



T.C.

AKSARAY ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MADEN MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**MERMER İŞLEME TESİSLERİNDEKİ ATIKLARIN,
ÇÖKTÜRÜLMÜŞ KALSİYUM KARBONAT (Ç.K.K.)
ÜRETİMİNDE KULLANILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Hacı Ali EKEN

DANIŞMAN

Yrd. Doç. Dr. Necmettin ERDOĞAN

AKSARAY, 2014



T.C.

AKSARAY ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MADEN MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**MERMER İŞLEME TESİSLERİNDEKİ ATIKLARIN,
ÇÖKTÜRÜLMÜŞ KALSİYUM KARBONAT (Ç.K.K.)
ÜRETİMİNDE KULLANILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Hacı Ali EKEN

DANIŞMAN

Yrd. Doç. Dr. Necmettin ERDOĞAN

AKSARAY, 2014

AKSARAY ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ONAY BELGESİ

Aksaray Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 132313004 numaralı Yüksek Lisans öğrencisi, “Hacı Ali EKEN”, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “Mermer İşleme Tesislerindeki Atıkların Çöktürülmüş Kalsiyum Karbonat (Ç.K.K) Üretiminde Kullanılabilirliğinin Araştırılması” başlıklı tezini, aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Necmettin ERDOĞAN

**Jüri Üyeleri : Doç. Dr. Fatih BAYRAM
(Aksaray Üniversitesi)**

**Jüri Üyeleri : Yrd. Doç. Dr. Muhsin KARAARSLAN
(Aksaray Üniversitesi)**

Teslim Tarihi: 28 Kasım 2014

Savunma Tarihi:12 Aralık 2014

DOĞRULUK BEYANI

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum bu çalışmayı, bilimsel etik, ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yol ve yardıma başvurmaksızın yazdığımı, yararlandığım eserlerin kaynakçada gösterilenlerden oluştuğunu ve bu eserleri her kullanışımında alıntı yaparak yararlandığımı belirtir; bunu şerefimle doğrularım.

Enstitü tarafından belli bir zamana bağlı olmaksızın, tezimle ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçlara katlanacağımı bildiririm.

Hacı Ali EKEN

TEŞEKKÜR

Bu çalışma, Aksaray Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Maden Mühendisliği Anabilim Dalı'nda "YÜKSEK LİSANS TEZİ" olarak hazırlanmıştır.

Bu çalışmada bilgi ve tecrübeleriyle beni yönlendiren ve yapmış olduğum araştırmalarda ufkumu açan değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Necmettin ERDOĞAN' a (Aksaray Üniversitesi) en içten temennilerimle teşekkürlerimi sunarım.

Araştırmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen ve Kimya Laboratuvarı imkânlarından yararlanmamı sağlayan Yrd. Doç. Dr. Muhsin KARAARSLAN' a (Aksaray Üniversitesi) teşekkürü bir borç bilirim.

Deney çalışmalarında Jeoloji Laboratuvarı imkânlarından yararlanmamı sağlayan Doç. Dr. Ali YALÇIN' a (Aksaray Üniversitesi) şükranlarımı sunarım.

XRD analizleri, tane boyut analizleri ve SEM analizlerinin yapılmasında yardımlarını esirgemeyen Sakarya Üniversitesi Termal Sprey Araştırma Uygulama Laboratuvarında çalışan Uzman Garip ERDOĞAN' a (Sakarya Üniversitesi) teşekkürü bir borç bilirim.

Aksaray Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölümü öğrencileri Emre KIZILTAN ve Muammer SÖZERİ'ye deneysel çalışmalarında yardımlarını esirgemedikleri için teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans tez çalışmalarında büyük bir özveride bulunan ve ömrüm boyunca benden maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgememiş olan sevgili ailem ve değerli dostlarıma sonsuz minnet borçluyum.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ONAY BELGESİ	i
DOĞRULUK BEYANI.....	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ÖZET.....	vii
ABSTRACT	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
SİMGELER DİZİNİ	xi
KISALTMALAR DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ	1
2. MERMER ARTIKLARI.....	3
2.1 Oluşum Kaynağına Göre Mermer Artıkları.....	3
2.1.1 Moloz	3
2.1.2 Kapak.....	4
2.1.3 Paledyen.....	4
2.1.4 Şlam / Çamur	4
2.2 Mermer Artıklarının Çevresel Etkileri	4
2.2.1 Parça artıklar	4
2.2.2 Çamur artıklar	5
2.3 Mermer Artıklarının Kullanıldığı Alanlar	6
2.3.1 Parça artıklar	6
2.3.2 Toz artıklar.....	6
3. ÇÖKTÜRÜLMÜŞ KALSİYUM KARBONAT	7
3.1 Genel Bilgiler	7
3.2 Üretim Teknikleri	9
3.3 Kullanıldığı Sektörler	10
3.3.1 Kâğıt üretimi.....	11
3.3.2 Boya üretimi	12
3.3.3 Polivinil klorür (PVC) üretimi.....	12

3.3.4	Yapıştırıcı üretimi	13
3.3.5	Gıda ve yem sektörü	13
3.3.6	Seramik sektörü	13
3.3.7	Halı tabanı ve muşamba.....	13
3.3.8	Diğer kullanımı alanları	13
4.	ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	14
5.	MALZEME VE YÖNTEM	20
5.1	Malzeme	20
5.2	Analizler	20
5.3	Deney planı.....	20
5.4	Kalsinasyon	21
5.5	Çözündürme	22
5.5.1	En uygun çözelti katı-sıvı oranının belirlenmesi	22
	Çizelge 5.2 (devam): En uygun katı-sıvı oranı belirleme deney parametreleri.	23
5.5.2	En uygun çözündürme süresinin belirlenmesi	23
5.6	Çöktürme	23
5.6.1	En uygun çöktürme süresinin belirlenmesi.....	24
5.6.2	NaOH katalizörünün çöktürme süresine etkisi	24
5.7	Filtrasyon.....	26
5.8	Kurutma	26
6.	BULGULAR VE TARTIŞMA.....	27
6.1	Kalsinasyon	27
6.2	Çözündürme	28
6.2.1	En uygun katı-sıvı oranının belirlenmesi.....	28
6.2.2	En uygun çözündürme süresinin belirlenmesi	29
6.3	Çöktürme (Kalsiyum Karbonat Üretimi).....	30
6.3.1	Katkısız çöktürülmüş kalsiyum karbonat üretimi.....	30
6.3.2	Katkılı (NaOH) çöktürülmüş kalsiyum karbonat üretimi.....	31
6.3.3	Katkılı ve Katkısız Ç.K.K. çalışmalarının kıyaslanması	32
6.4	Kimyasal Analizler	32
6.5	Tane Boyut Analizi.....	33
6.6	XRD Analizi.....	35
6.7	SEM Analizi	36
6.8	Beyazlık ve Parlaklık Analizleri.....	39

7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	41
KAYNAKÇA	43
ÖZGEÇMİŞ.....	46

ÖZET

MERMER İŞLEME TESİSLERİNDEKİ ATIKLARIN, ÇÖKTÜRÜLMÜŞ KALSİYUM KARBONAT (Ç.K.K.) ÜRETİMİNDE KULLANILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI

Bu çalışmada, artık mermer tozundan çöktürülmüş kalsiyum karbonat üretimi araştırılmıştır. Bu amaç için; önce mermer işleme tesisinden alınmış artık mermer tozu kalsine edilmiş, daha sonra su ile çözündürülerek kalsiyum hidroksit üretilmiş ve en sonunda da karbondioksit gazı ile reaksiyona sokularak kalsiyum karbonat çöktürülmüştür. Deneysel çalışmalarda, kalsinasyon sıcaklığı, çözeltinin molaritesi ve kalsiyum oksidin çözünme süresi, NaOH katalizörünün çöktürme süresine etkisi gibi parametreler incelenmiştir. Çalışmalar sonunda üretilmiş kalsiyum karbonat ürününün; tane boyut analizi, beyazlık, XRF, XRD ve SEM analizleri yapılmıştır. Deneysel çalışmalar sonucunda; kalsinasyon sıcaklığının 950°C, çözelti katı-sıvı oranı %5,61, ortam sıcaklığının 25°C, çözündürme süresinin 5 dakika, otoklav basıncının 0,5 bar ve çöktürme süresinin 5 dakika olduğu tespit edilmiştir. Analiz sonuçlarına göre ise; ürün tane boyutunun $d_{50}=2,27 \mu\text{m}$ olduğu, ürün fazının CaCO_3 olduğu, rombohedral kristal sistemde ve %97,75 CaCO_3 saflığında üretildiği görülmüştür. Ç.K.K. ürününün beyazlık değeri 91,28 ve parlaklık değeri 98,20 olup, bu değerler standart beyazlık ve parlaklık değerlerinden yüksektir. Ayrıca NaOH katalizörünün çöktürme süresini etkilemediği ancak kristal yapının büyümesine olumlu katkı yaptığı gözlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Atık mermer tozu, Kalsinasyon, Çöktürülmüş kalsiyum karbonat, NaOH katalizörü, Geri kazanım, Beyazlık, Parlaklık,

ABSTRACT

INVESTIGATION OF USAGE OF MARBLE PROCESSING PLANT WASTE IN PRECIPITATED CALCIUM CARBONATE (PCC) PRODUCTION

In this study, the precipitated calcium carbonate production was studied from waste marble powder. For this purpose; previously waste marble powder obtained from processing facilities were calcined, then hydroxide was produced by dissolving in water calcium and finally, calcium carbonate was precipitated by putting into reaction with carbon dioxide gas. In experimental studies, parameters such as the calcination temperature, the molarity of solution and the calcium oxide dissolution time of and the effect of NaOH catalyst to precipitation time were investigated. Work produced at the end of calcium carbonate products; particle size analysis, whiteness, XRF, XRD and SEM analyzes were performed. As a result of experimental studies; 950°C was calculated to be the most suitable calcination temperature, whereas the most suitable solution molarity was 1M, ambient temperature 25°C, the optimal solubilization time of 5 minutes, the autoclave pressure 0.5 bar, and most suitable deposition time was found to be 5 minutes. According to analysis results, particle size of product is $d_{50} = 2,27 \mu\text{m}$, product phase is CaCO_3 , crystal structure of product is rhombohedra and product purity is 97.35% CaCO_3 . The whiteness and brightness values of PCC produce are 91.28 and 98.20 respectively that they are higher than standard whiteness and brightness values. In addition, it was observed that NaOH catalyst did not affect to precipitation time, but had a positive effect to the growth of crystal.

Keywords: Waste marble dust, Carbonation, Precipitated calcium carbonate, NaOH catalyst, Recycling, Whiteness, Brightness

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 5.1: Çöktürülmüş kalsiyum karbonat üretimi akım şeması.	21
Şekil 6.1: Kalsinasyon sıcaklık deney sonuçları grafiği.	28
Şekil 6.2: Kalsinasyon numuneleri SEM görüntüsü.	28
Şekil 6.3: En uygun çözünme süresinin belirlenmesi deney sonuçları grafiği.	30
Şekil 6.4: Çöktürme süresinin belirlenmesi deney sonuçları grafiği.	31
Şekil 6.5: Katalizör katkılı Ç.K.K. çöktürme süresi grafiği.	31
Şekil 6.6: Katkılı ve katkısız Ç.K.K. çöktürme sürelerinin karşılaştırma grafiği.	32
Şekil 6.7: Artık mermer tozu numunesinin tane boyut analizi grafiği.	33
Şekil 6.8: Katkısız çöktürülmüş numunenin tane boyu analiz grafiği.	34
Şekil 6.9: Katalizör katkılı çöktürülmüş numunenin tane boyut analiz grafiği.	34
Şekil 6.10: Artık mermer tozu numunesin XRD grafiği.	35
Şekil 6.11: Katkısız Ç.K.K. numunesinin XRD analiz grafiği.	35
Şekil 6.12: Katalizör katkılı Ç.K.K. numunesinin XRD analiz grafiği.	36
Şekil 6.13: Artık mermer tozu, katkısız ve katkılı Ç.K.K. XRD karşılaştırması.	36
Şekil 6.14: Artık mermer tozu numunesinin 5000x SEM görüntüsü.	37
Şekil 6.15: Katkısız Ç.K.K. numunesinin 40000x SEM görüntüsü.	37
Şekil 6.16: Katalizör katkılı Ç.K.K. numunesinin 40000x SEM görüntüsü.	38
Şekil 6.17: Ç.K.K kristal yapısı ve tane şekilleri (Eloneva vd., 2007a).	39

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 3.1: Kâğıt sektöründe kalsitin tane büyüklüğü dağılımı (TSE 11653, 1995).	9
Çizelge 3.2: Türkiye'de toplam kalsit tüketimi (DPT, 2001).	11
Çizelge 5.1: Optimum kalsinasyon sıcaklığını belirleme deney parametreleri.	22
Çizelge 5.2: En uygun katı-sıvı oranı belirleme deney parametreleri.	22
Çizelge 5.3: En uygun çözündürme süresi belirleme deney parametreleri.	23
Çizelge 5.4: Kalsiyum karbonatın çöktürme süresi deney parametreleri.	24
Çizelge 5.5: NaOH çöktürmeye etkisinin belirlenmesi deney parametreleri.	25
Çizelge 6.1: Kalsinasyon çalışmaları deney sonuçları.	27
Çizelge 6.2: % katı-sıvı oranı belirlenmesi deney sonuçları.	29
Çizelge 6.3: En uygun çözünme süresinin belirlenmesi deney sonuçları.	29
Çizelge 6.4: Çöktürme süresinin belirlenmesi deney sonuçları.	30
Çizelge 6.5: Katalizörün çöktürme süresine etkisinin belirlenmesi deney sonuçları.	31
Çizelge 6.6: Artık mermer tozu ve Ç.K.K. numunelerinin kimyasal analiz sonuçları.	33
Çizelge 6.7: Katkısız Ç.K.K. ürününün beyazlık analiz sonuçları.	39
Çizelge 6.8: Katkılı Ç.K.K. ürününün beyazlık analiz sonuçları.	40
Çizelge 6.9: Kalsit fabrikalarının parlaklık (L) değeri karşılaştırılması.	40

SİMGELER DİZİNİ

°C	: Santigrat derece
d/dk.	: Bir dakikadaki dönüş sayısı
dk.	: Dakika
gr	: Gram
Kg	: Kilogram
L	: Parlaklık
M	: Molarite
ml	: Mililitre
mm	: Milimetre
N	: Normalite
Nm	: Nanometre
pH	: Hidrojen iyonu konsantrasyonu
µm	: Mikrometre

KISALTMALAR DİZİNİ

Ç.K.K. : Çöktürülmüş Kalsiyum Karbonat

SEM : Taramalı elektron mikroskobu

XRD : X-Ray Diffraction

XRF : X-Ray Flourea

1. GİRİŞ

Mermer, kalker ve dolomitik kalkerlerin ısı ve basınç altında başkalaşıma uğrayarak yeniden kristalleşmesiyle oluşan metamorfik kayaç olarak tanımlanmaktadır (Görgülü, 1998).

Türkiye’de 2004 yılında doğal taş üretimi yaklaşık 1,8 milyon m³ iken, 2012 yılında yaklaşık 5,2 milyon m³ blok mermer üretimi ve yaklaşık 6,5 milyon m³ levha üretim kapasitesine sahiptir (URL-1, 2014).

Sektörün ihracat potansiyeli, yatırımlara paralel olarak hızla gelişmektedir. 2004-2013 doğal taş ihracatımız %211 artışla 2,7 milyon tondan 8,4 milyon tona yükselmiştir. İhracat geliri ise %258 artışla 626 milyon dolardan 2 milyar 225 milyon dolara yükselmiştir. 2013 doğal taş ihracatının %48’i işlenmiş ürünlerden oluşmaktadır (URL-1, 2014). Bu değerler ışığında çok fazla mermer işleme tesis artık şlamı ortaya çıkmaktadır.

Mermerin doğal bir malzeme oluşu, sağlık ve fiziksel kullanıma uygun fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip olması kullanılma tercihinin en büyük nedenidir. Üretiminde mermer blokların çıkarılması ve blokların işlenmesi sırasında parça ve toz halinde olmak üzere doğal olarak (üretim yöntemi gereği) iki tür artık oluşmakta ve bu artıklar çevre kirliliği gibi olumsuz etkilere neden olmaktadır (Görgülü, 1998).

Kalsit kimyasal yapısı CaCO₃ olan ve mikronize boyutlarda öğütüldükten sonra boya, kâğıt, plastik vb. birçok sektörde beyazlık, ucuzluk ve kazandırdığı özellikler nedeniyle mümkün olduğu kadar fazla kullanılan bir dolgu maddesidir (DPT, 2001).

Kalsiyum karbonat (kalsit) son yılların en çok tüketilen mineral maddelerinden biri olup tüketimi gün geçtikçe artmaktadır. Geleneksel yöntemde sönmüş kireç üzerinden karbondioksit geçirilerek elde edilen çöktürülmüş kalsiyum karbonatın çeşitli sanayi mamullerinde kullanımı son yıllarda hızla yaygınlaşmaktadır (Doğan, 2007).

