

SÜLFAT AKTİVATÖRLERİN UÇUCU KÜL-KİREÇ BAĞLAYICISININ BASINÇ DAYANIMINA ETKİSİ

Selçuk TÜRKEL¹, R. Okan İPEK²

ÖZET : Bu çalışmada, 300 ve 450 dozajlı betonlarda aşırı dozda normal ve süper akışkanlaştırıcı katkı kullanımının beton basınç dayanımına, su emme yüzdesine etkisi araştırılmıştır. Katkı miktarları normal akışkanlaştırıcı (NA) katkılarda % 0.5, % 1, % 5 ve % 10, süper akışkanlaştırıcı (SA) katkılarda ise % 1.5, % 3, % 5 ve % 10 oranlarında kullanılmıştır. Üretilen bu betonlar üzerinde taze halde iken birim ağırlık ve çökme deneyleri, sertleşmiş halde iken basınç dayanımı ve su emme deneyi yapılmıştır. Deney sonuçlarına göre aşırı dozda katkı kullanımının beton basınç dayanımını ciddi oranda düşürdüğü ve kalıp alma süresini uzattığı görülmüştür. Basınç dayanımı olarak en ideal katkı yüzdesinin % 1 - % 1.5 arasında olduğu anlaşılmıştır. Sertleşmiş betonların su emme yüzdesi oranlarının % 1.95 - % 5.65 aralığında olduğu görülmüştür.

ANAHTAR KELİMELER : Uçucu kül, kireç, alçı, buhar kürü, basınç dayanımı.

THE EFFECTS OF SULFATE ACTIVATORS ON THE COMPRESSIVE STRENGTH OF FLY ASH-LIME BINDERS

ABSTRACT : In this study, natural and synthetic gypsum have been used as sulfate activator. The artificial phosphogypsum was used in two different ways such as original and calcined form in the mixtures. Class C fly ash and lime content were used as 50%, 70%, 90% and 50%, 30%, 10% respectively while the gypsum content was constant as 10% in all the mixtures. Samples were cured by keeping the air and steam cure. All mixtures were subjected to spreading test. The compressive strength of the samples was performed at 4, 7 and 28 days. The compressive strength results obtained from the tests have shown that calcined phosphogypsum and steam curing have better results in terms of gypsum type and curing condition.

KEYWORDS : Fly ash, lime, gypsum, steam curing, compressive strength.

^{1,2} Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, 35160 Tınaztepe, İZMİR

I. GİRİŞ

Uçucu kül ve fosfojips gibi endüstriyel atık maddelerin inşaat sektöründe değerlendirilerek doğal kaynakların daha az tüketilmesi, çevre kirliliğinin azaltılması ve enerji maliyetlerinin düşürülmesi gün geçtikçe daha fazla ilgi çeken bir konu olmaktadır. Kömür ile çalışan termik santrallerden elde edilen uçucu kül (UK) endüstriyel atık maddeler içinde en fazla miktarı oluşturmaktadır. Günümüzde UK, çimento ve beton sektöründe teknik ve ekonomik avantajları nedeniyle çok geniş bir kullanım alanı bulmuştur. Ancak UK'nın çimento ile yüksek oranlarda yer değiştirerek kullanılması özellikle erken yaş dayanımını olumsuz etkilemektedir. Araştırmalar erken yaş dayanımındaki düşüklüğün UK ile sönmüş kireç arasında yavaş gerçekleşen puzolanik reaksiyondan oluştuğunu ortaya koymuştur. Fosfojips fosforik asit üretiminden yan ürün olarak elde edilen $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ formundaki yapay alçı olup içeriğinde P_2O_5 , F- gibi bazı safsızlıklar ile organik maddeler bulunur. Fosfojipsde bulunan yabancı maddelerin varlığı kullanımı ile ilgili kısıtlamalara yol açmaktadır. Bu nedenle fosfojipsin bir ön arıtma işleminden geçirilmesi gereklidir. Safsızlıklar için kireç kullanımı, kirecin safsızlıklarla reaksiyona girerek yabancı maddelerin olumsuz etkilerini en aza indirmesi ve kararlı yapılar oluşturması esasına dayanmaktadır [1].

