

## Sentetik (Kimyasal) Jipslerin Endüstride Kullanımı

I. TOROĞLU, A. YAVUZDOĞAN, B. DÖNGEL  
Zonguldak Karaelmas Üniversitesi, Maden Müh. Bölümü, ZONGULDAK

**ÖZET:** Kimyasal(sentetik) jipsler, çeşitli sanayilerde elde edilen atık maddelerden biri olup dünyada yılda milyonlarca ton üretim yapılmaktadır. Sentetik jipslerin taşınması, stoklanması ve çeşitli endüstrilerde değerlendirilmesi konusunda birçok araştırmalar yapılmaktadır. Bu çalışmada, sentetik jips üretilen tesisler ve elde edilen ürünlerin değerlendirilebilme alanları özetlenmiştir. Ayrıca, ülkemizde yesülfjojipsüm üretimi yapılan Çayırhan Termik santral desülfürizasyon tesisi ve bu tesiste üretilen jips çamurunun özellikleri hakkında kısa bilgiler verilmiştir. Kükürt arıtma tesisinden elde edilen jips çamurunun kurutularak kuru jips, alçı (150-200 °C) olarak değerlendirilmesi (yapı malzemesi olarak) ya da jips çamurunun değişik sıcaklıklarda (200-900 °C arası) dehidratasyonu ile üretilen anhidritlerin çeşitli endüstri alanlarında(yapı, madencilik) kullanılabilirliği tartışılmıştır.

**ABSTRACT:** Chemical (synthetic) gypsum is one of the waste materials accumulated in millions of tonnes yearly by many industries. Its transportation, storage and the evaluation by many industries has been investigated several times. In this paper, synthetic gypsum production plants and their sites of appraisability was summarised. Also, some short information was given about the desulfurization unit of the Çayırhan Thermolectric Power Plant which produces desulfogypsum and about the characteristics of the gypsum mud obtained. The gypsum mud obtained from sulfur refinery plant was criticized for their usage in building site as dry gypsum and lime (150-200 °C) or in many industries such as building and mining as anhydrate produced at different temperatures within the range 200-900 °C.

### 1. GİRİŞ

Dünyada kurulmuş olan sanayi tesislerinden yılda yaklaşık 60 milyon ton kadar sentetik jips atık madde şeklinde üretilmektedir. İşletmeler için bu sentetik jipslerin tesislerden taşınması, stoklanması önemli sorun oluşturmaktadır. Bu nedenle değerlendirilmeleri için çok sayıda araştırmalar yapılmaktadır(Hildebrand, 1990). Sentetik jips üretimi yapılan belli başlı endüstri alanları Çizelge 1'de verilmiştir.

Dünya ülkelerinde üretilen sentetik jipsler taşıma stoklanma ve çevreyi kirletmelerini önlemek için bazı hazırlama ve nötürleştirme işlemlerinden sonra birçok sanayi dalında kullanılmaktadır. Özellikle Japonya ve diğer uzakdoğu ülkeleri ihtiyaç duydukları jipslerin hemen hemen tamamını sentetik jips kaynaklarından karşılamaktadır(Özbayoğlu, 1997). Bu sanayi dalları Çizelge 2'de verilmiştir.

Çizelge 1. Sentetik jips üretimi yapılan endüstriler

Üretilen endüstri alanı	Ürünün adı
Fosforik asit üretimi	Fosfojipsüm
Hidroflüorik asit üretimi	Fluorojipsüm
Asit borik üretimi	Borojipsüm
Oganik asitlerin üretimi	
(Sitrik asit, Tartarik asit)	Organojipsüm
Sofra tuzu üretimi	Saltzjipsüm
Titanyum oksit üretimi	Titanojipsüm
SO ve SO <sub>x</sub> içeren gazların nötürizasyonu	Desülfjojipsüm

Çizelge 2. Sentetik jipsin tüketim alanları

1. Tarımda toprak ıslahında
2. Çimento sanayinde
3. Çimento ve puzolanlarla birlikte stabilizasyon malzemesi üretiminde
4. Alçı yapı elemanı üretiminde
5. Madenciakte

