



Artık malzemelerden Box Behnken test dizaynı kullanılarak hafif geopolimer beton üretimi

Soner TOP*

Abdullah Gül Üniversitesi, Malzeme Bilimi ve Nanoteknoloji Mühendisliği Bölümü, Kayseri
soner.top@agu.edu.tr ORCID: 0000-0003-3486-4184, Tel: +905424925150

Hüseyin VAPUR

Çukurova Üniversitesi, Maden Mühendisliği Bölümü, Adana
hvapur@cu.edu.tr ORCID: 0000-1234-5678-9012, Tel: +905057027123

Geliş: 29.04.2019, Revizyon: 23.05.2019, Kabul Tarihi: 28.05.2019

Öz

Bu çalışmada, artık malzemelerden hibrit geopolimer beton üretim olanakları araştırılmıştır. Bu amaçla, Sugözü Termik Santrali ve Afşin/Elbistan Termik Santrali'nden uçucu küller ile Soda Sanayii'nden Solvay Prosesi artıkları temin edilmiştir. Büyük çoğunluğu yüksek fırın cürufu ve uçucu küllerden oluşan CEM V/A kompoze çimento da geopolimer beton üretiminde kullanılmıştır. Kullanılan malzemelerin karakterizasyonu XRD ve XRF yöntemleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Geopolimerizasyonu sağlamak üzere sodyum meta silikat (Na_2SiO_3) alkali aktivatör olarak kullanılmıştır. Na_2SiO_3 çözelti haline getirilerek 5M konsantrasyonunda harca katılmıştır. Harcın oluşturulması sırasında ekstra su kullanılmamıştır. Box Behnken İstatistiksel test dizaynı kullanılarak farklı oranlardaki artık malzeme ilavelerinin elde edilen geopolimer beton örneklerin tek eksenli basınç dayanımı, sertlik, birim hacim ağırlık, su emme ve sonik hız özelliklerine etkileri incelenmiştir. Kuadratik modeller, test sonuçları doğrultusunda Box Behnken test dizaynında en uygun modeller olarak belirlenmiştir. R^2 değeri 28 günlük tek eksenli basınç dayanımları için % 90,48, Shore sertlikleri için % 81,67, birim hacim ağırlıkları için % 94,85, su emme değerleri için % 92,09 ve sonik hız değerleri için ise % 87,74 olarak belirlenmiştir. Hibrit geopolimer beton üretimi sırasında 1570-1725 kg/m³ arasında değişen birim hacim ağırlıklarına sahip beton numunelerden 7-24 MPa arasında değişen tek eksenli basınç dayanımları elde edilmiştir. Elde edilen tüm geopolimer beton örnekler hafif beton sınıfında yer almıştır.

Anahtar Kelimeler: Geopolimer; Beton; Sonik hız; Dayanım; Artık.

* Yazışmaların yapılacağı yazar

Giriş

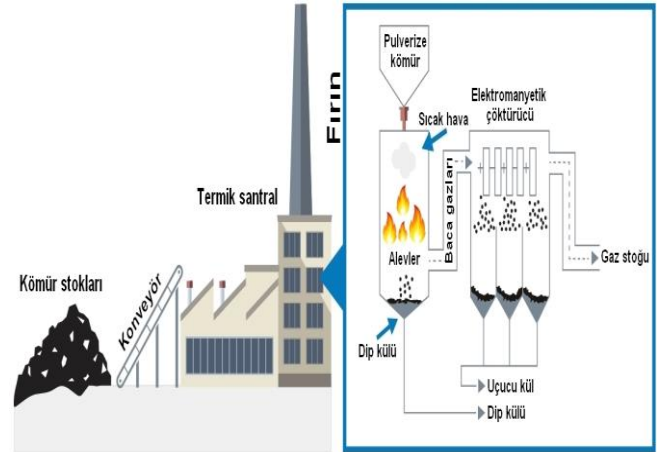
Güneş, rüzgar, dalga, akarsu, biyokütle ve jeotermal gibi yenilenebilir enerji kaynaklarından elde edilen enerji miktarları gün geçtikçe artsa da temel enerji üretim kaynağı olan fosil yakıtların kullanımı artan enerji ihtiyacı doğrultusunda yaklaşık olarak gelecek 100 yıl boyunca devam edecektir. Ayrıca, gelişen teknoloji ile baca gazı arıtma yöntemlerindeki ilerleme fosil yakıtların kullanımını çevreye daha duyarlı hale getirmektedir. Özellikle uçucu küllerin endüstriye kazandırılmasına yönelik uygulamalar ülkemizde bu malzemelerin sadece çimento-hazır beton tesislerinde kullanılması ile sınırlıdır.

Endüstriyel uygulamaların gelişmesine paralel olarak biriken artık malzemelerin daha çok değerlendirilmesi gün geçtikçe artan bir öneme sahiptir. Ülkemizde son 20 yılda bu tür artık malzemelerin değerlendirilmesine yönelik çalışmalar sınırlı ölçekte devam etmiştir. Artan çevresel kaygılar ülkelerin küresel ölçekte önlem almalarına yönelik çalışmaları da beraberinde getirmiştir. Ülkemizde de “Atık Yönetimi Yönetmeliği”, “Atıkların Düzenli Depolanmasına Dair Yönetmelik”, “Maden Atıkları Yönetmeliği” ve “Kum Çakıl ve Benzeri Maddelerin Alınması, İşletilmesi ve Kontrolü Yönetmeliği” gibi yönetmeliklerle artıkların kontrolü ve değerlendirilmesine yönelik mevzuat oluşturulması özellikle 2000 yılından sonra hız kazanmıştır.

Uçucu küller, termik santrallerde toz boyuta indirgenen (pulverize) kömürlerin yakılması ve bu kömürlerdeki karbon ile uçucu madde içeriklerinin kaybolması sonucu baca gazlarından siklon ve elektrofiltreler yardımıyla elde edilen (geriye kalan) toz boyuttaki partiküllerdir. Termik santraldeki fırınların alt kısmında elde edilen küller ise dip külü olarak isimlendirilmekte olup boyutları uçucu küllere nazaran oldukça yüksektir (Görhan vd., 2008). Uçucu küllerin tanecik boyutları 0,5-150 µm arasında değişmektedir. Siklon türündeki

ocaklarda yakılan kömürlerin suda soğutulması ile ise ham kül oluşabilmektedir (Türker vd., 2009).

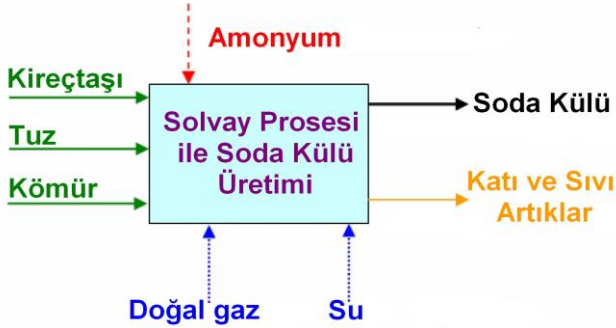
Tipik bir termik santral fırınındaki kül oluşumu Şekil 1’de görülmektedir. Uçucu küllerin yapısındaki majör bileşenler SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 ve CaO olup bunların yüzdesi termik santrallerde kullanılan kömürün tipine göre farklılık göstermektedir. Uçucu küllerin yapısı ile morfolojisi değişkendir. Tane şekli de yüzey geriliminden ötürü küreseldir. Tanecik boyu ile yapısı soğutma hızından etkilenmektedir (Matsunaga vd., 2001). Uçucu küllerin bileşimleri genellikle kuvars, müllit ve hematitten, silika camı türü camsı bileşikler ile diğer oksitlerden meydana gelmiştir (Türker vd., 2009).



