

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KİREÇ ENDÜSTRİSİNDE KULLANILAN
YAKITLARIN ÇEVREYE, MALİYETE ve
ÜRETİLEN KİREÇ KALİTESİNE ETKİSİ**

Kimya Yük. Müh. Serap KOCABIYIK

F.B.E. Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında Hazırlanan

DOKTORA TEZİ

Tez Savunma Tarihi : 5 Mayıs 1998

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Neşet KADIRGAN (YTÜ)

Jüri Üyeleri : Prof.Dr. Semiha ARAYICI (İÜ)

Prof.Dr. Hüsnü ATAĞİL (İTÜ)

29103

İSTANBUL, 1998

**TC YÜKSEK ÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ**



İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ	i
ŞEKİL LİSTESİ	ii
ÇİZELGE LİSTESİ	iv
ÖZET	vi
ABSTRACT	viii
1. GİRİŞ ve AMAÇ	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. Kireç Üretimi	3
2.1.1. Kalsinasyon	3
2.1.2. Kireç fırınları	4
2.1.3. Kireç üretiminde kullanılan yakıtlar	5
2.2. Kirecin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	7
2.2.1. CaO ile reaksiyonlar	10
2.2.1.1. Karbon dioksit ile reaksiyon	10
2.2.1.2. Kükürt bileşikleri ile reaksiyon	10
2.2.1.3. HCl ile reaksiyon	11
2.2.1.4. Alümin ve silis ile reaksiyon	11
2.3. Kirecin Kullanım Alanları	12
2.3.1. Demir çelik üretimi	13
2.3.2. Diğer metallerin üretimi	14
2.3.3. Kimya endüstrisinde kireç	14
2.3.4. Su arıtma işlemlerinde kireç	16
2.3.5. Baca gazları arıtımında kireç	17
2.3.6. İnşaat malzemesi olarak kireç	18
2.3.7. Tarımda kireç	19



2.3.8.	Zemin stabilizasyonunda ve yol yapımında kireç	19
3.	DENEYSEL ÇALIŞMALAR ve HESAPLAMALAR	20
3.1.	Kireç Fabrikalarında Yapılan SO ₂ Ölçümleri	20
3.2.	Laboratuarda Yapılan Deneysel Çalışmalar	21
3.2.1.	Kullanılan yakıtların ve CaCO ₃ 'ün özellikleri	21
3.2.2.	Laboratuarda kireç üretimi	23
3.2.3.	Üretilen kirecin analizi	25
3.3.	Hesaplamalar	25
4.	DENEY SONUÇLARI ve TARTIŞMA	27
4.1.	Kireç Fırınlarda Yapılan Deneysel Çalışmalar	27
4.1.1.	Paralel akışlı Maerz fırını	28
4.1.2.	Dikey yüksek fırınlar	30
4.1.2.1.	Yakıtın kireç taşı ile birlikte üstten verildiği fırınlar	30
4.1.2.2.	Yakıt ile havanın alttan, kireç taşının üstten verildiği dikey fırın	32
4.1.3.	Kireçte tutulan kükürdün yapısı	33
4.1.4.	Kireç fırınlarından çevreye SO ₂ emisyonunun değerlendirilmesi	33
4.2.	Safsızlıkla İlgili Deneysel Çalışmalar ve Değerlendirilmesi	36
4.2.1.	Laboratuarda yapılan ölçümlerin anlamı	36
4.2.2.	Aktif kireç oranının yakıttan gelen safsızlıkla değişimi	37
4.2.3.	Kül ve kireç arasındaki reaksiyonlar sonucu oluşan safsızlık	40
4.2.4.	Reaksiyonla oluşan safsızlığın kül ve kireç oranı ile değişimi	41
4.2.5.	Reaksiyonla oluşan safsızlığın sıcaklıkla değişimi	42
4.2.6.	Kireçte normal kül oranı ile oluşacak safsızlığın belirlenmesi	43
4.2.7.	Kül ile reaksiyona giren CaO oranının, sıcaklığa bağlı bir eşitlik ile ifadesi... ..	45
4.2.8.	Külün kimyasal bileşiminin reaksiyonla oluşan safsızlığa etkisi	48
4.2.8.1.	Kül içindeki SiO ₂ oranının etkisi	48
4.2.8.2.	Düşük sıcaklıkta eriyen tuzların olası etkisi	50



4.2.8.3.	Küle düşük sıcaklıkta eriyen tuz katılmasının reaksiyonla oluşan safsızlığa etkisi	54
4.2.9.	Yakıtların genel safsızlık açısından kıyaslaması	55
4.3.	Ekonomik Açıdan Yakıtların Kıyaslanması	57
4.3.1.	Yakıtların kirecin değerine ve maliyetine etkisi	57
4.3.1.1.	Yakıt gideri	57
4.3.1.2.	Yakıtın neden olduğu safsızlığın kirecin değerini düşürmesi	58
4.3.1.3.	Yakıtın karlılığı azaltması	59
4.3.2.	Yakıtların kirecin kullanım alanları açısından niteliksel değerlendirilmesi	61
4.3.3.	NaOH geri kazanımı ile ilgili sayısal örnek	62
6.	SONUÇLAR ve ÖNERİLER	64
KAYNAKLAR		66
ÖZGEÇMİŞ		73



SİMGE LİSTESİ

RS	Reaksiyonla oluşan safsızlık (%)
ΔT	T-880
X_{CaO}	= % $CaO_{\text{hesaplanan}}$: Kireç içindeki $CaSO_4$, $CaCO_3$ 'dan gelen safsızlık ve inert kabul edilen külün oranı dikkate alınarak hesaplanan CaO yüzdesi
X_{CaSO_4}	Kireç içindeki $CaSO_4$ yüzdesi
$X_{kül}$	Kireç içinde (inert kabul edilen) kül yüzdesi
X_{CaCO_3}	Kireç içinde $CaCO_3$ 'dan gelen safsızlık yüzdesi
$X_{\text{hes. sfz.}}$	Hesaplanan safsızlık yüzdesi. Kireç içindeki $CaSO_4$, kül ve $CaCO_3$ 'dan gelen safsızlıkların yüzdeleri
$X_{\text{yakıt sfz.}}$	Yakıtın neden olduğu deneysel (gerçek) safsızlık yüzdesi. Kireç içinde kül, $CaSO_4$ ve reaksiyonla oluşan safsızlık toplamına eşittir. $X_{\text{yakıt safsızlığı}} = X_{CaSO_4} + X_{kül} + RS$



ŞEKİL LİSTESİ

Şekil	Sayfa
2.1. CO ₂ konsantrasyonu ve basıncının CaCO ₃ 'ün bozunma sıcaklığına etkisi	3
2.2. Dikey fırında gaz sıcaklığının değişimi	4
4.1. SO ₂ emisyonları ölçülen kireç fırınlarının üretim prensibi açısından sınıflandırılması.....	27
4.2. Çeşitli yakıtlarla üretilen (960 °C) kirecin aktifliğinin, yakıttan gelen safsızlık miktarı ile değişimi	38
4.3. Yakıttan kirece gelen safsızlığın sıcaklıkla değişimi	39
4.4. Reaksiyonla oluşan safsızlığın kireçteki kül oranı ile değişimi	40
4.5. Reaksiyonla oluşan safsızlığın kireçteki kül ve kireç oranı ile değişimi	41
4.6. Soma ve Saray linyitleri külleri + CaCO ₃ ile elde edilen kireçte, reaksiyonla oluşan safsızlığın sıcaklıkla değişimi	42
4.7. Soma ve Saray linyitleri külü + CaCO ₃ ile elde edilen kireçte, reaksiyonla oluşan safsızlık/X _{kül} oranının sıcaklıkla değişimi	42
4.8. Soma linyiti külünün kireçte oluşturduğu safsızlığın sıcaklıkla değişimi	43
4.9. Saray linyiti külünün kireçte oluşturduğu safsızlığın sıcaklıkla değişimi	43
4.10. Kullanılan Türk kömürlerin külünün kireçte oluşturduğu safsızlığın sıcaklıkla değişimi	44
4.11. İthal linyit ve petrokokların külünün kireçte oluşturduğu safsızlığın sıcaklıkla değişimi	45
4.12. Kullanılan Türk kömürleri küllerinin kireçle gerçekleştirdikleri reaksiyonla oluşan safsızlığın, sıcaklıkla değişimi	46
4.13. İthal linyit ve petrokok küllerinin kireçle gerçekleştirdikleri reaksiyonla oluşan safsızlığın sıcaklıkla değişimi	47
4.14. Külün kireçle reaksiyon eğiliminin (RS/X _{kül}) kül içindeki SiO ₂ oranı ile değişimi (1100 °C)	49
4.15. Külün kireçle reaksiyon eğiliminin (RS/X _{kül}) kül içindeki SiO ₂ oranı ile değişimi (1200 °C)	49



4.16. Saray linyiti külü (3kat kül)+CaCO ₃ ile 900, 1000, 1100 ve 1200 °C sıcaklıklarda üretilen kirecin FTIR grafikleri	51
4.17. Külün kireçle reaksiyona girme eğiliminin uçucu küldeki alkali oranı ile değişimi	53
4.18. Türk kömürlerinde külün kireçle reaksiyona girme eğiliminin küldeki alkali oranıyla değişimi	53
4.19. Külün kireçle reaksiyona girme eğiliminin uçucu küldeki alkali oranı ile değişimi	53
4.20. CaCO ₃ + 3 kat Tunçbilek külü + potasyum tuzu karışımından 1100 °C sıcaklıkta üretilen kireçte KCl ve K ₂ SO ₄ katkısının, reaksiyonla oluşan safsızlığı arttırıcı etkisi	54
4.21. CaCO ₃ + 3 kat Tunçbilek külü + potasyum tuzu karışımından 1200 °C Sıcaklıkta üretilen kireçte KCl ve K ₂ SO ₄ katkısının, reaksiyonla oluşan safsızlığı arttırıcı etkisi	54
4.22. CaCO ₃ + 3 kat Tunçbilek külü + CaCl ₂ karışımından 1100 °C sıcaklıkta üretilen Kireçte CaCl ₂ katkısının, reaksiyonla oluşan safsızlığı arttırıcı etkisi	55

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
2.1. Kireç çözünürlüğüne şeker konsantrasyonunun etkisi	9
2.2. Kirecin kullanım alanları	12
2.3. Atık suların ve çamurların işlenmesinde kullanılan kirecin özellikleri	17
2.4. Hidrolik kireçlerin standart bileşimi	18
3.1. Analiz yapılan kireç fırınlarında üretim ile ilgili özellikler	20
3.2. Deneyleerde kullanılan Türk kömürlerinin özellikleri	22
3.3. Deneyleerde kullanılan petrokok ve ithal kömürlerin özellikleri	22
3.4. Kireç üretimine sürenin etkisi	24
3.5. Kireç üretimine sıcaklığın etkisi	24
3.6. Laboratuarda üretilen kireçlerde kükürt tutulma oranı	25
4.1. Paralel akışlı Maerz fırını baca gazında SO ₂ ölçüm sonuçları	28
4.2. Maksimum güçle çalışan Maerz fırını baca gazında so ₂ ölçüm sonuçları	28
4.3. Toz filtresi öncesi SO ₂ ölçüm sonuçları	29
4.4. Maerz fırınında baca gazında SO ₂ ve sıcaklık ölçüm sonuçları	29
4.5. Eberhart fırını (Antalya) baca gazında SO ₂ ölçüm sonuçları	31
4.6. Doğal çekişli, dikey fırının (Antalya) baca gazında SO ₂ ölçüm sonuçları	32
4.7. Macar (Nikex) fırınında baca gazında SO ₂ ölçüm sonuçları	32
4.8. Kireç fırınlarının baca gazında SO ₂ ölçüm sonuçları	33
4.9. Reaksiyonla oluşan safsızlık eşitliğinin katsayıları	47
4.10. Laboratuarda üretilen kireçlerde, SiO ₂ ve reaksiyonla oluşan safsızlığın kül miktarına oranı	48
4.11. SiO ₂ -kireç arasındaki reaksiyonla oluşan safsızlık	50
4.12. Bazı linyitlerin, külünün kireçle reaksiyona girme eğiliminin küldeki Na ⁺ , K ⁺ oranıyla değişimi	52
4.13. Bazı linyitlerin, uçucu küllerinin kireçle reaksiyona girme eğiliminin, uçucu küldeki alkali oranıyla değişimi	52
4.14. Bazı linyitlerin, uçucu külünün kireçle reaksiyona girme eğiliminin, uçucu küldeki Na ⁺ , K ⁺ oranıyla değişimi	52

4.15.	Çeşitli yakıtların, değişik sıcaklıklarda kireç içinde neden olduğu safsızlıklar ...	56
4.16.	Çeşitli yakıtlarla kireç üretim gideri	58
4.17.	Kireç üretim karlılığına, olumsuz etkileri açısından yakıtların kıyaslanması	59
4.18.	Yakıtların kireç üretim karlılığına olumsuz etkilerinin, fırın türleri ile değişimi .	60
4.19.	Son iki yılda yakıt fiyatlarındaki artış	61
4.20.	Kireç içindeki safsızlıkların kullanım alanlarına etkisi	61
4.21.	Çeşitli yakıtların içerdikleri safsızlıklar açısından kullanım alanları ile ilgili niteliksel değerlendirme	62
4.22.	NaOH geri kazanımı amacıyla, tüketilen kireçlerin üretimlerinde kullanılan yakıtların ekonomik sınıflandırılması	63



ÖZET

Temiz yakıt kaynaklarının sınırlı olması nedeniyle, insanlık çok daha yaygın bulunan kalitesiz yakıtları kullanmak zorunda kalmaktadır. Bu kullanım sırasında çevreye verilecek zararın ve ürün kalitesine olumsuz etkinin en aza indirilmesi ortak yaşantımız için gereklidir.

Bu çalışmada yakıtlar, çevrede neden oldukları ve kireçte oluşturdukları safsızlık açısından kıyaslanmaktadır. Bu nedenle yalnız yakıt türünün neden olduğu kirlilik ve safsızlıklarla ilgilenilmiş, yanma ve üretim biçiminin neden olduğu kirlilik ve safsızlıklar kapsam dışında tutulmuştur.

Yakıttan gelen kükürdün ne ölçüde çevreye atıldığı deneysel olarak fabrikalarda yapılan SO₂ ölçümleri ile belirlenmiştir. Maerz, Fiedler, Eberhart, Macar ve Hockman türü kireç fırınlarda gerçekleştirilen ölçümler sonucunda, petrokokun yanması ile oluşan SO₂'in atmosfere hiç atılmadığı ya da çok az atıldığı saptanmıştır. Paralel akışlı fırınlar ve yüksek fırınlarda, yanan kükürdün tümüyle SO₂'e dönüşme oranı ve fırında oluşan gaz halindeki kükürt bileşiklerinin CaCO₃/CaO tarafından tutulması, literatürle karşılaştırılarak incelenmiştir. Benzer literatür değerlendirmesi HCl'in CaO tarafından tutulmasının sıcaklıkla değişimi ile ilgili yapılmıştır.

Laboratuarda yapılan deneylerde, petrokok yanısıra çok sayıda düşük kaliteli yakıtlar, üretilen kireç içinde oluşturdukları safsızlıklar açısından değerlendirilmeye çalışılmıştır. Çalışmada, iki tür petrokokun, Güney Afrika ve Rusya(Sibirya) kökenli ithal linyitlerin, Zonguldak taşkömürü ve Elbistan, Yatağan, Tunçbilek, Kangal, Saray ve Soma linyitlerinin kirece verecekleri safsızlık; 900-1200 °C sıcaklıkları arasında deneysel olarak belirlenmiş ve sıcaklığa bağlı ikinci dereceden bir eşitlikle ifade edilmiştir. Kül ile kireç arasındaki reaksiyon, küldeki asidik oksitlerle (SiO₂ ve Al₂O₃), CaO arasında gerçekleşmektedir.

Her yakıt için, üretim yapılan sıcaklıklarda, kireç içinde reaksiyonun oluşturduğu safsızlığın; kül ve CaO yüzdeleri ile orantılı olduğu belirlenmiştir ($RS=kX_{kül}X_{CaO}$). Beklenenin tersine külün, kireçle reaksiyona girme eğilimi, küldeki SiO₂ konsantrasyonları ile sistematik bir ilişki içinde değildir. Buna karşın, kül içeriğindeki düşük sıcaklıklarda eriyen tuzların (sodyum, potasyum tuzları, CaCl₂ gibi) miktarı, kül kireç reaksiyonlarını ve dolayısıyla kirece yakıttan gelen safsızlığı arttırmaktadır.



Çalışmanın son bölümünde, düşük kaliteli yakıtların kireç maliyetini azaltması, buna karşın değişik kullanım alanları açısından kirecin değerini düşürmesi, birlikte değerlendirilmeye çalışılmıştır. Yakıttan gelen safsızlığın sıcaklıkla değişimi; değişik sıcaklıklarda çalışan fırın türlerinin safsızlık üzerine etkili olduğunu göstermektedir. Ayrıca kül ve kireç arasında incelenen reaksiyonlar, kalkerin kireçte oluşturduğu safsızlıklarla ilgili bilgi vermektedir.



ABSTRACT

Due to limited nature of clean fuel resources, the human being is forced to use more common but low quality fuels. It is necessary for the sake of world to minimize the environmental damages and adverse effect of the product quality.

In this study, the fuels are compared in terms of pollution caused to the environment and of impurities produced in lime. For this reason, only the pollution and impurities caused by the type of fuel have been dealt with, but the pollution and impurities caused by types of production and combustion have been excluded.

The level of disposal of the sulfur to the environment from the fuel has been determined experimentally at kilns by SO_2 measurements. The measurements conducted in Maerz, Fiedler, Eberhart, Macar and Hockman kilns have shown that the SO_2 formed by the burning of the petroleum coke has not been emitted at all or at very low levels. The conversion ratio of burning sulfur into SO_2 at parallel-flow and vertical kilns, and ratio of retention by CaCO_3/CaO of gas-state sulfur compounds have been compared with literature. Similar literature study has been made in relation to the change of ratio of retention of HCl by CaO depending on the temperature.

In laboratory analyses, along with the petroleum coke, many other low quality fuels have been examined in terms of impurities occurring in the lime. In the study, the impurity caused by two types of petroleum coke, South African and Russian (Siberian) origin lignite, Zonguldak coal and Elbistan, Yatagan, Tuncbilek, Kangal, Saray and Soma origin lignite have been determined experimentally at temperatures ranging between 900 and 1200 °C, and it has been expressed with a quadratic equation depending on the temperature. The reaction between the ash and lime occurs with the acidic oxides in the ash (SiO_2 and Al_2O_3), and substantially increases depending on the temperature.

It has been determined that for each type of fuel at production temperatures, the impurities in the lime caused by the reaction is proportional to the ratio of ash and CaO in lime ($RS=kX_{\text{ash}}X_{\text{CaO}}$). In contrast to what has been expected, the tendency to react with the lime is not systematically relational with the SiO_2 concentrations. Despite this, the percentage of lower melting salts contained in the ash, (i.e. sodium, potassium salts, CaCl_2) increases the lime reactions and hence the impurity in the lime caused by the fuel.



In the final section of the study, the fact that the low quality fuels reduce the cost of lime but also reduce the value of the lime in various areas of use have been studied together. The temperature-caused change of the impurity caused by the fuel indicate that the types of kilns operating at various temperatures are influential over the impurities. Furthermore, the reactions studied between the lime and the ash give information about the impurity caused in the lime by limestone..



1. GİRİŞ ve AMAÇ

Dünya'da endüstrileşme, kentleşme ve nüfus artışının getirdiği çevre kirliliği, insanlığı daha etkin önlemler almaya zorlamaktadır. Bu açıdan bakıldığında kalitesiz yakıtların, örneğin düşük enerjili, yüksek oranda kül ve kükürt içeren linyitlerin, ağır fuel oilin, petrokok ve atık plastiklerin yakıt olarak kullanılmaması gerektiği düşünülebilir. Ancak doğal gaz kaynaklarının sınırlı olması, LPG'nin petrolden belli bir oranda elde edilebilmesi, kaliteli kömür rezervlerinin tükenmesi gibi nedenlerle kullanılabilir temiz yakıt miktarında bir azalma görülmektedir. Dolayısıyla insanlık çok daha yaygın bulunan kalitesiz yakıtları da kullanmak zorunda kalmaktadır. Diğer yandan katı atıkların miktarındaki artış, bunların yakılarak yok edilmesi yöntemini yaygınlaştırmaktadır.

Düşük enerjili ve çevreyi kirleten yakıtlarla, atıkların yaratabilecekleri hava kirliliğini sınırlamak için gazlaştırma, desülfürasyon gibi arındırma işlemleri ya da is, toz tutma, baca gazı arıtma uygulamaları zorunlu olmaktadır. Yukarıda sayılan işlemler çevre kirliliğini azaltmada etkindirler, ancak çok masraflıdırlar.

Bu doktora tezinin amacı; linyit, petrokok, ağır fuel oil, katı atıklar gibi düşük nitelikli yakıtların, kireç endüstrisinde, ek bir arındırma, arıtma işlemi uygulanmaksızın kullanılıp, kullanılmayacaklarını irdelemektir. Kireç endüstrisinin özelliği; yanma ürünlerinin, üretilen kireç ile temasta olması ve SO₂, is, kül, HCl gibi kirleticilerin kireçte tutulma olasılığıdır. Düşük nitelikli yakıtların kireç endüstrisinde, ek işlemler yapılmaksızın, kullanılma olasılığı incelenirken aşağıdaki dört temel soruya yanıt verilmelidir:

- 1- Kirletici maddeler ne ölçüde kireçte tutulmakta, ne ölçüde çevreye atılmaktadır?
- 2- Kirleticiler kireçte tutulurken, bunların kireçte oluşturdukları safsızlıkların niteliği ve miktarı nedir?
- 3- Düşük kaliteli yakıt kullanmak kireç maliyetini ne kadar düşürür?
- 4- Düşük kaliteli yakıtların neden olduğu safsızlıklar, çeşitli kullanım alanları açısından ne sakınca yaratmakta ve kirecin değerini, ederini ne kadar düşürmektedir?

Bu çalışmada, yakıtların, çevrede ve kireçte neden oldukları kirlilik açısından kıyaslanması amaçlanmıştır. Bu nedenle yalnız yakıt türünün neden olduğu kirlilik ve



safsızlıklarla ilgilenilmesi, yanma ve üretim biçiminin neden olduğu kirlilik ve safsızlıklar kapsam dışında tutulması uygundur.

Petrokok, petrol rafinasyonunda en ağır destilasyon ürünü olan katı bir yakıttır. Yüksek ısı değerli ve düşük kül oranlı olduğu için geçmiş yıllarda nitelikli bir yakıt sayılan petrokokun içerdiği yüksek kükürt ve polisiklik aromatik hidrokarbonların çevreye verdiği zararlar nedeniyle ısıtma amaçlı kullanımı yasaklanmıştır. 1980'li yıllarda gelişmiş ülkelerde, petrokok bir atık gibi düşünülmüş; bu nedenle de uluslararası piyasalarda fiyatı düşmüştür. Dolayısıyla petrokok, düşük nitelikli yakıtlar sınıfına girmektedir.

Petrokok örneğinde, yakıt içindeki kükürdün SO_2 olarak havaya ne ölçüde atıldığını saptadıktan sonra, yalnız petrokok değil, çok sayıda düşük kaliteli yakıt, üretilen kirece getirdikleri safsızlıklar açısından araştırılmıştır.

Kireç içinde SO_2 , $CaSO_4$ olarak tutulur, kül ise inert madde olarak kireç içinde safsızlık yaratır denebilseydi, içindeki kükürt ve kül oranı bilinen her yakıttan kirece gelecek safsızlık basit bir hesaplama bulunabilirdi (Kocabıyık vd., 1995). Yakıtın içindeki kükürt açısından, yapılan hesaplar oldukça doğru sonuçlar vermekteyse de kül açısından durum böyle değildir. Ön denemelerde kireç ve külün karşılıklı etkileşiminin; külün kireçteki oranından daha büyük oranda safsızlığa neden olduğu saptanmıştır. Bütün yakıtlar, özellikle Türk linyitleri açısından külün getirdiği safsızlıkların ve bu safsızlıkların sıcaklıkla değişiminin, deneysel olarak belirlenmesi hem önemli, hem de özgün bir çalışmayı gerektirmektedir.



2. GENEL BİLGİLER

2.1. Kireç Üretimi

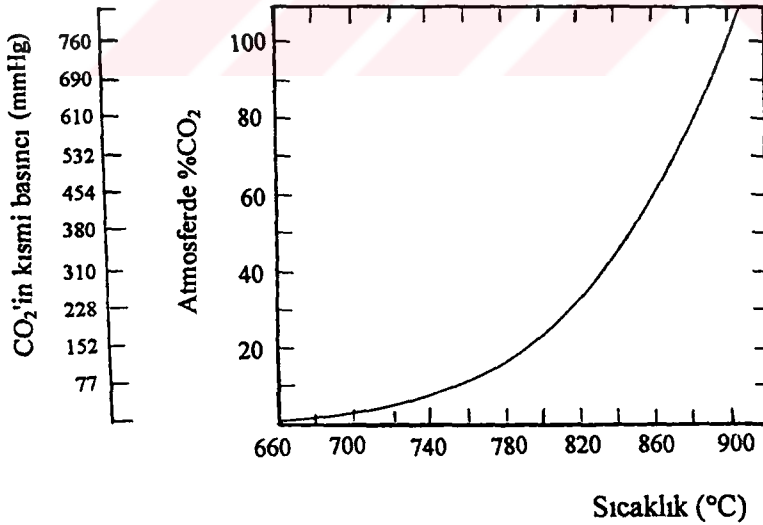
2.1.1. Kalsinasyon

Kireç taşının (kalker) ısı ile bozunması sonucu kireç ve karbon dioksit oluşur. Yüksek kalsiyumlu ve dolomitik kirecin elde edildiği bu reaksiyonlar tersinirdir.



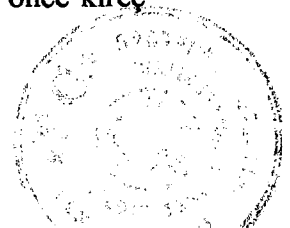
Kireç üretimi sırasında; kireç taşının kalitesi (fiziksel özellikleri, safsızlık miktarı), yakıtın türü ve kalitesi, kalsinasyon hızı, sıcaklığı, süresi ve tersinirliği (yeniden karbonatlaşma), maliyet, ısıl verim, elde edilen kirecin saflığı, kimyasal reaktifliği, gözenekliliği ve kristal büyüklüğü dikkate alınması gereken özelliklerdir.

Şekil 2.1'de, CO₂ konsantrasyonu ve basıncının, CaCO₃'ün bozunma sıcaklığına etkisi görülmektedir. Kalsiyum karbonatın bozunma sıcaklığı, 760 mmHg basınç ve %100 CO₂ atmosferinde 898 °C'dir.



Şekil 2.1. CO₂ konsantrasyonu ve basıncının, CaCO₃'ün bozunma sıcaklığına etkisi (Boynton, 1980)

Teorik olarak saf kireç üretimi için gerekli ısı miktarı 1,7 MJ/kg'dır. Ancak pratikte gerekli ısı daha fazladır (2,9-5,6 kJ/kg kireç). Bozunma sıcaklığına ulaşmadan önce kireç



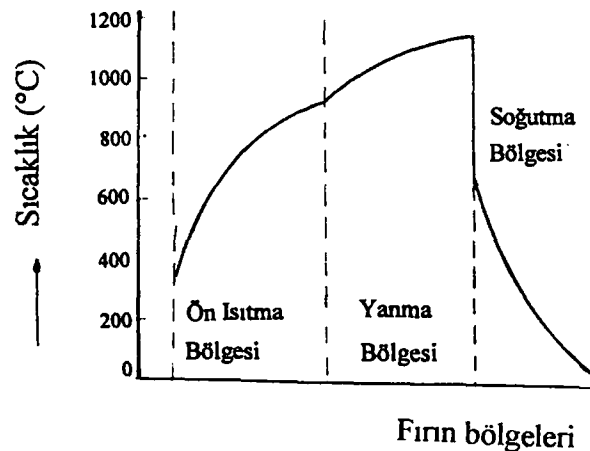
taşının serbest nemi uzaklaşır ve bulunabilecek az miktardaki organik madde tutuşur. Kireç taşı, gözenekli kafes tipi kristal yapısı içine dağılmış çok sayıda çatlak içerir. 800 °C sıcaklıkta kireç taşının kristal yapısı genişler, kristal içinde gerilimler sonucu kristal parçalanır. Kristal ne kadar büyük ise parçalanma o kadar fazladır (Boynton, 1980).

