

FARKLI KALSİNASYON ORTAMLARININ KİREÇ ÜRETİMİ ÜZERİNDEKİ ETKİLERİNİN ARAŞTIRILMASI

Investigating Effects of Different Calcination Kilns on Lime Production

Özen KILIÇ (*)
Mesut ANIL (**)

ÖZET

Yapılan çalışma ile kalsinasyon ortamları ve bu ortamlarda üretilen kireçlerin özellikleri arasındaki ilişki incelenmiştir. Çalışma iki aşamada gerçekleştirilmiştir. Birinci aşamada, geleneksel Eberhart fırınlarına hammadde temin edilen Ceyhan kireçtaşlarının ve çift şaftlı Maerz Fırınlarına hammadde temin edilen Karaisalı kireçtaşlarının kimyasal, mekanik, termal özellikleri belirlenmiş ve bulunan değerler SEM incelemeleri ile desteklenmiştir. İkinci aşamada ise, her iki tip kireç fırınında üretilen kireçlerin özellikleri (özgül yüzey alanı, toplam CaO, KK, T₆₀) belirlenmiş ve örnekler SEM ile de analiz edilmiştir. Ayrıca her iki yöre kireçtaşlarından alınan örnekler geleneksel Eberhart fırınında pişirilmiş ve oluşan kireçlerin özellikleri belirlenerek fırın tipinin kalsinasyon üzerindeki etkisi vurgulanmıştır.

Anahtar Sözcükler: Kireç, Kireç Fırınları, Kalsinasyon, Kireç Reaktivitesi

ABSTRACT

In this study, the relations between lime calcination kilns and the properties of the limes produced there in were investigated. The study is realized in two steps. At the first step, the chemical, mechanical and the thermal properties of the limestones, fed to classic Eberhart kilns with Ceyhan limestone and parallel-flow regenerative Maerz kilns with Karaisalı limestones were determined. Also, SEM observations were also approved. At the second step, the properties of the each type product from each kiln (specific surface area, total CaO, loss on ignition, T₆₀) were determined and the samples were also analyzed under SEM. Furthermore, samples taken from the localities were calcined in the classic Eberhart kiln and the effect of the properties of the lime products on calcination was emphasized.

Keywords: Lime, Lime Kilns, Calcination, Lime Reactivity

(*)Öğr.Gör.Dr., Çukurova Üniversitesi, Maden Müh. Bölümü, Balcalı, Adana, zenkilig@cu.edu.tr

(**)Prof.Dr., Çukurova Üniversitesi, Maden Müh. Bölümü, Balcalı, Adana, manil@cu.edu.tr

1. GİRİŞ

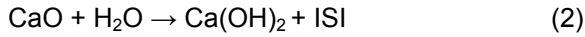
Kireç antik çağlardan beri bilinen ve çok yönlü kullanımı olan bir maddedir. Kireç üretiminin hammaddesi kireçtaşıdır. Kireçtaşları yüksek kalsiyum içeren kireçtaşı ve dolomitik kireçtaşı olmak üzere kabaca iki sınıfa ayrılabilir. Yüksek kalsiyumlu kireçtaşları %97-99 CaCO₃ içermektedir. Dolomitik kireçtaşlarında MgCO₃ oranı %43'e kadar yükselebilmektedir. Oluşturduğu yere, içerdiği safsızlıkların cinsi ve miktarına, kullanım alanlarına göre 40 kadar kireçtaşı cinsi bulunmaktadır (Erol vd, 1998; Boynton, 1980, Oates, 1998).

Kirecin kullanımı, çok eski zamanlardan beri öncelikli olarak inşaat sektöründe; ardından ise kimya sektöründe (dezenfektan olarak) olmuştur. 20. yüzyılın başında hızla gelişen kimya ve demir çelik endüstrisi ile çok büyük miktarlarda kireç kullanılmaya başlanmıştır. Kirecin endüstri, tarım ve çevre sektörlerindeki gün geçtikçe artan kullanımı, kireç üretim yerlerinin yaygınlığının, kullanım yerlerine yakınlığının, üretim teknolojisinin geliştirilmesinin ve bu sayede fiyatının diğer rakip kimyasallara oranla oldukça ucuz olmasının bir sonucudur. Bu nedenle, üretim yöntemlerinde modernleşme ve pazar payı kapma yarışları hızlanmıştır (Çiçek, 1999; Anıl ve Kılıç, 2000; Anıl vd, 2001).

Kireç, kireçtaşının fırınlarda 950-1000 °C civarındaki sıcaklıklarda kalsine edilmesi ile elde edilmektedir (Kılıç, 2005).

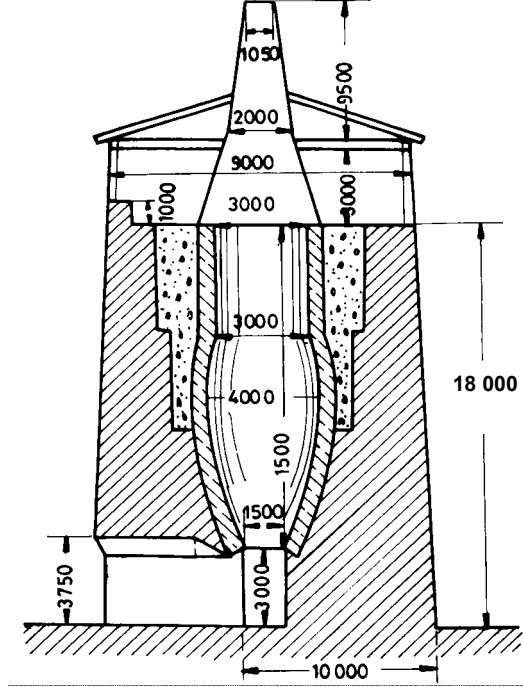


Reaksiyon ürünü kalsiyum oksit veya diğer ismi ile sönmemiş kireç (CaO) bu haliyle kullanıldığı gibi, suyla reaksiyona girmiş sönmüş toz kireç (Ca(OH)₂) şeklindeki kullanımı da oldukça yaygındır.

