

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Zinnur Erman GÜLERMAN

**MAERZ FIRINLARI YANMA PERFORMANSLARININ
ÜRETİLEN KİREÇ KALİTESİNE ETKİSİNİN İNCELENMESİ**

MADEN MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

ADANA-2019

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**MAERZ FIRINLARI YANMA PERFORMANSLARININ ÜRETİLEN
KİREÇ KALİTESİNE ETKİSİNİN İNCELENMESİ**

Zinnur Erman GÜLERMAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MADEN MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Bu Tez/...../2019 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından
Oybirliği/Oyçokluğu ile Kabul Edilmiştir.

.....
Prof. Dr. Özen KILIÇ
DANIŞMAN

.....
Dr.Öğr. Üyesi. Gökhan TÜCCAR
ÜYE

.....
Dr. Öğr. Üyesi. Nergis KILINÇ MİRDALI
ÜYE

Bu tez Enstitümüz Maden Mühendisliği Anabilim Dalında hazırlanmıştır.
Kod No:

Prof. Dr. Mustafa GÖK
Enstitü Müdürü

Bu Çalışma Ç.Ü Araştırma Projeleri Birimi Tarafından Desteklenmiştir.
Proje No:FYL-2017-8023

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.

ÖZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MAERZ FIRINLARI YANMA PERFORMANSLARININ ÜRETİLEN KİREÇ KALİTESİNE ETKİSİNİN İNCELENMESİ

Zinnur Erman GÜLERMAN

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
MADEN MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

Danışman : Prof. Dr. Özen KILIÇ
Yıl: 2019, Sayfa: 62
Jüri : Prof. Dr. Özen KILIÇ
: Doç. Dr. Gökhan TÜCCAR
: Dr. Öğr. Üyesi. Nergis KILINÇ MİRDALI

Bu çalışmada Temüştent/Cezayir bölgesi kireçtaşları, Tosyalı Kireç Üretim Tesisleri'ne ait Maerz fırınlarında kullanılarak fırınlardaki yanma parametrelerinin kireç kalitesine etkileri incelenmiştir. 2018 yılında faaliyete başlayan Tosyalı Holding Kireç Üretim Tesisleri yüksek kalitede kireç ve türevlerini üretmektedir. İşletmede 2 adet paralel akışlı Maerz fırını çalıştırılmakta olup tesisin günlük üretim kapasitesi 2019 yılı itibariyle 900 ton, yıllık üretim kapasitesi 328000 ton'dur. Maerz fırını, ısı verimi açısından kireç fırın tarihinin en yüksek ve en istikrarlı fırın tipidir. En önemli özelliği çekirdek oranı düşük ve yumuşak pişmiş kireç üretebilmesidir. Maerz fırınlarında yüksek ısı veriminin ana nedeni, fırın yakma havasının ön ısıtma bölgesinde ısı fazlasını tamamen kullanabilmesi; buna mukabil diğer dikey shaft fırınlarında sekonder yakma havasının kalsinasyon zonunun altındaki soğutma bölgesinden geçerken yeterli ısıyı bulamamasıdır. Net ısı tüketimi 850-900 kcal/kgCaO olan Maerz fırınında 40-90 mm boyutları arasında kireçtaşları kalsine edilebilmektedir. Bu tezde iyi kalitede kireç üretebilmek için önemli olan kireçtaşı, yakıt gibi girdilerin yanı sıra fırındaki uzun süreli duruşlar, yakıt tane iriliği, hava durumu, seçilen üretim kapasitesi ve fırına beslenen taş miktarındaki sapmaların da kireç kalitesi üzerindeki etkileri incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Kireçtaşı, Kalsinasyon, Paralel akışlı Maerz fırınları

ABSTRACT

MSc THESIS

INVESTIGATION OF THE EFFECTS OF MAERZ KILNS COMBUSTION PERFORMANCES ON THE PRODUCED LIME QUALITY

Zinnur Erman GÜLERMAN

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

Supervisor : Prof. Dr. Özen KILIÇ
Year: 2019, Page: 62
Jury : Prof. Dr. Özen KILIÇ
: Assoc. Prof. Dr. Gökhan TÜCCAR
: Asst. Prof. Dr. Nergis KILINÇ MİRDALI

In this study, the effects of burning parameters on the lime quality has been investigated by using limestones of Temouchent/Algeria region in Maerz kilns belonging to Tosyali Lime Production Plant. Founded in 2018, Tosyali Holding has been producing high quality lime and its derivatives since. In the facility 2 parallel-flow Maerz kilns are operated and the daily production capacity of the plant is 900 tons as of 2019 and the annual production capacity is 328000 tons in terms of heat efficiency. The Maerz kilns is the most efficient and the most stable type of lime kiln in the history of kilns. Its most important feature is the ability to produce low-calorie and soft-baked lime. The main reason for high heat efficiency of Maerz kilns is that they can fully utilize the heat excess in the preheating zone of the furnace burning air; on the other hand it is not possible to find sufficient heat when passing through the cooling zone below the calcination zone of the secondary combustion air in the corresponding vertical shaft furnaces. Limestones can be calcined between 40-90 mm in Maerz kilns with the net heat consumption 850-900 kcal/kgCaO. In this thesis, such as limestone and fuel to produce good quality lime, also prolonged stoppages in the kiln, fuel granulometry, weather condition, selected production capacity, quantity of fed limestone into the kiln has been investigated.

Keywords: Limestone, Calcination, Maerz vertical shaft lime kiln

GENİŞLETİLMİŞ ÖZET

Vahran/Cezayir havzasında 2018 yılında faaliyete geçen Tosyalı Kireç Üretim Fabrikası, 328 bin ton yıllık üretim kapasitesiyle Cezayir/Türkiye ortaklı Demir-Çelik İşletmesine büyük katkıda bulunmaktadır. Tesis, kireç üretiminde kullanılan kireçtaşı ihtiyacını Temuşent/Vahran havzasında yer alan Tosyalı Kireçtaşı Ocağından sağlamaktadır.

Ocakta yapılan kireçtaşı analizlerinde kalsiyum karbonat içeriği %95'ten fazladır. Kalsiyum karbonat içeriği %95 üzerindeki kireçtaşlarına yüksek kalsiyumlu kireçtaşı denir ve çelik sektöründe kireç üretimi için kullanıma uygundur.

Günlük üretim kapasitesi 300 ton ve 600 ton olan iki adet paralel akışlı Maerz tipi fırın barındıran tesis, çekirdek oranı düşük, yumuşak pişmiş yüksek kalite kireç üretmektedir.

Bir paralel akışlı Maerz fırını iki dikey şaft ve bir geçiş tünelinden oluşur ve iki şaft birbiriyle senkronize bir şekilde hareket eder. Bir şaft ürünü kalsine ederken, diğeri kireçtaşının ön ısıtması işlemini gerçekleştirir. Yanma şaftında kireç paralel akış ile kalsine edilir. Sıcak yanma gazları daha sonra geçiş kanalından yanmayan şafta aktarılır ve burada kireçtaşını şaftın üst alanındaki karşı akışta ön ısıtmaya tabi tutar. Gazların akış yönü düzenli aralıklarla tersine çevrilir ve böylece kireçtaşının rejeneratif ön ısıtması gerçekleştirilir. Üretilcek kirecin miktarına ve tane boyutuna bağlı olarak dikdörtgen, dairesel veya özel tasarımlı fırınlar seçilir. Fırınlarda kullanılan taş boyutları genel olarak 40-90 mm arasındadır.

Maerz fırınlarında yüksek kireç kalitesinin ana nedeni fırının, kalsinasyon zonundan gelen ısı fazlasını tamamen kullanıp, kalsinasyon bölgesine gelen kireçtaşlarının kolay pişmesinin sağlanmasıdır. Fırın birbirine bir kanalla bağlı iki şafttan oluşur. Bu sistemde prensip, şaftlarda yanmayı dönüşümlü olarak

sağlayarak prosesde çıkan yanma gazlarını bağlantı kanalından geçirip yanmayan şafttaki kireçtaşıını ön ısıtmada kullanmaktır.

Kanal bölgesine kalsine olmuş vaziyette inen kireç, soğutma havası ile soğutulup, alttan hareketli masalar yardımıyla alınır. Kanal bölgesine inene kadar kireç tamamen kalsine olması nedeni ile yüksek reaktivite ve düşük kızdırma kaybına sahip olur.

Kireçtaşının fırınlarda yakılmasıyla elde edilen sönmemiş kirecin ekonomik ve aynı zamanda iyi kalitede üretilebilmesi için proses girdileri olan kireçtaşı, yakıt ve refrakter malzemenin uygun seçimi önemlidir.Eser miktarda kükürt barındıran ve hiç kül bırakmayan doğalgazla çalışılan fırınlarda daha reaktif ve kaliteli kireç üretilebilmektedir.

Kireç kalitesi üzerinde büyük etkisi olan kireçtaşı analizi, yakıt, refrakter seçimi gibi parametreler dışında kaliteye doğrudan etki eden birçok parametre vardır. Fırındaki uzun süreli duruşlar, kireçtaşı tane boyutu, hava sıcaklığı, seçilen üretim kapasitesi,fırına beslenen taş miktarındaki sapmalar, ton başına fırına gönderilen hava miktarı takibi ve kontrolü de kireç kalitesine etki edebilen önemli parametrelerdendir.

Dairesel kesitli paralel akışlı Maerz fırınlarında yüksek kaliteli kireçtaşı ve doğalgaz kullanılarak fırın yanma parametrelerinin kireç kalitesine etkilerini inceleyen herhangi bir çalışma bulunmamaktadır.

Tosyalı Kireç Üretim Tesisi ülkemizde kullanılmakta olan Maerz tipi fırın ocaklarına örnek teşkil etmekte olup, bu tez sonrasında kapasite artırımı yapılan ender tesislerdendir. Uygulanan denemeler sonucunda üretim hızında %7'lik bir artış olmuştur. Bu artış sayesinde kireç sektöründeki artan talepler ve stokların tükenmesi durumlarında fırınların kapasitelerinin artırılabilceği görülmüştür.

Adana Çelemlı bölgesinde bulunan Vişne Madencilik'e ait petrokok kömürü ile çalışan çift şaftlı dörtgen fırınlarda ise yakıt tane iriliğinin kireç kalitesi üzerine olan etkileri ve yakıt tasarrufu üzerine çalışma yapılmıştır. Önce, kok kömürü tane iriliği analizlerinde 90 mikron üzeri kok kömürü miktarı arttıkça,

kireç kalitesinin yükseldiği ancak zamanla kalitede yer yer düşüşler gözlendiği görülmüştür. Kalsinasyon bölgesindeki yanma da alev boyunun uzadığı, kanal sıcaklıklarının 1000°C'nin üzerine çıktığı, sert pişme ve bunun sonucu ile fırın içerisinde yapışmaların meydana geldiği gözlenmiştir. Yakıtta 90 mikron üzerindeki malzemenin %22'yi geçmeyecek şekilde çalışılması gerektiği sonucuna varılmıştır. Yakıt tane iriliğinin 90 mikron elek analizi ile %1'in altına düşürülmesi, buna mukabil fırınlardaki kireç kalitesinin iyileştiği, ince kömürün fırına girdiği tarihten itibaren pişirme işleminin fırının yakma bölgesinde daha homojen bir hale geldiği ve yakıt kullanım miktarının azaldığı görülmüştür. Ayrıca, fırına gönderilen yakıt miktarı azaldığı için fırına geri dönüşümü yapılan kül miktarının azalması ile fırın içerisindeki kl kaynaklı yapışmaların (bloklaşma) azaldığı görülmüştür.

Yine Vişne Madencilik firmasına ait fırınlarda yapılan çalışmada fırınlarda sürekli emisyon ölçüm sistemi kullanılmış, fırın baca gazı ölçümleri sürekli olarak bilgisayar üzerinde takip edilmiştir. Tesisteki fırın emisyon kaynaklarının ve toz gaz emisyon konsantrasyonlarının Sanayi Kaynaklı Hava Kirliliğinin Kontrolü Yönetmeliği'nde verilen sınır değerlerin altında olduğu görülmüştür. Aylık periyodlar ile emisyon ölçümü ve kontrolü yapılması yeterli olduğu, ancak fırınlarda petrokok kömürü kullanıldığından ve kömür alınan firmaların çeşitlilik göstermesi nedeni ile bacada PAH (polisiklik aromatic hidrokarbonlar) lmlerinin yapılması gerekli olduğu sonucuna ulaşılmıştır.



TEŞEKKÜR

Çalışmamın her aşamasında değerli bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım, sonsuz yardım ve desteğini aldığım danışman hocam Sayın Prof Dr. Özen KILIÇ'a teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışmamın deney aşamalarında emeği geçen başta deneylerimin yürütülmesi ile ilgilenen Vişne Madencilik A.Ş. Yatırım Müdürü Sayın Ali KIRILMAZ'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Manevi desteği ile her zaman benimle olan ve bana her zaman teşvikte bulunan Annem Yıldız GÜLERMAN, Babam Bilgiç GÜLERMAN ve kardeşim Taylan GÜLERMAN'a teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

SAYFA

ÖZ	I
ABSTRACT.....	II
GENİŞLETİLMİŞ ÖZET	III
TEŞEKKÜR.....	VII
İÇİNDEKİLER	VIII
ÇİZELGELER DİZİNİ	X
ŞEKİLLER DİZİNİ	XII
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	XIV
1. GİRİŞ	1
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	3
3. KİREÇTAŞI VE KALSİNASYON	7
3.1. Kireç ve Kireçtaşı Özellikleri	7
3.1.1. Kireçtaşındaki Safsızlıklar	9
3.1.2. Kireçtaşının Fiziksel Özellikleri	9
3.1.3. Kireçtaşının Kimyasal Özellikleri.....	11
3.2. Dünyada Kireç	13
3.3. Kireç Sektörünün Sorunları ve Geleceği.....	14
3.4. Çevre İle İlgili Sorunlar	14
3.5. Kireç Ürünlerinin Kullanıldığı Bazı Potansiyel Alanlar	15
3.6. Kireç Üretim Tekniği	16
3.7. Fırın Tipleri	22
4. MATERYAL VE METOD	29
4.1. Materyal	29
4.2. Metot.....	30
4.2.1. PLC(Programlanabilir Mantıksal Denetleyici) Sisteminden Alınan Veriler	30
4.2.2. Kızdırma Kaybı Deneyi	32

4.2.3. Aktif Kalsiyum Oksit (CaO) Deneyi	33
5. ARAŞTIRMA BULGULARI	35
5.1. Tosyalı/Cezayir Firmasına ait Kireç Fırınlarda Kireç Kalitesi Üzerine	
Yapılan Çalışmalar	35
5.1.1. Timuşent Bölgesi/Cezayir Kireçtaşları ve Kireç Analizleri.....	35
5.1.2. Doğalgaz	37
5.1.3. Yakıt Türünün Üretilen Kireç Kalitesine Etkisi.....	37
5.1.4. Yakıt Kimyasal Analizi.....	38
5.1.5. Fırındaki Duruş Sürelerinin Üretilen Kireç Kalitesine Etkileri	39
5.1.6. Günlük Üretim Kapasitesinin Kireç Kalitesi Üzerine Etkileri.....	40
5.1.7. Fırın Maksimum Kapasite Denemesi.....	41
5.1.8. Hava Durumunun Üretilen Kireç Kalitesine Etkileri.....	42
5.2. Adana/Vişne Madencilik Firmasına ait Kireç Fırınlarda Kireç Kalitesi	
Üzerine Yapılan Çalışmalar.....	44
5.2.1. Baca Gazı Emisyonları.....	44
5.2.2. Yakıtın İnceliğinin Üretilen Kireç Kalitesine Etkileri	45
6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	47
KAYNAKLAR	49
ÖZGEÇMİŞ	51
EKLER.....	52

ÇİZELGELER DİZİNİ

SAYFA

Çizelge 3.1. Sıcaklık değişimi-özellül ısı arasındaki bağıntı	11
Çizelge 3.2. Çeşitli kireç fırını tiplerinin karşılaştırılması.....	24
Çizelge 5.1. Timuşent bölgesi kireçtaşları XRF analizi sonuçları (%).....	36
Çizelge 5.2. Maerz Fırınında üretilen kirecin analizi (%).....	36
Çizelge 5.3. Cezayir Bölgesi doğalgaz analizi (%).....	37
Çizelge 5.4.Cezayir/Tosyalı Kireç Fırını Doğalgaz Kimyasal Analizi.....	39
Çizelge 5.5. Fırın maksimum kapasite denemesi.....	42
Çizelge 5.6. Hava durumunun kireç kalitesi üzerine etkileri	43
Çizelge 5.7. Fırın baca gazı emisyon ölçümleri.....	44



