

MİKRODALGA İLE ÖN İŞLEM UYGULAMANIN KİREÇTAŞI KALSİNASYONUNA ETKİSİ

Effect of Application of Microwave Pretreatment on Limestone Calcination

Geliş (received) 02 Nisan (April) 2009; Kabul (accepted) 15 Mayıs (May) 2009

Özen KILIÇ (*)

ÖZET

Bu çalışmada mikrodalga ile ısıtmanın kireçtaşı üzerinde meydana getirebileceği etkiler incelenmiş; kireçtaşı kalsinasyonuna sağlayabileceği faydalar belirlenmeye çalışılmıştır. Çalışma iki aşamada gerçekleştirilmiştir. Birinci aşamada, kireçtaşı örnekleri farklı güç ve sürelerde mikrodalga ile muamele edilmiş, ardından sonik hız (P-dalgası) ve özgül yüzey alanı değerleri belirlenmiştir. Yapılan deneyler ile örneklerde meydana gelen değişiklikler belirlenmeye çalışılmıştır. İkinci aşamada, birinci aşama için mikrodalgada bekletilen örneklerin bir kısmı, kül fırınında 1000°C'de bekletildikten sonra sonik hız (P-dalgası) ölçümü yapılmış ve özgül yüzey alanı belirlenmiştir. Yapılan deneyler sonunda, mikrodalga yardımcı kireçtaşı kalsinasyonun işlem süresini azalttığı, buna bağlı olarak da enerji maliyetini ve CO₂ salınımını düşürdüğü belirlenmiştir.

Anahtar Sözcükler: Kireçtaşı Özellikleri, Mikrodalga Isıtma, Kalsinasyon, P-Dalgası, Özgül Yüzey Alanı

ABSTRACT

In this study, the effects of microwave heating on limestone were investigated and its benefits for the limestone calcination were tried to be determined. The study was conducted in two stages. Firstly, the limestone samples were treated with microwave for different output power and durations, then sonic velocity (P-wave) and specific surface area of the samples were determined. The differences between the samples were tried to be determined by these experiments. Secondly, some processed samples with microwave in the first stage were kept in 1000°C, also sonic velocity (P-wave) of the samples was measured and specific surface area of the samples was determined. At the end of the tests, limestone calcination by microwave was found to decrease the calcinations process time and, in addition, reduce the energy costs and CO₂ release.

Keywords: Limestone Characteristics, Microwave Heating, Calcination, P-Wave, Specific Surface Area

(*) Doç.Dr. Özen KILIÇ, Çukurova Üni. Müh. Mim. Fak. Maden Müh. Böl. Balcalı/Adana zenkilic@cu.edu.tr

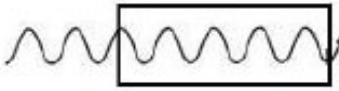

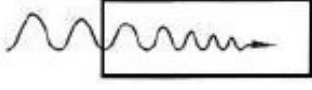

1 GİRİŞ

Mikrodalga fırınlar şu an için daha çok gıda sektöründe geleneksel pişirme yöntemlerine göre daha hızlı ve ekonomik olmaları nedeni ile yaygın olarak kullanılmaktadır. Mikrodalga uygulamaları ileri seramik ürünlerinin hazırlanmasında, geleneksel askeri uygulamalarda, iletişim sistemleri endüstrisinde, tarımda, tıpta ve yeni malzemelerin hazırlanmasında gün geçtikçe artan bir hızla kullanım alanı bulmaktadır (Haque, 1987; Rowson ve Rice, 1990; Marland vd, 2000). Madencilikte ise mikrodalga enerjisi, ısıtma, kurutma, liç işlemi, kavurma, ergitme, oksitli minerallerin karbo-termik redüksiyonu gibi işlemlerin uygulanmasında kullanılmaktadır. Endüstriyel işlemler için mikrodalga, düşük enerji maliyeti, üretilmesi düşünülen ürünün değerini ve miktarını artırması ve işlem zamanını azaltmasından dolayı tercih edilmektedir (Agrawal vd, 2005). Mikrodalga enerjisi kullanan yöntem, çok hızlı ve üniform olarak ısıtma yapması, uçucu kimyasal maddeleri ortadan kaldırması ve işlemler sırasında çatlamaya neden olan termal gerilmeleri azaltması vb. bir çok avantaja sahiptir (Yıldız ve Alp, 1999; Clark vd, 2000).

Seçilen frekansa göre elektromanyetik dalgaların dalga boyu 1 mm'den 1 m'ye, frekansı ise 0,3'den 300 GHz'e kadar değişiklik gösterebilmektedir (Kingston ve Jassie, 1985; Stephen, 1997). Endüstriyel, bilimsel ve tıbbi uygulamalar için kullanılacak frekanslar 915 ± 25 , 2450 ± 13 , 5.800 ± 75 ve $22,125 \pm 125$ MHz'dir. Bu frekanslar

Amerikan Federal İletişim Komisyonu'nca endüstriyel, bilimsel ve tıbbi uygulamalar için tespit edilmiştir. Bu frekanslardan 2.450 MHz (dalga boyu 12 cm) en çok kullanılan frekanstır ve ev tipi mikrodalga fırınlarda kullanılmaktadır. Ev tipi bir mikrodalga sisteminin tipik enerji çıkışı 600-700 W'tır. Bu sebeple mikrodalga fırının haznesine 5 dakika içerisinde yaklaşık 43.000 cal enerji iletilmektedir (Decareau, 1985). Mikrodalga, "kızılötesi" ve "görünür ışık" gibi yansımakta, iletilmekte ve absorbe edilmektedir. Mikrodalga fırın, içinde enerji dalgalarının duvarlarından yansıdığı bir sistem olarak tasarlanmış metalik bir kutudur. Mikrodalgalar cam, seramik, plastik ve kağıt gibi birçok maddenin içinden geçebilme özelliğine sahiptirler (Agrawal vd, 2005).