Tez çalışmasının amacı, mermer işleme tesislerinde oluşan mermer artık şlamının, çevreye vermekte olduğu etkilerini azaltmak veya en az seviyeye indirebilmek ve aynı zamanda da ekonomiye yeniden kazandırabilmek için mermer işleme tesislerinde oluşan artık çamurunun çöktürülmüş kalsiyum karbonat üretiminde kullanılabilirliğinin araştırılmasıdır.

2. MERMER ARTIKLARI

2.1 Oluşum Kaynağına Göre Mermer Artıkları

Mermer ocaklarında bulunan arızalar (fay, çatlak, yarık) blok üretimi sırasında; blok elde edilememesine, dolayısıyla da irili ufaklı parçaların (molozların) açığa çıkmasına sebep olmaktadır. Ocağın jeolojik yapısına ve kristal yapısına uygun üretim yöntemi seçmemek, yani yanlış üretim metodu uygulamak sebep olmaktadır.

Ocaklarda mermer artıklarının oluşmasına diğer bir etken de, sayalama işlemidir. Ocakların tektonik yapısına uygun olarak elde edilen çok büyük ve şekilsiz parçalar, çeşitli amaçlar için farklı yöntemlerle istenilen ebatlarda alt, üst ve yanlardan kesilirler. Bu artıklara genel olarak pasa adı verilir. Ocak üretim miktarının yaklaşık %50'sini oluşturan bu artıkların tamamının değerlendirilmesi mümkün olmamakta, mermer ocak işletmelerinin etrafında bir taş toprak yığını halinde bekletilmektedir (Payık, 2012).

Fabrikalarda kesilen bloklardan belirli ebatlarda levha/plakalar elde edilmektedir. Elde edilen bu plakaların baş kesme ve yan kesmelerde uygun ölçülerde ebatlandırma yapılır. Parlatma ve cilalama işlemlerine tabi tutulur. Bu işlemler sırasında çok küçük boyuttaki mermer tozu artıkları oluşmaktadır. Bu işlemler sulu olarak yapıldığında açığa çıkan artıklar su ile birlikte taşınmakta ve genellikle havuz yöntemi uygulanarak toplanmaktadır. Bu suyun geri kazanılması sonucunda artık tozlar elde edilmektedir.

2.1.1 Moloz

Mermer ocaklarının jeolojik ve teknik yapısından kaynaklanan fay, kırık ve çatlaklardan dolayı blok üretimi sırasında ortaya çıkan şekilsiz ve çeşitli boyutlardaki mermer parçalarıdır. Küçük molozlar mozaik ve karo üretimi için kullanılmaktadır. Köşeleri kırık, delik kanallı, geometrik bozukluğu gibi görünür kusurları olan bloklar da molozlar sınıfına girer (Payık, 2012).

2.1.2 Kapak

Bunlar mermer işleme tesislerinde kesim sırasında alt ve yan kısımlarda kalan artıklar ile monolama ve monotel kesme sonucu oluşan artıklardır. Bu tip mermer artıklarının bir yüzeyleri düzgün olup iri boyutlu mermer parçalarıdır. Ayrıca ocaklarda, büyük blokların sayılanması sırasında alt, üst ve yan yüzeylerde açığa çıkan parçaları da kapak olarak isimlendirilir (Payık, 2012).

2.1.3 Paledyen

Mermer işleme tesislerinde, ocaklardan getirilen bloklar katraklar ve S/T makinesi yardımıyla plakalar halinde kesilirler. Kesilen bu plakalar yan kesme ve baş kesme makinelerinde maksimum alan elde edilecek şekilde ebatlanır. Bu ebatlama esnasında geriye kalan ve düzgün geometrik şekilde elde edilemeyen plakalara paledyen denir (Payık, 2012).

2.1.4 Şlam / Çamur

Mermer tozu, en küçük boyutlu mermer artıklarıdır. Mermer işleme tesislerinde blokların ve plakaların kesilmesi sırasında oluşan, öğütme işlemine tabi tutulmadan koloidal yapıda bulunan ve büyük çoğunluğu da 250 mikronun altında olan mermer tanecikleridir. Kesme işleminde su kullanılması nedeniyle suyla birlikte çöktürme havuzlarına taşınır. Havuzlarda çökelen mermer tozu daha sonra artık sahalarına alınmaktadır (Payık, 2012).

2.2 Mermer Artıklarının Çevresel Etkileri

2.2.1 Parça artıklar

Parça artıklar genelde fabrika sahasında belirlenen yerlerde depolanmakta ve talep olduğunda satılmaktadır. Parça artıkların sürekli ve düzenli değerlendirme imkânlarının mevcut olmayıp çoğunlukla fabrika stok sahalarında biriktirildiği gözlenmektedir (Ceylan, 2000). Parça artıklar toz haline getirilerek mermer toz artıklarının kullanıldığı yerlerde işletilebilir. Mermer parça artıklarının çevreye getirdiği sorunlar ise şu şekilde sıralanabilir (Yıldız, 2008):

- 1) Görüntü kirliliği oluşturarak tüm bölgenin estetiğini bozar.
- 2) Devletin turizm ve endüstriyel potansiyelini olumsuz etkiler.

- 3) Arazi işgali ile bitey ve direy dokusu bozulmuş, yer altı suyu rejimi engellenmiş olur.

2.2.2 Çamur artıklar

Mermer fabrikaları, boşaltım için kendilerine gösterilen alanlara rağmen fabrikalarına yakın herhangi bir vadi veya boş araziye mermer çamurlarını boşaltmaktadır. Bu da özellikle çamurun kurumasından sonra geniş arazilerin işgali ve toz kirliliği gibi ciddi çevre problemlerine yol açmakta ve aynı zamanda yer altı su rezervlerini kirletmektedir.

Mermer çamuru çevrenin ekosistemine, fiziksel, kimyasal ve biyolojik bileşenlerine ciddi tehlikeler getirmektedir. Karşılaşılabilecek problemler aşağıda belirtilen maddeler altında toplanabilir (Vijayalakshmi, 2001):

- 1) Araziye boşaltıldığında porozite (gözeneklilik), su absorpsiyonu, permeabilite (su geçirgenliği) vs. azaltması nedeniyle arazi verimliliğini olumsuz şekilde etkiler.
- 2) Çamur boşaltılan alanlar herhangi bir vejetasyonu ve kalıntıların daha alt bileşenlere parçalanmasını destekleyemez duruma gelir.
- 3) Kuruduğu zaman ince partiküller hava ile taşınarak ciddi hava kirliliğine neden olur. Mesleki sağlık problemlerinden başka endüstriyel alanlarda kurulu aletleri ve makineleri de etkiler.
- 4) Yağmurlu mevsimlerde artık çamur; nehir, kanalizasyon, yol ve su kitlelerine taşınarak su kalitesini etkiler. Depolama kapasitesini azaltarak su yaşamına zarar verir.
- 5) Arazi üzerinde uzun vadeli birikimden dolayı ince partiküller, akiferlerin düşük rejimini engeller. Böylece yer altı su akımları ciddi şekilde etkilenmiş olur.
- 6) Fabrikanın her tarafına dağıtılan çamur artık yığınları, bir görüntü kirliliği oluşturarak tüm bölgenin estetiğini bozar. Sonuçta, ülkenin turizm ve endüstriyel potansiyeli olumsuz olarak etkilenir.

2.3 Mermer Artıklarının Kullanıldığı Alanlar

2.3.1 Parça artıklar

Parça mermer artıkları aşağıda belirtilen alanlarda değerlendirilebilir;

- 1) Beton agregası
- 2) Döşeme plağı agregası
- 3) Sıkıştırılmış yol zemini
- 4) Baraj ve inşaatlarda dolgu malzemesi
- 5) Demir yolu zemin malzemesi
- 6) Paledyen-yer döşeme malzemesi

2.3.2 Toz artıklar

Küçük boyutlu toz mermer artıklarının değerlendirilebileceği alanlar ise şunlardır:

- 1) Zirai kireçtaşı-zirai toprak ve zemin ayarlayıcı olarak
- 2) Yem ve mineralli besinler
- 3) Sıva katkı malzemesi
- 4) Çimento üretimi
- 5) Kireç üretimi
- 6) Kalsine dolomit üretimi
- 7) Cüruf yapıcı malzeme
- 8) Refrakter malzeme
- 9) Asit nötrleştirmede
- 10) Cam üretimi
- 11) Kâğıt üretimi
- 12) Şeker rafinasyonunda
- 13) Baca gazından kükürdün giderilmesi

3. ÇÖKTÜRÜLMÜŞ KALSİYUM KARBONAT

3.1 Genel Bilgiler

Kalsit oluşumu (kireç taşları) her ülkede istenilen saflıkta ve beyazlıkta bulunmamaktadır. Bu yüzden özellikle Amerika Birleşik Devletlerinde bulunan yöntemle göre silisi düşük kireçtaşları yakılarak önce kalsine CaO elde edilir. Daha sonra suyla karıştırılarak oluşan kireç sütünden bir reaktör içerisinde CO_2 gazı basınç altında (bazı kimyasallar eklenerek) sisteme verilerek tane büyüklüğü (1-3 mikron boyutlarında) ve kristal şekli kontrol edilebilen suni ve saf kalsit kristalleri oluşturulur. Bu yöntem özellikle kâğıt ve selüloz üretim tesislerinde, üretim sırasında CO_2 gazının açığa çıktığı tesislerin yanına, uydu tesis olarak kurulmaktadır. Kâğıt sektöründe gerek dolgu gerekse kuşe (kaplama) olarak kullanılacak bu ürün kâğıt fabrikalarının yakınında uzun vadeli anlaşmalar yapılarak kurulmaktadır. Maliyeti doğal olarak sulu öğütülmüş kalsite göre daha yüksek, fakat standardı çok daha iyi olduğu için özellikle Amerika Birleşik Devletlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Avrupa’da yeni tesislerin projesi hazırlanmaya başlanmıştır (DPT, 2001).

Dolgu ve kaplama amaçlı olarak kullanılan mineral maddeler, ucuz olmalarının yanı sıra sahip oldukları fiziksel özellikler ile de kâğıdın kalitesine önemli katkılar sağlamaktadır. Kâğıt üretiminde mineral madde kullanımı ilk olarak jips, sentetik baryum sülfat ve talk ile başlamış, daha sonra bunların yerini kaolin almış ve dolgu maddesi olarak kaolin kullanımı 1980 yılına kadar yoğun bir şekilde devam etmiştir. Kaolinin bu denli yaygın bir şekilde kullanılmasında, jipsin suda hızla çözünmesinin verdiği olumsuzluk ve sentetik baryum sülfat fiyatlarının artması etkili olmuştur (Sabah ve Erkan, 2004). Özellikle 1980’den itibaren çok renkli ofset baskı tekniğinin hızlı gelişmesiyle yüksek beyazlık ve opaklığa sahip kâğıda olan talep artmıştır. Bu durum, dolgu ve kaplama pigmenti olarak kâğıda yüksek beyazlık veren kalsiyum karbonat kullanımını gündeme getirmiştir. Kâğıt kalitesinin arttırılmasına yönelik sektörden gelen talepler, dolgu ve kaplama pigmenti üreticilerini kaolin yerine gittikçe artan miktarlarda kalsiyum karbonat üretimine yöneltmiştir. Son 25 yılda asit

ortamda kâğıt üretiminden alkali bazik kâğıt üretimine geçişle birlikte dolgu pigmentleri yaklaşık %50 katkı oranıyla tüm dünyada, özellikle Avrupa da, kâğıdın kalitesini belirleyen önemli bir hammadde konumuna gelmiştir (Sabah ve Erkan, 2004).

Kâğıt sanayisinde, dar tane boyut dağılımına ve çok ince başlangıç tane boyutuna sahip olması, yüksek CaCO_3 ihtiva etmesi ve düşük safsızlıkları barındırması nedeni ile çöktürülmüş kalsiyum karbonat (Ç.K.K.) tercih edilmektedir. Renkli ofset baskı tekniğinin, siyah-beyaz baskı tekniğinin önüne geçmesiyle birlikte kaliteli beyaz kâğıt-kartona olan talep hızla artmıştır. Buna paralel olarak, kâğıt karton üretiminde mineral madde kullanımı da hızla yükselmiştir. Özellikle, 1980 yılından sonra çok renkli baskının hızla yaygınlaşması sonucunda yüksek beyazlık ve opaklığa sahip kâğıda olan talep artmıştır. Bu durum, dolgu ve kaplama pigmenti olarak öğütülmüş doğal kalsiyum karbonatın daha yaygın bir şekilde kullanımını gündeme getirmiştir. Asit ortamda kâğıt üretiminden alkali (bazik) kâğıt üretimine geçilmesi CaCO_3 'a olan talebi daha da artırmış, 20 yıl önce kaplama pigmenti olarak %20 oranında öğütülmüş kalsiyum karbonat (Ö.K.K.) kullanılırken günümüze gelindiğinde bu oran, Ç.K.K. ile birlikte %61'e ulaşmıştır. Kâğıt sektöründe yıllardır dolgu ve kaplama pigmenti olarak kullanılan kaolin, 1992 yılından itibaren yerini Ö.K.K. ve Ç.K.K.' a terk etmiştir. Kâğıt sektörü için dolgu ve kaplama pigmenti üretiminde yeni konsept, ürün çeşitliliği ve buna uygun üretim teknolojilerinin geliştirilmesidir. Doğal kalsiyum karbonatlar, bu amaç doğrultusunda değişik işlemlerden geçirilerek kâğıdın kalitesini daha da arttıracak yapıda yeni CaCO_3 ürünler elde edilmektedir. Mikronize öğütme, yeniden yapılandırma, kimyasal çöktürme ve parçacık-selektif öğütme gibi işlemlerle yeni özellikler kazanan doğal kalsiyum karbonatlar, kâğıdın beyazlığını, opaklığını ve dolayısıyla kalitesini yükseltmekte, kaplama makinelerinin çalışma şartlarını daha da iyileştirmektedir (Sabah ve Erkan, 2004).

Kalsit, kâğıt sanayinde dolgu ve kaplama malzemesi olarak kullanılır. Böylece yüzey sertlenir, düzlenir ve renk düzgünlüğü olur (Şahin,1999). Diğer kimyasal değerler kâğıt türüne göre değişir. TSE 11653 (1995)' e göre kâğıt sektöründe %40'ı 2 μm altına sulu öğütülmüş CaCO_3 dolgu için kullanılırken, kaplama için %70'i 2 μm altına indirilmiş mikronize CaCO_3 tercih edilmektedir. Kalsitin beyazlık derecesi Sınıf I (Kaplama) için en az % 90, Sınıf II (Dolgu) için ise en az % 85 olmalıdır.

Kalsitin kağıt sektörü için tane büyüklüğü dağılımı Çizelge 3.1’de verilmiştir. Mikronize boyuta öğütülmüş CaCO_3 , selülozik liften, iri boyutlu CaCO_3 ’e nazaran daha iyi kaplamakta, böylelikle kâğıdın opaklık ve beyazlık özelliği artmaktadır. Bunun sağladığı avantajla, kâğıdın baskı kalitesi yükselmektedir. Ayrıca yağ emme özelliğinden dolayı mürekkebin hızlı kurummasını sağlar ve böylece gazete, dergi ve kaliteli kâğıt imalinde kullanılır.

Çizelge 3.1: Kâğıt sektöründe kalsitin tane büyüklüğü dağılımı (TSE 11653, 1995).

Tane Büyüklüğü Mikrometre (μm)	Tane Büyüklüğü Dağılımı (%) Kütlege	
	Sınıf I (Kaplama Kalsiti)	Sınıf II (Dolgu Kalsiti)
-45 μm	100.00	100.00
-45+10 μm	En çok 5.00	En çok 20.00
-10+2 μm	En çok 25.00	En çok 40.00
-2 μm	En çok 70.00	En çok 40.00

3.2 Üretim Teknikleri

Sentetik kalsiyum karbonat üretiminin değişik yöntemleri olmasına rağmen en çok tercih edileni, saf kireç taşlarının kalsinasyonu ile üretilenidir. 900°C’de gerçekleştirilen kalsinasyon sonucu açığa çıkan CaO , suda çözülerek kireç sütü Ca(OH)_2 oluşturulur. İri tanelerin tasfiye edilmesinden sonra süspansiyona CO_2 şarjı yapılarak çöktürülmüş CaCO_3 (Ç.K.K.) üretilir. Malzeme, daha sonra filtre edilir, yıkanır ve kâğıt sektörünün hizmetine genellikle süspansiyon halinde sunulur. Bu yöntemde, CaCO_3 aragonit yapısındadır ve geleneksel öğütülmüş kalsiyum karbonata (Ö.K.K.) nazaran saflığı daha yüksektir. Doğal kalsiyum karbonatın kimyasal çöktürme işlemi sonucunda kazanmış olduğu bu yapı ve yüksek yüzey alanı sayesinde, kâğıdın opaklığı ve parlaklığı, düşük hacimlerde Ç.K.K. kullanımı ile bile sağlanmaktadır.

