ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Çağatay TURAN

AKARCA KÖYÜ (HATAY) KİREÇTAŞLARININ HAMMADDE ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ VE KALSİNASYON DAVRANIŞININ İNCELENMESİ

MADEN MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ADANA, 2010

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

AKARCA KÖYÜ (HATAY) KİREÇTAŞLARININ HAMMADDE ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ VE KALSİNASYON DAVRANIŞININ İNCELENMESİ

Çağatay TURAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MADEN MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Bu Tez 03/05/2010 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından ~~Oyçokluğu~~/Oybirliği ile Kabul Edilmiştir.

……	…….	……
Prof. Dr. Mesut ANIL	Doç. Dr. Suphi URAL	Doç. Dr. Ahmet Mahmut KILIÇ
Üye	Üye	Üye

……..	……..
Doç. Dr. Özen KILIÇ	Yrd. Doç. Dr. Nergis KILINÇ MİRDALI
Danışman	Üye

Bu Tez Enstitümüz Maden Mühendisliği Anabilim Dalı'nda hazırlanmıştır.
Kod No:

Prof. Dr. İlhami YEĞİNGİL
Enstitü Müdürü

Bu Tez Çukurova Üniversitesi Araştırma Fonu Tarafından Desteklenmiştir.
Proje No: MMF2009YL54

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

ÖZ
YÜKSEK LİSANS TEZİ

AKARCA KÖYÜ (HATAY) KİREÇTAŞLARININ HAMMADDE ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ VE KALSİNASYON DAVRANIŞININ İNCELENMESİ

Çağatay TURAN

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
MADEN MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Danışman: Doç. Dr. Özen KILIÇ
Yıl: 2010, Sayfa: 55
Jüri: Prof. Dr. Mesut ANIL
Doç. Dr. Suphi URAL
Doç. Dr. Ahmet Mahmut KILIÇ
Doç. Dr. Özen KILIÇ
Yrd. Doç. Dr. Nergis KILINÇ MİRDALI

Bu tezde, Akarca Köyü (Hatay) kireçtaşlarından örnekler alınmış ve deneyler yapılmıştır. Sahada iki çeşit kireçtaşı varlığı (açık ve koyu renkli) tespit edilmiştir. Deneylerde, kireçtaşlarının kimyasal, petrografik, mineralojik, fizikomekanik ve kalsinasyon özellikleri belirlenmiştir.

Analiz sonuçları açık renkli kireçtaşlarının >%98 $CaCO_3$ içerdiğini, safsızlıkların (SiO_2, Fe_2O_3, Al_2O_3) oldukça düşük olduğunu, petrografik incelemelere göre ince kristalli olduğunu, birim hacım ağırlığının 2,55 g/cm^3'ten büyük, tek eksenli basma dayanımının >50 MPa, Los Angeles aşınma deneyi aşınma kaybı sonuçlarının <%30 olduğunu ve kalsinasyon şartlarına uyduğunu göstermektedir. Koyu renkli kireçtaşlarının >%90 $CaCO_3$ içerdiği, safsızlıkların (SiO_2, Fe_2O_3, Al_2O_3, $MgCO_3$) oldukça yüksek olduğu, fiziko-mekanik özelliklerinin açık renkli kireçtaşlarına yakın değerler segilediği, fakat kalsinasyon şartlarını sağlamadığı tespit edilmiştir.

Deney sonuçları Akarca Köyü (Hatay) açık renkli kireçtaşlarının agrega, kireç, cam ve refrakter üretimi için, koyu renkli kireçtaşlarının yapı malzemesi olarak kullanılabilir olduğunu göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: Kireçtaşı, Agrega, Kalsinasyon, Kireç

ABSTRACT
MSc THESIS

DETERMINATION OF RAW MATERIAL PROPERTIES AND INVESTIGATION OF CALCINATION BEHAVIOUR OF AKARCA VILLAGE (HATAY) LIMESTONES

Çağatay TURAN

DEPARTMENT OF MINING ENGINEERING
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
UNIVERSITY OF CUKUROVA

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Özen KILIÇ
Year: 2010, Page: 55
Jury: Prof. Dr. Mesut ANIL
Assoc. Prof. Dr. Suphi URAL
Assoc. Prof. Dr. Ahmet Mahmut KILIÇ
Assoc. Prof. Dr. Özen KILIÇ
Asst. Prof. Dr. Nergis KILINÇ MİRDALI

In this thesis, the limestone samples were taken from Akarca Village (Hatay) and experiments were performed. Two type limestones (light and dark color) were defined in the study area. At the tests, the chemical, petrographical, mineralogical, physico-mechanical and thermal properties of the limestones were determined.

The results of the analysis have showed that light-colored limestones contain >%98 $CaCO_3$, low impurities (SiO_2, Fe_2O_3, Al_2O_3), fine crystal structure according to petrographical analysis, unit volume weight higher than 2,55 g/cm^3, compressive strength >50 MPa, lower than %30 loss of wear results for Los Angeles Abrassive Test and comply with the conditions of the calcination. Dark-colored limestones contain >%90 $CaCO_3$, high impurities (SiO_2, Fe_2O_3, Al_2O_3, $MgCO_3$), physico-mechanical properties have values closer to the light-colored limestones, but don't comply with the conditions of the calcination were determined.

Test results show that Akarca Village (Hatay) light-colored limestones can be used for aggregate, lime, glass and refractory material production and the dark-colored limestones as building material.

Key Words: Limestone, Aggregate, Calcination, Lime

TEŞEKKÜR

Çukurova Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölümü Anabilim Dalı'nda yapmış olduğum Yüksek Lisans çalışmamda bilgi ve tecrübeleriyle beni yönlendiren, karşılaştığım sorunlara çözüm üreterek, çalışmalarımın olabildiğince sağlıklı sürmesini sağlayan değerli danışman hocam Sayın Doç. Dr. Özen KILIÇ'a teşekkürü bir borç bilirim.

Deneysel çalışmalarımda, yardımlarını esirgemeyen, çalışmanın çeşitli aşamalarında bana destek olan Sayın Arş. Gör. Mehmet TÜRKMENOĞLU'na, Sayın Arş. Gör. Ahmet TEYMEN'e, ince kesitlerimin petrografik tanımlamasını yapan Sayın Prof. Dr. Cengiz YETİŞ'e, Maden Mühendisleri Sayın Sare YURDAKUL ve Sayın Seyhan AKTEPE'ye teşekkürlerimi sunarım.

Her zaman bana en büyük maddi ve manevi desteği vererek hiçbir yardımı esirgemeyen aileme ve emeği geçen tüm sevdiklerime saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER **SAYFA**

ÖZ I
ABSTRACT II
TEŞEKKÜR III
İÇİNDEKİLER IV
ÇİZELGELER DİZİNİ VII
ŞEKİLLER DİZİNİ VIII
1. GİRİŞ 1
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR 3
3. KİREÇTAŞI 5
3.1. Kireçtaşının Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri 7
3.1.1. Fiziksel Özellikler 7
3.1.2. Kimyasal Özellikler 8
3.2. Kireçtaşının Kullanım Alanları 9
3.2.1. İnşaat ve Yapı 9
3.2.2. Doğal Yapı Taşı Olarak Kullanımı 11
3.2.3. Çimento 12
3.2.4. Kireç Üretimi 13
3.2.5. Metalürji 14
3.2.6. Cam Endüstrisi 14
3.2.7. Seramik Endüstrisi 15
3.2.8. Çevre 15
3.2.9. Kağıt Sanayi 17
3.2.10. Tarım 17
3.2.11. Boya Sanayi 17
3.2.12. Şeker Sanayi 17
3.2.13. Kimya Sanayi 18
3.2.14. İlaç Sanayi 18
3.2.15. Kömür Ocaklarında Kullanım 18
3.2.16. Diğer Endüstriyel Kullanım Alanları 18

3.3. Kireçtaşı ve Dolomitin Termal Bozunma Süreci 18
3.3.1. Isıtma Sırasında Tanecik Yapısında Oluşan Değişimler 20
3.3.2. Tane Boyutunun Etkisi 20
3.3.3. Sıcaklık ve Sürenin Etkisi 21
3.3.4. Ağırlık Kaybı ve Gözeneklilik 23
3.3.5. Safsızlıkların Etkisi 23
3.3.6. Tüketilen Enerji 24
3.4. Türkiye Kireçtaşı Potansiyeli 25
4. MATERYAL VE METOD 27
4.1. Materyal 27
4.2. Bölge Jeolojisi 30
4.3. Metod 31
4.3.1. Kimyasal Analiz 31
4.3.2. Petrografik Analiz 31
4.3.3. Fiziksel Özellikler 32
4.3.3.1. Birim Hacim Ağırlık 32
4.3.3.2. Su Emme Oranı 32
4.3.3.3. Görünür Porozite 33
4.3.4. Mekanik Özellikler 33
4.3.4.1. Tek Eksenli Basma Dayanımı 34
4.3.4.2. Nokta Yük Dayanımı 35
4.3.4.3. Eğilme Dayanımı 37
4.3.4.4. Aşınma (Böhme) Dayanımı 38
4.3.4.5. Los Angeles Aşınma Dayanımı 39
4.3.5. Kalsinasyon Çalışmaları 39
5. ARAŞTIRMA BULGULARI 41
5.1. Kimyasal Analiz 41
5.2. Petrografik İnceleme 42
5.3. Fiziksel Özellikler 42
5.4. Mekanik Özellikler 45
5.5. Kalsinasyon Çalışmaları 46

6. SONUÇLAR 49
KAYNAKLAR..... 51
ÖZGEÇMİŞ 55

ÇİZELGELER DİZİNİ **SAYFA**

Çizelge 3.1. Kalsiyum karbonat içeriğine göre sınıflama 6
Çizelge 3.2. Kireçtaşının yapısına göre sınıflandırılması 7
Çizelge 3.3. Ürünün tane boyutuna göre kireçtaşlarının kullanım alanları ve aranan teknolojik özellikler 10
Çizelge 3.4. Kayaçların doğal yapı taşı olarak kullanılabilmesi için sahip olmaları gereken fiziksel ve mekanik özelliklerinin sınır değerleri 12
Çizelge 3.5. Baca gazı arıtımında kullanılan kireçtaşlarının teknik özellikleri 16
Çizelge 3.6. Türkiye'deki kalker oluşumlarının bölgelere dağılımı..... 25
Çizelge 5.1. Kireçtaşı örneklerinin kimyasal analiz sonuçları..... 41
Çizelge 5.2. Kireçtaşlarının fiziksel özellikleri..... 45
Çizelge 5.3. Kireçtaşlarının mekanik özellikleri..... 45
Çizelge 5.4. Kireçtaşlarından alınan 10 g'lık örneklerin CaO'ya dönüşümleri..... 46
Çizelge 5.5. Tane boyutunun pişmeye etkisi 47