2.1.2. Kireç fırınları

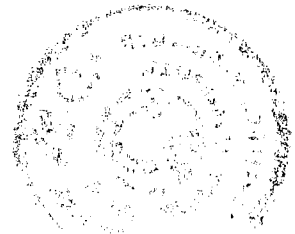
Modern kireç fırınları genel olarak sabit (dikey) ve döner (yatay) fırınlar olmak üzere iki çeşittir:

1- *Sabit (Dikey) Fırınlar* : Bir dikey fırın işlemlere göre üç bölüme ayrılır: *Ön ısıtma bölümü*; kireç taşının ters akımla ısınarak bozunma sıcaklığına yaklaştığı bölümdür (600 °C-900 °C). Isı, yakma bölgesindeki hava ve gazın yanması ile yukarı çıkan gaz ve toz karışımından sağlanır. *Kalsinasyon bölümü*; yanma bölgesinin (900°C-1250 °C) olduğu bölümdür. *Soğutma ve boşaltma bölümü*; kesik koni biçimindedir. Bu bölümde üretilen kirecin sıcaklığı 60-90 °C 'ye kadar düşer.

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 kütle hareket en iyi biçimde sağlanmaktadır. Ayrıca boşluk ve ısı kaybı azdır (Boynton,1980; Shreve ve Brink, 1983; Buyuran, 1985). Şekil 2.2'de fırın içinde gaz sıcaklığının değişimi görülmektedir.



Şekil 2.2. Dikey fırında gaz sıcaklığının değişimi (Zuideveld and Berg, 1971)



Dikey fırınların, ısı verim açısından en gelişmiş paralel akışlı fırınlardır.

Paralel Akışlı Fırın (Maerz Fırını) : Avusturya'da Schmid Hofer tarafından tasarlanan ve İsviçre'de geliştirilen iki ya da üç bölgeden yükleme yapılan fırındır. Bu sistem, kireç üretiminde gerekli enerjiyi en aza indirmek için tasarlanmıştır. Kapasitesi günde 100-600 ton arasındadır. Yakıt ve yanma havası birinci yükleme kolonunun kalsinasyon bölgesine verilir. Yanmış gazlar, besleme ile aynı yönde hareket eder, alttan gelen soğutma havasının bir kısmı ile birleşerek ikinci kolona geçer. Buradan soğutma havası ile yukarı doğru çıkar. Isıtma enerjisi korunur. Taşlar aşağı doğru iner ve üretilen kireç alttan alınır.

Kalsinasyon 950-1050 °C sıcaklıkta 10-12 dakika sürer. Kireç, karşı akımlı hava ile soğutulur. Kireç taşı büyüklüğü 2,5-15 cm arasındadır. Küçük boyutlu kireç taşı yüklenmesi durumunda, kolonda gazların basıncı artar. Üretim kalitesi düşer. Kalsinasyonun düşük sıcaklık ve kısa sürede gerçekleşmesi nedeniyle, yumuşak kireç elde edilir. Maerz fırınları yakıt tüketimi yönünden en verimli fırınlardır (Boynton, 1980; Claude, 1995; Buyuran, 1985).

2- *Döner (Yatay) Fırın* : Döner fırınla kireç üretimi, çimento üreten döner fırınlardan esinlenerek yapılmıştır. Çalışma prensipleri dikey fırınlara benzerlik gösterir. Kireç taşı ile hava akış yönü terstir. 1000-1300 °C sıcaklık arasında çalışırlar.

Döner fırınlarda, dikey fırınlarda kullanılmayan küçük kireç taşları (5 mm) ya da çöktürülmüş nemli kalsiyum karbonat çamuru ile çalışılabilir. Isıl verimleri düşüktür. Yakıt tüketimi üretilen kireç tonu başına 4,18 MJ'den fazladır. Genellikle gazlarla besleme arasında ısı aktarımı radyasyon yoluyla olduğundan ısı tüketimi 7,5 MJ/kg'a kadar çıkabilir.

Yükleme sisteminin aynı noktalara boşaltma yapmasından dolayı, ön ısıtma bölgesinde mekanik aşınma çok yüksektir. Dikey fırınlara göre, özel kalitede üretimler için daha iyi uyum gösterirler (Boynton, 1980; Shreve ve Brink, 1983; Buyuran, 1985; Claude, 1995).

2.1.3. Kireç üretiminde kullanılan yakıtlar

Üretimde kullanılan yakıtın türü ve kalitesi; kirecin maliyeti, kireç üretiminin çevreye verdiği zararlar ve kirecin kalitesi üzerinde belirleyici bir etkiye sahiptir. Dünyada kireç endüstrisinde önce odun, sonra odun kömürü kullanılmıştır. İkinci Dünya

Savaş'ndan önce ise kömür en çok kullanılan yakıt olmuştur. Savaştan sonra doğal gaz ve petrol ürünlerinin payı artmış, 1975-1980 döneminde kömüre yeniden dönüş olmuş ancak Avrupa ve ABD'de kaliteli kömürlerin azalmasıyla birlikte tekrar yeni yakıtlar aranmıştır. Örneğin 1970'li yıllarda kireç için kullanımından söz edilmeyen (ya da kullanılmayacağı belirtilen) linyit ve petrokok 1990'lı yıllarda kullanım için dikkate alınmaya başlanmıştır.

Kireç üretiminde antrasit, kok, doğal gaz, fuel oil, odun bunun yanısıra kömür katranı, CO, endüstriyel atık gaz, petrokok, bütan, propan, tahta tozu kullanılabilen diğer yakıtlardır. Dikey fırınlarda kullanılan yakıtlar iri taneli ve ezilmeye karşı dirençli olmalıdır. Bu tanıma uyan kok kömürünün azalmasıyla kok ve taşkömürü yerine fuel oil, doğal gaz, kömür tozu, linyit ve petrokok kullanımı mümkündür. Ancak bu dönüşüm sayısız deneme yanılma sonucu gerçekleşmekte, yine de ısı verim ve kalsine olmuş kireç yüzdesinde azalmalar olmaktadır (Goslar, 1989).

Diğer modern fırınlarda ise çeşitli yakıtların kullanımı mümkündür. Petrol rafinasyonunda ağır destilat ürünü olarak elde edilen petrokokun ısı değeri yüksek, kül oranı düşüktür (Kural, 1988). Isıl değeri yüksek olmasına karşın, içerdiği kükürt ve polisiklik aromatik hidrokarbonların, çevre kirliliğine neden olmasından dolayı ısıtma amaçlı kullanımı istenmeyen bir yakıttır (Kocabıyık vd., 1993; 1995).

ABD'de çimento endüstrisinde evsel atık yakılması düşünülmüşse de yüksek fiyat ve her zaman bulunamayacağı endişesiyle vazgeçilmiştir (Boynton, 1980). 1970'li yıllardaki bu durumun o günden bu güne artan plastik tüketimiyle değiştiği açıktır. Ayrıca endüstriyel ve evsel atıkların çimento endüstrisinde yakıt olarak kullanımı ile ilgili başka çalışmalar da vardır (Cheremisinoff ve Morresi, 1976; Rossi vd., 1995; Silva ve Nebra, 1995; Gosman, 1992).

Kağıt endüstrisinde kullanılan kirecin eldesi sırasında kağıt üretimi atıkları da kullanılır. Bunlardan en uygunlarından biri de kraft lignindir. %62,5 C, %5,5 H, %27,3 O, %3 S, %1,9 Na içeren kraft lignin, %50'ye kadar nem içerse bile, yakıtın %90'luk bölümü yerine kullanılabilir. Richardson ve Uloth (1990) kraft ligninden gelen safsızlıkların önemli bir zararı olmadığını belirtmektedir.

2.2. Kirecin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Kireç, kalsinasyon sonucu üretilmiş, özellikle sönmemiş kireci belirten genel bir terimdir. Bu kireç, yüksek kalsiyumlu, dolomitik ya da sönmüş kireç biçiminde olabilir. Kireç ile ilgili çok kullanılan bazı tanımlar şunlardır (Mark vd., 1981):

Sönmüş kireç-hidrate kireç (hydrated lime): Stokiyometrik oranda su ile karıştırılmış kireçten oluşan, kuru toz halinde olan ve su ile kimyasal olarak bağlanmış olması nedeniyle hidrokside dönüşmüş kireçtir.

Aktif kireç (available lime): Kirecin aktif bileşeni olan CaO'in, sönmüş ya da sönmemiş kireçteki oranıdır.

Az yanmış-yumuşak kireç (soft burned lime): Düşük sıcaklıkta kalsine edilmiş kireçtir. Gözenekliliği ve kimyasal reaktifliği yüksektir.

Fazla yanmış kireç (hard burned lime): Yüksek sıcaklıkta (1230-1430 °C) üretilen, yoğunluğu yüksek ve düşük gözenekli ve düşük kimyasal reaktifli, sönmemiş kireçtir. Kolay hidrate olmaz.

Sönmemiş kirecin beyaz rengi, saflığına bağlı olarak değişir. Kireç, daima elde edildiği kireç taşından beyazdır. Saflığı az olan ya da uygun biçimde üretilmeyen kirecin rengi soluk sarı olabilir. Sönmemiş kireç, kristal yapıdadır. Şekilsiz gibi görünen kireçler mikrokristal yapıdadır. Saf kalsiyum oksid kübik kristal yapıdadır.

Sönmüş kirecin $[Ca(OH)_2]$ rengi beyazdır. Kirecin aşırı yanması rengi sarılaştırır. Kireç parçalarındaki koyu benekler safsızlıktır.

Gözeneklilik, Özgül Ağırlık ve Sertlik : Ticari kirecin gözenekliliği, kireç taşının yapısına, üretim sıcaklığına ve süresine bağlı olarak %18-54 arasında değişir. Fazla yanmış dolomitik kirecin gözenekliliği %8-12 arasındadır. CaO'in gerçek özgül ağırlığı 3,34 g/cm³'tür. Görünür özgül ağırlık ise gözeneklilik durumuna göre 1,6-2,8 g/cm³ arasındadır. Az yanmış, yumuşak kirecin yoğunluğu daha az, fazla yanmış kirecin yoğunluğu daha fazladır. Aşırı yanmış kirecin yoğunluğu ise 3,2 g/cm³ 'tür. Sönmüş yüksek kalsiyumlu kirecin özgül ağırlık aralığı 2,3-2,4 g/cm³'dir. Sönmüş ve sönmemiş kirecin sertliği, Mohs ölçeğinde 2-3 arasındadır (Boynton, 1980).



Erime Sıcaklığı ve Oluşum, Özgül ve Çözünme Isısı : Sönmüş kirecin erime sıcaklığı, 2570 °C'dir. Kirecin içinde MgO bulunması durumunda bu sıcaklık biraz düşer. Kalsiyum oksidin özgül ısısı: 0 °C 'de 0,71 J/g °C, 2500 °C 'de 1,33 J/g °C 'dir (Afşar ve Karşıl原因, 1994).

Kalsiyum oksidin oluşum ısısı 635,5 kJ/mol, çözünme ısısı 3535-3545 J/g ve sönmüş kirecin çözünme ısısı 18 °C'de 11,7 kJ/mol olarak bilinmektedir.

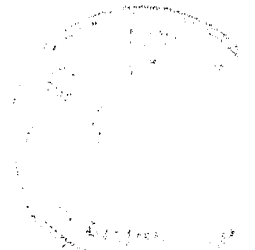
Çözünürlük, pH ve Reaktiflik : Kireç çözünmeden önce kalsiyum hidrokside dönüşür. Kalsiyum hidroksidin destile suda çözünürlüğü, 10°C'de 1,33 g CaO/l (ya da %0,13) olup 0°C'de çözünürlüğü 1,4 g CaO/l değerine yükselir. Ca(OH)₂'nin çözelti içindeki konsantrasyonu arttıkça ortamın pH'sı artar.

Sönmüş kirecin çözünürlüğü, sıcaklık arttıkça azalır. CaO'nin reaktifliği, diğer bir deyişle hızlı reaksiyona girme özelliğinin yüksek olması suda çözünmesini hızlandırır (Boynton,1980; Claude, 1995).

Anorganik Çözeltilerin Çözünürlüğe Etkisi : Kalsiyum hidroksitin çözünürlüğü, ortamdaki diğer maddelerin türüne ve konsantrasyonuna bağlı olarak çok etkilenir.

Ca(OH)₂ ile ortak iyonuna sahip CaCl₂ seyreltik çözeltilerde Ca(OH)₂'in çözünürlüğünü azaltır. Buna karşın yüksek konsantrasyonlarda yeni tuz oluşumundan ötürü CaCl₂ çözeltisinde, Ca(OH)₂'in, beklenmedik çözünürlük artışı vardır. CaSO₄ ise, çok seyreltik çözeltilerde bile Ca(OH)₂'in çözünürlüğünü çok azaltır. 25 °C, %0,2 CaSO₄, Ca(OH)₂'in çözünürlüğünü 0,16 gramdan 0,0062 g/ 100g doymuş çözeltiye indirir. MgO, SiO₂, Al₂O₃, CaCO₃ çözünürlüğü etkilemez, ama çözünme hızını, dolayısıyla reaktifliği azaltır (Boynton, 1980).

Organik Çözeltilerin Çözünürlüğe Etkisi : Kireç çözünürlüğünü, bazı organik maddeler özellikle şeker, gliserin ve fenol çok artırır. Ca(OH)₂'in şeker çözeltisindeki çözünürlüğü aktif kireç analizi ve şeker endüstrisi açısından önemlidir. 25 °C ve 80 °C sıcaklıkta, kireç çözünürlüğüne şekerin etkisi Çizelge 2.1'de görülmektedir (Boynton, 1980).

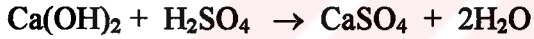


Çizelge 2.1. Kireç çözünürlüğüne şeker konsantrasyonunun etkisi (Boynton, 1980)

25°C			80 °C		
g / 100 g doymuş çözelti			g / 100 g doymuş çözelti		
Şeker	CaO	Katı faz	Şeker	CaO	Katı faz
0,0	0,122	Ca(OH) ₂	0,0	0,071	Ca(OH) ₂
6,6	0,750	"	9,9	0,189	"
11,8	1,86	"	19,50	0,358	"
21,1	4,53	"	29,70	1,017	"
27,2	6,72	"			
35,2	9,8	Ca(OH) ₂ + sakkarat			
35,0	10,1	Sakkarat			
43,7	8,84	Sakkarat			
68,3	4,08	Sakkaroz			

Kurutuculuk : Sönmemiş kireç etkin bir kurutucudur. Ağırlığının en az %24,3'ü kadar nem absorblar. Klorlanmış hidrokarbon çözücülerden, ketonlardan, aldehitlerden ve alkollerden su almakta kullanılır (Boynton, 1980).

Nötralizasyon : Sönmüş kireç, su içinde Ca⁺² ve OH⁻ iyonlarını verir. Kuvvetli bir bazdır. Bir mol Ca(OH)₂ 'in nötralizasyonu için iki mol H⁺ gerekir.



Ca(OH)₂'nin önemi en ucuz kuvvetli baz olmasıdır (Boynton, 1980).

Sterilizasyon : Kireç, içinde klor olmaksızın bazikliği nedeniyle virüs, bakteri ve parazitleri öldürür. Kireç, sterilizasyon etkisini hem bazikliği hem de flokülasyon etkisiyle gösterir (Boynton, 1980; Goyon, 1994; Colin, 1994).



2.2.1. CaO 'in kimyasal reaksiyonları

2.2.1.1. Karbon dioksit ile reaksiyon

Ortam sıcaklıklarında kuru CO₂, CaO ile reaksiyona girmez. Sıcaklık artarsa (~290°C), karbonatlaşma yavaş başlar. 400 °C 'ye kadar önemli bir reaksiyon olmaz. 600 °C'den sonra reaksiyon hızlıdır. Yüksek sıcaklıklarda yüzeyde oluşan CaCO₃ kabuğu CO₂'in içeri girmesini önler.

Nem varlığında karbonatlaşma ortam sıcaklıklarında da olur, su katalitik etki gösterir. %15 bağıl nem içeren atmosferde CO₂ miktarı %0,03 olsa bile, sönmemiş kireç havada bozunmaya başlayabilir (Boynton, 1980).

2.2.1.2. Kükürt bileşikleri ile reaksiyon

SO₂'in CaCO₃ ya da CaO ile reaksiyona girerek CaSO₄ oluşturması ile ilgili reaksiyonlar, kireç ya da kireç taşının hava kirliliğini önlemede kullanılması nedeniyle yaygın olarak incelenmiştir. Kireç fırınlarında kükürt tutulması ile ilgili çalışmaya literatürde rastlanmamıştır. Genel olarak SO₂'in kireç tarafından tutulmasıyla ilgili çalışmalar üç konu üzerinde yoğunlaşmıştır:

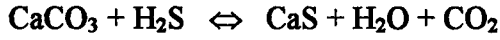
1. Akışkan yataklı yakma tesislerinde, kömürdeki kükürdün atmosfere atılmamasını sağlamak amacıyla, kömür içine Ca/S molar oranı 2-3 olacak şekilde CaO ya da CaCO₃ katılması: Bu çalışmalara göre, hava fazlalığı olan ortamda 500-1500 °C arasında SO₂ hem CaO, hem de CaCO₃ tarafından tutulmaktadır. Yapılan çalışmaların çoğunda CaCO₃/CaO ile SO₂ arasındaki kinetik incelenmektedir (Hartman ve Coughlin, 1976; Hartman vd., 1979; Gürüz ve Atamer, 1980; Simons vd., 1987; Hajaligol vd., 1988; Schouten ve Bleek, 1988; Wiczorek, 1988; Lyngfelt ve Leckner, 1989; Newton vd., 1989; Weinstein, 1989; Majid vd., 1990; Johansen vd., 1991; Johansen ve Ostergaard, 1991a, 1991b; Quanguo ve Bailiang, 1991; Hamdullahpur vd., 1994).

2. Kömür içindeki iyonların kalsiyumla Ca/S molar oranı 1-2,5 olacak şekilde yer değiştirmesi ya da CaCO₃'ün kömür içindeki boşluklara çöktürülmesi ile hazırlanan kömürün yanması ile çıkan SO₂'in külde kalması (Sharma vd., 1987; Chang vd., 1986).



3. Kömürün içerdiği bazik oksitlerin, SO₂'in bir bölümünü tutması üzerine yapılan çalışmalar (Gray, 1986; Alekhovich vd., 1987; Fuertes vd., 1992; Brady vd., 1993).

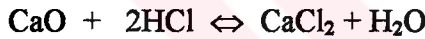
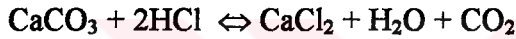
H₂S, 700-1400 °C arasında CaO/CaCO₃ tarafından tutulur:



Bu reaksiyonlar indirgen ortamda olur. Ortamda oksijen fazlası varsa, CaSO₃ ve CaSO₄ oluşur (Gürüz ve Çelebi, 1979; Simons ve Rawlins, 1980; Torres vd., 1993; Fenouil ve Lynn, 1995a, 1995b).

2.2.1.3. HCl ile reaksiyon

CaCO₃-CaO sistemi 60 ile 1000 °C arasında HCl'i tutmaktadır.



Bu reaksiyonlar, 250-600 °C arasında tek yönlüdür ve CaCl₂ kararlıdır. Daha yüksek sıcaklıklarda ise belli bir dengeye gitmektedir (Mura ve Lallai, 1992; Weinell, 1992; Duo vd., 1995).

2.2.1.4. Alümin ve silis ile reaksiyon

Silis ve alüminin yüksek sıcaklıklarda (650-1540°C) kireç ile reaksiyonu sonucu çeşitli (CaO-SiO₂; CaO-Al₂O₃; CaO-Al₂O₃-SiO₂) bileşikleri oluşur (Gosman, 1992; Sinko vd., 1988). Çimento üretiminin esasını oluşturan bu reaksiyonlar, kireç taşının kalsinasyon sıcaklıklarında da başlayabilir. Bu bileşiklerden en önemlileri şunlardır:

<u>Silikatlar</u>	<u>Alüminatlar</u>	<u>Alümino-silikatlar</u>
CaO.SiO ₂	3CaO.Al ₂ O ₃	CaO.Al ₂ O ₃ .2SiO ₂
3CaO.2SiO ₂	5CaO.3Al ₂ O ₃	2CaO.Al ₂ O ₃ .SiO ₂
2CaO.SiO ₂	CaO.Al ₂ O ₃	
3CaO.SiO ₂	3CaO.5Al ₂ O ₃	



100-300 °C'de otoklavda da CaO, SiO₂, Al₂O₃ bileşikleri oluşturulabilir. Bu reaksiyonlar yapı malzemeleri yapımında kullanılır. Kili oluşturan silikatlar, ortam sıcaklığında kireçle reaksiyona girer ve sertleşir. Önce kilin içindeki H⁺, Na⁺ ve K⁺, Ca⁺² ile yer değiştirir. Oluşan silikatlar, birkaç ay içinde su bağlayarak sertleşir. Kirecin fazlası CO₂ ile CaCO₃ vererek sertleşir. Bu reaksiyonlar zemin stabilizasyonunda kullanılır (Boynton, 1980).

2.3. Kirecin Kullanım Alanları

Kireç, sülfat asidinden sonra, kimya endüstrisinin en temel ara ürünlerinden biridir. Tüketimi, miktar olarak kömür, petrol gibi ürünlere ulaşmasa da, çok yaygın alanlarda, çok değişik amaçlarla kullanılabilmesi, kireci bilimsel ve teknik açıdan ilginç kılmaktadır. Kirecin önemli kullanım alanları Çizelge 2.2'de verilmektedir.

Çizelge 2.2. Kirecin kullanım alanları (İTO, 1996)

KİMYASAL ve ENDÜSTRİYEL KULLANIM	Metallurji	Çelik üretimi, demir dışı metaller üretimi, flotasyon, eritme
	Kimyasal üretim	Alkaliler, kalsiyum karbür, beyazlatma, inorganikler, organikler
	Sağlık ve kağıt	Su arıtma, atık arıtma, ağartma, kostikleme
	Seramik	Cam, refrakterler, tuğlalar
	Besinler	Şeker prosesi, süt prosesi, turunçgil özü
	Petrol	Yağlama, rafineri, sondaj çamuru
	Çeşitli	Boyalar, pigmentler, deri temizleme, vernik
YAPI	Bina yapımı, yollar, hava alanları	Sıva, alçı, harç, stabilize yol, asfalt, yol temelleri
TARIM	Orman, toprak kireçlenmesi, gübre	

Dünyada, 1970'lere kadar hızla artan demir çelik üretim amaçlı kireç tüketimi daha sonraki yıllarda biraz düşmekte, 1956-1960 yıllarında ikinci sırada yer alan CaC₂ üretiminde, kireç kullanımı kimya endüstrisinde asetilenin yerini etilenin almasıyla



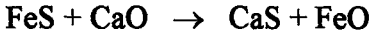
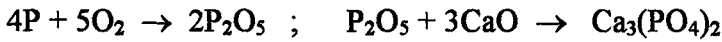
önemini kaybetmekte, buna karşılık son 15 yılda kirecin su ve baca gazı arıtma amaçlı kullanımını büyük oranda artmaktadır (Claude, 1995).

Dünya’da, 1900-1910 yılları arasında binalarda %80, kimya endüstrisinde %10 ve tarımda %10 oranında kullanılmakta olan kireç, 1980’lerde, %3,5 yapılarda, %84 kimyasal ve endüstriyel kullanımda, %6 otoyollarda, %6 refrakter endüstrisinde ve %0,8 tarımda kullanılmaktadır (İTO, 1996). Türkiye’de ise kirecin yapılarda kullanımını ağırlıktadır.

Kirecin kullanım alanlarının, bu çalışmayla ilgisi, değişik kullanım alanlarının, değişik saflıkta kireç gereksiniminden gelmektedir. Bu nedenle bu bölümde kirecin kullanım alanları kısaca özetlenecek ve anlatımda kirecin saflığı ile ilgili bilgiler öne çıkarılacaktır.

2.3.1. Demir çelik üretimi

Kireç, dökme demirden çelik üretimi sırasında konvertörlerde oksijen akımında silisyum, fosfor, kükürt, karbon ve mangani uzaklaştırmak için kullanılır. Kireç konvertörde cürufun oluşumunu sağlayan aktif madde olduğundan, içerdiği kükürt tamamen çelik içine geçmektedir. Bu nedenle kükürt miktarı çok önemlidir. Oluşan temel reaksiyonlar şöyle gösterilebilir (Boynton, 1980).



Bu şekilde oksit, sülfür ve fosfatlardan oluşan cüruf çelikten hafiftir ve çeliğin üstünden alınır.

Çelik eldesinde kullanılan kireç:

- % 93'den fazla CaO içermelidir.
- Silis oranı %1-1,5'in, S oranı %0,03'nin altında olmalıdır.
- Reaktifliği, gözenekliliği yüksek, toplam yüzeyi büyük olmalıdır.
- CaCO₃ maksimum %5,7 olmalıdır.



Kimyasal bileşimi ile (CaO ve S içeriği) ilgili olarak döner ve akışkan yatak fırınlarında üretilen kirecin kullanımı tercih edilir (Boynton, 1980; Pol'shikov vd.,1989; Schürman ve Hans, 1990; Oates, 1992; Claude, 1995).

Kirecin demir çelik üretiminde diğer bir kullanım amacı, refrakter malzeme astarlamasıdır. Burada aktifliği çok düşük olan aşırı yanmış kireç kullanılır. Kireç içindeki SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ gibi safsızlıklar refrakterliği azaltır (Wong ve Bradt, 1995).

2.3.2. Diğer metallerin üretimi

a) Kireç, içinde kil ya da silikat içeren boksitten saf alümin eldesi sırasında, silisi silikat olarak ayırmak amacıyla kullanılır.

b) Magnezyum eldesinde Mg(OH)₂'i çöktürmek ve silikattan ayırmak için yaygın olarak kireç tüketilir.

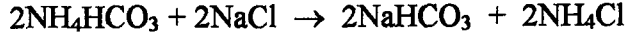
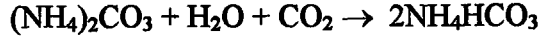
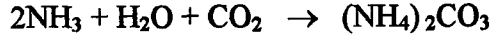
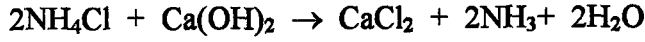
c) Metalik kalsiyum, bakır, çinko, kurşun, altın, gümüş ve uranyum üretiminde kireç flokülasyon amacıyla kullanılır (Boynton, 1980).

2.3.3. Kimya endüstrisinde kireç

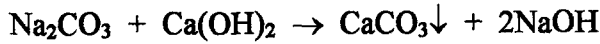
Kireç en ucuz kuvvetli bazdır. Temel kullanım amacı, ya kuvvetli bir baz olarak ya da pahalı bazları (KOH, NaOH, NH₃) geri kazanmak amacıyla kullanılır (Bhattacharyya, 1987).

a) Kağıt endüstrisinde kraft kağıdı eldesi sırasında oluşan sodyum karbonattan, sodyum hidroksidi geri kazanmak için ve beyazlatıcı Ca(OCl)₂ elde etmek amacıyla kireç kullanılır. Richardson ve Uloth'a göre (1990), kraft lignin yakıt olarak kullanılabilir ve bu yakıt içinde bulunan %3 kükürt ve %1,9 sodyum klorürün kağıt hamuruna bir zararı yoktur. Dorris ve Allen'e göre (1989) ise, sodyum hidroksidin rejenerasyonu sırasında $[Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 \rightarrow CaCO_3 + 2NaOH]$ kirecin içindeki kalsiyum sülfat, eşdeğer miktarda sodyum hidroksid kaybına neden olur $[Na_2CO_3 + CaSO_4 \rightarrow CaCO_3 + Na_2SO_4]$. Sodyum hidroksid kirece göre çok pahalı olduğu için, kalsiyum sülfatın verdiği zarar önemlidir.

b) Kireç, Solvay yöntemiyle sodyum karbonat, bikarbonat ve sodyum hidroksid eldesinde amonyağı geri kazanmaya yarar (Boynton, 1980).

