

AKÜ FEMÜBİD 19 (2019) 035701 (834-842)

AKU J. Sci. Eng. 19 (2019) 035701 (834-842)

DOI: 10.35414/akufemubid.528901

Araştırma Makalesi / Research Article

Alçı Esaslı Mineral İşlem Atığının Ticari Alçı Bünyelerde Kullanım Şartlarının Araştırılması

Mustafa Serhat BAŞPINAR^{1*}, Mustafa AYTEKİN²¹Afyon Kocatepe Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Afyonkarahisar.²Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Afyonkarahisar.*Sorumlu yazar e-posta: sbaspinar@aku.edu.tr ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0003-2086-1935>
aytek64@myinet.com ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0001-5136-1664>

Geliş Tarihi: 19.02.2019; Kabul Tarihi: 11.10.2019

Öz

Bor minerali işlem endüstrisi farklı bileşime sahip atıklar üretmektedir ve depolama sorunları nedeniyle çevresel problemler yaratmaktadır. Bu çalışmada, Kütahya-Emet borik asit fabrikasından alınan ve büyük oranda $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ içeren işlem atığının ticari alçı içerisindeki kullanılabilirlik şartları araştırılmıştır. Atığın kimyasal, mineralojik ve termal özellikleri incelenmiştir. 120 °C ve farklı sürelerde kalsinasyon çalışması yapılarak $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ dönüşümü belirlenmiştir. Şahit alçıya farklı oranlarda yapılan kalsine ve işlem görmemiş atık ilavelerinin numunelerin mekanik, fiziksel ve çalışabilirlik özelliklerine olan etkileri değerlendirilmiştir. Numunelerin zamana bağlı hidrasyon sıcaklık değişimleri incelenmiştir. Kalsine olmuş alçı esaslı atığın hidrasyon hızını yavaşlatmak için sitrik asit, malik asit ve tartarik asit ilavelerinin etkileri belirlenmiştir. İşlemsiz ve kalsine atık ilavesi ile alçının çalışabilirliğinin, birim ağırlık ve mukavemet değerlerinin azaldığı gözlenmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda tartarik asit ilavesi kullanılarak şahit alçı çalışabilirlik değerlerine ulaşabildiği tespit edilmiştir. Sitrik asit ve malik asit ilavesinin çalışabilirliği olumlu etkilemesine rağmen mekanik ve fiziksel özellikleri kötü yönde etkilediği gözlenmiştir. $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ içeren işlem atığının hem işlemsiz hem de kısmi kalsine edilmiş halde ticari alçı bünyesinde hidrasyon geciktirici katkıları ilave etmek şartıyla kullanılabilceği sonucuna varılmıştır.

Anahtar kelimeler

Alçı; Borojips; Geri Dönüşüm; Çalışabilirlik; Katkı.

Investigation on the Usage Conditions of Gypsum Based Mineral Processing Waste in Commercial Gypsum Bodies

Abstract

Boron mineral processing industry generates wastes having different compounds and land filling creates important environmental problems. In this study, usage condition of the $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ based waste, which was taken from Kütahya-Emet boric acid factory, in commercial gypsum was determined. Chemical, mineralogical and thermal properties of the waste were investigated. Calcination study was performed at 120 °C at different time periods to observe the $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ conversion. Different amount of waste was added to the reference gypsum both in as received and calcined condition, then change in the mechanical, physical and workability properties were investigated. Hydration temperature versus time relation was measured. In order to slow down the setting of calcined waste containing gypsum samples, effect of citric, malic and tartaric acid addition were investigated. Addition of waste both in as received and calcined condition decreased the workability, bulk density and strength properties of the samples. Workability conditions of reference gypsum were reached when tartaric acid was used as additive. Although citric and malic acid have positive effect on workability, their addition affect the mechanical and physical properties negatively. It was concluded that, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ containing mineral processing waste can be used both in as received and calcined condition only by the addition of hydration retarding additives.

Keywords

Gypsum; Borogypsum; Recycle; Workability; Additive

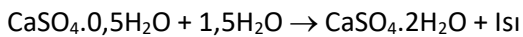
1. Giriş

Alçı inşaat sektöründe harç, yapıştırıcı, sıva ve plaka olarak yaygın kullanılan bir malzemedir. Ticari alçının ana mineralojik bileşeni kalsiyum sülfat hemihidrattır ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$). Hemihidrat alçı iki farklı mineral formda olabilir (α ve β formları). β -hemihidrat alçı genelde yapı malzemelerinde kullanılır. α -hemihidrat yeterli akışkanlığa daha az su ile ulaşır ve daha iyi çalışabilirlik, daha yüksek mukavemet değerlerine sahiptir. Bu nedenle α -hemihidrat kalıpcılık, özel bağlayıcı sistemler ve dışçilikte daha fazla kullanım alanı bulur (Hand 1997). β -hemihidrat alçı doğal kaynaklardan elde edilir. Ancak ekolojik nedenlerden dolayı doğal kaynakların korunması gün geçtikçe önem kazanmaktadır. Endüstriyel atıkların geri dönüşümü doğal kaynakların kullanımının azaltılmasında önemli bir yoldur. Böylece hem yeni ürünler için kullanılması gerekli doğal kaynaklara olan ihtiyaç azalır hem de atık malzemelerin miktarı azaltılmış olur.

Yapı alçısı doğal alçı taşı mineralinin kalsinasyonu ($120\text{-}180\text{ }^\circ\text{C}$) ile elde edilen bir mineral bağlayıcı maddedir. Bu işlemde, kalsiyum sülfat dihidrat birleşik suyunun % 75'ini kaybederek aşağıdaki reaksiyonda gösterilmiş olan kalsiyum sülfat hemihidrata dönüşür.

