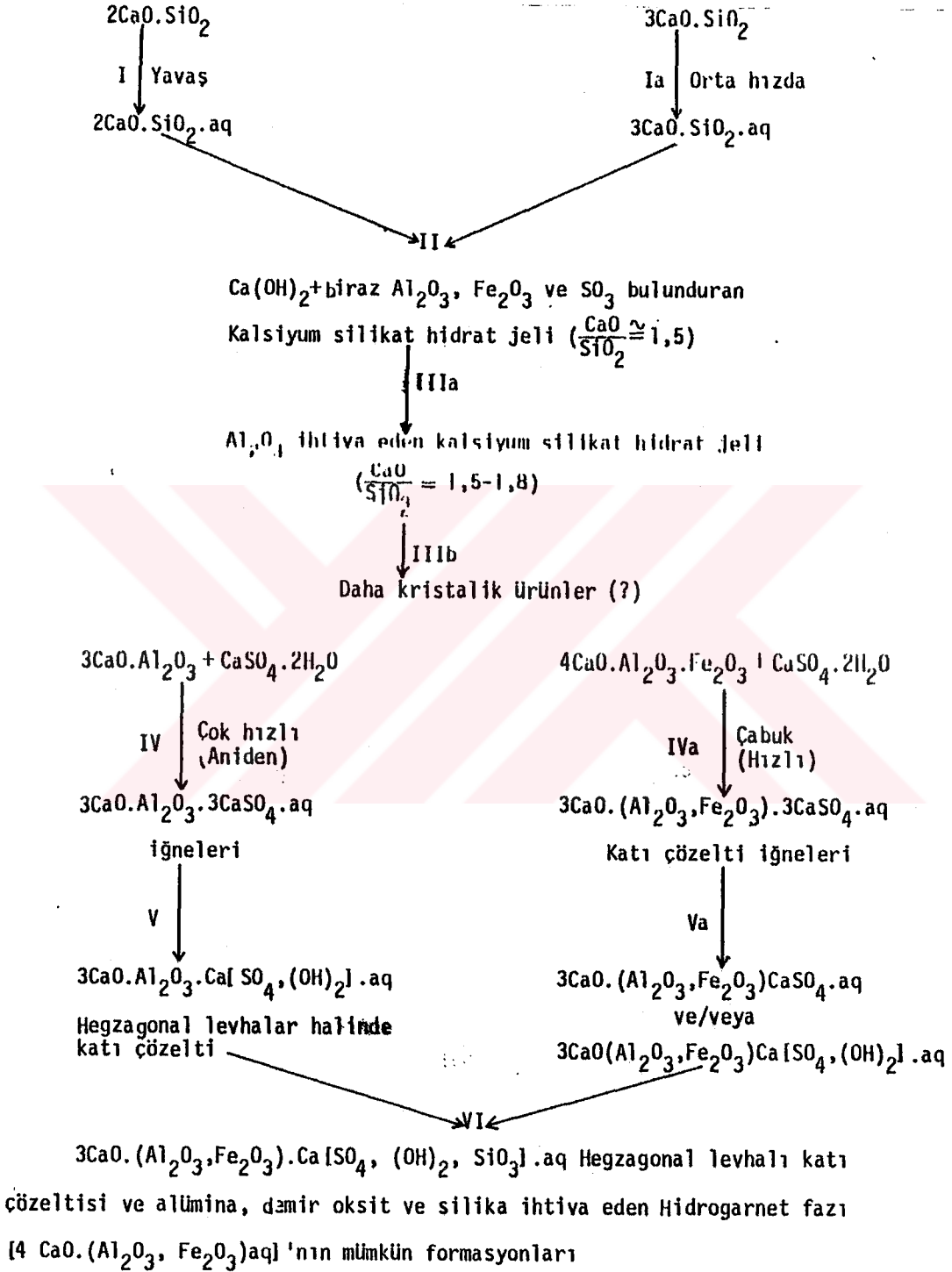
Tetrakalsiyum alümino-ferrit'in ( $C_4AF$ ) hidrasyonu da aşağıda belirtildiği gibidir.

$C_3A'$ dan yavaş



Katı çözelti

Bileşenleri açısından incelenen portland çimentosu hidrasyonu bir bütün olarak Şekil 2.5.3.1. de verilen mekanizmaya göre yürür (19).



Şekil 2.5.3.1. Portland Çimentosu Hidrasyon Mekanizması.

Şekle bakılırsa bazı safhaların kesin olmadığı görülür. I, Ia, IV ve IVa kademeleri ilk hidrasyon periyoduna (prizlenme) aittir. V ve Va safhaları, 24 saat ve daha erken zamanlarda sülfatın tamamının kullanılmasından sonra başlar.

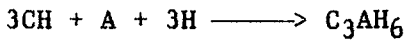
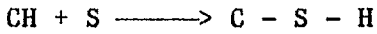
IIIb ve IV safhaları daha sonra oldukça yavaş gerçekleşir (Sertleşme ve katılaşma). Bu safhalarda bazı üstüste gelmeler de söz konusudur. Bundan başka atmosferik CO<sub>2</sub> ve çimentonun içindeki karbonattan dolayı reaksiyonun erken safhalarında hidrate kalsiyum karboalüminatlar da oluşabilir.

#### 2.5.3.1. Puzolanlar ve Traslı Çimentolar

Puzolanlar tek başına bağlayıcı özelliği bulunmayan veya çok az bulunan ancak öğütüldüklerinde oda sıcaklığında ve sulu ortamda Ca(OH)<sub>2</sub> ile reaksiyona girerek bağlayıcı özelliği bulunan bileşikler verebilen maddeler olarak tanımlanabilirler. Puzolanlar tabii ve sentetik olmak üzere iki kısma ayrılırlar. Volkanik camı kütleler, tüfler ve tras tabii puz olanlardır. Yüksek fırın curufu ve uçucu külde sentetik puzolanlara örnek verilebilir (18).

Traslı çimento, Portland çimentosu klinkerine % 20 - 40 arasında puzolan (tras) katılarak elde edilen çimento türüdür (TS26). Puzolanlı çimentolar özellikleri geliştirilmiş çimentolardır. Hidrasyon ısıları düşük ve geçirimsiz betonlar verirler. Bu yüzden barajlar gibi kütle betonu gerektiren yerlerde güvenle kullanılabilirler. Ayrıca bu tür çimentoların çok önemli avantajı da maliyetinin düşük olmasıdır.

Gerçekten puzolanik reaksiyonlar klinkerin hidrasyon reaksiyonlarından yavaştır. Ancak Alit ve Belit'in CH vererek hidroliz olmalarından sonra gerçekleşebilir.



Puzolanlar esas olarak S, A, F ve C'den ibaret olduklarından ele geçen hidrasyon ürünleri, klinkerin hidrasyon ürünleriyle genel olarak aynıdır.

Klinker hidrolizinden oluşan CH ile puzolan arasındaki reaksiyon yavaş geliştiğinden, puzolanlı çimentolar genellikle portland çimentosuna oranla düşük ilk dayanımlara ve yüksek son-dayanımlara sahiptir. Puzolanın kalitesi, klinker ve puzolanın bileşimi ilk ve son dayanımlara etki eder. Çeşitli oranlarda puzolanın çimento ile yer değiştirmesinden ele geçen hamurlar 28 güne kadar kontrol hamuruna oranla daha düşük mekanik dayanımlar verir.

Sonuç olarak puzolanın karışımından sonraki ilk zamanlarda sadece inert bileşen gibi görev yaptığı ve çimento oranını azaltıcı etkide bulunduğu, zamanın ilerlemesiyle puzolanik reaksiyonların etkili olmaya başladığı, çimento hidrasyonu ile açığa çıkan CH'nin bir kısmını, daha az aktif kalsiyum silikat ve alüminatlara dönüştürerek beton bileşenlerinin oluşumuna ve dayanımlara katkıda bulunduğu söylenebilir (18).

#### 2.5.3.2. Atık Çamurun Çimento Endüstrisinde Değerlendirilmesi

Daha önce belirtildiği gibi borojips olarak ta tanımlayabileceğimiz borik fabrikası atığı çamura henüz ekonomik bir kullanım alanı bulunmamıştır. Bulgaristan'da prefabrik evlerin yapı malzemesine katıldığı, Hindistan'daki bir uygulamada da tarımda kalsiyum ve bor açısından fakir olan topraklara serpilerek verimlilik sağlandığı belirtilmektedir (10). Ayrıca, çamurda bulunan  $B_2O_3$ 'ün yapı malzemesinin kırılgenliğini artırdığı tesbit edilmiştir. Bu sebepten çamurun yapı malzemesi olarak değerlendirilmesinde  $B_2O_3$ 'ün belirli bir asgari düzeyde tutulması gerekmektedir (12).

