

T.C.
MUNZUR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



**ENDÜSTRİYEL HAMMADDE OLAN KALSİTİN BOYA SEKTÖRÜNDE
KULLANIMI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Onur YILMAZ

Anabilim Dalı: Jeoloji Mühendisliği

DANIŞMAN
Dr.Öğr.Üyesi Özlem ERDEM
TUNCELİ – 2019

**T.C.
MUNZUR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**



**ENDÜSTRİYEL HAMMADDE OLARAK KALSİTİN BOYA
SEKTÖRÜNDE KULLANIMI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Onur YILMAZ
(111105103)**

Anabilim Dalı: Jeoloji Mühendisliği

DANIŞMAN

Dr.Öğr.Üyesi Özlem ERDEM

TUNCELİ – 2019

T.C.
MUNZUR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ENDÜSTRİYEL HAMMADDE OLARAK KALSİTİN BOYA SEKTÖRÜNDE
KULLANIMI**

Onur YILMAZ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
JEOLOJİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Bu tez 26 / 06 / 2019 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından **oybirliği** ile kabul edilmiştir.

İmza:.....	İmza:.....	İmza:.....
Dr. Öğr. Üyesi Özlem ERDEM (Munzur Üniversitesi)	Doç. Dr. Calibe KOÇ TAŞGIN (Fırat Üniversitesi)	Dr. Öğr. Üyesi Hakan YOĞURTÇU (Munzur Üniversitesi)
DANIŞMAN	ÜYE	ÜYE

Bu tez, Enstitümüz Jeoloji Mühendisliği Anabilim Dalı'nda hazırlanmıştır.

Prof. Dr. Numan YILDIRIM
Enstitü Müdürü

NOT: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı “Fikir ve Sanat Eserleri Kanunu”ndaki hükümlere tabidir.

ÖZET

Bu çalışma çeşitli sektörlerde endüstriyel bir hammadde olarak kullanılan kalsit mineralinin boya sektöründe kullanıma ilişkin bilgileri içermektedir. Genellikle canlıların kalsiyum ve karbonattan oluşan kabuk ve iskelet kalıntılarının deniz tabanına çökmesi ve milyonlarca yıl süren sedimantasyonu sonucu kireçtaşları oluşur, kireçtaşlarını oluşturan ana bileşen kalsit mineralidir. Kimyasal bileşimi kalsiyum karbonattır (CaCO_3). Mohs sertlik skalasına göre sertliği 3 olup özgül ağırlığı $2,7\text{-}2,9 \text{ gr/cm}^3$ 'tür. Endüstriyel hammadde olarak çeşitli sektörlerde kullanılmakta olup TÜİK verilerine göre 2017 yılı itibari ile tüvenan olarak üretilen kalsit miktarı yaklaşık 3.5 milyon ton, ayıklanmış olarak üretilen kalsit miktarı ise yaklaşık 3.2 milyon tondur.

Ocaktan çıkartılan iri kireçtaşı blokları kırıcılardan ve eleklerden geçirilerek ortalama 130 mm ebatlarına getirilip buradan tesislere gönderilip öğütme işlemine tabii tutulur. Kullanılacağı sektöre göre istenilen boyutta üretilen bu iri kalsit malzemesi bir takım testlerden sonra uygun olması halinde paketlenerek ticari ürün haline getirilir. Bu çalışmada öğütülen kalsit numunesi üzerinde “tane boyutu ve dağılım analizi, renk (beyazlık) analizi, kimyasal (kalsiyum karbonat) analizi” yapılarak farklı iki tane boyutunda kalsit numunesinden dolgu malzemesinden iki adet su bazlı plastik iç cephe boyası yapılarak performans açısından karşılaştırılmış, dolgu malzemesi olarak kullanılan kalsitin boyaya kazandırdığı etkiler açıklanmıştır. 3 ve 30 mikron boyutunda öğütülmüş 2 kalsit numunesinden elde edilen iç cephe boyaları siyah bir zemin üzerine uygulanmış örtücülük performansları karşılaştırılmış, 3 mikron boyutundaki kalsit dolgu malzemesi ile elde edilen boyanın örtücülüğünün daha iyi olduğu anlaşılmıştır. Ayrıca ince taneli dolgu malzemesinin boyaya kazandırdığı bir diğer avantaj ise satensi bir doku elde edilebilmesidir. İri taneli malzemeyle elde edilen boya yüzeye uygulandığında daha pütürlü bir yüzey oluşturmıştır.

Anahtar Kelimeler: Kalsit, Boya, Endüstriyel Hammadde

ABSTRACT

The Use of Calcite in Paint Industry As Industrial Raw Material

This study includes information about the use of calcite mineral which is used as an industrial raw material in various sectors in paint industry. Limestone is formed as a result of the sedimentation of millions of years and the collapse of the shell and skeleton remnants of calcium and carbonate, usually living organisms, on the seabed. Calcite is the main constituent of limestones and its chemical composition is calcium carbonate (CaCO_3). According to the Mohs hardness scale, the hardness is 3 and the specific gravity is 2.7-2.9 gr / cm³. It is used as industrial raw material in various sectors and according to the data of Turkish Statistical Institute, as of 2017, the amount of calcite produced as raw material is approximately 3.5 million ton and the amount of calcite produced as extracted is approximately 3.2 million tons.

The large limestone blocks extracted from the quarry are passed through crushers and sieves and brought to average 130 mm dimensions and sent to the plants from here and subjected to grinding process. This coarse calcite material, which is produced in desired size according to the sector to be used, can be packaged and turned into commercial product after a number of tests, if appropriate. In this study, “grain size and dispersion analysis, color (whiteness) analysis, chemical (calcium carbonate) analysis of calcite samples on the ground calcite sample have been compared and two water-based plastic interior paints have been applied as filler material. The effects of calcite used as filling material to the paint are explained. Covering performances of interior wall paints obtained from 3 and 30 micron milled calcite samples have been compared on a black background, and it has been found that the paint obtained from 3 micron size calcite filler have better coverage. In addition, another advantage of fine-grained filler material is the ability to obtain a satin texture. The paint obtained with coarse-grained material has produced a more rough surface when applied to the surface.

Keywords: Calcite, Paint, Industrial Raw Material

TEŞEKKÜRLER

“Endüstriyel Hammadde Olarak Kalsitin Boya Sektöründe Kullanımı” adlı bu çalışma Munzur Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Jeoloji Mühendisliği Ana Bilim Dalı’nda Yüksek Lisans Tezi olarak hazırlanmıştır.

Bu çalışma kapsamında konu seçiminde bilgi ve kaynaklara ulaşma açısından göstermiş olduğu ilgi, yönlendirme ve bilgilerinden ötürü yardımını benden esirgemeyen danışman hocam Dr. Öğr. Üyesi Özlem ERDEM’e sonsuz teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Bilime ve eğitime göstermiş oldukları ilgi ve destek konusunda adından hep söz ettiren, bu çalışmamda da numune ve laboratuvar olanaklarından faydalanmamı sağlamış olan DYO Boya Fabrikaları A.Ş.’ ye ve Esen Mikronize Maden A.Ş.’ye sonsuz teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Laboratuvar çalışmaları sırasında benden bilgi ve desteğini esirgemeyen her konuda yardımcı olamaya çalışan DYO Boya Fabrikaları A.Ş. Kalite Kontrol Müdürü sayın Suat ÖZCAN’a, Kalite Kontrol Uzmanı ve Kimya Mühendisi sayın, Meral ÖZÇETİN’e, Kimya Mühendisi sayın, Olcay EREN’e, Kimya Teknisyeni sayın Serdar VURAL’a sonuz teşekkürlerimi sunarım.

Numune ve laboratuvar çalışmalarım sırasında desteğini benden esirgemeyen ayrıca bilgi ve yönlendirmelerinden ötürü Esen Mikronize Maden A.Ş. Genel Müdür Yardımcısı ve Maden Yüksek Mühendisi sayın, Murat SÜLEYMANOĞLU’na, Genel Koordinatör sayın, Metin BAYOĞLU’na, Kimya Mühendisi sayın Reyhan ATEŞ’e, Kimya Mühendisi sayın, Yücel KAMBUR’a, Kimyager sayın, Ahmet AYDOĞDU’ya teşekkürlerimi bir borç bilirim. Ayrıca mühendislik deneyleri için laboratuvar imkanı sağlayan Jeolab Zemin Laboratuvarı’na ve Jeoloji Mühendisi Cihangir YAVAŞCI’ya teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmam süresince göstermiş oldukları sabır ve manevi desteklerinden ötürü değerli aileme içtenlikle sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

Onur YILMAZ
TUNCELİ - 2019

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖZET	IV
ABSTRACT	V
TEŞEKKÜRLER.....	VI
İÇİNDEKİLER.....	VII
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	IX
TABLolar LİSTESİ	X
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Çalışmanın Amacı.....	1
1.2. Daha Önce Yapılan Çalışmalar.....	2
1.3. Kalsitin Tanımı ve Genel Özellikleri.....	3
1.3.1. Kalsitin Fiziksel Özellikleri.....	4
1.3.2. Dolomitin Tanımı ve Özellikleri	5
1.3.3. Dünyada ve Türkiye’de Kalsit Oluşumları	7
1.4. Kullanım Alanları	8
1.5. Türkiye’de Boya Sektörü ve Üretim Faaliyetleri.....	13
1.6. Boya Sanayinde Kullanılan Dolgu Maddeleri	16
1.6.1. Öğütülmüş Doğal Kalsiyum Karbonat (GCC)	19
1.6.2. Sentetik Kalsiyum Karbonat (PCC)	21
1.7. Marmara Adası’nın Jeolojisi.....	24
2. MATERYAL VE METOD.....	26
2.1. Laboratuvar Çalışmaları	26
2.1.1. Patlatma ve Kırma İşlemi	26
2.1.2. Kuru (DRY) Öğütme işlemi	27
2.1.3. Yaş (Sullry/Wett) Öğütme.....	28
2.1.4. Kaba Numune Üzerinde Uygulanan Mühendislik Deneyleri.....	29
2.1.4.1. Su Muhtevası Deneyi	29
2.1.4.2. Özgül Ağırlık, Doğal Birim Hacim Ağırlık ve Su emme.....	30
2.1.4.3. Nokta Yükleme Deneyi	32
2.1.5. Öğütülmüş Numuneler Üzerinde Yapılan Analizler	32
2.1.5.1. Tanecik Boyutu ve Dağılımı (Malvern) Analizi	33
2.1.5.2. Renk (Beyazlık) Analizi	36
2.1.5.3. Kimyasal Analiz (Kalsiyum Karbonat Tayini)	38
3. BULGULAR	41
3.1. Kaba Numune Üzerinde Uygulanan Mühendislik Deney Sonuçları	41
3.2. Öğütülmüş Numune Üzerinde Yapılan Analiz Sonuçları.....	42

3.2.1.	Malvern Tanecik Boyutu ve Dağılımı Analiz Sonuçları.....	42
3.2.2.	Renk (Beyazlık) Analizi Sonuçları.....	44
3.2.3.	Kimyasal Analiz (Kalsiyum Karbonat Tayini) Sonuçları	46
3.2.4.	Boya Yapımı.....	47
4.	SONUÇLAR.....	51
	KAYNAKLAR.....	54
	EKLER.....	56
	ÖZGEÇMİŞ	63



SEKİLLER LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 1.1. Kalsit minerali.....	3
Şekil 1.2. Türkiye mermer haritası	8
Şekil 1.3. Dünya boya üretimi	14
Şekil 1.4. Türkiye boya üretimi	15
Şekil 1.5. Kilogram cinsinden kişi başına düşen boya tüketimi	15
Şekil 1.6. Türkiye boya pazarı segment dağılımı	16
Şekil 1.7. Farklı morfolojilerde PCC örnekleri	23
Şekil 1.8. Marmara Adası'nın jeoloji ve metamorfik fasiyes haritası	25
Şekil 2.1. Silpers bilye	27
Şekil 2.2. Sulu öğütmede kullanılan 2-3 mm boyutundaki alümina bileyeleri	28
Şekil 2.3. Malvern tanecik boyutu ve dağılımı analizi	34
Şekil 2.4. Kalsit numunesinin malvern tanecik boyutu ve dağılımı analizi	35
Şekil 2.5. Renk (Beyazlık) analizi ölçümü	37
Şekil 2.6. Renk analizi skalası	38
Şekil 2.7. CaCO ₃ analizi için hazırlanan deney gereçleri	39
Şekil 2.8. Titrasyon işlemi	40
Şekil 3.1. A-3 numunesi için yapılan Malvern tanecik boyutu ve dağılımı analizi	43
Şekil 3.2. A-30 numunesi için yapılan Malvern tanecik boyutu ve dağılımı analizi.....	44
Şekil 3.3. Boya yapımında ezilme işlemi	48
Şekil 3.4. Üretilen boyanın renk kartına çekilmiş görüntüsü.....	49
Şekil 3.5. Pano üzerine uygulanmış boya numuneleri.....	50

TABLolar LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 1.1. Kalsit ve dolomit içeriğine göre kayaç sınıflaması	6
Tablo 1.2. Kimyasal içeriklerine göre sınıflama	6
Tablo 1.3. TÜİK verilerine göre kalsit üretiminin yıllara göre dağılımı	13
Tablo 1.4. Boyada mineral dolgu maddelerinin özellikleri	17
Tablo 1.5. Boya üretiminde kullanılan dolgu maddelerinin özellikleri	18
Tablo 1.6. Öğütölmüş doğal CaCO ₃ 'ün boyaya sağladığı avantajlar	20
Tablo 2.1. Zeminlerin ağırlık ve hacimlerine göre ayrılma tablosu	31
Tablo 3.1. Kaba numune üzerinde uygulanan mühendislik deney sonuçları	41
Tablo 3.2. Kimyasal analiz sonuçları	47

1. GİRİŞ

1.1. Çalışmanın Amacı

Bu tez çalışmasında ülkemizde yaygın rezervlere sahip olan kalsit oluşumları ve bu oluşumların endüstriyel hammadde olarak boya sektöründe kullanılmasına ilişkin detaylar deneysel verilerle anlatılmaya çalışılmıştır.

Her geçen gün gelişen teknolojiyle birlikte gerek hammaddeye duyulan ihtiyaçtan ötürü artan maliyet gerekse kullanılan teknolojilerin pahalılığı nedeniyle büyük sanayi kuruluşları alternatif hammadde kaynaklarına yönelerek maliyetleri düşürmeyi amaç edinmiştir. Aklımıza gelebilecek her türlü sanayi kolunda sıkça karşımıza çıkan kalsit bu anlamda hem yüksek rezervlere sahip ve kolay ulaşılabilir olması, hem de düşük maliyetlerle farklı ürünlerin ucuza üretilmesi açısından ilgi odağı olmuştur. Ülkemizin jeolojik yapısı gereği hemen hemen her bölgede kireçtaşlarına rastlamak mümkündür. Kireçtaşının kimyasal yapısı gereği kalsiyum karbonat (CaCO_3) açısından zengin bir kayadır. Bileşim olarak baskın mineral kalsit olup, kalsiyum karbonat (CaCO_3) oranı % 98 in üzerinde olan ve ekonomik açıdan cevher niteliğindeki bu oluşumlar ocak olarak işletilmektedir ve her geçen gün yeni bir ocak arayışı için yatırımlar yapılmaktadır.

Bu çalışma kapsamında kalsitin boya sektöründe kullanımına ilişkin daha önce yapılan çalışmalar ve sektör içi kuruluşlarının yayınları incelenerek, kılavuz örnek oluşturması açısından Marmara Adasında bulunan kireçtaşı/mermer ocağından getirtilen ve İstanbul'daki tesislerde farklı mikron boyutlarında öğütülen kalsit numuneleri üzerinde ,Jeolab Zemin Laboratuvarında mühendislik deneylerine tabi tutulmuş daha sonra Esen Mikronize Maden A.Ş. şirketinin laboratuvarlarında öğütülmüş numune üzerinde tane boyutu ve dağılımı analizi, renk (beyazlık) analizi, kimyasal bileşim gibi işlemler yapılmış, analiz sonuçları uygun olan numuneler DYO Boya Fabrikaları A.Ş.'nin laboratuvarlarında dolgu maddesi olarak kullanılarak boya yapılmış ve yapılan bu boyanın örtücülük, renk, doku gibi özellikleri test edilmiştir.

Jeoloji mühendislerinin, mesleki ilgi alanlarından olan kalsitin yalnızca arama ve maden ocağı olarak işletilme süreçlerinde görev alması yalnızca burada sınırlı istihdamların olması sebebiyle mezun olan jeoloji mühendisi ile istihdam olan jeoloji mühendisi sayısı arasında büyük bir farklılık olmaktadır. Özellikle bütün sanayi kollarının

Üretim süreçlerinde ihtiyaç duyduğu hammaddeyi en iyi tanıyan meslek grubu tartışmasız jeoloji mühendisleri olacaktır. Bu bağlamda mühendislik biliminin disiplini ve kazandırdığı bakış açısı gereği jeoloji mühendisi olarak bizlerin farklı endüstriyel kuruluşlarda işlenen bu hammaddelerin üretim süreçlerine de dahil olmamız hem mesleki gelişimimize hem de hammadde kaynaklarının efektif kullanılarak milli ekonomimize destek sağlamak açısından büyük kazanımlar yaratacaktır. Bir jeoloji mühendisi olarak ülkemizde büyük rezervlere sahip kalsitin boya sektöründe kullanılmasına ilişkin yaptığım bu çalışmanın gerek sektöre gerekse yeni mezun olacak ve bizden sonra bu mesleği daha iyi noktalara taşıyacak meslektaşlarıma yol göstermesi açısından olumlu sonuçlar doğuracağını mit ediyorum.

1.2. Daha nce Yapılan alışmalar

Sargın (2008) tarafından yapılan çalışmada presipite (ktrlmş) kalsiyum karbonat (PCC) retim yöntemleri anlatılmaya çalışılmış olup, farklı sektörlerde kullanımına ilişkin bilgiler verilmiştir. Ayrıca presipite kalsiyum karbonat üretim yönteminin avantajları ve sektöre sağladığı faydalar üzerine bilgiler derlenmiştir.

Kurt (2010) tarafından yapılan çalışmada, dolomit cevherlerinin kalsinasyon karakteristikleri belirlenmeye çalışılmış olup alınan saha örnekleri üzerinde yapılan kimyasal, petrografik, mineralojik ve fizikomekanik deneyleri ile malzemenin özellikleri belirlenmiş kalsinasyon deneyleri ile de yapı malzemesi olarak kullanılabilirliği ispatlanmaya çalışılmıştır.

Koltka ve Sabah (2012) tarafından yapılan çalışmada kalsitin ğtlme işlemleri üzerine bilgiler değinilmiş, boya sektöründe kullanılan kalsitin ekonomik verileri üzerinde istatistiksel veriler derlenmiş, öğütülmüş kalsiyum karbonat (GCC) ve ktrlmş (PCC) kalsiyum karbonat arasındaki farklılıklar karşılaştırılmış, çöktürülmüş kalsiyum karbonatların sağladığı avantajlar belirlenerek sektöre sağladığı avantajlar belirtilmiştir.

Delibalta (2018) tarafından yapılan çalışmada ise Türkiye’de ve dünyada maden dış ticaretinin ekonomik verileri üzerine durulmuş. İstatistiksel bilgiler derlenmiş, Niğde kalsit işletmelerinin güncel rakamları ürün gruplarına göre ithalat ve ihracat değerleri teorik ve saha çalışmalarından elde edilen istatistiksel bulgular ortaya konarak sektör yatırımcı kurum ve kuruluşları için ileriye dönük projeksiyonlar sunulmaya çalışılmıştır.

1.3. Kalsitin Tanımı ve Genel Özellikleri

Karbonatça zengin kayaçların ana bileşeni olan Kalsit bir mineral çeşidi olup kimyasal bileşimi kalsiyum karbonattır (CaCO_3). Romboeder, sklenoeder gibi çeşitli şekillerde kristal halde bulunan camsı parlaklığa sahip, renksiz saydam yapıda bulunmaktadır (Şekil 1.1). Kolaylıkla öğütülebilmekte ve beyaz toz haline getirilebilmektedir. Mohs skalasına göre sertliği 3, yoğunluğu 2,6-2.7 civarındadır. Türkiye’de kalsit olarak üretilen bu mineral, kireçtaşı mermer gibi karbonatlı kayaçları oluşturan ana mineraldir (URL-1, 2019).



Şekil 1.1. Kalsit minerali (URL-1, 2019).

Litolojik bakımdan kalsiyum karbonat (CaCO_3) ya da kalsiyumlu magnezyum karbonat bileşiklerini ($\text{CaCO}_3/\text{MgCO}_3$) bünyesinde barındıran sedimanter kayaç ve fosiller genel anlamda kireçtaşı ya da kalker olarak tanımlanır. Canlıların kalsiyum karbonattan (CaCO_3) oluşan kabuk ve iskeletlerinin kapalı havzalara ve çoğunlukla derin deniz diplerine çökmesiyle ve milyonlarca yıl süren bir sedimantasyon süreci sonucu oluşmuş yapılardır. Yerkürenin tektonik hareketliliğine bağlı olarak kıta-kıta çarpışmaları sürecinde aradaki okyanusların kapanarak deniz tabanını oluşturan kabuğun bu çarpışma neticesinde kıvrılarak diğer kıtanın üzerine bindirmesi ve devam eden tektonik süreçlerle beraber bir kenet kuşağı boyunca dağ silsilesi halinde ana kara üzerinde kendini göstermektedir.

Ülkemizdeki Antalya'dan başlayıp Akdeniz'e paralel bir biçimde uzanarak Doğu Anadolu üzerinden Batı Karadeniz'e ulaşan Toros Dağları bu oluşumlara örnek gösterilebilir.

Kalsiyum karbonatça zengin bu yapılar saf kalsiyum karbonattan oluştuğu gibi içerisinde değişik oranlarda S, Al, Fe ve Si benzeri bileşenlere de rastlanabilir. Dolomit; içerisindeki magnezyum karbonat ($MgCO_3$) oranının %20-40 civarında olması halinde kireçtaşının aldığı isimdir. Kalsinasyon, kireçtaşının özel fırınlarda ısı ile tepkimeye girmesi (yakılması) ile Kalsiyum oksit (CaO) elde etme yöntemidir (Sargın, 2008).

