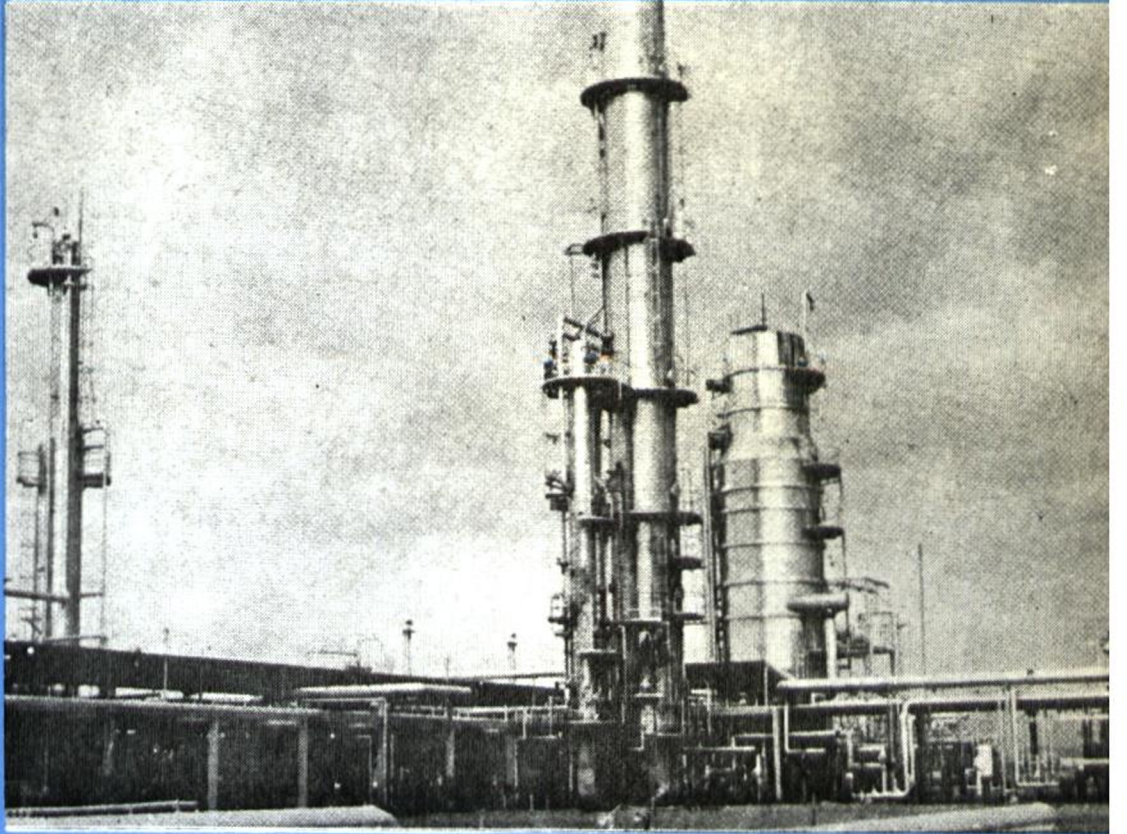


KİMYA MÜHENDİSLİĞİ



YIL 2

CILT 1

SAYI 8



KORUMA KLOR-ALKALI TESİSLERİ

SÜD KOSTİK, KLOR, DDT, BHC ve OLEUM imâl etmek üzere İzmit'te kurulmakta ve yakın bir zamanda faaliyete geçmek için hazırlanmaktadır. Senede 47.550 ton kimyevi madde ve bunların doğuracağı iş hacmi, memlekette daha fazla ilâçlama ve daha fazla mahsul imkânları sağlayacaktır.

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ MECMUASI

TMMOB Kimya Mühendisleri Odası Neşir Organı

İÇİNDEKİLER

Yakıt Pillerinde Son Gelişmeler	3 - 5
Doç. Dr. Celâl TÜZÜN	
Soğukta Betonlama İçin Kimyasal Katkı Mad- deleri	6 - 8
Kimya Y. Müh. Hayri YALÇIN	
Çimento Fabrikalarında Lâboratuvara düşen Vazifeler	9-10
Kimya Y. Müh. Fuat YEGÜL	
Kök Fabrikası İşletmesinde Lâboratuvarın Vazifesi	11-18
Dr. Halit ERKAN	
Renk Ölçmesi	19-22
Kimya Y. Müh. Osman A. KERMEN	
Çift Borulu Isı Değiştiriciler ve Isı Değiştiri- cilerde Entalpi Bağlantıları	23-25
Doç. Dr. İhsan ÇATALTAŞ	
Süzme ile Isı İletimi Arasındaki Benzerlik ...	26-28
Kimya Y. Müh. Mete ÖĞÜTMEN	
Yeni Maddeler, Sülfat Asiti — Şimdi Bir Toz	29-30
Kimya Y. Müh. Utku SADIK	
Kimyevi Elyaf	31-38
Kimya Y. Müh. Nahit KOLÇAK	
Selektif Hidrojenasyon	39-40
Dr. Behiç BELER	
Alüminyum İstihsalinde Teknik Terakkiiler ...	41-47
Kimya Y. Müh. Suat GÖKSALTIK ve arkadaşları	-
Meslektaşlarımızı Tanıyalım	48

Kimya Mühendisliği

MECMUASI

T.M.M.O.B. Kimya Mühendisleri Odası Adına
İmtiyaz Sahibi ve Mes'ul Yazı İşleri Müdürü

Bu Sayıda ORHAN GÖK

Kimya Mühendisliği Mecmuası

Yayın Encümeni

Kâzım TURGAY

Hayri YALÇIN

Sevim ALAYDIN

Aral OLCAY

Kuşmet GÜVENÇ

Jale GÖKÇELİK

Meral TEZER

Ressam : Selçuk ÖZANT



**İdare Merkezi : Karanfil Sokak No. 13 Yenışehir -
Ankara. Telefon No : 12 79 28**

Dizilip , Basıldığı Yer :

**Türkiye Ticaret Odaları, Sanayi Odaları ve Ticaret
Borsaları Birliği Matbaası - ANKARA**



**Abone bedeli : Yıllık (4) sayı hesabile (15) T.L.
Sayısı (4) Liradır.**

İlan :	Dış kapak tam sahife (Renkli)	1000 TL.
» :	Dış kapak yarım sahife renkli	600 TL.
» :	İç kapaklar tek renk tam sahife	700 TL.
» :	İç kapaklar tek renk yarım sahife ...	400 TL.
» :	İç kapaklar tek renk 1/4 sahife	200 TL.
» :	Metin sahifelerinde tek sütun santimi	20 TL.