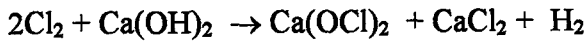


c) Sodadan, sodyum hidroksid eldesinde de kireç kullanılır.



d) Kirecin günümüzde ikinci planda kalan, ancak petrol fiyatlarının yeniden artmasıyla yeniden gündeme gelmesi mümkün olan, önemli bir kullanım alanı kalsiyum karbür eldesidir ($\text{CaO} + 3\text{C} \rightarrow \text{CaC}_2 + \text{CO}$). Kalsiyum karbür, asetilen ve önemli bir gübre olan siyanamid eldesinin ara ürünüdür. Genellikle en saf kirecin kullanıldığı kalsiyum karbür eldesi reaksiyonu 2000-2200 °C sıcaklıkta olur ve endotermiktir. Yüksek sıcaklık ve indirgen ortam nedeni ile kirecin içindeki safsızlıklar kireç ile reaksiyona girip safsızlık miktarını artırabilir (Mark vd., 1981; Strauss, 1982). Hammadde içinde Al_2O_3 varlığı, oluşan kalsiyum karbürün kalitesini bozar. Ağırlıkça %72 CaC_2 içeren kalsiyum karbür hazırlanması için $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{CaO}$ oranı 0,033'den yüksek olmamalıdır (Ershov vd, 1994). Ayrıca bu üretimde, asetilenin yanında fosfin oluşmaması için kireçteki fosfor oranı % 0,02 'yi aşmamalıdır.

e) Kireç, klor taşıyıcısı olarak, dezenfeksiyon ve renk giderme amacıyla kullanılan kalsiyum hipoklorit ve kireç kaymağı eldesinde kullanılır.



f) Şeker fabrikalarında, şekere karışmış safsızlıkları, çözünmez kalsiyum tuzları biçiminde çöktürmek ya da kolloidal proteinleri floküle etmek amacıyla kireç kullanılır.

g) Gres yağı eldesinde, petrol yağlarını sabunlaştırmak için kullanılan kireçte silis oranı %1'i aşmamalıdır.

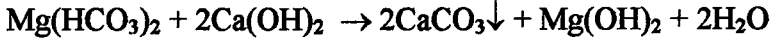
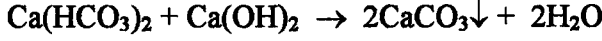
h) Kireç bunların dışında, dericilikte, jelatin eldesinde, petrol endüstrisinde, organik maddelerin üretiminde gibi bir çok ürün eldesinde kullanılır (Boynton, 1980).



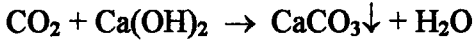
2.3.4. Su arıtma işlemlerinde kireç

Su arıtma işlemlerinde kireç çeşitli amaçlar için kullanılır.

a) Ev ve endüstriye verilen kullanma suyunun içindeki geçici sertliğin giderilmesi;



b) Ev ve endüstriye verilen çok yumuşak ve asidik korozif sularda CO_2 giderilmesi;



c) Atık suların kimyasal arıtılmasında kireç eklenmesi aşağıdaki yararları sağlar:

- Fosfatların çözünmeyen $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ şeklinde çökmesini sağlar.

- Bazikliğin artışı bakteri ve virüslere karşı dezenfektan görevi yapar (Boynton, 1980).

- pH 'ın artışı zehirli ve zararlı ağır metalleri çöktürür. Aşağıda bazı ağır metal hidroksidlerinin çökme bölgeleri verilmiştir (Claude, 1995).

Alüminyum	$5 \leq \text{pH} \leq 8$	Kurşun.....	$8 \leq \text{pH} \leq 11$
Demir	$4 \leq \text{pH} \leq 11$	Çinko	$9 \leq \text{pH} \leq 11$
Bakır	$4,5 \leq \text{pH} \leq 11$	Civa	$4,8 \leq \text{pH} \leq 11$
Krom, Gümüş	$6 \leq \text{pH} \leq 11$		
Kadmiyum, Kobalt, Mangan, Nikel ...	$10 \leq \text{pH} \leq 11$		

- Kireç, organik atıkları koagüle ve floküle eder.

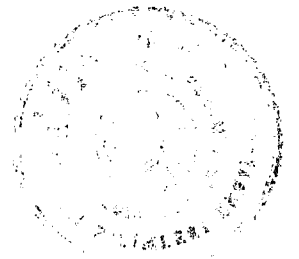
d) Arıtma sonucu oluşan çamurun işlenmesinde de kireç kullanılır. Bu kireç:

- Çamurların nemini alır ve onları sertleştirir.

- Çamurları dezenfekte ederek çürüme ve koku çıkışını önler.

- Çamur içindeki ağır metalleri çözünmeyen tuzlarına dönüştürür (Colin, 1994).

Atık suların ve çamurların işlenmesinde kullanılan kirecin özellikleri Çizelge 2.3'de görülmektedir.



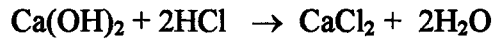
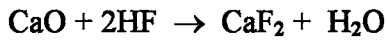
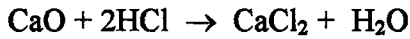
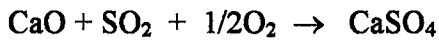
Çizelge 2.3. Atık suların ve çamurların işlenmesinde kullanılan kirecin özellikleri
(Fransız Kireç Üreticileri Sendikası, 1995)

	<i>Sönmemiş kireç</i>
CaO	≥ %90
MgO	≤ %1,5
Sağlığa zararlı madde miktarı	Su için verilen sınırların aşılmasına neden olmayacak miktarlarda
Sudaki reaktivlik	60 °C'ye en fazla 25 dakikada ulaşılmalı

Asit yağmuru nedeniyle asitliği artan, bulanık göller Ca(OH)₂ eklenmesiyle yaşanır hale gelir. Bu nedenle, balık üretilen gölcüklere, Ca⁺² konsantrasyonu 80-100 mg/l olacak kadar kireç eklenmesi uygundur (Goyon, 1994).

2.3.5. Baca gazları arıtımında kireç

Kuru yöntem, yarı kuru yöntem ya da yaş yöntem kullanılarak baca gazlarındaki SO₂, HCl ve HF tutulur. 10-15 yıl önce SO₂, yanında önemsiz kabul edilen HCl ve HF emisyonu, plastiklerin yanmasının artmasıyla önem kazanmaktadır (Fransız Kireç Üreticileri Sendikası, 1992).



Baca gazı arıtmada, safsızlıklar, aktif kireç miktarını düşürür, ancak bunun dışında bir zararları yoktur (Lin, 1978; Boynton, 1980). Kireç içindeki kalsiyum klorürün, kükürt dioksit tutulmasında olumlu bir etkisi vardır (Cunill vd., 1991). Kömür gazlaştırılmasında çıkan hidrojen sülfürün tutulması için de CaO kullanılabilir (Nguyen ve Watkinson, 1993).

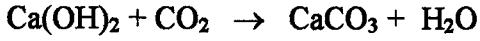


2.3.6. İnşaat Malzemesi olarak kireç

a) Cam üretiminde kullanılacak kireç çok saf olmalıdır. Özellikle Fe_2O_3 oranı %0,5'in altında, optik camlar için ise %0,1'in altında olmalıdır. Beyaz seramik üretiminde renkli oksidler içermemelidir.

b) Tuğla yerine kullanılan kuru kireç tuğlası, delikli beton ya da ytonğ türü malzeme yapımında yaygın olarak kireç kullanılır.

c) Harç içine katılan kireç, çimentonun aksine hava ile temas ederek sertleşir.

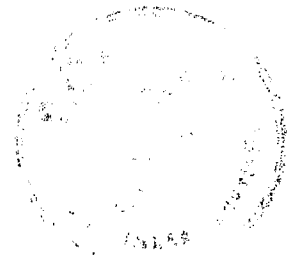


Badananın da temel maddesi kireçtir. ASTM standartlarına göre, duvarcı sönmüş kireci, uçucu olmayan temelde en az %95 CaO ve MgO içermelidir (ASTM C5-79, 1988). Yine ASTM standartlarına göre hidrolik kireçler için Çizelge 2.4'deki bileşim verilir (Boynton, 1980; ASTM C141-85, 1989). Hidrolik kireçler, su ile sertleşen kireçlerdir ve su kireci diye de anılırlar.

Çizelge 2.4. Hidrolik Kireçlerin Standart Bileşimi

	<i>Minimum</i> (%)	<i>Maksimum</i> (%)
Toplam CaO ve MgO	65	75
SiO ₂	16	26
Fe ₂ O ₃ ve Al ₂ O ₃	-	12
CO ₂	-	8

d) Korozyona neden olmaması için sıvada klorür oranı %0,05'i geçmemelidir. Bu nedenle kireçte (sıvanın %7'si) klorür oranı, %0,65 oranını aşmamalıdır (Özgün ile 10.12.1996 tarihinde yapılan görüşme).



2.3.7. Tarımda kireç

Toprakların zamanla asitliğinin artması, bu topraklara kireç karıştırılmasını gerektirir. Kireç ya da kireç tozu katılabilir. ABD ve Fransa'da tarım kirecinde fiyat açısından kıyaslama, CaO eşdeğerliği üzerinden yapılır (Boynton, 1980; Claude, 1995).

2.3.8. Zemin stabilizasyonunda ve yol yapımında kireç

a) Kireç doğal zeminler üzerine iki türlü etki yapar: 1) Yağmurlu mevsimlerde, çamurun cıvıklığı kireç dökülerek alınır. Sönmemiş kireç su emici olduğundan yolu kısmen kurutur. 2) Killi zeminlerde kireç ile kalsiyum silikat ve alüminatlar oluşur. Bunlar çimentoya çok yakın bileşime sahip olduklarından kalıcı sertlik ve sağlamlık özelliğine sahiptirler.

b) Asfalt yapımında dolgu maddesi olarak kireç taşı yerine kireç tozu kullanılması, ufak çakılların killi olması durumunda stabilizasyon sağlar. Nemli alanlarda ise kireç nemi alarak bitüm ve ufak çakılların daha iyi yapışmasına neden olur. Avrupa Birliği'nde, yol yapımında kullanılan kireç standartları şöyledir (Claude, 1995):

$\text{CaO} > \%80;$

$\text{Ca(OH)}_2 < \%2;$

Reaktiflik: 25 dakikada minimum sıcaklık 60°C .

İçeriğinde kül olan kireç, kil eksikliğini tamamlayacağı için, zemin stabilizasyonu ve yol yapımında kullanılabilir (Puiatti, 1992).



3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR ve HESAPLAMALAR

Yapılan deneysel çalışmalar iki ana bölümde toplanmaktadır: Birinci bölümde yakıt olarak petrokok kullanan kireç fabrikalarının fırınlarında, yanma sonucu çevreye yayılan kükürt dioksit emisyonu incelenmiştir. İkinci bölümde, kireç üretimi sırasında yakıtın kireç içinde neden olduğu safsızlık, laboratuarda yapılan deneylerle belirlenmiştir. Bu çalışma sırasında kireç, elektrikli fırında, platin ve porselen kroze/kapsül içinde elde edilmiştir.

3.1. Kireç Fabrikalarında Yapılan SO₂ Ölçümleri

Kireç üretim fırınlarında, yanma sonucu çıkan gazların çıkış hızı ve SO₂ konsantrasyonu ölçümleri yapılmıştır. SO₂'in kireç tarafından tutulma miktarı hesaplanmıştır. Bu çalışmalar Maerz, Eberhart, Macar, Fiedler ve Hockman türü kireç fırınlarında yapılmıştır. Analizlerin yapıldığı fabrikalarda yakıt olarak petrokok (alt ısıl değeri ~32 MJ/kg) kullanılmaktadır. Bu fabrikaların yakıt - kireç taşı - kireç oranları ve üretim için gerekli ısı miktarı Çizelge 3.1'de verilmektedir.

Çizelge 3.1. Analiz yapılan kireç fırınlarında üretim ile ilgili özellikler

<i>Firma ve yeri</i>	<i>Fırın Türü</i>	<i>Kireç (kg/h)</i>	<i>Kireç taşı (kg/h)</i>	<i>Petrokok (kg/h)</i>	<i>Enerji tüketimi (MJ/kg kireç)</i>
Entegre-İstanbul	Maerz	5480	9600	540	3,15
Barkisan-Bartın	Maerz	8500	15000	1000	3,765
Dirmil-Antalya	Eberhart	2700	4500	360	4,27
	Hockman	475	833	83,3	5,61
Bözüyük	Hockman	1050	1875	187,5	5,71
Öztüre-Bergama	Macar (Nikex)	2820	4870	365	4,17

Bütün kireç fabrikalarında yapılan baca gazı analizlerinde, elektrokimyasal yakıt pili prensibine göre çalışan MRU 95/2D model gaz analiz cihazı kullanılmıştır. Çıkış hızları, anemometre (testo 490) ile ölçülmüştür.

Kireç fırınlarında gerçekleştirilen baca gazı analizlerinde O₂ oranı %7-13 arasında bulunmuştur. Bu kuvvetli yükseltgen ortam demektir. Bu nedenle yakıtın yanma bölgesinin altından ya da yanma bölgesine verildiği ve fırından çıkan bütün gazların 950 °C'nin



üzerindeki bir bölgeden geçmiş olduğu Macar ve Maerz türü fırınlarda, baca gazında yükseltgenmemiş kükürlü bileşik bulunmaz. Baca gazında bulunan SO₂ miktarından, kükürlü bileşiklerden doğacak çevre kirliliği ve bu bileşiklerin kireçte tutulma oranı hesaplanabilir. Yakıtın üstten verildiği yüksek fırınlarda ise, baca gazında az miktarda da olsa yükseltgenmemiş kükürlü bileşik bulunma olasılığı vardır.

3.2. Laboratuarda Yapılan Deneysel Çalışmalar

Yakıtların kirece getirdiği safsızlığı belirlemek için, fabrikaların kireç üretim fırınlarında değişik yakıt kullanarak deney yapma olanağı yoktur. Deneysel, değişik sıcaklık ve sürenin ayarlanabileceği, yakıttan ve yakıt külünden gelecek safsızlığın belirlenebilmesi için pratik, hızlı sonuç veren uygun bir üretim şekli gereklidir. Bu amaçla laboratuvar koşullarında kireç üretimi elektrik fırında (muffle), platin ve porselen kroze/kapsül içinde gerçekleştirilmiştir. Literatürde, kömür yakan kazanlarda küldeki reaksiyonların incelenmesi amacıyla, benzer düzenekle deneylerin yapıldığı çalışmalar bulunmaktadır (Brady vd., 1993).

Deney sonuçlarının hangi ölçüde fabrika üretimi ile ilgili bilgilere ulaştıracağını irdelemek gerekmektedir. Daha önce de belirtildiği gibi laboratuvar deneylerinde amaç, yakıttan kirece geçen safsızlığın niteliğini ve miktarını belirlemektir. Kireç üretiminde enerji denkliği ve elde edilen kirecin fiziksel özellikleri çalışma kapsamında değildir. Endüstride üretilen kirecin içerdiği safsızlıklar, kireç taşının içerdiği safsızlıktan, kalsinasyonun tam olmamasından ve yakıttan gelir. Kireç taşından gelecek safsızlıkları en aza indirmek için, kireç elde edilmesinde çökeltmiş kalsiyum karbonat kullanılmış, kalsinasyonun tam olmasını sağlamak için fırında kalma süresi uzun tutulmuştur.

3.2.1. Kullanılan yakıtların ve CaCO₃'ün özellikleri

Yakıtların Özellikleri: Deneysel, kireç üretiminde kullanılan ya da potansiyel olarak kullanılacak katı yakıtlarla çalışılmıştır. Bunlar, üretimde en çok kullanılan yakıt olan petrokok, alternatif olarak ithal kömür, ulusal yakıt olarak Zonguldak taşkömürü ve çeşitli Türk linyitleri, tahta endüstrisi atıkları, atık plastik ve lastiklerdir. Katı atıklar, özellikle doğada bozunmayan plastik ve lastikler yüksek ısıya değere sahiptir, kireç ve çimento



endüstrisinde yakıt olarak kullanımları çevreyi kirletmeyebilir. Deneylerde kullanılan yakıtlar ve özellikleri Çizelge 3.2 ve Çizelge 3.3'de görülmektedir. Yakıtların nem içeriği TS 32, kül miktarı TS 1042, toplam kükürt analizi TS 363'e göre ve ısı değeri bomba kalorimetresinde yapılmıştır.

Çizelge 3.2. Deneylerde kullanılan Türk kömürlerinin özellikleri
(kuru temel üzerinden)

Yakıt	Kül (%)	Alt ısı değeri (MJ/kg)	Toplam kükürt (%)	Yanar kükürt (%)
Saray linyiti	54,64	7,33	4,97	1,40
Soma "	55,51	13,04	0,80	0,75
Kangal "	32,24	14,29	5,63	5,08
Elbistan "	19,30	15,54	2,75	2,50
Yatağan "	21,71	17,90	3,36	3,06
Tunçbilek "	18,59	20,98	1,37	1,31
Zonguldak taşkömürü	19,54	26,02	0,43	0,32

Çizelge 3.3. Deneylerde kullanılan petrokok ve ithal kömürlerin özellikleri

Yakıt	Petrokok (ABD)		İthal kömür	
	1	2	Güney Afrika	Rusya (Sibiryaya)
Kül (%)	1,56	2,24	20,93	13,23
Alt ısı değeri (MJ/kg)	34,36	31,83	24,62	30,83
Toplam Kükürt (%)	2,97	4,01	1,00	0,35

Büyük parçalar halindeki kömür örnekleri, kırma, öğütme ve eleme işlemleri ile 0,2 mm boyuta getirilmiştir. Kullanılan yakıtların nemi giderilmiştir. Lastik ve plastikler en küçük boyuta getirilmeye çalışılmıştır. Talaş ise toz halindedir.

Cökeltmiş CaCO₃'ün İçeriği : Kireç üretiminde, kalkerden gelecek safsızlıkları en aza indirmek amacıyla cökeltmiş CaCO₃ kullanılmıştır. 960 °C sıcaklıkta yapılan deneylerde kullanılan CaCO₃ %96,61 saflıkta olup %0,66 nem ve %2,73 inert madde içermektedir. Bu CaCO₃ ile elde edilen kireç %95,2 saflıktadır. Diğer deneylerde kullanılan CaCO₃ %98,15 saflıktadır. %0,33 nem ve %1,52 inert madde içermektedir. Elde edilen kireç saflığı %97,3'tür. Her deney serisinde, yakıt ile karıştırılmamış CaCO₃ ile bir şahit deneme



yapılmıştır. Deneyleerde kullanılan CaCO_3 'ların CaO , nem ve inert madde miktarları tayin edilmiştir.

3.2.2. Laboratuuarda kireç üretimi

Laboratuuarda kireç üretimi, endüstride kullanılan oranda yakıt-kalsiyum karbonat karıştırılarak, 45 dakika ya da 1 saat sürede ve 900-1200 °C arası sıcaklıklarda yapılmıştır.

Kireç Taşı / Yakıt Oranı: Boynton'a göre (1980) kalsinasyonun gerektirdiği teorik ısı; 1700 kJ/kg kireçtir. Türkiye'de kireç üretimi yapılan fabrikalarda, petrokokla kireç taşının kalsinasyonu için gerekli enerji miktarları belirlenmiştir (Çizelge 3.1). Deneyleerde, alt ısııl değere göre "yakıtın verdiği ısı/ CaCO_3 ağırlığı" oranı için modern fabrikaların üretim koşullarının ortalaması alınmış ve 2,1 MJ/kg CaCO_3 değeri kullanılmıştır. Bütün kömür ve petrokok örnekleri için kullanılan bu değer 3,7 MJ/kg kirece eşittir.

Kireç-kül reaksiyonlarının incelenmesinde, endüstriyel üretimindeki kül/kireç oranının birkaç katı ile çalışılmıştır.

Sıcaklık Ayar ve Ölçümü : Kireç üretimi, paralel akışlı fırınlarda 900-1000 °C; döner fırınlarda 1000-1200 °C; yüksek fırınlarda ise 1200 °C sıcaklıkta gerçekleştirilmektedir. Laboratuar koşullarında 900°C sıcaklığın üzerinde kireçleşme tamamlanmaktadır. Kireç üretimi, yumuşak kirecin üretildiği 960 °C ve kireçle kül arasındaki reaksiyonların önem kazandığı 1000-1200 °C sıcaklık aralığında yapılmıştır.

Sıcaklık deneyleerindeki hassaslık sınırını belirlemek için, kroze/kapsül içine platin-rodyum termoelement çifti yerleştirilerek, hem fırın içi sıcaklığı hem de örnek sıcaklığının zamanla değişimi incelenmiştir. Bulunan sonuçlar şöyle özetlenebilir:

- Bir deney süresinde fırın ve örnekteki sıcaklık %1'lik bir band aralığında değişmektedir.
- Kroze fırına ilk yerleştirildiğinde, kömürün tutuşması sırasında, yanma nedeniyle örnekteki (CaCO_3 +yakıt) sıcaklık değişimi, sıcaklık dalgalanması içinde fark edilebilecek bir değere ulaşmamaktadır.



Sıcaklık ve Sürenin Seçimi : Laboratuarda kalsiyum karbonatın bozunmasının tam olması için, kalsinasyonun hangi sıcaklık ve sürede tamamlandığı, ağırlık değişimi ve aktif kireç analizi ile incelenmiştir. Aktif kireç analizi 3 kez yapılarak ortalaması alınmıştır.

Çizelge 3.4 ve 3.5'te görüldüğü gibi fırında 30 dakika süre ve 900 °C sıcaklık üzerinde kalsinasyon tamamlanmakta ve madde kaybı olmamaktadır. Üretilen kireçte yapılan aktif kireç analizi, kireçte CaO miktarını vermektedir. Çalışmaların devamında kül-kireç reaksiyonlarının incelenmesi için kullanılacak fırında deney süresi 45 dakika olarak seçilmiştir.

Çizelge 3.4. Kireç üretimine sürenin etkisi

		<i>Süre (dak)</i>	15	30	45	60	90
CaCO₃ (1000 °C)	Aktif kireç (%)		95,7	96,6	97,2	97,3	-
	$m_{\text{kireç}} / m_{\text{CaCO}_3}$		0,575	0,572	0,566	0,569	-
CaCO₃ + Soma linyiti (1000 °C)	Aktif kireç (%)		81,5	82,7	83,5	83,6	-
	$m_{\text{üretilen}} / m_{\text{hesaplanan}}$		1,007	0,994	0,997	0,994	-
CaCO₃ + Elbistan linyiti (960 °C)	Aktif kireç (%)		-	89,2	89,2	89,3	89,5
	$m_{\text{üretilen}} / m_{\text{hesaplanan}}$			0,999	0,999	0,996	0,994

Çizelge 3.5. Kireç üretimine sıcaklığın etkisi
(CaCO₃+ Elbistan linyiti, süre 60 dak)

Deney sıcaklığı (°C)	850	900	960	1020
Aktif kireç (%)	82,7	89,0	89,3	89,5
$(m_{\text{üretilen}} / m_{\text{hesaplanan}})_{\text{kireç}}$	1,039	0,995	0,996	0,995

Kükürt Tutulması:

Bir kireç fırınında olduğu gibi, laboratuvar deneylerinde de yakıtın yanması ile oluşan SO₂, kireç içinde büyük oranda tutulmaktadır (Çizelge 3.6).



Çizelge 3.6. Laboratuarda üretilen kireçlerde kükürt tutulma oranı

Linyit	Hesaplanan Kükürt (%)	Deneysel Kükürt (%)	Kükürt Tutulma Oranı (%) (Deneysel / Hesaplanan)
Tunçbilek	0,235	0,217	92,34
Yatağan	0,667	0,647	97,00
Elbistan	0,622	0,604	97,11
Petrokok-1 (%2,97 S)	0,287	0,275	95,82
Petrokok-2 (%4,01 S)	0,419	0,403	96,18

3.2.3. Üretilen kirecin analizi

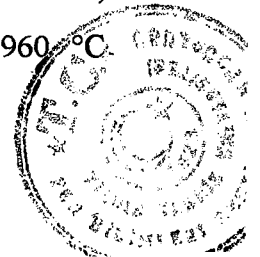
Elektrik fırınında üretilen kireçte kireçleşmenin tam olup olmadığının kalitatif analizi yapılmıştır (Snell ve Etre, 1972; ASTM C 25-90, 1990). Üretilen kireçte toplam kükürt, aktif kireç ve silis analizleri yapılmıştır (Snell ve Etre, 1972; TS 32, 1993; ASTM C25-81a, 1983). Ayrıca üretilen kireç örneklerinin FTIR spektrumları alınmıştır.

Aktif Kireç Analizinin Hassaslığının İncelenmesi: Aktif kireç analizi ile CaO yüzdesinin belirlenmesi, endüstride yaygın olarak kullanılmaktadır. Tezde kullanılan bu yöntemin, hassaslık sınırları belirlenmek istenmiştir. Çalışma kapsamında yapılan bir projede (Akarsu, 1997) şu sonuçlara ulaşılmıştır:

- Kirecin değişik sıcaklıklarda elde edilmiş olması, dolayısıyla değişik gözeneklilik ve yoğunlukta olması aktif kireç sonuçlarını etkilemez.
- Kirecin yanında nötr bir tuz, örneğin CaSO_4 olması aktif kireç sonuçlarını etkilemez
- CaCO_3 en fazla kendi ağırlığının %5'i kadar bir pozitif hataya neden olmaktadır. Laboratuarda elde edilen kireçte CaCO_3 miktarı %1'i geçmediğinden; CaCO_3 , CaO miktarının en fazla %0,05 oranında olduğundan yüksek gösterilebilir. Sonuçta aktif kireç analizi bilimsel araştırmalar için geçerli bir analiz yöntemidir.

3.3. Hesaplamalar

Saf CaCO_3 'ün tümüyle kalsine olduğu durumda, CaCO_3 'tan oluşması gereken kireç miktarı, 56,08 / 100,09 (CaO/CaCO_3) oranı ile çarpılarak bulunur. Deneylerde kullanılan çökeltilmiş CaCO_3 'ün tam saf olmadığı bilinmektedir. CaCO_3 ile yapılan denemelerde, "üretilen kireç miktarı/ deneyde kullanılan CaCO_3 miktarı" oranı %56,24 (960°C.



sıcaklıkta üretilen kireçler) ve %56,70 olarak bulunmuştur. Bu nedenle CaCO_3 'tan oluşan kireç miktarının hesaplaması " CaCO_3 miktarı \times 0,5624 ve CaCO_3 miktarı \times 0,5670" biçiminde yapılmıştır.

Yanar kükürten gelen ağırlık artışı; yanar kükürdün tümü ile kireç içinde CaSO_4 biçiminde tutulduğu varsayımına göre hesaplanır. Kirecin ağırlığı, bu kükürdün yanması ile elde edilebilecek SO_3 miktarı kadar artar.

$$\text{Kireç miktarı} = \text{CaCO}_3\text{'tan oluşan kireç miktan} + \text{Yakıt külü miktan} + \text{Yanıcı kükürdün oluşturduğu SO}_3\text{ miktan} \quad (3.1)$$

Hesaplanan safsızlık miktarı; CaCO_3 'tan, külden ve yanma sonucu kireç tarafından tutulan kükürdün neden olduğu kalsiyum sülfattan oluşan safsızlıkların aktif kireç ile reaksiyona girmedikleri varsayımı ile bulunmaktadır. Bölüm 3.2.2'de yanar kükürdün büyük oranda CaSO_4 'a dönüştüğü ispatlanmıştır. Hesaplamalarla ilgili aşağıdaki tanımlar verilmiştir:

Hesaplanan

$$\text{safsızlık miktarı} = (\text{CaCO}_3\text{'tan gelen safsızlık}) + (\text{Yakıttan geldiği hesaplanan safsızlık}) \quad (3.2)$$

$$\text{CaCO}_3\text{'tan gelen safsızlık} = \text{CaCO}_3\text{'tan oluşan kireç miktan} \times \text{CaCO}_3\text{'tan oluşan safsızlık oranı} \quad (3.3)$$

CaCO_3 'tan oluşan safsızlık Bölüm 3.2.1'de %4,8 ve %2,7 olarak bulunmuştur.

