

Afşin Elbistan Uçucu Külü ve Yüksek Fırın Cürufu İçeren Çimentosuz Bağlayıcılar Hazırlanması

Murat Şahin

Orta Doğu Teknik Üniversitesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, K1/110C, Ankara, Türkiye

Tel: (312) 210 5497

e-posta: samurat@metu.edu.tr

Mahdi Mahyar

Orta Doğu Teknik Üniversitesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, K1/110E, Ankara, Türkiye

Tel: (312) 210 5497

e-posta: mahdi.mahyar@metu.edu.tr

Doç. Dr. Sinan T. Erdoğan

Orta Doğu Teknik Üniversitesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, K1/231, Ankara, Türkiye

Tel: (312) 210 2428

e-posta: sinante@metu.edu.tr

Özet

Afşin Elbistan (AE) termik santrali ülkemizdeki en yüksek enerji üretme kapasitesine sahip tesislerden biridir ve en çok uçucu kül ortaya çıkaran santraldir. Ortaya çıkan yüksek kireçli uçucu kül, içerdiği yüksek serbest kireç ve yüksek kükürt oksit miktarları sebebiyle çimento ve beton ile ilgili standartlara uymamaktadır. Dolayısıyla devamlı olarak araziye dökülmekte ve rüzgarla havalanarak kirlilik yaratma veya yeraltı suyuna karışarak su kaynaklarını kirletme gibi çevresel tehdit oluşturmaktadır.

Öğütülmüş granüle yüksek fırın cürufunun (YFC) uygun aktivatör kimyasallarla birleştirildiğinde çözünüp katılaşıp çimentosuz harç ve betonlar üretmekte kullanılabildiği bilinmektedir. Bu aktivatörlerden ikisi sönmüş kireç ve alçıtaşıdır. AE uçucu külü bu iki kimyasal azımsanmayacak miktarlarda içerdiği için uygun oranlarda YFC ile sulu ortamda birleştirildiğinde kısmi cüruf aktivasyonu gerçekleşmesi ve karışımın bağlayıcılık kazanması mümkün olabilir.

Bu çalışmada AE uçucu külü-YFC karışımlarının oda sıcaklığında ve 80 °C sıcaklıkta kür ile dayanım gelişimi incelenmiştir. Yüksek dayanım veren karışımların açığa çıkardığı hidrasyon ısı ölçülerek mikroyapı gelişimi araştırılmıştır.

İki farklı endüstriyel atık kullanarak, fabrika üretimi kimyasal aktivatöre ihtiyaç duymayan karışımlar elde edilebilmesi durumunda çevresel etkisi çok düşük betonlar üretmek mümkün olabilir. Ayrıca halihazırda yüksek miktarda ortaya çıkan, sahada depolanan ve neredeyse hiç kullanılamayan bir atığın olumsuz etkisi azaltılabilir.

Anahtar kelimeler: curuf aktivasyonu, Afşin Elbistan uçucu külü, öğütülmül uçucu kül,

Giriş

Günümüzde dayanıklılık ihtiyacı gibi teknik sebeplerle ve özellikle de artan çevre bilincinin etkisiyle bağlayıcı olarak yalnızca portland çimentosu içeren betonlar artık tercih edilmemektedir. Çimentonun bir kısmı tepkimeye girebilen bir toz malzeme ile ikame edilerek elde edilen betonlar veya hiç çimento içermeyen bağlayıcılarla yapılan betonlar tercih edilmektedir. Bu ikinci grubun son yıllarda en çok araştırılan örneklerinden biri alkali aktive cüruf veya jeopolimer betonlardır (Gartner, 2004; Davidovits, 2008; Škvára, 2007; Provis ve van Deventer, 2009).

Kömür yakan termik santrallerin atıklarından biri olan uçucu kül yaygın olarak kullanılan bir yapay puzolandır (Erdoğan, 2010). Uçucu külün beton yapımında kullanılabilmesi için sahip olması gereken özellikler ve sınırlamalar standartlarda belirtilmektedir (Erdoğan, 1997). Bu sınırlamaların bazıları SO_3 içeriği, serbest CaO içeriği, MgO içeriği, alkali oksit içeriği olarak sıralanabilir. Bu kimyasal içerikleri yüksek olan küller çimento ikamesi için veya kompoze çimento yapımında kullanılamamaktadır. Dolayısıyla bu küller depo sahalarında uzun yıllar saklanmakta, zamanla yeraltı suyuyla karışarak veya havalandırarak kirlilik ve çevresel tehdit oluşturabilmektedir.