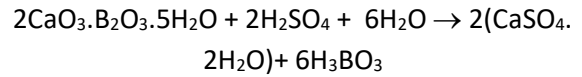


Hemihidrat alçı nihai kullanım için su ile karıştırıldığında aşağıda gösterilen hidratasyon reaksiyonu ile tekrar bünyesine su alır ve dihidrat alçı formuna dönüşür. Bu sırada ısı açığa çıkar ve belli bir süre sonra alçı mukavemet kazanır.



Bor, Türkiye'de önemli bir cevherdir ve dünya bor rezervlerinin % 72'si Türkiye'de bulunmaktadır. Türkiye'deki önemli bor mineralleri kolemanit, tinkal ve üleksittir (Abi 2014). Türkiye'de borik asit kolemanit cevheri ve konsantresinden üretilir. Etimaden Bandırma ve Emet işletmeleriyle dünyanın

en büyük borik asit üreticisidir. Ancak bor işleme endüstrisi büyük miktarda atık madde oluşturur. Borik asit, seramik, cam ve kimyasal üretimi gibi birçok endüstride kullanılan bor bileşiğidir. Bor hammaddeleri, borik asit üretiminde sülfürik asit ile $90\text{ }^\circ\text{C}$ 'de reaksiyona girer. Genellikle borojips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) olarak adlandırılan yan ürün alçı taşı ve diğer atık maddeler (kil bazlı mineraller) filtre edilir. Borca zengin çözelti borik asidi kristalleştirmek için soğutulur. Zayıf likör reaktöre geri kazanım için yönlendirilir (Pennisi and Orlandi 2012).



Kalsiyum sülfat esaslı atık miktarı yılda yaklaşık 550.000 tondur (İlbeyli ve Pişkin 2004) ve önemli bir çevresel kaygı yaratmaktadır. Ancak, alçı esaslı bor işlem atığı bazı araştırmacılar tarafından son zamanlarda dikkat çekmektedir. Alçı esaslı bu atığın pişmiş kil bünyesinde (Abi 2014), betonda (Sevim ve Tümen 2013) ve çimento üretiminde (Boncukoğlu vd. 2002) değerlendirilmesinde çeşitli çalışmalar yürütülmüştür. Bununla birlikte, ticari alçı bünyelerde çalışmaya esas atığın değerlendirme potansiyeli konusunda araştırmalar sınırlıdır. Bu çalışmanın temel amacı, kalsiyum sülfatça zengin bor işleme atığı ilavesinin alçı bünyeler içinde kullanım şartlarını belirlemektir.

2. Materyal ve Metot

Etibank Emet Borik asit fabrikasından alınan havuz atığının XRD ve XRF teknikleri ile mineralojik ve kimyasal özellikleri belirlenmiştir. Atığın termal davranışını belirlemek ve kalsinasyon rejimini tespit etmek amacıyla DSC/TG analizi yapılmıştır. Atığın işlemsiz ve kalsinasyon yapıldıktan sonra şahit alçıya katılması sonucunda üretilen numunelerin içyapı gelişimleri SEM teknikleri ile incelenmiştir. Ön çalışmalar sonunda atığın çalışabilirlik açısından uygun mineralojik formunu sağlayan kalsinasyon rejimi seçilmiştir. Deneylerde kullanılan şahit alçı ve atığın tesisten alındığı durumdaki tane boyut dağılımı analizleri yapılmıştır. Tüm deneysel çalışma boyunca çalışabilirlik açısından karşılaştırma yapabilmek için Su/Alçı (S/A) oranı 0.75 olacak şekilde sabit çalışılmıştır. Tüm karışımlara sabit

kariştirme süresi ve hızı uygulanmıştır. Numuneler 40x40x160 mm boyutunda prizmatik (TSE EN 13279-2) ve 40x40x40 küp kalıplara dökülmüştür. Şahit alçının özellikleri tespit edildikten sonra, şahit alçı

içerisine hem işlemsiz atık hem de kalsine edilmiş alçı esaslı atık farklı oranlarda (% 0-5-10-15-20) katılarak birim ağırlık, mukavemet ve çalışabilirlik özellikleri arasındaki değişimler tespit edilmiştir.

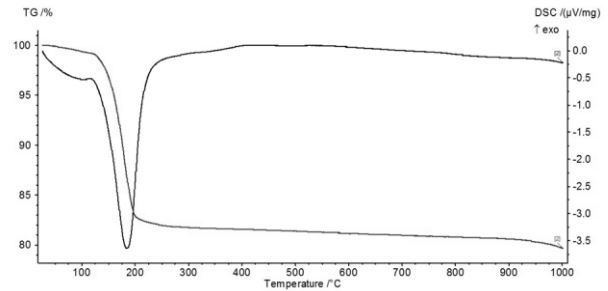
Çizelge 1. Deneylerde kullanılan işlemsiz atık ve diğer çalışmalarda kullanılan atıkların bileşimleri.