Yakıttan geldiği

$$\text{hesaplanan safsızlık miktarı} = \text{Yakıt miktan} (\text{Kül oranı} + \text{Yanıcı kükürten gelen CaSO}_4) \quad (3.4)$$

$$\text{Hesaplanan aktif kireç (\%)} : X_{\text{CaO}} = \% \text{CaO}_{\text{hesaplanan}} = 100 - X_{\text{hes.sfz}} \quad (3.5)$$

$$\text{Hesaplanan safsızlık oranı (\%)} = X_{\text{hes.sfz}} = (\text{Safsızlık miktan} / \text{Üretilen kireç miktan}) \times 100 \quad (3.6)$$

Deneysel safsızlık :

$$\text{Deneysel aktif kireç} = \text{Aktif kireç analizi ile belirlenen CaO yüzdesi (\%)} \quad (3.7)$$

$$\text{Deneysel safsızlık} = 100 - \text{Deneysel aktif kireç (\%)} \quad (3.8)$$

$$\text{Yakıttan gelen deneysel safsızlık} = \text{Deneysel safsızlık} - \text{CaCO}_3\text{'tan gelen safsızlık} \quad (3.9)$$

Yakıttan geldiği hesaplanan safsızlık oranı (%), külün kireçle reaksiyona girmeyip inert madde olarak kireçte kaldığı varsayılarak hesaplanan orandır. Yakıttan gelen deneysel safsızlık, bu miktardan fazladır. Hesaplanan safsızlık (%) ile deneysel olarak bulunan safsızlık (%) arasındaki fark, reaksiyonla oluşan safsızlıktan (RS) ileri gelir. Bu farkın sıcaklıkla arttığı görülmüştür. Öne çıkan bir diğer kavram da, reaksiyonla oluşan safsızlığın, kireçteki kül yüzdesine oranıdır. RS sıcaklıkla değiştiği için, bu oran da sıcaklıkla değişir ($\text{RS}/X_{\text{kül}}$).

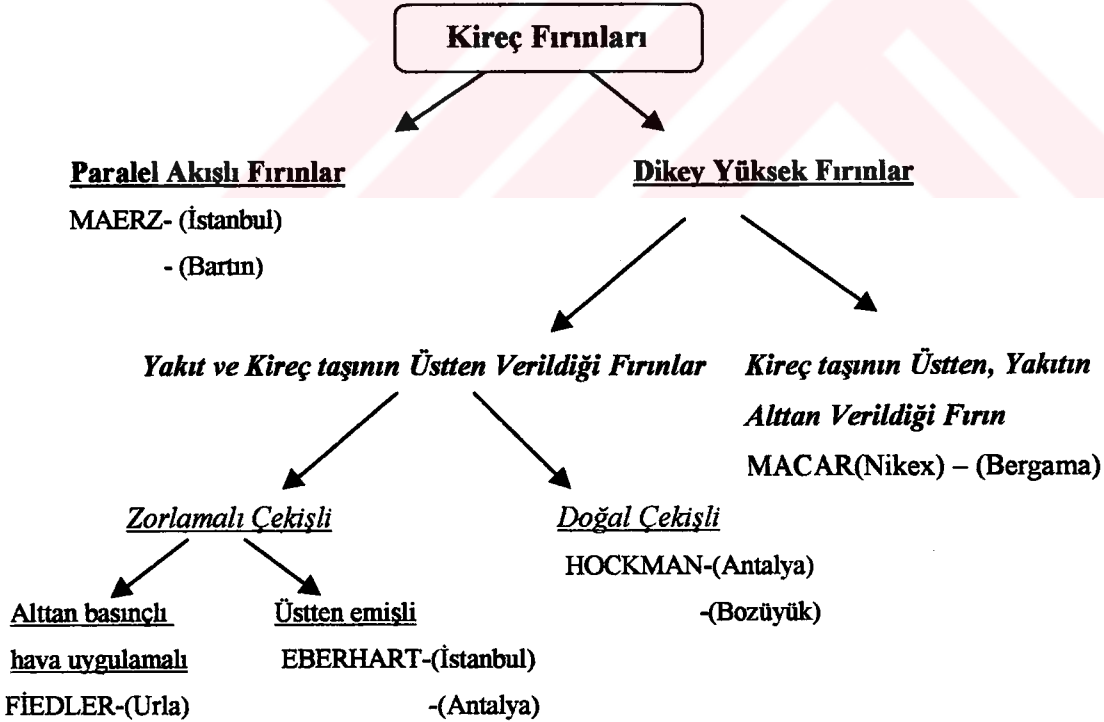


4. DENEY SONUÇLARI VE TARTIŞMA

Bu bölümde hem fabrikalarda, hem de laboratuarda elde edilen deneysel sonuçlar, literatür verileri ile yorumlanmıştır.

4.1. Kireç Fırınlarda Yapılan Deneysel Çalışmalar

Kireç fırınlarından atmosfere atılan SO₂ ölçümleri, Türkiye'nin çeşitli yörelerinde, petrokok ile çalışan sekiz kireç üretim tesisinde, yaklaşık yirmi fırında yapılmıştır. Tesisler, yaptıkları üretim türüne göre değerlendirilmiştir. Fırınlara kapasiteleri, kullandıkları kireç taşı ve petrokok miktarları ve ürettikleri kirecin birim ağırlığı başına harcadıkları enerji Çizelge 3.1'de görülmektedir. SO₂ emisyonu incelenen dikey kireç fırınları, yapıları açısından Şekil 4.1'deki gibi sınıflandırılabilir.



Şekil 4.1. SO₂ emisyonları ölçülen kireç fırınlarının üretim prensibi açısından sınıflandırılması



4.1.1. Paralel akışlı Maerz fırını

Bu tür fırınlar; birim kireç miktarı başına en az enerji sarf edilen, en düşük sıcaklıkta kalsinasyonun gerçekleştiği ve en aktif kirecin elde edildiği dikey fırınlardır (Bölüm 2.1.2). Maerz yöntemiyle çalışan iki fabrikada ölçüm yapılmıştır.

A- Entegre Harç Sanayi ve Ticaret A.Ş.'nde Yapılan Ölçümler: Maerz yöntemiyle çalışan bu fabrikada, ölçümler sırasında %6,5 S içeren ve kuru halde alt ısı değeri 32 MJ/kg olan petrokok kullanılmıştır. Üretim sırasında, fırın normal koşullarda çalışırken paralel iki bölgeden birine yükleme yapılmakta ve işlem 11 dakika sürmektedir. Bu işlem süresi çok hızlı çalışma ile 9 dakikaya kadar düşürülebilmektedir. Her yüklemede 1000 kg kireç taşı ve 125 kg petrokok birlikte boşaltılmaktadır. Genel olarak 9 dakikalık çevrimlerle çalışıldığı zaman daha fazla enerji harcanmakta ve ürün kalitesi düşmektedir. Bu nedenle seyrek kullanılmaktadır. Ölçüm, bu kısa süreli çalışmalar sırasında da yapılarak en olumsuz koşullar da dikkate alınmıştır.

Baca gazında SO₂ ölçümleri :

a) Baca çıkışında, çıkışın 3 m altında, fırın normal üretim gücünde çalışırken 11 dakikalık çalışma süresinde SO₂ ölçüm değerleri Çizelge 4.1'de verilmiştir.

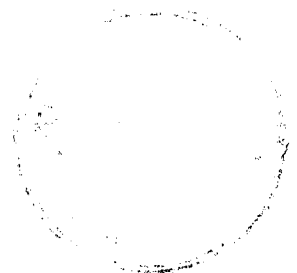
Çizelge 4.1. Paralel akışlı Maerz fırını baca gazında SO₂ ölçüm sonuçları

Zaman (dak)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
SO ₂ (mg/m ³)	0	0	0	0	0	0	20	40	8	0	0

b) Baca çıkışında, çıkışın 3 m altında fırın, normal üretim sürecinde kullanılmayan maksimum güç ile çalışırken, 9 dakikalık bir çalışma süresi boyunca alınan SO₂ ölçüm değerleri Çizelge 4.2'de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Maksimum güçle çalışan Maerz fırını baca gazında SO₂ ölçüm sonuçları

Zaman (dak)	1	2	3	4	5	6	7	8	9
SO ₂ (mg/m ³)	65	107	168	142	125	142	165	147	105



c) Toz filtresinden önce, filtrede CaO tozlarının ne düzeyde SO₂ tuttuğunu görmek amacıyla, fırının normal üretim gücü (11 dakikalık) ile çalışması sırasında alınan SO₂ ölçüm değerleri Çizelge 4.3'de verilmiştir.

Çizelge 4.3. Toz filtresi öncesi SO₂ ölçüm sonuçları

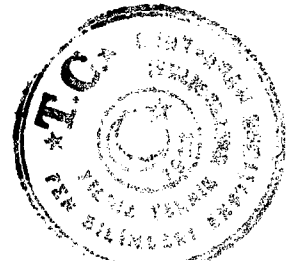
Zaman (dak)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
SO ₂ (mg/m ³)	0	0	0	2	48	65	65	74	85	82	70

Çizelge 4.1, 4.2 ve 4.3'de görüldüğü gibi SO₂ ölçüm sonuçları, bir çalışma süresince (yükleme) değişmektedir. Doldurma, reaksiyon ve soğutma sırasında değişik konsantrasyonlarda SO₂ emisyonu olmaktadır. Bir çalışma süresince çıkan gaz debisinde de değişiklik olması nedeniyle, bu konsantrasyonlarının ortalaması alınmamıştır.

B- Barkinsan Kireç Sanayii'nde Yapılan Ölçümler : Maerz yöntemiyle kireç üretilen bu fabrikada, çevrim süresi 13 dakikadır. Kullanılan toz petrokokun kükürt içeriği %4,64'dür. Baca gazı analizi sonucu Çizelge 4.4'de verilmiştir.

Çizelge 4.4. Maerz fırını baca gazında SO₂ ve sıcaklık ölçüm sonuçları

	SO ₂ (mg/m ³)	t (°C)
1. yükleme	68	66
	77	72
	48	77
	54	81
	14	87
	14	90
	42	94
	34	97
	102	99
	60	99
2. yükleme	0	64
	0	72
	0	84
	11	97
	31	108
	42	117
	48	124
	54	133
	62	141
	71	149
80	156	



Çizelge 4.1, 4.2 ve 4.3’de olduğu gibi bir yüklemenin değişik zamanlarında çıkan SO₂ konsantrasyonlarının farklı olduğu görülmektedir.

4.1.2. Dikey yüksek fırınlar

Kirecin yukarıdan aşağıya inerken kalsine olduğu 20-30 m yüksekliği olan yüksek fırınlar, yakıtın yukarıdan kireç taşı ile birlikte verildiği Eberhart, Fiedler ve Hockman türleri ile, yakıtın hava ile aşağıdan verildiği Macar (Nikex) türü olarak ikiye ayrılabilir. Yakıtın, kireç taşı ile birlikte üstten verildiği fırınlar, yanma havasının verilme biçimine göre zorlamalı ve doğal çekişli diye sınıflandırılabilir (Şekil 4.1).

4.1.2.1. Yakıtın kireç taşı ile birlikte üstten verildiği fırınlar

Zorlamalı Çekişli Fiedler ve Eberhart Fırınları :

SO₂ emisyonunun analiz edildiği bu fırınlarda yanma havası aşağıdan yukarı çıkarken, katı yakıt ve kireç taşı yukarıda karışır ve yavaş yavaş aşağıya iner. Ancak havanın doğal konveksiyonu, yukarı çekiş için yeterli değildir. Zorlamalı çekiş yapılır. Bu amaçla Fiedler fırınında alttan fanla basınçlı hava verilir, Eberhart fırınında ise hava üstten emilir.

A- Fiedler Fırını : Ölçümünü yaptığımız kireç fırını Öztüre Şirketi'nin, İzmir Urla'da kurulu Fiedler fırınıdır. Fırın, Fiedler yöntemine göre kesintisiz çalışmaktadır. Üstten yüklenen kireç taşı ve petrokok, yanarak aşağıya inmekte ve alttan kireç alınmaktadır. Hava alttan fanla verilmekte, kalsinasyon bölgesinde basınç 1,2 atm olduğu için kalsinasyon sıcaklığı yükselmektedir. Fırında 24-75 mm boyutunda kireç taşı ve %4,7 kükürt içerikli, minimum 31,4 MJ/kg ısı değerli ABD kökenli petrokok kullanılmaktadır.

3 saat boyunca fırının dört ayrı bacasında; yükleme ve boşaltma öncesi, sonrası ve sırasında SO₂ ölçümleri yapılmıştır. Ölçümler sırasında baca gazı sıcaklıklarının 200-300 °C arasında değiştiği gözlenmiştir. Baca gazında SO₂ konsantrasyonu, ölçüm cihazı hassaslık sınırının altındadır (1 mg/m³).



B- 1) Eberhart Fırını- İstanbul Kireç Sanayi A.Ş. : Kireç üretiminin Eberhart yöntemine göre yapıldığı fabrika, Avcılar-Hoşdere Köyü'ndedir. Zorlamalı çekişli yüksek fırına üstten kireç taşı ve petrokok yüklenmektedir. Yanma ürünleri üstten fanlarla emilmekte, fırın içinde oluşan vakum nedeni ile yanma havası fırının altından girmektedir. Üretilen kireç, fırının altından alınmaktadır. Analiz sırasında kullanılan petrokok, ABD kökenli %4,24-4,48 kükürt içeriklidir.

Fırının altı atmosfere açıktır. Üstte emiş dolayısıyla basınç 0,7 atmosferdir. Kalsinasyon bölgesinde yaklaşık 0,8 atm olan basınç, Şekil 2.2.'ye göre kalsinasyon sıcaklığını düşürür.

Baca gazında SO₂ ölçümleri, 1,5 saat süresince fırının emiş fanından 2 m önce, yükleme ve boşaltma öncesi, sırası ve sonrasında yapılmıştır. Ancak ölçülebilir konsantrasyonda SO₂ çıkışı kaydedilmemiştir. Ölçüm sırasında baca gazı sıcaklığı 230 °C dolayında değişmektedir. Analiz sonucu, yanma ile açığa çıkan SO₂'nin tümüyle kireç içinde tutulduğunu göstermektedir.

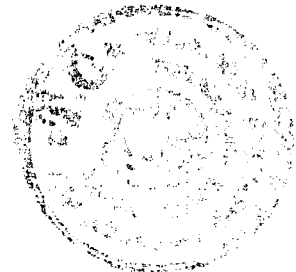
2) Eberhart Fırını - Dirmil Kireç Sanayi A.Ş. : Kullanılan yakıt % 4,5 S içeren petrokoktur. SO₂'in zamanla değişimi aşağıda görülmektedir (Çizelge 4.5). Ölçümler SO₂'in çok büyük oranda tutulduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.5. Eberhart fırını (Antalya) baca gazında SO₂ ölçüm sonuçları

Zaman (dak)	1	5	7	9	12	17	19	21	23	25	26	29	34
SO ₂ (mg/m ³)	0	0	0	2	4	0	2	0	2	0	2	2	0

Doğal Çekişli Dikey Fırınlar

Bu fırınlar 3-4 metre boyunda, üstten beslenen, kısa oldukları için doğal çekişle çalışabilen fırınlardır. *Dirmil Kireç Sanayi A.Ş.*'nin Antalya tesislerinde, Eberhart fırını yanısıra 9 adet Hockman tipi fırınla kireç üretilmektedir. Analiz sırasında fırınlardan ikisi yedek fırın olarak kullanıldığı ve diğer ikisi de bakımda olduğu için, 5 adet fırının baca gazı ölçülmüştür. Fırında yanma alttan olup yakıt ve kireç taşı üstten yüklenmekte ve 8 saat sonra kireç üretilmektedir.



Baca gazında SO₂ ölçümlerinin yapıldığı 5 adet fırından, 4 tanesinde ölçülebilir oranda SO₂ kaydedilmemiştir. 3 nolu fırının baca gazında ölçülen SO₂ miktarları Çizelge 4.6'da görülmektedir.

Çizelge 4.6. Doğal çekişli, dikey fırının (Antalya) baca gazında SO₂ ölçüm sonuçları

Zaman (dak)	1	3	5	7	9
SO ₂ (mg/m ³)	40	37	48	22	42

Bozüyük'te bulunan (*Bozüyük Kireç Sanayi Ltd. Şti.*) ve yakıt olarak %2,97 S içeren petrokok kullanılan, 2 adet Hockman fırınında yapılan ölçüm sonucu ortalama 28 mg/m³ SO₂ bulunmuştur.

4.1.2.2. Yakıt ile havanın alttan, kireç taşının üstten verildiği dikey fırın

İnceleme İzmir-Bergama'da yerleşik Öztüre Kireç Sanayi ve Ticaret A.Ş.'nin kireç fırınında yapılmıştır. Kireç üretim fırını Macar (Nikex) yöntemine göre kesintisiz olarak çalışmaktadır. Üstten kireç taşı yüklenmekte, altta toz kömür yakan özel brülörlerde petrokok yakılarak fırınlar ısıtılmakta ve üretilen kireç, fırının altından alınmaktadır.

Fırına üstten 80-200 mm arası kireç taşı parçaları yüklenmektedir. Yakıt, 90 mikron çapında %4,7 kükürt içeren ABD kökenli toz petrokoktur. Çalışmakta olan dört Macar fırınından ikisinde SO₂ analizi yapılmıştır. Bu tesiste 1993 yılına kadar prina kullanılmış ve çok saf kireç elde edilmiştir.

Fırınlardan birinin baca gazında SO₂ gazı tespit edilmemiştir. Bu sonuç, baca gazı sıcaklığının 50-80 °C arasında değiştiği bu fırında SO₂ konsantrasyonunun, aletin hassaslık sınırı altında kaldığını, çıkan SO₂'nin kireç içinde tutulduğunu göstermektedir. Baca gazı soğuk olduğu için, fırının tam kapasite ile çalıştırılmadığı kanısına varılmıştır. Diğer fırında ise baca gazı sıcaklıkları 100-160 °C arasında olup, iki yükleme arasında konsantrasyonlarının SO₂ değişimi Çizelge 4.7'de görülmektedir.

Çizelge 4.7. Macar (Nikex) fırınında baca gazı ölçüm sonuçları

Zaman (dak)	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55
SO ₂ (mg/m ³)	21	28	32	43	58	63	72	78	82	88	85

4.1.3. Kireçte tutulan kükürdün yapısı

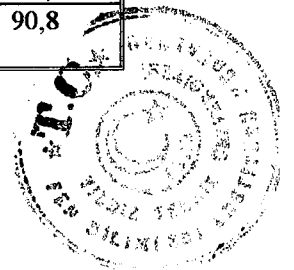
Kireçte tutulan kükürdün hangi yapıda olduğu iyodometrik analiz ile incelenmiş ve kükürdün %90'ından fazlasının CaSO_4 şeklinde olduğu bulunmuştur. Kükürdün kireç içindeki dağılımını gösteren incelemede ise, kireç içinde tutulan kükürdün tane boyutuna göre çok değiştiği saptanmıştır. Bu saptama, literatüre de uygundur (Rivers, 1994). Fırınlarda üretilen kireç, elenerek farklı boyutlara ayrılmış ve analiz edilmiştir. İncelenen örnekte, en ince taneli kireçte kükürt oranı %1,07 iken, iri tanelerde %0,135 olmaktadır. CaSO_4 'ün az bulunması gerekli kullanım alanları için kirecin elenip iri taneli kireçleri kullanmanın yararlı olacağı açıktır.

4.1.4. Kireç fırınlarından çevreye SO_2 emisyonunun değerlendirilmesi

Petrokok kullanan kireç fırınlarında, baca çıkışında yapılan SO_2 analiz sonuçları Çizelge 4.8'de özetlenmektedir. Çizelgede ayrıca, kireç taşından gelen kalsiyum ve yakıtta bulunan kükürdün hesaplanan molar oranları (Ca/S) ile SO_2 'in kireçte tutulma oranı verilmiştir. Bölüm 4.1.3'de belirtildiği gibi tutulan kükürt konsantrasyonu kireç boyutlarına göre çok değiştiğinden, kireç analizi ile kükürdün tutulma oranına ulaşılamamaktadır. Baca gazında ölçülen SO_2 konsantrasyonu ve baca gazı debisi kullanılarak, tutulmayan SO_2 ağırlık debisi bulunmakta ve dolaylı olarak tutulma oranına geçilmektedir. SO_2 konsantrasyonlarının ortalamasının alınmasının anlamlı olmaması nedeniyle, Çizelge 4.8'de tutulma oranı aralık olarak gösterilmiştir.

Çizelge 4.8. Kireç fırınlarının baca gazında SO_2 ölçüm sonuçları

<i>Firma Adı / Yeri</i>	<i>Çalışma Prensibi</i>	<i>Türü</i>	<i>Baca Gazında SO_2 Konsantrasyonu (mg/m^3)</i>	<i>SO_2'in Kireçte Tutulma Oranı (%)</i>	<i>Kireç/yakıt karışımında Ca/S molar oranı</i>
Entegre/İstanbul	Paralel akışlı	Maerz	0-130	96-100	87,6
Barkisan/Bartın	" "	Maerz	0-102	97-100	103,4
İst.Kireç San. İstanbul	Dikey-üstten yakıt beslemeli	Eberhart	0	100	93,7
Dirmil	" "	"	0-4	100	88,9
Öztüre	" "	Fiedler	0	100	90,8
Dirmil	" "	Hockman	0, 22-48	99-100	71,11
Bozüyük	" "	"	28	99	107,7
Öztüre	Dikey-alttan yakıt beslemeli	Macar	21-88	98-100	90,8



SO₂ emisyon konsantrasyonunun izin verilen sınır değerleri; sıvı yakıtlı yakma tesislerinde 1700 mg/m³ (yakıt ısı gücü 300 MW 'a kadar olan tesislerde baca gazında %3 hacimsel oksijen esas alınarak), kömürlü yakma tesislerinde 2000 mg/m³'dür (yakıt ısı gücü 300 MW 'a kadar olan ızgaralı ve toz yakma tesislerinde baca gazında %5 hacimsel oksijen esas alınarak) (Türk Çevre Mevzuatı, 1986). Kireç fabrikaları için ise, Çevre Bakanlığı'nın ek tebliğinde (Ekim 1993) 400 mg/m³ olarak verilmektedir. Çizelge 4.8'de görülen deneysel SO₂ konsantrasyonlarına göre, modern kireç fırınlarında, yüksek kükürt içerikli yakıtların kullanımının, çevrede olabilecek SO₂ kirliliği açısından bir sakıncası yoktur.

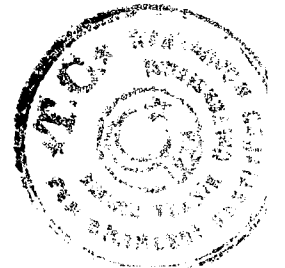
Çizelge 4.8'deki veriler, literatür bilgileri ile birleştirildiğinde aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır:

a) Maerz ve Macar (Nikex) türü fırınlarda yanar kükürt tümüyle SO₂'e dönüşür.

Bütün analizler sırasında, yanma kuvvetli yükseltgen ortamda yapılmakta, atmosfere atılan gazlarda SO₂ yanısıra %7-13 O₂ ölçülmektedir. Yakıtın, yanma bölgesine doğrudan verildiği paralel akışlı Maerz ve yanma bölgesinin altından verildiği Macar türü fırınlarda baca gazlarında yükseltgenmemiş kükürlü bileşik bulunmayacağından, baca gazında bulunan SO₂ konsantrasyonu kireçte tutulmamış kükürlü bileşik oranını kesin olarak vermektedir (Zaugg vd., 1989).

b) Kireç üretim fırınlarında SO₂'in tutulmuş olması literatüre uygundur.

Kireç fırınlarında kükürt tutulması ile ilgili literatür çalışmasına rastlanmamıştır. Genel olarak çalışmalar, yanma sırasında kömürden çıkan SO₂'in kireç tarafından tutulmasına yöneliktir. Bütün yapılan çalışmalardan Bölüm 2.2.1.2'de görüldüğü üzere, büyük bir sıcaklık aralığında Ca/S molar oranı 1-3, hava fazlalık katsayısı 1,1-1,2 iken CaO ve kireç taşı SO₂'i tutmaktadır. Ölçüm yapılan kireç fırınlarında ise, Ca/S molar oranı 71,1 ile 107,7 ve baca gazında oksijen yüzdesi %7-13 arasındadır. SO₂ tutulması, Ca/S oranı ve ortamdaki O₂ miktarıyla artar (Schouten ve Bleek, 1988). Dolayısıyla kireç fırınlarında oluşan SO₂'in çok büyük oranda kireç tarafından tutulmuş olması literatüre uygundur. H₂S, 700-1400 °C arasında CaO/CaCO₃ tarafından tutulmaktadır (Bölüm 2.2.1.2). Ancak, baca gazında daha düşük sıcaklıklarda oluşacak H₂S kısmen olduğu gibi, kısmen SO₂'e yükseltgenerek atmosfere atılabilir.



c) Yüksek fırınlarda yükseltgenmemiş kükürtlü bileşik oluşma olasılığı vardır.

Yüksek fırınlarda üstten yüklenen yakıt yavaş yavaş ısınarak aşağıya inmektedir. Ortam yükseltgen olsa da teorik olarak yanma sıcaklığından düşük sıcaklıklarda piroliz sonucu yükseltgenmemiş kükürtlü bileşikler oluşabilir (Gürüz ve Çelebi, 1979). Ayrıca yanmanın başladığı sıcaklıklarda ise çıkacak gaz SO_2 'dir. Analizlerin yapıldığı fırınlarda kullanılan yakıt petrokoktur. Petrokok, inert ortamda, 2 atmosfer basınç altında, 450-500 °C sıcaklıkta üretilmektedir. Dolayısıyla 450-500 °C'nin altında petrokokun piroliz ile kükürtlü gaz bileşik vermemesi beklenir. Petrokokun tutuşma sıcaklığı 410 °C, H_2S ve gaz halindeki kükürdün tutuşma ve yükseltgenmeye başlama sıcaklığı ise 300 °C'dir (Nelson, 1958; Gary ve Handwerk, 1975; Watkins, 1981). Bu nedenle pirolizle H_2S ve S gazları emisyonunun başlayabileceği fırın bölgelerinde SO_2 'in oluşum sıcaklığına ulaşılmıştır. Petrokok kullanan yüksek fırınlarda, bacadan H_2S ve S gazlarının atılma olasılığı azdır. Buna karşın yüksek fırınlarda, linyit kullanma durumunda H_2S emisyonu olasılığı ayrıca incelenmelidir.