Afşin Elbistan (AE) termik santrali ülkemizdeki en yüksek enerji üretme kapasitesine sahip tesislerden biridir ve en çok uçucu kül ortaya çıkaran santraldir. Ortaya çıkan yüksek kireçli uçucu kül, içerdiği yüksek serbest CaO ve yüksek SO_3 miktarları sebebiyle çimento ve beton ile ilgili standartlara uymamakta (Erdoğan ve diğ., 2003), sürekli olarak depolanmaktadır. Dolayısıyla bu kül için bir kullanım alanı bulmak faydalı olacaktır. Öğütülmüş granüle yüksek fırın cürufunun (YFC) kireç ve alçıtaşı gibi kimyasallarla birleştirildiğinde çözünüp katılaşıp çimentosuz harç ve betonlar üretmekte kullanılabildiği bilinmektedir (Kim ve diğ., 2013; Gu ve diğ., 2014; Melo Neto ve diğ., 2010; Jin ve diğ., 2011). AE uçucu külü bu iki kimyasal azımsanamayacak miktarlarda içerdiği için (Erdoğan ve diğ., 2003) uygun oranlarda YFC ile karıştırılarak kullanıldığında aktivasyon gerçekleşmesi ve karışımın bağlayıcılık kazanması mümkün olabilir.

Çalışmada AE uçucu külü-YFC karışımlarının oda sıcaklığında ve 80 °C sıcaklıkta kür ile dayanım gelişimi incelenmiştir. Ayrıca karışımların açığa çıkardığı hidrasyon/aktivasyon ısıları ölçülerek mikroyapı gelişimi araştırılmıştır. İki farklı endüstriyel atık kullanarak, fabrikada üretilmiş kimyasal aktivatöre ihtiyaç duymayan karışımlar elde edilmesiyle çevresel etkisi çok düşük olan düşük ve orta dayanımlı sistemler elde edilebileceği gösterilmiştir.

Deneysel Çalışma

Kullanılan Malzemeler

Deneysel çalışmada, Kardemir Demir Çelik Fabrikası'ndan öğütülmüş olarak temin edilen granüle yüksek fırın cürufu (YFC) ve Afşin Elbistan uçucu külü kullanılmıştır. Afşin Elbistan uçucu külü öğütülerek ve temin edildiği hali olmak üzere iki farklı şekilde karışımlarda kullanılmıştır. Kullanılan bağlayıcı malzemelerin kimyasal ve

fiziksel özellikleri Tablo 1’de verilmektedir. Numunelerin hazırlanmasında maksimum agrega boyutu 2.36 mm olan yıkanmış ve kurutulmuş silis kumu ile damıtılmış su kullanılmıştır.

Tablo 1: Kullanılan bağlayıcı malzemelerin fiziksel ve kimyasal özellikleri.

Oksit	YFC	Uçucu Kül
CaO	34.56	33.3
SiO ₂	39.90	19.4
Al ₂ O ₃	11.13	9.5
Fe ₂ O ₃	0.26	5.64
MgO	9.37	1.88
SO ₃	0.09	12.9
K ₂ O	1.18	0.678
Na ₂ O	0.35	0.226
LOI	2.93	4.93 (7.94*)
Fiziksel Özellikleri		
Özgül Ağırlık	2.87	2.41 (2.67*)
Blaine İnceliği, cm ² /g	4100	2200 (7540*)

*parantez içindeki değerler öğütülmüş uçucu kül içindir.