ŞEKİLLER DİZİNİ

SAYFA

Şekil 3.1.	Kalsinasyon süresinin kireçtaşı ısıısına ve dönüşümüne etkisi	20
Şekil 3.2.	Sönmemiş kireç yoğunluğunun kalsinasyon süresi ile değişimi	21
Şekil 3.3.	Kireçtaşı ebat ve geometrisinin kalsinasyon süresine olan etkisi	21
Şekil 3.4.	Maerz Fırını Tipleri	24
Şekil 3.5.	Maerz fırını Şematik gösterimi.....	25
Şekil 4.1.	300 ve 600 ton kapasiteli fırınlar.....	29
Şekil 4.2.	Kireç tesisi genel görünümü.....	30
Şekil 4.3.	PLC sistemi ana ekran görünümü.....	31
Şekil 4.4.	Kamara tipi yüksek sıcaklık fırını	32
Şekil 4.5.	Aktif kalsiyum oksit deneyi	33
Şekil 5.1.	Timuşent bölgesi kalker ocağı görünümü	35
Şekil 5.2.	Fırındaki duruş sürelerinin üretilen kireç kalitesi üzerine etkileri.....	40
Şekil 5.3.	Fırın üretim kapasitesinin üretilen kireç kalitesine etkileri	41
Şekil 5.4.	Toz emisyon sınırları (SKHKKY).....	45
Şekil 5.5.	Kömür inceliğinin üretilen kireç kalitesi üzerine etkisi.....	46



SİMGELER VE KISALTMALAR

°C	: Santigrat derece
CPU	: Merkezi İşlem Birimi
dev/dk	: Devir/dakika
gr/cm ³	: Gram/santimetreküp
IN	: Giriş Birimi
j	: Joule
kcal/kg	: Kg başına düşen kalori miktarı
KT	: Kireçtaşı
kwh/ ton	: Ton başına düşen kilowatt
m	: Metre
m ²	: Metrekare
m ³	: Metreküp
mbar	: Milibar
mg/L	: Miligram/litre
Nm ³	: Norm metreküp
MTA	: Maden Tetkik Arama Genel Müdürlüğü
Out	: Çıkış Birimi
PLC	: Programlanabilir Mantıksal Denetleyici
ppm	: Parts per million
RAM, ROM	: Bellek Birimi
sn	: Saniye
t/s	: Ton/saat
XRF	: X-Ray fluorescence



1. GİRİŞ

Kireç antik çağlardan beri bilinen ve çok yönlü kullanımı olan bir maddedir. Kimyasal bileşiminde asgari %90 kalsiyum karbonat (CaCO_3) bulunan tortul kayalara kalker ya da kireçtaşı adı verilmektedir. Bu kayacın mineralojik bileşiminde asgari %90 kalsit minerali bulunmaktadır. Kireçtaşı saf halde kalsit ve çok az miktarda aragonit kristallerinden oluşmaktadır. Kalsit ve aragonit kalsiyum karbonatın iki ayrı kristal şekli olup teorik olarak %56 CaO ve %44 CO_2 ihtiva etmektedir. Ancak tabiatta hiçbir zaman saf olarak bulunmamaktadır. İkinci derecede değişik madde ve bileşiklerin içinde yer alması nedeni ile orijinal halde sarı, kahverengi ve siyah renklerde görülebilmektedir (Boynton, 1980).

Kireçtaşının sertlik derecesi 3, özgül ağırlığı $2,5-2,7 \text{ g/cm}^3$ arasındadır. Yeraltı sularında travertenler şeklinde, deniz ya da tatlı sularda ise kimyasal, organik veya mekanik çökeltme sonucunda kalker yatakları oluşmaktadır. Oluşum süreçlerinden de anlaşılacağı üzere kireçtaşı iki ana grupta organik ve kimyasal kireçtaşları otokton ve klasik kireçtaşları ise allohton olarak toplanabilmektedir. Yaygın olarak oluşan kireçtaşlarının çoğu organik, detritik ve kimyasal materyaller ihtiva etmektedir.

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

Yüksek kalsiyumlu kireçtaşları %97-99 CaCO_3 içermektedir. Dolomitik kireçtaşlarında MgCO_3 oranı %43'e kadar yükselebilmektedir. Oluştığı yere,

içerdiği safsızlıkların cinsi ve miktarına, kullanım alanlarına göre 40 kadar kireçtaşı cinsi bulunmaktadır. Bunların bazıları; bitümlü kireçtaşı, tebeşir, kimyasal kireçtaşı, demirli kireçtaşı, litografik kireçtaşı, flux kireçtaşı, fosilli kireçtaşı, camtaşı, hidrolik kireçtaşı, mermer, marn, oolitik kireçtaşı, silikatlı kireçtaşı, traverten, silikatlı kireçtaşı olarak sayılabilmektedir.

Açık işletme yöntemi ile üretilen kireçtaşı, çeneli kırıcılarda 20 cm boyutuna kadar indirilmekte ve elekler yardımı ile kum, mıcır (-4 cm) ve fırın taşı olarak tasnif edilmektedir. Dikey şaftlı ve Eberhart tipi kireç fırınlarında daha çok 4-20 cm boyutundaki kireçtaşı fırın taşı olarak alınmak sureti ile tasnif edilmekte; fırında meydana gelebilecek tıkanıklıklar minimuma indirilmekte ve kireçtaşının homojen kalsinasyonu sağlanmaktadır. Ancak yatay (rotary) fırınlarda daha küçük boyutlu kireçtaşlarında kalsine edilebilmektedir.

Çalışmaya esas oluşturan fırınlarda yapılan iyileştirme çalışmaları ile kapasitenin artırılması, yakıt ekonomisinin sağlanması ve minimize edilmesi, çevre açısından yanma sırasında oluşan emisyon değerlerinin yönetmelikte belirtilen sınır değerlerde tutulması ve bunlar için yapılan otomasyon çalışmaları ile proses kontrolünün insan faktörü en düşük seviyede tutularak sağlanması amaçlanmıştır. Yapılan yeni düzenlemeler ile yanma kontrol altında tutulmuş olup, baca gazı ve eksik yanma emisyonları olabildiğince azaltılmıştır.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Ülkemizde ve dünyada kireç üretim şekilleri, kireçtaşı ve özellikleri ile ilgili çeşitli araştırmalar bulunmaktadır.

Kılıç (2005), yapmış olduğu doktora tezinde, klasik Eberhart tipi kireç fırınları ile paralel akışlı Maerz fırınlarının kalsinasyon parametrelerini karşılaştırmış ve bunların Çukurova bölgesi kireçtaşları üzerinde uygulamalarına değinmiştir. Ceyhan yöresi kireçtaşları ve Karaisalı yöresi kireçtaşlarından patlatma sonrasında blok numuneler alınarak, bu numuneler üzerinde, kalitatif mineralojik analiz, porozite ölçümleri, yüzey alanı ölçümleri, kalsinasyon işlemleri, SEM analizleri gerçekleştirilmiştir. Laboratuvar ölçeğinde farklı sıcaklık değerlerinde pişirilen kireçlerin porozite ve yüzey alanı ölçümleri yapılmış ve en iyi, en reaktif sonuçların 1000 °C’de pişirilen kireç örneklerinden elde edildiği; 1000 °C’nin üzerindeki sıcaklıklarda ise kirecin reaktivitesinin düştüğü belirlenmiştir. Ayrıca Klasik Eberhart fırınında yapılan iyileştirme çalışmaları ile (fırın izolasyonu, kireçtaşı boyutunun küçültülmesi, hidrolik boşaltma, yakıt ilavesi, desülfürizasyon ünitesi ve bilgisayar kontrolü) fırının en optimum şekilde çalışabileceği belirlenmiştir.

Anıl ve Kılıç (2005), farklı kalsinasyon ortamlarının kireç üretimi üzerindeki etkilerini incelemiştir. Birinci aşamada, geleneksel Eberhart fırınlarına hammadde temin edilen Ceyhan kireçtaşlarının ve çift şaftlı Maerz Fırınlarına hammadde temin edilen Karaisalı kireçtaşlarının kimyasal, mekanik, termal özellikleri belirlenmiş ve bulunan değerler SEM incelemeleri ile desteklenmiştir. ikinci aşamada ise, her iki tip kireç fırınında üretilen kireçlerin özellikleri (özgül yüzey alanı, toplam CaO, KK, T60) belirlenmiş ve örnekler SEM ile de analiz edilmiştir. Ayrıca her iki yöre kireçtaşlarından alınan örnekler geleneksel Eberhart fırınında pişirilmiş ve oluşan kireçlerin özellikleri belirlenerek fırın tipinin kalsinasyon üzerindeki etkisi vurgulanmıştır.

Çiçek (2006), kireç üretim teknolojisi Türkiye’de kireççilik ve kirecin kullanım alanlarına değinmiş ve Türkiye’de olmayan ancak ülkemizin kalkınması açısından üzerinde durulması gereken bazı teknolojilere örnek vermiştir. Üretim prosesinin basitliği ve tüketicisinin kalite bilincinin gelişmemiş olması neden ile kirecin ülkemizde pek çok kişi veya işletme tarafından denetimsiz bir şekilde üretildiği, bu durumun çevreye ve tüketiciye zarar verdiğini ve en kısa zamanda müdahale gerektiğini vurgulamıştır.

Meier ve arkadaşları (2006), endüstriyel kireç üretimi için güneş enerjisiyle çalışan kimyasal bir reaktör geliştirmişlerdir. Dolaylı olarak ısıtılan 10 kW’lık çok tüplü döner fırın prototipi ile 1-5 mm arasındaki kireçtaşı partiküllerini işleme tabi tutmuş ve yanma yan ürünleri ile kirlenmemiş, yüksek saflıkta kireç üretebilmişlerdir. Güneş enerjisi ile üretilen kirecin, reaktivite ve kalsinasyon derecesi olarak en yüksek endüstriyel standartları sağladığı görülmüştür. Fosil yakıt yerine güneş enerjisi kullanılmasıyla, CO₂ emisyonlarının kireç üretim tesislerinde %20, çimento üretiminde ise %40 oranında azaltılabileceğini tespit etmişlerdir. Ancak bu üretim şekli günümüz üretim şekillerinden daha pahalıya mal olmaktadır.

Senegacnik ve arkadaşları (2008), döner yataklı fırının yanma gazlarının yanma çemberinde yeniden dönüştürülerek geri kazanıldığı şekilde modellenerek hava fazlalık katsayısının optimal seviyeye düşürülmesi üzerine çalışmışlardır. Kireç yakmak için kullanılan bazı eski tip döner yataklı fırınların işletimi sırasında karşılaşılan güçlüklerden biri de fırının en uygun hava fazlalık katsayısında nasıl işletileceğidir. En uygun hava fazlalık katsayısında işletim durumunda yanma odasında oluşan aşırı yüksek sıcaklıklar nedeniyle alevlerin daha yüksek miktarlarda ikincil soğuk hava beslemesi kullanılarak soğutulması gerekmektedir. Bu durum fırından çıkan egzoz gazlarından (yığın kayıpları) daha yüksek miktarda ısı kaybına neden olmakta, dolayısıyla daha yüksek yakıt tüketimi ve düşük fırın verimine yol açmaktadır. Kireç yanması sırasında hava fazlalık katsayısının arttırılmasının etkileri incelenmiştir. Yapılan çalışma sonucunda yanma

odasındaki sıcaklıkların izin verilen sınırlar içinde kalması sağlanırken yığın kayıpları da azaltılmaktadır ki bu aynı zamanda kireç üretimi sırasındaki enerji tüketiminin düşürülmesi anlamına gelmektedir.

Kocabıyık ve arkadaşları (1993), kireç üretiminde petrokok kullanımı sonucu açığa çıkan SO_2 emisyonunu incelemişlerdir. Bu çalışmada modern kireç fırınlarında, yakıttaki kükürdün atmosfere atılıp atılmadığını teorik ve deneysel olarak incelemiş olup, incelemeyi dört tip kireç fırınında yapmışlardır. İnceleme sonucunda, yakıtın yanması sonucu ortaya çıkan SO_2 'nin, üretilen kireç tarafından tutulabildiği, bu nedenle modern kireç fırınlarında yüksek kükürtlü yakıtlar kullanmanın hava kirliliği açısından bir sakıncası olmadığı görülmüştür.

Çiçek (2006), Kimtaş A.Ş.'ye ait kireç fırınlarının yenilenmesi üzerine çalışmalar yapmıştır. Bu çalışmada, Öztüre Holding grubuna ait Kimtaş kireç fabrikasındaki iki kireç fırının modernizasyon çalışmalarını ve bu çalışmaların fırın üretim miktarı, kireç kalitesi, kireç üretim maliyeti ve fırın emisyon değerleri üzerine olan etkilerini incelemişlerdir. Buradaki modernizasyon çalışmalarında temel olarak, fırın üretim kapasitesinin artırılması, fırınlarda her türlü mikronize katı yakıt kullanılmasının sağlanması ve özgül yakıt sarfiyatının düşürülmesi, kireç kalitesinin iyileştirilmesi ve sürekliliğinin sağlanması, fırınlarda proses otomasyonunun sağlanması ve proses kontrolünde insan faktörünün en az seviyeye indirilmesi ve fırınlardan çıkan zararlı emisyonların en düşük seviyeye indirilmesi amaçlanmıştır. Sonuç olarak yakıt sarfiyatında %25'lik bir düşüş sağlanırken, toz emisyon oranında %75, karbonmonoksit oranında %90, kükürt dioksit emisyonunda ise %100'lük bir düşüş sağlanmıştır.

Malahat Fardadi (2010), Kireç fırınlarının çalışmasındaki en büyük sorunlardan biri olan tozlaşma sorunu üzerine çalışmalar yapmıştır. Toz parçacıkları fırın çalışmasına müdahale eder ve fırın verimini azaltır. Döner kireç fırınlarında toz oluşum oranını tahmin etmek için sayısal bir model geliştirilmiştir. Geliştirilen model, farklı yakıt ve hava debilerinde tam ölçekli bir kireç fırınının çalışmasını simüle etmek için kullanılmıştır. Tezde sunulan sonuçlar, toz

oluşumunun büyük ölçüde fırın gazı hızından etkilendiğini göstermiştir. Diğer çalışma koşullarının etkisinin çalışılan aralıklar dahilinde ihmal edilebilir olduğu bulunmuştur.

Yan-Zhi Cai ve arkadaşları (2017), Kireçtaşı kalsine eden fırınlarda meydana gelen refrakterdeki yapışma oluşumuna yol açan faktörleri anlamak için kireç fırınındaki halka oluşum mekanizmasını, yakıt olarak bazı kül içerikli pulverize kömürler kullanılarak analiz etmiştir. Kompleks kömür külü cürufu sisteminde halka oluşumuna ilişkin cüruf miktarı ve kalitesinin tahmininde FactSage yazılımı ve viskozite modelini kullanmışlardır. Sonuç olarak yüksek CaO ve Fe₂O₃ içeriklerinin kül füzyon sıcaklığını ve cüruf sıvısının viskozitesini düşürdüğü; yüksek Al₂O₃ ve SiO₂ içeriğinin ise, kömür külü füzyon sıcaklığını ve cüruf sıvısının viskozitesini arttırdığını gözlemlemişlerdir.

3. KİREÇTAŞI VE KALSİNASYON

Kireç, kireçtaşı'nın fırınlarda 900°C'de pişirilmesi sonucu elde edilen, suyla karıştırıldığında, tipine göre havada veya suda katılaşma özelliği gösteren, beyaz renkli, inorganik esaslı bağlayıcı madde türüdür. Dünya'da kireç ürünleri kadar çok çeşitli kullanım alanları olan bir ürün daha mevcut değildir. İnsanlığın kireçtaşı'nı ne zaman fırınlarda yakıp sönmemiş kirece dönüştürdüğü ve daha sonra suyla söndürüp harç yapımında kullandığı tam olarak bilinmemekle beraber Türkiye'nin doğusunda bulunan kireç harçlı kalıntılar 14000 yıl öncesine dayanmaktadır. Bu bölümde kireç ve kireçtaşı'nın oluşum süreci, ülkemizde ve dünyada kirecin kullanım alanları, kireç üretim teknikleri ve fırın türleri de incelenmiştir (Lokman, 2000).

3.1. Kireç ve Kireçtaşı Özellikleri

Kireçtaşı kimyasal ve organik etkilerle akarsularda çöken maddelerin oluşturduğu bir kayadır. Bütün jeologlar kireçtaşı'nın safsızlıklar hariç, kalsit, aragonit, dolomit ve manyezit gibi dört ana minerale oluştuğunu belirtmektedir (Boynton, 1980).