Uçucu kül içeren karışımların erken yaş dayanımlarının arttırılmasında yeralan çeşitli yöntemler arasında kimyasal aktivasyon yöntemi yaygın olarak kullanılmaktadır. Kimyasal aktivasyon yönteminde kullanılan aktivatörler alkali ve sülfat aktivatör olmak üzere iki türdür. Uçucu külün erken yaş dayanımındaki artış, alkali aktivatör kullanıldığında camsı yapıdaki UK'nın alkali ortamda ayrışması, sülfat aktivatör kullanıldığında ise UK'nın camsı fazı içindeki alüminyum oksit ile sülfatların reaksiyona girerek etrenjit oluşturması esasına dayanmaktadır [2-4] Xu ve Sarkar sodyum sülfat ve dihidrat formunda alçı kullanarak, Venkatarama Reddy ve Gourav dihidrat formunda alçı kullanarak, Min vd. ise fosfojipsi 135°C de kalsine ederek hemihidrat formunda alçı ile sülfat aktivatörler üzerine çalışmalar yapmıştır [1, 5-6]. Min vd. çalışmaları sonucunda fosfojipsin etrenjit oluşumu ile puzolanik reaksiyonu hızlandırarak uçucu kül – kireç sisteminin dayanımını önemli şekilde arttırdığını ve kür koşullarının da dayanım gelişiminde çok önemli olduğunu belirtmişlerdir.

Bu çalışmada, sülfat aktivatörler olarak kullanılan doğal alçı ve fosfojipsin, C sınıfı uçucu kül-kireç bağlayıcısının basınç dayanımı üzerine etkileri havada ve buhar kürü altında bekletilen örnekler üzerinde incelenmiştir. Her iki kür koşulunda da karışımda kullanılan UK oranının artması ile basınç dayanımlarının arttığı, erken yaşlarda buhar kürünün hava kürüne göre basınç dayanımı artışı daha fazla iken yaş ilerledikçe farkın azaldığı görülmüştür. Erken yaş dayanımlarındaki artış, sülfat aktivatörlerin etrenjit oluşturarak puzolanik reaksiyonu hızlandırmasından kaynaklanmaktadır.

II. DENEYSEL ÇALIŞMA

Deneylerde Soma termik santraline ait C sınıfı UK, piyasadan temin edilmiş olan sönmüş toz kireç, Bandırma Gübre Fabrikaları A.Ş. den temin edilen fosfojips ve piyasadan temin edilmiş olan doğal alçı kullanılmıştır. Kullanılan uçucu külün ve fosfojipsin özellikleri sırasıyla Çizelge 1 ve Çizelge 2’de verilmiştir.

Çizelge 1. Soma Termik Santrali Uçucu Külü Özellikleri

Kimyasal bileşimi	(%)
SiO ₂	42,1
Al ₂ O ₃	19,4
Fe ₂ O ₃	4,6
CaO	27
MgO	1,8
K ₂ O	1,1
SO ₃	2,4
Serbest CaO (%)	4,3
Kızdırma kaybı	1,3
Fiziksel özellikler	
Özgül ağırlık	2,2
Blaine inceliği (cm ² /g)	2900
Puzolanik aktivite indeksi, ASTM C 311, (28 gün), (%)	94

Çizelge 2. Bandırma Gübre Fabrikası Atığı Fosfojipsin Özellikleri

Bileşen	(%)
Toplam P ₂ O ₅	0,35
Suda Çözünen P ₂ O ₅	0,09
CaO	32,26
MgO	0,02
Fe ₂ O ₃	0,02
Al ₂ O ₃	0,03
SO ₄	54,15
SiO ₂	0,60
Kristal Suyu	20
Rutubet	7,5-12,0
Kızdırma kaybı	0,03