Şu anda, Ç.K.K. kalsine edilmiş doğal kalsiyum karbonatın (kireçtaşı) karbonlaştırılması ile üretilmektedir. Bununla beraber, kalsinasyon işlemi karbonlaştırma işlemi sırasında bağlanan CO_2 miktarından fazlasını üretir. Bu nedenle karbonatsız mineralden Ç.K.K. üreten süreç daha çevreci bir şekilde

geliştirilebilir bir yöntem olmaktadır. Ç.K.K. üretmek için kalsinasyon kademesine gerek olmayabilir, bununla beraber kalsiyum silikattan CaCO_3 üretimi daha kompleks bir işlem gerektirebilir ve ticari olarak da şu an uygulanamayabilir. Vollastonit (CaO.SiO_2) gibi doğal kalsiyum silikat çok az bulunur ve Ç.K.K. üretimi için pahalıdır. Bunun yerine demir ve çelik cürufları karbonatsız ve yüksek oranda kalsiyum içeriğinden dolayı uygun bir besleme stoğu sağlar (Teir vd., 2007).

Demir ve çelik cürufları; demir ve çelik üretimi sırasında ortaya çıkan yan ürünlerdir ve birincil olarak değişik kombinasyonlarda Ca, Mg ve Al silikatlardan oluşur. Cüruf, kireçtaşı SiO_2 ve diğer demir cevherindeki diğer safsızlıkları ile yüksek sıcaklıkta reaksiyona girdiğinde oluşur. Demir ve çelik cürufları aynı fabrikada ve aynı fırından bile olsa kompozisyonlarına bağlı olarak değişiklik gösterebilirler. Üretilen cürufların miktarı büyük oranda tüm hammaddenin kimyasalına bağlıdır. Çelikhane cürufları çoğunlukla beton kumu olarak ve karayolu yapım uygulamalarında değerlendirilmektedir. Çelik yapım cürufları vollastonite benzer şekilde yüksek oranda CaO içermektedir. Çoğu cüruflar aynı şekilde yüksek oranda MgO içeriğine sahiptir. Çelikhane cürufları aynı zamanda birçok eser element içermektedir (Teir vd., 2007). Son yıllarda çelik cürufların uygun işlem koşullarında kolaylıkla karbonlaştırılması imkan dahilinde olmuştur.

200°C sıcaklıkta ve 20 bar CO_2 basıncında damıtılmış sudaki cürufla 30 dakikada %70 kalsiyum dönüşümüne ulaşmıştır. Bununla beraber demir ve çelik cürufların tek bir adımda karbonlaştırılması, cüruftan gelen karbonatlar silika ve diğer safsızlıkları da içeren bir sulu çamur üretecektir (Huijgen, 2004).

Yogo (2004) çalışmasında, çok adımlı işlem çeşitli elementleri değişik safhalarda ayırmak için ve daha saf karbonat ürünü ortaya çıkarmak için daha iyi bir alternatif olabileceğini söylemektedir.

3.3 Kullanıldığı Sektörler

Çöktürülmüş kalsiyum karbonatın kullanıldığı sektörler Çizelge 3.2 'de toplu olarak verilmiştir.

Çizelge 3.2: Türkiye'de toplam kalsit tüketimi (DPT, 2001).

Sektörler	Tüketim Miktarı
Kâğıt Sektörü	49.000 ton/yıl
Boya Sektörü	81.000 ton/yıl
Plastik, Kablo Sektörü	64.000 ton/yıl
İnşaat Sektörü	30.000 ton/yıl
Yapıştırıcılar Sektörü	5.000 ton/yıl
Gıda Sektörü	10.000 ton/yıl
Seramik Sektörü	20.000 ton/yıl
Halı, Muşamba Sektörü	20.000 ton/yıl
Genel Toplam	279.000 ton/yıl

3.3.1 Kâğıt üretimi

Kalsit özellikle yazı tabı kâğıtları, duvar kâğıtları ve kartonların üretiminde selüloza %15-30 arasında katılarak kullanılmaktadır. Yüksek beyazlıkta olması, ucuzluğu ve kâğıda kazandırdığı diğer teknik özelliklerden dolayı son 10 yıl içerisinde Avrupa'dan başlayıp tüm dünyada kaolinin yerini alarak kâğıt sektörüne girmiştir (DPT, 2001).

Kaolinin dolguda kullanıldığı asit sistemiyle üretim yapan kâğıt sektörü son 10-15 yıl içerisinde artan bir ivmeyle nötr tutkallama veya alkali sistem diye tanımlanan yönetime dönmüştür. Üretilen kâğıtlarda böylece zaman içerisinde sararma önlenmiş ve kaoline göre daha fazla kalsit dolgusu girme imkânı olmuştur. Bu da daha az selüloz tüketimi daha az optik beyazlatıcı kullanımı demektir. Böylece kalsit, çevreye ciddi katkılarda bulunmuştur. Dünyada 18-20 milyon ton olan kâğıt sektörü dolgusunun yaklaşık yarısında öğütülmüş kalsit ve çöktürülmüş kalsiyum karbonat (Ç.K.K) kullanılmaktadır. Bunun önemli kısmı dolgu %25-30 kadarı da kuşe (kaplama) kalsittir (DPT, 2001).

Avrupa'da genellikle %60'ı 2 µm altında sulu öğütülmüş kalsit (%75 su, %25 katı) halde kâğıt sektöründe dolgu amaçlı kullanılır. Yine %88-90, 2 µm altı sulu öğütülmüş kuşe kalsiti kaplama için kullanılmaktadır (DPT, 2001).

Türkiye’de ise dolgu kalsitin tane dağılımına bazı özel kuruluşlar dikkat etmekte, fakat 2 µm altı %42-44 ve kuru öğütülmüş kalsit dolguda kullanılmaktadır. Hatta bazı kâğıt üreticileri 2 µm altı %36-38 civarında kalsitler bile kullanılmaktadır. Türkiye’de kâğıt sektörü tüketimi 49.000 ton olmaktadır (DPT, 2001).

3.3.2 Boya üretimi

1, 3, 5, 20, 40 mikron boyutlarında kuru öğütülmüş kalsit kullanan boya sektörü, fazla miktarda kalsit tüketmektedir. İnşaat boyalarında iç ve dış kaplamada su bazlı boya sisteminde %25-35 oranında kalsit boya içerisinde kullanılmaktadır. Ülkemizde boya sektöründe toplam olarak 81.000 ton/yıl çeşitli boyutta kalsit kullanıldığı tahmin edilmektedir. Dünyada boya sektöründe yaklaşık 8 milyon ton kalsit kullanıldığı tahmin edilmektedir. Dünyada dolgu maddesi (extender) olarak kullanılan kalsit, yüzeyi kaplamayı sağlar ve titanyum dioksitin tüketimini azaltır (DPT, 2001).

Boyada mat bir yüzey elde etmek ve gerekli TiO_2 miktarını azaltmak için esas solvent veya su bazlı emülsiyonlara hacimsel olarak %10-35 kalsiyum karbonat katılabilir. Bu dokulu kaplamalarda %50’ye çıkabilir. Polimerlerde dağılmayı geliştirmek ve boyada çökmeyi azaltmak, renkli pigmentlerin yüzmesini önlemek ve tüm renk gücüne katkıda bulunmak için kalsiyum karbonatın kaplanmış türleri kullanılır (Sabah ve Erkan, 2004).

3.3.3 Polivinil klorür (PVC) üretimi

Kalsit plastik mobilya, boru, otomotiv vb. birçok plastikten mamul ürün üretiminde gerek doğal öğütülmüş gerekse kaplanmış halde kullanılmaktadır. Kaplama çoğunlukla stearik asitle, bazen de kalsiyum stearat ile yapılmaktadır (DPT, 2001).

Polipropilen (PP), Poliamid (PA), Termo plastik (TPES) ve PVC reçineleri esas itibariyle kalsitin dolgu olarak kullanıldığı plastiklerdir. Plastik sektöründe başta kalsit olmak üzere benzeri dolgu maddelerinin kullanımı her yıl giderek artmıştır. Rengi, kimyasal safsızlığı, ucuzluğu ve birçok nedenle dolgu olarak kalsit kullanılmaktadır (DPT, 2001).

Kalsiyum karbonat çoğunlukla dağılımı güçlendirmek için stearat ile kaplanmış halde, bilhassa termoplastiklerde polimer gereksinimini azaltmak için, pigment işlevi görür (DPT, 2001).

3.3.4 Yapıştırıcı üretimi

Polimerlerle karıştırılan kalsit dolgu inşaat ve otomotiv sektöründe yoğun olarak kullanılacaktır. Bu alan da gelişecek tüketim alanlarından biridir.

3.3.5 Gıda ve yem sektörü

Mikronize kalsit bisküvi, ekmek, çiklet vb. gıda maddelerinde katkı olarak kullanılmaktadır. Kimyasal saflığı, rengi nedeniyle maliyeti düşürücü dolaylı kalsiyum kaynağı olarak kullanılmaktadır.

3.3.6 Seramik sektörü

Kalsit (CaCO_3) seramik sektöründe düşük oranlarda olsa da 40-100 μm boyutlarında öğütüldükten sonra reçetelere katılmaktadır.

3.3.7 Halı tabanı ve muşamba

Plastik sektörü içerisinde anılabilmesine rağmen 40-60 μm boyutlarında kullanıldığı için ayrıca belirtilmiştir (Çizelge 3. 2).

3.3.8 Diğer kullanımı alanları

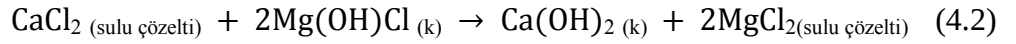
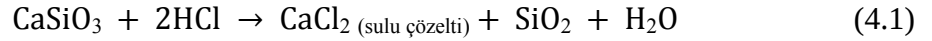
Türkiye’de yeni gelişmekte olan hazır sıva, macun vb. malzemelerde beyaz dolgu kullanılması, Avrupa ve Amerika Birleşik Devletleri’nde çok yaygındır (DPT, 2001). İnşaat sektöründe beyaz renkli, çimento esaslı sıva ve macunlar toz polimerlerle karıştırılıp duvara tatbik edildiğinde kaba sıva, ince sıva, macun ve hatta boya işlemi bir kalemde çözülmektedir. Yakın gelecekte çeşitli boyutlarda öğütülmüş kalsit alçı, çimento, toz polimer bağlayıcılarla karıştırılıp inşaat alanında yoğun olarak kullanılmaya başlayacaktır. Bu sektör tonaj olarak en büyük oranda kalsit tüketimi alanı oluşturacak bir sektördür.

4. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Aşağıda özet bilgileri verilmiş olan çalışmalar, proses artıklarından kalsiyum kazanımı amacıyla yapılmıştır. Bu çalışmada ise, kâğıt sektörünün ihtiyaç duyduğu malzemenin üretilmesi amaçlanmıştır. Aynı zamanda artık mermer tozunun geri dönüşümü amaçlanmıştır.

Bunger (1988) tarafından yapılmış olan çalışmada, kalsiyum karpit artığından, gravite, flokülasyon, filtrasyon, hidratasyon ve karbonizasyon yöntemleriyle, çöktürülmüş kalsiyum karbonat üretilmiştir. Bu çalışmada, 5-25°C sıcaklık ve CO₂ gazı deney şartlarında, 97,8% saflıkta CaCO₃ üretimi gerçekleştirilmiştir.

Newall (2000) tarafından yapılmış olan çalışmada, hidroklorik asit (HCl) kullanarak kalsiyum silikat bileşiklerinin liç edilmesi konusunu incelemiş ve aşağıdaki eşitlik ile gösterildiği gibi işlemi 80°C’de gerçekleştirmiştir.



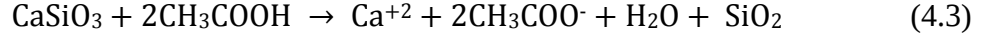
Elde edilen kalsiyum hidroksit filtre edilip suda çözündürüldükten sonra 560°C’de CO₂ ile çöktürme sağlanması konusunda da çalışmalar yapmıştır.

O’connor (2001) çalışmasında, kalsiyum silikat bileşiğini yüksek basınçtaki CO₂ gazı ve sulu karışım ile reaksiyona sokarak kalsiyum karbonat eldesi konusunda çeşitli araştırmalarda bulunmuştur. 185°C’de, 150 bar CO₂ basıncında, 0,64 M NaHCO₃, 1 M NaCl ve %15 katı oranı ile %82 oranında karbonlaştırma verimi elde etmiştir.

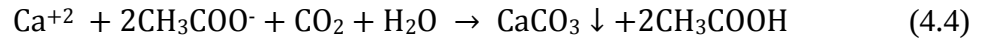
Altan (2001) tarafından yapılmış olan çalışmada, 1981 yılından itibaren Erdemir’de biriktirilen çelikhane cüruflarını, katma değer yaratacak yan ürünlere dönüştürmek üzere Erdemir öz kaynakları ile yapılan 250 ton/saat kapasiteli “Çelikhane Cürufu Değerlendirme Tesisi” hakkında bilgiler vermiştir. 1996 yılında proje çalışmalarına başlanan ve 1998’de devreye alınan tesisin projelendirilmesinden önce cüruf değerlendirme konusunda yapılan denemeleri, tesis yeri ve kapasitesinin seçimini,

tesisin yapım aşamalarını, uygulama çalışmalarını anlatmış ve ayrıca halen faal durumdaki tesisin üretim teknolojisinden de bahsetmiştir.

Kakizawa'ya (2001) göre, kalsiyum silikat bileşiğinde birkaç adımda çöktürülmüş kalsiyum karbonat elde edilir. İlk adımda (4.3) nolu reaksiyonuna göre doğal kalsiyum silikat asetik asit ile liç işlemine tabi tutulmuş ve kalsiyum iyonları çözeltiye alınmıştır.



Reaksiyon sonucu ortaya çıkan SiO_2 filtre edilerek çözeltiden uzaklaştırılması sonrasında 2. adımı (4.4) nolu reaksiyon gerçekleştirmiştir.



%27 asetik asit ve %73 sudan oluşan, 60°C'de 250 dakika sürede gerçekleşen çözeltiye alma reaksiyonlarında %48 oranında Ca^{+2} iyonlarını çözeltiye almayı başarmış ve 5-50 bar arası CO_2 basınçlarda, 40-80°C sıcaklıklarda yapılan karbonlaştırma reaksiyonlarında da %20 oranında çözeltiden katıya kalsiyum dönüşümünü sağlamıştır. Asetik asidi geri kazanmış ancak çöktürülmüş kalsiyum karbonatın kimyasal bileşimi ve saflığı konusunda araştırma yapmamıştır.

Akarsu (2004) çalışmasında, İçel-Yavça' daki dolomit cevherlerinin HCl ile liç işlemine tabi tutulması ile elde edilen çözeltiden çöktürülmüş kalsiyum karbonat ve yüksek içerikli magnezyum oksit (MgO) kazanım işlem şartlarını incelemiştir. Liç işlemi sırasında uygun tane boyutunu belirleyerek bu tane boyutuna sahip numuneler ile HCl – özütleme sırasında, sıcaklık, süre, asit konsantrasyonu ve pH'nın etkileri incelenmiştir. Liç prosesi sonrası elde edilen ve içinde Ca^{+2} iyonları bulunan çözeltiden CaCO_3 katısının çöktürülmesi için deney ölçekli basınçlı tüpten sağlanan karbondioksit gazı, çözeltilinin bulunduğu yüksek karıştırma hızına sahip özel bir düzeneğe verilmiştir. Burada uygun değer gaz basıncı 200 kPa, sıcaklık 70°C ve reaksiyon süresi olarak 5 dk.' yı belirlemiştir. Sonuç olarak, bu deney şartlarında %94,2 verimlilikte, %96,7 saflığa sahip CaCO_3 üretimi gerçekleştirilmiştir.

Blencoe (2003) yapmış olduğu çalışmada, kalsiyum silikat ile yaptığı deneyleri birkaç aşamada gerçekleştirmiştir. İlk kademedede CaSiO_3 , 200°C'de 15 bardan daha düşük bir basınç altında NaOH ile hızla sodyum-kalsiyum hidrosilikat ($\text{NaCaSiO}_3(\text{OH})$) bileşiğine dönüştürülmüş. İkinci kademedede kostik sıvı ve

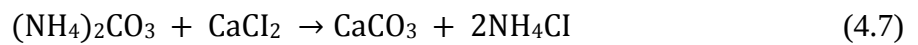
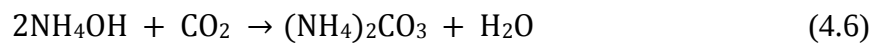
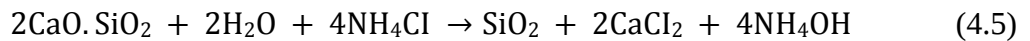
çöktürülmüş katının kimyasal ve fiziksel segregasyonu ve kostik sodanın CO₂ ile reaksiyonu sonucu çözünmüş halde sodyum karbonat (Na₂CO₃) kristalleri elde edilmiş. Bu üretilen Na₂CO₃ ile 1. kademedeki ürünü olan NaCaSiO₃(OH) bileşiklerinin reaksiyonları sonucu çöktürülmüş kalsiyum karbonatı %90 saflıkta ve 72 saatlik deney süre sonunda elde etmiştir.