Bir maddenin mikrodalga enerjisi kullanılarak ısıtılması, o maddenin üzerine gelen mikrodalga ışınımını absorbe etmesine ve bünyesine aldığı bu enerjinin yardımıyla, molekülleri arasında meydana gelen titreşim ve sürtünmeler sonucunda sıcaklığının artması ilkesine dayanmaktadır. Bir maddenin mikrodalga ile etkileşime geçip ısı üreten kısımları polar molekülleridir (Ohlsson ve Risman, 1978; McGill vd, 1988). Metaller saydam olmadıkları için mikrodalgalar yüzeyden yansıma yaparlar. Bu nedenle metaller mikrodalga ile ısıtılamaz. Genelde metaller yüksek iletkenliğe sahiptir ve iyi yansıtıcıdır. Mikrodalga ile mikrodalga enerjisi mükemmel soğurabilen malzemeler kolaylıkla ısıtılabilir (Şekil 1).

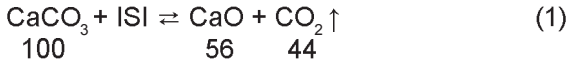
| | <u>Malzeme Tipi</u> | <u>Mikrodalga'nın nüfuz etmesi</u> |
|---|---|------------------------------------|
|  | Geçirimli (düşük dielektrik kaybı) | Toplam geçirim |
|  | Saydam olmayan (kondüktör, metaller) | Yok (yansıma olmuş) |
|  | Soğurulma (kayıpsı dielektrik) | Kısmen toplam geçirim |
|  | Soğurulma (Karıştırılmış) | Kısmen toplam geçirim |

Şekil 1. Malzemenin mikrodalga ile etkileşimi (Sutton, 1989; Yıldız ve Alp, 1999).

1960'lı yıllardan itibaren seramik malzemelerin hazırlanmasında mikrodalga uygulanmaya başlamıştır. Seramik malzemelerde mikrodalga enerjisi, sentezleme, kurutma, kalsinasyon ve sinterleme gibi işlemler için kullanılmaktadır. Mikrodalga ısıtma geleneksel ısıtmadan farklı temellere sahiptir. Geleneksel işlemde seramik malzeme ısıtılmasında dıştan ısıtma kaynağı kullanılır. Mikrodalga işleminde ise seramik malzeme, iç kısmından mikrodalga'nın geçip etkileşmesiyle ısınmaya başlar. Buradan da anlaşılacağı gibi bu içsel ve hacimsel ısınmanın sonucu olarak mikrodalga işlemindeki malzemelerde ısıtmanın akımı ve termal gradyentleri, geleneksel ısıtma işleminin tersidir (Sutton, 1989; Meredith, 1997).

Bu çalışma, yüksek sıcaklık gerektiren seramik sektöründe mikrodalga ile ısıtma teknolojisinin başarı ile uygulanması nedeni ile, kireç üretim prosesinde de mikrodalga enerjisi kullanılması halinde oluşabilecek yararların belirlenmesi amacı ile şekillendirilmiştir.

Kireç, kireçtaşının fırınlarda 900 °C civarındaki sıcaklıklarda kalsine edilmesi ile elde edilmektedir (Eşitlik 1) (Turkdogan, 1973; Boynton, 1980; Borgwardt, 1985). Pratikte ise kireç, 1000 °C civarındaki sıcaklıklarda üretilebilmektedir (Kılıç, 2005).



Kireç antik çağlardan beri bilinen ve çok yönlü kullanımı olan bir maddedir. Kireç üretiminin hammaddesi kireçtaşıdır. Kireçtaşları yüksek kalsiyum içeren kireçtaşı ve dolomitik kireçtaşı olmak üzere kabaca iki sınıfa ayrılabilir. Oluştığı yere, içerdiği safsızlıkların cinsi ve miktarına, kullanım alanlarına göre 40 kadar kireçtaşı cinsi bulunmaktadır (Erol vd, 1998; Oates, 1998).

1 kg kireçtaşı (CaCO₃) dekompozisyonu (Eşitlik 1) için 900 °C sıcaklıkta 733 kcal'e ihtiyaç vardır (kimyasal reaksiyon ısısı). Dekompozisyon sıcaklığına erişilene kadar verilecek 442 kcal/kg da hesaba katılırsa toplam enerji yaklaşık olarak 1175 kcal/kg CaO'e çıkmaktadır (pratikte ısı geri kazanılabildiğinden bu ısı, kayıplar dahil 900 kcal/kg CaO'nun altına kadar düşebilmektedir) (Duda, 1985; Imhof, 2000; Lokman, 2000; Wolter, 2000).

Kireçtaşının fırınlarda yakılması ile elde edilen sönmemiş kirecin ekonomik ve aynı zamanda iyi kalitede üretilebilmesi için proses girdileri olan kireçtaşı, yakıt ve refrakter malzemenin uygun olarak seçilmesi gerekmektedir. Dünyada kireç üretimi, eskitip fırınlar, bilgisayar kontrollü modern dikey ve yatay fırınlarda gerçekleştirilmektedir. Ülkemizde ise kireç üretimi, bilgisayar kontrolsüz geleneksel Eberhart fırınları, bilgisayar kontrollü tek şaftlı dik fırınlar (Eltez, Nikex vb.) ve çift şaftlı Maerz fırınları ile gerçekleştirilmektedir (Buyuran, 1985).