4.2. Safsızlıklarla İlgili Deneysel Çalışmalar ve Değerlendirilmesi

4.2.1. Laboratuarda yapılan ölçümlerin anlamı

Laboratuarda yapılan deneylerde amaç, yakıtın kirece getirdiği safsızlığı belirlemektir. Sabit sıcaklıkta, 45/60 dakika sürede kireç üretilmekte ve bu kireçte aktif kireç analizi ile CaO miktarı belirlenmektedir. Bu biçimde bulunan CaO oranı, aşağıdaki nedenlerle fabrika ölçeğinde de üretilen kirecin içinde yakıtın neden olduğu safsızlığı tam olarak yansıtmaktadır.

a) CaCO₃'ün içerdiği safsızlıklar ve diğer deneysel hataların etkisini yok etmek için, kalsine ve analiz edilen her CaCO₃ + kömür örneğine, kömürsüz bir şahit eşlik ettirilmiştir (Bölüm 3.2.1).

b) 45 dakikada kalsinasyonun tamamlandığı hem aktif kireç analizleriyle, hem de ağırlık kaybı ile görülmektedir (Bölüm 3.2.2).

c) Değişik deneylerde, üretilen kireç miktarının, hesaplanan kireç miktarına oranı 0,994-0,997 arasında değişmektedir. En olumsuz durumda bile farkın %1'in altında kalması dışarı madde sıçraması olmadığını ve kalsinasyonun tamamlandığını göstermektedir (Bölüm 3.2.2).

d) Fırın sıcaklığı $\pm 10^{\circ}\text{C}$ 'lik bir oynama ile ölçülmektedir. Kireç elde edilen kroze/kapsül sıcaklığı elektrikle sağlanır. Kömürün yanmasının, bu sıcaklığı dikkate alınması gerekli ölçüde etkilemediği deneysel olarak belirlenmiştir (Bölüm 3.2.2).

e) Bir kireç fırınında olduğu gibi, laboratuvar deneylerinde de, yakıtın yanması ile oluşan SO₂, kireç içinde büyük oranda (%92,3-97,11) tutulmaktadır (Çizelge 3.6). CaO ve CaCO₃; SO₂'i 500-1500 °C arasında, H₂S'i 700-1400 °C arasında tutmaktadır. Bu nedenle 1000-1200 °C arasında çalışılan elektrikli fırın, en azından endüstrideki Maerz ve Macar türü fırınlara eşdeğer biçimde SO₂ tutmaktadır. Bu açıdan deney sonuçları, fabrika koşullarında geçerlidir.



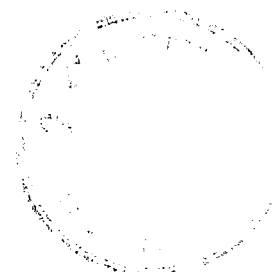
f) Kirecin fiziksel yapısının ve kireçte bulunan safsızlıkların (CaCO_3 , CaSO_4 gibi), aktif kireç analizi ile kireçte CaO oranının belirlenmesinde neden oldukları hata %0,1'in altındadır.

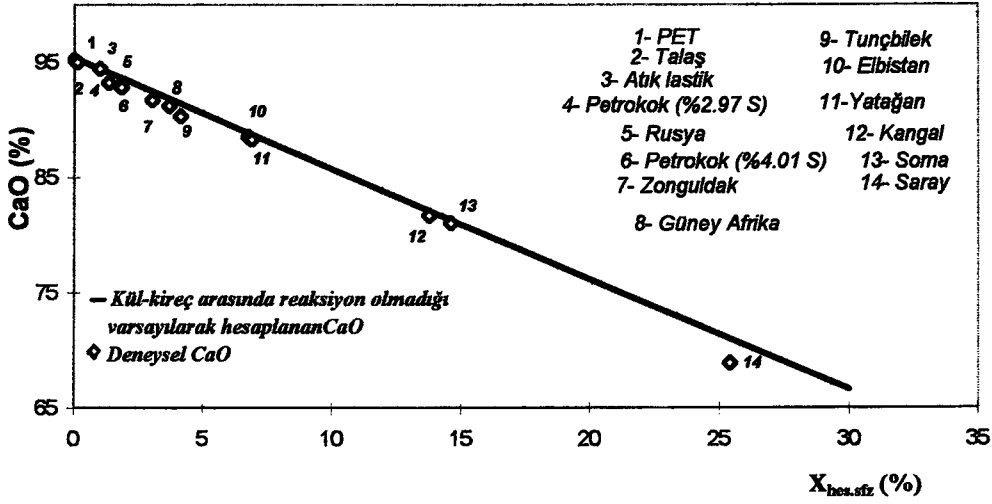
g) PVC ile kireç üretimi deneylerinde, yanma sonucu oluşan HCl'in (aktif kireç analizi ve klorür analizi ile) kısmen tutulduğu görülmüştür. Literatüre göre 60-1000 °C arasında CaCO_3 ve CaO, HCl'i tutmaktadır (Mura ve Lallai, 1992; Weinell vd., 1992; Duo vd., 1995). Tutulma 500-600 °C sıcaklıkta en yüksek değerine ulaşmakta, daha sonra reaksiyonun tersine dönmesi nedeniyle azalmaktadır. Laboratuarda, 1000-1100 °C sıcaklık aralığında $\text{CaO} + 2\text{HCl} \leftrightarrow \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ reaksiyonu bir denge değerinden öteye gidememektedir. Kireç fabrikalarında ise yanma ürünleri çeşitli sıcaklıklarda CaO ve CaCO_3 ile karşılaşmaktadır. Laboratuarda tam tutulmayan HCl'in, fabrikalarda büyük bir oranda tutulma olasılığı vardır. Bu nedenle laboratuvar koşullarında yapılan deneyler sırasında, fabrika koşullarında oluşan reaksiyonların aynı biçimde gerçekleştiği söylenemez. Bu nedenle klor içeren yakıtlarla (PVC) yapılan denemeler dikkate alınmamıştır.

Deneylerde amaç, yakıtın neden olduğu safsızlığı belirlemektir. Bu konuda daha karmaşık düzenekler yerine, kullanılan deney düzeneği basitliği, ucuzluğu ve en önemlisi kısa sürede çok sayıda deneysel sonuç almayı sağlaması nedeniyle yeğlenmiştir. Deney düzeneğinin basitliği, deney sonuçlarının tekrarlanabilirliğini de arttırmaktadır.

4.2.2. Aktif kireç oranının, yakıttan gelen safsızlıkla değişimi

960 °C sıcaklıkta, çökeltilmiş CaCO_3 ve endüstride kullanılan oranda yakıt karışımından üretilen kireçte; deneysel aktif kireç oranı, hesapla belirlenen yakıttan kirece gelecek safsızlık oranı ile azalmaktadır. Şekil 4.2'de görüldüğü gibi, ancak deneysel olarak bulunan aktif kireç miktarı hesapla bulunması gerekenin biraz altındadır.

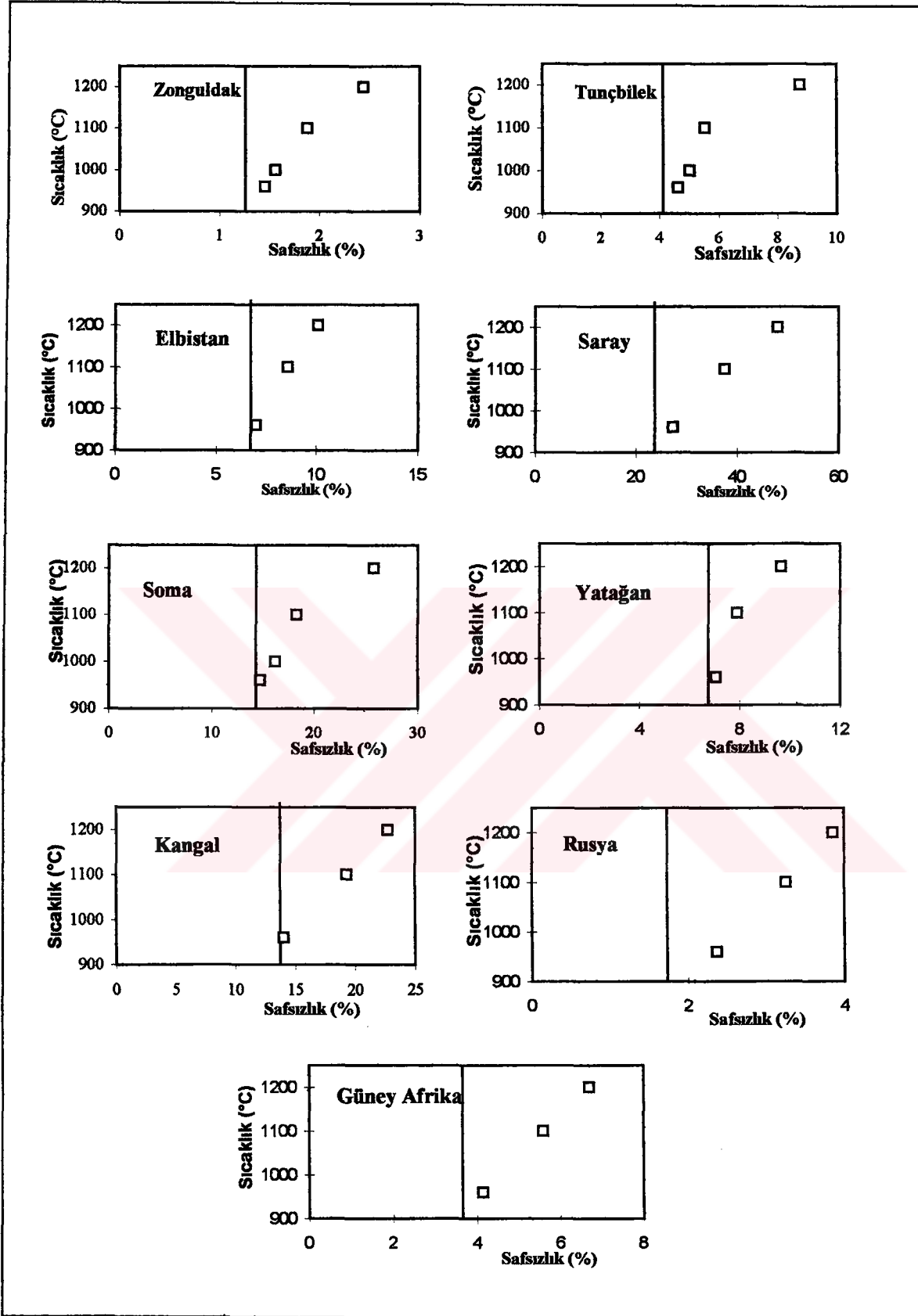




Şekil 4.2. Çeşitli yakıtlarla üretilen (960 °C) kirecin aktifliğinin, yakıttan geldiği hesaplanan safsızlık miktarı ile değişimi

Kireçlerde, kömür içindeki maddelerden gelen deneysel safsızlığın sıcaklıkla değiştiği gözlenmiştir. Şekil 4.3’de görüldüğü gibi, safsızlık sıcaklıkla artmaktadır. Bu artış hem mutlak değer, hem de oransal olarak yakıt türlerine göre çok değişmektedir. Külün yapısı, ortamdaki CaO miktarı ve sıcaklık dikkate alındığında, deneysel ve hesaplanan safsızlık miktarı farklarının kuvvetli bazik CaO ile asit yapıda SiO₂, amfoter yapıda Al₂O₃’in reaksiyonundan ileri geldiği açıktır (Boynton, 1980; Sinko, 1988; Gosman, 1992). Bu farka reaksiyonla safsızlık denilecektir.





Şekil 4.3. Yakıttan kirece gelen safsızlığın sıcaklıkla değişimi (□ ; deneysel, — ; hesaplama bulunan safsızlık)



4.2.3. Kül ve kireç arasındaki reaksiyonlar sonucu oluşan safsızlık

Yakıt külünün kireçte verdiği safsızlık, kül ile kireç arasındaki reaksiyonlar ile artmaktadır. Kireç üretiminde kullanılan yakıttan gelen safsızlık oranı için (4.1) ifadesi yazılabilir. Kül-CaCO₃ ile yapılan deneylerde külden gelecek safsızlık (4.2) bağıntısı ile bulunur.

$$X_{\text{yakıt sfz.}} = X_{\text{kül}} + X_{\text{CaSO}_4} + RS \quad (4.1)$$

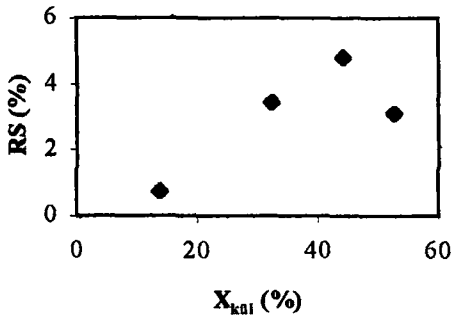
$$X_{\text{kül sfz.}} = X_{\text{kül}} + RS \quad (4.2)$$

Reaksiyonla oluşan safsızlığın aktif kireç analizi ile izlenmesinde üç belirsizlik kaynağı bulunmaktadır:

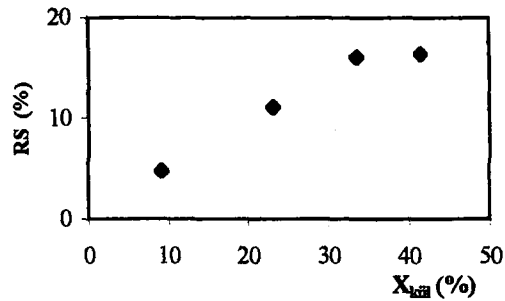
- 1- İyi bir örnekleme yapılsa bile, her kömür örneğinin kül ve kükürt oranlarındaki değişkenlik,
- 2- %5 altında da olsa SO₂'in kireçte tutulmayan bölümü,
- 3- Safsızlığın aktif kireç analizi ile dolaylı olarak belirlenmesi.

Örneğin %85 aktif kireç oranı üzerinde %0,3 olan belirsizlik, yakıttan gelen deneysel safsızlığa %3-4 oranında yansımakta, bununda kül ile kireç arasında kimyasal reaksiyonla bulunan safsızlığa etkisi 1200 °C 'de elde edilen kireç için %6-7 olmaktadır.

İlk iki belirsizliğin etkisinden kurtulmak için, yakıtın külü CaCO₃ ile karıştırılarak kireç elde edilmiştir. CaO ile kül arasındaki reaksiyon sonucu oluşan safsızlığın kireç içindeki kül oranı ile değişimi Şekil 4.4.'de görülmektedir. Reaksiyonla oluşan safsızlık, aynı yakıt külü için ve aynı sıcaklıkta kireç içindeki kül oranı ile değişmekte ve düşük kül oranları için, kül yüzdesi ile artarken daha sonra bu artış durmaktadır.



(a)



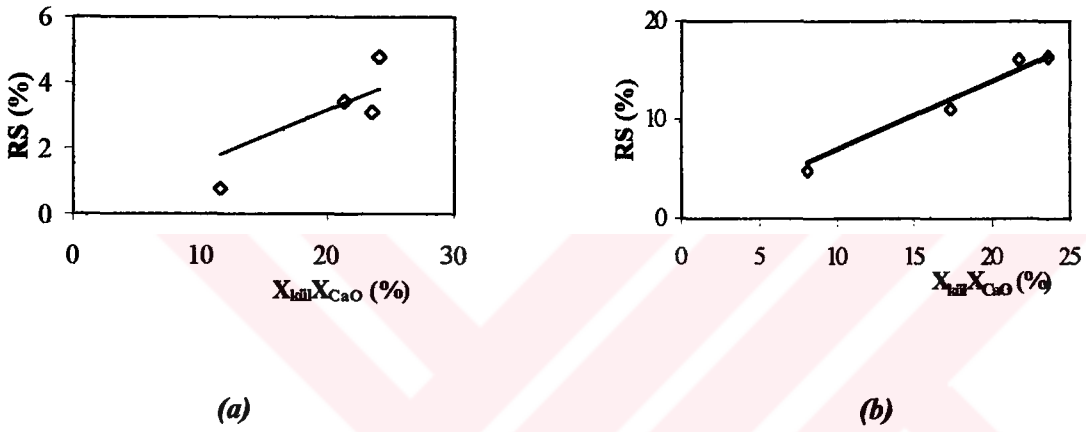
(b)

Şekil 4.4. Reaksiyonla oluşan safsızlığın kireçteki kül oranı ile değişimi.

(a) 1000 °C, Soma linyiti külü + CaCO₃, (b) 1100 °C, Kangal linyiti külü + CaCO₃

4.2.4. Reaksiyonla oluşan safsızlığın kül ve kireç oranı ile değişimi

Aynı yakıt külü ve sıcaklık için reaksiyonla oluşan safsızlık ile kül yüzdesi arasında geçerli bir bağıntı kurmak amacıyla sonuçlar tekrar incelenmiş ve reaksiyonla oluşan safsızlığın kül ve aktif kireç yüzdeleri çarpımıyla orantılı olduğu görülmüştür (Şekil 4.5).

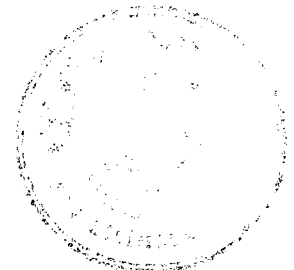


Şekil 4.5. Reaksiyonla oluşan safsızlığın kül ve kireç oranları ile değişimi.
(a) 1000 °C, Soma linyiti külü + CaCO₃, (b) 1100 °C, Kangal linyiti külü + CaCO₃

$$RS = kX_{k\ddot{u}l}X_{CaO} \quad (4.3)$$

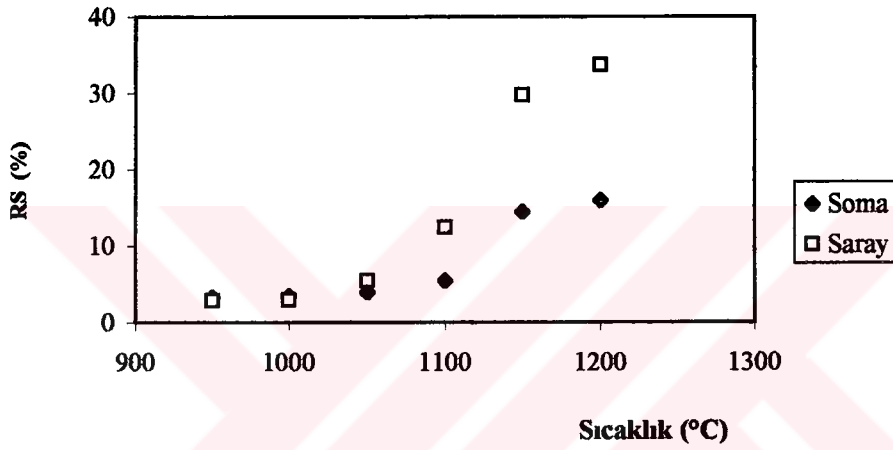
$$RS_1/RS_2 = (X_{k\ddot{u}l}X_{CaO})_1 / (X_{k\ddot{u}l}X_{CaO})_2 \quad (4.4)$$

(4.3) bağıntısında kullanılan k, kül türüne ve sıcaklığa bağlı olarak değişebilen bir orantı sabitidir. Külce zengin karışımlarla yapılan deneylerin sonuçlarından (4.4) eşitliği yardımı ile, kireç fırınlarında geçerli $X_{k\ddot{u}l}$ reaksiyonla oluşan safsızlık hesaplanmış ve belirsizlik önemli derecede azaltılmıştır.

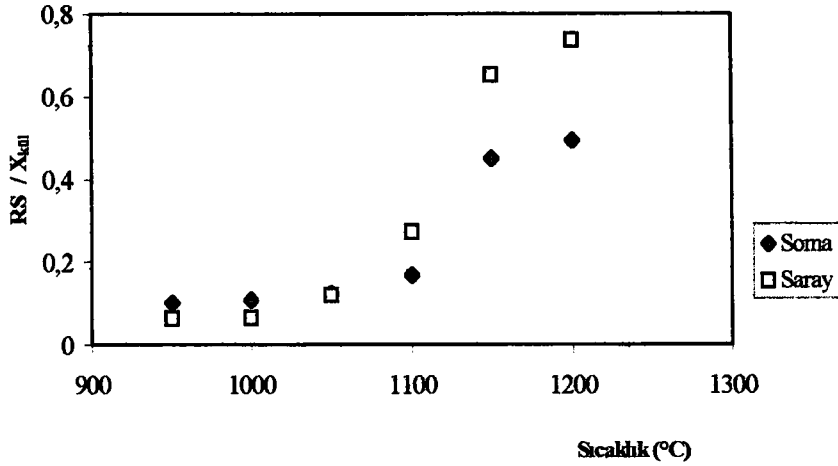


4.2.5. Reaksiyonla oluşan safsızlığın sıcaklıkla değişimi

Kömür türüne göre, CaO ve kül arasındaki kimyasal reaksiyonla safsızlık artışı değişik oranlarda olmaktadır. Kireçlerin safsızlık değişimini izlemek için, CaCO₃'ün normal kireç üretimindeki yakıt (Soma ve Saray linyiti) külünün üç katı kül ile değişik sıcaklıklarda elde edilen kireç incelenmiştir (Şekil 4.6). Şekil 4.7'de reaksiyonla oluşan safsızlığın, kireç içindeki kül miktarına oranının sıcaklıkla değişimi görülmektedir. Reaksiyonla oluşan safsızlık, sıcaklıkla önce yavaş sonra hızlı bir biçimde artmaktadır.



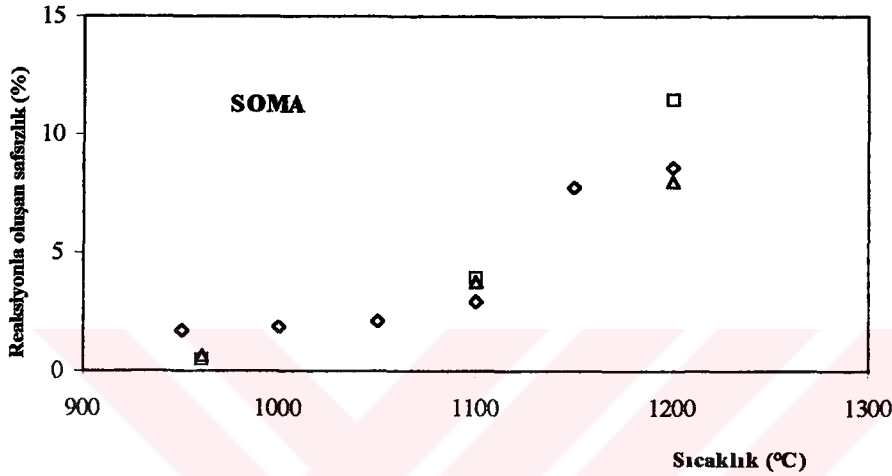
Şekil 4.6. Soma ve Saray linyiti külleri + CaCO₃ ile elde edilen kireçte, reaksiyonla oluşan safsızlığın sıcaklıkla değişimi (kül oranı, kireçteki oranın 3 katı)



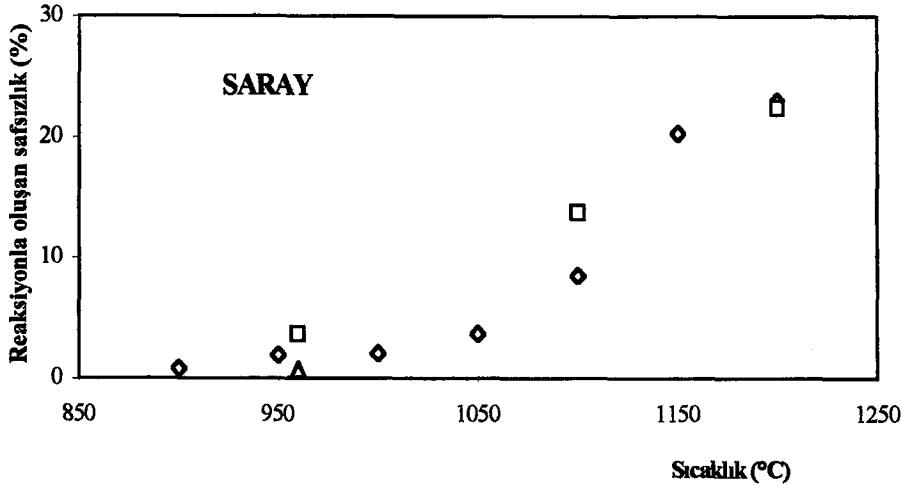
Şekil 4.7. Soma ve Saray linyiti külü + CaCO₃ ile elde edilen kireçte, reaksiyonla oluşan safsızlık/X_{kül} oranının sıcaklıkla değişimi (kül oranı, kireçteki oranın 3 katı)

4.2.6. Kireçte normal kül oranında reaksiyonla oluşacak safsızlığın belirlenmesi

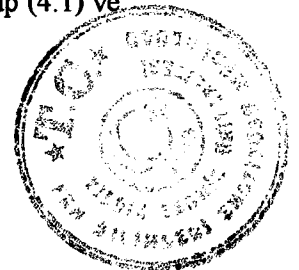
Şekil 4.8, 4.9, 4.10 ve 4.11’de, kireç fırınlarındaki yakıt-CaCO₃ oranıyla deneysel olarak bulunan reaksiyonla oluşan safsızlık değerleri ile, değişik oranlarda CaCO₃-kül karışımı ile üretilen kireçte deneysel olarak bulunup, kireç fırını koşullarına (4.4) ve (4.1) eşitlikleri ile taşınan değerler aynı grafik üzerinde görülmektedir.



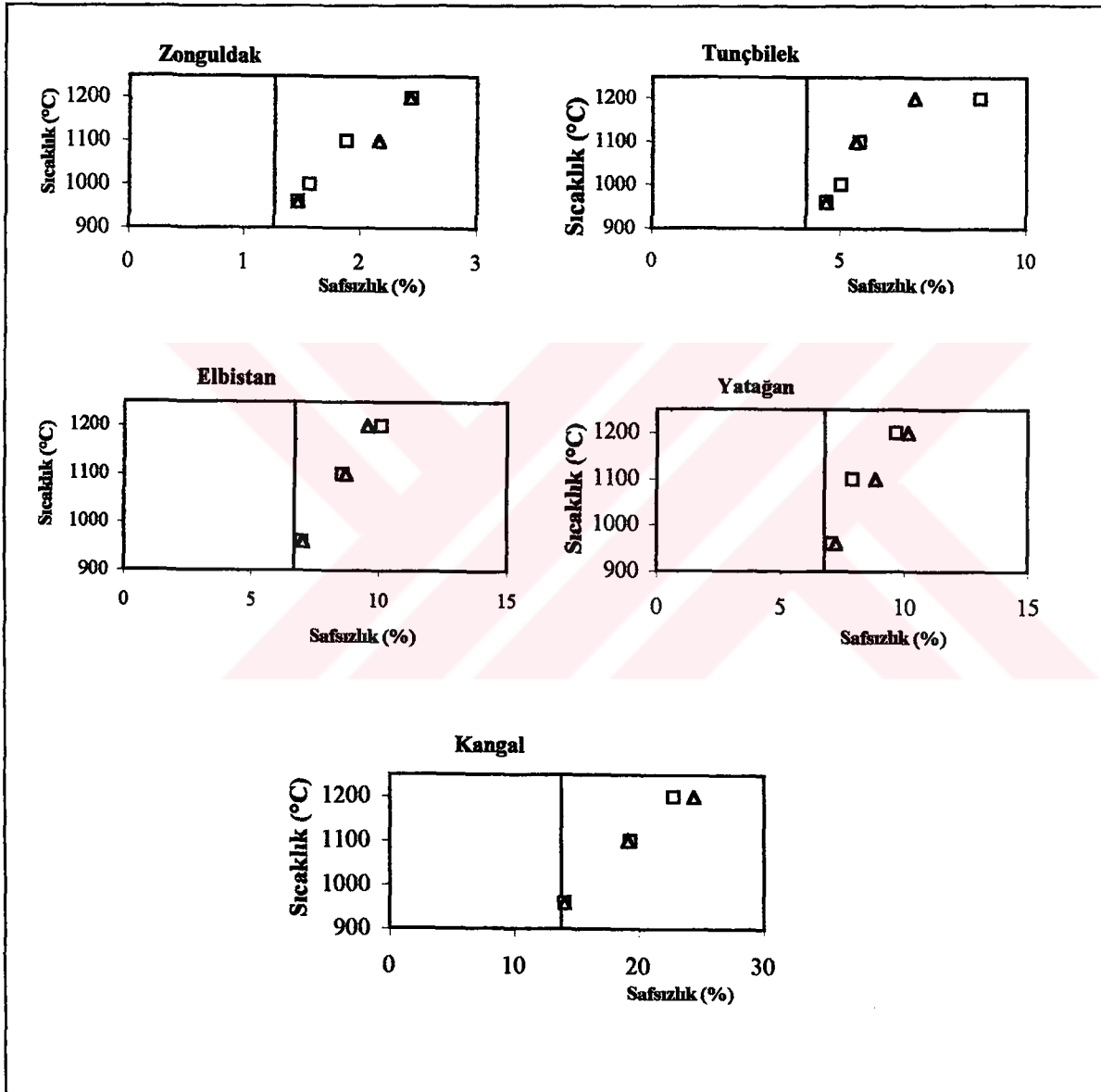
Şekil 4.8. Soma linyiti külünün kireçte oluşturduğu safsızlığın sıcaklıkla değişimi
 (□; CaCO₃ + yakıt karışımı ile üretilen kireçte deneysel olarak bulunan değerler
 ◇, △; Değişik oranlarda CaCO₃ + kül karışımı ile üretilen kireçte deneysel olarak bulunup (4.1) ve (4.4) eşitlikleri kullanılarak bulunan değerler)



Şekil 4.9. Saray linyiti külünün kireçte oluşturduğu safsızlığın sıcaklıkla değişimi
 (□; CaCO₃ + yakıt karışımı ile üretilen kireçte deneysel olarak bulunan değerler
 ◇, △; Değişik oranlarda CaCO₃ + kül karışımı ile üretilen kireçte deneysel olarak bulunup (4.1) ve (4.4) eşitlikleri kullanılarak bulunan değerler)



CaCO_3 -yakıt karışımından elde edilen kireçlerle, CaCO_3 -kül karışımından elde edilip (4.1), (4.2) ve (4.4) eşitliklerinden hesaplanan kireçlerdeki safsızlıklar uyum içindedir. Bu nedenle yakıttan gelen safsızlığın az, belirsizliğin yüksek olduğu durumlarda, üretim için gerekli oranda yakıtın içerdiği kül miktarından çok daha fazla kül ile deney yapılarak, dolaylı hesaplama yapmanın uygun olduğu görülmektedir.