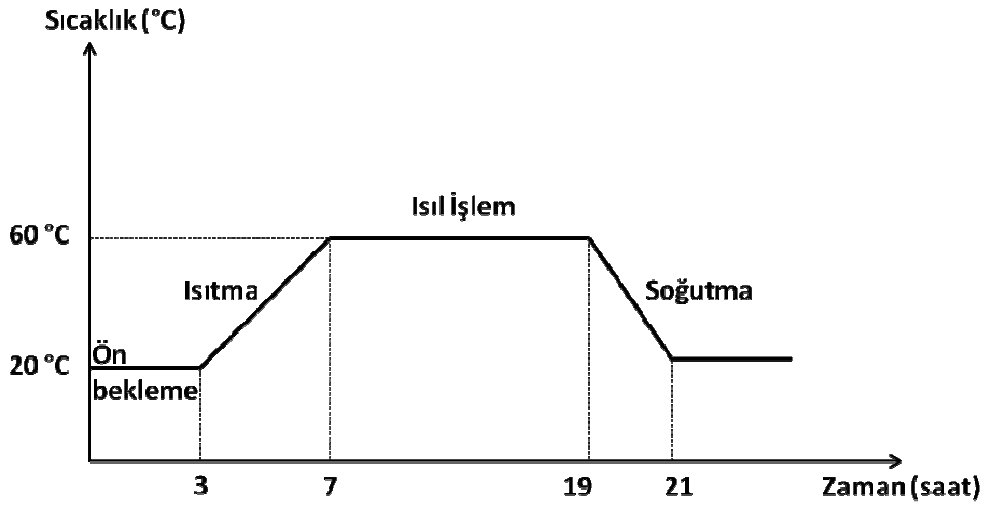
Bandırma Gübre Fabrikaları A.Ş' den temin edilen fosfojips 150 °C' deki etüvde 3 saat süreyle bekletilerek kalsinasyon işlemi gerçekleştirilmiştir.

Karışımlarda uçucu kül %50, %70, %90 ve kireç ise %50, %30, %10 oranlarında, alçı içeren serilerde ise %10 oranında alçı (doğal alçı (DA), fosfojips ve kalsine fosfojips kullanılarak örnekler hazırlanmıştır. Karışım suyu miktarları sarsma tablası deneyinde yayılma değeri 115 ile 135 mm arasında olacak şekilde belirlenmiştir. Deneysel çalışmada üretilen örneklerin ağırlıkça karışım oranları Çizelge 3'de verilmiştir. Toplam 12 farklı karışım yapılmış olup, bunlardan 1-3 nolu kontrol örnekleri alçısız, 4-12 nolu örnekler ise Çizelge 3 de belirtilen oranlarda UK, kireç ve %10 oranında alçı içermektedir. Karışımlar Hobart mikser kullanılarak karıştırılmıştır. Hazırlanan karışımların basınç dayanımını belirlemek üzere 50 mm ayrıtlı çelik küp kalıplar kullanılmıştır. Kalıplara yerleştirme işlemi, iki kademe halinde kalıba yerleştirilen karışımın her kademesinin sarsma tablası üzerinde onbeşer kez tokmaklanmasıyla yapılmıştır. Hazırlanan örnekler havada kür için laboratuvar ortamında ortalama 20 °C sıcaklık ve %65 bağıl nemde kırım gününe kadar bekletilmişlerdir. Buhar kürü uygulanan örnekler için buhar kürü uygulama çevrimi şematik olarak Şekil 1'de gösterilmiştir.

Çizelge 3. Örneklerin Karışım Oranları

Karışım No	UK (%)	Kireç (%)	Fosfojips (%)	Kalsine Fosfojips (%)	Doğal Alçı (%)
1	90	10	-	-	-
2	70	30	-	-	-
3	50	50	-	-	-
4	90	10	10	-	-
5	70	30	10	-	-
6	50	50	10	-	-
7	90	10	-	10	-
8	70	30	-	10	-
9	50	50	-	10	-
10	90	10	-	-	10
11	70	30	-	-	10
12	50	50	-	-	10

Şekil 1'den görüldüğü gibi örnekler 20 °C sıcaklıkta 3 saatlik bir ön bekleme süresinden sonra kontrollü sıcaklık artışı ile doymuş buhar ortamında atmosfer basıncı altında 60 °C sıcaklıkta 12 saat süreyle ısıtma işlemi uygulanmıştır. Daha sonra buhar kürü uygulanmış örnekler havada kür edilmiş örnekler ile aynı ortamda aynı kırım günlerinde kırılmak üzere bırakılmıştır.