Kireçtaşlarını oluşturan kalsiyum (Ca) elementi, yerkabuğunda en sık bulunan elementler içindeki beşinci elementtir. Diğer elementler ise Oksijen, Silisyum, Alüminyum ve Demirdir. Kalsiyum hem canlılarda (bitki, hayvan, insan) hem de toprak ve suda bol miktarda bulunmaktadır. Hayvanlarda ve insanlarda kalsiyumun eksikliği kemik deformasyonlarına ve önemli sağlık sorunlarına sebep olabilmektedir. Kireçtaşları yerkabuğunda çok farklı mineral yapılarında ve formasyonlarda bulunmaktadır. Bu kireçtaşları, köken, jeolojik formasyon, mineralojik yapı, kristal yapısı, kimyasal bileşim, renk ve sertlik vb özelliklerine bağlı olarak sınıflandırılırlar (Sargın, 2008).

Kalsiyum karbonat ($CaCO_3$) doğada saf olarak bulunmamaktadır. Ancak kristal hali farklı olan iki türü kalsit ve aragonittir ve bu mineraller bünyelerinde %56 kalsiyum oksit (CaO) ve % 44 kalsiyum karbondioksit ($CaCO_2$) bulundurmaktadırlar. Buna karşın kalsit doğada rhombohedral yapıda ve 3 Mohs sertlikte bulunurken 400 °C ısı ile tepkimeye girerek kalsite dönüşen aragonitin orthorombik ve sertlik derecesi 3,5-4 Mohs kadardır.

1.3.1. Kalsitin Fiziksel Özellikleri

Fiziksel özellikleri bakımından [1011] yönünde mükemmel dilinimli ve yaklaşık 75 derece dilinim açısı gösterir. Genellikle beyaz renkli veya renksiz arasında olup bazen çeşitli renklerde de görülebilir. Bileşim olarak bünyesinde çoğunlukla % 56 CaO , %44 CO_2 , Ca yerine Mn^{2+} , Fe^{2+} ve Mg gelebilir. Kalsit ve dolomit magnezyumlu kireçtaşlarında, ankerit ve siderit ise bantlı demirli formasyonlarda birlikte bulunur. Çözülmüş hidroklorik asit (HCl) damlatıldığında kolayca köpürerek reaksiyon verir. Ayrıca Tırnakla kolayca çizilebilir. Bu şekilde kolayca tanımlanabilir. İri kristallerinin hidroklorik asit ile kolay reaksiyon vermesiyle dolomitten kolayca ayrılabilir (Sargın, 2008).

Moleküler ağırlığı: Kalsiyum karbonat (CaCO_3) : 100,09 (sargın, 2008).

Renk: Kireçtaşının rengi, içerisindeki bileşenlere göre değişir. Beyaz renkli olması yüksek derecede saf olduğunu; gri tonlar karbon içerikli safsızlıkların veya demir sülfidlerin varlığını; kahverengi, yeşil, açık sarı ve kırmızı renkler ise demir ve mangan içeriğinin yüksek olduğunu göstermektedir. Pembe renk ise dolomitik yapıda olduğunun bir göstergesidir (Sargın, 2008).

Kristal Yapısı: Kalsitik ve dolomitik kireç taşları rhombohedral; aragonit ise ortorhombik yapıya sahiptir (Sargın, 2008).

Porozite (gözeneklilik) ve su emme kabiliyeti (absorbsiyon): Kireçtaşları % 0,1-3.0 civarında gözenekliliğe sahiptir. Yoğunluğu yüksek bir kireçtaşı için su emme kabiliyeti % 0,4 civarındadır (Sargın, 2008).

Özgül Ağırlık: Oda sıcaklığında kalsitin özgül ağırlığı $2,72 \text{ gr/cm}^3$; aragonitin $2,94 \text{ gr/cm}^3$; dolomitin $2,86 \text{ gr/cm}^3$ tür (Sargın, 2008).

Görünür yoğunluk: Gözenek oranı ile gözeneklerdeki su miktarına bağlı olarak farklılık gösteren görünür yoğunluk 110°C de kurutulmuş tipik bir kireçtaşı için $1,5 - 2,3 \text{ g/cm}^3$; dolomit için $2,7 - 2,9 \text{ gr/cm}^3$ arasında değişmektedir (Sargın, 2008).

Sertlik: 2 ila 4 Mohs arasında değişmektedir. Dolomit daha sert ama daha kırılğan yapıdadır (Sargın, 2008).

Beyazlık: Beyazlık kağıt ve boya endüstrisinde dolgu malzemesi ve pigment olarak kullanılan doğal (GCC, Ground Calcium Carbonate) ve yapay (PCC, Precipitated Calcium Carbonate) mikronize kireçtaşı üretimi için önemlidir (Sargın, 2008).

1.3.2. Dolomitin Tanımı ve Özellikleri

Çeşitli sektörlerde kullanılan dolomitin ülkemizde tüketimi gittikçe artmaktadır. Erkan, (1978)'e göre; dolomit kireçtaşı içerisinde kalsiyum (Ca) ile birlikte magnezyumun (Mg) yer almasıyla oluşan bir mineraldir. 1792 yılında dolomit ve kalsiti ayrı birer mineral olarak ilk kez tanımlayan Fransız jeolog Dolomie Syluoin'dur (Bathurts,1971). Dolomitin özgül ağırlığı magnezyum oksit (MgO) içeriğine göre $2,71 - 2,87 \text{ gr/cm}^3$ arasında değiştiği gibi ayrıca Mohs sertlik skalasında 3,5-4 arasında olup $1924-2495^\circ \text{C}$ derece sıcaklığında ergime noktasına sahiptir ve organik madde miktarına bağlı olarak rengi giderek koyulaşarak pembe, kirli beyaz, beyaz-gri, siyah ve kahverenginde görülebilir (Kurt, 2010). Yine Kurt, (2010)'a göre kristal yapısı romboedrik sistemde olan dolomit % 30,4

kalsiyum oksit (CaO), % 21,8 magnezyum oksit (MgO) ve % 47,8 karbondioksit (CO₂) oranlarıyla bünyesinde Silikat, feldspat ve opak minerallerini bulundurulur. İçeriğindeki Mg yerine Fe geçtiğinde ferrodolomit, Mn geçtiğinde ise mangan dolomit diye tanımlanır. Ankerit de bu izomorf serinin üyesidir (Kurt, 2010).

Kalsit ve dolomit mineral içeriklerine göre kayaçları ayırmak mümkündür. Kalsit oranı fazla olan kayaçlara kireçtaşı, mineral içeriğindeki magnezyum (Mg) yüzdesi fazla olan kayaçlara da Dolomit denmektedir (Tablo 1.1).

Tablo 1.1. Kalsit ve dolomit içeriğine göre kayaç sınıflaması (Kurt, 2010).

Kalsit oranı (%)	Dolomit oranı (%)	Tanım
95'ten fazla	5'ten az	Kireçtaşı
90-95	5-10	Mg'lu kireçtaşı
50-90	10-50	Dolomitik kireçtaşı
10-50	50-90	Kalkerli dolomit
10'dan az	90'dan fazla	Dolomit

Karbonatlı kayaçların kalsiyum oksit ve magnezyum oksit bileşimleri saflılık oranlarının belirlenmesinde önemli bir etkidir. Kalsiyum oranı fazla olan kayaçlara kireçtaşı magnezyum oranı fazla olanlara dolomit ya da daha düşük magnezyum muhtevalı kireçtaşlarına dolomitik kireç taşı denmektedir. Endüstride kalsiyum ve magnezyum oranları sektör bazında hammaddenin belirlenmesinde önemli bir etkidir (Tablo 1.2).

Tablo 1.2. Kimyasal içeriğine göre sınıflama (Kurt, 2010).

CaCO ₃ (%)	MgCO ₃ (%)	Tanım
-	Min. 45,6	Saf dolomit
-	Min. 43	Mg'lu dolomit
Min. 95	-	Yüksek kalitede kireçtaşı
Min. 97,5	-	Çok yük.kalitede kireçtaşı

1.3.3. Dünyada ve Türkiye’de Kalsit Oluşumları

Tüm dünyada endüstriyel hammadde olarak üretilen kalsit, çoğunlukla beyaz renkli, saf kireçtaşları, iri kristalli mermerler ve beyaz tebeşir oluşumlarından üretilir. Bu oluşumlar içerisinde iri kristalli mermerlerin beyazlık oranı çok yüksek olsa da diğerlerine oranla öğütülürken tüketilen enerji miktarı fazladır.

Dünya’da kabaca öğütülerek değerlendirilen kalsit oluşumları; ABD’de Georgia ve Great Lake bölgesindeki mermerler ve kireçtaşları öğütülerek kullanılmaktadır. İngiltere’de mermer oluşumlarına pek rastlanılmadığından güney bölgesindeki tebeşir yataklarından ve Norveç’ten tedarik edilen mermerlerin öğütülmesinden elde edilmektedir. Almanya’da beyaz renkli kireçtaşları doğrudan öğütülüp kalsit üretimi gerçekleştirilir. Fransa’da tebeşir ve beyaz renkli kireçtaşları öğütülerek farklı sektörlerde değerlendirilmektedir. İspanya’da ise beyaz mermerlerden kalsit elde edilmektedir. Yunanistan’da az miktarda beyaz mermer kırıkları ve kriptokristalin yapıda oluşan kalsiyum karbonat yatakları değerlendirilmektedir. Macaristan’da yüksek beyazlıkta mermer olmadığından daha çok dolomit öğütülmektedir. Romanya’da beyaz mermer oluşumları olduğu halde halen sadece inşaat amacıyla kullanılmaktadır. Avusturya’da ocaktan doğrudan yerüstü işletmesinde cevher zenginleştirme yöntemleri ile beyazlığı arttırılan mermerler kullanılmaktadır. Mısır’da beyaz renkli kireçtaşları öğütülmektedir. Uzak doğuda Tayvan ve Endonezya’da mermer ve kalsiyum karbonat yatakları değerlendirilmektedir. İtalya’da Carrara bölgesinde ocaktan çıkartılan mermer atıkları değerlendirilmektedir (URL-2, 2019).

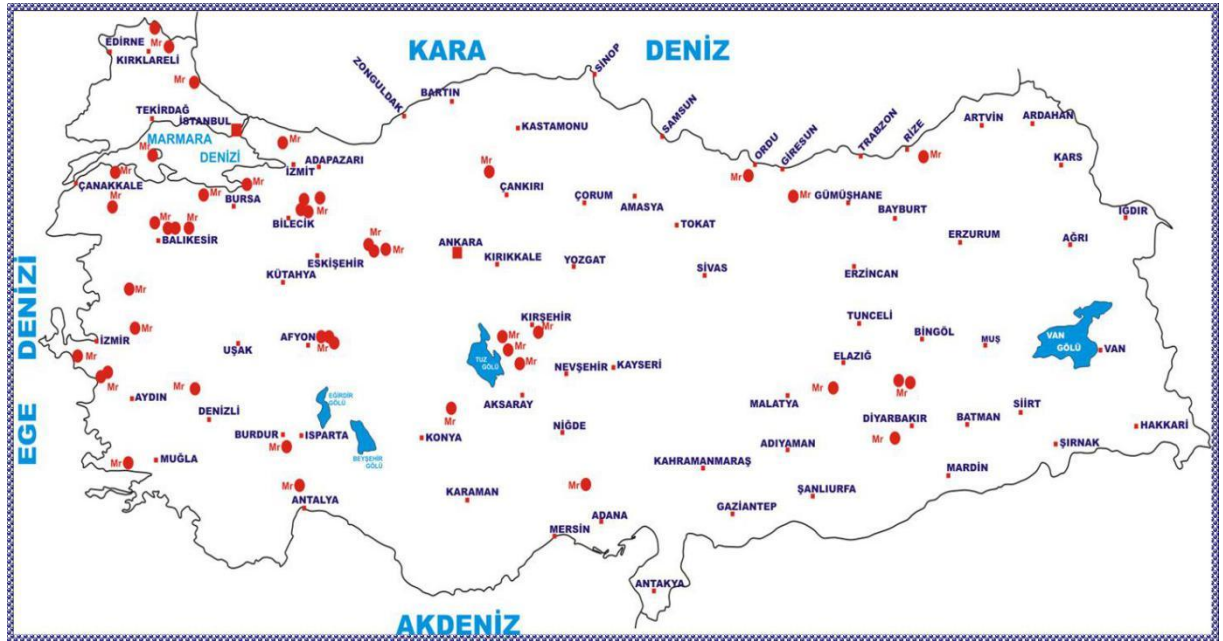
Türkiye’de ise kalsiyum karbonat oluşumları oldukça yaygındır. Türkiye’deki en iri kristalli kalsit oluşumlarından biri de Çanakkale Karabiga Bölgesidir. Granit kontağında oluşan kalsit yatakları yüksek beyazlıktadır ve öğütülmesi kolaydır ancak Ege ve Niğde bölgelerindeki kalsit oluşumlarına göre beyazlıkları düşüktür (URL-1, 2019).

Yoğunlukla Ege Bölgesinde yer alan Bayramiç, Biga, Ezine, Balıkesir Erdek ve Manyas’ta iri kristalli ve dolomitik mermer yatakları bulunmaktadır. Trakya Bölgesindeki Yıldız Dağları, Bursa Orhaneli ve Orhangazi, Keles, İnegöl’de ise mermer yatakları bulunmakta ancak bu bölgelerde düşük çapta üretim olmaktadır. Diğerlerine oranla İzmir Tire, Gölarmara, Akhisar, Torbalı mermer yatakları daha düşük seviyede beyazlığa sahiptir. Muğla Yatağan ve Kavaklıdere bölgesindeki daha küçük kristalli kalsitler, kimyasal yapısı gereği daha saf ve daha kolay öğütülebilmektedir. Ayrıca beyaz renkli çok

zengin mermer yataklarına sahiptir. Niğde bölgesinde ise son 10 yıl içerisinde çok hızlı üretim artışı yapan çok zengin rezervlere sahip kalsit ocakları bulunmaktadır. Bu oluşumlar Türkiye'deki en beyaz oluşumlardır (Sargın, 2008).

Yukarıda belirtilen bölgeler rezervi 10 milyon tonla ifade edilebilecek çok zengin rezervlerdir. Bilinen rezervlerin toplamı yüz milyon tonlarla ifade edilebilmektedir. (Sargın, 2008).

Anadolu'nun her bölgesinde mermer ve kalsit oluşumlarına neredeyse rastlamak mümkündür. Şekil 1.2. de belirtilen mermer haritasında kırmızı nokta (Mr) ile belirtilen bölgeler MTA tarafından haritalanmış mermer oluşumlarıdır.



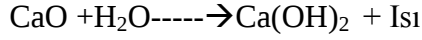
Şekil 1.2. Türkiye mermer haritası (URL-1, 2019).

1.4. Kullanım Alanları

Bütün dünyada kullanılan kireçtaşı miktarının kabaca yıllık 4,5 milyar ton civarında olduğu tahmin edilmektedir. Türkiye'de ise yaklaşık 240 milyon/ton kireçtaşının kullanıldığı tahmin edilmektedir (Oates, 1998).

En çok kullanım alanı kireç ve çimento imalatıdır. Kireçtaşının kalsinasyon işlemi, kireçtaşına özel fırınlarda ısı verilerek (Yakılarak) CaO (Kalsiyum oksit) elde edilir. Elde edilen bu kalsiyum okside sönmemiş kireç adı verilir.

Kirecin söndürülmesi ya da hidratasyonu ise sönmemiş kirecin su ile tepkimeye girerek ısı ve Ca(OH)_2 haline dönmesi işlemidir.



Kalsit ve dolomit kimyasal bileşimi gereği sağlık açısından olumsuz bir etkisi olmadığı gibi çevrenin korunması anlamında önemli minerallerdir. Kalsit ve dolomit üretimi sırasında herhangi bir kimyasal işlem gerekmediğinden daha çevreci bir üretim faaliyeti içerisinde gerçekleştirilmektedir. Boya ve benzer sektörlerde endüstriyel gelişmelere paralel olarak mikronize ve granül kalsit /dolomit kullanımı her geçen gün giderek önem kazanmaktadır. Kalsiyum karbonat (CaCO_3)' tan oluşan kalsit boya, kâğıt, plastik vb sektörlerde beyazlığı ve maliyeti düşürücü özellikleri sebebi ile üretici kuruluşlar tarafından tercih edilen bir hammadde olmuştur. Kimyasal yapısı gereği yapısında magnezyum bulunan dolomit ise aynı şekilde ve aynı amaçla kullanılabilir. Özellikle çeşitli türde boya üretimlerinde de dolomit zaman zaman tercih edilip, kalsit ile aynı boyutlarda öğütülüp ve benzer özelliklerde ticari faaliyetler gerçekleştirilmektedir (Kurt, 2010).

Dünyada ticari olarak üretilen kalsit (kalsiyum karbonat) oluşumları,

- Beyaz renkli kalkerler
- Beyaz renkli, saf kireçtaşları
- İri kristalli mermerler (Türkiye'de üretilen)
- Beyaz tebeşir oluşumları

olmaktadır. Bunların içerisinde iri kristalli mermerler beyazlığı en yüksek olanlardır. Ancak öğütme sırasında daha fazla enerjiye ihtiyaç vardır (URL-1, 2019). Türkiye'deki rezervlerde;

- CaCO_3 yüzdesi yüksektir.
- Silis, demir ve magnezyum gibi safsızlıkları çok düşük orandadır.
- Öğütüldükten sonraki beyazlık derecesi çok yüksektir (URL-1, 2019).

Cevherde beyazlık derecesinin yüksekliği boyada ve plastikte titanyum dioksit ve kâğıtta optik beyazlatıcı tasarrufu sağladığı için kalsit daima tercih edilen bir hammadde olmuştur (URL-1, 2019). Mikron boyutunda kuru veya yaş sistemde öğütülen kalsitler;

- Kâğıt sektörü
- Boya sektörü
- Plastik ve kablo sektörü
- İnşaat sektörü (sıva, macun, derz dolgusu, alçı üretimi, yol dolguları /micir)

- Yapıştırıcılar
- Gıda sektörü
- Seramik sektörü
- Halı tabanı, yer muşambası sektörü
- İlaç sektörü
- Kömür santrallerinde ise hava kirliliğini önlemek amacıyla kullanılmaktadırlar (URL-1, 2019).

Kağıt Sektörü; Özellikle yazı tabı kağıtları, duvar kağıtları ve kartonların üretiminde selüloza % 15-30 oranında katılarak kullanılmaktadır. Yüksek beyazlıkta olması, ucuzluğu ve mukavemet gibi özelliklerinden dolayı tüm dünyada kaolinin yerini alarak kağıt sektörüne girmiştir. Kaolinin dolguda kullanıldığı asit sistemiyle üretim yapan kağıt sektörü, nötr tutkallama veya alkali sistem diye tanımlanan yöntemle dönerek üretim faaliyetlerini gerçekleştirmeye başlamıştır. Böylece zaman içerisinde gerçekleşen sararma önlenmiş olup kaoline göre daha fazla kalsit dolgusu girmesi sağlanmıştır. Bu da daha az selüloz tüketimi daha az optik beyazlatıcı kullanımı olacağını göstermektedir. Dünyada kağıt sektöründe dolgu olarak kullanılan hammaddenin yaklaşık % 50'si öğütülmüş kalsit ve PCC (çöktürülmüş kalsit)'dir. Avrupa'da kağıt sektöründe dolgu amaçlı genellikle % 60'ı 2 mikron altı olan sulu öğütülmüş kalsit, % 75 su % 25 katı olacak şekilde kullanılmaktadır. Yine % 88-90'ı, 2 mikron altı olan sulu öğütülmüş kuşe kalsiti kaplama için kullanılmaktadır. Türkiye'de ise 2 mikron altı % 42-44 olan ve kuru öğütülmüş kalsit dolguda kullanılmaktadır, hatta bazı kağıt üreticileri 2 mikron altı % 36-38 civarında kalsitler bile kullanılmaktadırlar (URL-1, 2019).

Plastik Sektörü; Kalsit, plastik mobilya, boru, otomotiv vb. birçok plastikten mamul ürün üretiminde gerek öğütülmüş olarak doğal halde, gerekse kaplanmış halde kullanılmaktadır. Kaplama çoğunlukla stearik asitle bazen de kalsiyum stearatla yapılmaktadır. Polypropilen (PP), Polyamid (PA), Termoplastik (TPES) ve PVC reçineleri kalsitin dolgu olarak kullanıldığı plastiklerdir. Rengi, saflığı, ucuzluğu gibi birçok özelliği sebebi ile plastik sektöründe dolgu olarak kalsit kullanılmaktadır (URL-1, 2019).

İnşaat Sektörü; Türkiye'de yeni yeni teknolojileri gelişmekte olan hazır sıva, macun vb. alanlarda kalsit dolgu olarak kullanılmaktadır. İnşaat sektöründe beyaz renkli, çimento esaslı sıva ve macunlar toz polimerlerle karıştırılıp duvara uygulandığında kaba sıva, ince sıva, macun ve hatta boya işlemi çok hızlı bir şekilde çözülmektedir. Çeşitli boyutlarda öğütülmüş kalsit alçı, çimento, toz polimer bağlayıcılarla karıştırılıp inşaat alanında yoğun

olarak kullanılmaktadır. Tonaj olarak en yüksek miktarda kalsit tüketen sektör inşaat sektörüdür. Kalsitin alçı sanayinde kullanımı ve dolayısıyla tüketimi son yıllarda çok büyük bir artış göstermiştir (URL-1, 2019).

Birçok ülkede kireçtaşının ana kullanım sahası % 40 - 70 oranıyla inşaat ve yapı sektörüdür. Kireçtaşı inşaat sektöründe beton harcında agrega (mıcır) olarak ve yol yapımında agrega / dolgu maddesi olarak kullanılır. Bu amaçla kullanılacak olan kireçtaşı; temiz, kuru, kübik formda, yüksek aşınma mukavemetine ve sertliğe sahip olmalıdır. Daha ince (75 mikron – 5 mm) gradasyonlu bazı kireçtaşı (kalker) kumları ise, beton ve inşaat harcına katılmaktadır. İnşaat ve yapı endüstrisinde mıcır olarak kullanılan agrega miktarı, dünyada yaklaşık 1.5 milyar ton/yıl; Türkiye’de ise yaklaşık 180 milyon ton/yıl civarındadır. Bu değer, Türkiye’deki toplam kireçtaşı üretiminin % 74’üne karşılık gelmektedir (Sargın, 2008).