	İşlemsiz Atık	Abi 2014	Sevim ve Tümen 2013	Pennisi and Orlandi 2012	Elbeyli ve Pişkin 2004	Boncukoğlu vd. 2002
Oksit	%	%	%	%	%	%
SiO ₂	10.6	3.82	7.35	4.91	7.74	6.82
Al ₂ O ₃	1.94	2.50	0.61	0.68	1.37	0.80
Fe ₂ O ₃	0.45	0.80	0.53	0.33	0.74	0.41
CaO	19.27	28.98	27.55	28.1	25.24	22.83
MgO	1.71	1.87	2.50	2.25	0.88	1.42
Na ₂ O	0.14	---	---	0.11	0.10	0.16
K ₂ O	0.25	1.26	---	0.21	0.79	---
TiO ₂	0.27	---	---	0.03	---	---
B ₂ O ₃	1.79	4.26	0.99	2.07	7.00	1.50
SO ₃	43.0	30.80	46.24	40.0	35.62	37.94
SrO	0.93	2.46	1.48	0.23	---	0.86
As ₂ O ₃	0.13	---	---	0.93	---	0.22
K.K.	19.7	24.24	12.38	20.01	20.91	27.03

Tüm karışımların hidratasyon süresince zamana bağlı sıcaklık değişimleri ölçülmüştür. Bu amaçla basit direnç tip dijital sıcaklık ölçer kullanılmıştır. Birim ağırlık değerleri basit ağırlık hacim oranı ile tespit edilmiştir. Çalışabilirlik için sabit hacimdeki karışımın cam plaka üzerindeki yayılma çapları ölçülmüştür. Bu amaçla vikat cihazının harç dolmuş haznesi kullanılmıştır. Çalışabilirlik deneyleri sonucunda, işlemsiz ve kalsine atık içeren serilerin çalışabilirliğini referans alçı çalışabilirliği ile aynı seviyeye getirmek için gerekli katkı maddelerinin miktarı da araştırılmıştır. Bu amaçla en yüksek katkı oranı olan %20'lik katkı miktarının değerleri referans alınmıştır. Sitrik asit, malik asit ve tartarik asit olmak üzere 3 farklı katkının numunelerin mühendislik özelliklerine olan etkileri değerlendirilmiştir.

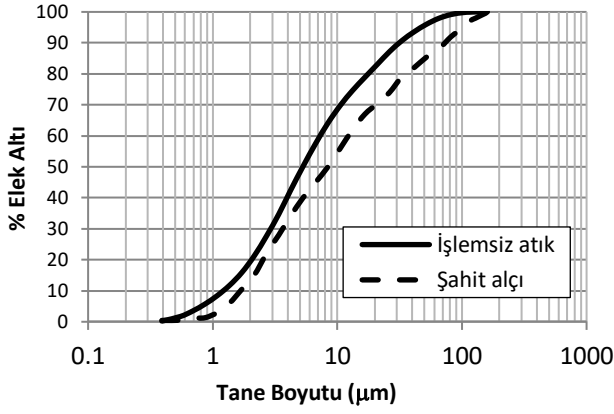
Çizelge 1'de deneylerde kullanılan atığın XRF analizi ilk sütunda verilmiştir. Aynı çizelgede aynı atığın farklı araştırmacılar tarafından belirtilen analizleri karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Analizler birbirine temel olarak benzer olsa da alçının hidratasyonunu etkileyebilecek metal oksitlerin miktarlarında farklılıklar gözlenmiştir.

Şekil 1'de atığın fabrikadan geldiği durumdaki DSC/TG analiz sonucu verilmiştir. 120 °C' zayıf bir endoterm CaSO₄.2H₂O (dihidrat alçı) yapısından CaSO₄.0,5H₂O (hemihidrat alçı) yapısına dönüşümü ifade ederken 180 °C'deki kuvvetli endoterm kimyasal bağlı suyun tamamen uzaklaşarak CaSO₄ dönüşümünü ifade etmektedir.



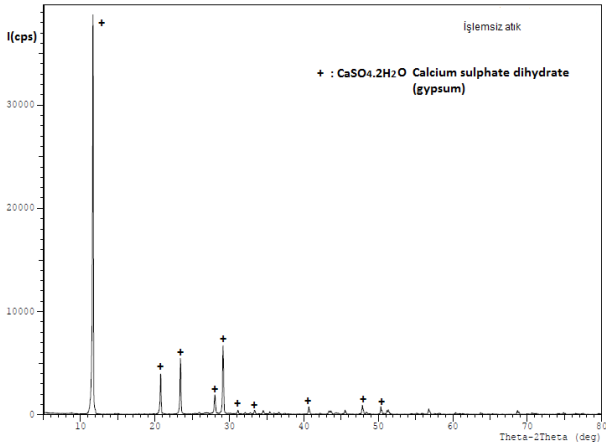
Şekil 1. Atığın DSC/TG analizi.

Şekil 2'de işlem görmemiş (kalsine edilmemiş) ve deneylerde kullanılan şahit (ticari) alçının tane boyut analizleri karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Atığın fabrikadan geldiği durumdaki tane boyut dağılımının ticari alçı tane boyutuna göre daha küçük olduğu tespit edilmiştir.



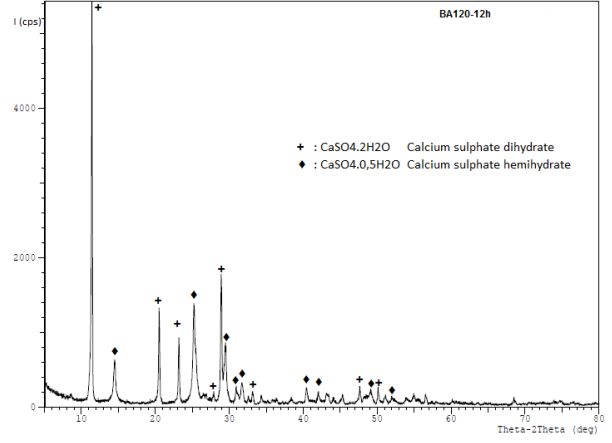
Şekil 2. İşlemsiz atığın ve şahit alçının tane boyut dağılım grafikleri.

Şekil 3'te atığın fabrikadan geldiği haldeki XRD analiz sonucu verilmiştir. Atığın temel mineralojik yapısının dihidrat alçıdan ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) oluştuğu görülmektedir.



Şekil 3. Atığın fabrikadan geldiği durumdaki XRD analizi.