Karışım Oranları

Hazırlanan harç karışımların ağırlıkça kum/bağlayıcı oranı 3.00 olup, hacimce su/bağlayıcı oranı (S/B) 1.435’tir. YFC içeren karışımlara özgül ağırlığı YFC’den daha düşük olan uçucu kül ikame edildiğinde toplam bağlayıcı hacmi artış göstermektedir. Bağlayıcı hacmindeki artış; sabit S/B oranı kullanıldığında harcın işlenebilirliğinin azalmasına, eş yayılma değeri kullanıldığında ise işlenebilirlik artarken dayanımın daha düşük olmasına neden olmaktadır. Hacimce sabit S/B oranı kullanarak üretilen harçların değerlendirilmesinde bağlayıcı su içeriğinin benzer olması hedeflenmiştir. Çalışmada sabit hacimce S/B oranı %100 YFC içeren harç karışımının yayılma miktarının %110 olduğu su miktarı referans alınarak belirlenmiştir. Toplamda 9 farklı harç karışımı yapılmış, kullanılan bağlayıcı malzemelere göre 2 farklı grupta toplanmıştır. Hazırlanan karışımlarda yüksek fırın curufu %25, %50, %75, %100 oranlarında uçucu kül ile ikame edilmiş, birinci grupta bağlayıcı olarak uçucu kül, ikinci grupta öğütülmüş uçucu kül kullanılmıştır. Karışım ve numunelerin isimlendirilmesi bağlayıcı oranlarına göre yapılmıştır. S, F, FG kısaltmaları sırasıyla yüksek fırın cürufunu, uçucu külü ve öğütülmüş uçucu külü ifade etmektedir. Örneğin; S75F25 isimli karışım %75 YFC ve %25 uçucu kül içeren karışımı, S50FG50 isimli karışım ise %50 YFC ve %50 öğütülmüş uçucu kül içeren karışımı belirtmektedir. Karışım oranları Tablo 2’de verilmektedir.

Harç Yapımı

Karışım oranlarına uygun şekilde, 40x40x160 mm boyutlarında prizmatik harç numuneleri üretilmiştir. 24 saat sonunda kalıplardan çıkarılan numuneler oda sıcaklığında ve 80 °C sıcaklıkta nemli olmak üzere iki farklı küre tabi tutulmuştur. Oda sıcaklığında kür ile elde edilen numunelerin 7, 28 ve 56 gün sonunda ve 80 °C sıcaklıkta nemli kür ile elde edilen numunelerin 1,3,7,14,28 ve 56 gün sonunda basınç dayanımları belirlenmiştir.

Oda sıcaklığında kür edilen harç numunelerin su emme oranı, porozite (boşluk oranı) ve birim ağırlık değerleri, Arşimet metodu kullanarak, 40x40x160 mm boyutlarında prizmatik numuneler üzerinden elde edilmiştir.

Hidratasyon ısı ortalama çıkışının ölçümü için 20 μ W hassasiyetinde 8 kanallı bir mikro kalorimetre cihazı kullanılmıştır. Harç karışımları içerisinde bulunan bağlayıcı hamura benzer özellikte, 5 g ağırlığındaki numuneler teste tabi tutulmuştur. Su ve bağlayıcı karıştırıldıktan sonra ivedilikle cihaza yerleştirilmiştir. Bağlayıcı hamurun 23°C’de açığa çıkardığı hidratasyon ısı kararlı bir hale gelinceye kadar ölçümler yapılmıştır. Numune miktarı az olduğundan ölçümler iki kere yapılarak sonuçların tekrarlanabilirliği kontrol edilmiştir ve her iki ısı çıkış verisi çok az fark göstermiştir.

Tablo 2: Karışım oranları.

Karışım	YFC (%)	Uçucu Kül (%)	YFC (g)	Uçucu Kül (g)	Su (g)	Su/Bağlayıcı (Ağırlıkça)
S100F0	100	0	450	0	225.0	0.50
S75F25	75	25	337.5	112.5	235.7	0.52
S50F50	50	50	225	225	246.5	0.55
S25F75	25	75	112.5	337.5	257.2	0.57
S0F100	0	100	0	450	267.9	0.60
S75FG25*	75	25	337.5	112.5	229.2	0.51
S50FG50*	50	50	225	225	233.4	0.52
S25FG75*	25	75	112.5	337.5	237.6	0.53
S0FG100*	0	100	0	450	241.9	0.54

* Öğütülmüş uçucu kül kullanılmıştır.