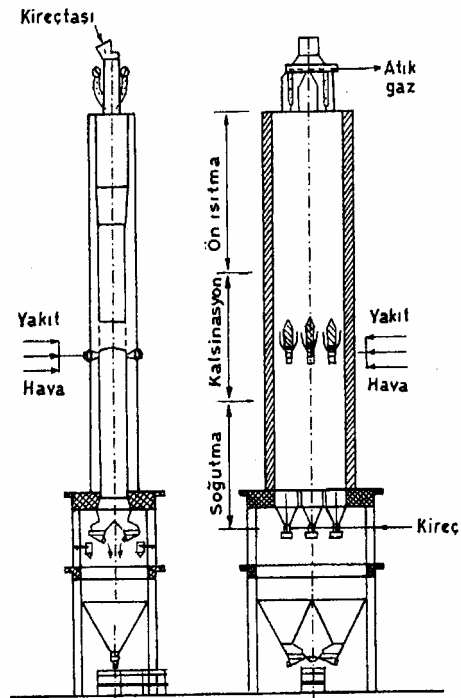


Kireçtaşının fırınlarda yakılması ile elde edilen sönmemiş kirecin ekonomik ve aynı zamanda iyi kalitede üretilebilmesi için proses girdileri olan kireçtaşı, yakıt ve refrakter malzemesinin uygun olarak seçilmesi gerekmektedir. Kireç üretimi eski tip fırınlar, bilgisayar kontrollü modern dikey ve yatay fırınlarda gerçekleştirilmektedir. Ülkemizde kireç üretimi bilgisayar kontrolsüz geleneksel Eberhart fırınları (Şekil 1), bilgisayar kontrollü tek şaftlı dik fırınlar (Eltez, Nikex vb.)

(Şekil 2) ve çift şaftlı Maerz fırınları (Şekil 3) ile gerçekleştirilmektedir.



Şekil 1. Eski tip sürekli karışık beslemeli fırın kesiti (şekildeki birimler mm'dir) (Lokman, 2000)



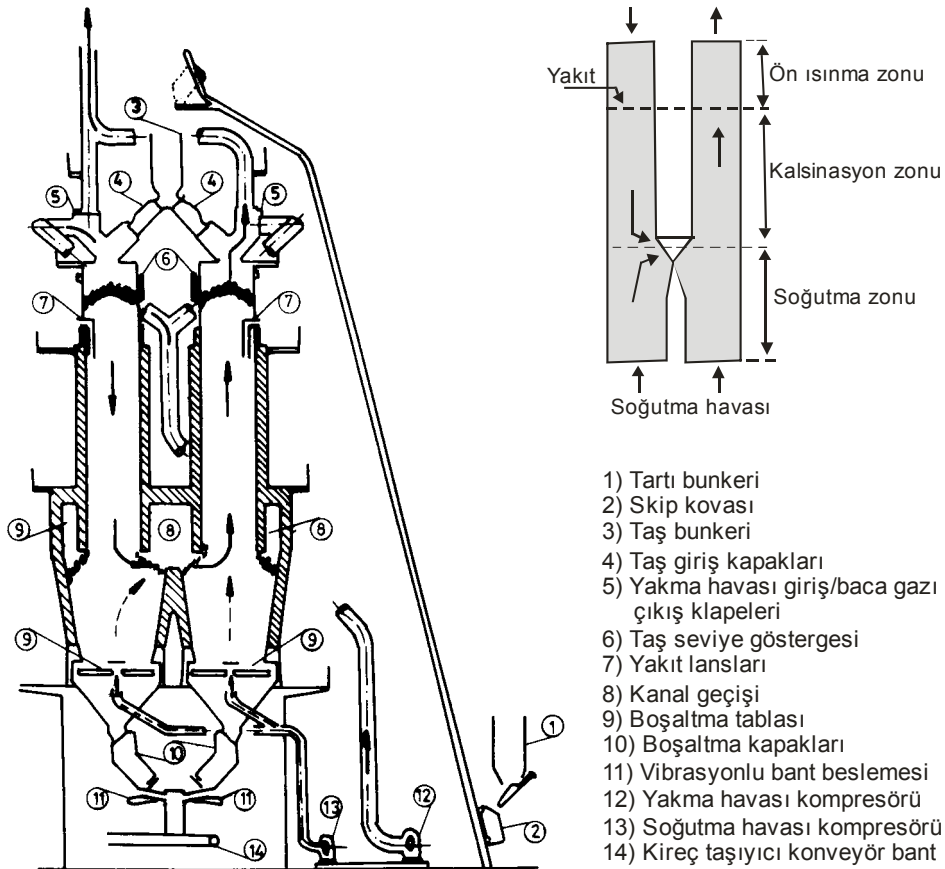
Şekil 2. Dikey fırın kesiti (Oates, 1998)

Dikey şaftlı ve Eberhart tipi kireç fırınlarında daha çok 4-20 cm boyutundaki kireçtaşı fırın taşı olarak alınmak sureti ile tasnif edilmekte; fırında meydana gelebilecek tıkanıklıklar minimuma indirilmekte ve kireçtaşının homojen kalsinasyonu sağlanmaktadır. Ancak yatay (rotary) fırınlarda daha küçük boyutlu kireçtaşları (-4 cm) da kalsine edilebilmektedir.

Kireç üretiminde Avrupa'da ve ülkemizde genellikle çok değişik tiplerde dik fırınlar kullanılmaktadır. Kireç, ön ısıtma, kalsinasyon ve kireç soğutma bölümleri olan dairesel, elips, dikdörtgen ve halka kesitli, 15-20 m yüksekliği olan fırınlarda gaz, sıvı ve katı yakıtlar kullanılarak üretilebilmektedir (Wingate, 1985; Oates, 1998; ZKG 2000; Kılıç ve Anıl, 2003). Dik fırın tiplerinin çoğunda sıcak gazlar ve kireçtaşının akış yönleri terstir (ters akımlı fırın). Bu fırınlardaki enerji tüketimi 950-1700 kcal/kg

kireç civarındadır. Dik fırınlara beslenen kireçtaşı boyutu 250 mm'ye kadar olan büyüklüklerde olabilmektedir. Dik fırınların kapasiteleri 60-300 t/gün civarındadır.