Şekil 1. Termik santraldeki küllerin oluşumu
(Sephaku çimento, 2018)

Sodyum karbonat (Na_2CO_3) olarak ta bilinen soda külü beyaz, kristalin ve nem çeken bir malzemedir. Soda külü; cam, sabun, deterjan, kağıt, kimyasal ve su arıtım sektörleri için önemli bir hammaddedir. Dünya soda külü üretimi 2011 yılında 63 milyon ton olarak gerçekleşmiştir. Dünya soda külü üretiminin yaklaşık % 45’i Solvay Prosesi’nden karşılanmakta iken % 24’ü ise doğal trona yataklarından sağlanmaktadır. Dünyada 70 civarında Solvay Prosesi ile soda külü üreten tesis bulunmaktadır. Solvay Prosesi’nde ana hammadde olarak tuz, kireçtaşı, kok kömürü veya antrasit kullanılmaktadır (Şekil

2). Amonyum döngüsel eleman olarak kullanılırken, doğal gaz ve su da belirli oranlarda kullanılabilir (Yeğinobalı, 1990; Gür vd., 2012).

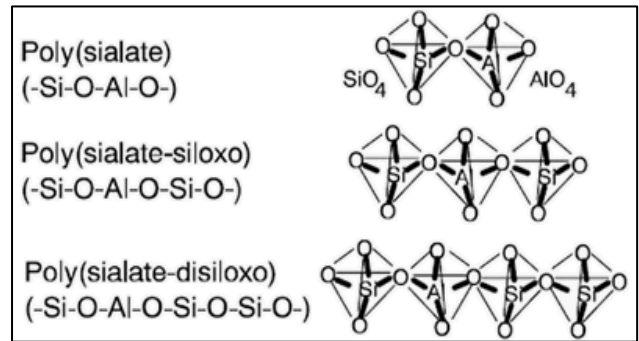


Şekil 2. Solvay Prosesi akım şeması

Geopolimerler, portland çimentolu betonların yerini alabilecek derecede umut vadeden malzemelerdir (Abdel-Ghani vd., 2018; Cheng vd., 2018; Zhang vd., 2018). Portland çimentonun en önemli dezavantajı insanlar tarafından oluşturulan CO₂'in %5-7 civarındaki miktarlarının portland çimento üretiminden kaynaklanmasıdır (Shen vd., 2015; Rolfe vd., 2018). Portland çimento üretimi sırasında CO₂ emisyonları sadece klinker üretimi sırasındaki kalsinasyon işlemiyle değil aynı zamanda kalsinasyon ısını sağlamak amacıyla kullanılan fosil yakıtlardan da kaynaklanmaktadır. İki proses de CO₂ emisyonlarından eşit derecede sorumludur (McNulty, 2009; Maddalena vd., 2018). Geleneksel Portland çimentosu ile kıyaslandığında geopolimerler yangın geçirmezlik, düşük fiyat, çevresel duyarlılık, ses absorplama gibi üstün özelliklere sahiptir (Pan vd., 2018; Askarian vd., 2018).

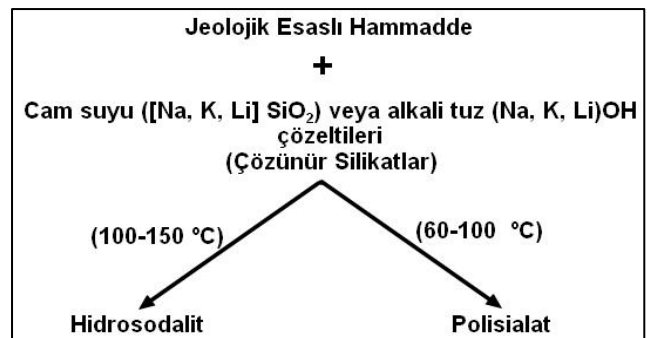
İlk defa, toprak mineral esaslı çoğu malzemelerin patentlerine de sahip olan Davidovits tarafından tanımlanan geopolimerler 3 boyutlu poly (sialate), poly (sialate-siloxo) ve poly (sialate-disiloxo) polimerik zincirlerini oluşturan AlO₄ ve SiO₄ dörtyüzlülerini içermektedir (Davidovits, 1991, Sisol vd., 2014). Geopolimer yapıların moleküler dizimleri Şekil 3'te görülmektedir. Geopolimerizasyon reaksiyonu katı alüminasilikat oksitler

(mineraller ve inorganik yan ürünler) ve alkali metal silikat çözeltileri (NaOH, KOH vb.) arasında, orta derecedeki ısılarda (20-150 °C) ve yüksek bazik kondüsyonlarda, Si-O-Si ve Si-O-Al sistemlerini içeren polimerik amorf veya yarı kristalin yapıları kurmalarıyla oluşmaktadır (Yun-ming vd., 2016). Geopolimer kimyası zeolit kristallerinden farklı olarak daha amorf bir tanecik yapısına sahiptir. Şekil 4'te geopolimer malzemelerin elde edilmesinde uygulanan prosedür özetlenmiştir.



Şekil 3. Polisialatların moleküler dizimleri (Connie ve ark., 2018)

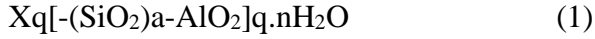
Polisialatlar ile hidrosodalitler üç boyutlu hegzagonal molekül dizilimindedir. Polikondensasyon sonucunda suyu dehidratasyon ve dehidrasyon yoluyla vererek zeolit kayaçlarına benzer tanecik yapısına ulaşırlar.



Şekil 4. Geopolimer malzeme eldesine yönelik akım şeması

Zeolit kristallerinden farklı olarak üç boyutlu hegzagonal amorf moleküler bağ yapıda olan alüminosilikat toprak malzemeler geopolimerlerdir (Keyte ve ark., 2004). Geopolimerlerin basit formülasyonu aşağıda

verilmiştir.



Burada; X metal katyonu (Ca^{2+} , K^+ or Na^+), a 1, 2 veya 3, q ise polikondansasyon (çoklu yoğunlaşma) derecesidir. Uçucu küller, metakaolinler, cam artıkları, kırmızı çamur, tarım endüstrisi yan ürünlerinin külleri (hinditan cevizi, şeker kamışı, pirinç çeltiği vb.), ferrokrom cürufları, beton yıkım artıkları geopolimer beton üretmek için kullanılan alüminasilikat içeren bazı malzemelerdir (Nikolic vd., 2018; Bai vd., 2018; Hajimohammadi vd., 2018; Ascensao vd., 2017; Hassan vd., 2018; Arulrajah vd., 2017; Patel ve Shah, 2018; Karakoç vd., 2016; Vasquez vd., 2016).

Queensland Üniversitesi Global Change Enstitüsü binası tamamen uçucu kül ve yüksek fırın cüruflarından elde edilen geopolimer betonlarla inşa edilmiştir. Güney Queensland'da Brisbane West Wellcamp Havaalanı 70000 ton geopolimer beton kullanılarak kurulmuş ve 2014'te hizmete açılmıştır (Rangan, 2014). Dünya çapında geopolimer beton üretimi yapan onlarca şirket bulunmaktadır (Renca, 2019; Wagners, 2019; Kıran, 2019; Lucideon, 2019).

