



**KALSİYUM SÜLFAT ESASLI
BOR ATIĞININ ALÇI İÇERİSİNDEKİ
ETKİLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Mustafa AYTEKİN

DANIŞMAN

Doç.Dr. M. Serhat BAŞPINAR

**METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI**

Haziran 2019

AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KALSİYUM SÜLFAT ESASLI BOR ATIĞININ ALÇI
İÇERİSİNDEKİ ETKİLERİNİN İNCELENMESİ

Mustafa AYTEKİN

Danışman
Doç. Dr. M. Serhat BAŞPINAR

METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Haziran 2019

TEZ ONAY SAYFASI

Mustafa AYTEKİN tarafından hazırlanan “Kalsiyum Sülfat Esaslı Bor Atığının Alçı İçerisindeki Etkilerinin İncelenmesi” adlı tez çalışması lisansüstü eğitim ve öğretim yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca 11/06/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından **oy birliği** ile Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman :Doç. Dr. M. Serhat BAŞPINAR

Başkan : Prof. Dr. Şükrü TALAŞ
A.K.Ü. Teknoloji Fak.

Üye :Doç. Dr. M. Serhat BAŞPINAR
A.K.Ü. Teknoloji Fak.

Üye :Dr. Öğr. Üyesi Yavuz ERGÜN
Uşak Üni. Müh. Fak.



Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun

...../...../..... tarih ve

..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

.....

Prof. Dr. İbrahimEROL

Enstitü Müdürü

BİLİMSEL ETİK BİLDİRİM SAYFASI
Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- Atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- Ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

01/07/2019

Mustafa AYTEKİN



ÖZET
Yüksek Lisans Tezi

**KALSİYUM SÜLFAT ESASLI BOR ATIĞININ ALÇI İÇERİSİNDEKİ
ETKİLERİNİN İNCELENMESİ**

Mustafa AYTEKİN

Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. M. Serhat BAŞPINAR

Bu araştırmada, Kütahya-Emet borik asit fabrikasının, bor işletme endüstrisinin üretim esnasında, bünyesinde depolama ve çevresel sorunlar oluşturan, büyük oranda $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ içeren işlem atığının, şahit alçı içerisinde kullanılabilirliği araştırılmıştır. Atığın mineralojik, termal ve kimyasal özellikleri incelenmiştir. Sabit sıcaklıkta (120 °C) ve farklı sürelerde (12 ve 24 saat) kalsinasyon işlemleri ile atık hemihidrat yapıya dönüşüm şekli belirlenmiştir. Şahit alçıya işlemsiz ve kalsineli atıkların artan oranlarla ilave edilen numunelerin mekanik, fiziksel ve çalışabilirlik özelliklerine yaptığı etkileri değerlendirilmiştir. Kısmi kalsine olmuş atığın hidratasyon hızını yavaşlatmak için yardımcı katkı maddeleri olarak sitrik asit, malik asit ve tartarik asit kullanılmıştır. Bu katkıların ilaveleri ile etkileri tespit edilmiştir. İşlemsiz ve kısmi kalsineli atık ilavesi ile şahit alçının çalışabilirliğinin, bulk yoğunluk ve mukavemetlerinin azaldığı görülmüştür. Yapılan çalışmalarda, yardımcı katkı olarak kullanılan sitrik asit ve malik asit çalışabilirliği olumlu etkisi görülse de, mekanik ve fiziksel özellikleri olumsuz etkilediği görülmüştür. Bu çalışmalar sonucunda tartarik asit ilavesi kullanılarak şahit alçının çalışabilirlik değerlerine ulaşılabildiği tespit edilmiştir. Böylece atığın şahit alçı bünyesinde tartarik asit katkısı ilave etmek şartıyla kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.

2019, xi + 84 sayfa

Anahtar Kelimeler: Alçı, Borojips, Atık, Katkı, Çalışabilirlik

ABSTRACT

M.Sc. Thesis

INVESTIGATION ON THE EFFECT OF CALCIUM SULPHATE BASED BORON WASTE IN GYPSUM

Mustafa AYTEKİN

Afyon Kocatepe University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Metallurgical and Material engineering

Supervisor: Assoc. Prof. M. Serhat BAŞPINAR

In this study, the usability of the Kütahya-Emet boric acid factory, boron processing industry during production, process waste containing $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, which creates storage and environmental problems in its structure, was investigated. Mineralogical, thermal and chemical properties of waste have been studied. The process of calcination at constant temperature (120 °C) and at different times (12 and 24 hours) has determined the conversion of waste hemihidrat to structure. The effects of the samples added to the plaster with increased rates of untreated and calcined wastes on mechanical, physical and workability properties were evaluated. Citric acid, malic acid and tartaric acid were used as auxiliary additives to slow the hydration rate of partial calcined waste. The effects of these contributions were determined with the addition. With the addition of untreated and partial calcined waste, it has been observed that the workability of the witnessing plaster is reduced in bulk density and strength. In the studies, citric acid and malic acid workability as auxiliary additives has a positive effect, but it has a negative effect on mechanical and physical properties. As a result of these studies, it was determined that the workability values of the witnessing plaster can be reached using the addition of tartaric acid. Thus, it has been concluded that the waste can be used on the condition that tartaric acid additives are added within the witness plaster.

2019, xi + 84 pages

Keywords: Gypsum, Borogypsum, Waste, Additive, Interoperability

TEŞEKKÜR

Bu araştırmanın konusu, deneysel alışmaların ynlendirilmesi, araştırma sonularının değerlendirilmesi ve yazımı aşamasında yapmış olduğu büyük katkılarında dolayı tez danışmanım Sayın Do. Dr. M. Serhat BAŞPINAR'a, her konuda öneri ve eleştirileriyle yardımlarını gördüğüm hocalarıma ve arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Bu araştırma boyunca maddi ve manevi desteklerinden dolayı aileme teşekkür ederim.

Mustafa AYTEKİN
AFYONKARAHİSAR, 2019

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

| | Sayfa |
|--|-------|
| ÖZET | i |
| ABSTRACT | ii |
| TEŞEKKÜR | iii |
| İÇİNDEKİLER DİZİNİ..... | iv |
| SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ | vii |
| ŞEKİLLER DİZİNİ | viii |
| ÇİZELGELER DİZİNİ..... | x |
| RESİMLER DİZİNİ | xi |
| 1. GİRİŞ | 1 |
| 2. LİTERATÜR BİLGİLERİ | 4 |
| 2.1 Alçı..... | 4 |
| 2.1.1 Alçı Üretimi | 4 |
| 2.1.1.1 Kalsinasyon..... | 8 |
| 2.1.1.2 Hidratasyon | 9 |
| 2.2 Alçının Mekaniksel ve Fiziksel Özellikleri | 9 |
| 2.2.1 Alçının Mukavemeti | 10 |
| 2.2.2 Alçının Hafifliği | 10 |
| 2.2.3 Alçının Isı İletkenliği..... | 10 |
| 2.2.4 Alçının Yangına Dayanımı | 11 |
| 2.2.5 Alçının Ses Geçirgenliği..... | 11 |
| 2.2.6 Alçının Nem Miktarı | 11 |
| 2.3 Alçı Tipleri..... | 11 |
| 2.3.1 Alfa Tipi Alçı..... | 12 |
| 2.3.2 Beta Tipi Alçı | 13 |
| 2.3.3 Alfa ve Beta Alçıların Özellikleri..... | 14 |
| 2.4 Alçı Çeşitleri | 16 |
| 2.4.1 Kullanım Yerlerine Göre Alçılar | 16 |
| 2.4.2 Pişirme Sıcaklığına Göre Alçılar | 16 |
| 2.5 Alçının Kullanım Yerleri | 18 |
| 2.6 Bor..... | 18 |
| 2.7 Bor Elementi | 19 |
| 2.8 Bor Elementi Bileşikleri | 21 |

| | |
|---|----|
| 2.8.1 Sodyum Borat | 24 |
| 2.8.1.1 Tinkal (Boraks) | 24 |
| 2.8.1.2 Kernit | 25 |
| 2.8.2 Kalsiyum Borat | 25 |
| 2.8.2.1 Kolemanit..... | 25 |
| 2.8.2.2 Pandemit | 26 |
| 2.8.3 Sodyum Kalsiyum Borat | 27 |
| 2.8.3.1 Üleksit | 27 |
| 2.8.3.2 Probertit..... | 27 |
| 2.8.4 Magnezyum Kalsiyum Borat..... | 28 |
| 2.9 Bor Minerallerinin Kullanım Alanları | 29 |
| 2.10 Kalsiyum Sülfat İçerikli Bor İşlem Atığı..... | 30 |
| 3. MATERYAL ve METOT | 35 |
| 3.1 Çalışmada Kullanılan Malzemeler..... | 35 |
| 3.1.1 Bor Minerali İşlem Atığı | 35 |
| 3.1.2 Şahit Alçı | 36 |
| 3.1.3 Yardımcı Katkı Maddeleri..... | 36 |
| 3.1.3.1 Sitrik Asit..... | 37 |
| 3.1.3.2 Tartarik Asit | 37 |
| 3.1.3.3 Malik Asit | 38 |
| 3.2 Bor İşlem Atığının Karakterizasyon Çalışmaları..... | 38 |
| 3.2.1 XRF Analizi..... | 39 |
| 3.2.2 DSC-TG Analizi | 39 |
| 3.2.3 Tane Boyutu Analizi..... | 39 |
| 3.2.4 XRD Analizi | 40 |
| 3.3 Deney Programı | 40 |
| 3.3.1 Atığın Kalsinasyonu | 41 |
| 3.3.2 Öğütme | 42 |
| 3.3.3 Eleme | 43 |
| 3.3.4 Karışım ve Numune Hazırlama | 43 |
| 3.3.5 Kurutma | 44 |
| 3.3.6 Yardımcı Katkılarla Numune Hazırlama..... | 44 |
| 3.4 Numunelere Uygulanan Testler | 45 |
| 3.4.1 Yayılma Testi | 46 |

| | |
|---|----|
| 3.4.2 Hidratasyon Sıcaklığı Tayin Testi | 47 |
| 3.4.3 Bulk Yoğunluk Ölçümü..... | 48 |
| 3.4.4 Eğilme Mukavemeti Testi | 48 |
| 3.4.5 Basma Mukavemeti Testi | 50 |
| 3.4.6 İç Yapı Tayini | 50 |
| 4. BULGULAR | 51 |
| 4.1 Kimyasal Analiz Sonuçları | 51 |
| 4.2 DSC-TG Analizi Sonuçları | 52 |
| 4.3 Tane Boyutu Analizi Sonuçları..... | 52 |
| 4.4 XRD Analizi Sonuçları | 53 |
| 4.5 Yayılma Testi Sonuçları | 55 |
| 4.6 Hidratasyon Sıcaklık Testi Sonuçları..... | 57 |
| 4.7 Bulk Yoğunluğu Testi Sonuçları | 61 |
| 4.8 Eğilme Mukavemeti Testi Sonuçları | 62 |
| 4.9 Basma Mukavemeti Testi Sonuçları | 63 |
| 4.10 İç Yapı Testi Sonuçları | 65 |
| 5. TARTIŞMA ve SONUÇ | 74 |
| 6. KAYNAKLAR..... | 78 |
| ÖZGEÇMİŞ..... | 84 |

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

| | |
|------|-----------|
| m | Ağırlık |
| dk | Dakika |
| ° | Derece |
| gr | Gram |
| v | Hacim |
| P | Kuvvet |
| mLt | Mililitre |
| mm | Milimetre |
| N | Newton |
| mohs | Sertlik |
| d | Yoğunluk |

Kısaltmalar

| | |
|------|--|
| ABD | Amerika Birleşik Devletleri |
| DSC | Diferansiyel Tarayıcı Kalorimetri |
| EDX | Energy Dispersive X-Ray Analysis |
| ISIC | Uluslararası Standart Sanayi Sınıflaması |
| MA | Kısmi Kalsineli Malik Asit |
| MTA | Maden Tetkik ve Arama |
| SEM | Taramalı Elektron Mikroskobu |
| SMA | İşlemsiz Atıklı Malik Asit |
| STA | İşlemsiz Atıklı Tartarik Asit |
| TA | Kısmi Kalsineli Tartarik Asit |
| TS | Türk Standartları |
| TG | Termo-Gravimetri |
| XRD | X-ışını Difraktometresi |
| XRF | X-ışını Floresans Spektrometresi |

ŞEKİLLER DİZİNİ

| | Sayfa |
|---|-------|
| Şekil 2.1 Alçı Üretim Şeması..... | 5 |
| Şekil 2.2 Alfa alçısı SEM görüntüsü | 13 |
| Şekil 2.3 Beta alçısı SEM görüntüsü..... | 14 |
| Şekil 2.4 Bor elementinin kristal yapısı..... | 20 |
| Şekil 2.5 Emet borik asit tesisi akım şeması..... | 31 |
| Şekil 3.1 Şahit alçı ile atık ilaveli ve yardımcı katkı maddeli numune hazırlanması..... | 41 |
| Şekil 3.2 Numunelere uygulanan testler..... | 46 |
| Şekil 3.3 Eğilme mukavemeti testi uygulanan kuvvet ve numune ölçümleri. | 49 |
| Şekil 3.4 Basma mukavemeti uygulanan numune ölçümleri | 50 |
| Şekil 4.1 DSC-TG analizi | 52 |
| Şekil 4.2 İşlemsiz atık ile şahit alçının tane boyutu analizi | 53 |
| Şekil 4.3 Atığın fabrikadan geldiği durumdaki XRD analizi..... | 53 |
| Şekil 4.4 Atığın 12 saatte kısmi kalsine edilmiş XRD analizi | 54 |
| Şekil 4.5 Atığın 24 saatte tamamen kalsine edilmiş XRD analizi..... | 55 |
| Şekil 4.6 Şahit alçı ve atıkların yayılma çapları sonuçları | 56 |
| Şekil 4.7 Kısmi kalsineli atıkların farklı oranlarda karışımların hidrasyon ölçüm sonuçları | 57 |
| Şekil 4.8 İşlemsiz atıkların farklı oranlarda karışımların hidrasyon ölçüm sonuçları..... | 58 |
| Şekil 4.9 Kısmi kalsineli ve işlemsiz atıklı maksimum hidrasyon sıcaklık sonuçları. . | 59 |
| Şekil 4.10 %20 kısmi kalsineli katkılı alçıda geciktirici ilavesinin hidrasyon sıcaklık sonuçları | 60 |
| Şekil 4.11 %20 işlemsiz katkılı alçıda geciktirici ilavesinin hidrasyon sıcaklık sonuçları | 60 |
| Şekil 4.12 İşlemsiz ve kalsineli numunelerin bulk yoğunluk sonuçları | 61 |
| Şekil 4.13 %20 işlemsiz, kısmi kalsineli ve yardımcı katkı ilaveli bulk yoğunlukları sonuçları | 62 |
| Şekil 4.14 %20 işlemsiz ve kısmi kalsineli numunelerin eğme dayanım sonuçları..... | 63 |

| | |
|--|----|
| Şekil 4.15 %20 işlemsiz ve kısmi kalsineli numunelerin basınç dayanım sonuçları | 64 |
| Şekil 4.16 %20 işlemsiz kısmi kalsineli ve yardımcı katkı ilaveli mukavemet değer sonuçları | 64 |
| Şekil 4.17 Şahit alçının hidrasyon iç yapısı | 65 |
| Şekil 4.18 Şahit alçı içerisinde %20 kısmi kalsineli atık içeren numunenin iç yapısı ... | 66 |
| Şekil 4.19 Şahit alçı içerisinde %20 işlemsiz atık içeren numunenin iç yapısı | 66 |
| Şekil 4.20 Malik asit katkılı %20 kısmi kalsineli atık içeren numunenin iç yapısı | 67 |
| Şekil 4.21 Tartarik asit katkılı %20 kısmi kalsineli atık içeren numunenin iç yapısı ... | 68 |
| Şekil 4.22 Şahit alçının hidrasyon sonrası EDX analizi..... | 71 |
| Şekil 4.23 Kısmi kalsineli atığın hidrasyon sonrası EDX analizi | 72 |

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

| | |
|--|----|
| Çizelge 2.1 Anhidrat ile jips minerallerin özellikleri..... | 7 |
| Çizelge 2.2 Alfa ve beta alçıların özellikleri..... | 15 |
| Çizelge 2.3 Borun kimyasal özellikleri | 21 |
| Çizelge 2.4 Boroflorürler | 21 |
| Çizelge 2.5 Borik asit | 21 |
| Çizelge 2.6 Turnalin grubu mineraller.. | 21 |
| Çizelge 2.7 Bileşik boratlar | 22 |
| Çizelge 2.8 Kristal suyu içeren boratlar | 22 |
| Çizelge 2.9 Susuz boratlar..... | 22 |
| Çizelge 2.10 Borosilikat mineraller..... | 23 |
| Çizelge 2.11 Ticari değerli bor mineralleri | 23 |
| Çizelge 3.1 Kartonpiyer alçısının teknik özellikleri | 36 |
| Çizelge 3.2 Kısmi Kalsineli ve işlemsiz atık ile alçı numune hazırlama miktarları | 43 |
| Çizelge 3.3 Yardımcı katkı serilerin karışım oranları (işlemsiz atık)..... | 45 |
| Çizelge 3.4 Yardımcı katkı serilerin karışım oranları (kısmi kalsineli atık)..... | 45 |
| Çizelge 4.1 Şahit alçı ve diğer çalışmalarda kullanılan işlemsiz atıkların bileşimleri ... | 51 |
| Çizelge 4.2 Kısmi kalsineli atık içeren alçıların hidrasyon sıcaklık ve süreleri..... | 57 |
| Çizelge 4.3 İşlemsiz atık içeren alçıların hidrasyon sıcaklık ve süreleri..... | 58 |

RESİMLER DİZİNİ

| | Sayfa |
|--|--------------|
| Resim 2.1 Alçı taşı (jips) görüntüsü..... | 6 |
| Resim 2.2 Alfa alçısının otoklavda üretimi..... | 12 |
| Resim 2.3 Beta alçısının döner fırında üretimi..... | 14 |
| Resim 2.4 Tinkal mineralinin doğadaki hali..... | 24 |
| Resim 2.5 Kernit mineralinin görüntüsü..... | 25 |
| Resim 2.6 Kolemanit mineralinin görüntüsü..... | 26 |
| Resim 2.7 Pandemit mineralinin görüntüsü..... | 26 |
| Resim 2.8 Üleksit mineralinin görüntüsü..... | 27 |
| Resim 2.9 Probertit mineralinin görüntüsü..... | 28 |
| Resim 2.10 Hidroborasit mineralinin görüntüsü..... | 29 |
| Resim 2.11 Bor işlem atığının depolama göleti..... | 32 |
| Resim 3.1 Bor işlem atığı kurutulması..... | 35 |
| Resim 3.2 Atığın etüv içerisinde kurutulması..... | 42 |
| Resim 3.3 Bilyalı jet değirmen..... | 42 |
| Resim 3.4 Döküm yapılan kalıplar..... | 44 |
| Resim 3.5 Döküm yapılmış karışım..... | 44 |
| Resim 3.6 Konik hazneli vicat aleti..... | 47 |
| Resim 3.7 Numunenin dijital sıcaklık ölçümü..... | 47 |
| Resim 3.8 Eğilme testi için numune yerleşim şekli..... | 49 |
| Resim 4.1 Şahit alçı ve farklı oranlarda atıkların yayılması..... | 56 |
| Resim 4.2 %20 işlemsiz atıklı malik asit ile kısmi kalsine atıklı malik asit ilaveli..... | 67 |
| Resim 4.3 %20 işlemsiz atıklı tartarik asit ile kısmi kalsine atıklı tartarik asit ilaveli...68 | 68 |
| Resim 4.4 Şahit alçı ile atık ilaveli numunelerin kesit görüntüleri..... | 69 |
| Resim 4.5 %20 atıklara yardımcı katkı ilaveli numunelerin kesit görüntüleri..... | 70 |

1. GİRİŞ

Alçı taşı, çok eski zamanlardan günümüze kadar gelen ve özellikleri bakımından her zaman önemini korumuştur. En önemli etkenlerin başında doğadan elde edilirken enerji tasarrufu sağlaması nedeni ile hem dünyada hem de ülkemiz endüstrisinde önemli yer almıştır. Alçı taşı özellikleri bakımından, özellikle metaller kullanılmadan istenilen şekilleri vermeye yaraması, kolaylık sağlamasıdır. Alçı taşının mukavemet, ses yalıtımı, yüzey gerginliği, basma ve eğilme mukavemetlerinden dolayı çok geniş kullanım alanlarına sahip olmaktadır.

Amerika'nın 1900'lü yılların başında inşaat ve duvar yapıları ile çalışmaya başlamışlar dünya'da çok geniş alanlarda kullanılması ve bu kullanılan alanlar içinde çok önemli yer almıştır. Bunların en önemlileri içerisinde deprem ve yangınlara karşı koruma sağlamasıdır. Özellikle alçıpenler de çok hafif bir yapıya sahip olması ve bina içerisine çok fazla bir ağırlık vermemesi, binanın depremlere karşı önleyici tedbir alınmasını sağlar. Metropollerin yapımında da dayanım sağlamaktadır. Bunlara benzer dünyada cam elyafli plastik şeklinde, cam elyafli alçı dökümü yapılarak dünya genelinde çok fazla üretimler gerçekleşmiştir. Alçı dünyada çok değişik alanlarda kullanılmaktadır. Ülkemizde alçıpen kullanımı ilk olarak 1986 tarihinde, Çırağan oteli yapımında duvarlara ilk kez alçıpen yapımı ile başlanmıştır. Böylelikle deprem bölgesi olan ülkemizde, binaların depreme karşı daha dayanımlı olmasını sağlaması için önemli bir yer teşkil etmektedir. Her ne kadar ülkemiz alçı kullanımında dünyanın kullanım alanlarının gerisinde kalmış olsa da, her geçen zamanda ülkemizde alçı kullanım alanları artmıştır. Yapı alanında depremden sonra en önemlisi yangına karşı dayanımlı olma özelliğidir. Bu özelliğinden dolayı yangın merdivenlerinin duvarlarının yangına dayanımlı olması için alçıpen tercih nedenleri arasında yer almıştır. Alçı ülkemizde ve dünyada çok fazla özelliğinden dolayı ilgi görmektedir. Genellikle dünyada dolgu malzemesi, tıp alanında kullanılmaktadır. Ülkemiz için bir diğer önemli endüstri alanı olan seramik sektöründe döküm ve kalıp işlerinde önemli bir yer teşkil etmektedir.

Bor endüstrisi, dünyada ve ülkemizde çok önemli bir değere sahiptir. Özellikle bor yataklarının büyük bir bölümü ülkemiz sınırları içerisinde bulunmaktadır. Ancak bor

üretimlerinde Amerika ilk sırada yer alır iken Türkiye ikinci sırada yer almaktadır. Bor minerallerinin endüstriyel mineraller içerisinde çok fazla miktarda bulunmasıyla dünyada ve ülkemizde çok farklı alanlarda kullanılmaktadır. Bu nedenle savunma sanayinde, seramikte ve tarım gibi 400'den fazla alanlarda kullanılır. Ayrıca saf bor elektrik iletmede ve elmas kadar sert bir yapıya sahiptir. Ancak ülkemizde Balıkesir, Bursa, Kütahya ve Eskişehir'de bulunan bor yataklarından yararlanmak için Eskişehir-Kırka, Kütahya-Emet, Balıkesir-Bigadiç ve Kütahya-Kestelek'te işletme tesisleri bulunmaktadır. Bor minerali ne kadar dünya için önemli olsa da üretim miktarı ile ihracatımızın düşük olmasından dolayı ülkemize büyük bir getirisi bulunmamaktadır.

Bor bünyesinde, farklı mineralleri sayesinde, farklı atıklar meydana gelmektedir. Bu atıklar farklı bünyelere sahiptir. Bu atıkların aynı yerlerde biriktirmek için havuz ve göllerde toplanmaktadır. Ancak bu toplanan atıklarla beraber çevre kirliliğine ve insan sağlığına zarar vermektedir. Oysa ki, bu atıklar üzerinde çalışmalar yapılarak kullanılabilir hale getirildikten sonra endüstride ihtiyaç ve sıkıntı yaşanan alanlarda yararlı maddeler olarak kullanılır. Bu atıklardan borojips oluşmaktadır. Bu atık proses içerisinde sülfürik asit ile reaksiyona girerek ortaya çıkmaktadır.

Borojips atıklarının üretimlerinde, bor hammaddelerinin sülfürik asit ile düşük sıcaklıkta reaksiyona girerek borojips oluşur. Bu oluşan atık genellikle alçı taşı ile kil bazlı minerallerle filtrelenmesi ile elde edilir. Bor miktarı fazla olan borik asidin soğutulması ile kristal yapı elde edilir. Bu yapı zayıf likör reaktörün tekrar kazanılması için geri yönlendirilmesi sağlanır. Borojips atığının kalsiyum sülfattan oluşan atığın, her yıl çok miktarda oluşması nedeni ile çevreye zarar vermesi ile insan sağlığına zarar vermektedir. Ancak yapısındaki farklı özellikleri nedeni ile değişik alanlarda yarar getirilmesi düşünülerek çalışmalar yapılmıştır. Bunların içinde pişmiş toprak ile tuğla, kiremit üretimlerinde ayrıca çimento ve beton üretimlerinde dayanımlılık, hafiflik, hızlandırıcı ve buna benzer yerlerde kullanılmak için farklı alanlarda çalışılmıştır.

FGD (Flue Gas Desulfurization) jipsi oluşumunda kireç taşı kullanılır. Burada termik santral baca gazlarında kalsiyum sülfat ile kalsiyum sülfid oluşumunda kükürt oksitlerin absorbe olmasıyla meydana gelir. Termik santrallerinde uçucu kül ve tozların filtre

sayesinde tutulur. Tozsuz kirli gazın püskürtülmesi ve bunun üzerine kireç taşı püskürtülmesi sonucu oluşur. Bunlar da baraj göllerinin kıyısında depolanması yapılarak biriktirilir.

Fosfojips atıkları, genel olarak dünyada yoğun miktarda atık olarak oluşmaktadır. Bu atık kirlenmiş jips olarak tanınmaktadır. Bu kirlenmiş jipsin büyük bir miktarı depolanmadadır. Çok az miktarı da tekrar işlendiği bilinmektedir. Gübre sanayinde bitkilerin daha iyi gelişmesini toprağa azot, potasyum ve farklı şekilde yararlar sağlanmasına yardımcı olması için kimyasal gübre kullanılır. Yararlarının yanından ekili topraklarda zararlı taraflarını da bırakırlar ve toprakta kirliliğe neden olmaktadır. Bu kirliliklerin en önemli atığı fosfojips'den oluşmaktadır. Böylece toprağın ıslah edilmesi için bir miktar fosfojips kullanılır. Ayrıca yol stabilizasyonunda da kullanılmaktadır. Bunlardan başka kullanım alanları olmayan atığın çevreye zarar vermesinin yanında depolama sorunları yaşanmaktadır.

Alçı esaslı bor işlem atığı, son zamanlarda araştırmacıların dikkatini çekmektedir. Bundan dolayı alçı esaslı bu atığın, pişmiş kil bünyesinde (Abi 2014), betonda (Sevim ve Tümen 2013) ve çimento üretiminde (Boncukoğlu vd. 2002) kullanılabilirlik sağlanması için çeşitli çalışmalar yürütülmüştür. Kalsiyum sülfatça zengin bor işlem atıkları, pişmiş kil bünyelerinde, betonda, çimento ve harçlarda kullanımı yaygın olarak araştırılmış olsa da, alçı bünyeler içinde kullanımı ile ilgili detaylı bir çalışma rastlanmamıştır.

Bu çalışmanın temel amacı, Emet borik asit fabrikasından alınan ve bünyesinde yüksek oranda borojips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) bulunduran atığın, şahit alçı içerisinde gösterdiği etkileri araştırılmıştır. Bu araştırma ile her yıl yoğun miktarda meydana gelen atığın, hangi formda alçı bünye içerisinde kullanılabilirliği araştırılıp, atığın olumsuz etkilerini olumlu hale getirerek, alçı bünyede kullanılabilirliğini sağlamaktır.