Kapasitesi günlük 100-600 ton arasında değişen paralel akışlı Maerz fırını, ısı verimi açısından kireç fırın tarihinin en yüksek ve en istikrarlı fırın tipidir. En önemli özelliği çekirdek oranı düşük ve yumuşak pişmiş kireç üretebilmesidir (Boynton, 1980; Claude, 1995; Buyuran, 1985). Maerz fırınlarının ısı verimi çok iyi olup yakıt tüketimi 850-950 kcal/kg kireç mertebesindedir. Atılan gaz sıcaklığının normal şartlarda 120 °C civarında olması ısı veriminin ne kadar yüksek olduğunu göstermektedir. Bu fırınlara diğer dik fırınlara beslenen taş ebadından daha küçük ebatta taşlar beslenebilmektedir. Maerz fırınları, 100-600 t/gün kireç üretimi yapabilecek kapasiteye sahiptir.



Şekil 3. Paralel akışlı Maerz Fırını (Boynton, 1980)

Kireç üretiminde kullanılan modern döner fırınlar maksimum 5 m çapında 45-60 m uzunluğunda

olup çeşitli tipte önısıtma ekipmanları ile donatılmışlardır. Döner fırınlarda gaz, sıvı ve katı

yakıtlar kullanılabilir. Döner fırınlara beslenen taş boyutu genellikle 10-60 mm'dir. ABD'de hemen hemen bütün kireç fırınları döner fırınlardır. Döner fırınların yakıt tüketimi 1250-2000 kcal/kg ile oldukça yüksektir ve toz tutma sistemleri büyük ve masraflıdır. Döner fırınların kapasitesi 150-1500 t/gün civarındadır (Weimer, 1975, Boynton, 1980; Shreve ve Brink, 1983; Buyuran, 1985).

2. MALZEME VE YÖNTEM

Yapılan çalışma ile Çukurova bölgesinde kurulu bulunan ve kireç üretimi gerçekleştirilen geleneksel Eberhart ve çift şaftlı Maerz fırınları incelenerek bu fırınlarda üretilen kireçlerin özellikleri belirlenmiştir. Yapılan çalışma iki aşamada gerçekleştirilmiştir. Birinci aşamada, geleneksel Eberhart fırınlarına hammadde temin edilen Ceyhan kireçtaşlarının ve çift şaftlı Maerz fırınlarına hammadde temin edilen Karaisalı kireçtaşlarının kimyasal, mekanik, termal özellikleri belirlenmiş ve SEM ile de analiz edilmiştir. İkinci aşamada ise, Ceyhan Kireçtaşları'nın geleneksel Eberhart fırınlarında pişirilmesi ile oluşan kireçlerden ve Karaisalı Kireçtaşları'nın çift şaftlı Maerz Fırınlarında pişirilmesi ile oluşan kireçlerden örnekler alınmış ve oluşan kireçlerin özellikleri (özgül yüzey alanı, toplam CaO, KK, T₆₀) belirlenmiştir ve SEM ile de analiz edilmiştir. Ayrıca her iki yöre kireçtaşları geleneksel Eberhart fırınında pişirilmiş ve oluşan kireçlerin özellikleri incelenmiştir.

2.1. Kimyasal Analiz

Kireçtaşı örneklerinin kimyasal analizleri XRF (Siemens SRS 300 X-ray Floresans Spectrometer) kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

2.2. Diferansiyel Termal Analiz (DTA)

Diferansiyel termal analiz tekniği, numune ve referans madde arasındaki sıcaklık farkını uygulanan sıcaklığın fonksiyonu olarak incelemektedir. Genellikle sıcaklık programı uygulanırken numunenin sıcaklığı T_s zamanla doğrusal olarak artacak şekilde, numune ve referans maddesi ısıtılmaktadır. Numune ve referans madde sıcaklığı (T_r) arasındaki fark $\Delta T = T_r - T_s$ izlenerek grafikleme işlemi yapılmaktadır (Skoog vd, 1998).

DTA-TG Analizleri, 10 °C/dk ısıtma hızı ile 1400 °C maksimum sıcaklığa çıkılarak

gerçekleştirilmiştir. Analizlerde fırın atmosferi olarak argon gazı, referans olarak alümina ve kireçtaşı örneği olarak da -0,5 mm boyutunda 100 mg'dan az örnekler kullanılmıştır. Analizler Setaram 92 16 DTA-TG cihazı ile yapılmıştır.

2.3. Özgül Yüzey Alanı Ölçümü

-198 °C'deki sıvı azot ortamında azot (N₂) gazı adsorpsiyonu tekniğine dayalı olarak bilgisayar donanımlı cihaz ile katıların m²/g olarak yüzey alanları ölçülebilmektedir. Bu yöntemle özellikle katı maddelerin kendi aralarındaki kristal yapı farklılıklarının ve aynı bir maddenin farklı sıcaklıklarda ısı işlem görmesi veya asit vb. kimyasallarla muamelesi sonucunda mikro yapılarında meydana gelen değişikliklerin incelenmesi sağlanmaktadır. Minimum 0.01 m²/g değerine kadar ölçüm yapabilmektedir.

Özgül Yüzey Alanı Ölçümü BET ile Micromeritics Flow Sorb II-2300 cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

2.4. Taramalı Elektron Mikroskop (SEM)

Taramalı elektron mikroskopta, katı numune yüzeyi yüksek enerjili bir elektron demeti ile taranmaktadır. Bu teknikte yüzeyden çeşitli sinyaller oluşturulmaktadır. Bunlar geri saçılmış elektronlar, ikincil elektronlar, Auger elektronları, X-ışını floresans fotonları ve değişik enerjili diğer fotonlardır. Bütün bu sinyaller yüzey çalışmalarında kullanılmış olmakla birlikte bunların içinde en yaygın olan iki tanesi taramalı elektron mikroskopisinin temelini oluşturan geri saçılmış ve ikincil elektronlar ve elektron mikroprob analizde kullanılan X-ışını emisyonudur (Skoog vd, 1998).