Yapıştırıcılar; Polimerlerle karıştırılan kalsit dolgusu inşaat ve otomotiv sektöründe yoğun olarak kullanılmaya başlanmıştır. Yapıştırıcı sektöründe gelişim giderek hızlanmaya başlanmış ve buna paralel tüketim miktarı da tahmin edilenin üzerinde giderek artmaktadır (URL-1).

Gıda ve Yem Sektörü; Mikronize kalsit bisküvi, ekmek, çiklet, çikolata vb. gıda maddelerinde katkı olarak kullanılmaktadır. Saflığı ve rengi nedeniyle maliyeti düşürücü, dolaylı kalsiyum kaynağı olarak kullanılmaktadır (URL-1, 2019).

Seramik Sektörü; Kalsit (CaCO_3), seramik sektöründe 40-100 mikron boyutlarında öğütüldükten sonra üretime katılmaktadır. Seramik sektöründe de kalsit kullanımı her yılda hızlı bir artış göstermiştir. Halı Tabanı ve Muşamba Plastik sektörü içerisinde değerlendirildiği halde 40-60 mikron boyutlarında kullanıldığı için ayrı bir sektör olarak belirtilmiştir. Giderek artan oranlarda kullanılmaktadır (URL-1, 2019).

Boya Sektörü; Boya sektörü 1,3,5,20,40 mikron boyutlarında kuru öğütülmüş kalsit kullanmaktadır. En fazla talep edilen boyut ise 5 mikronluk kalsittir. Kalsit, iç ve dış kaplamada kullanılan su bazlı inşaat boyaalarında, %25-35 oranında boyaya dolgu maddesi olarak eklenmektedir. Boyada kullanılan kalsit yüzeyi kaplamada örtücülüğü artırıcı özelliği vardır ve maliyetlerinden ötürü titanyum dioksit tüketimini azaltır. (URL-1, 2019).

Türkiye’de boya üretiminde toplam olarak 80.000 ton/yıl çeşitli boyutta kalsitin üretime katıldığı tahmin edilmekte olup dünyada ise boya üretiminde kullanılan kalsitin yaklaşık 8 milyon ton olduğu düşünülmektedir. Dünyada extender olarak kullanılan kalsit yüzeyi kaplamayı sağladığı gibi titanyum dioksitin kullanımını önemli miktarda

azaltmaktadır (Sargın, 2008). Boya sektöründe kimyasal maddelerdeki yüksek fiyatlardan ötürü piyasada ekonomik boyalara yönelim giderek artmaktadır. Bundan ötürüdür ki ekonomik boyalarda dolgu maddesi olarak kalsit kullanımı paralel bir artış göstermektedir.

Genel anlamda kalsitin Türkiye ve dünyadaki genel piyasa büyüklüğüne bakıldığında ise 2012 yılında dünyada kalsit pazar büyüklüğü 86,5 milyon tona karşılık 15,6 milyar dolar iken, 2013-2019 yılları arasında ortalama 138,5 milyon ton ile yaklaşık 25 milyar dolar pazar büyüklüğüne ulaşmıştır (Delibalta, 2018). Bu pazar içerisinde ülkelerin ortalama payı ise ABD % 20.7, Avrupa % 23,5 civarındadır (Delibalta, 2018). Global kalsit pazarında Çin ve Hindistan'ın başı çektiği Asya, büyümenin de en büyük olduğu kesimdir. Çin Asya'daki üretimin % 70'inden fazlasına sahiptir. Çin'in 2019 yılında kalsit üretiminin 25 milyon tonu aşması beklenmektedir (Delibalta, 2018).

Kalsitin Türkiye'de tek bir "Gümrük Tarife Numarası" olmadığı için ihracat ve ithalatının istatistiksel olarak tutulması çok zordur. Toplam üretiminin 3 milyon ton civarında olduğu, bunun 1.5 milyon tonunun ihraç edildiği tahmin edilmektedir (Delibalta, 2018).

Türkiye İstatistik Kurumu (TÜİK)' nun verilerine göre 2008-2017 yılları arasında Türkiye'deki kalsit üretimi, tüvenan ve ayıklanmış olarak Tablo 1.3'te verilmiştir. Tablo incelendiğinde özellikle ayıklanmış kalsit üretiminde yıllara göre bir artış gözlenmiştir. Hemen hemen her sektörde üretime katılan kalsitin Türkiye ve dünyada pazar payı giderek büyümektedir. Bu büyümeye karşılık kalsit madenciliğinde de üretim şartları giderek gelişmekte, özellikle kalsit öğütme teknolojilerinde büyük adımlar atılmaktadır. Mikron boyutunda öğütülerek üretime katılan kalsitin ekonomiye katkısı da giderek artmaktadır.

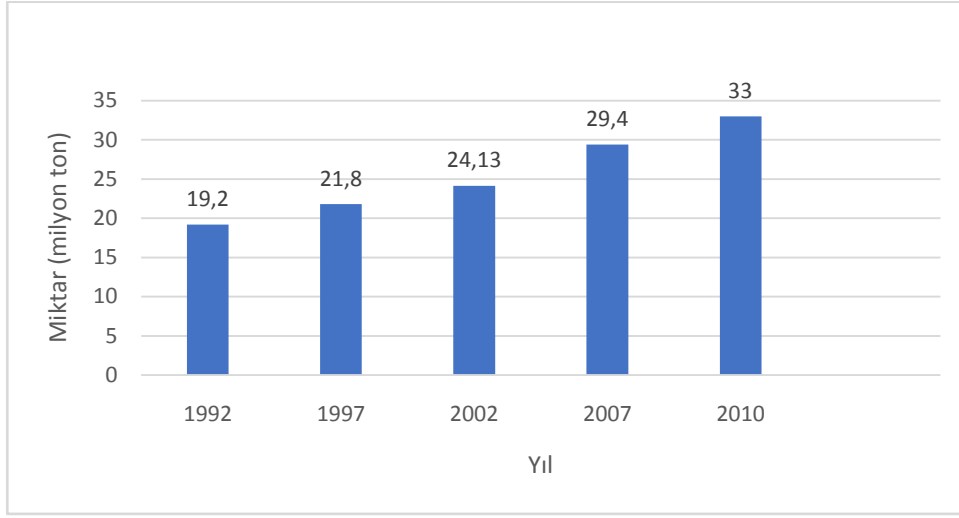
Tablo 1.3. TÜİK verilerine göre kalsit üretiminin yıllara dağılımı (URL-3, 2019).

TARİH	TÜVENAN (Kg)	AYIKLANMIŞ (Kg)
2008	3.257.579.921	958.344.954
2009	3.285.630.482	771.281.743
2010	1.882.702.375	1.200.710.754
2011	2.096.767.166	1.387.702.469
2012	3.247.411.938	1.002.425.120
2013	4.989.348.397	1.095.486.892
2014	6.292.730.762	1.307.905.665
2015	5.305.467.244	1.674.764.172
2016	4.178.632.400	2.346.663.891
2017	3.529.546.983	3.124.960.819

1.5. Türkiye’de Boya Sektörü ve Üretim Faaliyetleri

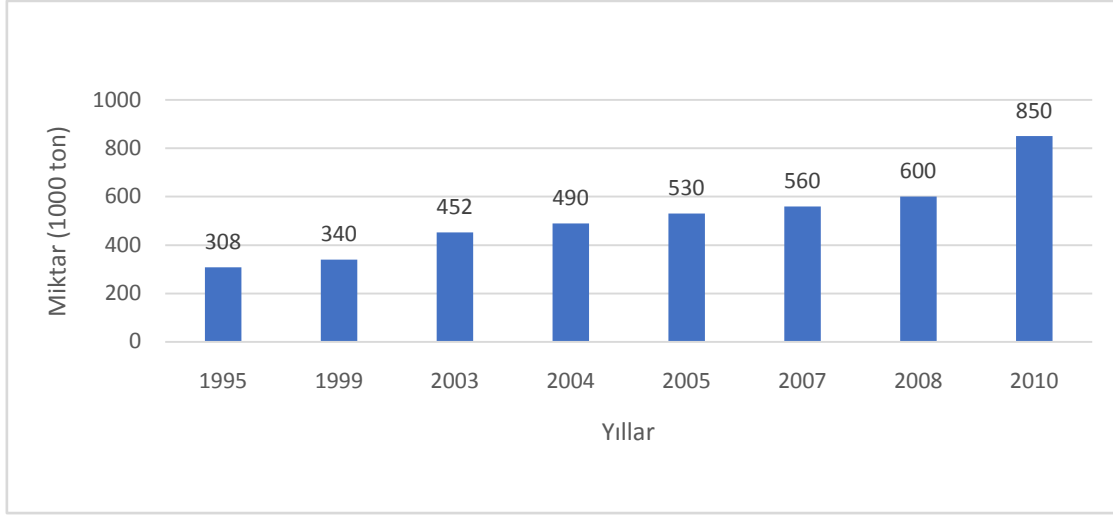
İnsanlığın yerleşik hayata geçişinden bugüne kadar geçen evrede insanlar doğal koşullara ve iklimsel şartlara uyumlu yapılar üretmek adına büyük yollar kat etmiştir. Şüphesiz gerek koruyucu yapısı gerekse estetik açıdan dekoratif yapılar geliştirmede boyanın yeri büyüktür. Dekoratif ve koruyucu amaçla çeşitli yüzeylere, özellikle yapıların iç ve dış duvarlarına uygulandığında yüzeyde mikron mertebesinde bir film tabakası oluşturan sentetik maddeler şeklinde boyayı tanımlamak mümkündür. İçerisinde bağlayıcı (reçine), katkı maddeleri, solvent (çözücü), bir takım destekleyici kimyasallar ve pigment gibi maddelerin karışımından boya elde edilir. Bu karışım içerisinde kalsit katkı maddesi olarak nerdeyse % 35 - 50 oranında bir yer kaplamaktadır. Boyaya beyazlık, örtücülük, mukavemet gibi özellikler kazandırmasının yanı sıra Titanyum dioksit kullanımını azalttığından maliyetlerin düşmesine de katkı sağlamaktadır.

S.Koltka ve E. Sabah’ın (2012) yaptığı “Boya Sektörü ve Sentetik (Çöktürülmüş) Kalsiyum Karbonat (PCC)’ adlı çalışmadan elde edilen verilere göre dünyada üretilen boya miktarı 1992 yılında 19.2 milyon ton iken 2002 yılında 24.13 milyon tona ve 2010 yılına gelindiğinde ise 33 milyon tona ulaşmıştır (Şekil 1.3). Büyüklüğü 80 milyar dolara ulaşan dünya pazarında Türkiye’nin aldığı pay ise % 2 civarındadır.

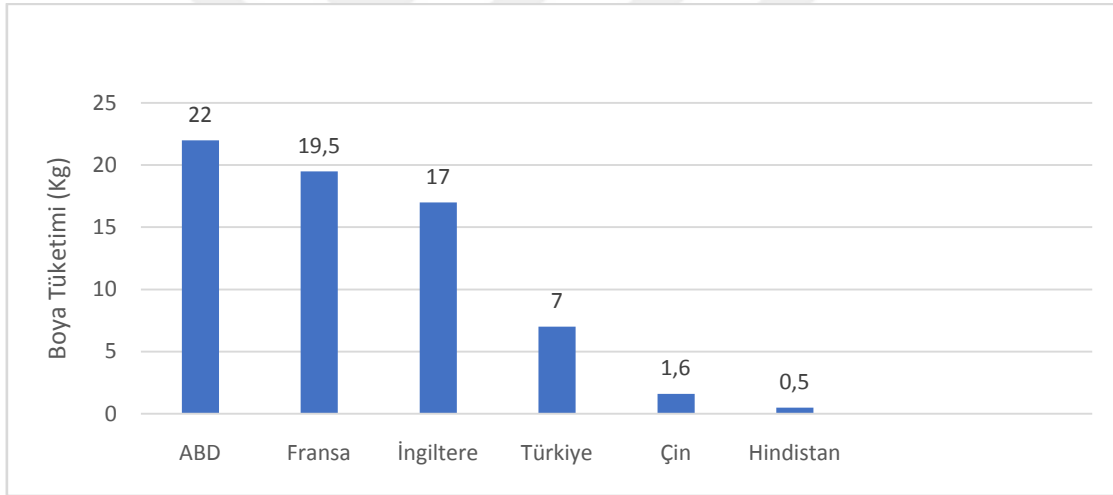


Şekil 1.3. Dünya boya üretimi (Koltka ve Sabah, 2012).

Şekildeki grafik incelendiğinde 1990'lı yılların başlarında Türkiye'deki boya sektörünün yıllık toplam üretim kapasitesi 308.000 ton olup 2010 yılına gelindiğinde bu rakam yıllık 850.000 tona ulaşmıştır (Şekil 1.4). Kapasite kullanım oranı ise % 65'ler düzeylerinde olduğu gözlenmiştir. Şekil 1.5'e göre Türkiye'de kişi başına düşen yıllık boya tüketimi yaklaşık 7-8 kg civarındayken, gelişmiş ülkelerde bu oran Türkiye'nin nerdeyse 3 katına ulaşmaktadır (Koltka ve Sabah, 2012). Türkiye'de pazar ihtiyacıyla paralel gelişen boya tüketimi 2017'nin sonlarına doğru gelindiğinde ise boya tüketimi kişi başına yaklaşık 10-11 kg olarak tahmin edilmektedir.



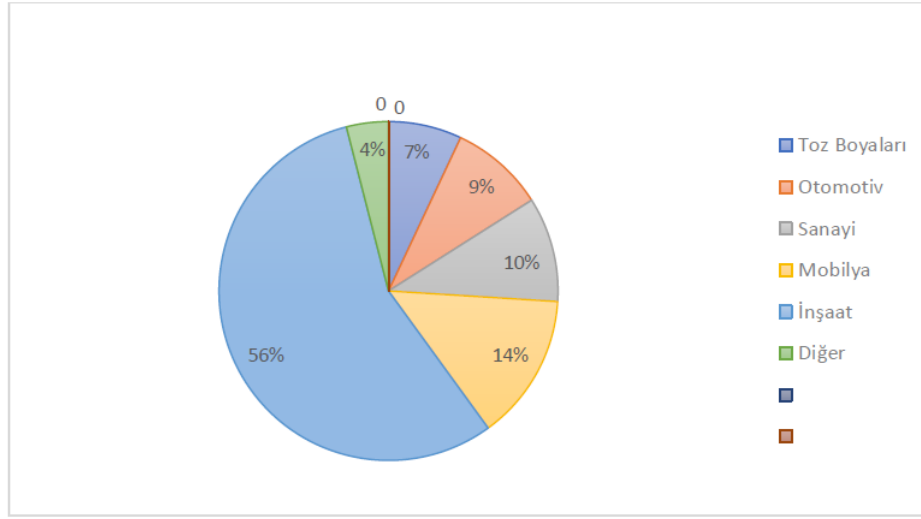
Şekil 1.4. Türkiye boya üretimi (Koltka ve Sabah, 2012).



Şekil 1.5. Kilogram cinsinden kişi başına boya tüketimi (Koltka ve Sabah, 2012).

1995-2011 yılları arasında Türkiye, dolar bazında ihracatı 12 kat (Şekil 1.6) artmış olup yıllık 2 milyar dolarlık katma değer yaratan hacmi ile Almanya, İtalya, Fransa, İngiltere ve İspanya'nın ardından Avrupa'nın 6. büyük boya üreticisi konumunda ulaşmıştır (Koltka ve Sabah, 2012).

Ülkemizde boya sektörünün mevcut kurulu kapasitesinin kullanım alanlarına göre dağılımı, genellikle inşaat boya ve vernikleri, ahşap mobilya boyları, metal boya ve vernikleri, otomotiv boyları ve diğer boyalar şeklindedir (Şekil 1.6).



Şekil 1.6. Türkiye boya pazarı segment dağılımı (Koltka ve Sabah, 2012)

Boya yapımında dört ana bileşene ihtiyaç vardır. Bunlar bağlayıcılar, çözücüler, dolgu maddeleri ve pigmenttir. Ayrıca boyaya performans özelliklerine göre silikon, viskozite artırıcı, küf engelleyici, gibi bir takım kimyasal katkı maddeleri ve dolgu maddeleri eklenmektedir. Şüphesiz dolgu maddeleri içinde kalsitin önemi büyüktür. Çünkü boyaya beyazlık, örtücülük, mukavemet gibi katkılarının dışında Titanyum kullanımını azalttığı için maliyet düşürücü özelliği de bulunmaktadır. Boya yapımında kullanılan kalsitlerin boyutu boyanın özellikle örtücülük ve dokusuna etki edeceğinden üretilecek boyanın türüne göre farklı boyutlarda kalsitler kullanılmaktadır. Bu bağlamda kullanılacak kalsitler çeşitli proses aşamalarından geçerek ideal boyutlarda öğütölüp boya üretimine katılmaktadır. Genel olarak kalsitler öğütölmüş (GCC) ve sentetik (çöktürölmüş) kalsiyum karbonatlar (PCC) olarak boya üretiminde kullanılmaktadır.

1.6. Boya Sanayinde Kullanılan Dolgu Maddeleri

Boyada dolgu olarak kullanılan mineral maddeler, ucuz olmalarının yanı sıra sahip oldukları fiziksel ve kimyasal özellikler ile boyanın kalitesine ve performansına önemli katkılar sağlamaktadır. Üretilecek boya ürününde dolgu maddelerinin hacmi yaklaşık % 15'dir (Koltka ve Sabah, 2012). Oransal olarak incelendiğinde bu dolgular içerisinde

özellikle düşük maliyetli olması nedeniyle kalsiyum karbonatlar büyük yer kaplamaktadır (Tablo 1.4).

Tablo 1.4. Boyada mineral dolgu maddelerinin miktarı (Koltka ve Sabah, 2012).

Malzeme	Tipi	Miktar (kg/galon)
Alüminyum hidroksit		25-35
Barit		25-180
Kalsiyum karbonat	GGC (öğütülmüş)	225-275
	PCC (sentetik/çöktürülmüş)	100-135
Kaolin	Kalsine	25-100
	Delamine	25-50
	Sulu	25-50
Mika		2-20
Silika	Öğütülmüş	25-100
	Pirojenik	5-25
Talk		25-100

Dolgu maddelerinin kristal şekilleri, üretim sırasındaki öğütme şekline ve kimyasal yapısına bağlıdır (Tablo 1.5). Barit, kalsiyum karbonat, vollastonit, dolomit, sulu veya kalsine kaolin, talk, silisyum, nefelinli siyenit, titanyum dioksit gibi dolgu maddeleri esas olarak boyanın dolgu gücünü arttırmak, akışkanlığını kontrol etmek, parlaklığını ayarlamak ve bunun yanı sıra boyanın sertlik, elastikiyet, yapışma gibi özelliklerine olumlu- olumsuz etkileri olabilen maddeler olup tane boyu ve miktarı bu anlamda çok önemlidir (Koltka ve Sabah, 2012).

Tablo 1.5. Boya üretiminde kullanılan dolgu maddelerinin özellikleri (Roskill, 2005).

Mineral	Tane şekli	Boyutu (µm)	Yağ emme (g/100)	Özgül ağırlık (gr/cm ³)	Kırılma indeksi
Barit	Yumrulu	1-50	12	4,45	1,64
Kalsiyum karbonat	Yumrulu	0,7-3,0	16-30	2,65	1,57
Vallastonit	İğnemsiz	45-150	20-33	2,90	1,63
Sulu kaolin	Yapraksı	0,2-50	30-60	2,58	1,56
Kalsine kaolin	Şekilsiz	0,2-50	45-60	2,63	1,62
Talk	Düz	2,5-50	25-50	2,80	1,59
Silis	Yumrulu	5-150	20-45	2,65	1,55
Nefelinli Siyenit	Yumrulu	10-44	20-35	2,61	1,53
Titanyum dioksit	Yumrulu	0,2	14-18	4,00	2,70

Bu anlamda yapılmak istenen boya türüne göre dolgu maddelerinin seçimine dikkat edilmesi gerekmektedir. Dolgu maddelerinin tane boyutu, şekli, özgül ağırlığı, kırılma indeksi gibi özellikleri boyanın kalitesini belirlemede en büyük etkenlerdendir. Dolgu maddeleri boyaya daha iyi bir film tabakası oluşturarak atmosferik koşullara karşı dayanım kazanmasını sağlar. Ayrıca çabuk çökmeyi engelleyerek nemin geçiş hızını azaltırlar.

Kalsiyum karbonatın bu dolgu maddeleri içerisindeki yeri büyüktür. Özellikle maliyet düşürücü etkisi nedeniyle hemen hemen her sektörde tercih sebebi olmasını sağlar. Boya sektöründe de özellikle Titanyum dioksit gibi pahalı hammaddelerin kullanımını azalttığı için kalsite yoğun bir yönelim söz konusudur.

Boya sektöründe kalsit belirli bir tane boyutuna (2,3,5,20,40 µm gibi) kadar öğütülerek boya üretimine dahil edilir. Bu anlamda en çok tercih edilen iki tip öğütülmüş kalsiyum karbonat türü vardır. Bunlardan birincisi doğal öğütülmüş kalsiyum karbonat (GCC), diğeri ise sentetik/çöktürülmüş kalsiyum karbonat (PCC)' dir.

1.6.1. Öğütülmüş Doğal Kalsiyum Karbonat (GCC)

Kalsiyum karbonatlar, bir çok sanayi kuruluşunun üretim sürecinin ana maddesi olup titanyum dioksit (TiO_2) gibi çok pahalı pigmentlere duyulan ihtiyacı azalttığı için ekonomik ve çevre sağlığı açısından boyada yaygın kullanılan bir hammaddedir. Tüm karbonatlar amorf yapıda olabilir ve inert pigment veya dolgu maddesi olarak (GCC) çeşitli ürünlerin elde edilmesinde kullanılabilirler. Hammaddenin özellikleri kullanım alanını doğrudan belirlemektedir (Harben, 1995).