- ☐ **Neşredilen bütün yazılara telif ve tercüme hakkı
ödenir.**
- ☐ **Gönderilen yazılar neşredilsin veya neşredilmesin
iade edilmez.**
- ☐ **Yazıların terminoloji ve muhtevası fikirler imza
sahibinin sorumluluğu altındadır...**
- ☐ **Üç ayda bir çıkar.**



YAKIT PİLLERİNDE SON GELİŞMELER

Doç. Dr. Celal Tüzün

It is about hundred years old idea to convert combustion heat to the electrical energy directly, via electro-chemical reactions. But, in practice successful results are obtained recently. After hydrogen fuel cell which much work has been done on it, gas and liquid fuel cells and carbon consuming fuel cells, have been realized. All of these fuel cells are in the laboratory stage and much research required to become industrial and commercial.

Genel olarak kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştüren düzeneklere «pil» denir. Uygulama alanındaki piller, iki farklı iletkeni (elektrodu) bir elektrolite batırarak gerçekleştirilir. Böyle pillerde dış devreye elektron sağlayan elektrod (anod), çinko, magnezyum, alüminyum gibi kolay elektron veren bir metalden yapılır. Elektrolit bir asit, baz ya da tuz çözeltisi olabilir. Öteki elektrod (katod), elektronları alır ve bunları kendisine degen pozitif iyonlara ya da yükseltken bir maddeye verir. Kendisine elektron verilen pozitif iyon hidrojen iyonu ise, bundan hidrojen gazı meydana gelir, bu da iletken ol-

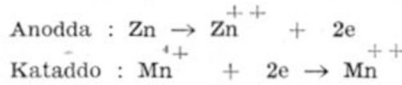
madığından katodun yüzeyini kaplayarak pilin iç direncinin yükselmesine ve böylelikle dış devrede akımın azalmasına sebep olur. Bu olaya «pilin kutuplaşması» («polarizasyonu») denir. Bunu önlemek için, elektronu alan şey hidrojen iyonundan başka bir iyon olmalı ya da yükseltken bir madde olmalıdır. Böyle maddelere «kutuplaşmalı önleyici maddeler» («depolarizan maddeler») denir.

Örnek olarak iyi bilinen Leclanché pilini alalım. Burada anod çinko, elektrolit amonyum klorür çözeltisi, katod iletken kömür (grafit), kutuplaşmayı önleyici madde mangan dioksiddir (MnO_2) :

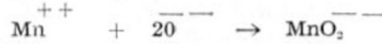
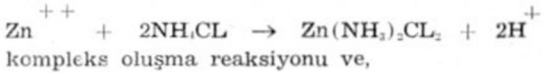
Leclanché pili :

(Anod) Zn/NH_4Cl (sulu çözelti) / MnO_2, C (Katod)

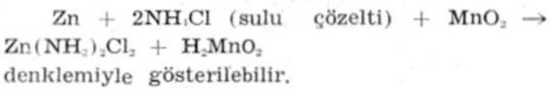
Bu pilde meydana gelen reaksiyonlar şunlardır :



Burada değişen elektronlar dış devredeki elektrik akımını oluşturlar. Pilin elektromotor kuvvetini oluşturan etkenler ise, yukardaki iyonlaşma ve iyon yükünün değişmesi reaksiyonlarından başka,

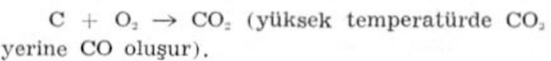


yeni bir kristal örgüsünün meydana gelmesi reaksiyonunun verdikleri enerjilerdir. Burada cereyan eden kimyasal reaksiyonlar toplu olarak :

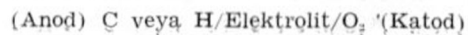


Bu denklemin sol yanındaki maddeler bir kaptaki birbirleriyle karıştırılırsa, sağ yandaki maddeler ve reaksiyon ısı elde edilir. Bu durumda elektronlar doğrudan doğruya bir atomdan ötekine geçmiş olurlar.

Şimdi yanma olayını gözönüne alalım. Genel olarak yakıtlarda karbon ve hidrojen vardır. O halde yanma olayı gerçekleşirken,



reaksiyonları ve ısı meydana gelir. Burada değişen elektronlar doğrudan doğruya bir atomdan ötekine geçerler. Yani, yakıtlar ocakta yakılırken, sanki pil maddeleri bir kaptaki birbiriyle karıştırılıp ısı elde eder gibi hareket edilmektedir. Halbuki bu olay,



şeklinde «yakıt pili» denilen bir düzeneğe gerçekleştirilirse, karbon ya da hidrojen atomunun verdiği elektronlar bir dış devreden geçerek elementel oksijene gider ve - ısı yerine - Elektrik akımı elde edilebilir. Bu olumluluk üzerinde yüz yıldanberi düşünülmektedir. Fakat ancak son yıllardaki araştırmalarla pratik değeri olabilecek sonuçlar elde edilmiştir. Bu konunun ilginç tarafı şuradadır: Bilindiği gibi şimdi yakıtlardan mekanik enerji elde etmek için bunlar ya bir buhar makinesinin kazanında ya da bir iç patlamalı motorun silindirinde yakılırlar, meydana gelen ısı enerjisi, uygun mekanik düzenlerle hareket enerjisine dönüştürülür. Buhar makinelerinde yakıtın ısı enerjisinin ancak % 15-20' sinden, iç patlamalı motorlarda ise % 35-40' ından faydalanılabilmektedir. Halbuki örneğin bir yakıt pilinde elde edilen elektrik enerjisini bir elektrik motoru yardımıyla % 90' ı hatta daha çok bir verimle mekanik enerjiye dönüştürmek kaabilirdir. Pildeki öteki kayıplar da gözönünde bulundurulursa, yakıt enerjisinin mekanik enerjiye dönüştürülmesinde kolaylıkla % 70' in üzerinde bir verimin sağlanabileceği tahmin edilebilir. Ayrıca, elektrik motorlarının öteki motorlara göre daha sade ve sağlam yapıda olmaları ve hareketli sistemlere daha kolaylıkla uygulanabilmeleri de bunların başka faydalarıdır.

Her türlü yakıtı kullanabilen, normal basınç ve sıcaklık şartlarında çalışabilen, hava oksijenini kullanan ve taşıt araçlarına uygulanacaksa hafif olan bir yakıt pili bunların en ideal şeklidir. Bu özelliklerden hiç birisi daha tam manasıyla gerçekleştirilmiş değildir. Fakat bu alanlarda bilhassa son yıllarda önemli ilerlemeler kaydedilmiştir. Şimdi önde duran ve çözülmesi gereken problemler şunlardır: a) Denel mahiyetteki pillerde elektrodlar genel olarak pahalı maddelerden yapılmakta ve pil pahalıya mal olmaktadır, ucuz metallerden yapılan elektrodların yüzey etkinlikleri zamanla azalmakta ve bu yüzden böyle pillerin ömürleri kısa olmaktadır, b) Gerçekleştirilen piller taşıt araçlarına uygulanamayacak kadar ağırdırlar, c) Pillerin sürekli çalışma süreleri oldukça azdır (ortalama olarak 200-300 saat) bu sakınca bunların sürekli enerji veren elektrik santralleri olarak kullanılmasını sınırlar.

