

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Mustafa PARLAKYILDIZ

HAMMADDE OLARAK KİREÇTAŞI VE ÜRETİLEN KİRECİN
STANDARTLARA UYGUNLUĞUNUN ARAŞTIRILMASI

MADEN MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ADANA, 2008

ÖZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**HAMMADDE OLARAK KİREÇTAŞI VE ÜRETİLEN KİRECİN
STANDARTLARA UYGUNLUĞUNUN ARAŞTIRILMASI**

Mustafa PARLAKYILDIZ

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MADEN MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Danışman : Doç. Dr. Ergül YAŞAR

Yıl : 2008 Sayfa : 80

Jüri : Doç. Dr. Ergül YAŞAR

Doç. Dr. Suphi URAL

Doç. Dr. A. Mahmut KILIÇ

Doç.Dr. Özen KILIÇ

Yrd.Doç. Dr. Mustafa AKYILDIZ

Hammadde bazında ele alınan kireçtaşının ihtiyaç duyulan sektörler için aranılan özellikleri bu tez kapsamında incelenmiştir. Kireçtaşının kalitesi olarak değil de kullanım alanına göre fiziksel ve kimyasal içerikleri bakımından değerlendirilmesi sonucu ortaya çıkarılmıştır. Yapı, oluşum, fiziksel ve kimyasal özellikleri ile endüstriyel uygulama platformunda konu içeriğiyle ele alınmış her sektör için temel teşkil eden analiz yöntemleri farklı yönleri ile irdelenmiş sebep-sonuç ilişkisi benimsenerek sonuçlandırılmıştır.

Kireçtaşından elde edilen kireç gelişen teknoloji ile sanayi amaçlı kullanımda başrol oynamaya devam etmektedir.

Bu çalışmada hammadde olarak kireçtaşı ve ürün olarak kirecin fiziksel ve kimyasal özellikleri belirlenmiş, endüstri ve sanayi alanında kullanımı için özellikleri araştırılmıştır. Elde edilen veriler kaliteli kirecin sanayi ve endüstriyel alanda kullanım kriterlerini belirlemiştir.

Anahtar Kelimeler: Kireçtaşı, kireç, fiziksel ve kimyasal özellikler, endüstriyel hammadde ve kireç standardı

ABSTRACT

MSc THESIS

LIMESTONE IS AS RAW MATERIALS AND RESEARCHING UP TO STANDARTS OF PRODUCED LIME

Mustafa PARLAKYILDIZ

DEPARTMENT OF MINING ENGINEERING
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
UNIVERSITY OF ÇUKUROVA

Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Ergül YAŞAR

Year : 2008 **Page :** 80

Jury : Assoc. Prof. Dr. Ergül YAŞAR

Assoc. Prof. Dr. Suphi URAL

Assoc. Prof. Dr. A.Mahmut KILIÇ

Assoc.Prof. Dr. Özen KILIÇ

Assist. Prof. Dr. Mustafa AKYILDIZ

As a raw material, the features of limestone which are demanded by the sectors need, have been examined within this thesis. it has been conceived for the usage feild by the physical and chemical contents, not by the quality of limestone. the analysis methots, being fundamental for all the sectors, which was examined for its constitution, formation, the physical and chemical features in the industrial application platform, has been concluded by researching different aspects and realising the relation of reason and conclusion.

The lime which has been obtained from limestone continues to play leading role with the developed technology in usage for industry.

In this study, the physical and chemical features of limestone as raw material and lime as produced material have been researched the special features which can be used in industrial area. The information obtained shows the using criterions of the quality produced material of lime in the industrial area.

Key words : Limesotene, Lime, Physical and chemistry feathures, Industrial raw marerial and Lime Standard.

Çizelge 2.1. Sıcaklık Değişimi Özgül Isı Arasındaki Etkileşim.....	12
Çizelge 2.2. Türkiye’de Kireç Üreticilerinin Fırın Kapasiteleri (x1000 ton/yıl)	16
Çizelge 2.3. 2002 Yılında Dünyada Yapılan Kireç Üretimi ve 2003 Yılı Tahmini Kireç Üretim Miktarı (US Geological Survey, 2004).....	17
Çizelge 2.4. Kireçtaşının Pişme Türlerinin Kireç Kalitesi Üzerinde Etkileri.....	26
Çizelge 2.5. Kelle Ve Parça Kireçte Numune Alma Miktarları.....	28
Çizelge 2.6. Özgül Isı Sıcaklık Arasındaki Etkileşim.....	33
Çizelge 2.7. Şekerli Suda CaO’e Doymuş Çözelti Elde Etmek İçin Gereken CaO Miktarları.....	34
Çizelge 2.8. Hidratasyon Etkenlerinin Yüzey Alanı.....	40
Çizelge 2.9. Tane Büyüklüğü Ve Yüzey Alanı Hidratasyon Oranıyla Değişimi.....	41
Çizelge 2.10. C, CaO ve Ca(OH) ₂ ’nin Sudaki Çözünme Oranları.....	45
Çizelge 2.11. 2001-2002 Yılı Kireç Tüketiminin Gelişmiş Ülkelerde Sektörel Bazda Dağılımı ve Kireç Tüketimindeki Değişim	51
Çizelge 2.12. Bazı Ülkelerin Tüketim Alanına Göre Tonaj Dağılımı Şu Şekildedir.....	51
Çizelge 2.13. Kireç Üreticisi İlk 10 Ülkenin 2002 Yılı Kireç Satışları.....	52
Çizelge 2.14. 2001-2002 Yılı Verilerine Göre Türkiye’de Kireç Tüketiminin Sektörel Bazda Dağılımı ve Değişimi	57
Çizelge 4.1. Adana Ceyhan Yöresi Kireçtaşlarının Fiziksel Ve Mekanik Özellikleri....	68
Çizelge 4.2. Kireç Numunelerinin Kimyasal Analiz Sonuçları.....	68
Çizelge 4.3. Kalsinasyon Sıcaklığının, Ağırlık Kaybı Ve Aktif CaO Oranı İlişkisi.....	71

Çizelge 4.4. Hacim Değişmezliği Deneyi Sonucu.....	71
Çizelge 4.5. Kızdırma Kaybı Deneyi Sonuçları.....	72
Çizelge 4.6. SO ₃ (Sülfatın Gravimetrik Tayini) Deney Sonuçları.....	73
Çizelge 4.7. Kireç Analiz Sonuçları.....	76

TEŞEKKÜR

Üniversite öğrenim hayatım boyunca ve yüksek lisans çalışmam süresince beni her konuda destekleyen ve yönlendiren danışman hocam Doç. Dr. Ergül YAŞAR 'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans tez çalışmam süresince bana her türlü imkanı sağlayan ve yardımcı olan Nur Kireç San. A.Ő. sahibi Őakir ZALOĐLU, Fabrika Müdürü Mustafa ADIGÜZEL'e ve firma çalışanlarına teşekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca bütün eğitim ve öğretim hayatım boyunca bir gün olsun beni desteklemekten vazgeçmeyen aileme teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa No:

ÖZ.....	I
ABSTRACT.....	II
TEŞEKKÜR.....	III
İÇİNDEKİLER.....	IV
ÇİZELGE DİZİNİ.....	VII
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	IX
1.GİRİŞ.....	1
2.ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	4
2.1. Kireçtaşı ve Kirecin Genel Tanımı.....	5
2.2. Kireçtaşının Oluşumu ve Sınıflandırılması.....	6
2.3. Kireçtaşının Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	9
2.3.1. Fiziksel Özellikleri.....	9
2.3.2. Kimyasal Özellikleri.....	13
2.4. Kireç Üretimi.....	14
2.5. Sönmemiş Kireç.....	17
2.5.1. Sönmemiş Kireç Üretiminin Hammaddeleri.....	17
2.5.1.1. Kireçtaşı.....	17
2.5.1.1.(1). Kireçtaşı ve Sönmemiş Kirecin Mekanik Mukavemeti Ve aşınma Direnci.....	18
2.5.1.1.(2). Kireçtaşının Isı Mukavemeti.....	18
2.5.1.1.(3). Kireçtaşının İklim Şartlarına Dayanıklılığı testi.....	18
2.5.1.1.(4). Kalsinasyon Hızı.....	19
2.5.1.1.(5). Ürün Reaktivitesi.....	19
2.5.1.1.(6). Kireçtaşının Ebat Dağılım ve Şekli.....	19
2.5.1.1.(7). Yüzey Temizliği ve Homojen Kalite.....	19

2.5.1.2. Yakıt.....	21
2.5.1.3. Refrakter.....	22
2.5.1.3.(1). Yüksek Isı Refrakteri.....	23
2.5.1.3.(2). İzolasyon Refrakteri.....	23
2.5.2. Kalsinasyon.....	24
2.5.3. Sönmemiş Kireçten Numune alma ve Test Teknikleri.....	27
2.5.3.1. Numune alma ve Hazırlama.....	28
2.5.3.2. Fiziksel Testler.....	29
2.5.3.3. Kimyasal Testler.....	30
2.5.4. Sönmemiş Kirecin Özellikleri.....	32
2.5.4.1. Fiziksel Özellikleri.....	32
2.5.4.2. Kimyasal Özellikleri.....	35
2.6. Sönmüş Kireç.....	37
2.6.1. Hidratasyon Teorisi.....	37
2.6.1.1. Hidratasyon Denklemleri.....	37
2.6.1.2. Sönmüş Kirecin Hidrat Formları.....	38
2.6.1.3. Hidratasyon Hızı.....	39
2.6.1.4. Sönmüş Kirecin Yüzey Alanı.....	40
2.6.1.5. Plastisite.....	42
2.6.1.6. Sedimantasyon hızı.....	43
2.6.1.7. Su Tutma.....	43
2.6.1.8. Hacim.....	43
2.6.1.9. Dehidratasyon.....	44
2.6.2. Sönmüş Kirecin Özellikleri.....	44
2.6.2.1. Fiziksel Özellikleri.....	44
2.6.2.2. Kimyasal Özellikleri.....	46

2.7. Kireç Tüketimi.....	47
2.7.1. Kireçtaşının Kullanım Alanları ve Tüketimi.....	47
2.7.2. Kirecin Kullanım Alanları ve Tüketimi.....	49
2.7.3. Türkiye de Kireç Tüketimi.....	55
2.8. Çevre Sorunları.....	57
3.MATERYAL ve METOT.....	59
3.1. Materyal.....	59
3.2. Metot.....	60
3.2.1. Kireçtaşının Kimyasal Özelliklerinin Belirlenmesi.....	60
3.2.2. Kireçtaşının Fiziko – Mekanik Özelliklerinin Belirlenmesi.....	60
3.2.2.1. Birim Hacim Ağırlık Deneyi.....	60
3.2.2.2. Su Emme Oranı.....	61
3.2.2.3. Porozite.....	61
3.2.2.4. Tek Eksenli Basma Dayanımı.....	61
3.2.3. Kireçtaşı Numunelerine Uygulanan Analizler.....	62
3.2.3.1. Kalsinasyon.....	62
3.2.3.2. Hacim Değişmezliği Deneyi.....	64
3.2.3.3. Aktif CaO Tayini.....	66
3.2.3.4. MgO Deneyi.....	67
3.2.3.5. Kızdırma Kaybı Deneyi.....	67
3.2.3.6. SO ₃ Deneyi.....	67
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	68
4.1. Kireçtaşının Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	68
4.2. Kalsinasyon Deneyi.....	69
4.3. Hacim Değişmezliği Deneyi.....	71
4.4. Kızdırma Kaybı Deneyi.....	72

4.5. SO ₃ Deneyi.....	72
4.6. Magnezyum Oksit deneyi	73
4.7. Aktif CaO Deneyi.....	73
4.8. Kireçtaşı Tane Boyutunun Kalsinasyon Süresine Etkisi.....	73
5.SONUÇLAR.....	77
KAYNAKLAR.....	79
ÖZGEÇMİŞ.....	81

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 2.1. Ükelere göre kireçtaşı satışları (16 ülke – 569 milyon ton).....	49
Şekil 2.2. Sektörlere göre kireçtaşı satışları	49
Şekil 2.3. Ükelere göre kireç satışları (27 ülke – 72 Milyon ton).....	53
Şekil 2.4. Demir – Çelik sektöründe kireç tüketimi	53
Şekil 2.5. Sektörlere göre kireç satışları(24 ülke – 63 milyon ton).....	54
Şekil 3.1. Çalışılan Kireçtaşı Sahalarının Yer Aldığı Jeoloji Haritası.....	59
Şekil 3.2. Isıl işlem fırını ve hassas terazinin görünümü.....	62
Şekil 3.3. Hacim değişmezliği tayini yapılan kireç tabletleri.....	63
Şekil 3.4. Hacim değişmezliği tayininde kullanılan cihazlar.....	64
Şekil 3.5. Hacim değişmezliği tayininde kullanılan cihazlar.....	65
Şekil 3.6. Nem kuvezi ve hassas terazinin görünümü.....	66
Şekil 4.1. yıkanmış kireçtaşlarının pişirme süreleri ile tane boyutu arasındaki ilişki..	74
Şekil 4.2. Yıkanmamış Kireçtaşlarının Pişirme Süreleri İle Tane Boyutu Arasındaki İlişki.....	75

1.GİRİŞ

Kireç, antik çağlardan beri bilinen ve çok yönlü kullanımı olan bir maddedir. Kireç üretiminin ham maddesi kireçtaşıdır.

Kullanıldığı alanların ve üretiminde katkısı olan ürünlerin son derece çok çeşitli olması nedeniyle kireç endüstrisi, dinamik ve gelişmelere açık bir endüstri dalıdır. Eski yüzyıllarda yalnızca inşaatlarda harç bağlayıcı olarak kullanılan kireç ürünleri sanayinin gelişmesine paralel olarak son iki yüzyılda çelik endüstrisinden kağıt endüstrisine, kimya endüstrisinden karayolları stabilizasyonuna, cam ve otoklav endüstrisinden tarım topraklarının ıslahına kadar artık pek çok alanda kullanılmaktadır.

Bunun başlıca nedenleri;

1. Kirecin diğer elementlere karşı kimyasal afinitesinin büyük olması,
2. Ortamı nötrleştirici özelliği,
3. Doğada çok miktarda bulunması ve ucuz olması,
4. Pahalı kimyasalların geri kazanılmasındaki rolü,
5. Organik canlılar için besin maddesi olması,

Kirecin, Dünya’da son yıllarda en popüler ve gittikçe yaygınlaşan bir kullanım sahası da çevre kirlilikleriyle mücadelede olmuştur. Kireç bu amaçla, örneğin ham ve atık suların şartlandırılması, baca gazları ve belediye çöplerinin artırılması, göl, ırmak ve kapalı deniz koylarının ıslahı gibi pek çok alanda bir rehabilitasyon kimyasalı olarak kullanımı bulunmaktadır.

Batı Avrupa’da son 25 yıl öncesine kadar harç ve sıva kirecinin toplam tüketimdeki payı yüksekti. Ancak yeni yapı tekniklerinin geliştirilmesi, bina yapımının nüfus planlamasına paralel olarak sınıflandırılması ve kirecin yapı harcındaki rolünü kısmen üstlenen kimyasal katkı maddelerin bulunması nedeniyle bu oran bugün % 10’un altında düşmüştür.

Dünya Kireç Üreticileri Derneği’nin (İnt.Lime Assoc) istatistiklerine göre sanayisi gelişmiş bazı ülkelerde sanayi, çevre ve tanıma kullanılan kirecin toplam kireç üretimi içindeki payı aşağıdaki gibidir;

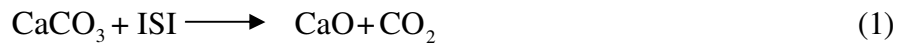
Japonya	: % 99
Belçika	: % 99
Fransa	: % 98
ABD	: % 98
İngiltere	: % 96
Avustralya	: % 96
Almanya	: % 92
Türkiye	: % 56

Kireçtaşı çıkarılacak arazinin keşfi için genellikle jeoloji danışmanına başvurulur. Keşif için söz konusu yerde modern jeofiziksel metotlarla (jeoelektrik, sismik tepki gibi) ön araştırmalar yapılır. Kireçtaşının kalitesi ve miktarının doğrulanması için karot sistemiyle geniş aralıklı ve rastgele 350 m derinliklere kadar varan karot sondajları yapılır. Bu sistemle hava şartlarının numune üzerindeki bozucu etkileri önlenmiş olur. Böylece kireçtaşı yatağının sınırları ve muhtemel rezerv de tespit edilir.

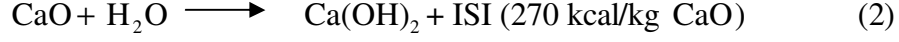
Çıkarılan kireçtaşının işlenmesi sırasıyla;

1. Kırma,
2. Pulverizasyon ve ince öğütme,
3. Yıkama ve sınıflandırma,
4. Ebatlama (eleme),
5. Ayırıştırma,
6. Depolama gibi işlemlerin gerçekleştirilmesi ile olur.

Kireç, kireçtaşının fırınlarda $900^{\circ}C$ civarındaki sıcaklıklarda kalsine edilmesi ile elde edilmektedir.



Kireç üretiminde, kireç taşı veya dolomitik kireçtaşı irice bloklar halinde özel fırınlarda $900^{\circ}C - 1000^{\circ}C$ sıcaklıkta kızdırılarak (kalsine edilerek) sönmemiş kirece (CaO veya $CaO + MgO$) dönüştürebilmektedir. Sönmemiş kirecin higroskopik özelliği sonucu suyla olan kontrollü reaksiyonu neticesinde sönmüş kuru toz kireç elde edilir.



Bu çalışmamızda kireçtaşı ve kirecin sanayi kullanımında ki özellikleri araştırılmış olup yerli ve yabancı sanayide kullanılacak özellikte kireçtaşı ve kireç hammaddesi üretiminin aşamaları gözden geçirilmiştir. Sanayi hammaddesi olarak günümüzde kullanımı fazla olan kireçtaşı ve kireç için yapılmış olan önce ki araştırmalar gözden geçirilmiş olup daha kaliteli ürün eldesi için yapılan analizlerle sanayide, maliyeti düşük kalitesi yüksek ürünün elde edilmesi amaç edinilmiştir. Ayrıca ürünlerin sanayide kullanım standartları araştırılmış ve uygun ürün eldesi hedef alınmıştır.

Günümüz kireç üretim teknolojisi zaman geçtikçe kendini yenilemeye çalışmaktadır. Fakat dünya üretim teknolojisinin gerisinde kalmaktadır. Bu durum sanayi amaçlı üretimde maliyet sıkıntısını göz önüne çıkarmakta yerli kireç üreticileri yüksek maliyetler arasında ezilmektedir. Bu durumdan kurtulmak amacıyla kirecin hangi şartlarda daha kaliteli ve maliyetsiz üretiminin arayışı içerisinde olmalıdırlar. Bu çalışmayla kireç sanayicilerine ışık tutması amaçlandırılmıştır.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Bu bölümde kireçtaşının ve kirecin özellikleri incelenmeden önce kireçtaşı ve kireçle ilgili genel bilgi verilecek ve Türkiye'nin kireçtaşı ve kireç rezervi, üretimi ve en son verilere göre yapılmış olan ihracat ve ithalat değerleri ile genel olarak dünyada kireç rezervi olan ve üretimini yapan ülkeler hakkında bilgiler verilecektir.

Bağlayıcı maddelerden en eski bilinen malzeme kireçtir. Eski Babil, Mısır, Finike, Hitit ve Persler tarafından hava kireci yapıda bağlayıcı madde olarak kullanılmıştır. Romalılar devrinde su kireci bulunmuş ve su içerisindeki inşaatlarda kullanılmıştır. Bu arada puzolanik kirece (volkanik esaslı, killi, kalkerli toprak) Türkler tarafından tuğla kırıkları (pişmiş kil) öğütülüp karıştırılmış ve Horasan harcı olarak kullanılmıştır. Ayrıca bu tür bağlayıcı Mısır'da homra, Hindistan'da surki adıyla bilinmektedir. Bizans'ta ise kireç, sıva fresk tekniği altında uygulanmıştır. Orta çağda, bu sanayide daha fazla bir ilerleme olmamıştır. 9. ve 12. yüzyıllarda puzolan bile Avrupa'da kaybolmuştur. Smeathon (İngiliz) 1756 yılında deniz feneri yaparken killi bir kireci pişirerek su kireci ve hidrolik bağlayıcı fikri üzerinde önemli adımlar atmıştır (Smeathon, 1756).

Kireçtaşı kimyasal ve organik etkilerle denizel ortamda çöken maddelerin oluşturduğu bir kayadır. Bütün jeologlar kireçtaşının safsızlıklar hariç kalsit, aragonit, dolomit ve manyezit gibi dört ana mineralden oluştuğunu belirtmektedir (Boynton, 1980; Önem, 1997) .

Hidrotermal etki ile oluşan kireçtaşı genellikle kristal yapıdadır. Değişik granit türlerindeki kalsiyum karbonat hidrotermal etkilerle oluşmaktadır. Genel olarak pek çok maden yatağında sülfür içeren maden yataklarında kalsiyum karbonat kristallenmektedir. Maden yatağını oluşturan tüm mineraller kristallendikten sonra kalsiyum karbonat kristallenmektedir. Kireç tüfü içeren maden yatakları, bileşiminde ayrıca aragonit ve kalsiyum karbonat da bulundurmaktadır (Grout, 1932; Betehtin, 1957).

Kireç, kireçtaşının çeşitli derecelerde (850-1450 °C) pişirilmesi sonucu elde edilen, suyla karıştırıldığında, tipine göre havada veya suda katılma özelliği gösteren, beyaz renkli, inorganik esaslı bağlayıcı madde türüdür.

Dünya’da kireç ürünleri kadar çok çeşitli kullanım alanları olan bir ürün daha mevcut değildir. İnsanlığın kireçtaşı ne zaman fırınlarda yakıp sönmemiş kirece dönüştürdüğü ve daha sonra suyla söndürüp harç yapımında kullandığı tam olarak bilinmemekle beraber Türkiye’nin doğusunda bulunan kireç harçlı kalıntılar 14 000 yıl öncesine dayanmaktadır.

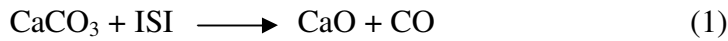
Kireçtaşı yakma tekniğini ilk geliştiren Romalılar; inşaatlarının yanı sıra kireci(hala fazla bozulmadan) duran yol yapımında da kullanmışlardır. Eski Mısırlılar, piramitlerin yapımında bağlayıcı olarak kireç harcına yer vermişlerdir.

19. yüzyıldan itibaren Avrupa’da sanayinin gelişmesine paralel olarak kirecin teknik alanlarda kullanımı da önem kazanmış ve bilhassa gelişmiş ülkelerde inşaat harcı/sıvası dışında bizzat üretim tekniğinde ve çevre arıtımında kullanılması olağan hale gelmiştir.

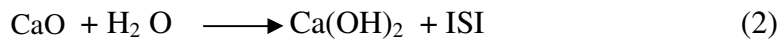
2.1. Kireçtaşı ve Kirecin Genel Tanımı

Kireçtaşı veya kalker, karbonatlı tortul kayaç ve fosiller için kullanılan genel bir deyim olup, yapısında prensip olarak kalsiyum karbonat (CaCO_3) veya kalsiyum karbonat / magnezyum karbonat bileşikleri ($\text{CaCO}_3/\text{MgCO}_3$) kombine halinde bulunur. Bunu yanı sıra içinde değişik oranlarda demir, alüminyum, silisyum, kükürt gibi safsızlıklara da rastlanabilir. Kireçtaşı içindeki MgCO_3 miktarının %20 – 40 arasında olması durumunda dolomit adını alır.