Metamorfik olmayan kireçtaşı, iri kristalli mermer, kristal kalsit ve tebeşir gibi farklı doğal kaynaklardan elde edilen kalsit endüstride üretime dâhil edilmektedir. Bu kaynakların her birinden üretilmiş olan kalsitin karbonat esaslı diğer dolgu maddelerinden en önemli farkı; yüksek oranda kalsiyum karbonat içeriği, yüksek sertliği, gözeneksiz yapı ve düşük su emme oranı, renklendirici impüritelerin az miktarda bulunması (yüksek beyazlık) ve suda çözülebilen tuzların düşük miktarda olmasıdır (Koltka ve Sabah, 2012).

Doğal öğütmede ocaktan çıkarılan kalsiyum karbonatın kırıcılar sayesinde belirli bir boyuta getirilerek öğütme işleminin yapılacağı tesislere taşınır. Burada tane boyutu daha da ufaltılarak değirmenlerde öğütme işlemine tabi tutulur. Bu safhadan sonra öğütülmüş malzeme elekler sayesinde istenilen tane boyutuna getirilerek boya üretimine katılacak hale getirilir.

Boya sektöründe genellikle 1,35,20,40 mikron boyutunda kuru öğütülmüş kalsit kullanılmaktadır. Sulu öğütme daha kolay ve daha ince boyutlara kadar öğütme olanağı sağladığı halde yaş haldeki kalsitin tekrar kurutulması yüksek maliyet gerektirdiğinden boya sektöründe daha çok kuru öğütme tercih edilmektedir. Öğütülmüş kalsiyum karbonat (CaCO_3)'ın boyaya kazandırdığı özellikler Tablo 1.6'da verilmiştir.

Tablo 1.6. Ögütülmüş doğal CaCO_3 'ün boyaya sağladığı avantajlar (Koltka ve Sabah, 2012).

Özellik	Avantaj
Tane dağılımı	Uygun tane boyut dağılım eğrisine sahipse örtücülüğü iyidir.
Beyazlık	Yüksek beyazlıkta çok parlak boyalar ve yüzey kaplamaları üretiminde kullanılır, parlak renk tonları sağlar.
Tampon (buffer) etkisi	Alkali yapısı sayesinde tampon etkisi yaratır, bu yüzden etkin aşınma koruması sağlar.
Dispersiyon	Pigmentlerin dispersiyonunu kolaylaştırır, böylece boya üretiminde maliyet avantajı sağlar.
Hava şartlarına dayanım	Hava koşullarına karşı dayanıklı olması yüzey kaplamalarının ömrünü azaltır.
Aşındırıcılık	Düşük aşındırıcılığa sahip olması yüzey kaplamasının zımparalanma özelliğini iyileştirir, boya üretiminde kullanılan ekipmanın aşınmasını azaltır.
Yağ emme oranı	Düşük yağ emme oranına sahip olması, yüksek ovalama direncine sahip emülsiyon boyaların ekonomik şartlar altında üretimine imkan sağlar.

1.6.2. Sentetik Kalsiyum Karbonat (PCC)

PCC (Precipitated Calcium Carbonate), çöktürülmüş kalsiyum karbonat anlamına gelmekte olup, aynı zamanda saflaştırılmış, rafine veya sentetik kalsiyum karbonat olarak da tanımlanmaktadır. Sentetik kalsiyum karbonat bazı temel özellikleri nedeniyle mikronize öğütülmüş kalsiyum karbonat (GCC), kaolin, tebeşir ve mermer gibi minerallerden ayrılmaktadır. Kaolin, tebeşir ve mermerin renk verici saflılıkla içermesinden ötürü beyazlık yüzdelерinin düşük olmasına sebep olmaktadır (Koltka ve Sabah, 2012).

PCC basit bir üretim sürecinde kontrollü bir şekilde geçerek yüksek saflıkta üretilebilmektedir. Bu teknoloji sayesinde PCC' ye istenilen şekilde fiziksel (boyut dağılımı, morfoloji, beyazlık vb gibi) ve fiziko-kimyasal (yüzey alanı) özellikler kazandırılabilir. PCC değişik yöntemlerle elde edilebilmektedir. Ama en çok tercih edileni, saf kireçtaşlarının kalsinasyonundan elde edilenidir. 900 °C' de gerçekleştirilen kalsinasyon sonucu açığa çıkan kalsiyum oksit (CaO), suda çözülerek kireç sütü, Ca(OH)₂ oluşturulur. İri tanelerin ayrıştırılmasından sonra süspansiyona karbondioksit (CO₂) şarjı yapılarak çöktürülmüş kalsiyum karbonat (PCC) üretilir. Malzeme daha sonra filtre edilir, yıkanır ve boya sektörünün hizmetine kuru (en fazla %1 nem) olarak sunulur (Koltka ve Sabah, 2012).

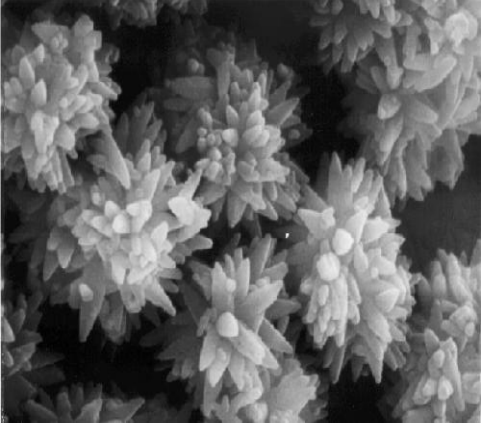
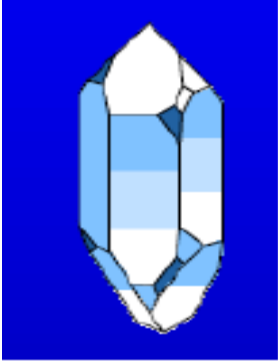
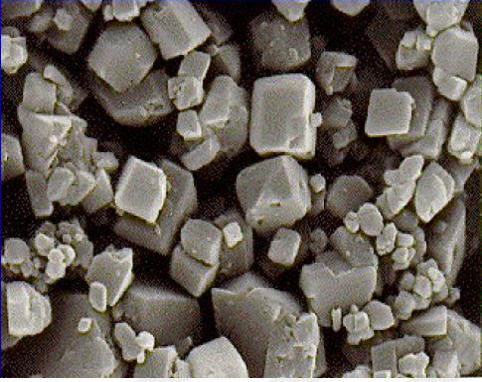
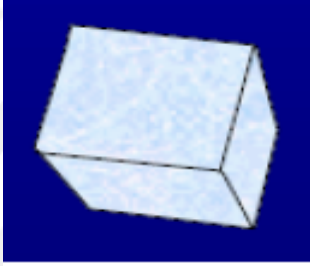
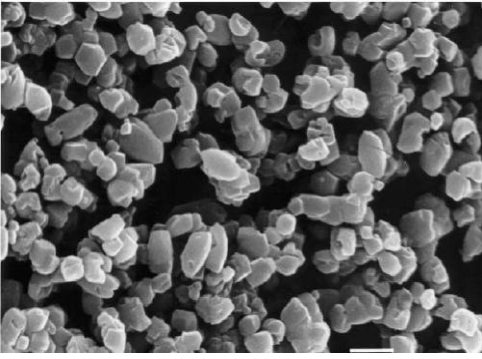
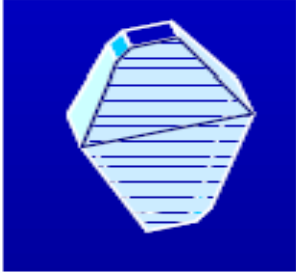
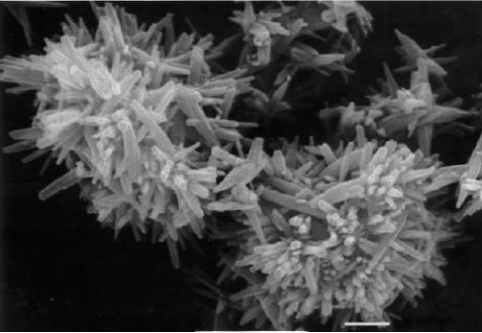
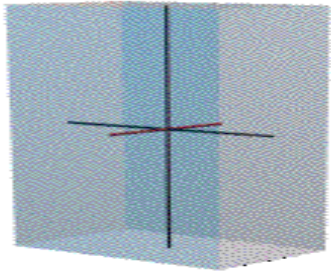
Kullanıcının talep ettiği şekilde üretilebilmesi bu üretim tekniğinin en önemli avantajıdır. PCC; kağıttan boyaya, plastikten gıdaya, yapı, ilaç ve kozmetiğe kadar bir çok alanda kullanılmaktadır. Değişik uygulamalar için tercih edilen morfoloji tipleri; skalenohedral, rombohedral, prizmatik ve ortorombiktir (Şekil 1.7). Kullanılacağı sektöre uygun morfolojide PCC üretmek proses sırasındaki reaksiyon süresi, sıcaklık, karıştırma, basınç, karbondioksit ilave oranı, ilave kimyasalların miktarı ve ilave sırası vs. gibi parametreleri düzenlenmesi ile mümkün olmaktadır (Koltka ve Sabah, 2012).

Sentetik (çöktürülmüş) kalsiyum karbonat (PCC), su ve solventbazlı boyalarda doğal öğütülmüş (GCC) kalsiyum karbonat gibi boyanın renk, örtücülük, mukavemet gibi özelliklerini geliştirme ve üretim maliyetlerini azaltmanın yanında, boyanın niteliğini artırıcı özellikler de sağlamaktadır. PCC; Kuzey Amerika dışında Güney Amerika ve Asya' da dekoratif boyalarda dolgu maddesi olarak yaygın bir şekilde kullanım alanı bulmakta, sahip olduğu yüksek saflık ve refraktif indeks (kırılma indeksi) nedeniyle boya

sanayiinde titanyum dioksit ile birlikte etkin bir katkı olarak kullanılmaktadır (Koltka ve Sabah, 2012).

PCC, dar bir tane boyutu dağılımı sergilediğinden boya emülsiyonunda etkin bir şekilde dağılır ve maksimum ışık saçılımına ulaşmak için TiO_2 'nin flokülasyonunu engeller. Çeşitli tipte boya emülsiyonlarında kullanılan PCC oranları, genellikle, iç cephe boyaları için % 15-20, cila boya ve dış cephe boyalarında ise % 10-15 arasında değişmektedir (Koltka ve Sabah, 2012).

PCC; düşük yoğunluk, skalenohedral yapı, ince ve dar tane boyut dağılımı, yüksek derecede saflık, parlaklık, beyazlık, viskozite vs. gibi sahip olduğu özellikleri nedeniyle boya üretiminde hem TiO_2 kullanım oranını düşürmekte hem de boyanın proses kabiliyetini arttırarak kalitesini yükseltmektedir (Koltka ve Sabah, 2012).

SEM Görünümü	Morfoloji
	Skalenohedral 
	Rombohedral 
	Prizmatik 
	Ortorombik 

Şekil 1.7. Farklı Morfolojilerde PCC Örnekleri (Koltka ve Sabah, 2012).

1.7. Marmara Adası'nın Jeolojisi

Biga Masifi'nin kuzeyinde bulunan Marmara Adası'nda, permien öncesi yaşlı (Aksoy, 1995) metamorfik kayalar yüzeylenmiştir (Şekil 1.8). Bölgede en yaşlı oluşumları, bir kıta kenarında çökelen Gündoğdu Metamorfikleri oluşturmaktadır (Aksoy, 1995). Düzenli bir istiflenme gösteren bu birim, mikaşist, kalkışist ve mermerlerden oluşmuştur. Gündoğdu Metamorfikleri üzerine, onu metamorfizma öncesi tektonik bir dokanak ile üzerleyen ve onunla aynı dönem oluşmuş Erdek Karmaşığı gelmektedir. Erdek Karmaşığı, okyanusal bir kabuk ürünü olan metaultramafit, metagabro, metabazalt ve bunlar ile karışmış aslen pelitik, yan pelitik ve psammitik kayalar ile kireçtaşı olistolitlerinden meydana gelmektedir. Erdek Karmaşığını açılı bir uyumsuzluk ile duraylı bir şelf ortamında çökelmiş Marmara Mermeri örter. Marmara Mermerini bir yay önü ya da bir yay ardı havzada gelişen flişoyid Saraylar Karmaşığı takip eder (Aksoy, 1995). Bu birim, bazik ve ortaç kökenli metavolkanitler ile ara katkılı egzotik mermer bloklu, kökende türbiditik nitelikli çamurtaşı, kumtaşı, konglomera ve kireçtaşı ardalanmalarından oluşur. Kalkalkali bileşimli İlyasdağı Metagranodiyoriti, alttaki tüm birimleri metamorfizma öncesinde, çok sayıda aplit, pegmatit ve kuvars damarlarıyla sıcak dokanaklar boyunca kesmiştir (Aksoy, 1999).

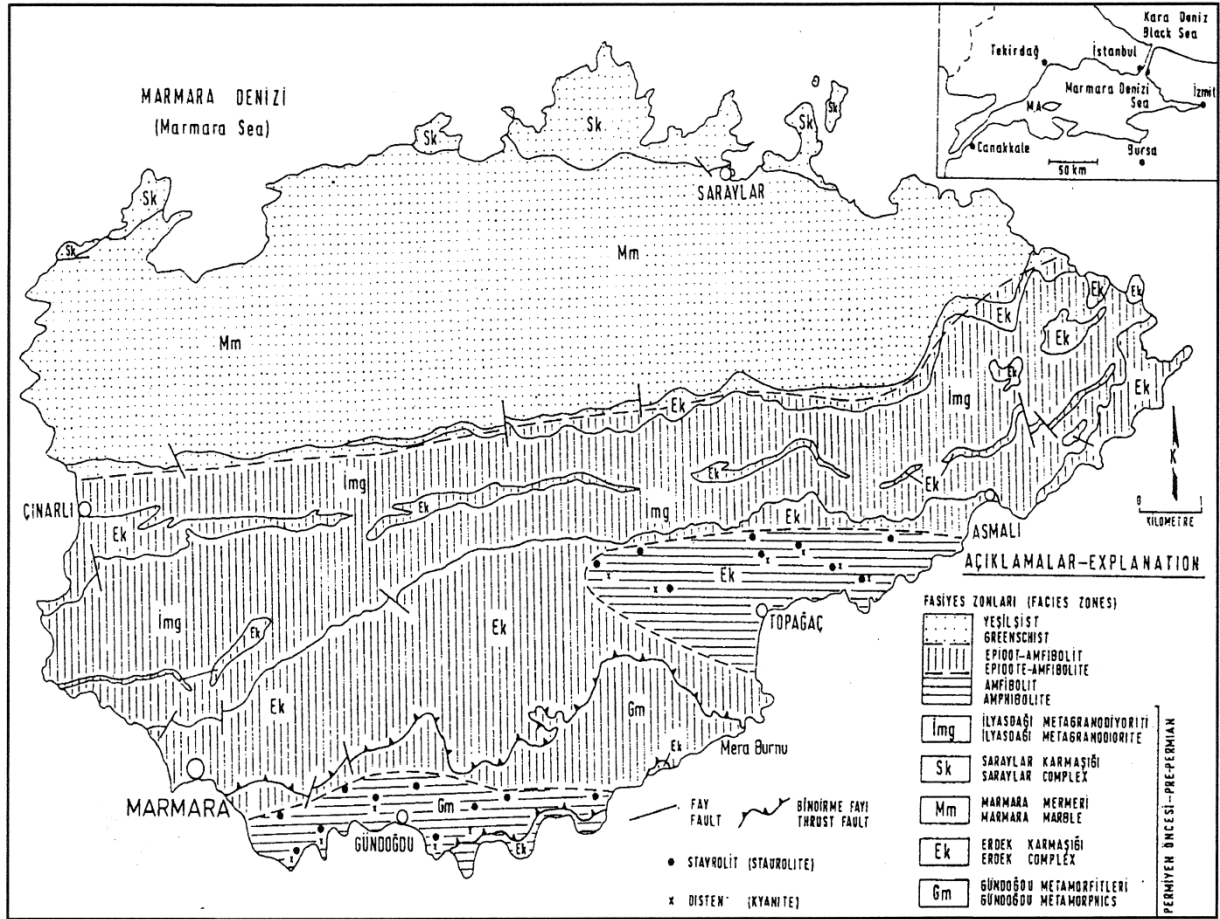
Gündoğdu Metamorfikleri, başlıca mikaşistler, bunlar ile ardalanmalı olarak daha az yayılım gösteren, ince kuvars-feldispatik şist, ara düzeyli kalkışistler ve mermerlerden oluşur. Birimin metamorfizma öncesinde pelitik, yan pelitik, psammitik kayalar, bunlar ile ara katkılı ortokuvarsit ve karbonatlar ile saf karbonatlardan oluştuğu söylenebilir.

Marmara Adası'nın güneyinde yer alan ve değişik kesimlerinde geniş alanlarda yüzeyleyen, okyanusal kabuk ürünü bazik ve ultrabazikler ile karışmış volkano sedimanter bir birim yer almaktadır (Şekil 1.8). Büyük bir bölümü metabazitlerden oluşan, daha az oranda mikaşist, kalkışist ve mermer blokları içeren bu kayalar topluluğu, Erdek Karmaşığı olarak adlandırılmıştır (Aksoy, 1995).

En yaygın kaya türü olarak adanın kuzeyinde, doğu-batı doğrultusunda 2,5 - 3,5 km eninde bir kuşak boyunca uzanan mermerlerdir (Şekil 1.8). Kayaçta kalsitin dışında grafit de bulunmaktadır. Mermerlerdeki ana petrografik değişimler metamorfizma derecesine bağlı olarak kuzeyden güneye doğru tane boyundaki kısmi artış ve kuzeyde gözlenen dolomitik mermerlerin güneye doğru gidildikçe gözlenememesidir. Bu durum

metamorfizma derecesinin adada kuzeyden güneye doğru giderek arttığını gösterir (Aksoy, 1999).

Marmara Mermerini, konkordan olarak bazik ve ortaç kökenli metavolkanitler ile arakatkılı, ekzotik mermer ve metabazit blokları, metapsammit, metapelit ve kalkıştırdan oluşmuş kayalar izler. Karmaşık oluşturan litolojiler yanal ve düşey yönde değişimler gösterir. Bir yay önü ya da bir yay ardı havzada blokları fliş fasiyesinde ve ortaç volkanizma eşliğinde gelişen birimin egemen litolojisini metapsammit ve metapelitler oluşturur (Aksoy, 1995).



Şekil 1.8. Marmara Adası'nın jeoloji ve metamorfik fasiyes haritası (Aksoy, 1999)

2. MATERYAL VE METOD

Bu çalışma kapsamında öncelikle literatür taraması yapılmış, konuyla ilgili daha önce yapılan tez ve yayınlar incelenmiş gerekli kısımlar notlar alınarak farklı çalışmalarla karşılaştırılarak değerlendirmeler yapılmıştır. Ayrıca internet üzerinden yapılan araştırmalar neticesinde ilgili kurumların internet siteleri üzerinden paylaşılmış olan bilgiler derlenerek tablo haline dönüştürülmüştür. Daha sonra çalışmayı destekleyecek deney ve gözlem metotları belirlenmiş deney yapılabilecek kurum ve laboratuvarlarla görüşülmüş ve deney safhasına geçilmiştir. Deney için kullanılacak örnekler Esen Mikronize Maden A.Ş.'nin Marmara Adasında bulunan ocak işletmesinden İstanbul'daki tesislere getirilen ve burada öğütülen numunelerinden seçilmiştir.

2.1. Laboratuvar Çalışmaları

Bu kapsamda Esen Mikronize Maden A.Ş.'den alınan kaba el numuneleri temel fiziksel ve mühendislik deneyleri için İstanbul'da bulunan Jeolab Zemin laboratuvarlarında teste tabi tutulmuş çıkan sonuçlar incelenerek değerlendirilmiştir. Yine Esen Mikronize Maden A.Ş.'de tesise gelen malzemelerin kuru ve yaş olarak öğütölme işlemleri gözlemlenmiş, 3 ve 30 mikron boyutuna kadar öğütölmüş numuneler üzerinden renk (beyazlık) analizi, Kalsiyum karbonat (CaCO_3) analizi, tanecik boyutu ve dağılımı analizi gibi deneyler yapılarak çıkan sonuçlar değerlendirilmiştir. Buradan alınan 3 ve 30 mikron boyutundaki kalsit numuneleri boya dolgu malzemesi olarak kullanılmak üzere DYO Boya Fabrikaları A.Ş.'nin laboratuvarlarında iki adet su bazlı plastik iç cephe boyası yapılmıştır. Yapılan bu iki boya örtücülük, parlaklık, doku gibi özellikleri bakımından bir biri ile karşılaştırılmıştır.

2.1.1. Patlatma ve Kırma İşlemi

Tesise gelen iri taneli kalsit malzemeleri bulunduğu ocaktan patlatma-delme- kırma işlemlerinden geçirilerek prosesin ilk aşamasına uygun hale getirilir. İlk olarak ocakta patlatma işlemi gerçekleştirilerek büyük parçalar halinde çıkan malzeme kırma ve eleme

işlemlerine tabii tutulur. Bu iri malzemeler kırıcılar vasıtasıyla çeşitli ebatlara getirilir ve bir elekten geçirilerek 15-130 mm boyutuna getirilir. Daha sonra bu malzemeler ocaktan alınarak öğütme işlemi için tesislere getirilir.

2.1.2. Kuru (DRY) Öğütme işlemi

15-130 mm boyutundaki iri malzemeler primer (birincil) ve seconder (ikincil) kırıcılardan geçerek 0-6 mm aralığında değişen boyutlara getirilir. Bu öğütme değişik boyutlardaki silindir şeklinde ve içinde silper bilyeler (Şekil 2.1) denilen öğütücüler yardımıyla yapılır. Bu silindir değirmenler ne kadar uzun olursa o kadar daha iyi ürün öğütülmüş olur. Hacmi ne kadar geniş olursa o kadar daha fazla malzeme öğütülmüş olur.

Değirmenden çıkan malzeme doğrudan seperasyon katlarına girer ve burada bu seperatörler yardımıyla malzeme tane boyutuna göre ayrılır. Malzeme kaç mikron isteniyorsa seperatörler o boyuta göre ayarlanır. Bu seperatörlerde malzeme 1-3-5-10-30-60 (boya için istenilen boyutlar dikkate alınmıştır) gibi değişik boyutlarda malzeme elde edilebilmektedir. Bu aşamadan sonra eğer malzeme kaplı isteniyorsa kaplama işlemi yapılır. Daha sonra istenilen boyutta öğütülen malzeme paketlenerek ticari hale getirilir.