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

Karbonik ve diğer mineral asitleri içeren çözeltilerin ve aşınmanın etkisi ile yapısında kalsiyum bulunduran kayalar parçalanmaktadır. Bu şekilde serbest kalan kalsiyum akarsularla denize taşınmaktadır. Çözülmüş halde bulunan kalsiyum

karbonatın bir kısmı deniz suyundaki düşük çözünürlük nedeni ile tortullaşmaktadır. Kireçtaşı içeren mağaralardaki dikitler, kireç içeren tuzlu çözeltilerden yapısındakarbon dioksit bulunan kireçlerin çökmesi ile oluşmaktadır. Tuzlu çözelti oyuklara sızmakta ve su, ısı etkisi ile buharlaşmaktadır. Çözelti bu şekilde fazlası ile doymuş hale geldiğinden, çok iyi dağılmış olan tortular ayrılmakta, yavaş yavaş sertleşmekte ve süregelen dehidrasyon sonucunda da kristalleşmektedir. Özellikle geniş deniz dişi bölgelerinde, kalsiyum karbonat içeren çok büyük bölgeler oluşmaktadır. Bu kütleler, ilk önce kireç çamuru halinde olmaktadır. Kurumuş deniz bitkileri ve omurgasız hayvanlar, bu kireç çamuru içindeki kirecin iskeletini oluşturmaktadır. Bütün bu maddeler daha sonra kireçtaşı haline dönüşmektedir (Betehtin, 1957).

İçindeki kalsiyum karbonat oranını baz alarak yapılan klasifikasyona göre kireçtaşı cinsleri aşağıdaki gibi sıralanır.

Çok yüksek kalsiyumlu kireçtaşı KT	: CaCO_3 : En az %97
Yüksek kalsiyumlu KT	: CaCO_3 : En az %95
Yüksek karbonatlı KT	: $(\text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3)$: En az %95
Kalsitik KT	: MgCO_3 : %5
Magnezyumlu KT	: MgCO_3 : %5-20
Dolomitik KT (Dolomit)	: MgCO_3 : %20-40
Yüksek magnezyumlu dolomit	: MgCO_3 : %40-46

Yurdumuzda da bol miktarda bulunan çökel kayalar, dünyamız üzerindeki kara parçalarının %66'lık bölümünü örtmektedir. Bu örtü tabakasının dağılımı aşağıda verilmiştir.

Çamur taşları, killeri ve şeyiller	: %55-65
Kumtaşları ve konglomeralar	: %20-25
Karbonatlı kayalar	: %10-15
Diğer çökeller	: % 5

Kireçtaşı (CaCO_3) ve dolomit $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ana karbonat çökelleri olup, bu çökellerin ancak küçük bir kısmı kireç endüstrisinde kullanılır (Lokman, 2000).

3.1.1. Kireçtaşındaki Safsızlıklar

- a) Magnezyum : Kireçtaşının kullanıldığı birçok saha için safsızlık kabul edilmeyen magnezyumun, kalsit depozitleri içindeki oranı genellikle %4'den küçük veya %11-19 arasındadır.
- b) Silisyum ve Alüminyum : Kil şist ve kum şeklinde genellikle heterojen ama homojen olarak da dağılım gösterebilen ve SiO_2 ile Al_2O_3 formunda olan bu safsızlıklar, kireç yatağının intikaya uğradığı yerlerde yoğunlaşırlar.
- c) Demir : Üçüncü major safsızlık olarak bulunan demir, kireçtaşı yatağında demir karbonat, pirit, limonit, hematit, manyetit şeklinde bulunur. Demir kireçtaşındaki renk problemi meydana getirdiğinden istenmez.
- d) Fosfor ve Kükürt : Karbonatın kimyasal olarak bu elementlerin asitleriyle reaksiyona girip yer değiştirmesiyle oluşurlar. Fosfor için diğer bir kaynak fosiller; kükürt içinse piritir. Yatak içindeki dağılımları homojendir. Demir-çelik endüstrisinde kullanılan kireç için istenmez.
- e) Diğer safsızlıklar : Kireçtaşındaki % 1'in altında organik madde bulunabilir. Fırında kalsinasyon sıcaklığına erişmeden uçup giden organik maddenin çok az miktarı bile kireçtaşı renginin gri-siyah tonları almasına yol açar. Kireçtaşındaki diğer safsızlıklar eser miktarda bulunan manganoksit, kurşunsülfür, kalsiyumflorür, barit, bakır, titan, sodyum ve potasyum, arsenik gibidir (Lokman, 2000).

3.1.2. Kireçtaşının Fiziksel Özellikleri

- a) Tekstür ve kristal yapısı : Tüm kireçtaşı çeşitleri kristal yapıda olup yapıdaki ebat, homojenlik ve düzen durumuna göre yoğunluk ve sertlik

değerlerinde kendi aralarında farklılıklar gösterir. Kalsitik ve dolomitik kireçtaşları rhomhedral; aragonit ise ortorhombik yapıya sahiptir.

- b) Porozite (gözeneklilik) ve su emme kabiliyeti (absorbsiyon): Kireçtaşı %0,1-30; Mermer %0,1-2; tebeşir %15-40; dolomit %1-10 arasında bir gözenekliliğe sahiptir. Gözenek ve organik madde oranına bağlı olan su emme kabiliyeti ise yoğunluğu yüksek bir kireçtaşı için %0,4 mertebesindedir.
- c) Özgül ağırlık : Oda sıcaklığında kalsitin özgül ağırlığı $2,72 \text{ g/cm}^3$; aragonitin $2,94 \text{ g/cm}^3$; dolomitin $2,86 \text{ g/cm}^3$ 'tür.
- d) Görünür yoğunluk : Gözenek oranına ve gözeneklerdeki su miktarına bağlı olarak değişen görünür yoğunluk, 110°C 'de kurutulmuş tipik bir kireçtaşı için $2 - 2,3 \text{ g/cm}^3$; dolomit için $2,7 - 2,9 \text{ g/cm}^3$ arasında değişir.
- e) Dökme yoğunluk (yığın yoğunluğu) : Ögütölüp elenen kireçtaşının birim hacmindeki ağırlığıdır. Dökme yoğunluk, görünür yoğunluğa, ebat dağılımına tanecik şekline ve nem oranına bağlıdır. Örneğin görünür yoğunluğu $1,40 - 1,45 \text{ g/cm}^3$ civarındadır. Genellikle $2 - 2,3 \text{ g/cm}^3$ arasında değişen dökme yoğunluk, ince taneli fraksiyon oranının büyümesiyle % 25'lere varan artışlar gösterir.
- f) Sertlik : Ticari kireçtaşının sertliği genellikle 2-4 mohs arasında değişir. Dolomit daha sert fakat kırılıgandır.
- g) Mukavemet : Mermer ve traverten oluşumlarının çok yüksek mukavemet değerlerine sahip olmasına karşın tebeşir ve marın mukavemet değerleri çok düşüktür.
- h) Basınç veya kırılma mukavemeti: $80 - 2000 \text{ kg/cm}^2$
- i) Kesme mukavemeti: $40 - 210 \text{ kg/cm}^2$
- j) Çekme mukavemeti: $24 - 62 \text{ kg/cm}^2$
- k) Aşınma mukavemeti: $4 - 10 \text{ kWh/t}$
- l) Isı iletkenliği: Gözenek durumuna ve yapıya bağlı ısı iletkenliği, sıcaklık arttıkça azalır. 130°C 'de ölçülen değerler aşağıdaki gibidir.

Kireçtaşı: 0,0039

Dolomit : 0,0034

Tebeşir: 0,0022

m) Özgül ısı: Sıcaklık durumuna göre özgül ısı değişim göstermektedir.

Çizelge 3.1’de sıcaklık farkına bağlı olarak özgül ısı değişimi verilmiştir.

Çizelge 3.1. Sıcaklık değişimi-özgül ısı arasındaki bağıntı

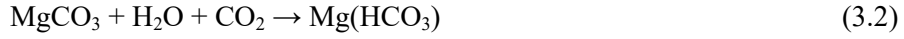
Sıcaklık (°C)	Özgül ısı (kcal/kg)
0	0,191
200	0,239
400	0,270
600	0,296
800	0,322

- n) Erime noktası : Tüm kireçtaşı türleri erimeden önce oksitlerine dönüşürler. CaO’ in erime noktası 2580 °C’dir.
- o) Renk : Genellikle beyaz olan sönmemiş kirecin içindeki demir ve mangan elementleri gri, kahverengi veya sarı renklenmelere yol açabilir. Katı yakıt külü veya yetersiz kalsinasyon da kireci esmerleştirebilir (Lokman, 2000).

3.1.3. Kireçtaşının Kimyasal Özellikleri

Kimyasal stabilite : Kalsitik ve dolomitik kireçtaşları kimyasal olarak en kararlı maddeler arasındadır. 600 °C sıcaklığa kadar kesinlikle ayrışmazlar ve 2 CO ihtiva etmeyen sulardan etkilenmezler. Bununla beraber aragonit, kalsit ve dolomit gibi stabil değildir ve sulu ortamlarda ve ya 400 °C’nin üzerinde kristal yapısını değiştirmeden kalsite dönüşür. Kireçtaşı daha yüksek sıcaklıklarda ayrışarak kalsiyum okside dönüşür (kalsinasyon). Kuvvetli asitler kireçtaşına etkier (karbonik asit hafifçe bir destabilizasyon etkisi yapar).

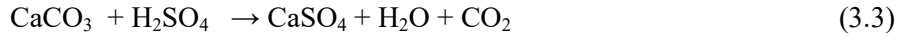
Karbondioksit ile reaksiyon : Kireçtaşının çözünme oranı karbondioksitli sularda artar. Kireçtaşı dönüşümlü bir reaksiyonla kalsiyum bikarbonata dönüşür.



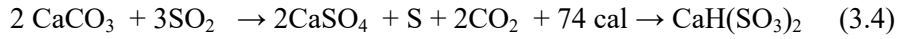
Bikarbonat iyonunun ısıtılmasıyla karbondioksit uçar ve reaksiyon geriye dönerek kalsiyum/magnezyum karbonat yeniden çöker (boru ve kazanlarda çökme mekanizması) CO_2 oranı arttıkça kireçtaşının çözünürlüğü hafifçe yükselir. Örneğin 1 atm CO_2 basıncında 1g/l çözünen kireçtaşı, 30 atm CO_2 basıncında 28 g/l çözünür. Çözünürlük sıcaklıkla ters orantılıdır. Örneğin 1 atm CO_2 basıncında 9 °C’de 1,3 g/l çözünen kireçtaşı 35 °C sıcaklıkta 0.765 g/l; 50 °C de 0,6 g/l çözünür.

pH değeri : Kalsitik kireçtaşının sudaki pH değerinin 8 - 9 olmasına karşın dolomitin pH değeri 9 – 9,2 arasındadır.

Asitlerle reaksiyon : Kireçtaşı genellikle tüm kuvvetli asitlerle CO_2 çıkararak reaksiyona girer ve bu nedenle asit nötralizasyonunda kullanılır.



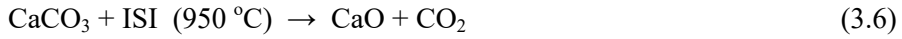
Kalsitik kireçtaşı, seyreltik hidroklorik ve nitrik asitle oda sıcaklığında kolayca reaksiyona girer. Kireçtaşının kükürtlü asitlerde 95 °C’nin üzerinde olan reaksiyonu baca gazı desülfürizasyon prosesinin temel taşıını teşkil eder :



Kireçtaşı azotdioksit ihtiva eden gazlarla da kireç kadar hızlı reaksiyona girer: $\text{CaCO}_3 + 3\text{NO}_2 \rightarrow \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{CO}_2 + \text{NO} + 27 \text{ cal}$ (3.5)

Buna mukabil azotmonoksitle reaksiyona girmez.

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



Kireçtaşının ısıtılmasıyla içindeki CO₂ gazının taşa uyguladığı iç basıncı da dissosiasyonla (dekompozisyon) birlikte artar. Örneğin 600 °C de 0,03 atm basınç, 800 °C'de 0,24 atm, 900 °C'de ise 1 atm olur.

3.2. Dünyada Kireç

Dünyada kireç ürünleri kadar çok çeşitli kullanım amacı olan bir başka ürün mevcut değildir. İnsanlığın kireçtaşını ne zaman fırınlarda yakıp sönmemiş kirece dönüştürdüğü ve daha sonra suyla söndürüp harç yapımında kullandığı tam olarak bilinmemekle beraber, Türkiye'nin doğusunda bulunan kireç harçlı kalıntıların tarih öncesi dönemlere ait olduğu yapılan arkeolojik çalışmalar ile belirlenmiştir.(Kılıç, 2005)

Kireç ürünleri, sanayide belli boyutlarda veya öğütülmüş olarak doğrudan kireçtaşı şeklinde kullanıldığı gibi, örneğin beton ve çimento yapımı, baca gazı desülfürizasyonu gibi alanlarda sönmüş ve/veya sönmemiş kireç formunda da tüketilmektedir(Çiçek, 2006).

Dünyada toplam yıllık üretimi yaklaşık 300 milyon ton olduğu tahmin edilen kireç, en çok demir-çelik sektöründe kullanılmaktadır (Toplam üretimin yaklaşık %40'ı).Bunu kimya sanayi ve diğer sanayi dalları (%17) ile çevresel uygulamalar (%15) izlemektedir (ILA, 2002).ILA'nın 2002 yılı istatistiklerine göre endüstrisi gelişmiş bazı ülkelerde sanayi, çevre ve tarımda kullanılan kirecin toplam kireç üretimi içerisindeki payı aşağıda verilmiştir:

Japonya	:%99
Belçika	: %99
Fransa	: %98
ABD	:%98
İngiltere	: %96
Avustralya	:%96
Almanya	:%92
Türkiye	:%65

Batı Avrupa’da 25 yıl öncesine kadar harç ve sıva kirecinin toplam tüketimdeki payı oldukça yüksekti, ancak yeni yapı tekniklerinin geliştirilmesi, bina yapımının nüfus planlamasına paralel olarak sınırlandırılması ve kirecin yapı harcındaki rolünü kısmen üstlenen katkı maddeleri nedeniyle bu oran günümüzde%10 değerinin altına düşmüş bulunmaktadır.

3.3. Kireç Sektörünün Sorunları ve Geleceği

Kireç satış fiyatı ucuz olan bir malzeme olduğundan kireç üretimi yapan her fabrika için uygun bir satış politikası geliştirilmesi gerekmektedir.Yeni fabrikaların kurulmasına dönük yatırımların planlanmasında ve teşvik edilmesinde ülke genelindeki toplam arz-talep durumundan ziyade bölgesel arz ve talebin dikkate alınması daha uygun olacaktır.(Kılıç, 2005)

3.4. Çevre İle İlgili Sorunlar

Sektörün çevre üzerindeki etkileri, ocak işletmeciliği ve fabrikalardan kaynaklanacak etkiler olmak üzere iki kategoride incelenebilmektedir.Ocakların, ormanlık veya tarım alanları içinde bulunması halinde bu sahalara bir miktar zarar verilmiş olmaktadır.Doğal görünümün bozulmaması için ocak işletmeciliği dikkatli yapılmalı ve kireçtaşı istihracı yapılmış yerlerin ağaçlandırılması konusunda gayret edilmelidir.

Kireç fabrikalarında çevreyi kirletici tek atık, fırınlardan çıkan baca gazıdır. Fırın içerisindeki şarjın filtre görevi görmesi nedeniyle baca gazı içerisindeki katı madde miktarı oldukça azdır. Baca gazının çevre üzerindeki kirletici etkileri içerisindeki kükürt oksitlerden kaynaklanmaktadır. Kükürt oksitlerinin kaynağı öncelikle yakılan yakıtın kükürt içeriğidir. Yakıttaki kükürt oranı arttıkça baca gazının kirletici etkisi de artmaktadır. Ancak, kirecin kükürt oksitlerini tutma özelliği nedeniyle yanma gazlarında bulunan kükürt oksitlerinin çok büyük bir bölümü kireç tarafından tutulmakta ve fırından çıkan gazlar önemli oranda kükürt oksitlerinden arınmış olmaktadır. Araba lastiği dahil yüksek kükürtlü her türlü yakıtlar yamaç ocakları olarak da tabir edilen küçük imalathanelerde kullanılmaktadır. Yanmagazlarının ocak içerisinde seyrettiği yolun kısırlığı ve gazın yanma zonunda çok kısa sürelerde kalıp yeterli yanmanın gerçekleşmemesi nedeniyle bu tip fırınlarda baca gazının filtrasyonu ve kükürt oksitlerinden arındırılması mümkün olmamaktadır. Ayrıca modern bir üretim sistemine sahip olmamaları nedeniyle beklenen verim alınamamakta ve ürün kalitesiz olmaktadır. (Kılıc, 2005)

3.5. Kireç Ürünlerinin Kullanıldığı Bazı Potansiyel Alanlar

Kirecin killi topraklarla fizikokimyasal reaksiyona girerek zaman içinde onun özelliklerini çok büyük ölçüde etkilediği bilinmektedir. Kireçle muamele edilen killi zemin toprağının aglomerasyon ve pozzolonik reaksiyonlar sonucunda mukavemeti gittikçe artan oranlarda yükselmekte ve 10 yıl sonra 20 katına çıkabilmektedir. Bu şekilde ıslah edilen karayolu zemin toprağının üzerine kaplanan diğer katmanlar uzun süre hasara uğramadan kalmakta ve böylece karayolunda yol bakım masrafları da çok büyük ölçüde azalmaktadır. Yurdumuzda henüz uygulanmayan kireçle yol stabilizasyonu Amerika Birleşik Devletleri'nde rutin bir uygulama haline gelmiş olup ülkede 1998 yılında bu amaçla 1.5 milyon ton kireç kullanılmıştır (toplam tüketimin %8.6'sı).