Yapılan ön çalışmalarda atığın 120 °C'de 24 saat kalsine edilmesiyle tüm yapının hemihidrat ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) alçıya dönüştüğü tespit edilmiştir. Bu yapı ticari olarak kullanılan alçının mineralojik yapısı ile aynıdır. Ancak, atığın tam kalsine edilmesiyle elde edilen ürün ile yapılan ön çalışmalarda, 0.75 S/A oranında çalışabilirliğin mümkün olmadığı ve çok hızlı sertleşme gerçekleştiği gözlenmiştir. Kalsine edilmiş alçının reaktifliğini bir başka deyişle hidrasyon hızını azaltmak amacıyla 120 °C'de 12 saat kalsinasyon yapılmıştır.

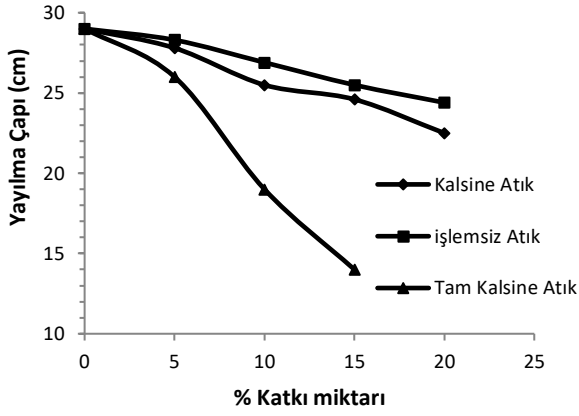


Şekil 4. Kısmi kalsine edilmiş atığın XRD analizi.

Şekil 4'de kısmi kalsine edilmiş atığın XRD analiz sonucu gösterilmiştir. XRD analizinden de görüleceği gibi hem dihidrat hem de hemihidrat alçı bileşenlerinin bir arada olduğu yapı elde edilmiştir. Kalsine edilmiş atık içerisinde bu sayede aktif alçı (hemihidrat alçı) miktarı azaltılarak çalışabilirliği tam kalsine edilmiş atığa göre daha iyi bir alçı üretilmiştir.

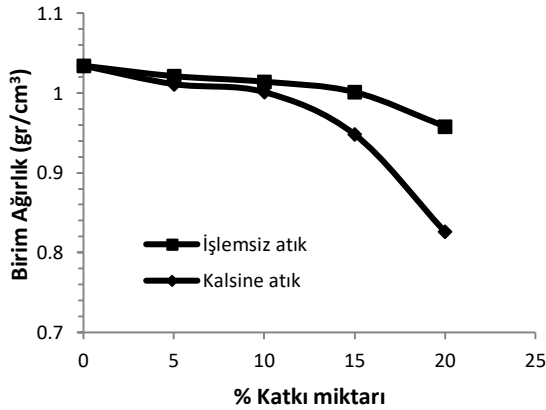
3. Bulgular

DeneySEL çalışmalardan elde edilen bulgular çalışabilirlik, mukavemet ilişkileri, yoğunluk ve içyapı gelişimleri olarak 4 temel alanda incelenmiştir. Şekil 5'te şahit alçıya farklı oranlarda yapılan işlemsiz, kısmi kalsine ve tam kalsine atığın yayılma çapında neden olduğu değişim gösterilmiştir. Atığın tam kalsine edilerek tek başına kullanılması halinde su ile karıştırıldığında hızlı bir şekilde sertleştiği ve çalışabilirliğin mümkün olmadığı görülmüştür. Tam kalsine edilmiş atığın artan oranlarda şahit alçıya yapılan ilavesi ile yayılma çapının çok hızlı azaldığı görülmüştür. % 20 ilave edilmesi durumunda akma gerçekleşmemiştir. İşlemsiz ve kısmi kalsine edilmiş atık ilavesi ile yayılma çapları azalmıştır. Ancak bu azalma tam kalsine edilmiş atıktan daha az gerçekleşmiştir.



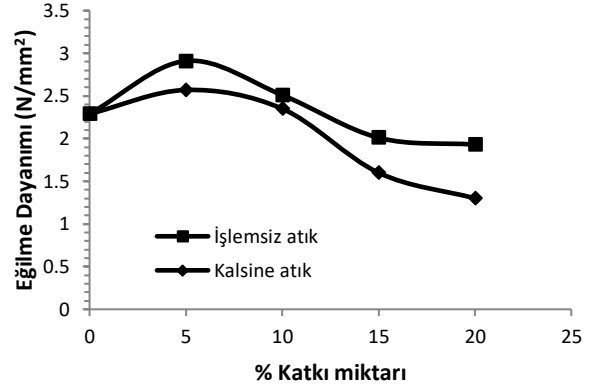
Şekil 5. Farklı tip katkılarda yayılma çapının değişimi.

Tam kalsine edilmiş atığın çalışabilirlikte yarattığı problemler nedeniyle sadece işlemsiz ve kısmi kalsine edilmiş (120 °C'de-12 saat) atığın şahit alçıya olan etkileri araştırılmıştır. Şekil 6'da numunelerin katkı miktarına göre bulk yoğunluk değişimleri gösterilmiştir. Her iki ilave tipinde de katkı miktarı arttıkça bulk yoğunluk değerlerinin azaldığı ölçülmüştür. Yoğunluk değerlerindeki azalma numunelerin yayılma çapındaki azalma ile benzer davranış göstermektedir. Kısmi kalsine edilmiş atığın ilavesi birim ağırlıkta daha fazla azalmaya neden olmuştur.