Şekil 1. Buhar kürü çevriminin şematik gösterimi.

III. DENEY SONUÇLARI VE TARTIŞMA

Farklı oranlarda UK, kireç içeren alçısız ve alçılı karışımların karışım suyu miktarları yayılma değerleri 115mm ile 135 mm arasında olacak şekilde sarsma tablası kullanılarak yayılma deneyi ile belirlenmiştir (Şekil 2). Bu çalışmada üretilen 12 farklı karışımın su/bağlayıcı oranları ve yayılma değerleri Çizelge 4’de sunulmuştur.



Şekil 2. Karışımın yayılma tablasındaki görünümü.

Çizelge 4. Örneklerin su/bağlayıcı oranları ve yayılma değerleri

Karışım No	Su/bağlayıcı oranı	Yayılma miktarı (mm)
1	0,37	131
2	0,39	122
3	0,45	122
4	0,38	126
5	0,36	120
6	0,39	122
7	0,36	125
8	0,38	120
9	0,39	118
10	0,38	125
11	0,41	116
12	0,46	120

Çizelge 4’den görüldüğü gibi en yüksek yayılma ağırlıkça %90 UK ve %10 kireç içeren 1 nolu alçısız kontrol karışımında elde edilmiştir. En düşük yayılma değerleri ise su/bağlayıcı oranı daha yüksek

olmasına rağmen doğal alçılı karışımlarda (10-12 nolu) bulunmuştur. Genel olarak karışımlarda kireç oranının artması ile su ihtiyacının arttığını ve yayılmanın azaldığını söylemek mümkündür. Bu durum kirecin diğer bileşenlerden daha yüksek özgül yüzey alanına (çalışmada kullanılan kirecin üreticiden alınan özgül yüzey alanı $23.000 \text{ cm}^2/\text{g}$ dir) sahip olmasından kaynaklanmaktadır.

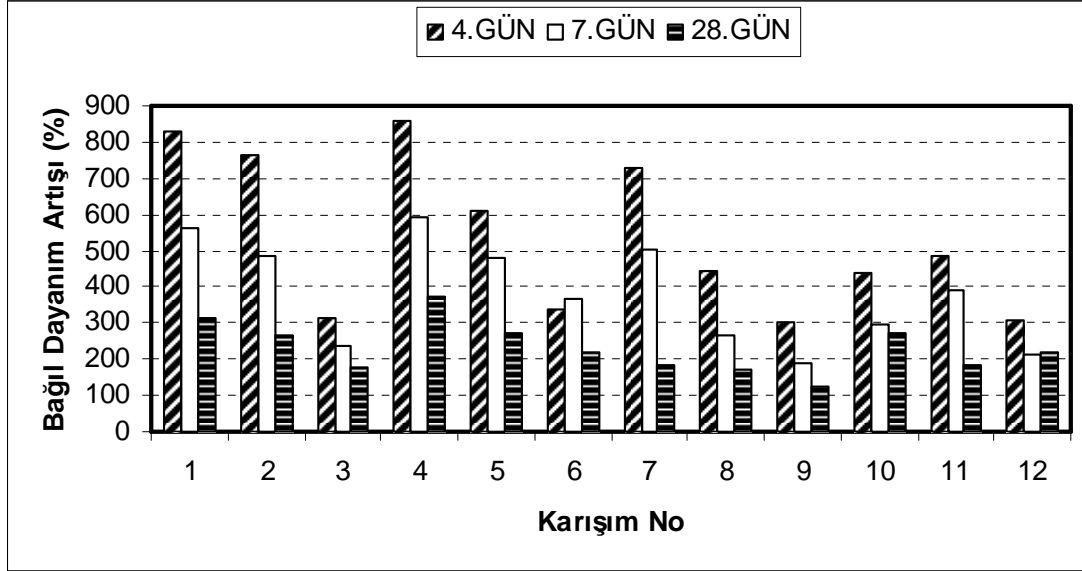
Tüm karışımların 4, 7 ve 28. günde elde edilen basınç dayanımları havada kür ve buhar kürü için Çizelge 5’de verilmiştir. Havada kür uygulanmış örneklerin geç priz yapma ve dayanım kazanmaları nedeniyle erken yaş dayanımları ancak 4. günde belirlenebilmiştir [7]. Çizelge 5’de verilen değerler üçer adet örneğin ortalamasıdır.