Türkiye'de kireç üretimi yapılan fırınların toplam kapasitesi 4.700.000 ton'dur. Bunun %58'i özel sektör (2.745.000 ton), %42'si kapalı devre üretim yapan tesisler yani ürettikleri ürünü kendileri tüketen tesisler (kağıt, şeker, soda ve entegre çelik tesisleri) (1.955.000 ton) tarafından karşılanmaktadır. Ülkemizde 2007 yılı kireç üretiminin kireç satışları baz alınarak 3.600.000 ton olarak gerçekleştiği tahmin edilmektedir (Miller, 2008). Bu üretim payı ile Türkiye dünyada kireç üretimi sıralamasında ABD, Japonya, Almanya, Meksika ve Kore'nin ardından 6. sırada yer almaktadır.

Kalsinasyon için kullanılan ve ton bazında kireç üretim giderinin %40-50'sini oluşturan yakıtın tür ve kalitesinin üretilen kireç kalitesine olan etkisi çok büyük boyutlardadır. Bazı yakıtlarda gözenekli, yumuşak pişmiş, reaktif kireç; bazılarıyla ise az gözenekli sert pişmiş, az reaktif kireç üretilebilmektedir. Kullanılan yakıt, kirecin kükürt ve safsızlık içeriğine de etki etmektedir. Ayrıca oluşturduğu emisyonlarla da çevre kirliliğini etkilemektedir.

Ülkemizde çeşitli bölgelerde kireç üretimi yapan fırınlar incelendiğinde, fırın modernizasyon derecesinin artmasına bağlı olarak kireç üretimi için harcanan özgül enerji miktarında ve çevreyi kirlüten fırın baca gazı emisyon değerlerinde azalma olduğu görülmüştür (Kılıç, 2005). Bu nedenle, kireç fırınlarında iyileştirme çalışmaları yapılması ve alternatif yakma sistemleri kullanılması kaçınılmaz olmaktadır. Bu bağlamda, kireç üretiminde alternatif yakma sistemleri kullanılması üzerine birçok araştırmacı çalışmalar yapmış ve fosil yakıtların kullanılmasından kaynaklanan CO₂ emisyonlarının azalacağını vurgulamışlardır (Steinfeld vd, 1992; Durisch, 1991; Imhof, 2000).

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

Dünya İş Konseyi Sürdürülebilir Gelişme Komisyonu, atmosfere salınan CO_2 emisyonlarının %5'inin çimento endüstrisi, %50'sinin kimyasal prosesler, %40'ünün yakıt yakma sistemleri ve geri kalan kısmının ise nakliyat/taşıma faaliyetlerinden kaynaklandığını belirtmektedir (IEA, 2003). Kireç üretiminden kaynaklanan karbondioksit emisyonlarının ise yaklaşık olarak %1 kadar olduğu tahmin edilmektedir (Oates, 1998). Bu salınımın %20-40 oranında azaltılabilmesi, alternatif yakma sistemlerinin oluşturulması, fırınlarda kullanılan yakıt tiplerinin yeniden düzenlenmesi veya alternatif kaynaklar/yakıtlar kullanılması ve CO_2 depolama sistemleri geliştirilmesi ile mümkün olabilecektir.

Bu çerçevede, yapılan çalışma ile farklı boyutlarda hazırlanmış kireçtaşı örnekleri, kireç üretmek amacıyla mikrodalga ve mikrodalga+kül fırını birlikte kullanılarak kalsine edilmiştir. Çalışma kapsamında, işlem (kalsinasyon) zamanında meydana gelebilecek azalmalar ve kireçtaşında meydana gelen kirece dönüşümler belirlenmeye çalışılmıştır.

2 MALZEME VE YÖNTEM

Deneylerde kullanılan örnekler, Çukurova Bölgesi'nde oluşmuş Ceyhan kireçtaşları ve Karaisalı kireçtaşlarından alınmıştır. Bölgeden alınan kireçtaşı örnekleri üzerinde kimyasal, petrografik, ısı (termal) ve fiziksel analizler gerçekleştirilmiş ve farklı fırın (mikrodalga ve kül fırını) koşullarında bekletilen/kalsine edilen örneklerin özgül yüzey alanı değerleri belirlenmiştir.

2.1 Kimyasal Analiz

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

2.2 Petrografik ve Mineralojik Analiz

Petrografik ve mineralojik incelemelerin gerçekleştirilmesi amacıyla kireçtaşı örneklerinden 0,02 mm kalınlığında ince kesitler hazırlanmış ve bu kesitler, polarizan mikroskop (Olympus BH-2) ile incelenmiştir.

2.3 Özgül Yüzey Alanı Ölçümü

Özgül yüzey alanı ölçümü, BET yöntemiyle Micromeritics Flow Sorb II-2300 cihazı kullanılarak, sıvı azot ortamında azot (N_2) gazı adsorpsiyonu tekniğine dayalı olarak gerçekleştirilmiştir.

2.4 Termal Analizler (TG-DTA)

Analizler, -0,5 mm boyutundaki örnekler üzerinde Setaram 92 16 TG-DTA cihazı ile yapılmıştır. TG-DTA Analizleri (Thermo-Gravimetric/Differential Thermal Analyser), 10 °C/dk ısıtma hızı ile 1400 °C maksimum sıcaklığa çıkılarak argon atmosferinde dinamik koşullar altında gerçekleştirilmiştir.