Kireçtaşı fırınlarda yakılmasıyla, sönmemiş veya yanmış kireç (CaO) elde edilir. Bu olaya kalsinasyon denir.



Sönmemiş kireç ise suyla reaksiyona girdiğinde, ortama ısı vererek toz halindeki sönmüş kirece ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) dönüşür (hidratasyon veya söndürme):



Kireçtaşı ve kirecin ana elementi olan kalsiyum (Ca), miktar bakımından dünya kabuğunda rastlanan tüm elementler içinde oksijen, silisyum, alüminyum ve demirden

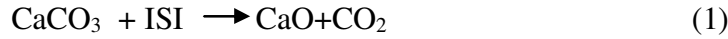
sonra beşinci sıklıkta bulunur. Kalsiyum; tüm topraklarda, suda, bitki ve hayvan hayatında mevcuttur. İnsan ve hayvanların gıdalar yoluyla aldıkları kalsiyumun, hayati bir önemi vardır. Kalsiyum eksikliği sağlık problemlerine ve kemik deformasyonlarına yol açar.

Dünyada çok çeşitli formasyon ve tiplerde kireçtaşı mevcuttur. Bunlar orijin, jeolojik formasyon, mineralojik yapı, kristal yapısı, kimyasal bileşim, renk ve sertlik özelliklerine göre gruplandırılırlar.(örneğin tebeşir; traverten gibi)

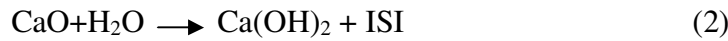
Kalsiyum karbonatın iki ayrı kristal şekli, doğada hiçbir zaman saf halde bulunmayan kalsit ve aragonit dir. Teorik olarak % 56 CaO ve %44 CO_2 ihtiva ederler. Kalsitin rhombohedral yapıda ve sertliğinin 3 mohs olmasına karşın, $400^\circ C$ de kalsite dönüşen aragonitin kristal yapısı orthorhombik ve sertliği 3.5-4 mohs civarındadır.

Kireç taşının diğer modifikasyonları rhombohedral yapıdaki dolomit $CaMg(CO_3)_2$ ve magnezit (=magnezyum karbonat) $MgCO_3$ 'dır.

Kireç, kireçtaşının fırınlarda $900^\circ C$ civarındaki kalsine edilmesiyle edilir.



Reaksiyon ürünü kalsiyum oksit veya diğer ismiyle sönmemiş kireç (CaO); bu haliyle kullanıldığı gibi, suyla reaksiyona sokularak toz sönmüş kireç [$Ca(OH)_2$] şeklindeki kullanımı da çok yaygındır.



2.2 Kireçtaşının Oluşumu ve Sınıflandırılması

Kireçtaşı kimyasal ve organik etkilerle sularda çöken maddelerin oluşturduğu bir kayadır. Bütün jeologlar kireçtaşının safsızlıklar hariç, kalsit, aragonit, dolomit ve manyezit gibi dört ana mineralden oluştuğunu belirtmektedir (Boynton, 1980; Önem, 1997).

Yeryüzü karalarının yaklaşık % 10'unu kapsayan kireç taşlarının oluşumu birbirlerini karşılıklı etkileyen üç ana faktöre bağlıdır;

1. İklim,
2. Jeofizik olaylar,
3. Deniz seviyesi(135 milyon sene önce tahminen 100 metre daha yukarıdaydı)

Kalsiyum karbonat sedimantasyonu (çökmesi) organik ve inorganik olmak üzere başlıca iki yolla oluşur. Organik oluşum, çeşitli organizma kabuk, iskelet ve salgılarının sedimantasyonuna; inorganik (veya kimyasal) oluşum ise karbonatların doğrudan olarak çökmesine (kristalizasyon) dayanır (Philip, 1984).

Karbonik ve diğer mineral asitleri içeren çözeltilerin ve aşınmanın etkisi ile yapısında kalsiyum bulunduran kayalar parçalanmaktadır. Bu şekilde serbest kalan kalsiyum akarsularla denize taşınmaktadır. Çözünmüş halde bulunan kalsiyum karbonatın bir kısmı deniz suyundaki düşük çözünürlük nedeni ile tortullaşmaktadır (Othmer, 1978).

Kireçtaşı içeren mağaralardaki dikitler, kireç içeren tuzlu çözeltilerden yapısında karbondioksit bulunan kireçlerin çökmesi ile oluşmaktadır. Tuzlu çözelti oyuklara sızmakta ve su, ısı etkisi ile buharlaşmaktadır. Çözelti bu şekilde fazlası ile doymuş hale geldiğinden, çok iyi dağılmış olan tortular ayrılmakta, yavaş yavaş sertleşmekte ve süregelen dehidrasyon sonucunda da kristalleşmektedir (Othmer, 1978).

Özellikle geniş deniz dibi bölgelerinde, kalsiyum karbonat içeren çok büyük bölgeler oluşmaktadır. Bu kütleler, ilk önce kireç çamuru halinde olmaktadır. Kurumuş deniz bitkileri ve omurgasız hayvanlar, bu kireç çamuru içindeki kirecin iskeletini oluşturmaktadır. Bütün bu maddeler daha sonra kireçtaşı haline dönüşmektedir (Betehtin, 1957).

Oluşum şekilleri organik ve inorganik olarak iki grupta incelenmektedir. Bunlar;

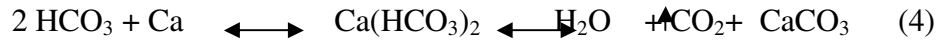
- **Organik oluşum:** Bu tip kayacın oluşumunda doğrudan organizmalar rol oynar. Deniz ve göllerde yaşayan bitki ve hayvan organizmaları (foraminifer, alg, polip, mollusk, ekinodem, sünger v.b.) suda çözünmüş halde bulunan kalsiyum ve karbonatı özümleyerek kabuk, diş, iskelet gibi sert kısımlarında kalsiyum karbonat olarak biriktirirler. Bu sentezler sıcak ve ılıman sularda daha kolay olur organizmalar öldükten sonra bu birikimlerin tabakalar halinde 200 -500

milyonluk zaman dilimleri boyunca üst üste çökmesiyle kireç taşları oluşur. Halen dünya deniz diplerinin %37,4'ü bu tip tabakalarla örtülür.

- **İnorganik oluşum (kimyasal oluşum):** Deniz ve göllerdeki azotlu organik maddelerin bozunması ve buna paralel olarak havadaki karbondioksitin yüksek sıcaklıklarda çözünmesiyle sudaki CO₂ konsantrasyonu artar. Erimiş haldeki CO₂ suyla reaksiyona girerek karbonik asidi (H₂CO₃) oluşturur (Çiçek 1999).



Karbonik asidin sudaki kalsiyum iyonuna etkisiyle dönüşümlü bir kimyasal olay meydana gelir ve bunun sonucunda da zaman zaman CaCO₃ çökerir.



Kalsiyum karbonat çökmesi ısı, basınç ve çalkalanma ile sıkıya bağlantılıdır. Isı düşmesi, basınç azalması ve çalkantılı çökelmeyi arttıran nedenlerdir.

Diğer bir kimyasal oluşum modeli, kalsiyum içerikli çözeltilerin uygun sıcaklık, basınç ve konsantrasyonda kızgın kayalar (örneğin granit) üzerine çökmesi ve eski zamanlarda atmosferde bol miktarda bulunan karbondioksit ile reaksiyona girerek kireçtaşını oluşturmasıdır.

Kireçtaşı oluştuğu bölgeye, kimyasal bileşimine, yapısına ve jeolojik oluşumuna göre sınıflandırılabilir. Kireçtaşı, kimyasal bileşimi esas alınarak şu şekilde sınıflandırılmaktadır (Boynton, 1980).

- Kalsiyum içeriği yüksek kireçtaşı: Yüksek oranda kalsiyum karbonat ile %5'den daha az magnezyum karbonat içermektedir.
- Magnezyum içeriği yüksek kireçtaşı: Kalsiyum karbonatın yanı sıra %5-20'ye kadar da magnezyum karbonat içermektedir.

Diğer kireçtaşı türlerinin Avrupa'da ve Amerika'da benimsenmiş olan tanımlamaları şunlardır (Boynton, 1980; Othmer, 1978; Kraus ve ark., 1959; Grout, 1932).

- Killi kireçtaşı: Yapısında, kille birlikte oldukça yüksek oranda SiO₂ ve Al₂O₃ bulunmaktadır.

- Karbon içeren kireçtaşı: Safsızlık olarak turba veya asfalt gibi çeşitli tipte organik madde içeren rengi siyah olan ve yandığında genellikle kötü bir koku çıkaran kireçtaşı türüdür.
- Çimento taşı: Safsızlık olarak kil içeren kireçtaşıdır ve portlant çimentosu üretimi için uygun oranda SiO_2 , Al_2O_3 ve CaCO_3 içermektedir.
- Tebeşir: Rengi, sertliği ve saflığı büyük ölçüde değişebilen tebeşir, kalsiyum karbonatın yumuşak ve fosil içeren bir türüdür. Tane boyutu çok küçük olduğundan biçimsiz görülmektedir. Gözenekli bir yapıya ve çok büyük yüzey alanına sahiptir.
- Demirli kireçtaşı: Yapısında safsızlık olarak oldukça fazla miktarda demir içeren sarı veya kırmızı renkte kireçtaşıdır.
- Eritme taşı: Bu kireçtaşı en saf türlerden biridir. Metalurjik süreçlerde eritme taşı olarak kullanılmakta ve en az %95 oranında kalsiyum karbonat içermektedir.
- İzlanda sparı: En saf kireçtaşı türüdür; hemen hemen tamamı kalsiyum karbonattır (%99,9). Optik cisimlerin yapımında kullanılmakta ve nadiren rastlanmaktadır.
- Fosforlu kireçtaşı: %5'e kadar fosfor içeren, kalsiyum yüzdesi yüksek bir kireçtaşı türüdür. Kökeni ise deniz organizmalarıdır.
- Marn: SiO_2 ve kil içeren kalkerlere verilen marn ismi aynı zamanda göllerdeki ve bataklıklardaki kil içermeyen, buna rağmen toprak ve kil içeren tortullar için de kullanılmaktadır. Marn deniz organizmalarının oluşturduğu karbonat içeren bir kireçtaşı türüdür. Gevşek kristal yapısına çeşitli oranlarda karışmış olan kil ve kum içermektedir; yumuşaktır.
- Traverten: Gözenekli bir yapısı vardır, kısmen mikroskopik organizmalar tarafından oluşturulmaktadır. Doğal ve sıcak mineral kaynak sularındaki kalsiyum karbonatın çökmesi ile oluşan traverten mermer gibi kullanılmaktadır. Oniks ise daha az gözeneklidir ve bantlı bir yapıya sahiptir.

2.3. Kireçtaşının Fiziksel Ve Kimyasal Özellikleri

2.3.1. Fiziksel Özellikleri

- **Molekül ağırlığı** : CaCO_3 : 100.09, MgCO_3 : 84.32
- **Renk** : Kireçtaşının rengi içinde ihtiva ettiği safsızlıklar için bir ölçüdür.

Beyaz renk yüksek derecedeki saflığın; gri tonları karbon kaynaklı safsızlıkların (kalsinasyon sırasında yok olur) veya/ve demir sülfidlerin varlığının; kahverengi, yeşil, açık sarı ve kırmızı renkler demir ve mangan muhteviyatının işaretleridir. Pembe renk ise dolomitik yapı belirtisidir.

Mermerdeki safsızlıklar çok çeşitli renk ve desende bulunurlar.

- **Tekstür ve kristal yapısı:** tüm kireçtaşı çeşitleri kristal yapıda olup yapıdaki ebat, homojenlik ve düzen durumuna göre yoğunluk ve sertlik değerlerinde kendi aralarında farklılıklar gösterir.

Kalsitik ve dolomitik kireçtaşları rhombohedral; aragonit ise ortorhombik yapıya sahiptir.

- **Porozite (gözeneklilik) ve su emme kabiliyeti (absorbasyon):** Kireçtaşı: % 0.1 – 30; Mermer %0.1 – 2; tebeşir % 15 – 40; dolomit % 1 – 10 arasında bir gözenekliliğe sahiptir. Gözenek ve organik madde oranına bağlı olan su emme kabiliyeti ise yoğunluğu yüksek bir kireçtaşı için % 0.4 mertebesindedir. (tebeşir % 20)
- **Özgül ağırlık:** Oda sıcaklığında kalsitin özgül ağırlığı 2.72 g/cm^3 ; aragonitin 2.94 g/cm^3 ; dolomitin 2.86 g/cm^3 tür.
- **Görünür yoğunluk:** Gözenek oranına ve gözeneklerdeki su miktarına bağlı olarak değişen görünür yoğunluk, 110 C° 'de kurutulmuş tipik bir kireçtaşı için $2 - 2.3 \text{ g/cm}^3$; dolomit için $2.7 - 2.9 \text{ g/cm}^3$ arasında değişir.
- **Dökme yoğunluk (yığın yoğunluğu) :** Öğütülüp elenen kireçtaşının birim hacmindeki ağırlığıdır. Dökme yoğunluk, görünür yoğunluğa, ebat dağılımına tanecik şekline ve nem oranına bağlıdır. Örneğin görünür yoğunluğu $1.40 - 1.45 \text{ g/cm}^3$ civarındadır. Genellikle $2 - 2.3 \text{ g/cm}^3$ arasında değişen dökme yoğunluk, ince taneli fraksiyon oranının büyümesiyle % 25'lere varan artışlar gösterir.
- **Sertlik :** Ticari kireçtaşının sertliği genellikle 2-4 mohs arasında değişir. Dolomit daha sert fakat kırılmandır.
- **Mukavemet :** Mermer ve traverten oluşumlarının çok yüksek mukavemet değerlerine sahip olmasına karşın tebeşir ve marın mukavemet değerleri çok düşüktür.

Basınç veya kırılma mukavemeti:	80 – 2000 kg/cm ²
Kesme mukavemeti	: 40 – 210 kg/cm ²
Çekme mukavemeti	: 24 – 62 kg/cm ²
Aşınma mukavemeti	: 4 – 10 kWh/t

- **Isı iletkenliği** : Gözenek durumuna ve yapıya bağlı ısı iletkenliği, sıcaklık arttıkça azalır. 130C’de ölçülen değerler aşağıdaki gibidir.

Kireçtaşı : 0.0039

Dolomit : 0.0034

Tebeşir : 0.0022

- **Özgül ısı**: Sıcaklık durumuna göre özgül ısı değişim göstermektedir. Çizelge 2.1’de sıcaklık farkına bağlı olarak özgül ısı değişimi verilmiştir.

Çizelge 2.1. Sıcaklık Değişimi - Özgül Isı Arasındaki Bağntı (LOKMAN, 2000)

Sıcaklık	Özgül ısı (cal/gC)
0	0.191
200	0.239
400	0.270
600	0.296
800	0.322

- **Erime noktası** : Tüm kireçtaşı türleri erimeden önce oksitlerine dönüşürler. CaO ‘in erime noktası 2800 C, MgO ‘in erime noktası 2570 C dir.

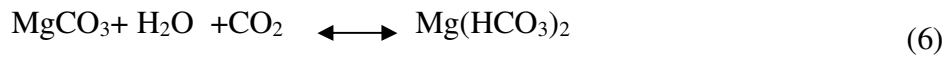
- **Beyazlık** : Beyazlık, kağıt ve boya endüstrisinde dolgu maddesi ve pigment olarak kullanılan doğal (NCC = Natural Calcium Carbonate) ve yapay (PCC = Precipitated Calcium Carbonate) mikronize kireçtaşı üretimi için önemlidir.

NCC üretimi için istenen beyazlık aralığının 75 – 95 arası olmasına mukabil PCC için 95 üzerinde bir beyazlık gerekir (ölçüm: DIN 5033, Bölüm 9 ve DIN 53163).

2.3.2. Kimyasal Özellikler

Karbonatlar kimyasal olarak oksit ve hidroksitler kadar aktif olmadıklarından fiziksel özellikleri daha önemlidir. Aşağıda kireçtaşının bazı önemli kimyasal özellikleri verilmektedir.

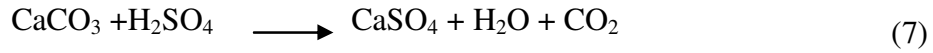
- **Kimyasal stabilite** : Kalsitik ve dolomitik kireçtaşları kimyasal olarak en kararlı maddeler arasındadır. 600 C sıcaklığa kadar kesinlikle ayrışmazlar ve CO_2 ihtiva etmeyen sulardan etkilenmezler. Bununla beraber aragonit, kalsit ve dolomit gibi stabil değildir ve sulu ortamlarda ve ya 400 C 'nin üzerinde kristal yapısını değiştirmeden kalsite dönüşür. Kireçtaşı daha yüksek sıcaklıklarda ayrışarak kalsiyum okside dönüşür (kalsinasyon). Kuvvetli asitler kireçtaşına etki eder (karbonik asit hafifçe bir destabilizasyon etkisi yapar).
- **Karbondioksit ile reaksiyon** : Kireçtaşının çözünme oranı karbondioksitli sularda artar. Kireçtaşı dönüşümlü bir reaksiyonla kalsiyum bikarbonata dönüşür.



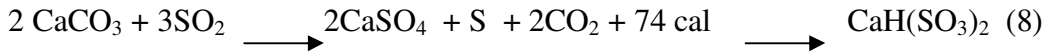
Bikarbonat iyonunun ısıtılmasıyla karbondioksit uçar ve reaksiyon geriye dönerek kalsiyum/magnezyum karbonat yeniden çöker (boru ve kazanlarda çökme mekahnizması) CO_2 oranı arttıkça kireçtaşının çözünürlüğü hafifçe yükselir. Örneğin 1 atm CO_2 basıncında 1g/l çözünen kireçtaşı, 30 atm CO_2 basıncında 28 g/l çözünür.

Çözünürlük sıcaklıkla ters orantılıdır. Örneğin 1 atm CO₂ basıncında 9 C’de 1.3 g/l çözünen kireçtaşı 35 C sıcaklıkta 0.765 g/l; 50 C de 0.6 g/l çözüdür.

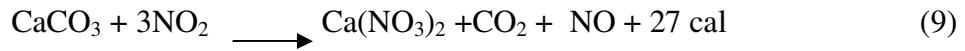
- **pH değeri** : Kalsitik kireçtaşının sudaki pH değerinin 8 – 9 olmasına karşın dolomitin pH değeri 9 – 9.2 arasındadır.
- **Asitlerle reaksiyon** : Kireçtaşı genellikle tüm kuvvetli asitlerle CO₂ çıkararak reaksiyona girer ve bu nedenle asit nötralizasyonunda kullanılır.



Kalsitik kireçtaşı, seyreltik hidroklorik ve nitrik asitle oda sıcaklığında kolayca reaksiyona girer. Kireçtaşının kükürtlü asitlerde 95 C nin üzerinde olan reaksiyonu baca gazı desülfürizasyon prosesinin temel taşıını teşkil eder:

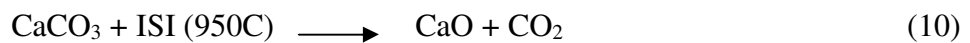


Kireçtaşı azotdioksit ihtiva eden gazlarla da kireç kadar hızlı reaksiyona girer:



Buna mukabil azotmonoksitle reaksiyona girmez.

* **Temel dekompozisyon** : Kireçtaşının en önemli özelliğidir. Bütün karbonatlı kayaçlar yüksek sıcaklıklarda (600 °C) CO₂ gazı vererek oksitlerine dönüşürler(kalsinasyon).



Kireçtaşının ısıtılmasıyla içindeki CO₂ gazının taşa uyguladığı iç basıncıda dissosiasyonla (dekompozisyon) birlikte atar. Örneğin 600 C de 0.03 atm basınç, 800 C de 0.24 atm, 900 C de ise 1 atm olur.

2.4. Kireç Üretimi

Teknolojideki gelişmelerle birlikte kirecin kullanım alanlarının yaygınlaşmasıyla tüm dünyada kireç tüketimi her geçen yıl artmaktadır. Artan ihtiyacın karşılanması için kireç üretimi son yıllarda artış göstermeye başlamıştır.

Kireçtaşı üretimi sırasında takip edilen kademeler aşağıdaki gibidir:

- Ocak aynasının tespiti,
- Delik delme,
- Patlatma,
- Kırıcılara nakil,
- Kırma, eleme, yıkama,
- Klasifikasyon ve stoklama,

Kireçtaşı kırma ünitelerinde çeneli, konik, darbeli ve silindir kırıcılar kullanılır.

Türkiye’de 2004 yılında yapılan kireç üretimiyle ilgili yaklaşık bilgiler aşağıda verilmiştir. Kireç üretimi yapılan fırınların kapasiteleri ise Çizelge 1 de yer almaktadır (AKÜD, 2006).

- Toplam fırın kapasitesi 7 800 000 ton/yıl ; özel sektör 3 510 000 ton/yıl (%45), kapalı devre üretim (kağıt, şeker, soda ve entegre çelik tesisleri) 4 290 000 ton/yıl (%55).
- Kapasite kullanımı: ~%75-80
- Sanayide kullanılan kireç: 2 100 000 ton/yıl
- Harç/Sıva malzemesi olarak kireç üretimi: 1 675 000 ton/yıl

1998 yılında şeker fabrikalarının ürettiği kireç miktarı 430 000 ton ve soda sanayinin 630 000 ton olup, fabrikalar hakkında kapasite bilgileri elde edilememiştir. Kağıt fabrikalarının yıllık üretim kapasitesi 180 000 ton’dur.

Türkiye’de kireç üreticilerinin fırın kapasiteleri çizelge 2.2. de verilmiştir.

Çizelge 2.2. Türkiye’de Kireç Üreticilerinin Fırın Kapasiteleri (x1000 ton/yıl) (DPT, 2001)

Fabrika Adı	Kapasite	İl	Fabrika Adı	Kapasite	İl
Dirmil Kireç	140	Antalya	Bergama Kir	215	İzmir
Kaksan Kireç	50	Adana	Kimtaş Kir	86	İzmir
Nur Kireç	100	Adana	İzmir Kireç	50	İzmir
Baykal Kireç	40	Adana	Muğla Kireç	76	Muğla
Nurdağ Kireç	25	Adana	Truva Kireç	10	Çanakkale
Çukurova	35	Adana	Kirsan Kireç		Kütahya
İsdemir	200	İskenderun	Eksaş Kireç		Kütahya
Beytaş Kireç	40	Malatya	Şehribanoğlu	50	Afyon
Vatan Kireç	10	Malatya	Paksan	125	Adapazarı
İyidemirler	25	Malatya	Nuh	165	Kocaeli
Elkisan	27	Elazığ	Entegre	125	İstanbul
Usallar	22	Elazığ	Orkisan	80	İstanbul
Marsan	100	Mardin	Sedef	30	İstanbul
Mercanoğlu	30	Gaziantep	Trakya Kireç	140	Kırklareli
Kardemir	140	Karabük	Bozöyük Kir	20	Bilecik
Erdemir	315	Ereğli	Kar Kireç	35	Bursa
Barkisan Kir	165	Bartın	Demireller	45	Bursa
Kavkisan	30	Samsun	Erciyes Kir	150	Nevşehir
Karsan Kireç	30	Samsun	Kırşehir Kir	56	Kırşehir
Akkisan	36	Samsun	Baştaş	65	Ankara
Dörtler Kireç	25	Samsun	Nursan kireç	30	Ankara
Üçler Kireç	45	Samsun	Altınpatlar	8	Ankara
Sağiroğlu	40	Amasya	Erdem	50	Ankara
Çetinler Kireç	50	Amasya	Karkisan	25	Ankara
Kandilkaya	20	Çorum	Birlik Kireç	10	Ankara
Gümüşkale	40	Gümüşhane	Hakkisan	40	Ankara
Küre Kireç	25	Kastamonu	Öz Kireç	4	Ankara
Mitaş		Çorum	Çalı Kireç		Ankara
Hastaş		Çorum	Çağlayan Ki	25	Ankara
Balkaya	20	Çorum	Aktaş Kireç	8	Ankara
Karkisan	20	Ordu	Haksan kireç	16	Ankara
Bayraktar Kir	20	Tokat	Kartal kaya	50	Ankara
Nimsan Kireç	65	Tokat	Öztaş kireç	50	Eskişehir
Nurtaş Kireç	8	Zonguldak	Sivas kireç	30	Sivas
Boykisan	30	Boyabat	Muğla Kireç	76	Muğla
Kirsan Kireç		Kütahya	Truva Kireç	10	Çanakkale
Toplam			3 837		

* Tahmin edilen, (1) Hidrolik kireç, (2) Sadece sönmemiş kireç, (3) Satışlar esas alınmıştır

Birkaç sanayileşmiş ülkenin dışında ülkelerin kireç üretimleri, kireç kalitesindeki değişimler, üretilen kireçlerin tipleri ve kireç üreten endüstriler hakkında veri elde etmek oldukça güç olmakta ve kesin bilgilere ulaşılamamaktadır. 2002 yılında dünyada yapılan kireç üretimi ve 2003 yılı tahmini kireç üretim miktarı Çizelge 2.3'de gösterilmiştir. (US Geological Survey, 2004).