Çizelge 5. Havada ve buhar küründe tutulan tüm örneklerin basınç dayanımları (MPa)

Karışım No	Havada kür basınç dayanımı			Buhar kürü basınç dayanımı		
	4. gün	7. gün	28. gün	4. gün	7. gün	28. gün
1	1,9	4,0	9,9	15,7	22,4	31,1
2	1,6	3,2	8,8	12,2	15,5	23,7
3	1,4	2,9	5,9	4,4	6,9	10,4
4	1,5	3,0	5,7	12,9	17,7	21,3
5	1,8	3,2	7,2	11,0	15,4	19,5
6	1,5	2,3	4,5	5,1	8,5	9,9
7	2,3	3,9	15,2	16,8	19,7	28,3
8	2,4	4,5	14,4	10,6	12,0	24,8
9	1,7	3,5	13,1	5,1	6,7	16,0
10	2,4	3,8	10,2	10,5	11,2	27,5
11	1,4	2,2	8,8	6,8	8,6	16,2
12	1,1	1,9	4,0	3,4	4,0	8,8

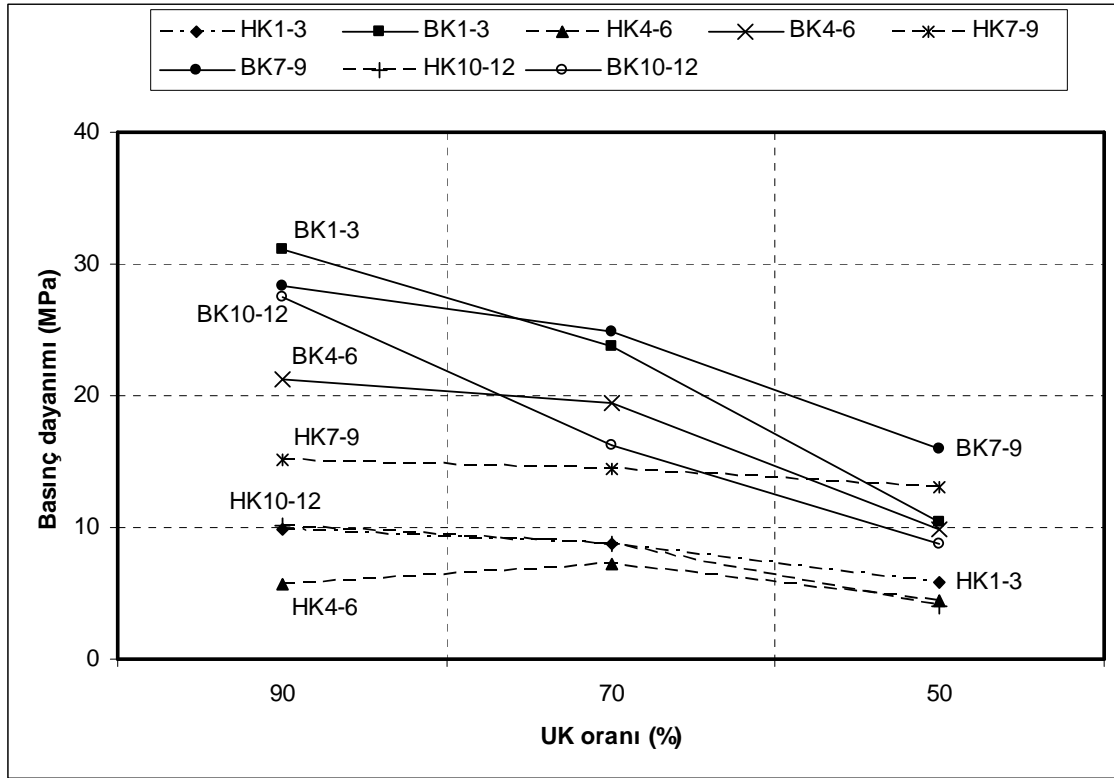
Çizelge 5’den görüldüğü gibi örnek yaşına bağlı olarak basınç dayanımları her iki kür koşulu için de artmıştır. En yüksek basınç dayanımı buhar kürü uygulanmış 28 günlük alçı içermeyen 1 nolu karışımda elde edilmiştir. %10 oranında alçı içeren karışımlar içerisinde her iki kür koşulu ve her yaş grubu için en iyi basınç dayanımı sağlayan, kalsine fosfojips içeren örnekler (7-9 nolu) olmuştur. Benzer sonuçlar UK-kireç bağlayıcısına kalsine fosfojips ekleyerek kür sıcaklığının basınç dayanımına etkisini araştıran Singh ve Garg tarafından da elde edilmiştir [8].