Şekil 2.1. Silpers bilye

2.1.3. Yaş (Sullry/Wett) Öğütme

Bu işlem su yardımıyla yapılan bir işlemdir. Bu nedenle neredeyse ortam hiç toz oluşmaz. Çevre dostu bir uygulama olup daha yüksek verim elde etmek mümkündür. Daha ince boyutlara daha kısa sürede ulaşmak mümkündür. Ancak öğütülmüş malzemeler kuru olarak istendiğinden daha sonra yaş olan bu malzemenin kurutulması maliyetleri yükselteceğinden daha çok kuru öğütme tercih edilmektedir. Ayrıca su ile yapılan bir işlem olduğundan küf, mantar, bakteri gibi oluşumların önüne geçmek için bir takım kimyasal katkı maddelerinin kullanımını zorunlu kılmaktadır.

Sulu öğütmede % 75 kalsit, % 25 su olarak öğütme gerçekleştirilir. Oluşan çamur bulamacı halindeki malzemenin akışkanlığını arttırmak (viskozitesini düşürmek) için dispersantlar (yardımcı kimyasal ajanlar). Ayrıca bakteri, mantar, küf gibi zararlı oluşumlara karşı biocit gibi kimyasal katkıları eklenir ve yine bir değirmen içerisinde çapı 2-3 mm arasında değişen alümina bilyeler (Şekil 2.2) vasıtasıyla öğütme işlemi gerçekleşir.



Şekil 2.2. Sulu Öğütmede kullanılan 2-3 mm boyutundaki alümina bilyeler

2.1.4. Kaba Numune Üzerinde Uygulanan Mühendislik Deneyleri

Marmara adası mermer ocağından çıkartılmış olan kalsit numunesi üzerinde fiziksel parametrelerin belirlenmesi hususunda Jeolab Zemin Laboratuvarında su emme, , özgül ağırlık, su muhtevası, doğal birim hacim ağırlığı, nokta yükleme deneyleri yapılarak parametreler belirlenmeye çalışılmıştır. Yapılan tüm mühendislik deneyleri TS 1900-1/2'nin belirlediği şekilde uygulanmıştır.

2.1.4.1. Su Muhtevası Deneyi

Su muhtevası, bir kayacın gözeneklerindeki suyun kütlesinin katı malzemenin kütlesine oranının yüzde olarak ifadesidir. Su muhtevası, nem muhtevası veya rutubet yüzdesi olarak da bilinir. Bu deney TS 1900-1'e göre hazırlanmıştır.

Su muhtevası tayin edilecek numuneler paslanmaz ve hava geçirmez (hermetik) kaplarda, yaklaşık 3°C ile 30°C arasındaki sıcaklıkta ve doğrudan güneş ışığına maruz kalmayan bir yerde muhafaza edilmelidir. Su muhtevası değerleri en yakın % 0.1'e kadar verilmelidir. Etüv; sıcaklığı 105°C $\pm$ 5°C'de en az 24 saat süreyle sabit tutabilen, havalandırmalı olup terazi yeterli kapasitede olan ve numune kütlesinin % 0.01' ine kadar doğrulukla tartım yapabilen bir tartı olmalıdır. Seçilen numune kabı, paslanmaz, etüv sıcaklığına, mükerrer ısıtma, soğutma ve temizleme işlemlerine dayanıklı malzemeden yapılmış, hava geçirmez kapağa sahip olmalıdır. Desikatör, uygun büyüklükte, tercihen 200 - 250 mm çapında ve susuz silika jel veya kalsiyum klorür ihtiva edecek şekilde deney malzemeleri hazırlanmalıdır.

Deney numunesi, en az 10 parçadan ibaret temsili bir kayaç numunesi olmalıdır. Parçalardan her birinin kütlesi en az 50 gr, minimum boyutu kayacın maksimum tane boyunun en az 10 katı olmalıdır. Su muhtevası tayini numune alındıktan sonra mümkün olduğunca vakit geçirmeden yapılmalıdır.

Temiz ve kuru bir numune kabı kapağı ile birlikte tartılarak kütlesi kaydedilir. Deney numunesi kaba konur ve kapak kapatılır. Kap, içindeki numune ile birlikte tartılır. Kap, kapağı açık olarak, içindeki numune ve kapağıyla birlikte etüve yerleştirilerek 105 °C $\pm$ 5 °C'de sabit kütleye erişene kadar kurutulur.

Numunenin sabit kütleye erişene kadar kurutulması için gerekli süre kayacın cinsi, numunenin büyüklüğü, etüv tipi ve kapasitesi gibi faktörlere bağlı olarak değişir. Çoğu

durumda deney numunesinin yaklaşık 16 saat kurutulması yeterlidir. Etüvde kurutulmakta olan numunenin 4 saat aralıkla yapılan iki tartısı arasında numunenin kütlesinin % 0.1'inden büyük fark görülüyorsa, numune sabit kütleye erişmiş kabul edilir. Numune sabit kütleye geldiğinde numune kabının kapağı kapatılarak desikatöre konur ve oda sıcaklığına gelinceye kadar soğumaya bırakılır. Numune kabı, kapağı ve içindeki numuneyle birlikte tartılır.

Kayaç numunesinin su muhtevası aşağıdaki formüle göre hesaplanır.

$$W = \frac{B - C}{C - A} \times 100 = \frac{M_w}{M_k} \times 100$$

Burada;

W = Su muhtevası, %,

B = Yaş numune ve kabın kütlesi, gr,

C = Fırında kurutulmuş numune ve kabın kütlesi, gr,

A = Kabın kütlesi, gr,

M_w = Gözenek suyunun kütlesi, gr,

M_k = Fırında kurutulmuş numunenin (katı malzemenin) kütlesi, gr'dır.

Su muhtevası en yakın % 0.1'e kadar verilir. Tayin edilen değerin kayacın ilk alındığı yerindeki su muhtevası olup olmadığı belirtilir. Kayacın ilk alındığı yerindeki su muhtevasının tayin edildiği durumlarda, numunenin alınması sırasında ve deney yapıncaya kadar geçen süre içinde su kaybının önlenmesi için alınan tedbirler belirtilmelidir.

2.1.4.2. Özgül Ağırlık, Doğal Birim Hacim Ağırlık ve Su emme

Özgül ağırlık; Belirli bir sıcaklık ve hacimdeki bir maddenin havadaki ağırlığının, aynı sıcaklık ve hacimdeki suyun havadaki ağırlığına oranıdır. Doğal birim hacim ağırlık ise cismin görünen hacmine oranıdır.

Genel olarak zemin gruplarının belirlenmesinde kullanılan bu yöntemleri bir şema ile ifade edersek Tablo 2.1'deki gibi sınıflamak mümkündür.

Tablo 2.1. Zeminlerin ağırlık ve hacimlerine göre ayrılma tablosu (URL-4, 2019).

W	W_a	HAVA	V_a	V_v	V
	W_w	SU	V_w		
	W_s	DANE	V_s		

Sol taraf ağırlık (W), sağ taraf ise hacmi (V) ifade eder. Daneler arasında boşluklar mevcut olduğundan bu boşluklarda su ve hava bulunur. Tabloya göre toplam ağırlığa W, toplam hacme V dersek ;

W_w : su ağırlığı V_a : havanın hacmi

W_s : dane ağırlığı V_w : suyun hacmi V_s : danelerin hacmi

Şeklinde hava, su ve dane olarak ortamların ağırlık ve hacim ayrımlarını belirtebiliriz (URL-4).

Bu durumda genel tanımdan yola çıkarak cisimlerin doğal birim hacim ağırlıkları, su içeriği, özgül ağırlık gibi değerlerini aşağıdaki gibi formülize etmek mümkündür (URL-4, 2019).

Su içeriği: $W_n (\%) = W_w / W_s$

Doğal birim hacim ağırlığı: $\gamma_n = w/v$

Özgül ağırlık: $G_s = \gamma_s / \gamma_w$

Kaba numune TS 1900-1’de belirtilen ölçülerde ufaltılmış ve standartta belirtilen şeklide deney düzenekleri hazırlanıp deney işlemine hazır hale getirilir. Ufalanmış numuneler öncelikle 15 saat su altında bekletilerek gözeneklerin su dolması sağlanır. Ardından yüzeyi kurularak tartılır. Çıkan değer kaydedilir. Daha sonra hassas bir terazi üzerinde ağırlıkları sıfırlanmış su ve kovanın içine bir tel sepet yardımıyla daldırılarak askıda kalması sağlanır. Tel sepetin hiç bir şekilde kovaya temas etmemesi sağlanır. Bu şekilde bir ölçüm daha yapılır. Bu deney sırasında suyun sıcaklığının 4°C olması önemlidir. Çünkü bu sıcaklıkta suyun kütlesi ve hacmi bir birine eşittir. Yani yoğunluğu 1’dir. Yapılan ölçümden sonra çıkan sonuç kayıt edilir. Bu kez sudan çıkartılan numuneler 105°C (+/-5)’de etüvde kurutulur. Daha sonra oda sıcaklığında soğumaya bırakılır. Elle tutulacak kadar soğuyan numune tekrar tartılır. Ve yine bu değerler kayıt edilir. Çıkan bu sonuçlara göre formülde yerlerine yerleştirilerek hesaplamalar yapılır.

Bu bağlamda kaba kireçtaşı/mermer (kalsit) numunesi üzerinde TS 1900-1' e göre deneyler gerçekleştirilmiş çıkan değerler formüllerde yerine yerleştirilerek hesaplamalar yapılmıştır. Çıkan sonuçlar Ek-1' de paylaşılmıştır.

2.1.4.3. Nokta Yükleme Deneyi

TS 1900-2'ye göre belirlene şartlarda deney koşulları hazırlanmıştır. Bu kapsamda seçilen numuneye göre farklı şekillerde deney yapılmaktadır.

Nokta yük dayanımı deneyi 4 farklı şekilde gerçekleştirilebilmektedir. Düzgün karot numuneleri üzerine hem çapsal hem de eksenel olarak uygulanabilmektedir. Ayrıca bu deney, düzgün kesilip hazırlanmış blok numuneler üzerinde ve düzgün şekillere sahip olmayan numuneler üzerine uygulanabilmektedir. Bu çalışma kapsamında düzgün şekillere sahip olmayan numuneler üzerinde uygulanan metotla deney gerçekleştirilmiş, sonuçlar Ek-1' de paylaşılmıştır.

50 mm $\pm$ 35 mm boyutundaki numuneler kullanılarak, blok ve düzensiz örneklerde Kalınlığın genişliğe oranı 0,3 ile 1 arasında olacak şekilde numune ayarlanır. Numunenin ucundan yükleme noktasına kadar olan uzunluk ise en az kalınlığın yarısı kadar olmalıdır. Deney örneği heterojen ve anizotrop ise deney 10 kez tekrarlanmalıdır. Kalınlığı ve genişliği kompas ile ölçülen numune konik uçlar arasına yerleştirilir ve yükleme başlatılır. Numunenin yenildiği yük kaydedilir (URL-5, 2019). Deney tamamlandıktan sonra TS 1900-2' de belirtilen şekilde çıkan sonuçlar hesaplanarak nota yük dayanımı belirlenir.

2.1.5. Öğütülmüş Numuneler Üzerinde Yapılan Analizler

Bu kapsamda Esen Mikronize Maden A.Ş.'nin laboratuvarlarında TS EN ISO 3262'e göre analizler yapılmış. Öğütülmüş kalsit numuneleri üzerinde Tanecik boyutu ve dağılımı analizi, renk (beyazlık) analizi ve kimyasal analizi (kalsiyum karbonat tayini) gibi analizler yapılarak çıkan sonuçlar değerlendirilmiş ve Ek-2' de paylaşılmıştır.

2.1.5.1. Tanecik Boyutu ve Dağılımı (Malvern) Analizi

Bu analiz, elde edilen malzemenin ne kadarının istenilen boyutta olduğunun belirlenmesine yönelik yapılan bir işlemdir. Bu işlem için Malvern Hydro 2000 G model cihaz ile ölçüm yapılmıştır.

Öğütülmüş malzemenin analizi yapılmadan önce tane boyutuna ve numunenin yapısına uygun bir metot oluşturulur. Belirlenen bu metoda göre numunenin tanecik boyutu ve dağılımı analizi yapılır.

Bu analize kısaca Malvern analizi de denilmektedir. Temel çalışma prensibi, cihaza eklenen su içerisine bir miktar kalsit numunesi katılarak karıştırılmaya başlanması, bu esnada gönderilen lazer ışını ile homojen olarak dağılmış tanelerin boyutlarına göre oransal dağılımını belirleme esasına dayanmaktadır.

Ölçülen değerlerin daha önce belirlenen referans aralığında çıkması istenmektedir. Bu referans değerler uygulanan metoda göre farklılıklar gösterebilmektedir.

Ölçüme başlamadan önce cihazın su haznesine saf su eklenir. Cihaz üzerinde karıştırıcı, pump ayarları yapılır. Bu ayarlama için yine belirlenen metoda göre farklı bir ayarda ölçüm yapılması mümkündür. Daha sonra su dolu hazne içerisine yavaşça öğütülmüş kalsit numunesi eklenmeye başlar. Bu esnada ekranda laser obscuration değerine bakılır. Bu değer aslında su içerisinde yüzdesel olarak ne kadar numune eklendiğini belirler. Bu değer referans alınan metoda göre % 10 ve ya % 30 arasında bir değer olabilir. Cihazda belirlenen yüzdesel dağılım minimum % 5 ve maksimum % 32 aralığındadır (Şekil 2.3). Ayrıca koyulan madde miktarına göre karıştırıcı, pump gibi ayarları da farklılık gösterebilir. Koyulan madde miktarı fazla olduğunda homojen bir dağılım sağlama ve tanelerin bir birine yapışarak iri tane halini almasını engellemek için karıştırıcı devrini yüksek tutmak gerekebilir. Zira bir birine yapışan taneler cihaz tarafından iri tane boyutu diye algılanacaktır. Laser obscuration değeri istenilen seviyeye geldiğinde cihaz üç okuma yapılır. Bu üç okumanın ortalaması grafiksel ve sayısal olarak cihaz tarafından raporlanır.



Şekil 2.3. Malvern tanecik boyutu ve dağılımı analizi

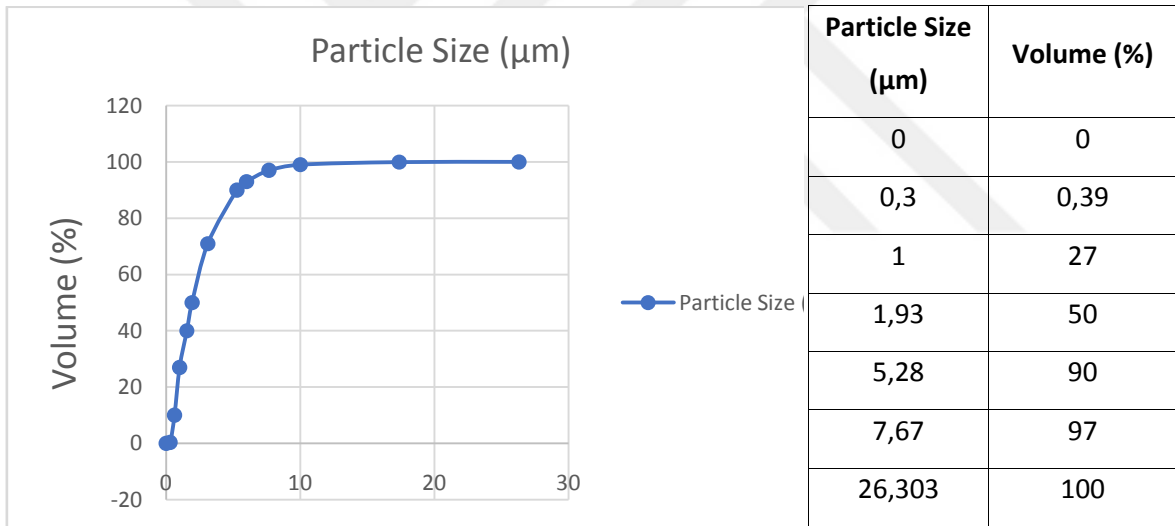
Analize giren numunenin tane boyu dağılımı için $D(0,10)$, $D(0,50)$ ve $D(0,97-1,00)$ değerlerine bakılır. Okuma sonucunda çıkan grafikte parabolün en yüksek noktası ortalama değeri verir. Grafiğin top-cut noktası ölçülmüş en iri tane boyutu sınırını vermektedir. Her metotta belirlenen tanecik değerleri için bir referans aralığı oluşturulmuş ve istenilen sonuç bu değerler arasında çıkması halinde malzeme uygun görülmüş olacaktır.

$D(0,10)$ dağılımın % 10'luk kısmını, $D(0,50)$ % 50'lik (ortalama) tane dağılımını ve $D(0,97-1,00)$ ise en iri tane dağılımını gösterir. Yapılacak ölçümde her bir D değeri için belirlenmiş aralıklarda sonucun çıkıp çıkmadığına bakılarak analiz değerlendirilmesi yapılır.

Örneğin $D(0,10)$ için bu değer aralığı $0,01-0,1\mu\text{m}$, $D(1,00)$ için $25-27\mu\text{m}$ ve $D(0,50)$ için ise bu değer $2-3,5\mu\text{m}$ aralığında belirlenmiş olabilir. Analiz sonucunda çıkan grafiğin alt kısmındaki skaladaki verilere göre yüzdelik olarak değerlendirme yapılır. D değerleri incelendiğinde her bir D değeri istenilen aralıklarda çıkması halinde bu numune istenilen boyutta öğütülmüş kabul edilir.

Şekil 2.4'te örnek olarak verilen grafikte belirtilen değerlere bakıldığında referans alınan D değerine göre öğütülmüş numunelerin yüzde kaçının o boyutun altında ve üstünde olduğunu göstermektedir. Grafik incelendiğinde yüzde yüz kısmına gelen yani *Vol Under* % diye belirtilen sütunda 100 olan ilk değere karşılık gelen boyut $26,303\mu\text{m}$ ' dir. Yani bu

numunede en büyük tane boyu 27 μm 'nin altındadır diye değerlendirilir. Eğer istenilen referans aralığı 25-27 μm ise bu değer kabul edilir aralıktadır diye yorumlanır. $D(0,97)$ ve ya 1,00) değeri ise bu dağılımın en iri tane dağılımların ortalama yüzdesel değeridir. Şekil 2.4'te bu değer 7,67 μm olarak ölçülmüştür. Yani bu dağılımda iri taneli malzeme ortalaması 7,67 μm 'dir. Diğer önemli değer ise $D(0,50)$ değeridir. Çünkü bu değer tüm numunedeki tane boylarının ortalama değeridir. Yine Şekil 2.4'e göre bu değer 1,93 μm 'dir. Yani 1 μm 'lik tane boyutuna sahip bir numune isteniyorsa çıkan sonucun belirlenen ortalama değer aralığına denk düşmesi istenir. Eğer bu aralık 1-3,5 μm aralığında ise tabloda çıkan değer kabul edilir aralık olarak tanımlanır (Şekil 2.4). Şekilde $D(0,10)$ 'a denk gelen kısım ise 0,61'dir. Yani bu dağılımın yüzde onluk kısmı, 0,61 mikron boyutundaki tanelerden oluşmaktadır (Şekil 2.4).



Şekil 2.4. Kalsit numunesinin Malvern tanecik boyutu ve dağılımı analizi

Genel anlamıyla Malvern tanecik boyutu ve dağılımı analizi bu şekilde değerlendirilir ve boya üretimine dahil edilmeden bu analizin yapılması çok önemlidir. Çünkü tane boylarının dağılımındaki dengesizlik veya istenilen aralığın dışında bir sapma göstermesi boyanın örtücülük, mukavemet gibi özelliklerini olumsuz yönde etkileyebileceği unutulmamalıdır. Söz konusu en iri tane boyutunun belirlenen referans aralığının üzerinde olması istenilen boyuttan iri tanelerin bulunduğunu bu da boyanın örtücülüğüne, dokusuna hatta rengine bile etki etmesi yüksek olasılıktadır.

Referans alınan değerler farklı kurumlarca farklı değerler olarak belirlenmiş olabilir. Zira boya firmaları istenilen boya performansına uygun tane boyutlarında kalsit malzemesini formüllerinde kullanmak için seçerler. Tedarikçi firmanın elde ettiği sonuç ile boya üreticisi firmanın aynı analizde farklı sonuç bulması kullandıkları cihaz farkından olabileceği gibi aynı cihazı kullansalar bile metot farkından kaynaklı farklı sonuç bulabilmektedirler. Tedarikçi firmada belirlenen referans aralığı istenilen tane boyutu için uygun aralık çıksa dahi boya üreticisi firmanın aynı numune üzerinde yaptığı aynı analiz için belirledikleri referans değer aralığından farklı bir sonuç çıkması boya üreticisi tarafından ürünün onay almasını engel teşkil edebilmektedir.

2.1.5.2. Renk (Beyazlık) Analizi

Bu analizde amaç kalsit numunesinin beyazlık oranını belirlemektir. Bu çalışmada Data Color El Repho 450X marka cihaz ile ölçüm yapılmıştır.

Renk karşılaştırılması yapılırken ilgili taraflar arasında üzerinde anlaşılan özel bir analiz yönteminin kullanılmasına itiraz yoktur. Bununla birlikte çeşitli cihazlarla elde edilen sonuçlar arasındaki farklılıklar dikkate alındığında, basit görsel yöntem, referans yöntem olarak verilir. ISO 7724-5, *paintsand varnishes-colorimetry-part-5; Determination of chromaandhue of near-whitepaintfilms*'de beyaza yakın numunelerin renginin değerlendirilmesi için belirlenen bir yöntem verilmektedir (TS, 2001).