Borojips'in portland çimentosu ve traslı çimentoda katkı maddesi olarak kullanıldığında elde edilen çimentoların standartlara uygunluk gösterip göstermediğini belirten bilgiler literatürde bulunmamıştır. Bu konuda fosfojips ile çalışmalar yapılmıştır (20).

Çalışmalarımızın çimento ile ilgili bölümünde orjinal atık çamur ve  $B_2O_3$  miktarı azaltılmış çamurlar çimento katkı maddesi olarak kullanılmış ve elde edilen çimentoların özellikleri incelenmiştir.

### 3. YAPILAN ÇALIŞMALAR

#### 3.1. Nümunenin Temini

Üzerinde araştırma yaptığımız nümuneye Etibank Bandırma Borik Asit Fabrikası atıklarından, bizzat fabrikaya gidilerek, temin edilmiştir.

#### 3.2. Nümunenin Analizi

Atık çamur nümunesi (boro jips) ufalanarak etüvde 105 °C de 4 saat bekletildi. 105 °C de kuru nümunenin analizi yapıldı.

##### 3.2.1. Nümunenin Asit Ekstraksiyon Yöntemiyle Çözünürlleştirilmesi

250 ml lik cam balona alınan 5.0000 gr nümuneye üzerine 20 ml 6N HCl ve eşit miktarda su ilâve edildi. Karışım ısıtıcılı manyetik karıştırıcı yardımı ile geri soğutucu altında 25 dakika kaynatıldı. Hafif soğumaya bırakılan nümuneye üzerine 75 ml saf su ilâve edilerek yukarıdaki işlem tekrar edildi. Soğumaya bırakılan çözeltiliye 50 ml daha su ilâve edildi. Çökelek mavi banttan süzüldü. Süzüntü saf su ile 250 ml ye tamamlandı.

##### 3.2.2. Borik Asit Tayini

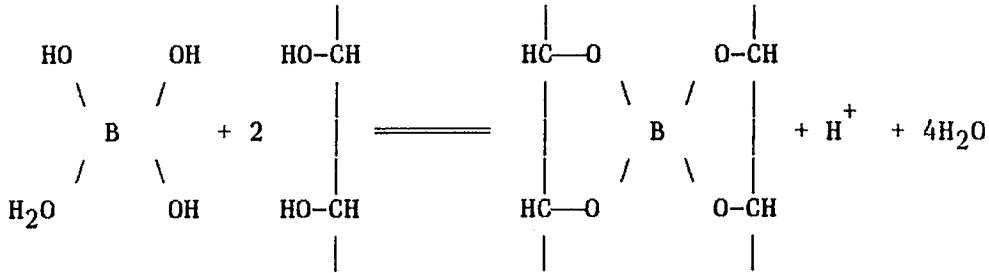
Yukarıda Bölüm 3.2.1. de elde edilen süzüntüden 50 ml alındı. Süzüntüdeki metal katyonları Titriplex III ( $\text{NaH}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  = disodyum dihidrat EDTA) çözeltilisi ilâve edilerek maskelendi. Bundan sonra A.S.T.M. (E31-63) metoduna göre tayin yapıldı. Tayin sırasında uygulanan işlemler kısaca şunlardır:

a) Karbonatsız 0.1 N NaOH çözeltilisi hazırlanır ve ayarlı HCl çözeltilisine ve saf borik aside karşı ayarlanır.

b) Metal katyonları maskelenmiş çözeltilinin pH sı 7 yapılır.

c) Nötral çözeltiliye mannit ilâve edilir. Bu durumda  $\text{H}^+$  açığa çıktığı için pH düşer. pH=7 oluncaya kadar 0.1 N NaOH çözeltilisi ile titre edilir.

Asitlik sabiti  $K_a=5.10^{-10}$  olan borik asit doğrudan doğruya titre edilmesi mümkün değildir ve mannit veya gliserin gibi bir polialkol ilâvesi ile orta kuvvette bir asit gibi titre edilir (21, 22).



$\% \text{H}_3\text{BO}_3 = 0.062 \times \text{ml} \times \text{N} \times \frac{100}{\text{T}}$  den hesaplanır.

T

$\text{B}_2\text{O}_3$  (Formül ağırlığı)

F=  $\frac{\text{B}_2\text{O}_3 \text{ (Formül ağırlığı)}}{2 \times \text{H}_3\text{BO}_3 \text{ (formül ağırlığı)}}$  bağıntısı yardımıyla analiz so-

nucu  $\% \text{B}_2\text{O}_3$  cinsinden verir.

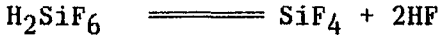
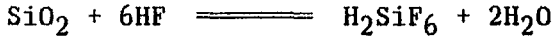
Borik asit tayininden sonra MTA Enstitüsünde geliştirilen hızlı analiz tekniği ile aşağıdaki analizler yapılmıştır,

### 3.2.3. Silis ( $\text{SiO}_2$ ) Tayini

400 ml behere 1.0000 gr tartım alınır. 20 ml su ve 20 ml HCl konur. Üzeri saat camı ile kapatılır. Su banyosunda çözünürleştirilir. Saat camı yıkanarak beherin ağzı açılır. Su banyosunda kuruluğa kadar buharlaştırılır. Kuruduktan sonra 10 ml daha HCl ilâve edilir ve tekrar kurutulur. 120 °C lik etüve konur, en az iki saat bekletilerek alınır.

Behar etüvden alındıktan sonra, 25 ml HCl ve 75 ml su ile kaynatılır. Sık gözenekli süzgeç kağıdından süzülür. Sıcak HCl'li su ile yıkanır. Süzgeç kağıdı platin krozede yakılır. 1000 - 1100 °C lik fırında yarım saat bekletilir. Desikatörde soğutulur, tartılır ve bu işleme sabit tartıma gelinceye kadar devam edilir.

Platin krozeeye birkaç damla su ve  $H_2SO_4$  konur. 10 - 15 ml derişik HF ilâve edilerek kum banyosunda silis uçurulur.  $H_2SO_4$  buharları kaybolduktan sonra, tekrar fırında yarım saat bekletilir, desikatörde soğutulularak tartılır. Tartım farkından  $SiO_2$  yüzdesi hesaplanır.



Krozede kalan artık,  $Na_2CO_3$  ile eritiş yapılır. Kroze muhteviyyatı gerekli işlemlerden sonra süzüntü önceki süzüntü ile balon jodede 250 ml ye tamamlanır. 250 ml lik balon jodeden  $Fe_2O_3$  ve  $Al_2O_3$ ,  $CaO$ ,  $CaO-MgO$  tayinleri için 50 şer ml çözelti çekilir.

#### 3.2.4. $Fe_2O_3$ Tayini

250 ml lik behere yukarıdaki çözeltden 50 ml alınır. Üzerine 10 ml amonyum asetat çözeltisi konur (% 25 lik). pH metre yardımı ile HCl (1:1) ilâve edilerek pH 3.0'e ayarlanır. 5-6 damla salisilik asit indikatörü damlatılır. 0.1 M EDTA ile titre edilir. Dönüm noktasında çözelti açık sarı olur.

$$Fe_2O_3 (\%) = \frac{\text{sarfıyat(ml)} \times 0.007985 \times 250}{50} \times 100$$

#### 3.2.5. $Al_2O_3$ Tayini

$Fe_2O_3$  tayininden sonra PH 3.0 a ayarlanır ve çözelti iyice kaynatılır. Bu deney çok sıcakta iyi sonuc verir. 2-3 damla PAN indikatörü ilâve edilir. 0.1 M EDTA ile renk kırmızıdan sarıya dönünceye kadar titre edilir. Çözeltinin kaynamasına rağmen sarı rengi 30 sn sabit kalıyorsa titrasyon son bulmuş demektir.

$$Al_2O_3 (\%) = \frac{\text{sarfıyat(ml)} \times 0.005090 \times 250}{50} \times 100$$