Buhar kürü uygulanmış tüm örneklerin basınç dayanımları havada kür edilmiş tüm örneklerin basınç dayanımından daha yüksek bulunmuştur. Buhar kürü gören örneklerin basınç dayanımlarının havada kür gören örneklere göre bağıl basınç dayanımı artışları Şekil 3’de gösterilmiştir. Şekil 3’den görüldüğü gibi erken yaşlarda buhar kürünün hava kürüne göre basınç dayanımı artışı daha fazla iken (bazı örneklerde %800 civarlarında) yaş ilerledikçe fark azalmaktadır.



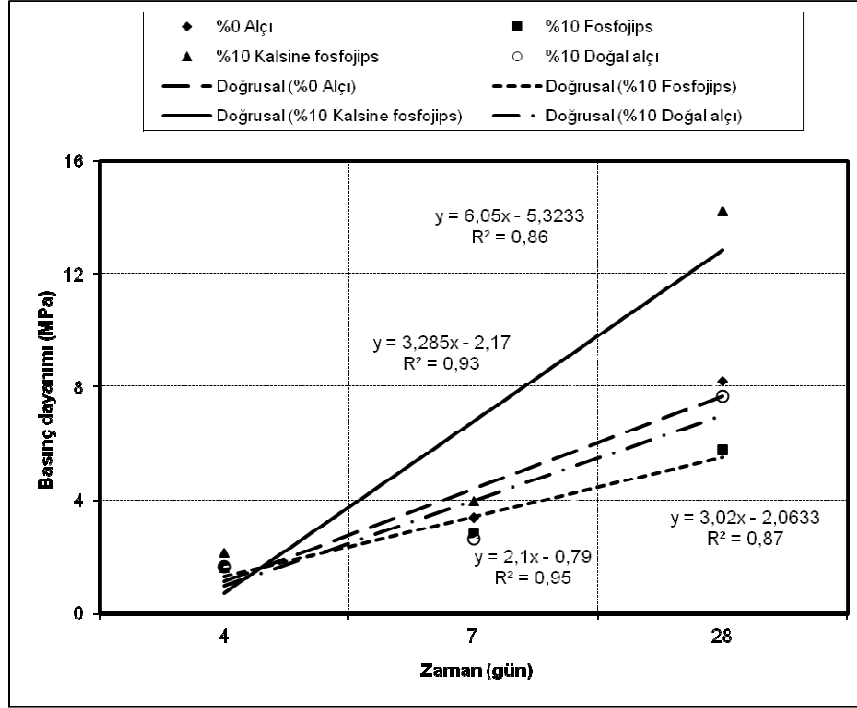
Şekil 3. Buhar kürü gören örneklerin basınç dayanımlarının hava kürüne göre bağıl değişimleri