Üzerinde en çok çalışılmış olan ve halen de çalışılmakta bulunan yakıt pili, hidrojen-oksijen sistemidir. Bir İngiliz bilgini olan F. T. Bacon'un bulduğu Bacon pilinin daha ileri bir duruma getirilmesi için Amerika'da da çalışmalar yapılmaktadır. Bu pilin elektrodları gözenekli nikelden yapılmakta, elektrolit olarak bir alkali kullanılmaktadır. Pilin işleme sıcaklığı 200-240°C'dir. Yaklaşık olarak 60 atmosfer basınçlarındaki hidrojen ve oksijen gazleri gözenekli elektrodlarla temas halindedirler. Pil işlerken, elektronla-

rını katoda vermiş olan hidrojen, proton (H^+)

haline geçer ve bu da elektrolitteki OH^- iyonlarıyla su (H_2O) verir. Katoddaki elektronlar dış devreden anoda giderler ve orada oksijeni, oksijen atom-iyonuna indirgerler. Bu da su ile birleşerek, $O^{2-} + H_2O \rightarrow 2OH^-$ denklemi gereğince hidroksil iyonlarını rejenere etmiş olur. Reaksiyonun toplu sonucu olarak meydana gelmiş bulunan su, elektrolit baz çözeltisini seyreltir. Fakat pilin işleme sıcaklığı 200°C'nin üzerinde olduğundan bu kolaylıkla uzaklaştırılabilir, ve elektrolit baz çözeltisinin konsantrasyonu sabit tutulur. Bu pilin verdiği enerji kilogram başına ortalama olarak 13° watt-saat/Kg'dır. Saf oksijen yerine hava ile çalışan ve gücü 10 Kw olan bir Bacon pili şimdi A.B.D. Hava Kuvvetleri laboratuvarlarında denenmektedir.

Bacon pilinin yüksek sıcaklık ve yüksek basınçta işlemesi bazı uygulamalar için bir sakıncasıdır. Bunun için normal basınç ve sıcaklık şartlarında çalışan piller daha ilgi çekicidir. Bu konu üzerinde de çalışmalar yapılmaktadır. Teorik olarak normal basınç ve sıcaklık pilleri Bacon piline göre daha çok güç ve akım yoğunluğu verirler. Bu tipte 100 watt-saat enerji veren piller yapılmıştır, daha büyüklerinin gerçekleştirilmesine de çalışılmaktadır. Fakat bu deneme pilleri pratik amaçlar için kullanılmıyacak kadar ağır ve teferrüatlıdır.

Yakıt olarak hidrojen kullanan piller ideal olmaktan uzaktırlar. Pahalı ve her yerde bulunmayan bir yakıt kullanmalarından başka, kullandıkları ve çalışmadıkları zamanlar bile bakımları güçtür. Ağır olduklarından hareketli sistemlere kolayca uygulanamazlar.

Her yerde bulunan yakıtları kullanan ve hava oksijenini işleyen piller daha ilginçtir, ve son zamanlarda bilhassa böylelerinin gerçekleştirilmesine çalışılmaktadır. Amerika'da, Wisconsin eyaletinde, petrol rafinasyonundan elde edilen bastırılmış gazlerle çalışan (ki bu gazlerin bileşimlerinde propan ve butan çok oranda bulunur) bir pil gerçekleştirilmiştir ve denel mahiyetteki bir tarım traktörüne uygulanmıştır. Pilin işleme sıcaklığı 40°C kadardır; traktörü çalıştırabilmesi için bu pillerden 1008 tanesi birbiriyle bağlanmıştır. Böylece elde edilen güç 20 HP'dir ki, bu da traktöre 1500 Kg'lık bir çekme kuvveti sağlamakta ve toprağı sürerken iki dizi pulluğu kolaylıkla çekmektedir. Burada saf oksijen yerine, aynı kısmi basıncı verecek şekilde bastırılmış hava da kullanılabilmektedir.

Kömürde noldukça ucuza elde edilebilen gazleri de elektrik enerjisine dönüştürmek için, 500-800°C'de işleyen ve elektroliti erimiş bir tuz olan bir yakıt pili gerçekleştirilmiştir. Böyle e-

rimiş tuz elektrolitli pillerin en büyük sakıncaları yüksek sıcaklıklarda işlemeleridir. Fakat ucuz yakıtları elektrik enerjisine çevirmeleri bakımından, geleceğin termik elektrik santrallerinin böyle pillerden meydana geleceği tahmin edilebilir.

Amerika'da, General Elektrik laboratuvarlarında doğal (tabii) yer gazlarıyla (ki bunlarda çok oranda metan bulunur) işleyen bir yakıt pili yapılmıştır. Bu pilde hidrokarbonlardan başka yakıtların hatta kömürün bile yakılabileceği bildirilmektedir. Bu sıcaklıkta yakıtların pirolizinden meydana gelen ilekten karbon (grafit) elektrolitin yüzeyini kaplayarak anod ödevini gören bir tabaka meydana getirmektedir. Elektrolit ise bileşiminin büyük bir kısmı zirkonyum oksiden ibaret olan bir oksitler karışımıdır, ve işleme sıcaklığında katıdır. Pilin elektrodları ucuz yakıtlarda sık sık rastlanan küllü zehirleyici etkilerine karşı oldukça az duyarlıdır. Bütün pil bir ısıtma mantosu içinde bulunur. Hidrokarbonlar önce bu manto içinde yakılarak pil, işleme sıcaklığı olan 1100°C'ye kadar ısıtılır. Bunlardan sonra yakıt doğrudan doğruya pilin içine verilir. Bu sıcaklıkta yakıt karbon ve hidrojene parçalanır, karbon katı elektrolitin yüzeyini kaplayarak anodu meydana getirir. Saf oksijen ya da hava alttaki erimiş gümüşün içine gönderilir, orada (yani gümüşün içinde) çözünür ve dış devreden gelen elektronları alarak oksijen atom-iyonu haline indirgenir. Oksijen atom iyonları, katı elektroliti oluşturan oksit katları arasından difüzlenerak karbon anoda kadar gelirler ve orada elektronlarını dış devreye vermiş bulunan karbon atom-iyonlarıyla birleşerek karbon monoksit meydana getirirler. Karbon monoksit, işleme sıcaklığını sabit tutmak için pil mantosu içinde yakılır.