### 3.2.6. CaO Tayini

250 ml lik behere 3.2.3. deki çözültiden 50 ml alınır ve üzerine 50 ml su, 5 ml TEA (triethylamin) (1:1), 50 ml KOH ilâve edilir. pH 3.0'a ayarlanır. Kalkon karboksilik asit indikatöründen 5-6 damla konur. 0.1 M EDTA ile renk leylak renginden koyu maviye dönünceye kadar titre edilir.

$$\text{CaO(\%)} = \frac{\text{sarfiyat(ml)} \times 0.0056 \times 250}{50} \times 100$$

### 3.2.7. MgO Tayini

250 ml lik behere 3.2.3.deki çözültiden 50 ml alınır ve üzerine 100 ml su, 10 ml hidrosilamin çözültisi ve 10 ml tampon çözültisi, 10 ml KCN, 5 ml TEA çözültisi ilave edilir. Tampon çözülti ile PH 10 ayarlaması yapılır. EBT (Eriochrome Black T) indikatöründen 2-3 damla konur. 0.1 M EDTA ile renk kırmızıdan maviye dönünceye kadar titre edilir.

$$\text{MgO(\%)} = \frac{(\text{Sarfiyat-CaO için sarfiyat}) \times 0.004032 \times 250}{50} \times 100$$

### 3.2.8. H<sub>2</sub>O Tayini

5.0000 gr nümune fırında 250 °C de 2 saat bekletildi ve % ağırlık kaybı tayini edilmiştir.

### 3.2.9. SO<sub>3</sub> Tayini

Nümunelerin asit ekstraksiyon metodu ile çözünürleştirilmesi sonunda, elde edilen süzüntü BaCl<sub>2</sub> çözültisi ile hafif asidik ortamda BaSO<sub>4</sub> olarak çöktürülür ve gravimetrik sülfat tayini sonucunda SO<sub>3</sub> % si hesaplanır.

### 3.2.10. Lityum Tayini

Numunede alev fotometrik metod ile Lityum tayini yapılmıştır. Tayinin yapılışı Bölüm 3.4. de açıklanmıştır.

Analiz sonuçları Tablo 4.3.2. de verilmiştir.

### 3.3. Atık Çamurdaki $B_2O_3$ 'ün Su ile Ekstraksiyonu

Bandırma Borik Asit Fabrikası atık çamurlarından ortalama %20 civarında borik asit'e eşdeğer  $B_2O_3$  bulunduğu numuneler üzerinde yaptığımız tayinler sonucunda tespit edilmiştir. Bu deneylerde numunelerdeki  $B_2O_3$ 'ün sulu çözeltiye çekilmesinde optimum şartlar tesbit edilmeye çalışılmıştır. Deneylerde 105 °C de etüvde 4 saat kurutulmuş numune kullanılmıştır. Değişik 3 parametreye göre deneyler yapılmıştır.

a) Her defasında 100 gr numuneye 500 ml saf su ilave edilmiş ve deneyler bir kontakt termometre tertibatlı manyetik karıştırıcı yardımıyla 20°C, 40°C, 60°C, 100°C sıcaklıklarda bir saat karıştırılarak gerçekleştirilmiştir. Numune Gooch krozesinden süzülmüş ve süzüntüde A.S.T.M. (E31- 63)'e göre  $B_2O_3$  tayinleri yapılmıştır. Sonuçlar Tablo 4.2.1. de verilmiştir.

b) Bu deneylerde karıştırma süreleri değişken alınmıştır ve numune ve saf su miktarları değiştirilmemiştir. Yukarıdaki açıklanan deneyler 20, 40, 60 ve 80 dakika sürelerde oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Aynı yöntemle süzüntüde  $B_2O_3$  tayinleri yapılmıştır. Sonuçlar Tablo 4.2.2. de görülmektedir.

c) Oda sıcaklığında yapılan bu deneylerde numune miktarı değişken alınmıştır. Aynı şartlarda (karıştırma süresi= 1 saat, saf su=500 ml) 30, 50, 80, 100 gr'lık numunelerde deneyler yapılmıştır. Sonuçlar Tablo 4.2.3. de verilmiştir.

Bu deneylerin yapılmasındaki amaç; atık çamurlardaki (borohips)  $B_2O_3$  oranını azaltmak ve atık çamurun yapı malzemesinde kullanılabilirliğini sağlamaktır. Ayrıca su ile ekstraksiyon yoluyla atık çamurdan kazanılabilecek  $B_2O_3$  oranını tesbit etmektir.

### 3.4. Atık Çamur ve Çeşitli Fraksiyonlarında Lityum Tayinleri

Atık çamur ve bu çamur üzerinde Bölüm 3.3'de yapılan deneyler sonucunda elde edilen süzüntülerde lityum tayinleri yapılmıştır. Tayinler özel bir tahlil laboratuvarında 8T 624 model Biotechnica Instruments marka alev fotometresinde gerçekleştirilmiştir.

Lityum alev fotometresinde dalga boyu 671 nm'de ölçülebilir. Lityumun alev fotometrik metod ile tayininde baryum, stronsyum ve kalsiyum interferasyona sebep olduğundan, çözeltiye  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ve  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ilave edilerek  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{SrCO}_3$ , ve  $\text{CaCO}_3$  şeklinde çöktürülerek ayrılırlar. Analiz için alınan kısımda 10 mg dan fazla sodyum ve magnezyum bulunmamalıdır. Alev fotometrik metod ile bir litre çözeltilde bulunan 0.1 mg civarındaki lityum ölçülebilir. Nümuneler cam şişelerde muhafaza edilmelidir. Polietilen şişeler kullanılmaz, çünkü polietilen imalâtında bazen LiCl katalizör olarak kullanıldığından kirliliğe sebep olabilir (23).

Reaktifler;

a) Sodyum sülfat ve sodyum karbonat çözeltisi: 5 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ve 10 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  saf suda çözülerek 1 lt ye seyreltilir.

b) Stok lityum çözeltisi: 610.9 mg susuz LiCl destile suda çözümlenerek 1000 ml'ye seyreltilir. 1 ml çözelti=100 µg Li. Lityum klorür higroskopik bir madde olduğundan, etüvde 105 °C de 1 gece bekletilerek desikatöre alınır ve hızlı bir şekilde tartım alınarak çözeltisi hazırlanır.

c) Standart lityum çözeltisi: 20 ml stok lityum çözeltisi destile su ile 1000 ml ye seyreltilir. Bu çözeltinin konsantrasyonu 2.0 µg Li/ml dir.

İşlem;

a) Nümuneye çözeltisinin hazırlanması: Nümuneye Bölüm 3.2.1.de açıklanan asit ekstraksiyon metoduna göre çözünürleştirildi. Elde edilen süzüntüye  $\text{H}_3\text{BO}_3$  tayini için uygulanan ön işlemler uygulandı ve belirli hacme tamamlandı. Bu çözeltiden 50 ml alınarak 5 ml  $\text{Na}_2\text{SO}_4+\text{Na}_2\text{CO}_3$

çözeltisinden ilâve edildi;  $BaSO_4$ ,  $SrCO_3$ ,  $CaCO_3$ ,  $MgCO_3$  çökeleklerinin oluşması için kaynatılarak uygun süre bekletildi ve süzüldü, süzüntü destile su ile 50 ml ye tamamlandı.

b) Standart çözelti için işlem: 50 ml standart lityum çözeltisine 5 ml  $Na_2SO_4+Na_2CO_3$  ilâve edildi. Bu çözeltide çökecek katyonlar olmadığı için kaynatılmasına gerek yoktur. Bu çözeltinin konsantrasyonu 1.8  $\mu g$  Li/ml dir.

c) Alev fotometresinde ölçme: Önce 671 nm de değişik ppm'lerde hazırlanan standart çözeltilerle alet kalibre edildikten sonra nümune çözeltisinde ölçme yapıldı. Tayinin yapıldığı alette meg/l ve mg/dl cinsinden ölçme yapılabilmektedir.

Borik asit atık çamurunun orjinalinde ve Bölüm 3.3.de açıklanan, üç değişik parametreye göre deneyler yapılan atık çamurdaki  $B_2O_3$  ün su ile ekstraksiyonu çalışmalarından, her fraksiyon için ele geçen süzüntülerde lityum tayinleri yapılmıştır. Sonuçlar Tablo 4.1.1, Tablo 4.2.1, Tablo 4.2.2, Tablo 4.2.3.de verilmektedir.