ŞEKİLLER DİZİNİ **SAYFA**

Şekil 3.1. Kireçtaşı işletmelerinin bölgelere dağılımı 25
Şekil 4.1. Akarca kireçtaşları 27
Şekil 4.2. İnceleme alanında açık ve koyu renkli kireçtaşlarının görünümü 28
Şekil 4.3. Kireçtaşlarının sahada görünümü 28
Şekil 4.4. Deneylerde kullanılan açık renkli kireçtaşları 29
Şekil 4.5. Deneylerde kullanılan koyu renkli kireçtaşları 29
Şekil 4.6. Kireçtaşı örneklerinin deneyler için hazırlanması 34
Şekil 4.7. Basınç mukavemeti deneyi için kullanılan ekipman 36
Şekil 4.8. Nokta yük deneyi 36
Şekil 4.9. Eğilme dayanımı deneyi 37
Şekil 4.10. Sürtünme ile aşınma kaybı (böhme) deneyi 38
Şekil 4.11. Isı kontrollü laboratuar fırınında kalsinasyon çalışmaları 40
Şekil 5.1. Kireçtaşlarının makroskopik görüntüsü 43
Şekil 5.2. Kırıklara dolmuş spari kalsit dolgu görünümü 43
Şekil 5.3. Kataklastik görünümü 44
Şekil 5.4. Koyu renkli kireçtaşlarındaki spari kalsit dolgu 44

1. GİRİŞ

Kireçtaşı çok eski çağlardan beri kullanıldığı bilinen ve daha uzun yıllar kullanılacak, inşaat sektöründen tarım sektörüne birçok sektörde yaygın kullanım alanına sahip, çok önemli bir tortul kayaçtır.

Kimyasal bileşiminde asgari %90 kalsiyum karbonat ($CaCO_3$) bulunan tortul kayaçlara kalker ya da kireçtaşı adı verilmektedir. Ayrıca mineralojik bileşiminde asgari %90 kalsit minerali bulunan kayaçlara da kalker adı verilmektedir.

Doğada bol miktarda bulunan kireçtaşı, karbonatlı tortul kayaç ve fosiller için kullanılan genel bir deyim olup, yapısında prensip olarak kalsiyum karbonat veya kalsiyum karbonat/magnezyum karbonat bileşikleri ($CaCO_3/MgCO_3$) kombine halde bulunur. Bunun yanı sıra içinde değişik oranlarda demir, alüminyum, silisyum, kükürt gibi safsızlıklara da rastlanabilir. Dünya'da çok çeşitli formasyon ve tiplerde kireçtaşı mevcuttur. Bunlar orijin, jeolojik formasyon, mineralojik yapı, kristal yapısı, kimyasal bileşim, renk ve sertlik özelliklerine göre gruplandırılır (örneğin tebeşir, marn, traverten gibi). İçindeki $MgCO_3$ miktarının % 20-40 arasında olması durumunda ise kireçtaşı, rhombohedral yapıdaki dolomit ($CaMg(CO_3)_2$) adını alır.

Kalker, saf halde kalsit ve çok az miktarda aragonit kristallerinden oluşur. Kalsit ve aragonit kalsiyum karbonatın iki ayrı kristal şekli olup teorik olarak %56 CaO ve %44 CO_2 ihtiva eder. Ancak tabiatta hiçbir zaman saf olarak bulunmaz. İkinci derecede değişik madde ve bileşiklerin içinde yer alması nedeniyle orjinal halde sarı, kahverengi ve siyah renklerde görülebilmektedir. Kalkerin sertlik derecesi 3, özgül ağırlığı 2,5-2,7 g/cm^3 arasındadır. Bu özellikleri itibarı ile kimyasal değişmeye, kırılmaya ve yontulmaya çok elverişlidirler.

Kireçtaşının şu dört önemli özelliğinin altı çizilmelidir:

• Kirecin ana hammaddesidir. İlk çağlardan beri elde edilmiş ve kullanılmış kireç, doğrudan kireçtaşının bir ürünüdür.

• Mermerlerin yapıcı taşlarıdır. Başlangıçta kireçtaşı tabakaları ve serileri olan kayaç yığınları, metamorfizma geçirerek, yani yüksek basıncın, sıcaklığın ve geçen uzun zamanın etkisi ile değişerek mermere dönüşmüşlerdir.

• İlk insandan günümüze kadar bütün evler, yollar ve köprülerde yani yapılaşmış tüm birimlerde en büyük oranda kullanılan madde kireçtaşıdır.

• Çimentonun, asfaltın keşfinden beri, çimento üretiminde %60 oranında ana hammadde olarak; beton dökümünde ve asfaltlı yol yapımında ise, çimento harcına ve asfalta karıştırılan mıcır olarak bol miktarda kullanılmaktadır (Önem, 1997).

Kireçtaşı kullanım alanları; kireç, çimento, inşaat, mermer, cam, kimya, kağıt, plastik, kauçuk, şeker endüstrileri ile metalürji, refrakter malzeme olarak verilebilir. Türkiye'de özellikle son yıllarda nüfus artışına paralel olarak inşaat sektörünün hız kazanması ile kireçtaşı kullanımında büyük bir artış görülmektedir. Kireçtaşlarının maden kanunu kapsamına alınması ile ocaklar kontrol altına alınarak daha bilinçli üretim yapılmaya başlanmıştır.

Yapılacak tez çalışması kapsamında, Akarca Köyü (Hatay) kireçtaşlarının hammadde özelliklerinin belirlenmesi amacıyla sahadan alınan örneklerin kimyasal, mineralojik, fizikomekanik özellikleri (birim hacim ağırlık, su emme, porozite (gözeneklilik) tek eksenli basma dayanımı, nokta yük, Los Angeles aşınma vb.) ve kalsinasyon özellikleri araştırılmış ve bulunan özellikler doğrultusunda kireçtaşlarının kullanım alanları belirlenmiştir.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Aksay ve ark. (1988) Amanos Dağları'nda çalışma sahasında en yaygın olarak izlenen Alt Kretase yaşlı birimler üzerinde genel jeojojik incelemelerde bulunmuşlardır.

Koç ve Değer (1991) yaptıkları çalışmada Payas (Hatay) Bölgesi'ndeki boksitli demir cevherleşmelerinin oluşumunu incelemişler ve inceleme bölgesi tabanının Alt Triyas-Alt Jura yaşlı kalınlığı 400 m'ye kadar olan dolomit ve dolomitik kireçtaşlarından oluştuğunu belirlemişlerdir. Bu birim üzerine uyumsuz olarak kireçtaşı ve dolomitleşmiş, kireçtaşlarıyla temsil olunan Alt Kretase yaşlı birimler (Karadağ kireçtaşları) geldiğini belirlemişlerdir. Ayrıca bölgede orta Miyosen yaşlı konglomera, kumtaşı ve kireçtaşlarından oluşan bu istifin uyumsuz olarak olistostrom istifleri üzerine çökeldiğini belirtmişlerdir.

Koç ve Değer (1992) yaptıkları çalışmada karstik Payas (Hatay) cevherleşmelerinin kaynağına yönelik jeokimyasal incelemelerde bulunmuşlar ve cevherleşmeyi sağlayan elementlerin kökenini iki farklı kaynağa bağlamışlardır. İncelemelerinde bölgede gözlenen cevherleşmenin (Al ve Fe) ultrabazik kayaçların lateritleşmesiyle ve yeniden çökelmesiyle oluştuğunu vurgulamışlar ve buna karşılık erime boşlukları, atmosferik etkiler altında kurumaya bağlı olarak gelişen çatlak sistemleri ve mikrokarstik şekillerin bol miktarda bulunuşunun, karstik ortamı işaret eden veriler olduğunu belirlemişlerdir.

Kırıkoğlu (1996) yapmış olduğu çalışmada endüstriyel kullanım açısından karbonat kayaçlarını değerlendirmiştir.

Çiçek (1999) çalışmasında kireç üretim teknolojisi, Türkiye'de kireç üretimi ve kirecin kullanım alanlarına değinmiş ve sonuç olarak da Türkiye'de olmayan ve ancak ülkemizin kalkınması açısından üzerinde durulması gereken kirece dayalı bazı teknolojilere örnekler vermiştir.

Erdoğan (2001)'de yaptığı çalışmasında, Çukurova bölgesindeki kayaçların mühendislik özelliklerini belirlemiş ve yapı kaplamacılıkta kullanılabilirliğini araştırmıştır. Bu amaçla 7 farklı yapı ve kaplama kayacının fiziko-mekanik özelliklerini belirlemiş ayrıca ısıya dayanıklılıkları üzerinde çalışmıştır.

Yaşar ve Erdoğan (2002) Adana ve yöresinde inşaat sektöründe yaygın olarak kullanılan 6 farklı yapı ve kaplama kayacı üzerinde yapılan Schmidt ve Shore sertlik değerleri ile fizikomekanik özellikleri arasında istatistiksel ilişkileri tespit amaçlı çalışmalarında, porozite ve darbe dayanım değerlerinin korelasyon katsayısının düşük olduğunu belirlemiş ve bunu kayaç içerisindeki boşlukların varlığına bağlamışlardır.

Yaşar ve Erdoğan (2003) yaptıkları diğer bir çalışmada, Çukurova Bölgesi'nde 8 farklı yapı ve kaplama kayaçlarında P dalga hızının fiziko-mekanik özelliklerle olan ilişkisini incelemiş ve kayaç yapısında bulunan süreksizliklerin ve boşlukların dalga iletim hızlarını olumsuz yönde etkilediğini ve bu olumsuzlukların kayacın dayanımında meydana gelen azalma ile de kendini gösterdiğini belirtmişlerdir. Dalga hızlarına bağlı olarak belirlenen ampirik bağlantılar ile kayaçların diğer mekanik özelliklerinin tahmin edilebildiğini belirtmişlerdir.