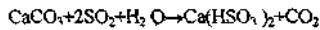
## 2. TEK ÇAYIRHAN TERMİK SANTRALI KÜKÜRT ARITMA TESİSİ

Türkiye Kömür İşletmesi(TKİ) Çayırhan bölgesi linyit kömürlerinin % 4-5 oranında içerdiği kükürlü bileşiklerin ekonomik şekilde fiziksel ve kimyasal yöntemlerle uzaklaştırmayacağı birçok araştırmacı tarafından ortaya konmuştur(Demirel, 1988, Kaytaç, 1992). Yerel tüketim dışında teshin ve sanayide tüketilemeyen Çayırhan linyit kömürleri bölgede 1987 yılında kurulan 2\*150 MW'lık termik santralde yakılmak suretiyle değerlendirilmektedir. Santralin kuruluş yıllarında baca gazlarından çıkan kükürlü ve azotlu bileşikler çevreyi çok fazla kirletmişlerdir.

1991 yılında ise, santral baca gazlarının zararlı etkilerini ortadan kaldırmak için kükürt arıtma tesisi(desülfürizasyon) kurulmuştur. Bu tesis ülkemizde termik santral baca gazlarındaki kükürlü bileşikler tutmaya yönelik ilk tesisidir. Tesisin kükürt tutma verimi % 98'in üzerindedir. Halen, ülkemizde diğer yüksek kükürt içeren kömürlerin yakıldığı termik santrallarda da bu kükürt arıtma tesisinin benzerlerinin kurulmasına yönelik planlamalar yapılmaktadır.

### 2.1 Uygulanan Arıtma Prosesi

Çayırhan Desülfürizasyon tesisinde kireç taşı ( $CaCO_3$ ) kullanılarak ve termik santral baca gazındaki kükürt oksitleri absorbe ederek kalsiyum sülfat ve kalsiyum sülfid oluşturma esasına dayanan Bisehoff prosesi uygulanmaktadır. Bu proseste kullanılan kireçtaşı doğada bol miktarda bulunması ve ucuz olması nedeniyle endüstriyel ölçekte en çok uygulanan yöntemlerdendir. Proseste kullanılan yıkama kolonlarına scrubber denilmektedir. Scrubber daire şeklinde yapılmış kolonlardır. Termik santral gazlarındaki çok ince boyutlu uçucu küt ve tozlar elektrofiltrelerde tutulur. Daha sonra toz içermeyen SO<sub>7</sub> ve NO<sub>x</sub> içeren kirli gaz 2.4 m/sn hızla kolonun tçroe püskürtülür. SO<sub>2</sub> içeren gaz kolondan yukarı doğru çıkarken üzerine çeşitli yüksekliklerde süspansiyon şeklinde kireç taşı sütü püskürtülür. Scrubber'ın absorpstyon zonunda;



kimyasal reaksiyonu meydana gelir. Kolonun daha aşağı kısımlarından süspansiyon içerisine hava üflenir ve aşağıda verilen reaksiyona göre jips çamuru oluşur.

*Toroğlu, /., Yavuzdoğan, A., Döngel, B.*

$Ca(HSO_3)_2 + CaCO_3 + 3H_2O + O_2 \rightarrow 2(CaSO_4 \cdot 2H_2O) + CO_2$   
Gazın kireç taşı sütü ile temas süresi 6.2 saniye kadardır. Tüm basınç kaybı ise 13 milibar civarındadır. 1000 Nm<sup>3</sup> /h kirli gaz için 0.8 m<sup>3</sup> /h kireç sütü süspansiyonu gereklidir. Tesisten elde edilebilecek sentetik jips miktarı günde 1140 ton'dur. Günümüzde tesisten üretilen jips çamuru Sanyer baraj gölü kıyısında kontrolsüz şekilde depolanmaktadır. Çayırhan termik santral flue gas desülfürizasyon (FGD) tesisinin basitleştirilmiş akım şeması Şekil 1'de verilmiştir (Anon, 1987).