Bulgular ve Tartışma

Fiziksel Özellikler

Numunelerin su emme oranı, porozite, birim ağırlık ve yayılma değerleri Tablo 3’te verilmektedir. Sabit hacimce su/bağlayıcı oranı ile referans olarak kullanılan %100 curuf içeren karışıma uçucu kül veya öğütülmüş uçucu kül ikame edilmesiyle, karışımın su ihtiyacı artmaktadır. Burada yüksek oranda uçucu kül içeren taze harcın yayılma değerinin, yüksek oranda öğütülmüş uçucu kül içeren harcın yayılma değerinden daha düşük olduğu görülmektedir. Uçucu külün öğütülmesiyle oluşan özgül ağırlık artışı, karışımın su ihtiyacını azaltmakla beraber normal uçucu kül içerisinde bulunan hızlı bir şekilde karışım suyunu emebilen boşlukları da azaltmıştır.

%100 curuf içeren numuneler, 91 gün sonunda dayanım kazanmadığı için porozite ve su emme değerleri hesaplanamamıştır. Üretilen numunelerin birim ağırlıkları 1619-2012 kg/m^3 arasında değişmektedir. Uçucu kül ikame oranı arttıkça numunelerin birim ağırlıkları azalmakta, su emme ve porozite değerleri artmaktadır. Uçucu kül içeren numunelerde bu değişim öğütülmüş uçucu kül içeren numunelere göre daha yüksek olmaktadır. Bu durumun temel sebebi, uçucu kül içeren karışımların su içeriğinin öğütülmüş uçucu kül içeren karışımlara nazaran daha yüksek olmasıdır. %100 uçucu kül içeren numuneler en yüksek porozite ve su emme değerleri ile en düşük birim ağırlık değerlerine sahiptir.

Tablo 3: Üretilen numunelerin yayılma yüzdeleri, birim ağırlık, su emme ve poroziteleri.

Karışım	Yayılma (%)	Birim Ağırlık (kg/m ³)	Su Emme (%)	Porozite (%)
S100F0	110	2102	-	-
S75F25	80	1979	9.2	18.0
S50F50	65	1934	10.9	20.6
S25F75	60	1728	16.9	28.7
S0F100	30	1619	20.8	33.4
S75FG25*	65	2071	9.5	19.3
S50FG50*	60	2064	10.1	20.4
S25FG75*	65	2043	10.4	20.7
S0FG100*	60	1974	10.9	21.3

* Öğütülmüş uçucu kül kullanılmıştır.

Basınç Dayanımı

Oda sıcaklığında kür edilen harç numunelerinin basınç dayanımları Tablo 4'te verilmektedir. Oda sıcaklığında kür edilen numunelerin 1. ve 3. gün basınç dayanımları oldukça düşük olduğu için basınç dayanım testleri 7. günden itibaren değerlendirilmiştir. Oda sıcaklığında %100 YFC içeren numunelerin dayanım kazanmadığı görülmektedir. Uçucu kül ikame edilerek üretilen harçlarda en yüksek dayanım bütün yaşlarda %50 uçucu kül ikameli karışım harçlarda elde edilmiştir. Öğütülmüş uçucu kül ikame edilen karışımlarda en yüksek dayanım 28 günlük numunelerde %75 ikameli karışımlarda görülmektedir. %100 uçucu kül içeren numunelerin dayanımları 28 gün sonunda 1.8 MPa iken %100 öğütülmüş uçucu kül içeren numunelerin dayanımı 12.7 MPa olarak elde edilmiştir. Oluşan dayanım farklılığına; numunelerin su içeriğinin ve reaksiyon hızlarının farklı olması neden olmaktadır. Blaine inceliği, 2200 cm²/g olan uçucu külün 7540 cm²/g değerine kadar öğütülmesiyle uçucu külün karışımlarda reaksiyona girme hızı artmıştır. Bu durum oda sıcaklığında öğütülmüş uçucu kül içeren karışımların erken yaş dayanım değerlerinin uçucu kül içeren numunelerden çok fazla olması ile net bir şekilde görülmektedir.

Tablo 4: Oda sıcaklığında kür edilen numunelerin basınç dayanımı, MPa.

Numune	7. gün	28. gün	56. gün
S100F0	0	0	0
S75F25	4.1	5.7	4.7
S50F50	5.2	5.2	5.7
S25F75	1.9	3.7	3.4
S0F100	0.7	1.8	1.2
S75FG25*	4.2	5.9	6.0
S50FG50*	8.9	10.0	10.2
S25FG75*	11.2	13.1	12.7
S0FG100*	9.6	12.7	12.1

* Öğütülmüş uçucu kül kullanılmıştır.