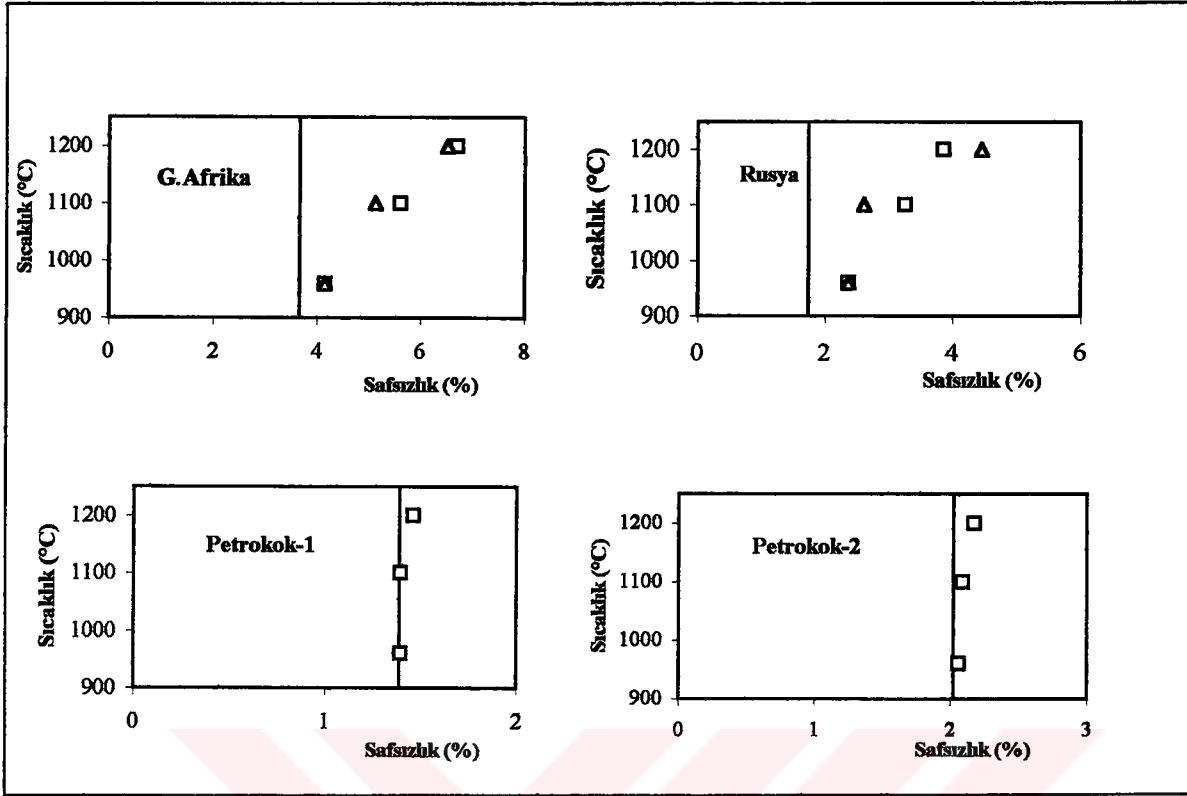
Şekil 4.10. Kullanılan Türk kömürlerin külünün kireçte oluşturduğu safsızlığın sıcaklıkla değişimi

□; CaCO_3 +yakıt karışımı ile üretilen kireçte deneysel olarak bulunan değerler

△; Değişik oranlarda CaCO_3 +kül karışımı ile üretilen kireçte (4.1), (4.2) ve (4.4) eşitlikleri ile hesaplanan değerler

– ; Hesapla bulunan safsızlık= $X_{\text{kül}} + X_{\text{CaSO}_4}$





Şekil 4.11. İthal linyit ve petrokok küllerinin kireçte oluşturduğu safsızlığın sıcaklıkla değişimi

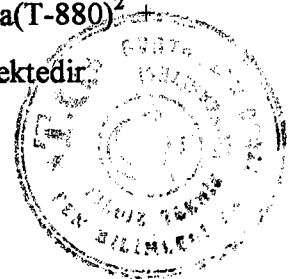
(□; CaCO₃ +yakıt karışımı ile üretilen kireçte deneysel olarak bulunan değerler

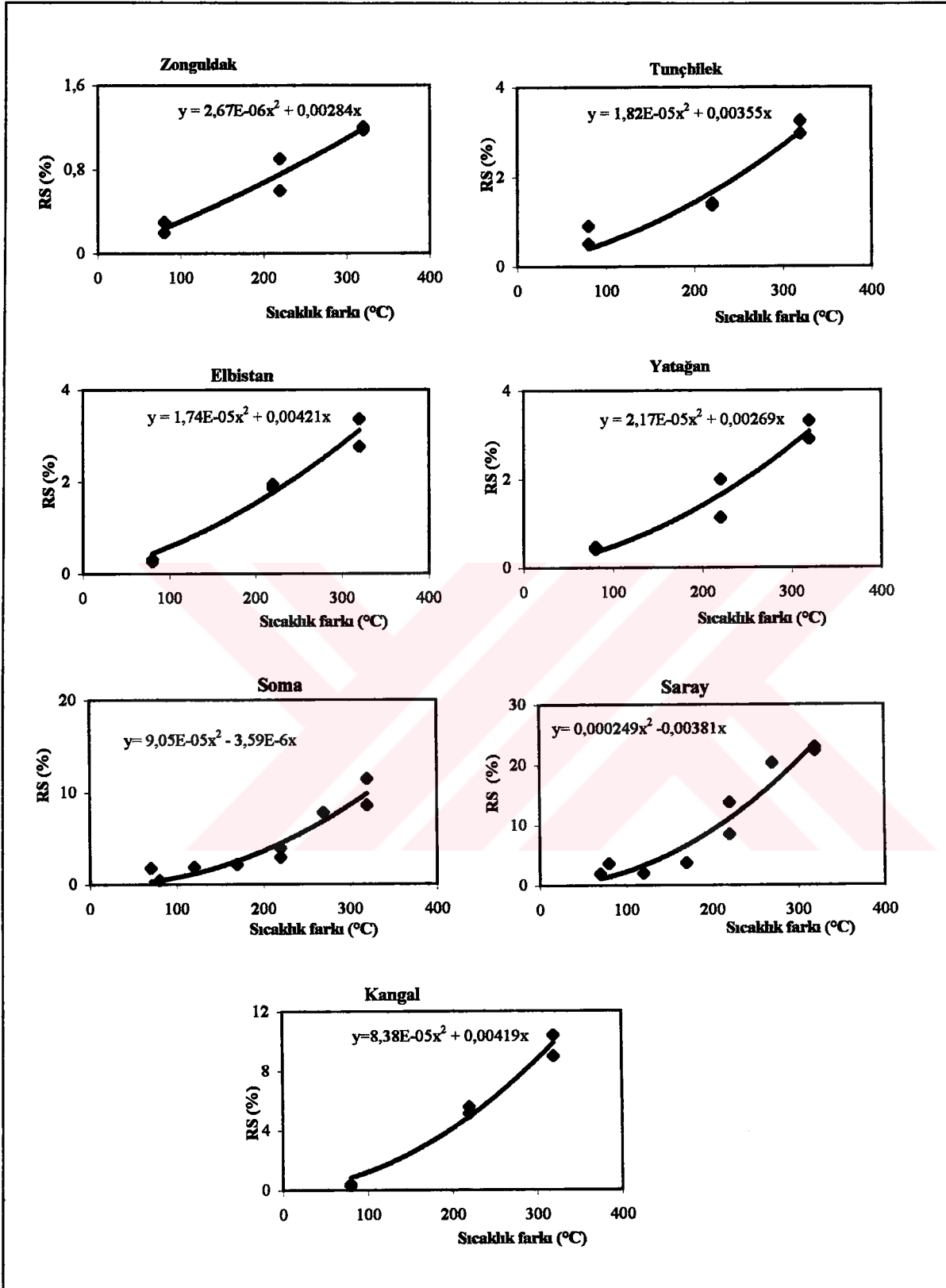
△; Değişik oranlarda CaCO₃+kül karışımı ile üretilen kireçte (4.1), (4.2) ve (4.4) eşitlikleri ile hesaplanan değerler

- ; hesapla bulunan safsızlık= $X_{kül} + X_{CaSO_4}$

4.2.7. Kül ile reaksiyona giren CaO oranının, sıcaklığa bağlı bir eşitlik ile ifadesi

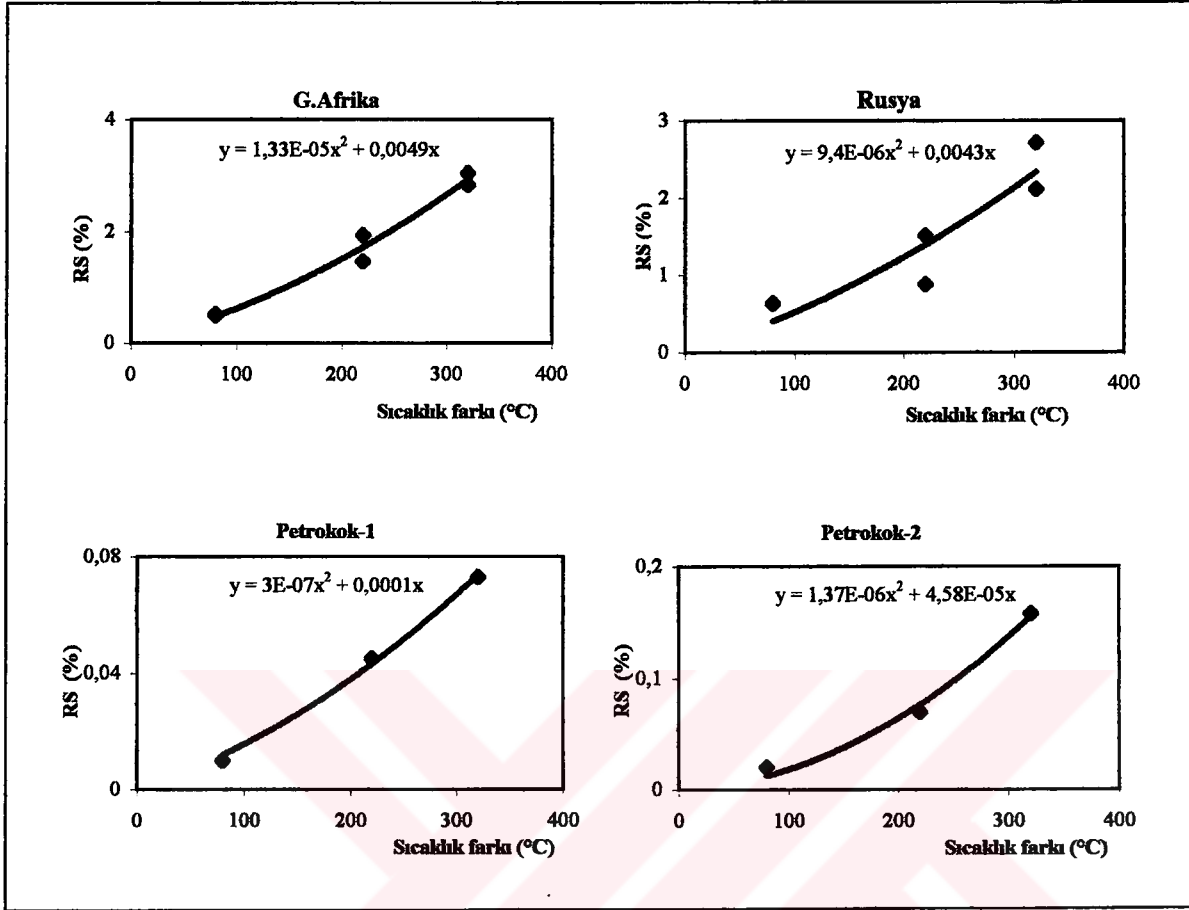
Kül ve CaO arasındaki reaksiyonlar nedeni ile aktif kireç miktarı kirecin üretim sıcaklığının bir fonksiyonu olarak değişir. Bu değişim tek bir bağıntı ile tanımlanamaz. Her kömür türü için ayrı bir bağıntı kurmak gerekir. Şekil 4.3, 4.10 ve 4.11'e bakıldığında 850-900°C arasında kül-CaO reaksiyonlarından oluşan safsızlığın sıfıra gittiği görülmektedir. Literatüre göre (Sinko vd., 1988) CaO, silis ve alümin reaksiyonlarının başlama sıcaklığı 800 °C dolayındadır. Ayrıca Çizelge 3.5'de CaCO₃'ün kalsinasyonunun 850-900°C arasında tamamlandığı görülmektedir. Bu nedenlerle, bağıntıyı için reaksiyonla oluşan safsızlığın başlama sıcaklığı olarak 880 °C alınmıştır. 880 °C sıcaklığın üzerindeki sıcaklıklar ΔT ($\Delta T = T - 880$) ile gösterilmiştir. Şekil 4.12 ve Şekil 4.13, $RS = a(T-880)^2 + b(T-880)$ eşitliğinin deneysel doğruları hata oranları içinde yansıttığını göstermektedir.





Şekil 4.12. Kullanılan Türk kömürleri küllerinin kireçle gerçekleştirdikleri reaksiyonla oluşan safsızlığın, sıcaklıkla değişimi
 $y = ax^2 + bx \Rightarrow RS = a(\Delta T)^2 + b(\Delta T)$





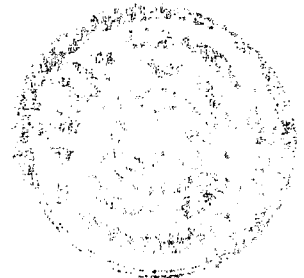
Şekil 4.13. İthal linyit ve petrokok küllerinin kireçle gerçekleştirdikleri reaksiyonla oluşan safsızlığın sıcaklıkla değişimi

$$y = ax^2 + bx \Rightarrow RS = a(\Delta T)^2 + b(\Delta T)$$

Çizelge 4.9'da kullanılan yakıtlar için reaksiyonla oluşan safsızlık denkleminin a ve b katsayıları verilmiştir.

Çizelge 4.9. Reaksiyonla oluşan safsızlık eşitliğinin katsayıları

Kömür	a	b
Zonguldak	$2,67 \cdot 10^{-6}$	$2,84 \cdot 10^{-3}$
Tunçbilek	$1,82 \cdot 10^{-5}$	$3,55 \cdot 10^{-3}$
Elbistan	$1,74 \cdot 10^{-5}$	$4,21 \cdot 10^{-3}$
Yatağan	$2,17 \cdot 10^{-5}$	$2,69 \cdot 10^{-3}$
Soma	$9,05 \cdot 10^{-5}$	$-3,59 \cdot 10^{-6}$
Saray	$2,49 \cdot 10^{-4}$	$-3,81 \cdot 10^{-3}$
Kangal	$8,38 \cdot 10^{-5}$	$4,19 \cdot 10^{-3}$
G.Afrika	$1,33 \cdot 10^{-5}$	$4,90 \cdot 10^{-3}$
Rusya	$9,40 \cdot 10^{-6}$	$4,30 \cdot 10^{-3}$
Petrokok-1	$3,00 \cdot 10^{-7}$	$0,10 \cdot 10^{-3}$
Petrokok-2	$1,37 \cdot 10^{-6}$	$4,58 \cdot 10^{-5}$



Türk linyitleri kullanılarak kireç üretimi konusu ile ilgili bir çalışma bulunmamaktadır. Bulunan katsayılar, özellikle Türk linyitleri için bir referans değer niteliğindedir.

4.2.8. Külün kimyasal bileşiminin reaksiyonla oluşan safsızlığa etkisi

4.2.8.1. Kül içindeki SiO₂ oranının etkisi

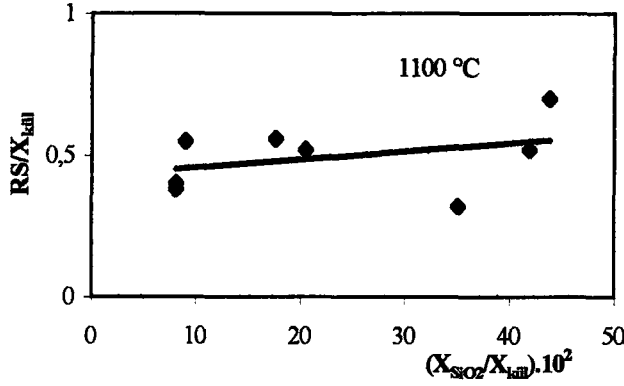
Kömür türlerine göre, reaksiyonla oluşan safsızlığın, kül yüzdesine oranının (RS/X_{kül}) değişmesinin nedeni, külün bileşimindeki değişikliklerdir. Külün içerdiği maddelerden; kireç ile reaksiyona giren ve ek bir safsızlık oluşturması mümkün olan bileşikler, asit özelliğe sahip oksitlerdir (Boynton, 1980; Osborn, 1992). Bunlar arasında en önemlisi silis ve alümindir. Reaksiyonla oluşan safsızlığın, kül yüzdesine oranı (RS/X_{kül}) bir yakıtın külünün, kireçle reaksiyona girme yatkınlığını verir. Dolayısıyla ilk düşünülen, külde SiO₂ oranı ne kadar fazlayla, (RS/X_{kül}) oranının o kadar fazla olması gerektirir.

Literatüre göre SiO₂ ile CaO, CaCO₃ arasındaki reaksiyonlar kireç üretim sıcaklıklarının altında başlar (700-800 °C), ancak 1500-1600 °C'ye doğru tamamlanır (Sinko vd., 1988). Fırın sıcaklıklarındaki reaksiyonların yorumlanabilmesi için kireçlerde SiO₂ analizi yapıp, RS / X_{kül} oranı ile kıyaslanmıştır. Bulunan sonuçlar Çizelge 4.10'da yer almaktadır.

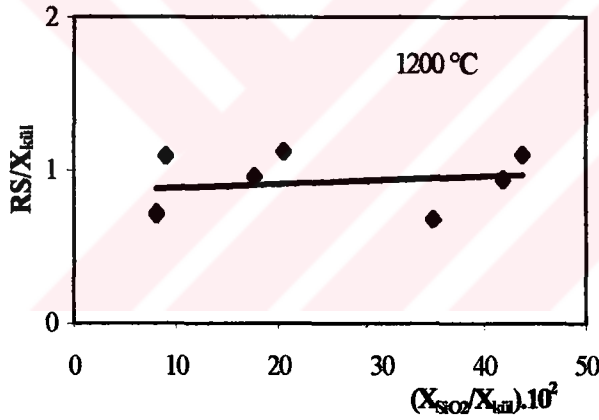
Çizelge 4.10. Laboratuarda üretilen kireçlerde, SiO₂ ve reaksiyonla oluşan safsızlığın kül miktarına oranları

Kömür yeri	Kireçte SiO ₂	(X _{SiO₂} /X _{kül})10 ²	(RS/X _{kül}) _{1100°C}	(RS/X _{kül}) _{1200°C}
Yatağan	0,348	8,09	0,38	0,72
Elbistan	0,357	8,11	0,40	0,71
Kangal	0,819	9,03	0,55	1,09
Güney Afrika	0,539	17,67	0,56	0,96
Saray	4,440	20,53	0,52	1,12
Soma	4,780	35,09	0,32	0,68
Tunçbilek	1,327	41,86	0,52	0,94
Zonguldak	0,469	43,83	0,70	1,10

Küldeki SiO_2 yüzdesi ile $\text{RS}/X_{\text{kül}}$ oranının $1100\text{ }^\circ\text{C}$ ve $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 'deki değişimleri sistemli değildir. Şekil 4.14 ve 4.15'te görüldüğü gibi, (küldeki SiO_2 oranı, $\text{RS}/X_{\text{kül}}$ oranının artması ile) hafif bir artış eğilimi göstermektedir.



Şekil 4.14. Külün kireçle reaksiyon eğiliminin ($\text{RS}/X_{\text{kül}}$) kül içindeki SiO_2 oranı ile değişimi ($1100\text{ }^\circ\text{C}$)



Şekil 4.15. Külün kireçle reaksiyon eğiliminin ($\text{RS}/X_{\text{kül}}$) kül içindeki SiO_2 oranı ile değişimi ($1200\text{ }^\circ\text{C}$)

Konuyu irdelemek amacıyla CaCO_3 ve SiO_2 tozu karıştırılıp kireç elde edilmiştir. Bütün beklentilere karşın safsızlık içinde çok önemli oranda SiO_2 bulunduğu halde, önemli bir $\text{RS}/X_{\text{SiO}_2}$ oranı saptanamamıştır. Çizelge 4.11'de görüldüğü gibi saf SiO_2 ile elde edilen RS oranları külün verdiği RS oranlarının çok altında kalmaktadır. SiO_2 , CaO ile kısmen reaksiyona girmekte, ancak beklenenin tersine kalan CaO miktarı SiO_2 yüzdesi ile azalmamaktadır. $1500\text{-}1600\text{ }^\circ\text{C}$ 'de tamamlandığı bilinen CaO-SiO_2 reaksiyonlarının, çalışılan sıcaklıklarda ilerleme derecesi SiO_2 oranından başka nedenlere bağlıdır.



Çizelge 4.11. SiO₂-kireç arasındaki reaksiyonla oluşan safsızlık

Karışım	%15 SiO ₂ (toz) - %85 CaCO ₃		
Sıcaklık (°C)	1000	1100	1200
RS/X _{SiO₂}	0,01	0,08	0,12

4.2.8.2. Düşük sıcaklıkta eriyen tuzların olası etkisi

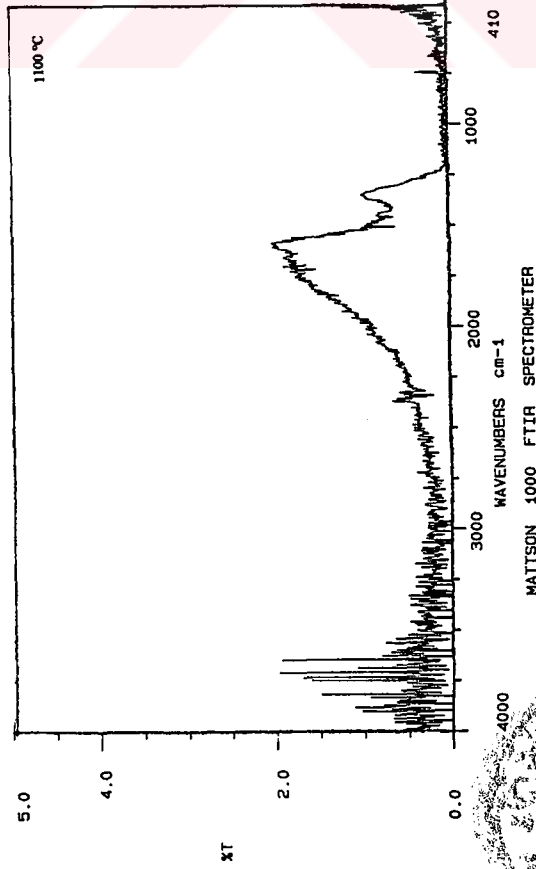
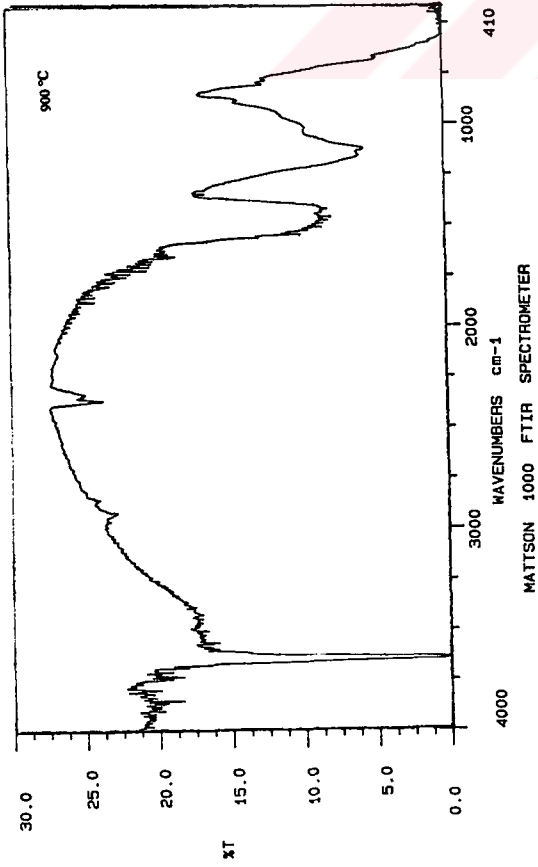
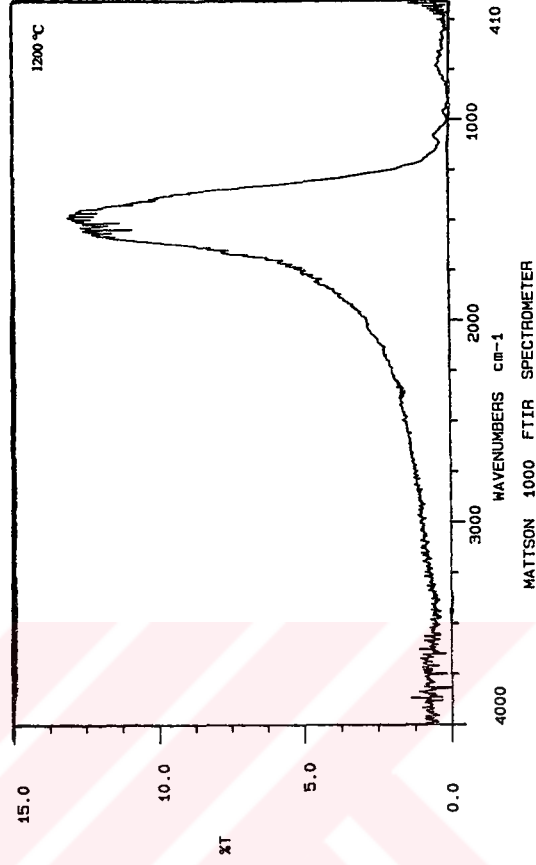
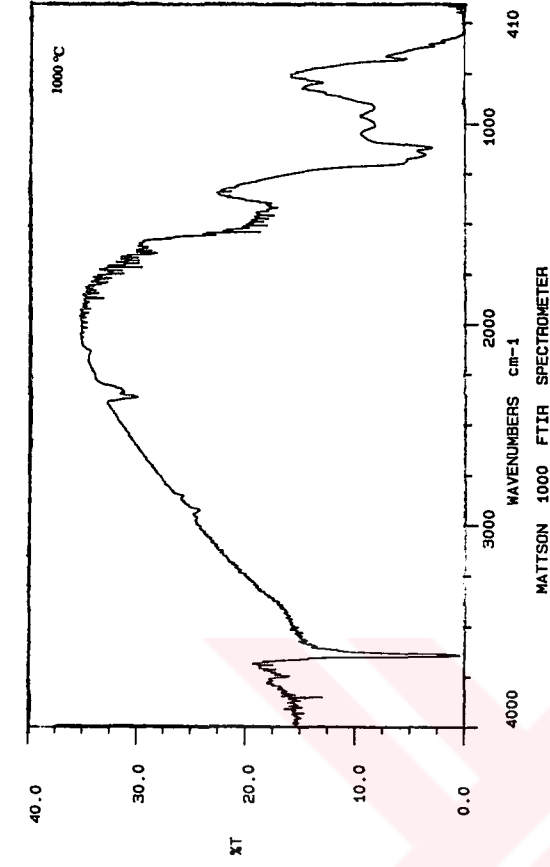
Külün, CaO ile reaksiyona girme eğiliminin silis oranı ile artma eğiliminde olmadığı görülmüş, bu eğilimin külün içinde bulunan ve düşük sıcaklıkta eriyen tuzlarla değişimi irdelenmiştir. Aşağıdaki nedenlerle kireç içindeki kolay eriyen tuzların oranının reaksiyonla oluşan safsızlığı arttıran en önemli değişken olduğu sonucuna varılmıştır :

a) Şekil 4.6 ve 4.7 Saray ve Soma linyitlerinin külleri ile CaCO₃ karışımlarından elde edilen kireçlerde, reaksiyonla oluşan safsızlığın, sıcaklıkla değişimi incelenmektedir. Şekillerde 1100 °C 'den başlayarak, reaksiyonla oluşan safsızlığın hızla arttığı, buna paralel olarak sinterleşme ve erime sonucu FTIR şekillerinde piklerin silinmesi gözlenmektedir. Bu gözlem erime ve sinterleşmenin reaksiyonla oluşan safsızlığı artırdığını göstermektedir (Şekil 4.16). Bu durumda kül içindeki kolay eriyen tuzların oranının, reaksiyonla oluşan safsızlığa nasıl etki ettiğini araştırmak gerekmektedir.

b) Kül içinde kolay eriyen tuzlar Na⁺ ve K⁺ tuzları ve CaCl₂'dir. Çizelge 4.12'de, kullanılan linyitlerin külünde yapılan Na⁺ ve K⁺ analizleri bulunmaktadır. Aynı yöre kömürlerin başka araştırmacılar tarafından yapılan analiz sonuçları Çizelge 4.13 ve Çizelge 4.14'de verilmiştir.