SEM analizleri için örnekler Edwards/Sputter Coater S150B altın kaplama cihazı ile yaklaşık (300 Å) kalınlığında altınla kaplanmıştır. Numuneler altınla kaplandıktan sonra JEOL 840 AJXA ve buna bağlı Görüntü Analiz Sistemi (IXRF) ile incelenip fotoğraflanmıştır.

2.5. Kızdırma Kaybı

Sönmemiş kirecin içinde pişmesi gerekirken pişmeden kalan kireçtaşı (CaCO₃) yüzdesini kütlece belirlemek amacıyla yapılan bir testtir. Ayrıca bileşiminde CaCO₃ bulunan her türlü bileşiklerdeki ağırlıkça %CaO miktarına bağlı olarak ana bileşenin miktarı da bu yöntemle saptanmıştır. Deney TS 32 (1999)'ye göre

yapılmakta ve analiz sonuçları ise Eşitlik 3'e göre hesaplanmaktadır.

$$KK = \frac{B-C}{B-D} \times 100 \quad (3)$$

KK : Kızdırma Kaybı (%)

D : Krozenin kütlesi (g)

B : Kroze+Deney numunesinin deneyden önceki kütlesi (g)

C : Kroze+Deney numunesinin deneyden sonraki kütlesi (g)

2.6. Sönmemiş Topak Kireçte Sönme Reaktivitesi (Hidratasyon Isısı) Tayini

Bu deney, yaklaşık 150 g ağırlığında 0,3 mm boyutunda sönmemiş kirecin (CaO), suyla girdiği reaksiyon hızını tayin etmek amacı ile tepkime ısısının en yüksek noktaya erişmesine kadar olan sürede belirli aralıklarla ölçülmesi esasına dayanmaktadır. Deneylerde kullanılan izolasyonlu Dewar kabı iç sıcaklığının deney başlangıcından 60 °C'ye çıkmasına kadar geçen süre sönme reaktivitesi (T₆₀) değerini vermektedir. Deney TS 32 (1999)'da belirtilen şartlara göre yapılmaktadır.

3. DENEY SONUÇLARI VE DEĞERLENDİRME

3.1. Hammade Özelliklerinin Belirlenmesi

Ceyhan ve Karaisalı yöresi kireçtaşlarından fırınlarda kireç üretiminde kullanılabilir özellikte olanlarından örnekler alınmış ve yapılan kimyasal analizler sonucunda örneklerin CaCO₃ oranının % 98,6'dan büyük olduğu, safsızlık

(SiO₂, Fe₂O₃, Al₂O₃) oranlarının ise oldukça düşük olduğu görülmüştür (Çizelge 1).

Çizelge 1. Ceyhan ve Karaisalı Yöresi Kireçtaşlarının Kimyasal Analiz Sonuçları

Numune Alma Yerleri	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	CaCO ₃ (%)	MgCO ₃ (%)
Karaisalı	0,29	0,06	0,073	98,67	1,09
Ceyhan	0,13	0,04	0,029	98,69	1,09

Yapılan DTA-TG analizlerinden elde edilen eğrilere göre Ceyhan kireçtaşları için 10 °C/dk'lık sıcaklık artışında CaO'ya dönüşümün 691 °C'de başladığı 961 °C'de tamamlandığı; Karaisalı kireçtaşları için ise 10 °C/dk'lık sıcaklık artışında CaO'ya dönüşümün 682 °C'de başladığı ve 969 °C'de tamamlandığı tespit edilmiştir (Kılıç, 2005).

3.2. Fırınlarda Yapılan Kalsinasyon Çalışmaları

Çukurova bölgesinde kireç üretimi geleneksel Eberhart fırınları ve çift şaftlı Maerz fırını ile yapılmaktadır ve bu çalışma kapsamında bu fırınların kireç üretim koşulları ve fırınların yanma şartları incelenmiştir (Çizelge 2).

Geleneksel Eberhart fırınlarına 11-25 cm boyutunda beslenen kireçtaşı 7 gün sonra kireç olarak alınmaktadır. 1 periyot için yakıt/kireçtaşı oranı 1/11 olacak şekilde fırınlara katı yakıt (petrokok) ve kireçtaşı beslemesi yapılmaktadır.

Çizelge 2. Geleneksel Eberhart ve Maerz Fırınları Çalışma Parametreleri

Fırın Parametreleri	Geleneksel Eberhart Fırını	Maerz Fırını
Bir geleneksel fırına beslenen kireçtaşı miktarı (ton)	13	2
Yakıt miktarı (ton)	1,2	0,127
Yakıt türü ve kalorifik değeri (kcal/kg)	Petrokok (8000)	Petrokok (8000)
Bir periyottaki yanma süresi	6 saat	660 saniye
Fırına beslenen kireçtaşı boyutu (cm)	11-30	3-7
Özgül ısı tüketimi (kcal/kg-CaO)	1318	907

Maerz fırınına kireçtaşı 3-7 cm boyutunda beslenmekte ve fırından 12 saat sonra kireç olarak alınmaktadır. 1 periyot için yakıt/kireçtaşı oranı 1/19 olacak şekilde fırınlara toz petrokok ve kireçtaşı beslemesi yapılmaktadır. Fırın ortam