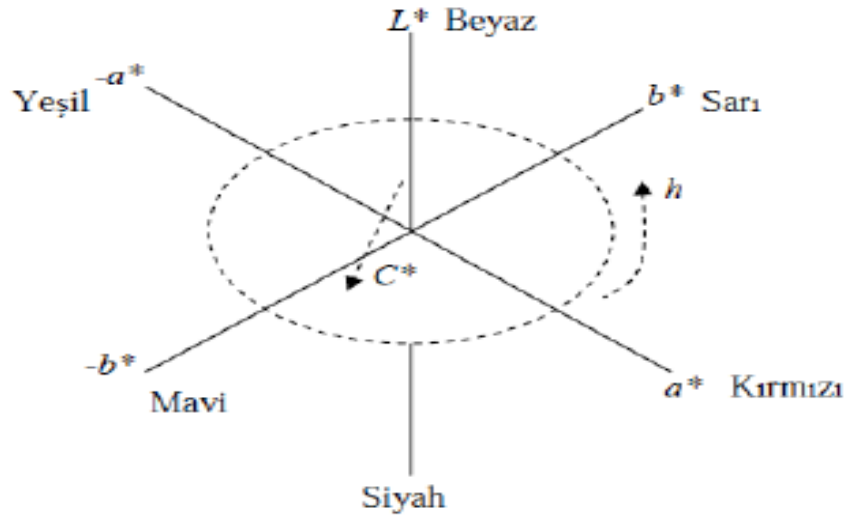
Deney yapılırken bir kaba konur ve kabın üst tarafı düzleştirilir (şekil 2.5). Bunun temel sebebi analiz sırasında ışık kırılımlarını engellemek ve cihazın yanlış okuma yapmasının önüne geçmektir. Düzeltme işleminden sonra numune cihaza yerleştirilir (Şekil 2.5).



Şekil 2.5. Renk (beyazlık) analizi ölçümü

Analiz için numune cihaza yerleştirildikten sonra cihazda okuma yapılır. Çıkan sonuç Şekil 2.6'da belirtilen skalaya göre değerlendirilir. Skalada x ekseni a'yı, y ekseni b'yi, z ekseni ise L değerini gösterir. Burada a değeri yeşilden kırmızıya doğru olan giden bir hattı temsil eder -128 yeşil, +127 ise kırmızı olarak kabul edilir. b değeri ise maviden sarıya doğru bir renk hattını gösterir. -128 mavi, +128 ise sarı olarak kabul edilir. Boya için en önemli renk değeri L değeridir çünkü L değeri numunenin ne kadar beyaz olduğunu gösteren değerdir. 0 değeri siyahı, 100 değeri ise beyazı temsil eder (Şekil 2.6). İlk bakılan değer L değeridir ama a ve b değeri de numunenin beyazlığını ne kadar etkilediğini belirlemede önemlidir. Zira b değeri + 127 e doğru gittiğinde üründe sararmaların olduğunu göstermektedir. Haliyle L değerini de etkilemektedir. Çıkan sonuçlar yine her firmanın kabul gördüğü bir referans değerine göre belirlenir L değerinin 97-98'in altında olması istenilen bir değer değildir. Çünkü rengin beyazlığında bir kırılma olduğunu göstergesidir bu da boyada istenmeyen bir durumdur. Bu analiz daha çok malzemenin beyazlığının ne kadar saf olduğunu belirlemeye yarar. Bu anlamda başta L değeri olmak üzere a ve b değerleri bize malzemenin beyazlık ölçütü hakkında önemli bilgiler vermektedir.

Ayrıca kalsit malzemesinin kırılma indisini tayin edebilmek için spektrum ölçümü de yapılır. Öğütülen her tane boyutu için bu ölçüm yapılarak her bir malzemenin kırılma indisinin bir birinin aynı olması beklenir.



Şekil 2.6. Renk analizi skalası (Uçurum, 2017).

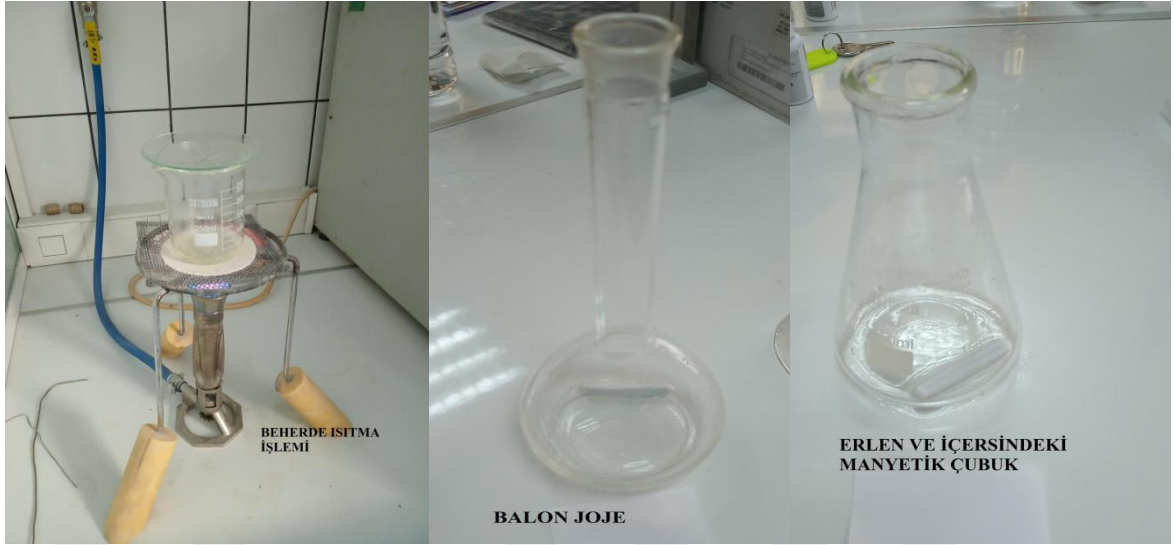
2.1.5.3. Kimyasal Analiz (Kalsiyum Karbonat Tayini)

Bu analiz kalsit numunesinin kalsiyum karbonat (CaCO_3) oranının belirlenmesi için TS EN İSO 3262'e göre yapılmıştır.

Öncelikle kızdırma kaybının hesaplanması gerekir. Bu işlem için önceden ISO 787-2'ye göre kurutulmuş numuneden 1 mg yaklaşık 2 gr deney numunesi tartılır. 1000 $^{\circ}\text{C}$ 'deki fırında yakılarak sabit kütleye getirilir ve hemen nem çekici desikatörde soğutulur. (TS, 2001).

Uçucu madde tayini için ise etüvde 105 $^{\circ}\text{C}$ 'de 2 saat bekletilerek nem yüzdesi hesaplanır (TS, 2001).

Kalsiyum karbonat tayini için önce yukarıda belirtildiği şekilde numunenin nemi bünyeden uzaklaştırılır. Daha sonra 0,5 gr numune bir behere konur. 7 ml 6 molar HCL (hidroklorik asit) eklenir. Beherin üzeri bir saat camı ile kapatılır ve bir kaç dk kaynatılır (Şekil2.7). Beher 100 ml'ye su ile seyreltilir ve bir süzgeç kağıdından geçirilerek 500 ml'lik bir balon jojeye süzülür (Şekil 2.7). Süzgeç üzerinde kalan tortu asitle çözülmeyen madde olarak hesaplanır ve 500 ml'ye tamamlamak için su ilave edilir. Daha sonra tamamlanan bu çözeltiden 100 ml alınır ve 250 ml'ye seyreltilir. Bu işlem erlen içerisinde yapılır (Şekil2.7).



Şekil 2.7. CaCO₃ Analizi için çözelti hazırlanan deney gereçleri

Hazırlanan bu çözeltinin pH'ı 12-13 olması gerekmektedir. Çözeltiye 10 ml potasyum hidroksit (KOH) eklenerek pH istenilen seviyeye getirilir. İndikatör olarak müreksit kullanılır. Daha sonra titrasyon işlemine geçilir. Bu işlem için EDTA çözeltisine ihtiyaç vardır. 0,05 N olması istenir. Titrasyon başlangıcında pembe gibi olan renk giderek mora doğru değişim gösterir. Titrasyon sonucunda renk tamamen mor olmuş olur. Karıştırma işlemi erlen içerisine yerleştirilen manyetik çubuk vasıtasıyla yapılabilir. Manyetik çubuk manyetik alan içerisinde dönmeye başlar ve çözelti beklenen renge dönüşünceye kadar karıştırmaya devam edilir (Şekil 2.8).

Kullanılan EDTA çözeltisinin hacmi (V_1) kaydedilir. Kalsiyum içeriği, w (CaCO₃) kütlece yüzde kalsiyum karbonat olarak aşağıdaki formülle hesaplanır.

$$w(\text{CaCO}_3) = 50,04 \times V_1 \times T / m$$

V_1 : Kullanılan EDTA çözeltisinin hacmi (ml)

m : Deney numunesinin kütlesi (gr)

T : EDTA çözeltisinin tam derişimi mol/L



Şekil 2.8. Titrasyon işlemi

3. BULGULAR

Çalışma kapsamında kalsit kaba numunesi üzerinde mekanik laboratuvar testleri yapılarak özgül ağırlık, doğal birim hacim ağırlığı, porozite, su muhtevası basınç dayanımı gibi değerleri hesaplanmıştır. 3 ve 30 mikron boyutuna öğütülmüş numunelerin Malvern tanecik boyutu ve dağılımı analizi, renk (beyazlık) analizi, kalsiyum karbonat tayini analizleri yapılmıştır. Buradan alınan 3 ve 30 mikron boyutundaki numuneler boya dolgu malzemesi olarak kullanılarak su bazlı iç cephe boyası yapılmış ve doku, örtücülük, renk gibi performansları değerlendirilmiştir.

3.1. Kaba Numune Üzerinde Uygulanan Mühendislik Deney Sonuçları

Alınan kaba kalsit numunesi Jeolab Zemin Laboratuvarında özgül ağırlık, su muhtevası, doğal birim hacim ağırlığı, nokta yükleme ve su emme gibi deneylere tabi tutularak değerlendirmeler yapılmış çıkan sonuçlar Ek-1’de paylaşılmıştır. Analizler TS 1900-1/2’e göre yapılmıştır.

Deney standartlarına göre çıkan sonuçlar bölüm 2.1.4.1, 2.1.4.2 ve 2.1.4.3’de belirtilen aşamalara uygun bir biçimde ve TS 1900-1’e göre hesaplanarak sonuçlar tablo şeklinde gösterilmiştir (Tablo3.1).

Tablo 3.1. Kaba numune üzerinde uygulanan mühendislik deney sonuçları (Bkz. Ek-1).

DENEY	DEĞER	BİRİM
Su Muhetevası (W_n)	1,00	%
Doğal Birim Hacim Ağırlık (γ_n)	2,930	gr/cm ³
Özgül Ağırlık (G_s)	2,719	
Su Emme	0,87	%
Nokta Yük Dayanımı	10,27	Mpa

Tablo incelendiğinde elde edilen sonuçlara göre deneye tabi tutulan numunenin kalsitin genel tanımına ve fiziksel özelliklerine uygun bir kalsit numunesi olduğu anlaşılmaktadır.

3.2. Öğütülmüş Numune Üzerinde Yapılan Analiz Sonuçları

Bu kapsamda analiz için öğütülerek hazır hale getirilen 3 ve 30 mikron boyutundaki numuneler üzerinde Malvern incelik analizi, renk (beyazlık) analizi ve kalsiyum karbonat analizi gibi işlemle yapılarak çıkan sonuçlar değerlendirilerek Ek-2’de paylaşılmıştır.

3.2.1. Malvern Tanecik Boyutu ve Dağılımı Analiz Sonuçları

Analize başlamadan önce seçilen numune için bir metot belirlenir ve belirlenen metoda göre yapılan analiz sonuçları değerlendirilir.

Analizde temel amaç tane boyutunun istenilen düzeyde olup olmamasının belirlenmesidir. Belirli bir tane boyutuna öğütülmüş numunenin ne kadarının istenilen boyutta olduğunu bu analizle belirlemek mümkündür.

Bu deney için Malvern Hydro 2000 G model cihazda aşağıdaki ayarlamalar yapılmıştır.

Karıştırıcı: 800 rpm

Pump: 1800 rpm

Laserobscuration: 30-32 (%)

Bu ayarlamalar belirlenen metoda göre farklılık gösterebilir. Bu bağlamda laser obscuration değeri daha önce anlatıldığı gibi (Bkz. 2.1.5.1) su dolu hazneye girecek madde miktarının su içerisindeki yüzdesini belirler.

Ayarlar yapıp laser obscuration değeri 30’a getirilince cihaza üç okuma yapılarak işlem sonlandırılmaktadır. Çıkan sonuçta D (0,10), D (0,50) ve D (0,97-1,00) değerleri incelenerek toplam numunedeki ortalama tane boyutunun ne kadar olduğu saptanmıştır.

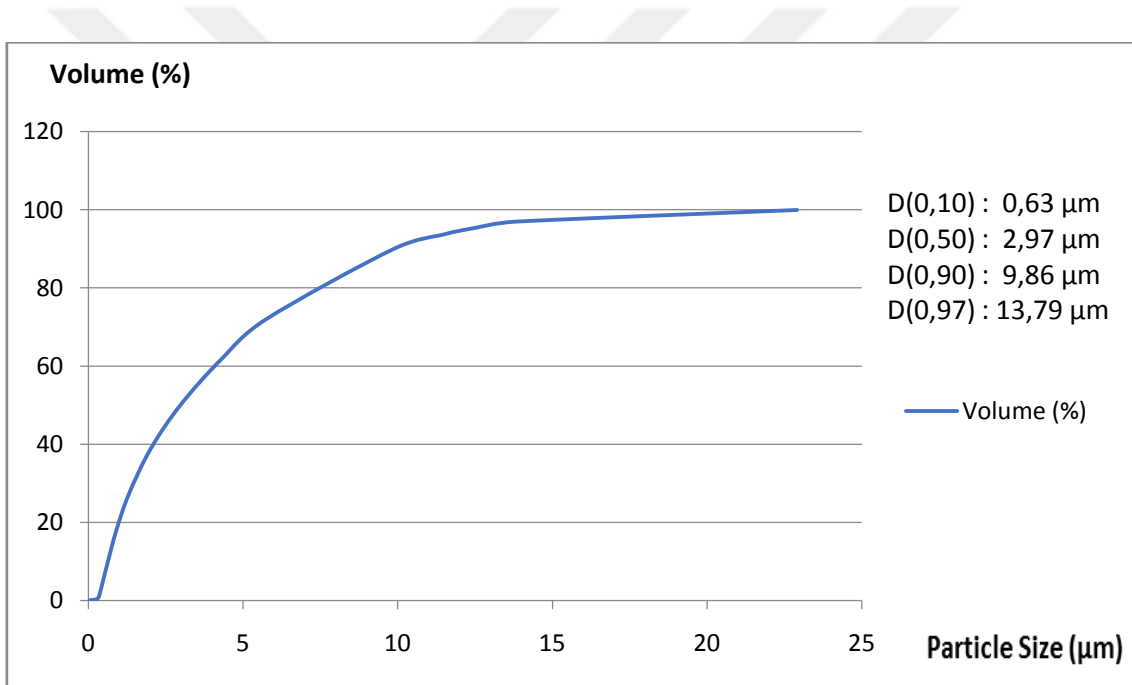
3 mikron boyutundaki numune A-3 olarak belirlenmiş olup yapılan 3 okuma sonucunda ortalama değer aşağıdaki gibi çıkmıştır.

D(0,10) : 0,63 μ m

D(0,50) : 2,97 μ m

D(0,97) : 13,79 μm

A-3 numunesi için ölçülen en yüksek değer 22,909 olup yüzdelik olarak iri taneli malzeme oranı 13,79 μm 'dir. Bu değer A-3 numunesi için kabul edilebilir değerlerdedir. Yine en küçük tane boyutu olarak 0,3 μm ölçülmüş, küçük tanelerin yüzdelik dağılımı ise 0,63 μm olarak belirlenmiştir. Diğer önemli değer ise D (0,50) değeri olup bütün numune içerisinde en fazla olan tane boyutunun kaç olduğunu gösterir. Kısaca tüm tane boyları içerisinde % 50'sinden fazla olan tane boyu miktarıdır. Yapılan analizde D (0,50) sonucu 2,97 μm çıkmıştır. Bu sonuç tüm taneler içerisinde % 50'sinden fazlasının ortalama 2,97-3 μm olduğunu göstermektedir (Şekil3.1).



Şekil 3.1. A-3 Numunesi için yapılan Malvern tanecik boyutu ve dağılımı analizi (Bkz. Ek-2).

A-30 olarak belirlenen numune ise 30 mikron boyutunda öğütülmüş numune olup yapılan ölçüm sonuçları aşağıdaki gibidir (Şekil 3.2).

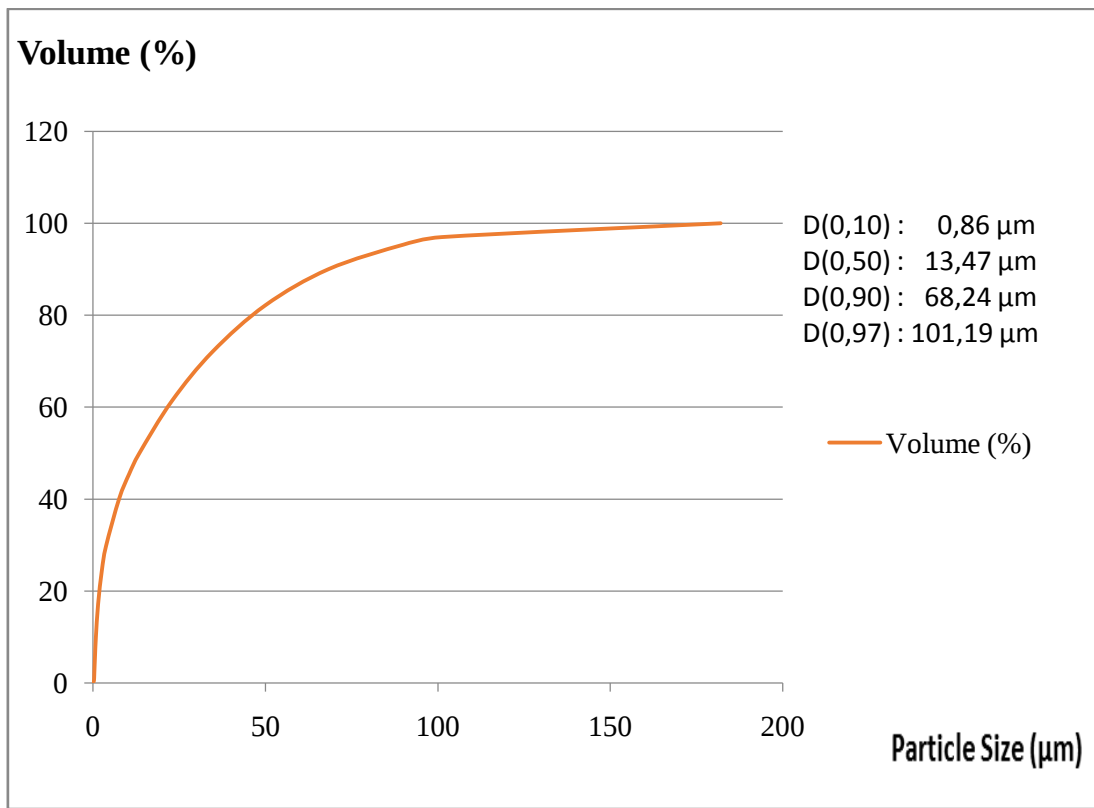
D (0,10) : 0,86 μm

D (0,50) : 13,47 μm

D (80,97) : 101,19 μm

D (0,50) değerine bakıldığında bu numunenin tane boylarının ortalama değeri 30 mikronun altında olduğu görülmüştür. D (0,97) değeri 30 mikron boyutundaki kalsit malzemeleri için kabul edilebilir aralıkta çıkmıştır (Şekil 3.2).

Çıkan sonuçların kabul edilebilir aralıkta olması daha önce 30 mikron boyutundaki kalsit malzemeleri için belirlenmiş metoda göre kabul gören referans aralığı ile alakalıdır. Önemli olan kabul gören numunenin boyaya dolgu malzemesi olarak katıldıktan sonra gösterdiği performansın beklenen düzeyde olmasıdır.



Şekil 3.2. A-30 Numunesi için Malvern tanecik boyutu ve dağılımı analizi (Bkz. Ek-2).

3.2.2. Renk (Beyazlık) Analizi Sonuçları

Bu analizde amaç kalsit numunesinin beyazlık oranını belirlemektir. Bu çalışmada Esen Mikronize Maden A.Ş'nin Laboratuvarlarında Data Color El Repho 450X marka cihaz ile ölçüm yapılmıştır.

Analiz daha önce de belirtildiği şekilde yapılmış olup sonuçlar değerlendirilerek ek-2'de paylaşılmıştır (Bkz. 2.1.5.2).

Yapılan analizde her iki numune içinde a,b ve L değerleri belirlenmiş olup sonuçlar aşağıda paylaşılmıştır.

A-3 numunesi için yapılan ölçümde değerler aşağıdaki gibidir (Ek-2).

a değeri : 0,05

b değeri :0,66

L değeri : 98,08

Şekil 2.6'da belirtilen renk skalasına göre a değeri yeşilden kırmızıya doğru olan renk değerlerini verirken eksi (-) uç yeşile doğru, artı (+) uç kırmızıya doğru olan bir doğruyu temsil eder. Aynı şekilde b değeri de maviden sarıya doğru bir doğruyu temsil etmektedir. A-3 numunesi için çıkan a ve b değerleri nerdeyse sıfır (0)'a yakın yani tam orta nokta olan griye yakın değerlerdir. Bu değerlerin artı ve ya eksi yönde yüksek çıkması numunenin beyazlığının saf olmadığını göstermektedir. Bu sonuçlar boyanın renk kalitesine etki ettiğinden bu değerlerin olabildiğince sıfır değerine yakın ve L değerinin % 97-98'den yüksek çıkması istenmektedir. A-3 numunesi için çıkan L değeri, 98,08 olduğundan bu numune beyaz olarak kabul edilmektedir.

A-30 için ise bu değerler aşağıdaki gibi çıkmıştır (Ek-2).

a değeri: 0,03

b değeri: 1,07

L değeri: 97,56

Bu sonuçlara göre A-30 için L değeri 97,65 ile makul değer aralığında çıkmıştır. Zira genel olarak 97'nin üzerinde değerler beyazlık konusunda iyi kabul edilmektedir. Çıkan analiz sonuçları ise A-30 numunesinin boya için dolgu malzemesi olarak kullanılmasında bir sakınca teşkil etmediğini gösterir.