Çizelge 2.3. 2002 Yılında Dünyada Yapılan Kireç Üretimi ve 2003 Yılı Tahmini Kireç Üretim Miktarı (US Geological Survey, 2004)

Ülkeler	2002	2003*
ABD	17 900	18 200
Avusturya	2 000	2 000
Brezilya	6 300	6 500
Kanada	2 220	2 250
Çin	22 500	23 500
Fransa	2 500	2 500
Almanya	7 000	6 800
İran	2 000	2 000
İtalya (1)	3 000	3 000
Japonya (2)	8 050	7 400
Meksika	6 500	6 500
Polonya	2 000	2 000
Rusya	8 000	8 000
G. Afrika (3)	1 600	1 600
İngiltere	2 000	2 000
Türkiye	3 198	3 198
Diğer Ülkeler	19 202	19 802
Toplam	116 000	117 000

2.5. Sönmemiş Kireç

2.5.1. Sönmemiş Kireç Üretiminin Ham maddeleri

Kireçtaşının (kalker) fırınlarda yakılmasıyla elde edilen sönmemiş kirecin ekonomik ve aynı zamanda iyi kalitede üretilebilmesi için proses girdileri olan kireçtaşı, yakıt ve refrakter malzemenin uygun secimi elzemdir.

2.5.1.1. Kireçtaşı

Kireçtaşının sönmemiş kireç kalsinasyonuna uygunluğunun tespiti için belli yöntemlerle alınan numunelerde tayin edilecek özellikler aşağıda belirtilmektedir.

2.5.1.1.(1) Kireçtaşı ve Sönmemiş Kirecin Mekanik Mukavemeti ve Aşınma Direnci

Kireçtaşı ve üretilen sönmemiş kirecin, mekanik mukavemetinin ve aşınma direncinin gerek fırın öncesi gerekse fırın içindeki fiziksel zorlanmalara karşı yeterli olması gerekmektedir. Aksi durumda, ufalanan kısımlar taş gözeneklerini ve boşlukları tıklayarak fırın basıncını artırır. Sonuçta fırın bloke olur.

Kireçtaşının basınç mukavemeti, numunelerin, hidrolik pres altında gittikçe artan basınçlarda yol agregaları için kullanılanları şunlardır;

Los Angeles aşınma testinde döner bir silindire demir bilyalarla birlikte şarj edilen kalker numuneleri, 30 – 33 d/d da belli bir süre rotasyona tabi tutulduktan sonra ufalanan kısımların toplam miktara oranı bulunur.

Paget çarpma testinde kalkerin çarpma mukavemeti ölçülür. Silindir şeklinde numune özel yapılmış bir kaba konur ve üzerine 1 cm yükseklik artışlarıyla 2 kg lık balyoz düşürülür. Balyozun numune kırılmadan önce son bırakıldığı yükseklik çarpma mukavemetinin bir ölçüsü olur.

2.5.1.1.(2). Kireçtaşının Isı Mukavemeti

Bazı kireçtaşları 900 C altındaki ısılarda, kalsinasyon sırasında ve ısı dalgalanmalarında ufalanma eğilimindedirler. Bu durum, fırın yatak kesidinin gaz geçirgenliğini azaltarak kalsinasyonu olumsuz yönde etkiler. Bu nedenle laboratuvar deneylerinde kireçtaşının ısıya mukavemeti tespit edilir.

2.5.1.1.(3). Kireçtaşının İklim Şartlarına Dayanıklılığı Testi

Kireçtaşının gözeneklerine dolan yağmur suyu, don olduğunda, taşta basınç yaparak onun ufalanmasına neden olur. Bu durumun önceden tespiti için kireçtaşı numunelerine sodyum sülfat ve magnezyum sülfat testleri uygulanır. Kireçtaşı numuneleri adı geçen sülfatların 21 C deki doymuş çözeltilerine 18 saat süreyle batırıldıktan sonra 101 – 104 C deki fırında kurutulur ve tekrar 21 C ye soğutulur. Beş defa tekrar edilen bu işlem sonucunda numunedeki dökülme oranı hesaplanır.

2.5.1.1.(4). Kalsinasyon Hızı

Kireçtaşlarının cinslerine göre kalsinasyon hızları farklıdır. Belli bir üretim hızında düşük kalsinasyon hızına sahip kireçtaşı, ya daha uzun bir kalsinasyon zonu ya da daha yüksek zon sıcaklığı gerektirir. Kalsinasyon hızı laboratuvarlarda, DTA (diferansiyel termo analiz) yöntemiyle kireçtaşında çıkan CO₂ gazının sıcaklığının ölçülmesiyle tespit edilir.

2.5.1.1.(5). Ürün Reaktivitesi

Kalsinasyon şartlarının aynı olmasına rağmen bazı kireçtaşları değişik reaktivitede sönmemiş kirece dönüşürler. Laboratuvarında tespit edilen bu durum, kireçtaşı içindeki safsızlıklara, kristal/gözenek yapısına ve değişik kalsinasyon hızlarına bağlıdır.

2.5.1.1.(6). Kireçtaşının Ebat Dağılımı Ve Şekli

Kireçtaşı ebat aralığı fırın yapısına göre değişebilmekle beraber genellikle 2 : 1 veya en azından 3 : 1 oranındadır. Daha fazla ebat aralığı ürün kalitesini, verimliliği ve ton başına ısı tüketimini olumsuz yönde etkileyebilir. Fırına beslenebilecek en büyük taş ebadı 75 – 150 mm arasındadır. Küçük taş ebadıyla çalışan (30mm'den küçük) dikey shaftı özel fırınlar ve toz ebadında kireçtaşını bile kalsine edebilen döner fırınlar mevcuttur.

Homojen ebatlı kübik taşlar yassı biçimli taşlara göre daha hızlı kalsine olurlar. Ayriyeten yassı taşların gaz akışına dirençleri daha fazla olduğundan yakma havası çekiş fanının enerji sarfiyatı daha fazla olur. Bununla beraber elek altı oranı az olan ve ton taş bazında daha az enerji tüketen çeneli, silindirik ve döner konkasörlü kırıcıdan çıkan hafif yassı biçim tercih edilmektedir.

2.5.1.1.(7). Yüzey Temizliği Ve Homojen Kalite

Bilhassa küçük taş ebatlarında yüzeye yapışan kil, yatak boşluklarını tıkar ve yüzeyde eriyerek blokaja sebep olur. Bu nedenle taş yüzeyleri örneğin basınçlı suyla yıkanmalıdır. Fırına beslenen kireçtaşının, uygun ebat aralığı ve kalitesi bakımından sürekliliği sağlanmalıdır.

Kireçtaşından numune alma:

1. Parti taneleri parçalı : parça halindeki kireçtaşı veya sönmemiş kireçten numune alma yöntemleri TS 11669'da, BS 6463: Part 1'de ve ASTM C50 – 57'de belirlenmiştir. Yığını kamyon veya banttan alınacak numune miktarları, parti büyüklüğüne sahip bir yapısına göre değişkenlik gösterebilir. Örneğin max. 10 mm parça büyüklüğüne sahip bir kalker için TS'ye göre her 450 kg'lık partiden 1 kg numune alınması ön görülürken, parça büyüklüğü max. 89 mm'ye çıktığında 6800kg'lık parti başına 35 kg numune alınması öngörülmektedir.

Dörtleme metoduna göre karıştırılarak azaltılan numunelerden belli bir miktar alınarak laboratuvarında öğütülür. Çeşitli standartlarda öğütülmüş numune boyutları aşağıdaki gibidir;

TS	: Fiziksel deneyler	: 1,25 mm
	Kimyasal deneyler	: 0,090 mm (150KG)
ASTM	:	: 0,150 mm
BS	:	: 3,35 mm (5 kg)
	Sönmemiş kireç reaktivite testi	: 1,7 mm (% 70 – 75)
		0,075 mm (% 25 -30)
	Kimyasal analiz	: 0,150 mm (100kg)

Alınan numuneler 110^oC 'de kurutulduktan sonra hava ve nem girmemesi için desikatörlerde saklanır.

2. Parti taneleri toz şeklinde: Toz kirecin bulunduğu torbaların en az % 1 'i açılır ve ucu kesik meyilli boru veya numune sondası, torba valfindan diagonal bir biçimde daldırılarak numuneler alınır. Dörtleme metoduyla 150 g 'a indirilen numune hava ve nem geçirmeyen kaplarda saklanır.

2.5.1.2. Yakıt

Kalsinasyon için kullanılan ve ton başına kireç üretim giderinin % 40 – 50' sini teşkil eden yakıtın tür ve kalitesinin üretilen kireç kalitesine olan etkisi büyük boyutlardadır. Bazı yakıtlarla gözenekli, yumuşak pişmiş, reaktif kireç; bazılarıyla az gözenekli, sert pişmiş, az reaktif kireç üretilebilir.

Kullanılan yakıt, kirecin kükürt ve safsızlık içeriğine de etki eder. Ayriyeten emisyon oluşturması nedeniyle çevre kirliliği açısından da önemi vardır.

En eski tip kireç fırınlarında (pota ocağı) genellikle kurutulduktan sonra kullanılan ağaçlar, kireçtaşıyla değişen sıralarda üst üste konularak alttan ateşlenirdi. Uzun ve yavaş alevle yanan kireçtaşı, reaktivesi yüksek kirece dönüşürdü. Daha sonra kullanılan iri taneli bitümlü kömürlerin yanması kısa ve daha şiddetli alevle olduğundan aşırı yanmış kireç oranı çoğaldı. Ayriyeten yüksek ısılarda yanma külünün eriyerek kireçle reaksiyona girmesi tanelerin kendi aralarında ve refrakterle bloklaşma tehlikesi meydana getirir. Baca gazlarındaki emisyonlar ise çevresi sorunlara yol açtı. Buna mukabil kömür daha az uçucu ihtiva ettiğinden ısı emisyonu, dolayısıyla yanma randımanı arttı.

Klasik şaft fırınları ise sürekli çalışmakta ve yakıt olarak ince taneli bitümlü kömür, indirekt gaz, fuel – oil ve doğal gaz kullanılmaktadır.

- ince taneli bitümlü kömür külünün erime noktası 1200 C'den fazla ve kül miktarı da az olduğundan pek sorun çıkarmamaktadır. Ayriyeten küller fırın çıkışında elenmektedir. Kükürtün büyük kısmı birim kütlede daha büyük yüzeye sahip olan ince taneli fraksiyon tarafından emilmektedir.
- İndirekt gaz yakma sisteminde yakıt, fırın dışındaki kameralarda indirgen bir ortam oluşması için eksik havayla yakılmaktadır. İndirekt gaz, yakma gazı ve inert gazdan teşekkül etmektedir. Yakma gazının ana bileşenleri CO , H₂ ve az miktarda CH₄'dür. İnert gaz ise genellikle N₂'den oluşur. Aşağıda örnek olarak bir indirekt gazın önemli bileşenlerinin analizi verilmektedir:

CO : % 5, H₂ : % 10, CH₄ : % 4, N₂ : % 52, CO₂ : % 5 ve O₂ : % 1 'dir.

Kömürün külünün büyük kısmı yakma kamerasında kaldığından kireçle reaksiyona girme tehlikesi çok azalmıştır. Isı değeri 1500 Kcal/Nm³ olan indirekt gaz, kireci uzun alevle yavaş yakarak reaktif olmasını sağlar.

- Fuel – oil ya gazlaştırıldıktan sonra yada taşın üzerine jet nozzıllarla direkt püskürtülerek verilir. Uzun ve yumuşak bir alev elde etmek için genellikle az bir hava fazlasıyla yakılır (koyu duman teşekkülü). Kireç kalitesi orta – düşük reaktiviteli olur. Kükürtün büyük kısmı CaSO₄ olarak parça yüzeylerinde tutulur. Kül oluşmaz. Spesifik ısı değerleri 1100 – 1250 kcal/kg-CaO arasında değişmektedir.
- Eser miktarda kükürt ve hiç kül bırakmayan çevre dostu doğal gazla diğer yakıtlara göre daha uzun ve yumuşak alev; dolayısıyla daha reaktif kireç elde edilir.

Gerek yüksek emisyon değerleri gerekse düşük reaktiviteli ürün nedeniyle klasik şaft fırınları modernleştirilmiştir. Günümüz modern şaft fırınlarında artık yüksek ısı randımanlarında ve düşük emisyon ve kızdırma kaybı değerlerinde az – orta pişmiş kireç kalitesi, elde edilebilmektedir.

2.5.1.3 Refrakter

Uygun refrakter seçimi fırının ekonomik çalışması açısından çok önemlidir. Bir fırının refrakter tuğla seçimi, fırının cinsine ve fırındaki farklı zonlara göre değişir. Örneğin kireçtaşının döküldüğü fırının ön ısınma bölgesinde çarpma aşınmasına ve ufalanmaya direnci fazla yüksek sıcakların olduğu kalsinasyon zonunda ise ısı ve kimyasal aşınma yüksek; ısı iletkenliği az refrakter tuğlaları seçmek daha uygun olur.

Kireç fırınlarında kullanılan refrakter tuğlalar iki bölümde incelenebilir;

1. Yüksek ısı refrakteri
2. İzolasyon refrakteri

2.5.1.3.(1) Yüksek Isı Refrakteri

Yüksek ısı refrakterlerinin aşınma, mekanik, termal şok, kimyasal direnç gibi teknik özelliklerinin yüksek olması gerekir. Bu nedenle modern şaft fırınlarında ön ısıtma ve soğutma zonlarında genellikle % 35 – 40, kalsinasyon zonunda ve bazen soğutma zonunda da % 70 Al₂O₃ içerikli alümina refrakter tuğlalar kullanılır. Şamot ve yüksek alüminatlı tuğlaların kireçle reaksiyona girmeleri 1200 C'den sonra başlar. Isının daha da artmasıyla tuğla yüzeyi yumuşar ve ufalanma meydana gelir.

Kalsinasyon zonunda daha dirençli olan magnezit krom refrakterler daha pahalı olmalarına rağmen alüminat tuğlalara tercih edilmekte beraber Cr⁺⁶'nın olumsuz çevresel etkileri nedeniyle, son zamanlarda kromsuz magnezit tuğlalar kullanılmaya başlanmıştır.

Cr₂O₃'ün zehirsiz olmasına karşın bu bileşik oksidik ve alkali ortamda suda çözülerek toksidik + 6 değerli krom bileşenlerine dönüşür.

Refrakterin ömrünü kısaltan en önemli kimyasal aşınma, fırın atmosferindeki alkali bileşenleriyle bilhassa K₂CO₃ etkisiyle meydana gelir.

Kalsinasyon zonunda silika tuğlaların da kullanılması oldukça popülerdir. Son gelişmeler ise magnezit-zirkonyum tuğlalar istikametindedir.

2.5.1.3.(2) İzolasyon Refrakteri

İzolasyon refrakteri fırının ısı kayıplarını önler ve çelik fırın iskeletin aşırı ısınmasını engeller. Özellikle ısının yüksek olduğu kalsinasyon zonunda izolasyon tuğlaları 4 – 5 kat örülür. En dış kata özel izolasyon maddeleri konur. İzolasyon tuğlalarıyla yüksek ısı tuğlaları arasında ısı tuğlalarının zarar görmesi durumunda belli bir süre devreye girebilecek kalitede şamot tuğlalar konur.

Tuğla örümün de harç malzemesi olarak bağlayıcı katılmış örgü harçları kullanılır. Örneğin magnezit toz harcının içine bağlayıcı olarak magnezyum sülfat, magnezyum klorür ve cam suyu katılmaktadır.

Kireç fırınlarında genellikle refrakter ömrünü kısaltan faktörler şunlardır;

- Beslenen malzemede aşırı ebat farklılıkları
- Fırın kesitinde değişiklikler
- Fırın kesitinde heterojen ısı dağılımı
- Sık fırın duruşları
- Fırını hızlı devreye alma / soğutma
- Uygun olmayan refrakter seçimi
- Uygun olmayan refrakter örümü
- Fırın sıcaklarının aşırı yükselmesi.

2.5.2. Kalsinasyon

Sönmemiş veya yanmamış kireç, kireçtaşının yaklaşık 900 – 950 ° C sıcaklıklarda belli bir süre içinde çözünüp kalsiyum okside dönüşmesiyle elde edilir. Bu iki yönlü dönüşüme kalsinasyon denir.



Bu arada parantez içindeki sayılar, molekül ağırlıklarını göstermekte olup 100 birim ağırlığındaki kireçtaşının çözülmesi sonucunda 56 birim ağırlıkta kalsiyum oksit ve 44 birim ağırlık karbondioksit oluşmaktadır.

Bir kg CaCO₃ dekompozisyonu için 900 ° C sıcaklıkta 733 kcal'ye ihtiyaç vardır. Dekompozisyon sıcaklığına erişilinceye kadar verilecek 442 kcal/kg da hesaba katılırsa toplam enerji ihtiyacı yaklaşık 1175 kcal/kg-CaO'e çıkar.

Kireçtaşının dekompozisyon kinetiğini belirleyen faktörler aşağıdaki gibidir;

- Fırının ön ısıtma bölgesine giren kireçtaşı, yükselen yanma gazları ile 800 ° C 'ye kadar ısınır. Bu sıcaklıkta taştan çıkan CO₂ basıncı, fırın atmosferinde bulunan CO₂'in kısmi basıncına eşittir.
- Sıcaklık yükseldikçe taş yüzeyinin dekompozisyonu başlar ve 900 ° C ye geldiğinde CaO'e dönüşmüş kireçtaşı tabakası örneğin 0,5 mm 'ye ulaşır.

- Kalsinasyon sıcaklığı olan 900 C ‘ye geçildiğinde kısmi basınç 1 atmosferi geçer ve kireçlenen tabakanın kalınlığı artar ve kalsinasyon tamamlanır.CO₂’in taştan ayrılma işlemi gerçekleşmektedir. Bu arada rekarbonizasyonu önlemek için kireçtaşından çıkan karbondioksit gazı ortamda uzaklaştırılır.

Yüzeyde ve ön ısıtma bölgesinde 800 C’lerde başlayan taş dekompozisyonu, yüzeyden çekirdeğe gittikçe yavaşlar. Bunun ana nedenlerinden biri, teşekkül eden CaO in ısı geçirgenliğinin CaCO₃ ’a oranla daha az olmasıdır.

Kalsinasyon süresi t, aşağıda verilen formül yardımıyla yaklaşık olarak hesaplanabilir;

$$t = \frac{F \times d \times R \times a^2}{2k \times (T_s - T_o) \times 10} \quad (7)$$

F= form faktörü, kireçtaşı(plaka=1, silindir=0,55, küp=0,48, küre=0.37)

d= kireçtaşı yoğunluğu

R= kalsinasyon sırasında birim ağırlıktaki kireçtaşı yüzeyinde akan ısı miktarı

a= kireçtaşı yarı kalınlığı

k= kireçtaşının ısı geçirgenlik katsayısı

T_s= çözünme sıcaklığı

T_o= kireçtaşı yüzey sıcaklığı

Bu formüle göre küre şeklindeki bir taş, plaka şeklindeki bir taşa göre yaklaşık üç defa daha hızlı kalsine olur.

Diğer taraftan kalsinasyon süresi, taş yoğunluğu ve kalınlığı arttıkça uzar.

Kireçtaşının çözünme sıcaklığına etki eden en önemli faktörlerin başında içindeki CO₂ basıncı ve CO₂ konsantrasyonu gelir.Sıcaklık ve basınç dengede olursa dekompozisyon statiktir. Ama sıcaklıkta ufak bir yükselme, kireçtaşı içindeki CO₂

basıncının ve fırın atmosferine taşın içindeki CO₂ konsantrasyonunun derhal artırılmasına yol açar.

Isının, kalsinasyon sıcaklığını geçmesi halinde aglomerasyon başlar, gözenekler ve gaz yolları kapanır, taş küçülür ve ağırlaşır. Çekirdekteki karbonat kısmın çok azalması ve böylece serbest CaO oranının çok yükselmiş olmasına rağmen gözenekler kapandığından kirecin reaktivitesi düşer. Böyle pişmiş kirece aşırı pişmiş sert kireç denir. Kireçtaşının pişme türlerinin kireç üzerindeki etkileri çizelge 2.4. de gösterilmiştir.

Çizelge 2.4. Kireçtaşının Pişme Türlerinin Kireç Kalitesi Üzerinde Etkileri (LOKMAN,2000)

Pişme türü	Sıcaklık (°C)	Gözenek sayısı	Yoğunluk (g/cm ³)	Çekirdek oranı (%)	Serbest CaO oranı(%)	Reaktivite (dak.T60)
Az pişmiş	<900	Az	2,0 – 3,5	>15	<80	Düşük(>9)
Yumuşak pişmiş	900-1000	Çok	1,5 – 1,9	3-6	>85	Yüksek(<3)
Orta pişmiş	1000-1100	Orta	1,8-2,4	2-4		Orta(3-9)
Sert pişmiş	1100-1400	Az	2,4-2,6	1-2	>90	Düşük(>9)
Sinterleşmiş	>1400	yok	3,0-3,5	Yak.0	>95	Yok

Kalsinasyon derecesi, kireçtaşının pişmesi esnasında kalsine olabilen kısmının pişmeden önceki toplam kalsiyum karbonata olan oranıdır. Örneğin; saflık derecesi % 96 olan 100 g bir kalkerin pişirme esnasında ancak 94,6 g 'ı kalsine olmuşsa kalsinasyon derecesi: $K=94,6 / 96 \times 100 = \% 98,5$ olur

Kalsinasyon derecesini hesaplamak için aşağıdaki formülden yararlanılabilir.

$$K = \frac{1 - \frac{100}{44 \times S} \times A}{1 - \frac{A}{100}} \times 100 (\%) \quad (8)$$

S= Kireçtaşının safiyet oranı(%)

A= Kireçtaşının nemi düşüldükten sonra 1000 C de net ağırlık kaybı= (n/m)/(100-m)*100(%)

n= 100 g numunenin 600 C de ağırlık kaybı

m= 100 g numunenin 1000 C de ağırlık kaybı

Ürünlerdeki serbest CaO , CaCO₃ ve safsızlık miktarlarının teorik olarak 100 g kireç taşı bazında hesaplanması ise aşağıdaki formüller yardımıyla olur:

$$\text{Serbest CaO} = \frac{0,56 \times K \times S}{100 - (0,44 \times K \times S / 100)} (\%) \quad (18)$$

$$\text{CaCO}_3 = \frac{S \times (100 - K)}{100 - (0,44 \times K \times S / 100)} (\%) \quad (19)$$

$$\text{Safsızlık} = \frac{4 \times 100}{100 - (0,44 \times K \times S / 100)} (\%) \quad (20)$$

2.5.3 Sönmemiş Kireçten Numune Alma ve Test Teknikleri

Sönmemiş kireç, atmosferle reaksiyona girmesi ve ıslak deri ile bilhassa gözle temasla yakıcı özelliğinden dolayı numune alınmasında dikkatli olunması ve mümkünse mekanik numune alma cihazlarının kullanılması gerekir.