Kireçtaşının çok ince öğütülmesi (%98'i 100 mikrondan daha küçük) veya sönmüş kireç üzerinden CO₂ geçirilerek elde edilen yapay kalsiyum karbonatın çeşitli sanayi mamüllerinde kullanımı son yıllarda hızla yaygınlaşmaktadır. Bu ürünler kağıt endüstrisinde dolgu ve kaplama malzemesi olarak kullanılmakta, böylece kağıt kalitesi yükselmekte, mürekkep sarfiyatı aşırı derecede düşmekte ve kağıt üretimi için daha az ağaç lifine ihtiyaç duyulmaktadır. NCC ve PCC'nin kullanıldığı diğer alanlar boya, plastik, kauçuk, zambk, gıda vb.endüstrilerdir.Kireç ürünleri kullanabilecek potansiyel alanlar arasında:

- a) Kireç-silikat tuğlaüretimi
- b) Atık su çamurlarının gübre olarakkullanımı
- c) Atık suda fosfatgiderimi
- d) Kirlenmiş deniz koylarınınıslahı
- e) Katı çöplerin ıslahı ve briketlenerek yakıtı dönüştürülmesi sayılabilmektedir. (Kılıç, 2005)

3.6. Kireç Üretim Tekniğı

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

Kireç, kireçtaşının fırınlarda 900 °C civarındaki sıcaklıklarda kalsine edilmesi ile elde edilmektedir.



Kireç üretiminde, kireçtaşı veya dolomitik kireçtaşı, irice bloklar halinde özel fırınlarda 900-1000 °C sıcaklıkta kalsine edilerek, sönmemiş kirece (CaO) dönüştürülmektedir.Ticari olarak kireç olarak anılan ürün sönmemiş kireç (CaO) ve sönmüş kireç (Ca(OH)₂) şeklinde üretilmektedir. şekil 3.3."de kalsinasyon

süresinin kireçtaşı ısisına ve dönüşümüne etkisi verilmiş olup, kalsine olan CaCO_3 oranı ve çekirdek yarıçapının zamana bağlı değişimi gösterilmiştir.

Kireç üretim prosesi; kireçtaşı hazırlama, kalsinasyon, söndürme ve paketleme işlemlerinden oluşmaktadır. Hammadde ocaklarından delme, patlatma yöntemiyle çıkarılan kireçtaşı, kırıcılarda kırılıp, (gerektiğinde yıkanarak) elenmektedir. Fırınlara beslenecek boyuttaki kireçtaşları (10-200 mm) kalsinasyon için, daha küçük boyuttakiler ise agrega olarak sınıflandırılmaktadır. Sönmemiş kireç, çeşitli sektörlerin ihtiyacı olarak piyasaya arz edilebildiği gibi, 0-5 mm boyutlarına öğütölüp söndürme ünitelerinde söndürölmek suretiyle <0.090 mm partiköl büyüklüğünde sönmüş toz kireç olarak da yaygın olarak kullanılmaktadır.

Kireç üretiminde ana ünite fırınlardır. Fırın tiplerine, proses koşullarına ve elde edilecek kirecin özelliklerine göre kireçtaşı hazırlanmaktadır. Kireçtaşının kimyasal yapısı, mukavemeti ve aşınma direnci, ısı karşısında ufalanma özelliği, saflığı, boyutları ve şekli kalsinasyonu doğrudan etkileyen özellikleridir. Dünyada kireçtaşının yapısına, kalsinasyon ekonomisine, pazar şartlarına vb. bağlı olarak çok çeşitli tiplerde kireç fırınları geliştirilmiştir. Fırınlarda genel olarak kullanılan yakıtlar fuel-oil, kömür (linyit, kok, petrol koku vs.) ve doğal gaz ve LPG'dir. Kireçtaşının karakteristiği, elde edilecek kirecin kalitesi, yakıt cinsi ve maliyeti, yerleşim durumu, çevre sağlığı, iş güvenliği, üretim kapasitesi ve yatırım maliyeti fırın teknolojisi seçimini etkileyen ana faktörlerdir. Kalsinasyon için gerekli ısı ihtiyacı 860-1800 kcal/kg sönmemiş kireçtir. Bu kadar geniş aralıktaki yakıt tüketim değerleri ve yakıt birim fiyatlarındaki ciddi farklılıkların üretim maliyetine etkisi, fırın yakma sistemi ve yakıt seçiminin önemini artırmaktadır.

Ölkemizde modern fırınların yanı sıra çok eski yıllara ait teknolojiyle, basit fırınlarda da kireç üretimi yapılmaktadır. Bu fırınlarda odun, kömür, bazen denetimsiz olarak lastik ve deri gibi sağlığı aykırı maddeler de yakılmaktadır. Doğal olarak bu şekilde çalışan fırınların yakıt tüketimleri çok fazla olmaktadır. Enerji tüketimi ve maliyeti dikkate alındığında sektörün çevreye zarar vermeyecek, standart bir kalitede, düzenli üretim yapabilecek modern fırınlara

yönelmesi zorunlu hale gelmektedir. Yasal düzenlemeler ve sürekli denetimler sayesinde gerçekleştirilebilecek modernizasyonla, gelişmiş ülkelerde olduğu gibi, ülkemizde kireç tüketiminin ağırlıklı olarak inşaat sektöründen, endüstri sektörlerine kayması sağlanacaktır. (Kılıc, 2005)

Yüzyıllardır dünyanın dört bir yanında pek çok çeşitli teknik ve fırın tasarımı kullanıla gelmiştir. Kireç fırınlarının son yıllardaki satışları nispeten az sayıda tasarımlar üzerinde yoğunlaşmış olmasına karşın, özel uygulama ihtiyaçlarına uygun pek çok farklı alternatif bulunmaktadır. Kullanılacak fırın teknolojisinin seçiminde yanma öncesi ve sonrası mukavemet, toz oluşumu ve ürün kalitesi gibi taş özellikleri mutlaka dikkate alınmalıdır. Pek çok kireç üreticisi, farklı kireç taşı besleme hat boyları ve farklı kireç kaliteleri üretmek üzere muhtelif tiplerde iki yada daha fazla fırını birlikte çalıştırmaktadır.

Kireç yakma sürecinde ısı transferini üç kademeye ayırmak mümkündür:

- a) **Ön ısıtma bölümü** : Kireçtaşı, kalsinasyon bölümünü terk eden gazlarla (örneğin yanma ürünleri, artık hava ve kalsinasyondan gelen CO₂) doğrudan temas ederek ortam sıcaklığından 800 °C üstü sıcaklıklara kadar ısınır.
- b) **Kalsinasyon bölümü** : Yakıt soğutma bölgesinden gelen önden ısıtılmış hava içerisinde ve (tesis projesine bağlı olarak) yakıt eklenmiş ilave bir "yanma" havası içerisinde yanar. Bu 900 °C'nin üzerinde bir sıcaklık oluşturur ve kireçtaşının sönmemiş kireç ve karbon diyoksit ayrışmasına neden olur.
- c) **Soğutma bölümü**: Kalsinasyon bölümünü 900 °C sıcaklıkta terk eden sönmemiş kireç, "soğutma havası", önceden ısıtılmış yakma havasının birkısmı yada tamamıyla doğrudan temas ederek soğur.

Bugün kullanılmakta olan fırınların çoğu, şaftlı yada döner tasarıma sahiptir. Farklı prensiplerde çalışan az sayıda başka fırın da mevcuttur. Tüm bu

tasarımlar üç bölüm kuramını barındırmaktadır. Şaftlı fırınlar genellikle bir ön ısıtma bölümü barındırırken diğer kireç fırınları yani döner ve akışkan yataklı fırınlar bugünlerde münferit ön ısıtıcılarla çalışmaktadır. İki ana ön ısıtıcı tipi kullanımda olup bunlar dikey şaftlı ve seyyar ızgaralı tiplerdir. Çoğu fırın tertibatları katı ve gaz akımlarının karşı akım yönünde kurulur ki bu uygulama genelde kirletici salımlarına sebebiyet verir.



Reaksiyon ürünü kalsiyum oksit veya diğer ismi ile sönmemiş kireç (CaO) bu haliyle kullanıldığı gibi, suyla reaksiyona sokularak sönmüş toz kireç Ca(OH)_2 şeklinde de yaygın olarak kullanılmaktadır.

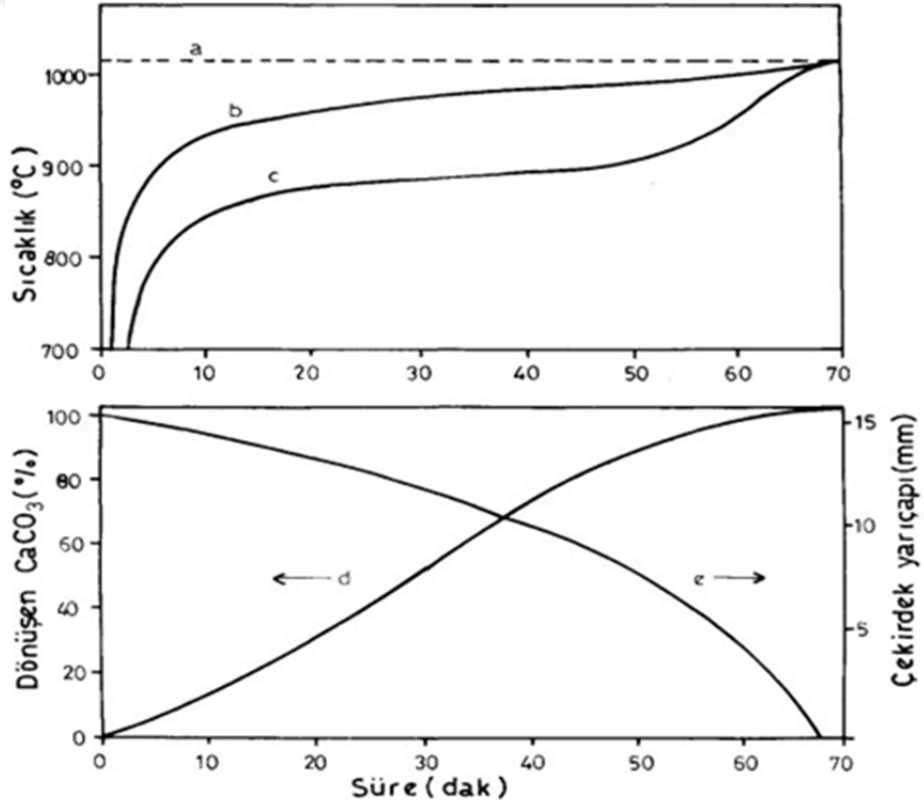
CaO veya CaO+MgO suyla karıştırılarak söndürülünce Ca(OH)_2 veya CaMg(OH)_4 ortaya çıkmaktadır; bunlar sönmüş kireçtir ve kireç olarak kullanılmaktadır.

Kalsinasyon sıcaklığı CO_2 gazının kısmi basıncına bağlı olarak değişir. CaCO_3 , % 100 CO_2 atmosferinde ve 760 mm Hg basıncında 898 °C’de bozunur. Bozunma daima dış kabuktan içeri doğru oluşur. Kireçtaşının boyutu büyüdükçe kalsinasyon sıcaklığı arttırılmalıdır. Dış kabuğun kalsinasyon sıcaklığı ile çekirdeğin kalsinasyon sıcaklığı arasında 150-350 °C fark oluşabilir. Pratikte kalsinasyon 1050-1200 °C arasında yapılır. Kireçtaşının gerekli olan minimum sıcaklıktan daha yüksek sıcaklıklarda kalsine edilmesinin ana nedeni kalsinasyon hızının sıcaklık ile artması ve dolayısıyla fırın kapasitesinin de artmasıdır. Ancak kalsinasyonda elde edilecek kirecin reaktivitesi azalacağından 1200 °C’den yüksek sıcaklıklar, özel durumlar hariç tercih edilmez. %100 saflıkta 1 kg kireç elde etmek için teorik olarak 733 kcal/kg CaO ısı enerjisine ihtiyaç vardır.

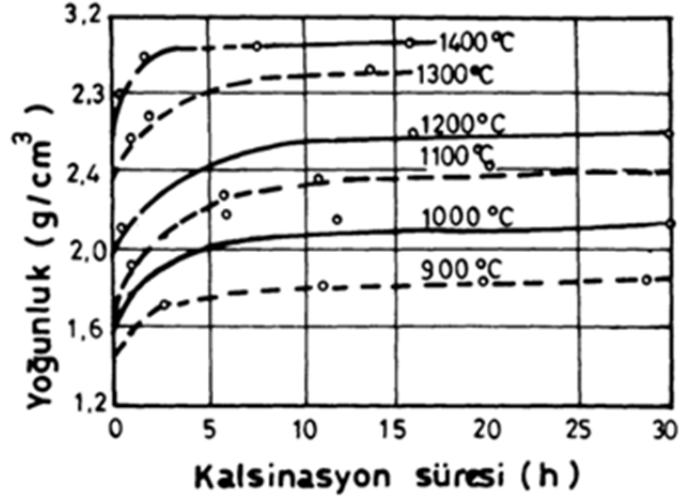
Teorik olarak karbonat dışı minerallerin oranının %1’in altında kaldığı kalkerin 1 kg’ından 0,56 kg sönmemiş kireç elde edilebilir. Bu miktar ise 0,74 kg söndürülmüş kirece eşdeğerdir. Kalkerin kalsinasyonu yüksek oranda endotermik bir olay olup, 1792 kJ/kg kalorifik enerji tüketimine ihtiyaç vardır. Bu denklemdaki

kalsinasyon ısısı CO_2 kısmi basıncına da bağlı olarak değişmekte ve CaCO_3 (%100) CO_2 atmosferinde ve 1 atmosfer basınçta 898°C 'de bozunmaktadır. Bu bozunma sonucunda 1 kg CaO elde edilebilmesi için 3029 kJ'lük enerjiye ihtiyaç vardır.

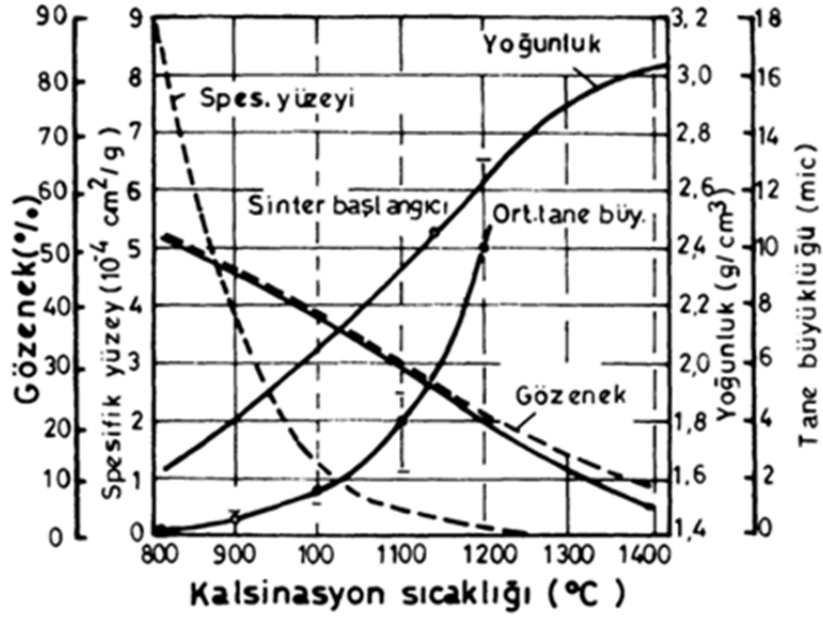
Spesifik kireç yüzeyinin, yoğunluğun, gözenek miktarı ve tane büyüklüğünün kalsinasyon sıcaklığına bağlı olarak değişimi Şekil 3.6'da gösterilmiştir.Şekilden de görüldüğü üzere kalsinasyon sıcaklığının artması ile spesifik yüzey ve gözeneklilik azalmakta, ortalama tane büyüklüğü ve yoğunluk ise artmaktadır (Lokman, 2000).