Jasra (2004) yapmış olduğu çalışmada, kalsiyum karbonat yönünden zengin endüstriyel yan ürünlerden çöktürülmüş kalsiyum karbonat üretimi konusunda çalışmalar yapmıştır. Nitrofosfat gübre tesisinde yan ürün olarak üretilen kalsiyum karbonatın kalsine edilmesi ve kalsiyum hidroksit formuna dönüştürülmesi sonrasında karbonlaştırılan ürünün 4-6 µm arasında ve %100 oranında 20 µm altında %97 saflıkta CaCO₃ formunda elde edilmesi konusunda patent almıştır.

Huijgen (2004) yapmış olduğu çalışmada, 200°C sıcaklıkta, 20 bar karbondioksit gazı basıncı ve 30 dakikada çelik cüruflarından destile edilmiş su ile %70 oranında kalsiyum dönüşümünü gerçekleştirmiştir. Fakat tek adımda gerçekleşen bu reaksiyonlarda cüruftan gelen silis ve diğer kalıntı elementler nedeni ile saf bir ürün ortaya çıkmayıp, içinde kalsiyum silikat ve SiO₂ gibi istenmeyen maddelerinde olduğu bir karışım elde etmiştir.

Yogo (2004) tarafından yapılmış olan çalışmada, çelik üretim cürufundan, dolaylı işlem metodu kullanılarak çöktürülmüş kalsiyum karbonat üretilmiştir. Amonyum klorür, amonyum nitrat, molarite, süre deney parametreleri olarak kullanılmıştır. Çalışma sonunda 1,02 N, 30 dakika ve NH₄Cl asit ile %46 verimle kalsiyumun çözüldüğü ve 1,02 N, 30 dakika ve NH₄NO₃ asidi ile %44 verimle kalsiyumun çözüldüğü tespit edilmiştir.

Teir vd. (2005) yapmış olduğu çalışmalarında, CO₂ gazı üflenmesi sonrasında elde edilen (NH₄)₂CO₃ ile çözeltiye alma devresinde elde edilen CaCl₂ reaksiyonları sonucu Ç.K.K. ürününü imal etmişlerdir.



Ayrıca araştırmacılar kalsiyum silikat, yüksek fırın cürufu, konverter cürufu ve elektrik ark fırını cüruflarının asetik asit ile yapılan liç işlemindeki çözünme

kinetiğini ve kalsiyum çözeltiye alma verimlerini araştırmışlardır. Deneysel çalışmalarda ağırlıkça %33'lük asetik asit ile 30-50-70°C'de çeşitli sürelerde kalsiyumu çözeltiye almışlar ve bunların verim ve safsızlıkları konusunda araştırma yapmışlardır. Çözeltiye alma sonrası jel olarak çözeltide oluşan SiO₂ katısını filtre ederek çözeltiden uzaklaştırmışlardır.

Eloneva vd., (2006) yaptıkları çalışmalarında, yüksek fırın ve çelikhane cüruflarından çeşitli tane boyutlarında ve değişik işlem şartlarında Ç.K.K. üretimini gerçekleştirmiş ve yüksek fırın cüruflarında %40 oranında cüruftan Ç.K.K. katısına geçiş verimine ulaşmış, ancak %90 saflıkta malzeme üretebilmişlerdir. Çelikhane cüruflarından ise yaklaşık %20 verimle safa yakın CaCO₃ elde etmeyi başarmışlardır.

Teir (2006) tarafından yapılmış olan çalışmada, kalsiyum silikat ve çelik üretim cüruflarından kalsiyum karbonat üretimi yapılmıştır. Böylece, CO₂ emisyonun azaltılması amaçlanmıştır. Çalışma sonunda, 1 ton kalsiyum karbonat üretmek için 260-530 kg CO₂ gazı depolanmıştır.

Doğan (2007) tarafından, çöktürme metodu kullanılarak, Afşin-Elbistan Termik Santralı uçucu külünden çöktürülmüş kalsiyum karbonat üretilmiştir. 70°C sıcaklık, 200 kPa basınç ve 4 dakika reaksiyon süresi deney parametreleri olarak kullanılmıştır. Bu deney şartlarında, %97,43 saflıkta ve %93,52 verimle çöktürülmüş kalsiyum karbonat üretilmiştir.

Eloneva vd., (2007a) çalışmalarında, yüksek fırın cüruflarını ağırlıkça %20'lik asetik asit çözeltisinde 70°C'de liç işleminden geçirip elde edilen karışımı sedimentasyon ve filtrasyon işlemi sonrasında filtre altında kalan sıvıyı 150°C'de buharlaştırmış ve katı asetat tozları ile asit buharı üretmişlerdir. Asit buharını sıvılaştırarak asidi geri kazanmışlardır. Kalsiyum ve diğer elementlerin katı asetatlarını ise su ile çözeltiye alıp bazikliğini ayarlamak için sodyum hidroksit ilave etmişler ve CO₂ ile karbonlaştırma reaksiyonu sonucu Ç.K.K. elde etmişlerdir.

Eloneva vd., (2008b) çalışmalarında, karbonatlaştırma ile CO₂ ve yüksek fırın cürufları arasındaki ilişkiyi ve elde edilecek ürünün CO₂ emisyonuna etkilerini incelemişlerdir. Deney şartlarında 30-70°C'de 1-30 bar arası CO₂ basıncında ve pH artırıcı olarak NaOH kullanarak Ç.K.K. elde etmişlerdir. %60-90 arası verimde gerçekleşen bu çalışmalarında demir, silis, magnezyum ve alüminyum elementlerinin üründe bulunmasını engelleyememişlerdir. %99 saflıkta Ç.K.K. üretimi için

başlangıç çözeltisinin (çözeltiye alma kademesi sonrasında elde edilecek çözelti) safsızlık içermemesi gerektiğini ortaya koymuşlardır. 4,4 kg cüruftan 3,6 L asetik asit ve 3,5 kg NaOH kullanarak maksimum %90 saflıkta 2,5 kg Ç.K.K. elde ederken atmosferden 1 kg CO₂ emisyonunu düşürdüklerini ifade etmişlerdir.

Ryu (2007) yapmış olduğu çalışmada, karbonlaştırma reaksiyonları sırasında pH ve baziklik şartlarının kalsiyum karbonat çöktürülmesi üzerindeki etkilerini incelemiş ve bu sonuçları SEM görüntüleri ile ilişkilendirerek NH₄OH ve KOH bileşiklerinin işlem şartlarındaki reaksiyonlarını gözlemlemiştir.

Eloneva vd., (2008b) yaptıkları çalışmalarında, konverter cüruflarını hammadde olarak kullanarak saf kalsiyum karbonat üretmeyi başarmışlardır. %99,5-99,8 saflıkta Ç.K.K. eldesi konusunda bir dizi çalışmalarda bulunmuşlar ve zayıf asitlerle çalışmanın önemini vurgulamışlardır. Kuvvetli asitler ile yapılan liç işleminde kalsiyum ile beraber safsızlıklarında çözeltiye geçtiğini ve özellikle demir ve silisyum elementlerinin nihai ürün kalitesine etki ettiğini tespit etmişlerdir. Elde ettikleri Ç.K.K. katısının sıcaklık ve basınç parametrelerine göre tane büyüklükleri ve fazları konusunda değişiklik gösterdiğini ortaya koymuşlardır.

Sipila (2008) yapmış olduğu çalışmada, minerallerin karbonlaştırılması yolu ile CO₂ depolanması konusunu incelemiş ve direk karbonlaştırma (yüksek CO₂ basınçlarında), dolaylı karbonlaştırma (çözücülerle) ve diğer metotlar olarak kategorize ederek bu yöntemler hakkında araştırma yapmıştır. Ç.K.K. elde edilmesini de diğer metotların içinde değerlendirerek hidroklorik asit, asetik asit ve su ile yapılan çözeltiye alma işlemleri konusunda deneysel çalışmalarda bulunmuştur.

Sung-tsuen (2008) yapmış olduğu çalışmada, kalsiyum hidroksit ve CO₂ gazı kullanılarak kağıt endüstrisi için çöktürülmüş kalsiyum karbonat üretilmiştir. Bu çalışmada, ürünün tane büyüklüğü, beyazlık, opaklık ve parlaklık özellikleri incelenmiştir. CaO, öğütme, numune tane boyut dağılımı, özel kap, su, CO₂ gazı, deney parametreleri olarak kullanılmıştır. Deneysel çalışmalar sonucunda, çöktürülmüş kalsiyum karbonat üretilmiştir. Ürün özellikleri, 1-5 µm arası tane büyüklüğü ve çeşitli kristal yapıdır.

Bilen (2010) yaptığı çalışmada, çelikhane cüruflarının asetik asit (CH₃COOH) ile liç işlemi sonrasında kalsiyumun selektif bir çözünme ile çözeltiye alınması ve elde edilen bu çözeltiye CO₂ verilerek yüksek saflıkta katı kalsiyum karbonatın (CaCO₃)

kazanım koşullarını araştırmıştır. Sonuç olarak; 50°C sıcaklıkta, %6,5 katı-sıvı oranında, 0,1 mm altı tane boyutundaki çelikhane cürufu ile 0,7 M asit derişime sahip çözeltide 2 saat deney süresi sonunda %61,38 verimle kalsiyum iyonları selektif olarak çözeltiye alınmıştır. Karbonatlaştırma işleminde NaOH ilavesi ile 50°C’de, 2 bar basınçta 10 dakikada %92,10 verim ile %99,77 saflıkta CaCO₃ elde edilmiştir.

Sezer (2013) yapmış olduğu çalışmada, mermer artık numuneleri çözündürmüş ve çöktürmüştür. Deney parametreleri; 1 litre hacme sahip bir otoklav; CO₂ gazı, saf su, basınç, sıcaklık, karıştırma hızı ve numunenin tane boyutudur. Yüksek basınç, düşük sıcaklık ve yüksek karıştırma hızı olan deney koşullarının, numunelerin çözünmeleri üzerinde olumlu etki yaptığı tespit edilmiştir. En iyi test sonuçlarına; "-250+106" µm tane boyutu, 1400 dev/dk. karıştırma hızı, 2 saat süre, 8°C sıcaklık ve 10 bar CO₂ basıncında 4.73 g/L çözünmüş CaCO₃ olarak elde edilmesiyle ulaşılmıştır.

Yapılmış olan bu çalışmada, artık mermer tozu numunesinden, “kalsinasyon-çözündürme-çöktürme (K.Ç.Ç)” metodu kullanılarak, kâğıt sektörünün ihtiyaç duyduğu Ç.K.K. malzemesinin üretilmesi amaçlanmıştır.

5. MALZEME VE YÖNTEM

5.1 Malzeme

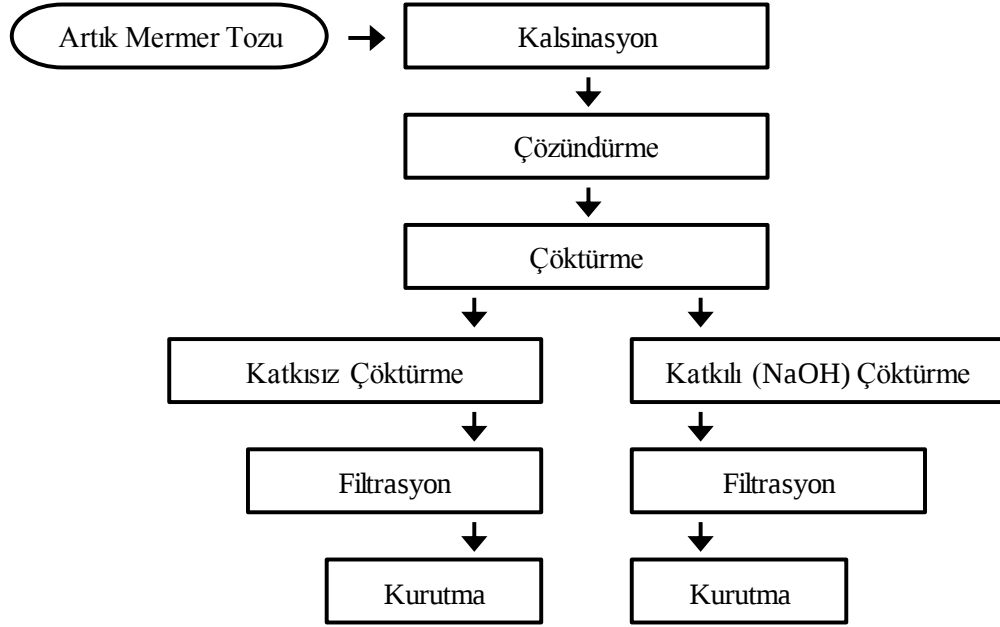
Bu çalışmada kullanılan numune “artık mermer tozu” olup, Dinç Karo ve Mermer firmasının mermer işleme tesisi kireçtaşı artık şlam havuzundan alınmıştır. Tesisten alınmış numune kapalı bir ortamda kurutulmuş ve konileme-dörtleme yöntemiyle azaltılmıştır.

5.2 Analizler

Deneyisel çalışmalar, Aksaray Üniversitesi Kimya Laboratuvarında yapılmış olup, kalsinasyon çalışmaları Nabertherm B150 marka kül fırını ile, Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) analizi FEI marka ve Quanta FEG 250 model cihazı ile, çözeltilerin pH'ı 3520 Benchtop tipi pH metre cihazı ile ölçülmüştür. Numunelerin kurutma işlemleri Çeliktest markalı etüv ile yapılmıştır. Numunelerin kimyasal analizleri ise Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğünde bulunan PANalytical marka XRF cihazının IQ+ programı ile yapılmıştır. Numunelerin tane boyut analizleri GÜRMADEN Mikronize Endüstriyel Hammaddeler Ticaret ve Sanayi A.Ş. laboratuvarında bulunan Mastersize 2000 markalı cihazlar ile yapılmıştır. Numunelerin XRD analizleri Sakarya Üniversitesinde laboratuvarında bulunan, Materials Data Inc / JADE6 markalı XRD cihazı ile yapılmıştır. Numunelerin beyazlık ve parlaklık analizleri, Hisar Madencilik A.Ş. laboratuvarında bulunan Datacolor Elrepho 450X markalı cihazı ile yapılmıştır.

5.3 Deney planı

Artık mermer tozu numunesinden, çöktürülmüş kalsiyum karbonat üretimi için deney planı hazırlanmıştır. Hazırlanmış olan deney planı akım şeması Şekil 5.1.'de verilmiş olup deneyisel çalışmalar; kalsinasyon, çözündürme, çöktürme, filtrasyon ve kurutma aşamalarından oluşmaktadır.



Şekil 5.1: Çöktürülmüş kalsiyum karbonat üretimi akım şeması.

5.4 Kalsinasyon

Çöktürülmüş kalsiyum karbonat üretmek amacıyla, kalsinasyon işleminde beş adet deneysel çalışma planlanmış ve uygulanmıştır. Deney parametreleri Çizelge 5.1.'de verilmiş olup, deney planına göre, kalsinasyon işlem sıcaklıkları; 800 – 850 – 900 – 950 ve 1000°C olarak belirlenmiştir. Kalsinasyon deneyi çalışmaları için, ilk önce porselen krezeler sabit tartıma getirilmiştir. Fırın 800°C sıcaklığa ayarlanmış ve sabit tartıma getirilmiş porselen krezelerin içine 5 gr numune koyularak kalsinasyon işlemi yapılmıştır. Fırın sıcaklığı, 800°C'ye gelince sabit sıcaklıkta kalsinasyon işlemine 20 dakika devam edilmiş ve 20 dakika sonunda kalsinasyon işlemi sonlandırılmıştır. Fırın sıcaklığı 250°C'ye düşünce, numune desikatöre alınmış, desikatörde 10 dakika bekletildikten sonra hassas terazi ile tartılmıştır. Bu kalsinasyon işlem sırası ve şekli diğer sıcaklık (850 – 900 – 950 ve 1000°C) değerleri için de aynı şekilde tekrarlanarak uygulanmıştır. Tartılan numunenin ağırlık kaybı aşağıdaki formülle hesaplanmıştır.

$$\%Nem = \frac{(W1+W2)-W3}{W1} \quad (5.1)$$

W1: Numune ilk ağırlığı

W2: Porselen kroze ağırlığı

W3: Nihai tartım

Çizelge 5.1: Optimum kalsinasyon sıcaklığını belirleme deney parametreleri.

Deney Numarası	No:1	No:2	No:3	No:4	No:5
Katı miktarı, gr	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Kalsinasyon sıcaklığı, °C	800	850	900	950	1000
Kalsinasyon süresi, dk.	20	20	20	20	20

5.5 Çözündürme

Çöktürülmüş kalsiyum karbonat üretimi deney planına göre, kalsinasyon işleminden sonra sıra çözündürme işlemine gelmektedir. Çözündürme işleminde; en uygun çözelti katı-sıvı oranı belirlenmesi ve en uygun çözündürme süresinin belirlenmesine ihtiyaç duyulmuştur.