80 °C sıcaklıkta kür edilen numunelerin basınç dayanımları Tablo 5'te verilmektedir. Numunelerin kür sıcaklığı ve nem miktarının artırılmasıyla, erken yaş dayanımları artmıştır. 80 °C sıcaklıkta kür edilen YFC içeren karışımlar 3. günden itibaren dayanım kazanmaya başlamıştır. %100 YFC içeren numunelerin 28 günlük dayanımı 20.4 MPa olarak elde edilmiştir. YFC'ye uçucu kül ve öğütülmüş uçucu kül ikame edilmesiyle dayanım değerleri azalmaktadır. %50 uçucu kül içeren numuneler en yüksek 28 gün dayanım değerine sahiptir. Oda sıcaklığında kür edilen %100 uçucu kül ve %100 öğütülmüş uçucu kül içeren numunelerin dayanım sonuçlarına benzer şekilde, 80 °C'de kürlenmiş bahsi geçen numunelerin aralarında ciddi dayanım farklılıkları devam etmektedir.

Tablo 5: 80 °C sıcaklıkta kür edilen numunelerin basınç dayanımı, MPa.

Numune	1. gün	3.gün	7. gün	14. gün	28. gün	56. gün
S100F0	0	0	15	17	20.4	19.0
S75F25	4.1	3.2	4.1	4.1	5.7	6.2
S50F50	5.9	5.7	6.2	6.9	9.3	9.1
S25F75	4.6	4.7	4.2	5.8	6.8	7.4
S0F100	2.0	3.0	2.4	3.3	3.5	3.7
S75FG25*	1.7	2.0	2.3	2.4	3.8	4
S50FG50*	4.4	5.2	5.4	4.8	6.4	5.8
S25FG75*	8.0	7.9	7.9	7.7	8.6	8.4
S0FG100*	10.2	11.8	12.8	11.4	11.9	11.1

* Öğütülmüş uçucu kül kullanılmıştır.

Hidratasyon Isısı

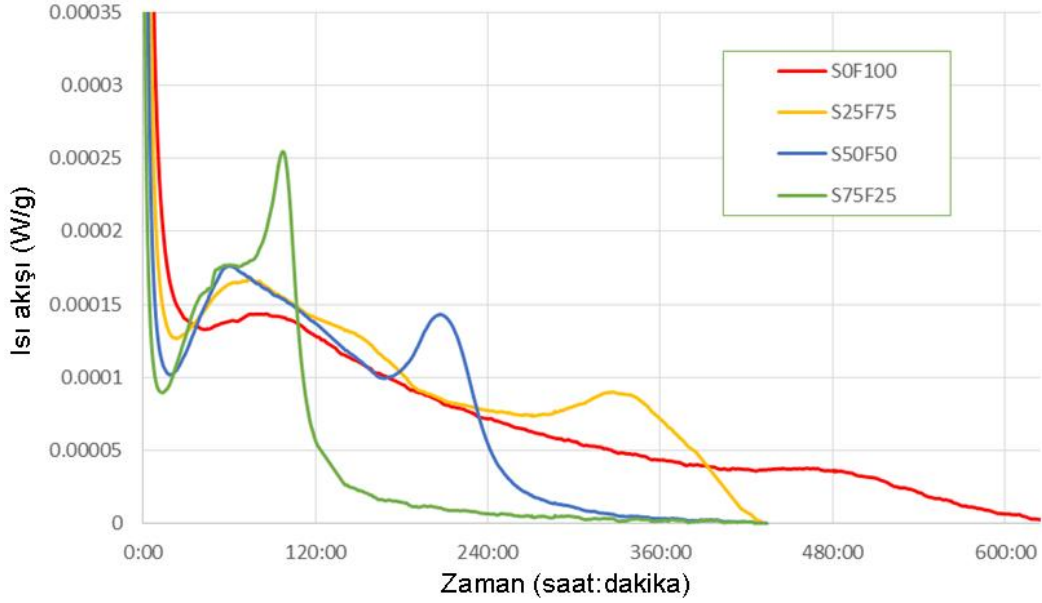
Karışımların hidratasyon ısıları ortaya çıkarışları Şekil 1 ve 2'de verilmektedir. %100 YFC içeren karışımın hidratasyon ısıları ortaya çıkarışında 20 gün boyunca hiç bir değişikliğe rastlanmamıştır. Uçucu kül ve öğütülmüş uçucu kül içeren karışımların hidratasyon ısıları ortaya çıkarış eğrileri benzerlik göstermekte, öğütülmüş uçucu kül içeren karışımların hidratasyon ısıları ortaya çıkarışları daha hızlı olmaktadır. Hidratasyon ısıları ortaya çıkış eğrileri incelendiğinde; en yüksek ısı ortaya çıkışı %25 uçucu kül içeren karışımda görülmektedir. Burada YFC'nin uçucu külün hidratasyonuna ve ısı ortaya çıkışına katkıda bulunduğu görülmektedir.