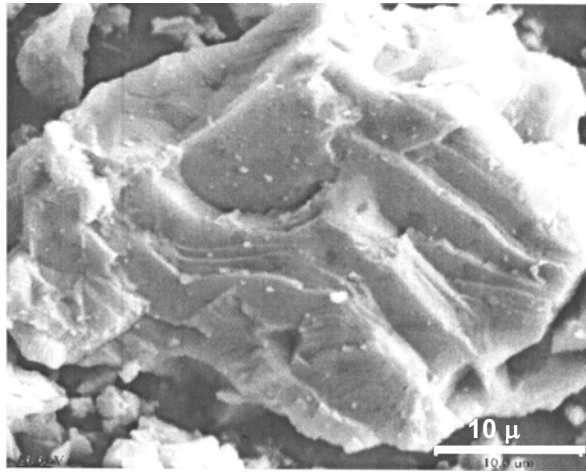
şartları ve fırına beslenen yakıt, bilgisayar desteği ile kontrol edildiği için üretilen kireç yumuşak pişmiş reaktif kireç tipindedir. Bu tip fırınlarda fırın içi sıcaklıkları homojen olarak dağıldığı için az pişmiş ve sert pişmiş kireçler

üretilememektedir. Geleneksel Eberhart ve Maerz fırınlarında üretilen kireçlerden kirecin kalitesinin belirlenmesi amacıyla fırına beslenen kireçtaşının çıkacağı periyot süreleri sonunda (Geleneksel Eberhart 7 gün, Maerz 18 saat) kireç örnekleri alınmış, analizlere tabi tutulmuş

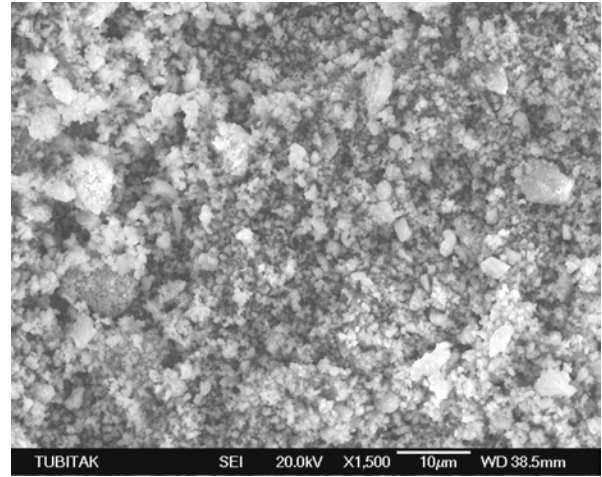
ve kireçlerin özgül yüzey alanı, KK, toplam CaO ve T_{60} değerleri belirlenmiştir (Çizelge 3-4). Yapılan analizler, kireçlerin SEM ile incelenerek görselleştirilmesi ile de desteklenmiştir. Ayrıca işlem görmemiş ham kireçtaşları da SEM incelemesine tabi tutulmuştur (Şekil 4-5).

Çizelge 3. Geleneksel Eberhart Fırınında Üretilen Kireçlerin Tek Noktalı Birim Yüzey Alanı, Toplam CaO, KK, T_{60} Analizi Sonuçları

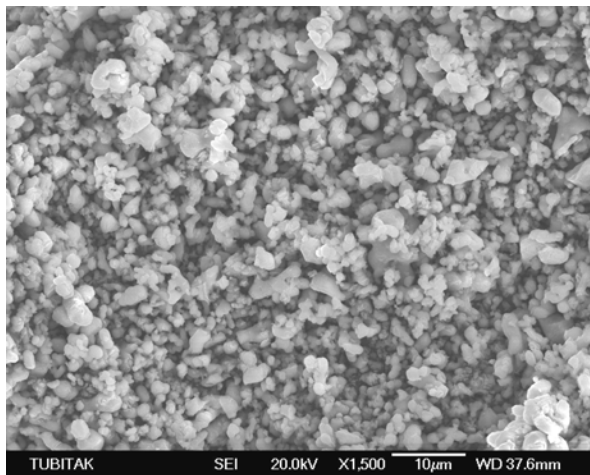
Örnek Alma Yeri	Örnek Adı	Özgül Yüzey Alanı (m ² /g)	Toplam CaO (%)	KK (%)	T_{60} (dk)
Ceyhan Kireçtaşı Kireci	Az pişmiş	1,88±0,01	78,39	17,52	6 (55 °C)
	Yumuşak pişmiş	2,81±0,01	93,60	1,85	3
	Sert pişmiş	1,06±0,01	91,97	1,76	13,45



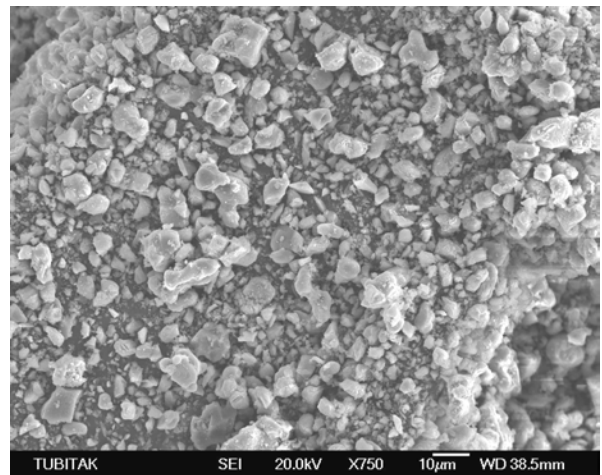
(a)



(b)



(c)

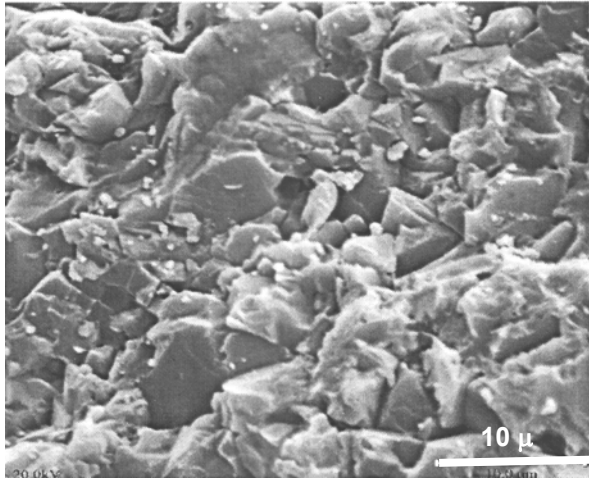


(d)