Uçucu kül oranının 28 günlük basınç dayanımına etkisi, havada ve buhar küründe bekletilme koşulları için Şekil 4’de sunulmuştur. Tüm karışımlarda uçucu kül oranının azalması veya başka bir deyişle kireç oranının yükselmesi ile basınç dayanımlarının da azaldığı Şekil 4’den görülmektedir. Bu tür karışımlar için Kumar tarafından da belirtildiği gibi UK kullanım oranının basınç dayanımı üzerinde önemli bir etkisi olduğunu söylemek mümkündür [9].

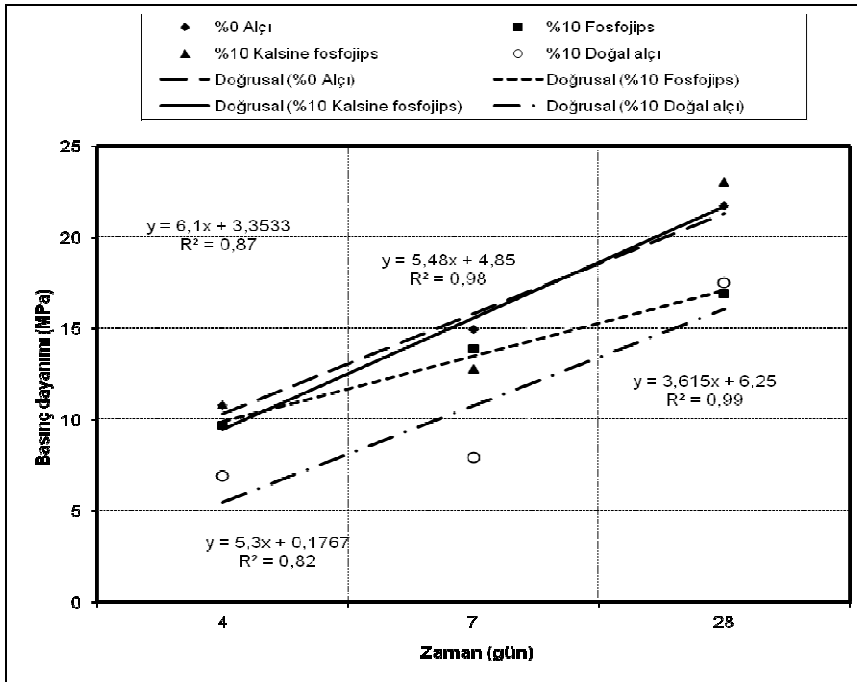


Şekil 4. Havada(HK) ve buhar küründe(BK) tutulan örneklerin 28. gün basınç dayanımlarının UK oranı ile değişimi.

Değişik oranlarda UK - kireç içeren karışımların %10 oranında kullanılan alçı tipine ve zamana bağlı olarak çizilen alçı tipi - basınç dayanımı ilişkisi hava ve buhar kürü için sırasıyla Şekil 5 ve Şekil 6'da verilmiştir. Her iki kür koşulunda da %10 oranında kalsine fosfojips içeren karışımlar ile basınç dayanımı arasında yüksek korelasyon gösteren doğrusal bir ilişki olduğu şekillerden görülmektedir. Ancak bu ilişki buhar kürü gören örnekler için daha yüksek bir korelasyon değerine sahip bulunmaktadır (Şekil 6). Bu çalışmadan elde edilen sonuçlar, buhar kürü uygulamasının UK-kireç ve alçı karışımlarının basınç dayanımı üzerinde önemli bir etkisi olduğunu göstermektedir. Benzer sonuçlar Venkatarama Reddy ve Hubli tarafından yapılan çalışmada da elde edilmiştir [10].



Şekil 5. Havada bekletilen örneklerde alçı tipi- basınç dayanımı ilişkisi.



Şekil 6. Buhar kürü uygulanan örneklerde alçı tipi- basınç dayanımı ilişkisi.