2.5 Pişirme/Kalsinasyon Çalışmaları

Kireçtaşı pişirme işlemleri, -0,5 mm boyutuna indirilmiş toz kireçtaşları ve 5x5x5 cm boyutlarında kesilmiş kireçtaşı küpleri üzerinde gerçekleştirilmiştir.

Pişirme işlemleri laboratuvar tipi kül fırınında (Electromag, tmax: 1260°C, ±2°C) ve mikrodalga fırında gerçekleştirilmiştir. Kullanılan mikrodalga fırının dalga frekansı 2.450 MHz, dalga boyu ise 12,2 cm'dir. Her iki ortamda gerçekleştirilen pişirme deneylerinde -0,5 mm boyutuna indirilmiş kireçtaşı örneklerinden yaklaşık 10'ar gram kullanılmıştır. -0,5 mm boyutundaki örneklerle özgül yüzey alanı, küp örneklerle ise sonik hız belirleme çalışmaları yapılmıştır.

Kireçtaşı örneklerini (-0,5 mm boyutunda ~10 g 1 saat (Kılıç, 2005); 5x5x5 cm boyutunda 240 dk (Kılıç, 2006) kirece tamamen dönüştürmek; yumuşak pişmiş tipte kireç elde etmek için kül fırınında 1000°C sıcaklıkta bekletmenin yeterli olduğu, önceki dönemlerde yapılan çalışmalarla belirlenmiştir. Bu nedenle, deneyler sırasında kullanılacak kireçtaşı miktarı ve boyutunu, kalsinasyon süresi ve sıcaklığını belirlemek amacıyla ayrıca deneyler yapılmamıştır.

Mikrodalga fırın ile pişirme/kalsinasyon, işlem zamanını azaltması, düşük enerji maliyeti ve CO₂ salınımını düşük tutmasından dolayı tercih edilmiştir.

2.6 Sonik Hız Ölçümü (P-dalgası)

Pundit cihazı (CNS Farnel Pundit Plus-C) ile yapılan P-dalgası ölçümü alıcı ve verici arasında 54 kHz frekans kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ölçümlerde örnek yüzeyinde oluşabilecek pürüzlülüğün giderilmesi amacıyla alıcı ve vericiyle temas halinde bulunan kireçtaşı/kireç yüzeyleri alüminyum folyo ile kaplanmıştır.

3 DENEY SONUÇLARI VE DEĞERLENDİRME

Seçilen kireçtaşı örnekleri (Ceyhan, Karaisalı) makroskopik olarak farklılıklar sunmaktadır. Ceyhan kireçtaşları açık renkli/kirli beyaz, sık ve rekristalize tanelerden yapıları, Karaisalı kireçtaşları ise kirli beyaz ve açık gri renkli ince tanelerden yapılarıdır. Her iki kireçtaşı da mikro çatlak ve kırıklar içermemektedir.

Kireç üretiminde kireçtaşlarının tane yapılarının sıklığı ve tek eksenli basınç dayanımı oldukça

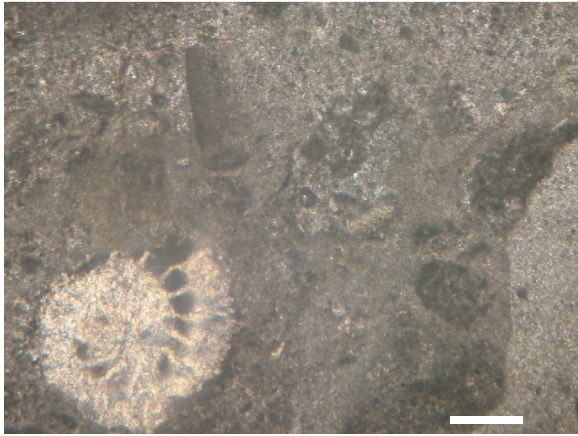
dayanımlarının yüksek olması kireçtaşlarının kompakt/sıkı yapıları olduğunu, kırık çatlak içermediğini ve pişme sırasında tozlaşmadan, parçalanmadan pişeceğini göstermektedir.

Kireçtaşı örnekleri üzerinde yapılan kimyasal analizler sonucunda örneklerin CaCO₃ oranının % 98,6'dan büyük olması, safsızlık (SiO₂, Fe₂O₃, Al₂O₃) oranlarının ise oldukça düşük olması örneklerin kaliteli ve deneyler için uygun olduğunu göstermiştir (Çizelge 2).

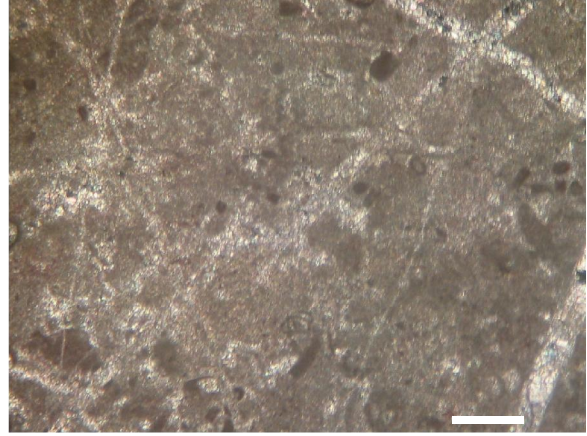
Petrografik ve mineralojik incelemeler sonucunda Karaisalı kireçtaşlarının değişik boyutlarda (irili-ufaklı) (470±152 µ) tanelerden, Ceyhan kireçtaşlarının ise daha küçük tanelerden (320±136 µ) yapıları olduğu belirlenmiştir. Her iki örneğin de oldukça saf ve ana bileşenin kalsit minerali olduğu Alizerin Red-S yöntemi ile belirlenmiştir (Şekil 2).