2. LİTERATÜR BİLGİLERİ

2.1 Alçı

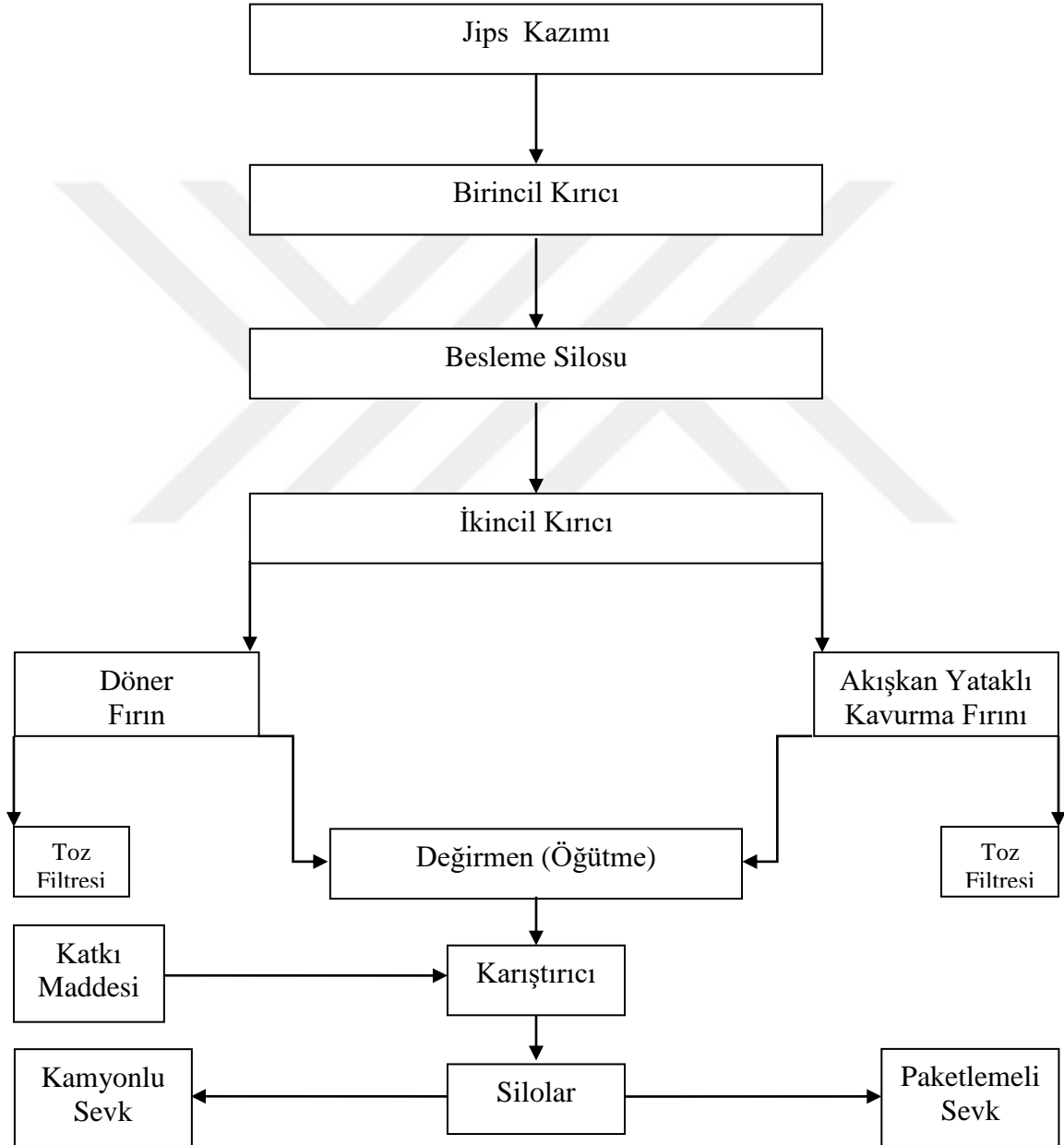
Alçı bir yapı malzemesidir. Alçı kullanımını eski Mısır uygarlıklarındaki yapıların bağlayıcı özelliği olarak kullanılır. Ayrıca Yunan ve Roma yapılarında duvar sıvası olarak kullanılmıştır. 14.Yüzyılda İtalya'da su, alçı, boya ve mermer tozu adı altında kullanıldığı rastlanmaktadır. Osmanlı döneminde alçı vitray tekniği ile duvar ve pencerelerde süslenilir. Bir diğer taraftan 1666 yılındaki Londra'daki yangında yanabilecek evleri koruyan alçı sıvayı Fransa'da zorunlu hale getirmektedir. Sıva alçısı Paris alçısı olarak plaster of Paris adını alır. 1700 yılından itibaren tarım alanında sebze, yer fıstığı, pamuk, patates gibi kalsiyum kükürt ihtiyacını sağlaması için gübre yerine kullanılmıştır. Daha sonra 19.yüzyıldan itibaren kartonpiyer adını alarak iç mekan süslemelerinde kullanılmıştır. Alçı günümüzde tek başına içine farklı malzeme katılmadan kullanılmaktadır. Alçının özelliklerini iyileştirmek için lifli malzemeler katılabilir. Alçılar günümüzde üretim şekline ve kullanım yerlerine göre farklı özellikte üretilmektedir. Bunlar kaba, birinci, ekstre, şaplı, estrik alçı, stukko alçısı, değişik tip sıva alçıları şeklinde kullanım yerlerine göre çeşitli üretimler vardır (İnt.Kyn.1).

Alçı yapı malzemesinin pişirme sıcaklığı düşük, öğütülmesi kolay, enerji maliyeti düşüktür. Doğa'da rahat bulunmasından dolayı ucuz bir yapı malzemesidir. Yapı ürün üretimlerinin en başta seramik endüstrisinde ve buna bağlı olarak vitrifiye ve sofa eşyası üretimlerinde kullanılır. Alçılar döküm yöntemi ile şekillendirilmesi durumunda alçı ile oluşturulan kalıpların oluşumunda kullanılır. Alçı taşı olarak da diğer bir üretim alanı olan çimentoda priz süresinin ayarlanması amacıyla kullanılır (İnt.Kyn.2).

2.1.1 Alçı Üretimi

Şekil 2.1'de doğada alçı taşı çıkarılırken sırası ile kazı, kırma, parçalama, pişirme, soğutma ve paketleme işlemlerinden oluştuğu görülmektedir. Doğadan kazma yöntemi ile çıkarılan alçı taşı iri tanelerde çıkar. Bunları üretimde kullanabilmek için kepçe yardımıyla beşiğerlere doldurulur. Bantlar yardımıyla kırıcılara iletilir ve buradan ilk

kırma işlemi gerçekleşir. Kırıcıdan çıkan alçı taşı silolara bantlar yardımıyla dolmaları yapılır. Alçı taşları silolardan bantlarla alınarak tekrar ikinci kırma işlemine giderek istenilen tane boyutuna getirilirler. İstenilen tane boyutuna getirilen alçı taşlarına kalsinasyon işlemi yapılır. Daha sonra öğütme işlemi gerçekleştirilir. En son olarak katkı maddeleri katılarak karışımları yapılır ve silolara doldurulur. Sevkiyat için paketli veya paketsiz olarak hazır olur.



Şekil 2.1 Alçı Üretim Şeması.

Doğada alçı taşı olarak bulunur (İnt.Kyn.1). Alçı taşına jips denir. Alçı taşı doğada iğnemsî, boşluklar halinde küme şeklinde bulunmaktadır. Bu kümeler halinde bulunan alçı anhidrat, bassanit, jips, albatır, ipek jipsi ve selenit halinde bulunur (İnt.Kyn.2). Görüntü olarak beyaz ve yumuşak halindedir (Resim 2.1). Yoğunluğu 2.3 gr/cm^3 , sertliği 1,5-2 mohs'tur (İnt.Kyn.1).



Resim 2.1 Alçı taşı görüntüsü (İnt.Kyn.3).

Herhangi bir ayırım yapılmaksızın jips ve anhidrit için alçı taşı terimi kullanılır, kayaç içinde jips ve anhidrit terimleri kullanılmaktadır (İnt.Kyn.2).

Anhidritler, yapısında kristal suyu bulunmadan susuz kalsiyum sülfattan oluşur. Jips bünyesinde, iki mol su bulduran kalsiyum sülfat içerikli minerallidir. Jipsler yapısında anhidrit safsızlıkları bulundurur. Anhidrit, jipsten daha sert olmasının yanında özgül ağırlığıda yüksektir. Deniz suyunda hemen çöker, jips anhidritten önce çökelme gerçekleştirir. Jipsin çözünürlüğü anhidrite göre zayıftır. Bu durumda anhidritin oluşumu jips'e bağlı olarak dehidratasyonu ile oluşmaktadır (Talay 2012).

Çizelge 2.1'de anhidrit ile jips minerallerinin özelliklerini göstermektedir. Bu özelliklerde anhidritin bünyesinde su bulunmadığı için yapısı kristal sistemlerinin ortorombik, masif, taneli lifsi biçimde ve renk olarak da saydam beyaz ve mavimsi sert bir yapıda bulunduğu görülmektedir. Jipsin bünyesinde iki mol su buldurması sebebi

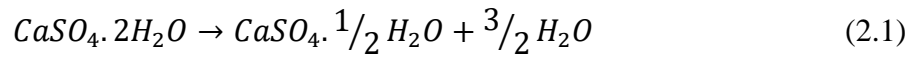
ile kristal sisteminin monoklinik halinde, biçimi ise ince, kalın, kısa, uzun lifler şeklindedir. Anhidrite göre sertliği azdır.

Çizelge 2.1 Anhidrit ile jips minerallerin özellikleri (Filiz 2008).

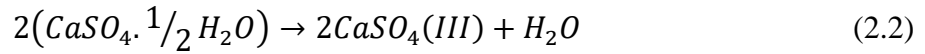
| | Anhidrat | Jips |
|--------------------------|--------------------------------|--|
| Kimyasal Bileşimi | CaSO ₄ | CaSO ₄ .2H ₂ O |
| Kristal Sistemi | Ortorombik | Monoklinik |
| Kristal Biçimi | Masif, tanesel lifsi yapılı | İnce-kalın, kısa-uzun iğnemsî, lifsi yapılı |
| Renk | Beyaz, gri, mavimsi | Renksiz beyaz, şeffaf |
| Parlaklık | Camsı | Camsı |
| Dilinim | (010) mükemmel | (010) mükemmel |
| Sertlik | 3,5 (Mohs) | 2 (Mohs) |

Alçı taşı bileşimini oluşturan kalsiyum sülfat (CaSO₄.2H₂O) jipstir. Bünyesinde bulunan sularını kademeli olarak belirli sıcaklıklar altında uzaklaştırılır, Daha sonra tekrar bünyeye su alması ile katılaşma gerçekleşir (İnt.Kyn.2). Alçının bünyesindeki suyun yarısını kaybetmesine hemihidrat, tamamını kaybetmesine anhidrit denir.

Hemihidrat (120 °C - 160 °C)



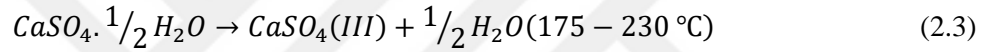
Anhidrit (190 °C)



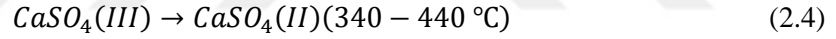
2.1.1.1 Kalsinasyon

Alçı taşına kalsinasyon işlemi uygulandığında, ilk aşamada 95 °C'de ayrışmaya başlar. Bünyesindeki suyun 3/4'lük kısmından ayrışarak hemihidrat haline geçer. 160-165 °C'de endotermik yaparak 175 °C'de ayrışmaya devam eder. 175-230 °C'de hekzagonal anhidrit (anhidrit III) yapısına dönüşür. Bu yapıda çok az miktarda su bulunmaktadır. Sıcaklık 340-440°C'de çıktığında endotermik yaparak yapı rombohedral anhidrit (anhidrit II) dönüşür. Çözünmez anhidrit haline gelir. Ortorombik olarak kristalleşir. Sıcaklık 850-900 °C'de yüksek sıcaklığa çıktığında anhidrit I yapısına dönüşür (Hüsem 2014).

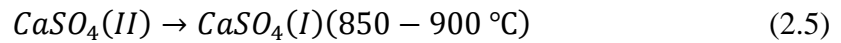
(Hekzagonal Anhidrit (Anhidrit III))



(Rombohedral Anhidrit (Anhidrit II))



(Anhidrit I)



Alçı üretiminde, hem alfa alçısı hem de beta alçısında sıcaklık ne kadar yüksek olursa anhidrit türü artar. Anhidritler de genel olarak normal şartlarda priz yapmama durumu olur. Anhidritin priz yapmasını hızlandırmak için uygun hızlandırıcılar kullanılarak katılaşması sağlanır. Normal alçıya göre sert olur.

Alçının meydana gelmesindeki en önemli etken, kalsine edilen jips minerali kendi arasında yapışarak gözenekli yapı haline gelir. Daha sonra su ilavesi yapıldığında su gözenekler arasını kapatarak hava çıkmasını sağlar. Su yeterinden fazla olduğunda gözenekli yapıyı oluşturan taneciklerin kopmasına neden olur. Böylece akışkan haline

gelir. Akışkan hale gelen alçının jipsit kolloidlerinin çökmesi sağlanır. Jips tane kristalleri büyüyerek kendi aralarında hareket edemez duruma gelir. Bir süre sonra da yapı sertleşir (Talay 2012).

2.1.1.2 Hidratasyon

Alçı hidratasyonunda, alçının mikro yapısı hidrasyon sırasında değişir. Hidrasyon hızı nedeniyle hidrasyon sonucunda, hemihidrat tüketimi ve dihidrat oluşumu olur. Alçı hidrasyon reaksiyonu iki aşamada gerçekleşir. Birinci aşamada hemihidrat çözünmesi olur. İkinci aşamada dihidratın çekirdeklenmesi gerçekleşir. Alçı taşı hidratasyonu su miktarından güçlü bir şekilde etkilenir. Yüksek su miktarı nedeniyle uzun bir ayar süresine neden olur. Hidrasyon sonucunda fazla suyunun boşaltılması ile hacim küçülmesi olur.

Kalsinasyon işlemi yapılarak elde edilen Hemihidrat ve anhidrat halindeki alçılar öğütülüp gerekli katkı ilaveleri yapılarak kullanımda istenilen özellikte alçı elde edilir. Alçı kullanılmak için tekrar su ile reaksiyona girmesi sonucu kristal su tekrar bünyesine girer ve katılaşma gerçekleşir, bunun sonucunda hidrasyon gerçekleşir (İpekçi 2009).Alçının tekrar su ile karşılaştığında, alçının su içerisinde donmaya başlamadan önceki sıvı haline, işlem süresince yavaş katılaşmaya başladığı an priz başlangıcı, katılaşma tamamen gerçekleştiği zamana priz sonu denir. Priz başlangıcı ile priz sonu arasında geçen sürede bir sıcaklık artışı meydana gelir, bu sıcaklık sonucunda reaksiyon sona ermesi ile hidrasyon sonu gerçekleşmiş olur (Gürdal 2009).

Hidrasyon (Kimyasal) → Fiziksel (Kristalleşme) → Katılaşma (Mekanik)

2.2 Alçının Mekaniksel ve Fiziksel Özellikleri

Alçının mekaniksel ve fiziksel özelliklerini mukavemeti, hafifliği, ısı iletkenliği, nem miktarı, ses yalıtımından oluşur.

2.2.1 Alçının Mukavemeti

Alçı mukavemetini etkileyen, en önemli etkenlerin başında su/alçı oranı gelir. Su/alçı oranında su miktarı arttıkça gözeneklilik yapısı artmasına neden olur. Alçının gözenekli yapısındaki boşluklara suyun girmesi sonucunda, alçının içinde bulunan suyu yüzeye doğru buharlaşarak çıkması sonucunda alçının yüzey gerilimini etkiler. Yüzey gerilimi arttıkça, mekanik dayanımında azalma meydana gelir. Bu da alçının yoğunluğunu azaltmasına sebep olur. Böylelikle alçının mukavemetinde azalma meydana gelir. Alçının mukavemetlerinde alçının yoğunluklarına bağlıdır. Alçının mukavemetini arttırmak için lif miktarlarının etkisi büyüktür. Böylece alçı içerisinde lif arttıkça, mukavemetini olumlu yönde etkiler. Silikat veya sodyumfluosilikat alçının yüzey gerilimlerini hem etkileyen hem de iyileştirmesini gerçekleştirir (Ülker 1996). Ticari alçılardan kartonpiyer alçının, eğilme mukavemeti 4 N/mm^2 , basınç mukavemeti 9 N/mm^2 dir. Saten ve sıva alçılarında eğilme mukavemeti $1,0 \text{ N/mm}^2$ basınç mukavemetleri $2,5 \text{ N/mm}^2$ dir

2.2.2 Alçının Hafifliği

Alçının gözenekli bir yapıda bulunması alçının yoğunluğunun azalmasına neden olur. Bu da alçın hafif olmasını sağlar. Alçının bu özelliğinden dolayı yapıların yükünü azaltır. Örneğin, alçıpenle yapılmış duvarların ağırlığı, normal duvara göre yaklaşık 4 kat azaltır. Ayrıca binalarda daha fazla kullanım alanı sağlar (İnt.Kyn.4).

2.2.3 Alçının Isı İletkenliği

Alçı kalıplarının Isı iletkenliği, alçının su ile karışımı yaparak alçı içerisinde boşluklar oluşmasına neden olur. Bu oluşan boşluklu gözenekli yapısından dolayı alçının katılaşması gerçekleşir. Alçıda oluşan boşlukların büyüklük ve küçüklüğüne göre ısı iletkenliğini arttırmasında veya azaltmasında doğru orantılıdır (Ülker 1996). Alçının yapısındaki gözenekliliği sayesinde, duvarlar sıcak ortamda ısınırken, yazında serin olmasını sağlar (İnt.Kyn.5). Saten alçı ile sıva alçısının ısı iletkenliği $0,30 \text{ W/mk}$. dur.

2.2.4 Alçının Yangına Dayanımı

Yapı malzemeleri içerisinde yangına en dayanıklı malzemelerden biridir. Yangın sınıfında A1 grubunda bulunur. İnorganik bir malzeme olan alçı, dehidratasyonunda ısı almasıyla endotermik oluşumunu sağlayarak yangına karşı dayanımı artar (İnt.Kyn.6). Bunun en önemli nedeni, alçının gözenekli yapısında bulunan suyun yangın anından alçı plakanın sıcaklığın geldiği taraftan bünyedeki su buharlaşır. Böylece yüzeyde koruyucu bir kalkan görevinde bulunduktan sonra ısıyı iç bünyeye ve alçı plakanın diğer tarafına geçmesine engel olur. Örneğin alçının ısı gören yüzeyi 1040 °C'ye çıkarken, iç kısımdan diğer yüzeye doğru kademeli olarak sıcaklık düşer ve arka yüzeyde sıcaklık 54°C olup, ısının bir taraftan diğer tarafa geçmediği görülmektedir. Alçılar içerisinde yangına en dayanıklı olanları yapı alçıları ile alçı levhalardır. Bunlarda yangına 2 saat dayanım göstermektedir (İnt.Kyn.5).

2.2.5 Alçının Ses Geçirgenliği

Alçılarda sesin bir taraftan diğer tarafa geçmesi, alçının bünyesindeki boşluklu yapıya bağlıdır. Boşluklu yapısından dolayı ses geçişini %50'ye yakın azaltır. Alçıda lifsel malzeme kullanımlarında, ses geçirgenliğini %90'a kadara azaltır (İnt.Kyn.5).

2.2.6 Alçının Nem Miktarı

Alçı gözenekli yapısı sayesinde ortamda nem dengelemesini sağlar. Bunu yaparken dış ortamdaki nem etkisinde, alçı nemi absorbe ederek, iç hacimde bağıl nem azalır. Buna bağlı olarak yoğuşmasının azalmasına neden olur. Ortamda nem miktarı azaldığında alçı içindeki nemi dışarı vererek, nem dengelemesini sağlar (İnt.Kyn.7).

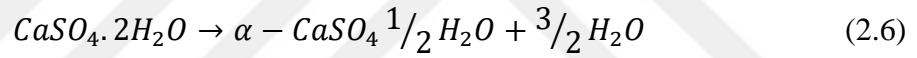
2.3 Alçı Tipleri

Alçının üretim aşamalarında, öğütülmüş alçı taşlarının döner fırın veya otoklavlı basınçlı kaplarda kalsine işlemlerinden sonra alçı bünyesindeki suyun buharlaşma

yoluyla uzaklaştırılması ile alfa (α) ve beta (β) alçıları oluşumunu sağlar.

2.3.1 Alfa Tipi Alçı

Resim 2.2'de alfa alçısı üretiminde kullanılan otoklav görülmektedir. Alfa hemihidratlı alçıda ıslak yöntemle, yüksek sıcaklık kısmi su buharı basıncı (otoklavlama) altında dihidrattan hazırlanır. Alfa alçısı yüksek dayanımlıdır (İpekçi 2009). Örneğin 45 °C'nin üstünde asit veya tuz çözeltilerinde veya basınç altında suda 97.2 °C'nin üstünde gerçekleşir. Alfa alçısı basınç altında sıcaklığı yükseldikçe sertleşmesi artar. Dihidrat yapısındaki alçı taşı 160-180 °C'deki ısıya ulaştığında ve basıncın etkisiyle bünyesindeki suyun 1,5'lük miktarı uzaklaşır. Suyun uzaklaşması ile α -hemihidrat yapıya dönüşerek alfa alçısını oluşturur. Ayrıca alfa hemihidratın, hidrasyon sıcaklığı için indüksiyon süresi kısadır. Bu süreyi geciktirmek için kimyasal katkıları kullanılır. Kimyasal katkılarıyla kristal sertleşmesi sağlanır (Singh and Middendorf 2007).



Resim 2.2 Alfa alçısının otoklavda üretimi (İnt.Kyn.8).

Yüksek sıcaklıkta basınç altında elde edilen alfa hemihidrat yapısı şekil2.2'de görüldüğü gibi keskin kristal kenarlı, iyi şekillendirilmiş şeffaf deyimsel kristallerden oluşur. Alfa hemihidrat daha fazla sudan dolayı spesifik yüzey alanına sahiptir.

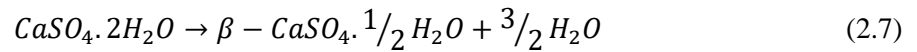


Şekil 2.2 Alfa alçısı SEM görüntüsü (Singh and Middendorf 2007).

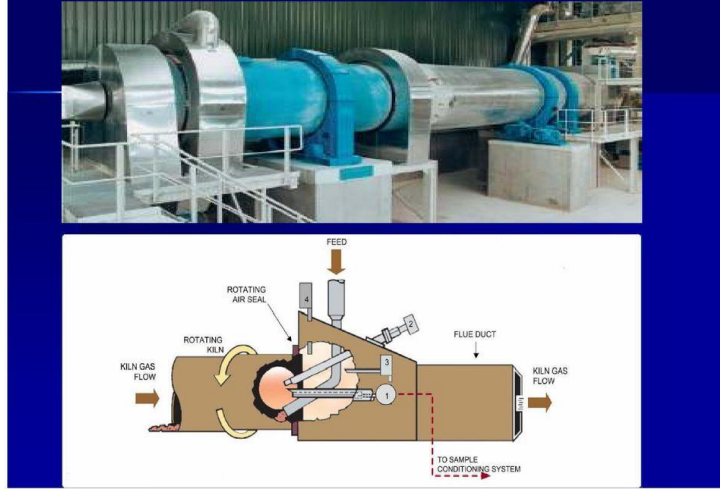
2.3.2 Beta Tipi Alçı

Resim 2.3'de beta alçısının üretiminde kullanılan döner fırın görülmektedir. Beta hemihidrat alçı kuru yöntemle, normal koşullarda elde edilir. Hızlı priz yapan beta alçısı, düşük basınçlı döner fırınlarda veya düşük su buharı altında ısıtılarak dihidrattan hazırlanılır.

Beta hemihidrat yapısı, daha yüksek yüzeyi nedeniyle daha hızlı nemlenir. Alçı kristalizasyonu için daha fazla çekirdeklenme alanı sağlar. Basınçlı yani kuru hava veya vakumda 45 °C ile 200 °C sıcaklık aralığında gerçekleşir. Beta alçısı ikiden fazla hidrojen çekirdeği içerdiği için izole bir grubu gösterir. Dihidrat 120-160 °C'de β-hemihidrata dönüşürken bünyesindeki suyun 3/2 'lik kısmını uzaklaştırmıştır.

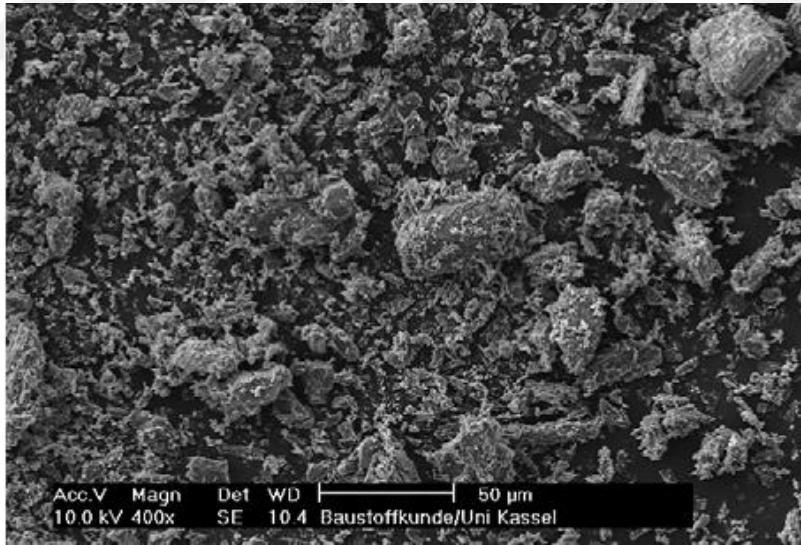


Döner fırın



Resim 2.3 Beta alçısının döner fırında üretimi (İnt.Kyn.9).

Şekil 2.3'de beta hemihidrat yapısındaki alçının SEM'deki görüntüsü görülmektedir. Beta hemihidratın, bünye yapısı pul pul parçacıklar halinde küçük kristallerden oluşur. Bu yapıysından dolayı beta alçısının dayanımlılığı zayıftır (Singh and Middendorf 2007).



Şekil 2.3 Beta Alçısı SEM görüntüsü (Singh and Middendorf 2007).

2.3.3 Alfa ve Beta Alçılarının Özellikleri

Alçı taşının seramik endüstrisi için kullanılmasındaki en önemli sebepler arasında, doğal mineraller arasında olması, kullanılacak yere ve malzemeye göre, gözeneklilik

türü, miktarı ve mukavemetleri istenildiği şekile göre kullanıma hazır hale getirilmesidir (Talay 2012).

Alfa alçısının yoğurma suyu oranı, katılma süresi ve hidrasyon ısı beta tipi alçının değerlerinden düşüktür. Ancak katılma genleşme oranı, kuru basıncı, dayanımı, aşınma ve yoğunluğu alfa alçısının kararlılığı beta alçısının kararlılığından yüksektir. Alfa tipi alçının yapısı uzun ve iğne yapılı iken beta tipi alçının yapısı kısa, yuvarlak ve pirinç tanesi şeklinde bulunur. Alfa alçısına kristalize hemihidrat, beta tipi alçının da mikro gözenekli hemihidrat denilmektedir. Her iki alçı tipindeki arasındaki fark, alçıların kristal yapılarından kaynaklanır. Alfa ve beta tipi alçılar, ülkemizde TS 370 standartlarında alçı üretimi yapılır. TS 370 standartlarına göre kullanım yerlerine göre farklı özellikli alçılar üretilir. Bu üretilen alçılar adi alçı, katkıli adi alçı, susuz alçı ve katkıli susuz alçı üretilir (İpekçi 2009). Alfa alçılar, alfa hemihidrat halinde daha az su ile akışkanlığa ulaşır ve daha iyi mukavemete sahiptir. Bundan dolayı kalıpcılık ve bağlayıcı sistemlerde kullanılır (Hand 1997). Beta hemihidrat halindeki beta alçısı, adi alçılardan kartonpiyer alçısıdır. Genel olarak seramik endüstrilerinde beta alçısı kullanılır ama mekanik dayanımları için alfa alçısı ilave edilir (İnt.Kyn.2).