Sönmemiş kireç, su ve CO₂ 'den özellikle çok etkilenir. Bu nedenle nemli ve hava akımlı ortamlarda sönmemiş kirecin özellikleri değişebilir. Kirecin fırında soğutulması sırasında % 0,3 – 0,5 ; silolarda % 0,4 – 0,7 arasında nem kapabileceği

ortaya çıkmıştır. Numuneler su buharını ve CO₂' yi geçirmeyecek şekilde kapalı kaplarda saklanır. Laboratuvarlar da desikatör kullanılması yerinde olur.

2.5.3.1. Numune Alma ve Hazırlama

Numune alma türleri şu şekilde isimlendirilebilir;

- Anlık Numune : Tek bir operasyonla, tek bir yerden alınan numune.
- Spot Numune : Aynı yerden zaman zaman alınan bir ve ya birbirini takip eden iki veya daha fazla anlık numunelerin karışımı.
- Komposit Numune : Değişik zaman ve yerlerde alınan spot numunelerin karışımı ile elde edilen numune.
- Laboratuvar Numunesi : Spot ve komposit numunelerin karışımı ile elde edilir.

Reaktivite ve kükürt tayini gibi bazı parametreler örneğin kızdırma kaybı tayinine göre daha az sıklıkta numune alınmasını gerektirir.

Kelle veya parça kireçte numune alımı için ise en az 10 anlık numune Çizelge 2.5' de belirtilen miktarlar çerçevesinde alınır.

Çizelge 2.5. Kelle ve parça kireç de numune alma miktarları (LOKMAN, 2000)

Max. Parça Ebadı (mm)	Min. Numune Hacmi (l)
3,4	1,0
6,3	1,5
10,0	2,0
14,0	2,5
20,0	3,0
28,0	3,5
37,5	4,0
50,0	4,5
63,0	5,0

Toz sönmemiş kireçte numune alımı TS EN 459 – 2 ye göre yapılır. Buna göre (20 ± 5) kg lık anlık numuneler alınır. Komposit numuneler ise 10 adet spot numuneden teşekkül eder.

Alınan numuneler karıştırılır, belli yöntemlerle miktarı azaltılır. Kırıcı ve öğütücüler yardımıyla ebatları düşürülür.

2.5.3.2. Fiziksel testler

Sönmemiş kireçle ilgili fiziksel testler **TS EN 459–1,TS EN 459–2,ASTM C110-76a DIN 1060 ve BS 6463:Part 3**'de verilmiştir. Bunlar:

- Birim hacim kütlesi;
- Gradasyon: Birim hacimdeki tane büyüklüğü dağılımı bulunur.
- Hacim değişmezliği: Sönmemiş kirecin söndürülmesiyle elde edilen kireç hamuru, yuvarlak kalıplarda donarken çap doğrultusunda ve kafes şeklinde çatlaklar oluşmamalıdır.
- Reaktivite: Reaktivite testi, sönmemiş kirecin, kullanılacağı ortamdaki diğer maddelerle (örneğin sıvı çelik gibi) oluşturacağı reaksiyonların hızını belirler. Reaktivite hızını belirleyen çeşitli test ve kriterler mevcuttur. Bunların en önemlileri şunlardır:

a) Söndürme Deneyi: Bu deneyde 150 g CaO, bir termos kabında (dewar kabı) 600 g destile edilmiş suyla karıştırılarak söndürülür. Sönme sırasında sıcaklığın zamana bağlı olarak artış hızı , toplam sıcaklık artışı toplam sönme süresi gibi parametreler,sönmemiş kirecin reaktivite ölçüsü olarak alınır. Örneğin sıcaklık artışının 3 dakika içinde 40 C ‘yi bulması ve toplam reaksiyon süresinin de 10 dakikayı aşmaması , kireç reaktivitesinin yüksek olduğunu gösterir.

b) Gravimetrik Titrasyon Deneyi: Bu deneyde, sönmemiş kireçle 5 dakika içinde reaksiyona giren 4N HCl miktarı ölçülür. Bu miktar ne kadar çoksa Reaktivite o kadar yüksektir.

Değerlendirme kriterleri:

HCI miktarı 350 ml den büyükse: 1

280-350 ml ise 2

200-279 ml ise 3

200 mlden küçükse 4 olur.

- Verimlilik: Belirli kütledeki söndürülmemiş kirecin söndürülmesiyle elde edilen hamur kireç hacminin ölçülmesiyle bulunur.(TS ENV 459-2:min.26dm³/10kg)
- İşlenebilirlik: Bu test kireç hamuru kullanılan uygulamalar için önemli olup kirecin su tutma ve çalışabilirlik kabiliyetini gösterir. Standart kıvama getirilmiş kireç hamurunun sarsma cihazında 190 defa 1 mm'lik çapa kadar yayılmasını sağlayan sarsma sayısı tayin edilerek bulunur.
- Sedimentasyon: Söndürülen kirecin (örneğin Reaktivite testini takiben) üzerine su ilave edilip karıştırıldıktan sonra 2000 ml'lik bir mezür kabında belli bir süre içindeki çökme hacmi onun tane inceliği veya yüzey büyüklüğü hakkında bir fikir verir.Çöken hacim (örneğin 24 saat sonra) ne kadar büyükse kireç o kadar ince tanelidir.
- Suda Çözünmeyen Madde Oranı Tayini: Bu deneyle sönmemiş kirecin içinde onun söndürülmesinden sonra kalacak çekirdek ve yabancı maddelerin yaklaşık oranı bulunur
- Sıvada Hata Tespiti: Tam sönmeyen iri kısımların(genellikle MgO) sıvada sönerek hasar yaratma olasılığını(çatlama,patlama,çiçeklenme v.b)önceden tespit eden bu test için söndürülen kireç,ASTM C-110'a göre sıva içinde test edilir.
- Özgül Yüzey Alanı: Toz sönmemiş kireç kullanan proseslerde kirecin yüzey genişliği (m²/g)reaktivitenin aynı zamanda bir göstergesidir.Ölçü olarak kirecin hava geçirgenliği veya azotu absorbe edebilme kabiliyeti alınır.

2.5.3.3 Kimyasal Testler:

Kimyasal testlerle ilgili açıklamalar TS EN 459-1,TS-EN 459-2,ASTM C25-72 VE BS 6463:part 2'de verilmektedir.

- **Kızdırma (veya ağırlık) Kaybı KK:** Kızdırma kaybının,yani sönmemiş kirecin çekirdeğinde kalsinasyona uğramadan kalan CaCO_3 ın içindeki CO_2 'nin ölçülmesi kalsinasyon prosesinin değerlendirilmesi açısından da önemlidir.

$\text{KK}(\text{CaO}) = \text{CO}_2$ (+az miktarlarda: su+organik madde)

Bunun için, sönmemiş kireç numunesi, öğütüldükten sonra 1000 C'de sabit ağırlığa gelene kadar ısıtılır. Isıtılmadan ve ısıtıldıktan sonraki ağırlıkların oranı, kızdırma kaybının ölçüsüdür. Max.%3–5 kabul edilebilir oranlardır.

Sönmemiş kireç içindeki çekirdek oranı bilindiğinde CO_2 miktarı yaklaşık olarak hesaplanabilir.

- **Aktif (veya serbest) CaO:** Kireç içindeki aktif CaO , diğer elementlerle birleşik /bağlı halde bulunmayan (kalsiyum silikat-ferrat veya alüminat gibi) ve kimyasal reaksiyonlara iştirak etmeye hazır durumdaki serbest CaO miktarıdır. Aktif CaO , toplam CaO 'e göre bu nedenle % 2-6 oranında daha az bulunur. (sönmüş kireçte bu farklılık % 1.2 - 5 civarındadır. Kalker ise serbest CaO ihtiva etmez.)

Suda çözdürülen 1g öğütülmüş sönmemiş kireç numunesi, 50 ml suda çözdürüldükten sonra 10 g sakkarozla karıştırılır (10–12 dk). Sakkaroz, aktif CaO ile birleşerek kalsiyum sakkarit meydana getirir. Açığa çıkan OH iyonları ise 1 N HCl çözeltisi ile titre edilerek nötrleştirilir. HCl sarfiyatı aktif CaO 'in bir ölçüsüdür.

- **Toplam CaO :** Bu deneyle kireç içindeki (bağlı+serbest) tüm CaO 'ler tespit edilir. (oksitler, karbonatlar, hidroksitler, silikatlar, alüminatlar, ferratlar v.b) Deneyin prensibi, 1:1 HCl asitte çözdürülmüş CaO 'in EDTA çözeltisiyle titre edilmesidir. Titrasyonda renk değişimine kadar olan EDTA sarfiyatı toplam CaO miktarının bir ölçüsüdür.
- **MgO:** Çelikhanede kullanılan sönmemiş kirecin içindeki MgO 'nun bazik refrakterleri koruma özelliğine rağmen, cüruf viskozitesini artırıp ocak dibinde birikimler meydana getirebileceğinden %3.5-4'ü aşması pek istenmez.keza otoklav endüstrisi de MgO için belli bir sınır getirmiştir.(yak.%2.;TS ENV 459-1:max.%5toprak stabilizasyonu için:max %10).

- SiO_2 : Silisyum, çelikhane kirecinin fırında kolay çözülmesini engelleyen kalsiyum silikatlar oluşturabilir ve bu nedenle %1-2 civarında olması gerekir. Kireç, şayet atık su veya baca gazı artımında kullanılıyorsa ekipmanlar üzerine aşındırıcı bir etki yaptığından kireç içindeki silisyum muhteviyatının çok daha düşük olması istenebilir. (% 0.1-1.0) .

Diğer kimyasal analizler;

asitte çözülmeyen maddeler. Metal oksitleri. SO_3 . CO_2 .Mn.Cu.F

Tüm bu testlerle ilgili açıklamalar, yukarda adı geçen standartlarda verilmektedir.

3.1.4. Sönmemiş Kirecin Özellikleri

2.5.4.1. Fiziksel Özellikler

- Molekül Ağırlığı: CaO :56.08,MgO:40.31
- Renk: Genellikle beyaz olan sönmemiş kirecin içindeki demir ve mangan elementleri gri, kahverengi ve sarı renklenmelere yol açabilir. Katı yakıt külü veya yetersin kalsinasyon da kireci esmerleştirebilir.
- Tekstür ve kristal yapısı: Saf CaO kristalleri kübik yapıda olup bir kenarının uzunluğu 4.79 angströmdür. Ca atomları yüzey diagonallarının kesiştiği noktada bulunur.
- Gözeneklik: %25 – 50 (kalsinasyon derecesine bağlı)
- Özgül Ağırlık (sıfır gözeneklikte):3.25-3.38 g/cm^3
- Görünür Yoğunluk (gözenekli):1.6-2.8 g/cm^3 (kalsinasyon derecesine bağlı)
- Dökme Yoğunluk (yığın yoğunluğu):Öğütülüp elenen sönmemiş kirecin yoğunluğu dur.0.9-1.2 g/cm^3 arasında değişir.
- Sertlik: 2 – 4 mohs.
- Isı genleşme sayısı: 300-700C:145*10⁻⁷
0-1700C:138*10⁻⁷
- Isı iletkenliği: 0,0015.0,002cal cm^3 .sec. C

- Erime noktası: 2580C
- Kaynama noktası: 2850C
- Özgül Isı: Sönmemiş kirecin özgül ısı – sıcaklık etkileşimi arasındaki değişim çizelge 2.6’de verilmiştir.

Çizelge 2.6. Özgül Isı Sıcaklık Arasındaki Etkileşim (LOKMAN, 2000)

Sıcaklık(C)	Özgül ısı(kcal/kg)
0	0.182
200	0.209
400	0.230
600	0.252
800	0.270
1000	0.288
1200	0.307

- Elektrik direnci (15 C’de): $71 \cdot 10^8$ ohms/cm
- Suda çözünme (0 C’de): $1.85G Ca(OH)_2 / l$

Sönmemiş kirecin suda çözünürlüğü arttıkça lineer olarak düşer(örneğin 50 C’de 0.97; 80C’de 0.67 g/l) reaktivite hızı, kirecin çözünme hızına ve dolayısıyla da partikül büyüklüğüne bağlıdır.

Genel olarak;

Suya şeker ilavesiyle sönmemiş kirecin çözünme hızı katlanarak artar. %36,2’lik şeker ilavesinden sonra suyun CaO ’e doyma derecesinin düşmesi kireç tane yüzeylerinin oluşan sakarozla örtülmesi ve böylece kireç çözünmesine engel olmaz nedeniyledir.Çizelge 2.7’te 25 C’de 100 g şekerli suda CaO ’e doymuş çözelti elde etmek için gereken CaO miktarları verilmiştir.

Çizelge 2.7: Şekerli Suda CaO 'e Doymuş Çözelti Elde Etmek İçin Gereken CaO Miktarları (LOKMAN, 2000)

Şeker (%)	CaO (g)
0,0	0,122
2,1	0,242
4,2	0,461
8,6	1,110
15,4	2,760
35,2	9,800
36,2	9,800
43,7	8,840
68,3	4,080

Kireç, asitle reaksiyon sonucunda yan ürün olarak suda çözünebilen bir tuz oluşturuyorsa çözünme hızı artar.

Çözünme hızı, büyük hassasiyetle iletkenliğiyle ölçülebilir.

- **Dökülme açısı :** 35 – 55
- **Spesifik yüzey (m^2/g) :**
 - yumuşak pişme : >1
 - Orta pişme : 0,3 – 1,0
 - Sert pişme : <0,3
- **Basınç mukavemeti:(mpa/cm^2)**
 - yumuşak pişme : 40 -80
 - Orta pişme : 60 -200
 - Sert pişme : 125 – 250

2.5.4.2. Kimyasal Özellikler

- Suyla Reaksiyon : Yüksek fırınlara karşı dirençli olan sönmemiş kireç suya hatta havanın nemine karşı çok yüksek bir afiniteye sahiptir ve bu yüzden de silika jelden daha fazla desikantıdır. Suyla ekzotermik reaksiyona girerek kalsiyum hidroksite dönüşür ve bu arada hacmi 2,5 misli artar:



Reaktivite derecesi genellikle ya sönme sırasında belli bir sürede erişilen sıcaklığa ya da klorik asidin nötralizasyonu sırasında sönmemiş kirecin suya verdiği hidroksil iyonu miktarıyla ölçülür.

Reaktivite yüzeydeki gözenek miktarıyla arttığından, sönmemiş kirecin yoğunluğuna bağlı olarak değişir.

- Karbondioksitle Reaksiyon : Kalsiyum hidroksit ihtiva etmeyen ortamlarda sönmemiş kireç. Karbondioksitle reaksiyona ancak 300 - 800 °C arasında girer ve kalsiyum karbonat oluşur.

Buna mukabil her zaman ne içeren ticari sönmemiş kireç, karbondioksitle oda sıcaklığında bile reaksiyona girer. Kireç fırının soğutma zonundaki havanın nemiyle reaksiyona girmesinde dolayı sönmemiş kireç az da olsa sönmüş kirece dönüşür.



Dönüşmüş kalsiyum hidroksit havanın karbondioksit ile reaksiyona girer;



Reaksiyon ürünü olan su tekrar CaO ile tepkimeye girer ve böylece bu süreç sönmemiş kireç tamamen kalsiyum karbonata dönüşene kadar devam eder.

- Çeşitli Gazlarla Reaksiyon : Bünyesinde her zaman kalsiyum hidroksit barındıran sönmemiş kireç, bu nedenle normal olarak nemli asidik gazlarla oda sıcaklığında reaksiyona girer. 350 °C nin üzerine ise HF ve HCl ile tepkimeye girer.

Kalsiyum oksidin kükürt trioksitle 1300 C nin ve kükürt dioksitle 980 C nin altında reaksiyona girmesi gerek kireç fırınındaki kükürt döngüsü gerekse baca gazlarının desülfürizasyonu için ticari açıda önemlidir.

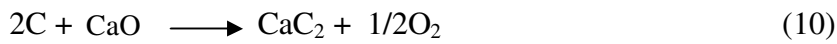
Ortamda CO bulunması sülfitin sülfata dönüşümünü frenler.

Fazla oksijenle reaksiyona giren kalsiyum sülfat, 1370 °C ye kadar stabildir.

- Silisyum ve Alüminyumla Reaksiyon : Kalsiyum oksit, 650 – 1540 C sıcaklıklarda ve nemsiz ortamlarda silisyum ve alüminyumla reaksiyona girerek $CaO - SiO_2 - Al_2O_3$ $CaO - SiO_2$ ve $CaO - Al_2O_3$ sistemlerini oluşturur. Yüksek fırın sıcaklıklarında bu bileşikler kirecin gözeneklerinde eriyerek sert yapı oluşmasına neden olurlar.
- Metallerle reaksiyon : Sönmemiş kireç, susuz ortamlarda genellikle metallerle bilhassa demir ve çelikle tepkimeye girmez. Hatta çelik saç yüzeyleri kireç sütüyle kaplanarak paslanmaya karşı korunabilir.

Buna mukabil 871 C nin üzerinde demirle reaksiyona girerek mono ve dikalsiyum ferrit oluşturur.

- Karbonla reaksiyon : 1800 – 2000 C de karbonla reaksiyona girerek kalsiyum karpit oluşturur;



- Fosforla Reaksiyon : Akkor sıcaklarda olan tepkimeyle kalsiyum fosfat ve fosfitler oluşur.
- Safsızlık ve Eser Elementler : En büyük safsızlık, çekirdekdeki $CaCO_3$ dır.

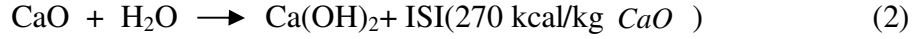
Çelikhane kireci için MgO pek önemli bir safsızlık sayılmasa da % 2 – 5 arasındaki seviyeler diğer endüstri dallarında istenmez.

Si, Al, Fe ve S genellikle kireçtaşından kaynaklanır ve katı yakıt kullanılması durumunda ve ince fraksiyonda miktarları artar. % 8 in üstünde Si ve Al ihtiva eden sönmemiş kireç hidrolik özelliklere sahiptir. Zehirli toksit elementler ihtiva eden kireç, su arıtımında kullanılmaz.

2.6.Sönmüş Kireç

2.6.1. Hidratasyon Teorisi

Sönmüş kuru toz kireç, sönmemiş kirecin higroskopik özelliği sonucu suyla olan kontrollü reaksiyonu neticesinde elde edilir. Ekzotermik olan bu reaksiyonun sonucunda dışarıya önemli miktarlarda ısı verilir.



Sönmemiş kirecin gözenekleriyle temas eden su, derhal kimyasal reaksiyonu başlatarak hidratasyon ısısının ortaya çıkmasını sağlar. Bu ısı, kireç partiküllerinde büyük termal iç gerilimlere neden olarak sönmemiş kirecin tozlaşmaya kadar parçalanmasına yol açar. Bu arada reaksiyona su buharı oluşumu ve hafif bir ses eşlik eder.

2.6.1.1. Hidratasyon Denklemleri

Hidratasyonunun yaklaşık süresi aşağıdaki formülle hesaplanır;

$$t = \frac{3\psi_m^{1/3} - (\psi_m - \psi_t)^{1/3}}{k} \quad (11)$$

t = hidratasyon süresi

ψ_m = kirecin max. Elektrik iletkenliği

ψ_t = kirecin t zamanındaki elektrik iletkenliği

k = reaksiyon sabiti

Uygulamada buharlaşma ve suyun tam kimyasal reaksiyona girememesi nedenleriyle daha fazla su verilmesi gerekmektedir. Örneğin sırf teorik ihtiyaç kadar su verilirse (CaO 'in % 32'si veya Ca(OH)₂ 'nin %24,3'ü) kireç yetersiz hidrate olur ve bu dengesizlikten dolayı da Ca(OH)₂ yanında hidrate olmamış CaO 'e de rastlanabilir.

Bu nedenle 1 kg sönüş kireç elde etmek için CaO ağırlığının en az % 68 'i; veya Ca(OH)₂ ağırlığının en az % 52'si kadar su verilir.

$$100 \text{ kg } CaO + (32 \text{ kg} + 36 \text{ kg} =) 68 \text{ kg su} = 132 \text{ kg } Ca(OH)_2 + \text{kayıplar}$$

$$H_2O \text{ (ideal)} = 0,32 \text{ } CaO = 0,24 \text{ } Ca(OH)_2$$

$$H_2O \text{ (reel)} = 0,68 \text{ } CaO = 0,52 \text{ } Ca(OH)_2$$

2.6.1.2. Sönmüş Kirecin Hidrat Formları

Kalsiyum hidroksit, içindeki su miktarına göre çeşitli formlarda kullanılır. Bunlar;

- **Kuru Hidrat** : Hidratın en konsantre olarak bulunduğu bu form kuru, beyaz bir tozdur. % 72 – 75 oranlarında CaO ihtiva eder. Geriye kalan miktar % 24 – 27 sudur. Bakiye ise kalsiyum oksit den gelen çeşitli safsızlıkları içerir.
- **Hamur Kireç** : Sönmemiş kirece kuru hidrat üretimi için gereğinden daha fazla su ilavesiyle(1 kısım CaO + 1 – 1,4 kısım su) elde edilen hamur kireç, %40-60 oranında $Ca(OH)_2$ + % 30 – 45 oranında su ihtiva eder.
- **Kireç Süspansiyon** : Kireç hamuruna göre herhangi bir plastisiteye sahip olmayan bu süspansiyonun, viskoz bir sıvı gibi pompalarla transport yapılabilir. 1 kısım CaO 'e 2 kısım su ilave edilmesiyle elde edilir ve % 20 – 35 oranında $Ca(OH)_2$ + % 80 – 99 oranında su ihtiva eder.
- **Kireç Sütü** : Kireç bulamacından daha akışkandır ve neredeyse bir su gibi akar (badanalık karışım gibi). Direkt olarak sönmemiş kireçten 1:3 – 1:4,5 oranlarında suyla söndürülerek elde edilen kireç sütü, % 1 – 20 oranında $Ca(OH)_2$ + 80 – 99 oranında su ihtiva eder.
- **Sulu Kireç** : Sulu kireç, kalsiyum hidroksitin doymuş veya doymamış halde suda çözünmesiyle elde edilir ve herhangi bir katı madde ihtiva etmez. Sıcaklığa bağlı olarak 1,4 – 0,054 g/ CaO e eşdeğer $Ca(OH)_2$ içerir. Sıcaklığın artmasıyla $Ca(OH)_2$ in suda çözünmesi azalacağından yüksek ısılarda katı kireç taneleri sedimente olur.
- **Atmosferde Sönmüş Kireç** : Sönme çok yavaş gerçekleşir. Isı oluşumu çok azdır ve havadaki CO_2 etkisiyle günler, haftalar sonunda bir oksit, hidroksit ve karbonat karışımı oluşur.