Yılmaz ve Safel (2004)'e göre, doğal yapı taşları, petrografik ve teknolojik yönlerden yapılarda kullanılmaya elverişli olan, çeşitli minerallerin bir araya gelmesiyle doğal olarak meydana gelen mineral topluluğudur. Doğal taşların duvarlarda kullanılmasıyla mimari yönden estetik görünümler elde edilebilir. Doğal taşlar renk, doku yönüyle yapılara çeşitli özellikler kazandırmasının yanında, kaplama ve taşıyıcı bir eleman olarak da kullanılabilir.

Kekeç ve ark. (2004) yaptıkları çalışmada, kayaçların doku özellikleri ile kırılma ve öğütülme özellikleri arasındaki ilişkileri incelemişlerdir. Çalışmalarında mermer granit traverten ve andezit olmak üzere 4 çeşit kayaç kullanmışlardır. Kayaçların petrografik, mekanik ve kırılma özelliklerini belirlemek için kayaçlara sertlik, gözeneklilik, nem içeriği, yoğunluk, nokta yükleme dayanımı, petrografik analizler ve kırılma öğütülme deneyleri uygulamışlardır.

Kılıç (2005), Çukurova Bölgesi kireçtaşları üzerinde yaptığı çalışma ile kireçtaşlarının hammadde özelliklerini belirlemiş, kireçtaşlarının kalsinasyon davranışlarını ve kalsinasyon kinetiğini incelemiş ve kireç üretimi gerçekleştirilen fırınlarını değerlendirmiş ve uygun yakma ortamları (fırınlar) hakkında yapılabilecek modernizasyon çalışmalarını ise vurgulamıştır.

3. KİREÇTAŞI

Kimyasal bileşiminde en az %90 $CaCO_3$ (kalsiyum karbonat) içeren kayaçlara kalker ya da kireçtaşı adı verilmektedir. Ayrıca kireçtaşı terimi, kimyasal bileşiminde %90'a kadar $CaCO_3$, minerolojik bileşiminde ise %90'a kadar kalsit içeren kayaçlar için de yerbilimciler tarafından kullanılmaktadır (DPT, 2001). Kireçtaşı kimyasal ve organik etkilerle akarsularda çöken maddelerin oluşturduğu bir kayaçtır. Bütün jeologlar kireçtaşının safsızlıklar hariç, kalsit, aragonit, dolomit ve manyezit gibi dört ana mineralden oluştuğunu belirtmektedir (Boynton, 1980; Önem, 1997). Kalsiyum karbonat ($CaCO_3$) maden yatağını oluşturan tüm mineraller kristallendikten sonra kristallenmektedir (Grout, 1932; Betechtin, 1957).

Kalker saf halde kalsit ve çok az miktarda aragonit kristallerinden oluşur. Kalsit ve aragonit kalsiyum karbonatın iki ayrı kristal şekli olup, teorik olarak %56 CaO ve %44 CO_2 içerir. Ancak doğada hiçbir zaman saf olarak bulunmaz. İkincil derecede değişik madde ve bileşiklerin içinde yer alması nedeniyle orjinal halde sarı renkli olup, kahverengi ve siyah renklerde de görülebilmektedir. Yeraltı sularında travertenler şeklinde, deniz ya da tatlı sularda ise kimyasal, organik veya mekanik çökelme sonucu kalker yatakları oluşur. Oluşum süreçlerinden de anlaşılacağı üzere kalker iki ana grupta toplanabilmektedir. Organik ve kimyasal kireçtaşları otokton, klastik kireçtaşları ise allokton olarak kabul edilmektedir. Yaygın olarak oluşan kireçtaşlarının çoğu organik, detritik ve kimyasal materyaller ihtiva etmektedir (DPT, 2001).

Kalsit (hegzagonal $CaCO_3$) ve aragonit (ortorombik $CaCO_3$) kristallerinin her ikisi de genç kireçtaşı oluşumlarında yer alabilmektedir. Aragonit kristallerinin kalsit kristallerine daha kolay dönüşebilmesi nedeniyle eski kireçtaşı oluşumlarında aragonit kristalleri bulmak güçtür.

Kalkerler hangi yolla oluşurlarsa oluşsunlar, doğada bulundukları durumları ile bileşimlerinde kalsiyumkarbonatın yanı sıra; mağnezyum karbonat, kil mineralleri, demir silikat-oksit ve sülfürleri, silikat asidi (SiO_2) gibi bileşikler içerirler. Bu bileşiklerin bir kısmı kalker oluşumu esnasında ve oluşum ortamının koşullarına bağlı olarak gelebildiği gibi diyajenez esnasında ve etkenleri ile de

gelebilir. Bu durumda kökene bağlı olarak içerdikleri primer safsızlıkları oluştururlar. Kalker oluşumunun tamamlanmasından sonra gelen safsızlıklar ise daha çok orojenik-epirojenik hareketler metamorfizma, tektonizma, metazomatik ve atmosferik olaylar ile oluşan sekonder safsızlıklar olmaktadır. Bütün bu safsızlıklar ile gerek minerolojik gerekse kimyasal bileşim açısından görülen değişiklikler yanında yapı ve dokularına ilişkin kalkerlerin gösterdikleri ayrıcalıklar niteliklerini oluşturur. İçerdikleri maddelere göre kalkerler, nitelikleri esas alınıp oluştuğu bölgeye, kimyasal bileşimine, yapısına ve jeolojik oluşumuna göre sınıflanmış ve verilen adlandırmalarla çeşitlere ayrılmıştır (Boynton, 1980). Kireçtaşları kalsiyum içeriği yüksek kireçtaşı ve magnezyum içeriği yüksek kireçtaşı olmak üzere başlıca iki sınıfa ayrılabilmektedir. Kireçtaşlarının kalsiyum karbonat içeriğine göre sınıflandırılması Çizelge 3.1'de verilmiştir. Kireçtaşının bir sınıflama yöntemi de ortalama tane büyüklüğünün ölçü olarak alınmasıdır. Buna göre;

- Mikro taneli kireçtaşı: ebat 4 mikron'dan küçük
- İnce taneli kireçtaşı: ebat 4-50 mikron
- Orta büyüklükte kireçtaşı: ebat 50-250 mikron
- İri taneli kireçtaşı: ebat 250 mikron'dan büyük

Bunun dışında kireçtaşının tekstür yapısını, ana safsızlık oranlarını (karbonlu, demirli vb.) mikro yapısını baz alan sınıflama yöntemleri de vardır. Karbonat kayaçların sınıflamasında en çok Folk (1962) ve Dunham (1962) sınıflamaları kullanılmaktadır. Yapısına göre kireçtaşları Çizelge 3.2'deki gibi sınıflanabilmektedir (DPT, 1996).

Çizelge 3.1. Kalsiyum karbonat içeriğine göre sınıflama (DPT, 2001)

Kayaç Adı	Bileşimi
Çok yüksek kalsiyumlu kireçtaşı	En az %97 $CaCO_3$
Yüksek kalsiyumlu kireçtaşı	En az %95 $CaCO_3$
Yüksek karbonatlı kireçtaşı	En az %95 $CaCO_3$+$MgCO_3$
Kalsitik kireçtaşı	%5 $MgCO_3$
Magnezyum kireçtaşı	%5-20 $MgCO_3$
Dolomitik kireçtaşı	%20-40 $MgCO_3$
Yüksek magnezyumlu dolomit	%40-46 $MgCO_3$

Çizelge 3.2. Kireçtaşının yapısına göre sınıflandırılması

Yüksek Kalsiyumlu	$CaCO_3$oranı % 95 den fazla, $MgCO_3$ oranı %2-5 arasındadır.
Tebeşir	%98-99 $CaCO_3$ ihtiva eder. %20 safsızlık içeren gri renkte olanları da vardır.
Mermer	Çok sert dokulu metamorfik yapılı $CaCO_3$
Metalurjik	Metalurjide kullanılan yüksek saflıktaki $CaCO_3$
Camlık Kireçtaşı	Yüksek saflıkta kalsitik ve dolomitik yapıda olup demir oranı çok düşüktür.
Fosfatik	Fosfor oranı %5
Magnezyumlu	$MgCO_3$ Oranı % 5-20 arasındadır.
Dolomitik	$CaCO_3$: %54-58 $MgCO_3$: %40-46 arasındadır. Bununla beraber $MgCO_3$ oranı %20 den fazla olan her kireçtaşı dolomitik kabul edilir.
Çimentoluk	Si, Al ve $CaCO_3$ oranları portland çimento yapımı için idealdir.
Traverten	Sıcak su kaynaklarındaki çökelmelerle oluşur, sert bir yapıya sahiptir.
Marl	Yumuşak, kirlilik oranı yüksektir. Bazı tipleri $CaCO_3$'den fazla Si ve Al içerir.
Bitümlü Kireçtaşı	Yapısında organik maddeler, doğal asfalt ve petrol bulunur.
Koralli Kireçtaşı	Yapısında yoğun koral fosil bulunur.

3.1. Kireçtaşının Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

3.1.1. Fiziksel Özellikler

Molekül Ağırlığı: $CaCO_3$:100,09 gr, $MgCO_3$:84,32 g

Renk: Kireçtaşının rengi, içinde ihtiva ettiği safsızlıklar için bir ölçüdür. Beyaz renk yüksek derecede saflığın, gri tonları karbon kaynaklı safsızlık ve/veya demir sülfitlerin varlığını, kahverengi, yeşil, açık sarı ve kırmızı renkler demir ve mangan muhtevasının işaretidir. Pembe renk ise dolomitik yapı belirtisidir.

Tekstür ve Kristal Yapısı: Tüm kireçtaşı tipleri kristal yapıda olup ebat, homojenlik ve düzen durumuna göre yoğunluk ve sertlik değerlerinde kendi aralarında farklılıklar gösterirler.