### 3.5. Bandırma Borik Asit Fabrikası Atık Çamuru İle Hazırlanan

#### Çimento Karışımlarına Uygulanan Testler

Atık çamur nümunesi etüvde 105 °C de 4 saat kurutuldu ve 500 ml saf suda, Bölüm 3.3.de açıklandığı gibi, değişik sıcaklıklarda (20°C, 50 °C, 80 °C ve 100 °C) manyetik karıştırıcı ile 1 saat karıştırılarak ekstrakte edildi. Süzme işleminden sonra ele geçen kalıntı havada kurutuldu ve portland ve traslı çimentolarda jips yerine katkı maddesi olarak ağırlıkça %4 oranında katıldı.

Denemelerde kullanılan portland çimentosu klinkeri ve traslı çimentolar için kullanılan tras Trabzon Çimento Fabrikası kapalı stokholünden sağlandı. Çimento deneyleri, priz süreleri, hacim genleşmeleri, basınç ve eğilme dayanımları Trabzon Çimento Fabrikası kalite kontrol laboratuvarında yapıldı.

Denemelerde kullanılan portland çimentosu klinkeri ve trasın kimyasal analiz sonuçları Tablo 4.3.1.1.de verilmektedir. Çimento karışımları TS 19 ve TS 26'ya göre; portland çimentosu (PÇ) için %96

portland çimentosu klinkeri (PÇK), %4 borik asit fabrikası çamur (borojips); traslı çimento (TÇ) için %76 portland çimentosu klinkeri (PÇK), %20 tras ve %4 borojips karıştırılarak belirli bir inceliğe kadar öğütülerek hazırlandı.

Borojipsle hazırlanan çimento karışımlarının adları ve kullanılan borojipslerin özellikleri Tablo 4.3.2.1.de belirtilmektedir.

### 3.5.1. Priz Süreleri

Bu çalışmalarda priz sonu yukarıda belirtilen çimento karışımlarının priz sonu süreleri tespit edilmiştir. Testler TS 24'e göre Vicat aleti ile yapılmıştır. Çimento ile suyun karıştırıldığı andan itibaren Vicat iğnesinin hamura 1 mm girinceye kadar geçen süre priz sonu süresidir. İlgili test sonuçları ve standart değerler Tablo 4.3.3.1.de verilmektedir (24).

### 3.5.2. Hacim Genleşmeleri

Portland ve traslı çimento karışımlarının soğuk ve sıcaktaki hacim genleşmelerinin toplamı TS 24'e göre Le Chatelier aleti ile yapıldı.

Normal kıvamında hazırlanan çimento hamurları, çubukları bir iple bağlı Le Chatelier halkasına konur. Üst yüzeyi bir spatülle düzeltilir ve bir cam levha ile kapatılarak, cam levha üzerine ağırlık konur ve çubuklara bağlanmış ip çözülür. Hemen çubuk uçlarının açıklığı ölçülür (a). Kalıplar  $20 \pm 2$  °C olan su içine daldırılır. 24 saat sonra çubuk uçlarının açıklığı yeniden ölçülür (b).

Kalıplar 4 saat kaynatılarak çubuk uçlarının açıklığı tekrar ölçülür (c). Sonra (b-a) soğukta, (c-b) sıcakta, (c-a) toplam genleşme mm cinsinden hesaplanır. Bulunan sonuçlar portland çimentosu için TS 19, Traslı çimentolar için Ts 26'da verilen standart değerlerle birlikte Tablo 4.3.4.1.de, ilgili grafikler Şekil 4.3.4.1.de ve Şekil 4.3.4.2.de verilmektedir.

### 3.5.3. Eğilme Ve Basınç Dayanımları

Portland ve traslı çimentoların eğilme ve basınç dayanımlarını ölçmek için, TS 819'a göre, 1 kısım çimento, 3 kısım kum ve 1/2 kısım su karıştırılır.

Bir karıştırma kabına 225 g su konur, üzerine 450 g çimento ilâve edilerek düşük hızla 30 sn karıştırılır. Sonra karıştırma devam ederken yavaş yavaş 1350 gr kum katılır. Kumun katılması ilk dakika sonunda bitmiş olmalıdır. Bir dakika sonunda karıştırıcı yüksek hıza ayar edilerek 30 sn daha karıştırılır. Başlangıçtan itibaren bu 90 sn lik karıştırmadan sonra, karıştırıcı durdurulur. Karıştırıcı durduktan sonra 15 sn içinde karıştırma cidarına yapışmış olan harç kabın içine kazınır. Kabın üzeri örtülerek 75 sn beklenir. Bu süre sonunda karıştırıcı yüksek hızla yeniden 1 dakika daha karıştırılır. Böylece toplam 4 dakikanın sonunda harç kalıplara konulmak üzere hazır hale getirilir.

Boyutları (uzunluk x yükseklik x genişlik) 160 mm x 40 mm x 40 mm olan kalıplara doldurulur ve kalıplar sarsma aletine yerleştirilir. Sarsma makinası çalıştırılır ve 60 sn içinde 60 sarsma yapılır. Bu işlemden sonra kalıplar numaralanır ve rutubet odasına kaldırılır. 20 - 24 saat sonra kalıplar sökülür ve harç prizmaları daha sonra, eğilme ve basınç dayanımlarını ölçmek için,  $20 \pm 1$  °C lik musluk suyu içinde 2 gün, 7 gün, 28 gün bekletilir.

Hazırlanan prizmaların, TS 24'e göre Toni-Teknik marka eğilme ve basınç dayanımı ölçme aletinde 2 gün, 7 gün ve 28 günlük eğilme ve basınç dayanımları ölçüldü. Her bir değer yapılan 3 denemenin ortalaması alınarak bulundu. Portland ve traslı çimento karışımlarında ölçülen eğilme ve basınç dayanımları ile portland çimentosu için TS 19, traslı çimentolar için TS 26'da verilen standart değerler Tablo 4.3.5.1.de verilmiştir. Ayrıca Bu değerlerle çizilen grafikler Şekil 4.3.5.1, Şekil 4.3.5.2, Şekil 4.3.5.3. ve Şekil 4.3.5.4.de verilmektedir.

#### 4. BULGULAR

##### 4.1. Borik Asit Fabrikası Atığı Çamurun Kimyasal Analizi

Bölüm 3.2.de açıklanan deneylerle gerçekleştirilen analiz sonucu Tablo 4.1.1.de verilmektedir. Çeşitli numunelerde yapılan deneylerle bulunan sonuçların ortalamaları alınmıştır.

Tablo 4.1.1. Borik Asit Fabrikası Atığı Çamurun Kimyasal Analizi

105 °C Kuru Nümune	
Bileşen	%
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.26
SiO <sub>2</sub>	8.25
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.60
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.45
CaO	28.80
MgO	1.68
SO <sub>3</sub>	44.16
H <sub>2</sub> O (250 °C)	2.85
Li	0.0378

##### 4.2. Atık Çamurun Su İle Ekstraksiyonu Sonucunda Süzüntüde B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve Lityum Tayinleri

Bu deneylerde aşağıda belirtilen şartlarda süzüntüdeki B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve lityum miktarları verilmiştir. Ayrıca ilgili deneylerde atık çamur numunelerinde bulunan B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve lityum miktarlarının % kaçının süzüntüye geçtiği verilmiştir. Bütün denemelerde her deney için 500 ml saf su kullanılmıştır. Üç değişik parametreye göre yapılan deneylerde elde edilen sonuçlar Tablo 4.2.1, Tablo 4.2.2. ve Tablo 4.2.3.de verilmektedir.

Tablo 4.2.1. Sıcaklık Değişken Alınarak Su İle Yapılan Ekstraksiyon Sonuçları (Nümunne=100 g, karıştırma süresi = 1 saat).

Sıcaklık °C	Süzüntüde		Nümuneden süzüntüye geçen	
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g)	Li (g)	% B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% Li
20	4.28	0.004347	38.01	11.50
40	4.43	0.006934	39.00	18.35
60	4.45	0.007038	39.53	18.60
80	4.75	0.008521	42.24	22.55
100	5.30	0.009418	47.24	24.90

Tablo 4.2.2. Karıştırma Süreleri Değişken Alınarak Su İle Yapılan Ekstraksiyon Sonuçları (Nümunne=100g, sıcaklık= 20 °C).