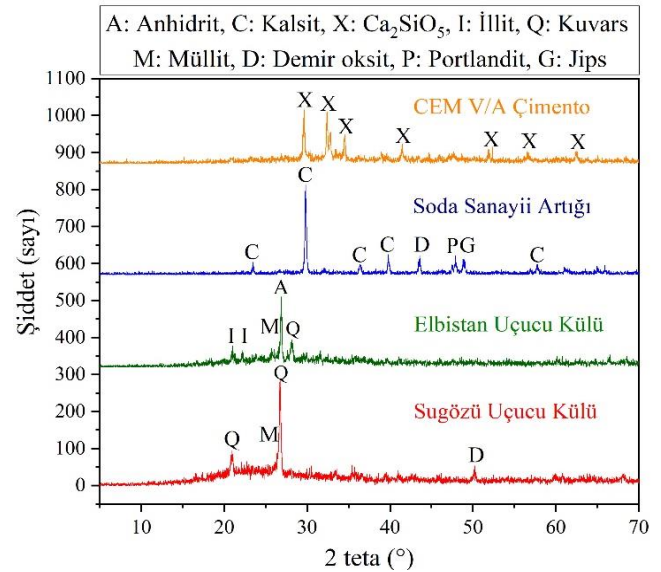
Bu çalışmada termik santral ve soda sanayii tesis artıklarından geopolimer yapı malzemelerinin üretimi araştırılmıştır. Box Behnken test dizaynı kullanılarak farklı oranlarda eklenen artık malzemelerden oluşan geopolimer betonların dayanım özellikleri araştırılmıştır.

Malzemeler ve Yöntem

Malzemeler

Çalışmaya konu olan uçucu küller Adana'nın Yumurtalık İlçesi'ndeki Sugözü Termik Santrali'nden, Kahramanmaraş'ın Afşin ve Elbistan İlçeleri'nde konumlanan Afşin Elbistan Termik Santrali'nden temin edilmiştir. Ayrıca Mersin Soda Sanayii A.Ş.'den Solvay Prosesi'nde ortaya çıkan yüksek CaCO_3 içerikli artıklar temin edilmiştir. CEM V/A 32,5 R kompoze çimento Adana Çimento A. Ş.'den temin edilmiştir. Geopolimerizasyonu sağlamak

üzere TEKKİM kimyasal A. Ş.'den minimum % 95 tenörlü sodyum meta silikat (susuz) temin edilmiştir. Sodyum meta silikat % 49,5 Na_2O ve % 46 SiO_2 içermektedir. Çalışmalarda kütlece minimum % 50'si yüksek fırın cürufu ve uçucu küllerden oluşan CEM V/A 32,5 R sınıfı kompoze çimento kullanılmıştır. Bu şekilde oluşturulacak beton blokların tamamına yakınının artık malzemelerden imal olması amaçlanmıştır. XRD (Rigaku Minflex) analizleri incelendiğinde Sugözü uçucu küllerinin çoğunlukla müllit ($\text{Al}_{4.8}\text{Si}_{1.2}\text{O}_{9.6}$) ve kuvarstan (SiO_2), Soda Sanayii artıklarının ise büyük ölçüde kalsiyum karbonattan (CaCO_3) oluştuğu görülmektedir (Şekil 5). Elbistan uçucu küllerinin anhidrit (CaSO_4), müllit ve illit türü killerden oluştuğu belirlenmiştir. Deneylede kullanılan CEM V/A türü çimentoların ise kalsiyum silikat (Ca_2SiO_5) içeriklerinden meydana geldiği XRD analizi ile ortaya konmuştur.



Şekil 5. Kullanılan malzemelerin XRD patternleri

Tablo 1'de kullanılan malzemelerin XRF (X ışını flüoresans) analizleri ile belirlenen içerikleri görülmektedir. Minipal 4 Panalytical marka XRF cihazı kullanılmıştır. Elbistan uçucu küllerindeki kükürt içeriğinin anhidritin yapısında bulunan sülfattan geldiği görülmektedir. Ayrıca Soda Sanayii artıklarında Solvay Prosesi uyarınca CaCl_2 'ün artık olarak büyük çoğunluğu alması gerekirken klorür oranının oldukça düşük olduğu görülmektedir.

Tablo 1. Kullanılan malzemelerin kimyasal içerikleri

İçerik	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	MnO	K ₂ O	TiO ₂	SrO	BaO	ZrO ₂	SO ₃	Na ₂ O	Cl ₂	MgO	Cr ₂ O ₃	KK [#]
Sugözü Uçucu Külleri	55,20	24,10	5,50	8,11	LA*	1,62	1,44	0,27	0,26	0,19	2,34	LA*	LA*	LA*	LA*	2,34
Elbistan Uçucu Külleri	8,69	4,10	63,49	4,32	LA*	LA*	0,46	0,11	0,24	LA*	15,62	LA	LA	LA	0,11	2,32
Soda Sanayii Artıkları	1,26	LA*	47,78	0,98	LA*	LA*	0,08	LA*	0,24	LA*	1,85	1,71	1,25	2,54	LA*	41,2
CEM V/A Cimento	18,71	5,10	61,20	3,59	0,24	0,91	0,57	LA*	0,21	LA*	3,20	LA*	LA*	LA*	LA*	4,68

*Dedeksiyon limiti altında, #Kızdırma kaybı

Bunun başlıca nedeni Mersin'deki Soda Sanayii üretim tesislerinde mevcut yönetmeliklere uygunluk açısından klorür oranını düşürmeye yönelik devreye alınan ek yıkama prosesidir. Bu işlem sonucunda artıklardaki klorür oranının düşürülmesi sağlanmaktadır.

Sugözü uçucu küllerinin tamamı 80 µm boyutu altında iken elbistan uçucu küllerinin tamamı 200 µm boyutu altındadır. Soda Sanayii artıkları kimyasal tepkime sonucu oluşan malzemeler olduğundan boyutları uçucu küllere kıyasla çok daha düşüktür (-50 µm). Elbistan uçucu külü 2,85 g/cm³, Sugözü uçucu külü 2,33 g/cm³ ve Soda Sanayii artığı 2,35 g/cm³ yoğunluğa sahiptir.

Yöntem

Tek eksenli basınç dayanımını ölçmek amacıyla ELE marka beton presi kullanılmıştır (Şekil 6). ASTM C109 / C109M standardı uyarınca yüklemenin yapılacağı bölüme kübik numuneler yerleştirilmiş ve bilgisayar aracılığıyla yükleme işlemi gerçekleştirilmeye başlamıştır. Yükleme hızı 200 kgf/sn olarak seçilmiştir. Kübik numune kırıldığında basınç dayanımı deneyi sonlandırılmıştır.