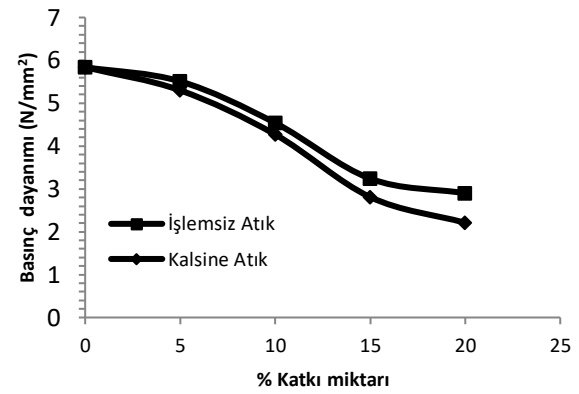


Şekil 6. Numunelerin bulk yoğunluk sonuçları

Şekil 7 ve Şekil 8'de kısmi kalsine edilmiş ve işlem görmemiş atığın farklı oranlarda referans alçıya yapılan ilavesi ile elde edilen eğilme ve basınç dayanımı sonuçları gösterilmiştir. Her iki ilave tipinde de artan miktar ile dayanım değerlerinin azalan yönde olduğu tespit edilmiştir. %5 ilave miktarında eğme dayanımında artış gözlenirse de atık miktarının artması ile mukavemet azalması devam etmiştir. Aynı etki basınç mukavemetinde gözlenmemiştir.

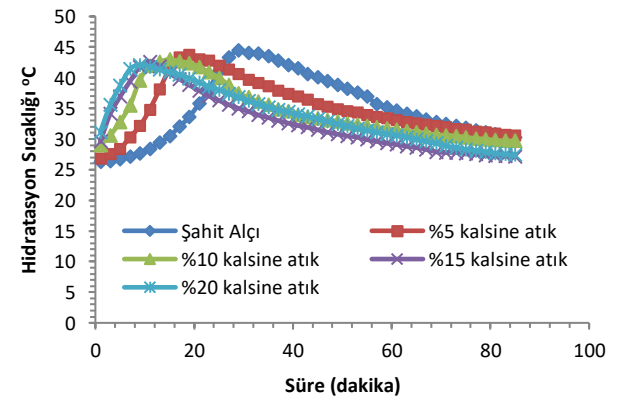


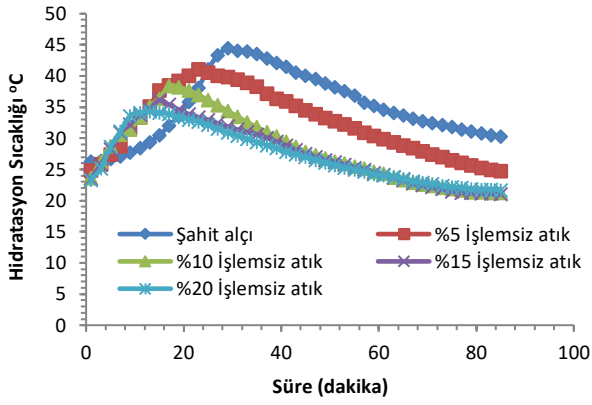
Şekil 7. Numunelerin eğme dayanım sonuçları.



Şekil 8. Numunelerin basınç dayanım sonuçları.

Şekil 9'da deney serilerinde süreye bağlı olarak ölçülen hidrasyon sıcaklığı sonuçları gösterilmiştir. Hem işlemsiz hem de kısmen kalsine edilmiş atık ilavesi ile hidrasyon sıcaklıklarında azalma gözlenmiştir. Şahit alçıya yapılan ilaveler ile maksimum hidrasyon sıcaklığına daha kısa sürelerde ulaşıldığı ölçülmüştür. Bir başka deyişle alçı numunelerin priz alma süreleri kısalmıştır. Artan ilave oranları bu etkiyi daha kısa ve daha düşük sıcaklıklara doğru değiştirmiştir.





Şekil 9. Farklı karışımları hidrasyon sıcaklığı ölçüm sonuçları.

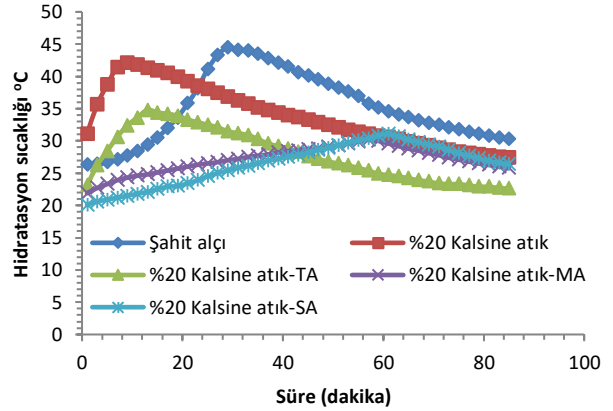
Atığın işlemsiz veya kısmen kalsine edilip kullanılması durumlarında tüm mühendislik özelliklerini (çalışabilirlik, mukavemet ve yoğunluk) azalan yönde etkilediği gözlemlenmiştir. Mukavemet ve yoğunluk değerlerindeki azalmalar kabul edilebilir olsa da, karışımların çok hızlı priz alması nedeniyle çalışabilirlik özellikleri kötü yönde etkilendiği gözlemlenmiştir. Ancak uygulanabilirlik açısından en önemli özelliklerden birisi olan çalışabilirlik özelliği temel alınarak, %20 ilave oranlarında (maksimum ilave oranı) şahit alçının yayılma çapına (çalışabilirlik değeri-29 cm) ulaşması için gereken katkı (hidrasyon geciktiriciler-set retarders) miktarı üzerinde çalışma yürütülmüştür (Çizelge 2). Üç farklı hidrasyon geciktirici kimyasalın (tartarik asit- $C_4H_6O_6$, sitrik asit- $C_6H_8O_7$ ve malik asit- $C_4H_6O_5$) etkileri hem işlemsiz atık hem de kalsine atık ilavesi durumlarında incelenmiştir.