Karıştırma Süresi (dk)	Süzüntüde		Nümuneden süzüntüye geçen	
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g)	Li (g)	% B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% Li
20	3.60	0.002311	32.00	6.10
40	3.97	0.002347	35.33	11.50
60	4.31	0.004485	38.33	14.83
80	4.33	0.006279	38.53	16.60



Tablo 4.2.3. Nümune Miktarı Değişken Alınarak Su İle Yapılan Ekstraksiyon (Sıcaklık=20°C, karıştırma süresi=1 saat).

Nümune Miktarı (g)	Süzüntüde		Nümuneden süzüntüye geçen	
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g)	Li (g)	% B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% Li
30	1.58	0.002691	46.00	23.75
50	2.40	0.003275	42.00	17.35
80	3.60	0.004485	40.00	14.83
100	4.30	0.004485	38.33	14.83

#### 4.3. Atık Çamur (Borojips) Katkılı Çimento Karışımları İle İlgili Deney Sonuçları.

##### 4.3.1. Portland Çimentosu Klinkeri (PÇK) Ve Trasin Kimyasal Analizi:

Denemelerde Kullanılan Portland Çimentosu Klinkeri (PÇK) Ve Trasin Kimyasal Analiz Sonuçları Tablo 4.3.1.1.de verilmektedir.

Tablo 4.3.1.1. Portland Çimentosu Klinkerin (PÇK) ve Trasin (T) Kimyasal Analiz Sonuçları.

Bileşen	PÇK'de	T'de
	%	%
SiO <sub>2</sub>	20.81	60.84
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.90	16.00
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.50	5.30
CaO	62.85	6.05
MgO	1.55	1.72
SO <sub>3</sub>	1.01	0.21
A.Z.	1.82	5.70

#### 4.3.2. Borojips Katkılı Çimento Karışımlarının Tanımlanması

Farklı borojips katkılı Portland çimentosu (PÇ) ve traslı çimento (TÇ) karışımlarını ifade eden semboller ve kullanılan borojips'lerin özellikleri Tablo 4.3.2.1.de gösterilmektedir.

Tablo 4.3.2.1. Çimento Adları ve Kullanılan Borojips'lerin Özellikleri.

PÇ Karışımlarının Adı	TÇ Karışımlarının Adı	Karışımlarda Kullanılan borojips'lerin özellikleri
P1	T1	20°C de su ile ekstrakte edilmiş borojips
P2	T2	50°C de su ile ekstrakte edilmiş borojips
P3	T3	80°C de su ile ekstrakte edilmiş borojips
P4	T4	100°C de su ile ekstrakte edilmiş borojips

#### 4.3.3. Priz Sonu Süreleri

Borojips katkılı çimento karışımlarının Priz sonu süreleri Tablo 4.3.3.1.de verilmektedir.

Tablo 4.3.3.1. Çimento Karışımlarının Priz Sonu Süreleri.

Çimento Karışımı	Priz sonu süresi (saat-dk)	Çimento Karışımı	Priz Sonu süresi (saat-dk)
TS 19	10.00 (max.)	TS 26	10.00 (max.)
P1	24.00	T1	24.00
P2	24.00	T2	24.00
P3	24.00	T3	24.00

#### 4.3.4. Hacim Genleşmesi Sonuçları

Bölüm 3.5.2.de açıklandığı gibi tayin edilen toplam hacim genleşmesi sonuçları Tablo 4.3.4.1.de, bu sonuçlardan elde edilen grafikler Şekil 4.3.4.1. ve Şekil 4.3.4.2.de verilmektedir.

Tablo 4.3.4.1. Çimento Karışımlarının Hacim Genleşmeleri.

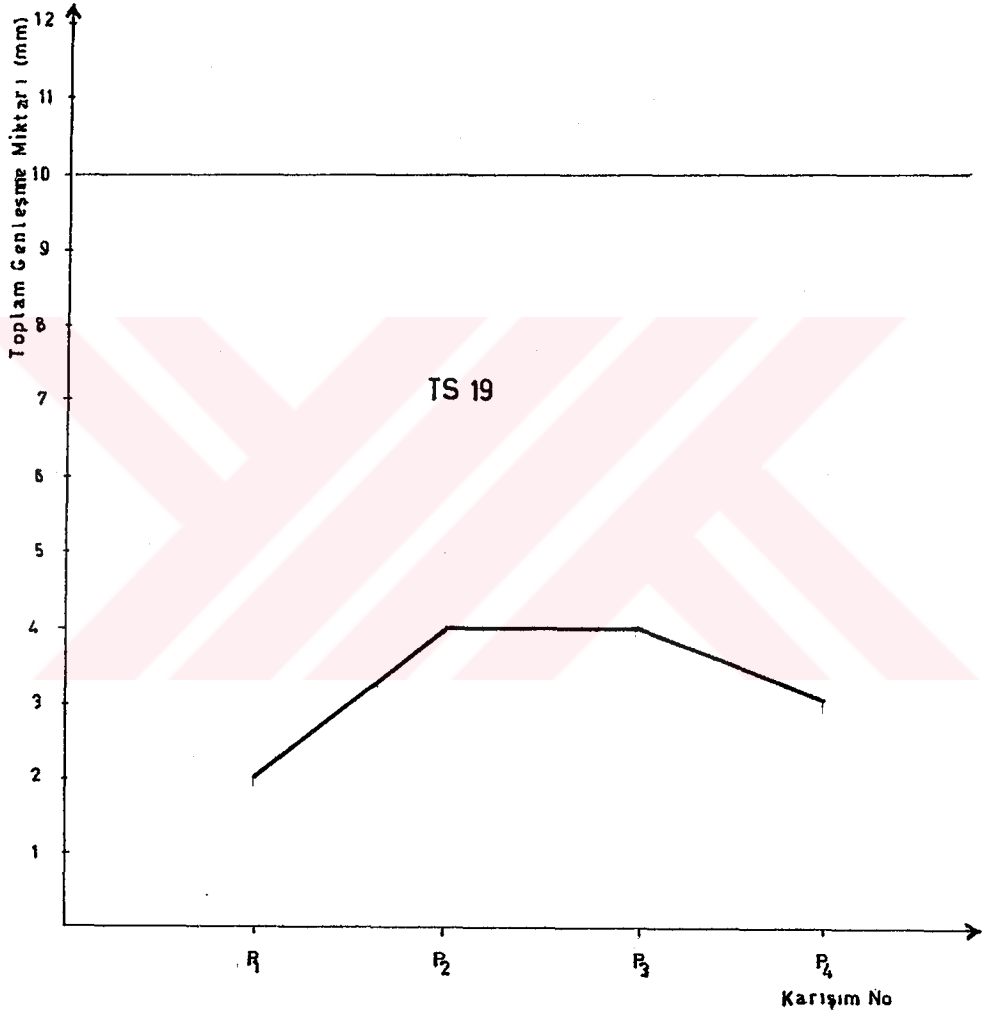
Çimento Karışımı	Hacim genleşmesi Toplam (mm)	Çimento Karışımı	Hacim genleşmesi Toplam (mm)
TS 19	10.00 (max.)	TS 26	10.00 (max.)
P1	2	T1	—
P2	4	T2	3
P3	4	T3	—
P4	3	T4	4