Çizelge 2.2 Alfa ve Beta alçıların özellikleri (İnt.Kyn.2).

| | Alfa alçı | Beta alçı |
|-------------------------------------|------------------|-------------------------------|
| Yoğurma Suyu oranı | 0,40-0,43 | 0,64-0,65 |
| Katılma süresi(dk) | 20-30 | 25-30 |
| Katılma Genleşme Oranı | 0,003 | 0,0018 |
| Basınç Dayanımı (Mpa) | 55 | 20 |
| Yoğunluk (gr/cm³) | 2,75-2,78 | 2,60-2,64 |
| Hidrasyon Isısı (Cal.mol.gr) | 4100 | 4600 |
| Kristal Yapı | Uzun iğne yapılı | Kısa, yuvarlak, pirinç yapılı |

2.4 Alçı Çeşitleri

Alçının fiziksel ve kimyasal özelliğinin çok değişken olması, alçının oluşumunda çeşitlilik oluşturur. Bu özelliklerinden yola çıkılarak alçılar iki çeşitte ayrılır. Bunlardan birincisi alçı kullanım yerlerine göre özellikli alçı, ikincisi pişirme sıcaklığı ile tane iriliğine göre alçı çeşitliliği olarak ikiye ayrılır.

2.4.1 Kullanım Yerlerine Göre Alçılar

Alçı kullanılan yere göre çeşitlilik gösterir, bunlar tıpta, seramik endüstrisinde, teksir kalıbında ve inşaat sektöründe kullanılan alçıdır. Kalıp alçıları alfa tipi alçıları bünyesinde kaplar. Bunlarda genel olarak kalıp alçısı da denir. Alçı doğada çok bulunması ve maliyetin düşük olması sonucunda yoğun kullanıma sahiptir. Bu özelliğinden dolayı tıp'ın değişik bölümlerinde kullanılır. Alfa alçısının, kullanılan yerlere göre çeşitliliği denir (Şener 2012).

İnşaat sektöründe beta alçısı olarak, sıva alçısı, perlitli alçı, yapıştırma alçısı ve kartonpiyerlik alçı olarak kullanılır. Ayrıca derz dolgusu ve alçı plaka olarak da kullanılır. Bu alçılar da hazırlanma aşamasında karışımın hızlı katılaşmaması ve su da iri çözülmeleyen topaklı halde bulunması her zaman sıkıntıya neden olmaktadır (Mahir ve Işık 1996).

2.4.2 Pişirme Sıcaklığına Göre Alçılar

Alçıların kalsinasyon sıcaklıklarına göre farklı alçı yapıları meydana gelmektedir. Bu da alçıların birbirinden farklı kullanım alanları oluşmasına neden olmaktadır. Sıcaklığa bağlı olarak adi alçı, katkılı alçı, aşırı pişmiş alçı ve döşeme alçıları oluşur.

Adi alçı, genel olarak priz hızlandırıcı için yardımcı katkı madde bulundurmaz. Bünyesi yarım sulu olduğundan hızlı bir şekilde donar ve sertleşir. Bu özelliğinden dolayı kullanılacak yerlerde çok hızlı bir şekilde kullanılmalıdır. Adi alçı bozuk yerleri onarım

için kullanılır. Ayrıca bünyesinde ahşap kendir, kenevir ve bitkisel lifler bulundurmasından dolayı ısı yalıtımı ve ilk sıva işlerinde önemli bir yer teşkil eder (Ülker 1996).

Katkılı alçı, kullanım yerlerine göre farklı özellikler aranır, alçıda bu özellikleri sağlayabilmek için alçı bünyesine kullanım yerlerine göre farklı oranlarda katkı maddeleri ilave edilerek prizleşme süreleri ile kaba ve inceliği ayarlanır. Alçı bünyesine katkı miktarı en fazla %40 civarlarında olan ve sıva onarım işlerinde kullanılmak için alçılar kaba olarak öğütülür, katkı miktarı düşürülürse birinci alçı olarak iriliği kaba alçıya göre biraz düşük olur ve kaba alçının yerine kullanılır. Alçı bünyesindeki yabancı katkı miktarı kaba alçıya göre çok fazla düşürülüp %10 oranında ilave edilirse, alçı öğütülme anında inceltirilirse ekstra alçı olarak oluşur. Böylece kartonpiyer alçı kullanımı için hazır olur. Eğer ekstra alçıdaki katkı oranı %5'den aza düşürülürse öğütülme daha fazla olacaktır. Böylece double ekstra alçı oluşturularak, kalıplama ve mermer görünümlü çalışmalarda kullanıma hazır hale gelir (İnt.Kyn.10).

Aşırı pişmiş alçı, bünye içerisinde, donup sertleşmesini çok hızlı gerçekleştirmesi için hemihidrat, boraks v.b mineral tuz özelliği olan katkıları ilave edilerek, ısıtılması için yüksek ısıya çıkması sağlanır. Bu özellikteki alçılar sert olduğu gibi mukavemeti çok yüksektir. Ayrıca su geçirmeye karşı dayanıklıdır. Aşırı pişmiş alçılar sıva yüzeylerini düzeltmeye ve nemli problemliler için kullanılır. Aşırı pişmiş alçılar, şaplı ve döşeme alçı olarak farklı özellikte hazırlanır (Ülker 1996).

Şaplı alçı hazırlamada, alçı taşını toz haline getirmek için pişirme ve öğütme işlemi yapılır, alçı bünye içerisine ortalama %10 oranında şap ilave edilerek su/alçı karışımı yapılarak, kalıplara döküm yapılır. Bu hazırlanan karışımlar 1200 °C'de pişirilme işleminden sonra önce öğütme son olarak da eleme işlemleri yapılarak hazır hale gelir. Daha sonra şaplı alçı su ile karıştırıldığında çok sert olarak donma özelliğine sahip olur.

Döşeme alçı hazırlamada, alçı taşını yüksek sıcaklık olan 1200 °C'de ısısız işlem gerçekleştirmesinden sonra bünyesindeki oksit minerallerden kükürttrioksit, kalsiyum uzaklaşır. Oksitlerin ayrışmasından sonra kireçli yapı bünyesi oluşur. Bu bünye

sayesinde geç donan ve donma gerçekleştikten sonrada sert, aşınmaya dayanıklı döşeme alçısı oluşur (İnt.Kyn.10).

2.5 Alçının Kullanım Yerleri

Alçı günümüz endüstrisinde geniş kullanım alanlarına sahiptir. Bunun en önemli nedeni, alçının yanmaz olması, ısı yalıtımı, ses yalıtımı, hafif olması, bünyesinden dolayı rutubet dengelemesi ve yüzeyle nefes alması ayrıca en önemli özelliği istenilen şekli alması kullanım alanını genişletiyor (İnt.Kyn.10). Bu kullanım alanlarının en başında, inşaat alanında sıva işlerinde özellikle onarım, tamirat, duvar dolgularında, ayrıca çimento sanayinde geciktirici olarak kullanılır.

Alçı, inşaat alanından başka, sağlık alanında, ortopedi ve dişçilik, seramik-porselen, döküm, kalıp yapımı, cam sanayi alanında, plastik, tutkal üretimlerinde, tekstil alanında, pamuklu üretimde, ham jipsi dolgu malzemesi olarak, kömür madenlerinde işletmenin kül oran miktarını arttırması, bira üretiminde mayalandırma, tarım ve hayvancılık alanında gübre ile hayvan yemi, kimya alanında kükürt oksit ile sülfat asidi elde etmek için kullanılır (Koçak 2010).

2.6 Bor

Bor cevheri, dünya endüstrisinde en önemli kullanılabilecek bir hammaddedir. Ayrıca bor rezervi, ülkemizde dünya rezervinin %72 lik kısmına sahiptir (Abi 2014). Borun kimyasal türevleri, dünyadaki diğer elementlerden daha fazladır. Bor doğada Na ve Ca'nın tuzları halinde bulunmaktadır. Bor bileşikleri Uluslararası Standart Sanayi Sınıflaması (I.S.I.C) göre grup kodu 311 olarak Kimya Sanayi Sektörü içerisinde yer almaktadır (Irmak 2006).

Bu kadar önemli durumda bulunan bor madeni ilk defa 1808'de Fransa'da Gay-Lussac ve İngiltere'de Sir Humprey Dovy tarafından farklı uygarlıklarda kullanılmıştır. Bor endüstrisinin ise Avrupa'ya getirenin farklı kaynaklarda değişik bilgiler verilmiştir. Bunlar bazı çevrelerde 13. Yüzyılda Tibet tarafından diğer taraftan da Marka Polo

olduğu bilgisine varılmaktadır (Uysal 2005).

Bor kaynaklarının en önemli nedenlerinin başında sıcak yer altı sularının bulunduğu yerlerde görüldüğu ve bunların en büyükleri de 1828'de İtalya'da Tuscany'de endüstriyel kullanılmaya başlamış olsa da dünya genelinde en büyük endüstriyel ihtiyacı 1852'de Şili'deki madenlerden karşılamıştır (Koçak 2010). Ülkemizde bor madeni araştırılması Romalılara döneminde başlamış ve daha sonraki 1935 yıllarında, Etibank ve MTA tarafından araştırma alanları genişletilmiştir. 1968'de Etibank tarafından kullanılmış ve daha sonraki dönemlerde devletin bünyesine geçmiştir (Erdem2010). Ülkemizde bor yatakları ilk olarak Susurluk (Balıkesir)'de üretilmeye başlanmış olsa da ilkel yöntemlerle çıkarılmasından dolayı bor üretimini dünya endüstrisine Fransız şirketinin Osmanlı Devletinden aldığı imtiyazla ilk madencilğe başladığı bilinmektedir (Koçak 2010). Dünya'da bor rezervi için maden yatakları araştırması 1950 ortalarında borik asit endüstriyel üretim dünya çapında yayılmaya başlaması ile bor çözünme mekanizmaları ve kinetik mineraller yoğun olarak araştırıldı. Bunun neticesinde 1964'de Kaliforniya'da tuzlu göllerde bor madeni bulunup üretime geçildikten sonra bor üretiminin denetimi Şili'den ABD'ye geçmiş ve günümüze kadar sürmektedir (Koçak 2010).

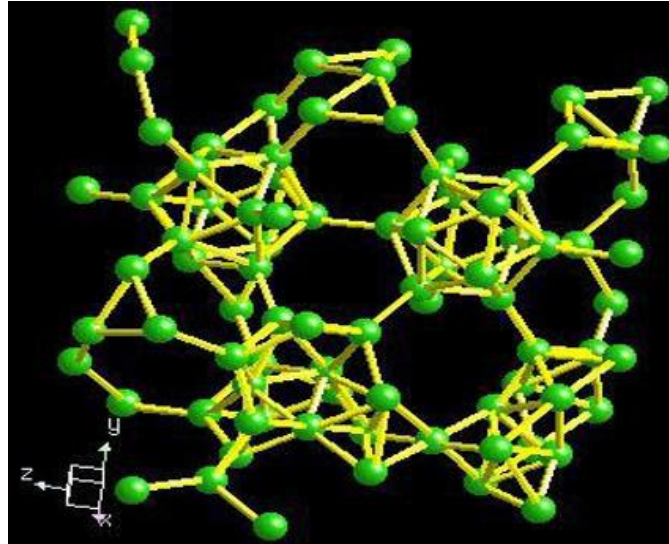
2.7 Bor Elementi

Doğada serbest bulunmayan bor elementi, periyodik cetvelde 3A grupta bulunmakta, atom ağırlığı 10,81 g/mol ve atom numarası 5, sembolü B'dir (Titiz 2013). İki kararlı izotoptan doğal olarak oluşur. B10 (%19.8) ve B11 (%80.2)'den oluşan (Tümen 2008) elektron konfigürasyonu $1s^2 2s^2 2p^1$ dir. İlk üç iyonlaşma enerjisi 800.6, 2427.1 ve 3659.7 kJ/mol'dir (Eyyüboğlu 2013). Metal ve ametaller arasında bulunur, bor yarı metal bir element ve yarı iletkenidir. Kimyasal olarak silikona, galyum, indiyum, talyum ve alüminyumdan daha yakındır. Yarı metal özelliği ile kararlı izotopundan oluşur.

Bor doğada tek başına element halinde bulunmaz. Genellikle bir bileşigi olan boraks şeklindedir. Bor iki çeşit allotropu halinde bulunur. Bunlar amorf ve kristal yapı halindedir. Amorf halindeki borlar siyah, kahverengi ve toz halinde bulunurken, kristal bor ise siyah ve sert, kırılğan ve oda sıcaklığında zayıf bir iletkenidir (Koçak 2010).

Bor yapılarında alfa, beta rombohedraler en çok işlem görmüş kristal polimorflarıdır. Borlar amorf ve kristal halinde bulunarak, ergime sıcaklıkları ile dönüşüm gerçekleştirirler. Alfa rombohedraler halinden 1200 °C'de bozulmaya başlar, 1500 °C'de beta rombohedral haline dönüşür. Amorf halinde de 1000 °C'nin üzerine çıktığında beta rombohedral haline dönüşür. Borlar ergitme sıcaklığının üstünde ısıtılıp soğutulursa beta rombohedral kristallerine dönüşür (Koçak 2010). Bor elementleri sıcaklığı yüksek su ile reaksiyona girdiklerinde borik asit ve diğerleri oluşur. Mineral asitleri ile reaksiyon gösterdiklerinde, sıcaklıkla orantılı olarak patlamalar oluşur ve borik asit meydana gelir. Yüksek sıcaklıkta elektriği iyi iletir ve bununla beraber 20°C'den 600°C'ye çıktığında elektrik iletkenliği 100 kat artmıştır (İnt.Kyn.11).

Şekil 2.4'de verilen bor kristal yapısı, hem yüksek sıcaklıktaki suda hem de mineral asitlerle reaksiyona girerek borik asit oluşumunu sağlar. Doğada serbest bulunmayan bor mineralleri kalsiyum (Ca), magnezyum (Mg) ve sodyum (Na) elementleri ile hidrat bileşiklerini oluşturur (Çağlar 2018).



Şekil 2.4 Bor elementinin kristal yapısı (Şahin 2008).

Çizelge 2.3'de bor elementinin kimyasal özellikleri görülmektedir. Elementin kimyasal özelliklerini etkileyen en büyük etken morfolojisine ve tane büyüklüğüne bağlıdır. Bu

durumda mikron ebadında bulunan amorf bor, kolaylıkla bazen de şiddetli olarak reaksiyona girer, fakat bunun tam tersi olarak kristalin bor kolay reaksiyona girmez (Çağlar 2018).

Çizelge 2.3 Borun kimyasal özellikleri (Ata 2009).

| Özellik | Değerleri |
|--|--|
| Atom Ağırlığı | 10.801+0.003 |
| Erime Noktası | 2190+20 °C |
| Kaynama Noktası | 3660 °C |
| Isıl Genleşme katsayısı (25-105 °C arası, 1 °C) | 5x10 ⁻⁶ -7x10 ⁻⁶ |
| Knoop Sertliği | 2100-2580 HK |
| Mohs Sertliği (Elmas-11) | 11 |
| Vickers Sertliği | 5000 HV |

2.8 Bor Elementi Bileşikleri

Bor elementleri doğada serbest olmadığı gibi 250'nin üstünde mineral halinde bulunur. Bunlar kendi aralarında çizelge 2.4, 2.5, 2.6, 2.7, 2.8, 2.9, 2.10'daki gibi kristal suyunu içeren boratlar, bileşik boratlar, doğal borik asit, susuz boratlar, borofluoritler, borosilikat mineralleri, turmalin grubu mineraller olarak ayrılmaktadır.

Çizelge 2.4 Boroflorürler (İnt.Kyn.12).

| | |
|-----------|-------------------------|
| Avagadrit | (K, Cs) BF ₄ |
| Ferruksit | NaBF ₄ |

Çizelge 2.5 Borik asit (İnt.Kyn.12).

| | |
|-----------------------------|--------------------|
| Sassolit (doğal borik asit) | B(OH) ₃ |
|-----------------------------|--------------------|

Çizelge 2.6 Turmalin grubu mineraller (İnt.Kyn.12).

| | |
|----------|---|
| Tritom | (Ce, La, YTh) ₅ (Si, B) ₃ (O, OH, F) ₁₃ |
| İdokreyz | Ca ₁₀ Mg ₂ A ₁₄ (Si ₄) ₅ (Si ₂ O ₇) ₂ (OH) ₄ |

Çizelge 2.7 Bileşik boratlar (hidroksil ve/veya diğer tuzlar ile) (İnt.Kyn.12).

| | | | |
|-----------|--|------------|---|
| Teepelit | $\text{Na}_2\text{B}(\text{OH})_4\text{Cl}$ | Szaybelit | $(\text{Mg}, \text{Mn})\text{BO}_3\text{H}$ |
| Bandilit | $\text{CuB}(\text{OH})_4\text{Cl}$ | Roveit | $\text{Ca}_2\text{Mn}_{22+}((\text{OH})_4(\text{B}_4\text{O}_7(\text{OH})_2))$ |
| Hilgardit | $\text{Ca}_2\text{BO}_8(\text{OH})_4\text{Cl}$ | Seamanit | $\text{Mn}_{32+}(\text{OH})(\text{B}(\text{OH})_4(\text{PO}_4))$ |
| Borasit | $\text{Mg}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{Cl}$ | Viserit | $\text{Mn}_4\text{B}_2\text{O}_5(\text{OH}, \text{Cl})_4$ |
| Fluoborit | $\text{Mg}_3(\text{BO}_3)$ | Lüneburgit | $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ |
| Hambergit | $\text{Be}_2(\text{OH}, \text{F})\text{BO}_3$ | Kahnit | Ca_2BAs |
| Suseksit | MnBO_3H | Sulfoborit | $\text{Mg}_3\text{SO}_4\text{B}_2\text{O}_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ |

Çizelge 2.8 Kristal suyu içeren boratlar (İnt.Kyn.12).

| | | | |
|------------------|---|-----------------|---|
| Kernit (razorit) | $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | Tercit | $\text{Ca}_4\text{B}_{10}\text{O}_{19} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ |
| Tinkalkonit | $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ | Ginorit | $\text{Ca}_2\text{B}_{14}\text{O}_{23} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ |
| Boraks (Tinkal) | $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ | Pinnoit | $\text{MgB}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ |
| Sborgit | $\text{NaB}_5\text{O}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ | İnyot | $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ |
| Eakwrit | $\text{Na}_4\text{B}_{10}\text{O}_{17} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ | Kaliborit | $\text{HKMg}_2\text{B}_{12}\text{O}_{21} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ |
| Probertit | $\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ | Kurnakavit | $\text{Mg}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ |
| Üleksit | $\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | İnderit | $\text{Mg}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ |
| Nobleit | $\text{CaB}_6\text{O}_{10} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | Predorazhenskit | $\text{Mg}_3\text{B}_{10}\text{O}_{18.4} \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ |
| Gowerit | $\text{CaB}_6\text{O}_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ | İnderborit | $\text{CaMgB}_6\text{O}_{11} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ |
| Florovit | $\text{CaB}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | Larderellit | $(\text{NH}_4)_2\text{B}_{10}\text{O}_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ |
| Kolemanit | $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ | Ammonioborit | $(\text{NH}_4)_3\text{B}_{15}\text{O}_{20} \cdot (\text{OH})_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ |
| Meyrhofferit | $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ | Veatçit | $\text{SrB}_6\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ |
| Hidroborasit | $\text{CaMgB}_6\text{O}_{11} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | p-Veatçit | $(\text{Sr}, \text{Ca})\text{B}_6\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ |
| Preseit | $\text{Ca}_4\text{B}_{10}\text{O}_{19} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ | | |

Çizelge 2.9 Susuz boratlar (İnt.Kyn.12).

| | | | |
|-----------------|--|------------|---|
| Jenemejevit | $\text{Al}_6\text{BO}_{15}(\text{OH})_3$ | Pinakiolit | $\text{Mg}_3\text{Mn}_{2+}\text{Mn}_{23+}\text{B}_2\text{O}_{10}$ |
| Kotoit | $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_8$ | Ludvigit | $(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_2\text{Fe}^{2+}\text{BO}_5$ |
| Nordenskiöldine | CaSnB_2O_6 | Paygeit | $(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg})_2\text{Fe}_3\text{BO}_5$ |
| Rodozoit | $\text{CsB}_{12}\text{Be}_4\text{Al}_4\text{O}_{28}$ | Hulsit | $(\text{Fe}^{2+}\text{Mg}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Sn}^{4+})_3\text{BO}_3\text{O}_2$ |
| Varvikit | $(\text{Mg}, \text{Fe})_3\text{TiB}_2\text{O}_8$ | | |

Çizelge 2.10 Borosilikat mineraller (İnt.Kyn.12).

| | |
|---------------|--|
| Akzinit grubu | $(Ca, Mn, Fe, Mg)_3Al_2BSi_4O_{15}(OH)$ |
| Bakerit | $Ca_4B_4(BO_4)(SiO_4)_3(OH)3H_2O$ |
| Kapelenit | $(Ba, Ca, Ce, Na)_3(V, Ce, La)_6(BO_3)_6Si_3O_9$ |
| Karyoserit | Melanoseritin toryumca zengin türüdür. |
| Danburit | $CaB_2Si_2O_8$ |
| Datolit | $CaBSiO_4OH$ |
| Dumortiyerit | $Al_7O_3(BO_3)(SiO_4)_3$ |
| Grandidiyerit | $(Mg, Fe)Al_3BSiO_9$ |
| Homilit | $(Ca, Fe)_3B_2Si_2O_{10}$ |
| Hovlit | $Ca_2B_5SiO_9(OH)_5$ |
| Hyalotekit | $(Pb, Ca, Ba)_4BSi_6O_{17}(OH, F)$ |
| Kornerupin | $Mg_3Al_6(Sr, Al, B)_5O_{21}(OH)$ |
| Manondonit | $LiA_{14}(AlBSi_2O_{10})(OH)_8$ |
| Melanoserit | $Ce_4CaBSiO_{12}(OH)$ |
| Safirin | $Mg_3, 5Al_9Si, 5O_2$ |
| Searlesit | $NaBSi_2O_6H_2O$ |
| Serendibit | $Ca_4(Mg, Fe, Al)_6(Al, Fe)_9(Si, Al)_63O_4$ |

Çizelge 2.11'de bor elementlerinin ancak bir kısmının ticari değerli olanları gösterilmektedir (Güyağüler 2001).

Çizelge 2.11 Ticari değerli bor mineralleri (İnt.Kyn.13).

| Yapı | Mineral adı | Kimyasal formül | % B ₂ O ₃ |
|--------------------------|--------------|-----------------------------|---------------------------------|
| Sodyum borat | Tinkal | $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ | 36,5 |
| | Kernit | $Na_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$ | 51 |
| Kalsiyum borat | Kolemanit | $Ca_4B_6O_{11} \cdot 5H_2O$ | 50,8 |
| | Pandermit | $Ca_4B_6O_{19} \cdot 7H_2O$ | 49,8 |
| Sodyum-kalsiyum borat | Üleksit | $NaCaB_5O_9 \cdot 8H_2O$ | 43 |
| | Probertit | $NaCaB_5O_9 \cdot 5H_2O$ | 49,6 |
| Magnezyum-kalsiyum borat | Hidroborasit | $CaMgB_6O_{11} \cdot 6H_2O$ | 50,5 |

Bunlar ticari değerli bor mineralleri sodyum borat, kalsiyum borat, sodyum kalsiyum borat ve kalsiyum boratlarıdır. Boratlar kendi ilerinde mineral adları ile bulunur. Bu ticari bor elementleri kullanılmasındaki en önemli neden içinde B_2O_3 tenörünün fazla olması değerli hale getirmektedir (İnt.Kyn.12).

2.8.1 Sodyum Borat

Sodyum borat bünyesinde tinkal ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$) ve kernit ($Na_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$) iki çeşit mineral halinde bulunmaktadır.

2.8.1.1 Tinkal (Boraks)

Resim 2.4'deki gibi renksiz, beyaz ve saydam görüntüsünde olan boraks, bezende yeşilimsi ve gri renkte bulunabilmektedir. Boraksın kimyasal formülü $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ şeklinde %36,5 B_2O_3 oranında ve yaklaşık $1.7-1.8 \text{ gr/cm}^3$ özgül ağırlığında doğada bulunmaktadır. Ülkemizde Kırka, Emet ve Biyadı'te bulunmaktadır (Bütüner 2011). Dünyada ABD ve Arjantin'de boraks bulunmaktadır. Tinkal mineralinden boraks elde edebilmek için öncelikle $50 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de boraks pentahidrata dönüşür. Buradan $160-170 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de boraks dihidrata, ısı dahada yükseltilerek $290 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de boraks monohidrata ve sıcaklıkta en son $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de boraks tüm suyunu kaybetmiş halde elde edilmiş olunur (Ulusoy 2012).



Resim 2.4 Tinkal mineralinin doğadaki hali (Ulusoy 2012).

2.8.1.2 Kernit

Resim 2.5'de görünen, kimyasal formülü $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ve bünyesinde %51 B_2O_3 (Bütüner 2011) bulunduran, özgül ağırlığı $1,95 \text{ gr/cm}^3$ kernit beyaz, saydam ve renksiz (Özorak 2014) olarak sodyum borat yığınının en alt bölümünde bulunur. Türkiye'de Kırka ve dünyada ABD ve Arjantin'de bulunur (Akyıldız 2015).



Resim 2.5 Kernit mineralinin görüntüsü (Dırak 2011).

2.8.2 Kalsiyum Borat

Kalsiyum borat yapısında, kolemanit ($\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) ve pandemit ($\text{Ca}_4\text{B}_{10}\text{O}_{19} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) halinde mineraller bulunur.

2.8.2.1 Kolemanit

Resim 2.6'da kimyasal formülü $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ve iri, parlak ve saydam kristal halinde bulunan kolemanit, özgül ağırlığı $2,42 \text{ gr/cm}^3$, sertliği 4,0-4,5 mohs (Çağlar 2018) ve bünyesinde %50,8 B_2O_3 ile %15,7 oranında bor bulundurur (Yıldız 2008). Kolemanit, hidroklorür (HCl)'de soğuk suya göre daha çabuk çözülmüştür (Akyıldız 2015). Dünyada en önemli yataklar, Türkiye'de Emet, Bigadiç, Kırka, Kestelek ve Sultançayır'da bulunurken, dünyada ABD'de üretilmektedir (Ulusoy 2012).



Resim 2.6 Kolemanit mineralinin görüntüsü (Dırak 2011).

2.8.2.2 Pandermit

Resim 2.7'de kimyasal formülü $\text{Ca}_4\text{B}_{10}\text{O}_{19}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$, özgül ağırlığı 2.4 gr/cm^3 ve bünyesinde %49,8 B_2O_3 içeren (Bütüner 2011) pandermit, sıcak su kaynaklarının çökmesi sonucunda beyaz renkte (Ak 2011) kolemanit ve kalsite dönüşebilen mineraldir (Yıldız 2008). Türkiye'de Bigadiç ve Kırka'da yataklarından çıkarılır (Çağlar 2018).



Resim 2.7 Pandermit mineralinin görüntüsü (Dırak 2011).

2.8.3 Sodyum Kalsiyum Borat

Sodyum kalsiyum boratın yapısında üleksit ($\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) ve probertit ($\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) mineralleri halinde bulunur.

2.8.3.1 Üleksit

Resim 2.8'de kimyasal formülü ($\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), yoğunluğu 1.96 gr/cm^3 ve sertliği 2,5 mohs vemineral yapısında %43 B_2O_3 bulunur (Ulusoy 2012). Üleksit genelde bor yatağının yüzey civarlarında ve plaja benzeyen göllerde de bulunur (Dırak 2011). Görüntü rengi, eridiklerinde beyaz ve daha sonra saydam görünüm halini alırlar (Çağlar 2018). Ülkemizde Emet, Kırka ve Bigadiç'te, dünyada ise Arjantin, ABD, Peru ve Şili'de bor cevheri yatakları bulunur (Ak 2011, Özorak 2014).



Resim 2.8 Üleksit mineralinin görüntüsü (Çağlar 2018).

2.8.3.2 Probertit

Resim 2.9'da kimyasal formülü $\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ olan probertit mineralinde %49,6 oranında B_2O_3 bulunmaktadır. Görüntü olarak kirli beyaz ve açık sarı renkte (Çağlar 2018) olup ayrıca ışınsal ve de lifsi kristal yapıya sahiptir (Aykul 2008).



Resim 2.9 Probertit mineralinin görüntüsü (Dırak 2011).

Probertit minerali ülkemizde Emet ve Kestelek'te (Bütüner 2011) çıkarılmaktadır. Dünya'da ise ABD çıkarılmaktadır (Bayar 2001).

2.8.4 Magnezyum Kalsiyum Borat

Magnezyum kalsiyum borat yapısında yalnızca hidroborasit minerali bulunmaktadır. Resim 2.10'daki kimyasal formülü $\text{CaMgB}_6\text{O}_{11} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve yapısında %50,5 B_2O_3 bulunan hidroborasit, görüntü olarak iğnemsî kristal şeklinde (Aykul 2008) beyaz, sarı ve kırmızı renkte değişik bölgelerde toplu halde doğada bulunur (Çağlar 2018). Ayrıca diğer minerallerden kolemanit, tunelit, probertit ve üleksitle beraber bor yataklarında bulunurlar. Lifsi doku şeklinde olan hidroborasit ülkemizde Kütahya-Emet-Doğanlar-İğdeköy ve Bursa-Kestebek'teki bor yataklarında üretilmektedir (Eyyüboğlu 2013).