Çizelge 2. Ceyhan ve Karaisalı Yöresi Kireçtaşlarının Kimyasal Bileşimleri

| Örnek | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaCO ₃ | MgCO ₃ |
|-----------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------------------|-------------------|
| Karaisalı | 0,32 | 0,19 | 0,06 | 98,71 | 0,72 |
| Ceyhan | 0,49 | 0,06 | 0,07 | 98,86 | 0,52 |



(a)



(b)

Şekil 2. Kireçtaşlarının mikroskop fotoğrafları (a) Karaisalı kireçtaşı, (b) Ceyhan kireçtaşı.

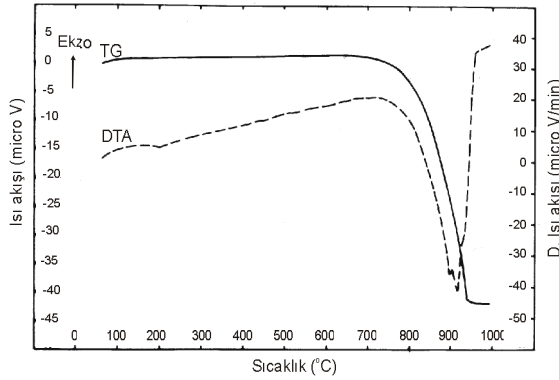
önemlidir. Bu nedenle araziden örnekler alınmadan önce örnek alınacak bölgelerde Schmidt çekici (L Tipi) ile ölçümler yapılarak tek eksenli basınç değerleri dolaylı olarak belirlenmeye çalışılmıştır. Ölçümler sonucunda tek eksenli basma dayanımı Karaisalı kireçtaşları için 785±140 kg/cm², Ceyhan kireçtaşları için ise 663±100 kg/cm² olarak bulunmuştur. Mekanik

Kireçtaşı örneklerinin sıcaklık artışı ile birlikte kaybettiği ağırlık miktarını; kireçtaşının kirece (CaO) dönüşümünü (eşitlik 1), belirlemek amacıyla TG-DTA analizleri gerçekleştirilmiştir (Şekil 3-4). Isıl (termal) bozunma tepkimelerinin kinetik değişkenleri ise Coats-Redfern Yöntemi kullanılarak hesaplanmıştır. TG-DTA sonuçlarına göre kinetik dönüşüm değişkenleri belirlenerek

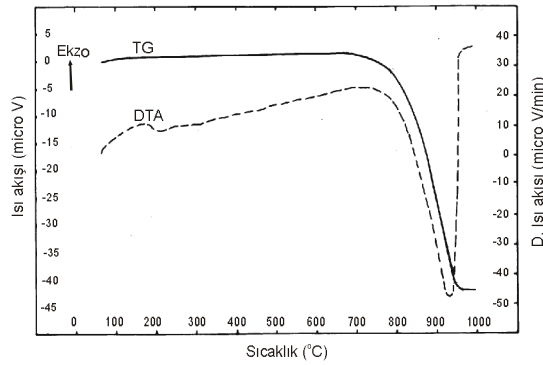
aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. Aktivasyon enerjisi, kireçtaşının kirece (CaO) dönüşümü sırasında gerekli olan enerji ihtiyacını vermesi nedeniyle hesaplanmıştır. Hesaplamalarda deneye tabi tutulan kireçtaşı örneğinin küre şeklinde olduğu kabul edilmiştir. Kireçtaşı örneklerinin 10°C/dk ısıtma hızındaki kirece dönüşümünü gösteren TG-DTA eğrilerinden

(Şekil 3-4) elde edilen $1/T$ ve $\log \frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{T^2(1-n)}$ değerleri arasında grafikler çizilmiş ve grafik üzerindeki doğruların eğimlerinden aktivasyon enerjisi,

$\frac{E}{2,303 \times R}$ formülü kullanılarak hesaplanmıştır.



Şekil 3. Karaisalı kireçtaşı örneğinin 10 °C/dk ısıtma hızında TG-DTA dönüşüm eğrisi



Şekil 4. Ceyhan kireçtaşı örneğinin 10 °C/dk ısıtma hızında TG-DTA dönüşüm eğrisi

Aktivasyon enerjileri, Karaisalı kireçtaşları için 211,60 kJ/mol (50,57 kcal/mol), Ceyhan kireçtaşları için 217,03 kJ/mol (51,87 kcal/mol) olarak hesaplanmıştır. Kireçtaşlarını yaklaşık 1000 °C sıcaklık değerinde kalsine etmek için

gerekli olan aktivasyon enerjisi 600°C sıcaklık değerinde gerekli olan enerjinin yaklaşık dört katı kadardır. Yapılan aktivasyon enerjisi hesaplamaları, mineralojik yapısı nedeni ile Karaisalı yöresi kireçtaşlarının Ceyhan yöresi kireçtaşlarına göre CaO'ya dönüşümü esnasında daha az enerji sarfiyatı gerektirdiğini göstermiştir.