2.6.1.3. Hidratasyon Hızı

Sönmemiş kireç suyla reaksiyona girdiğinde ısı açığa çıkar ve önceleri çok hızlı yükselen sıcaklık sönmenin sonlarına doğru sabitleşir. Sönme eğrisinin karakteristiği öncelikle CaO'in pişme biçimine bağlıdır. Yumuşak pişmiş, gözenek sayısı fazla, yüksek reaktiviteli kirecin, 3 – 4 dakikada çok şiddetli reaksiyon göstererek sönme sıcaklığının 60 – 80 C'lere çıkmasına mukabil, sert pişmiş gözenek sayısı az, düşük reaktiviteli kireç, çok daha uzun zamanda söner.

Sönme hızını etkileyen faktörler;

- Sönmemiş kirecin safsızlık oranı ne kadar düşük sönme o kadar şiddetli gerçekleşir. Kireçteki safsızlıklar gözenekleri örterek reaksiyonu yavaşlatırlar.
- Kullanılan suyun kirece homojen olarak dağıtılması önemlidir.
- Sudaki sülfat ve sülfatlar sönme hızını büyük ölçüde yavaşlatırlar.
- *MgO* oranının yükselmesi aşırı pişmiş kireç tanecikleri oluşturduğundan sönme reaksiyonu geciktirir.
- Küçük ebatlı sönmemiş kireç daha hızlı söner.
- Söndürme suyunun sıcaklığı arttıkça kirecin sönme hızı da artar. Bazı kireç çeşitlerinde su sıcaklığının her 10 C artışında söndürme hızının ikiye katlandığı görülmüştür.
- Söndürme suyunun miktarı arttırıldıkça sönme hızı azalır.

Şayet aşırı miktarda su, çok hızlı bir şekilde verilirse “kireç boğulur”. CaO yüzeyi hidrate olur ama bu durum, suyun içeri bölgelere nüfuz etmesine mani olur. Söndürme gecikir ve yetersiz gerçekleşir bunun aksi durum olan az miktarda suyla söndürme işlemi ise, “kirecin yanmasına” sebebiyet verir. Aşırı sıcaklık oluşmasından dolayı hidrate olmuş kısımlar birlikte bulunarak kullanıma elverişsiz bir ürün ortaya çıkarırlar.

Tüm bu uygunsuzluklar oluşumları yaşamak için kirece su, kademeli, ölçülü ve belirli dozajlarda verilmelidir.

- Söndürme sırasında karıştırma da sönmeyi ve reaksiyonu hızlandırıcı bir faktördür.

Karıştırma ile ;

- Partiküllerin birleşip iri tanelerin oluşması önlenir.
- Lokal ısı birikimi önlenip kirecin yanmasına mani olunur.
- Hidratasyon hızı arttırılır.

Kirecin hızlı söndürülmesiyle iri tane oluşması önleneceğinden çıkan ürün ince taneli olur.

2.6.1.4. Sönmüş Kirecin Yüzey Alanı

Söndürme sırasında kirecin yüzey alanı 20 – 40 misli artarak örneğin 0,4 – 1,3 m²/g'dan 14 – 32 m²/g'a çıkar. Ayriyeten sönmemiş kireç ne kadar küçük taneliyse sönmüş kireç de o kadar küçük taneli olur.

Çizelge 2.8'da hidratasyon sırasındaki bazı dış etkenlerin yüzey büyüklüğüne nasıl etki ettikleri sayılarla ifade edilmektedir.

Çizelge 2.8. Hidratasyon Etkenlerinin Yüzey Alanına Etkisi (LOKMAN, 2000)

Etken	Yüzey alanı(m ² /g)
Soğukta hidratasyon (5 °C)	6,67
Buharla hidratasyon (113 °C)	8,05
Şeker çözeltisi katarak hidratasyon(%2)	37 – 46
Etanol katarak hidratasyon	36 – 46
Sert pişme (sönmemiş kireç: 0,44 – 0,67 m ² /g)	15 – 32
Yumuşak pişme (sönmemiş kireç: 1,18 – 1,30 m ² /g)	13 – 24

Yüzey büyüklüğü sönmüş kirecin en önemli fiziksel özelliğidir. Yüzey alanı büyük olan kirecin, sedimentasyon, plastisite, absorpsiyon, kapasitesi gibi fiziksel özellikleri daha iyidir.

Sönmüş kireç taneleri köşeli, plaka şeklindeki veya gözenekli laminar yapıda olabilir. Laminar yapılı kirecin yüzeyi diğerlerine göre birkaç misli fazladır ve kimyasal reaksiyonlarda daha etkilidir.

Çizelge 2.9’de yüzey alanı söndürme suyu oranına ve söndürme suyu sıcaklığına bağlı olarak değişir. Söndürme su oranı arttıkça tane çapları da artar dolayısıyla toplam yüzey alanı azalır.

Çizelge 2.9. Tane büyüklüğü ve yüzey alanının hidrasyon oranıyla değişimi (LOKMAN, 2000)

H_2O / CaO (%)	4°C		10°C		20°C		40°C		60°C		90°C	
	Mic	cm^2 /g	Mic	cm^2 /g	Mic	cm^2 /g	mic	cm^2 /g	mic	cm^2 /g	mic	cm^2 /g
2,5	0,53	50,736	0,49	54,593	0,50	52,790	0,47	56,606	0,46	57,355	0,46	58,300
4,5	-	-	-	-	0,55	48,307	-	-	0,51	52,260	0,48	55,255
7,5	0,76	35,246	0,77	34,534	-	-	0,57	47,035	0,54	49,183	0,50	53,070
10,5	0,91	29,133	0,89	29,840	-	-	0,59	45,203	0,54	48,920	0,52	51,126
13,5	1,15	23,166	1,09	24,419	0,73	36,520	0,65	41,080	0,58	45,967	0,51	52,658
18,5	1,49	17,833	1,40	18,968	0,84	31,556	0,71	37,620	0,55	48,307	0,49	53,925
25,0	1,74	15,314	1,43	18,597	0,90	29,405	0,65	40,910	0,55	48,244	0,50	53,295

Yüzey alanı kireçlerin reaktivite tayini açısından en güvenilir bir ölçüdür. Kirecin m^2/g cinsinden ölçülen alanı ne kadar büyükse reaktivitesi o kadar fazla olur.

Kuru hidratın ortalama tane büyüklüğü 2 – 5 mikron arasındadır. Sönmemiş kirecin tane büyüklüğü azaldıkça, örneğin ne kadar ince tanelere öğütülürse sönmüş kireç partikülleri de o kadar küçük olur. Kuru hidratlar için gözenekli, yumuşak yanmış CaO ’in 1,2 mm ye kadar öğütülmüş olması ince taneli $Ca(OH)_2$ için optimal bir durumdur.

Araştırmalar kirecin alkol – su veya şeker – su karışımıyla söndürülmesi sonucunda daha büyük spesifik yüzey elde edilebileceğini göstermiştir. Henüz araştırmaların devam etmesine rağmen yüzey alanı olarak örneğin % 60 oranında alkol katılarak söndürülen öğütülmüş sönmemiş kireçlerde 35 – 43 m^2/g şeker – su solüsyonuyla söndürülen kireçlerde ise 46 m^2/g ölçülmüştür.

Metanolle muamele şu şekilde olmaktadır;

- Öğütülmüş sönmemiş kirecin yaklaşık % 60 metanol içeren suyla 45 °C'nin altında karıştırılması(metanol ve düşük sıcaklık hidratasyona mani olmaktadır)
- Süspansiyon 50 – 70 °C'ye ısıtılması ve hidratöre sevk edilerek karıştırılması. Hidratörde suyun kireci söndürmesi, metanolün buharlaşması.
- Kısmen hidrate olan karışımın ikinci bir hidratörde 95 – 110 °C'lerde nihai hidratasyonu metanol buharlarının ve buharın kireci ince bir pulvere dönüştürmesi
- Tamamen hidrate olan kirecin metanol ve su birikintilerini elimine etmek için vakumlu bir gaz alıcıdan geçirilmesi.
- Soğutma ve depolama

2.6.1.5. Plastisite

Kirecin sıva/harç içinde çalışılabilirliğinin bir ölçüsü olan plastisite, sönmemiş kirecin su alma kabiliyetini ifade eder. Kirecin su emme miktarı ne kadar fazlaysa plastite indeksi o kadar yüksektir.

Plastisite indeksi genellikle aşağıda belirtilen parametelere bağlı olarak artar.

- Hammadde safsızlıkların azalması,
- Yumuşak pişme,
- İnce ebat,
- Söndürme suyu miktarının düşük seviyede olması (teorik değer %50 fazlası)
- Söndürme suyunun homojen dağılması,
- Karıştırıcı hızının artması,
- Söndürme suyunun sülfat ve sülfat ihtiva etmemesi,

- Söndürme hızının arttırılması,
- İnce taneli sönmüş kireç yüzdesinin artması.

2.6.1.6. Sedimentasyon (çökme) Hızı

Bir kirecin sedimentasyon hızı ne kadar düşükse veya örneğin 24 saat sonra suda çökme yüksekliği (hacmi) ne kadar büyükse kireç o denli ince taneli (büyük yüzeyli) ve saf demektir. Sedimentasyon hızları kireç cinsine göre çok değişkenlik gösterir. Örneğin 100 cm³ 'lük su ihtiva eden silindirik bir kaptaki 50 cm 'lik çökme yüksekliğine erişmek için kireç cinslerine göre 6 ile 2300 dakika arasında oynayan süreler gerekebilir.

Genellikle kireçte safsızlıklar ne kadar az, aktif CaO ne kadar yüksekse çökme hacmi de o kadar fazla olur.

Çözeltiye şeker ilavesi kirecin çözünürlüğünü arttıracığından sedimentasyon hızını düşürür. Sedimentasyon hızının düşmesi ise verimi arttırır. Hidratasyon sıcaklığı ne kadar düşük tutulursa kirecin çözünürlüğü de oranda artacağından sedimentasyon hızı azalır.

2.6.1.7. Su tutma

Harcın içindeki kirecin su tutma kabiliyeti, bünyedeki suyun duvardaki kapillar tesirle kireç tarafından emilmesine ve dolayısıyla harcın çabuk donmasına karşı direnç gösterebilmesidir. Çabuk donan bir harçta büzülme çatlakları oluşabilir. Su tutma kabiliyeti plastisiteyle doğru orantılı; harçtaki kum miktarıyla ters orantılı olarak artar.

2.6.1.8. Hacim

Harç ve sıvaya hacimsel oranlarla karıştırıldığından söndürme sırasında kirecin hacminin artması ekonomik açıdan önemlidir. Muhtelif faktörlere bağlı olarak sönmüş kirecin hacimsel büyümesi %50 ye kadar farklılıklar gösterebilir. Örneğin; 1 ton yüksek verimli bir kireç 1,5 ton düşük verimli bir kirece eşdeğer olabilir.

Büyük hacimle sönen kireçlerin kimyasal ve reolojik özellikleri çok yüksek olur. Hacim artışı, kristal suyu teşekkülünün yanı sıra kirecin ayrıyeten serbest su (nem) emme kabiliyetiyle oluşur.

ABD Ulusal Kireççiler Birliği'nin 70 adet sönmemiş; 37 adet sönmüş kireç üzerinde yaptığı deneyler sonucunda sönmemiş kireçten yapılan hamur kireç hacimlerinin ortalama olarak 2,3 kat arttığını, sönmüş kireçten yapılan hamurların ise daha az hacim artışı gösterdiğini saptamışlardır.

Genellikle sönmemiş kireçten elde edilen kireç hamurunun hacmi daha fazla su emdiğinden, sönmüş kireçten elde edilene göre % 50 daha büyük olur. Bunun yanı sıra sönmemiş kireçten elde edilen hamurun sedimentasyon hızı daha düşük plastisite ve reaktivitesi daha yüksektir.

2.6.1.9. Dehidratasyon

Bazı araştırmalar, kalsiyum hidroksiti $900^{\circ}C$ 'de dehidrate ederek elde edilen kalsiyum oksitin, çok yüksek derecede kimyasal reaktiviteye ve büyük yüzey alanına sahip olduğunu göstermiştir. Geri kazanılan kalsiyum oksit tozunun saflık derecesi % 99'lardadır. Keza dehidrate olan kalsiyum hidroksitin yeniden rehidratasyona tabi tutularak çok yüksek saflıkta kalsiyum hidroksit elde etmek de mümkündür.

2.6.2. Sönmüş Kirecin Özellikleri

2.6.2.1. Fiziksel özellikler

- Molekül ağırlığı: $Ca(OH)_2$: 74,09 , $Mg(OH)_2$: 58,33
- Renk ve koku: Genellikle süt beyazıdır. Yalnız içinde ihtiva edebileceği aşırı yanmış kısımlar rengi hafif sarıya ve griye dönüştürebilir. Siyah lekeler silisyum ve yanmamış kömür gibi safsızlıkların işareti olabilir. Kokusu sönmemiş kireç gibidir.
- Kristal yapısı: Hekzagonal simetrik yapının kenar uzunlukları $a= 3.5844$ ve $c= 4.8962$ Angströmdür.
- Özgül ağırlık: $2,2 - 2,3 \text{ g/cm}^3$

- Dökme yoğunluk : 0,4 – 0,5 g/l (= 0,4 – 0,5 g/cm³ = 400 – 500 kg/m³)
- Sertlik : 2 – 3 mohs
- Kırılma indeksi : Çift kırılma yapan kalsiyum hidroksitin kırılma indeksleri 1,574 ve 1,545 dir.
- Spesifik(özgül) ısı: 0 C de: 0,27; 0 – 100 C arasında 0.29 ve 400 C de 0.37 cal/gC (dolomitik sönmüş kireç % 5 daha fazla)
- Lineer ısı genişleme katsayısı: Ana eksen 3,34 x 10⁻⁵
- Suda çözünme: Sıcaklık arttıkça CaO ve Ca(OH)₂ nin suda çözünme oranı azalır. Çizelge 2.10'de suda ki çözünme oranları verilmiştir.

Çizelge 2.10. C, CaO ve Ca(OH)₂'nin Sudaki Çözünme Oranları (LOKMAN, 2000)

C	CaO (g/H ₂ O)	Ca(OH) ₂ /(g/H ₂ O)
0	1.40	1.85
20	1.25	1.65
50	0,97	1.28
100	0.54	0.71

$$\text{Çözünme oranı Ca(OH)}_2 = 1.32 \times \text{çözünme oranı CaO}$$

Kirecin suda çözünmesine çeşitli anorganik ve organik maddeler etki eder. Bu nedenle teknik kalsiyum hidrat, kimyasal saf kalsiyum hidrata göre % 5 – 10 daha fazla çözünür.

Çözünürlüğü etkileyen kimyasal maddeler organik ve inorganik olarak ikiye ayrılır. İnorganik maddeler;

- **Çözünürlüğü arttıranlar:** a) Kalsiyum klorit (max. arttırma oranı %30)
b) amonyum klorit (25 C' de: 4.42 g/l)
c) kalsiyum nitrat (% 100)

- d) sodyum ve potasyum klorit (%20)
- e) lityum klorit (%10)
- f) baryum ve stronsiyum klorit (%1,5 – 2,5)
- **Çözünürlüğü azaltanlar:**
 - a) kalsiyum iyodit (max azaltma oranı: %59)
 - b) Kalsiyum sülfat (%2)
 - c) sodyum hidroksit ve sodyum karbonat.

Organik maddeler; kalsiyum hidroksitin sudaki çözeltisine ilave edilen organik maddeler, çözünürlüğü büyük ölçüde arttırlar. Örneğin; 25 C de doymuş yak. 1,5 g/l çözünen Ca(OH)_2 'nin çözünürlüğü, çözeltiliye % 35 oranında şeker ilavesiyle 133 g/l'ye yaklaşık 90 misline yükselir. Bu konsantrasyondan daha büyük şeker, kireci örterek çözünmeyi durdurur. Gliserol çözünmeyi 22; Fenol 75 defa arttırır. (LOKMAN, L. KİREÇ)

Elektrik iletkenliği: 0 – 100 C arasındaki iletkenlik, sudaki Ca(OH)_2 konsantrasyonu ve sıcaklıkla lineer olarak artar. Değişim aralığı 0,560 – 11,865 ohm/cm arasındadır.

Donma noktası : Sudaki doymuş çözelti - 2 C de donar.

2.6.2.2. Kimyasal Özellikler

Kimyasal Stabilite : Sönmüş kireç 510 – 550 C de sönmemiş kireç ve suya dönüşür. Bu şekilde geri kazanılan sönmemiş kireç, çok yüksek reaktiviteye sahiptir.

pH – değeri : Kalsiyum hidroksitin 25 C ve 1 atm'deki suda doymuş çözeltisinin pH değeri 12,4 tür. Kalsiyum hidroksitin neredeyse eser halindeki ilavesi bile suyun pH'ını 7'den 11'e çıkarmaya yeterlidir. Daha sonraki yükseliş ise daha yavaş olur.

Asit Nötralizasyonu : Asitlere karşı nötrleştirme gücü bazın hidroksil iyonu verebilme kabiliyetiyle ölçülür.

İki değerlikli kuvvetli bir baz olarak sönmüş kireç, asitlerin sulu çözeltileriyle hızlı bir şekilde ekzotermik reaksiyona girer:

Sodyum ve potasyum hidroksitin mono asidik baz olmalarına mukabil kalsiyum ve magnezyum hidroksit diasidik bazdır. Başka bir deyişle sodyum ve potasyum hidroksit yalnızca bir molekül mono bazik asit nötrleştirebilirken kalsiyum ve magnezyum hidroksit iki molekül mono bazik asit nötrleştirirler.

Sülfirik asit gibi dibazik asitlerin nötralizasyonu içinde bir molekül kalsiyum hidroksit kafi gelmesine karşın sodyum hidroksitle nötralizasyon için iki molekül gereklidir.

2.7. Tüketim

2.7.1. Kireçtaşının Kullanım Alanları ve Tüketimi

Bugün dünya da kullanılan kireçtaşı miktarının kabaca yıllık 4.5 milyar ton civarında olduğu tahmin edilmektedir (ABD:870 milyon t; Japonya:208 milyon t; İngiltere:120 milyon t; Türkiye: 85 milyon t).

Kireçtaşının ana kullanım amaçlarını sayacak olursak,

- **İnşaat ve yapı:** Birçok ülkede kireçtaşının ana kullanım sahası %40-70 tüketim oranıyla inşaat yapı sektörüdür. Kireçtaşı bu sektörde beton harcından agrega (mıçır) olarak (karç karışımı: mıçır: 5 – 40 mm + kum + çimento + su) ve yok yapımında agrega/dolgu maddesi olarak kullanılır. Bu amaç için söz konusu olan kireçtaşı: temiz, kuru, kübik formda, yüksek aşınma mukavemetine ve sertliğe sahip olmalıdır.

Daha ince gradasyonlu bazı kireçtaşı kumları ise (75 mikron – 5mm) beton ve inşaat harcı (hazır harç) içinde kullanılabilir.

Türkiye’de inşaat ve yapı endüstrisinde kullanılan mıçır 2005 istatistiklerine göre 28 milyon ton olup toplam kireçtaşı üretiminin %44’üne tekabül etmektedir.

- **Çimento:** Kireçtaşının ikinci büyük kullanım alanı Portland çimentosu yapımıdır. Çimentonun ana hammadde girdisi %80’e varan oranlarda düşük magnezyumlu (max. %59) kireçtaşısıdır.

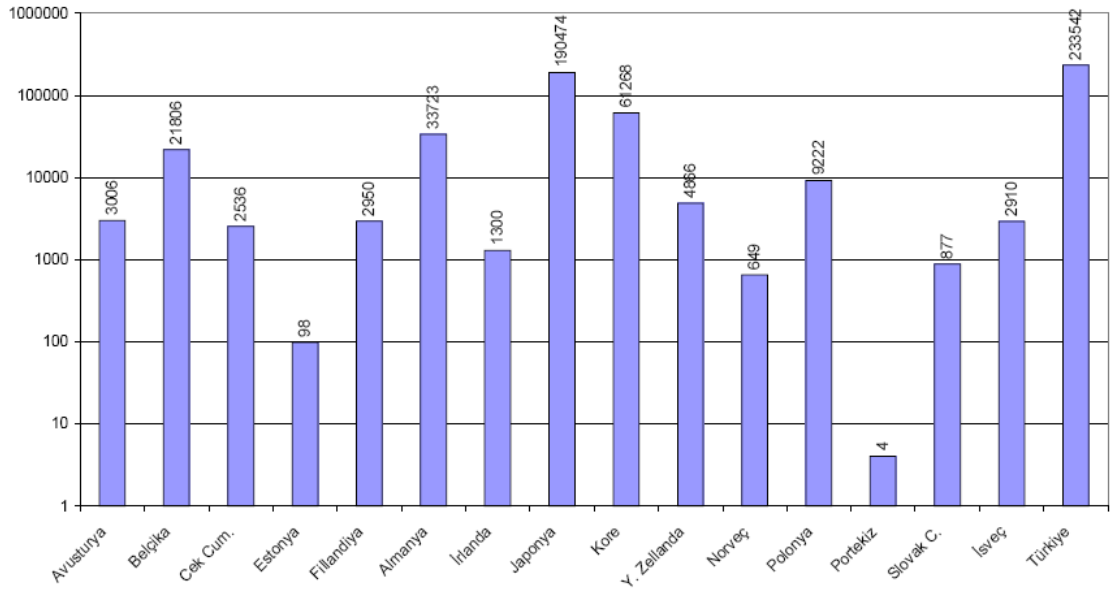
Dünya’da Portland çimentosu üretimi yılda 1.4 milyar ton civarında olup (tüm kireçtaşı üretiminin %32’si) bir ton çimento üretimi için yaklaşık bir ton kireçtaşıma ihtiyaç vardır.

Türkiye’de ise 2004 istatistiklerine göre çimento üretiminde kullanılan kireçtaşı miktarı 63 milyon ton civarında gerçekleşmiş olup bu miktar, toplam üretimin %57’üne tekabül etmektedir.

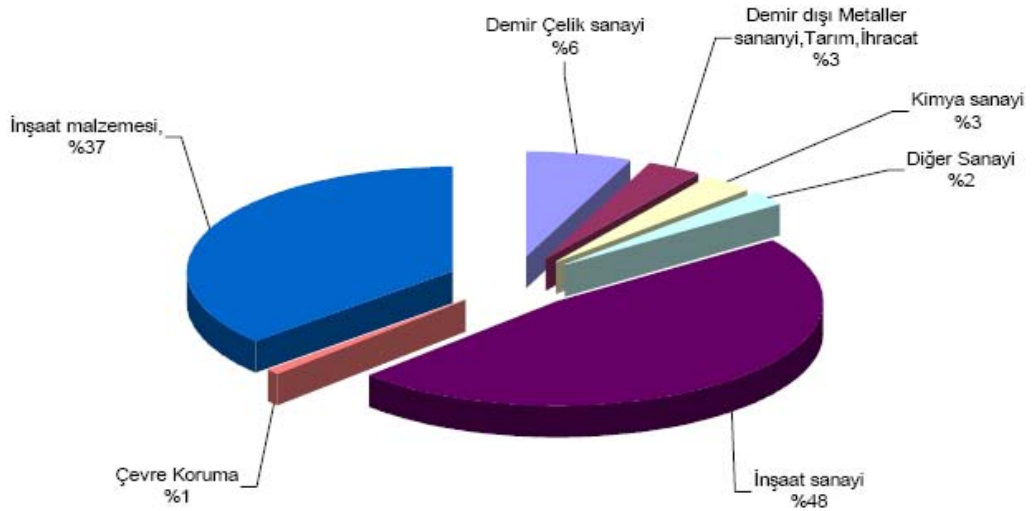
- **Sönmemiş kireç üretimi:** Sönmemiş kireç üretimi için kullanılan yıllık kireç taşı miktarının Dünya’da 750 milyon ton olduğu tahmin edilmektedir (toplam kireçtaşı üretiminin % 16,7’si). Türkiye’de ise bu miktar kabaca 10 milyon ton civarında olup toplam kireçtaşı üretiminin % 11,8 ’ine tekabül eder.
- **Metalurji:** Bilhassa yüksek fırınlarda demir rafinasyonu için cüruflaştırma olarak çok miktarda kireçtaşı kullanılır (200 kg/pik demir).