Resim 2.10 Hidroborasit mineralinin görüntüsü (Dırak 2011).

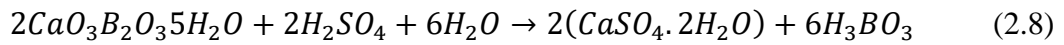
2.9 Bor Minerallerinin Kullanım Alanları

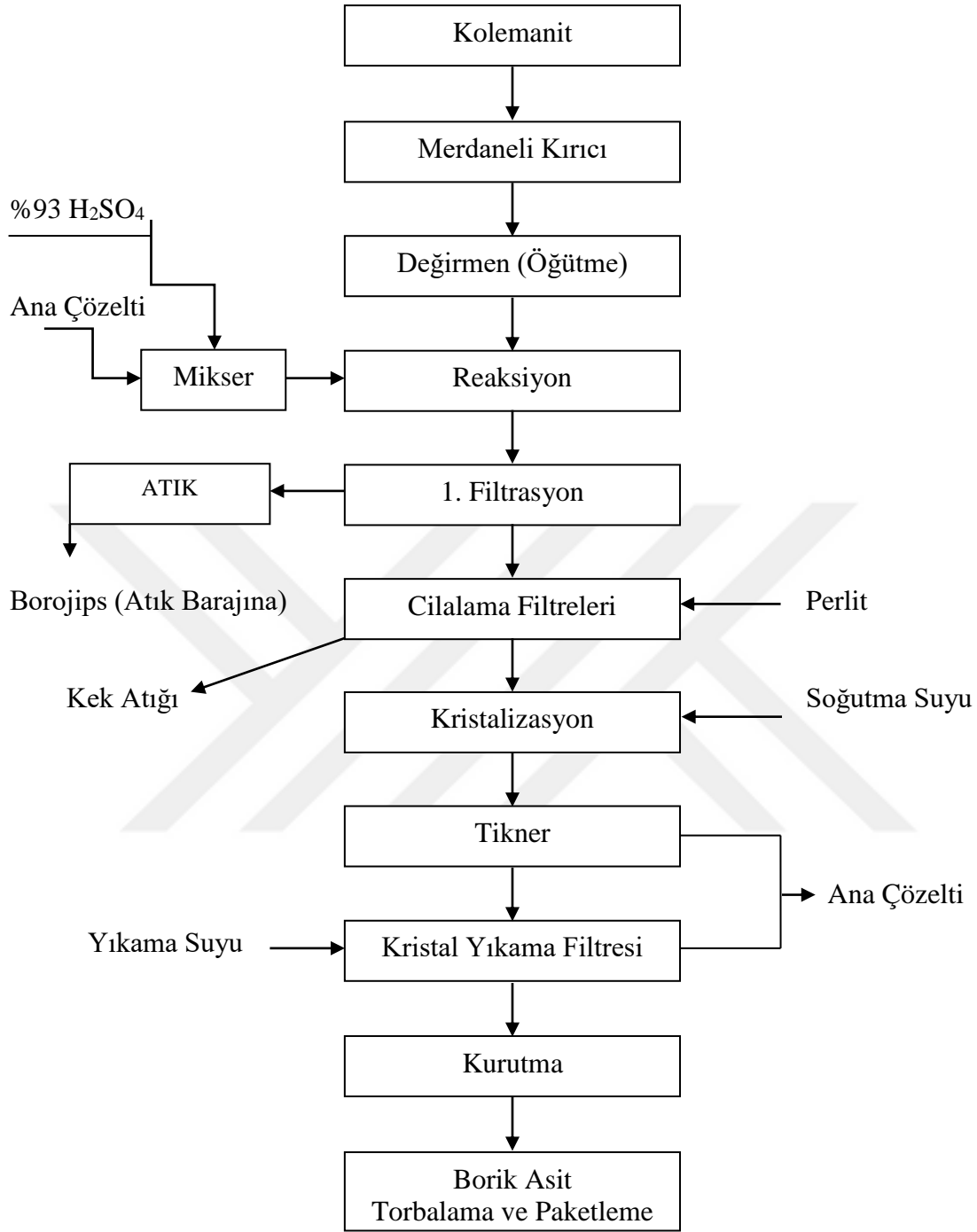
Dünya genelinde bor kullanımı yaygın bulunmaktadır. Borların bulunduğu yapının özelliklerine göre farklı kullanım alanları bulunmaktadır. Bor mineralleri kullanıldığı yerlere göre farklı özellikler kazandırmıştır. Genelde ülkemizde en önemli kullanım alanları %36 cam, %31 seramik, %9 temizlik, %7 tarım ve diğer alanlarda kullanılmaktadırlar. Bu alanlarda kullanılan bor cevherleri tarım alanında, bitki ve ağaçların korunmasını, meyve ve tohumlarının gelişimini sağlayarak daha verimli bir hale getirerek maliyeti düşürüp fazla kazanç sağlar. Seramik alanında bor, sır ve emaye yapısında önemli bir yer teşkil eder, özellikle seramikte mutfak eşyası, duvar karo seramik üretimlerinde, yüzeye sır uygulaması yapılır. Burada sır içindeki silis ve alüminanın yüksek sıcaklıkta erimesi ve saydam yapıya ulaşması oldukça zordur. Sırın erime sıcaklığının bünyeye zarar verme durumu bulunmaktadır. Bu sebepten sır içerisinde bor kullanılarak ergime sıcaklığı düşürülerek, hem maliyeti düşürmüş hem de sır bünye uyumu sağlanmış olunur. Cam alanında da, bor kullanımı en önemli bir yer teşkil eder, bunun en önemli nedenleri, hem kimyasal alanda hem de ısıya karşı dayanıklı yerlerde kullanılmasıdır. Bunların başında şurup, antibiyotik, vitamin diğer alanlarda ısıya dayanıklı cam tepsi, demlik ve cezve gibi alanlarda kullanılır (İnt.Kyn.14). Temizlik alanında, bor kullanımı 1800 yıllarda beri devam etmektedir. En büyük özelliği kimyasal bir işlem yapmadan fiziksel bir işlem sonucu boraks ürünü elde edilir. Elde edilen boratlar leke çıkarma ve ağartma işlemini kolaylaştırıp, suyu yumuşatması

sayesinde performansını arttırmaktadır. Temizlik sektöründe çok önemli bir yere sahiptir. Petrol türevlerinden meydana gelen deterjan, hem insan sağlığına hem de çevreye karşı zararsızdır (Çağlar 2018).

2.10 Kalsiyum Sülfat İçerikli Bor İşlem Atığı

Türkiye'de önemli bir cevherdir. Dünya rezervinin %72'lik kısmına sahiptir (Abi 2014). Ülkemizde borik asit işletmecilerinden Eti maden ve Emet en büyük üreticiler arasındadır. Şekil 2.5'de Emet borik asit üretim şeması görülmektedir. Bu kadar öneme sahip bor cevherleri üretim sırasında bünyesinden yılda 1,2 milyon ton atık çıkarır. Borik asit üretiminde sülfürik asit ile 90 °C'de reaksiyona girer bu reaksiyon sonucunda borojips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) yan ürün atık elde edilir. Bu malzeme esas olarak, alçı ve B_2O_3 ile farklı yabancı maddelerden oluşur. Borojips içerisindeki B_2O_3 su ve toprak kirliliğine neden olmaktadır. Bundan dolayı alçı taşı ve diğer atık maddeler (iki bazlı minerallerle) filtre edilir. Kalsiyum sülfat esaslı borojips, kolemanit mineral yapılı borik asit üretiminde sülfürik asit ile iyileştirme yapılır. Borik asit kristalleşmeden önce bazıları filtrasyon sırasında pastada kalır. Böylelikle borojips bir filtrasyon olarak elde edilir (Eybeyli ve Pişkin 2004). Borojipse bazı yararlı süreçler uygulanmış ve istenmeyen B_2O_3 içeriğini düşürmek için su ve karbonat çözeltileri ile kullanılabilir hale getirilmeye çalışılmıştır. Borca zengin çözelti, borik asidin geri kazanımını sağlamak için soğutularak kristalleştirilir ve zayıf likör reaktöre geri kazanım için yönlendirilir (Pennisi and orlandi 2012).





Şekil 2.5 Emet borik asit tesisi akım şeması.

Bu yan ürün resim 2.11'deki gibi çeşitli göletlerde depolandığını görülmektedir. Buda depolama sorunu, dolunca boşaltma taşıma sorunları ve çevresel sorunlara ayrıca çevresel sorunlara neden olmaktadır.



Resim 2.11 Bor işlem atığı depolama göleti.

Borojips atığının kullanılabilir hale getirebilmek için farklı alanlarda çalışmalar yapılmıştır. Son zamanlarda çimento, tuğla, seramik ve çini gibi farklı alanlarda kullanılabilmesi için çalışmalar artmıştır.

Çimento alanında, borojips atığı ilaveli çalışmalar yapılmıştır. Yapılan çalışmalarda portland çimento üretiminde, portland klinker %5-7 oranında hemihidrat borojips ile %5 oranında doğal alçı karıştırılarak değirmende öğütülür. Bu öğütme sonunda, portland çimentonun içine ilave edilen atık sayesinde mukavemet, ayar süresi ve incelik olarak standartlar içerisinde olmasını sağlamak için çalışmalar yapılır. Borojips atık, hemihidrat ile çimentodan elde edilen harçta daha iyi mekanik mukavemet verir. Ayrıca borojips hemihidrat atıklı karışımda klinkere olan sesi azaltır. Genişleme ile belirgin ayar süresini arttırarak iyi bir geciktirici olur. Borojips ilavesinde %5 ile %7 artış olması durumunda basınç dayanımı ve sağlamlığı artar. Çimentoda B_2O_3 miktarında bir artış olduğundan, zaman ve güç değerlerinde düşüş olmasına neden olur. Yine burada iyi bir geciktirici olarak kullanılabilir. Çevre kirliliğinin önlenmesi, hemihidrat borojipsin radyoaktif azaltılmasında yararlı olur. Bor içerikli betonun geçirgenliğini olduğu gibi bilinen kolemanit, boraks ve ulexite yüksek olan bor içeriğinin koruyucu olarak nükleer reaktörlerde kullanılır, radyasyon malzemelerin oluşumuna etki ettiği gözlenir (Eybeyli et al. 2003).

Tuğla alanında, borojips atık çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışma borik asit üretimini kullanma olasılığını ve karakterize etmeyi değerlendirmeyi amaçlamaktadır. Ülkemizde Kütahya-Emet'de borik asit üretim endüstrisi tarafından üretilen borojips atığın tuğla üretiminde katkı maddesi olarak kullanılmaya çalışılan hammadde ile tuğla özelliklerini geliştirmektir. Bunun için tuğla bünyesine uygun miktarda atık eklenerek tuğla kompozislerinde bir dizi test edilmiştir. Tuğla kompozitesinin içerisine %0 ile %15 arasında borojips eklenerek elde edilen tuğlanın basınç dayanımı, donma ve çözülme dayanıklılığı için testler edilir. Ateşlenmiş kil tuğlaları, Türk standartlarına (TS) uygun olarak yapılır, sonuçlar tuğla örnekleri içerisinde olduğunu gösterir. Borojips ilaveli tuğlada, malzeme özelliğini arttırdığı için yalıtım özelliği sağlar. Özellikle %10 borojips atık ilaveli çalışmalarda yoğunluğunu %2.46-16.47 oranında düşürür. Bu hem finansal hem de teknik nedenlerle faydalıdır. Tuğla başına düşük ağırlık, nakliye ve işçilik maliyetlerini azaltır. Aynı zamanda daha fazla mimari tasarım esnekliği sağlar. Yoğunluğun azalması, gücünde bir artışa karşılık gelir. Ancak, sıcaklık basıncında dayanım gücü %5.13 ile %38.80 arasında artar. Basınç dayanımı 3000 psi'nin çok üstündedir. Tuğla imalatında daha fazla çalışmalar yapılmalıdır, mevcut tuğla yapım teknolojisine göre borojips ile tuğlaların termal özellikleri göz önüne alındığında borojipsin tuğlaya ekleme yönleri umut vericidir. Özellikle ulaşım maliyetlerini ve fiyat olarak azaltır. Atığın kullanımı pratik olması da avantajdır. Yüksek kaliteli tuğla üretmek için uygun bir seçenek olabilir (Abi 2014).

Seramik ve çini alanında da borojips atık ilaveli çalışmalar yapılmıştır. Bunlardan seramik sanayinde sır bünyesi içinde kullanılabilmesi ve sır bünyesine atık ilavesi yapılarak viskoziteyi, erime noktasını düşürdüğü ve yüzeyde parlaklık verir (Lyday 1996). Seramikte bir diğer çalışmada ise borojipsin genleşme katsayısının yüksek olması nedeni ile fayans üretiminde kullanılabilir olmadığı için genleşme katsayısı düşürülüp fayansta sır içerisinde kullanılacak şekilde reçete düzenlenir (Genç vd. 1998). Bor atık sır haricinde firit ve masse hazırlamada da kullanılabilmesi tespit edilmiştir (Sönmez vd. 1993,1995).

Borojips atık, plastiklik özelliği ve pişme rengi beyaza yakın olduğundan çinicilikte kullanılır. Burada çini hamuruna atık ilavesi ile kuru, pişme ve toplam küçülmede

azalmanın olmasından dolayı, atıktaki B_2O_3 ve Na_2O sinterleşmesi artar. Böylelikle sağlamlığında artma gerçekleşerek, hammadde içerisine atık ilavesi neticesinde, çini hammaddesi biraz daha az kullanılmasına neden olarak, hammadde maliyet oranını düşürmüştür (Bentli ve Çakı 2001).

Borojips atık ilaveli çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Bu farklı çalışmalarda, ticari alçı bünyelerine atık ilavesi ile atığın değerlendirme potansiyeli konusunda araştırmalar sınırlıdır.



3. MATERYAL ve METOT

Etibank Emet Bor işletmesinden temin edilen bor işlem atığının şahit alçı içerisinde kullanım imkanlarını araştırmak için deneysel çalışmalar yapılmıştır. Bu deneysel çalışmalar ile kalsiyum sülfatça zengin bor işleme atığı ilavesinin alçı bünyeler içinde kullanım şartlarını belirleyerek, atığın şahit alçı bünyesinde kullanılabilirliği araştırılmıştır.

3.1 Çalışmada Kullanılan Malzemeler

3.1.1 Bor Minerali İşlem Atığı

Etibank Emet Borik asit üretim fabrikasında, üretim esnasında farklı tipte bor işlem atıkları ortaya çıkmaktadır. Bu atıklar işletmenin depolama göletlerinde biriktirilip çökmesi sağlanır. Bu çalışmada gölet içinde çökmeye bırakılmış bor işlem atıkları poşetleme yoluyla alınmış ve deneysel çalışmalarda kullanılmak için laboratuara getirilmiştir. Bor işlem atığı deneysel çalışmalarda temin edildiği şekilde ve kalsinasyon işlemleri uygulanarak kullanılmaya hazır hale getirilmiştir. Resim 3.1'de bor işlem atığının işletmenin depolama göledinden alınarak, laboratuvar ortamında veya üretim işlerinde kullanılabilir halini alması için yere serilip kurutulduğu görülmektedir.



Resim 3.1 Bor işlem atığının kurutulması.

3.1.2 Şahit Alçı

Bor işlem atığının, alçının özelliğine daha yakın olduğu için şahit alçı bünye içerisinde kullanılmıştır. Kullanılan şahit alçının ana mineralojik bileşeni kalsiyum sülfat hemihidrattır ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$). İçerisinde katkı miktarı daha az olduğundan, daha küçük tane boyutunda öğütüldüğü için kartonpiyer alçı deneylerde kullanılmıştır (Çizelge 3.1). Şahit alçının tavsiye edilen su/alçı oranı 0,75 oldu için tüm çalışmalarda bu oran kullanılmıştır.

Çizelge 3.1 Kartonpiyer alçısının teknik özellikleri.

| Teknik Özellikler | |
|-----------------------------------|----------------------------|
| Karışım oranı | su/alçı 0,75 |
| Donma başlangıcı | 8-12 dk |
| Donma sonu | 25-30 dk |
| Yüzey sertliği | 60 Shore D |
| Basınç mukavemeti | min. 9,0 N/mm ² |
| Eğilme çekme mukavemeti | min. 4,0 N/mm ² |
| 160 mikron elekten geçen % | 100 |
| Gevşek birim hacimliği | 650-700 kg/m ³ |
| Sıkı birim hacimliği | 950-1050 kg/m ³ |
| Yangına tepki | A1 |
| İlgili standart | TS EN 13279-1 |
| Ambalaj şekli | 30 kg torba |

3.1.3 Yardımcı Katkı Maddeleri

Yapılan ön çalışmalar göstermiştir ki, atığın geldiği şekilde ve kalsine edilerek kullanılması durumunda çalışabilirliği olumsuz etkilediği gözlenmiştir. Bu nedenle hidrasyon sürecini düzenlemek için katkı maddeleri kullanılmıştır. Numunelerin donma (hidrasyon) davranışlarını düzenlemek için hidrasyon geciktiricileri ilaveler kullanılmıştır. Bu amaçla sitrik asit, malik asit ve tartarik asit olmak üzere üç farklı tip

katkılar kullanılmıştır.

3.1.3.1 Sitrik Asit

Katkı maddesi olarak sitrik asit (gıdalardaki E330) toz halinde kullanılmıştır. Bunun kullanılma sebepleri, doğada kristal yapılı ve renksizdir. Bileşenin kimyasal formülü $C_6H_8O_7$ ve doğal bileşeni limon tuzu halinde bulunmaktadır. Hipoklorit, persülfat, permanganat, peryodat, hipobromit, kromat, mangan dioksit, nitrik asit gibi okside eden çeşitli kolay okside olma özelliği vardır. Ekzotermik reaksiyon olmasının nedeni nötralleşme reaksiyonunun oldukça yüksek olmasıdır. Sitrik asiti önemli yapan özelliğinden biride çok önemli metal iyonlar ile kompleks vermesidir. Bundan dolayı sitrik asitler metal bulaşmasının izleniminde yapılmalıdır (İnt.Kyn.15).

Sitrik asit, kalsiyum sülfat hemihidrata kullanılan bir bağlayıcıdır. Hemihidrat çökelti yapılarında iyi kristalleşir ve kristallerin birbirine kenetlenmesinde etkilidir. Alçı taşı oluşum sürecinde düşük miktarda kullanımlarda da çok iyi bir geciktiricidir (Lanzo and Ruiz 2012). Alçı atıklarının geri dönüşümünü sağlamak için alçı atığının tazeliğini ve sertleşme performansını artırır (Camarini et al. 2016). Alçı sıvanın sertleşmesini hızlı gerçekleştirir. Sitrik asit miktarı arttıkça nemliliğinde de artış olur. Bu da kuvvetinde azalmaya neden olur (İnt.Kyn.16).

3.1.3.2 Tartarik Asit

Deneysel çalışmalarda katkı maddesi olarak tartarik asit (gıdalardaki E334) kullanılmıştır. Tartarik asit, beyaz kristalimsi renge sahip ve toz yapıda kullanılır. Erime noktası 206 °C, su içerisinde 20 °C de çözünür, sudaki çözünürlüğü 133g/100 ml'dir. Kimyasal formülü $C_4H_6O_6$ yapıda olur ve doğal olarak bulunur. Tartarik asit, kristalleşmesi iki saflık derecesine sahiptir. Böylece ham kristal yapısı çözülür. Yeniden kristal yapıya dönüşmüş olur. Tartarik asit uygulama aşamasında işlem kalıntıları giderilmiş olunur. Özellikle yün boyama, cilalama, jelatin, tatlılarda kullanılır (İnt.Kyn.17).

Tartarik asit kalsiyum sülfat dihidratlar da jipsin çöktürülmesi ve modifiye olması için kullanılır. Jipsin kristallerinin büyümesi, tartarik asit miktarının artması ile maksimum noktaya kadar tane boyutu büyür. Maksimum noktadan sonra tartarik asit miktarı ile ters orantılı olarak kristal tane boyutu küçülür. Bunun sonucunda iğnemsiz ve dolgun hacimli bir yapı olmasına neden olur (Özyaşar 2015).

Tartarik asit, toprakta, bitkisel ve hayvanlarda bulunan kalsiyum oksalat tuzları bulunmaktadır. Bu endüstriyelde ve sağlık alanında önemli bir yer almaktadır. Kalsiyum oksalatların çökmesinde enerji tüketimini ve üretim kayıplarını azaltmada tartarik asit kullanılarak kalsiyum monohidrat ve kalsiyum oksalat dihidrat oluşmasını sağlar (Kıran 2009).

3.1.3.3 Malik Asit

Deneysel ön çalışmada malik asit (gıdalardaki E276) toz halinde kullanılmıştır. Bunun kullanım nedenlerinin başında asit ve yüzey düzenleyici olmasıdır. Katı ve saf asit halinde kokusuz bir asittir. Malik asit ticari ve yapay, D ve L izomeri karışımı halindedir. Diğer katı halindeki asitlerle kıyaslandığında erime noktası ve sudaki çözünürlüğü düşüktür. Malik asit antioksidan ve ransiditeyi önlemede yardımcı olur. Bu özellikleri ile diğer bir çok özelliği, sitrik aside benzeyen malik asit $C_4H_6O_5$ kimyasal formülündedir. Malik asit meyve asiti olarak değişik meyvelerde kullanılır (İnt.Kyn.18).

Kalsiyum sülfat hemihidratın, farklı sıcaklık koşullarında su/katı oranlarına malik asit ilavesi yapılarak, alçı yüzeyindeki asitlerin adsorbsiyonuna tabi tutularak, hidrasyon ayar süresini kısaltır. Ayrıca geciktirici görevinde olduğu için farklı mikro yapı ve kompakt kristaller oluşur (Rivera et al. 2009).

3.2 Bor İşlem Atığın Karakterizasyon Çalışmaları

Etibank Emet Borik asit fabrikasından alınan havuz atığının, XRD ve XRF analizleri yapılarak atığın mineralojik ve kimyasal özellikleri belirlenmiştir. Ayrıca atığın termal

davranışlarını ve kalsinasyon rejimini tespit etmek amacıyla DSC/TG analizi yapılmıştır. Deneylede kullanılan şahit alçı ve atığın tesisten alındığı haliyle tane boyut dağılım analizleri yapılmıştır. Ayrıca bor atığının sabit sıcaklıkta (120°C) değişik sürelerde (12 ve 24 saat) kalsinasyon yapılarak, anhidrit ve hemihidrata dönüşümü incelenmiştir. Kalsinasyon sonucu dönüşümü gerçekleşen atıkların şahit alçının bünyesi içerisinde en iyi kullanılabilirliği için çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalar sonucunda kalsinasyonlu atık ile işlemsiz atıkların, alçı bünyesindeki iç yapı gelişimlerini SEM teknikleri kullanarak incelenmiştir.

3.2.1 XRF Analizi

Deneysel çalışmada kullanılan, bor işlem atığının şahit alçı içerisindeki safsızlıklar alçının hidratasyon sürecini ve diğer özelliklerini etkiler. Bu etkileri tespit etmek için XRF analizi yapılmıştır. Daha önceki çalışmalarda kullanılan bor işlem atıkları ile karşılaştırılmıştır.

3.2.2 DSC-TG Analizi

Bor atığının işletmeden geldiği haliyle DSC/TG analizi yapılmıştır. Bu yapılan analizle kalsinasyon davranışını incelenir. Bu arada DTA/TG analizi yapılır. Bu sayede dihidrat hemihidrat dönüşümü incelenip hangi sıcaklıkta kalsine edilmesi hakkında bilgi edilir. Atığın alçı bünyesinde hangi yapı da kullanılabilirliği tespit edilmiştir.

3.2.3 Tane Boyutu Analizi

Tane boyutu dağılım analizi ile atığın fabrikadan geldiği hali ve deneysel çalışmalarda kullanılan şahit alçının tane boyutu analizi, lazer tane boyut ölçüm tekniği ile yapılarak karşılaştırılması yapılmıştır

3.2.4 XRD Analizi

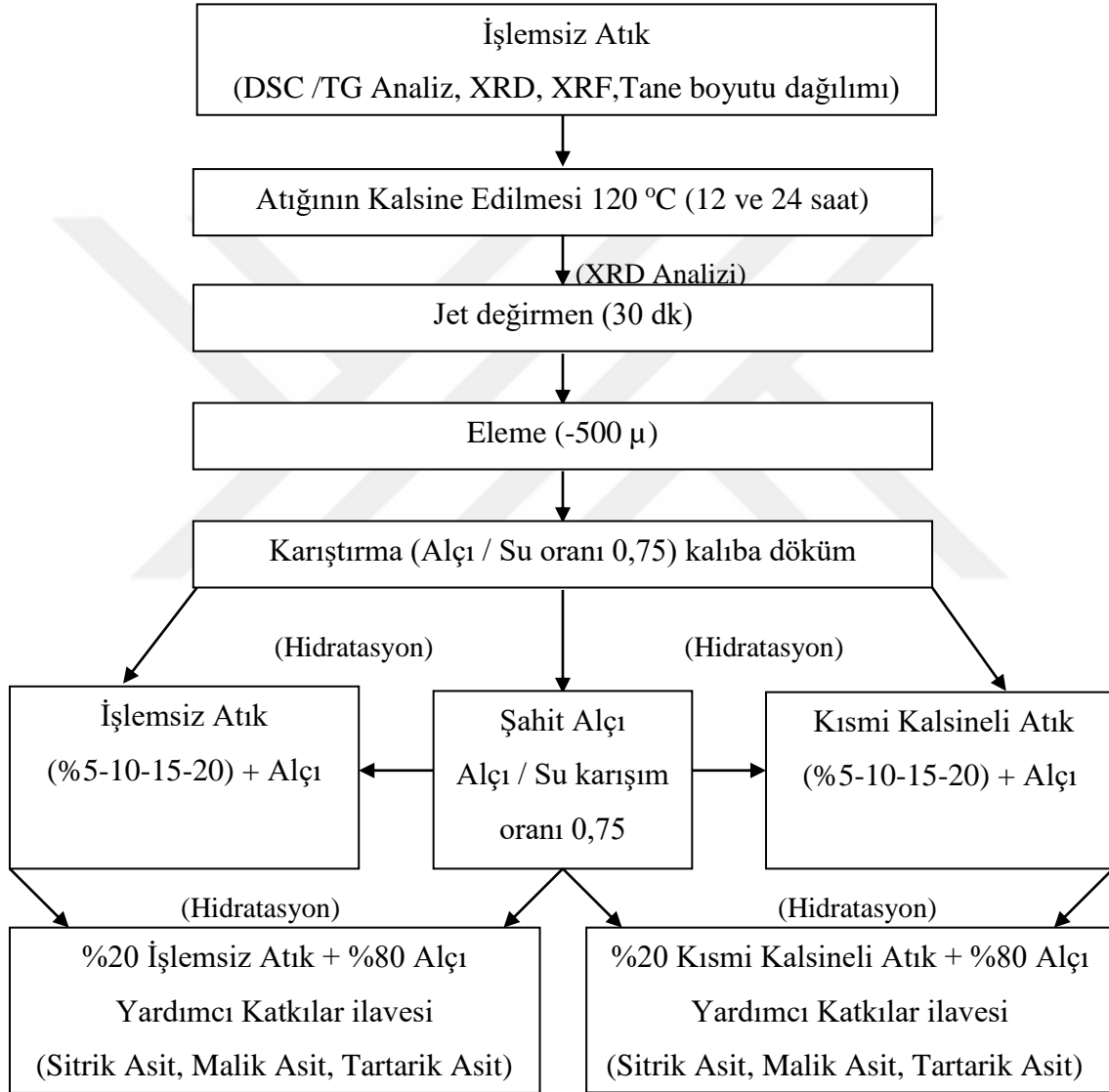
Deneysel çalışmalara başlamadan, önce bor atığının termal analizinden elde edilen sonuçlar doğrultusunda farklı rejimlerde kalsinasyon çalışması yapılmıştır. Sabit sıcaklık da (120 °C) ve farklı sürelerde (12 ve 24 saat) kalsine edilmiş ve atığın işletmeden geldiği durumdaki mineralojik yapısı XRD tekniği kullanılarak belirlenmiştir.