Porozite ve su emme kabiliyeti: kireçtaşı %0,1-3, mermer %0,1-2, tebeşir %15-40, dolomit %1-10 arasında bir gözenekliliğe sahiptir. Gözenek ve organik

madde oranına bağlı olan su emme kabiliyeti ise yoğunluğu yüksek bir kireçtaşı için %0,4 civarındadır.

Özgül Ağırlık: Oda sıcaklığında kalsitin özgül ağırlığı 2,72 g/cm^3, aragonitin 2,94 g/cm^3, dolomitin 2,86 g/cm^3'tür.

Görünür Yoğunluk: Gözenek oranına ve gözeneklerdeki su miktarına bağlı olarak değişen görünür yoğunluk, 110 ºC'de kurutulmuş tipik bir kireçtaşı için 1,5-2,3 g/cm^3 arasında değişir.

Yığın Yoğunluğu: Öğütülüp elenen kireçtaşının birim hacimdeki ağırlığıdır. Yığın yoğunluk, görünür yoğunluğa, ebat dağılımına, tanecik şekline ve nem oranına bağlıdır. Görünür yoğunluğu 2,7 g/cm^3, ebatları arasındaki oran 1,2 olan kireçtaşının yığın yoğunluğu 1,40-1,45 g/cm^3 civarındadır. Malzeme inceldikçe %25'lere varan artış görülür (Kırıkoğlu, 1996; Temur, 2001).

Sertlik: Kireçtaşının sertliği genellikle 2-4 Mohs arasında değişir. Mohs skalasına göre kalsit 3, aragonit ise 3,5-4,0 sertlik derecesine sahiptir. Dolomitik kireçtaşı yüksek oranda kalsiyum içeren kireçtaşlarından daha serttir.

Mukavemet: Mermer ve traverten oluşumları çok yüksek mukavemet değerine sahipken tebeşir ve marlın mukavemet değerleri çok düşüktür.

Isı İletkenliği: Gözenek durumuna ve yapıya bağlı ısı iletkenliği sıcaklık arttıkça azalır. Kireçtaşında 130 ºC'de ölçülen değer 0.0039cal.cm/cm^{2}s.ºC'dir.

Isı Genleşme Katsayısı: 0,00001-0,000035 1 ºC (100-150 ºC için)

Erime Noktası: Tüm kireç taşları erimeden önce oksitlerine dönüşürler. CaO'nun erime noktası 2800 ºC, MgO'nun erime noktası 2570 ºC'dir.

3.1.2. Kimyasal Özellikler

Karbonatlar kimyasal olarak oksit ve hidroksitler kadar aktif olmadıklarından fiziksel özellikleri daha önemlidir.

Kimyasal Stabilite: Kalsitik ve dolomitik kireçtaşları kimyasal olarak en kararlı maddeler arasındadır. 600 ºC'ye kadar kesinlikle ayrışmazlar ve CO_2 ihtiva etmeyen sulardan asla etkilenmezler. Kireçtaşı daha yüksek sıcaklıklarda ayrışarak kalsiyum okside dönüşür (kalsinasyon). Kuvvetli asitler kireçtaşlarına etki eder.

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

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

Asitlerle Reaksiyon: Kireçtaşı genellikle tüm kuvvetli asitlerle CO_2 çıkartarak reaksiyona girer bu nedenle asit nötralizasyonunda kullanılır.

Termal Dekompozisyon: Kireçtaşının en önemli özelliğidir. Bütün karbonatlı kayaçlar yüksek sıcaklıklarda CO_2 gazı vererek oksitlerine dönüşürler (kalsinasyon).

3.2. Kireçtaşının Kullanım Alanları

Günümüzde kireçtaşları, inşaat sanayinde çimento ve kireç hammaddesi, yapıtaşı ve kırma taş olarak, seramik ve tuğla yapımında, metalurjide, tarım alanlarında ve gübre yapımında, cam, kağıt, kimya sanayinde, şeker endüstrisinde, matbaacılıkta, eczacılıkta, kömür tozu alevlerinin söndürülmesinde, asit yağmurlarının nötrleştirilmesi gibi özelliği ile çevre problemlerinin çözülmesinde, meyve suları, içki, yağ ve oto lastiği üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır (Yakut, 2001). Kireçtaşlarının kullanım alanları ocaktan çıkan malzemenin tane boyutuna göre belirlenmektedir (Çizelge 3.3).

3.2.1. İnşaat ve Yapı

Birçok ülkede kireçtaşının ana kullanım alanı %40-70 oranıyla inşaat ve yapı sektörüdür. Kireçtaşı inşaat sektöründe beton harcında agrega (mıcır) olarak ve yol yapımında agrega/dolgu maddesi olarak kullanılır. Bu amaçla kullanılacak olan kireçtaşı; temiz, kuru, kübik formda, yüksek aşınma mukavemetine ve sertliğe sahip olmalıdır. Daha ince (0,075 mm-5 mm) gradasyonlu bazı kireçtaşı (kalker) kumları ise, beton ve inşaat harcına katılır. C20 Beton dizaynında kullanılan hammadde miktarları ise agrega 1850 kg, çimento 300 kg, kimyasal katkı 3 kg, mineral katkı 50 kg olacak şekildedir (DPT 2008).

Çizelge 3.3. Ürünün tane boyutuna göre kireçtaşlarının kullanım alanları ve aranan teknolojik özellikler (Temur, 2001)

Tane	Kullanım Alanı	Teknolojik Özellikleri
>1 m	Kesilmiş ve parlatılmış taş (mermer)	Kusursuz büyük bloklar, beyaz veya tercih edilen renk ve desenler, düşük porozite, donma-çözülmeye karşı direnç
>30 cm	Yapı taşı	Kalın tabakalı, çatlaksız düşük porozite, donma-çözülmeye karşı direnç, yüksek basınca mukavemet
>30 cm	Temel veya zırh taşı	Basınca karşı yüksek mukavemet, darbelere karşı direnç, yüksek yoğunluk, düşük porozite, donma-çözülmeye karşı direnç, blok verecek kadar kalın tabakalı veya çatlaksız olma
1-30 cm	Kireç üretimi	Kimyasal saflık, kalsinasyonda verimlilik, kırma ve yıkama işlemine uygunluk, yanma karakteristikleri
1-20 cm	Agrega, yol malzemesi, tren yolu balastı, çatı kaplamaları, çimento mozayiği, sıva malzemesi	Kırma sertliği, aşınmaya karşı direnci, parlatma sertliği, çözünen tuz miktarı, çimento içinde alkali reaksiyonları, tane şekli
0,2-5 cm	Kimya sanayi ve cam yapımı	Kimyasal saflık, organik madde miktarı, aşınma sertliği
3-8 mm	Filtrasyon malzemesi	Basınca karşı direnç, kimyasal saflık, su tutma, aşınma sertliği, kabuk oluşturma
3-8 mm	Kümes kumu	Kimyasal saflık, tane şekli
<4 mm	Tarım	Kimyasal saflık, organik madde miktarı
<3 mm	Demir cevheri sinterleme ve peletleme, aşındırma kumu, demir dışı metallerde akışkanlık verici	Kimyasal saflık
<2 mm	Plastik, kauçuk, boya, kağıt, cam macunlarında dolgu maddesi	Kimyasal saflık, beyazlık, ışığı kırma, mürekkep ve boya emme derecesi, pH değeri, kırma-öğütme sertliği
<2 mm	Asfalt dolgusu	Çok ince ve kolay öğütülebilme
<2 mm	Hafif aşındırıcı	Beyaz ve çok açık renk, düşük SiO_2 oranı
<0,2 mm	Perdahlayıcı, parlatıcı, sırlama, haşere ilacı	Kimyasal saflık, açık renk, organik madde miktarı
<0,1 mm	Fabrika bacalarındaki gazların desülfürizasyonu	Kimyasal saflık, yüzey alanı, mikro gözenek
Değişik	Hacim dolgusu	Kullanım amacına bağlı

Kireçtaşı beton harcında agrega (mıcır) olarak kullanım alanı bulmaktadır. Ülkelerin beton tüketimi, büyüme hızlarına göre artış göstermektedir. Hazır beton sanayisinin gelişmesi ile de inşaat sektörü hızlı bir ivme kazanarak, daha kaliteli beton üretimine geçilmiştir.

Beton agregası, beton veya harç yapımında çimento ve su karışımından oluşan bağlayıcı malzeme ile birlikte bir araya getirilen, organik olmayan, doğal veya yapay malzemenin genellikle 100 mm'yi aşmayan (hatta yapı betonlarında çoğu zaman 63 mm'yi geçmeyen büyüklüklerdeki kırılmamış veya kırılmış tanelerin oluşturduğu bir yığındır. Beton yapımında kum, çakıl, kırma taş, yüksek fırın cürufu, pişmiş kil, bims, genleştirilmiş perlit ve uçucu külden elde edilen uçucu kül agregası kullanılmaktadır. Agregalar betonun hacminin yaklaşık olarak %70-75'ini oluşturur.

İnşaat ve yapı endüstrisinde kullanılan yıllık mıcır miktarı, dünyada yaklaşık 1,5 milyar ton/yıl; Türkiye'de ise yaklaşık 180 milyon ton/yıl civarındadır. Bu değer, Türkiye'deki toplam kireçtaşı üretiminin %74'üne karşılık gelmektedir (DPT, 2001).

Günümüzde kireçtaşı, inşaat sektörünün olmazsa olmaz hammaddelerinden biridir. İnsanların ihtiyacını karşılayacak bina, yol, metro, köprü ve benzeri yapım çalışmalarında en önemli öğe ekonomik ve emniyetli yapı malzemelerinin kullanılmasıdır ve bu nedenle kireçtaşları inşaat sektörü için vazgeçilmez bir hammadde olmaktadır. Nüfus artışına paralel olarak bina ve yol yapımı gibi çalışmalar hız kazanmış ve dolayısıyla kireçtaşına talep artmıştır.