5.5.1 En uygun çözelti katı-sıvı oranının belirlenmesi

En uygun çözelti katı-sıvı oranının belirlenmesi aşamasında beş adet deney planlanmış ve uygulanmıştır. Deney parametreleri Çizelge 5.2.'de verilmiştir. Deneysel çalışmalarda, çözeltilerin % katı-sıvı oranları; 2,8 (0,5 M) – 5,61 (1 M) – 8,41 (1,5 M) – 11,22 (2 M) ve 14,02 (2,5 M) olacak şekilde hazırlanmıştır. Çözündürme deneyi çalışmaları için ilk önce, katı-sıvı oranı % 2,8 (0,5 M) olan çözeltiyi hazırlamak için (No:6) cam beher içerisine 5 gr CaO ve 178,32 ml H₂O konulmuştur. 100 devir/dakika karıştırma hızı, 25°C ortam sıcaklığında 5 dakika süreyle çözündürme işlemi yapılmıştır. Bu çözündürme işlem sırası ve şekli, diğer katı-sıvı oranları (5,61 – 8,41 – 11,22 ve 14,02) değerleri için de aynı şekilde tekrarlanarak uygulanmıştır.

Çizelge 5.2: En uygun katı-sıvı oranı belirleme deney parametreleri.

Deney Numarası	No:6	No:7	No:8	No:9	No:10
Katı (CaO) miktarı, gr	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Su miktarı, ml	178,32	89,16	59,44	44,58	35,66
Katı-sıvı oranı, %	2,80	5,61	8,41	11,22	14,02
Molarite (CaO+Su), mol/lt	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5

Çizelge 5.2 (devam): En uygun katı-sıvı oranı belirleme deney parametreleri.

Karıştırma hızı, d/d	100	100	100	100	100
Ortam sıcaklığı, °C	25	25	25	25	25
Reaksiyon süresi, dk.	5	5	5	5	5

5.5.2 En uygun çözündürme süresinin belirlenmesi

En uygun çözündürme süresini belirleme aşamasında beş adet deney planlanmış ve uygulanmıştır. Deney parametreleri Çizelge 5.3.'te verilmiş olup, deneysel çalışmalarda, çözündürme süreleri; 0 – 2,5 – 5 – 7,5 ve 10 dakika olacak şekilde belirlenmiştir. İlk önce, No:11 deneyi için cam beher içerisine 5 gr CaO ve 89,16 ml H₂O konulmuştur. 100 devir/dakika karıştırma hızı, 25°C ortam sıcaklığında çözelti hazırlanmış ve başlangıç pH'ı ölçülmüştür. Bu çözündürme işlem sırası ve şekli diğer çözündürme süreleri (2,5 – 5 – 7,5 ve 10 dakika) için de aynı şekilde tekrarlanarak uygulanmıştır.

Çizelge 5.3: En uygun çözündürme süresi belirleme deney parametreleri.

Deney Numarası	No:11	No:12	No:13	No:14	No:15
Katı (CaO) miktarı, gr	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Su miktarı, ml	89,16	89,16	89,16	89,16	89,16
Katı-sıvı oranı, %	5,61	5,61	5,61	5,61	5,61
Molarite (CaO+Su), mol/l	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Karıştırma hızı, d/d	100	100	100	100	100
Ortam sıcaklığı, °C	25	25	25	25	25
Reaksiyon süresi, dk.	0	2,5	5	7,5	10

5.6 Çöktürme

En uygun çözelti katı-sıvı oranının belirlenmesi ve en uygun çözündürme süresinin belirlenmesi çalışmalarından sonra, çöktürme deneyi çalışmaları yapılmıştır. Çöktürme deneylerinde, en uygun çöktürme süresinin belirlenmesi ve NaOH katalizörünün çöktürme süresine etkisinin belirlenmesine çalışılmıştır. Deney seti olarak 2,5 bar basınca dayanıklı otoklav kullanılmıştır.

5.6.1 En uygun çöktürme süresinin belirlenmesi

En uygun çöktürme süresinin belirlenmesi deneyleri için yedi adet deney planlanmış ve yapılmıştır. Deney parametreleri Çizelge 5.4.'te verilmiş olup, deney parametrelerine göre, çöktürme işlem süreleri; 0 – 2,5 – 5 – 7,5 – 10 – 12,5 ve 15 dakika olarak belirlenmiştir. Çöktürme deneyi çalışmalarında önce No:16 deneyi seti için, otoklav içerisine katı-sıvı oranı 5,61(1 M)'lik Ca(OH)_2 çözeltisi hazırlanıp konulmuştur. Daha sonra kapağı kapatılan otoklav içerisine 2 lt CO_2 gazı verilerek 0,5 bar basınçta çözelti CO_2 gazı ile reaksiyona sokulmuştur. 100 devir/dakika karıştırma hızı, 25°C ortam sıcaklığında, hazırlanan çözeltinin başlangıç pH'ı ölçülmüştür. Bu çöktürme işlem sırası ve şekli diğer çöktürme süreleri (2,5 – 5,0 – 7,5 – 10 – 12,5 ve 15 dakika) değerleri içinde aynı şekilde tekrarlanarak çöktürme işlemi sonundaki ortamın pH'ı ölçülmüştür.

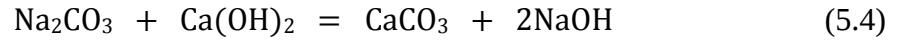
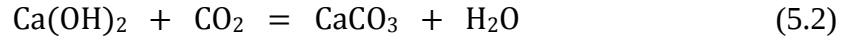
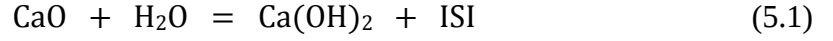
Çizelge 5.4: Kalsiyum karbonatın çöktürme süresi deney parametreleri.

Deney Numarası	No:16	No:17	No:18	No:19	No:20	No:21	No:22
Katı (CaO) miktarı, gr	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Su miktarı, ml	89,16	89,16	89,16	89,16	89,16	89,16	89,16
Katı-sıvı oranı,%	5,61	5,61	5,61	5,61	5,61	5,61	5,61
Molarite (CaO+Su), mol/lt	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Karıştırma hızı, d/d	100	100	100	100	100	100	100
Ortam sıcaklığı, °C	25	25	25	25	25	25	25
Ortam basıncı, bar	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Beslenen CO_2 miktarı, lt	2	2	2	2	2	2	2
Reaksiyon süresi, dk.	0	2,5	5	7,5	10	12,5	15

5.6.2 NaOH katalizörünün çöktürme süresine etkisi

Ayrıca, NaOH katalizörünün çöktürme süresi üzerine etkileri de araştırılmıştır. Bunun için altı adet deney planlanmış ve yapılmıştır. Deney parametreleri, Çizelge 5.5'te verilmiştir. En uygun çöktürme süresinin belirlenmesi deneysel çalışmalarında, çöktürme işleminin 5.dakikada tamamlandığının tespit edilmesi üzerine, bu çalışmada çöktürme işlemi süreleri; 0 – 1 – 2 – 3 – 4 ve 5 dakika olarak

belirlenmiştir. Deneysel çalışmalarda, Ç.K.K. üretimi için tasarlanan otoklav içerisine % katı-sıvı oranı 5,61’lik Ca(OH)_2 çözeltisi ve % katı-sıvı oranı 4’lük NaOH katalizörü konulmuştur. Daha sonra kapağı kapatılan otoklav içerisine 2 lt CO_2 gazı verilerek 0,5 bar basınçta numune, CO_2 gazı ile reaksiyona sokulmuştur. 100 devir/dakika karıştırma hızı, 25°C ortam sıcaklığında, çöktürme işlemi yapılmıştır. Çöktürme işlemi sonundaki ortamın pH’ı ölçülmüştür. Deneysel çalışma aşağıda verilen kimyasal reaksiyonlara göre gerçekleşmiştir.



Çizelge 5.5: NaOH çöktürmeye etkisinin belirlenmesi deney parametreleri.

Deney Numarası	No:23	No:24	No:25	No:26	No:27	No:28
Katı (CaO) miktarı, gr	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Su miktarı, ml	89,16	89,16	89,16	89,16	89,16	89,16
Katı-sıvı oranı,%	5,61	5,61	5,61	5,61	5,61	5,61
Molarite (CaO+Su), mol/lt	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Katı (NaOH) miktarı, gr	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0
Su miktarı, ml	200,0	200,0	200,0	200,0	200,0	200,0
Katı-sıvı oranı(NaOH),%	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0
Molarite(NaOH+Su),mol/lt	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Karıştırma hızı, d/d	100	100	100	100	100	100
Ortam sıcaklığı, °C	25	25	25	25	25	25
Ortam basıncı, bar	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Beslenen CO_2 miktarı, lt	2	2	2	2	2	2
Çöktürme süresi, dk.	0	1	2	3	4	5

5.7 Filtrasyon

Artık mermer tozundan çöktürölmüş kalsiyum karbonat üretilmesi çalışmasında, çöktürme kademesinde oluşan çökeleğin ayrılmasında filtrasyon yapılmıştır. Filtrasyon için adi süzgeç kâğıtları kullanılmıştır.

5.8 Kurutma

Filtrasyon aşaması sonunda elde edilen kek, etüvde 100°C’de kurutma işlemine tabi tutulmuştur.

6. BULGULAR VE TARTIŞMA

6.1 Kalsinasyon

Çöktürülmüş kalsiyum karbonat üretimi için yapılmış olan kalsinasyon sonuçları Çizelge 6.1’de, alınan sonuçlara göre çizilen grafik ise Şekil 6.1’de verilmiştir. Şekil 6.1’e göre, 800°C ile 950°C sıcaklıklar arasında gaz çıkışının devam ettiği, ancak 950°C ile 1000°C sıcaklık aralığında gaz çıkışının olmadığı, yani kalsinasyon işleminin tamamlandığı anlaşılmaktadır. Bundan dolayı kalsinasyon işleminin 950°C’de sonlandırılması kararı verilmiştir.

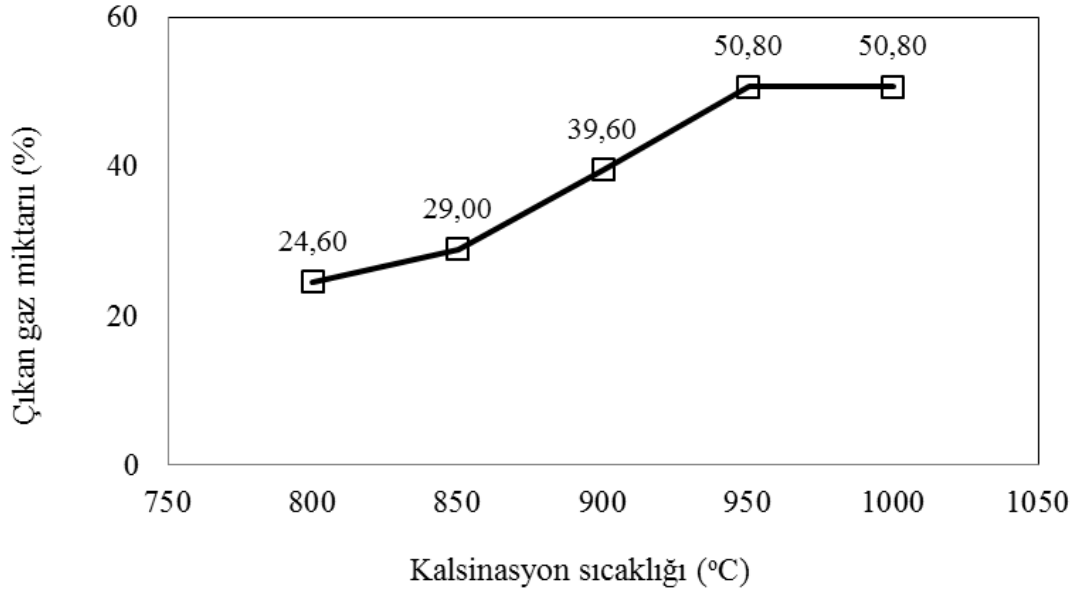
Ayrıca, 900 °C, 950 °C ve 1000 °C sıcaklıklarda numunelerin hangi faz yapısında olduğunun tespiti amacıyla SEM analizleri yapılmış olup, analiz sonuçları Şekil 6.2’de verilmiştir. SEM analiz görüntülerine göre, 950 °C ve 1000 °C sıcaklıkta yapılmış olan kalsinasyon işlemlerinde artık gaz çıkışının olmadığı, malzemenin yavaş yavaş büzüşmeye başladığı görülmektedir. Deneysel çalışmalar sırasında 1000 °C sıcaklıkta alınan fırın numunesinde akkor bir görüntünün olduğu, fakat 950 °C sıcaklık numunesinde akkor bir görüntünün olmadığı gözlenmiştir. Bu durum, 1000 °C sıcaklıktaki malzemenin sinterleşmeye başladığını ifade etmektedir. İyi bir çözünme işleminin gerçekleşmesi için malzemenin kalsinasyon aşamasında kalması gerektiği, asla sinterleşmeye geçmemesi gerektiği hususu son derece önemlidir. Bundan dolayı kalsinasyon işleminin 950 °C’ de yapılması gerektiği sonucuna varılmıştır.

Çizelge 6.1: Kalsinasyon çalışmaları deney sonuçları.

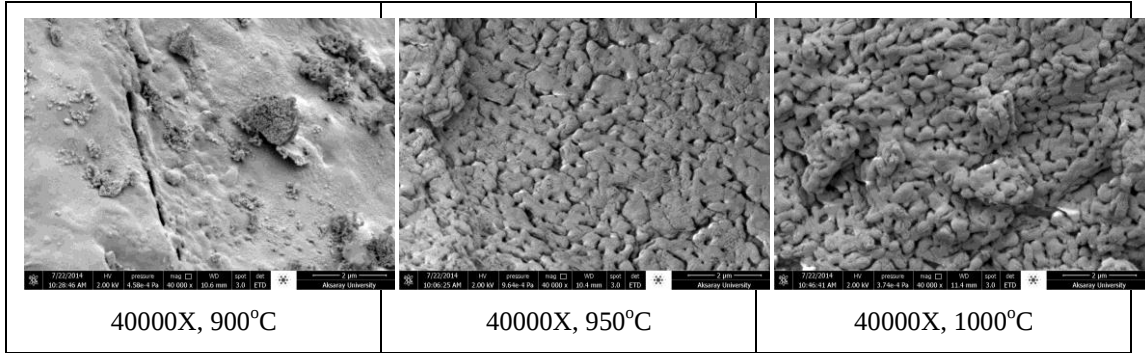
	Reaksiyona giren	Kalan katı		Çıkan gaz	
Sıcaklık	Katı miktarı	Miktarı	Oranı	Miktarı	Oranı
(°C)	(gr)	(gr)	(%)	(gr)	(%)
800	5,00	3,77	75,40	1,23	24,60
850	5,00	3,55	71,00	1,45	29,00

Çizelge 6.1(devam): Kalsinasyon çalışmaları deney sonuçları.

900	5,00	3,02	60,40	1,98	39,60
950	5,00	2,46	49,20	2,54	50,80
1000	5,00	2,46	49,20	2,54	50,80



Şekil 6.1: Kalsinasyon sıcaklık deney sonuçları grafiği.



Şekil 6.2: Kalsinasyon numuneleri SEM görüntüsü.

6.2 Çözündürme

6.2.1 En uygun katı-sıvı oranının belirlenmesi

Artık mermer tozu kalsine edildikten sonra CaO formuna dönüşmekte, CaO, su ile reaksiyona girdiğinde, ortama OH iyonları vermektedir. Bu durum ise ortam pH'nın artmasına neden olmaktadır. Bu bilgiler ışığında, çözünme işleminin tamamlanıp tamamlanmadığı, ortam pH'nın ölçülmesi ile karar verilmiştir. En uygun çözelti katı-sıvı oranının belirlenmesi çalışmaları için % katı-sıvı oranları; 2,8 (0,5 M) – 5,61

(1 M) – 8,41 (1,5 M) – 11,22 (2 M) ve 14,02 (2,5 M) olacak şekilde beş adet çözelti hazırlanmış ve deneyler yapılmıştır. Çözündürme işlemi sonunda üretilen çözeltilerin pH'ları ölçülmüş, alınan sonuçlar Çizelge 6.2.'de verilmiştir. Çizelge 6.2.'e bakıldığında, en yüksek pH değeri 12,50 olduğu, % katı-sıvı oranı 5,61 olarak hazırlanmış çözeltiden elde edildiği görülmüştür. Dolayısıyla çalışmalar için % katı-sıvı oranı 5,61 olan çözelti ile çalışmalara devam edilmesi kararlaştırılmıştır.

Çizelge 6.2: % katı-sıvı oranı belirlenmesi deney sonuçları.