IV. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, sülfat aktivatör olarak kullanılan doğal alçı, kalsine edilmemiş ve kalsine edilmiş fosfojipsin uçucu kül – kireç bağlayıcısının basınç dayanımına etkisi incelenmiştir. Deneylelerden elde edilen sonuçlara göre UK-kireç bağlayıcısı karışımlarında kireç oranının artması veya başka bir deyişle UK oranının azalması ile su ihtiyacının arttığı ve yayılmanın azaldığı belirlenmiştir. Buhar küri uygulanmış tüm örneklerin basınç dayanımları havada bekletilmiş örneklerin basınç dayanımından daha yüksek bulunmuştur. Her iki kür koşulunda da karışımda kullanılan UK oranı arttıkça (veya kireç oranı azaldıkça) basınç dayanımlarında artış olmaktadır. Erken yaşlarda buhar küriünün hava küriüne göre basınç dayanımı artışı daha fazla iken yaş ilerledikçe fark azalmıştır. Erken yaş dayanımındaki artış, sülfat aktivatörlerin UK-kireç bağlayıcı sisteminde etrenjit oluşturarak puzolanik rekasyonu hızlandırmasından kaynaklanmaktadır. UK-kireç bağlayıcı sistemine sülfat aktivatör olarak alçı katılarak yapılan bu çalışmaya göre örneklerin basınç dayanımına etki eden en önemli faktörlerin UK oranı, alçı tipi ve kür koşulu olduğunu söylemek mümkündür. İleride yapılacak çalışmalarda, karışımların priz sürelerini ve bazı durabilite özelliklerini belirlemeye yönelik deneylerin yapılması önerilmektedir.

V. KAYNAKLAR

- [1] Y. Min, Q. Jueshi, P. Ying, “Activation of fly ash–lime systems using calcined phosphogypsum”, *Constr. Build. Mater.*, Vol. 22, No. 5, pp. 1004–1008, 2008.
- [2] A. Fernandez-Jimenez, A. G. de la Torre, A. Palomo, G. López-Olmo, M.M. Alonso, M.A.G. Aranda “Quantitative determination of phases in the alkali activation of fly ash, Part I, Potential ash reactivity”, *Fuel*, Vol. 85, No 5-6, pp. 624–634, 2006.
- [3] S. Caijun Shi, L.R. Day “Acceleration of the reactivity of fly ash by chemical activation”, *Cem Concr Res.*, Vol.25, No 1, pp. 15–21, 1995.
- [4] C.S. Poon, S.C Kou, L Lam, Z.S. Lin “Activation of fly ash/cement systems using calcium sulfate anhydrite (CaSO₄)”, *Cement Concrete Res.*, Vol. 31, No 6, pp. 873–881, 2001.
- [5] A. Xu, S.L. Sarkar, “Microstructural study of gypsum activated fly ash hydration in cement pastes,” *Cement Concrete Res.*, Vol. 21, No 6, pp. 1137–1147, 1991.
- [6] B. V. Venkatarama Reddy, K. Gourav, “Strength of lime–fly ash compacts using different curing techniques and gypsum additive”, *Mater Struct*, Vol. 44, No. 10, 1793-1808, 2011.
- [7] R.O. İpek, “Sülfat Aktivatörün Uçucu kül-Kireç Bağlayıcısı Üzerine Etkisi”, Bitirme Projesi, Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi İnşaat Mühendisliği Bölümü, İzmir, ss. 61, 2011.
- [8] M. Singh, M. Garg M., “Phosphogypsum—fly ash cementitious binder-its hydration and strength development”, *Cement Concrete Res.*, Vol. 25, No 4, pp. 752–758, 1995.

[9] S. Kumar, “Fly ash–lime-phosphogypsum cementitious binder: a new trend in bricks”, *Mater Struct* (RILEM) Vol. 33, No 1, pp. 59–64, 2000.

[10] B.V. Venkatarama Reddy and S.R. Hubli, “Properties of lime stabilized steam-cured blocks for masonry”. *Mater Struct*. (RILEM) Vol. 35, No 5, pp. 293–300, 2002.