### 2.2. Üretilen Jips Çamurunun Kalitesi

Bu çalışmada kullanılmak üzere alman jips çamurunun kimyasal analizleri Çizelge 3'de ve boyut analiz değerleri Çizelge 4'de verilmiştir. Kimyasal analizlerin saptanmasında Atomik Absorpsiyon Spektrofotometre cihazı kullanılmıştır. Boyut analizlerinin saptanmasında ise Micrometrics Accupys 1330 cihazı ve özgül ağırlık ölçümlerinde ise Sedigraf 5100 cihazı kullanılmıştır.

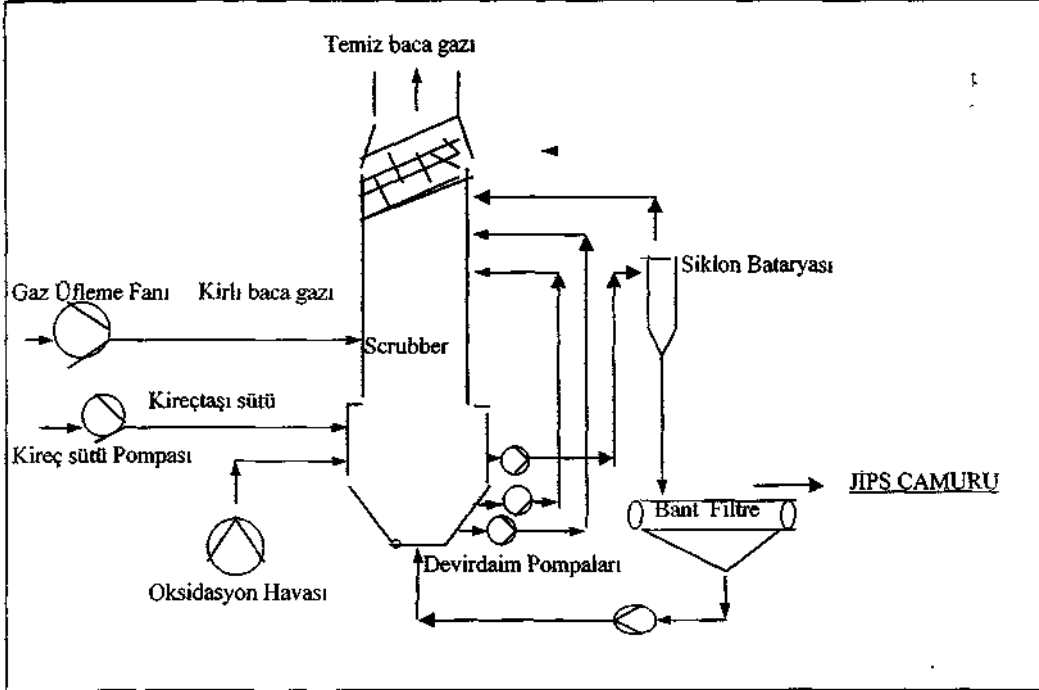
Jips çamuru üzerinde yapılan renk ölçümleri sonucunda % 76.7 beyazlık saptanmıştır. Renk tayininde ise Dr.LANGE Color meter (FMI) cihazı kullanılmıştır. Ölçümler esnasında Y filtresi 545nm. dalga boyu ve standart renk olarak baryum sülfat kullanılmıştır.

Çizelge 3. Jips Çamurunun Kimyasal Analiz Sonuçları

Bileşim	Miktar(%)
CaSO <sub>4</sub> *2H <sub>2</sub> O	95.18
SiO <sub>2</sub>	1.02
MgO	1.55
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.25
-	1.10

Çizelge 4. Jips Çamurunun Boyut Analizi

Etek Aralığı mm	Miktar %	Kumulatif Elek Altı %'sı
-0.080+0.060	19	100 0
-0.060+0.050	2.8	98.1
-0.050+0.040	5.8	95 3
-0.040+0.030	21.1	89 5
-0.030+0.025	27.9	68.1
-0.025+0.020	30.5	40 2
-0.020+0.015	6.9	9 7
-0.015+0.010	0 6	2 8
-0.010	2.2	2 2
Toplam	100.0	



Şekil 1. Çayırhan termik santral flue gas desülfürizasyon (FGD) tesisi

### 3. JİPS ÇAMURUNUN DEĞERLENDİRİLMİŞ OLANAKLARI

Daha önce özellikleri verilen ve bant filtreden alınan jips çamuru iki seçenek izlenerek değerlendirilir. Bu seçeneklerden birincisinde jips çamuru düşük sıcaklıkta kurutulur ve çimento içerisine karıştırılır. İkinci seçenekte ise çamur bir kurutma ve bir dizi dehidratasyon işlemi uygulandıktan sonra değerlendirilir.