Şekil 3.1. Kalsinasyon süresinin kireçtaşı ısısına ve dönüşümüne etkisi (Boynton, 1980)



Şekil 3.2. Sönmemiş kireç yoğunluğunun kalsinasyon süresi ile değişimi (Wuhrer,1992)



Şekil 3.3. Kireçtaşı ebat ve geometrisinin kalsinasyon süresine olan etkisi (Wuhrer, 1992)

3.7. Fırın Tipleri

Kireç fırınlarının tarihçesi eski Mısır ve Babil'e dayanır. Ur şehri civarında bulunan ilk fırın MÖ 2000 yılına aittir. Ülkemizde fırın tipleri, yüksek enerji kayıplarına neden olan çalı tipi fırınlardan modern tipteki şaftlı fırınlara kadar büyük çeşitlilik göstermektedir.

Günümüzde ülkemizde yılda yaklaşık 4 milyon ton dolayında tüketim alanına sahip kireç; büyük oranlarda Maerz düşey paralel akışlı fırınlar ve Eberhart tipi klasik fırınlar kullanılarak üretilmektedir.

İlk fırınlarda ağaç ve kireçtaşı istifleri üst üste konmakta ve ağaçlar ateşlenmekteydi. Ateş kontrolsüz bir biçimde 1-2 gün yanmakta ve yüksek enerji kayıpları olmasına rağmen çok küçük miktarlarda kireç elde edilmekteydi. Eski tip sürekli karışık beslemeli fırın kesiti Şekil 3.4'de gösterilmiştir. Kireç üretim tesislerinde en verimli çalışma silindirik gövde ve konik soğutma bölgesi olan fırınlarda sağlanmaktadır. Silindirik şekilde, malzemelerin yüklemesi sırasında homojen dağılım ve fırın içindeki kütleli hareket en iyi biçimde sağlanmaktadır. Ayrıca boşluk ve ısı kaybı azdır.

Dik fırın tiplerinin çoğunda sıcak gazlar ve kireçtaşının akış yönleri terstir (ters akımlı fırın). Bu fırınlardaki enerji tüketimi 950-1700 kcal/kg kireç civarındadır. Dik fırınlara beslenen kireçtaşı ebadı 250 mm kadar büyük olabilmektedir. Dik fırınların kapasiteleri 60-300 t/gün civarındadır. Şekil 3.8'de yüksek kapasiteli bir dik fırın örneği görülmektedir.

Kireç üretiminde kullanılan modern döner fırınlar maksimum 5 m çapında 45-60 m uzunluğunda olup çeşitli tipte ön ısıtma ekipmanları ile donatılmışlardır. Ön ısıtmanın döner fırının içinde yapıldığı eski tip 100 m boyunda döner fırınlar da hala kullanılmaktadır. Döner fırınlarda gaz, sıvı ve katı yakıtlar kullanılabilir. Döner fırınlara beslenen taş boyutu genellikle 10-60 mm'dir. ABD' de hemen hemen bütün kireç fırınları döner fırınlardır. Döner fırınların yakıt tüketimi 1250-2000 kcal/kg ile oldukça yüksektir ve toz tutma sistemleri büyük ve

masraflıdır. Döner fırınların kapasitesi 150-1500 t/gün civarındadır. Maerz ve döner fırınlarda yumuşak pişmiş yüksek reaktiviteli kireç üretilebilirken, ters akımlı dikey fırın tipleri ile yüksek reaktiviteli kireç pişirmek oldukça zordur. Bu fırınlarda genellikle orta sertlikte ve sert pişmiş kireç üretilebilmektedir. 0,2-3 mm boyutundaki kireçtaşlarının kalsine edilebildiği fırınlara akışkan yataklı Dorrcor Fluosolids fırını örnek olarak verilebilir. Çizelge 3.2’de çeşitli kireç fırını tiplerinin kapasitesi, yakıt ve elektrik enerjisi sarfiyatları verilmiştir.

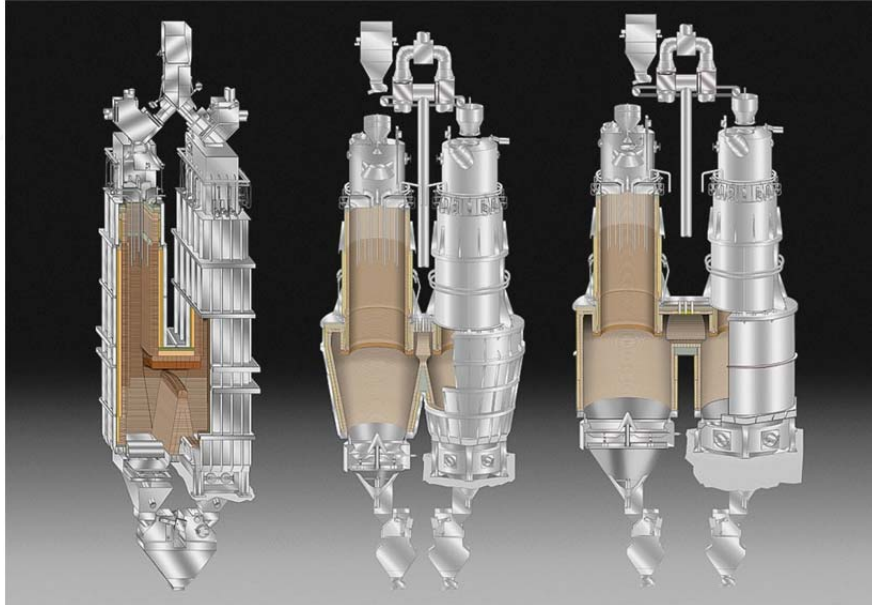
Eski döner yataklı fırınların sürekli olarak aşırı yüksek hava fazlalık katsayısıyla çalışmaları söz konusudur. Bu problem nedeniyle yığın kayıpları artar, fırın verimi azalır ve yakıt tüketimi artar. Artan hava fazlalık katsayılarıyla çalışılmasının sebebi, yanma için daha uygun olması, düşük hava fazlalık katsayılarıyla çalışılması durumunda, yanma odasında aşırı yüksek sıcaklıkların ortaya çıkmasıdır.

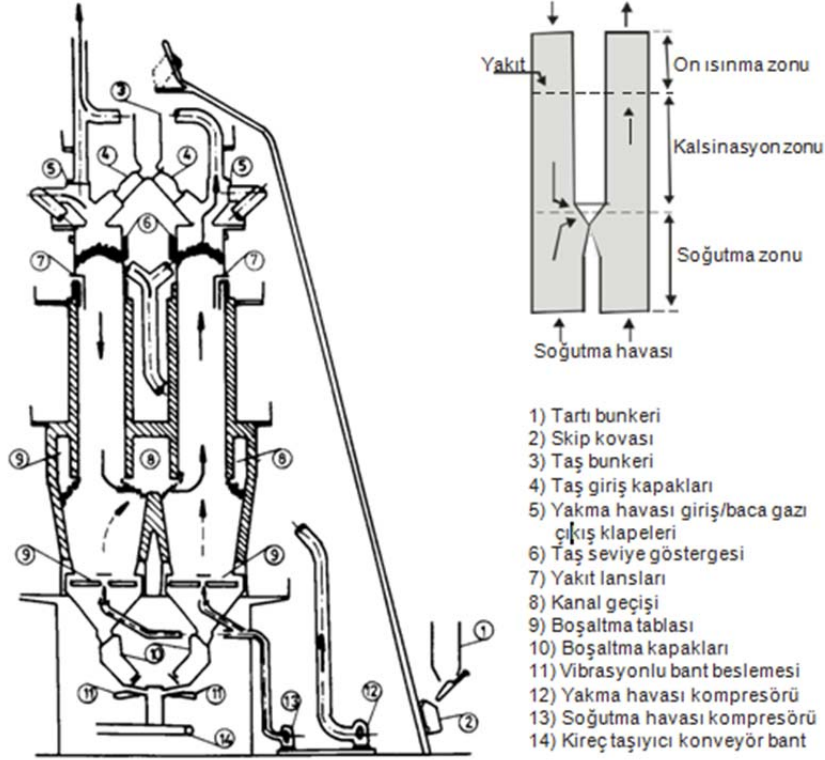
Maerz fırınlarının ısı verimi çok iyi olup yakıt tüketimi 850-950 kcal/kg kireç mertebesinde. Atılan gaz sıcaklığının normal şartlarda 120 °C civarında olması ısı veriminin ne kadar yüksek olduğunu gösterir. Bu fırınlara diğer dikey fırınlara beslenen taş ebadından daha küçük ebatta taşlar beslenebilmektedir. Maerz fırınları, 100-600 t/gün kireç üretimi yapabilecek kapasiteye sahiptir. Paralel iki şafttan oluşan bu fırınlarda ikinci şafttan geçen baca gazı ile etkin bir ön ısıtma sağlanır. Bu işlem sonucu düşük yakıtsarfı, önemli avantajlarındandır.

Eski tip kireç fırınlarında kurutulduktan sonra kullanılan odunlar, kireç taşıyla birlikte üst üste konularak alttan ateşlenirdi. Uzun ve yavaş alev ile yanan kireçtaşı, kirece dönüşürdü. Ağaç tahtası ile yanma koşullarının iyi olmasına karşın uçucu kısımlarının kalsinasyon zonunda buharlaşmasından dolayı ısı verimi açısından düşük değerler elde ediliyordu.

Çizelge 3.2. Çeşitli kireç fırını tiplerinin karşılaştırılması

Fırın Tipi	Kapasite (ton/gün)	Fırın taşı ebadı (mm)	Yakıt Sarfiyatı (kcal/kgCaO)	Elektrik sarfiyatı (kWh/tCaO)
Karışık besleme	100-300	30-150	950-1120	5-15
Çift eğimli	150-175	20-100	Yaklaşık 1030	Yaklaşık 30
Halka kesitli	80-600	10-250	950-1100	18-35
Maerz	100-600	25-200	860-1000	20-40
Küçük taş Maerz	100-300	10-30	860-1000	35-45
Döner (ön ısıtmalı)	150-1500	0-60	1200-1450	20-45
Akışkan yataklı	30-150	0-2	Yaklaşık 1200	Yaklaşık 30

Şekil 3.4. Maerz Fırını Tipleri (<https://www.maerz.com>)



Şekil 3.5. Maerz fırını Şematik gösterimi (Boynton, 1980)

Daha sonra kullanılan iri taneli kömürlerin yanması kısa ve daha şiddetli alev ile olduğundan aşırı pişmiş kireç oranı çoğaldı. Ayrıca yüksek ısılarda ortaya çıkan külün eriyerek kireçle reaksiyon oluşturması, tanelerin kendi aralarında ve rekrakterle yapışma tehlikesini ortaya çıkardı. Baca gazındaki emisyonlar ise çevre sorunlarına yol açtı. Ayrıca, kömür daha az uçucu madde içerdiğinden yanma verimi arttı.

Kirecin yakılmasında yakıt, kirecin kalsinasyonu için gerekli enerjiyi sağlar. Ayrıca proses ile etkileşim gösterir ve yanma ürünleri sönmemiş kireç ile tepkimeye girer. Kireç fırınlarında çok farklı yakıtlar kullanılır. AB’de en yaygın olan yakıt doğal gazdır, ancak kömür, kok kömürü ve fuel oil de yaygın biçimde kullanılır. Fırınların çoğu birden fazla yakıt ile çalışabilir ancak bazı fırınlarda belli

bazı yakıtlar kullanılamaz.Yakıt ısı kullanımını, çıktı ve ürün kalitesini belirgin biçimde etkiler.Bazı yakıtlar için özel ateşe dayanıklı fırın kaplaması gereklidir.

Kireç yakma işlemi için seçilen yakıtlar aşağıda belirtilen nedenlerle önem taşır:

- 1) Bir ton kireç başına yakıt maliyeti üretim maliyetinin %40 ıla 50'sini oluşturabilir,
- 2) Uygun olmayan bir yakıt büyük işletme maliyetleri doğurabilir ve
- 3) Yakıt kirecin kalitesini, özellikle de kalan CO₂ seviyesini, reaktiviteyi ve sülfür içeriğini etkiler.

Buna ek olarak, yakıt seçimi karbon dioksit, karbon monoksit, duman, toz, sülfür dioksit ve nitrojen oksitleri emisyonlarının seviyelerini etkiler ki tüm bunlar çevresel etkiye sahiptir. Yakıt enjeksiyon sistemine göre hazırlanmalıdır, sistem doğrudan ya da dolaylı yanan tipte olabilir. Katı yakıtlarda, kurulu taşıma sistemine uygun partikül ebadını da içerir. Sıvı ve gaz yakıtlarda gerekli basınç ve (gerektiğinde) ısı korunmalıdır.

Kireç fırınlarında uygun refrakter seçimi fırının ekonomik çalışması açısından oldukça önemlidir. Kireçtaşının döküldüğü ön ısıtma bölgesinde çarpma aşınmasına ve ufalanmaya direnci fazla tuğla, yüksek sıcaklıkların olduğu kalsinasyon zonunda ise kimyasal aşınma direnci yüksek ısı iletkenliği az tuğla seçmek gerekmektedir.

Kireç fırınlarında kullanılan refrakter tuğlalar ise iki kısımda incelenebilmektedir.

- a) Yüksek ısı refrakterleri
- b) İzolasyon refrakterleri

Yüksek ısı refrakterleri: Yüksek ısı refrakterlerinin aşınma, mekanik, termal şok, kimyasal direnç vb. teknik özelliklerinin yüksek olması gerekmektedir. Bu nedenle modern şaft fırınlarında ön ısıtma soğutma zonlarında genellikle %35-40, kalsinasyon zonunda ve bazen soğutma zonunda %70 Al_2O_3 içerikli alümina refrakter tuğlalar kullanılmaktadır.

İzolasyon refrakterleri: İzolasyon refrakterleri fırının ısı kayıplarını ve çelik fırın iskeletinin aşırı ısınmasını önlemektedir. Özellikle ısının yüksek olduğu kalsinasyon zonunda (tipik duvar kalınlığı 700-800 mm) izolasyon tuğlaları 4-5 kat örülmektedir. İzolasyon tuğlaları ile yüksek ısı tuğlaları arasına ısı tuğlalarının zarar görmesi durumunda belli bir süre devreye girebilecek kalitede şamot tuğlalar konulmaktadır.

Kireç üretim prosesinde, yanma sonucunda oluşan ve önlem alınmazsa hava kalitesini olumsuz yönden etkileyebilen bazı emisyonlar oluşmaktadır. Bunlar; toz, SO_x , NO_x ve CO_2 'dir. Kok kullanan dikey kalsinasyon fırınlarında baca gazında bulunan teorik CO_2 'in hacimsel oranı %44 olup, bunun %14,6'sı yakıttan, %29,4'ü ise kireç taşından kaynaklanmaktadır (Lokman, 2000).



4. MATERYAL VE METOD

4.1. Materyal

Fırınlarda kullanılan kireçtaşları tesise 110 km mesafedeki ocaktan delme-patlatma yöntemi ile üretilmektedir. Timuşent kireçtaşı örnekleri ortalama %97 CaCO_3 içermektedir. Bünyesindeki safsızlık oranları oldukça düşüktür ve kireç fırınlarında kullanım için uygundur. 2 adet paralel akışlı Maerz fırını ile kireç üretimi yapılmakta olup tesisin günlük kireç üretim kapasitesi 2019 yılı itibariyle 900 ton, yıllık üretim kapasitesi 328.000 ton'dur (Şekil 4.1 ve Şekil 4.2).