3.3 Deney Programı

Şekil 3.1'de deney programı şematik olarak gösterilmiştir. İşlemsiz ve kalsinasyon sonrası atığın şahit alçıyla daha rahat karıştırılması için jet değirmende topraklarının dağılması için 30 dk. süreyle karıştırma yapılmıştır. Karıştırma süresince atığın göçme riskine karşı süre kısıtlı tutulmuştur. Topaklanma dağıtılmasından sonrası malzemeler 500 mikron elekten elenmiştir. İşlemsiz ve kalsine olmuş atık, deneysel çalışmalara hazır hale getirilmiştir. Yapılan çalışmalarda su/alçı karışım oranı 0,75 olacak şekilde sabit oranda yapılmıştır. Yapılan deneysel çalışmalarda tamamında, sabit karıştırma süresi (2 dk.) ve sabit hız uygulanmıştır. Bu aşamadan sonra hazırlanan karışım 40x40x150 mm boyutunda prizmatik kalıplara dökülmüştür. Deneysel çalışma süresince aynı şahit alçı kullanılmıştır. Alçının içerisine hem işlemsiz atık hem de kalsine ettiğimiz alçı esaslı atıklar farklı oranlarda (%0-5-10-15-20) ilave edilerek numuneler hazırlanmıştır. Numunelerin yoğunluk, mukavemet, çalışabilirlik ve hidratasyon sıcaklığı özellikleri tespit edilmiştir. Ayrıca farklı oranlarda ilave edilen karışım üzerindeki hidratasyon geciktirici yardımcı katkıların etkileri bulunmuştur.

Şahit alçı içerisine, farklı oranlarda atık ilavesi ile hazırlanan karışımların, çalışabilirliğinin tespiti için, sabit hacimli vicat haznesi içerisine konan karışımların cam üzerinde yayılması sağlanmış ve yayılma çapları ölçülmüştür. Yayılma çap ölçümleri sonucunda şahit alçının yayılma çapı referans alınarak, %20 oranında atık katkısı içeren serilerde çalışabilirliğini iyileştirmek amacıyla hidratasyon geciktirici kimyasal katkıların ilavesiyle bir çalışma yapılmıştır. Bu çalışmayla, en yüksek orandaki atığın, alçı içerisinde kullanılabilirlik şartlarını belirlemektir. Tüm karışımların hidratasyon

süresince zamana bağlı sıcaklık değişimleri ölçülmüştür. Alçı içerisindeki en yüksek oranda işlemsiz ve kısmi kalsineli atık ilaveli hazırlanan numunelerin, şahit alçı özelliğinde kullanılabilirliğini sağlamak için sitrik asit, malik asit ve tartarik asit olmak üzere farklı etkileri olan katkı numuneleri kullanılmıştır. İşlemsiz ve kısmi kalsineli atık ilaveli alçı numunelerde mühendislik özelliklerine olan etkileri değerlendirilmiştir.



Şekil 3.1 Şahit alçı ile atık ilaveli ve yardımcı katkı maddeli numune hazırlanması.

3.3.1 Atığın Kalsinasyonu

Resim 3.2'de atığın kurutulması ve kalsinasyonu (dihidrat-hemihidrat dönüşümü) için

etüv gösterilmiştir. Açık havada kurutulmuş laboratuara alınan ve içinde yaklaşık %20 nem olan atık etüve konularak önce 48 saat ve 80 °C'de kurutulmuştur. Daha sonra atık sabit sıcaklıkta (120°C) farklı sürelerde (12 ve 24 saat) kalsine edilmiştir. Kalsinasyon esnasında karışım belli aralıklarla karıştırılarak homojen bir kalsinasyon yapılması sağlanmıştır.



Resim 3.2 Atığın etüv içerisinde kurutulması.

3.3.2 Öğütme

Resim 3.3'de atığın öğütülmesinde kullanılan bilyalı jet değirmen görünmektedir.



Resim 3.3 Bilyalı jet değirmen.

Resim 3.3'deki jet değirmen ile atığının topaklarını engellemek ve eleme aşamasına hazır hale getirmek için öğütme işlemi yapılır. Öğütme işlemi, jet bilyeli değirmenler de 30 dk. süreyle her seferde 500 gr'lık yüklemeler olacak şekilde yapılmıştır. Öğütme işlemi işlemsiz, tam ve kısmi kalsine edilmiş atık olmak üzere üç farklı numunede yapılmıştır.

3.3.3 Eleme

Atıkların jet değirmende topakların dağılması için yapılan öğütme (karıştırma) işleminden sonra malzeme içinde kalan iri taneli ve sert topakların ayrılması için 500 mikronluk elek kullanılarak eleme işlemi yapılmıştır. Şahit alçı ile karışımını sağlayabilmek için elde edilen atık, karışım zamanına kadar hava sirkülasyonuna maruz kalmaması için ağzı kilitli poşette toplanmıştır.

3.3.4 Karışım ve Numune Hazırlama

Tüm deneysel çalışma süreçlerinde sabit su/alçı oranı (0,75) kullanılmıştır. Tüm karışımlar hazırlanırken sabit kurutma hızı ve süresi uygulanmıştır. Çizelge 3.2'deki gibi şahit alçıya işlemsiz ve kısmi kalsineli atıkların farklı oranlarda katılarak numuneler hazırlanmıştır.

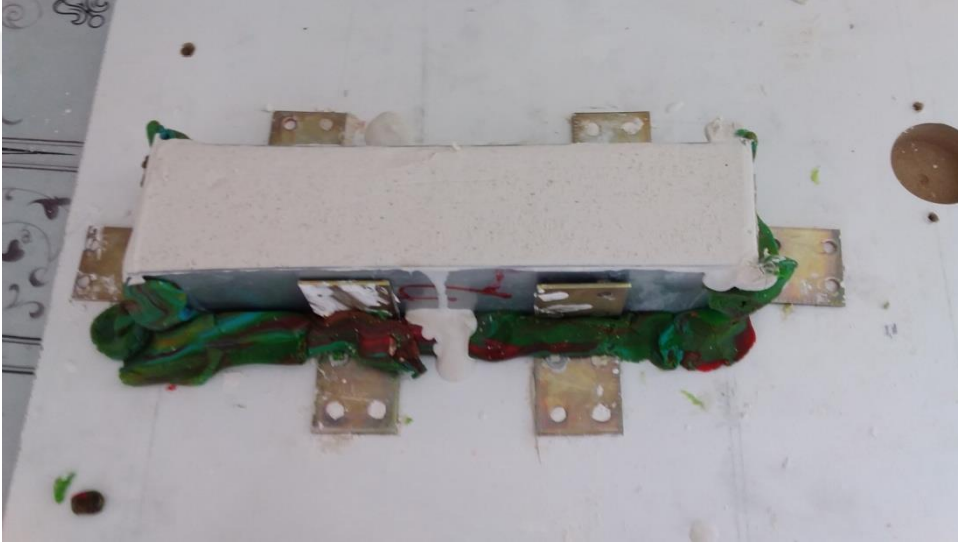
Çizelge 3.2 Kısmi kalsineli ve işlemsiz atık ile alçı numune hazırlama miktarları.

| Numune | Alçı | Bor Atığı | Su |
|--------|---------|-----------|---------|
| Şahit | 2500 gr | 0 | 1875 mL |
| %5 | 2375 gr | 125 gr | 1875 mL |
| %10 | 2250 gr | 250 gr | 1875 mL |
| %15 | 2125 gr | 375 gr | 1875 mL |
| %20 | 2000 gr | 500 gr | 1875 mL |

Resim 3.4 ve 3.5'de sabit su/alçı oranında ve süre de hazırlanan karışımlar 40x40x150 mm ebadın da prizmatik kalıplara 5'li grup halinde döküm yapılmıştır.



Resim 3.4 Döküm yapılan kalıplar.



Resim 3.5 Döküm yapılmış karışım.

3.3.5 Kurutma

Kalıp içerisine dökümü tamamlanan numuneler, sabit süre olarak 3 saat sonra kalıp bozularak kurutmaya bırakılmıştır.Çıkarılan numuneler oda sıcaklığında sabit bir ortamda sabit bir ağırlığına ulaşana kadar 7 gün kuruması için bekletilmiştir.

3.3.6 Yardımcı Katkılarla Numune Hazırlama

Şahit alçının içerisine ilave edilen %20 oranında işlemsiz ve kısmi kalsineli karışım içerisine yardımcı katkı madde ilaveleri yapılmıştır. Yardımcı katkı maddelerin

kullanım oranını belirlemek için tüm atık ilaveli karışımların yayılma çapı şahit alçının (yayılma çapı-29 cm) yayılma çapı ile karşılaştırılmıştır. Kısmi kalsineli ve işlemsiz atık ilaveli karışımların yayılma çaplarının, şahit alçının yayılma çapı ile aynı olacak şekilde, atık alçı karışımına yardımcı katkı maddeleri (malik asit, tartarik asit, sitrik asit) oranları bulunmuştur.

Çizelge 3.3 ve 3.4'de şahit alçı içerisine % 20 oranlı kısmi kalsineli ve işlemsiz atık karışımlarına ilave edilecek yardımcı katkı oranları gösterilmiştir. Su miktarı sabit miktarda kullanılmıştır.

Çizelge 3.3 Yardımcı katkılı serilerin karışım oranları (işlemsiz atık).

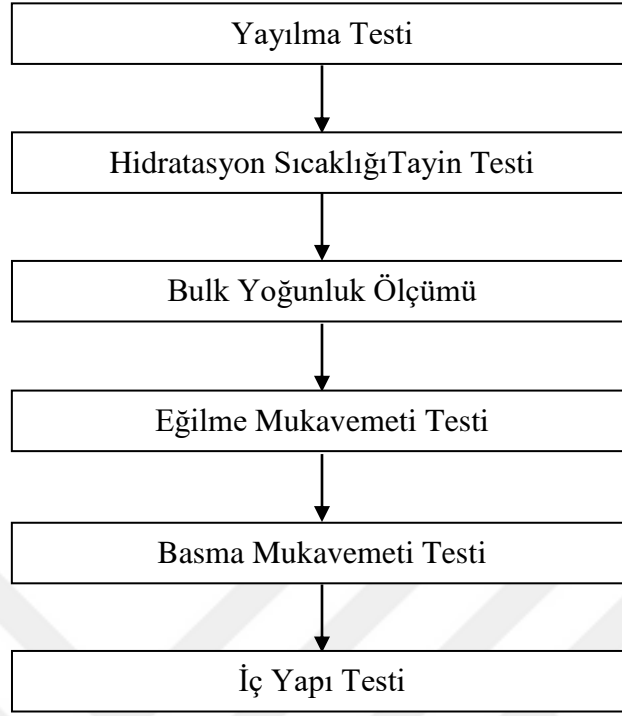
| Yardımcı Katkılar | Alçı | Bor Atığı | Yardımcı Katkı | Su |
|-------------------|------|-----------|----------------|---------|
| | % | % | % | Miktarı |
| Malik Asit(MA) | 80 | 20 | 0,35 | 1875mL |
| Sitrik Asit(SA) | 80 | 20 | 0,15 | 1875mL |
| Tartarik Asit(TA) | 80 | 20 | 0,2 | 1875mL |

Çizelge 3.4 Yardımcı katkılı serilerin karışım oranları (kısmi kalsineli atık).

| Yardımcı Katkılar | Alçı | Bor Atığı | Yardımcı Katkı | Su |
|-------------------|------|-----------|----------------|---------|
| | % | % | % | Miktarı |
| Malik Asit (MA) | 80 | 20 | 0,80 | 1875mL |
| Sitrik Asit(SA) | 80 | 20 | 0,50 | 1875mL |
| Tartarik Asit(TA) | 80 | 20 | 0,35 | 1875mL |

3.4 Numunelere Uygulanan Testler

Şekil 3.2'de Şahit alçı içerisine atık ve yardımcı katkı maddeleri ilave edilerek hazırlanan numunelere, hazırlama aşamasında veya hazırlandıktan sonra farklı testler uygulanmıştır. Uygulanan testler sonucunda, atık ilaveli numuneler şahit alçının teknik özellikleri ile karşılaştırılmıştır.



Şekil 3.2 Numunelere uygulanan testler.

3.4.1 Yayılma Testi

Resim 3.6'da karışımların çalışabilirliğini belirlemek için uygulanan yayılma testinde kullanılan vicat aletinin haznesi görülmektedir. Vicat aleti konik haznelidir. Konik haznenin alt çapı 80 mm üst çapı 70 mm ve yüksekliği 40 mm ölçülerindedir. Koni hazne şeklindeki aparat sabit düz cam yüzeyinin üzerine konularak, aparat içerisine hazırlanan karışımlar çok hızlı bir şekilde numune donmadan aparat taşmayacak şekilde ağzına kadar numune dolumu yapılır. Aparat dolduktan sonra yukarı doğru kaldırılarak döküm yapılan numune cam yüzey üzerine daire şeklinde yayılır, daire şeklinde yayılan numunenin cam üzerinde çapı ölçülür. Yayılma testi yapılırken dikkat edilmesi gerekli en önemli konuların başında sabit su/alçı oranında hazırlanan karışımlarda, her numunenin eşit zamanda karışımları yapılarak dökümünün yapılmasıdır. Eğer bu zaman farklı sürelerde yapılırsa, farklı yayılmalar görülür ve yapılan çalışmalarda yanıltıcı bilgiler elde edilmiş olunur. Yayılma testi ile şahit alçı içerisine artan oranlarda %0-5-10-15-20 kısmi kalsineli ve işlemsiz atıkların ilavesi ile karışımların kendi arasında karşılaştırılması yapılmıştır



Resim 3.6 Konik hazneli vicat aleti.

3.4.2 Hidratasyon Sıcaklığı Tayin Testi

Resim 3.7'de kalıp içerisine dökümü yapılan karışımın içine çubuk uçlu direnç tipli dijital termometre batırılarak, numunenin zamana bağlı sıcaklık değişimi gösterilmiştir. Bu işlem bütün karışımlarda yapılmıştır. Hidratasyon sıcaklığının max. değeri, alçı içinde hidrote olacak, aktif hemihidrat miktarı ile orantılıdır. Max. sıcaklığa ulaştığı zaman süresince donmanın ne kadar erken veya geç olduğu hakkında yorum yapılır. Hidratasyon sıcaklık tayin testi yapılırken, dijital çubuk uçlu derece numuneye batırıldıktan itibaren oda koşullarında sıcaklık ölçümü yapılmıştır



Resim 3.7 Numunenin dijital sıcaklık ölçümü.

3.4.3 Bulk Yoğunluk Ölçümü

Deneysel çalışma yapılırken, kısmi kalsineli ve işlemsiz bor atıklı karışıma yardımcı katkı maddeleri ilave edilerek, hazırlanmış numuneler kalıplara dökümü yapılmıştır. Donma işlemi gerçekleştikten sonra kalıplardan çıkarılmıştır. Numuneler oda sıcaklığında 24 saatte bir ağırlık ölçümü yapılmıştır. Numune sabit ağırlığa gelecek şekilde ölçüm devam ettirilmiştir. Bu işlem sonucunda numunenin oda sıcaklığında tamamen kuruması sağlanmıştır. Tamamen kuruyan prizmatik numunenin üç kenarda ebat ölçümü yapılarak numunenin hacmi hesaplanılır. Kuru haldeki numunenin ağırlığını hacmine bölerek numunelerin yoğunlukları hesaplanmıştır. Alçı ürünün suda çözünme riskleri nedeniyle arşimed yöntemi yerine, basit yoğunluk formülü kullanılarak numunelerin bulk yoğunlukları tespit edilmiştir.

$$d = \frac{m}{v}$$

$$d = \text{Yoğunluk}(gr/cm^3)$$

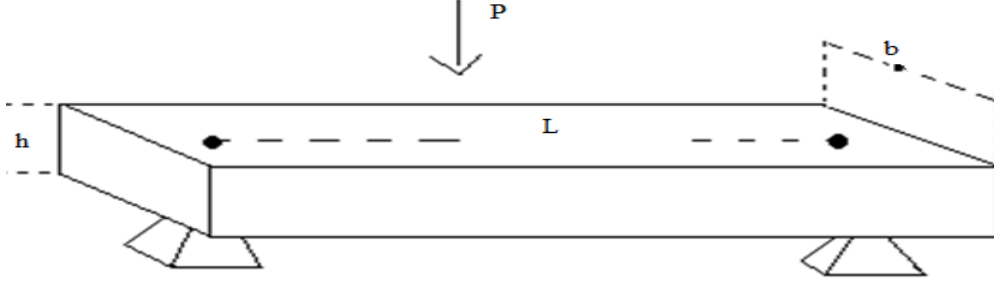
$$m = \text{Malzemenin ağırlığı}(gr)$$

$$v = \text{Malzemenin hacmi}(cm^3)$$

3.4.4 Eğilme Mukavemeti Testi

Resim 3.8'de prizmatik numunenin, eğilme testi cihazına yerleştirilerek ve uygulanan kuvvet sonrasında kırılma şekli gösterilmiştir. Şahit alçı içerisine kısmi kalsineli ve işlemsiz atıklı karışımlar ve karışımlara ilave edilen yardımcı katkı maddeleri ile hazırlanan numunelerin eğilme mukavemeti bakılmıştır. Şekil 3.3'de numunelerin mukavemet hesaplamalarında, kullanılacak değerlerin ölçüm yerleri gösterilmiştir. Hazırlanan numuneler, mukavemet test cihazına iki destek (mesnetler) üzerine numunenin sağında ve solunda eşit boşluk kalacak şekilde sabitlenmiştir. Sabitlenen numunenin tam orta noktasından kuvvet uygulanılır ve uygulanan kuvvete karşı bir dayanım meydana gelir, belirli bir süre bu dayanımda malzemedeki eğilme meydana gelerek kırılma olmuştur. Malzemenin kırılmaya karşı gösterdiği kuvvet, numunenin eğilme mukavemetini verir. Eğilme testi hesaplaması yapılırken, numunede kırılan yerin

en ince kalınlığı ölçülerek h ölçümü bulunur. Eğer en kalın yerden veya numunenin kenar kısmına gelen yerlerden ölçüm yapılırsa, mukavemet hesaplamasında yanıltıcı sonuçlar çıkmasına neden olur.



Şekil 3.3 Eğilme mukavemeti testi uygulanan kuvvet ve numune ölçümleri.

$$\text{Eğilme Mukavemeti } \left(\frac{Kg}{cm^2} \right) = \frac{3PL}{2bh^2}$$

$$P = \text{Kırma ağırlığı (kgf)}$$

$$h = \text{Çubuk kalınlığı (cm)}$$

$$L = \text{Destek aralığı (mesnetler arası) (cm)}$$

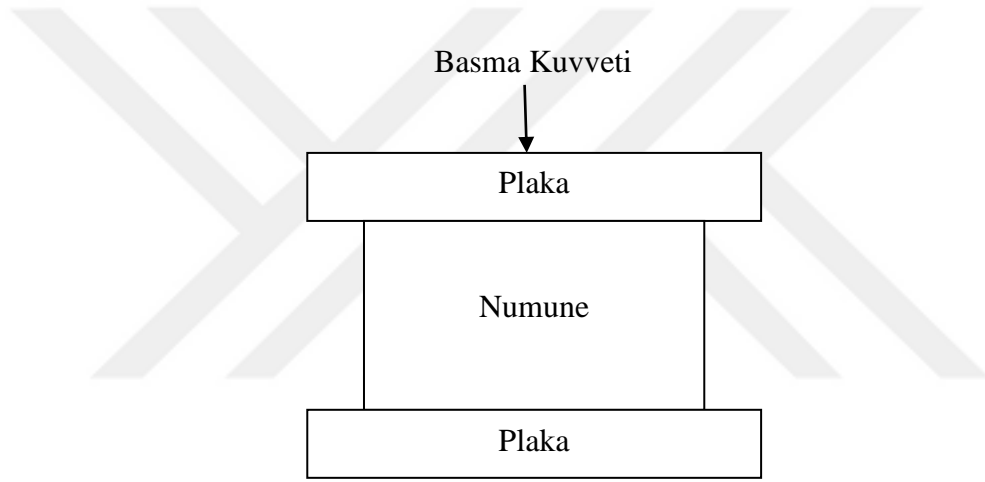
$$b = \text{Çubuk eni (cm)}$$



Resim 3.8 Eğilme testi için numune yerleşim şekli.

3.4.5 Basma Mukavemeti Testi

Deneysel çalışmada, şahit alçı içerisinde kısmi kalsineli ve işlemsiz atıklı ve yardımcı katkı madde ilaveli numunelerin, eğilme testinde kırılan numunelerin parçalarının üzerinde basma mukavemeti ölçülmüştür. Basma mukavemeti eğilme mukavemetinden farklı olarak, numuneyi bir plaka üzerine koyup üst plakadan numuneye bir kuvvet uygulanır, aynı şekilde alt plakada sabit durarak numune üst plakadan gelen basma kuvveti ile numunenin kırılmadan önce dayanabileceği en yüksek mukavemeti tespit edilmiş olunur. Basma mukavemetini hesaplarken, üst plakadan numuneye uygulanan kuvvetin, numunenin kuvvet uygulanan yüzeyin alanına oranıdır (şekil 3.4).



Şekil 3.4 Basma mukavemeti uygulanan numune ölçümleri.

$$\text{Basma Mukavemeti} \left(\frac{Kg}{cm^2} \right) = \frac{P}{A}$$

$$P = \text{Kırma ağırlığı} (kgf)$$

$$A = \text{Yüzey alanı} (cm^2)$$

3.4.6 İç Yapı Tayini

Üretilen numunelerin iç yapı gelişimleri taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir. Bu amaçla sekonder elektron incelenmesi yapılmıştır. İletken olmayan numuneleri inceleyebilmek için kırık yüzeyler karbon ile kaplanmıştır. Farklı numunelerdeki dihidrat yapılarının içindeki elemental varlıklar EDX tekniği ile incelenmiştir.

4. BULGULAR

4.1 Kimyasal Analiz Sonuçları

Çizelge 4.1'de deneylerde kullanılan işlem atığının fabrikadan temin edildiği durumdaki ve şahit alçının XRF analizi çizelge 4.1'de gösterilmiştir. Farklı araştırmacılar tarafından farklı alanlarda kullanılan aynı atığın analizleri de çizelge 4.1'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.1 Şahit alçı ve diğer çalışmalarda kullanılan işlemsiz atıkların bileşimleri.

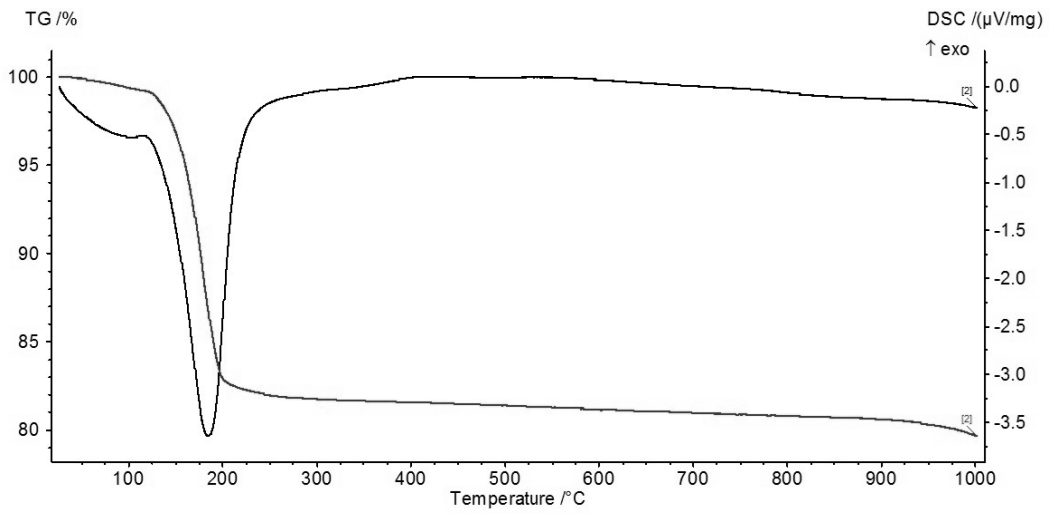
| | Şahit Alçı | İşlemsiz Atık | Abi 2014 | Sevim ve Tümen 2013 | Pennisi and Orlandi 2012 | Elbeyli ve Pişkin 2004 | Boncukoğlu vd. 2002 |
|--------------------------------|------------|---------------|-------------|------------------------|-----------------------------|---------------------------|------------------------|
| Oksit | % | % | % | % | % | % | % |
| SiO ₂ | 6,93 | 10,6 | 3,82 | 7,35 | 4,91 | 7,74 | 6,82 |
| Al ₂ O ₃ | 2,5 | 1,94 | 2,5 | 0,61 | 0,68 | 1,37 | 0,8 |
| Fe ₂ O ₃ | 0,96 | 0,45 | 0,8 | 0,53 | 0,33 | 0,74 | 0,41 |
| CaO | 41,81 | 19,27 | 28,98 | 27,55 | 28,1 | 25,24 | 22,83 |
| MgO | 0,7 | 1,71 | 1,87 | 2,5 | 2,25 | 0,88 | 1,42 |
| Na ₂ O | --- | 0,14 | --- | --- | 0,11 | 0,1 | 0,16 |
| K ₂ O | 0,42 | 0,25 | 1,26 | --- | 0,21 | 0,79 | --- |
| TiO ₂ | 0,3 | 0,27 | --- | --- | 0,03 | --- | --- |
| B ₂ O ₃ | --- | 1,79 | 4,26 | 0,99 | 2,07 | 7 | 1,5 |
| SO ₃ | 45,5 | 43 | 30,8 | 46,24 | 40 | 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 |
| MnO | 0,03 | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| P ₂ O ₅ | 0,03 | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| K.K | 0,92 | 19,7 | 24,24 | 12,38 | 20,01 | 20,91 | 27,03 |

Atıkların analizleri karşılaştırıldığında, birbirlerine temel olarak benzerlik olduğu görülmüştür. Ancak kullanılan atığın içerisinde alçının donma yani hidrasyon sürecini değiştirecek önemli ölçüde metal oksit safsızlıklarının olduğu gözlenmiştir. Bu safsızlıklar aynı atık olmasına rağmen farklı oranlarda bulunmaktadır. Bu da her ne

kadar aynı oluşan atık bileşim sabitliği güvencesinin olmadığını göstermektedir.

4.2 DSC-TG Analizi Sonuçları

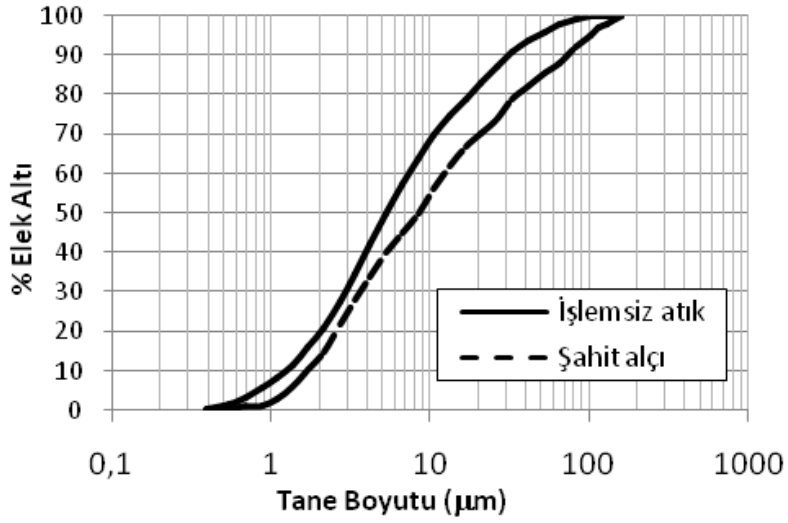
Şekil 4.1'de bor işlem atığının DSC/TG analizi sonucu gösterilmiştir. bor işlem atığının 120 °C'de zayıf bir endoterm vererek dihidrat alçı ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) yapısından, hemihidrat alçı ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) yapısına dönüşümü gözlenmiştir. 180 °C'deki kuvvetli endoterm kimyasal bağlı suyun tamamen uzaklaştırılması ile CaSO_4 'a dönüşümü ifade etmektedir.



Şekil 4.1 DSC-TG analizi.