Birinci seçenekte çamur 50 °C'de kurutulur ve yüzey rutubeti tamamen uzaklaştırılır. Kurutulmuş olan jips birçok amaçla kullanılmaktadır

- Çimento klinkeri içerisine karıştırılır(İlk defa Güney Afrika'da karıştırılmıştır)
- Toprak ıslahında( toprağı iyileştirici ve gübre olarak, bu madde yonca yaprağı, baklagiller, yer fıstığı ve bezelyenin büyümesinde öncelikle çok önemlidir),
- Özel çimento üretiminde hammadde olarak,
- Madencilikte kömürtozu patlamalarını önlemede,
- Ayrıca böcek ilacı, dolgu malzemesi ve maya bünyesinde besleyici olarak tüketilir

İkinci seçenekte çamur önce düşük sıcaklıkta kurutulur, içerisindeki bünye suyu çeşitli derecelerde ve koşullarda uzaklaştırılır. Genelde 100-200 °C'de kurutulan numuneler alçı olarak isimlendirilir. Özellikle prefabrik binalarda, bina bölme duvarlarında blok ve kirişlerinin üretiminde tüketilir. -Daha yüksek sıcaklıklarda(200-900 °C) kavrulan jips ise anhidrit olarak isimlendirilir ve birçok tüketim yeri vardır.

#### 3.1. Jips Çamurunun Madencilikte Tüketim Olanakları

Madencilik sektöründe jips çamurunun düşük ve yüksek sıcaklıkta kavrulması ile elde edilen ürünler tüketilmektedir. Belli başlı tüketim yerleri aşağıda verilmiştir.

- Kaplama malzemesi
- Sızdırmazlık malzemesi(Yangın barajı yapımında)
- Taban yolu dolgu maddesi olarak.

Bu yerlerinden en önemlisi taban yolu dolgu maddesi olarak tüketimidir.

### 31.1. Taban Yolu Dolgusu Yapımında Anhidrit Dolgu Uygulaması

Maden ocaklarında taban yollarının çevresi genellikle çimento ile doldurulur (Şekil 2). Burada kullanılan çimentonun pahalı olması onun yerini alabilecek daha ucuz malzemelerin aranmasına neden olmuştur. Bu konuda yapılan araştırmalar sonucunda doğal olarak oluşan anhidritin kullanılabilmesi saptanmıştır. Özellikle anhidrit yataklarına sahip olan Almanya'da konu oldukça fazla araştırılmış ve bazı kömür işletmelerinde doğal anhidrit dolgu uygulaması gerçekleştirilmiştir (....., 1992). Almanyadaki doğal anhidrit dolgu uygulamaları ile ilgili bilgiler Çizelge 5'de verilmiştir (Whittek et al., 1980).

Çizelge 5. Almanya'daki anhidrit dolgu uygulaması

İşletme Adı	Damar Kalmılığı(m)	Dolgu Duvarı Genişliği(m)
Holland	1.0-1.4	1.0
Alstaden	2.2	1.8
Alstaden	1.8-2.2	1.6
Mont Cenis	1.8-2.5	1.0
Recklinghau	1.6	1.5
Recklinghau	1.8	1.6
Friedrich der grosse	2.7-3.2	2.0
Friedrich der grosse	2.8	2.0
Walsum	2.2	1.8
Jacobi/Franz		
Haniel	1.3	1.1
Werne	2.7	1.8
Pluto	3.2	2.5

İngilterede British Gypsum firması iki tür doğal anhidriti piyasaya sunmaktadır. Bunlardan birincisi granule (ANPAC C) halinde diğeri ise toz (ANHYDRITE SPEC 2) halindedir. ANPAK C malzemesi 28 günde kurduğunda tek eksenli basınç dayanımı 31.03 MPa ve ANHYDRITE SPEC 2 malzemesi ise 23.90 MPa olmaktadır (....., 1992).