Mikrodalga fırın ve kül fırınında pişirme (kalsinasyon) çalışmaları iki farklı boyutta hazırlanmış örnekler üzerinde yapılmıştır. -0,5 mm boyutundaki örneklerle özgül yüzey alanı, küp örneklerle ise sonik hız belirleme çalışmaları yapılmıştır. Isıl işlem uygulanan tüm örnekler deneyler yapılana kadar desikatörlerde bekletilmiştir. Yüzey alanı belirleme çalışmaları sonucunda, uygulanan güç ve sürenin sadece mikrodalga ile kalsinasyon yapmak için yeterli olmadığı görülmüş, ardından mikrodalga fırın+kül fırınında pişirme çalışmalarına geçilmiştir (Çizelge 3). -0,5 mm boyutunda ~10 g örneğe farklı sürelerde (5, 10 ve 15 dk) ve 600 W güçte mikrodalga uygulamaları, aynı miktar ve özellikle kireçtaşlarının 1 saat süre ile 600-750°C sıcaklıkta kül fırınında tutulmasına yakın sonuçlar elde edilmesini sağlamıştır. Yani kireç fırınlarında kireçtaşına sağlanan ön ısıtma süresi, mikrodalga kullanılarak 600 W güçte 10-15 dakika'ya kadar küçük boyutlu kireçtaşı taneleri için kısılabilecektir.

Karaisalı kireçtaşlarını kirece dönüştürmek için gerekli olan ısı enerjisi, Ceyhan kireçtaşlarına göre daha az olduğundan (Kılıç, 2005) kirecin reaktifliğini belirleyen özgül yüzey alanı değerlerinin, aynı sıcaklık değerlerinde, Karaisalı kireçtaşlarından elde edilen kireçte Ceyhan kireçtaşlarından elde edilen kirece göre daha yüksek çıktığı görülmektedir (Çizelge 3).

10, 20 ve 30 dk süre ile 360 W ve 600 W güçlerde mikrodalga uygulandıktan sonra 600°C sıcaklıkta 1 saat süre ile kül fırınında pişirilen/kalsine edilen kireçtaşı örneklerinin (-0,5 mm boyutunda) kireçtaşı oranı az, yumuşak pişmiş özellikte kirece (CaO) tam olarak dönüşmediği belirlenmiştir. Uygulanan süre ve sıcaklık değerlerinin kirece dönüşüm için yeterli olmadığı görülmüştür. Ardından, örnekler (-0,5 mm boyutunda) 600 W güç ve 15 dk süre ile mikrodalga uygulandıktan sonra kül fırınında 1000 °C sıcaklıkta 45 dk süre ile kalsine edilmiş ve örneklerin yumuşak pişmiş olarak isimlendirilen özellikte kirece dönüştüğü

özgül yüzey alanı belirleme çalışmaları ile belirlenmiştir (Çizelge 3).

5x5x5 cm boyutundaki küp örneklerine 360 W ve 600 W güçte 5, 10 ve 15 dk'lık sürelerle mikrodalga uygulanmış ve ardından sonik hız (P-dalgası) ölçümü yapılmıştır. Küp örnekleri üzerinde P-dalgası ile Eşitlik 1'de verilen dönüşümün gerçekleşmesine bağlı olarak oluşan ürünler (kireç, kireçtaşı+kireç) hakkında bilgi edinilmeye çalışılmıştır (Çizelge 4).

Mikrodalga ile maksimum güçte farklı sürelerde (5, 10 ve 15 dk) muamele edilen kireçtaşı küplerine yapılan P-dalgası yayılım hızı ölçümlerinde, mikrodalga ile işlem görme sürelerinde meydana gelen artışla ters orantılı olarak kireç oluşumunun (CaO) artması neticesinde ölçüm değerlerinde azalma görülmüş (Çizelge 4) ve P-dalgasının daha gözenekli ortam olan CaO içinde CaCO₃'e göre daha yavaş hareket ettiği tespit edilmiştir. 15 dk süre ve 600 W güç ile küp örnekleri için mikrodalga uygulamanın kül fırınında 650 °C sıcaklıkta 240 dk bekleme ile

benzer özellik gösteren malzeme üretilmesini sağladığı, Çizelge 4 ve Çizelge 5 karşılaştırmalı olarak incelendiğinde görülmektedir.

Kılıç(2006) farklı sıcaklık değerlerindeki kül fırınında beklettiği küp örnekleri (3x3x3 cm ve 5x5x5 cm) üzerinde P-dalgası ölçümü yapmıştır. Ölçümler sonucunda, Eşitlik 1'de verilen dönüşüm oranına bağlı olarak CO₂ çıkışı ile pişirilen örneklerin gözenekliliğinin ve özgül yüzey alanının arttığını ve bununla ters orantılı olarak da örneklerin P-dalgası geçirim hızının azaldığını belirlemiştir. Kireçtaşlarında maksimum seviyede ölçülen P-dalgası yayılım hızı, ısıtılan diğer örneklerde, örnek yüzeylerinden CO₂ çıkış miktarına bağlı olarak azalmaya başlamış, kalsinasyon için belirlenen optimum sıcaklıkta (1000°C) en düşük değere ulaşmış ve optimum kalsinasyon sıcaklığı aşıldıktan sonra (1050°C) ise artmaya başlamıştır. Yani, kireç (CaO) yüzeyinde CO₂ çıkışı ile tamamen açılan gözenekler, tersinir yönde CO₂ bağlanması ve CaCO₃ oluşumu ile tekrar kapanmaya başlamıştır (Çizelge 5).