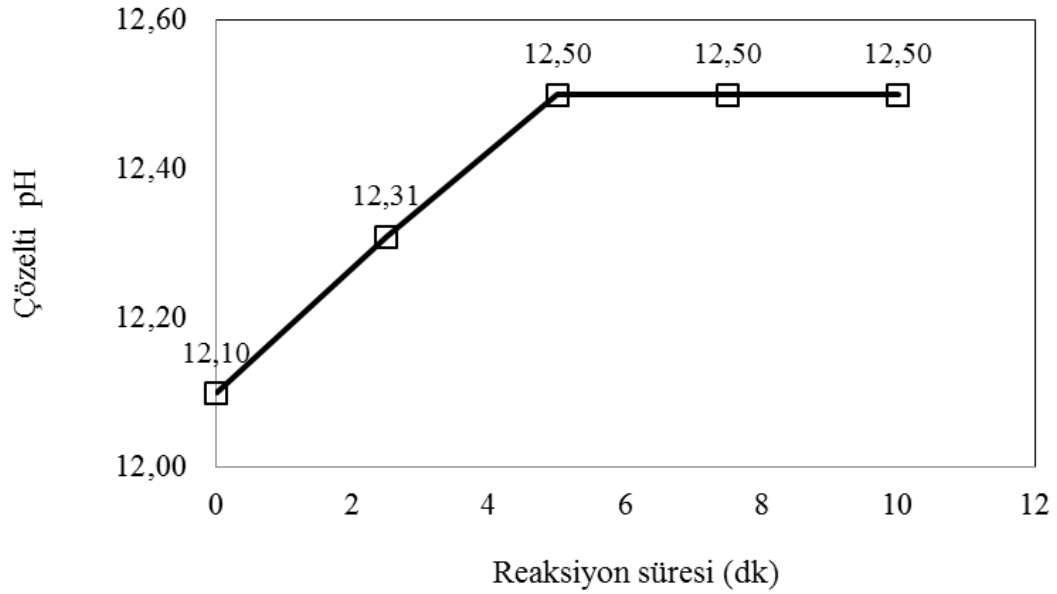
% Katı-Sıvı Oranı	2,8	5,61	8,41	11,22	14,02
Çözelti pH'ı	12,34	12,50	12,49	12,37	12,20

6.2.2 En uygun çözündürme süresinin belirlenmesi

En uygun çözündürme süresinin belirlenmesi çalışmalarında; 0 – 2,5 – 5 – 7,5 – 10 dakika olan çözündürme süreleri için beş adet deney hazırlanmış ve yapılmıştır. Çözündürme işlemi sonunda üretilen çözeltilerin pH'ı ölçülmüş, alınan sonuçlar Çizelge 6.3.'de, verilere göre çizilmiş grafik de Şekil 6.3.'de verilmiştir. Çizelge 6.3. ve Şekil 6.3.'e bakıldığında, hazırlanmış olan % katı-sıvı oranı 5,61 lik karışımın başlangıçta pH değerinin 12,10, çözündürme işleminin 5 inci dakikasında pH'ın 12,50 ye geldiği, 7,5 ve 10 uncu dakikada da 12,50 olduğu gözlenmektedir. Bu da bize hazırlanan karışımın 5 dakika içinde çözündüğünü göstermiştir.

Çizelge 6.3: En uygun çözünme süresinin belirlenmesi deney sonuçları.

Zaman(dk.)	0	2,5	5	7,5	10
pH	12,10	12,31	12,50	12,50	12,50



Şekil 6.3: En uygun çözünme süresinin belirlenmesi deney sonuçları grafiği.

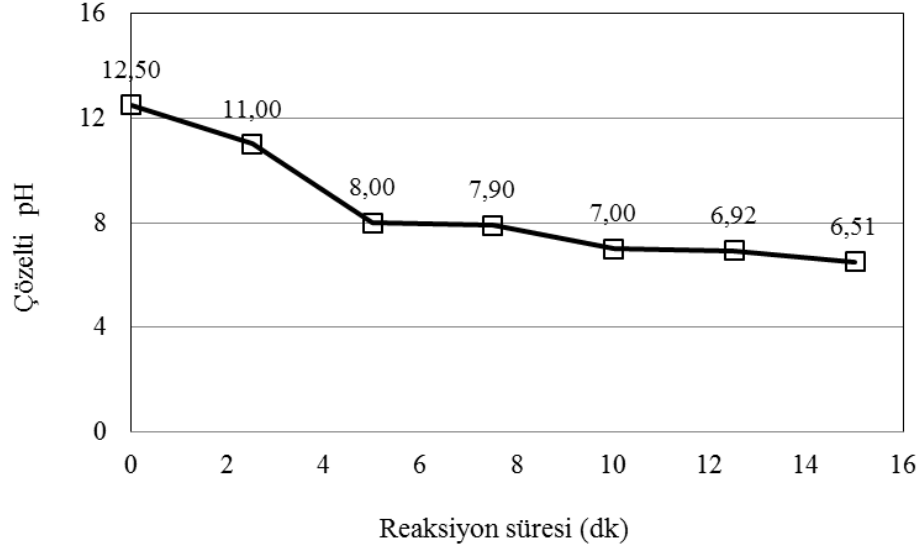
6.3 Çöktürme (Kalsiyum Karbonat Üretimi)

6.3.1 Katkısız çöktürülmüş kalsiyum karbonat üretimi

En uygun çöktürme süresinin belirlenmesi çalışmaları için yedi adet deney planlanmış ve yapılmıştır. Çöktürme işlemi sonunda alınan sonuçlar Çizelge 6.4.’te, sonuçlara göre çizilmiş grafik Şekil 6.5.’te verilmiştir. Çizelge 6.4. ve Şekil 6.4.’teki grafik ve bilgilere göre, çöktürülmüş kalsiyum karbonat üretimi çalışmalarının ilk dakikasından 2,5 uncu dakikasına kadar pH’ın 11,00 olduğu, 5 inci dakikasında ise 8 olduğu görülmüştür. Çözelti pH’nın, 12,50’den aşağıya doğru inmesi, ortamda bulunan OH iyonlarının bittiğini, yani Ca(OH)_2 çözeltisinin CaCO_3 ’e dönüştüğünü göstermektedir. Bu bilgi ışığında çöktürme ortam pH’ı 8 geldiğinde çöktürme işleminin tamamlandığı kabul edilerek işlem sonlandırılmıştır.

Çizelge 6.4: Çöktürme süresinin belirlenmesi deney sonuçları.

Zaman (dk.)	0	2,5	5	7,5	10	12,5	15
pH	12,50	11,00	8,00	7,90	7,00	6,92	6,51



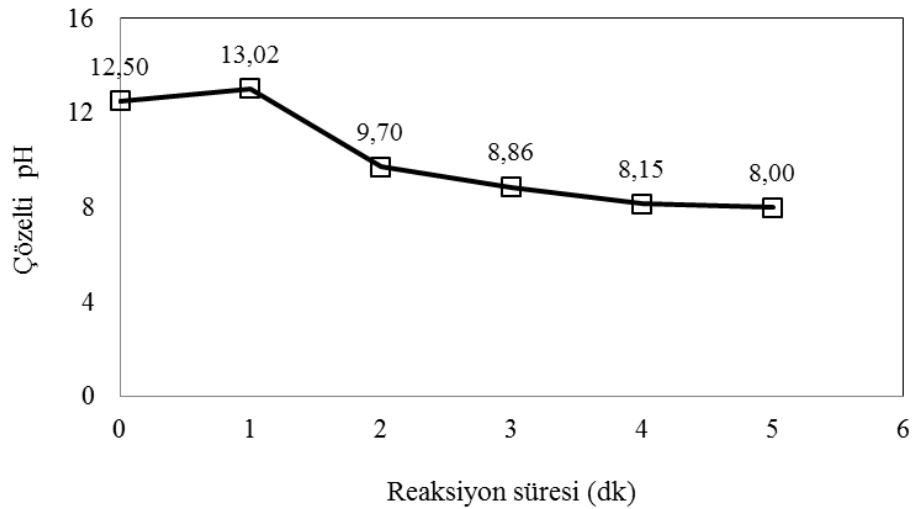
Şekil 6.4: Çöktürme süresinin belirlenmesi deney sonuçları grafiği.

6.3.2 Katkılı (NaOH) çöktürülmüş kalsiyum karbonat üretimi

Deney parametreleri Çizelge 5.5.'te verilmiş olup, NaOH katalizör ilaveli kalsiyum karbonatın çöktürme süresinin belirlenmesi için yapılan çalışmalarda elde edilen sonuçlar, Çizelge 6.5'te ve bu verilere göre çizilmiş grafik Şekil 6.5.'te verilmiştir.

Çizelge 6.5: Katalizörün çöktürme süresine etkisinin belirlenmesi deney sonuçları.

Zaman (dk.)	0	1	2	3	4	5
NaOH _(c) Katkılı pH	12,50	13,02	9,70	8,86	8,15	8,00

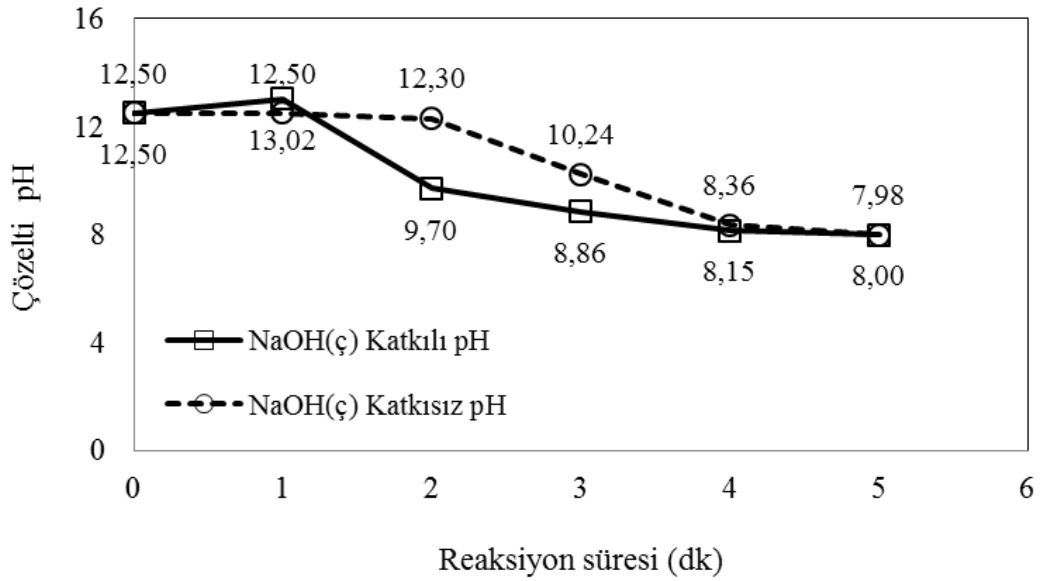


Şekil 6.5: Katalizör katkılı Ç.K.K. çöktürme süresi grafiği.

Çizelge 6.5. ve Şekil 6.5.'teki grafik ve bilgilere göre, çöktürme işleminin ilk dakikasında pH'ın 12,50 olduğu, birinci dakikasında 13,02'ye yükseldiği, ikinci dakikada 9,70'e düştüğü, beşinci dakikada ise 8'e düştüğü görülmüştür. Birinci dakikada çözelti pH'ının 13,02'ye yükselmesinin nedeni olarak ortama verilmiş olan NaOH'ın etkisinin görülmesi olarak yorumlanmıştır.

6.3.3 Katkılı ve Katkısız Ç.K.K. çalışmalarının kıyaslanması

Katkılı ve katkısız olarak hazırlanan ürünlere ait çöktürme süreleri karşılaştırma grafiği Şekil 6.6.'da verilmiştir. Grafiğe göre, katalizör katkılı çözeltinin hızlı bir şekilde CO₂ gazı ile reaksiyona girdiği, ikinci dakikada katkısızda pH değeri 12,30 iken katkılıda 9,70'e düştüğü, üçüncü dakikada ise yine pH değerinin katkısızda 10,24 iken katkılıda 8,86 ya düştüğü görülmüştür. Sonuç olarak 5 inci dakikada katkılı ve katkısız çöktürmelerin pH değerlerinin 8 civarına geldiği, dolayısıyla NaOH katalizörün toplam çöktürme süresine etkisinin olmadığı, ancak ikinci ve üçüncü dakikalarda çöktürme işlemini hızlandırdığı görülmüştür.



Şekil 6.6:Katkılı ve katkısız Ç.K.K. çöktürme sürelerinin karşılaştırma grafiği.

6.4 Kimyasal Analizler

Artık mermer tozu ve Ç.K.K. numunelerinin kimyasal analizi yapılmış olup analiz sonuçları Çizelge 6.6'da verilmiştir. Kimyasal analiz sonuçlarına göre, artık mermer tozu numunesinin CaCO₃ değeri %97,35 iken Ç.K.K. ürünü CaCO₃ değeri ise

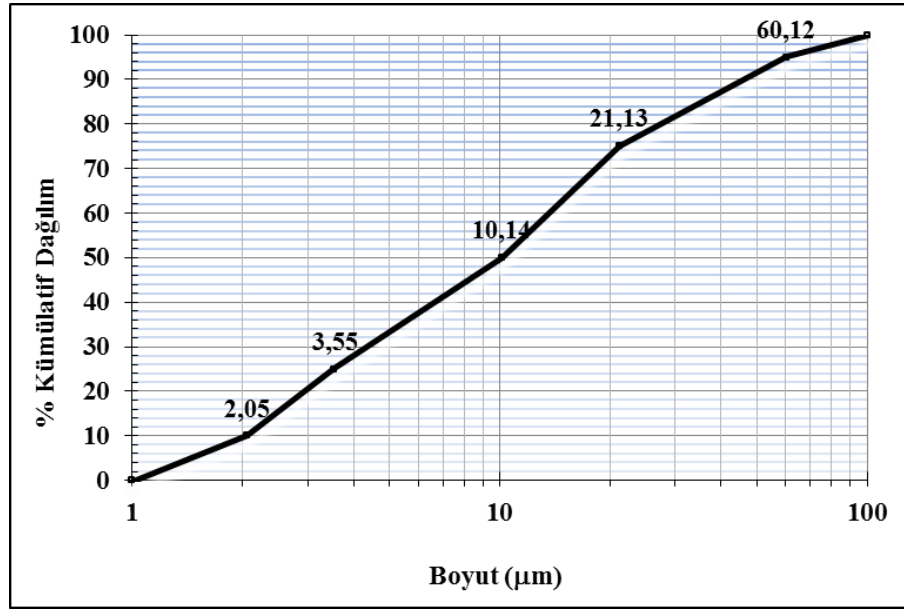
%97,75 olmuştur. Ç.K.K. ürününün CaCO_3 , SiO_2 ve MgO değerlerinde bir miktar iyileşme olurken, diğer safsızlıklarda bir değişme olmadığı gözlenmiştir.

Çizelge 6.6: Artık mermer tozu ve Ç.K.K. numunelerinin kimyasal analiz sonuçları.

Numune Adı	CaCO_3	CaO	A.Z.	SiO_2	MgO	Al_2O_3	Fe_2O_3	K_2O	MnO	Na_2O	P_2O_5	TiO_2
Artık Mermer Tozu (%)	97,35	54,5	42,85	0,8	1,1	0,2	0,4	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Ç.K.K. Ürünü (%)	97,75	54,5	43,25	0,7	0,9	0,2	0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1

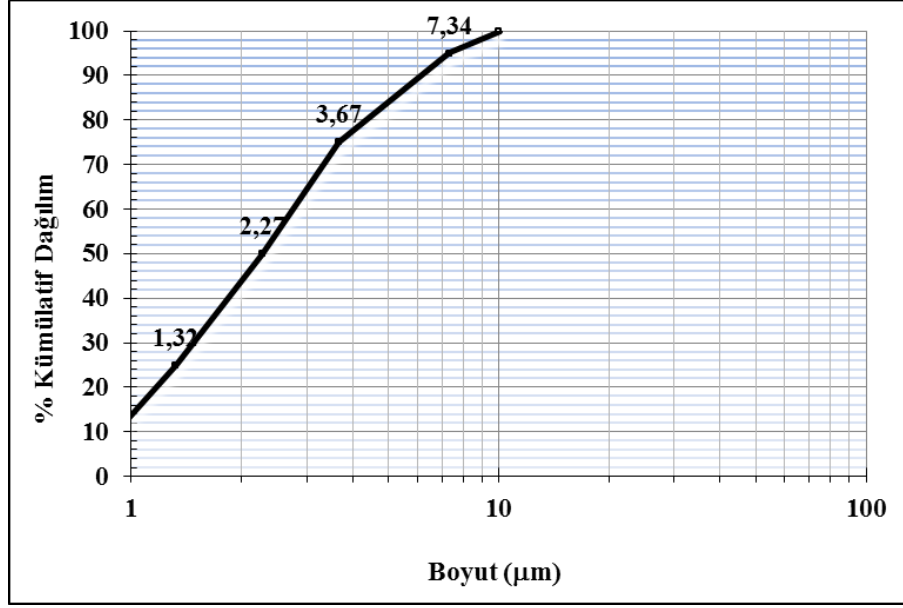
6.5 Tane Boyut Analizi

Artık mermer tozu numunesinin yaş tane boyut analiz grafiği Şekil 6.7.'de verilmiştir. Şekil 6.7.'e göre, malzemenin %50'sinin 11 μm altında olduğu görülmektedir.