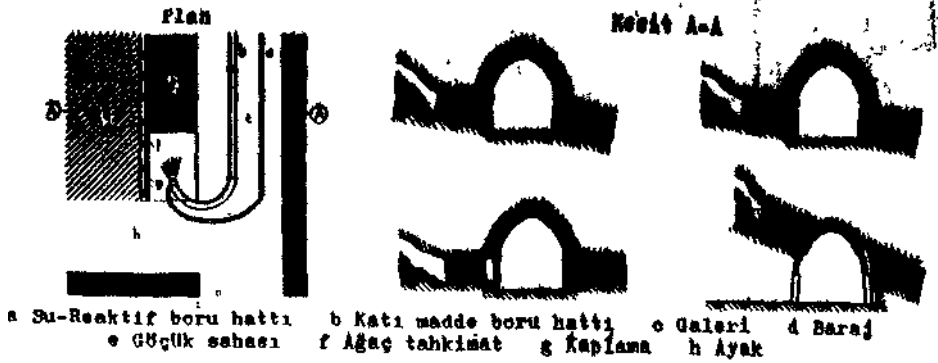
Sentetik jips ise tamamen susuz anhidrit haline dönüştürüldükten sonra kullanılabilir. Bu susuz anhidritin sertleşmesi yani dihidrata dönüşmesi için bazı reaktif maddelere ihtiyaç göstermektedir. Bu katkı maddeleri arasında demir sülfat, potasyum sülfat, şap ve adi tuz sayılabilir. Şekil 2'de 24 saatlik donma zamanından sonra, Su-Anhidrit değerine bağlı olarak Sentetik anhidritin basınç mukavemetinin değişimi verilmiştir. Sentetik anhidrit pülpinün

kusursuz şekilde pompalanması için üst sınır olarak kabul edilen 0.36'lık su-anhidrit değerinde basınç mukavemeti yaklaşık 12 MPa'a ulaşır. Donma zamanı arttıkça basic dayanımı da yükselir ve nihai durumda yaklaşık 20 MPa olur ( Clark and Newson, 1985;Genthe,1971).

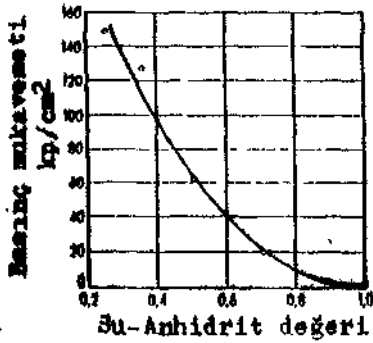
Bu çalışmada, Çayırhan Desülfürizasyon Tesisinde elde edilen desülfürizasyonun Çayırhan yeraltı kömür ocaklarında taban yolu dolgusu olarak kullanılabilmesi araştırılmıştır. Bu amaçla tesisten alınan jips çamuru önce 40 °C'de 15\*10\*3 cm. boyutlarındaki seramik kaplarda kurutulmuştur. Daha sonra, her deneysel çalışma için 350 gram kadar numune yüksek sıcaklıkta dehidratasyon işlemine tabi tutulmuştur. Dehidratasyon işleminde ısıtma sıcaklığı ve süresi değiştirilmiştir. Elde edilen ürünler daha sonra 50 mm çapında yeteri kadar su ile sertleştirici karışımı (Potasyum sülfat + Demir sülfat)(K<sub>2</sub>S<sub>0</sub><sub>4</sub> + FeS<sub>0</sub><sub>4</sub> \*7H<sub>2</sub>O) 50 mm çapında ve 10 cm yüksekliğindeki silindirik kalıplara dökülmüştür. Kalıplardan alınan silindirik örneklerin tek eksenli basınç dayanımları saptanmıştır. Yapılan deneyler sonucunda sıcaklık ve süre artışına bağlı olarak tek eksenli basınç dayanımı artmaktadır. Maksimum değer 900 °C'de, 4 saat pişirme ürünü ile yapılan örnekte alınmıştır. Bu örneğin hazırlanmasında kullanılan su/anhidrit oranı 0.37'dir. Bu örneğin tek eksenli basınç dayanımı 15.80 MPa olarak ölçülmüştür. Tek eksenli basınç dayanımı deneylerinin sonuçları Çizelge 6'da verilmiştir.