Boya üreticisi firma üreteceği boyanın renk kalitesi için kendi ölçümlerinden L değerinin 98 çıkması beyazlık oranının çok iyi olduğunu gösterip L değerinin 96 çıkmasını makul seviye olarak kabul edebilmektedir. Ürettikleri boyada kullanacakları kalsit katkısı için çıkan L değerinin 96 olması kendileri için daha mat beyazlıkta bir boya kriterine uygun görülmüş olabileceğinden bu değerlerin referans aralıkları da değişkenlik gösterebilmektedir.

3.2.3. Kimyasal Analiz (Kalsiyum Karbonat Tayini) Sonuçları

Bu analizdeki temel amaç kalsitin kalsiyum karbonat oranını belirlemektir. Bu amaçla TS EN ISO 3262'e göre test edilmiş sonuçlar Ek-2'de paylaşılmıştır.

Daha önce Materyal ve metot kısmında bahsedildiği gibi kalsiyum karbonat tayinini saptamak için gerekli bir dizi deneysel işlemin ardından en sonda titrasyon işlemi ile son bulan süreçlerde analizler yapılmıştır (Bkz 2.1.5.3).

Bu kapsamda kalsit numunesinin kalsiyum karbonat tayini, uçucu madde tayini, kızdırma kaybı, suda çözülebilen madde tayini, sulu süspansiyonun PH değeri, hidroklorik asitte çözünmeyen madde miktarı, tane büyüklüğü dağılımı ve renk analizinden elde edilen sonuçlarla birlikte sarılık ve L değeri tablo halinde rapor olarak aşağıda sunulmuştur. A-3 ve A-30 numunesi aynı kalsit numunesinin farklı boyutlarda olan hali olduğundan kalsiyum karbonat analizi için iki ayrı deney yapılmamış yalnızca A-3 numunesi üzerinde test yapılmıştır. Bunun sebebi öğütülen numunenin aynı kaynaktan olması sadece tane boylarının farklı olup kimyasal bileşimlerinin aynı olmasından kaynaklıdır. Yapılan analiz neticesinde Tablo 4.2'de kalsiyum karbonat değeri 98,08 çıkmıştır. Kızdırma kaybı değeri is% 44,12 gibi bir değerde çıkmıştır. İki sonuç içinde tablodaki veri aralıkları dikkate alındığında istenilen değerler arasında çıktığı görülmüştür. Tane büyüklüğü dağılımı ve renk ölçümü ise daha önce bahsedilen yöntemlerle belirlenmiş olup çıkan değerler tabloda tekrar belirtilmiştir. Bu sonuçlara göre elde edilen her iki öğütülmüş numune de boya dolgu malzemesi olarak kullanılmasında bir sakınca olmadığı anlaşılmıştır (Tablo 3.2).

Tablo 3.2. Kimyasal analiz sonuçları

TEST ADI	İSTENİLEN DEĞER	LAB. SONUCU	TEST METOD
Kalsiyum karbonat tayini	min. % 98	98,08	ISO 3262-1
Uçucu maddetayini	max % 0,4	0,056	ISO 787-2
Kızdırma kaybı tayini	max % 46	44,12	ISO 3262-1
Suda çözünabilen madde tayini	max % 0,5	0,11	ISO 787-8
Sulu süspansiyonun pH tayini	8-10 (aralık değeri)	9,1	ISO 787-9
HCL ile çözünmeyen madde miktarı	max % 2	1,08	ISO 3262-5
45 mikron elek üstü	max % 0,03	0,012	ISO 787-7
Tane büyüklüğü dağılımı	D (0,50) D(0,97)	2,97 13,79	İlgili taraflarca üzerinde anlaşılan
Renk (sarılık)	max 1,7	1,27	ISO 3262-1
Renk açıklığı (L değeri)		98,08	İlgili taraflarca üzerinde anlaşılan

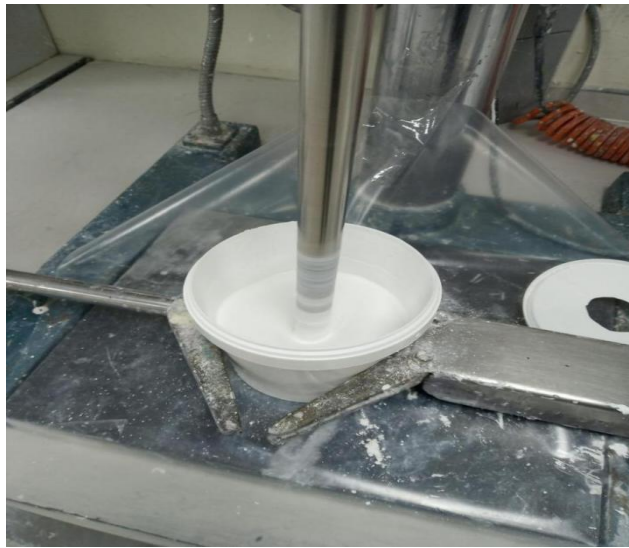
3.2.4. Boya Yapımı

3 ve 30 mikron boyutundaki iki numuneden (A-3 ve A-30) yapılan analizler neticesinde çıkan sonuçlar yukarıdaki gibi olup boya üretimi için yeterli kriterlere sahip olduğu anlaşılmıştır. Bu kapsamda boya dolgu maddesi olarak kullanılacak bu iki numune su bazlı beyaz iç cephe boya yapımı için uygun görülüp DYO Boya Fabrikaları A.Ş.'nin laboratuvarlarında boya üretimine katılmış ve 2 adet su bazlı beyaz iç cephe boya üretilmiştir. Üretilen bu iki boya performans açısından bir biri ile karşılaştırılmıştır.

Su bazlı iç cephe beyaz boya üretiminde kalsitten % 50 oranında dolgu olarak kullanılabilir. Bu üretim için kalsit dolgu oranı % 50 olarak belirlenmiştir.

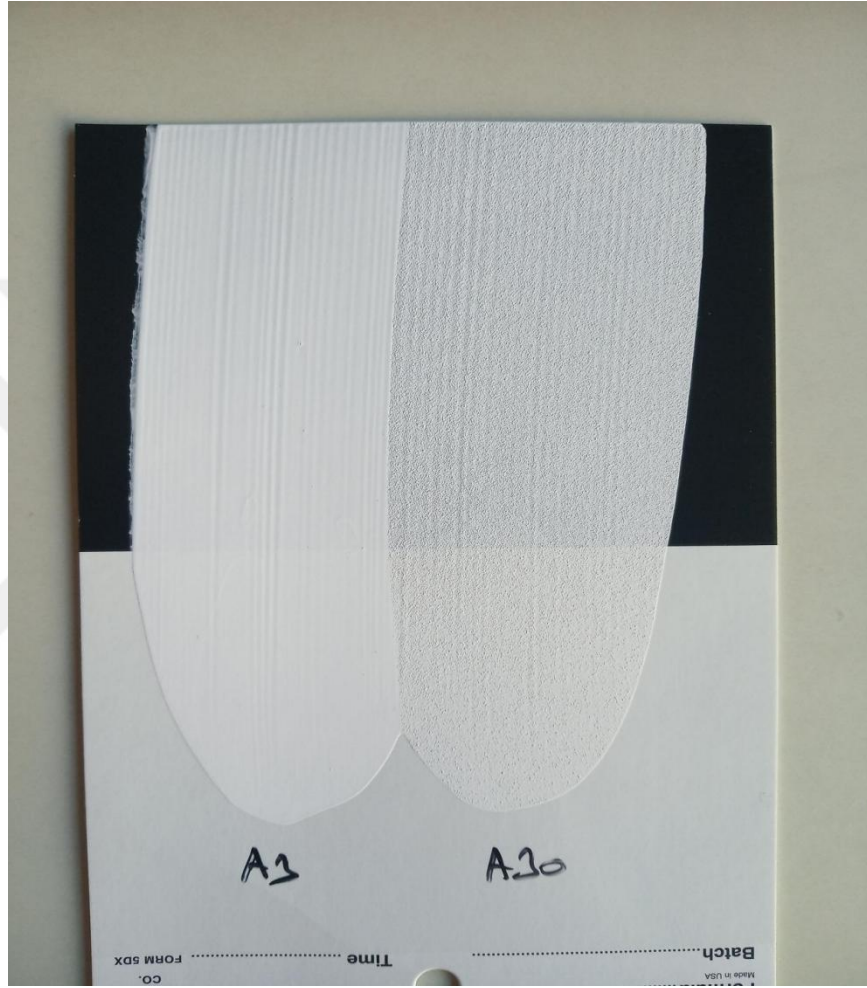
Boya üretimi için kabaca bağlayıcı, dolgu malzemesi (kalsit, titan, talk, silikat... vb.), katkı maddesi, solvent ve pigment olarak bir karışım olarak değerlendirmek mümkündür. Bahsedilen bu maddeler belli oranlarda bir birine karıştırılarak boya üretimi sağlanmış olur. Kalınlaştırıcı, köpük kesici ıslatıcı, yüzey düzleştirici gibi kimyasal ajanlar katkı maddesi olarak değerlendirilmektedir. Ürüne beyazlık ve dayanım kazandıran titanyum dioksit kullanımını büyük ölçüde azaltarak maliyet düşürücü bir etkisi olduğundan kalsit, boya üreticileri için önemli bir dolgu maddesi olmaktadır.

Boya üretim süreçleri kabaca şöyle gerçekleşmektedir; bir miktar su içerisine yüzey düzleştirici katkı maddeleri eklenerek boya jelleşerek istenen viskozite düzeyine getirilir. Daha sonra boyanın pH düzeyi ayarlanır. Köpük kesici kimyasallar sayesinde boyada şişme engellenmiş olur. Daha sonra ise ezilme işleminin rahat olması açısından ıslatıcılar eklenir. Ezme işleminden önce titanyum ve kalsit eklenerek ezilme işlemine geçilir. Bu aşamada yine boya da küf ve bakteri oluşumunu engellemek için yine bir takım kimyasallar dahil edilir. Ezilme işlemi başlayıp istenilen inceliğe gelince bağlayıcı eklenerek boya üretim aşaması sonlanmış olur. Ezme süresi ne kadar uzun sürerse parlaklık o kadar artar. Boyanın mat ve ya yarı mat olmasında ezilme süresi önemli bir etkidir (Şekil 3.3).



Şekil 3.3. Boya yapımında ezilme işlemi

Bahsedilen aşamalardan sonra A-3 ve A-30 numunesinden elde edilen su bazlı iç cephe beyaz boyaları siyah bir yüzey üzerine yan yana gelecek şekilde aynı kalınlıkta tek kat olarak çekilmiş ve iki farklı tane boyutunda kalsit dolgusundan üretilen bu boyalar örtücülük olarak karşılaştırılmıştır (Şekil 3.4).

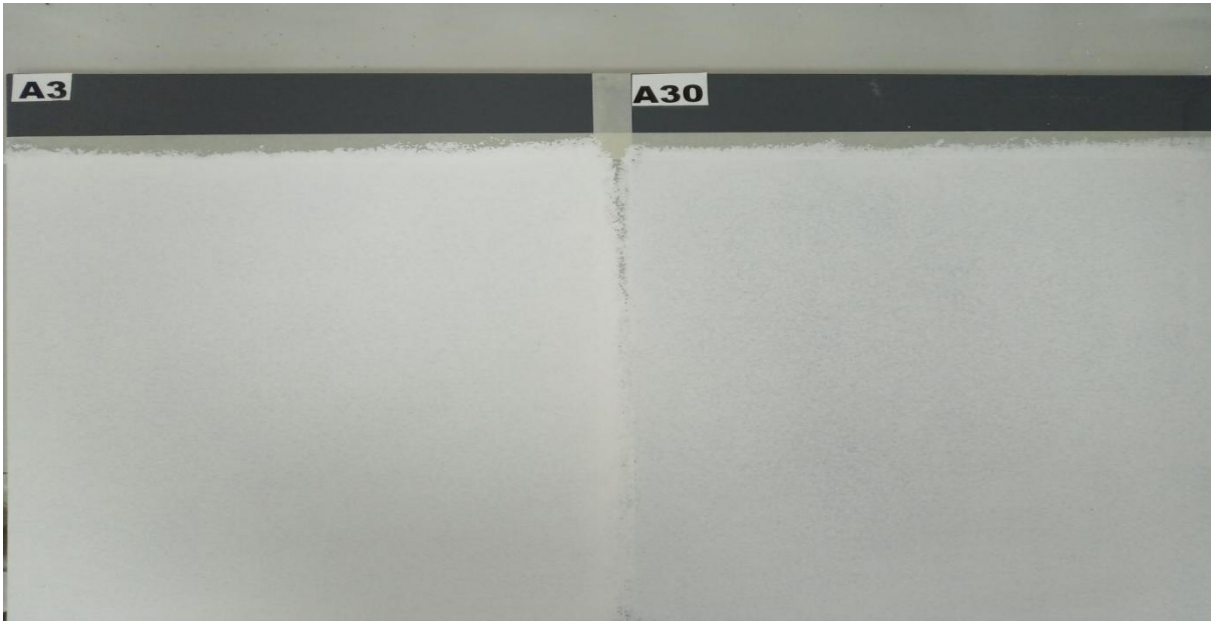


Şekil 3.4. Üretilen boyanın renk kartına çekilmiş görünümü

A-3 ve A-30 numunelerinden üretilen boyalar örtücülük olarak kıyaslandığında 3 mikron boyutuna inceltilen kalsit numunesiyle yapılan boyanın 30 mikrona inceltilen kalsit numunesiyle yapılan (A-30) boyaya göre örtücülüğünün daha iyi olduğu görülmüştür. Zira taneler arasındaki boşluk A-3’de daha az olup A-30’da daha fazladır bu da boyada örtücülüğü olumsuz etkileyen bir durumdur. Öte yandan dokusal olarak incelendiğinde A-3 numunesinden elde edilen boyanın daha saten bir dokuya sahip olduğu, A-30 numunesinin

yüzeyi ise dokunulduğunda daha pürüzlü olduğu görülmüştür. Tane boyutunun dokuya etkisi bu iki numune kıyaslandığında daha net bir şekilde ortaya çıkmıştır. Aynı şekilde 3 mikron ve 5 mikron boyutunda iki kalsit numunesi ile yapılan boyalar karşılaştırılmış olsaydı bu dokusal farklılıklar gözle çok net bir şekilde anlaşılmayabilirdi. 3 ve 30 mikron boyutunda kalsit numunesi seçilmesi bu farklılığı daha net bir şekilde gösterilmek için tercih edilmiştir. Ayrıca daha önce beyazlık testleri yapılmış iki numune için bir birine yakın L değeri saptanmıştır. Boya üretimine dahil edildikten sonra iki boya numunesi karşılaştırıldığında A-3 numunesiyle yapılan boyanın A-30 numunesi ile yapılan boyaya göre çok azda olsa bir miktar daha beyaz olduğu görülmüştür. Bunun nedeni iri taneli malzemenin ışık kırılımı ile ince taneli malzemenin ışık kırılımının yarattığı etkidir.

Hazırlanan bu iki boya su ile inceltilerek yine siyah bir zemin üzerine rulo yardımı ile uygulanmıştır. İki saat beklenerek boyanın kuruması sağlandıktan sonra örtücülük ve doku karşılaştırması yapılmıştır. Yapılan incelemede A-3 ile yapılan boyanın, A-30 ile yapılan boyaya göre örtücülüğünün daha iyi olduğu görülmüştür. Dokusal olarak incelendiğinde A-3 numunesiyle elde edilen boyanın daha parlak ve satensi bir dokusu olduğu, A-30 numunesi ile elde edilen boyanın ise daha pütürlü ve mat bir dokuya sahip olduğu görülmüştür (Şekil 3.5).



Şekil 3.5. Pano üzerine uygulanmış boya numuneleri

4. SONUÇLAR

Bu çalışma kapsamında endüstriyel hammadde olarak kalsitin boya sektöründe kullanımına ilişkin bilgiler derlenmiş, ekonomik ve istatistiksel veriler karşılaştırılmış, deney aşamasında kaba kalsit numunesi üzerinde mühendislik deneyleri, 3 ve 30 mikron boyutuna öğütülen kalsit numuneleri üzerinde ise tanecik boyutu ve dağılımı analizi, renk (beyazlık) analizi ve kimyasal analizler (kalsiyum karbonat tayini) yapılmış çıkan sonuçlar bulgular kısmında değerlendirilmiştir. Ayrıca bu iki öğütülmüş numune boya dolgu maddesi olarak kullanılmak üzere 2 adet su bazlı beyaz iç cephe boyası hazırlanmış bu iki boya arasında örtücülük, parlaklık, dokusal farklılıklar karşılaştırılarak değerlendirilmiştir.

Kalsit bir mineral türü olup kimyasal yapısı kalsiyum karbonattır (CaCO_3). Rombaeder ve skalenöeder gibi farklı şekillerde kristal yapıları sunar. Camsı parlaklıkta, kolay öğütülen, çoğunlukla renksiz ve beyaz renkli minerallerdir. Sertliği Mohs sertlik skalasına göre 3, yoğunluğu 2,6-2,7 arasındadır. Kalsiyum (Ca)'un yerini magnezyumun (Mg) almasıyla dolomit adını alır.

Dünyada ve Türkiye'de oldukça yaygın rezervlere sahiptir. Kireçtaşlarından, mermerlerden ve tebeşir ocaklarından kolayca elde edilir. Endüstride kullanılması kalsiyum karbonat saflığına göre değişir.

Türkiye'de kalsiyum karbonat saflığı en yüksek olan ocaklar Niğde bölgesindedir. Balıkesir ve çevresinde genellikle mermer ocaklarından kalsit elde edilir.

Başlıca inşaat sektörü olmak üzere, boya sektörü, plastik ve kablo sektörü, gıda sektörü, seramik sektörü, ilaç sektörü gibi sektörlerde yoğun olarak kullanılmaktadır.

2013-2019 yılları arasında dünyada ortalama 138,5 milyon ton ile 25 milyar dolarlık bir pazara sahiptir (Delibalta, 2018). TÜİK verilerine göre Türkiye'de 2008 yılında tüvenan olarak 3.257.579,92 ton, ayıklanmış olarak 958.344,95 ton üretim gerçekleşmiş olup 2017 de bu değer tüvenan olarak 3.529.546,98 tona, ayıklanmış olarak ise 3.124.960,81 tona çıkmıştır.

Boya sektöründe üretim Türkiye'de 2010 yılı itibari ile 850.000 ton seviyelerinde olup kişi başına düşen tüketim miktarı 7-8 kg olarak belirlenmiştir (Koltka ve Sabah, 2012). Bu tüketim değeri kişi başına günümüzde 10-11 kg olduğu tahmin edilmektedir.

Boya sektöründe kalsitin dolgu malzemesi olarak kullanılması için 1-2-3-5-10-20-30-40-60 mikron gibi boyutlarda öğütülmüş olması istenmektedir. Bu öğütme işlemi kuru

ve yaş olarak yapılmaktadır. Maliyetler açısından kuru öğütme daha ekonomik olduğundan kuru yöntemle öğütme daha çok tercih edilmektedir. Ayrıca gelişen teknolojiyle birlikte sentetik (çöktürülmüş) olarak (PCC) kalsit üretimi de yapılmaktadır.

Boya sektöründe kullanılmasına ilişkin kalsitin boyaya kazandırdığı özellikler daha çok örtücülük, mukavemet ve daha az oranda parlaklık etkileridir. Tane boyutu incelidikçe örtücülük etkisi artar ve daha parlak satensi bir doku sunar. Bunların yanı sıra en önemli diğer bir özelliği ise titanyum dioksit kullanımını azalttığından maliyet düşürücü etkisi vardır.

Yapılan mühendislik deneyleri sonucunda aşağıdaki değerler elde edilmiştir. Bu bulgulara göre çalışmada kullanılan numune kalsitin bütün fiziksel özelliklerini taşımakta olup boya endüstrisinde kullanımı için uygun standartlardadır.

Su muhtevası : %1

Doğal birim hacim ağırlığı: 2,930 gr/cm³

Özgül ağırlık: 2,719

Su emme: % 0,87

Nokta yük dayanımı: 10,27 MPa

Yapılan tanecik boyutu ve dağılımı analizinde A-3 (3 mikron) numunesi için D(0,50) değeri 2,97 mikron, D (0,97) değeri 13,79 ile maksimum sınırlar içerisinde yer almıştır. A-30 (30 mikron) için yapılan analizde ise D (0,50) değeri 13,47 mikron D (0,97) değeri ise 101,19 mikron çıkmıştır.

Yapılan renk (beyazlık) analizinde ise A-3 için L değeri 98,08, A-30 için ise L değeri 97,65 çıkmıştır.

Yapılan kimyasal analizinde (analizde kalsiyum karbonat tayini) ise kalsiyum karbonat oranı % 98,08 çıkmıştır. Öğütülen her iki numune de aynı kaynaktan olduğu için ayrı ayrı kimyasal analiz yapılmamıştır. Yine kızdırma kaybı % 44,12 değeri ile makul değerde çıkmıştır.

İki numunenin boya dolgu malzemesi olarak kullanılıp elde edilen iki ayrı su bazlı beyaz iç cephe boyası örtücülük, doku ve parlaklık olarak karşılaştırılmış, A-3 numunesi ile elde edilen boyanın örtücülüğünün A-30'a göre daha iyi olduğu anlaşılmıştır. Siyah zemin üzerine yapılan tek kat uygulama sonucunda A-3 ile yapılan boyanın siyah zemini kapattığı A-30 ile yapılan boyanın ise örtücülüğünün zayıf olduğu görülmüştür. Bunun sebebi tane boyutu küçüldükçe taneler arasındaki boşluğun azalmasından kaynaklıdır. Yine dokusal olarak incelendiğinde A-3 numunesinin uygulandığı yüzeye dokunulduğunda daha

satensi kaygan bir dokusu olduğu, A-30 numunesi ile uygulanan yüzeyin daha pürüzlü olduğu görölmüşür. Aynı şekilde A-3 numunesi ile elde edilen boyanın A-30'a göre daha parlak olduğu, A-30'un ise daha mat olduğu görölmüşür.