Çizelge 3. Farklı Şartlarda Isıtılmış/kalsine Edilmiş Örneklere Ait Özgül Yüzey Alanı Değerleri

| Örnekler | Özgül yüzey alanı (m ² /g) | |
|---|---------------------------------------|--------|
| | Karaisalı | Ceyhan |
| Kireçtaşı | 1,65 | 1,40 |
| Mikrodalga 5 dakika* | 360 W | 1,81 |
| | 600 W | 2,01 |
| Mikrodalga 10 dakika* | 360 W | 1,90 |
| | 600 W | 2,65 |
| Mikrodalga 15 dakika* | 360 W | 1,97 |
| | 600 W | 2,74 |
| Mikrodalga 10 dakika+600°C 1 saat** | 3,38 | 3,28 |
| Mikrodalga 20 dakika+600°C 1 saat** | 3,51 | 3,42 |
| Mikrodalga 30 dakika+600°C 1 saat** | 3,72 | 3,63 |
| Mikrodalga 10 dakika+1000°C 45 dakika** | 3,88 | 3,78 |
| Mikrodalga 15 dakika+1000°C 45 dakika** | 3,93 | 3,83 |
| Kül fırınında pişirilmiş kireçtaşı (600°C, 240 dakika)* | 1,67 | 1,45 |
| Kül fırınında pişirilmiş kireçtaşı (700°C, 240 dakika)* | 1,85 | 1,62 |
| Kül fırınında pişirilmiş kireçtaşı (800°C, 240 dakika)* | 3,75 | 3,69 |
| Kül fırınında pişirilmiş kireç (900°C, 240 dakika)* | 3,85 | 3,79 |
| Kül fırınında pişirilmiş kireç (1000°C, 240 dakika)* | 3,96 | 3,89 |

*: 5x5x5 cm boyutunda kübik örnek

**:-0,5 mm boyutunda, ~10 g'lık örnek

Çizelge 4. Mikrodalga Fırın ile Farklı Sürelerde Isıtılmış Kireçtaşlarının Ölçülen P-Dalgası Değerleri

| Örnekler | Kireçtaşı | P- dalgası hızları (km/saniye) | | | | | |
|-----------|-----------|--------------------------------|-------|----------------------|-------|----------------------|-------|
| | | Mikrodalga 5 dakika | | Mikrodalga 10 dakika | | Mikrodalga 15 dakika | |
| | | 360W | 600 W | 360W | 600 W | 360W | 600 W |
| Karaisalı | 6,175 | 5,755 | 4,911 | 5,680 | 4,842 | 5,391 | 4,750 |
| Ceyhan | 6,200 | 5,962 | 4,991 | 5,821 | 4,870 | 5,652 | 4,811 |

Çizelge 5. Kireçtaşı ve farklı sıcaklıklarda pişirilmiş kireçtaşlarının ölçülen P-dalgası değerleri (Kılıç, 2006)

| Örnekler | Kireçtaşı | P-dalgası hızları (km/saniye) | | | | | | | | | |
|----------------|-----------|-------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|---------|---------|-------|
| | | 650 °C | 700 °C | 750 °C | 800 °C | 850 °C | 900 °C | 950 °C | 1000 °C | 1050 °C | |
| L _k | 3 cm | 5,682 | 4,578 | 3,799 | 3,576 | 3,395 | 2,918 | 2,445 | 2,283 | 2,111 | 2,542 |
| L _c | | 5,883 | 4,997 | 3,654 | 3,418 | 3,116 | 2,818 | 2,383 | 2,183 | 2,015 | 2,351 |
| L _k | 5 cm | 5,755 | 4,721 | 3,901 | 3,712 | 3,418 | 3,111 | 2,601 | 2,308 | 2,216 | 2,616 |
| L _c | | 5,962 | 5,050 | 3,765 | 3,511 | 3,217 | 2,917 | 2,416 | 2,201 | 2,181 | 2,391 |

L_k: Karaisalı kireçtaşı, L_c: Ceyhan kireçtaşı

4. SONUÇLAR

Kimyasal analiz sonuçlarına göre, Ceyhan yöresi kireçtaşları ve Karaisalı yöresi kireçtaşlarının CaCO₃ oranının >%98, safsızlık (SiO₂, Fe₂O₃, Al₂O₃) oranlarının çok düşük olması nedeniyle bu kireçtaşlarından elde edilecek kireçlerin kalitesinin ve beyazlığının oldukça iyi olacağı söylenebilir.

Kireçtaşlarına (-0,5 mm boyutunda) farklı sürelerde (5, 10 ve 15 dk) mikrodalga uygulama çalışmaları, kireçtaşlarının 1 saat süre ile 600-700°C sıcaklıkta kül fırınında tutulmasına yakın sonuçlar elde edilmesini sağlamıştır.

Yapılan çalışmalar göstermiştir ki, mikrodalga fırınlar ile tek başına kireç üretimi yapmak şu anki teknoloji ile mümkün değildir. Ancak, mikrodalgaların çıkış gücü artırıldığında; uygulanacak dalga gücü malzeme sıcaklığını 1000°C'nin üzerine çıkarabildiğinde, mikrodalga fırınlarla kireç üretimi yalnız başına mümkün olabilecektir. Bugün sahip oldukları özellikleri ile mikrodalga fırınlar, bir ön ısıtma/şartlandırma yapacak özelliktedir. Bugünkü teknoloji ile mikrodalga fırın kullanılarak bir ön şartlandırma yapılması halinde kireçtaşlarının kireç üretimi esnasında fırında kalma süreleri kısılacak, yakıt tüketimi düşecek ve yakıttan kaynaklanan emisyon değerleri ise azalacaktır.