3.2.2. Doğal Yapı Taşı Olarak Kullanımı

Kayaçlar belirli boyutlarda ocaktan çıkarıldıktan sonra uygulanacak projeye göre doğrudan veya işlenerek kullanılabilir. Blok boyutları bir metreden birkaç metreye kadar değişebilir. İşlenerek kullanılması genellikle mermercilik sektöründe olmakta, doğal kullanımı ise barajlarda rip-rap yapımı, liman dolgusu, dalgakıranlar, barajlarda ve şevlerde kaya dolgusu olarak karşımıza çıkmaktadır (Sevdinli, 2005). Ayrıca ekskavatör kırıcılar ile 30-60 cm ebatlarına küçültülen şekilsiz kaya parçaları yapı taşı olarak kullanım alanı bulmaktadır. Yapıtaşları istinat duvarlarında, bahçe duvarları ve evlerin duvar örüm işlerinde sıkça kullanılmaktadırlar.

Doğal yapı taşlarının mekanik özellikleri, bu kayaçların kullanım alanlarının belirlenmesi dışında, ocak ve fabrikalardaki üretim verimliliği üzerinden de oldukça önemli rol oynamaktadır. Doğal yapı taşlarının mekanik özelliklerinin belirlenmesi amacıyla Türk Standartlarında belirtilen bir seri laboratuar deneyi yapılmalıdır. Çizelge 3.4'de doğal yapı taşlarının sahip olmaları gereken fiziksel ve mekanik özelliklerin sınır değerleri verilmektedir.

Çizelge 3.4. Kayaçların doğal yapı taşı olarak kullanılabilmesi için sahip olmaları gereken fiziksel ve mekanik özelliklerinin sınır değerleri (TS 2513, 1977; TS 1910, 1977).

Fiziksel Özellikler	Sınır Değer	Mekanik Özellikler	Sınır Değer
Birim Hacim Ağırlık (gr/cm^3)	>2,55	Tek eksenli Basınç Direnci (kg/cm^2)	>500
Ağırlıkça Su Emme (%)	<1,80	Eğilme Direnci (kg/cm^2)	>50
Porozite (%)	<2	Böhme Yüzeysel Aşınma Direnci ($cm^3/50cm^2$)	<15
Don Sonrası Ağırlık Kaybı (%)	<5	Darbe Direnci ($Kgf.cm/cm^3$)	>6

3.2.3. Çimento

Çimento, kireçtaşı, kil ve demir cevheri gibi hammaddelerin belirli bir oranda karıştırılıp, öğütülmesi ve 1400-1500 °C'ye kadar pişirilmesiyle elde edilen ana ürünün katkı maddesi katılarak öğütülmesiyle oluşan hidrolik bağlayıcı bir maddedir.

Kireçtaşının ikinci büyük kullanım alanı, Portland çimentosu ($CaO+SiO_2+Al_2O_3+Fe_2O_3$) yapımıdır. Çimentonun ana hammadde girdisi %80'e varan oranlarla düşük magnezyumlu (en fazla %5) kireçtaşıdır. Bir ton çimento üretimi için yaklaşık bir ton kireçtaşına ihtiyaç vardır.

Portland çimentosu üretiminde ise kireçtaşlarının Mg oranının %3'ten az ve alkali oranının (K,Na) %1,5'dan az olması istenir (Yakut, 2001).

Hammaddelerin belirli oranda karıştırılmasıyla elde edilen çimento hammaddesi farin, %75 kireçtaşı, %24 kil ve %1 Fe_2O_3'ün karıştırılıp, optimum partikül boyutuna kadar öğütülmesiyle hazırlanır.

Hangi amaçla üretilecek olursa olsun çimento sanayinde kullanılacak kireçtaşlarının öncelikle homojen olması, yeterli rezerv ve tenöre (%74-79 $CaCO_3$) sahip olması, çatlaklarda silis dolgusu olması ve metamorfizma geçirmemesi şeklinde sayılabilmektedir.

Dünyada Portland çimentosu üretimi yaklaşık 1,4 milyar ton/yıl olup Türkiye'de bu miktar 45 milyon ton/yıl civarındadır. Diğer bir deyişle toplam kireçtaşı üretiminin %21'ü bu amaçla tüketilmektedir (DPT, 1996).

Bugün ülkemizde çimento sanayi hızla gelişip büyümektedir. Kireçtaşları, çimento sanayinde tek başına yüksek tonlara erişen önemli bir maddedir. Bu nedenle kireçtaşı üretim alanları, çimento fabrikalarının yer seçiminde etkilidir.

3.2.4. Kireç Üretimi

Sönmemiş kireç üretimi için kullanılan yıllık kireçtaşı miktarının dünyada 750 milyon ton'dur. Türkiye'de ise bu miktar kabaca 10 milyon ton/yıl civarında olup, toplam kireçtaşı üretiminin %4'üne karşılık gelmektedir (Çiçek, 1999).

Kireç endüstriyel hammaddeler içinde kullanım miktarı açısından 5. sırada olup, en çok kullanılan maddelerden biridir. Antik çağlarda topraktan ve kesme taştan inşa edilen yapılarda, bağlayıcı olarak sönmüş kirecin kullanıldığı gözlenmiştir. Bilinen en eski çimentolama malzemesidir.

Kireçtaşlarının kalsinasyonu ile üretilen kireç, insanlık tarihinde inşaat malzemesi olarak uzun zamandır bilinmesine karşın, endüstrideki kullanım alanları gitgide genişlemektedir. 20. yüzyıl başında hızla gelişen kimya ve demir-çelik endüstrisi ile kireç kullanımı çok yüksek oranlara ulaşmıştır. Kirecin endüstri, tarım ve çevre sektörlerinde yaygın olarak kullanılmasının nedeni, üretim teknolojisinin geliştirilmesi ve bu sayede fiyatının diğer rakip kimyasallara oranla oldukça düşük olmasıdır. İnşaat kireçleri çimento veya alçı elde edilmesi, tuğla harcı yapımında, kaplama ve sıva gibi işlerde çok yaygın olarak kullanılırlar.

Kireç üretimi için kullanılacak kireçtaşı ve dolomitin çok saf ve sağlam olması gerekir. Kireçtaşlarının kil miktarının %5'ten fazla olması durumunda kirecin dayanıklılığı azalır ve kireç renklenir.

3.2.5. Metalürji

Metalürjide demir-çelik üretimi ve demir dışı metallerin üretiminde, kireçtaşı veya kireç kullanılmaktadır. Demir-çelik üretiminde kireçtaşı cevher hazırlama aşamasında ve pik demir üretiminde kullanılmaktadır. Kömür tozuyla birlikte %10-12 oranında cevhere katılan öğütülmüş kireçtaşı ($CaCO_3$) yaklaşık 1200-1400 ^oC sinter sıcaklıklarında kalsine olarak cevherdeki silisyum ve alüminyumla reaksiyona girer ve kalsiyum silikat-aliminyum ferrit sistemini oluşturur. Bu bileşik, demir cevherinin ince taneciklerini bağlar ve belli bir sertlik kazandırır. Kireçtaşının karışımda diğer bir rolü, yüksek fırında cüruf teşekkülü için gerekli olan $CaO:SiO_2$ molar oranını belli aralıklarda tutmaktır. Kireçtaşı pik demir üretiminde de kullanım alanı bulmaktadır. Sıvı demir, aglomere edildikten sonra yüksek fırına verilen cevherin kokla indirgen şartlarda yakılmasıyla elde edilir.

Demir cevherinin yüksek fırınlarda demire indirgenmesi sırasında cevher veya koktan kaynaklanan safsızlıkları (kükürt, silisyum, alüminyum, mangan gibi) bertaraf etmek için kireçtaşı kullanılır. Yüksek fırında kullanılan kireçtaşı, yüksek kalsiyum ve magnezyum karbonata ama düşük silis, kükürt ve fosfora sahip olmalıdır ($CaCO_3$+$MgCO_3$ min %97, S min %0,10 ve min %0,02). Ayrıca yüksek fırın şartlarına uygun derecede ısı ve mekanik direnç gösterebilmelidir.

Kireçtaşı, bakır, kurşun, çinko ve antimon cevherlerinin rafinasyonu sırasında safsızlık cüruflaştırıcısı olarak geniş çapta kullanılır. Alüminyum üretiminde kireçtaşı, silisyumu uzaklaştırmada kullanılır. Özellikle, yüksek fırınlarda demir rafinasyonu için cüruflaştırıcı olarak çok miktarda kireçtaşı kullanılır. Türkiye'de bu amaçla tüketilen yıllık kireçtaşı miktarı 1 milyon ton civarındadır. Bu alandaki tüketimin toplam tüketim içindeki payı %0,45 oranına ulaşmaktadır (DPT, 2001).

3.2.6. Cam Endüstrisi

Cam endüstrisinde hem kalsiyumca zengin kireçtaşları, hem de dolomitik kireçtaşları kullanılmaktadır. Kalsiyumca zengin kireçtaşları şişe ve pencere camı yapımında, magnezyumca zengin dolomitik kireçtaşları ise bazı özel camların

yapımında kullanılır. Bunun amacı, camın çözünürlüğünü azaltmak, camı suya ve kimyasallara dirençli hale getirmek, camın mekanik direncini ve parlaklığını arttırmaktır. Cam kapların ve bardakların üretiminde, çeşitli kimyasalların renksizleştirme etkilerine ve ısısal şoklarına karşın camı dirençli hale getirmesinden dolayı, dolomitik kireçtaşları tercih edilir. Bu alanda kullanılacak kireçtaşlarının %98,5 $(Ca,Mg)CO_3$, %0,2 Fe_2O_3, %1 kuvars, %0,3 organik materyal içermesi idealdir. Demir oranı mümkün olduğunca düşük olmalıdır (Temur, 2001).

3.2.7. Seramik Endüstrisi

Karbonatlı kayaçlar seramik endüstrisinde çamur ve sırların bileşiminde yer alırlar. Karışık ve kalklı akçini çamurlarının mineralojik bileşimlerinde %5-20 arasında $CaCO_3$ kullanılır ve bu $CaCO_3$ çok ince öğütülmüş şekli ile mermerden/kireçtaşından alınır. Seramik sırlarında camsı yapı oluşumuna yardımcı olur ve sırların sertliğinin artırılmasında kullanılır.