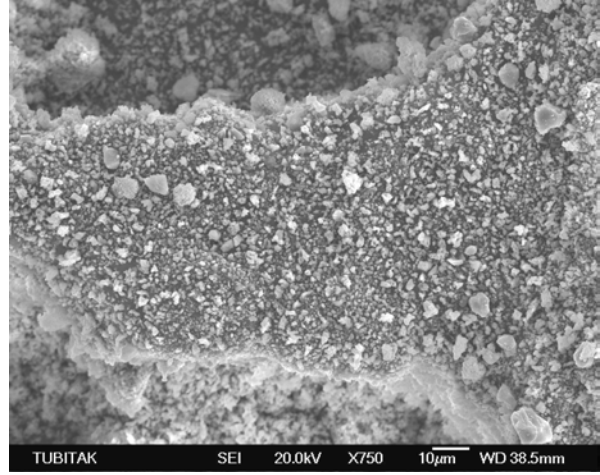
Şekil 4. Geleneksel Eberhart Fırını'nda üretilen kireçlerin x1500 büyütme ile SEM incelemeleri (a- Ceyhan Kireçtaşı örneği, b- Az pişmiş, c- Yumuşak pişmiş, d- Sert pişmiş)

Çizelge 4. Maerz Fırınında Üretilen Kireçlerin Tek Noktalı Birim Yüzey Alanı, Toplam CaO, KK, T₆₀ Analizi Sonuçları

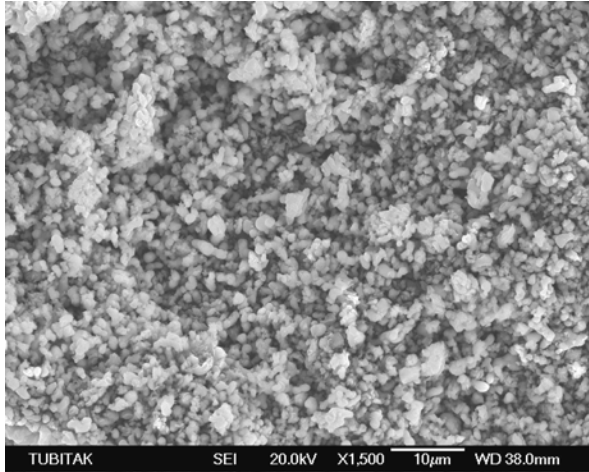
Örnek Alma Yeri	Örnek Adı	Özgül Yüzey Alanı (m ² /g)	CaO (%)	KK (%)	T ₆₀ (dk)
Karaisalı Kireçtaşı Kireci	Az pişmiş	1,97±0,01	-	-	-
	Yumuşak pişmiş	2,05±0,01	88,81	1,84	1,02
	Sert pişmiş	1,18±0,01	89,16	1,61	2,37



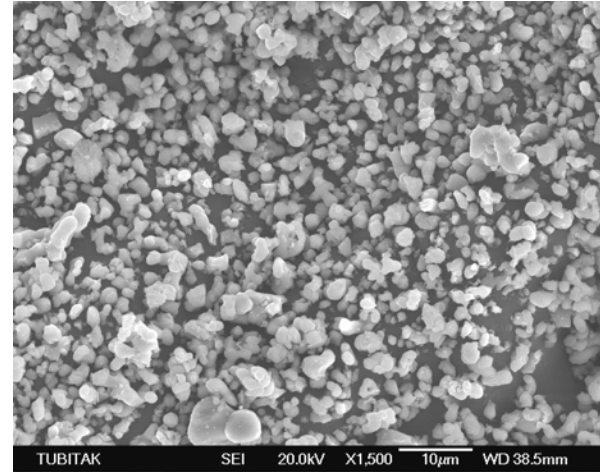
(a)



(b)



(c)



(d)

Şekil 5. Maerz Fırını'nda üretilen kireçlerin x1500 büyütme ile SEM incelemeleri (a-Ceyhan Kireçtaşı örneği, b- Az pişmiş, c- Yumuşak pişmiş, d- Sert pişmiş)

Çizelge 3 incelendiğinde, Ceyhan kireçtaşlarının geleneksel Eberhart fırınında pişirilmesi ile elde edilen kireçlerinin tek bir kalitede olmadığı, az, yumuşak ve sert pişmiş kireç özelliklerine sahip

olduğu anlaşılmaktadır. Kireçlerin bu şekilde değişik kalitelere sahip olması fırın iç sıcaklığının homojen olarak dağılmamasından kaynaklanmaktadır. Üretilen kireçlere ait spesifik

yüzey alanı değerleri incelendiğinde ise en iyi değer (2,81±0,01 m²/g) fırın ortam sıcaklığı 1000 °C'de pişmiş yumuşak kirece ait olduğu tespit edilmiştir. Buradan az pişmiş kireçlerin fırın ortam sıcaklığı <1000 °C'de piştiği, sert pişmiş kireçlerin ise fırın ortam sıcaklığı >1000 °C'de piştiği anlaşılmaktadır. Az pişmiş özellikte olan kireçlerin toplam CaO değerinin %78,39, kızdırma kaybı (CaO'ya dönüşmeden kalan CaCO₃ miktarı) değerinin %17,52 ve T₆₀ değerinin 6 dk olduğu görülmektedir. İyi kalitedeki kireçlerin (yumuşak pişmiş) T₆₀ değeri, 3-5 dakika olması gerekirken az pişmiş kirecin sönme esnasında 60 °C sıcaklık değerine ulaşamamasından dolayı 55 °C sıcaklık değerine ulaşma anı T₆₀ değeri olarak verilmiştir. Yumuşak pişmiş özellikte olan kireçlerin toplam CaO değerinin %93,60, kızdırma kaybı değerinin %1,85 ve T₆₀ değerinin 3 dk; sert pişmiş özellikte olan kireçlerin toplam CaO değerinin %91,97, kızdırma kaybı değerinin %1,76 ve T₆₀ değerinin ise 13,45 dk olduğu görülmektedir.