Elde edilen bulgular, özellikle çevre dostu olan mikrodalga ile ön işlem uygulanacak sistemlere talebin artacağını göstermektedir.

KAYNAKLAR

Agrawal, D. Cheng, J. Fang, Y. and Roy, R., Eds. David E. Clark, Diane C. Folz, Carlos E. Folgar, Morsi M. Mahmoud, 2005; "Microwave Processing of Ceramics, Composites and Metallic Materials", Am. Cer. Soc. Publ., 205-228.

Borgwardt, R.H. 1985; "Calcination Kinetics and Surface Area of Dispersed Limestone Particles", AIChE J. 1985; **31(1)**, 103–111.

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

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

Clark, D.E., Folz, D.C., West, J.K., 2000; "Processing Materials with Microwave Energy", Mater.Sci.Eng. A., **287**, 153-158.

Decareau, R.V., 1985; "Microwaves in the Food

- Processing Industry”, Academic Press, New York.
- Duda, W. H., 1985; “Cement Databook“, 3rd Edition, Bauverlag GmbH, Wiesbaden (BRD).
- Durisch, W., 1991; “Some Physical and Chemical Experiments under Concentrated Solar Radiation and Some Thermochemical Considerations”, *Solar Energy Materials*, **24**, 421-508.
- Erol, B., Kayı, A. ve Bayraktaroğlu, Ş.Ş., 1998; “Kireç ve Kireçtaşı”, Kireç Üreticileri Birliği Yayını.
- Haque, K.E., 1987; “Microwave Irradiation Pre-treatment of Refractory Gold Concentrate”. In: Salter, R.S., Wysouzil, D.M., McDonald, G.W. (Eds.), *Proceedings of the International Symposium on Gold*, Winnipeg, Canada, 327–339.
- IEA, 2003; “CO₂ Emissions from Fossil Fuel Combustion”, 2003 Edition.
- Imhof, A., 2000; “Calcination of Limestone in a Solar Reactor”, *ZKG (Cement-Lime-Gypsum International)*, **53(9)**, 504-509.
- Kılıç, Ö., 2005; “Klasik Eberhart Tipi Kireç Fırınları ile Paralel Akışlı Maerz Fırınlarındaki Kalsinasyon Parametrelerinin Karşılaştırılması ve Çukurova Bölgesi Kireçtaşları Üzerine Uygulamalar”, Ç.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Maden Mühendisliği Anabilim Dalı Doktora Tezi, 171, Adana.
- Kılıç, Ö., 2006; “The Influence of High Temperatures on Limestone P-wave Velocity and Schmidt Hammer Strength”, Technical note, *International Journal of Rock Mechanics & Mining Sciences*, **43**, 980–986.
- Kingston H.M. ve Jassie, L.B., 1985; “Introduction to Microwave Sample Preparation-Theory and Practise”, Chapters 2 and 3, *ACS Professional Reference Book*, Am.Chem.Soc.
- Lokman, L., 2000; “Kireç”, KÜB Yayınları.
- Marland, S., Han, B., Merchant, A., Rowson, N., 2000; “The Effect of Microwave Radiation on Coal Grindability”. *Fuel* **79 (11)**, 1283–1288.
- McGill, S.L., Walkiewicz, J.W., Smyres, G.A., 1988; “The Effect of Power Level on the Microwave Heating of Selected Chemicals and Minerals”, *Mater.Res.Soc.Symp.Proc.*, Materials Research Society, Warrendale, PA, USA.
- Meredith, R., 1997; *Engineers Handbook of Industrial Microwave Heating*, Institution of Electrical Engineers, 350.
- Miller, M.M., 2008; “Lime-2007 [Advance Release]”, U.S. Geological Survey Minerals Yearbook-2007.
- Oates, J.A.H., 1998; “Lime and Limestone Chemistry and Technology, Production and Uses”, Wiley-VCH Verlag GmbH, Germany, p169.
- Ohlsson T., Risman, P.O., 1978; “Temperature Distribution of Microwave Heating—spheres and Cylinders”, *Journal of Microwave Power*, **13**, 303-310.
- Richardson, B.; Uloth, V.C., 1990; “Kraft Lignin: A Potential Fuel for Lime Kilns”, *Tappi Journal*, **73(10)**, 191-194.
- Rowson, N.A., Rice, N.M., 1990; “Magnetic Enhancement of Pyrite by Caustic Microwave Treatment”, *Minerals Engineering* **3(3–4)**, 363-368.
- Stephen, J.H., 1997; “Microwave-Enhanced Chemistry: (Fundamentals, Sample Preparation, and Applications)”, American Chemical Society, Washington DC., USA.
- Steinfeld, A., Imhof, A. Mischler, D., 1992; “Experimental Investigation of an Atmospheric Open Cyclone Solar Reactor for Solid-gas Thermochemical Reactions”, *Journal of Solar Energy Engineering*, Vol. 114/171.
- Sutton, W.H., 1989; “Microwave Processing of Ceramic Materials”, *Ceramic Bulletin*, **68**,.2.
- Turkdogan T.E., Olsson G.R., Wriedt A.H., Darken, S.L., 1973; “Calcination of Limestone”. *Trans Soc Min Eng-AIME*, **254**, 9-21.
- Wolter, A., 2000; “Present Situation and Future Outlook for Burning Fine Grained Limestone”, *ZKG International Cement-Lime-Gypsum*, No. 9, 518-526.
- Yıldız, K., Alp, A., 1999; “Using of Microwave in Metallurgical Processes”, *Metalurji TMMOB*, **24**, 125,1300-4824