Türkiye’de bu amaçla kullanılan yıllık kireçtaşı miktarı 1 milyon ton civarındadır (%12).Ülkelere ve sektörlere göre kireç satışları Şekil 2.1. – 2.2.’de verilmiştir.

- **Tarım:** Ögütülmüş kireçtaşı asidik toprakların pH değerini yükseltmekle yaygın olarak kullanılmakta olup ayrıyeten suni gübre ve hayvan yemi üretiminde de yeri vardır.
- **Diğer kullanım alanları:** Soda Sanayi, Şeker Sanayi, Kağıt Sanayi, Lastik-Plastik-Kauçuk Endüstrisi; Boya yapımı v.b.



Şekil 2.1. Ükelere göre kireçtaşı satışları (16 ülke – 569 milyon ton)(ILA 1998)



Şekil 2.2. Sektörlere göre kireçtaşı satışları(ILA 1998)

2.7.2. Kirecin Kullanım Alanları ve Tüketimi

Dünya’da kireç ürünleri kadar çok çeşitli kullanım alanları olan bir ürün daha mevcut değildir. İnsanlığın kireçtaşını ne zaman fırınlarda yakıp sönmemiş kirece dönüştürdüğü ve daha sonra suyla söndürüp harç yapımında kullandığı tam olarak

bilinmemekle beraber Türkiye'nin doğusunda bulunan kireç harçlı kalıntılar 14 000 yıl öncesine dayanmaktadır.

Kireçtaşı yakma tekniğini ilk geliştiren Romalılar; inşaatlarının yanı sıra kireci (hala fazla bozulmadan) duran yol yapımında da kullanmışlardır. Eski Mısırlılar, piramitlerin yapımında bağlayıcı olarak kireç harcına yer vermişlerdir.

19. yüzyıldan itibaren Avrupa'da sanayinin gelişmesine paralel olarak kirecin teknik alanlarda kullanımı da önem kazanmış ve bilhassa gelişmiş ülkelerde inşaat harcı/sıvası dışında bizzat üretim tekniğinde ve çevre arıtımında kullanılması olağan hale gelmiştir.

Kirecin;

- Birçok kimyasal proseslerin (nötralizasyon, absorpsiyon, kostizizasyon gibi) ana girdisi olması,
- Kimyasallarla çabuk reaksiyona girerek istenmeyen maddeleri bünyeden uzaklaştırılması,
- Pahalı kimyasalların geri kazanılmasındaki rolü,
- Organik canlılar için besin maddesi olması,
- Ucuzluğu ve kolay bulunması

gibi nedenler onun yaygın biçimde kullanılmasında önemli rol oynamıştır.

2001-2002 Yılı kireç tüketiminin gelişmiş bazı ülkelerde sektörel bazda dağılımı ve kireç tüketimindeki değişimi Çizelge 2.11' da verilmiştir.

Çizelge 2.11. 2001-2002 Yılı Kireç Tüketiminin Gelişmiş Bazı Ülkelerde Sektörel Bazda Dağılımı ve Kireç Tüketimindeki Değişim (ILA, 2002)

Sektör	ABD		Almanya		Japonya	
	2002	2001	2002	2001	2002	2001
Sıva+Harç	426	443	182	182	77	80
Metalurji	5120	5000	2150	2150	5362	5125
Kimya/Sanayi	3258	3250	725	725	1868	2068
Yol stabilizyonu	1720	1920	372	372	598	612
Yapı elemanı	-	-	1057	1071	134	143
Tarım	28	24	132	131	292	306
Çevre	4930	5101	1277	1277	972	979
Diğer	1018	1062	739	723	38	750
Toplam Tüketim (ton)	16500	16800	6634	6631	9341	10063
Değişim (%)	-1.8		0		-0.2	

2002 yılı ILA istatistikleri baz alınarak hazırlanan 22 üye ülkeye ait toplam kireç satışları (76 milyon ton) Şekil 2.3'de, kireç üreticisi ilk 10 ülkenin 2002 yılı kireç satışları Çizelge 2.12'de verilmiştir. 27 ülkedeki 2002 yılında demir-çelik sektöründe ki toplam kireç tüketimi Şekil 2.4'de; 2001 ve 2002 yılı baz alınarak yapılan karşılaştırmaları ise Çizelge 2.13'de yer almaktadır.

Çizelge 2.12. Bazı Ülkelerin Tüketim Alanına Göre Tonaj Dağılımı Şu Şekildedir. (ILA 2002)

	<u>ABD</u>	<u>Almanya</u>	<u>Japonya</u>	<u>Türkiye</u>
Sıva + harç	336 000	400 000	50	1 675 000
Metalurji	5 595 000	1 863 000	5 253 000	991 000
Kimya / sanayi	4 856 000	614 000	2 204 000	991 000
Yol stabiliz.	1 522 000	129 000	534 000	-----
Yapı elemanı	-----	1 214 000	220 000	52 000
Tarım	33 000	137 000	304 000	-----

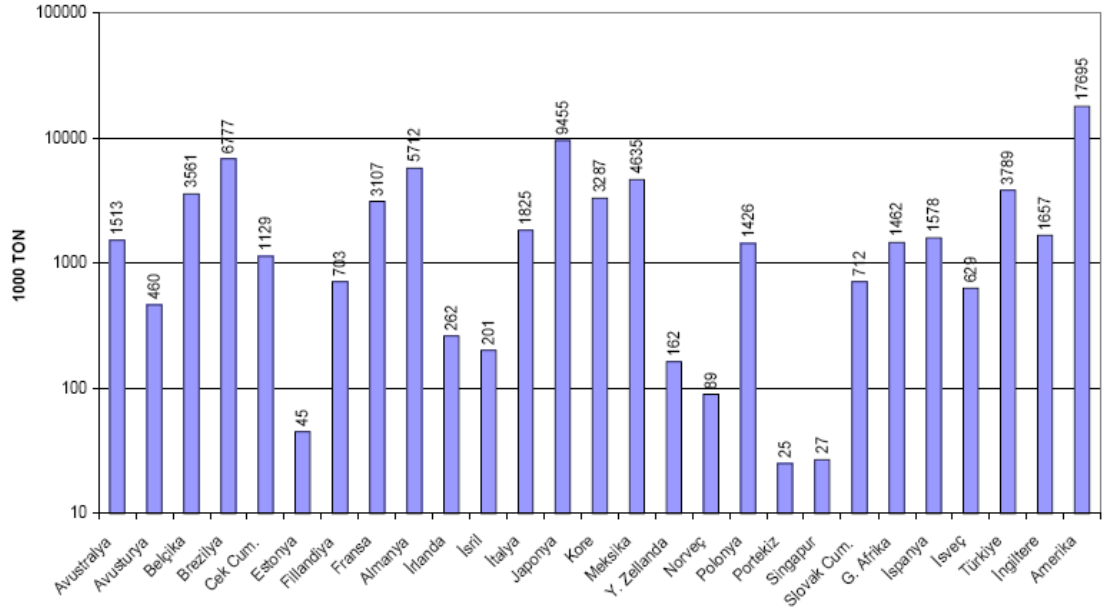
Çevre	5 325 000	813 000	884 000	65 000
Diğer	61 000	23 000	-----	-----
<u>Toplam (t)</u>	<u>17 695 000</u>	<u>5 193 000</u>	<u>9 449 000</u>	<u>3 774 000</u>

Toplam yıllık kireç üretimin yaklaşık 300 milyon ton olduğu tahmin edilen dünya’da kirecin en çok kullanılan sanayi dalı demir – çelik sektörüdür. Bunu kimya ve diğer sanayi dalları (%17) ve çevre arıtımı (%15) izlemektedir. Demir – çelik sektöründeki kireç tüketimi Şekil 2.5. te verilmiştir.

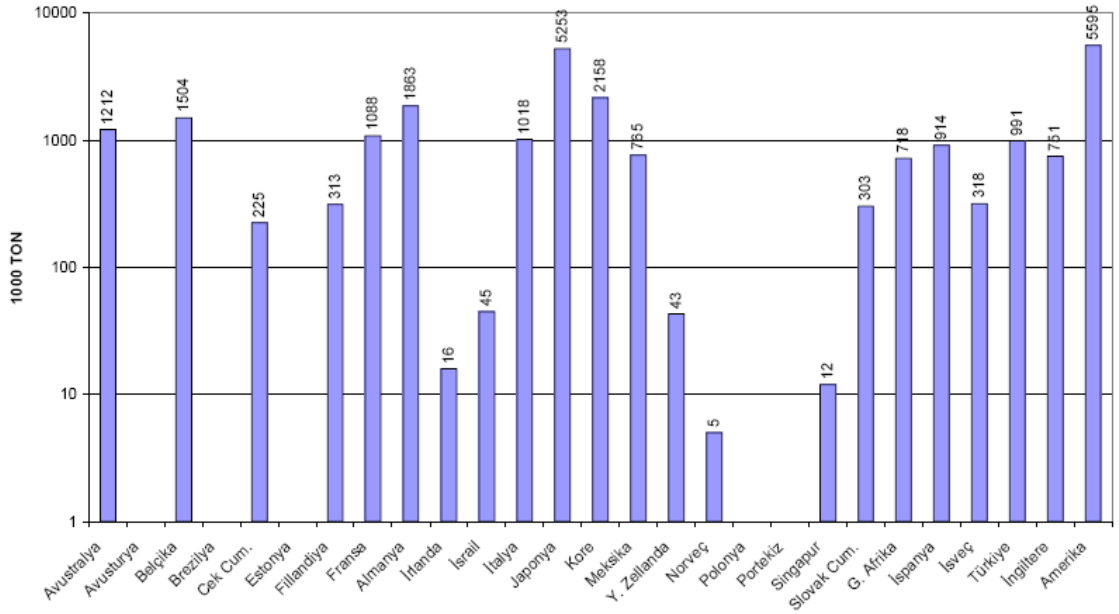
Kireç, sanayide belli boyutlarda ve ya öğütülmüş olarak direkt kireçtaşı şekilde kullanıldığı gibi (örneğin beton ve çimento yapımı, baca gazı desülfürizasyonu) asıl kullanım şekli, sönmüş / sönmemiş kireç formundadır. Sektörlere göre kireç satışları Şekil 2.5.te verilmiştir.

Çizelge 2.13. Kireç Üreticisi İlk 10 Ülkenin 2002 Yılı Kireç Satışları (ILA, 2002)

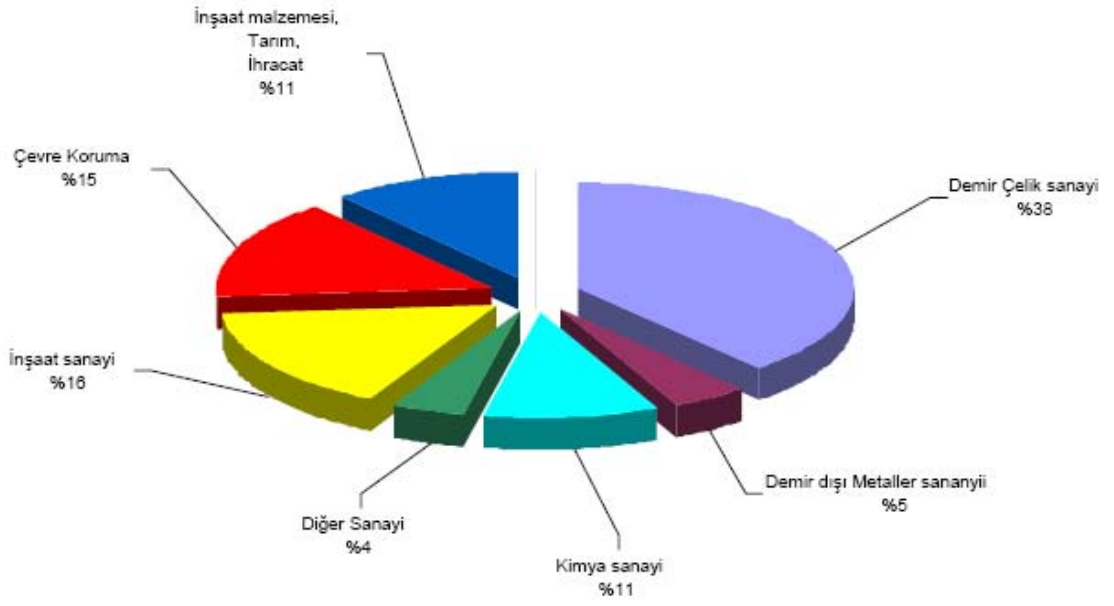
Satışlar (x 1000 ton)	2001 Yılına Göre Değişim	
ABD	26500	%2 azalma
Japonya	9341	%0
Almanya	6634	%0
Meksika	5134	% artma
Türkiye	3198	%8 artma
Fransa	2969	%0
İtalya	2091	%4 artma
G. Afrika	1993	%4 artma
İspanya	1823	%5 artma
İngiltere	1349	%8 azalma



Şekil 2.3. Ülkelere göre kireç satışları (27 ülke – 72 Milyon ton) (ILA 1998).



Şekil 2.4. Bazı Ülkelerin Demir – Çelik sektöründe kireç tüketimi



Şekil 2.5. Sektörlere göre kireç satışları (1998 ILA) (24 ülke – 63 milyon ton).

Karayollarının yapımında toprak özelliklerinin yapıma uygun hale getirilmesi mekanik, termal veya kimyasal yollardan olabilir. Toprak özelliklerinin spesifik mühendislik amaçlarını karşılaması amacıyla değişikliğe uğratılmasına toprak stabilizasyonu denir. Yalnızca mekanik yoldan sertleştirilmiş toprak zemin, zaman içinde fiziksel koşullardan etkilenerek özelliklerini değiştirebilir. İhtiva ettiği neme bağlı olarak direnci azalabilir, büzüşebilir veya genişebilir. Amerika Birleşik Devletleri'nde karayolu zeminlerde kullanılan toprakların genişmeleri sonucunda yılda 6 milyar dolarlık zarar meydana geldiği hesaplanmıştır (AKÜD 2004).

Kirecin killi topraklarda reaksiyona girerek onun özelliklerini çok büyük ölçüde etkilediği uzun yıllardan beri bilinmektedir. Kireçle belli oranlarda karıştırılan sönmüş ve sönmemiş veya süspansiyon haldeki kireç, killi topraklarla fizikokimyasal reaksiyonlara girerek onu yol yapımı için çalışılabilir bir hale dönüştürmektir. Bunun sonucunda da toprağın fiziksel özellikleri iyileşmekte ve genişmelerin veya donma büzülmelerin yol açtığı zararlar büyük ölçüde önlenmektedir. Kireçle muamele edilmiş zeminde kullanım sırasında çatlaklar oluşsa bile kireç bunu zaman içinde tamir eder.

Yol yapımı için çıkarılan ve yapım için uygun olmayan yarma toprağının uzaklaştırılıp yerine daha uygun toprak konmasının getirdiği ek maliyet, kirecin orijinal yarma toprağıyla yerinde muamelesi ile önlenabilir.

Kirece alternatif olarak yol stabilizasyonunda çimento kullanımı ise çimentonun hızlı prizlenme özelliği nedeniyle büzülme çatlaklarına neden olması ve yola zarar vermesi nedeniyle cazip değildir. Prizlenme zamanını geciktirmek için çimentonun kireçle beraber kullanılması gerekmektedir (T.C.M.B, 2005).

1998 istatistiklerine göre ABD de yol stabilizasyonu için yaklaşık 1,5 milyon ton (ülkedeki toplam kireç tüketiminin %8,6 sı), Japonya da 534 000 ton (%5,6), Fransa da 404 000 ton (%13) ve Almanya da 129 000 ton (%2,2) kireç kullanılmıştır. Türkiye de ise kirecin karayollarında stabilizasyon için kullanımı bulunmamaktadır.

2.7.3. Türkiye Kireç Tüketimi

7. plan döneminde yurt içi talepte fiyat, tek tercih ve değerlendirme kistası olmaya devam etmiştir. Fiyat kistası sadece inşaat sektöründe değil parça kireç kullanan özellikle demir – çelik sektöründe ana kriter olmuştur. Kalitenin önemi ve kaliteli ürünün sonuçta daha ekonomik olacağı bilincinin gelişmesini daha sonraki planda tamamlayacağı beklenmektedir (DPT 2002).

Karabük ve Ereğli Demir Çelik Tesisleri ihtiyaçları olan kireci kendi bünyelerinde üretmek amacı ile 260 ton/gün (Karabük) ve 600 ton/gün (Ereğli) iki modern kireç tesisini üretime geçirmişlerdir. Bu tesisler serbest kireç pazarındaki rekabetin daha da yükselmesine yol açmışlardır. Yamaç ocakları ve çalı ocakları olarak anılan yerlerde üretim yapan kireç imalathaneleri çoğunlukla TSE – 4022 dışında üretim yapmışlar ve haksız rekabet koşullarına bir de düşük kalite faktörünü ilave ederek pazardaki yerlerini korumuşlardır (DPT 2002).

7. plan döneminde sönmüş kireç standardının, TS – 4022 den Env 459-1 standardına geçişi sırasında mecburi standarda kapsamından çıkartılması gibi şanssız bir girişim ile karşılaşmıştır. Kireç standardının mecburi standart uygulamasına Avrupa Birliği'ne giriş aşamasında Sanayi ve Teknoloji Bakanlığı Türk Standartları Enstitüsünün kaliteye verdiği önem sayesinde devam edilmesi kararı alınmıştır (DPT 2002).

İnşaat kireci pazarında oluşan düşük fiyat uygulamaları yabancı kaynak kullanan, amortisman, genel yönetim ve araştırma giderleri yüksek olan modern işletmelerin başa baş veya zarar noktalarında çalışmalarına yol açmıştır.

7. plan dönemi şartları ve uygulamalarının devam etmesi halinde modern kireç tesislerinin ya prensip ve kalitelerinden taviz vererek hayatiyetlerini sürdürmeleri veya bu sektörden çekilmeleri beklenmelidir. Bunun yanında plan döneminin son iki yılında ancak öncelikle deprem faciasından sonra devletin ve kamu oyunun kalite bilincindeki gelişme, numune alma, analizlerle kontrollerini yükseltmiştir (DPT 2002).

Aynı hassasiyetin yuvarlak demir üretimi yapan kuruluşlarca da yaygın olarak gösterilmesi halinde kalite bilincinin gelişmesi sonucu haksız rekabet kısmen önlenebilecektir.

Demir - Çelik Sektörü 7. plan döneminde;

- Demir çelik endüstrisinde beklenen üretim artışları olmamıştır.

- Büyük tüketiciler, Ereğli ve Karabük, kendi kireç tesislerini kurduklarından tahminlerin altında gerçekleşen büyüme dahi serbest kireç piyasasına intikal etmemiştir.

Çimento sektöründe 7. plan tahminleri ile gerçekleştirmeler arasında geniş açıklıklar bulunmaktadır.

Çimento yurt içi talebi 1995 – 1999 döneminde % 2 gelişmiştir. 1998 – 1999 daralması % 13 dür.Kireç tüketiminde de bu boyutlarda daralma olması kaçınılmazdır.

Termik santraller, enerji uygulamalarının ve ileriye yönelik politikaların enerji raporlarından takip edilmesi uygun olacaktır. Ancak enerjide de 7. planda öngörülen hedeflere ulaşamadığı bilinmektedir.

Bununla beraber termik santrallerin baca gazı desülfirizasyonu yatırımlarının proje, ihale, uygulama safhalarına getirilmiş olanları vardır.

Ancak, buralarda kullanılacak nötralizasyon malzemesinin kireç yerine kireçtaşı olarak seçilmiş olduğu görülmektedir.

Kireçtaşı seçiminin avantajları yanında uzun dönemde ortaya çıkacak olumsuzluklar projelerin fizibilitelelerini etkileyecek boyutlardadır.

Bu nedenle yürütülmekte olan yatırımların belli bir süre sonra kireç kullanımına dönüştürülmesi kaçınılmaz olacaktır. Ancak bu dönüşümün 8. plan döneminde gerçekleşmesi beklenmemelidir

Bunun yanında Türkiye rafinerilerinde üretilen yaklaşık 5.5 milyon ton No. 6 fuel oil içerisinde % 3 kükürt bulunması gerekmektedir. Ayrıca petrol rafinerileri enerji tasarrufu ve ürün değerlendirmesi amacı ile bünyelerinde oluşan ve kükürt içeriği muhtemelen % 3 ün üzerinde olan atıkları No. 6 fuel ile karıştırarak buhar ve enerji üretimi için yakmaktadırlar.

Yüksek kükürtlü yakıtları büyük oranda kullanan tesislerde (rafineriler – petrokimya – gübre gibi) baca gazı desülfürizasyon ünitelerinin 8. plan döneminin en geç üçüncü yılında kullanıma açılmak üzere kurulması beklenmelidir. Ortaya çıkan doğal gaz boru bağlantıları potansiyeli ile dayalı enerji tesisleri gündeme gelmiştir.

Dolayısı ile 8. plan döneminde linyite dayalı yeni enerji tesislerinin kurulması ve buna bağlı kireç talebi artışı beklenilmemelidir (DPT 2002).

Çizelge 2.14. 2001-2002 Yılı Verilerine Göre Türkiye’de Kireç Tüketiminin Sektörel Bazda Dağılımı ve Değişimi (ILA, 2002)

Kullanılan Sektör	2002 (x1000 ton)	2001 (x1000 ton)	Kullanılan Kireç Türü
Sıva & Harç	980	1000	Sönmüş
Demir-Çelik (C*)	1067	965	Sönmemiş
Soda (C)	600	518	Sönmemiş
Kimya (karpit dahil)	29	27	Sönmüş+Sönmemiş
Şeker (C)	292.5	233	Sönmemiş
Gaz beton	65	69	Sönmemiş
Ham ve atık su arıtımı	60	60	Sönmüş
Desülfürizasyon	10	15	Sönmüş+Sönmemiş
Demir dışı metaller	29	30	Sönmemiş
Tarım	10	5	Kireç ürünleri
Diğer	55.5		50
Toplam	3198		2972
Değişim	%7.6		

2.8. Çevre Sorunları

Sektörün çevre üzerindeki etkileri, ocak işletmeciliği ve fabrikalardan ileri gelecek etkiler olmak üzere iki kategoride incelenebilir. Ocakların, ormanlık veya tarım alanları içinde bulunması halinde bu sahalara bir miktar zarar verilmiş olmaktadır.

Doğal görünümün bozulmaması için ocak işletmeciliği dikkatli yapılmalı ve kireçtaşı istihracı yapılmış yerlerin ağaçlandırılması konusunda gayret sarf edilmelidir.

Kireç fabrikalarında ise çevreyi kirletici tek atık fırınlarından çıkan baca gazıdır. Fırın içerisindeki şarjın filtre görevi görmesi nedeniyle baca gazı içerisindeki katı madde miktarı oldukça azdır. Baca gazının çevre üzerindeki kirletici etkileri içerisindeki kükürt oksitlerinden ileri gelir. Kükürt oksitlerinin kaynağı öncelikle yakılan yakıtın kükürt içeriğidir. Yakıttaki kükürt oranı arttıkça baca gazının kirletici etkisi de artar; Ancak, kirecin kükürt oksitlerini tutma özelliği nedeniyle yanma gazlarında bulunan kükürt oksitlerinin çok büyük bir bölümü kireç tarafından tutulur ve fırından çıkan gazlar önemli oranda kükürt oksitleri içermez.