Az, yumuşak ve sert pişmiş kireçler SEM ile incelendiğinde; az pişmiş kireçlerde (Şekil 4.b) gözeneklerin (mısır patlağı şekli) çok az açıldığı buna bağlı olarak da reaktivitesinin düşük olacağı, yumuşak pişmiş kireçlerde (Şekil 4.c) porozitenin maksimum olduğu (reaktivitesinin yüksek olacağı) ve sert pişmiş kireçlerde (Şekil 4.c) açılan gözeneklerin tekrar kapanmaya başlamasından dolayı reaktivitesinin düşük olacağı verisi elde edilmiştir. SEM'le yapılan incelemeler, Çizelge 4'de verilen kireçlere ait spesifik yüzey alanı, toplam CaO, KK, T₆₀ analiz sonuçlarını destekler niteliktedir.

Çizelge 4 incelendiğinde, Karaisalı kireçtaşlarının Maerz fırınında pişirilmesi ile elde edilen kireçlerinin homojen özelliğe yakın kalitede olduğu ve yumuşak pişmiş kireç tipinde oldukları anlaşılmıştır. Üretilen kireçler arasından seçilen çok az miktardaki az pişmiş olarak nitelendirilen kirece ait, toplam CaO, kızdırma kaybı ve T₆₀ analizleri yapılamamıştır. Ancak, Çizelge 4'de verilen özgül yüzey alanı değerleri ve Şekil 5'de verilen SEM incelemeleri sonucunda elde edilen fotoğraflar, az pişmiş (Şekil 5.b) ve sert pişmiş (Şekil 5.d) olarak nitelendirilen kireçlerin de yumuşak pişmiş (Şekil 5.c) kireç tipine yakın özellikte olduğunu kanıtlamaktadır.

3.3. Geleneksel Eberhart Fırınında Yapılan Kireç Üretim Çalışmaları

Ceyhan ve Karaisalı kireçtaşlarından alınan yaklaşık 20x25 cm büyüklüğündeki örnekler geleneksel Eberhart fırınında yanma bölgesi (cehennem bölgesi) olarak isimlendirilen pişme bölgesinde 6 saat süre kalacak şekilde pişirilmiştir; pişirme işlemi sonunda elde edilen kireçlerin özelliklerini belirlemek amacıyla analizler yapılmıştır. Her iki bölgeden alınan örnekler, fırınlarda kireç üretimi yapılan kireçtaşlarıyla aynı bileşime ve özelliklere sahiptir.

Her iki yöreye ait kireçtaşlarının pişirilmesi ile elde edilmiş kireç örneklerinin bileşimleri Çizelge 5'de özgül yüzeyleri ise Çizelge 6'da verilmiştir.

Çizelge 5. Geleneksel Eberhart Fırınında Pişirilen Karaisalı ve Ceyhan Kireçtaşlarından Elde Edilen Kireç Örneklerinin Özellikleri

Özellikler	Karaisalı Kireçtaşı Kireci	Ceyhan Kireçtaşı Kireci
CaO	94,7±0,7	95,1±0,3
MgO	0,9±0,2	0,8±0,1
Aktif CaO	93,2±0,7	93,3±1,1
KK	2,6±0,7	1,8±0,1
Safsızlık	1,8±0,5	2,4±0,4
T ₆₀ (dakika)	8,6±0,6	8,0±0,2

Çizelge 6. Geleneksel Eberhart Fırınında Pişirilen Kireçlerin Özgül Yüzey ve İncelik Değerleri

Numune Yeri	Özgül Yüzey (cm ² /g)	İncelik (µm)	
		90	45
Karaisalı Kireçtaşı Kireci	1582,8±22,9	12,1±0,2	28,9±0,2
Ceyhan Kireçtaşı Kireci	1555±35,4	11,9±0,1	29,1±0,1

Karaisalı kireçtaşlarını kirece dönüştürmek için gerekli olan ısı enerjisi, Ceyhan kireçtaşlarına göre daha az olduğundan (Kılıç, 2005) Çizelge 5 incelendiğinde, aynı sıcaklık değerlerinde Karaisalı kireçtaşlarından elde edilen kireçte Ceyhan kireçtaşlarından elde edilen kirece göre gözeneklerde büzülme biraz daha fazla

olmasından dolayı reaktiflikte (T_{60}) bir azalma gözlenmektedir. Kirecin reaktivitesini belirleyen özgül yüzey alanı değerleri incelendiğinde fırın ortam sıcaklığının 1000 °C'den fazla olduğu anlaşılmaktadır. Elde edilen kireçler sert pişmiş kireç tipine girmektedir.

4. SONUÇLAR

Kimyasal analiz sonuçlarına göre her iki yatak için kireçtaşlarının $CaCO_3$ oranının %98.6'dan büyük olması, safsızlık (SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3) oranlarının oldukça düşük olması; özellikle Fe_2O_3 oranının çok düşük olması, bu kireçtaşlarından elde edilecek kireçlerin kalitesini ve beyazlığını olumlu yönde etkileyeceği söylenebilir.

Ceyhan yöresi kireçtaşları ve Karaisalı yöresi kireçtaşlarından alınan örnekler ve farklı sıcaklık değerlerinde pişirilmiş kireç örnekleri üzerinde kirecin reaktifliğini yakından ilgilendiren gözeneklilik ve yüzey alanı ölçümleri yapılmış ve en iyi, en reaktif sonuçların 1000 °C'de pişirilen kireç örneklerinden elde edildiği belirlenmiştir. Buna göre fırın ortamı sıcaklığı 1000 °C'den düşük veya fazla olmamalıdır. 1000 °C'den düşük olduğu durumlarda $CaCO_3$ 'ün CaO 'ya tam dönüşümü gerçekleşmeyecek, taş kısımlar kalacak; 1000 °C'nin üzerindeki sıcaklık değerlerinde ise 1000 °C'de açılan gözenekler tekrar kapanacak, kirecin reaktivitesi düşecek ve kireç büzülmeye başlayacaktır.