Çizelge 6. Tek Eksenli Basınç Deneylerinin Sonuçları

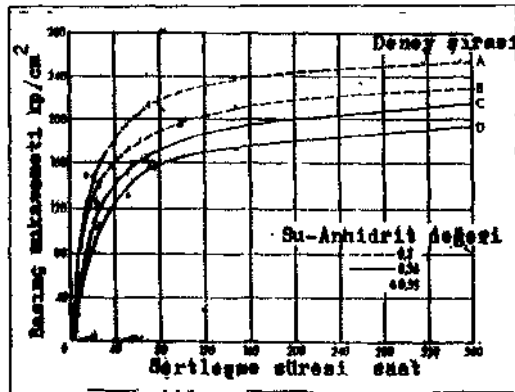
Deneysel No	Susuzlandırma Koşulu	Su/Anhidrit Oranı	TekEksenli Basınç Dayanımı(MPa)
1	600 °C'de 1 saat	0.58	4.35
2	700 °C'de 1 saat	0.56	5.46
3	800 °C'de 1 saat	0.53	5.56
4	900 °C'de 1 saat	0.45	7.88
5	600 °C'de 2 saat	0.53	4.61
6	700 °C'de 2 saat	0.53	5.91
7	800 °C'de 2 saat	0.54	6.61
8	900 °C'de 2 saat	0.42	11.56
9	600 °C'de 4 saat	0.56	5.70
10	700 °C'de 4 saat	0.55	6.40
11	800 °C'de 4 saat	0.49	11.22
12	900 °C'de 4 saat	0.37	15.80



Şekil 2 Su ile karıştırılınca donan malzemeden yapılan galeri yan dolgusu(Genthe, 1971).



Şekil 3 Su-anhidrit değerine bağlı olarak sentetik anhidrit'in basınç dayanımı (Genthe, 1971).



Şekil 4 Donma zamanına bağlı olarak sentetik anhidrit'in basınç dayanımı (Genthe, 1971).

#### 4. SONUÇLAR

Doğada bulunan kalsiyum sülfat bileşikleri yanında birçok kimyasal tesiste sentetik kalsiyum sülfat bileşikleri elde edilmektedir. Fosforik asit üretimi (fosfojipsüm), hidroflüorik asit üretimi (fluorojipsüm), asit borik üretimi (borojipsüm), SO<sub>2</sub> ve SOT içeren gazların nötralizasyonu (desülfojipsüm) sırasında sentetik kalsiyum sülfatlı bileşikler elde edilmektedir.

-Endüstriyel ölçekte üretilen desülfojipsiyum birçok Avrupa ülkesinde ve Japonyada çeşitli sanayi dallarında tüketilmektedir.

-Çayırhan Termik santral desülfürizasyon tesisinden elde edilen desülfojipsiyum çamuru bugün herhangi bir sanayide değerlendirilmemektedir. Halbuki desülfojipsiyum çamurundan çeşitli tip alçı üretmek mümkündür. Bu çalışmada belirlenen 900 °C'de dehidratasyonu yapabilecek bir alçı tesisinin Çayırhan'da kurulması durumunda üretilecek alçının Çayırhan Linyit kömürü ocaklarında taban yolu dolgu maddesi olarak kullanılması olasıdır. Ayrıca jips çamurundan üretilebilecek çeşitli tip alçılar (düşük sıcaklık ürünü), aynı kömür ocaklarında yangın barajı yapımında, kömür tozu patlamalarını önlemede kullanılabilir.