Doğal yer gazı ve saf oksijen kullanan böyle bir pille 0,7 volt ve 150 amperlik bir rakım şiddeti elde edilmiştir. Bu pilin bozulmadan işleme süresi de oldukça uzundur (yaklaşık olarak 3000 saat). Pil henüz laboratuvar basamağındadır, piyasaya çıkarılması için önünde çözülmesi gereken bir çok problemler bulunmaktadır.

Yine son gelen haberler, General Elektrik araştırma laboratuvarlarında, benzin, gaz yağı, dizel yakıtı gibi türlü yakıtlarla işleyebilen ve işleme sıcaklığı da oldukça düşük olan (yaklaşık olarak 200°C) bir pilin gerçekleştirildiğini bildirmektedir. Bu pilde metandan heksana kadar bütün düz zincirli hidrokarbonlar denenmiş ve hepsinin de tamamen yükseltkendiği tesbit edilmiştir. Bu pil atmosfer basıncında ve hava oksijeniyle de işleyebilmekte, bu durumda etkinliği % 40-50 y ekadar çıkabilmektedir. Güç yoğunluğu yaklaşık olarak 3 watt/dm² dir ki, bu da yüksek verimli bir hidrojenli yakıt pilinin değerine yaklaşmaktadır. Pilin bazı kısımlarının

bilhassa elektrodlarının çok pahalıya malolması endüstriye uygulanmasında büyük sakıncasıdır. Daha ucuz elektrodlar üzerinde yapılan deney sonuçları da ümit vericidir, şimdi böyle elektrodların geliştirilmeleri üzerinde araştırmalar yapılmaktadır. Pilin etkinliği, elektrodlarının uzaydaki düzenine büyük ölçüde bağlıdır, fakat bu düzenin nasıl olduğu henüz açıklanmamıştır. Yalnız, elektrodların 0,2 mm çapında tellerden örülmüş örgüler halinde ve bunların üzerine çok ince platin tozunun tutturulmuş olduğu açıklanmıştır. Fosforik asit pilde elektrolit olarak kullanılmaktadır. Yakıtla elektrolit ancak elektrodların gözeneklerinde birbirlerine değmektedirler. Elektrolit olarak fosforik asidin kullanılmasının sebebi, hidrokarbonların yanmasından istenmeyen yan ürünlerin meydana gelmesini önlemek ve böylece pil reaksiyonlarının pürüzsüz olarak cereyan etmesini sağlamaktır.

Pilin işleme sıcaklığının düşük olması, pilin içinde bulunduğu kabın yapılması için birçok maddelerin kullanılmasını sağlar. Örneğin termo-seting plastikler (fenolikler ve melamin reçineleri gibi) bu amaçla kullanılabilir. Yakıt enerjisinin yaklaşık olarak yarısı, pilin işleme sıcaklığını sabit tutmak için harcanır ki bu da pilin önemli bir sakıncasıdır.

Bütün sakıncaları ortadan kaldırılıp pil iyice geliştirilince, ilk kullanılacağı yerin askeri işler olacağı tahmin edilmektedir. Halen orduda değişik işler için kullanılan portatif enerji cihazları vardır, genel olarak bunlar taşıt araçlarının yakıtılarıyla işlemektedirler. Adı geçen pil de böyle yakıtlarla işleyebilir. Ancak bu gibi yakıtların içinde vuruntuyu önleyici katkı maddeleri bulunduğundan pilin etkinliği biraz azalmaktadır. Pilin sivil alandaki uygulama yerleri, duman ve hoşa gitmeyen kokular çıkartmadan enerji elde etmek istenen her yer olabilir. Çünkü pilde yanma tam olmaktadır. Ayrıca, pilin yan ürünü olan karbon dioksitten de faydalanma cihazına geçilebilir.

Karpit,
Ferrokrom,
Silikoferrokrom'larımız

Üstün Kalite ile Emrinizdedir.

Elektrometallürji Sanayii A. Ş.

Telefon : 12 80 53 Tel. : ESAS-ANKARA
Mithat Paşa Caddesi 71 - ANKARA

(Kimya: 37)

The danger of freezing is extremely important in concrete during winter. In cold regions the contractor has to be cautious to ensure safety. The following article is the summary of a long research programme.

Konu :

Başlangıç periyodunda düşük sıcaklıkta muhafaza edilmiş beton ve harçların prizleri gecikmekte ve normal mukavemetlerini elde edebilmeleri için daha uzun zaman beklemeleri gerekmektedir. Sıcaklık sıfır derecenin üzerinde bulunduğu müddetçe bu gecikme pratikte hiçbir mahzur doğurmamaktadır. Ancak bu şartlar altında beton uzun süre kılıfta bekletilecektir.

Sıcaklık sıfır derecenin altına düşünce (takriben $-1,5$ ilâ 2°C) beton karışım suyu donmakta ve şu iki önemli problem ortaya çıkmaktadır.

1. Beton bünyesindeki su donarak reaksiyon ortamından katı faza geçince, çimento, hidratasyonu için lüzumlu suyu bulamamaktadır. Bu şartlarda betonun sertleşmesi son derece yavaşlamaktadır.

2. Beton karışım suyunun donması yalnızca çimento hidratasyonunu durdurmakla kalmamakta, hasıl olan buz kristallerinin hacimlerinde meydana gelen genişlemeler başlangıçta zayıf olarak bağlanan taneciklerin kopmasına ve beton stürüktürünün parçalanmasına sebep olmaktadır.

Şurasını hemen belirtelim ki beton üzerine don tesiri, betonun yapısı ve soğğun tesir şekline göre çok değişik neticeler vermektedir. Betonun yapıldığı çimentonun cinsi, sipsifik yüzeyi, hidratasyon ısısı ile beton dozajı ve su/çimento oranı betonun soğğa karşı dayanıklı olmasında büyük rol oynamaktadırlar. Soğğun tesiri beton prizini almadan evvel, priz esnasında ve prizden sonra olduğuna göre beton mukavemetindeki kayıplar farklı olmaktadır. Alternatif bir şekilde donan ve sonra tekrar çözölen beton bünyesinde çatılma bütün şiddetile vukubulmaktadır.

Bütün bu mahzurlar gözönüne alınarak, yurdumuzda, don ihtimali mevcut olan mevsimlerde beton dökümü yapılmamaktadır. Meteoroloji raporları incelendiğinde yurdumuzda donlu günler sayısı bölgelere göre şu şekilde bir dağılım göstermektedir. Sahil şehirlerimizde yılda ortalama 15 gün donlu olarak geçmektedir. Bu sayı Orta Anadolu için 100, Doğu Anadolu için 150 ye kadar çıkmaktadır. Bu rakamlar ilk bakışta küçümsenebilir. Ancak donlu günler üstüste gelmeyip bazan hiç ümit edilmeyen zamanlarda vukubulmaktadır.