Dayanım değerleri aşağıdaki formülasyondan hesaplanmış olup; P: Kırılmaya sebep olan eksenel kuvvet (kgf) ve A ise kuvvet uygulanan kesit alan (cm²) olarak alınmıştır. Bu formülasyondan dayanım (σ) MPa olarak belirlenmiştir.

$$\sigma = \frac{P}{A} \quad (2)$$



Şekil 6. Tek eksenli basınç dayanımının belirlendiği cihaz

Numunelerin sertliklerinin belirlenmesi için Shore Skleroskobu kullanılmıştır. Shore skleroskobunda sertliği ölçülecek malzemenin plastik davranış özelliğinden yararlanılmaktadır. Belirli yükseklikten bırakılan çekiçteki elmas uç malzemeye teması sonrası sertliğe bağlı olarak belirli yüksekliğe çıkmaktadır. Ölçümü gerçekleştirilecek malzemenin yüzeyi düz olmalıdır. 28 günün sonunda kübik numunelerin her bir yüzeyinden 10'ar tane ölçüm alınmış ve bu değerlerin ortalamaları Shore sertliği olarak kaydedilmiştir. Beton kübik blokların su emme değerleri ASTM C642-13 standardına göre belirlenmiştir. Su altında bekletilen numunelerin su emme miktarları not edilerek iki ölçüm arasındaki farkın % 0,5'ten düşük olduğu günde deney sonlandırılmıştır. Numunelerin sonik hızları Pundit sonik hız cihazı kullanılarak hesaplanmıştır. Cihazın alıcı ve vericisi arasına öncelikle cihazın kalibrasyonunu sağlayan

referans örneği konularak kalibrasyonu sağlanmıştır. Sonrasında alıcı ve verici arasına kübik örnekler yerleştirilerek 3 farklı boyutta hız ölçümleri alınmıştır. Dalgaların daha iyi iletilmesi adına numunelerin yüzeyine gres yağı sürülmüştür. Ölçümlerin ortalama değeri hesaplanarak aşağıdaki formülasyona göre Pundit sonik hız değeri hesaplanmıştır.

$$V_p = \frac{L}{T_p} \quad (3)$$

Burada; L, numunenin uzunluğu (mm), T_p , cihazdan ölçülen değer (μs) ve V_p ise P dalgasının yayılma hızıdır (km/sn).

Testlerde, George E. P. Box ve Donald Behnken tarafından 1960'ta geliştirilen yanıt yüzeyi metodolojisini içeren deney dizaynı olan Box Behnken test dizaynı kullanılmıştır. Yanıt yüzeyi metodolojisi temelde Box Behnken ve merkezi kompozit dizaynı içeren 2 yöntemi barındırır. Merkezi kompozit dizaynda 5 düzey bulunurken Box Behnken dizaynında 3 düzey bulunur (Tekindal vd., 2012). Her bir faktör veya bağımsız değişken, genellikle -1, 0, +1 olarak kodlanan, eşit aralıklı üç değerden birine yerleştirilir. Box Behnken deney tasarımının oluşturulmasında ve deney sonuçlarının açıklanmasında Design Expert 11 istatistiksel bilgisayar programı kullanılmıştır (Tablo 2).

Tablo 2. Uygulanan Box Behnken deney dizaynı

Deney no	A:	B: Elbistan	C:
	Soda Sanayii Artıkları (%)	Uçucu Külleri (%)	CEM V/A Çimento (%)
1	30	30	20
2	10	30	20
3	10	10	20
4	20	30	10
5	30	20	30
6	30	20	10
7	20	20	20
8	20	20	20
9	20	10	30
10	10	20	30
11	20	20	20
12	30	10	20
13	20	30	30
14	20	10	10
15	10	20	10

Katı oranı Sugözü uçucu küllü ilavesi ile 100'e tamamlanmıştır. Tüm deneylerde katı oranları ağırlıkça % 60 olarak alınmıştır. 5 M Na_2SiO_3 içeren bazik çözelti kullanılmıştır. Çözeltilerin

hazırlanmasında musluk suyu kullanılmıştır. Çözeltiler harç karışımı oluşturulmadan 30 dakika önce hazırlanmıştır. Harç karışımı hazırlandıktan hemen sonra 5 x 5 x 5 cm boyutlarındaki 3 gözlü kalıplara dökülmüştür. Kalıplara dökülmeden önce karışım 5 dakika boyunca karıştırılmıştır. Kalıplardan beton blokların kolay çıkarılması için ince bir tabaka halinde gres yağı kullanılmıştır. Kalıplara 3 dakika boyunca vurularak harçların içinde sıkışmış olabilecek havanın çıkarılması sağlanmıştır. Harçlar kalıplara döküldükten sonra kalıplar 70 °C'deki etüve yerleştirilmiş ve 1 gün süreyle etüve bırakılmıştır. Sonrasında kür işlemi oda sıcaklığında devam ettirilmiştir. 28. günde tek eksenli basınç dayanımları, su emme, Shore sertlik ve Pundit sonik hız değerleri kullanılarak 3 boyutlu grafikler oluşturulmuştur. Tüm deneyler tekrarlıdır. Deneylerde kullanılan artık malzemelerin boyutları ince olduğundan ve büyük çoğunluğu artıklardan oluşan geopolimer beton üretilmesi amaçlandığından ötürü ilave iri agrega kullanımı tercih edilmemiştir.

Sonuçlar ve Tartışma

Box Behnken test dizaynı doğrultusunda gerçekleştirilen testlerden elde edilen sonuçlar Tablo 3'te verilmiştir.

Tablo 3. Uygulanan deneylerin sonuçları

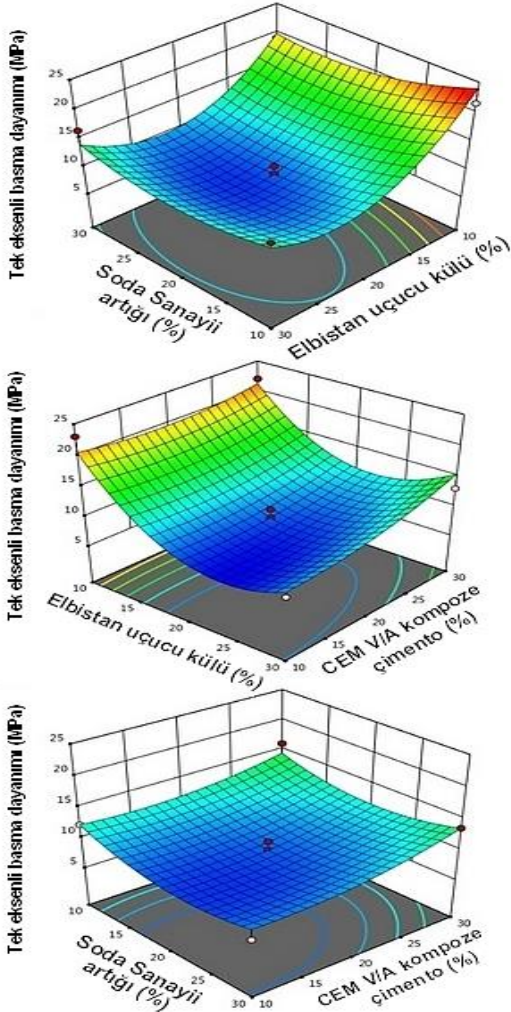
Test no	Dayanım (MPa)		Birim hacim ağırlık (kg/m^3)	Su emme (%)	Sonik hız (km/sn)	Shore sertliği
	1 gün	28 gün				
1	14,48	16,50	1680	7,60	2,60	21
2	10,32	14,30	1674	10,60	2,30	15
3	18,09	21,56	1725	1,50	3,10	31
4	7,35	9,15	1657	10,20	2,10	14
5	11,57	13,56	1586	7,30	2,40	20
6	7,11	7,85	1600	10,90	2,12	16
7	6,73	8,95	1578	9,89	2,25	13
8	7,49	7,46	1600	10,81	2,18	17
9	19,49	22,06	1659	4,90	3,15	41
10	12,44	16,05	1674	6,40	2,98	32
11	9,56	10,40	1598	8,60	2,10	16
12	14,75	19,05	1576	4,90	2,89	20
13	10,63	13,05	1602	5,79	2,40	17
14	19,96	23,06	1603	2,00	3,42	43
15	9,51	12,24	1599	6,40	2,35	17