-Çayırhan'daki desülfürizasyon tesisinin benzerinin Bursa-Orhaneti termik santralında da kurulması projelendirilmiştir. Yeni kurulacak tesislerden elde edilecek desülfojipsiyumun değerlendirilebileceği

yerlerin şimdiden planlanması ülkemiz ekonomisine büyük faydalar sağlayacaktır.

## 5. TEŞEKKÜR

Yazarlar, çalışmanın kimyasal analizlerinin ve bazı testlerin yapılmasında katkılarından dolayı, Zonguldak Endüstri Destekleme Merkezine (ZEDEM) ve MATEL A.Ş.; Jips çamuru numunesinin alınması ve nakli esnasında gösterdiği katkılardan dolayı TKİ Orta Anadolu Linyitleri Müessesese Müdürlüğü yetkililerine teşekkür eder.

## 6. KAYNAKLAR

- Anon., 1987. 2x150 MW Çayırhan Power Plant Flue Gas Desulfurization Plant, Contract V.2. TEK Santraller, Pr. ve Ts. D. Bşk., 120 p.
- Clark, A.C. and Newson, S.R. 1985, A Review of monolithic pumped packing systems". The mining Engineer, March, pp.491-495
- Genthe, M., 1971. Su ile Karıştırınca Sertleşen Malzemelerden Yapılan Galen Refakat Barajları, Maden Müh. Odası Yayını, Madencilik-Mart, Cilt X, s. 42-52.
- Gürdal, E., 1991. Alçıtaşı ve Alçıtaşından Üretilen Malzemeler, Ulusal Alçı Kongresi Bildirileri, 4-5 Kasım 1991, Yapı Endüstri Merkezi, İSTANBUL.
- Demirel, H., 1988, Linyitlerde Piritik Kükürdün İki Aşamalı Flotasyonla Temizlenmesi, Türkiye 6. Kömür Kongresi, TMMOB Maden Mühendisleri Odası Zonguldak Şubesi, Zonguldak, s. 191 -205.
- Hildebrand, V. M., 1990. Stand der Rauchgasreinigung bei EVU-Kraftwerken SO<sub>2</sub>-Und NO<sub>x</sub>-Minderung, *Elektrizitätswirtschaft*, Jg.89,Helf9, pp. 435-450.
- Kaytaç, Y., Toroğlu, İ., Altaş, A., 1992, Çayırhan Bölgesi Kömürlerin Değerlendirilmesi, Türkiye 8. Kömür Kongresi, TMMOB Maden Mühendisleri Odası Zonguldak Şubesi, Zonguldak, s.221-224.
- Murakami, K. 1968. Utilization of Chemical Gypsum for Portland Cement. *In Proc. of the 5th Int Symp On the Chemistry of Cement*, Tokyo, pp.519
- Stahl, H. 1991. Die Flotation-auch ein Aufbereitungsverfahren im Umweltschutz. *Erzmetall* 44, Nr. 4., pp.192-195
- Özbayoğlu, F., Gürel, A., 1997. Çayırhan termik santrali desülföjipslerinin stabilizasyon malzemesi olarak kullanımı, II. Ulusal Alçı Kongresi Bildirileri, 2-3 Mayıs1997, Yapı Endüstri Merkezi, İstanbul.

*Toroğlu, İ., Yavıdoğan, A., Oongel, B.*

- Özkul, M.H., 1991. Kimyasal Alçının Kullanılma Olanakları, Ulusal Alçı Kongresi Bildirileri, 4-5 Kasım 1991, Yapı Endüstri Merkezi, İstanbul.
- ....., 1992. O.A.L. İşletmesi Müessesesi Yeraltı Ocaklarında Taban Yolu Kenar Dolgusu Yapımında Çayırhan Termik Santral Arıtma Tesisi Artığı Malzemenin Kullanım Olanaklarının Araştırılması, H.Ü. Zonguldak Müh. Fak. Mad. Müh. Böl. Teknolojik Araş. Projesi, 130 s., Zonguldak.
- Whittekar, B.N., Sing, R.N. and Whittekar, P.E., Anhyrite Packing in European Coalfields, Mining Magazine, Nottingham University, Vol 32, 1980, pp.59-73.