Çizelge 2. Referans çalışabilirlik değerine ulaşmak için kullanılan % ağırlıkça katkı oranlarının karşılaştırması (%20 ilave için).

	Malik Asit (MA)	Sitrik Asit (SA)	Tartarik Asit (TA)
İşlemsiz atık (%20)	0,35	0,20	0,15
Kalsine atık (%20)	0,80	0,50	0,35

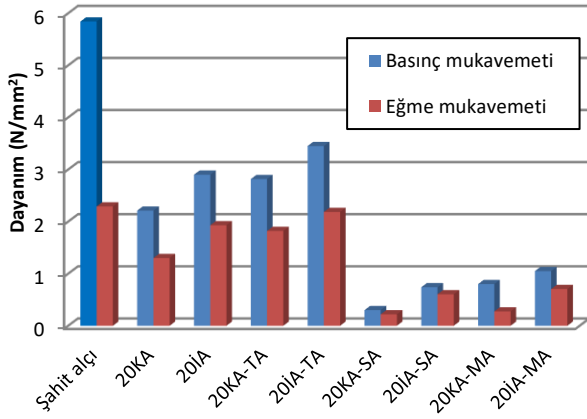
Şekil 10'da %20 katkı içeren numune serilerinde alçı için hidrasyon geciktirici ilavelerin katılmasıyla

elde edilen hidrasyon sıcaklığı-süre grafikleri gösterilmiştir.



Şekil 10. %20 katkı serilerde geciktirici ilavesinin hidrasyon sıcaklığına etkileri.

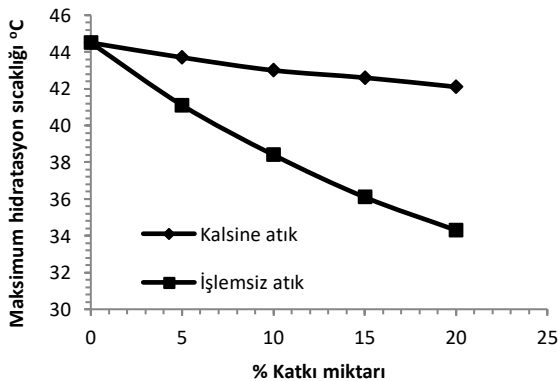
Şahit alçının yayılma çapına ulaşmak için yapılan sitrik ve malik asit ilave miktarlarında, maksimum hidrasyon sıcaklarında önemli azalmalar gözlemlenmiş ve priz alma süresini önemli ölçüde geciktirmişlerdir (Şekil 10). Bu etki Şekil 10'da malik ve sitrik asit kullanıldığında maksimum hidrasyon sıcaklıklarının sağa doğru kaymasından net bir şekilde gözlemlenmektedir. Şekil 11'de %20 işlemsiz atık (İA) ve kısmen kalsine edilmiş (KA) atık içeren ve kimyasal ilavesi yapılmış numunelerin mukavemet değerleri şahit ve katkısız serilerle karşılaştırılmıştır. Şekil 11'den de görüldüğü gibi sitrik asit ve malik asit ilavesi numunelerin dayanımlarını negatif yönde etkilemiştir.



Şekil 11. Kimyasal katkı içeren numunelerin mukavemet değerleri.

4. Tartışma ve Sonuç

Alçı esaslı bor işlem atığının tamamen hemihidrat alçı ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) formuna kalsine edilerek kullanımının çalışabilirlik açısından uygun olmadığı sonucuna varılmıştır. Bu nedenle atığın fabrikadan geldiği durumda veya kısmi şekilde kalsine edilerek kullanılmasının, alçının en önemli teknik özelliği olan çalışabilirlik açısından daha uygun olduğu değerlendirilmiştir. İşlemsiz ve kısmi kalsine edilmiş durumda atık içeren karışımların (geciktirici kimyasal içermeyen) ölçülen maksimum hidrasyon sıcaklıkları karşılaştırıldığında, kısmi kalsine edilen atığın hemihidrat faz içeriğine bağlı olarak (Şekil 4) daha yüksek hidrasyon sıcaklığının oluşmasına neden olduğu gözlenmiştir.



Şekil 12. Numunelerin maksimum hidrasyon sıcaklıkları.

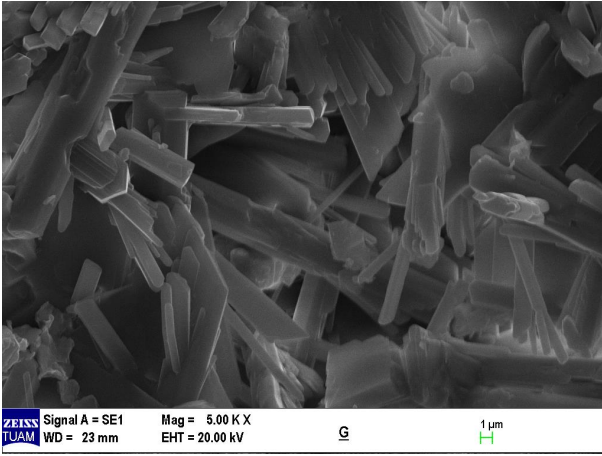
Fakat reaktif alçı bileşenlerinin ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) daha fazla olmasına rağmen işlemsiz atık ilavesi daha yüksek mukavemet gelişimi sağlamıştır. Bunun

temel nedeni kalsine atık ilavesiyle çalışabilirlikteki azalmaya neden olmasıdır. Azalan çalışabilirliğe bağlı olarak su-alçı karışımı priz alma sırasında oluşan gözenekleri bünyesinde hapsederek yoğunlukta daha fazla azalmaya neden olmuştur (Şekil 6).