Şekil 4.1. 300 ve 600 ton kapasiteli fırınlar



Şekil 4.2. Kireç tesisi genel görünümü

4.2. Metot

4.2.1. PLC(Programlanabilir Mantıksal Denetleyici) Sisteminden Alınan Veriler

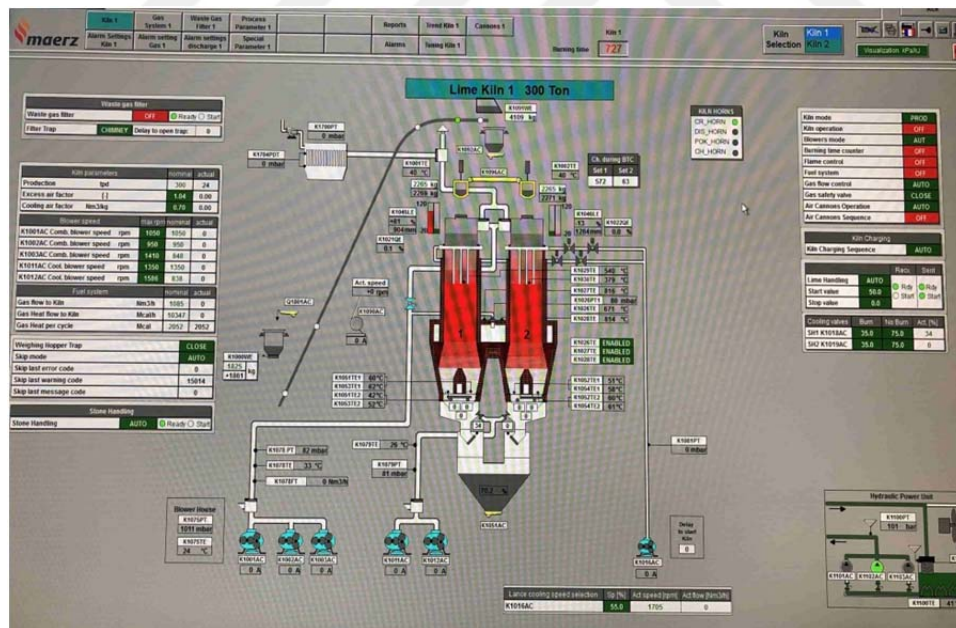
PLC (Programlanabilir Mantıksal Denetleyici), fabrikalardaki üretim bölümlerinde veya makinelerin kontrolü gibi işlemlerin denetiminde kullanılan otomasyon cihazıdır. Normal bilgisayarların aksine PLC'nin birçok giriş ve çıkışı (I/O) vardır. En büyük artıları ise elektriksel gürültülere, sıcaklık farklarına ve mekanik darbelere karşı dayanıklı tasarlanırlar. Farklı markanın PLC'leri kendilerine göre bir işletim sistemi yüklerler. Bu denetleyici sistem, giriş bilgilerini gözle görülmeyecek hızlarla tarayarak buna uygun çıkış bilgilerini gerçek zamana

yakın, cevap verecek şekilde çalışır. PLC, kısa sürede daha çok ve kaliteli ürün üretme, çok düşük hata oranlarına sahip üretim yapma gibi unsurların ön plana çıkmasında büyük rol oynar.

PLC'ler 4 ana bölümden oluşmaktadır.

- a) Merkezi İşlem Birimi (CPU)
- b) Bellek Birimi (RAM, ROM, PROM vb..)
- c) Giriş Birimi (IN)
- d) Çıkış Birimi (OUT)

Proje kapsamında Maerz fırınlarının Şekil 4.3’de görülen PLC otomasyon sisteminden alınan anlık ve geçmişten süregelen veriler ile gözlem yapılmıştır. Sistemdeki hesaplamalar Ekler kısmında verilmiştir.



Şekil 4.3. PLC sistemi ana ekran görünümü

4.2.2. Kızdırma Kaybı Deneyi

Kızdırma kaybı TS EN 196-2 Mart 2002 “Çimento-Deney metotları-Bölüm 2: Çimentonun kimyasal analizi” standardı Madde 7’ye göre yapılır. Kızdırma kaybı oksitleyici ortamda (havada) tayin edilir. Ortamda (975 ± 25 °C)’da kızdırılarak karbondioksit ile su uçurulur ve mevcut oksitlenebilen elementler oksitlenir (Tübitak,2007).

Önceden kızdırılıp tartım alınmış krozeye 1 g civarında kireç tartılır. Ağzı kapakla kapatılan kroze 975 ± 25 °C’deki kül fırınında 5 dakika bekletilir. Kapakçıkları 10 dakika daha beklenir. Desikatörde soğutulan kroze tartılır. Kızdırma kaybı aşağıdaki formüle göre hesaplanır;

$$\text{Kızdırma Kaybı} = [(m_1 - m_2) / m_1] \times 100$$

M1 = Deneye tabi tutulan kirecin kütlesi (g)

M2 = Kızdırma sonrası kirecin kütlesi (g)



Şekil 4.4. Kamara tipi yüksek sıcaklık fırını

4.2.3. Aktif Kalsiyum Oksit (CaO) Deneyi

Aktif Kireç TS 32 EN 459-2 Nisan 1999 “Yapı Kireci–Bölüm 2: Deney Metotları” Standardı Madde 4.7.2’ye göre tayin edilmektedir. Aktif (serbest) kireç (kalsiyum oksit ve kalsiyum hidroksit) şeker çözeltisinin içinde çözülür ve fenolftalein indikatörü eşliğinde hidroklorik asit ile titre edilir. Yüksek reaktif kireçlerin sönme ile birbirine yapışmasını engellemek ve aktif kirecin çözünmesinin tamamlanmasını sağlamak için 1 ml metanol ile ıslatılır 1 g kireç tartılarak üzerine 50 ml su ve 10 gram sakkaroz ilave edilir. 15 dakika kadar karıştırılarak kirecin tamamen çözünmesi sağlanır. İki kat süzgeç kâğıdından süzülür ve süzgeç kâğıdı saf su ile yıkanır. Fenolftalein indikatörü kullanılarak pembe renkten renksiz oluncaya kadar ayarlı hidroklorik asit ile titre edilir.

Hesaplama şu formüle göre yapılır;

$$K_a = (2,804 V_5) / M_2$$

K_a = Aktif kireç muhtevası

V_5 = Hidroklorik asit çözeltisinin hacmi, (ml)

M_2 = Numune kütlesi, (g)



Şekil 4.5. Aktif kalsiyum oksit deneyi



5. ARAşTIRMA BULGULARI**5.1. Tosyalı/Cezayir Firmasına ait Kireç Fırınlarda Kireç Kalitesi Üzerine Yapılan Çalışmalar****5.1.1. Timuşent Bölgesi/Cezayir Kireçtaşları ve Kireç Analizleri**

Fırınlarda kullanılan kireçtaşları tesise 110 km mesafedeki ocaktan delme-patlatma yöntemi ile üretilmektedir. Timuřent bölgesi kireçtaşlarının içeriği izelge 5.1’de verilmiştir. Timuřent kireçtaşı örnekleri ortalama %97 CaCO_3 içermektedir. Bünyesindeki safsızlık oranları oldukça dūřüktür ve kireç fırınlarında kullanım için uygundur. Bu taşların Maerz fırınlarında kullanımı sonucunda üretilen kireç analizleri izelge 5.2’te verilmiştir. İlerleyen araştırma bulgularındaki grafiklerde bu analizler kullanılmıştır.



şekil 5.1. Timuşent bölgesi kalker ocağı görünümü

Çizelge 5.1. Timuşent bölgesi kireçtaşları XRF analizi sonuçları (%)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	S ₂ O ₃	CO ₂
0,27	0,16	0,20	54,70	0,51	0,07	43,93
0,34	0,27	0,12	54,45	0,70	0,12	44,29
0,40	0,38	0,22	54,87	0,70	0,12	43,31
0,72	0,38	0,21	54,45	0,69	0,16	43,71
0,55	0,37	0,20	54,58	0,70	0,17	44,43
0,81	0,19	0,06	54,02	0,56	0,10	43,26
0,33	0,24	0,21	54,34	0,64	0,07	43,17

Çizelge 5.2. Maerz Fırınında üretilen kirecin analizi (%)

Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	S	SO ₃	K.K.	Safsızlık
0,34	0,18	93,44	0,71	0,11	0,27	3,16	1,79
0,27	0,12	93,54	0,70	0,12	0,29	4,26	0,70
0,38	0,22	92,61	0,70	0,12	0,31	3,97	1,69
0,38	0,21	94,42	0,69	0,16	0,39	2,35	1,40
0,37	0,20	93,89	0,70	0,17	0,43	2,43	1,81
0,19	0,06	95,22	0,56	0,10	0,26	2,60	1,01
0,24	0,21	95,40	0,64	0,07	0,17	1,74	1,53
0,31	0,19	95,20	0,73	0,14	0,34	2,22	0,87
0,33	0,13	93,82	0,70	0,08	0,21	3,08	1,65
0,27	0,10	95,56	0,67	0,13	0,34	1,83	1,10
0,27	0,13	94,21	1,01	0,09	0,21	2,82	1,26
0,30	0,12	94,13	0,76	0,06	0,16	3,47	1,00
0,25	0,16	94,54	0,70	0,12	0,29	2,24	1,70
0,21	0,11	94,83	0,65	0,10	0,24	3,00	0,86
0,27	0,10	95,93	0,72	0,08	0,20	1,98	0,72

5.1.2. Doğalgaz

Doğal gaz yer kabuğunun içindeki fosil kaynaklı bir çeşit yanıcı gaz karışımıdır. Bir petrol türevidir. Yakıt olarak önem sıralamasında ham petrolden sonra ikinci sırayı alır. Doğal gazın büyük bölümü (%70-90'ı), metan gazı (CH_4) adı verilen hidrokarbon bileşiğinden oluşur. Diğer bileşenleri; etan (C_2H_6), propan (C_3H_8), bütan (C_4H_{10}) gazlarıdır. İçeriğinde eser miktarda karbondioksit (CO_2), azot (N_2), helyum (He) ve hidrojen sülfür (H_2S) bulunur.

Çizelge 5.3. Cezayir Bölgesi doğalgaz analizi (%)

CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_4H_{10}	CO_2	N_2	Diğer
89,05	6,80	1,14	0,10	1,50	1,06	0,35

5.1.3. Yakıt Türünün Üretilen Kireç Kalitesine Etkisi

Tüm yanma proseslerinde yanma veriminin en yüksek olduğu bir hava/yakıt oranı vardır. Bu oranın altında yanma yetersiz olur ve CO miktarı artar; altında ise ısı enerjisi tüketimi artar, prosesin soğutulması gerekir.

Kalsinasyon bölümü dahilinde sıcaklıkları kontrol altına almak üzere muhtelif teknikler kullanılmıştır. Havanın tamamen kesilmesi etkilidir, ancak yakıt kullanımını arttırmakta ve siyah duman çıkışına yol açabilmektedir. Fırın gazlarının devir daimi fırın sıcaklıklarını özellikle cidarlarda kontrol altında tutmak üzere bazı fırınlarda kullanılmaktadır. Dairevi şaftlı ve paralel akımlı rejenerati fırınlarda yanma gazları kısmen yada tamamen şaftın ilgili kısmı içerisinden kireçle aynı paralelde hareket ettirilmektedir. Bunun sonucunda, kalsinasyon bölmesinin apreleme kısmında nispeten düşük bir sıcaklık oluşur.

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

Kullanılan yakıt, kirecin kükürt ve safsızlık içeriğine de etki eder. Ayrıyeten emisyon oluşturması nedeniyle çevre kirliliği açısından önemi vardır. Klasik şaft fırınları ise sürekli çalışmakta ve yakıt olarak ince taneli bitümlü kömür, indirekt gaz, fuel-oil ve doğal gaz kullanmaktadırlar (Lokman, 2000).

Doğalgaz nozzıllarla direkt püskürtülerek fırına verilir. Uzun ve yumuşak bir alev elde etmek için genellikle az bir hava fazlasıyla yakılır. Spesifik ısı tüketimi klasik fırınlar için 1150 kcal/kg-CaO civarındadır.

Yakıtta kükürt, yanıcı olmasına rağmen yanma sırasında çevresel sorunlar yaratan SO₂/SO₃ teşekkülüne neden olduğundan istenmez. Yakıtta istenmeyen diğer maddeler kül ve nemdir. Eser miktarda kükürt ve hiç kül bırakmayan çevre dostu doğal gazla (8600 kcal/Nm³) diğer yakıtlara göre daha uzun ve yumuşak alev; dolayısıyla daha reaktif kireç elde edilir.

5.1.4. Yakıt Kimyasal Analizi

Gaz yakıtlar, yer altındaki petrol yatakları civarında doğal yollarla oluştukları gibi ham petrolün veya taş kömürünün destilasyonu sonucunda ceya bir yanma prosesi sırasında yapay olarak elde edilebilirler.

Bunlardan en önemlisi ısı değeri 8750-10000 kcal Nm³ olan ve eser miktarda kükürt ihtiva ettiğinden bilhassa metalurjik kireç imalatına uygun olan doğal gazdır.

Doğalgazın yaklaşık analiz değerleri aşağıdaki gibidir:

Metan	: % 85 en az
Etan	: % 7 en az
Propan	: % 3 en çok
Bütan	: % 2 en çok
CO ₂	: % 3 en çok
N ₂	: % 5 en çok
Diğer	: % 1 en çok

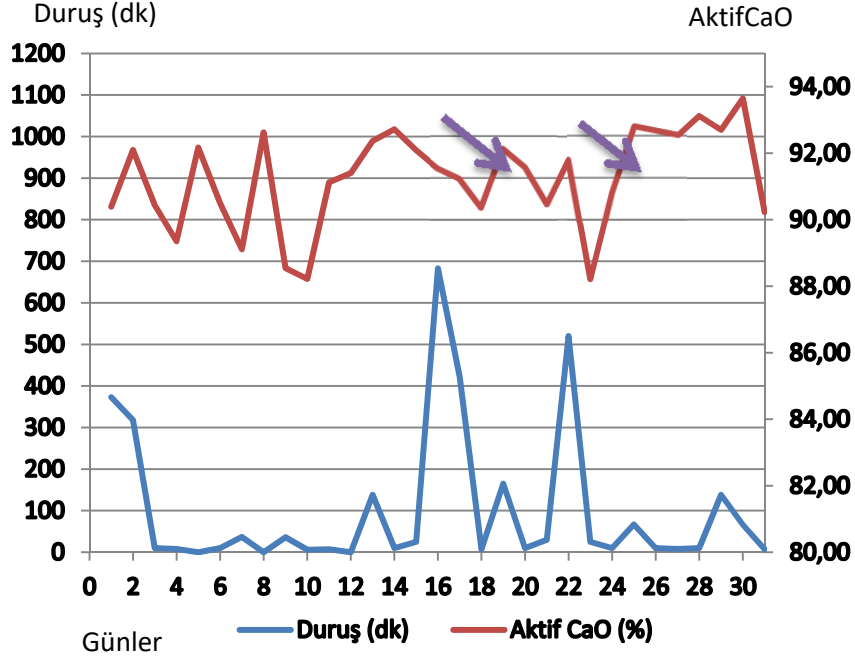
Doğalgaz firmasından alınan analiz sonuçları Çizelge 5.4’de verilmiştir. Bir yakıtta yanıcı maddelerin oranı ne kadar çoksa yanma ısıları o kadar yüksek olur. Bu nedenle yakıttaki CH₄ muhteviyatı önemlidir.Cezayir/Tosyalı firması fırınlarında kullanılan doğalgazında etkisiyle 2018 yılında kireç fırınlarında bloklaşma, çekirdekli kireç veya düşük kaliteli kireç üretimi görülmemiştir.

Çizelge 5.4.Cezayir/Tosyalı Kireç Fırını Doğalgaz Kimyasal Analizi

CH ₄ (%)	C ₂ H ₆ (%)	C ₃ H ₈ (%)	C ₄ H ₁₀ (%)	CO ₂ (%)	N ₂ (%)	Diğer (%)
89,05	6,80	1,14	0,10	1,50	1,06	0,35

5.1.5. Fırındaki Duruş Sürelerinin Üretilen Kireç Kalitesine Etkileri

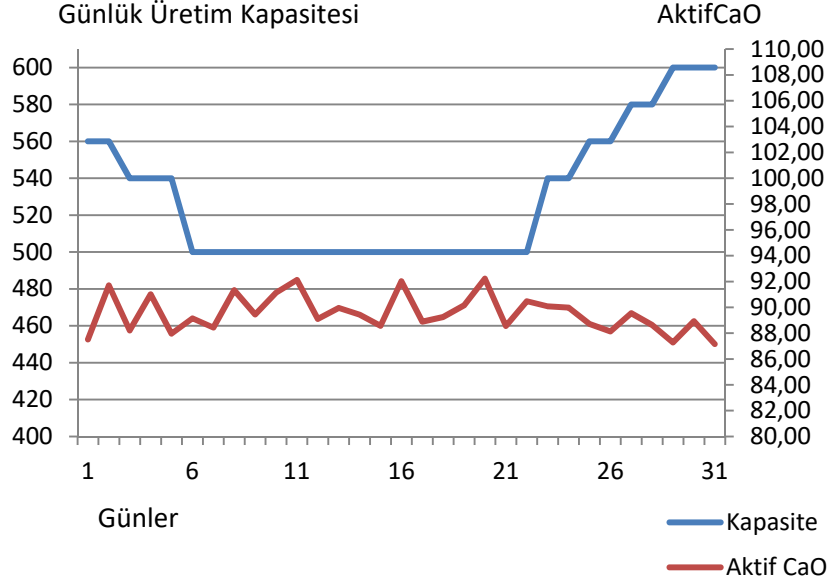
Fırınlarda mekanik arıza, elektrik kesintisi, puant duruş vb.sebepler ile meydana gelen uzun süreli duruşlar sırasında fırınlara yakıt gönderilmediğinden, kireç kalitesinde gözle görülebilir düşüşler meydana gelmektedir. Şekil 5.2’de görüldüğü gibi 200 dk üzerinde meydana gelen uzun süren duruşlar sonrasında aktif kalsiyum yüzdesinde 5 puan kadar düşüşler olabilmektedir. Bu duruşları olabildiğince azaltabilmek için elektrik kesintileri sırasında fırınlar jeneratörlerle desteklenmeli, mekanik aksaklıklar olabildiğince hızlı bir şekilde giderilmeli, puant duruşlar azaltılmalıdır.