28 günlük tek eksenli basınç dayanımlarına dayalı olarak oluşturulan 3 boyutlu grafiklerde de görüldüğü üzere Elbistan uçucu küllü ve Soda sanayii artığı ilavesi dayanımları azaltırken CEM

V/A kompoze çimento ilavesi ile dayanımlar artmıştır. Elbistan uçucu külündeki artışla dayanımlardaki düşüşler çok yüksek iken Soda sanayii artığı miktarındaki artışla dayanımdaki azalmalar daha az olmuştur. Afşin Elbistan uçucu külündeki anhidritin su ile teması sonucu jipse dönüşümünün dayanımdaki azalmanın temel nedeni olduğu düşünülmektedir. Ayrıca Elbistan uçucu külündeki illit kil mineralinin su ile teması sonucu anhidritle birlikte şişmesinin de dayanımın azalmasının sebepleri olarak görülmektedir (Şekil 7).

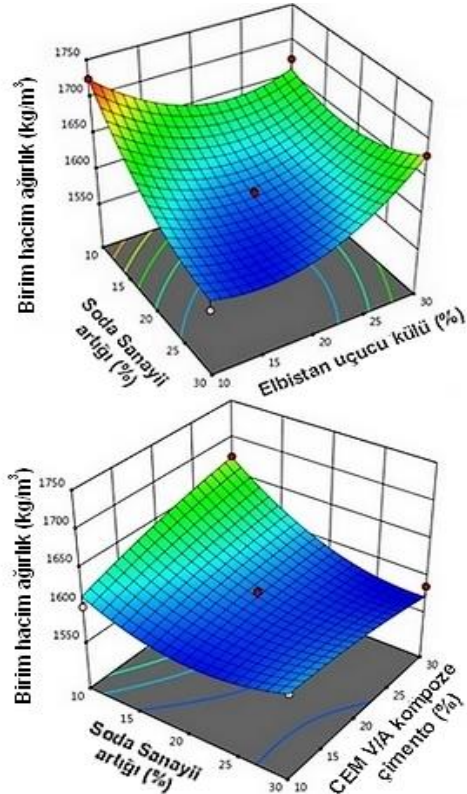
külü oranlarındaki artış ise birim hacim ağırlıklarda artışa sebep olmuştur. CEM V kompoze çimento miktarındaki artış birim hacim ağırlıklarda kayda değer bir değişime sebep olmamıştır. 28. gün sonunda beton örneklerin su emme değerleri % 1,5 ile %10,9 arasında değişmektedir. Elbistan uçucu külü ve soda sanayii artığı ilavesindeki artışların betonların su emme değerlerini artırdığı görülmüştür.

Ayrıca CEM V/A çimento ilavesindeki artışla su emme değerlerinin azaldığı belirlenmiştir(Şekil 9).

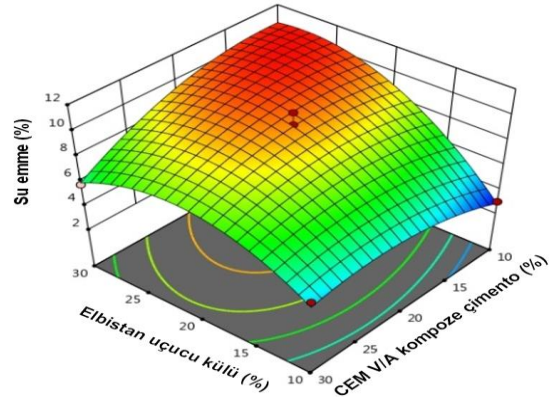


Şekil 7. Geopolimer beton örneklerin 28 günlük tek eksenli basınç dayanımları

Şekil 8'den anlaşılacağı üzere Soda Sanayii artığının miktarındaki artış betonun birim hacim ağırlığında azalmaya neden olmuştur. Soda sanayii artığının yoğunluğu $2,35 \text{ g/cm}^3$ olmasına rağmen yığın yoğunluğunun düşük olması (620 kg/m^3) bu sonucu doğurmuştur. Elbistan uçucu



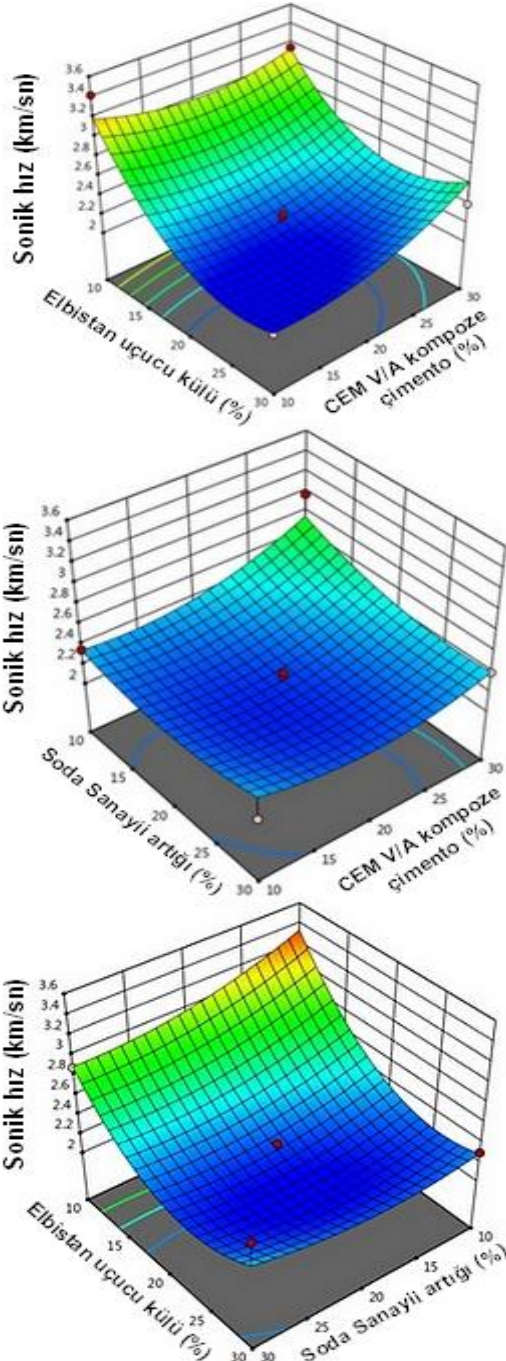
Şekil 8. Geopolimer betonların 28 günlük birim hacim ağırlıkları



Şekil 9. Geopolimer betonların su emme değerleri (28. gün için)