Alçının sertleşme mekanizması aslında bir çözünme ve yeniden kristalleşme olayıdır. Hemihidrat öncelikle karışım suyuna Ca^{++} ve SO_4^{-2} iyonları verir. İyonlarla aşırı doymuş çözeltide çubuksu ve birbirine geçmiş dihidrat kristalleri oluşur ve büyür (Singh and Middendorf 2007). Alçı içerisinde bulunan katyonların çözeltide dihidrat kristallerinin oluşma ve büyüme hızına önemli etkileri olduğu bilinmektedir. Katyon değerliği yükseldikçe alçının hidrasyon hızı bir başka deyişle donma hızı artar. Bu etki $\text{M}^{+3} > \text{M}^{+2} > \text{M}^{+1}$ şeklinde değişmektedir (Clifton 1973). Atığın içerisindeki Na, K, Mg, Sr ve Al katyon varlığına bakıldığında (Çizelge 1), atık katılan serilerin neden çok hızlı donduğu anlaşılmaktadır. Ticari alçılarda bahse konu katyonların varlığı doğal alçı kaynaklarının seçiminde önemli bir kalite değişkenidir. Polikarboksilik asitlerin alçı hidrasyonunu yavaşlatıcı etkilerinin olduğu bilinen bir konudur. Singh ve Middendorf 2007, yavaşlatma etkisini aşağıda verilen etki sırasında olduğunu belirtmiştir.

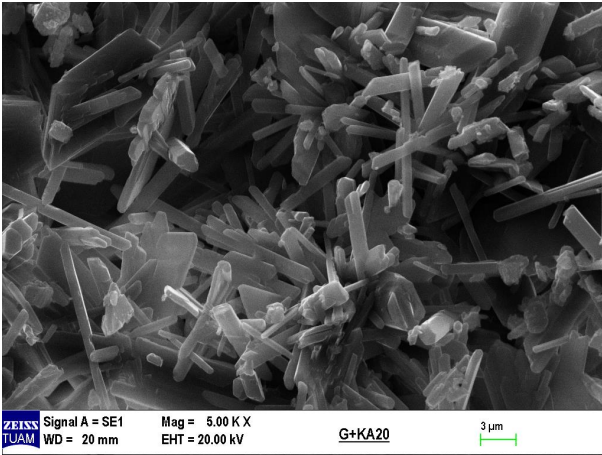
Sitrik asit > Malik asit > Süksinik asit > Tartarit asit

Şekil 10'dan da görüldüğü gibi sitrik asit ve malik asit ilavesi, atık içeren alçı karışımlarının hidrasyonunu geciktirici yönde etki etmiştir. Tartarik asit ilavesi de aynı etkiyi yaratsa da bu etkinin miktarı sitrik ve malik asitten daha zayıf olmuştur. Şekil 13'de şahit alçının hidrasyon sonrası dihidrat yapı gelişimi taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile görüntülenmiştir.



Şekil 13. Şahit alçının hidrasyon yapısı.

Şahit alçının hidrasyon sonrası yapısının homojen ve eşit boyutlu iç içe geçmiş dihidrat kristallerinden oluştuğu görülmektedir. Aynı büyütme oranında atığın kısmı kalsine edilerek ilave edildiği (%20 katkı serisi) numune serilerinin içyapı gelişimi gösterilmiştir (Şekil 14).

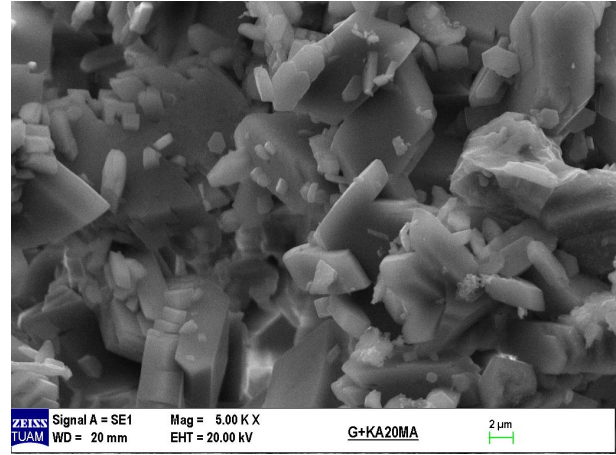


Şekil 14. %20 kalsine atık içeren numune içyapısı.

Şahit alçı ve %20 kalsine atık içeren numunelerin hidrasyon sonrası içyapıları karşılaştırıldığında, kalsine atık içeren numunede dihidrat kristallerinin kesitlerinin daha küçük ve boylarının daha kısa olduğu gözlenmiştir. Alçıda mukavemet gelişiminden sorumlu olan prizmatik dihidrat gelişiminin atık içeren numunelerde daha küçük olması, atık alçı kullanımı ile azalan mukavemet değerlerinin temel nedeni olduğu sonucuna varılmıştır. Atık içeren serilerde mukavemet azalmasının bir diğer nedeninin, çalışabilirlikteki azalmaya bağlı olarak yapı içerisinde kalan gözeneklerde kaynaklandığı sonucuna varılmıştır.

Çalışabilirlikte azalmaya paralel olarak bulk yoğunluklar da azalmıştır.