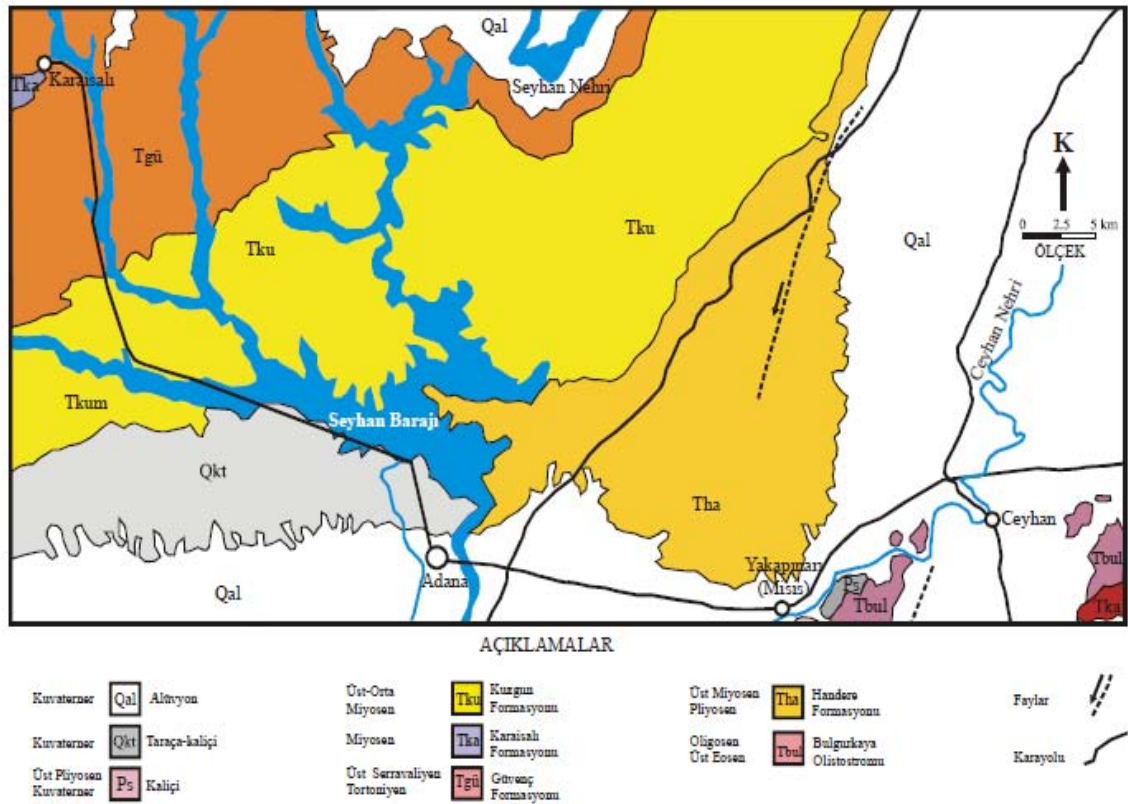
Araba lastiği dahil yüksek kükürtlü her türlü yakıtların kullanıldığı yamaç ocakları olarak da tabir edilen küçük imalathaneler durumunda olay biraz farklıdır. Yanma gazlarının ocak içerisinde seyrettiği yolun kısalığı ve gazın yanma zonunda çok kısa sürelerde kalıp yeterli yanmanın gerçekleşmemesi nedeniyle bu tip imalathanelerde baca gazının filtrasyonu ve kükürt oksitlerinden arındırılması o kadar etkili olamamaktadır. Ayrıca modern bir üretim sistemine sahip olmamaları nedeniyle beklenen verim alınmamakta ve ürün kalitesiz olmaktadır.

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Materyal

Adana, Ceyhan yöresi kireçtaşlarından patlatma sonucu alınan kayalardan belli numuneler alınarak üzerinde çalışmalar yapılması amacı ile Ç.Ü. Maden mühendisliği bölümü laboratuvarlarına getirilmiştir. Ayrıca Adana Ceyhan yöresinde kireç fırınları bulunan Nur Kireç San. A.Ş. 'den kireç numuneleri alınmış ve analize tabi tutulmuştur.

Bölgede özellikle Misis-Nur Dağında yüzlek veren Bulgur kaya Olistostromu (Tbul) ilk defa Kozlu (1997) tarafından tanıtılmıştır. Misis-Andırın havzasında Üst Eosen-Oligosen yaşlı denizel bir matriks içinde Misis-Andırın melanjına ait blokları kapsayan kaotik istif, çok aktif tektono-sedimanter ortamın ürünüdür. İçinde bol olistolit bulunduran mega-breş, killi-kumlu çakıltaşı seviyeleri ile ardalımalı çökelen, türbidit özellikli kumtaşı-kalkarenit ve kumlu marn kaya türleri bulunmaktadır. (Kozlu, 1997)



Şekil 3.1. Çalışılan Kireçtaşı Sahalarının Yer Aldığı Jeoloji Haritası(Yetiş ve ark., 1991; Kozlu, 1997; KILIÇ, 2005)

3.2. Metot

Adana, Ceyhan yöresindeki kireçtaşlarının ve elde edilen kirecin özelliklerini belirlemek amacı ile fiziko-mekanik ve kimyasal analizler yapılmıştır. Bölgede bulunan Nur Kireç San. A.Ş. ye ait modifiye edilmiş eberhart kireç fırınları 20 mt. boyunda olup 3 – 3,5 mt genişliğinde silindirik yapıdadır. Patlamayla elde edilen bloklar kırıcılardan geçerek fırınlarda yanmaya uygun (40 – 80) duruma getirilir. 40 mm altı malzeme tekrar kırıcıdan geçirilerek yol ve agrega üretimi yapılmaktadır.

Üretim tamamen bant konveyörler yardımıyla olup tam mekanize durumdadır. Üretilen kireç 20 mm – 70 mm olarak demir – çelik sanayiye, 20 mm altı ürün ise söndürme işlemine tabi tutulmak için torbalama tesisine gönderilir.

3.2.1. Kireçtaşının Kimyasal Özelliklerinin Belirlenmesi

Araziden alınan kireçtaşı örnekleri tane boyutunun küçülmesi için çeneli kırıcılarda kırılmıştır. Kırılan numuneler rutubetin alınması için etüvlerde 105 °C de 6 saat süre ile kurutulmuştur. Kurutulan numuneden 100 – 150 gr ağırlığında alınıp bilyalı değirmende 1,5 dakika öğütülerek 150 – 200 mikron boyutuna getirilmiştir. Daha sonra öğütülmüş malzemede 1 gr lık numune alınarak 1000 °C lik kül fırınında yaklaşık 30 dakika kızdırıldıktan sonra tartılarak 100 e oranlanmıştır. Numunelerden füzyon peleti hazırlanarak ARL marka 8660 tipi x-ray aletine element değerleri okunmuştur. Her bir örneğin CaO, SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, ve MgO kimyasal analizleri yapılmıştır.

3.2.2. Kireçtaşının Fiziko - Mekanik Özelliklerinin Belirlenmesi

Ceyhan yöresi kireçtaşlarından alınan numuneler Ç.Ü. Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi Maden Mühendisliği bölümü laboratuvarına getirilerek karot numuneler alınmış ve fiziko – mekanik özelliklerinin belirlenmesi için kullanılmıştır. Deneyler TS EN 459 – 1 – 2 ye göre yapılmıştır.

3.2.2.1. Birim Hacim Ağırlık Deneyi

Bu deney kireçtaşının gözenekleri ile birlikte birim hacminin ağırlığı bulunması amacıyla yapılır. Deneyin yapılabilmesi için;

Kurutma etüvü : Sıcaklık 105 ± 5°C ayarlanabilen etüv

Terazi : Duyarlılığı en az 0,1 gr olan terazi gereklidir.

$$d_n = \frac{m}{V} \quad (12)$$

m: Numune ağırlığı

V: Numune hacmi

$$\alpha = 9,81 \times d_n \longrightarrow \text{Birim Hacim Ağırlık}$$

Karot numunesi gerekli olan geometrik şekle getirilerek ağırlık ve hacmi belirlenir. Ve aşağıdaki formüllerle birim hacim ağırlık belirlenir.

3.2.2.2. Su Emme Oranı

Malzemenin emebileceği su miktarının % olarak bulunması amacıyla yapılan bu deneyde; Terazi 0,1 hassasiyetli, etüv $105 \pm 5^{\circ}\text{C}$ ayarlanabilen etüv.

$$A_n = \frac{m_g - m_k}{m_k} \times 100 \quad (13)$$

Deney suya doyurulan numunenin (m_g) ağırlığı kuru ağırlığından (m_k) faydalanarak formülle belirlenir.

3.2.2.3. Porozite

Geometrik şekildeki numunenin gözenekliliğinin oranının belirlenmesi amacı ile yapılmaktadır. Deneyde kullanılan aletler cam beher, kumpas (0,1 mm hassasiyetinde), terazi (0,1 gr hassasiyetli), saf su (beheri dolduracak kadar) ve etüv ($105 \pm 5^{\circ}\text{C}$) dür.

Deneyler formüllere uyarlanarak bulunur.

$$n_p = \frac{V_v}{V_y} \times 100 \quad (14)$$

V_v = Boşluk Hacmi

V_y = Kütleli Hacim

3.2.2.4. Tek Eksenli Basma Dayanımı

Basma dayanım üzerlerine uygulanan basma yüklerine karşı kayaların kırılmadan önceki dayanma yeteneği olarak tanımlanır. Bu deneyde amaç, düzgün

geometrik biçimli kaya örneklerinin, tek eksenli düşey olarak uygulanan yükler altındaki dayanım sınırının bulunmasıdır.

Deney aletleri 0,1 mm duyarlı kumpas, numune üzerine düşey olarak yük uygulanabilecek ve yükleri ölçecek hidrolik pres, disk şeklinde numunenin altına ve üstüne yerleştirilen çelik plakalar.

Hazırlanan numunelerin üzerine sürekli olarak sabit bir gerilim hızında yük uygulanır ve kırılma yükü kaydedilir.

Numunenin tek eksenli basma dayanımı, kırılmadan önceki basma yükünün numunenin ilk alanına bölünmesi ile elde edilir.

$$C_o = \frac{P}{A} \quad (15)$$

Kırılmadan önceki basma yükünün, numunenin ilk alanına bölünmesidir.

3.2.3. Kireçtaşı Numunelerine Uygulanan Analizler

3.2.3.1. Kalsinasyon

Bu deneyde CaCO₃'ün kalsinasyonu incelenmiştir. CaCO₃'ün kalsinasyonu çokça yapılan işlemlerdendir.

Kalsinasyon işlemi için 4 farklı kroze kap kullanılmıştır. Bu kaplar 900°C, 1000°C, 1100°C ve 1200°C'de bekletilmiştir. Bu deneyde numunelerin ağırlıkları ölçülecek, daha sonra da istenilen sıcaklığa getirilmiş fırınlardaki ağırlık kayıpları ölçülmüştür. Böylece ağırlık kaybı yüzdesi-zaman grafiği çıkarılmıştır.

Deneyin amacı kireçtaşının (CaCO₃) kalsinasyonunda sıcaklığın, parçalanma süresinin ve parça boyutunun etkilerini ağırlık kaybından hareketle saptamaktır. Ayrıca deney sonrası elde edilen kirecin CaO oranlarının tesbiti yapılarak farklı sıcaklıklarda ki kalsinasyon değerleri belirlenecektir.

Kalsinasyon, bir bileşiğin sıcaklık tesiriyle parçalanmasıdır. Pirometalurjik proseslerde özellikle karbonat ve hidratların kalsinasyonu her an karşılaşmak mümkündür.

Kireçtaşı (CaCO₃), magnezit (MgCO₃) ve dolomit (xCaCO₃.yMgCO₃) gibi toprak alkali karbonatlar özellikle üretim metalurjisinde temel curuf yapıcı ve refrakter

hammaddesi olarak yaygın kullanım alanı bulurlar. Bu bileşikler prosese katılmadan önce ya işlem sırasında mutlaka bir kalsinasyona tabi tutulurlar.

Tüm kalsinasyon reaksiyonlarında olduğu gibi, karbonatların parçalanması da endotermik karakter gösterir. Termodinamik açıdan sabit sıcaklıkta bir karbonatın parçalanması CO₂ kısmi basıncının bir fonksiyonudur.

Kireçtaşının kalsinasyonu endüstriyel uygulamada değişik fırınlarda yapılmaktadır. İri parçalı kireçtaşı için düşey fırınlar, ince taneli malzeme için döner fırınlar kullanılmaktadır. Düzgün tane dağılımı gösteren ince boyutlu kireçtaşı akışkan yatak tipi fırınlarda kalsine edilebilir. Kalsinasyon fırınları katı, sıvı ve gaz yakıtların tümüyle ısıtılabilir. Kalsinasyon fırınları katı, sıvı ve gaz yakıtların tümüyle ısıtılabilir.

Kullanılan Cihaz ve Malzemeler:

Kireçtaşı, kroze kap , hassas terazi ve ısıl işlem fırını.



Isıl işlem fırını



Hassas terazi

Şekil 3.2. Isıl işlem fırını ve hassas terazinin görünümü(Nur Kireç San. Laboratuar)

Deneyin Yapılışı:

1. Toz ve pelet haldeki kireçtaşı kroze kaplar içerisinde konularak hassas terazide tartılır.

2. Deney numuneleri, önceden istenilen sıcaklığa ısıtılmış ısıtıl işlem fırınında belirli sürelerde bekletilir.
3. Belirli zaman aralıklarında fırından çıkartılan kalsineler tekrar tartılırlar ve ağırlık kayıpları hesaplanır.

3.2.3.2. Hacim Değişmezliği Deneyi

Bu deney ile sönmüş kirecin kullanımında doğabilecek genişleme problemlerine karşın önceden tedbir alma esası uygulanmaktadır. Türk Standardı'nın TS EN 196-3 standardında da belirtildiği gibi kirecin harç ile belli kıvama getirildikten sonra hafif yağlanmış kalıplar ile yine hafif yağlanmış olan plakanın üzerine konur ve sıkıştırmaksızın veya vibrasyon yapmaksızın hemen pasta ile doldurulur, tercihe göre sadece elle veya düz kenarlı bir spatul kullanılarak, üst yüzeyin seviyesi ayarlanır.

Doldurma sırasında kalıbın yarık kısmının açılmaması için parmaklarla hafif sıkılır veya uçlar bağlanır veya uygun bir lastik bantla tutturulur. Kalıbın belli sıcaklığa kadar soğuması beklenir. Her numune için ve değer ölçümleri kaydedilir ve farkı hesaplanır. İki değer ortalaması en yakın 0,5 mm 'ye yuvarlatılarak hesaplanır. Hacim değişmezliğinin esas amacı bağlanmamış kalsiyum oksit veya magnezyum oksit hidratasyonu sebebiyle sonradan ortaya çıkabilecek genişleme riskinin değerlendirilmesidir.



Şekil 3.3. Hacim değişmezliği tayini yapılan kireç tabletleri (Kılıç, 2005)

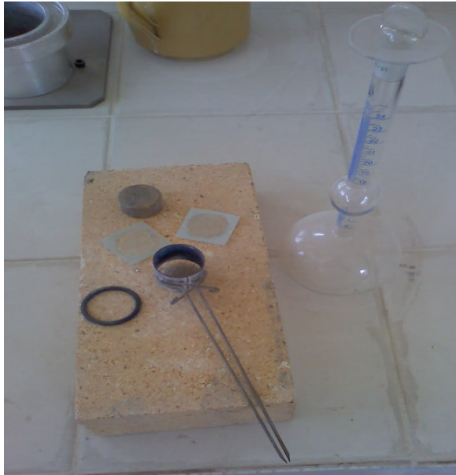


Yayılma masası



Vicat cihazı

Şekil 3.4. Hacim Değişmezliği Tayininde Kullanılan Cihazlar (Nur Kireç San.Lab)



Le chatelier kalıbı ve balonu



Su banyosu

Şekil 3.5. Hacim Değişmezliği Tayininde Kullanılan cihazlar (Nur Kireç San. Lab.)

3.2.3.3. Aktif Kalsiyum Oksit (CaO) Tayini

Şeker metodu:

Reaktifler

1 N HCl çözeltisi: 83 ml % 36 'lık HCl alınır ve 1 lt 'ye tamamlanır.

Şeker: Sakkaroz

Fenolftalein indikatörü: 0,1 gr Fenolftalein 100 ml Etil alkolde çözülür.

İşlem :

1. 250 – 300 ml lik bir erlene 50 ml damıtık su ve bunun üzerine tartılmış 0,5 gr kireç numunesi konur
2. Kirecin suda dağılması girdaplar teşkil edecek şekilde erlenin dairevi hareketlerle sağlanır.
3. Sonra 10 şeker ilave edilip ağzı bir lastik tapa ile kapatılır ve magnet karıştırıcıda 15 dakika kuvvetli bir şekilde karıştırılır.
4. Çözelti daha sonra 2 nolu Whatman süzgeç kağıdı ile süzülür ve çözelti soğuk su ile birkaç defa yıkanır.
5. Berrak süzüntü 1 N HCl ile fenolftalein indikatörüne karşı pembe renkten beyaza doğru titre edilir.

Hesaplanması:

1 ml 1N HCl – 0,028035 gr CaO

$$\text{Aktif CaO} = \frac{0,02835 \times \text{Sarfiyat} \times \text{faktör}}{\text{TARTIM}(\text{gr})} \times 100$$

(16)



Nem Kuvezi



Hassas Terazı

Şekil 3.6. Nem kuvezi ve hassas terazinin görünümü (Nur Kireç San. Lab.)

3.2.3.4. Magnezyum Oksit (MgO) Deneyi

Magnezyum oksit tayini deneyi kireçtaşının bünyesinde ki MgCO₃ bileşiminin kalsinasyon esnasında CO₂ kaybından sonra ortaya çıkmaktadır.

Bu deney tayini Türk Standartları TS EN 196-2 standardında yer verilmektedir.

3.2.3.5. Kızdırma Kaybı Deneyi

Kızdırma kaybının, yani sönmemiş kirecin çekirdeğinde kalsinasyona uğramadan kalan CaCO₃ın içindeki CO₂'nin ölçülmesi kalsinasyon prosesinin değerlendirilmesi açısından da önemlidir.

Bunun için, sönmemiş kireç numunesi, öğütüldükten sonra 1000 °C de sabit ağırlığa gelene kadar ısıtılır. Isıtılmadan ve ısıtıldıktan sonraki ağırlıkların oranı, kızdırma kaybının ölçüsüdür. Max.% 3 – 5 kabul edilebilir oranlardır.

Sönmemiş kireç içindeki çekirdek oranı bilindiğinde CO₂ miktarı yaklaşık olarak hesaplanabilir. Formül (17) ile hesaplanır.

$$K.K.(%) = \left[\frac{M_2 - M_3}{M_2 - M_1} \times 100 \right] \quad (17)$$

3.2.3.6. SO₃ Deneyi (sülfatın gravimetrik tayini)

Kirecin hidroklorik asitle bozunması sırasında çözünen sülfat iyonları , pH 1-1,5 arasında iken baryum klorür çözeltisi ile çöktürülür.

250 mL'lik bahere tartılan 1 g kirece 90 ml soğuk su ilave edilir. Karışım kuvvetle karıştırılırken , 10 ml derişik hidroklorik asit eklenir.çözelti hafif şekilde ısıtılır ve çimentonun dekompozisyonu tamamlanincaya kadar numune ucu düz bir bagetle ezilerek parçalanır. Çözelti kaynama noktasının hemen altında 15 dakika dinlendirilir. Kalıntı orta gözenekli süzgeç kağıdından 400 ml'lik behere süzülür. Sıcak su ile yıkanır. Deney gravimetrik olarak tamamlanır ve SO₃ olarak ifade edilir.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. Kireçtaşının Fiziksel ve Mekanik Özellikleri

Ceyhan yöresi kireçtaşları üzerinde fiziko–mekanik ve kimyasal analizleri yapılmıştır. Yapılan analiz sonuçları çizelge 4.1. ve 4.2. de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Adana Ceyhan yöresi kireçtaşlarının fiziksel ve mekanik özellikleri

Numune	Birim hacim ağırlık (kg/cm ²)	Porozite (%)	Su emme (%)	Tek eksenli basma dayanımı kg/cm ³
1	2,634	0,539	0,187	605
2	2,67	0,622	0,217	775
3	2,71	0,575	0,19	683
4	2,66	0,644	0,26	821

Çizelge 4.2. Kireçtaşı Numunelerinin Kimyasal Analiz Sonuçları

Numune	CaO (%)	MgO (%)	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)
1	55,08	0,87	0,20	0,13	0,05
2	55,55	0,23	0,5	0,16	0,12
3	49,21	0,32	0,33	0,14	0,12
4	55,32	0,15	0,44	0,22	0,14
5	55,77	0,26	0,74	0,21	0,11
6	56,00	0,05	0,68	0,14	0,20
7	54,78	0,30	0,79	0,11	0,21
8	53,68	0,25	0,97	0,18	0,19
9	54,43	0,32	0,87	0,19	0,21
10	52,34	0,78	1,13	0,21	0,18

Numune olarak kullanılan kireçtaşlarına fiziko-mekanik ve kimyasal analizler yapılmış olup daha sonra kalsinasyona uğratarak kireç elde edilmiştir. Elde edilen bu kireç kalsinasyon, kızdırma kaybı, Mgo ve SO₃ analizleri uygulanmış olup değerler belirlenmiştir.

4.2. Kalsinasyon Deneyi

Kalsinasyon işlemine tabi tutulan numuneler 4 farklı sıcaklıkta uygulanmaya alınmış olup ağırlık kaybı ve aktif CaO değerleri belirlenmiştir.

900°C de Yapılan Kalsinasyon:

Isıl işlem fırınından önce ;

Isıl işlem fırınından sonra;

Numune ağırlığı: 5,32 gr

Numune + kroze = 16,2344 gr

Kroze kap (boş): 14 gr

16,2344 – 14 = 2,2344 gr

Numune + kroze = 19,32

Ağırlık Kaybı(%) = fırın sonrası num./fırın öncesi num.x 100

Ağırlık kaybı(%) = 2,2344 / 5,32 x 100 =42

Ağırlık kaybı = % 42

1000°C' de kalsinasyon;

Isıl işlem fırınından önce ;

Isıl işlem fırınından sonra;

Numune = 3.84 gr

numune + kroze = 15,6896 gr

Kroze kap = 14 gr

15,6896 – 14 = 1,6896 gr

Numune + kroze = 3,84 +14 = 17,84 gr

Ağırlık kaybı(%) = 1,6896 / 3,84 x 100 = 44

Ağırlık kaybı = % 44

1100°C’de kalsinasyon:

Isıl işlem fırınından önce ;

Numune = 4,75 gr

Kroze kap = 14 gr

Numune + kroze = 4,75 +14 = 18,75 gr

Ağırlık kaybı(%) = 2,0425 / 4,75 x 100 = 43

Ağırlık kaybı = % 43

Isıl işlem fırınından sonra;

numune + kroze = 16,0425 gr

16,0425 – 14 = 2,0425 gr

1200°C’de kalsinasyon:

Isıl işlem fırınından önce ;

Numune = 6,03 gr

Kroze kap = 14 gr

Numune + kroze = 6,03 +14 = 20,03 gr

Ağırlık kaybı(%) = 2,5326 / 6,03 x 100 = 42

Ağırlık kaybı = % 42

Isıl işlem fırınından sonra;

numune + kroze = 16,5326 gr

16,5326 – 14 = 2,5326 gr

CaCO₃ krezelere belirli miktarlarda konulmuştur. Bu numuneler 900°C, 1000°C, 1100°C ve 1200°C’de 30 dakika kalsinasyon işlemine tabi tutulmuştur. Fırın öncesi ve sonrası numuneler tartılarak ağırlık kayıpları hesaplanmıştır. Ayrıca fırın sonrası yapılan aktif CaO analizi ile hangi sıcaklıklarda ki kalsinasyon işleminin daha iyi olduğu gözlemlenmiş Çizelge 4.3’de verilmiştir.