#### 4.3.5. Eğilme ve Basınç Dayanımının Değerleri

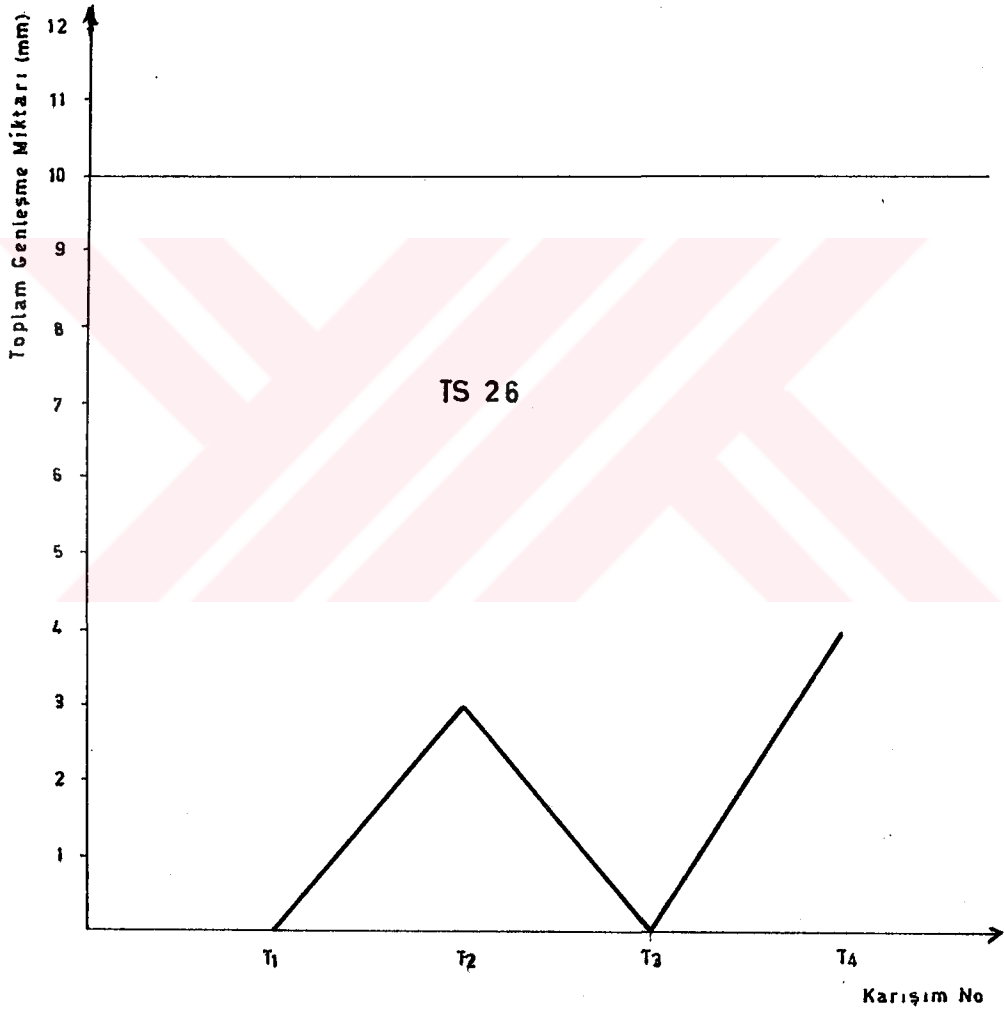
Borojips'li çimento karışımları için, Türk Standartlarında (TS) belirtildiği şekilde, tayin edilen eğilme ve basınç dayanımları Tablo 4.3.5.1.de, bu değerlerle elde edilen grafikler Şekil 4.3.5.1, Şekil 4.3.5.2, Şekil 4.3.5.3. ve Şekil 4.3.5.4.de gösterilmektedir.

Tablo 4.3.5.1. Çimento Karışımlarının Eğilme ve Basınç Dayanımları.

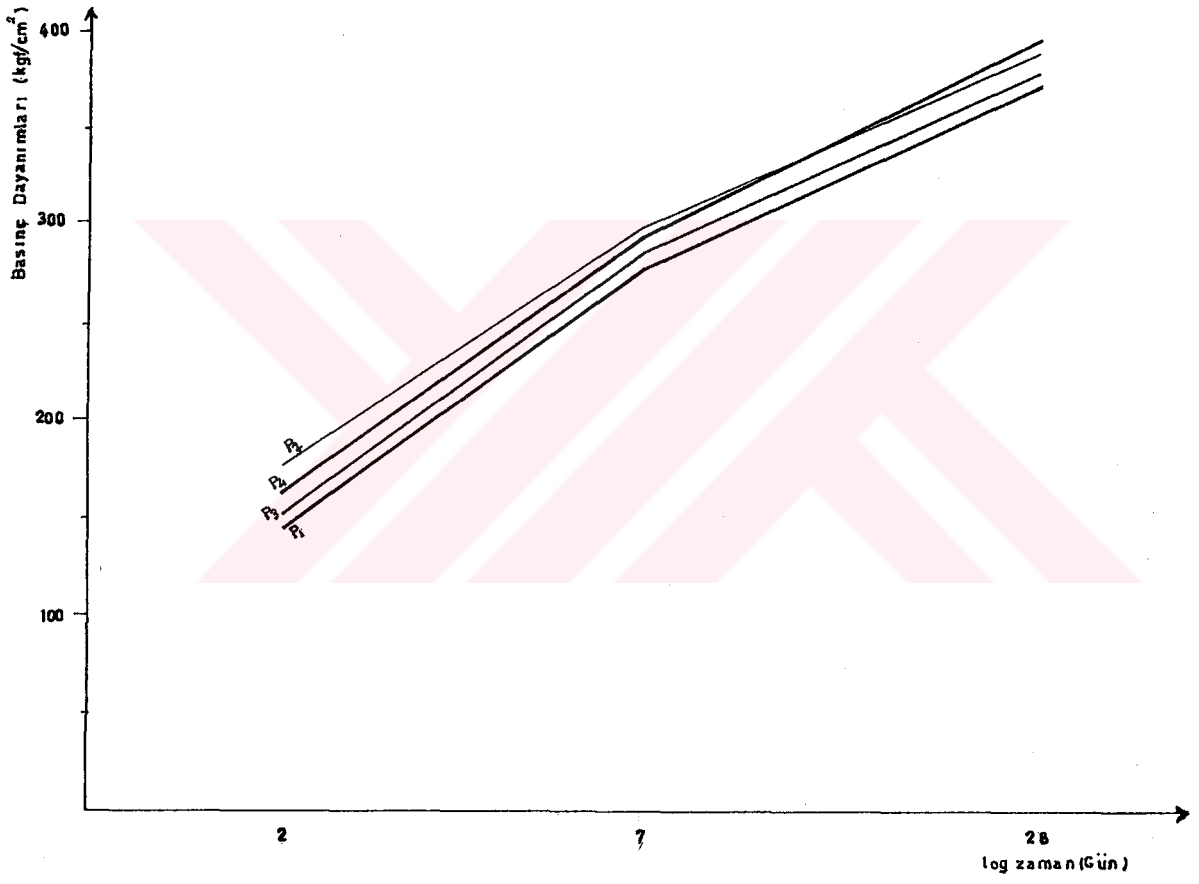
Çimento Karışımı	Eğilme dayanımları (kgf/cm <sup>2</sup> )			Çimento Karışımı	Basınç dayanımları (kgf/cm <sup>2</sup> )		
	2 gün	7 gün	28 gün		2 gün	7 gün	28 gün
TS 19	—	40	55	TS 19	—	210	325
P1	30.5	53.2	70.0	P1	145	276	374
P2	33.5	55.7	73.0	P2	173	300	387
P3	31.7	50.3	69.5	P3	150	289	377
P4	37.0	55.0	73.5	P4	164	293	399
TS 26	—	40	55	TS 26	—	210	325
T1	20	42	53	T1	63	78	205
T2	23	41	55.8	T2	74	201	295
T3	21.5	49.3	71.2	T3	63	227	295
T4	24.5	47.5	60.8	T4	108	243	324