Buradan, kolay, ucuz ve emniyetli olarak soğukta betonlama sağlandığı takdirde her çeşit inşaatın randıman ve süratinin pek çok artabileceği kolayca anlaşılabılır. Soğukta betonlamayı temin maksadıyla, özellikle kuzey memleketleri olmak üzere birçok memleketlerde çalışmalar yapılmıştır. Pratikte ençok tatbik edilen usul betonun herhangi bir vasıta ile ısıtılmasıdır. Beton ya buhar temasında tutularak ya sıcak hava üfleyerek veya elektrik enerjisi ile ısıtılarak don tesirinden korunmaktadır. Ençok kullanılan diğer bir usul de beton karışım suyuna

Soğukta Betonlama İçin Kimyasal Katkı Maddeleri

Hayri Yalçın

kimyasal katkı maddeleri katmak sureti ile olacaktır.

Şurasını özellikle belirtmek isteriz ki, soğukta betonlama için kimyasal katkı maddesi kullanmak diğer bütün korunma usullerinden birkaç defa daha ucuz olmaktadır. Üstelik kimyasal katkı maddelerini bütün şartlarda ve her yerde kolayca kullanmak kabil olmaktadır.

Kimyasal Katkı Maddeleri :

Soğukta betonlamayı temin eden pekçok kimyasal katkı maddesi bilinmektedir. Kimyasal katkı maddelerinde başlıca şu özellikler aranır.

1. Katkı maddesi ilâvesinde beton priz ve sertleşmesi pek kısa olmamalıdır.
2. Katkı maddesi betonun nihai mukavemetinin azalmasına sebep olmamalıdır.
3. Katkı maddeleri kristalize olarak veya kimyasal bir reaksiyona girerek beton bünyesini tahrir etmemelidir.
4. Kimyasal katkı maddeleri betonarme çubuklarını korozyona uğratabacak bileşikler teşkil etmemeli veya betonarme çubuklarının korozyonuna sebep olmamalıdır.

5. Katkı maddeleri kolay ve ucuz temin edilmeli ve tatbikatta kullanışlı olmalıdır.

Bütün bu şartlara en çok uyan kimyasal katkı maddeleri şunlardır : Kalsiyum klorür, sodyum klorür, kloridrik asit, kalsiyum hipoklorit (kireç kaymağı), gliserin.

Yurdumuz şartlarını gözönüne alarak biz daha çok sodyum klorür üzerinde durduk. Başka memleketlerde en çok kalsiyum klorür kullanılmaktadır. Kalsiyum klorür solvay soda fabrikasının artık maddesi olup, bellibaşlı başka hiçbir endüstri kolunda kullanılmadığından başka memleketlerde bol bulunan ve ucuz olan bir maddedir. Memleketimizde henüz bir solvay soda fabrikası yoktur ve kalsiyum klorür ithal edilmektedir. Teknik kalsiyum klorür adı altında 50 Kg.lık variller içinde piyasada mevcut olan kalsiyum klorürün kilosu 14 TL. dir. Bu kalsiyum klorür terkinde % 25 kadar kristal suyu ihtiva etmektedir. Piyasada mevcut ve safiyeti çok düşük olan ve içinde birçok yabancı tuzları ihtiva eden kalsiyum klorürün kilosu ise 6 TL. dir. Her iki kalsiyum klorür de ithal malı olması bakımından piyasada her zaman bulunmamaktadır. Sodyum klorür memleketimizde bol ve ucuz olan bir maddedir.

Bu durumları gözönüne alarak yurdumuzda soğukta betonlama için sodyum klorür kullanılması daha uygun olacağı kanaatine vardık. Çalışmalarımızı da bu açıdan kalsiyum klorür ile sodyum klorürün tam bir karşılaştırmasını yapabilecek şekilde yürüttük.

Pirizden evvel veya piriz anında donmuş bir beton bünyesinde cereyan eden fiziko kimyasal olaylar :

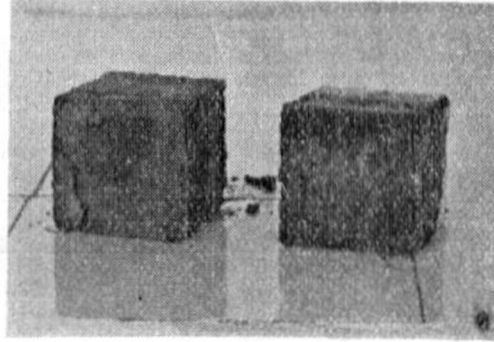
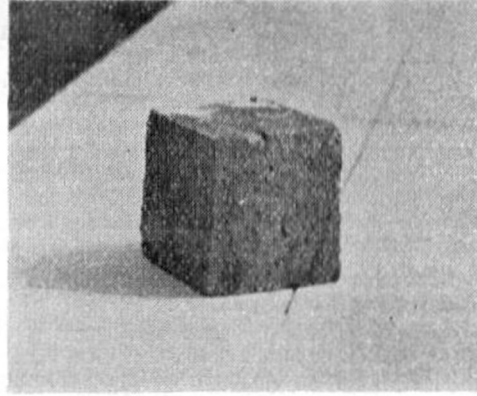
Beton hamuru hazırlandıktan hemen sonra don etkisinde bırakılırsa beton karışım suyu donarak buz teşkil eder. Önce beton boşluklarındaki serbest su donar. Kapillerler içindeki su uzun müddet donmadan kalır. Su sıvı halden katı hale geçerken hacmi takriben % 9 nisbetinde genişler. (Buz yoğunluğu saf halde iken 0,917 dir) Eğer su donduğu zaman beton pirizini almamış ise beton bünyesi henüz elastik bir durumda olduğundan çatlama olmaz. Pirizden evvel donmuş bir beton sonradan sıcaklık sıfır derecenin üzerine çıkınca hidratasyon kabiliyetini tekrar kazanır. Fakat böyle, don etkisinde kalmış bir beton normal şartlardaki nihai mukavemetine erişemez. Bu aşağıdaki iki sebepten ileri gelir.

a. Beton bünyesinde pirizden evvel hasıl olan buzun sonradan erimesi neticesi boşluklar meydana gelir.

b. Yavaş olarak cereyan eden hidratasyon neticesi teşekkül eden hidrosilikat ve hidroalüminatlar normal şartlarda olduğu gibi düzgün şekilde kristalleşmezler. Hidratasyon ısısı diğerlerine göre çok daha büyük olan trikalsiyum alüminat soğuk tesirinde diğer klinker bileşiklerinden daha süratli olarak hidratasyonuna devam eder. Dolayısıyla agrega taneciklerini birbirine bağlayan klinker bileşikleri bu halde normal durumdan farklıdır.