Öğütülmüş uçucu kül içeren karışımlara bakıldığında, erken ve geç hidratasyon ısıları ortaya çıkarışlarında uçucu kül içeren karışımlara göre farklılıklar görülmektedir. Öğütülmüş uçucu kül miktarının artışı ile erken ve geç hidratasyon ısıları ortaya çıkışları değişiklik göstermiştir. Öğütülmüş uçucu kül kullanımı ile erken hidratasyon ısıları çıkışları daha fazla etkilenmiş ama daha sonraki ısı çıkışları değişmemiştir. Bir başka deyişle YFC, öğütülmüş uçucu külün erken hidratasyon ısıları ortaya çıkarışını sınırlandırmıştır.

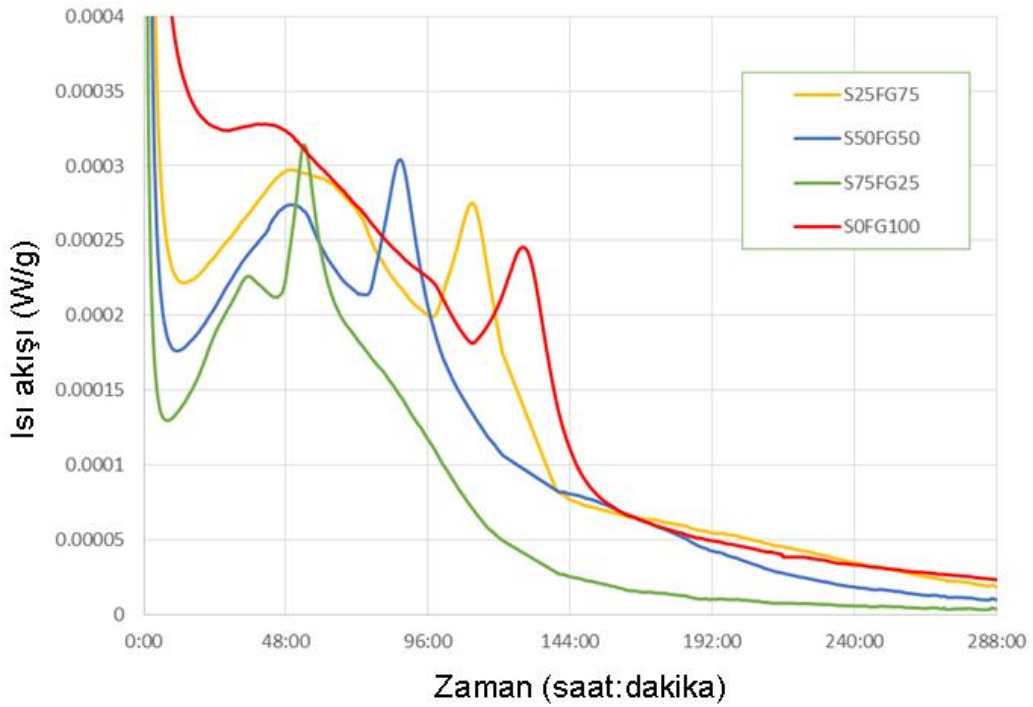
Her iki şekilde de karışımların ısı ortaya çıkarış eğrilerinin, standart portland çimentosu hidratasyonu için elde edilen eğrilere benzemediği görülmektedir. Karışımların geç yaşlarda (öğütülmemiş küllü karışımlarda başlangıçtan yaklaşık 5-15 gün, öğütülmüş küllü karışımlarda başlangıçtan yaklaşık 2-6 gün sonra) beklenmedik ısı çıkış hızı

artışları gözlenmektedir. Bu hareketin hangi kimyasal tepkimeye veya dönüşüme bağlı olduğu şu aşamada açık değildir.