İncelenen kireçlerde, külün kireçle reaksiyona girme eğilimini veren RS/X_{kül} değerinin, küldeki Na⁺ ve K⁺ oranı ile sistematik bir biçimde olmasa da arttığı Şekil 4.17, 4.18 ve 4.19'da görülmektedir. gösterilmiştir. RS/X_{kül} oranı, alkali tuzların oranı ile sistematik bir biçimde olmasa da artmaktadır.





Şekil 4.16 Saray linyiti külü (3 kat külü)+CaCO₃ ile 900, 1000, 1100 ve 1200 °C sıcaklıklarda üretilen kirecin FTIR grafikleri



Çizelge 4.12. Bazı linyitlerin külünün kireçle reaksiyona girme eğiliminin, küldeki Na⁺, K⁺ oranıyla değişimi

Kömür	Külde Na ⁺ ve K ⁺ (%)*	(RS/X _{kül}) _{1100°C}	(RS/X _{kül}) _{1200°C}
Elbistan	0,82	0,40	0,71
Kangal	1,32	0,55	1,09
Saray	2,19	0,52	1,12
Soma	1,60	0,32	0,68
Tunçbilek	1,37	0,52	0,94
Yatağan	0,96	0,38	0,72

*Öner vd.,1994

Çizelge 4.13. Bazı linyitlerin, külün kireçle reaksiyona girme eğiliminin küldeki alkali oranıyla değişimi

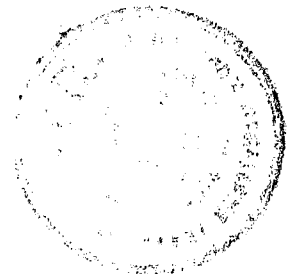
Kömür	Külde Na ⁺ ve K ⁺ (%)*	(RS/X _{kül}) _{1100°C}	(RS/X _{kül}) _{1200°C}
Soma (TKİ)	0,97	0,32	0,68
Soma	1,73	0,32	0,68
Elbistan-Afşin	1,17	0,40	0,71
Elbistan (TKİ)	1,73	0,40	0,71
Zonguldak-İncirharman	2,71	0,70	1,10
Zonguldak (Lavvar atığı)	4,57	0,70	1,10

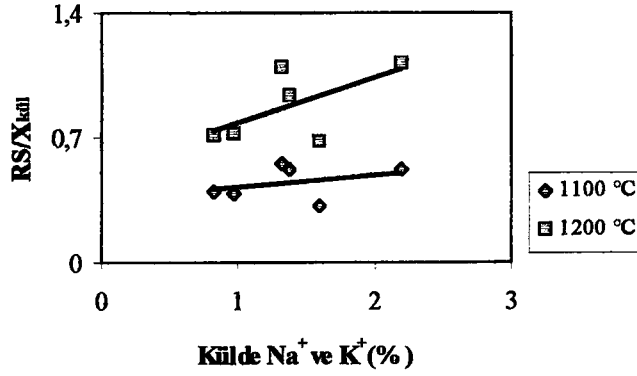
*Özpeker ve Maytalman, 1977

Çizelge 4.14. Bazı linyitlerin, uçucu küllerinin kireçle reaksiyona girme eğiliminin, uçucu küldeki Na⁺, K⁺ oranıyla değişimi

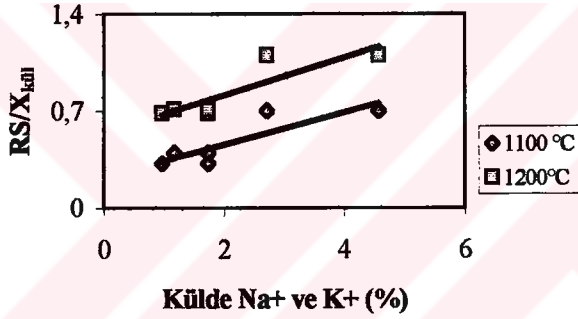
Kömür	Külde Na ⁺ ve K ⁺ (%)*	(RS/X _{kül}) _{1100°C}	(RS/X _{kül}) _{1200°C}
Tunçbilek	2,38	0,52	0,94
Soma	2,03	0,32	0,68
Elbistan	1,79	0,40	0,71

*Tümen, 1988

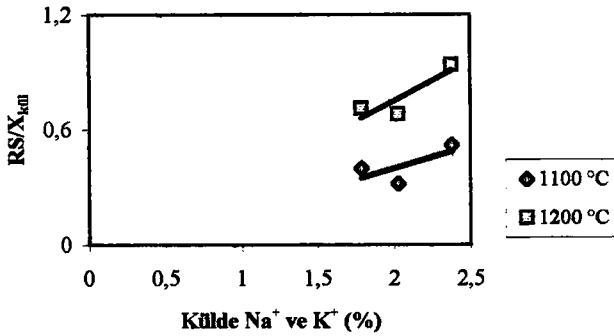




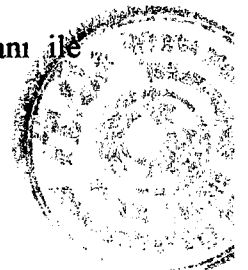
Şekil 4.17. Külün kireçle reaksiyona girme eğiliminin uçucu küldeki alkali oranı ile değişimi (Alkali oranları; Öner vd., 1994)



Şekil 4.18. Türk kömürlerinde külün kireçle reaksiyona girme eğiliminin küldeki alkali oranıyla değişimi (Alkali oranları; Özpeker ve Maytalman, 1977)

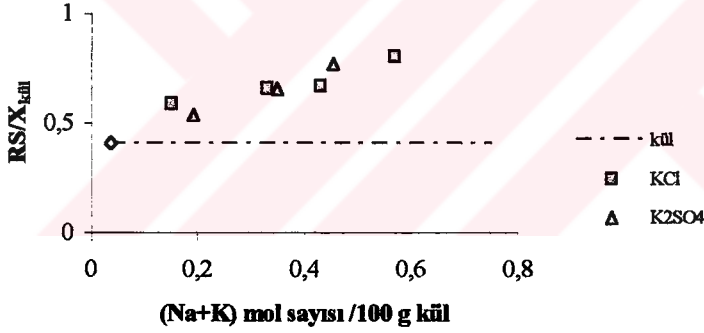


Şekil 4.19. Külün kireçle reaksiyona girme eğiliminin uçucu küldeki alkali oranı ile değişimi (Alkali oranları; Tümen, 1988)

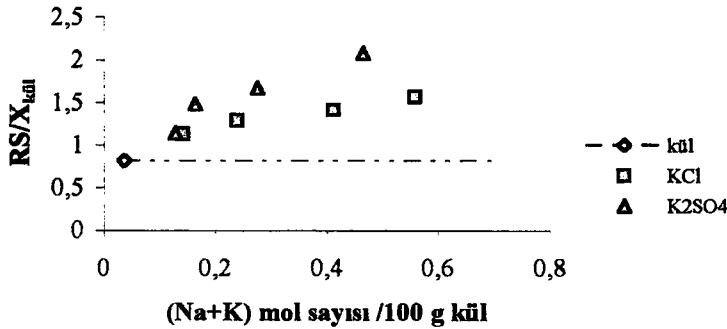


4.2.8.3. Düşük sıcaklıkta eriyen tuzların küle katılmasının, reaksiyonla oluşan safsızlığa etkisi

Şekil 4.17, 4.18 ve 4.19 'da görülen eğilimin incelenmesi için, küle düşük sıcaklıkta eriyen tuzlar eklenerek deneyler yapılmıştır. Külde bulunan ve çalışma sıcaklığından düşük sıcaklıkta eriyen tuzlar; NaCl (erime noktası 801 °C), KCl (erime noktası 770 °C), K₂SO₄ (erime noktası 1069 °C) ve CaCl₂ 'dür (erime noktası 772 °C). Deneyler için alkali tuzlar arasında potasyum tuzları, sodyum tuzlarına göre daha az uçucu oldukları ve kireç taşında yer aldıkları için seçilmiştir (Shearer vd, 1979; Osborn, 1992). Şekil 4.20, 4.21 ve 4.22 külün içindeki alkali ya da CaCl₂ oranıyla $RS/X_{kül}$ oranının değişimi incelenmiştir. Bu oran, Tunçbilek linyiti külüne belli oranlarda KCl, K₂SO₄ ve CaCl₂ katılarak değiştirilmiştir. Kolay eriyen tuzlar, hem 1100 °C, hem de 1200 °C'de reaksiyonla oluşan safsızlığı, önemli oranda arttırmaktadır.

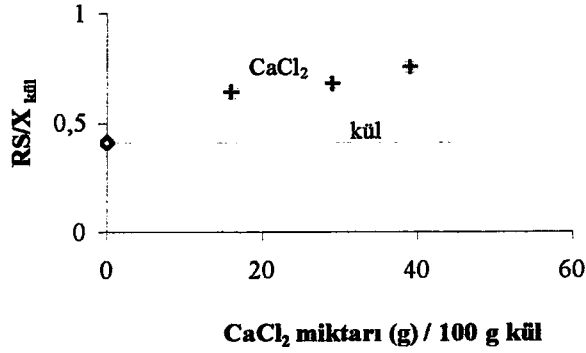


Şekil 4.20. CaCO₃+3 kat Tunçbilek külü + Potasyum tuzu karışımından 1100 °C sıcaklıkta üretilen kireçte, KCl ve K₂SO₄ katkısının, reaksiyonla oluşan safsızlığı artırıcı etkisi



Şekil 4.21. CaCO₃ + 3 kat Tunçbilek külü+ Potasyum tuzu karışımından 1200 °C sıcaklıkta üretilen kireçte KCl ve K₂SO₄ katkısının, reaksiyonla oluşan safsızlığı artırıcı etkisi





Şekil 4.22. $\text{CaCO}_3 + 3$ kat Tunçbilek külü + CaCl_2 karışımından $1100\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta üretilen kireçte CaCl_2 katkısının, reaksiyonla oluşan safsızlığı arttırıcı etkisi

Sonuç olarak, SiO_2 ve Al_2O_3 'in CaO ile reaksiyonlarında, ortamda sinterleşme, erime sağlayan bileşiklerin, iyonik hareketliliği arttırarak CaO , SiO_2 , Al_2O_3 arasındaki reaksiyonları ilerlettikleri düşünülmektedir. Kireç fırınlarına göre, kömüre karıştırılan CaO miktarının çok az olduğu çalışmalarda (Shearer vd., 1979; Osborn, 1992) benzer bir iyonik hareketlilik artışı sonucuna varılmaktadır.

4.2.9. Yakıtların genel safsızlık açısından kıyaslaması

Çeşitli yakıtların kireç içinde neden olacağı safsızlıklar, Çizelge 4.15'de görülmektedir. Bu çizelgede, fabrika koşullarında kükürt ve HCl 'in tümüyle kireç içinde CaSO_4 ve CaCl_2 şeklinde tutulduğu varsayılmıştır. Isıtma amaçlı tesislerde doğal gaz kullanıldığında ısı verim, fuel oil ve kömür kullanımından yüksektir. Kireç endüstrisinde ise yakıtların ısı verimi çok yakındır. Yüksek fırınlar, kömürden, fuel oil ya da doğal gaza dönüştürüldüğünde ısı verim biraz düşer (Goslar, 1989). Çizelge 4.15'de bütün yakıtların ısı verimi eşit kabul edilmiştir. Kireç taşı-yakıt oranı, $3,7\text{ MJ/kg}$ kireç oranını sağlayacak ortalama değerde alınmıştır. Küller ile ilgili değerler deneysel verilerdir. Görüldüğü gibi, $1200\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta çalışan dikey ve döner fırınlar, $960\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta çalışan paralel akışlı fırınlara göre, daha fazla safsızlığa neden olmaktadır



Çizelge 4.15. Çeşitli yakıtların, değişik sıcaklıklarda kireç içinde neden olduğu safsızlıklar (3,7 MJ/kg kireç oranını sağlayacak yakıt-kireç taşı oranı)

	Yakıt	X_{CaSO_4}	$X_{kül}$	Yakıtın neden olduğu deneysel safsızlık			
				$X_{CaSO_4} + X_{kül}$	960 °C	1100 °C	1200 °C
1	Doğal gaz	–	–	–	–	–	
1	LPG	–	–	–	–	–	
1	Atık plastik (PET gibi)	–	–	–	–	–	
2	Odun-talaş	–	0,13	0,13	0,14	0,19	0,25
3	Atık lastik	0,87	0,23	1,10	1,12	1,17	1,23
3	Fuel oil (6 no)	1,32	0,09	1,41	1,41	1,43	1,45
5	Petrokok – 1	1,22	0,17	1,39	1,40	1,43	1,45
5	Petrokok – 2	1,76	0,26	2,02	2,03	2,10	2,17
4	Atık PVC	–	–	10 (CaCl ₂)	10	10	10
5	Rusya (Sibirya) linyiti	0,18	1,56	1,74	2,14	3,14	4,08
5	Güney Afrika linyiti	0,62	3,05	3,67	4,15	5,39	6,60
5	Zonguldak taşkömürü	0,19	1,07	1,26	1,50	2,01	2,44
5	Tunçbilek linyiti	0,88	3,17	4,05	4,45	5,71	7,04
5	Elbistan linyiti	2,31	4,40	6,71	7,16	8,48	9,83
5	Yatağan linyiti	2,46	4,30	6,76	7,11	8,40	9,84
5	Kangal linyiti	4,67	9,07	13,74	14,61	18,72	23,66
5	Soma linyiti	0,71	13,62	14,33	14,91	18,71	23,60
5	Saray linyiti	2,03	21,63	23,66	24,95	34,87	47,94

1 : Yakıttan gelen safsızlık yoktur.

2 : $RS/X_{kül}$ oranı linyitlerin ortalamasına eşit alınmıştır.

3 : $RS/X_{kül}$ oranları petrokoka eşit kabul edilmiştir.

4 : Bütün klorürün fabrika koşullarında, kireçte tutulduğu varsayılmıştır.

5 : Yakıt safsızlığı : $X_{kül} + X_{CaSO_4} + a(\Delta T)^2 + b(\Delta T)$ ile hesaplanmıştır.



4.3. Ekonomik Açıdan Yakıtların Kıyaslanması

Bu bölümde; çeşitli yakıtlar için, yakıtın verdiği safsızlığın kirecin değerinin düşürmesi ve yakıt gideri ele alınmış, bazı kullanım alanları için ise niteliksel bir değerlendirme yapılmıştır.

4.3.1. Yakıtların kirecin değerine ve maliyetine etkisi

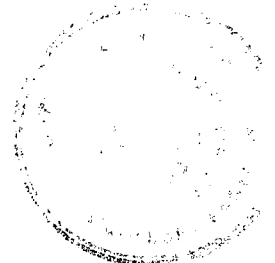
Kireç endüstrisinde, yakıtların maliyete iki olumsuz etkisi vardır: Yakıt gideri ve yakıtın neden olduğu safsızlığın kirecin değerini düşürmesi. Bu iki kar azaltıcı etkinin toplamına “yakıtın karlılığa olumsuz etkisi” denecektir.

4.3.1.1. Yakıt gideri

Kireç, yakıt fiyatının maliyeti en çok etkilediği kimya endüstri dallarından biridir. Türkiye’de Eylül 1997’de geçerli olan fiyatlarla, 1 ton kireç üretimi için kullanılan yakıtların gideri Çizelge 4.16’da görülmektedir. Çizelge 4.15’de 1 kg kireç üretimi için ortalama bir değer olan 3,7 MJ/kg alınmıştır. Ayrıca modern Maerz fırın için 3,2 MJ/kg kireç; zorlamalı çekişli fırın için 4 MJ/kg kireç; doğal çekişli fırınlar için 5,6 MJ/kg değerleri alınarak yapılmıştır.

Atık plastiklerin iyi durumda ve türlerine ayrılmış olanlarından, plastik elde edilmesi uygundur. Türlerine az ayrılmış ve daha kötü durumdaki atık plastiklerden, pirolizle kimyasal madde eldesi üzerine çalışılmaktadır. Atık plastiklerin yakıt olarak kullanımı ise kirli, karışık, evsel kökenli atıklar için uygun olarak görülmektedir (Smith, 1982; Silva ve Nebra, 1995; Rossi vd., 1995; Başar ve Savaşçı, 1995). Çizelge 4.16’da verilen plastikler türlerine ayrılmamış, karışık, başka bir işlemde kullanamayacak plastiklerdir. Aynı değerlendirme atık lastik ve odun parçaları için de geçerlidir

Eylül 1997’de, alt ısı değeri 23 MJ/kg olan Soma linyitinin ocak çıkış fiyatı 18.000.000 TL/ton ’dur. Buradan enerji fiyatı 783 TL/MJ olarak bulunur. Bu enerji fiyatı bütün Türk linyitleri için geçerli kabul edilmiştir.



Çizelge 4.16. Çeşitli yakıtlarla kireç üretim gideri

Yakıt türü	Alt ısı Değer (MJ/kg)	Türkiye'de fiyatı ^a (TL/ton)	1 ton kireç için yakıt gideri (TL/ton kireç) ^a			
			Ortalama (3,7MJ/kg kireç)	Maerz (3,2MJ/kg kireç)	Yüksek fırın (4MJ/kg kireç)	Doğal çekişli fırın (5,6MJ/kg kireç)
Atık lastik ^b	41,8	12.000.000	1.062.000	919.000	1.148.000	1.608.000
Petrokok ^c	32,0	9.630.000	1.114.000	963.000	1.204.000	1.705.000
Atık plastik ^d	32,5	17.000.000	1.935.000	1.674.000	2.092.000	2.929.000
Odun atığı	10,5	7.000.000	2.467.000	2.133.000	2.667.000	3.733.000
İthal linyit (Sibirya)	30,8	21.875.000	2.625.000	2.271.000	2.838.000	3.973.000
Fuel oil (6 no)	38,5	28.500.000	2.739.000	2.369.000	2.961.000	
Yerli linyit ^e	23,0	18.000.000	2.896.000	2.504.000	3.130.000	4.383.000
İthal linyit (Güney Afrika)	24,6	19.250.000	2.893.000	2.502.000	3.128.000	4.379.000
Doğal gaz	33,5 MJ/Nm ³	30.000 TL/Nm ³	3.313.400	2.866.000	3.582.000	-
LPG	46,0	50.000.000	4.022.000	3.478.000	4.348.000	6.087.000
Taşkömürü	26,0	27.000.000	3.839.000	3.321.000	4.151.000	5.811.000

a. Eylül 1997 fiyatları. 1\$ = 175.000 TL

b. Karışık, kirli, düşük kaliteli

c. %3-4 kükürt içeren

d. Geri kazanılamayacak, karışık düşük kaliteli

e. Bütün yerli linyitler için 783 TL/MJ oranı kullanılmıştır.

Çizelge 4.16'de atık plastik, lastik ve tahta, petrokok, yakıt fiyatı açısından en uygun yakıtlar olarak görülmekte, bunları fuel oil (6 no) ve bazı linyitler izlemektedir.

4.3.1.2. Yakıtın neden olduğu safsızlığın, kirecin değerini düşürmesi

Kirecin kullanıldığı birçok yerde safsızlık miktarı, türünden önemlidir. Türkiye'de tüketicinin yeterli bilinçte olmaması nedeniyle, kireçteki CaO yüzdesi ile kirecin fiyatı arasında tam bir orantı yoktur. Burada, gelişmiş ülkelerde uygulandığı gibi kirecin



fiyatının, kireç içindeki aktif kireç yüzdesi ile doğru orantılı olduğu kabul edilmiştir. Safsızlık miktarının, safsızlığın türünden önemli olduğu kullanım alanları için, aşağıdaki bağıntılar verilebilir.

$$\begin{aligned} \text{Yakıtın kireç değerini düşürmesi} &= \text{Kireç fiyatı} \times \text{Yakıtın neden olduğu safsızlık} \\ &= \text{Kireç fiyatı}(X_{\text{CaSO}_4} + X_{\text{kül}} + \text{RS}) / 100 \\ &= \text{Kireç fiyatı} [(X_{\text{CaSO}_4} + X_{\text{kül}} + a (\Delta T)^2 + b (\Delta T)) / 100 \end{aligned}$$

1997 Eylül ayında kaliteli kirecin fiyatı 8.000.000 TL/ton'dur. 1 kg kireç üretimi için 3,7 MJ enerji ile çalışan fırın,yakıtın kireç fiyatını düşürmesinin, çeşitli yakıtlarla ilgili sayısal örnekleri Çizelge 4.17'de görülmektedir.

4.3.1.3. Yakıtın karlılığı azaltması

Yakıt gideri ne kadar fazlaysa ve yakıtın getirdiği safsızlık kirecin değerini ne kadar düşürüyorsa; yakıt, karlılığı o kadar azaltıyor, denebilir. Bu iki etkenin toplamı Çizelge 4.17'de verilmiştir. Bu çizelgede ortalama bir enerji tüketim değeri için çeşitli yakıtlar kıyaslanmıştır. Çizelgede yer alan linyitler, kireç üretiminde kullanım şansı olan linyitlerdir. Saray linyiti, en uç olumsuz örnek olarak verilmiştir. 1 ton kireç için yakıt gideri Çizelge 4.16'dan alınmıştır.

Çizelge 4.17. Kireç üretim karlılığına, olumsuz etkileri açısından yakıtların kıyaslanması

Yakıt	Yakıtın kireç değerini düşürmesi [8.10 ⁶ xSafsızlık/100] (TL/ton)		Yakıtın kireç karlılığına olumsuz etkisi (TL/ton)	
	960 °C	1200 °C	960°C	1200 °C
Atık lastik	89.600	104.800	1.151.600	1.166.800
Petrokok (%4 S)	162.400	173.600	1.276.400	1.287.600
Atık plastik	-	-	1.935.000	1.935.000
Odun-talaş	11.200	20.000	2.478.200	2.487.000
Sibiryalı linyiti	171.200	326.400	2.796.200	2.951.400
Fuel oil (6 no)	113.600	119.200	2.852.600	2.858.200
Tunçbilek linyiti	356.000	563.200	3.252.000	3.459.200
Doğal gaz	-	-	3.313.000	3.313.000
Güney Afrika linyiti	332.000	528.000	3.225.000	3.421.000
Yatağan linyiti	568.800	787.200	3.464.800	3.683.200
Elbistan linyiti	572.800	787.400	3.468.800	3.683.400
LPG	-	-	4.022.000	4.022.000
Saray linyiti	1.996.000	3.835.200	4.892.000	6.731.200

Çizelge 4.18'de 960 °C'de, kirecin kg'ı başına 3,2 MJ enerji tüketen modern Maerz fırını; 1100 °C'de kirecin kg'ı başına 4 MJ enerji tüketen zorlamalı çekişli modern yüksek fırın kıyaslanmıştır. Kireç fırını türlerinin safsızlık miktarı ve kireç fiyatı üzerinde önemli etkileri vardır. Bu etki, hem kirecin tonu başına harcanan yakıt giderinden ve bu yakıtın neden olduğu safsızlıktan, hem de sıcaklığın safsızlığı arttırmasından ileri gelir.

Çizelge 4.18. Yakıtların kireç üretim karlılığına olumsuz etkilerinin, fırın türleri ile değişimi

Yakıt	Safsızlık (%)		Yakıtın kireç karlılığına olumsuz etkisi (TL/ton)	
	Paralel akışlı fırın	Yüksek fırın	Paralel akışlı fırın	Yüksek fırın
Atık lastik	0,96	1,25	995.800	1.248.000
Petrokok (%4 S)	1,76	2,27	1.059.800	1.385.600
Odun-talaş	0,12	0,21	2.142.600	2.683.800
Sibirya linyiti	1,85	3,39	2.419.000	3.109.200
Fuel oil (6 no)	1,22	1,56	2.466.600	3.085.800
Tunçbilek linyiti	3,84	6,17	2.811.200	3.623.600
Doğal gaz	0	0	2.866.000	3.582.000
Yatağan linyiti	6,15	9,08	2.996.000	3.856.400
LPG	0	0	3.478.000	4.348.000

Yakıt fiyatı ile yakıtın neden olduğu safsızlık birlikte değerlendirildiğinde, petrokok uygun görülmektedir. Atık lastik, atık plastik ve tahta-odun atıklar petrokok ile karıştırılıp kullanılabilir. Bu grubu 6 no fuel oil izlemektedir. Üçüncü grupta linyitler ve doğal gaz yer almaktadır.

Çevreye verilen önem ve baca gazı arıtma zorunluluğu nedeniyle, çevreyi kirleten yakıtların fiyatları, temiz yakıtlara göre daha yavaş artmaktadır (Çizelge 4.19). Bu eğiliminin artarak sürmesi beklenir. Türk linyitlerinin fiyatları da ısıl değer ve safsızlıklarının gerektirdiği düzeye yavaş yavaş inmektedir. Şu anda en karlı yakıtlar arasında bulunmasalar, orta sıralarda yer alsalar bile az kül içeren linyitler (örneğin Tunçbilek, Yatağan linyitleri), yakın bir gelecekte potansiyel kireç yakıtı olarak değerlendirilebilir.



Çizelge 4.19. Son iki yılda yakıt fiyatlarındaki artış

Yakıt	Eylül 1995 fiyatı *	Ekim 1997 fiyatı **	Artış katsayısı
Doğal gaz (sanayi)	6.589 TL/m ³	94.421	5,22
Dökme LPG	12.200 TL/kg	61.343	5,03
Fuel oil (6 no)	7.478 TL/kg	35.793	4,79
Linyit (Soma)	5.480 TL/kg	24.500	4,47

* Doğal Gaz Dergisi, 1995, sayı 40

** Doğal Gaz Dergisi, 1997, sayı 52

4.3.2. Yakıtların kirecin kullanım alanları açısından niteliksel değerlendirilmesi

Genel bölümde, kireç içindeki safsızlıkların, kullanım alanlarına etkileri incelenmiştir. Bu bilgiler, Çizelge 4.20'de niteliksel olarak toplanmıştır.