Eğer beton kısmen pirizini aldıktan sonra don etkisinde kalmışsa, bu takdirde beton karışım suyunun donması neticesi hasıl olan hacim genişlemesi, başlangıçta henüz zayıf olan agrega partikülleri arasındaki bağların kopmasına sebep olur. Beton çatlar.

Piriz anında don etkisinde kalan bir betonun, don etkisinde kalmadan eriştiği mukavemet çok önemlidir. Bu mukavemet ne kadar büyük olur-



Don tesirinde kalmış beton numunelerinde hasıl olan çatlamalar.

sa don etkisi ile parçalanma okadar az olacak hattâ hiç olmayacaktır. Bu bakımdan soğukta betonlamada ya aliminyumlu çimento veya ilk mukavemeti yüksek Portland çimentosu kullanılması uygun olacaktır.

Beton karışım suyuna kimyasal maddeler katıldığında beton içinde cereyan eden fiziko kimyasal olaylar biraz farklı olacaktır. Beton karışım suyuna çimento ağırlığının % 1'i kadar kalsiyum klorür ilâve edildiğinde çözeltinin donma noktası 1°C. kadar düşer. Teorik olarak suyun donma noktasını - 20° C. a kadar düşürmek için % 27 den daha çok teknik kalsiyum klorürden ilâve etmek gerekir Oysa % 20 yi geçen kalsiyum klorür ilâvesi beton boşluklarında doyun bir çözelti hasıl ederek kristalleşmelere sebep olur. Soğuk etkisi geçtikten ve beton içindeki fazla su atıldıktan sonra hasıl olan bu kristaller beton mukavemetini düşürücü olarak rol oynarlar. Şu halde beton karışım suyuna hiçbir surette % 20 den fazla kalsiyum klorür katılmamalıdır.

% 1 civarındaki katkı maddesi kullanıldığında, betonun donma sıcaklığı çok az düşürülmüş olacaktır. Buna rağmen olay pratikte aşağıdaki şekilde yürümektedir. % 1 kalsiyum klorür ihtiva eden karışım suyu - 1°C civarında donmaktadır. Donma esnasında saf buz kristalleri teşekkül etmekte ve kalsiyum klorürün tamamı çözelti içinde kalmaktadır. Böylece suyun bir kısmının donarak ortamdan ayrılması sonucu gittikçe daha konsantre bir çözelti geriye kalmaktadır. Dolayısıyla çözeltinin donma noktası gittikçe düşmektedir. Bu bakımdan katkı maddesi, çok az ilâve edilmiş bile olsa, çimento hidratasyonu için gerekli suyu çok düşük sıcaklıklara kadar beton içinde donmadan muhafaza et-

mektedir.

Bu olay — 17° C'e kadar böylece devam etmektedir. — 17°C. den sonra artık kalsiyum klorür çözeltide kalmayıp hamur halinde buz kristalleri ile birlikte ayrılmaktadırlar. Buz ve tuz kristallerinin bu şekilde katı halde ayrılmaları beton bünyesi için zararlıdır. Bu sebepten çok düşük sıcaklıklarda, katkı maddesi kullanılarak don etkisi kısmen önlenmiş olsa bile, beton nihai mukavemetinde normal şartlardakine göre mutlaka azalma görülür.

Kalsiyum klorür ilâve edilerek normal şartlarda yapılan çalışmalar :

Karışım suyuna çimento ağırlığının % 0, 1, 2, 3, 5 ve 10'u oranında kalsiyum klorür ilâve ederek bir seri nümune hazırlandı. Bu nümuneler normal şartlarda (21°C. ve % 100 relatif rutubet) muhafaza edildi.

Nümunelerde Ankara Portland Çimentosu ve dört No.1 elektren elenmiş düzgün granülo-metrikli tabii dere kumu kullanıldı. Harç terki-bi ağırlık olarak, 1:2:6, su/çimento/kum olarak hazırlandı. Elde edilen mukavemet değerleri 28 günlük normal mukavemetin (R_{28}) yüzdesi olarak aşağıda verilmektedir.

Beton yaşı	Kalsiyum Klorür İlâvesi					
gün	0	1	2	3	5	10
3	33	54	60	65	57	50
7	50	71	78	83	75	63
14	72	93	99	105	96	84
21	87	107	114	119	112	102
28	100	124	127	134	125	114

Kalsiyum klorür ilâve edilerek — 3°C'de yapılan çalışmalar :

Karışım suyuna çimento ağırlığının % 1, 2, 3, 5 ve 10'u oranında kalsiyum klorür ilâve edilerek hazırlanan nümuneler imalâttan hemen sonra sıcaklığı — 3°C'de sabit tutulan bir soğuk hava odası içine konuldular. 24 saat sonra süratle kalıpları sökülen nümuneler tekrar aynı oda içinde don etkisinde bırakıldılar.

Elde edilen sonuçlar normal şartlarda 28 günlük mukavemetin (R_{28}) yüzdesi olarak aşağıda verilmektedir.

Beton yaşı	Kalsiyum klorür ilâvesi				
gün	1	2	3	5	10°
3	12	26	35	38	46
7	18	34	43	46	57
14	25	41	53	58	69
21	28	45	63	67	78
28	30	46	70	75	88

Sodyum klorür ilâve edilerek — 3°C'de yapılan çalışmalar :

Aynı terkip ve aynı çimento ile karışım suyuna muhtelif oranlarda sodyum klorür ilâve ederek hazırlanan nümuneler imalâttan hemen sonra sıcaklığı — 3°C'de sabit tutulan bir soğuk hava odası içinde muhafaza edildiler.

Elde edilen sonuçlar normal şartlarda 28 günlük mukavemetin (R_{28}) yüzdesi olarak aşağıda verilmektedir.

Beton yaşı	Sodyum klorür ilâvesi				
Gün	0	1	2	3	5
3	5	7	8	13	19
7	9	19	22	29	34
14	14	36	40	48	58
21	16	49	53	63	76
28	18	60	63	73	89

Sonuç :

Yapılan bu denemelerden şantiyeler için şu pratik sonuçlar çıkarılabilir :

— Sıcaklık sıfır derecenin üzerinde iken dökülmüş bir betonun başlangıç periyodunda muhtemel bir don tesirine karşı korunması ve emniyetli olması için kimyasal katkı maddesi kullanmak faydalı olmaktadır. Böyle, hesaba katılmayan bir don tesirinin sonradan beton yapısında ne derece bir zarar meydana getirdiğini ölçmek hemen hemen imkânsız olduğundan, don ihtimaline karşı önceden kimyasal katkı maddeleri kullanılması en elverişli bir korunma yolu olmaktadır.