Yapılan deneysel incelemeler sonucunda kalsitin boyaya kazandırdığı özelliklerin tane boyutuna göre değıştiğı, üretilecek boyanın türüne ve istenilen performansına göre kalsitin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin önemli bir yer tuttuğı anlaşılmıştır. Bunun yanı sıra kalsitin boya sektöründeki dolgu malzemesi olarak kullanılması maliyet düşürücü etkisi ve dayanımı arttırması sebebi ile tercih edilen bir hammadde olduğu, kullanımına ilişkin teknolojilerinin her geçen gün arttığı görölmüşür



KAYNAKLAR

- Aksoy, R.**,1995. Marmara Adası ve Kapıdağı Yarımadası'nın stratigrafisi. *Türkiye Petrol Jeologları Derneği Bülteni*, 7(1): 33-49.
- Aksoy, R.**, 1999. Marmara Adası'nda ilerleyen bölgesel metamorfizma ile tektonik tarihçe arasındaki ilişki. *Türkiye Jeoloji Bülteni*, 42(1) : 1-14.
- Bathurst, R.G.C.**, 1971. Carbonate sediment sand their diagenesis. *Elsevier Publishing Company, Amsterdam*, 238-239.
- Betehtin,A.G., Deutsche Redaktion; Lautwein, H.F. Sommer, M., Prescher H., Tölle, H.**, 1975. Lahruch der Speziellen Mineralogie. *Portaverlag, München*, 346-356.
- BOSAD**, 2008. <http://www.bosad.org/bilgi-merkezi/sektorel-veriler.aspx>.
- Deer, W.A., Howie, R.A., Zussman, J.**, 1962. Rosk Forming Minerals, *NonSilicates, Longman Group Ltd.,London*, 5: (230-288).
- Delibalta, M.S.**, 2018. Türkiye maden dış ticareti ve Niğde kalsit sektörünün ekonomik önemi. *Ö.H.D.Ü. Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 7(3): 1060-1065.
- Erkan, Y.**, 1978. Kayaç oluşturan önemli minerallerin mikroskopta incelenmeleri. Cihan Matbaası, Ankara, 150s.
- Harben, P.**, 1995. Industrial minerals handybook. *2nd Edition, Industrial Minerals Information Ltd.,London*, 36-43.
- Koltka, S., Sabah, E.**, 2012. Boya sektörü ve sentetik (çöktürülmüş) kalsiyum karbonat (PCC). *8. Uluslararası Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu 29-30 Kasım*.
- Kurt, C.H.**, 2010. Dolomit Cevherinin kalsinasyon karakteristiklerinin belirlenmesi. *Yüksek Lisans Tezi. Ç.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü. Adana*.
- Oates, J.A.H.**, 1998. Lime and limestone. *Wiley VCH*
- Roskill**, 2005. The economics of precipitated calcium carbonate. PCC Report, *6th Edition, London*, s.167.
- Sargın, Ş.O.**, 2008. Presipite kalsiyum karbonat (PCC) üretim yönteminin incelenmesi. *Yüksek Lisans Tez, D.E.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir*.
- TS 1900-1.** İnşaat mühendisliğinde zemin laboratuvar deneyleri-Bölüm 1: Fiziksel özelliklerin tayini. Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.
- TS 1900-2.** İnşaat Mühendisliğinde Zemin Laboratuvar Deneyleri - Bölüm 2: Mekanik Özelliklerin Tayini. Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.

Uçurum, M., Toraman, Ö.Y., Çayırılı, S., 2017. Mikronize öğütme ve kaplama işlemlerinin kalsitin renk parametreleri üzerindeki etkilerinin incelenmesi. *Ö.H.D.Ü. Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 6(1): 174-179

URL-1.www.mt.gov.tr/v3.0/bilgi-merkezi/kalsit. Mart, 2019.

URL-2.www.marbleport.com/dogal-kaynaklar/87/kalsit. Mart, 2019.

URL-3.<http://biruni.tuik.gov.tr/medas/?kn:63&locale=tr>. Mart, 2019.

URL-4.<http://static.ohu.edu.tr/uniweb/potallar/insaatmuhendisligi/11729/bv0vcup.pdf>.
Mart, 2019.



EKLER

EK-1. Kaba Numune Üzerinde Uygulanan Mühendislik Deney Sonuçları Raporu.

Jeolab Zemin Laboratuvarları. 2019.

EK-2. Öğütülmüş Numuneler Üzerinde Yapılan Kimyasal Analiz Sonuçları.

Esen Mikronize Maden A.Ş. Laboratuvarları. 2019.

- Tane Boyutu ve Dağılımı Analizi (A-3 ve A-30 numuneleri için).
- Renk (Beyazlık) Analizi (A-3 ve A-30 numuneleri için).
- Kimyasal Analiz (Kalsiyum Karbonat Tayini).



EK-1. Kaba Numune Üzerinde Uygulanan Mühendislik Deneyi Sonuçları

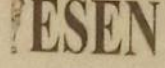
Müşteri Adı Customer's Name		Rapor No : Report no										Bakanlık Rapor No : Ministerial Report no									
Num.Alındığı Yer Project/Location		Rapor Tarihi Date of Report																			
Sondaj No Boring No	Numune No Sample No	Derinlik (m) Depth	ÇAKIL / Gravel KUM / Sand SILT / Silt KİL / Clay	Atterberg limitleri Atterberg Limits			W _n	Y _n	Y _k	n	G _s	SINIFLAMA Classification	Konsolidasyon Consolidations	Zeminde Üç Eks.Sıkışma Triaxial Comp.		Zeminde Direkt Kesme Direct Shears		Su Emme Water Absorb.	Standart Proktor Deneyi Standart Proctor Test		I _{s50} (Ort.)
				LL	PL	PI								c	Φ	c	Φ		γ _{k max} gr / cm ³	W _{opt.} (%)	
				(%)	(%)	(%)								(KPa)	(°)	(KPa)	(°)				
1	KAYA 1						1,0	2,930		0,68	2,719							0,87			10,27
2																					
3																					
4																					
5																					
6																					
7																					
8																					
9																					
10																					
11																					
12																					
13																					
14																					
15																					
16																					
17																					
18																					
19																					
20																					

LL=Likit Limit LL=Liquid Limit	PL=Plastik Limit PL=Plastic Limit	PI=Plastisite İndisi PI=Plasticity Index	Gs=Özgül Ağırlık Gs=Specific Gravity	Wn=Su Muhtevası Wn=Water Content	γn =Doğal Birim Hacim Ağırlık γn =Natural Unit Weight	γk=Kuru Birim Hacim Ağırlık γk=Dry Unit Weight	Φ=İçsel Sürtünme Açısı Φ=Internal angle of friction
γkmax=Max.Kuru Brm.Hcm.Ağırlık. γkmax=Max.Dry Unit Weight		Wn opt.=Optimum Su Muhtevası Wn opt.=Optimum Water Content.	Deneylerimiz TS 1900-1/2, ASTM, ISRM standartlarına göre yapılmaktadır. Our tests are being done according to the TS 1900-1/2, ASTM, ISRM and standards.			T.C.Çevre ve Şehircilik Bakanlığı logosu 20,10,2015 tarih ve 521 numaralı Laboratuvar İzin Belgesi kapsamında kullanılmaktadır. The logo of T.C.Ministry of Environment and Urbanisation is used	

EK-2. Öğütülmüş Numune Üzerinde Yapılan Kimyasal Analiz Sonuçları



MASTERSIZER 2000



Esen A.Ş.
Tane Bovut Ölçüm Raporu

Sample Name:
A-3

Sample Source & type:
20/02/2019

Sample bulk lot ref:

SOP Name:

Measured by:
REYHAN

Result Source:
Edited

Measured:
20 Şubat 2019 Çarşamba 11:00:20

Analysed:
20 Şubat 2019 Çarşamba 11:00:22

Particle Name:
CaCO₃ ESEN

Particle RI:
1.530

Dispersant Name:
Water

Accessory Name:
Hydro 2000G (A)

Absorption:
0.6

Dispersant RI:
1.330

Analysis model:
General purpose

Size range:
0.020 to 2000.000 µm

Weighted Residual:
1.036 %

Sensitivity:
Normal

Obscuration:
30.63 %

Result Emulation:
On

Concentration:
0.0079 %Vol

Specific Surface Area:
3.73 m²/g

Span :
3.109

Surface Weighted Mean D[3,2]:
1.611 µm

Uniformity:
0.979

Vol. Weighted Mean D[4,3]:
4.254 µm

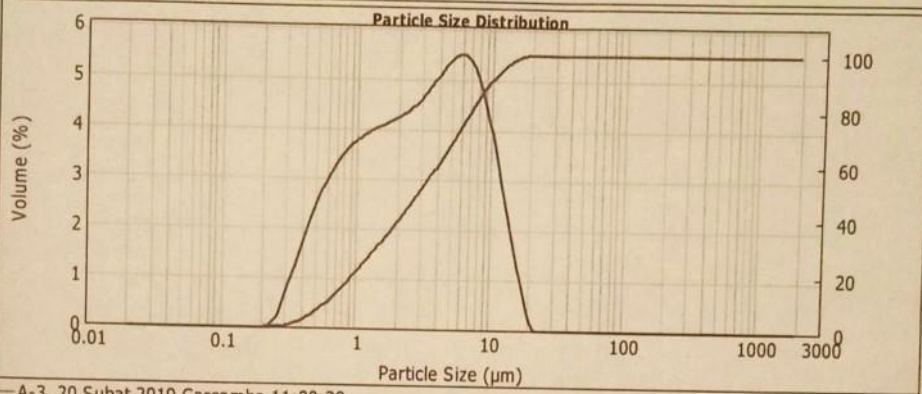
Result units:
Volume

D(0.10) : 0.63 µm

D(0.50) : 2.97 µm

D(0.90) : 9.86 µm

D(0.97) : 13.79 µm



Particle Size Distribution

A-3, 20 Şubat 2019 Çarşamba 11:00:20

Size (µm)	Vol Under %	Size (µm)	Vol Under %	Size (µm)	Vol Under %	Size (µm)	Vol Under %	Size (µm)	Vol Under %	Size (µm)	Vol Under %
0.100	0.00	3.700	56.84	13.183	96.32	50.000	100.00	158.489	100.00	1258.925	100.00
0.200	0.00	3.802	57.72	15.000	98.08	51.000	100.00	175.000	100.00	1445.440	100.00
0.209	0.00	4.300	61.81	15.136	98.18	52.481	100.00	181.970	100.00	1659.587	100.00
0.300	0.53	4.365	62.32	17.378	99.36	60.256	100.00	208.930	100.00	1905.461	100.00
0.400	2.78	5.000	67.03	18.000	99.56	61.000	100.00	239.883	100.00	2187.762	100.00
0.500	5.81	5.012	67.11	19.953	99.93	69.183	100.00	275.423	100.00	2511.886	100.00
0.600	9.04	5.754	72.05	21.000	99.99	73.000	100.00	316.228	100.00	2884.032	100.00
0.900	17.91	6.000	73.56	22.909	100.00	78.433	100.00	363.078	100.00	3311.311	100.00
1.096	22.76	6.607	77.02	25.000	100.00	87.000	100.00	416.869	100.00	3801.894	100.00
1.100	22.84	7.500	81.46	26.303	100.00	90.000	100.00	478.630	100.00	4365.158	100.00
1.300	27.11	7.586	81.85	30.000	100.00	91.201	100.00	549.541	100.00	5011.872	100.00
1.500	30.86	8.710	86.37	30.200	100.00	103.000	100.00	630.957	100.00	5754.399	100.00
1.800	35.77	9.000	87.38	34.674	100.00	104.713	100.00	724.436	100.00	6606.934	100.00
2.000	38.67	10.000	90.38	36.000	100.00	120.226	100.00	831.764	100.00	7585.776	100.00
2.600	46.09	10.500	91.65	39.811	100.00	123.000	100.00	954.993	100.00	8709.636	100.00
3.100	51.31	11.482	93.73	45.000	100.00	138.038	100.00	999.000	100.00	10000.000	100.00
3.311	53.33	12.500	95.41	45.709	100.00	147.000	100.00	1096.478	100.00		

Operator notes:

LABORATUVAR

KONTROL
FARUK HENDEM

Malvern Instruments Ltd

Malvern, UK

Tel : +[44] (0) 1684-892456 Fax +[44] (0) 1684-892789

Mastersizer 2000 Ver. 5.60

Serial Number : MAL101496

File name: A-3 (81)

Record Number: 7235

20.02.2019 12:54:36



MASTERSIZER



Esen A.Ş. Tane Boyut Ölçüm Raporu

Sample Name:
A-30

SOP Name:

Measured:

14 Şubat 2019 Perşembe 14:45:40

Sample Source & type:
14/02/2019

Measured by:
REYHAN

Analysed:

14 Şubat 2019 Perşembe 14:45:42

Sample bulk lot ref:

Result Source:
Edited

Particle Name:
CaCO₃ ESEN

Accessory Name:
Hydro 2000G (A)

Analysis model:
General purpose

Sensitivity:
Normal

Particle RI:
1.530

Absorption:
0.6

Size range:

0.020 to 2000.000 µm

Obscuration:

31.23 %

Dispersant Name:
Water

Dispersant RI:
1.330

Weighted Residual:
0.839 %

Result Emulation:
On

Concentration:
0.0140 %Vol

Span :
5.004

Uniformity:
1.58

Result units:
Volume

Specific Surface Area:
2.17 m²/g

Surface Weighted Mean D[3,2]:
2.768 µm

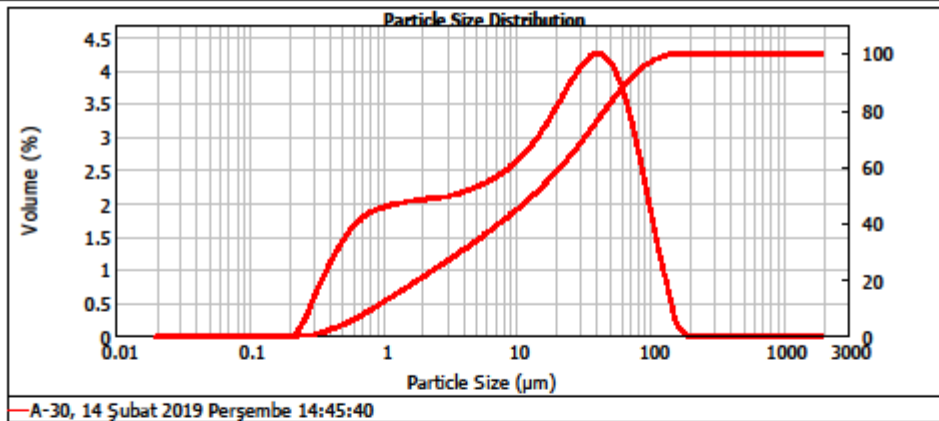
Vol. Weighted Mean D[4,3]:
25.328 µm

D(0.10) : 0.86 µm

D(0.50) : 13.47 µm

D(0.90) : 68.24 µm

D(0.97) : 101.19 µm



A-30, 14 Şubat 2019 Perşembe 14:45:40

Size (µm)	Vol Under %	Size (µm)	Vol Under %	Size (µm)	Vol Under %	Size (µm)	Vol Under %	Size (µm)	Vol Under %	Size (µm)	Vol Under %
0.100	0.00	3.700	29.40	13.180	40.80	50.000	82.17	158.480	90.91	1258.905	100.00
0.200	0.00	3.802	29.76	15.000	52.10	51.000	82.70	175.000	90.99	1445.440	100.00
0.209	0.00	4.300	31.53	15.136	52.28	52.481	83.47	181.370	100.00	1659.587	100.00
0.300	0.53	4.365	31.74	17.378	55.13	60.256	87.04	208.930	100.00	1905.461	100.00
0.400	2.10	5.000	33.71	18.000	55.88	61.000	87.34	239.883	100.00	2187.752	100.00
0.500	3.37	5.012	33.74	19.953	58.15	69.183	90.31	275.423	100.00	2511.886	100.00
0.600	5.83	5.754	35.80	21.000	59.31	75.000	91.48	316.228	100.00	2884.032	100.00
0.900	10.61	6.000	36.43	22.900	61.35	79.433	93.18	363.078	100.00	3311.311	100.00
1.096	13.10	6.607	37.90	25.000	63.48	87.000	94.80	416.869	100.00	3801.894	100.00
1.100	13.14	7.500	39.88	26.303	64.75	90.000	95.35	478.630	100.00	4365.158	100.00
1.300	15.30	7.586	40.07	30.000	68.16	91.201	95.56	549.541	100.00	5011.872	100.00
1.500	17.17	8.710	42.30	30.200	68.33	103.000	97.22	630.957	100.00	5754.369	100.00
1.800	19.59	9.000	42.85	34.674	72.05	104.713	97.41	724.435	100.00	6606.994	100.00
2.000	21.00	10.000	44.63	35.000	73.00	120.225	98.72	831.754	100.00	7585.776	100.00
2.600	24.54	10.500	45.47	39.811	75.87	125.000	98.88	954.993	100.00	8709.636	100.00
3.100	26.94	11.482	47.05	45.000	79.28	136.038	99.56	999.000	100.00	10000.000	100.00
3.311	27.85	12.500	48.60	45.709	79.71	147.000	99.78	1006.478	100.00		

Operator notes:

LABORATUVAR

KONTROL
FARUK HENDEM

ESEN

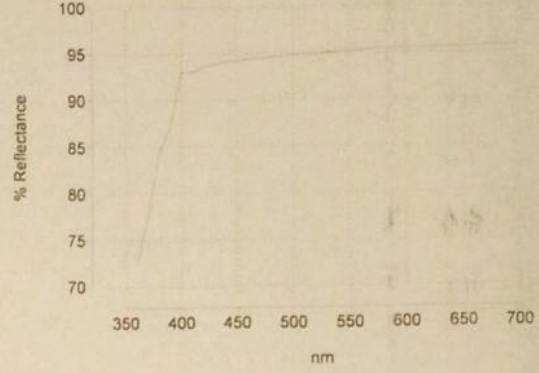
MIKRONIZE MADEN SAN ve TIC A.S.

TARİH 20-Feb-19

SAAT 11:49

ÜRÜN ADI :

80 A3 10



Ry 95.12

R457 PARLAKLIK 94.25

E313 BEYAZLIK 92.23

E313 SARILIK 1.27

DIN 6167 SARILIK 1.27

L* 98.08

a* 0.05

b* 0.66

*ÖLÇÜMLER DATACOLOR ELREPHO 450 X İLE ESEN MIKRONIZE LABORATUVARINDA YAPILMIŞTIR.

ÖLÇÜM YAPAN
REYHAN ATEŞ

ESEN

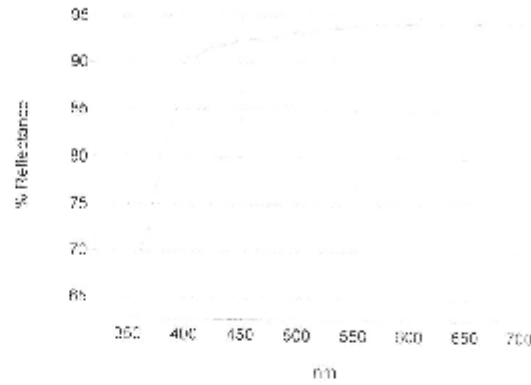
MIKRONIZE MADEN SAN ve TIC A.S.

TARİHİ 20-Feb-19

SAAT 09:50

ÜRÜN ADI :

A-30



Ry	93.82		
R457 PARLAKLIK	92.40	L*	97.56
E313 BEYAZLIK	89.07	a*	0.03
E313 SARILIK	2.03	b*	1.07
DIN 6167 SARILIK	2.03		

ÖLÇÜMLER DATACOLOR ELREPHO 450 X İLE ESEN MIKRONIZE LABORATUVARINDA YAPILMIŞTIR.

ÖLCÜM YAPAN
REYHAN ATEŞ

 ESEN	TSE BELGELİ ÜRÜN TEST RAPORU		
ÜRÜN TANIMI:	KALSİT		
TSE STANDARD NO:	3262-5		
RAPOR NUMARASI:	207		
RAPOR TARİHİ:	20.02.2019		
ÜRÜN ADI:	A-3		
ÜRÜN ÜRETİM (LOT) NUMARASI:	20.02.19-802		
TEST ADI	İSTENEN DEĞER	LAB.SONUCU	TEST METOD
CaCO ₃ TAYINI	Min %98	98,08	ISO 3262-1
UÇUCU MADDE TAYINI	Max %0,4	0,056	ISO 787-2
KIZDIRMA KAYBI TAYINI	Max %46	44,12	ISO 3262-1
SUDA ÇÖZÜNEBİLEN MADDE TAYINI	Max %0,5	0,11	ISO 787-8
SULU SÜSPANSİYONUN PH DEĞERİ TAYINI	8-10	9,10	ISO 787-9
HİDROKLORİK ASİTTE ÇÖZÜNMEYEN MADDE MİKTARI TAYINI	Max %2	1,08	ISO 3262-5
45 µ ELEK ÜSTÜ	Maks. %0,03	0,012	ISO 787-7
TANE BÜYÜKLÜĞÜ DAĞILIMI	d ₅₀ d ₉₇	2,97 13,79	İlgili Taraflarca Üzerinde Anlaşılan
RENK (SARILIK)	Maks. 1,7	1,27	ISO 3262-1
RENK AÇIKLIĞI (L DEĞERİ)	97,6-98,6	98,08	İlgili Taraflarca Üzerinde Anlaşılan
TEST SONUÇLARI			
UYGUN ☒ UYGUN DEĞİL ☐			
HAZIRLAYAN - LABORATUAR ELEMANI AD SOYAD IMZA		ONAYLAYAN - LABORATUAR YETKİLİSİ AD SOYAD-İMZA	
		Reyhan Atq	

FR-ÜS.175 Yayın Tarihi:29.12.2010 Rev. No:2 Rev. Tarihi:22.12.2014

ÖZGEÇMİŞ

1983 yılında Tunceli’de doğdum. İlk, orta ve lise öğrenimimi Tunceli ilinde tamamladım. 2004 yılında İstanbul Üniversitesi Jeoloji Mühendisliği Bölümü’nde lisans öğrenimime başladım. 2008 yılında İstanbul Üniversitesi Jeoloji Mühendisliği Bölümü’nden mezun oldum. 2011 yılında Tunceli Üniversitesi Jeoloji Mühendisliği Ana Bilim Dalı’nda yüksek lisans öğrenimime başladım.