4.3 Tane Boyutu Analizi Sonuçları

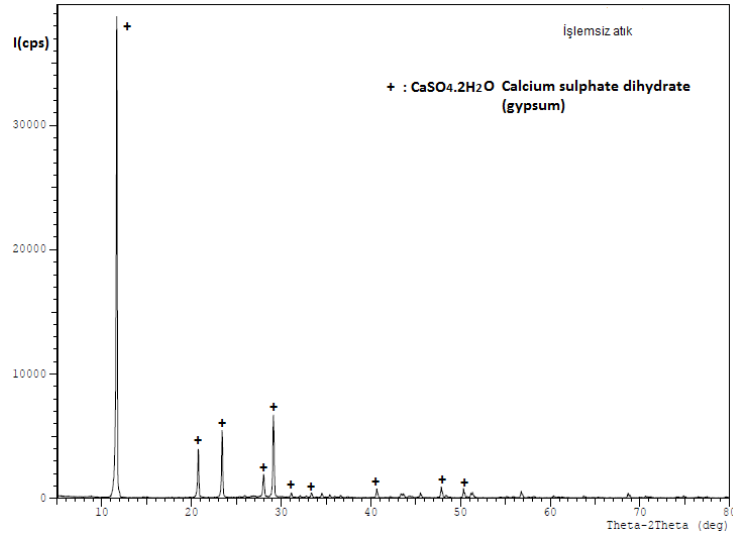
Şekil 4.2'de şahit alçının tane boyutu ile işlemsiz atığın tane boyutu analizlerinin karşılaştırılması gösterilmiştir. Analiz sonuçlarının karşılaştırılmasından işlemsiz atığın tane boyutunun, şahit alçı tane boyutundan küçük olduğu gözlenmiştir. şekilde 4.2'ye bakıldığında d_{50} de şahit alçının yaklaşık 10 μm ve işlemsiz atığın yaklaşık 5 μm olduğu görülmüştür. Tane boyutu ne kadar küçük olursa hidrasyon hızı o kadar artar. Bu durum da tane boyutu küçük olan işlemsiz atığın hidrasyon hızı şahit alçının hızından fazladır.



Şekil 4.2 İşlemsiz atık ile şahit alçının tane boyutu analizi.

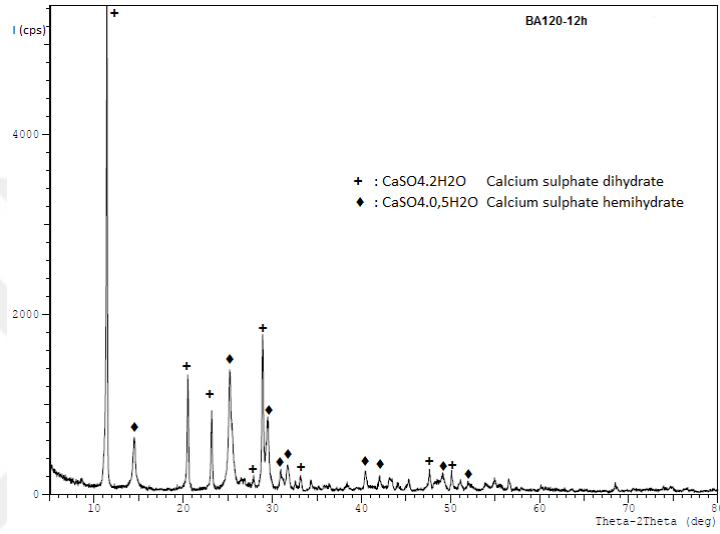
4.4 XRD Analizi Sonuçları

Şekil 4.3'de atığın fabrikadan geldiği durumdaki XRD analizi gösterilmiştir. Atığın mineralojik yapısının büyük oranda dihidrat ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) yapısında olduğu gözlenmiştir. XRD paterni içinde gözlenen minör piklerin şiddetleri göz önüne alındığında yapının neredeyse tamamının dihidrat alçı yapısında olduğu sonucuna varılmıştır.



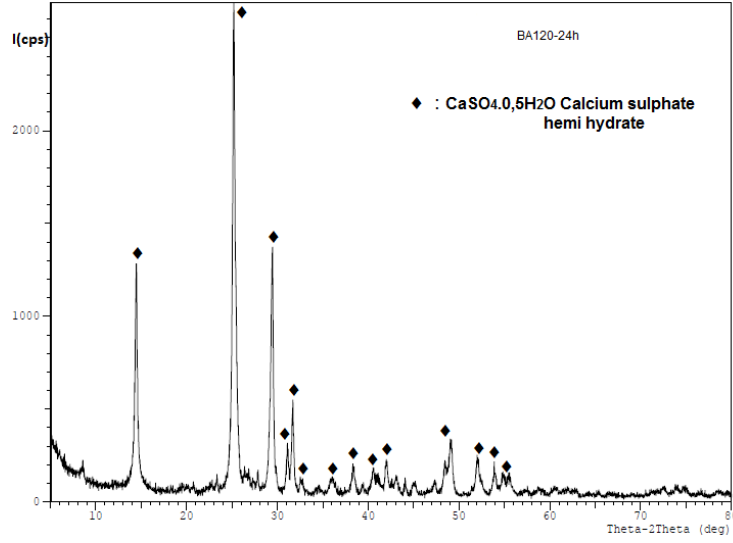
Şekil 4.3 Atığın fabrikadan geldiği durumdaki XRD analizi.

Şekil 4.4'de atığın 120 °C'de 12 saatte kısmi kalsine edilmesi ile elde edilen XRD analizi sonucu gösterilmiştir. Kısmi kalsine olmuş atığın içerisinde hemihidrat ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) ve dihidrat ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) yapılarının karakterde bulunduğu tespit edilmiştir. Yapı içerisinde dihidrat gözlenmesi, kalsinasyon işleminin tamamlanmadığı şeklinde yorumlanmıştır. 12 saat süreyle yapılan kalsinasyonda iki bileşenli mineralojik yapıya ulaşılmıştır.



Şekil 4.4 Atığın 12 saatte kalsine edilmiş XRD analizi.

Şekil 4.5'de ise atığın 120°C'de 24 saat süre ile kalsine edilmesi ile elde edilen XRD analizi gösterilmiştir. Tüm yapının tamamen hemihidrat ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) alçıya dönüştüğü gözlenmiştir. Uygulanan kalsinasyon sonucu atığın yapısının, ticari olarak kullanılan alçının mineralojik yapısıyla aynı olduğu gözlenmiştir. Ancak bu mineralojik yapıya sahip atığın, su ile karıştırdığında çok hızlı sertleşme gerçekleştiği gözlenmiş ve seçilen su/alçı 0,75 karışım oranında çalışabilirliğinin mümkün olmadığı görülmüştür. Tam kalsine edilmiş alçı suyla karıştırıldığında hızlı bir şekilde topaklanarak, akışkan bir karışım elde edilememiştir.

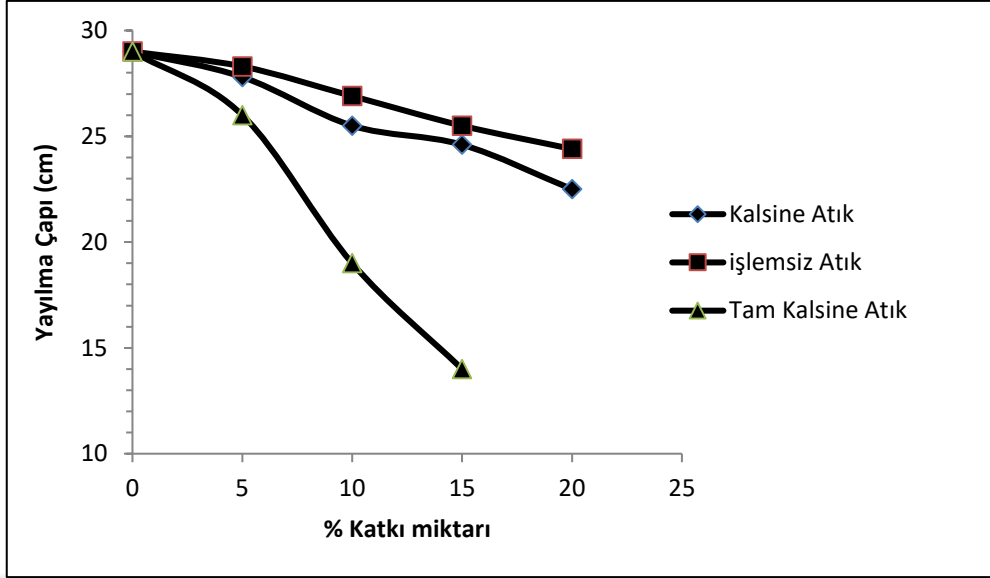


Şekil 4.5 Atığın 24 saatte tamamen kalsine edilmiş XRD analizi.

4.5 Yayılma Testi Sonuçları

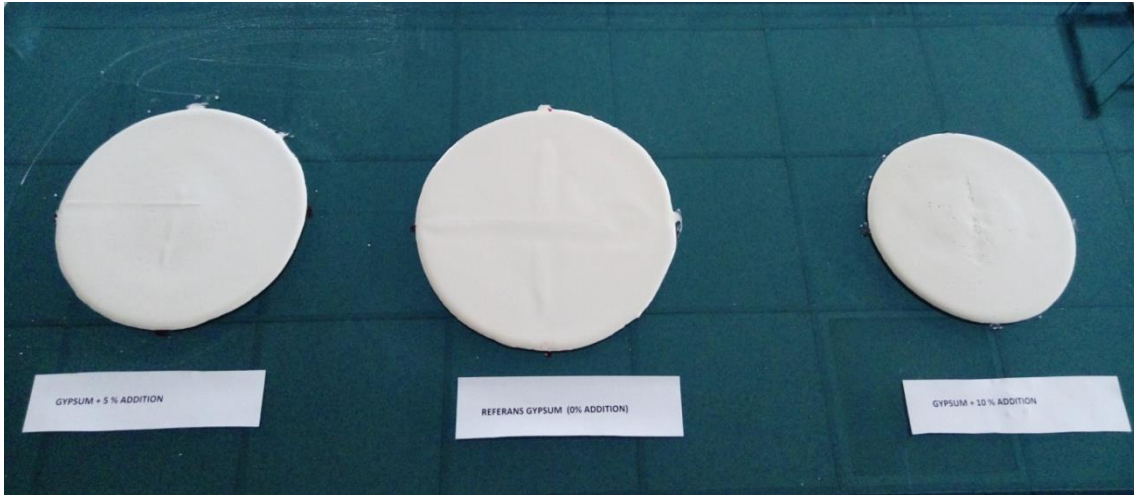
Deneysel çalışmalarda şahit alçı içerisine işlemsiz ve kısmi kalsine halinde ilave edilerek üretilen numunelerin çalışabilirliği yayılma testi ile belirlenmiştir. Bu deneyde işleminde karışımlarda sabit su/alçı oranı 0,75 olarak kullanılmıştır.

Şekil 4.6'da şahit alçıya % 0-5-10-15-20 farklı oranlarda işlemsiz, kısmi kalsine atık ve tam kalsine atık karışımlarının çalışılabilir yayılmasını göstermektedir. Atığın tam kalsine olduktan sonra hiç şahit alçı kullanılmadan yapılan çalışmada atığın su ile karışma anında hızlıca donduğu gözlenmiştir. Şahit alçı içerisine artan oranlarda ilave edilmiştir. Bu ilaveler sonucunda yayılma çapının çok hızlı azaldığı ve %20 atık ilavesinde akmanın gerçekleşmediği gözlenmiştir. Aynı oranlarda kısmi kalsineli ve işlemsiz atık ilaveli çalışmalarda, yayılma çapının şahit alçıya göre azaldığı görülmüştür. Örneğin şahit (ticari) alçının yayılma çapı 29 cm iken, %15 katkı ilaveli karışımlardan tam kalsinelinin çapı 12 cm, kısmi kalsinelinin 27 cm ve işlemsiz atıkta 28 cm olarak azaldığı görülmüştür.



Şekil 4.6 Şahit alçı ve atıkların yayılma çapları sonuçları.

Resim 4.1 de üç farklı karışımın yayılma büyüklüğü görülmektedir. Resimde de görüldüğü gibi şahit ticari alçının herhangi bir katkı ilave edilmeden karışımın büyük yayıldığı, şahit alçıya %5 katkı ilave edildiğinde çok az küçülerek yayıldığı, katkı miktarı %10 çıkarıldığında sağdaki gibi daha da küçülerek yayıldığı görülmüştür.



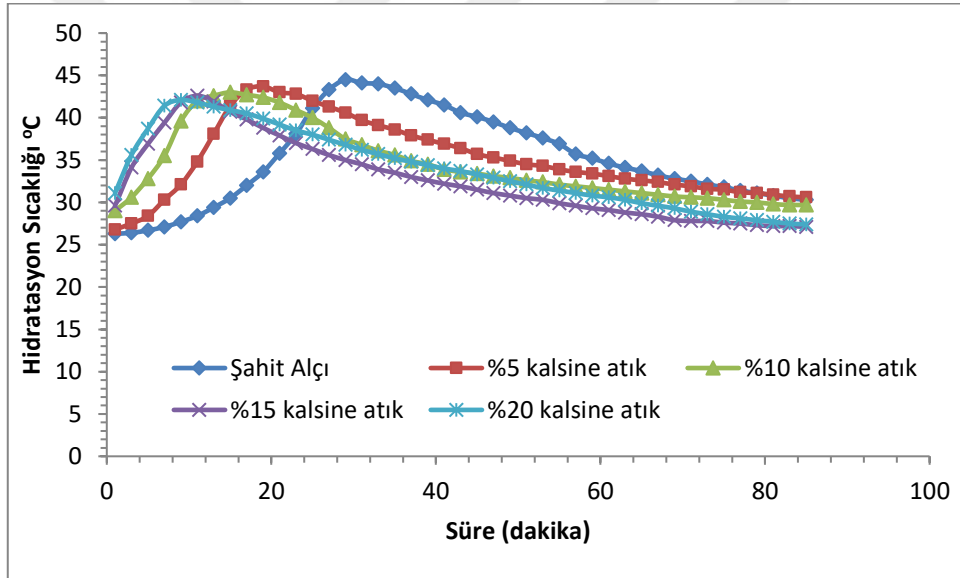
Resim 4.1 Şahit alçı ve farklı oranlarda atıkların yayılması.

Şahit alçı içerisinde kalsineli ve işlemsiz atık yüksek oranda kullanılmaya çalışılmıştır. Bunun içinde şahit alçıya %20 atık ilavesi yapılmıştır. Bu karışımların yayılma çapını şahit alçının yayılma çapına eşitleyebilmek için yardımcı katkı maddeleri (malik asit,

sitrik asit ve tartarik asit) kullanılmıştır.

4.6 Hidratasyon Sıcaklık Testi Sonuçları

Şekil 4.7'de şahit alçı içerisinde, kısmi kalsineli atık ilaveli karışımların, hidratasyon sıcaklığı, süre değişimleri incelenmiştir. Atık ilave oranı arttıkça, donma süresi ile hidratasyon sıcaklığının azaldığı görülmüştür. Çizelge 4.2'de şahit alçı içerisine ilave edilen atık oran miktarlarının, hidratasyon sıcaklığı ve süresi gösterilmiştir. Şahit alçı içerisinde atık oranı arttıkça, bünye içerisinde safsızlığını etkiler ve tane boyutlarında küçülme gerçekleşir. Bu küçülme sonucunda hidratasyon hızını arttırmasına neden olmuştur.



Şekil 4.7 Kısmi kalsineli atıkların farklı oranlarda karışımların hidratasyon ölçüm sonuçları.

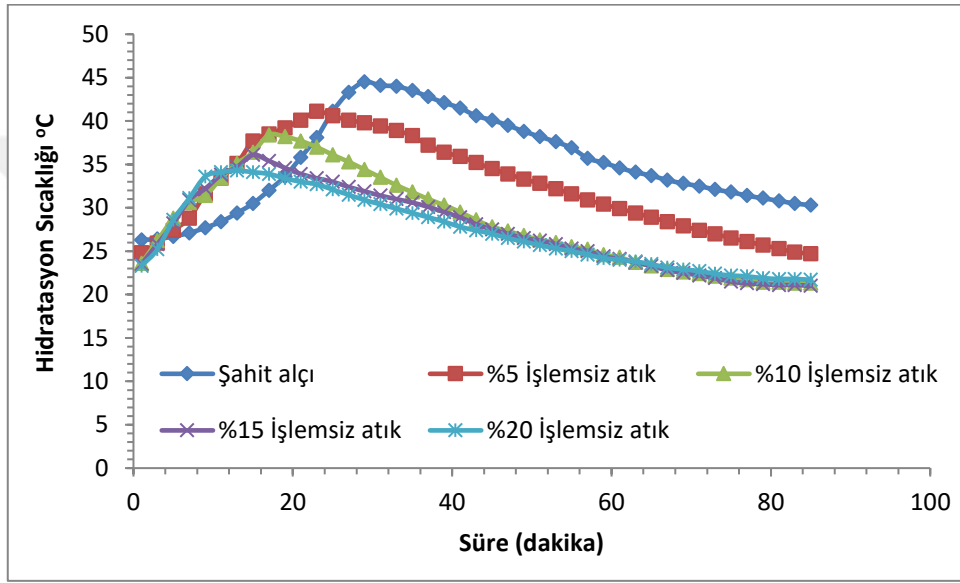
Çizelge 4.2 Kısmi kalsine atık içeren alçıların hidratasyon sıcaklık ve süreleri.

| | % (ağ) Atık oranları | | | | |
|---------------|----------------------|------|----|------|------|
| | 0 | 5 | 10 | 15 | 20 |
| Süre (dk) | 29 | 19 | 15 | 11 | 9 |
| Sıcaklık (°C) | 44,5 | 43,7 | 43 | 42,6 | 42,1 |

Şekil 4.8'de şahit alçı içerisine, işlemsiz atık ilaveli karışımların, hidratasyon sıcaklığı, süre değişimleri incelenmiştir. Şahit alçı içerisine artan oranlarda işlemsiz atık ilaveleri

yapılmıştır. Bu ilavelerle beraber hidrasyon sıcaklık ve süreleri tespit edilmiştir. Atık ilave oranı arttıkça, donma süresi ile hidrasyon sıcaklığının azaldığı görülmüştür.

Çizelge 4.3'de şahit alçı içerisinde ilave edilen işlemsiz atık oran miktarlarına bağlı olarak hidrasyon sıcaklığı ve süreleri gösterilmiştir. Şahit alçı içerisinde atık ilave edilmesi ile alçı bünyenin safsızlığını etkiler ve kristal tanelerde küçülme meydana gelir. Bu küçük tanelerde hidrasyon hızını arttırmıştır.



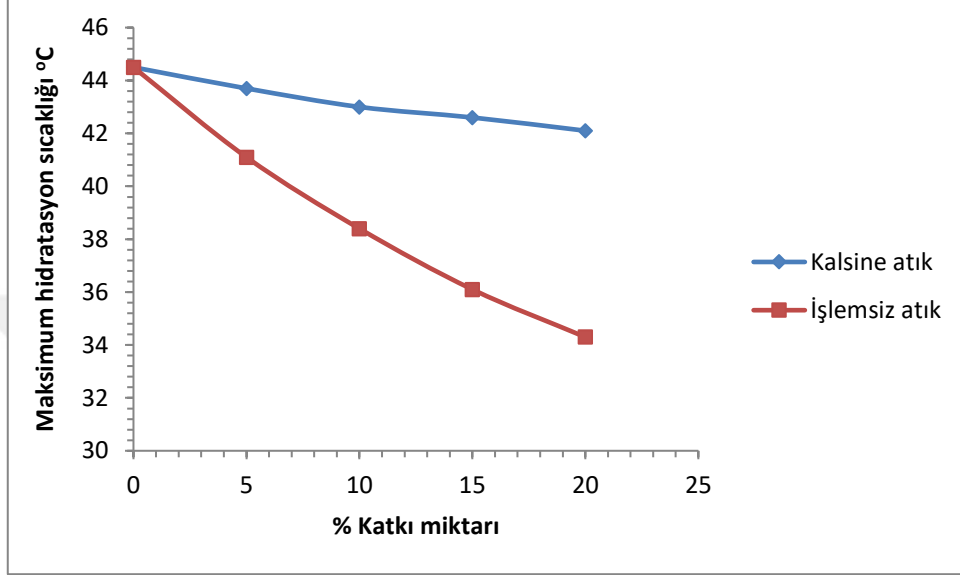
Şekil 4.8 İşlemsiz atıkların farklı oranlarda karışımların hidrasyon ölçüm sonuçları.

Çizelge 4.3 İşlemsiz atık içeren alçıların hidrasyon sıcaklık ve süreleri.

| | % (ağ) Atık oranları | | | | |
|---------------------|----------------------|------|------|------|------|
| | 0 | 5 | 10 | 15 | 20 |
| Süre(dk) | 29 | 23 | 17 | 15 | 13 |
| Sıcaklık(°C) | 44,5 | 41,1 | 38,4 | 36,1 | 34,3 |

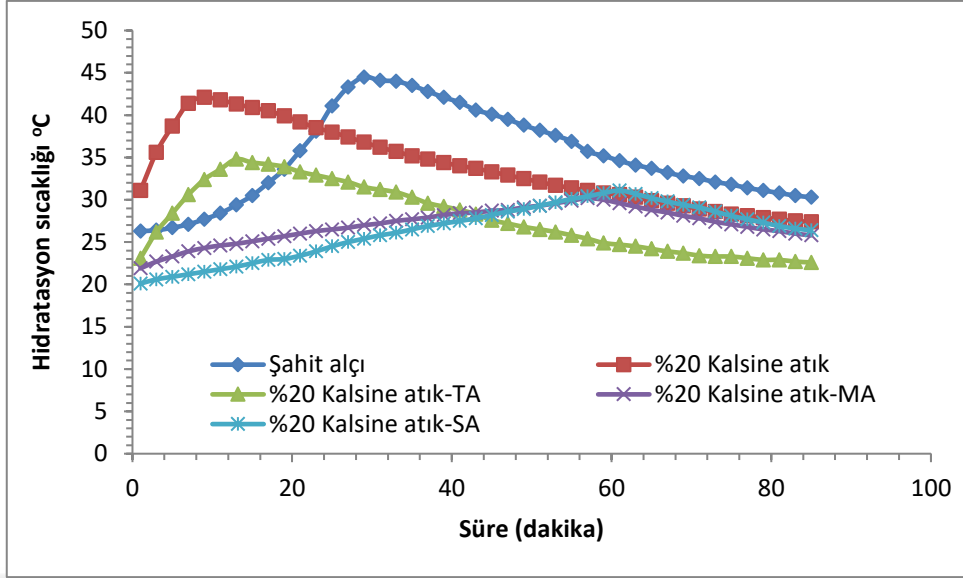
Şekil 4.9'da şahit alçı içerisinde, artan oranlarda kısmi kalsineli ile işlemsiz atıkların hidrasyon sıcaklıklarının karşılaştırılması gösterilmiştir. Kısmi kalsine edilen atık ile işlemsiz atıkların ilave oranları arttıkça şahit alçının hidrasyon sıcaklığının nasıl değiştiği görülmüştür. Her iki durumdaki atığın ilave oranı arttıkça, hidrasyon sıcaklığını düşürdüğü görülmüştür. Bunun sebebi olarak işlemsiz atığın yapısı dihidrat halinde iken kısmi kalsineli atığın yapısında hem hemihidrat hem de dihidrat

bulundurur. Kısmi kalsineli atığın bünyesinde bulundurduğu hemihidrattan dolayı hidrasyon sıcaklığı işlemsiz atığa göre yüksek olduğu görülmüştür. Şekil 4.9'da %20 atık ilavesinde kısmi kalsinelinin sıcaklığı 42,1 °C iken işlemsiz atığın sıcaklığı 34,3 °C'de bulunmuştur.



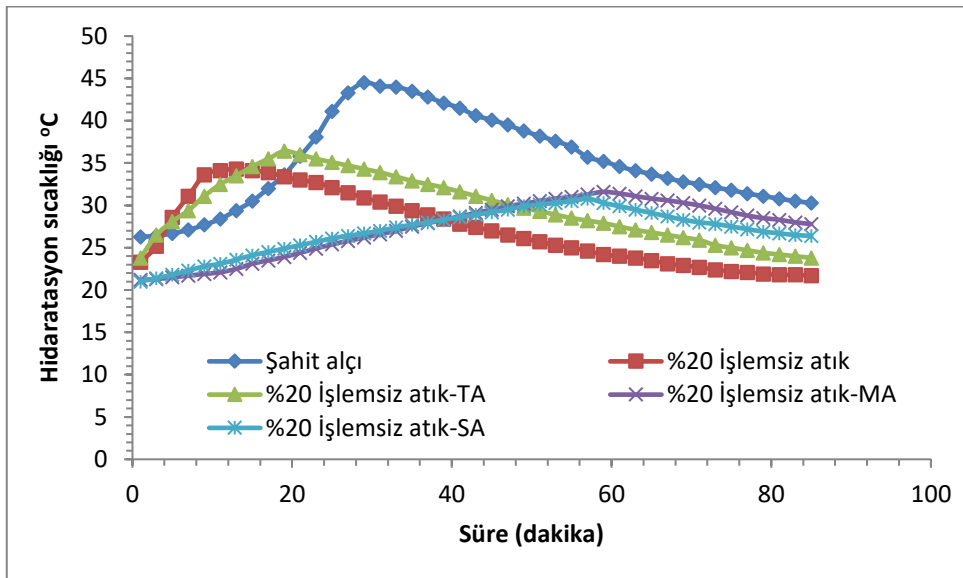
Şekil 4.9 Kısmi kalsineli ve işlemsiz atıklı maksimum hidrasyon sıcaklık sonuçları.

Şekil 4.10'da şahit alçı ile %20 oranında kısmi kalsineli atık karışımlarına, yardımcı katkı maddelerinin ilavesinin, hidrasyon sıcaklık, süre değişimleri gösterilmiştir. Bu da hidrasyon sıcaklığı ve sürelerinin değişimlerini etkilediği görülmüştür. Sitrik asit ve malik asit maksimum hidrasyon sıcaklığını düşürdüğü gibi donma süresini geciktirmiştir. Tartarik asit ise, hidrasyon süresini şahit alçıya göre hızlandırırken sıcaklığını da düşürmüştür. Ancak %20 oranında atık ilave karışımın hidrasyon süresini geciktirdiği görülmüştür. Tartarik asit, %20 kısmi kalsineli atık ilaveli numunelerin tane boyutunun büyümesine ve yapının safsızlığında iyileştirme yapması, hidrasyon süresini yavaşlatmıştır.



Şekil 4.10 %20 kısmi kalsineli katkı alçıda geciktirici ilavesinin hidrasyon sıcaklık sonuçları.

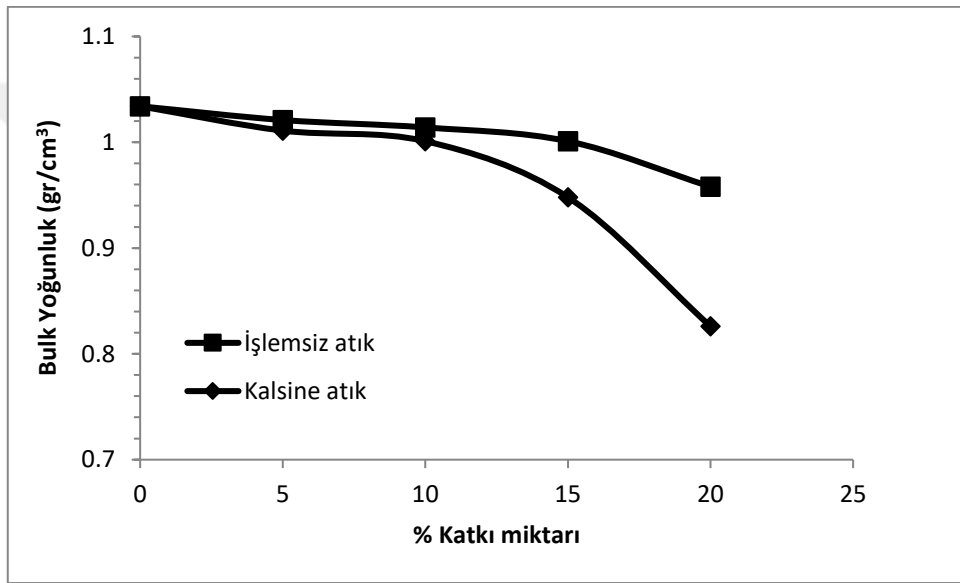
Şekil 4.11'de şahit alçı ile %20 oranında işlemsiz atık karışımlarına, yardımcı katkı maddelerinin ilavesinin hidrasyon sıcaklığı ve sürelerinin değişimleri gösterilmiştir. Sitrik asit ve malik asit maksimum hidrasyon sıcaklığını düşürdüğü gibi donma süresinde geciktirmiştir. Tartarik asit ise, hidrasyon süresini şahit alçıya göre hızlandırırken sıcaklığını da düşürmüştür. Yardımcı katkı madde ilavesi yapılmadan hazırlanan %20 işlemsiz atıklı karışımın hidrasyon sıcaklığından yüksek, süresinden yavaş olduğu görülmüştür.