Şekil 5.2. Fırındaki duruş sürelerinin üretilen kireç kalitesi üzerine etkileri

5.1.6. Günlük Üretim Kapasitesinin Kireç Kalitesi Üzerine Etkileri

Fırına set edilen günlük üretim kapasitesi artırıldığında kirecin fırın içerisinde kalma süresi (kalsinasyon süresi) azaldığı için kireç kalitesinin sürekli olarak düştüğü gözlenmiştir. Bunun için fırında üretim kapasitesi 500 ton/gün'den 600 ton/gün'e çıkarılmış ve aktif kalsiyum oksit derecesinin 9 gün içerisinde %90'dan %87'e düştüğü görülmüştür. Bu düşüşü olabildiğince azaltmak için fırın grafik takibi, yakıt miktarı artırımı vb. gerekli müdahaleler yapılmalıdır.



Şekil 5.3. Fırın üretim kapasitesinin üretilen kireç kalitesine etkileri

5.1.7. Fırın Maksimum Kapasite Denemesi

Günlük standart üretim kapasitesi 600 ton olan Maerz tipi fırınlar ile maksimum çıkılabilecek kapasiteyi öğrenme denemesi yapılmıştır. Fırında PLC sistemine set edilen günlük üretim kapasitesi günlük 10-20 ton olacak şekilde artırılarak fırın mekanik ekipmanlarında gözlemlenmesi ile 640 ton/gün kapasiteye ulaşılmıştır. Bu kapasitede fırın iç basınçlarının yakma havası gerekliliğinden dolayı aşırı arttığı, fırına taş beslemenin yetiştirilemediği ve fırın içerisinde kireçtaşlarının kalma süresi azaldığı içinde kalitenin düştüğü gözlenmiştir. Fırın iç basınçları fırın kapasitesi 600 t/gün iken 250 mbar iken, kapasite 650 t/gün'e çıkıldığında 290 mbar olmuştur. Bu çalışmanın sonucunda 600 ton kapasiteli orjinal Maerz tipi fırında herhangi bir modifikasyon yapmadan 640 ton üretim kapasitesinde iyi kalitede kireç üretilerek çalışılabileceği görülmüştür. Çizelge 5.7'de görülen hesaplamalar EK 4'de verilmiştir.

Çizelge 5.5. Fırın maksimum kapasite denemesi

Taş tüketimi (ton)	Kireç Üretim (ton)	Fırın Duruş (dk)	ACaO (%)	Fırına Gönderilen Hava Debi (Nm ³ /h)	Fırın İç Basıncı (mbar)	Kalori Sarfıyatı (kcal/kg)	Teorik Olarak Girilen Fırın Kapasite (ton)
998	569	28	90,15	24748	210	800	580
1024	584	15	92,22	25192	214	800	590
1063	606	10	90,55	26739	232	820	610
1076	614	15	89,48	27196	241	820	620
1098	626	10	90,08	27985	243	830	630
1115	636	10	89,98	28450	252	830	640
1111	633	15	89,28	28450	255	830	640
1109	632	18	88,18	28794	257	840	640
1109	632	18	88,55	29139	255	850	640
1111	633	15	88,63	29139	255	850	640
1111	633	15	87,28	29139	255	850	640
922	526	112	89,12	24304	220	800	570

5.1.8. Hava Durumunun Üretilen Kireç Kalitesine Etkileri

Günlük olarak hava durumu takip edilmiş ve aktif kalsiyum oksit analizleri ile grafiğe dökülmüştür. Yağışlı havalarda fırına giren kireçtaşı nemli olduğundan fırın kalori tüketimi gözle görülür şekilde artmış ve kireç kalitesinde düşüşler yaşanmıştır.

Çizelge 5.6. Hava durumunun kireç kalitesi üzerine etkileri

Taş tüketimi (ton)	Üretilen Kireç (ton)	Duruş (dk)	ACaO (%)	Hava durumu	Kalori Sarfıyatı (kcal/kg)	Fırın Kapasite (ton)
1003	572	20	90,37	Yağışlı	865	580
988	563	44	89,16	Yağışlı	865	560
1011	576	10	88,72	Yağışlı	865	560
1018	580	0	88,73	Yağışlı	855	560
1012	577	8	89,05	Güneşli	850	560
1011	576	10	91,13	Güneşli	850	560
992	566	37	89,35	Güneşli	850	560
997	568	30	90,35	Güneşli	850	560
993	566	36	89,96	Güneşli	850	560
1013	578	6	91,47	Yağışlı	860	560
1013	577	7	88,25	Yağışlı	860	560
999	570	28	87,03	Yağışlı	860	540
956	545	93	89,42	Güneşli	860	540
1011	576	10	89,49	Güneşli	850	540
1001	571	25	88,06	Güneşli	850	540
879	501	210	90,45	Güneşli	850	540
937	534	122	88,63	Güneşli	855	540
1012	577	8	87,33	Güneşli	855	540
944	538	112	87,15	Güneşli	850	540
1012	577	9	88,07	Güneşli	850	540
995	567	35	88,66	Yağışlı	860	540
1004	573	20	89,56	Yağışlı	870	540

5.2. Adana/Vişne Madencilik Firmasına ait Kireç Fırınlarında Kireç Kalitesi Üzerine Yapılan Çalışmalar

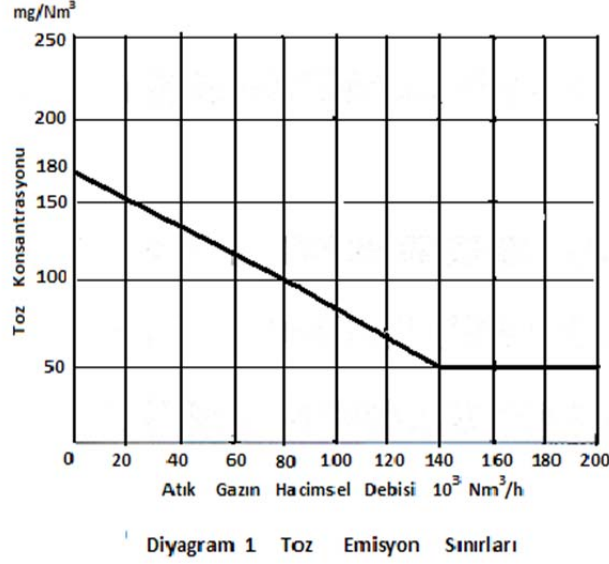
5.2.1. Baca Gazı Emisyonları

Adana/Çelemlı Bölgesi Vişne Madencilik fabrikasında kok kömürü ile yakılan fırınlarda yapılan çalışmada, kullanılan fırınlarda sürekli emisyon ölçüm sistemi kullanılmış, fırın sürekli olarak plc sistemi üzerinde takip edilerek ortalama değerler baz alınmıştır. Emisyon kaynaklarında yapılan ölçümlerin sonuçları ve yönetmelik ile karşılaştırmaları Çizelge 5.5’de verilmiştir. Çizelge 5.5’te Sanayi kaynaklı hava kirliliğinin kontrolü yönetmeliğinde verilen emisyon sınır değerleri alınmıştır.

Çizelge 5.5’de kireç fırını bacasından alınan ölçümlerde emisyon değerlerinin sınır değerlerin altında olduğu görülmüştür.. Tesiste SKHKKY Ek 2. a, b ve c’de verilen özel toz emisyonları, organik buhar ve gazlar ve kanserojen maddeye rastlanmamıştır.

Çizelge 5.7. Fırın baca gazı emisyon ölçümleri

Emisyon Cinsi	Şaft-1 Konsantrasyon		Şaft-2 Konsantrasyon	
	Ölçülen değer (mg/Nm ³)	Sınır değer (mg/Nm ³)	Ölçülen değer (mg/Nm ³)	Sınır değer (mg/Nm ³)
Toz	0,42	200	0,35	200
SO ₂	124	400	146	400
CO	151	Yok	154	Yok
CO ₂	10,95	Yok	10,55	Yok
O ₂	9,76	Yok	10,58	Yok



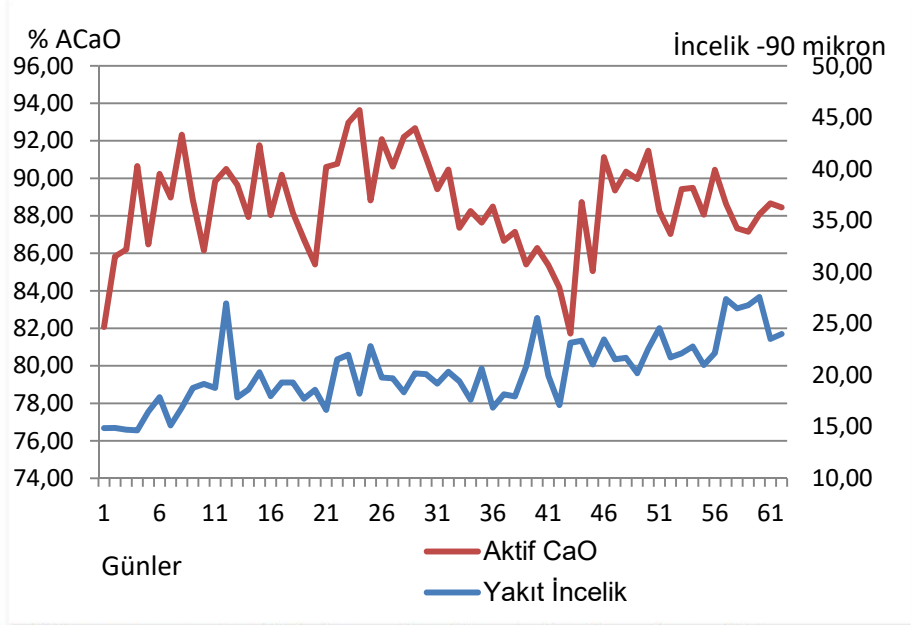
Şekil 5.4. Toz emisyon sınırları (SKHKKY)

5.2.2. Yakıtın İnceliğinin Üretilen Kireç Kalitesine Etkileri

Yine petrokok kömürü ile yakılan Maerz fırınlarında, fırın yakıt silolarına gönderilen kok kömürünün inceliğinin optimum seviyede tutulması için yakıt tane iriliği artırılmış, 90 mikron elek ile analizleri yapıp grafik üzerinde takip edilmiştir. Maerz fırınlarında fırına giren kireçtaşının yaklaşık 18-24 saat sonrasında kirece dönüştüğü bilindiğine göre, fırına yapılan müdahalelerin neticelerinin 18 saat sonra görülmeye başlandığı sonucuna ulaşabiliriz. 90 mikron üzeri kok kömürü miktarı arttıkça kireç kalitesinin yükseldiği ancak Şekil 5.5'de 40-43. gün aralıklarında olduğu gibi kalitede yer yer düşüşler gözlenmiştir. Kalsinasyon bölgesindeki yanmada alev boyunun uzadığı, kanal sıcaklıklarının 1000 °C'nin üzerine çıktığı, sert pişme ve bunun sonucu ile fırın içerisinde yapışmaların meydana geldiği gözlemleri yapılmıştır. Yakıtta 90 mikron üzerindeki malzemenin %22'yi geçmeyecek şekilde çalışılması gerektiği sonucuna varılmıştır.

Fırınlara ince kömür gönderimi denemesi için 90 mikron elek üstü malzeme %1 seviyelerinde olacak şekilde fırınlara gönderim yapılmıştır. Çizelge 5.6'da görüldüğü gibi fırına set edilen kalori değerleri zamanla düşmeye

başlamış, kül gönderimi 230 kg'dan 125 kg'a düşürülmüş ve kireç kalitesinin %90 ACaO üzerinde seyrettiği görülmüştür.



Şekil 5.5. Kömür inceliğinin üretilen kireç kalitesi üzerine etkisi

Çizelge 5.8. Maerz fırınlarında ince taneli kömür denemesi

	90 mikron (%)	Set edilen kalori değeri (kcal)	Kül gönderimi (kg)	Aktif CaO (%)
1. gün	0,9	815	230	89,5
2. gün	0,97	810	205	91,57
3. gün	0,95	800	180	90,5
4. gün	1,02	800	180	90,5
5. gün	0,88	795	160	90,5
6. gün	0,93	790	140	91,62
7. gün	0,95	785	125	92,67

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Kireç sektörü, artan rekabetin ve kirece olan talebin artmasından dolayı modern kireç üretim teknolojisine yatırım yapmak veya mevcut sistemleri modernize etmek durumundadır. Bu nedenlerle bu çalışmada bir dairesel kesitli paralel akışlı Maerz fırını üzerinde çalışma verimi ve performansı için geliştirme yapmak amacıyla çeşitli denemeler yapılmış ve önlemler alınmıştır. Böylece deneysel olarak iyileştirme çalışmaları ile ekonomik ve işlevsel bir kazanıma ulaşılmıştır. Bu denemeler ve çalışmadan elde edilen sonuçlar aşağıda sıralanmıştır.

Kireçtaşının fırınlarda yakılmasıyla elde edilen sönmemiş kirecin iyi kalitede üretilebilmesi için gerekli olan proses girdileri analiz edilmiş ve yapılan deneyler için tüm hammaddelerin (yakıt, kireçtaşı vb.) istenilen özelliklere sahip olduğu görülmüştür.

Yakıt olarak kullanılan doğalgazın diğer yakıtlar ile karşılaştırması yapılmıştır. Fırınlara gönderilen doğalgaz kalitesinin kireç kalitesine doğrudan etki ettiği, yakıt içeriğinde eser miktarda bulunan kükürt ve hiç kül bulunmamasından dolayı, Maerz tipi fırınlarda kullanılabilecek en ekonomik ve kaliteli yakıt olduğu görülmüştür.

Tosyalı Kireç Üretim Tesisi ülkemizde kullanılmakta olan Maerz tipi fırın ocaklarına örnek teşkil etmekte olup, bu tez sonrasında kapasite artırımı yapılan ender tesislerdendir. Uygulanan denemeler sonucunda üretim hızında %7'lik bir artış oluşmuştur. Bu artış sayesinde kireç sektöründeki artan talepler ve stokların tükenmesi durumlarında fırınların kapasitelerinin artırılabilceği görülmüştür.

Fırınlarda mekanik arıza, elektrik kesintisi, puant duruş vb. sebepler ile meydana gelen duruşların 3-4 saati geçmesi durumunda fırınlara yakıt gönderilmediğinden, kireç kalitesinde düşüşler ve ısı kayıpları meydana gelmektedir. Bu duruşlarda aktif kalsiyum yüzdesinde 5 puana kadar varabilen düşüşler olabilmektedir. Bu duruşları en aza indirmek için elektrik kesintileri

sırasında fırınlar jeneratörler ile desteklenmeli, mekanik arızalar olabildiğince çabuk bir şekilde giderilmeli, puant duruşlar azaltılmalıdır.

Fırınlarda scadaya set edilen günlük üretim kapasitesi hızlı bir şekilde artırıldığında kireç kalitesinde düşüşler gözlenmiştir. Bu düşüşlere sebep olmamak için kapasite artırımı günde 10 ton/gün olacak şekilde yapılmalıdır. Ayrıca fırınlarda yapılan kalori artırımı/azaltımı, fazla hava miktarının değiştirilmesi, fırın kapasitesinin değiştirilmesi gibi hamlelerin, fırın içindeki taş akış hızına bağlı olarak değişen 18-24 saat arasında bir sürede fırın kalsinasyon kalitesine etkisinin görülmeye başlandığı sonucuna ulaşılmıştır.

Adana Çelemlı Bölgesi'nde bulunan Vişne Madencilik'e ait petrokok kömürü ile çalışan çift şaftlı dörtgen fırınlarda ise yakıt tane iriliğinin kireç kalitesi üzerine olan etkileri ve yakıt tasarrufu üzerine çalışma yapılmıştır. Yakıt tane iriliğinin 90 mikron elek analizi ile %1'in altına düşürülmesi, buna mukabil fırınlardaki kireç kalitesinin iyileştiği, ince kömürün fırına girdiği tarihten itibaren pişirme işleminin fırının yakma bölgesinde daha homojen bir hale geldiği ve yakıt kullanım miktarının azaldığı görülmüştür. Ayrıca, fırına gönderilen yakıt miktarı azaldığı için fırına geri dönüşümü yapılan kül miktarının azalması ile fırın içerisindeki kül kaynaklı yapışmaların (bloklaşma) azaldığı görülmüştür.