Termal analizlerden (DTA-TG Analizleri) elde edilen eğrilere göre Ceyhan kireçtaşları için 10 °C/dk'lık bir sıcaklık artırılışında CaO 'ya dönüşüm 691 °C'de başlamakta 961 °C'de ise tamamlanmakta; Karaisalı kireçtaşları için 10 °C/dk'lık bir sıcaklık artırılışında CaO 'ya dönüşüm 682 °C'de başlamakta 969 °C'de ise tamamlanmaktadır. DTA-TG analizleri de fırın ortam sıcaklığının 1000 °C'yi geçmemesi gerektiği bilgisini desteklemektedir. Mineralojik yapısı nedeni ile Karaisalı yöresi kireçtaşlarının Ceyhan yöresi kireçtaşlarına göre CaO 'ya dönüşümü esnasında daha az enerji tüketimi gerektirdiği yapılan aktivasyon enerjisi hesaplamaları ile de belirlenmiştir (Kılıç, 2005).

Geleneksel Eberhart fırınlarında üretilen kireçler üzerinde yapılan analizlerden de anlaşılacağı üzere; üretilen kireç, fırından çıkana kadar kireç, yanma ortamı ve kullanılan yakıtla ilgili herhangi bir bilgiye sahip olunamamaktadır. Geleneksel Eberhart fırınlarında kireçtaşının kireç olana

kadarki fırında kalma süresi, fırın içi ortam şartlarına (fırın içi sıcaklığı, ortamdaki CO_2 kısmi basıncı, yanma havasındaki O_2 miktarı) göre bilgisayar kontrolüyle değil, deneme yanılma yöntemiyle belirlenmektedir. Bu nedenle üretilen kireçler bazen fırında çok kalarak sert pişmiş kireç tipinde olabilmektedir. Üretilen kireç kalitesinde istenilen özellikte kireç üretimi sürekli olarak sağlanamamaktadır. Uygulamada dikey fırınlarda kızdırma kaybı % 1-1,5'dan daha düşük kireç üretmek çok zordur ve hatta olanaksızdır. Bu derece de reaktif kirecin dikey fırınlarda (geleneksel Eberhart fırın) üretimi şüphesiz zordur. Maerz tipi paralel akımlı fırınlar ile döner fırınlarda bu tip yumuşak pişmiş, yüksek reaktivite gösteren kireç elde etmek mümkündür. Üretilen kireç kalitesinde süreklilik ancak, Maerz fırını gibi modern, bilgisayar kontrollü fırınlarla sağlanabilmektedir.

KATKI BELİRTME

Yazarlar bu çalışmaya sağladıkları destekten dolayı ÇÜBAP (Çukurova Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi, FBE2002D34) ve TÜBİTAK-Münir Bursalı Vakfı'na teşekkür ederler.

KAYNAKLAR

Anıl, M. ve Kılıç, Ö., 2000. İnşaat ve Sanayi Hammaddesi Olarak Kireç ve Önemi, Ç.Ü. Müh. Mim. Fak. Dergisi, Cilt 15, Sayı 1-2, s 201-216.

Anıl, M., Kılıç, Ö. ve Güvenç, S., 2001. İnşaat ve Sanayi Hammaddesi Olarak Kireç, TMMOB Maden Mühendisleri Odası Adana Bölge Şubesi Bülteni, Sayı 2, s 4-9, Adana.

Boynton, R., S., 1980. Chemistry and Technology of Lime and Limestone. 2nd Edition. John Wiley and Sons, Inc., New York.

Buyuran, M. S., 1985. Modern Kireç Fırınları ve Enerji Tasarrufu, Kimya Mühendisliği, 114-115, 12-19.

Çiçek, T., 1999. Kireç ve Kullanımı, 3. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, İzmir.

Erol, B., Kayı, A. ve Bayraktaroğlu, Ş.Ş., 1998. Kireç ve Kireçtaşı, Kireç Üreticileri Birliği Yayını.

Kılıç, Ö. ve Anıl, M., 2003. Kireç Fırınlarının Karşılaştırmalı Olarak İncelenmesi, III. GAP ve Sanayi Kongresi, s 57-64, 18-19 Ekim 2003 Diyarbakır.

Kılıç, Ö., 2005. Klasik Eberhart Tipi Kireç Fırınları ile Paralel Akışlı Maerz Fırınlarındaki Kalsinasyon Parametrelerinin Karşılaştırılması ve Çukurova Bölgesi Kireçtaşları Üzerine Uygulamalar, Ç.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Maden Mühendisliği Anabilim Dalı Doktora Tezi, s 171, Adana.

Lokman L., 2000. Kireç, KÜB Yayınları

Oates, J.A.H., 1998. Lime and Limestone Chemistry and Technology, Production and Uses, Wiley-VCH Verlag GmbH, Germany, p169.

Shreve, R. N. and Brink, J. A., 1983. Kimyasal Proses Endüstrileri, Çev. A. İ. Çataltaş, İnkılap ve Aka Kitabevleri A. Ş., İstanbul.

Skoog, D. A. , Holler, F. J. ve Nieman, T. A, 1998. Principles of Instrumental Analysis, Saunder College Pub. , Philadelphia.

TS 32, 1999. Yapı Kireci Bölüm 2: Deney Metotları, TSE, Ankara.

Wiemer, K.H., 1975. Lime Burning Using a Rotary Kiln with a Vertical Preheater, Quarry Management and Products.

Wingate, M., 1985. Small Scale Lime Burning, Intermediate Technology Publications.

ZKG, 2000. International Cement-Lime-Gypsum, 4th Refractory Workshop at Walhalla Kalk, A29, Regensburg, Germany.