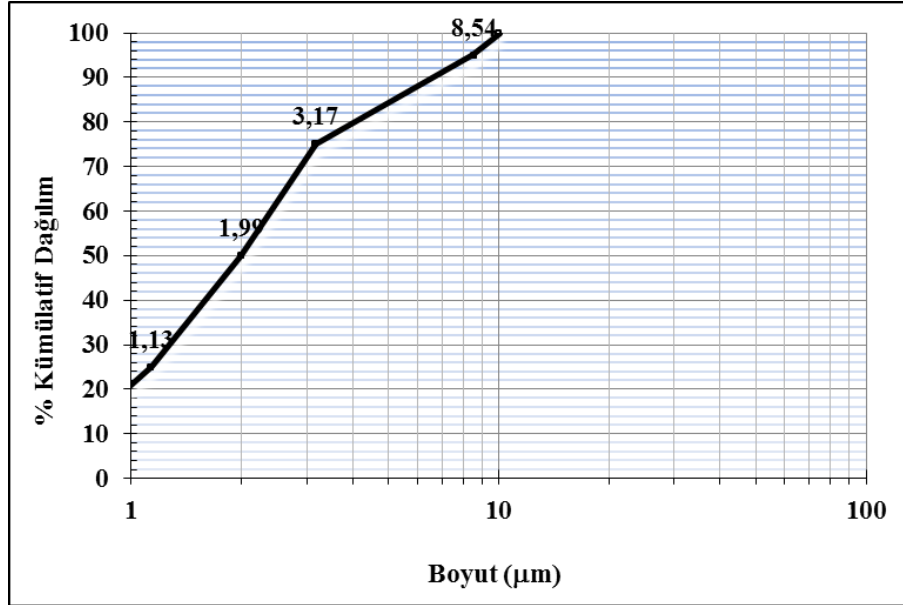
Şekil 6.7: Artık mermer tozu numunesinin tane boyut analizi grafiği.

Katkısız çöktürülmüş numunenin tane boyut analiz grafiği Şekil 6.8'de verilmiştir. Şekil 6.8'e bakıldığında, katkısız çöktürülmüş kalsiyum karbonat ürünün ortalama tane boyutunun (d_{50}) 2,27 μm olduğu gözlenmektedir.



Şekil 6.8: Katkısız çöktürülmüş numunenin tane boyu analiz grafiği.

Katalizör katkılı çöktürülmüş numunenin tane boyut analiz grafiği Şekil 6.9.'da verilmiştir.



Şekil 6.9: Katalizör katkılı çöktürülmüş numunenin tane boyut analiz grafiği.

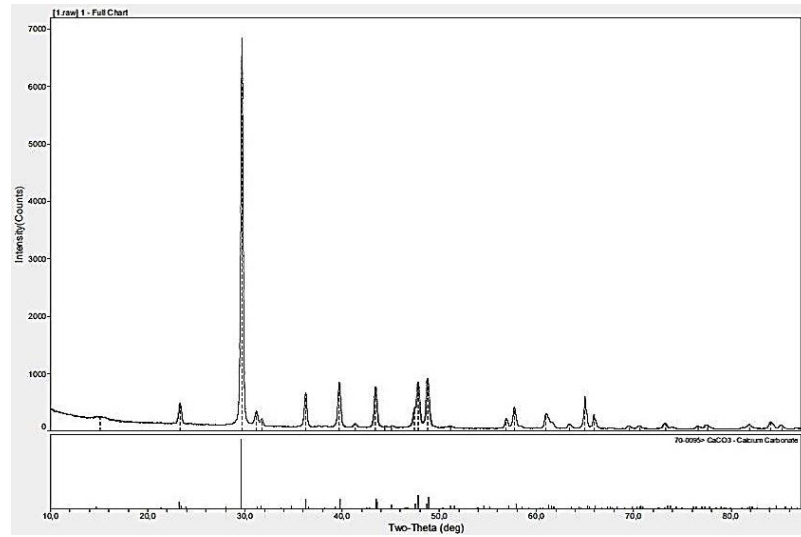
Şekil 6.9'a bakıldığında, katalizör katkılı çöktürülmüş kalsiyum karbonat ürünün tane boyutunun (d_{50}) 1,99 µm olduğu gözlenmektedir.

Çizelge 3.1'de, kâğıt sektöründe dolgu için kullanılan kalsit mineralinin d_{40} 'i 2 µm ve d_{80} 'i 10 µm, kaplama için d_{70} 'i 2 µm ve d_{95} 'i 10 µm boyutunda olması gerektiği

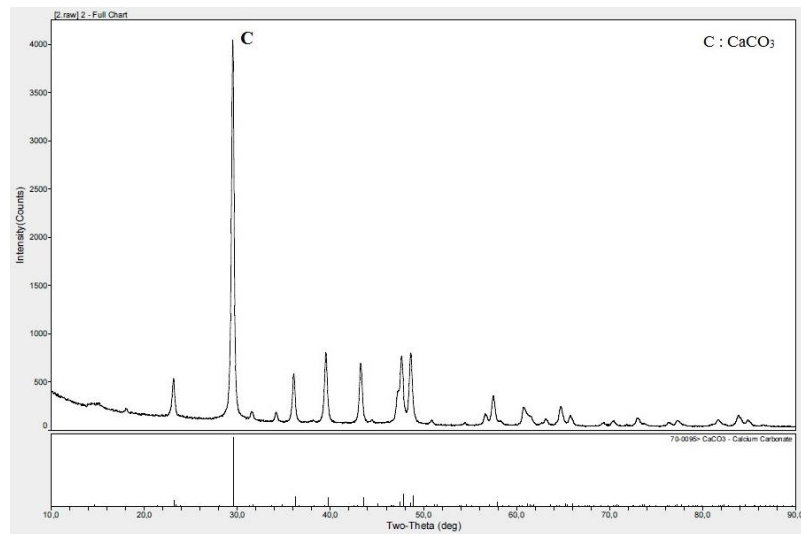
verilmiştir. Bu çalışmada elde edilen Ç.K.K. ürünlerinin d_{95} tane boyutları katkısız 7,34 μm ve katkılı 8,54 μm olarak ölçülmüştür. Katkısız ürünün dolgu malzemesi olarak, katkılı ürünün ise, hem dolgu hem de kaplama malzemesi olarak kullanılabileceği anlaşılmaktadır.

6.6 XRD Analizi

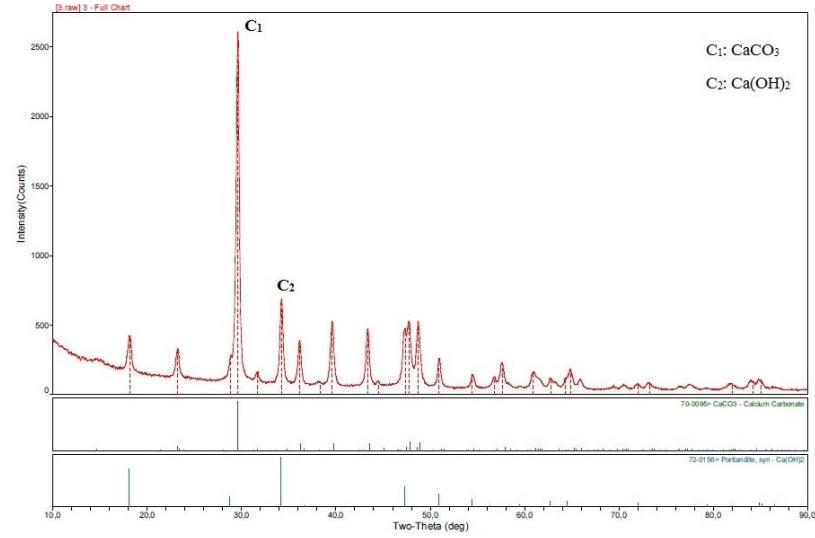
Artık mermer tozu numunesinin XRD analiz sonuçları Şekil 6.10.'da, katkısız çöktürülmüş numunenin XRD analiz sonuçları Şekil 6.11.'de, katkılı çöktürülmüş numunenin XRD analiz sonuçları Şekil 6.12.'de ve artık mermer tozu, katkılı ve katkısız ürünlerinin XRD analizi karşılaştırma grafiği ise Şekil 6.13'te verilmiştir.



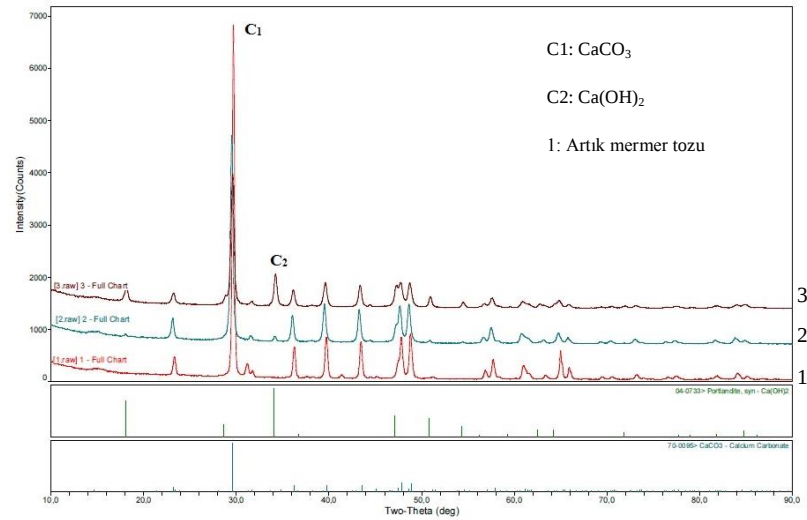
Şekil 6.10: Artık mermer tozu numunesin XRD grafiği.



Şekil 6.11: Katkısız Ç.K.K. numunesinin XRD analiz grafiği.



Şekil 6.12: Katalizör katkılı Ç.K.K. numunesinin XRD analiz grafiği.



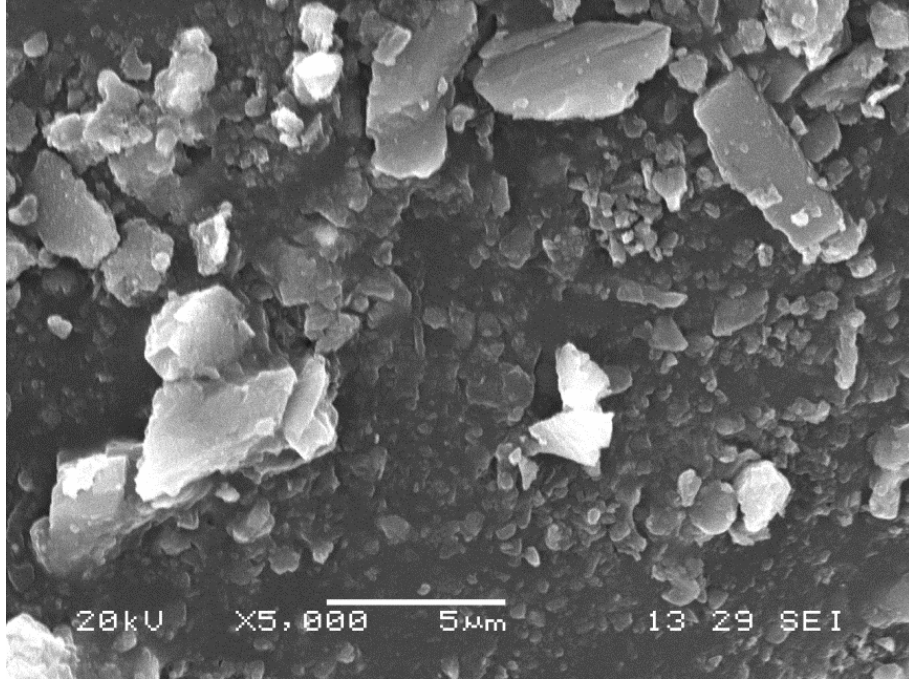
Şekil 6.13: Artık mermer tozu, katkısız ve katkılı Ç.K.K. XRD karşılaştırması.

Şekil 6.13'e göre artık mermer tozu ve elde edilen katkılı ve katkısız ürünlerin CaCO_3 formunda olduğu ve ayrıca katkılı çöktürülmüş üründe bir miktar Ca(OH)_2 piki olduğu gözlemlenmiştir. Katkılı çöktürülmüş ürünün faz diyagramında Ca(OH)_2 piklerinin olması, 5 dakika çöktürme süresinin yeterli olmadığı anlamına gelmektedir. Ayrıca üç diyagramın da birbiri ile aynı olması nedeniyle yapılan deneysel çalışmaların başarılı olduğu kanaatine varılmıştır.

6.7 SEM Analizi

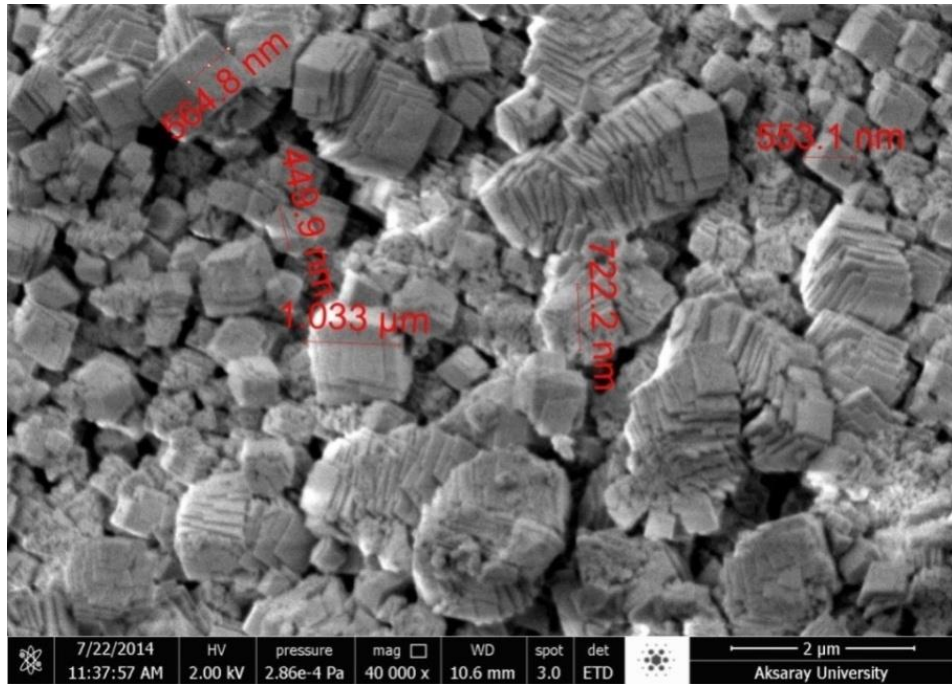
Artık mermer tozu numunesinin SEM analizi yapılmış ve analiz sonuçları Şekil 6.14.'te verilmiştir. SEM görüntüleri incelendiğinde, artık mermer tozunun heterojen

bir yapıda olduğu, yani büyük ve küçük kristalli yapının bir arada bulunduğu, bu durumun da kâğıt imalatında, kâğıt kalitesine olumsuz etki yaptığı bilinmektedir.



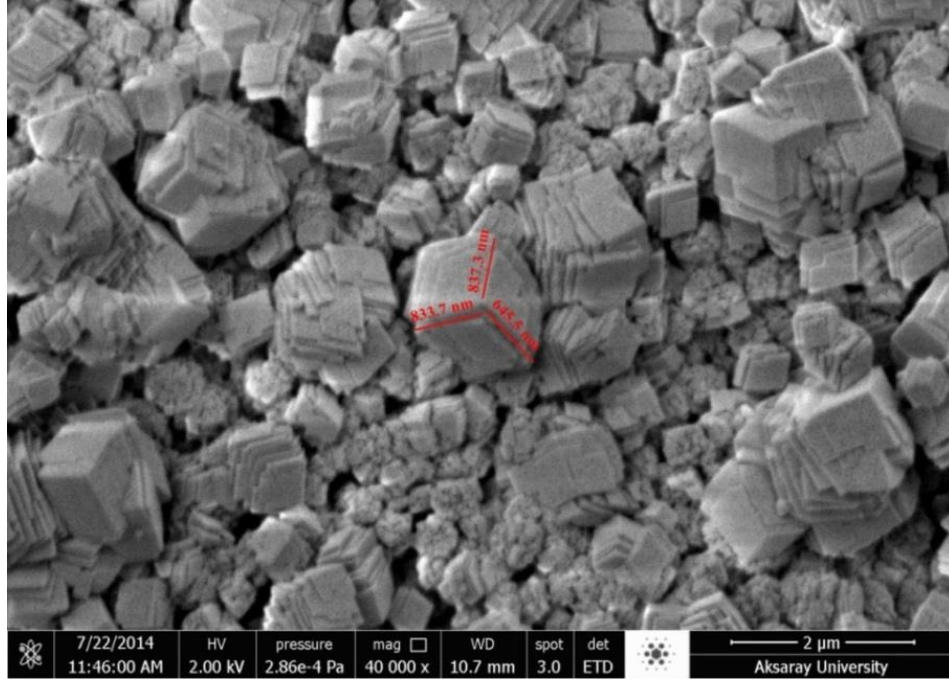
Şekil 6.14: Artık mermer tozu numunesinin 5000x SEM görüntüsü.