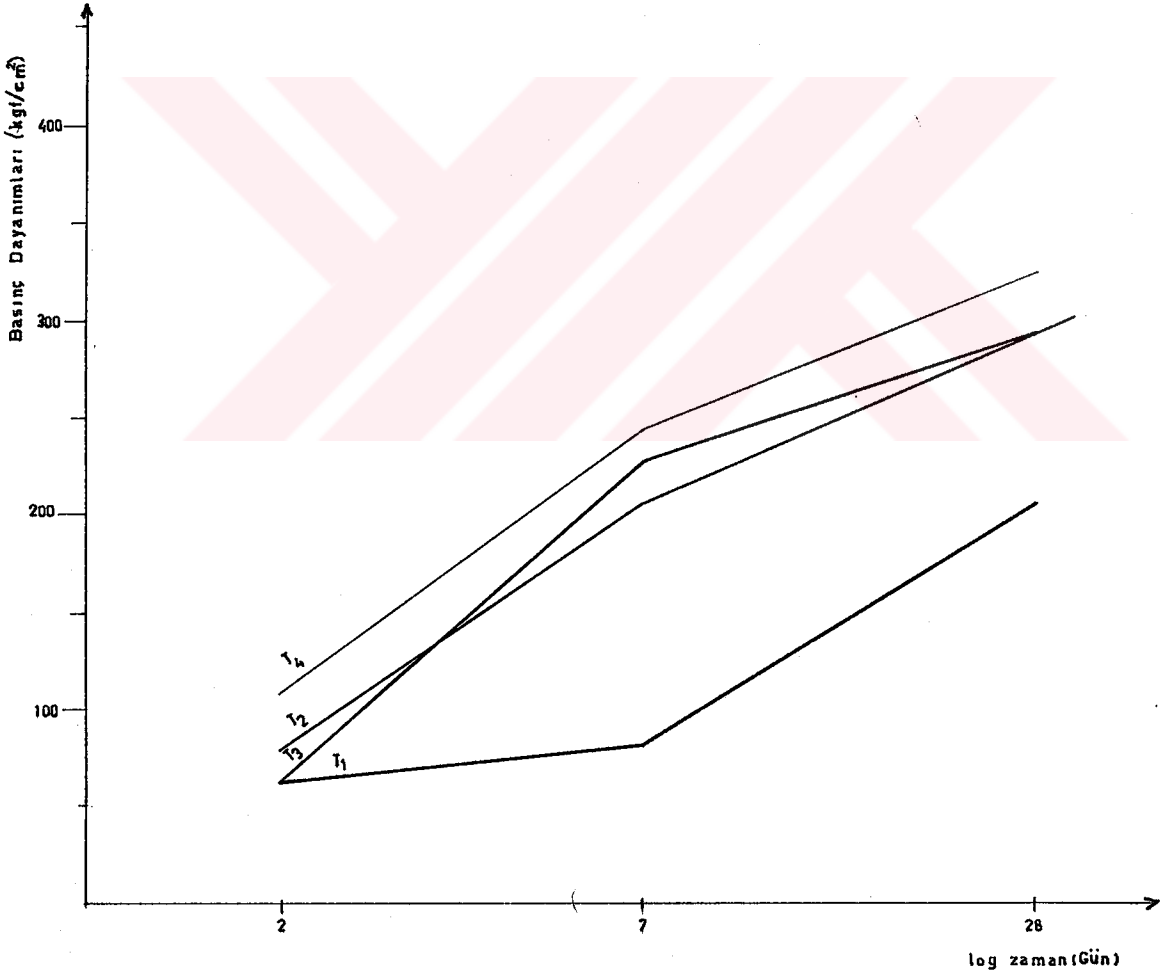
Şekil - 4.3.4.1 Portland Çimento Karışımları Hacim Genleşme Değerleri