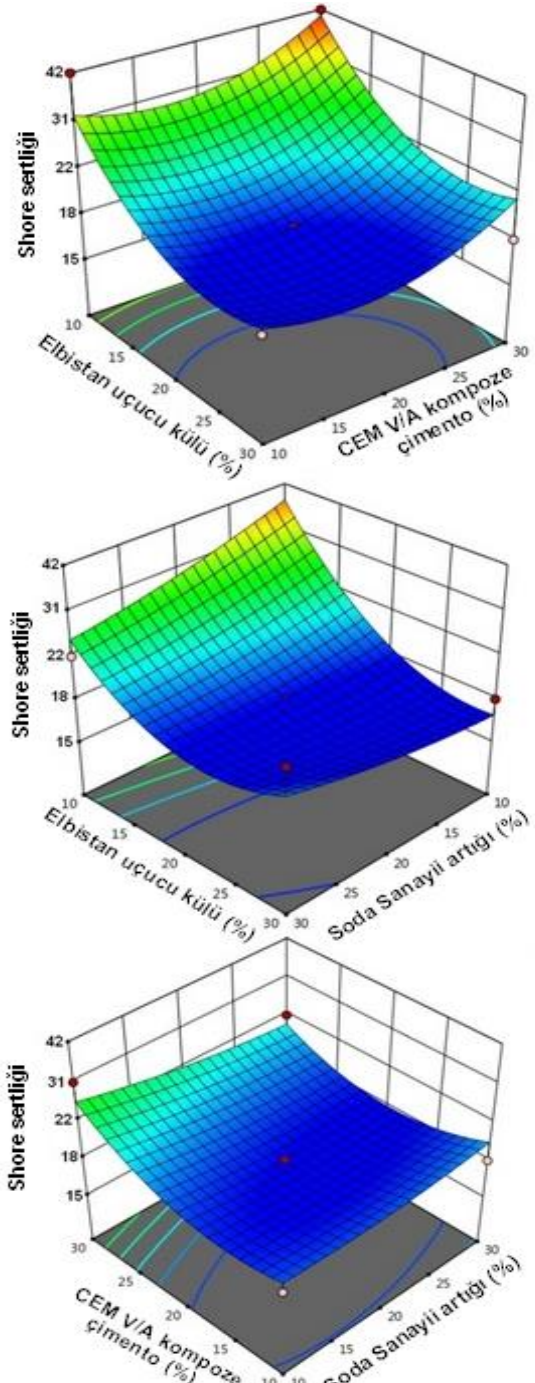
En yüksek su emme değerlerinin Elbistan uçucu külünün en çok ve CEM V/A kompoze çimentonun en az oranda kullanıldığı beton örneklerde elde edildiği saptanmıştır.

durum gözlenmesine rağmen hız düşüşü Elbistan uçucu küllerine oranla çok daha düşük olmuştur. CEM V/A kompoze çimento ilavesinin hızlara olumlu etkisi olduğu belirlenmiştir (Şekil 10).



Şekil 10. Geopolimer beton örneklerin sonik hız değerleri (28. günde)

Sonik hız değerleri ile oluşturulan 3 boyutlu grafikler incelendiğinde Elbistan uçucu külü ilavesindeki artışın hızları düşürdüğü görülmüştür. Soda sanayii artığında da aynı



Şekil 11. Geopolimer betonların 28. gündeki Shore sertlik değerleriyle oluşturulan grafikler

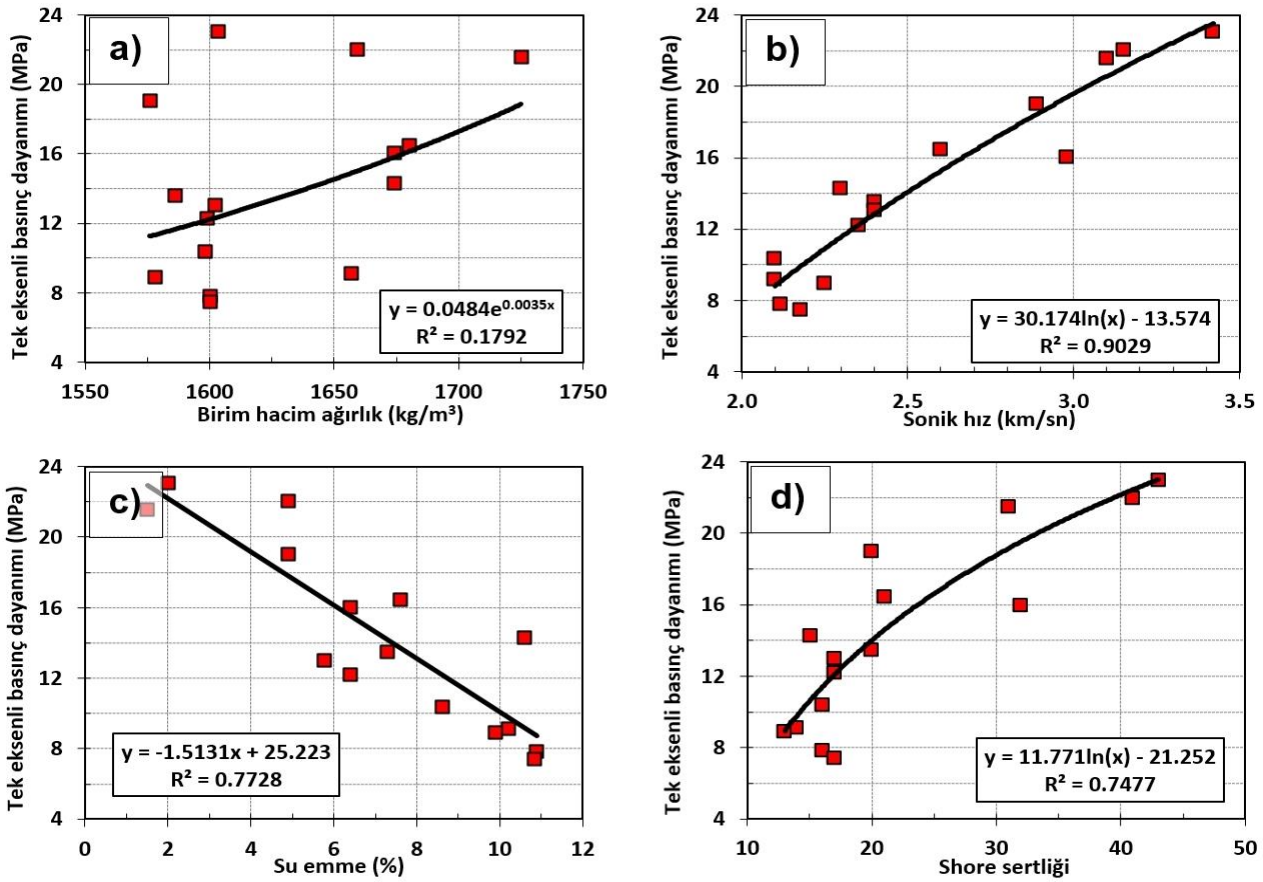
Şekil 11'deki Shore sertlik değerleri uyarınca oluşturulan grafikler incelendiğinde en sert beton örneklerin en az Elbistan uçucu külü ve en çok

CEM V/A kompoze çimento ve Sugözü uçucu külü içeren beton örnekler olduğu belirlenmiştir. En düşük sertliğe sahip örnekler ise Elbistan uçucu külünün en çok oranda kullanıldığı beton bloklar olarak belirlenmiştir. 28 günlük tek eksenli basınç dayanımı değerleri doğrultusunda ANOVA analizi sonucu Quadratik model ile aşağıdaki denklem üretilmiştir. Quadratik model diğer parametreler için de en uygun model olarak seçilmiştir. R² değeri 28 günlük tek eksenli basınç dayanımları için % 90,48, Shore sertlikleri için % 81,67, birim hacim ağırlıkları için % 94,85, su emme değerleri için % 92,09 ve sonik hız değerleri için ise % 87,74 olarak belirlenmiştir.