Yine Vişne Madencilik firmasına ait fırınlarda yapılan çalışmada fırınlarda sürekli emisyon ölçüm sistemi kullanılmış, fırın baca gazı ölçümleri sürekli olarak bilgisayar üzerinde takip edilmiştir. Tesisteki fırın emisyon kaynaklarının ve toz gaz emisyon konsantrasyonlarının Sanayi Kaynaklı Hava Kirliliğinin Kontrolü Yönetmeliği'nde verilen sınır değerlerin altında olduğu görülmüştür. Aylık periyodlar ile emisyon ölçümü ve kontrolü yapılması yeterli olduğu, ancak fırınlarda petrokok kömürü kullanıldığından ve kömür alınan firmaların çeşitlilik göstermesi nedeni ile bacada PAH (polisiklik aromatic hidrokarbonlar) ölçümlerinin yapılması gerekli olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

KAYNAKLAR

- Betechin, A., G., 1957. Deutsche Redaction: Leutwein, H. F. Sommer M., Prescher, H., Tölle, H., Lehibuch Der Speziellen Mineralogie, Porta Verlag, München, 346-356.
- Boynton, R., S., 1980. Chemistry and Technology of Lime And Limestone. 2nd Edition. John Wiley And Sons, Inc., New York.
- Çiçek, T., 1999. Kireç ve Kullanımı, 3. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, İzmir.
- Erol, B., Kayı, A. ve Bayraktaroğlu, Ş.Ş., 1998. Kireç Ve Kireçtaşı, Kireç Üreticileri Birliği Yayını.
- Fardadi, M, 2010. Modeling Dust Formation in Lime Kilns, Department Of Mechanical and Industrial Engineering University of Toronto
- Grout, F. F., 1932. Petrography and Petrology, Mc Graww Hill Company, New York, 286-292.
- ILA (International Lime Association), 2002. Lime and Limestone Statistics, Arlington, U.S.A..
- Kılıç, Ö., 2005. Klasik Eberhart Tipi Kireç Fırınları ile Paralel Akışlı Maerz Fırınlardaki Kalsinasyon Parametrelerinin Karşılaştırılması ve Çukurova Bölgesi Kireçtaşları Üzerine Uygulamalar, Ç.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Maden Mühendisliği Anabilim Dalı Doktora Tezi, S 171, Adana.
- Kılıç, Ö. ve Anıl, M. 2005. Farklı Kalsinasyon Ortamlarının Kireç Üretimi Üzerindeki Etkilerinin Araştırılması. Bilimsel Madencilik Dergisi, 44(4), 19-28.
- Kocabıyık, S., Gökmen, S., Dinçer, S. ve Kadırgan, N., 1993. Kireç Üretiminde Petrokok Kullanımı Sonucu Açığa Çıkan SO₂ Emisyonunun İncelenmesi, 3. Yanma Sempozyumu, İstanbul.
- Lokman L., 2000. Kireç, Küb Yayınları

- Oates, J.A.H., 1998. Lime and Limestone Chemistry and Technology, Production and Uses, Wiley-Vch Verlag Gmbh, Germany, P169.
- Önem Y., 1997. Sanayi Madenleri, Ankara.
- Ts En 196-2 Mart 2002. “Çimento-Deney Metotları-Bölüm 2: Çimentonun Kimyasal Analizi”, Ankara
- Ts 32 En 459-2 Nisan 1999. “Yapı Kireci-Bölüm 2: Deney Metotları”, Ankara
- Wuhrer, J., 1992. Physikalisch-Chemische Untersuchungen Über Den Zustand Des Branntkalks Und Über Die Vorgänge Und Einflüsse Beim Brennen, Zkg International 6, No 10, Pp. 354-368.
- Yan-Zhi C., Lai Fei C. and Nan W., 2017. Science And Technology On Thermostructure Composite Materials Laboratory, Northwestern Polytechnical University, Xi'an, Shaanxi, 710072, P. R. China
- <https://www.maerz.com>

ÖZGEÇMİŞ

1990 yılında Adana’da doğdu.İlk, orta ve lise öğretimlerini Ceyhan’da tamamladı.2008 yılında Çukurova Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Maden Mühendisliği bölümünü kazandı ve 2013 yılında mezun oldu.2015 yılında Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Maden Mühendisliği Anabilim Dalında başladığı yüksek lisans öğrenimine halen devam etmektedir.





EKLER



EK-1 Timuşent Bölgesi Kireçtaşı Analizleri

AL ₂ O ₃	FE ₂ O ₃	CaO	MgO	S	SO ₃	Yanma Kaybı	Safsızlık
0,34	0,18	93,44	0,71	0,11	0,27	3,16	1,79
0,27	0,12	93,54	0,70	0,12	0,29	4,26	0,70
0,38	0,22	92,61	0,70	0,12	0,31	3,97	1,69
0,38	0,21	94,42	0,69	0,16	0,39	2,35	1,40
0,37	0,20	93,89	0,70	0,17	0,43	2,43	1,81
0,19	0,06	95,22	0,56	0,10	0,26	2,60	1,01
0,24	0,21	95,40	0,64	0,07	0,17	1,74	1,53
0,31	0,19	95,20	0,73	0,14	0,34	2,22	0,87
0,33	0,13	93,82	0,70	0,08	0,21	3,08	1,65
0,27	0,10	95,56	0,67	0,13	0,34	1,83	1,10
0,27	0,13	94,21	1,01	0,09	0,21	2,82	1,26
0,30	0,12	94,13	0,76	0,06	0,16	3,47	1,00
0,25	0,16	94,54	0,70	0,12	0,29	2,24	1,70
0,21	0,11	94,83	0,65	0,10	0,24	3,00	0,86
0,27	0,10	95,93	0,72	0,08	0,20	1,98	0,72

EK-2 a. Toz emisyonunda özel maddeler

I. sınıf maddeler	II. sınıf maddeler	III. sınıf maddeler
-Bakır dumanı -Civa ve bileşikleri (Civa Sülfür minerali hariç) -Çözünen Flor bileşikleri -Fosforpentaoksit -Kadmiyum ve çözünen bileşikleri (Nefesle alınabilen toz ve aerosoller içindeki kadmiyum klorür hariç) -Krom VI bileşikleri (Kanserojen olmayanlar) -Kurşun ve çözünen bileşikleri -Nikel bileşikleri (Kanserojen olanlar hariç) - Selen ve çözünen bileşikleri -Talyum ve bileşikleri -Tellür ve bileşikleri -Uranyum ve bileşikleri -Vanadyum bileşikleri	-Antimon ve çözünen bileşikleri - Baryum bileşikleri (Çözünenler) -Bortriflorür -Çinko ve bileşikleri -Florit minerali -Gümüş bileşikleri (Gümüş Nitrat gibi kolay çözünenler) -İyot bileşikleri -Kalsiyum florür -Katran (Linyit kömürü katranı hariç) -Koyu katran (Linyit kömürü katranı hariç) -Kiseltur -Kobalt bileşikleri (Kanserojen olmayanlar) -Kristobolit (5 mikrondan küçük partiküller) -Kurum -Kuvarz (Partikül büyüklüğü 5 mikrondan küçük) -Kuvars minerali tridimit (5 mikrondan küçük partiküller) -Stronsiyum ve bileşikleri -Tozlarda organik bileşikler, örneğin antrosen, aminler, 1-4 benzokinon, naftalin)	-Alüminyum karbür -Alüminyum nitrit -Amonyum bileşikleri -Bakır ve çözünen bileşikleri -Baryum Sülfat -Bitümler -Bizmut -Bor bileşikleri (Çözünenler) -Ferrosilisyum -Fosfatlar -Kalsiyum Siyanamid -Kalsiyum hidroksit -Kalsiyum Oksit -Magnezyum hidroksit -Magnezyumoksit -Molibden ve çözünen bileşikleri -Silisyum karbür -Tungsten ve bileşikleri (Tungsten karbür hariç)

EK-2 b. Organik buhar ve gazlar

I. sınıf	II. sınıf	III. sınıf
-Akrilaldehit	-Amilasetat	-Aseton
-Akrilikasit	- Asetaldehit	- Asetikasit Etilesteri
-Akrilikasit etilesteri	- Asetik asit	-Asetikasit n-butil
-Akrilikasit metilesteri	- Asetikasit n-metil esteri	esteri
-Anilin	-Asetik metil esteri	-n-bütül alkol
-Butirilaset = Bütanoikasit	- Vinil Asetat	-n-bütülasetat
-Dietilamin	- Benzin) (Kütle yüzdesi olarak %25	-Dietil eter
-1,2 - Dikloretan	den fazla C ₇ ve C ₈ aromatik ihtiva	-1,2-Dikloretilen
- Diklorofenol	eden)	-Diklorometan
- Dimetilamin	-Bütadien (1,3)	- Dimetilsülfoksit
- Dimetilanilin	- Diasetonalkol	-Diizopropileter
-Dimetiletilamin	- Dietanolamin	-Etanol (Etil alkol)
- Dimetilsülfür	-1,1-Dibrometan	- Etil Klorür
- Dinitrobenzen	-1, 1- Dikloretan (Etilenklörür)	-Etilenglikol
-Difenil	- p- Diklorbenzen ve o-Diklorbenzen	-Etilglükol
- Etilenoksit	- Dimetilformamid	-n-Heptan
- Fenol	-1,4-dioksan	-4-Hidroksi-4-metil-
- Formaldehit	-Etilbenzen	2-pentanon
- Formik Asit	- Etilendiamin	-n-Hekzan
- Fosgen	-Etilenglikol monometileter	-İzo butil alkol
- Furfurol	(Metilglükol)	-İzopropileter
-	-2-Etil -1-hekzanol	-Metanol-Metil alkol
Hekzametiletilendiizosiyanat	-2 Klor-1,3bütadien	-Metilsikloheksan
- Hekzanoik asit	-Kloroform=Triklormetan	-Metiletilketon
=Kaproik asit	- Ksilen	-Metilbütilketon
- Kurşun tetraetil	-Metakrilik asit metil esteri	-Metilizobütilketon
-Karbonsülfür	-Metilsikloheksanon	-n-Pentan
-Krezol =Hidroksi toluen	-Metilnaftalin	-1-pentanol
- Keten = Karbometen =	-Morfolin-Dietilen İmidoksit	- i-propanol -
Etanon	-Monoetenolamin	İzopropil alkol

- Kloropropionik asit -Merkaptanlar -Monoklorasetik asit -Metilamin - Metilzosiyanat -Monoetilamin - Nitrobenzen - Nitrokrezol (2 - Nitro p-hidroksitoluen - Nitrofenol - Poliklorlu Difeniller - Piridin - Tetrakloreten - Tiyoeter - Tiyoferol - Tiyokrezol=Tiyo hidroksitoluen - Toluendizosiyanat - Trietilamin - Trimetilamin - 1, 1, 2-Trikloreten - Triklorfenol - Valerikasit = Pentanoik asit	-Monoklorbenzen -Naftalin -Nitrotoluen -Propilen oksit -Propionik asit -Sikloheksanon -Stiren – Feniletilen = Vinil benzen -Tetrahidrofur -Tetrahidronaftalin -Toluen -Trietanolamin -1,1,1-trikloreten -Trikloretlen -Trioksan metaformaldehit	-Sikloheksan -Sikloheksanol -Tetrakloroetilen -Trietilenglikol
--	--	---

EK-2 c. Kanser yapıcı maddeler

I.sınıf	II.sınıf	III.sınıf
- Asbest (İnce toz halinde Krisotil, Krosidolit, amosit, antopilit, Aksiyonolit, trmolit) -Benzopiren -Berilyum ve bileşikleri -Dibenzoantrasen -2-Naftilamin ve tuzları	-Arseniktrioksit ve arsenikpentaoksit Arsenikli asitler, arsenik ve tuzları (As olarak verilmiştir.) -3,3-Diklorbenzidin -Dimetil sülfat - Etilenimin -Krom VI bileşikleri (Kalsiyum kromat, Krom III kromat, Stronsiyum Kromat ve Çinkokromat, Cr olarak verilmiştir.) - Kobalt (Nefesle alınabilir toz ve aerosoller içinde Kobalt metali ve zor çözünen kobalt tuzları, Co olarak verilmiştir.) -Nikel (Nikel metalinin nefesle alınabilentozları ve aerosolleri, Nikel sülfür ve sülfütlü mineralleri, Nikeloksit ve Nikel karbonil; Ni olarak verilmiştir.)	-1,2-Dibrommetan -Hidrazin -1-Klor-2,3-epoksipropan (Epiklorhidrin)

EK-3 Normal işletme şartlarında ve haftalık iş günlerindeki işletme saatleri için kütleli debiler (kg/saat)

Emisyonlar	Normal işletme şartlarında ve haftalık iş günlerindeki işletme saatleri için kütleli debiler (kg/saat)	
	Bacadan	Baca Dışındaki Yerlerden
Toz	10	1
Kurşun	0.5	0.05
Kadmiyum	0.01	0.001
Talyum	0.01	0.001
Klor	20	2
Hidrojen klorür ve Gaz Halde İnorganik Klorür Bileşikleri	20	2
Hidrojen florür ve Gaz Halde İnorganik Florür Bileşikleri	2	0.2
Hidrojen Sülfür	4	0.4
Karbon Monoksit	500	50
Kükürt Dioksit	60	6
Azot Dioksit [NO _x (NO ₂ cinsinden)]	40	4
Toplam Organik Bileşikler	30	3
Not: Tablodaki emisyonlar İşletmenin tamamından (bacaların toplamı) yayılan saatlik kütleli debilerdir.		

EK-4. Örnek Bir Maerz fırını PLC sistemi Kalsinasyon Parametre Hesaplamaları

	Birim	Kısaltma	Formül	Örnek
Üretim Kapasitesi	t/d	PR		600
Kireçtaşı Dönüşüm Katsayısı	-	FLS		0,57
Fırına Yüklenen Taş / Döngü	kg	SC		10619
Döngü Değişim Süresi	s	RTn		25
Yanma Dışı Zaman Katı Yakıt	s	BOTns		60
Yanma Dışı Zaman Gaz Yakıt	s	BOTng		10
Girilen Kalori Değeri	kJ/kg lime	HI		3600
1 MJ için Gereken Asgari Hava	m3n/MJ	MA1s		0,261
Doğalgaz Net Kalorifik Değeri	kJ/m3n	CVng		32240
1 MJ için Gereken Asgari Gaz	m3n/MJ	MA1g		0,268
Fazla Hava Katsayısı	-	EAF		1,10
Soğutma Havası Faktörü	m3n/kg lime	CAF		0,70
1 Şafttaki Lans Adeti	-	NL		33

1 Lans için Gereken Soğutma Havası	m ³ n/h	LCABSL		60
1 Döngüde Üretilen Kireç	kg	LC	=FLS*SC	6053
1 Gündeki Döngü Adeti	-	N	=PR*1000/LC	99
1 Döngü Süresi	s	CT	=86400/N	872
Yanma Zamanı	s	BT	=CT-RT _n	847
Katı Yakıt Besleme Süresi	s	FFT _s	=BT-BOT _{ns}	787
Gaz Yakıt Besleme Süresi	s	FFT _g	=BT-BOT _{ng}	837
Yanma Süresine Bağlı Kireç Kütle Akışı	kg/h	MFLBT	=LC*3600/BT	25738
Katı Yakıtı Bağlı Kireç Kütle Akışı	kg/h	MFLFFT _s	=LC*3600/FFT _s	27701
Gaz Yakıtı Bağlı Kireç Kütle Akışı	kg/h	MFLFFT _g	=LC*3600/FFT _g	26046
Döngü Başına Isı Miktarı	MJ	HC	=LC*HI/1000	21791
Döngüdeki Katı Yakıt Miktarı	kg	FC _s	=HIS/100*HC*1000/CV _{ns}	2179
Döngüdeki Gaz Yakıt Miktarı	m ³ n	FC _g	=(100-HIS)/100*HC*1000/CV _{ng}	669

Nominal Katı Yakıt Akışı	kg/h	FFns	=FCs*3600/FFT _s	9972
Nominal Gaz Yakıt Akışı	m ³ n/h	FFng	=FCg*3600/FFT _g	2879
Nominal Katı Isı Akışı	kW	HFns	=FFns/3600*CVns	277
Nominal Gaz Isı Akışı	kW	HFng	=FFng/3600*CVng	25785
Yakma Havası Miktarı Genel	m ³ n/h	CombAFn	=3.6*(HFns*MA _{1s} *EAF+HFng*MA+g*EAF)	27600
Lans Soğutma Havası Miktarı	m ³ n/h	LCABS	=NL*LCABLS	1980
Yakma Havası Miktarı Ana Blowerlar	m ³ n/h	CAFnM	=CombAFn-LCABF	25620
Soğutma Havası Miktarı	m ³ n/h	CoolAFn	=MFLBT*CAF	18017