Şekil 4.11 %20 işlemsiz katkı alçıda geciktirici ilavesinin hidrasyon sıcaklık sonuçları.

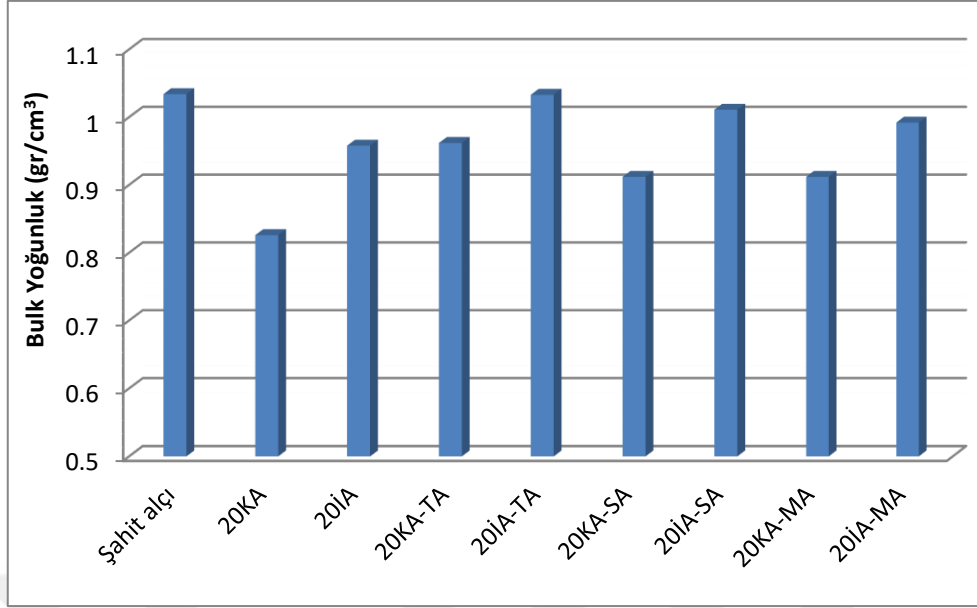
4.7 Bulk Yoğunluğu Testi Sonuçları

Şekil 4.12'de deneysel çalışmada kullanılan şahit alçı içerisine, işlemsiz ve kısmi kalsineli (120 °C'de 12 saat) atıkların artan oranlarda ilavesi sonucunda alçının yoğunluk değişimleri gösterilmiştir. Şahit alçının bulk yoğunluğundaki değişimler, hem işlemsiz atıkta hem de kalsineli atığın ilave oranı arttıkça ters orantılı olarak bulk yoğunluk değerlerinde azalma görülmüştür. Kısmi kalsineli atık ilaveli numunenin yoğunluğu işlemsiz atık ilaveli numuneden düşük olduğu gözlenmiştir.



Şekil 4.12 İşlemsiz ve kalsineli numunelerin bulk yoğunluk sonuçları.

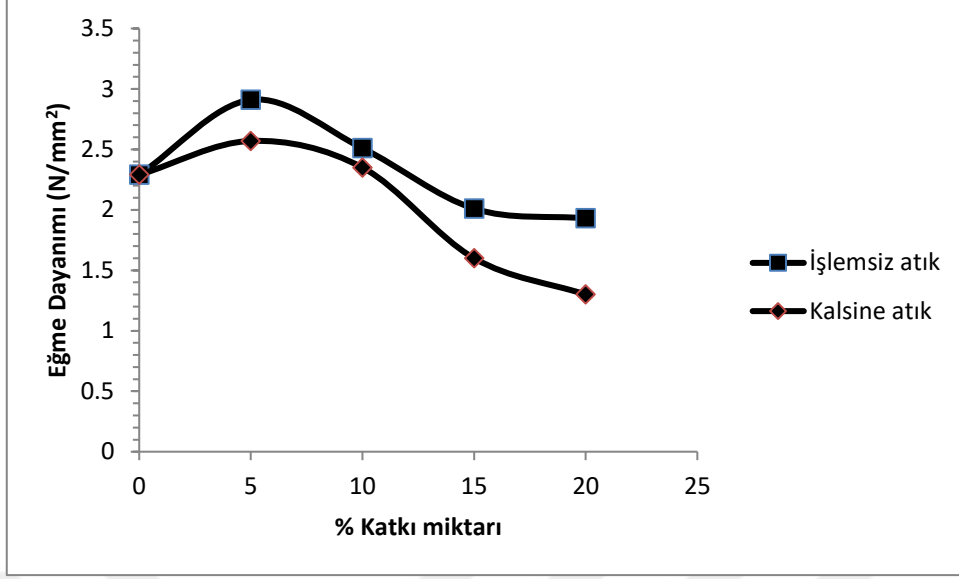
Şekil 4.13'de şahit alçıya, %20 oranında işlemsiz ve kısmi kalsineli atık ilaveli karışımlar ile bu karışımlara katılan geciktiricilerin, yoğunluklarının karşılaştırılması gösterilmiştir. Şahit alçıya %20 oranında işlemsiz ve kısmi kalsineli atıklı karışımlara ilave edilen yardımcı katkı maddelerin (malik asit, sitrik asit, tartarik asit) yoğunluklarına bakılmıştır. Kullanılan geciktiricilerin, numunelerin sertleşmiş haldeki dokularında değişimlere neden olmuştur. Katkı tiplerindeki değişimlere bağlı olarak numunelerin yoğunluk değerlerindeki değişimler tespit edilmiştir. İşlemsiz atıklı yardımcı katkı numunelerin yoğunlukları kısmi kalsineli atıklı yardımcı katkı numunelerin yoğunluklarından yüksek olduğu görülmüştür.



Şekil 4.13 %20 işlemsiz, kısmi kalsineli ve yardımcı katkı ilaveli bulk yoğunlukları sonuçları.

4.8 Eğilme Mukavemeti Testi Sonuçları

Şekil 4.14 de kısmi kalsineli ve işlemsiz atıkların, farklı oranlarda şahit alçıya yapılan ilavesi ile elde edilen numunelerin eğilme mukavemet sonuçları gösterilmiştir. Hem kısmi kalsineli atık hem de işlemsiz atık ilavelerinde %5 oranında arttıkça, eğilme dayanımının arttığı görülmüştür. Ancak atık ilave oranları %5'den %20'e çıktığında eğilme mukavemetlerinin azaldığı gözlenmiştir. Şahit alçı içerisine atık miktarları arttıkça, tane boyutlarının küçülmesine sebep olmuştur. Bunun sonucunda yapıda boşluklar oluşur. Bu boşluklu yapılarda eğilme mukavemetlerinin düşük çıkmasına neden olmuştur. Ancak işlemsiz atıklının yapısı dihidrat, kısmi kalsineli atıkta ise hem hemihidrat hemde dihidrat halinde bulunmuştur. Kısmi kalsineli atıkta hemihidrat bulunmasının işlemsiz atığa göre hidrasyon hızını arttırmıştır. Bu da kristal tanelerinin tam gelişimine neden olmamıştır. Bunun sonucunda kısmi kalsineli atığın mukavemeti işlemsiz atığa göre düşük çıkmasına sebep olmuştur.



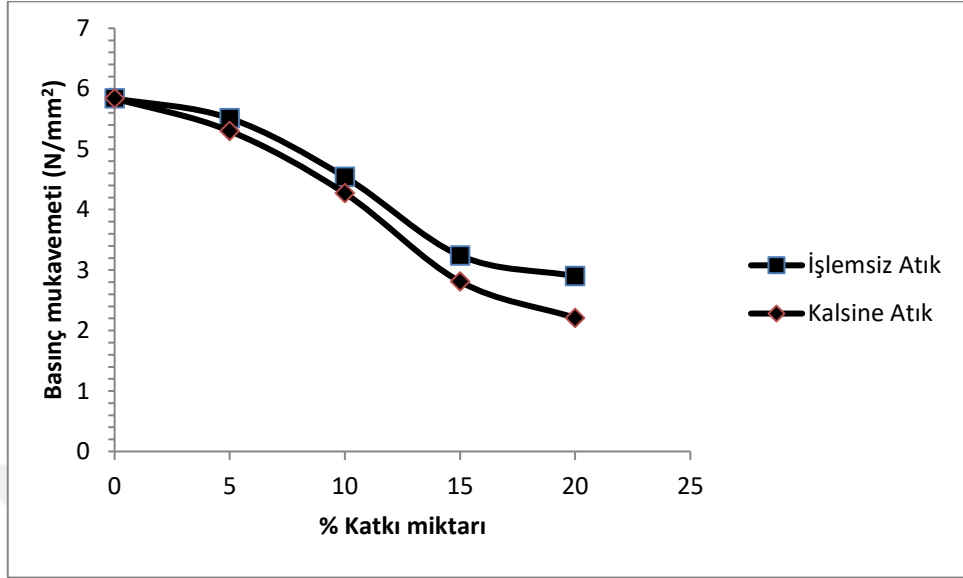
Şekil 4.14 %20 işlemsiz ve kısmi kalsineli numunelerin eğme dayanım sonuçları.

Şekil 4.16'da şahit alçı içerisinde %20 kısmi kalsineli atık (KA) ile işlemsiz atık (İA) içeren ve içerisinde kimyasal yardımcı maddeler malik asit (MA), tartarik asit (TA) ve sitrik asit (SA) ilavesi yapılmış numunelerin mukavemetleri ile şahit alçının mukavemetleri karşılaştırılması gösterilmiştir. Şahit alçının eğilme mukavemeti, %20 oranında işlemsiz ve kalsineli atık ilaveli numunelerin mukavemetlerinden yüksek olduğu görülmüştür. %20 oranında işlemsiz ve kısmi kalsineli atıklı numunelerin mukavemetlerini, malik asit ve sitrik asit ilavelerinin düşürdüğü görülmüştür. Tartarik asit ilaveli ise mukavemetleri yükseltmiştir. Ancak şahit alçı numunesinin mukavemetlerine yakın bir değerde olduğu görülmüştür. Tartarik asit ilavesi ile hazırlanan numunelerden, işlemsiz atıklının mukavemeti kısmi kalsineliden yüksek olduğu gözlenmiştir.

4.9 Basma Mukavemeti Testi Sonuçları

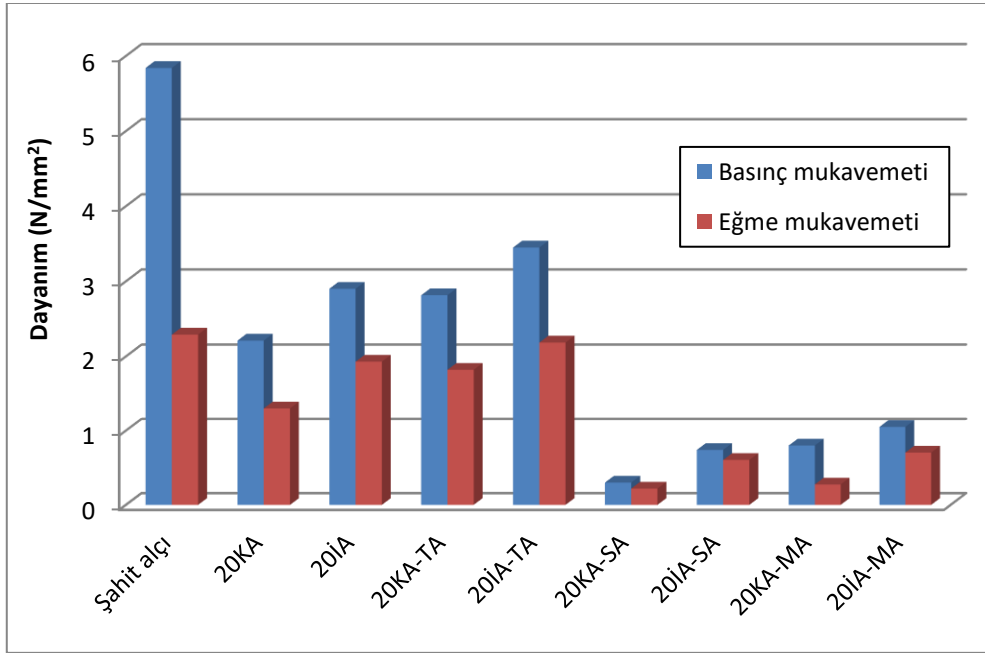
Şekil 4.15'de şahit alçı içerisinde işlemsiz atık ile kısmi kalsine edilmiş atık ilaveleri sonucunda hem kendi arasında hem de şahit alçı ile basınç mukavemetlerindeki değişimleri gösterilmiştir. İşlemsiz ve kısmi kalsineli atıkların şahit alçı içerisindeki atık oranı arttıkça, hidrasyon hızlarını arttırmıştır. Kristal yapılarının tam gelişmemesine neden olmuştur. Bu da basınç mukavemetlerini düşürmüştür. Şahit alçı da, İşlemsiz atık ilavelinin kısmi kalsine atık ilaveli numunelerin mukavemetlerinden biraz fazla görülse

de, her ikisinin de mukavemetleri şahit alçıya göre düşük olduğu gözlenmiştir.



Şekil 4.15 %20 işlemsiz ve kısmi kalsineli numunelerin basınç dayanım sonuçları.

Şekil 4.16'da şahit (ticari) alçı, %20 kısmi kalsine atık (KA), işlemsiz atık (İA) içeren ve bunlara yardımcı katkıları ilave edilmiş numunelerin eğilme ve basınç dayanımları karşılaştırılmıştır.

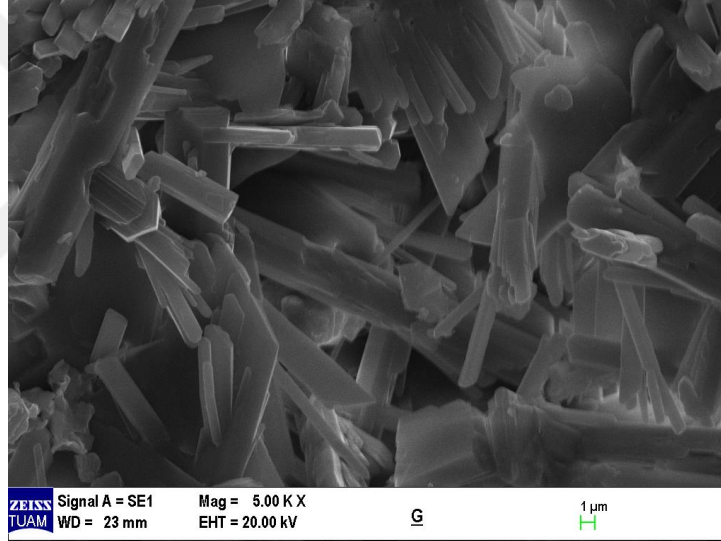


Şekil 4.16 %20 işlemsiz kısmi kalsineli ve yardımcı katkı ilaveli mukavemet değerleri sonuçları.

Şahit alçının basınç mukavemeti, diğer atık ve yardımcı katkı ilaveli numunelerin mukavemetinden yüksek olduğu görülmüştür. İşlemsiz atığın mukavemeti kısmı kalsineliden yüksektir. Tartarik asit her iki atığın mukavemetini artırırken sitrik asit ve malik asitin basınç mukavemetini düşürdüğü görülmüştür.

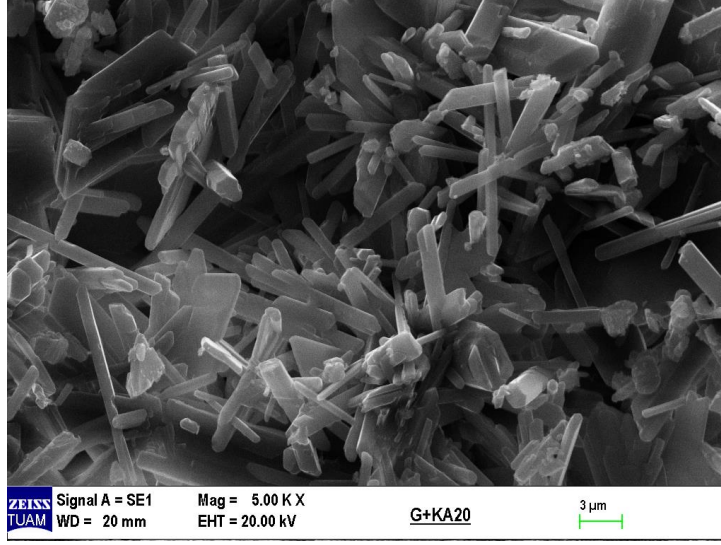
4.10 İç Yapı Testi Sonuçları

Şekil 4.17'de şahit alçının hidratasyon sonrası dihidrat yapı gelişimi taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile görüntülenmiştir. Şahit alçının hidratasyon hızı, alçı yapısında dihidrat kristallerinin oluşumunu belirgin bir şekilde tamamlamıştır. Bunun sonucunda kristal yapının homojen ve iç içe geçmiş şekilde olduğu görülmüştür.



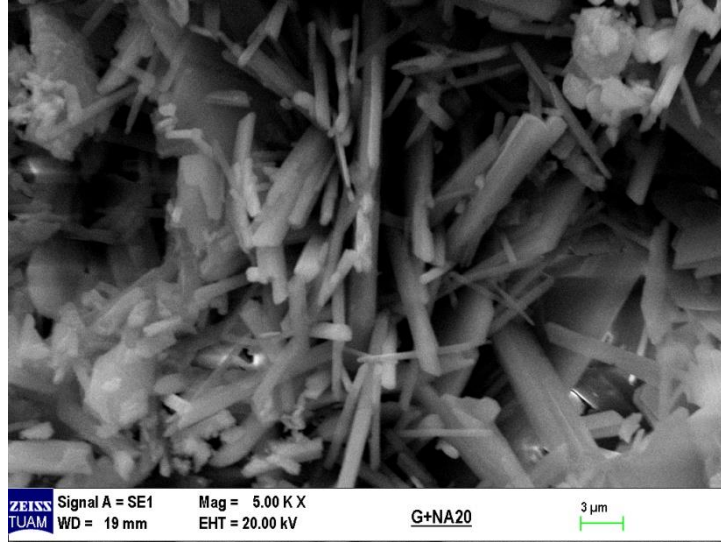
Şekil 4.17 Şahit alçının hidratasyon iç yapısı.

Şekil 4.18'de şahit alçı içerisinde %20 oranında kısmi kalsineli atık ilavesinin, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile iç yapısı görüntülenmiştir. Şahit alçı içerisinde atık ilavesi hidratasyon hızını arttırmıştır. Hidratasyonun hızlı olması ile iç yapısında kristal yapılar gelişimini tamamlayamamıştır. Bunun sonucunda kristallerin küçüldüğü ve boylarının kısaldığı gözlenmiştir.



Şekil 4.18 Şahit alçı içerisinde %20 kısmi kalsineli atık içeren numunenin iç yapısı.

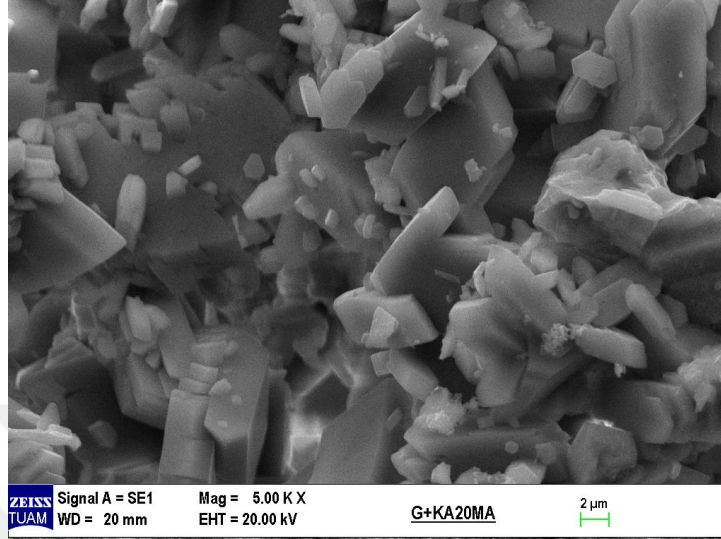
Şekil 4.19'da şahit alçı içerisinde %20 oranında işlemsiz normal atık ilavesinin, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile iç yapısı görüntülenmiştir. Şahit alçı içerisine işlemsiz normal atık ilavesi ile hidrasyon hızı artmıştır. Kristal yapı gelişimini tamamlayamadığı için iç yapısında kristallerin küçüldüğü boylarının kısaldığı görülmüştür.



Şekil 4.19 Şahit alçı içerisinde %20 işlemsiz atık içeren numunenin iç yapısı.

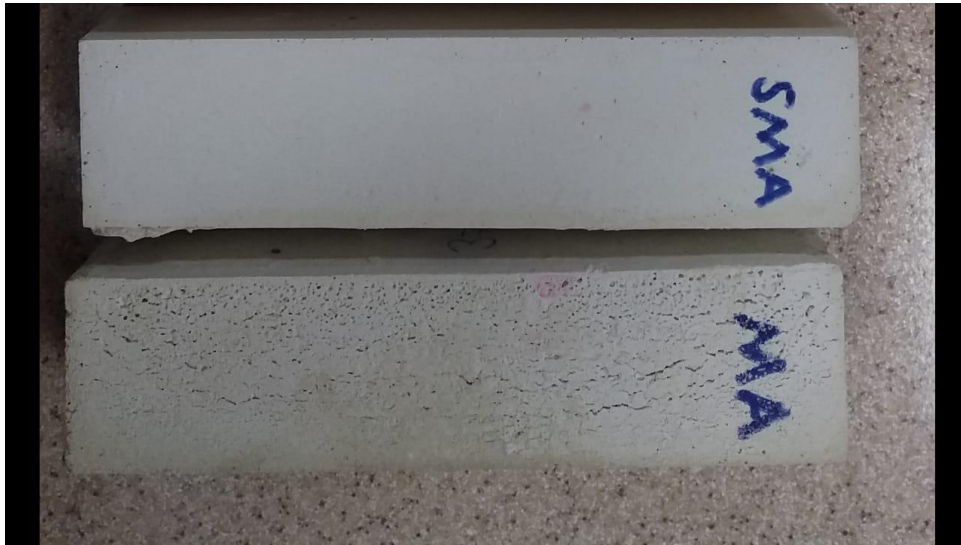
Şekil 4.20'de şahit alçı içerisindeki %20 oranında kısmi kalsineli atık içeren ve malik asit ilavesi ile iç yapısındaki değişim, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile

görüntülenmiştir. Malik asit katkısı sonucunda dihidrat alçı kristallerinin büyümediği ve farklı ebatlarda eşeksiz olarak kristalleştiği görülmüştür.



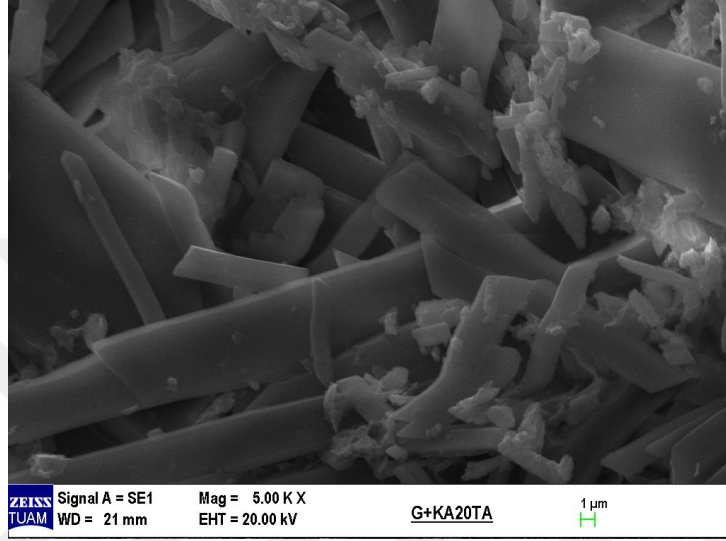
Şekil 4.20 Malik asit katkılı %20 kısmi kalsine atık içeren numunenin iç yapısı.

Resim 4.2'de iç yapısı incelenen malik asit katkılı %20 oranında kısmi kalsineli (MA) atık ile işlemsiz atıktaki malik asit (SMA) ilaveli karışımların karşılaştırılması gösterilmiştir. Her iki karışımda da köpürmelerin gerçekleştiği görülmüştür. İşlemsiz atıkla hazırlanan karışımda köpürme fazla olmadığından yüzeyde fazla görülmemiştir.



Resim 4.2 %20 işlemsiz atıklı malik asit (SMA) ile kısmi kalsine atıklı malik asit ilaveli (MA).

Şekil 4.21'de şahit alçı içerisindeki %20 oranında kısmi kalsine atık karışımına, tartarik asit ilavesinin iç yapı değişimi, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile görüntülenmiştir. Tartarik asit ilavesi ile istenilen şekilde büyümüş dihidrat kristal yapılar oluşmuştur. Şahit alçının kristal yapılarından daha kısa bir hidratasyon yapısında olduğu görülmüştür.



Şekil 4.21 Tartarik asit katkılı %20 kısmi kalsine atık içeren numunenin iç yapısı.

Resim 4.3'de iç yapısı incelenen %20 kısmi kalsineli tartarik asit (TA) işlemsiz atıklı tartarik asit (STA) ilaveli karışımların karşılaştırılması gösterilmiştir.



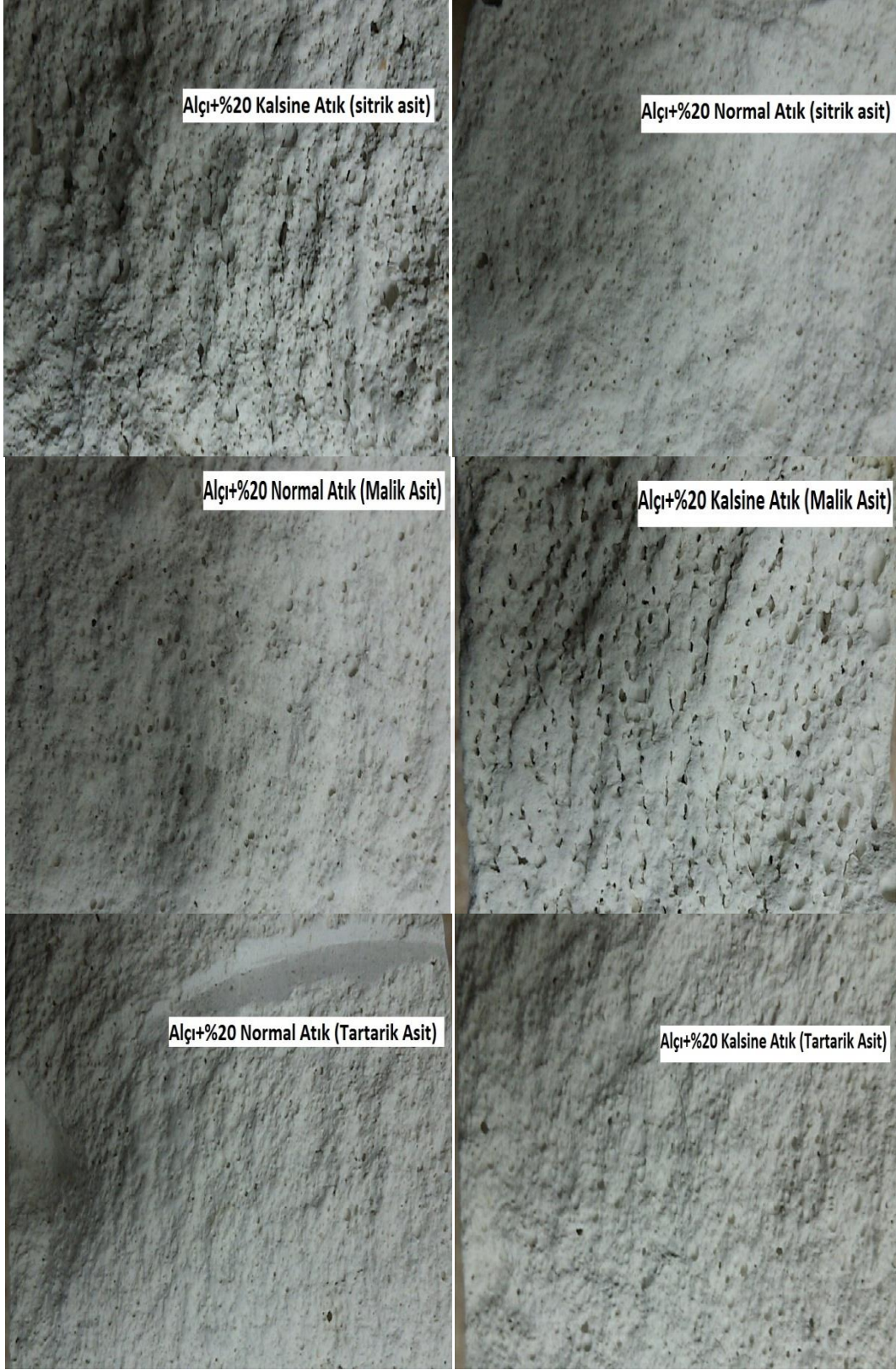
Resim 4.3 %20 işlemsiz atıklı tartarik asit (STA) ile kısmi kalsine atıklı tartarik asit ilaveli (TA).