28 günlük dayanım (MPa)=8,94-0,89*soda sanayi artığı-4,09*elbistan uçucu külü+1,55*CEM V/A çimento+1,18*soda sanayi artığı*elbistan uçucu külü+0,47*soda sanayi artığı*CEM V/A çimento+1,23*elbistan uçucu

külü*CEM V/A çimento+2,26*(soda sanayi artığı)²+6,66*(elbistan uçucu külü)²+1,23*(CEM V/A çimento)²

Box Behnken deney dizaynından elde edilen geopolimer beton örneklerin 28 günlük basınç dayanımı değerleri ile birim hacim ağırlık, sonik hız, su emme ve Shore sertliği değerleri arasındaki ilişki Şekil 12’de verilmiştir. Basınç dayanımları ile sonik hız ve Shore sertliği değerleri arasında pozitif korelasyon bulunmakta iken basınç dayanımları ve su emme değerleri arasında ise negatif korelasyon bulunmaktadır. Tek eksenli basınç dayanımları ile birim hacim ağırlıklar arasında ise kayda değer bir ilişkinin olmadığı gözlenmiştir. Beton örneklerle gerçekleştirilen önceki çalışmalarda benzer korelasyon değerleri elde edilmiştir (Kılıç vd., 2010; Latif Al-Mufti ve Fried, 2012; Güneşli vd., 2017; Kılıç vd., 2018).



Şekil 12. 28. gün tek eksenli basınç dayanımları ile birim hacim ağırlık (a), sonik hız (b), su emme (c) ve Shore sertlik (d) değerleri arasındaki ilişki

Çıkarımlar

Bu çalışma büyük çoğunluğu artık malzemelerden oluşan geopolimer betonların üretilebileceğini göstermiştir. Çalışma kapsamında Sugözü uçucu külleri, Afşin/Elbistan uçucu külleri, Soda Sanayii Solvay Prosesi artıkları ve büyük çoğunluğu yüksek fırın cürüfları ve uçucu küllerden oluşan CEM V/A kompoze çimento kullanılarak hibrit geopolimer betonlar elde edilmiştir. Box Behnken test dizaynı kullanılarak 28 günlük tek eksenli basınç dayanımları esas alınıp geopolimer beton üretimine yönelik quadratik model ($R^2 = \% 90,48$) oluşturulmuştur.

Hibrit beton üretimi sırasında 1570-1725 kg/m^3 arasında değişen birim hacim ağırlıklarına sahip beton numunelerden 7-24 MPa arasında değişen tek eksenli basınç dayanımları elde edilmiştir. Elde edilen tüm geopolimer beton örnekler hafif beton sınıfında yer almaktadır. Ayrıca elde edilen tüm geopolimer beton örnekler dayanımları doğrultusunda yalıtımlarda ve hafif yapılarda kullanılabilecek özelliklerdedir.

Teşekkür

Bu çalışma Dr. Soner TOP'un doktora tezinin ürünüdür. Yazarlar desteklerinden ötürü Yükseköğretim Kurumu'nun Öğretim Üyesi Yetiştirme Programı'na (ÖYP) teşekkür eder.

Kaynaklar

- Abdel-Ghani N. T., Elsayed, H. A. ve Abdelmoied, S., (2018). Geopolymer synthesis by the alkali-activation of blastfurnace steel slag and its fire-resistance, *HBRC Journal*, 14(2), 159-164.
- Arulrajah, A., Kua, T. A., Suksiripattanapong, C., Horpibulsuk, S., Shen, J. S., (2017). Compressive strength and microstructural properties of spent coffee grounds-bagasse ash based geopolymers with slag supplements, *Journal of Cleaner Production*, 162, 1491-1501.
- Ascensao, G., Seabra, M. P., Aguiar, J. B. ve Labrincha J. A., (2017). Red mud-based geopolymers with tailored alkali diffusion properties and pH buffering ability, *Journal of Cleaner Production*, 148, 23-30.
- Askarian, M., Tao, Z., Adam, G. ve Samali, B., (2018). Mechanical properties of ambient cured

one-part hybrid OPC-geopolymer concrete, *Construction and Building Materials*, 186, 330-337.

- ASTM C109 / C109M-16a, Standard Test Method for Compressive Strength of Hydraulic Cement Mortars (Using 2-in. or [50-mm] Cube Specimens), *ASTM International*, West Conshohocken, PA, 2016, www.astm.org.
- ASTM C642-13, 2013. Standard Test Method for Density, Absorption, and Voids in Hardened Concrete. *ASTM International*, West Conshohocken, PA, www.astm.org.
- Bai, T., Song, Z. G., Wu, Y. G., Hu, X. D. ve Bai H., (2018). Influence of steel slag on the mechanical properties and curing time of metakaolin geopolymer, *Ceramics International*, 44(13), 15706-15713.
- Davidovits, J., (1991). Geopolymers Inorganic Polymeric New Materials, *Journal of Thermal Analysis*, 37, 1633-1656.
- Görhan, G., Kahraman, E., Başpınar, M. S. ve Demir, İ., (2008). Uçucu Kül Bölüm I: Oluşumu, Sınıflandırılması ve Kullanım Alanları, *Yapı Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 2, 85-94.
- Güneyli, H., Karahan, S., Güneyli, A. ve Yapıcı, N., (2017). Water Content and Temperature Effect on Ultrasonic Pulse Velocity of Concrete, *Russian Journal of Nondestructive Testing*, 53(2), 159-166.
- Gür, N., Aktaş, A. ve Öztekin, E., (2012). Utilization of soda ash plant solid wastes in manufacture of cement, *Elixir Cement & Con. Com.* 47, 8866-8873.
- Hajimohammadi, A., Ngo, T. ve Kashani, A., (2018). Glass waste versus sand as aggregates: The characteristics of the evolving geopolymer binders, *Journal of Cleaner Production*, 193, 593-603.
- Hassan, H. S., Abdel-Gawwad, H. A., Vasquez Garcia, S. R. ve Israde-Alcantara I., (2018). Fabrication and characterization of thermally-insulating coconut ash-based geopolymer foam, *Waste Management*, 80, 235-240.
- Karakoç, M. B., Türkmen, İ., Maraş, M. M., Kantarcı, F. ve Demirboğa, R., (2016). Sulfate resistance of ferrochrome slag based geopolymer concrete, *Ceramics International*, 42(1), 1254-1260.
- Keyte, L. M., Lukey, G. C. Ve Van Deventer, J. S. J., (2004). The effect of coal ash composition on properties of waste based geopolymers, *International Symposium Of Research Students On Material Science And Engineering*, 1-13.
- Kılıç, A. M., Kılıç, Ö. ve Keskin, M. Ö., (2010). The effect of the rock type forming the aggregate in