Şekil-4.3.4.2 Traslı Çimento Karışımları Hacim Genleşme Değerleri

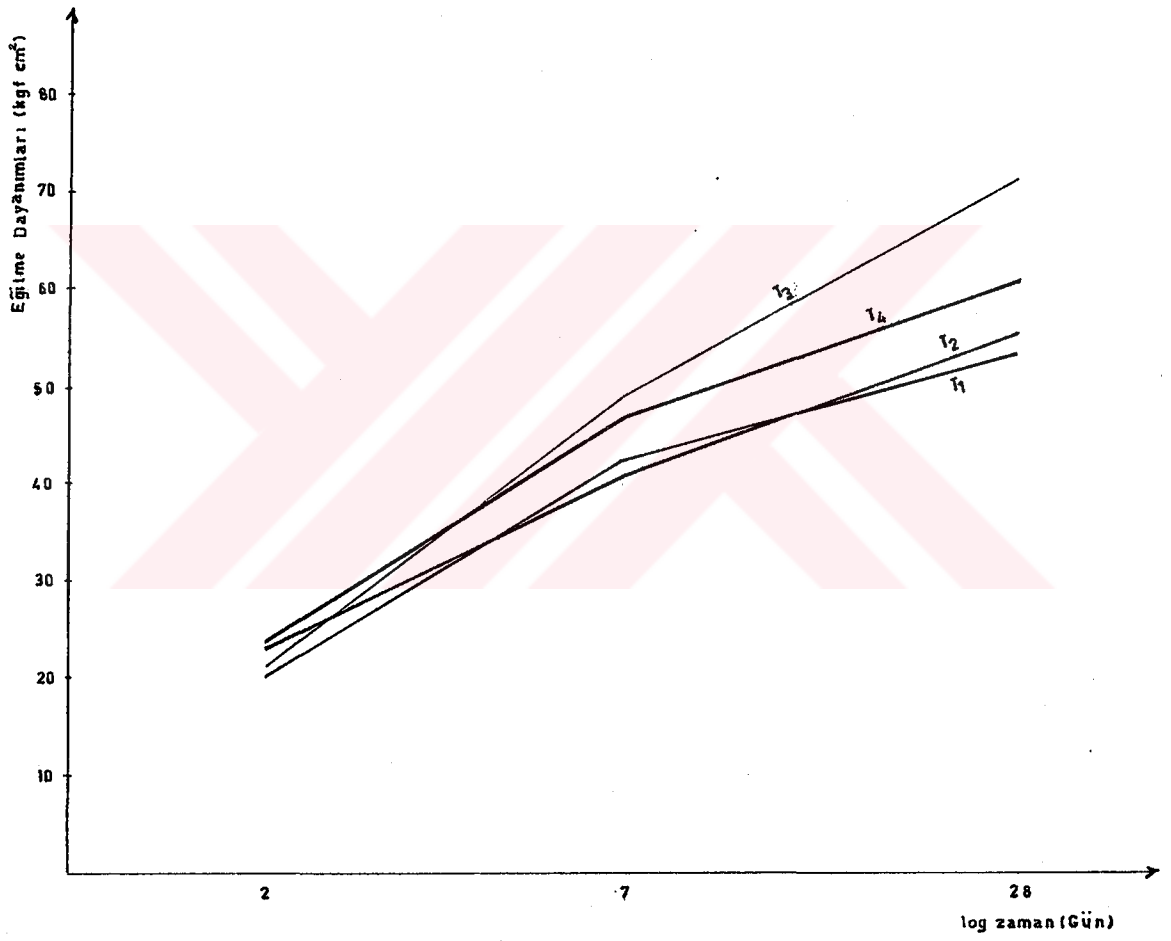


Şekil-4.3.5.1 Portland Çimento Karışımları Basınç Dayanımları

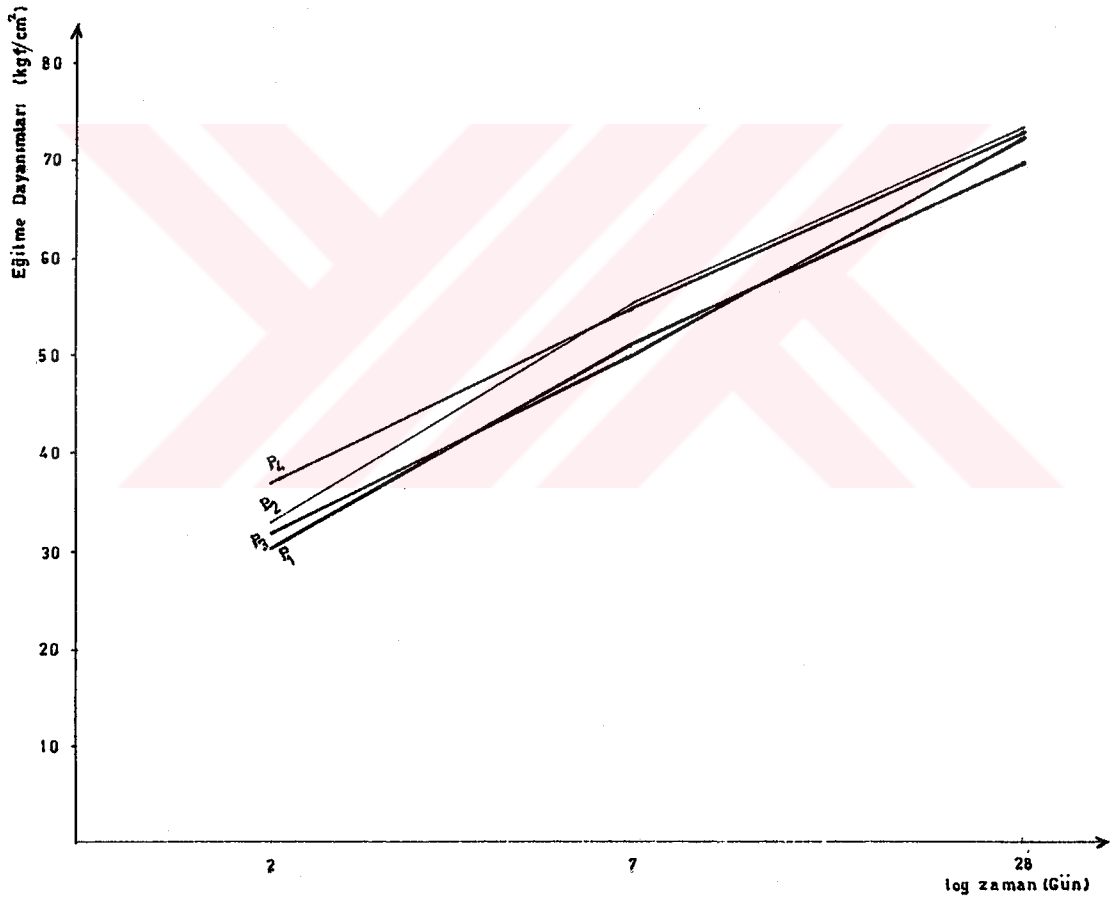


Şekil-4.3.5.2 Traslı Çimento Karışımları Basınç Dayanımları





Şekil-4.3.5.3 Traslı Çimento Karışımları Eğilme Dayanımları



Şekil-4.3.5.4 Portland çimento karışımları Eğilme Dayanımları

## 5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Etibank Bandırma Borik Asit Fabrikası atık çamurunun kimyasal analizinde % 11.26  $B_2O_3$  ve % 0.0378 Lityum bulunmuştur. Bu değerler göz önüne alındığında yılda yaklaşık 90.000 ton atık çamurla birlikte 18.000 ton  $H_3BO_3$ , 34.02 ton Lityum atılmaktadır. Bandırma körfezinde denize atılan atık çamurdaki  $H_3BO_3$  in para değeri yılda  $18.000 \times 500 = 9.000.000$  \$, Lityumunki ise  $34.020 \times 50 = 1.701.000$  \$ olmaktadır.

Atık çamur içindeki  $B_2O_3$  ün ve lityumun su ile ekstraksiyonu ile süzüntüye alınması deneylerinde elde edilen maksimum değerler;

Sıcaklık değişken alındığında  $100^\circ C$  ve (nümune=100 g, karıştırma süresi=1 saat, saf su=500 ml) nümunedeki  $B_2O_3$  ün %42.24'ü, lityumun ise %24.90'ı,

Karıştırma süreleri değişken alındığında 80 dakika karıştırılarak (diğer şartlar aynı) nümunedeki  $B_2O_3$  ün %38.53'ü lityumun ise %16.60'ı,

Nümune miktarı değişken alındığında 30 g nümunedeki (diğer şartlar aynı) %46  $B_2O_3$ , %23.73 lityum, süzüntüye alınmıştır.

Büyük oranda jips,  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ , olan atık çamurun Marmara Denizini kirlettiği bir gerçektir. Bu kirlilik probleminin giderilmesinde borojips'in çimento endüstrisinde değerlendirilmesi alternatif bir çözüm durumundadır. Orjinal ve  $B_2O_3$  oranı azaltılmış borojips'lerin katkı maddesi olarak kullanılmasıyla hazırlanan portland çimentosu (PÇ) ve traslı çimento (TÇ) karışımlarına uygulanan çimento testlerinden;

Priz sürelerinin geç olduğu ve ilgili TS değerlerine uygunluk göstermediği,

Hacim genleşmelerinin ilgili TS değerlerine uygunluk gösterdiği,

Eğilme dayanımları değerlerinin TS değerlerinden daha iyi sonuçlar verdiği,

Basınç dayanımları ise portland çimentosu karışımlarında (P1, P2, P3, P4) TS değerlerine uygunluk gösterdiği, traslı çimento karışımlarından T1, T2, T3 de TS 26 değerlerine uygunluk göstermediği, T4 de ise TS 26 değerlerine uygunluk gösterdiği, tesbit edilmiştir.

## 6. KAYNAKLAR

- 1- Ullmann, Encyclopädie der Technischen Chemie, Bor und Bor Verbindungen, 4. Neubearbeitete und erweiterte Auflage, Band 8, 663-664, Bonn, 1974.
- 2- Kirk and Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Boron Compounds, Third Ed., New York, 1978.
- 3- TMMOB Kimya Mühendisleri Odası, Kimya Mühendisliği Cilt 6, Sayı 60, Ankara, 1973.
- 4- IV. Beş Yıllık Kalkınma Planı Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Bor Bileşikleri, Yayın No: DPT: 1566-ÖİK: 254 Devlet Planlama Teşkilatı, Ankara, 1979.
- 5- Chemical Economics Handbook, Boron Minerals and Chemicals, Stanford Research Institute, Menlo Park, California, 1977.
- 6- Industrial Minerals, no:143, Ağustos, 1974.
- 7- DSİ, Kırka Yöresi Bor Kirliliği Araştırması, Ankara, 1983.
- 8- Kee, J.E., Wolf, H.W., Water Quality Criteria, California State Water Resources Control Board, 1963.
- 9- Balkan, A., Tolun, R. Kolemanitten Borik Asit Üretiminde Jips Oluşumundaki Etkileri, Tübitak-MAE-Kimya Bölümü Yayını, Gebze 1980.
- 10- Civelekoğlu, H., Tolun, R., Bulutçu, N., İnorganik Teknolojiler, İ.T.Ü Yayınları No:17, İstanbul, 1987.
- 11- Demircioğlu, A., Türkiye Bor Endüstrisinin Gelişme İmkânları Üzerine Bir İnceleme, MTA Yayınları, Ankara, 1980.
- 12- Bağol, M.S., Eren, S., Boraks ve Borik Asit Şamllarındaki Bor Trioksidin Polialkollerle Ekstraksiyonu, TÜBİTAK 1975, Ankara.
- 13- Şahin, S., Bor Atıklarının İyon Değişirme Metodu ile Tasfiye Üzerine Bir Araştırma, Doktora Tezi, İ.T.Ü, İstanbul, 1982.
- 14- Balkan, A., Ayak, T. Minimization of  $B_2O_3$  Losses with Waste Gypsum, Tübitak, Gebze, 1985.

- 15- Rane, J.C., Angstald, R.L., Recovery of Boric Acid from Borate Brine, U.S.Patent No:3539506, 1970.
- 16- Salma, T., 50 Milyar Dolarlık Umut, Tempo, Yıl:2, Sayı:2  
İstanbul, 1989.
- 17- Shreve, R.N., Brink, J.A. ve Çataltaş, A.İ., Kimyasal Proses Endüstrileri, İnkilap ve Aka Kitabevi, İstanbul, 1983.
- 18- Ölmez, H., Uçucu Küllü Çimentonun Özelliklerine Polimer Katkıların Etkisi, Doçentlik Tezi, K.T.Ü Temel Bilimler Fakültesi Trabzon, 1982.
- 19- Lea, M.F., The Chemistry of Cement and Concrete, Edward Arnold. Pub. Ltd., London, 1970.
- 20- Ölmez, H., Erdem, E., The effects of phosphogypsum on the Setting and Mechanical properties of Portland Cement and Trans Cement, Cement and Concrete Research, Vol. 19, 337-384, New York, 1989.
- 21- Demircioğlu, A., Bor Titrasyonlarına Kısa Bir Bakış, Kimya ve Sanayii Dergisi, 20, 89, İstanbul, 1972.
- 22- Gündüz, T., Kantitatif Analiz Ders Kitabı, A.Ü. Fen Fakültesi Yayınları, 122, 4, Ankara, 1975.
- 23- Rand., M.C., Agnold, E., Micheal, J., (Join Editorial Board), Standart Methods, American public Health Association, 14 th edition, Washington, 1975.
- 24- Türk Standartları TS 19, 24, 687. TSE, Ankara.

## 7. ÖZGEÇMİŞ

1961 yılında Vakfıkebir'de doğdu. 1979 yılında Vakfıkebir Ticaret Lisesini bitirdi. 1986 yılında K.T.Ü Fatih Eğitim Fakültesi Fen Bilimleri Eğitimi Kimya Öğretmenliği Lisansını bitirdi. Aynı yıl K.T.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü'nde Kimya Yüksek Lisansına başladı. 1987 den beri Trabzon Anadolu Teknik, Teknik ve Endüstri Meslek Lisesi'nde Kimya öğretmeni olarak görev yapmaktadır.