Numunelerin çıkardığı toplam ısı tipik portland çimentosu hidratasyon ısısı ile karşılaştırıldığında oldukça düşük olduğu görülmektedir.



Şekil 1: Uçucu kül içen numunelerin hidratasyon ısısı ortaya çıkarışları.



Şekil 2: Ögütülmüş uçucu kül içen numunelerin hidratasyon ısısı ortaya çıkarışları.

Sonuçlar

Bu çalışmada Afşin Elbistan uçucu külü (temin edildiği haliyle veya öğütülmüş olarak) ile yüksek fırın cürufu belli oranlarda birbirleriyle ve su ile karıştırılarak harç numuneleri hazırlanmış, dayanım ve tepkime ısı ölçülmüştür. Çalışmadan şu sonuçlar çıkarılabilir:

- Uygun kimyasal yapıdaki uçucu küller ile yüksek fırın cürufu karıştırılarak fabrika üretimi kimyasallar kullanılmadan düşük-orta dayanımda harçlar ve betonlar yapmak mümkün olabilir. Bu tip karışımlar düşük yüklere maruz kalan pek çok uygulama için uygun olabilir.
- Oda sıcaklığında kür ile 13.1 MPa, 80 °C’de kür ile 20.4 MPa 28. gün dayanımına sahip harçlar elde edilebilmiştir.
- Bazı numunelerin 28-56 gün arasında düşük oranda dayanım kayıpları gösterdiği gözlenmiştir.
- Kül-cüruf karışımının ısı ortaya çıkışı eğrisi portland çimentosu hidrasyonundan oldukça farklıdır. Çok geç yaşlarda ısı çıkışı hızı artmaktadır. Bu davranışın sebebi numuneler üzerinde zamana bağlı x-ışını kırınım ve termal analiz deneyleri yapılarak daha iyi anlaşılabilir.
- Numunelerin hidrasyon ısı portland çimentolu karışımlarinkine kıyasla oldukça düşüktür.
- Alçıtaşı vb. ucuz ve doğal aktivatör malzemeler ile elde edilen dayanımların daha da artırılması mümkün olabilir.

Kaynaklar

Adriano, D.C., A. L. Page, A. A. Elseewi, A. C. Chang, I. Straughan (1980). Utilization and disposal of fly ash and other coal residues in terrestrial ecosystems: A review, Journal of Environmental Quality 9 (3), 333-344.

Davidovits, J. (2008). Geopolymer chemistry and applications, 3rd Ed., Institut Géopolymère, St. Quentin, France.

Erdoğan, B., F.Katnaş, P.Türker, A.Yeğinoğlu (2003). Türkiye’deki Uçucu Küllerin Sınıflandırılması ve Özellikleri, Türkiye Çimento Müstahsilleri Birliği, Ankara.

Erdoğan, T.Y. (2010). Beton. ODTU Yayıncılık, Ankara.

Erdoğan, T.Y. (1997). Admixtures for Concrete. METU Press, Ankara

Gartner, E. (2004). Industrially interesting approaches to “low-CO₂” cements. Cement and Concrete Research 34 (9), 1489-1498.

Gu, K., F. Jin, A. Al-Tabbaa, B. Shi (2014) Activation of ground granulated blast furnace slag by using calcined dolomite, Construction and Building Materials 68, 252-258.

Jin, Z., X. Lu, S. Hu (2011). Alkali activation of granulated blast furnace slag, Advanced Materials Research 158, 1-11.

Kim, M.S., Y. Jun, C. Lee, J.E. Oh (2013) Use of CaO as an activator for producing a price-competitive non-cement structural binder using ground granulated blast furnace slag, Cement and Concrete Research 54, 208-214.

Melo Neto, A.A., M.A. Cincotto, W. Repette (2010). Mechanical properties, drying and autogenous shrinkage of blast furnace slag activated with hydrated lime and gypsum. Cement and Concrete Composites 32(4), 312-318.

Škvára, F. (2007). Alkali activated materials or geopolymers. Ceramics-Silikaty , 51 (3), 173–177.

Provis, J.L., and J.S.J. van Deventer (2009). Geopolymers: Structures, processing, properties and industrial applications, Woodhead Publishing, Abingdon UK.

.