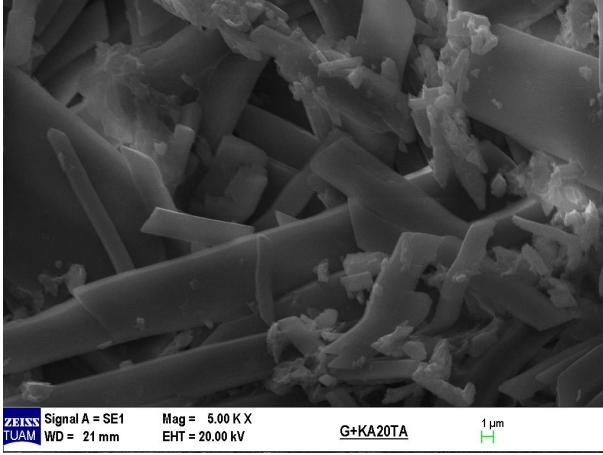
Çalışabilirliği iyileştirmek için ilave edilen hidrasyon geciktirici polikarboksilik asitlerin mukavemet üzerindeki farklı etkilerini incelemek için içyapı gelişimleri incelenmiştir. Şekil 15’de %20 kalsine atık içeren ve malik asit ilavesi yapılmış numunenin SEM görüntüsü verilmiştir.



Şekil 15. Malik asit katkılı %20 kalsine atık içeren numune içyapısı.

Malik asit katkısı sonucunda hidrasyon sonrasında prizmatik dihidrat alçı kristallerinin büyümediği ve farklı boyutlu eşeksenli taneler halinde kristalleştiği gözlenmiştir (Şekil 15). Malik asit ilavesi ile meydana gelen hemihidrat hidrasyonu gecikme mekanizmasının 2 aşamadan oluştuğu önceki çalışmalarda açıklanmıştır (Rivera *et al.* 2009). Su ile asit temas ettiğinde RCOO^- radikalleri hemihidrat alçı yüzeylerine absorblanır. İkinci aşamada hemihidratın karışım suyuna verdiği Ca^{+2} iyonları $(\text{RCOOCa})_x$ ($x=3$ malik asit için) kompleksini hemihidrat yüzeylerine kaplanmasını sağlar. Bu nedenle dihidrat kristallerinin prizmatik büyümesi engellenir ve eşeksenli dihidrat kristalleri oluşur. Şekil 16’da %20 kalsine atık içeren ve tartarik asit ilavesi yapılmış numunenin SEM görüntüsü verilmiştir. Tercihli olarak büyümüş çok daha iri dihidrat kristallerinin yanında şahit alçının dihidrat kristalleri ile karşılaştırıldığında daha kısa kristallerin bir arada bulunduğu bir hidrasyon yapısına sahip olduğu gözlenmiştir. Tartarik asit ilavesi ile hem hidrasyon gecikmesine bağlı olarak çalışabilirlik iyileşmiş, hem de sadece kalsine atık ilavesi yapılan

numunelere göre daha yüksek mukavemet değerleri elde edilmiştir (Şekil 11).



Şekil 16. Tartarik asit katkılı %20 kalsine atık içeren numune içyapısı.

Yapılan çalışmalar sonucunda borogips diye de adlandırılan alçı esaslı bor mineral işlem atığının alçı bünyeler içinde en ideal kullanım şartları belirlenmeye çalışılmıştır. Atığın içerisindeki alkali ve toprak alkali oksitlerin varlığı hidrasyon davranışını hızlandırmakta ve dolayısı ile alçı-su karışımlarının çalışabilirliğini olumsuz yönde etkilediği görülmüştür. Atığın kalsine edilmesi ile hemihidrat dönüşümüne bağlı olarak atığın reaktifliği artmakta ve çalışabilirlik özelliklerinin daha da kötüleştiği sonucuna varılmıştır. Atığın işlemsiz haliyle yani kalsine edilmeden ve tartarik asit kullanılması şartıyla, şahit alçının teknik özelliklerine yakın özellikler elde edilebildiği sonucuna varılmıştır.

Teşekkür

Yazarlar atık malzemenin temininde ve analiz hizmetlerinde gösterdiği yardımlar için Etibank Emet Borik Asit İşletme Müdürlüğüne teşekkür eder.

5. Kaynaklar

Abi, E.C.B., 2014. Effect of borogypsum on brick properties. *Construction and Building Materials*, **59**, 195–203

Boncukcuoğlu, R., Yılmaz, M.T., Kocakerim, M.M., Tosunoğlu, V., 2002. Utilization of borogypsum as set retarder in Portland cement production. *Cement and Concrete Research* **32**, 471–475

Clifton, R. J., 1973. Some Aspects of the Setting and Hardening of Gypsum Plaster. Institute for Applied Technology National Bureau of Standards, 21-22

Elbeyli, İ.Y., Pişkin, S., 2004. Kinetic study of the thermal dehydration of borogypsum. *Journal of Hazardous Materials B*. **116**, 111–117

Hand, R.J., 1997. Calcium sulphate hydrates: a review. *British Ceramic Transactions*, **96 (3)**, 116-120

Pennisi M., Orlandi P., 2012. Chemical and Mineralogic Characteristics of Borogypsum Produced by acid dissolution of Colemanite at Larello Italy. *Atti della Societa Toscana di Scienze Naturali Serie A*, **(117-119)**, 37-40

Rivera, R. X. M., García J. I. E., Gorokhovskiy, A., 2009. Hydration reactions and microstructural characteristics of hemihydrate with citric and malic acid. *Construction and Building Materials* **23**, 1298–1305

Sevim, U.K., Tümen, Y., 2013. Strength and fresh properties of borogypsum concrete. *Construction and Building Materials*, **48**, 342–347

Singh, N.B., Middendorf, B., 2007. Calcium sulphate hemihydrate hydration leading to gypsum crystallization. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials* **53**, 55-77

TSE 13279-2 Alçı bağlayıcıları ve yapı alçıları. Bölüm 2 Deney yöntemleri (2014)