— Sıcaklık sıfır derecenin altında iken dökülmek istenilen betonlarda, beton kalınlığı (veya kütleyle göre yüzeyi) kullanılan çimentonun dozağı ve cinsi göz önünde tutularak uygun bir oranda kimyasal katkı maddesi kullanmak don tesiri altında beton dökümünü temin etmektedir.

— Kimyasal katkı maddeleri üzerinde yaptığımız deneyler, katkı maddesi olarak sodyum klorürün kalsiyum klorürden daha iyi neticeler verdiğini ortaya koymuştur. Aynı şartlar altında tutulan (— 3°C de 28 gün) iki betondan % 5 sodyum klorür ilâve edilmiş olan R_{28} in % 89 u nu verdiği halde, % 5 kalsiyum klorür ilâve edilmiş olan ancak % 75 ini verebilmiştir.

Bu belirli fark ve bu iki maddeden sodyum klorür lehine olan ucuzluk göz önünde tutularak soğuk betonlama için sodyum klorür, kalsiyum klorüre tercih edilmelidir. Ancak betonarme inşaatlarda sodyum klorür beton demirlerinin çabuk korozyona uğramasına sebep olduğu için mahzurlu olmaktadır.

— Çok düşük olmayan sıcaklarda (ortalama —6°C. e kadar) % 2 veya % 3 tuz kullanmak emniyetli bir beton dökümü için kâfidir. Daha fazla tuz kullanmak beton nihai mukavemetinde azalmalara sebep olabilir. Daha düşük sıcaklıklarda yalnız kimyasal katkı maddesi ilâvesi ile yetinmeyip diğer korunma usullerinden de faydalanmak yerinde olur.

— Kimyasal katkı maddeleri yalnızca don tesirinin mevzu bahis olduğu yerlerde değil, sıcaklık sıfır derecenin üzerinde iken de kullanılabilir. Pirizin çabuklaştırılmak istenildiği hallerde veya başlangıç periyodunda minimum bir mukavemetin gerekli olduğu özel hallerde kimyasal katkı maddeleri tercihen kullanılabilir.

— Soğukta betonlama için kullanılacak olan çimentonun cinsi ve spesifik yüzeyi çok önemlidir. Kullanılan çimentonun hidratasyon ısısının büyük oluşu beton hamurunun sıcaklığını yükselteceği gibi klinker bileşiklerinin su tarafından daha sür'atle hidratize edilmesini sağlar. Çimento spesifik yüzeyi büyük oldukça hidratasyon reaksiyonunun hızı artacaktır. Bu bakımlardan soğukta betonlama için hidratasyon ısısı yüksek ve spesifik yüzeyi büyük olan çimento cinsleri tercih edilmelidir. Meselâ Amerikan Tip III çimentosu bu maksat için uygun bir çimentodur.

Türk Çimento Standartlarında mevcut İPÇ 690 (İlk Mukavemeti Yüksek Portland Çimentosu) soğukta betonlama için kullanılabilir. Eğer normal portland çimentosu kullanılmak zarureti varsa, C_3A ve C_3S i yüksek olan bir çimento tercih edilmelidir.

ÇİMENTO Fabrikalarında Lâboratuvara Düşen Vazifeler

FUAT YEGÜL

From the raw material to the production of cement, it is necessary to control the material. The laboratories are therefore very important in cement factories to produce cement of good quality and suitable standard.

Çimento fabrikalarında lâboratuvarın vazifesi, istihsal edilecek çimentoların Türk standartlarına uygun olmasını temin ve mütecanis bir çimento evsafını muhafaza edilmesini sağlamaktır.

Türk standartlarına uygun bir çimento elde etmek için evvelemirde münaşip bir ham karışımı sağlamak gerekir. Ham karışım birçok fabrikalarda kalker ile kilin uygun nisbette karıştırılıp öğütülmesiyle elde edilir, diğer bazı fabrikalarda ise demir cevheri veya kum gibi ilâve maddeleri karıştırmak icabeder. Üçüncü konponentin ilâvesi de lâboratuvar tarafından kararlaştırılır.

Çimentoyu teşkil eden başlıca bileşik 3 CaO . SiO₂, onu takiben 2 CaO . SiO₂ ve bunların yanında 3 CaO . Al₂O₃ ile 4 CaO . Al₂O₃ . Fe₂O₃ tür. İdeal bir çimento sadece 3 CaO . SiO₂ ihtiva eden ve billûri bir yapıya sahip olan bir maddedir ki bunu elde etmek pratikte imkânsızdır. Bunun başlıca iki sebebinden biri saf halde iptidai madde bulunmaması, diğeri de bu maddeyi meydana getirecek hararetin elde edilmesinin imkânsızlığı veya bu maddenin maliyetinin çok fazla yüksekliğidir. Fakat elimizdeki ham maddeyi o nisbette karıştırabiliriz ki 3 CaO . SiO₂ nisbeti mümkün mertebe yüksek olduğu halde pişmiş karışımında serbest kireç bulunmasın, veya daha doğru bir deyimle serbest kireç nisbeti % 2 den fazla olmasın.

Yapılan araştırmalar uygun bir çimentoda CaO ya bağlanan SiO₂ in 2.8; Al . O₃ ün 1.65; Fe₂O₃ ün de 0.35 nisbetinde olduğunu göstermiştir. Yani 2.8

SiO₂ + 1.65 Al₂O₃ + 0.35 Fe₂O₃ — CaO nisbeti sıfır olduğu takdirde 2 . CaO . SiO₂ teşekkül etmeden diğer müsekkiller meydana gelir. Fakat pratikte reaksiyon tam olmayacağı cihetle daima bir miktar CaO serbest olarak kalır. Bu yüzden ham karışım hesabı yapılırken CaO nisbetini nazari olarak yukarıdaki formülden bulunan nisbetten biraz daha düşük olarak hesaplamak icabeder. Ham karışımı hesaplamak için müteaddit formüller mevcut ise de en uygun neticeyi yukarıdaki formülün verdiği müteaddit çimento fabrikalarını ham karışım hesaplarında bizzat müşahade etmişimdir.

Ham karışım hesabına bir misâl vermek için laalettayın bir kalker ile bir kil alalım

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	CO ₂	Titras- yon
Kalker	6.9	1.85	1.—	47.5	1.—	38.—	86.5
Kil	57	19.—	7.—	6.—	3.—	8.—	17.—

Burada 1 kısım kile karıştırılacak olan kalker miktarını hesaplayalım ve yakıt olarak fuel-oil kullanılacağını gözönünde bulunduralım.

$$\frac{[2.8 (57 + 6.9x) + 1.65 (19 + 1.85x) + 0.35 (7 + x - 6 - 47.5x)]}{100} = + 3$$

$$57 + 19 + 7 + 6 + (6.9 + 1.85 + 1 + 47.5) x$$

Şayet yakıt olarak kömür kullanılacak olsaydık bu + 3 değerini — 3 olarak almamız gerekirdi.