3.2.8. Çevre

Kireçtaşı, sucul ortamların arıtımı ve baca gazı arıtımı olarak çevre arıtımında önemli bir kullanım alanına sahiptir. Granül yapıda, dar gradasyonlu (0,71–1,25 mm/1,6–2,8 mm) kireçtaşı, içme suyu filtrelemesinde kullanılır. Filtreleme sırasında kireçtaşı, asidik suları da nötralize eder. Ayrıca, 40–60 mm ebatlarında kireçtaşı agregaları ise kanalizasyon arıtma tesislerinde bakteri bertarafında kullanılır. Dolomitik olmayan kireçtaşı, asit notrazilasyonunda kullanılan en ucuz kimyasaldır.

Enerji üretiminde atom santralleri yapımı dışında Dünya'da genel eğilim, kömür kullanarak doğal gaz ve fuel-oil gibi diğer kaynakların başka alanlarda tüketimini sağlamaktır. Kömür ve linyit kullanan termik santrallerin sorunu ise bu yakıtın ihtiva ettiği kükürdün yanması sonucunda baca gazında çevreye zararlı ve asit yağmurlarına yol açabilen SO_2/SO_3 oluşumudur. Bu durumda linyitlerin akışkan yatakta kireçtaşı ilavesi ile kontrollü bir şekilde yakılması çevre kirliliğini önleme açısından önemli bir uygulama olmaktadır.

Bu sistemlerde akışkan yatak, matris görevini üstlenen ince kum (veya inert bir malzeme), kömür ve kömürün %30'undan daha fazla oranlarda 0,25-3 mm ebatlarındaki kireçtaşının birlikte homojen bir biçimde karıştırılması ile oluşturulur.

Enjeksiyonlu sistemlerde ince öğütülmüş (0,01-0,02 mm) kireçtaşı, 900º C'den yukarda sıcaklıklara sahip yanma kazanına kömürle birlikte veya ayrı olarak püskürtülür. Sönmemiş kirece dönüşen kireçtaşı kükürt oksitlerle ve hidrojen klorürle reaksiyona girerek kalsiyum sülfit/sülfat ve kalsiyum klorite dönüşür. Toz halindeki yanma ürünleri (kül+CaO+$CaCO_3$+$CaSO_3$+$CaSO_4$+$CaCl_2$) daha sonra bir elektrostatik veya torbalı filtre aracılığı ile toplanır (Lokman, 2000).

Yaş sistemlerde, ince öğütülmüş kireçtaşı (%90'ı 0,045 mm'den küçük) suda süspansiyon haline getirilerek baca gazı arıtımında kullanılmaktadır. %90-95 kükürt giderme randımanı ile çalışabilen yaş sistemler, büyük tesis ve termik santrallerde kullanılan en gelişmiş sistemlerdir. Baca gazı arıtımında kullanılan kireçtaşının kalitesi yüksek olmalıdır. Çizelge 3.5'de baca gazı arıtımında kullanılan kireçtaşlarının teknik özellikleri verilmiştir.

Çizelge 3.5. Baca gazı arıtımında kullanılan kireçtaşlarının teknik özellikleri

Saflık	%95-97 $CaCO_3$
Reaktivite	Yüksek
İncelik	%90 <0,074 mm
Gözeneklilik	Yüksek
SiO_2	En az %1
Beyazlık	Alçı yapımı için önemli olup Fe ve C beyazlığı azaltır.
$MgCO_3$	En az %2
Al+Florürler	Mümkün olduğunca az miktarlarda.

Büyük ölçekli desülfürizasyon tesislerinde (örneğin kömür kullanan termik santraller) gittikçe artan miktarlarda öğütülmüş kireçtaşı kullanılmaktadır. Türkiye'de termik santrallerde kullanılan kireçtaşı miktarı ise çok düşük olup, 145.000 ton/yıl mertebesindedir. Yüksek kükürtlü yakıt yakan sistemlerin bacalarından çıkan ve hava kirlenmesine yol açan kükürt bileşiklerinin giderilmesi için tüm desülfirizasyon sistemlerinde kireçtaşları kullanılır (DPT, 2001).

3.2.9. Kağıt Sanayi

Kağıt sanayinde yüksek saflıkta $CaCO_3$ içeren (≥%95) kireçtaşları kullanılır. Kalsine kireçtaşının yeniden karbonizasyonu sonucu presipite kalsiyum karbonat elde edilir. Ayrıca kağıdın kuşelenmesi için kullanılır. Çok yüksek yansıma indeksi verir. Kağıdın baskı mürekkebini kabul etme oranını arttırır ve kağıda beyazlık ve parlaklık sağlar. Bu sanayide yoğunluğu 2,5 tan fazla olan ve en fazla %3 Mg içeren yüksek saflıkta kireçtaşları kullanılmalıdır (Yakut, 2001).

3.2.10. Tarım

Tarım alanında özellikle bitkilerin büyümesini sağlamak, toprağın kondisyonunu artırmak ve asitliğini ayarlamak için kireçtaşları ve dolomitten yararlanılır. Ayrıca kireçtaşı, suni gübre ve hayvan yemi üretiminde de kullanılmaktadır. Bu alanda öğütülerek toz haline getirilmiş, mümkün olduğunca saf kireçtaşı ve dolomit kullanılır. Türkiye'de tarımsal alanların ıslahında kullanılan toz kireçtaşı miktarı yılda yaklaşık 30.000 ton/yıl civarındadır (DPT, 2001).

3.2.11. Boya Sanayi

Boya sanayinde kireçtaşlarının kullanılması polimerlerin homojen dağılımını arttırmakta, çözülmeyi azaltmakta, renk pigmentlerinin yüzmesini engellemekte ve boyanın örtme gücünü arttırmaktadır. Boya endüstrisinde kullanılacak kireçtaşlarının özgül ağırlığı 2,71 gr/cm^3 ve beyazlık oranı %95'ten fazla olmalıdır (Yakut, 2001).

3.2.12. Şeker Sanayi

Şeker sanayinde ham şerbete %1,2 oranında öğütülmüş kireçtaşı katılarak kirletici maddelerin temizlenmesi ve reaksiyonların hızlanması sağlanır. Bu alanda kullanılacak kireçtaşlarının Si ve Mg oranının düşük Fe_2O_3 oranının %1'den az, $CaCO_3$ oranının %95'ten fazla olması gerekir (Temur, 2001).

3.2.13. Kimya Sanayi

Kimya sanayinde kalsiyum karpit ($CaCO_2$), sodyum bikarbonat ($NaHCO_3$) ve soda üretimi kireçtaşının en çok üretildiği alanlardır. Dolomitten Mg eldesi ve İngiliz tuzu ($MgSO_4$) gibi çeşitli tuzların üretiminde kireçtaşlarından yararlanılmaktadır. Bu amaçla SiO_2 oranı düşük ve nispeten yumuşak kireçtaşları kullanılır (Temur, 2001).

3.2.14. İlaç Sanayi

İlaç sanayi kireçtaşlarının dolgu maddesi olarak kullanır. Tarım korumanın kullandığı kireçtaşları oldukça yumuşak ve beyazdır. Fe_2O_3 oranı %0,1'in altında, SiO_2 oranı da %0,5'ten az olmalıdır (Yakut, 2001).

3.2.15. Kömür Ocaklarında Kullanım

Maden kömürü ocaklarında oluşan kömür tozlarının patlama tehlikesi vardır. Eğer kömür tozları %35 oranında kireçtaşı ile karıştırılırsa patlama riski giderilmiş olur. Pulverize kireçtaşı makine ile ocağın tüm tavanlarına, duvarlarına ve zeminlerine püskürtülmelidir (Yakut, 2001).

3.2.16. Diğer Endüstriyel Kullanım Alanları

Soda sanayi, lastik-plastik-kauçuk sanayi gibi sektörlerde de kireçtaşı kullanımı söz konusu olup, Türkiye'de bu sanayi dallarında tüketilen toplam kireçtaşı miktarı 1,4 milyon ton/yıl civarındadır (DPT, 2001).

3.3. Kireçtaşı ve Dolomitin Termal Bozunma Süreci

Kireçtaşı ve dolomit ısı etkisiyle hızla kalsine olmakta ve ayrışma sıcaklığı ortamdaki karbondioksitin derişimi ile kısmi basıncına bağlı olarak değişmektedir. Kalsiyum karbonatın saf (%100) karbondioksit atmosferinde ve atmosferik

basınçtaki ayrışma sıcaklığı 898 C° olarak saptanmıştır (Johnston, 1910). Akışkan yataklı yakıcıların çalışma koşullarında ise bu sıcaklık 800-900 C° aralığında değişmektedir (Boynton, 1980).

Dolomitlerde, $MgCO_3/CaCO_3$ oranı değiştiği için, ayrışma sıcaklığı da buna bağlı olarak değişmektedir. Dolomitteki magnezyum karbonatın ayrışma sıcaklığı, saf magnezyum karbonatınkinden daha yüksektir. Azbe (1944), dolomitin 513 C°'de bozunmaya başladığını; ancak 590 C° e kadar ayrışan madde miktarının ihmal edilebilecek kadar az olduğunu ve bu sıcaklığın üzerinde ayrışmanın hızlandığını saptamıştır. Dolomitin magnezyum karbonat bileşeninin, saf karbon dioksit ortamında ve atmosferik basınçtaki ortalama ayrışma sıcaklığı 725 C° olarak saptanmıştır; kalsiyum karbonat bileşeninin ise, aynı koşullar altındaki ayrışma sıcaklığının daha yüksek olduğu bilinmektedir; yani, dolomitin termal bozunma süreci iki aşamada gerçekleşmektedir (Goldsmith ve Newton, 1969). Kireçtaşı (3.1) ve dolomitin (3.2 ve 3.3) termal bozunma tepkime denklemleri şunlardır:

$$CaCO_{3(s)} + ısı \leftrightarrow CaO_{(s)} + CO_{2(g)} \quad (3.1)$$

$$MgCO_3.\ CaCO_{3(s)} + ısı \leftrightarrow MgO.\ CaCO_{3(s)} + CO_{2(g)} \quad (3.2)$$

$$MgO\ CaCO_{3(s)} + ısı \leftrightarrow MgO.\ CaO_{(s)} + CO_{2(g)} \quad (3.3)$$

Dolomitin farklı sıcaklıklarda gerçekleşen iki kademeli ayrışmasında kalsiyum oksitin oluştuğu yüksek sıcaklıklarda magnezyum oksit sinterleşebilmektedir.