Resim 4.4 ve 4.5'de Şahit alçı ve % 20 oranında işlemsiz ve kısmi kalsineli numuneler ile bu karışımlara ilave edilen yardımcı katkılı numunelerin kesitleri gösterilmiştir.



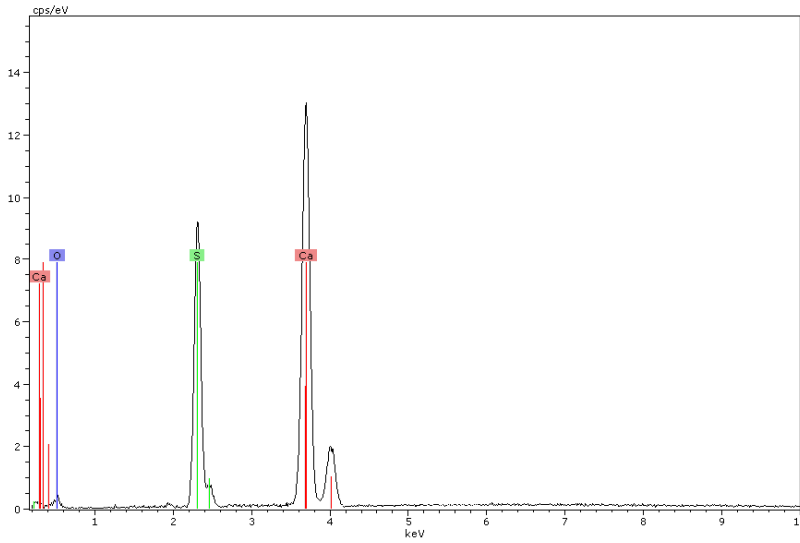
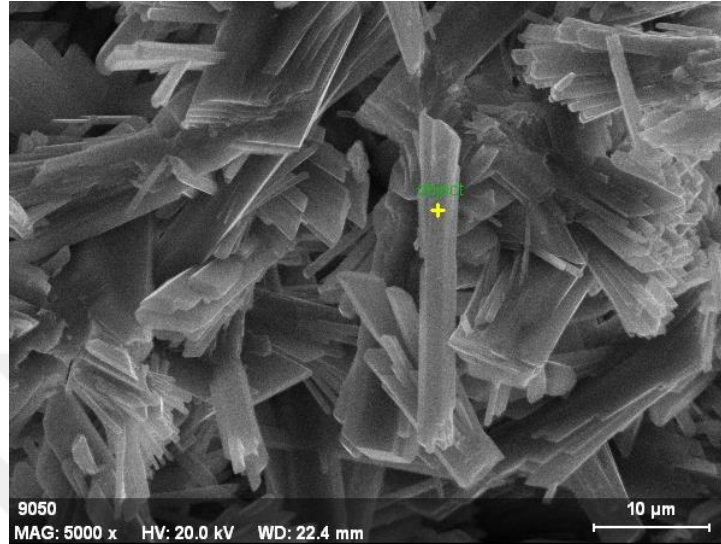
Resim 4.4 Şahit alçı ile atık ilaveli numunelerin kesit görüntüleri.

Yapılan deneysel çalışmalarda, kısmi kalsine olmuş atık ilavesi ile genel olarak normal işlemsiz atığa göre yapının bozulduğu ve iri gözeneklerin ortaya çıktığı gözlenmiştir. Bu durum kısmi kalsine atıklı karışıma ilave edilen yardımcı katkılı numunelerin gözenekliliği, işlemsiz atıktaki ilaveli yardımcı katkılı numunelerin gözenekliliğinden fazla olmasına neden olmuştur. Her iki atığa ilave edilen malik asit ve sitrik asitlerde köpürmeden dolayı gözeneklilik daha fazla olmuştur.



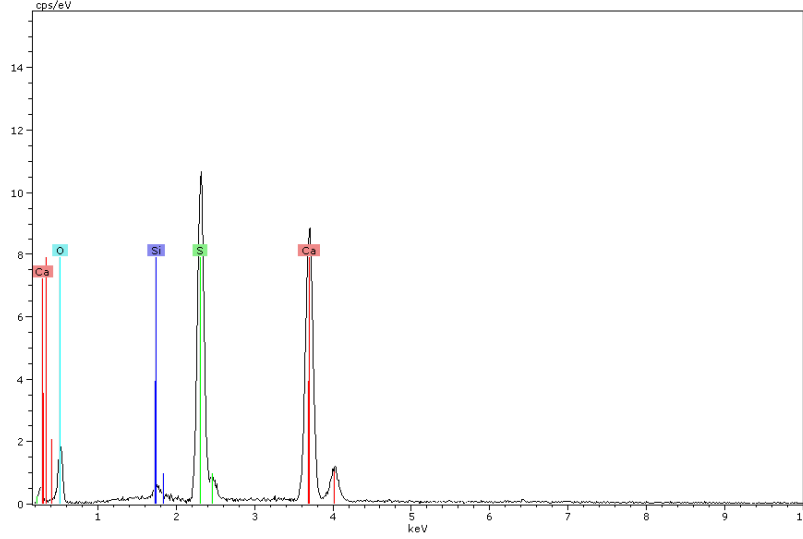
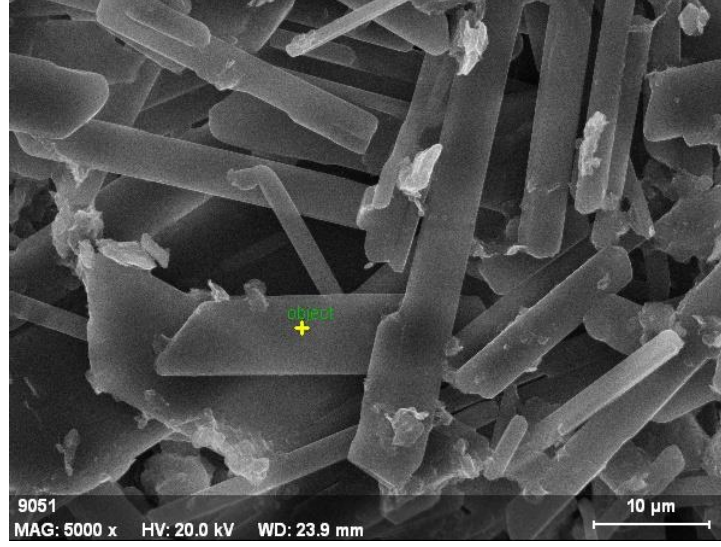
Resim 4.5 %20 atıklara yardımcı katkı ilaveli numunelerin kesit görüntüleri.

Şekil 4.22'de şahit alçının hidratasyon sonrası dihidrat kristallerinde EDX nokta analizleri gösterilmiştir. Yapıda alçı su karışımı sonucunda Ca, O, S, Ca elementleri bulunmuştur.



Şekil 4.22 Şahit alçının hidratasyon sonrası EDX analizi.

Şekil 4.23'de kısmi kalsine atığının hidratasyon sonrası dihidrat kristallerinde EDX nokta analizi gösterilmiştir. 120°C'de 6 saat kısmi kalsine edimiş atık $2\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dihidrat kristallerinden oluşur. Şahit alçının EDX analizleri karşılaştırıldığında kısmi kalsineli atığın dihidrat kristallerinde şahit alçıda olmayan Si^{+4} oluştuğu görülmüştür.



Şekil 4.23 Kısmi kalsineli atığın hidratasyon sonrası EDX analizi.

Alçının sertleşme mekanizması aslında bir çözünme ve yeniden kristalleşme olayıdır. Hemihidrat öncelikle karışım suyuna Ca^{++} ve SO_4^{-2} iyonları verir. İyonlarla aşırı doymuş çözeltilerden çubuksu ve birbirine geçmiş dihidrat kristalleri oluşur ve büyür (Singh and Middendorf 2007). Alçı içerisinde bulunan katyonların çözeltilerden dihidrat kristallerinin oluşma ve büyüme hızına önemli etkileri olduğu bilinmektedir. Katyon değerliği yükseldikçe alçının hidratasyon 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 4.1), atık katılan serilerin neden çok hızlı donduğu anlaşılmaktadır. Şahit alçılarda bahse konu katyonların varlığı doğal alçı

kaynaklarının seçiminde önemli bir kalite değişkenidir.



5. TARTIŞMA ve SONUÇ

Bor işlem atığının kullanılabilir hale getirebilmek için yapılan deneysel ön çalışmalarda, atığın tamamen kalsine edilerek tamamen hemihidrat halinde Su/Alçı 0,75 oranındaki alçı içerisine karışım esnasında çok hızlı donmasından dolayı çalışabilirliğinin uygun olmadığı sonucuna varılmıştır. Bor işlem atığını çalışabilirlik haline getirebilmek için, kısmi kalsine edilerek ve atık fabrikadan geldiği şekilde işlemsiz atık olarak alçının en önemli olan teknik özelliği açısından da çalışabilirliğine uygun olduğu tespit edilmiştir.

Bor işlem atığının tam kalsine edilmiş haliyle hazırlanan numunelerin çok hızlı donmasından dolayı karışımın akmadığı gözlenmiş ve yayılma çapları ölçülememiştir. yayılma tam olarak elde edilmemiştir. Fakat kısmi kalsine ve işlemsiz atık ilaveli karışımların yayılma çapları ölçülebilmüş ve atık miktarları arttıkça çapların azaldığı görülmüştür. Ayrıca işlemsiz atıkla hazırlanan karışımların yayılma çapları kalsineli atıkla hazırlanan karışımdan çok az değişim olduğu görülmüştür

Şahit alçı bünyesinde, işlemsiz atık ile kısmi kalsineli atık miktarını yüksek oranda kullanabilmek için, %20 atık oranı seçilmiş ve bu atık oranında hazırlanan karışımların çalışabilirliğini sağlamak için yayılma çaplarına bakılmıştır. Atık ilavesi ile küçük olan yayılma çaplarının, şahit alçının çap ölçülerine getirebilmek için yardımcı katkı maddeleri malik asit, tartarik asit, sitrik asit kullanılmıştır. Yayılma çapı sayesinde yardımcı katkı maddelerinin kullanım oranları belirlendiği görülmüştür.

Bor işlem atığının bünyesine, işlemsiz ve kısmi kalsineli atık ilavesi yapıldığında, her iki atığın oranı arttıkça, hidrasyon sıcaklığının azaldığı ve süresinin kısaldığı görülmüştür. %20 oranında kısmi kalsineli ve işlemsiz atıklı karışımlara yayılma çapı sonucunda belirlenen yardımcı katkı oranları ilave edildiğinde, hem işlemsiz hem de kısmi kalsineli atıklı karışımların hidrasyonlarında malik asit ve sitrik asit hidrasyon sıcaklığını düşürdüğü ve süresini uzattığı görülmüştür.

Tartarik asit ilaveli karışımlarda kısmi kalsineli atıkta hidrasyon sıcaklığını daha az düşürdüğü ve hidrasyon süresi şahit alçı ile kısmi kalsinenin arasında olduğu

görülmüştür. Tartarik asit ilavesinde de hidratasyon süresi şahit alçı ile %20 işlemsiz atık arasında fakat hidratasyon sıcaklığı işlemsiz atıktan yüksek olduğu görülmüştür.

Şahit alçı bünyesine, işlemsiz ve kısmi kalsineli atık ilave edilmesi ile yoğunluklarında azalma meydana geldiği görülmüştür. Ayrıca her iki karışımda da atık miktarları arttıkça, yoğunluklarında azalma gerçekleştiği görülmüştür. Ancak işlemsiz atık ile kalsineli atıkla hazırlanan numunelerin aynı oranlarda karşılaştırılması yapıldığında işlemsiz atıklı numunenin yoğunluğu fazla olduğu görülmüştür.

Şahit alçı bünyesine, %20 oranında işlemsiz atıkta sitrik asit (SSA) ile kısmi kalsine atıklı sitrik asit (SA) ilave edilmiştir. Kalsine atıklı karışımdaki sitrik asit ilavelerinde köpürmenin işlemsiz atıklılara göre köpürmenin daha fazla olduğu gözlenmiştir. Bu köpürme sonucunda numunelerin kalıp içerisinden çok zor çıktığı görülmüştür. Aynı şekilde malik asit ile hazırlanan karışımlarda da, işlemsiz atığa ilave edilen malik asitin köpürmesinin kalsineli hazırlanan malik asitli karışımdan daha az köpürdüğü gözlenmiştir. Bu da yüzeyde yırtılma şeklinde olduğu görülmüştür.

Şahit alçı bünyesine, %20 oranında işlemsiz ve kısmi kalsine atıklı karışım içerisine ilave edilen tartarik asitli numunelerde, köpürme görülmediği gibi kalıp içerisinden çok rahat çıktığı ve sık bir görünüme sahip olduğu görülmüştür.

Alçı bünye içerisinde, %20 oranında katkılı işlemsiz atık ile kısmi kalsineli atıklı karışımlara ilave edilen yardımcı katkı maddelerin yoğunluğa etkileri gözlenmiştir. Her iki atık ilavede malik asit, tartarik asit ve sitrik asit yoğunlukları yükselttiği, ayrıca işlemsiz atıktaki tartarik asitli karışımın yoğunluk değeri şahit ile aynı olduğu görülmüştür.

Hazırlanan numunelerin iç yapıları incelendiğinde, şahit alçıya herhangi bir katkı ilave edilmeden bakıldığında, iç yapının homojen ve birbirinin içine geçmiş şekilde olduğu görülmüştür. Ancak şahit alçı içerisine % 20 oranında kısmi kalsineli ve işlemsiz atık ilave edildiğinde kristallerin küçüldüğü ve kısaldığı gözlenmiştir.

Şahit alçı içerisinde %20 işlemsiz atıklı karışıma tartarik asit (STA) ile kalsine atıklı tartarik asit (TA) ilaveli karışımlarının iç yapısı incelendiğinde, iç yapısının şahit alçının yapısına göre daha iri dihidrat kristallerine sahip olduğu sadece daha kısa kristallerin bir arada bulunduğu gözlenmiştir. Fakat malik asit ilavelerinde kristal yapılarının büyümediği ve eş eksenli kristalleştiği gözlenmiştir.

Basınç ve eğilme mukavemetlerinde, şahit (ticari) alçının %20 kısmi kalsineli ve işlemsiz atıklı numunelerinden, eğilme mukavemeti yüksek, basınç mukavemeti çok yüksek olduğu görülmüştür. %20 oranında kısmi kalsineli ve işlemsiz atıklı şahit alçı içerisinde ilave edilen malik asit ve sitrik asit, basınç ve eğilme mukavemetlerini düşürdüğü, ancak tartarik asitin yükselttiği görülmüştür. Ayrıca tartarik asitin eğilme mukavemeti işlemsiz atık içerisinde şahit alçı ile aynı olduğu görülmüştür.

Yapılan deneysel çalışmalarda, borojips diye de adlandırılan alçı esaslı bor mineral işlem atığının, şahit alçı içerisinde en kullanışlı ve çalışabilirlik özelliğini sağlayabilecek, en iyi ideal kullanım şartları belirlenmeye çalışılmıştır. Fakat borojipsin çalışabilir hale getirmek için, kısmi kalsineli ve fabrikadan geldiği gibi işlemsiz atık halinde çalışabilirliğini sağlamaya çalışıldı. Ayrıca hidrasyon süre ve sıcaklığını sağlayabilmek için yardımcı katkıları (tartarik asit, malik asit, sitrik asit) kullanıldı. Bu yardımcı katkılarında kendi arasında yavaşlatma etkisi aşağıda verilen sırada olduğu gözlenmiştir.

Sitrik asit > Malik asit > Tartarik asit

Ancak borojips içerisindeki alkali ve toprak alkali oksitlerin bulunması, hidrasyon davranışını hızlandırmakta ve dolayısı ile alçı-su karışımlarının çalışabilirliğini azaltan yönde etkilediği görülmüştür. Ayrıca borojipsin kalsine edilmesi ile hemihidrat dönüşümüne bağlı olarak reaktifliği artmakta ve çalışabilirlik özellikleri daha da kötüleştiği sonucuna varılmıştır.

Sonuç olarak, Emet Bor işletmesinden alınan dihidrat alçı tipindeki atığa farklı kalsinasyon rejimleri uygulandığında priz süreleri çok değişen özellikte ürünler elde edilebileceği gözlenmiştir. Genelde ticari alçıdan daha hızlı donduğu gözlenen kalsine

atığının, hızlı priz gerektiren alçı uygulamalarında (örneğin tamir alçısı gibi) değerlendirilebileceği sonucuna varılmıştır.



6. KAYNAKLAR

- Abi, E.C.B. (2014). Effect of borogypsum on brick properties. *Construction and Building Materials*, **59**: 195–203.
- Ak, M. (2011). Emet Bor İşletme Müdürlüğü Hisarcık ve Espey Konsantratör Atıklarının Mikrodalga Enerjisi Yardımıyla Zenginleştirilebilirliğinin Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kütahya.
- Akyıldız, S. (2015). Kırka Boraks Madeni Killerinin Ve İşletme Atıklarının Lityum İçeriği Açısından Değerlendirilmesi. Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- Aykul, Ö. (2008). Eti Bor Emet-Hisarcık Kolemanit Artıklarının Dekrepatasyon Yöntemi ile Zenginleştirilmesi. Yüksek Lisans Tezi, Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kütahya.
- Ata, C. (2009). Erişkin Erkek Sıçanlarda Deneysel Olarak Oluşturulmuş Bor Toksisitesi Üzerinde E Vitamininin Rolü. Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Bayar, D. (2001). Sulu Çözeltiden Adsorbsiyonla Bor Giderimi ve Deney Tasarım. Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Bentli, İ. ve Çakı, M. (2001). Kırka Boraks İşletmesi DSM Atık Kilinin Çini Hamuru Yapımında Kullanılabilirliğinin Araştırılması. X. Ulusal Kil Sempozyumu, Konya.
- Boncukcuoğlu, R., Yılmaz, M.T., Kocakerim, M.M. and Tosunoğlu, V. (2002). Utilization of borogypsum as set retarder in Portland cement production. *Cement and Concrete Research*, **32**: 471–475.
- Bütüner, R. (2011). Emet Bölgesi Düşük Tenörlü Kolemanit Stoklarının Değerlendirilebilirliğinin Araştırılması. Doktora Tezi, Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kütahya.

- Camarini, G., Prof., Pinto, C. C., MSC, Moura, A. G. and Manzo, N. R., (2016). Effect of citric acid on properties of recycled gypsum plaster to building. *Construction and Building Materials*, **124**: 383–390.
- Clifton, R. J. (1973). Some Aspects of the Setting and Hardening of Gypsum Plaster. Institute for Applied Technology National Bureau of Standards, 21-22.
- Çağlar, A. (2018). Geleneksel Kastamonu Evlerinde Kullanılan Harman Tuğlası Özelliklerinin Bor Atığı Katkısı ile İyileştirilmesi Üzerine Deneysel Araştırma. Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Dırak, S. (2011). Eti Maden Müdürlüğü Kırka Bor İşletmesi Bor Endüstri Atıklarında Eser Elementlerin Tayini ve Lityumun Kazanılması. Yüksek Lisans Tezi, Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kütahya.
- Elbeyli, İ.Y. and Pişkin, S. (2004). Kinetic study of the thermal dehydration of borogypsum. *Journal of Hazardous Materials*, **116**: 111–117.
- Elbeyli, İ. Y., Derun E. M., Gülen, J. and Pişkin, S. (2003). Thermal Analysis of Borogypsum and its Effects on the Physical of Portland Cement. *Cement and Concrete Research*, **33**: 1729–1735.
- Erdem, N.İ. (2010). Emet-Hisarçık Bor Yataklanmasını Oluşturan Bor Minerallerinin Dağılımları, Jeokimyası ve Oluşum Ortamlarının İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli.
- Eyyüboğlu, S. (2013). Kolemanit Konsantratör Atıklarının Çimento Üretiminde Değerlendirilmesi. Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir.
- Filiz, K. (2008). Alçı ve Alçı Bağlı Kalıplarda Prizlenme Genleşmesi. Yüksek Lisans Dönem Projesi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Genç, S., Sevinç, U., Özşeker, A. ve Çakı, M. (1998). Eti bor Kırka-Boraks İşletmesi Konsantratör Atığının Sır Hammaddesi Olarak Değerlendirilmesi. IV. Seramik Kongresi, Eskişehir.
- Gürdal, E. (2009). Alçı ve Priz Süresini Etkileyen Kimyasallar. *Yapı Kimyasalları Sektör Dergisi*, **12**: 50-54.

- Güyağüler, T. (2001). Türkiye Bor Potansiyeli. 4. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu.
- Hüsem, F. (2014). Alçı Taşının Transformasyonu ve Etki Eden Unsurlar. Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- İrmak P. (2006). Türkiye'deki Eskişehir-Kırka Bor Madeni ve Ekonomik İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Sosyal Bilimler Enstitüsü, Eskişehir.
- İpekçi C.N.A. (2009). Seramiklerin Şekillendirilmesinde Kullanılan Kalıp Alçısı Özelliklerinin İyileştirilmesi. Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Kıran, B. (2009) Investigation Of The Effect Of Urine Proteins On Calcium Oxalate Crystallization, Master Thesis, Marmara University, Chemical Engineering, İstanbul.
- Koçak, H.Ş. (2010). Kütahya Emet Borik Asit İşletmesi Bor Atıklarının Alçı Levha Üretiminde Kullanılması. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Lanzo, M. and Ruiz, P.A.G. (2012). Effect of citric acid on setting inhibition and mechanical properties of gypsumbuilding plasters. *Construction and Building Materials*, **28**: 506–511.
- Lyday, P.A. (1996). Boron, USDepartment Of The Interior.Bureau Of Mines. Washington D.C.
- Mahir, H. ve Işık, İ. (1996). Alçı/Su Oranının Alçı Kalıp Döküme Olan Etkileri Araştırılması. III. Seramik Kongresi Bildiriler Kitabı, Geleneksel Seramikler, *Türk Seramik Derneği Yayınları*, **1**: 107-115.
- Özörak, C. (2013). Bor Atığı Katkılı Polimer Kompozitlerin Aşınma Ve Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Afyon.
- Özyaşar, M. (2015). Gypsum Precipitation In The Presence Of Tartaric Acid. Master Thesis, Marmara University, Department Of Chemical Engineer, İstanbul.

- Pennisi, M. and Orlandi, P. (2012). Chemical and Mineralogic Characteristics of Borogypsum Produced by acid dissolution of Colemanite at Larderello. *Atti della Societa Toscana di Scienze Naturali Serie A*, **37-40**: 117-119.
- Rivera, R.X.M., García J.I.E. and 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. and Tümen, Y. (2013). Strength and fresh properties of borogypsum concrete. *Construction and Building Materials*, **48**: 342–347.
- Singh, N.B. and Middendorf, B. (2007). Calcium sulphate hemihydrate hydration leading to gypsum crystallization. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, **53**: 57-77.
- Sönmez, E., Özdağ, H., Özler, A. ve Sümer, G. (1993). Kırka Boraks İşletmesi Atık Killerinin Seramik Endüstrisinde Kullanılabilirliğinin Araştırılması. Türkiye XIII. Madencilik Kongresi, İstanbul.
- Sönmez, E. ve Yorulmaz, S. (1995). “Kırka Boraks İşletmesi Atık Killerinin Tuğla Yapımında Kullanılabilirliğinin Araştırılması. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, İzmir.
- Şahin, M. (2009). Borik Asit Katkılı Tuğla Üretiminin Araştırılması. Yüksek Lisans, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Afyon.
- Şener, M. (2012). Mekanik Aktivasyonun Gipsin Isıl Davranışına Etkisi. Yüksek Lisans Dönem Projesi, İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya.
- Talay, Ş. (2012). Alçı Hidratasyonunda Morfolojiye Etki Eden Faktörler. Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Titiz, A. (2013). Borojips ile Sulu Çözeltilerden Cr(VI) ve Fe(III) İyonlarının Uzaklaştırılması Şartlarının Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kütahya.
- Tümen, Y. (2008). Borojipsin Betonun Bazı Özelliklerine Etkisinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Mustafa Kemal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Hatay.

- Ulusoy, H. (2012). Eskişehir Kırka Yöresinde Bor Madeni Çevresinde Yaşayan İlköğretim Çağındaki Çocuklarda Kan Bor Düzeyinin Ölçülmesi. Tıpta Uzmanlık Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Tıp Fakültesi, Eskişehir.
- Uysal, B. (2005). Farklı Bor Alkoksitlerinin, Çesitli Karbonil Gruplarının indirgenmesi Üzerine Etkileri. Yüksek Lisans Tezi, Akdeniz Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Antalya.
- Ülker, F.B. (1996). Alçı ve Alçının Yapıda Uygulanması. Mimar Sinan Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, İç Mimarlık Anabilim Dalı, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Yıldız, S. (2008). Emet Bor İşletmesi Hisarcık Konsantratör Atıklarının Portland Çimentosu Özelliklerine Etkisi. Yüksek Lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Afyon.

İnternet Kaynakları

- 1) http://insaatmuh.cbu.edu.tr/db_images/file/yapii-malzemesi-alcı-4118TR.pdf
08.02.2019
- 2) https://www.researchgate.net/publication/320757516_Geleneksel_Bir_Yapi_Malzemesi_Olan_Alcının_Ozellikleri_ve_Seramik_Endustrisindeki_Yeri 18.02.2019
- 3) <http://www.mta.gov.tr/v3.0/bilgi-merkezi/alcı-tası> 25.02.2019
- 4) <http://www.sermimar.net/alcının-yararları-yapı-malzemesi-olarak-alcı.html>
26.02.2019
- 5) http://www.alcider.org.tr/docs/alcı_tanitim.pdf 26.02.2019
- 6) <http://www.alcider.org.tr/yangın/> 02.03.2019
- 7) <http://kisi.deu.edu.tr/burak.felekoglu/06.alcı.07.bolmeduvar.pdf> 04.03.2019
- 8) <http://www.eralpkazan.com/en/autoclave.html> 06.03.2019
- 9) <https://docplayer.biz.tr/3649426-Alci-dogada-alcı-tasları-saf-alcı-tası-caso-2h-4-2-2o-dcerdikleri-mgo-al-fe-sio-2o3-fe2o3-sio2-caco-mgco-3-mgco3.htm> 08.03.2019

- 10) <https://docplayer.biz.tr/15306214-.html> 14.03.2019
- 11) <https://www.nkfu.com/bor-nedir-bor-elementinin-ozellikleri> 15.03.2019
- 12) https://acikders.ankara.edu.tr/pluginfile.php/85115/mod_resource/content/0/2.%20Konu.pdf 21.03.2019
- 13) http://content.lms.sabis.sakarya.edu.tr/Uploads/36778/41108/4._hafta.doc 23.03.2019
- 14) <http://www.etimaden.gov.tr/turkiyede-bor> 23.03.2019
- 15) <http://www.askimya.com/urunler/sitrik-asit-54.html> 25.03.2019
- 16) https://www.astm.org/DIGITAL_LIBRARY/STP/PAGES/STP30274S.htm 27.03.2019
- 17) <http://www.acarchemicals.com/sayfalar.asp?LanguageID=1&cid=3&id=8&id2=669>, 28.03.2019
- 18) <http://www.acarchemicals.com/sayfalar.asp?LanguageID=1&cid=3&id=8&id2=723> 5, 29.03.2019

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Mustafa AYTEKİN
Doğum Yeri ve Tarihi : Batı ALMANYA 29.01.1977
Yabancı Dili : İngilizce
İletişim (Telefon/e-posta) : 05419405008 /aytek64@mynet.com

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Uşak Teknik Lise (1992-1996)
Ön Lisans : Afyon Kocatepe Üniversitesi, Banaz Meslek Yüksek Okulu, Seramik Bölümü, (1997-2000)
Lisans : 1) Afyon Kocatepe Üniversitesi, Uşak Mühendislik Fakültesi, Seramik Mühendisliği, (2000-2003)
2) Anadolu Üniversitesi, İktisat Fakültesi, Çalışma Ekonomisi ve Endüstri İlişkileri, (2008-2014)

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl : Uşak Seramik (2005-2007)
: Anka Seramik (2007-2008)
: Uşak Seramik (2008-2016)