Yukarıda denklem çözülecek olursa x = 7 bulunur. Yani 1 kısım kile 7 kısım kalker ilâve etmemizin gerektiği bulunur.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Titrasyon
7 kalker	48.3	13	7	332	7	605
1 kil	57	19	7	6	3	17
Toplam	105.3	32	14	338	10	622
ve % olarak	21	6.4	2.8	67.5	2	Ham karışımında titrasyon % 8

Elde edilen nazari klinkerde :

$$\text{Silikat Modülü} = \frac{\text{SiO}_2}{\text{R}_2\text{O}_3} = 2.38 \quad \text{Alümin Modülü} = \frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 2.28$$

C₃S = % 68 C₂S % 10 C₃A % 12 C₄AF % 8 olarak bulunur. Şayet daha kolay pişen bir klinker elde edilmek istenirse o zaman CaCO₃ un % 1 azalması C₃ S in

% 14.5 azaldığı ve C₂S in % 13.5 arttığı nazarı itibara alınır ve gerekli tashihat yapılır.

Bu ham karışım hesabı yapılırken fabrikanın kullanacağı yakıtı da gözönünde bulundurmak icap eder. Eğer fabrika Fuel-Oil yakacak ise terkibe ayrıca kül girmiyecektir, fakat yakıt olarak kömür kullanan fabrikalarda kömürün külünün klinkere karışacağı da hesap edilmelidir. Şayet kalker ve kül ile yapılan hesap iyi evsafa bir çimento vermiyorsa bu takdirde eksik olan maddeyi ayrıca ilâve etmek iktiza eder.

Uygun bir ham karışım temin edildikten sonra uygun bir işletme tarzı ile iyi evsafa bir çimento elde edilmesi garanti edilmiş olur. Fakat uygun bir işletme gene laboratuvarın devamlı kontrolü ile kabil olur. Şimdi kısaca işletmede laboratuvarın vazifelerinden bahsedeyim.

Ham maddenin öğütülmesi - Çamur veya Farin değirmeni. Bu değirmenlerde öğütücü malzeme olarak Mn lı çelikten imal edilmiş plâka ve bilyalar kullanılır ve değirmenlerin bir kapasiteleri vardır. Fakat plâka ve bilyaları aşınmış değirmenler bu kapasitelerinin çok altında imalat yapabilirler. Plâka ve bilyası aşınmış değirmenlerden iptidai kapasitelerine göre mal almak istenirse öğütülen malın inceliği arzu edilen miktardan çok az olur. Müteaddit tecrübeler göstermiştir ki santimetre karede 950 delik ihtiva eden elekte bakiye % 3'ü geçtiği zaman pişen klinkerde serbest kireç çok fazla artmaktadır. Bunun önüne geçmek için laboratuvarın öğütülmüş ham karışımında inceliğe çok önem vermesi ve bu miktar tolerans hudutlarına yaklaşıncı işletmeyi ikaz etmesi icap eder.

Klinker imali - Döner fırın. Çimento fabrikalarının en mühim kısmını teşkil eden döner fırının çalıştırılmasında laboratuvarın yardımı çok büyük olabilir. Evvelâ baca gazlarının analizi ile mahrukat olarak kullanılan kömür veya fuel-oil'in tam yanıp yanmadığı, baca çekme vantilatörünün lüzumsuz hava fazlasına sebebiyet verip vermediği kontrol edilir. Nodul deliklerinden alınan nümune ile fırının tam randımanlı çalışıp çalışmadığı kontrol edilebildiği gibi zincir konstrüksiyonunun da uygun olup olmadığı anlaşılır.

İstihsal edilen klinkerin litre ağır-

lığı pişme derecesi hakkında fikir verilebilir. Ayrıca iri parçalar kırılarak içlerinde çığ kısımlar olup olmadığı kontrol edilir. Bu çığ kısımlar serbest kireç ihtiva ettiklerinden pişmiş klinkerin içinde beyaz kısım olmamasına dikkat etmek icap eder. Şayet iri parçalarda erime müşahade edilirse fırında pişme miktarının hararetinin çok yüksek olduğu anlaşılır. Ekonomi bakımından zararlı olduğu gibi pişmiş klinkerin öğütülmesi de güç olacağı cihetle bu gibi erimiş parçaların klinkerde bulunması arzu edilmez.

Fırının iç manzarası da laboratuvara hazırladığı ham karışımın pişmeye uygunluk derecesini belirtir. Silis modülü yüksek ham karışımlar fırında toz teşekkülüne sebebiyet vereceği için pişirici fırının içini iyi göremez ve bunun neticesi olarak ya lüzumundan fazla yakıt kullanır veya çığ mal çıkarır. Ham karışımın terkibi yapılırken önemli bir nokta da kil veya alümin modülüdür. Alümin modülünün yüksekliği zincirlerin önünde kemer teşekkülüne sebep olur. Ve teşekkül eden bu kemer hiçbir şekilde yıkılmaz. Fırının durdurulup soğutulması ve içeri girip uzun malivelalarla kemerin yıkılması icap eder. Bu husus ise fabrikanın istihsalini azaltacağı için bundan kaçınmak lâzımdır. Alümin modülünün yüksek oluşunun ikinci bir mahzuru da trikalsyum alüminat yüzdesinin fazla olması ile kendini gösterir. Malumdur ki trikalsyum alüminat, çimentolarını bilhassa sulfatlı veya klorürlü sulardan çabuk müteessir olmalarına sebebiyet verir. Ham karışım hesabı yapılırken alümin modülünün yüksek olduğu görülürse o zaman demir cevheri ilâvesi bir zaruret halini alır.

Fabrikasyon esnasında laboratuvarın üzerinde duracağı bir husus da klinkerin öğütülmesi işidir. Bu öğütme esnasında alçı taşının uygun nispette ilâve edilip edilmediği, değirmen hararetinin kontrolü ve elde edilen çimentonun inceliği her saat kontrol edilmelidir.

Görülüyor ki fabrikasyonun başlangıcından çimentonun siloya girmesine kadar geçen her safta ve diğer hususi haller laboratuvarın kontrolünü icap ettirmektedir. Laboratuvarı iyi çalışan bir fabrika daima uygun evsafa çimento istihsal edebilir. Esasen bu yüzdendir ki bütün çimento fabrikalarında laboratuara çok önem verilmektedir.