Kireçtaşı ve dolomitin termal bozunması dış yüzeyden içeri doğru gerçekleşmektedir; ancak ayrışmanın tam olabilmesi için sıcaklığın sorbent taneciğinin merkezini de etkilemesi gerekmektedir; bu nedenle uygulamada ulaşılması gereken sıcaklık, teorik ayrışma sıcaklığından daha yüksektir (Othmer, 1978). Diğer taraftan, ortamdaki karbon dioksit derişiminin, yani kısmi basıncının, düşük olması halinde tanecik yüzeyinde bulunan karbonat moleküllerinin bir kısmının, teorik ayrışma sıcaklığının altında ayrıştığı gözlenmiştir (Marc ve Simek, 1913). Kalsiyum içeriği yüksek kireç taşlarındaki karbonat moleküllerinin yüzeydeki ayrışmasının 742 C° de gerçekleştiği Azbe (1939) tarafından saptanmıştır.

3.3.1. Isıtma Sırasında Tanecik Yapısında Oluşan Değişimler

Kireçtaşı ve dolomitin termal bozunumu sırasında, ayrışma sıcaklığına ulaşıncaya kadar, tanecik yapısında bazı fiziksel değişimler meydana gelmektedir. Öncelikle maddenin yüzey nemi uzaklaşmakta ve sıcaklığın yükselmesiyle az miktardaki organik madde içeriği yanmaktadır. Bu nedenle, ayrışmanın başladığı sıcaklığa ulaşılmadan öncede kireçtaşı ve dolomit taneciğinin kristal kafesinde mikro gözenekler ve çatlaklar oluşabilmektedir.

Hedin (1954), farklı bileşimlerdeki kireçtaşları ve saf kalsiti ayrışma sıcaklığından daha düşük sıcaklıklara ısıtarak, yapıda oluşan mikroskobik fiziksel değişimleri gözlemiştir. Ayrışma sıcaklığına ulaşıncaya kadar verilen ısının, genellikle, kristal matriste bir genleşmeye neden olduğunu saptamıştır. Bu ısının, büyük kristalli kireçtaşlarında kristal tanelerinde kırılmaya neden olan bir gerilim oluşturduğu; bunun aksine, küçük kristallerin ısının yarattığı gerilime karşı daha dayanıklı olduğu ve kırılmadığı gözlenmiştir. Yapıda bulunan ve küçük kristalleri ayıran çok sayıdaki çatlak ve yarıkların genleşme gerilimine karşı direnç oluşturduğu saptanmıştır. Bu çatlakların, ısı etkisiyle kristallerde meydana gelen genleşme sırasında genleşme mafsalı gibi davrandığı; bu nedenle yapının bütünlüğünün bozulmadığı sonucuna varılmıştır. Bu bulgular genelleştirilmiş olmakla beraber farklı davranışların gözlendiği ve açıklanamayan bazı sonuçlar da vardır.

Ayrıca, Foster (1946), termal bozunma öncesi ön ısıtma sonucu kalsiyum karbonatın yapısında termal genleşmenin meydana geldiğini ve bu genleşmeyle yapının lineer boyutlarında %5-10 kadar bir artış olduğunu saptamıştır; bu genleşmenin etkisiyle gözeneklilikte de bir artış meydana gelmektedir.

3.3.2. Tane Boyutunun Etkisi

Kireçtaşı ve dolomitin tane boyutu, termal bozunma sürecini etkileyen en önemli değişkenlerden biridir. Ayrışma taneciğin merkezinden yüzeyine doğru ilerlediği için, büyük çaplı tanelerin ayrışması çok zordur ve fazla zaman gerektirmektedir. Büyük tanelerde, tanecik içinde oluşan karbon dioksit gazının açığa çıkmak için geçeceği yol uzadığından, gazın çıkabilmesi için gerekli basınca oldukça

yüksek sıcaklıklarda ulaşılabilmektedir. Termal bozunmanın yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilmesi ise, tanecik yüzeyinde sinterleşmenin başlamasına neden olmaktadır (Boynton, 1980). Olumsuz ayrışma koşullarında, tanecik yüzeyinde sinterleşme ve/veya tekrar karbonatlaşma olabilmekte; tanecik merkezinde ise ayrışmamış karbonat çekirdeği kalabilmektedir. Bu koşullar altında, yoğunluğu fazla, aktifliği ve yüzey alanı düşük bir kireç oluşmaktadır.

Ayrıca termal bozunma sırasında tanecik içinde oluşan sıcaklık profili, artan ısıtma hızı ve tanecik çapı ile artmaktadır. Tanecik çapı büyükse veya termal bozunma süresi kısa ise bu profil, işlem süresince korunmaktadır.

Karbon dioksitin açığa çıkmak için geçeceği yol kısa olduğundan küçük tanecikler, büyük taneciklerden daha düşük sıcaklıklarda ve daha hızlı kalsine olma eğilimindedir. Tane boyutunun küçük olmasının diğer bir sonucu da yüzey alanının artması ve ısı transferinin daha iyi gerçekleşmesidir (Boynton, 1980).

Tanecik çap aralıkları geniş aralıklarda değişen bir karışımın kalsine edilmesi istendiğinde, uygun ayrışma sıcaklığını belirlemek zordur; çünkü, küçük taneciklerin tamamen kalsine olduğu sıcaklık aralığında büyük tanecikler kalsine olmaz; büyük taneciklerin kalsine olduğu sıcaklık aralığında ise küçük tanecikler sinterleşme eğilimi göstermektedir. Sabit bir sıcaklıktaki, ayrışma hızı, tanecik çapı ile ters orantılı olmakta; yani, tanecik çapı küçüldükçe hız artmaktadır.

3.3.3. Sıcaklık ve Sürenin Etkisi

Maddenin özellikleri ne olursa olsun termal bozunma sıcaklığının yüksek olması ve sürenin uzun tutulması yanmış kireç oluşumuna neden olmaktadır. Yoğunluğu ve büzülme oranının yüksek olmasından ötürü yanmış kirecin gözenekliliği ve kimyasal aktifliği düşüktür (Othmer, 1978, Hedin, 1961, Murray, 1954).

Kalsine kireçtaşı ve dolomitin aktifliği, genellikle, kalsiyum oksitin suda hidratlaşma hızıyla ölçülmektedir. Aşırı yanmış kalsiyum oksitin kristal kafesi çok sıkıdır ve oksit molekülleri birbirine çok yakındır; bu durum hidratlaşma hızını oldukça yavaşlatmaktadır. Eğer termal bozunma en düşük ayrıştırma sıcaklığında

gerçekleştirilirse, tepkimenin başlaması gecikebilir; tepkime ancak, ayrışma sıcaklığından daha yüksek bir sıcaklıkta çalışıldığı zaman hızla gerçekleşmektedir. Sıcaklık artışının etkisi sürenin uzatılmasının etkisinden fazladır.

Kireçtaşı şiddetli ayrışma koşullarında (yüksek sıcaklık ve uzun süre) kalsine edilirse, sinterleşme başlamakta; kireçtaşı aşırı yanmış hale gelmekte ve başlangıç boyutunun %25-50'si oranında büzülmektedir. Bu büzülmenin sonucunda gözenek ve çatlaklar kapanmakta ve kireçtaşının yoğunluğu artmaktadır (Othmer, 1978). Murray (1954) 954-1343 C° aralığında seçtiği dört farklı sıcaklıkta, kalsiyum içeriği yüksek 43 kireçtaşını kalsine ederek, büzülme oranlarını saptamıştır; bu amaçla, kireçtaşlarını bir elektrik fırınında, kızdırma kaybı sonucunda ulaşması gereken ağırlıklarına düşünceye kadar kalsine etmiştir. Büzülme oranının, ayrışma sıcaklığının atmasıyla arttığı; ancak, bu artışın numuneden numuneye değiştiği saptanmıştır. Kristal boyutu ile büzülme arasında kısmı bir ilişki olabileceği; çoğunlukla iri kristallilerin en yüksek; küçük ve orta kristallilerin ise en düşük büzülme oranı gösterdiği gözlenmiştir. Kireçtaşlarının kimyasal bileşimiyle, büzülme oranı arasında hiçbir ilişki belirleyememiştir. Kraus (1959), dolomitlerde de aşırı ısınma sonucunda değişen oranlarda büzülme olduğunu; ama normal ayrışma sıcaklıklarından 1400 C°'e kadar, bu oranların genellikle kalsiyum içeriği yüksek kireçtaşlarında daha az olduğunu gözlemiştir.

Hedin (1954), yoğunluk ve büzülme oranındaki artışı, kalsiyum oksit molekül kristallerinin birbirine yapışarak daha büyük kristaller oluşturmasına bağlamıştır. Kalsiyum karbonat kristallerinin ayrışması sonucunda, önce çok düzensiz oksit kristalleri oluşmaktadır; ancak, ayrışma süresi veya sıcaklığının artırılması, düzgün bir oksit-kafes yapısının oluşmasına neden olmakta ve kristaller büyümektedir.

Mayer ve Stowe (1964), x ışınları difraktometresi kullanarak yaptıkları incelemelerde, kalsiyum oksitin kristal boyutunun, en düşük ayrışma sıcaklığı ile tamamen sinterleştiği sıcaklık (1650 C°) arasında, yaklaşık 1000 kat arttığını (0,1 µm'den 100 µm'ye) saptamışlardır. Dolomitte ise, kalsiyum oksit kristallerinin magnezyum oksit kristallerine oranla daha hızlı bir şekilde birbirine yapıştığı ve sonuçta daha büyük kalsiyum oksit kristallerinin oluştuğu gözlenmiştir; bunun nedeninin, kalsiyum oksit moleküllerinin bağ enerjilerinin magnezyum oksit

moleküllerininkinden daha düşük olması ve kristal yapı içinde hareket edebilmesi olduğu ileri sürülmüştür. Termal bozunma tepkimesinin ürünü olan kalsiyum oksitin aktifliği, kalsiyum karbonatın parçalanmasından hemen sonra en üst düzeydedir; süre veya daha önemlisi sıcaklık artırılınca azalmaktadır.