- lightweight polymer concrete on compressive and flexural tensile strength, *Scientific Research and Essays*, 5(15), 1986-1992.
- Kılıç, A., Teymen, A., Özdemir, O. ve Atış, C. D., (2018). Estimation of Compressive Strength of Concrete Using Physico-Mechanical Properties of Aggregate Rock, *Iranian Journal of Science and Technology, Transactions of Civil Engineering*, 1-8, <https://doi.org/10.1007/s40996-018-0156-6>
- Kıran, (2019). Kıran geopolimer. http://www.geocement.in/geo_home.php (Erişim tarihi: 23 Mayıs 2019).
- Latif Al-Mufti, R. ve Fried, A.N., (2012). The early age non-destructive testing of concrete made with recycled concrete aggregate, *Construction and Building Materials*, 37, 379-386.
- Lucideon, (2019). MIDAR Technology. https://www.lucideon.com/materials-technologies/midar-technology?source=AMPnewsletter_July18 (Erişim tarihi: 23 Mayıs 2019).
- Maddalena, R., Roberts, J. J. ve Hamilton, A., (2018). Can Portland cement be replaced by low-carbon alternative materials? A study on the thermal properties and carbon emissions of innovative cements, *Journal of Cleaner Production*, 186, 933-942.
- Matsunaga, T., Kim, J. K., Hardcastle, S., Rohatgi, P. K., (2001). Crystallinity and Selected Properties of Fly Ash Particles, *Materials science & Engineering*, 325(1-2), 333-343.
- McNulty, E., (2009). Geopolymers: An Environmental Alternative to Carbon Dioxide Producing Ordinary Portland Cement, Department of Chemistry, The Catholic University of America, *Senior Comprehensive Paper*, 22 s.
- Nikolic, V., Komljenovic, M., Dzunuzovic, N. ve Miladinovic, Z., (2018). The influence of Pb addition on the properties of fly ash-based geopolymers, *Journal of Hazardous Materials*, 350, 98-107.
- Pan Z., Tao Z., Cao Y. F., Wuhrer R. ve Murphy T., (2018). Compressive strength and microstructure of alkali-activated fly ash/slag binders at high temperature, *Cement and Concrete Composites*, 86, 9-18.
- Patel, Y. J. ve Shah, N., (2018). Enhancement of the properties of Ground Granulated Blast Furnace Slag based Self Compacting Geopolymer Concrete by incorporating Rice Husk Ash, *Construction and Building Materials*, 171, 654-662.
- Rangan, B. V., (2014). Geopolymer concrete for environmental protection, *The Indian Concrete Journal*, 88(4), 41-48.
- Renca, (2019). Sustainable construction materials. <http://renca.org/> (Erişim tarihi: 22 Mayıs 2019).
- Rolfe, A., Huang, Y., Haaf, M., Pita, A., Rezvani, S., Dave, A. ve Hewitt, N. J., (2018). Technical and environmental study of calcium carbonate looping versus oxy-fuel options for low CO₂ emission cement plants, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 75, 85-97.
- Sephaku çimento, (2018). Termik santral artık üretim akım şeması. <https://www.sephakucement.co.za/Product-Ash.php>, (Erişim tarihi: 15.10.2018).
- Shen, W., Cao, L., Li, Q., Zhang, W., Wang, G. ve Li, C., (2015). Quantifying CO₂ emissions from China's cement industry, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 50, 1004-1012.
- Sisol, M., Drabova, M. and Mosej, J., (2014). Alkali activation of fresh and deposited black coal fly ash with high loss on ignition, *Gospodarka Surowcami Mineralnymi*, 30(2), 103-115.
- Tekindal, M. A., Bayrak, H., Özkaya, B. ve Genç, Y., (2012). Box- Behnken Experimental Design In Factorial Experiments: The Importance Of Bread For Nutrition And Health. *Turkish Journal of Field Crops*, 17(2):115-123.
- Türker, P., Erdoğan, B., Katnaş, F., Yeğinoğlu, A., (2009). Türkiye'deki Uçucu Küllerin Sınıflandırılması Ve Özellikleri, *Türkiye Çimento Müstahsilleri Birliği*, Ankara, 112 s.
- Vasquez, A., Cardenas, V., Robayo, R. A., Gutierrez ve R. M., (2016). Geopolymer based on concrete demolition waste, *Advanced Powder Technology*, 27(4), 1173-1179.
- Wagners, (2019). Earth friendly concrete. <https://www.wagner.com.au/main/what-we-do/earth-friendly-concrete/efc-home> (Erişim tarihi: 22 Mayıs 2019).
- Yeğinoğlu, A., (1990). Possible Uses of Soda Industry Waste as a Construction Material, *Z. Wasser-Abwasser-Forsch*, 23, 132-135.
- Yun-Ming, L., Cheng-Yong, H., Bakri, M. M. A. ve Hussin K., (2016). Structure and properties of clay-based geopolymer cements: A review, *Progress in Materials Science*, 83, 595-629.
- Zhang, P., Zheng, Y., Wang, K. ve Zhang, J., (2018). A review on properties of fresh and hardened geopolymer mortar, *Composites Part B: Engineering*, 152, 79-95.

Production of lightweight geopolymers from waste materials using Box Behnken test design

Extended abstract

In this study, hybrid geopolymer concrete production possibilities from industrial wastes were investigated. For this purpose, fly ashes were provided from Sugözü Thermal Power Plant and Afşin/Elbistan Thermal Power Plant. Solvay Process wastes were taken from Soda Industrial company located in Mersin province in Turkey. CEM V/A composite cement, which consists mostly of blast furnace slag and fly ash, was also used in geopolymer concrete production. Characterization of the used materials was revealed by using XRD and XRF analyses.

Analysis of XRD (Rigaku Miniflex) showed that Sugözü fly ash was mostly composed of mullite ($Al_4.8Si_{1.2}O_{9.6}$) and quartz (SiO_2), while Soda Sanayii residues mainly consisted of calcium carbonate ($CaCO_3$). It was determined that Elbistan fly ash contained anhydrite ($CaSO_4$), mullite and illite type clays. CEM V/A type cements used in the experiments consisted of calcium silicate (Ca_2SiO_5), mainly.

When the XRF results are examined, it is seen that the sulfur content in the fly ash of Elbistan comes from the sulphate in the anhydrite structure. In addition, in the Soda Sanayii wastes, it is seen that the $CaCl_2$ content and the chloride ratio is very low. The main reason for this is the additional washing process in order to reduce the chloride rate in terms of compliance with the existing regulations in Soda Sanayii production facilities in Mersin. As a result of this process, the ratio of chloride in the wastes is reduced.

Sodium meta silicate (Na_2SiO_3) was used as the alkaline activator to provide geopolymerization. Na_2SiO_3 solution was added to the mortar at a concentration of 5M. No extra water was used during the formation of the mortar. The effects of waste material additions on uniaxial compressive strength, hardness, unit weight, water absorption and sonic velocity properties of geopolymer concrete samples were investigated by using Box Behnken statistical test design. Quadratic models were determined as the most suitable models in the Box Behnken test design according to the test results. It has been identified that R^2 value is 90.48% for 28 day uniaxial compressive strengths, 81.67% for Shore hardness,

94.85% for unit weight, 92.09% for water absorption and 87.74% for sonic velocity values. During the production of hybrid geopolymer concrete, uniaxial compressive strengths for 28 days varied between 7-24 MPa having unit weights of 1570-1725 kg/m^3 . All geopolymer concrete samples obtained were in lightweight concrete class. There was negative correlation between compressive strength and water absorption values while there were a positive correlation between compressive strength and sonic velocity/shore hardness values. There was no significant relationship between uniaxial compressive strengths and unit weight.

This study showed that geopolymer concretes could be produced by using the majority of industrial wastes. In addition, all geopolymer concrete samples obtained could be used in insulation and lightweight construction materials according to their strengths.

Keywords: Geopolymer, Concrete, Sonic speed, Strength, Waste.