Çizelge 4.3. Kalsinasyon Sıcaklığının Ağırlık Kaybı ve Aktif CaO Oranı İlişkisi

Kalsinasyon Sıcaklığı	Ağırlık Kaybı (%)	Aktif CaO (%)
900°C	42	86
1000 °C	44	89
1100 °C	43	91
1200 °C	42	94

4.3. Hacim Değişmezliği Deneyi

Kül fırınında 1100 °C sıcaklıkta bekletilen kireçtaşı, kireç olduktan sonra 90 mikron boyutuna ufalandırılır. Daha sonra ufalanan kireç TS EN 196 – 3 standardına göre belirli bir pasta kıvamına getirilip su eklenerek kalıp haline getirilir. Kalıp haline getirilen kireç tableti kurduktan sonra hacim değişmezliği gözlenir. Tabletlerde süreksizliğin gözlemlenmemesi pişme şartlarının iyi olduğunu göstermektedir.

Bu deney ile ilgili bulunan sonuçlar Çizelge 4.4.'de verilmiştir

Çizelge 4.4. Hacim değişmezliği deneyi sonucu

Numune no	Hacim genişleme(mm)
1	1,0
2	1,0
3	1,5
4	1,5
5	1,0
6	2,0
7	2,0
8	1,5
9	1,5
10	1,5
11	1,5
12	2,0
13	1,0
14	1,0
15	1,5
16	2,0
17	1,5
18	1,5
19	2,0
20	1,0

4.4. Kızdırma Kaybı Deneyi

Kızdırma kaybı değerlerini belirlemek için yaklaşık 1 – 1,5 gr ağırlığında kireçtaşı örnekleri kullanılmıştır. Örnekler kül fırında 1000 – 1100 °C sıcaklıkta yaklaşık 50 dakika bekletilerek yapılmıştır. Deney sonuçları çizelge 4.5. te verilmiştir.

Çizelge 4.5. Kızdırma kaybı deneyi sonuçları

Sıra no	Malzeme adı	Kireç num. (gr)	Boş kroze + Numune (gr), (M ₂)	Boş kroze (gr), (M ₁)	Kroze ve numunenin deneyden sonraki Tartımı (gr), (M ₃)	Kızdırma kaybı % $\left[\frac{M_2 - M_3}{M_2 - M_1} \times 100 \right]$
1.	A ₁	1,2244	15,315	14,0906	15,295	1,63
2.	A ₁	1,5467	15,6938	14,1471	15,618	4,9

4.5. SO₃ Deneyi (sülfatın gravimetrik tayini)

Ağız geniş bir porselen kroze 6-10 g duyarlı tartılmış deri numunesi üzerine tamamen ıslanacak şekilde %10'luk sodyum karbonat çözeltisi ilave edilerek bir gece oda sıcaklığında bırakılır. Üzerine çok az miktarda potasyum nitrat katılarak su banyosunda buharlaştırılır. Sonra kül fırınında 600 santigrat derecede bir süre tutulur. Kül 100 ml damıtık su ile 500 ml'lik bir behere alınır. 1 ml bromlu su ilave edilerek kaynatılır. Renk açık sarıya dönüştüğü zaman 10 ml derişik hidroklorik asit ile asitlendirilir. Brom tamamen uçuncaya kadar ısıtılır. 500 ml'lik diğer bir behere süzülür. Süzüntüyü 25 ml'lik %10'luk baryum klorür çözeltisi azar azar ilave edilerek mevcut sülfat,baryum sülfat halinde çöktürülür. Çökelpenin tamamlanması için su banyosunda 2 saat ısıtıldıktan sonra süzülür. Çökelti bir porselen kroze alınır.Önce küçük bir bek alevinde daha sonra kül fırınında bir süre tutulur. Desikatörde soğutularak tartılır. Yapılan deneylerle ilgili sonuçlar çizelge 4.6'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.6. SO₃ (sülfatın gravimetrik tayini) deney sonuçları

Analiz no	Sülfat miktarı (%) SO ₃
1	1,25
2	1,33
3	1,42
4	1,66

4.6. MgO (Magnezyum Oksit) Deneyi

500 ml'lik ölçülü balondaki çözeltiye pipetle 50 ml alınıp ölçüm cihazına uygun bir behere aktarılır.

50 ml trietanolamin çözeltisinden ve EGTA çözeltisinden eklenir. Gereken hacim hesaplandıktan sonra EGTA çözeltisi ilave edilir, cihazın doğru çalışması için uygun hacmimize kadar su ile seyredilir. Sarf edilen hacim v14 renk değişim bölgesindeki en büyük eğimli doğru ile renk değişiminden sonraki hemen hemen sabit yoğunluğa sahip doğrunun kesişme noktasından tayin edilmiştir. Yapılan analiz sonuçları çizelge 4.7. de verilmiştir.

4.7. Aktif CaO Deneyi

Kireç kalitesini doğrudan etkileyen özellik olup kireç içerisindeki aktif oranın belirlenmesinde kullanılan deneydir. Kireçtaşından alınan numunelerden ortaya çıkan sonuç Çizelge 4.7.'de verilmiştir.

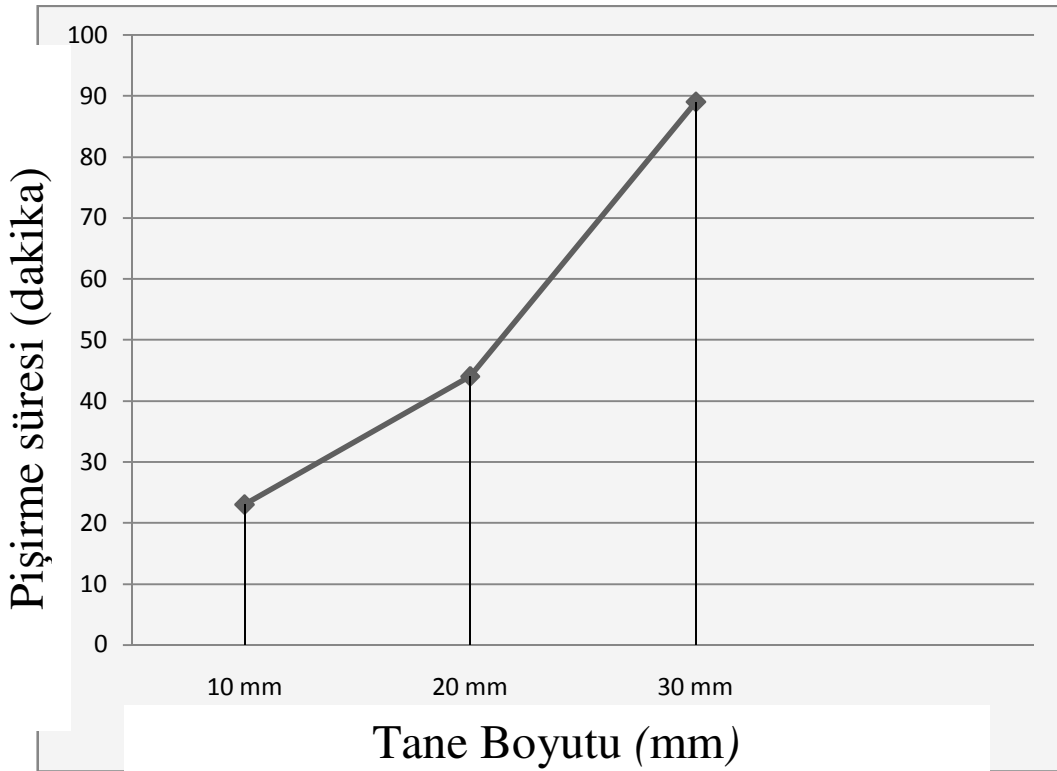
4.8. Kireçtaşı Tane Boyutunun Kalsinasyon Süresine Etkisi

Kalsine edilen kireçtaşının tane boyu büyüdükçe kalsinasyon süresi ve buna bağlı olarak harcanan enerji miktarı artmaktadır.

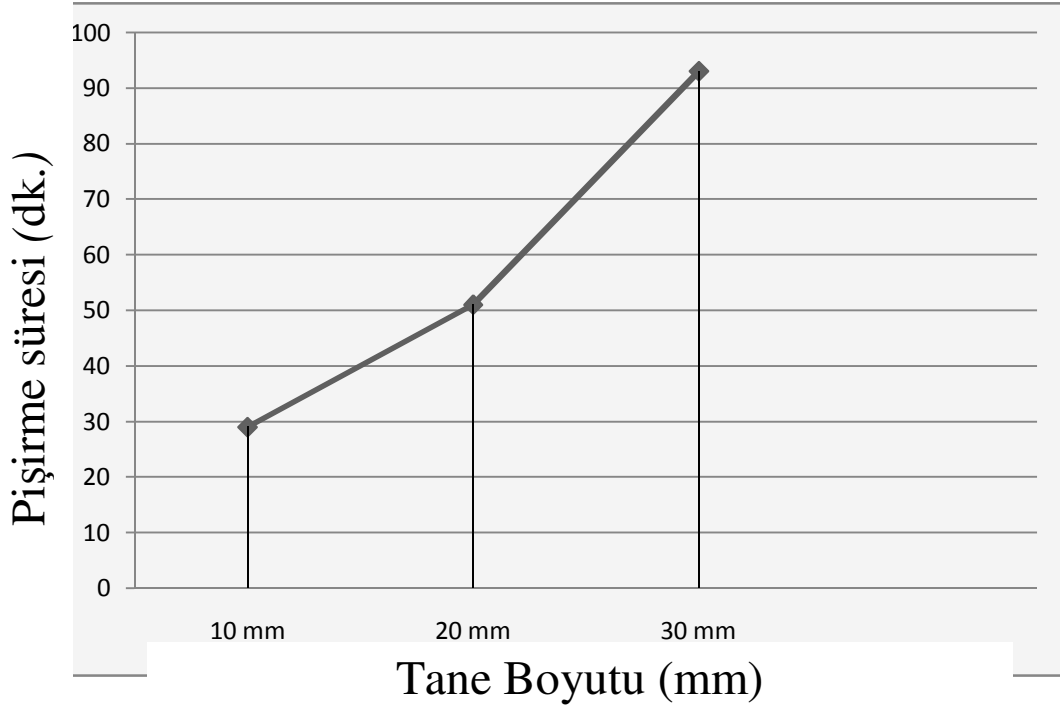
Pişirme deneylerinden elde edilen veriler daha önceden yapılmış çalışmalarını doğrulamaktadır (Boynton, 1980; Oates, 1998). Ayrıca KILIÇ, (2005)'de yaptığı çalışmasında, pişirme süresi ve harcanan enerji arasında %100'lük bir bağlantı olduğu, aynı sıcaklık değerlerinde pişirilen kireçtaşı örneklerinin boyutu ve harcanan enerjisi

arasında ise %99.23'lük bir ilişki olduğunu ve ayrıca fırına beslenen kireçtaşı boyutu arttıkça fırında kalma süresine bağlı olarak harcanan enerji de otomatik olarak arttığı vurgulanmaktadır.

Bu çalışmada yıkanmış (yüzey temizliği yapılmış) ve yıkanmamış (yüzey temizliği yapılmamış) 10 mm, 20 mm ve 30 mm boyutlarında ki kireçtaşlarına ayrı ayrı 1100 °C'de kül fırınına alınmış ve pişme süreleri ile tane boyutu arasındaki ilişki belirlenmiştir (Şekil 4.1 – 4.2). 900 °C'de ve 1100 °C'de yapılmış olan analiz sonuçları birbiriyle uyuşmakta ve tüketilen enerji tane boyutuyla doğru orantılıdır. Dolayısıyla 1100 °C'deki ve üzeri sıcaklıklarda ürün maliyeti daha fazla olduğundan bu üretim şekli uygun değildir. Ancak sektördeki kireç talep artışı fazla olduğunda yüksek sıcaklıklardaki üretim, ürünün fazla alınması, kalsinasyon sonucu ortaya çıkan kirecin ağırlık kaybının az olması ve birim fiyata düşen işçilik maliyetinin de düşmesi ürün maliyetinin düşük sıcaklıklardaki maliyetlere ulaştığı belirlenmiştir. 1100 °C sıcaklık eldesi için yakıt miktarı bir miktar artırılır buna paralel yakma havasında fazla verilir. Yalnız bu kalsinasyon sonrasında elde edilen CaO sert pişmiş kireçtir. Sert pişmiş olan kireç söndürme işlemi sırasında H₂O ile geç reaksiyona giren CaO oranı yüksek kireçtir



Şekil 4.1. Yıkanmış Kireçtaşlarının Pişirme Süresi ile Tane Boyutu Arasındaki İlişki



Şekil 4.2. Yıkanmamış KireŐtaŐlarının Pişirme Sũresi ile Tane Boyutu Arasındaki İlişki

Bu bũlũmle ilgili yapılmış olan çalışmalar sonucu elde edilen veriler kũmũlatif olarak izelge 4.7.'te verilmiştir.

Çizelge 4.7. Kireç Analiz Sonuçları (%)

Numune no	Toplam CaO	MgO	Aktif CaO	Kızdırma kaybı	Safsızlık
1	95,32	1,61	92,42	1,44	1,63
2	95,90	2,02	90,32	0,83	1,25
3	95,43	1,19	91,34	1,07	2,31
4	92,63	2,41	89,22	2,73	2,23
5	94,25	2,41	90,23	2,51	0,83
6	93,95	2,01	88,11	2,38	1,66
7	94,43	2,00	90,92	0,93	2,64
8	96,08	2,40	92,64	1,16	0,36
9	95,22	3,02	90,92	0,94	0,82
10	91,87	3,96	85,97	1,22	2,95
11	94,19	2,81	90,29	2,37	0,63
12	88,50	4,76	84,98	3,15	1,52
13	93,82	2,81	89,24	1,30	2,07
14	89,69	5,64	84,98	3,15	1,52
15	92,40	2,01	85,78	4,56	1,03
16	94,74	2,02	89,47	1,62	1,62
17	94,23	2,00	92,15	1,00	2,77
18	93,73	2,41	90,41	1,63	2,23
19	95,13	2,21	92,57	0,93	1,73
20	94,64	1,60	93,06	1,77	1,99
21	95,01	2,01	85,80	2,17	0,81
22	94,01	3,22	89,72	1,67	1,10
23	91,65	5,62	86,38	1,77	0,96
24	92,68	3,02	88,73	2,88	1,42
25	93,35	4,42	89,89	1,41	0,82
26	90,79	5,23	84,13	2,08	1,90
27	90,96	4,81	86,48	1,55	2,68
28	93,46	3,62	87,51	1,71	1,21
29	92,19	3,99	87,28	1,64	2,18
30	95,78	2,41	92,49	1,34	0,47

5. SONUÇLAR

Ülkemizde ağırlıklı olarak inşaat sektöründeki kullanımıyla ön plana çıkan kireçtaşı ve kireç son yıllarda demir – çelik sanayi, cam sanayi, ilaç sektörü, kimya sanayi, tarım, çevre, ve demir dışı metaller sanayi gibi diğer sanayi kollarında da kullanım alanı bulmaktadır.

Kireçtaşının pişme süresinin optimum olması gerekmektedir. Fazla ateşe maruz kalan kireçtaşının kavrulduğu bunu aksine yeterli ateşi almayan kireçtaşından elde edilen kirecin ise özünde taş olduğu görülmüştür.

Kullanılan kireçtaşının boyutunun yanma için yeterli oksijeni taşların arasından geçecek boyutta olması kireç kalitesini etkiler. Ayrıca kireçtaşı boyutunun küçülmesi enerji ve zaman açısından avantajlıdır.

Kireçtaşının fiziksel özelliklerine bakıldığında birim hacim ağırlığı fazla olan kireçtaşının yapısının sık bir dokuya sahip olduğunu ve kireç üretiminde ilk sırada tercih edildiği görülmektedir.

Ayrıca taştaki porozitenin kireç pişirilirken oluşan CO₂'nin taştan kolaylıkla uzaklaşmasını sağlamaktadır. Kireçtaşından elde edilen kirecin hammadde olarak kullanılması için yapılan analizler sonucu sanayi kullanımı CaO oranı % 96'nın üzerinde olması MgO'nun % 1 – 4 arasında olması ve safsızlıkların düşük olması gerekmektedir.

Kireçtaşının kalsinasyon esnasında ki sıcaklığının 900 °C'nin altında olduğu durumlarda tam kalsinasyon olmadığı ve elde edilen kirecin ağır olduğu bu nedenle CaO oranının düşüklüğü tespit edilmiştir. Dolayısıyla kalsinasyon işlemi esnasında optimum sıcaklığın sağlanması önem arz etmektedir. Bu duruma paralel kalsinasyon süresinde sıcaklık kadar önemlidir. Nitekim yeterli sıcaklık sağlandığı halde pişme süresi kısaltılırsa kireçtaşından elde edilen CaO oranı yine düşük çıkacaktır.

Sönmüş kireçte karşılaşılan hacim genişleme sorunu çok yüksek maliyetlere sebebiyet vermektedir. Bu nedenle kireç uygulamaları yapılmadan önce hacim genişmesi bilinen kireç büyük maliyetleri ortadan kaldırmaktadır. Dolayısıyla hacim

genleşmesi 2,5 mm'den fazla olan sönmüş kireç kesinlikle uygulamaya alınmamalıdır. Aksi takdirde yapılmış olan sıva bozulmalar meydana gelecektir.

Sönmemiş kireçte aranan en büyük özellik olan aktif CaO demir çelik sanayinin vazgeçilmezlerindedir. Hurda demirin eritilip tekrar pik demir eldesinde bizzat rol oynayan sönmemiş kirecin içerisindeki aktif CaO oranı ne kadar yüksek olursa, hurda eritme işlemi sırasında enerji kullanımını da yüksek oranlarda düşmektedir. Bu durum göz önüne alındığında aktif CaO oranı en %85 olması gerekmektedir.

Kireç üretimi esnasında kullanılan kömürün bünyesindeki S (sülfür) bir miktar da olsa kireç bünyesine geçer. Bu durumda kullanılan kireçte ki S (sülfür) kullanılan yerlerde bozunmaya sebebiyet verir. Özellikle inşaatlarda sıva harcı olarak kullanılan kireç sıva bozunmasına neden olur ve ekstra masraflar ortaya çıkar. Bu nedenle TSE standartlarına göre SO₃ oranı kesinlikle %2,5'in üstüne çıkamaz. Böyle bir durumda hem üretici firma cezai yükümlülük alır, hemde tüketici plan dışı maliyetler yüklenmek zorunda kalır.

Yapılan araştırmalar ve analizler sonucu kireçtaşından en iyi kaliteyi ve verimi elde etmek için kalsinasyon sıcaklığı 1000°C ile 1100°C arasında olmalıdır. Buna paralel kireçtaşı yüzey temizliği CaO oranına doğrudan etki ettiği görülmektedir.

Kireçtaşı ve kirecin kullanım alanlarının artması için daha kaliteli üretime ağırlık yapılmalı ve bunun için arge çalışmalarına önem verilmelidir. Gelişmiş teknolojileri ülkemizde ki yerli üreticilerinde çevreye zarar vermeden uygulamaları ülkemizin inşaat, demir-çelik, tarım, kimya ve diğer kireç kullanım sanayileri açısından çok fazla önem arz etmektedir. Ayrıca kullanılacak olan kireçtaşının yüzey temizliği için ayrıca bir yıkama ünitesi gerekmektedir. Böylelikle enerji ve kalite farkı ortaya çıkacaktır.

KAYNAKLAR

- ANIL, M., KILIÇ, Ö. ve GÜVENÇ, S., 2001; “İnşaat ve Sanayi Hammaddesi Olarak Kireç”, TMMOB Maden Mühendisleri Odası Adana Bölge Şubesi Bülteni, **2**, 4-9.
- AR, İ. and Doğu, G., 2001. Calcination Kinetics of High purity Limestones, Short Communication, Chemical Engineering Journal, Volume 83, Issue 2, 15 June 2001, Pages 131-137.
- BETECHIN, A., G., 1957. Deutsche Redaction: Leutwein, H. F. Sommer M., Prescher, H., Tölle, H., Lehibuch der Speziellen Mineralogie, Porta Verlag, München, 346-356.
- BOYNTON, R., S., 1980. Chemistry and Technology of Lime and Limestone. 2nd Edition. John Wiley and Sons, Inc., New York.
- ÇİÇEK, T., 1999. Kireç ve Kullanımı, 3. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, İzmir.
- DPT, 2001. Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Alçı-Kireç-Kum-Çakıl-Mıcır-Boya Toprakları-Tuğla Kiremit) ÇalışMa Grubu Raporu, DPT: 2615-ÖİK: 626, Ankara.
- GROUT, F. F., 1932. Petrography and Petrology, Mc Graww Hill Company, New York, 286-292.
- ILA (International Lime Association), 2002. Lime and Limestone Statistics, Arlington, U.S.A.
- KILIÇ Ö.2005 Klasik Eberhart Tipi Kireç Fırınları İle Paralel Akışlı Maerz Fırınlardaki Kalsinasyon Parametrelerinin Karşılaştırılması Ve Çukurova Bölgesi Kireçtaşları Üzerine Uygulamalar Konulu Ç.Ü. F.B.E.Doktora Tezi Adana
- KOZLU, H. 1997. Misis-Andırın dolaylarının stratigrafisi ve yapısal evrimi. Türkiye 7.Petrol Kong., Ankara, 104-116.
- KRAUS, E., H., HUNT, W. F., RAMSDELL, L. S., 1959. Mineralogy an Introduction to the Study of the Minerals and Crystals, New York, 325-351.
- LOKMAN L., 2000. Kireç, KÜB Yayınları

- OTHMER, K., 1978. Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 14, 3rd Edition, John Wiley and Sons, New York, 343-381.
- ÖNEM Y., 1997. Sanayi Madenleri, Ankara.
- TSE., 1993; "Kireçler-Yapılarda kullanılan Kimyevi ve Fiziki Deney Metotları", UDK-66.92/01 -02-03, ANKARA
- U.S. Geological Survey, 2004. Mineral Commodities Summaries, <http://minerals.usgs.gov/minerals/>.
- YETİŞ, C. DEMİRKOL, C., LAGAP, H. ve ÜNLÜGENÇ C. 1991. Türkiye Jeoloji Haritaları Serisi; Kozan-K20 Paftası. MTA Genel Müdürlüğü Yayını, Ankara.

ÖZGEÇMİŞ

1984 yılında Malatya'da doğdu. İlk ve orta öğrenimini Mersin'de lise öğrenimini Adana'da tamamladı. 2001 yılında Çukurova Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Maden Mühendisliği Bölümüne girdi ve 2005 yılında bu bölümden mezun oldu. Aynı yıl Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Maden Mühendisliği Anabilim dalında yüksek lisans öğrenimine başladı. Adana'nın Ceyhan ilçesinde Nur Kireç San. Tic. Paz. Ltd. Şti. 'nde Maden mühendisi / şantiye şefi olarak çalışmaktadır.