Katkısız çöktürülmüş kalsiyum karbonat numunesinin SEM analizi de yapılmış ve analiz sonuçları Şekil 6.15.'de verilmiştir. SEM görüntüleri incelendiğinde, kristal büyüklüklerinin 449,9 - 564,8 nm ve homojen bir yapıda olduğu gözlenmiştir.



Şekil 6.15: Katkısız Ç.K.K. numunesinin 40000x SEM görüntüsü.

Katalizör katkılı çöktürülmüş kalsiyum karbonat numunesinin SEM analizi yapılmış ve analiz sonuçları Şekil 6.16'da verilmiştir. SEM görüntüleri incelendiğinde, katalizör katkılı çöktürülen numunenin kristal büyüklüklerinin 645,5 - 837,3 nm ve homojen bir yapıda olduğu gözlenmiştir.

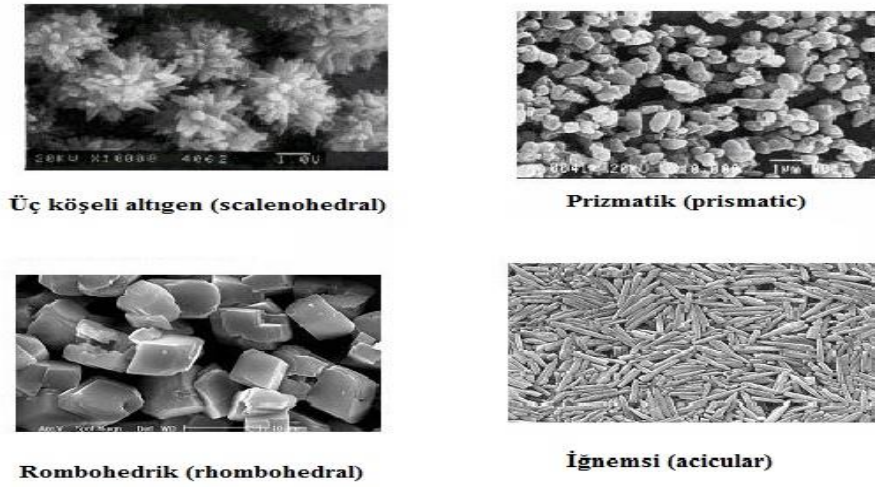


Şekil 6.16: Katalizör katkılı Ç.K.K. numunesinin 40000x SEM görüntüsü.

Eloneva vd., (2007a) tarafından yapılmış olan çalışmada, “malzemenin kristal yapısı ve tane şekillerinin belirlenmesi için SEM analiz sonuçları önemli olduğu, çöktürülmüş kalsiyum karbonatın ticari olarak bir anlam ifade etmesi için elde edilen ürünün saflığı, tane büyüklüğü ve tane şekilleri pazar fiyatlarını etkilediği söylenmektedir. Çöktürülmüş kalsiyum karbonatın 4 farklı tane yapısı Şekil 6.17.’de gösterilmiştir. Ayrıca yaptığı çalışmada elde ettiği çöktürülmüş numuneleri iğnemsî (acicular), rombohedralik (rhombohedral), prizmatik (prismatic) veya üç köşeli altıgen (scalenohedral) olarak sınıflandırılmıştır. Bu 4 farklı tane yapısından iğnemsî yapının, kâğıt endüstrisi ve dolgu sanayi için uygun olmadığı” belirtilmektedir.

SEM görüntüleri analiz edildiğinde; artık mermer tozunun (Şekil 6.14) heterojen bir yapıda olduğu, katkısız (Şekil 6.15) ve katkılı (Şekil 6.16) çöktürülmüş ürünlerin ise rombohedralik ve daha homojen bir yapıda olduğu gözlenmektedir. Şekil 6.15 ve Şekil 6.16 görüntüleri ile Şekil 6.17’de ki Rombohedralik görüntüsünün benzer olduğu

anlaşılmaktadır. Dolayısıyla bu benzerlik, çalışmalardan beklenen sonucun alındığını anlamına gelmektedir.



Şekil 6.17: Ç.K.K kristal yapısı ve tane şekilleri (Eloneva vd., 2007a).

Katkısız çöktürülen ürünün kristal büyüklüklerinin 449,9 - 564,8 nm, katalizör katkılı çöktürülen ürünün kristal büyüklüğünü ise 645,5 - 837,3 nm olduğu gözlenmiş ve katalizör katkısının ürünün kristal büyüklüğüne olumlu yönde etkisinin olduğu görülmüştür.

6.8 Beyazlık ve Parlaklık Analizleri

Katkısız çöktürülmüş kalsiyum karbonat numunesinin beyazlık analiz sonuçları Çizelge 6.7.'de, katalizör katkılı çöktürülmüş kalsiyum karbonat numunesinin beyazlık analizi Çizelge 6.8'de verilmiştir.

Çizelge 6.7: Katkısız Ç.K.K. ürününün beyazlık analiz sonuçları.

	X Firması	ÇKK	Standart
Parlaklık (L)(%)	96,4	98,2	≥ 96
Beyazlık (%)	92,43	91,28	≥ 91
Sarılık (%)	1,54	1,99	< 2

Çizelge 6.7'ye göre, Ç.K.K. numunesinin beyazlık değeri % 91,28, parlaklık değeri % 98,20 ve sarılık değerinin de % 1,99 olduğu gözlenmiştir. Üretilen katkısız çöktürülmüş kalsiyum karbonatın kâğıt sektörünü için uygun renk değerlerine sahip

olduğu gözlenmiştir. Çizelge 6.8 göre, Ç.K.K. numunesinin beyazlık değeri % 91,45, parlaklık değeri % 98,40 ve sarılık değerinin de % 1,94 olduğu gözlenmiştir. Üretilen katkılı çöktürülmüş kalsiyum karbonatın kâğıt sektörünü için uygun renk değerlerine sahip olduğu gözlenmiştir.

Çizelge 6.8: Katkılı Ç.K.K. ürününün beyazlık analiz sonuçları.

	X Firması	ÇKK	Standart
Parlaklık (L)(%)	96,4	98,4	≥ 96
Beyazlık (%)	92,43	91,45	≥ 91
Sarılık (%)	1,54	1,94	< 2

Aksaray İlinde faaliyette bulunan üç ayrı kalsit fabrikasının parlaklık değerleri ile katkısız üretilen Ç.K.K. ürününün parlaklık değeri Çizelge 6.9’da karşılaştırılmış ve kalsit firmalarının ortalama parlaklık değeri % 95,38 olduğu görülmektedir. Katkısız olarak üretilen Ç.K.K. ürününün parlaklık değeri ise % 98,20’dir. Çöktürülmüş ürününün parlaklık değeri, satışı yapmakta olan öğütülmüş kalsitlerin ortalama değerlerinden yüksek olduğu, seçilen üç firma içerisinde en yüksek parlaklık değerine sahip Z firmasından (% 96,40) bile yüksek olduğu gözlenmiştir.

Çizelge 6.9: Kalsit fabrikalarının parlaklık (L) değeri karşılaştırılması.

Şirket İsmi	Parlaklık(L) (%)
X Firması	94,5
Y Firması	95,25
Z Firması	96,4
Ortalama	95,38
ÇKK Ürünü	98,2

Üretilmiş CaCO_3 ürünlerinin beyazlık değerleri katkısız % 91,28 ve katkılı % 91,45 olarak ölçülmüştür. TSE 11653 (1995)’e göre ürünlerin beyazlık değerleri kâğıt sanayisinde istenen sınır değer Sınıf I (Kaplama) için en az % 90, Sınıf II (Dolgu) için ise en az % 85 olmasıyla, yapılan deneysel çalışmalarda başarılı olunmuştur.

7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada artık mermer tozundan çöktürülmüş kalsiyum karbonat üretilmesi planlanmış olup; kalsinasyon, çözündürme ve çöktürme yöntemleri kullanılmıştır.

- 1) Çöktürülmüş kalsiyum karbonat üretimi için yapılmış olan kalsinasyon çalışmalarında en iyi sonucun 950°C' de alındığı,
- 2) Kalsine edilmiş atık mermer tozunun çözündürülmesi için en uygun katı-sıvı oranının %5,61 olduğu,
- 3) Katı-sıvı oranı %5,61 olan karışım için en uygun çözündürme süresinin 5 dakika olduğu,
- 4) Çöktürülmüş kalsiyum karbonat üretimi için hazırlanmış çözeltinin, 0,5 bar basınç, 25°C sıcaklık, 2 lt CO₂ altındaki bir otoklavda 5 dakika içinde CaCO₃ olarak çöktürüldüğü,
- 5) NaOH katalizörünün çöktürme hızına etkisinin olmadığı, ancak SEM görüntülerine göre katkısız ürünün kristal büyüklükleri 449,9 - 564,8 nm, katalizör katkılı ürünün kristal büyüklüğü ise 645,5 - 837,3 nm arasında olduğu, yani oluşan CaCO₃ kristallerinin büyümesine pozitif katkı sağladığı,
- 6) Üretilmiş CaCO₃ ürün ortalama tane boyutunun katkısız 2,27 µm ve katkılı 1,99 µm olduğu, bu değer de halen kâğıt üretimi sektörü için uygun bir boyut olduğu,
- 7) Katkılı ve katkısız ürünlerin XRD grafiklerine göre ürünlerin CaCO₃ formunda olduğu ve XRF analiz sonuçlarına göre ise ürünün %97,75 saflıkta olduğu,
- 8) Sem görüntülerine göre; doğal atık mermer tozunun heterojen bir yapıda olduğu bunun da kâğıt üretimi sektörü için negatif etki ettiği, ancak

sentetik(çöktürülmüş kalsiyum karbonat) ürününün homojen ve rombohedral yapıda olduğu, bunun da kâğıt üretimi için pozitif katkı yaptığı,

- 9) Beyazlık analizlerine göre; üretilmiş CaCO_3 ürününün beyazlık değerleri; katkısız 91,28 ve katkılı 91,45, parlaklık değerleri; katkısız 98,20 ve katkılı 98,40 olduğu, bu değerlerin de kâğıt sanayisinde istenen sınır değerlerin üzerinde olduğuna ulaşıldı.

KAYNAKÇA

- Akarsu, H., 2004. İçel-Yavca dolomitlerinden yüksek içerikli MgO üretilmesinin araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Altan, E., 2001. Çelikhane curufu içerisindeki hurdaların değerlendirilmesi, I. Ulusal Demir-Çelik Sempozyumu ve Sergisi, Zonguldak.
- Bilen, M., 2010. Çelikhane curuflarından liç-karbonatlaştırma prosesi ile kalsiyum karbonat kazanılması, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Bilen, M., 2010. Çelikhane curuflarından liç-karbonatlaştırma prosesi ile kalsiyum karbonat kazanılması, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Blencoe, J. A., 2003. Carbonation of serpentine for long-term CO₂ sequestration, FY 2003 ORNL laboratory directed research and development annual report, Oak Ridge National Laboratory.
- Bunger, J. E., 1988. Process for purifying impure calcium hydroxide and producing high-value precipitated calcium carbonate and other calcium products, United States.
- Ceylan, H., 2000. Mermer fabrikalarındaki mermer toz atıklarının ekonomik olarak değerlendirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.
- Ceylan, H., 2000. Mermer fabrikalarındaki mermer toz atıklarının ekonomik olarak değerlendirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.
- Doğan, Ö., 2007. Afşin/Elbistan termik santrali uçucu küllerinden çöktürülmüş kalsiyum karbonat (CaCO₃) kazanım koşullarının araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- DPT., 2001. Sekizinci beş yıllık kalkınma planı, Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Ankara.
- Eloneva, S., Teir, S., Fogelholm, C., and Zevenhoven, R., 2008a. Fixation of CO₂ by carbonating calcium derived from blast furnace slag, The International Journal 33, 1461-1467, Finlandiya
- Eloneva, S., Teir, S., Salminen, J., Fogelholm, C., and Zevenhoven, R., 2008b. Fixation of CO₂ by carbonating calcium derived from blast furnace slag. Resubmitted After Revision.

- Eloneva, S., Teir, S., Savolahti, J., Fogelholm, C., and Zevenhoven, R., 2006. Production of precipitated calcium carbonate from industrial byproduct slags, United Nations Climate Change Conference, Nairobi, Kenya.
- Eloneva, S., Teir, S., Savolahti, J., Fogelholm, C., and Zevenhoven, R., 2007a. Co-utilisation of CO₂ and calcium silicate-rich slags for precipitated calcium carbonate production , Proceedings of ECOS 2007, Padova, Italy.
- Görgülü, K., 1998. Bazı mermer birimleri için optimum aşındırma-cıllama koşullarının araştırılması ve malzeme özellikleri ile ilişkilendirilmesi, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Huijgen, W. W., 2004. Mineral CO₂ sequestration in alkaline solid residues, The Netherlands, Wageningen University, Wageningen.
- Jasra, R. O., 2004. Process for generation of precipitated calcium carbonate from calcium carbonate rich industrial by-product, United States, United States.
- Kakizawa, M. Y., 2001. New CO₂ disposal process via artificial weathering of calcium silicate accelerated by acetic acid, energy, New CO₂ Disposal Process Via Artificial Weathering Of Calcium Silicate Accelerated By Acetic Acid. Energy, 26, 341.
- Newall, P. C., 2000. CO₂ storage as carbonate minerals, Greenhouse Gas R and D Programme, 2000.
- O'connor, W. D., 2001. Carbon dioxide sequestration by direct aqueous mineral carbonation, proceedings of the 25th international technical conference on coal utilization and fuel systems, Florida.
- Payık, F. B., 2012. Mermer atıkları ve değerlendirilmesi, Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi Maden Mühendisliği, Eskişehir.
- Ryu, M. Y., 2007. Effect of the pH and basic additives on the precipitation of calcium carbonate during carbonation reaction, Resources Processing, 54, 14-18.
- Sabah, E., ve Erkan, E., 2004. Kağıt üretim teknolojisini değiştiren mineral: kalsiyum karbonat (CaCO₃), 5 Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, İzmir.
- Sezer, N., 2013. Production of precipitated calcium carbonate from marble wastes. Ankara: Middle East Tecgnical University, The Graduate School of Natural and Applied Sciences, The Thesis of Master Science.
- Sipila, J. T., 2008. Carbon dioxide sequestration by mineral carbonation,. Literature Review Update 2005–2007 Abo Akademi University Faculty Of Technology Heat Engineering Laboratory.
- Sung-tsuen, L. R., 2008. Precipitated calcium carbonate. United States.
- Şahin, N., 1999. Endüstriyel hammadde olarak kalsit(CaCO₃) ve cevher hazırlaması, MTA Genel Müdürlüğü Derleme, Ankara.

- Teir, S., 2006. Reduction of CO₂ emissions by producing calcium carbonates from calcium silicates and steelmaking slags, Licentiate Thesis, Helsinki University Of Technology, Laboratory Of Energy Engineering And Environmental Protection Publications, Finland.
- Teir, S., Eleneva, S., Fogelholm, C., and Zevenhoven, R., 2007. Dissolution of steelmaking slags in acetic acid for precipitated calcium carbonate, Production Energy 2007, 528-539.
- Teir, S., Eloneva, S., Fogelholm, C., and Zevenhoven, R., 2005. Production of precipitated calcium carbonate from calcium silicates and carbon dioxide. Energy Conversion and Management, 46, 2954-2979.
- TSE-11653., 1995. Kalsit-kâğıt sanayiinde kullanılan, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.
- URL-1., 2014. <http://www.enerji.gov.tr/index.php?dil=en&sf=webpages&b=mermer_EN&bn=230&hn=&nm=40718&id=40741>, alındığı tarih:27-11-2014.
- Vijayalakshmi, V. S., 2001. Marble slurry, a new resource material for entrepreneurs, Science Tech Entrepreneur Project, 9, India.
- Yıldız, A., 2008. Mermer atıklarının yol inşaatında değerlendirilmesi, Doktora Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.
- Yıldız, A., 2008. Mermer atıklarının yol inşaatında değerlendirilmesi, Doktora Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.
- Yogo, K. T., 2004. Development of a new CO₂ fixation/utilization process: recovery of calcium from steelmaking slag and chemical fixation of carbon dioxide by carbonation reaction, Poster Presented At The 7th International Conference On Greenhouse Gas Control Technologies, Canada.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Hacı Ali EKEN

Doğum Yılı : 02.05.1988

E-posta : h.eken@hotmail.com

Eğitim Bilgileri (Kurum ve Yıl)

Lisans : Eskişehir Osmangazi Üniversitesi-Maden Mühendisliği

Yüksek Lisans : Aksaray Üniversitesi-Maden Mühendisliği

İletişim Bilgileri

Adres : Meydan Mahallesi Cumhuriyet Bulvarı Öz Murat Apt.
No:122 / 3 Merkez / Aksaray