Çizelge 4.20. Kireç içindeki safsızlıkların kullanım alanlarına etkisi

Kullanım Alanı	Kül	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaSO ₄	CaCl ₂ NaCl, KCl
Demir çelik endüstrisi	-		-		-	-
NaOH geri kazanımı	-	-	-	-	-	-
CaC ₂ üretimi	-		-			
Petrol rafinasyonu	-	-				
Su arıtma	-					
Baca gazı arıtma	-	-				+
Cam ve Seramik	-			-		
Harç	+	+	+	+		
Yol yapımı, zemin stabilizasyonu	+	+	+	+		



Kireç kullanım alanları incelendiğinde, silis en çok sorun getiren safsızlıktır. Çeşitli yakıtlarla yapılan deneylerle üretilen kireçteki SiO₂ oranları Çizelge 4.10'da verilmiştir.

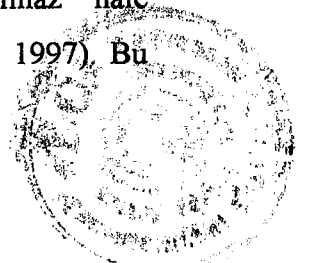
Çizelge 4.21'de, incelenen yakıtların kirecin kullanım alanlarına olan etkileri verilmektedir. Bu niteliksel değerlendirmenin sayısal formüllendirilmesi zordur. Her kullanım alanı için ayrı bir inceleme gerekir. Örneğin, kireç içindeki CaSO₄'ün metalurjide ve NaOH geri kazanımında, aktif kireç miktarını azaltmaktan çok öte zararı vardır.

Çizelge 4.21. Çeşitli yakıtların içerdikleri safsızlıklar açısından kullanım alanları ile ilgili niteliksel değerlendirme

Yakıt	Demir-Çelik Endüstrisi	NaOH Geri Kazanımı	CaC ₂ Üretimi	Petrol Rafinerisi	Su Arıtma	Baca Gazı Arıtma	Cam ve Seramik	Harç	Yol Yapımı ve Stabilizasyonu
PET	++	++	++	++	++	++	+	++	++
LPG	++	++	++	++	++	++	+	++	++
Doğal gaz	++	++	++	++	++	++	+	++	++
Odun	+	++	++	++	++	++	+	++	++
Atık lastik	-	--	++	+	+	+	+		
Fuel oil	-	--	+	+	+	+	+		
Petrokok	-	--	+	+	+	+	+		
Linyit (Sibirya)			-	+	+		--	++	++
Linyit G.Afrika			-	-	-		--	++	++
Zonguldak			-	-	-		--	++	++
Tunçbilek			--	--	-		--	++	++
Elbistan	-	--	--	--	--	-	--	++	++
Yatağan		--	--	--	--	-	--	++	++
Kangal	--	--	--	--	--	-	--	++	++
Soma	---	--	----	----	----	--	---	++	++
Saray	---	--	----	----	----	--	---	++	++
PVC		--	--		-	+	-	--	

4.3.3. NaOH geri kazanımı ile ilgili sayısal bir örnek

NaOH geri kazanımında; $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow 2\text{NaOH} + \text{CaCO}_3\downarrow$ reaksiyonunun yanısıra, $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CaSO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{CaCO}_3\downarrow$ reaksiyonu da oluşmaktadır. CaSO₄'ün varlığı geri kazanılan NaOH çözeltisini, Na₂SO₄ açısından zenginleştirmekte, böylece mol sayısına eşdeğer miktarda Ca(OH)₂ değil, sodyum hidroksiti kullanılmaz hale getirmektedir. 1 kg teknik NaOH 105.000 TL, 1 kg kireç 8.000 TL'dir (Eylül 1997). Bu



fiyatlar kullanılarak, yakıtların geri kazanımdaki değer düşürmesi CaSO_4 'a bağlı olarak aşağıdaki gibi gösterilebilir:

$$\text{Yakıtın kireç değerini düşürmesi} = \text{Kireç fiyatı (Safsızlık/100)} + 5,88(\text{NaOH mol fiyatı})X_{\text{CaSO}_4}$$

Bu durum petrokoku NaOH geri kazanım amaçlı kireç eldesinde, az elverişli bir duruma getirecektir (Çizelge 4.22). KOH geri kazanımında CaSO_4 'ın parasal açıdan olumsuz etkisi, NaOH geri kazanımından 4-5 kat fazladır.

Çizelge 4.22. NaOH geri kazanımı amacıyla, tüketilen kireçlerin üretimlerinde kullanılan yakıtların ekonomik sınıflandırılması

Yakıt	Safsızlık (%)		CaSO_4		Yakıtın kireç karlılığına olumsuz etkisi (TL/ton)	
	Paralel akışlı fırın	Yüksek fırın	Paralel akışlı fırın	Yüksek fırın	Paralel akışlı fırın	Yüksek fırın
Petrokok (% 4 S)	1,76	2,27	1,52	1,90	2.042.000	2.560.000
Odun atığı	0,14	0,21	0	0	2.144.400	2.684.800
Doğal gaz	0	0	0	0	2.866.000	3.582.000
Fuel oil (6 no)	1,23	1,57	1,14	1,43	3.172.800	3.971.400
Linyit (Tunçbilek)	3,84	6,17	0,76	0,95	3.281.800	4.211.600
LPG	-	-	-	-	3.478.000	4.348.000

NaOH ve KOH geri kazanımında kullanılacak kireç; odun, plastik atığı ve doğal gaz kullanılarak üretilmelidir.



5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Bu çalışmada; linyit, petrokok, ağır fuel oil, katı atıklar gibi düşük nitelikli yakıtların kireç endüstrisinde kullanım olanakları deneysel olarak incelenmiş ve aşağıdaki sonuçlar çıkarılmıştır:

a) Kireç endüstrisinde düşük nitelikli yakıtların kullanımı, çevreyi SO₂ açısından kirletmemektedir. Yakıt olarak petrokok kullanan kireç fırınlarında gerçekleştirilen ölçümlerde, kireç fırınlarından çevreye SO₂ emisyonunun çok düşük olduğu görülmektedir. Paralel akışlı (Maerz) ve yakıtın alttan verildiği yüksek fırınların (Macar) çalışma koşullarında, yükseltgenmemiş kükürtlü bileşik kalması mümkün değildir. Dolayısıyla, bütün kükürt çok büyük oranda kireç içinde tutulmaktadır. Yakıtın üstten yüklendiği diğer yüksek fırınlarda ise, az da olsa yükseltgenmemiş kükürtlü bileşik emisyonu mümkündür.

b) Kireç içindeki deneysel (gerçek) safsızlık, kireçteki kül ve CaSO₄ toplamından fazla bulunmuştur. Aradaki fark, yüksek sıcaklıkta kül ve kireç arasındaki kimyasal reaksiyonların neden olduğu "reaksiyonla oluşan safsızlıktır".

c) Reaksiyonla oluşan safsızlık, her yakıt türü ve sıcaklık değeri için, yakıt külünün ve CaO'ün üretilen kireç içindeki ağırlık yüzdeleri ile orantılıdır: $RS = k X_{CaO} X_{kül}$. Reaksiyonla oluşan safsızlık oranı, sıcaklıkla, ikinci dereceden bir polinoma $[a(\Delta T)^2 + b(\Delta T)]$ uygun olarak artmaktadır.

d) Reaksiyonla oluşan safsızlığın, kireçteki kül yüzdesine oranı ($RS/X_{kül}$), kullanılan yakıt külünün kireçle reaksiyona girme yatkınlığını verir. Kül ile kireç arasındaki reaksiyonlar, külün içindeki asidik oksitlerle (SiO₂, Al₂O₃,...), bazik CaO arasında gerçekleşir. Bu açıdan bakıldığında külün içindeki SiO₂ oranındaki artışı, reaksiyonla oluşan safsızlığı arttırması gerekir. Ancak yapılan deneylerde $RS/X_{kül}$ oranı ile $(SiO_2/X_{kül})_{ağırlıkça}$ arasında sistemli bir ilişki olmadığı görülmektedir.



e) Külün içindeki düşük sıcaklıkta eriyen tuzların (sodyum, potasyum tuzları, CaCl_2) oranı, reaksiyonla oluşan safsızlığı arttırmaktadır. Tuzların neden olduğu ergime sonucu, iyonik hareketliliğin arttığı CaO ve SiO_2 'in daha iyi temas ettiği ve reaksiyonun bu nedenle ilerlediği düşünülmektedir. Bu etkinin uygulamada yararı olabilir. Kalsinasyondan önce yakıt ve kireç taşının yıkanması ile sodyum ve potasyum tuzları uzaklaştırılabilir. Dolayısıyla kireç içindeki safsızlık azaltılabilir.

f) Ekonomik olarak kaliteli kireç elde etmek için fırın türünün, fırın sıcaklığının ve kullanılan enerji miktarının önemi büyüktür. Kirecin birim ağırlığı başına kullanılan enerjinin artışı, dolayısıyla yakıtın artışı kireç içindeki safsızlığı da arttırmaktadır.

g) Düşük nitelikli yakıt kullanımı, bir yandan yakıt giderini düşürürken, diğer yandan da kirecin değerini düşürmektedir. Safsızlığın miktarının, türünden önemli olduğu kullanım alanları için, bu iki etken birlikte ele alındığında; petrokok, atık lastik, atık plastik, tahta-odun atıkları en uygun yakıtlar olarak öne çıkmaktadır. Bu yakıtları sırasıyla, fuel oil (6 no), linyitler ve doğal gaz izlemektedir. Önümüzdeki yıllarda linyit fiyatlarının doğal gaz ve fuel oil fiyatlarına göre daha yavaş artması beklendiğinden, linyitler, kireç üretimi için potansiyel bir yakıt olarak görülmektedirler.

h) Kül- CaO arasındaki reaksiyonlara benzer biçimde, kireç taşının safsızlıkları ile kireç grasında da reaksiyonlar olmaktadır. Elde edilen sonuçların, kireç taşı içindeki safsızlıkları kapsayacak biçimde genişletilmesi yararlı ve anlamlı olacaktır.



KAYNAKLAR

Afşar, H. ve Karşılıyan, H., (1994), Analitik Kimyada Temel Çizelgeler, Filiz Kitabevi, İstanbul.

Akarsu, A., (1997), Aktif Kireç Analizi ile Kireç Miktarı Analizi, Bitirme Ödevi, YTÜ Kimya Mühendisliği Bölümü (yayınlanmamış).

Alekhovich, A.N., Bogomolov, N.I., Ivanova, N.I. ve Gladkov, V.E., (1987), "Sulphated Deposits When Burning Coals With Acidic Ash", Thermal Engineering, 34(2):108-109.

Başar, Y. ve Savaşçı, Ö.T., (1995), "Katı Atıklar ve Bu Atıklardan Plastiklerin Geri Kazanılması", Plastik, 5(22):37-42.

Bhattacharyya, A., (1987), "Treatment of Ammonia Liquor : Lime, Caustic Soda and Soda Ash Stills", Iron and Steel Engineer, 64(9): 35-39.

Boynton, R.S., (1980), Chemistry and Technology of Lime and Limestone, John Wiley and Sons, New York.

Brady, M. E., Burnett, M.G. ve Galwey, A.K., (1993), "Aspect of the Efficiency of Calcium Salts for the Retention of Sulphur in Coal Ash During Combustion at 1200 K", Journal Chemical Technical Biotechnology, 57: 313-320.

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

Chang, K.K., Flagan, R.C., Gavalas, G.R. ve Sharma, P.K., (1986), "Combustion of Calcium-Exchanged Coals", Fuel, 65:75-80.

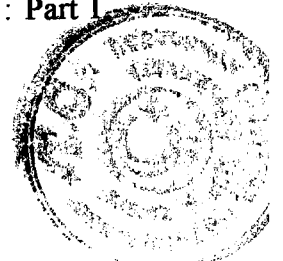
Cheremisinoff, P. N. ve Morresi, A. C., (1976), "Energy from Solid Wastes", Pollution Engineering and Technology, Marcel Dekker, Inc., New York.

Claude, J., (1995), La Chaux, Editions Nathan Communication, Paris.

Colin, F., (1994), "Possibilites d'Utilisation Agricole des Boues de Stations d'Epuration Traitees a la Chaux," 8. International Lime Congress, Jun 1994, Berlin.

Cunill, F., Izquierdo, J. F., Martinez, J.C., Tejero J. ve Querol, J., (1991), "Influence of Different Additives on The Reaction Between Hydrated Lime and Sulfur Dioxide", Environmental Progress, 10(4): 273-277.

Dorris, G.M. ve Allen, L. H., (1989), "Conductivity Sensors for Slaker Control : Part I. Laboratory Results", Journal of Pulp and Paper Science , 15(4): 5122-5131.



Duo, W., Kirkby, N.F., Seville, J.P.K. ve Clift, R., (1995), "Alteration With Reaction Progress of the Rate Limiting Step For Solid-Gas Reactions of Ca-Compounds with HCl", *Chemical Engineering Science*, 50(13): 2017-2027.

Ershov, V.A., Kislenko V.A. ve Laryushkina, Y.A., (1994), "Tolerable Alumina Content of Lime Used in Manufacturing Calcium Carbide", *Russian Journal of Applied Chemistry*, 67(11):1666-1668.

Fuertes, A.B., Artos, V., Pis, J. J., Marban, G. ve Palacios, J. M., (1992), "Sulphur Retention by Ash During Fluidized Bed Combustion of Bituminous Coals", *Fuel* 71:507-511.

Fenoul, L. A. ve Lynn, S., (1995), "Study of Calcium-Based Sorbents for High-Temperature H₂S Removal. 1. Kinetics of H₂S Sorption by Uncalcined Limestone", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34(7): 2324-2333.

Fenoul, L. A. ve Lynn, S., (1995), "Study of Calcium-Based Sorbents for High-Temperature H₂S Removal. 2. Kinetics of H₂S Sorption by Calcined Limestone", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34(7): 2334-2342.

Gary, J. H. ve Handwerk, G.H., (1975), "Petroleum Refining Technology and Economics", *Chemical Processing and Engineering*, Ed. L.F.Albright, R.N.Maddox, J.J.Mcketta, Marker Dekker, Inc., London.

Goslar, W. H., (1989), "Brennstoffalternativen Zulu Koks Bei Konventionellen Schachtofen," *Zement-Kalk-Gips*, 42(1):21-26.

Gosman, D., (1992), "The Refuse of Petroleum and Petrochemical Waste in Cement Kilns", *Environmental Progress*, 11 (1):1-6.

Goyon, H. ve Gaultier, S., (1994), "Chaux Vive en Etang de Pisciculture", 8. International Lime Congress, Jun 1994, Berlin.

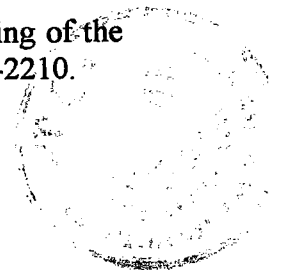
Gray, V.R., (1986), "Retention of Sulphur by Laboratory-Prepared Ash From Low-Rank Coal", *Fuel*, 65:1618-1619.

Gürüz, K. ve Atamer, B.,(1980), "Kalsiyum Oksit ile Briketlenmiş Çayırhan-Bey pazarı Linyitinin Yanması Esnasında Kükürt Dioksit Tutulması", *Doğa*, 4(1):38-42.

Gürüz, K. ve Çelebi, S., (1979), "Sulphur Removal by Pyrolysis of Turkish Lignites", *Fuel*, 58: 893-895.

Hamdullahpur, F., Ugursal, V.I. ve Guangxi, Y., (1994), "Fluidized Bed Combustion", *Coal Resources, Properties, Utilization, Pollution*, Ed.: O. Kural, Özgün A.Ş., İstanbul.

Hajaligol, M.R., Longwell, P.L. ve Sarofim, A.F., (1988), "Analysis and Modelling of the Direct Sulfation of CaCO₃", *Industrial Engineering Chemistry Research*, 27:2203-2210.



Hartman, M. ve Coughlin, R.W., (1976), "Reaction of Sulfur Dioxide With Limestone and the Grain Model", *AIChE Journal*, 22(3):490-498.

Hartman, M., Hejna, J. ve Beran Z., (1979), "Application of the Reaction Kinetics and Dispersion Model to Gas-Solid Reactors for Removal of Sulfur Dioxide from Flue Gas", *Chemical Engineering Science*, 34:475-483.

Johansen, K. ve Ostergaard, K., (1991), "High-Temperature Reaction Between Sulphur Dioxide and Limestone-I.Comparison of Limestones in Two Laboratory Reactors and A Pilot Plant", *Chemical Engineering Science*, 46(3):827-837.

Johansen, K. ve Ostergaard, K., (1991), "High-Temperature Reaction Between Sulphur Dioxide and Limestone-II.An Improved Experimental Basis for A Mathematical Model", *Chemical Engineering Science*, 46(3):839-845.

Johansen, K. ve Ostergaard, K., (1991), "High-Temperature Reaction Between Sulphur Dioxide and Limestone-III.A Grain-Micrograin Model and Its Verification", *Chemical Engineering Science*, 46(3):847-853.

Kocabıyık, S., Gökmen, S., Dinçer, S. ve Kadirgan, N., (1993), "Kireç Üretiminde, Petrokok Kullanımı Sonucu Açığa Çıkan SO₂ Emisyonunun İncelenmesi", *Üçüncü Yanma Sempozyumu*, 19-21 Temmuz 1993, İstanbul.

Kocabıyık, S., Dinçer, S. ve Kadirgan, N., (1995), "The Investigation of The Use of Petrocoke in Lime Industry Considering Product Quality, Economy and Environment", *Efficiency, Costs, Optimization, Simulation and Environmental Impact of Energy Systems*, 11-14 Temmuz 1995, 636-639, İstanbul.

Kural, O., (1988), "Diğer Önemli Karbonlu Ürünlerin Tanıtılması", *Kömür Kimyası ve Teknolojisi*, Ed.: Orhan Kural, İstanbul.

Lyngfelt, A. ve Leckner, B., (1989), "SO₂ Capture in Fluidised-Bed Boilers: Re-Emission of SO₂ Due to Reduction of CaSO₄", *Chemical Engineering Science*, 44(2):207-213.

Majid, A., Sparks, B. D., Capes, C.E. ve Hamer, C.A., (1990), "Coagglomeration of Coal and Limestone to Reduce Sulphur Emissions During Combustion", *Fuel*, 69:570-574.

Mark, H., Donald F., Othmer, F., Overberger, C.G. ve Seaborg, G.T., (1981), "Lime and Limestone", *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley and Sons. 14:343-367.

Mark, H., Donald F., Othmer, F., Overberger, C.G. ve Seaborg, G.T., (1981), "Calcium Carbide", *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley and Sons., 4: 505- 519.



Mura, G. ve Lallai, A., (1992), "On The Kinetics of Dry Reaction Between Calcium Oxide and Gas Hydrochloric Acid", *Chemical Engineering Science*, 47(9-11):2407-2411.

Nelson, W.L., (1958), "Petroleum Refinery Engineering", *Chemical Engineering Series*, McGraw-Hill Book Company, New York.

Newton, G. H., Chen, S.L. ve Kramlich, J.C., (1989), "Role of Porosity Loss in Limiting SO₂ Capture by Calcium Based Sorbents", *AIChE Journal*, 35(6):988-994.

Nguyen, Q.T. ve Watkinson, A.P., (1993), "Sulphur Capture During Gasification of Oil Sand Cokes", *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 71: 401- 409.

Oates, J.A.H., (1992), "Solution Characteristics of Quicklime in Basic Oxygen Steelmaking Slags", 1st European Technical Conference, 15-16 Oct.,1992, Köln.

Osborn, G. A., (1992), "Review of Sulphur and Chlorine Retention in Coal-Fired Boiler Deposits," *Fuel*, 71: 131-142.

Öner, M., Öner, G., Bolat, E., Yalın, G., Kavlak, Ç. ve Dinçer, S., (1989), "The Effect of Ash Constituents on The Liquefaction Yield of Turkish Lignites and Asphaltites", *Fuel*, 73(10):1658-1666.

Özgün, T. ile 19.12.1996 Tarihinde Yapılan Görüşme.

Özpeker, I. ve Maytalman, D., (1977), "Bazı Kömür Küllerinde İz Öğelerin Dağılımı", *Tübitak 6. Bilim Kongresi*, 183-197.

Ping, W.L., (1978), "SO_x Removal and Acid Neutralization with Its By-Product", *Environmental Science and Technology*, 12(9):1081-1083.

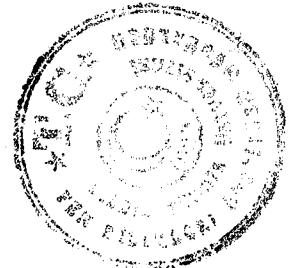
Pol'shikov, G.V., Bogomyakov, V.I., Maksimov, V.I, Shishkin, Yu. I., Basaev I. P. ve Vanzha, A.N., (1989), "Influence of Lime Calcination on Technical and Economic Factors in Converter Steelmaking", *Steel In the USSR.*, 19(5): 212- 214.

Puiatti, B., (1992), "Utilisation de la Chaux Vive Pour le Traitement des Craics en Terrassements", 1st European Technical Conference, Köln.

Quanguo, Z. Ve Bailiang, Z., (1991), "Study of The Interrelation Between and The Desulphurization of Honeycomb Briquettes", *Fuel*, 70-:670-671.

Richardson, B. ve Uloth, V.C., (1990), "Kraft Lignin: A Potential Fuel for Lime Kilns," *Tappi Journal*, 73(10):191-194.

Rivers, M.J.P., (1994), "Developments in the Treatment and Disposal of Rotary Kiln Dust," 8. International Lime Congress, Jun 1994, Berlin.



Rossi, L.S., Nebra, S. A., Silva, R.J. ve Menon, G.J., (1995), "Study of Emissions and The Use of Secondary Fuels in Cement Plants", Efficiency, Costs, Optimization, Simulation and Environmental Impact of Energy Systems, 11-14 Temmuz 1995, İstanbul.

Schouten, J.C. ve Bleek, C.M., (1988), "The Influence of Oxygen-Stoichiometry on Desulfurization During FBC: A Simple Sure Modeling Approach", Chemical Engineering Science, 43(8):2051-2059.

Schürmann, E. ve Martin, H., (1990), "Thermodynamics of Desulphurization Reactions During the Treatment of Hot Metal with Calcium and Calcium Compounds", Steel Research, 61(2): 64-71.

Sharma, P.K., Gavalas, G.R. ve Flagan, R.C., (1987), "Calcium Pretreatment of Coal for Sulphur Emissions Control in Combustion", Fuel, 66:207-209.

Shearer, J.A., Johnson, I. and Turner, C.B., (1979), "Effects of Sodium Chloride on Limestone Calcination and Sulfation in Fluidized-Bed Combustion", Environmental Science and Technology, 13(9):1113-1118.

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

Silva, R. J. ve Nebra, S.A., (1995), "Thermoeconomics Analysis of Cement Production Plants", Efficiency, Costs, Optimization, Simulation and Environmental Impact of Energy Systems, 11-14 Temmuz 1995, İstanbul.

Simons, G.A., Garman, A.R. ve Boni, A.A., (1987), "The Kinetic Rate of SO₂ Sorption by CaO", AIChE Journal, 33(2):211-217.

Simons, G.A. ve Rawlins, W.T., (1980), "Reaction of Sulfur Dioxide and Hydrogen Sulfide with Porous Calcined Limestone", Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 19:565-572.

Sinko, K., Pöpple, L., Gabor, M. and Migaly, B., (1988), "Study of The Binary CaCO₃-SiO₂ System By Quantatitative DTA", Journal of Thermal Analysis, 33:1003-1012.

Smith, J., (1982), "What To Do With Europe's Plastics Waste?", Chemical Engineering, 89(10):20E-20H.

Snell, F. D. ve Ettore, L.S., (1972), Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis, 15:202-233, 1972.

Strauss, G., (1982), Chemical Feedstocks From Coal, Ed: J. Falbe, J. Wiley and Sons, New York.

Torres, R.J., Wall, T.F., Longwell, J.P. ve Sarofilm, A.F., (1993), "Sulphur Retention as CaS(s) During Coal Combustion: A Mathematical Study to Define Mechanisms and Possible Technologies", Fuel, 72(5):633-643.



Tümen, F., (1988), "Linyit Uçucu Külünün Çözünürlüğü Üzerine Bir Araştırma", Doğa, 12(1):88-96.

Türk Çevre Mevzuatı, (1992), Cilt II, Türk Çevre Vakfı Yayını, Ankara.

Watkins, R. N., (1981), Petroleum Refinery Distillation, Gulf Publishing Company, London.

Wieczorek, C.K., (1988), "Solid-Gas Reactions: Study of Sulphation of Limestone Using Thermogravimetry", Journal of Thermal Analysis, 33: 407-411.

Weinell, C.E., Jensen, P.I., Johansen, K. Ve Livbjerg, H., (1992), "Hydrogen Chloride Reaction with Lime and Limestone: Kinetics and Sorption Capacity", Ind. Eng. Res., 31:164-171.

Weinstein, B., (1989), "Reaction of Acid Gases with Solid Alkali Flowing in a Duct: SO₂ Reaction with Lime", Ind. Eng. Res., 28:246-250.

Wong, L. L. ve Bradt, R. C., (1995), "Lime Refractories with Limestone and Synthetic Calcium Hydroxide Additions", Journal of the American Ceramic Society, 78(6):1611-1616.

Zaugg, S.D., Blackham, A. U., Hedman, P. O. And Smoot, L. D., (1989), "Sulphur Pollutant Formation During Coal Combustion", Fuel, 68 :346-353.

Zuideveld, P. L. ve Berg, P.J., (1971), "Design of Lime Shaft Kilns", Chemical Engineering Science, 26:875-883.

Annual Book of ASTM Standards, "Standard Specification for Hydraulic Hydrated Lime for Structural Purposes," ASTM C 141- 85: 115- 117,1989.

Annual Book of ASTM Standards, "Standard Test Methods for Chemical Analysis of Limestone, Quicklime and Hydrated Lime," ASTM C 25-90,1990.

ASTM Standards in Building Codes, "Standard Specification for Quicklime for Structural Purposes," ASTM C 5- 79, 1989.

ASTM Standards in Building Codes,"Standart Methods of Chemical Analysis of Limestone, Quicklime and Hydrated Lime," ASTM C 25-81a, 1983.

Fransız Kireç Üreticileri Sendikası(Chambre Syndicale Nationale des Fabricants de Chaux Grasses et Magnésiennes)."Captation de HCl et HF," La Chaux Dans le Traitement des Effluents Gazeux. Paris: Sept. 1992.



Fransız Kireç Üreticileri Sendikası (Chambre Syndicale Nationale des Fabricants de Chaux Grasses et Magnésiennes). "La Chaux," La Chaux Dans le Traitement des Eaux. 2, Paris:1995.

İstanbul Ticaret Odası, "Çimento Hammaddeleri ve Yapı Malzemeleri," Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu Çimento Hammaddeleri ve Yapı Malzemeleri Çalışma Grubu Raporu. 2: 95- 116, Nisan 1996.

Türk Standartları Enstitüsü. "Turb ve Linyitlerde Kül Tayini," TS 1042, Eylül 1971.

Türk Standartları Enstitüsü. "Eschka Metodu ile Maden Kömüründe Toplam Kükürt Tayini," TS 363, Haziran 1979.

Türk Standartları Enstitüsü. "Kireçler-Yapılarda Kullanılan Kimyevi ve Fiziki Deney Metotları," TS 32, Nisan 1993.



ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi	7 Haziran 1964	
Doğum Yeri	Çorum	
Lise	1979-1981	Yeni Levent Lisesi
Lisans	1983- 1988	Yıldız Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü
Yüksek lisans	1989-1990	Yıldız Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Bölümü
Doktora	1990-1998	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Bölümü
Çalıştığı kurumlar	1989-Devam ediyor	YTÜ Kimya Mühendisliği Bölümü Araştırma Görevlisi