Engler ve ark. (1989), yaptıkları çalışma ile CO_2 atmosferinde dolomitin kalinasyonunu (dönüşüm) incelemişler bünyesindeki $CaCO_3$ miktarına bağlı olarak $MgCO_3$'ın MgO'e 550 ve 765 °C arasında dönüştüğünü; hava atmosferinde ise 700 °C ve 740-750 °C arasında dönüştüğünü ve dönüşümün 780 °C'de sonlandığını belirlemişlerdir.

3.3.4. Ağırlık Kaybı ve Gözeneklilik

100 kg saf kalsiyum karbonatın termal bozunması sonucunda, 56 kg kalsiyum oksit ve 44 kg karbondioksit oluşmaktadır. Kireçtaşı termal bozunma sonucu kütlesinin yaklaşık %44'ünü kaybetmekte ve taneciğin dış şekli önemli ölçüde değişmediğinden gözenekliliği artmaktadır. Kalsiyum karbonatın molar hacmi 37.10^{-3} m^3/kmol, kalsiyum oksitinki ise 17.10^{-3} m^3/kmol'dür (Münzner, 1985). Kireçtaşının özgül hacmi termal bozunma sırasında %46 kadar azalmaktadır. Dolomitteki karbonat miktarı genellikle daha fazla olduğundan, oluşan kütle kaybı da daha fazla olmaktadır. Saf magnezum karbonat ayrıştığı zaman ağırlığının %52,2'sini kaybettiği için magnezyum karbonat içeriği yüksek dolomitlerin kütle kaybı da daha fazla olmaktadır. Termal bozunma sırasında karbondioksit gazının çıkışıyla oluşan gözenekler, makro ve mikro gözenekler halinde olmaktadır. Mikro gözeneklerin fazla olması taneciğin yüzey alanını önemli ölçüde arttırmaktadır. Gözeneklilik ve gözenek çap dağılımı kimyasal aktifliğin en önemli göstergeleridir (Spinolo, 1989).

3.3.5. Safsızlıkların Etkisi

Kireçtaşı ve dolomitin içerdiği safsızlıklar, termal bozunma sürecini genellikle karmaşıklaştırmaktadır. Silika, alümina ve demir gibi safsızlıklar yüksek

sıcaklıklarda, kalsiyum oksit ile kimyasal birleşme eğilimi göstererek, silikatları, alüminatları ve ferritleri oluşturmaktadır (Othmer, 1978).

Sabit veya akışkan yataklı yakıcılarda bulunan yakıt külü de düşük sıcaklıkta eriyen kalsiyum bileşikleri oluşturarak yüzey sinterleşmesine neden olmaktadır. Termal bozunma sonucu açığa çıkan karbon dioksit, bazı koşullarda kalsiyum oksitin yüzeyinde tekrar tutularak yeniden karbonatlaşmaya neden olmaktadır. Bu bakımdan ayrışma sırasında oluşan karbon dioksitin çıkış hızı önemlidir. Termal bozunma sırasında maddenin yapısındaki çökme sonucu oluşan çatlaklar gaz çıkış hızını artırmaktadır. Ayrıca kireçtaşının içerdiği nem ve organik safsızlıklar (klorit tuzları ve florit tuzları) da ve karbondioksitin çıkışını kolaylaştırıcı rol oynamaktadır (Qiang Li ve Messing, 1983; Qiang Li ve Messing, 1984).

Bazı kireçtaşları ve dolomitler, özellikle büyük kristalliler, tam kalsine edilememekte ve ön ısıtma veya termal bozunma sırasında ufak parçalara ayrılma eğilimi göstermektedir. Belirli bir kireçtaşı veya dolomitin termal bozunma sırasındaki davranımı sadece deneysel olarak saptanabilmektedir.

3.3.6. Tüketilen Enerji

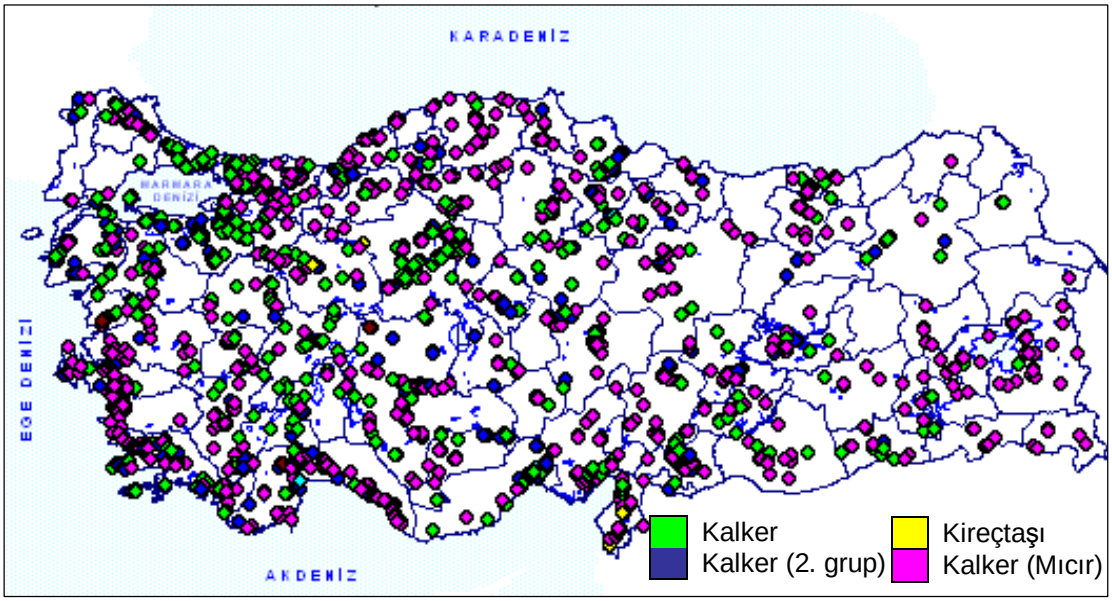
Kireçtaşı ve dolomitin termal bozunma tepkimesinin gerçekleşebilmesi için, önce en düşük ayrışma sıcaklığına kadar gereken duyulur ısının harcanması gerekmektedir. Genellikle, ayrışma sıcaklığı kireçtaşlarına göre daha düşük olan dolomitlerde bu ısının miktarı daha az olmaktadır (Boynton, 1980).

Ayrıca kireçtaşı ve dolomitin içerdiği karbon dioksitin tamamının açığa çıkması, başka bir deyişle, termal bozunma tepkimesinin tamamlanması için ilave bir enerji gerekmektedirki bu enerji miktarı ortam koşullarına bağlı olarak değişmektedir. Bir mol kalsiyum karbonatın ayrışması için 40 kcal; bir kilogram kalsiyum karbonatın ayrışması için 400 kcal ve bir kilogram kalsiyum oksitin oluşabilmesi için ise, 705 kcal'lik enerjiye gereksinim vardır. Bir mol magnezyum karbonatın ayrışması için 65 kcal; bir kilogram magnezyum karbonatın ayrışması için 340 kcal ve bir kilogram magnezyum oksitin oluşması için ise, 655 kcal'lik

enerjiye gereksinim vardır. Bu değerler saf karbondioksit atmosferinde ve atmosferik basınçta gerçekleştirilen termal bozunma tepkimeleri için geçerlidir (Boynton, 1980).

3.4. Türkiye Kireçtaşı Potansiyeli

Kireçtaşı II. Grup madenler; mermer, dekoratif taşlar, traverten, kalker, dolomit, kalsit, granit, siyenit, andezit, bazalt ve benzeri taşlar gurubunda yer almaktadır (Şekil 3.1). Ülkemiz kireçtaşı potansiyeli açısından zengin kaynaklara sahiptir. Türkiye'deki kalker oluşumlarının dağılımı Çizelge 3.6'da verilmiştir.



Şekil 3.1. Kireçtaşı işletmelerinin bölgelere dağılımı

Çizelge 3.6. Türkiye'deki kalker oluşumlarının bölgelere dağılımı

Bölge	Rezerv (milyon ton)		
	Görünür	Muhtemel+Mümkün	Potansiyel
Marmara	217	1.008	2.120
Ege	395	2.200	16.860
Akdeniz	323	1.335	7.810
İç Anadolu	606	2.112	5.135
Karadeniz	260	1.405	3.940
Doğu Anadolu	383	1.180	2.710
Güney Doğu Anadolu	147	530	910
Toplam	2.331	9.770	39.485

Migem'in 28.02.2009 tarihli değerlendirmesine göre II. Gruba arama ve işletme olarak toplamda 19.843 adet kireçtaşı ruhsat kesilmiştir. 2003-2008 yılları arasındaki kireçtaşı üretimi; 2003'de 61.378.970 ton, 2004'de 66.181.436 ton, 2005'te 110.276.707 ton, 2006'da 176.351.412 ton, 2007'de 211.453.745 ton ve 2008'de 208.828.255 ton olarak gerçekleşmiştir.

4. MATERYAL VE METOD

4.1. Materyal

İnceleme alanı Toros kuşağında (Amanos Dağları) yer almaktadır. Kireçtaşı sahası, Sarıseki Beldesi'nin hemen doğusunda Akarca Köyü civarında olup Adana-İskenderun karayolunun doğusuna doğru yaklaşık 8 km'lik mesafededir. Bölge sarp bir topoğrafyaya sahip olup çalışma sahasındaki eğimler %25-%45 arasında değişmektedir.

Bölgedeki kireçtaşları, fay kırıkları ile çevrili olması nedeni ile bol çatlaklı, bazı fay çatlaklarının arası kil dolgulu, bej renk ağırlıklı, yer yer açık renkli, bazı kısımlar koyu renkli olarak görülmektedir (Şekil 4.1-4.3). Kireçtaşlarının üzerinde yer alan örtü tabakası 4-5 m derinliğe kadar topraklı yapı, 6-10 m derinliğe kadar da çatlaklardan kireçtaşının içine geçmiş, taşlaşmış topraksı yapı içermektedir. İnceleme alanında açık renkli ve koyu renkli olarak bulunan kireçtaşlarından (iki cins) örnekler alınmış ve deneylerde kullanılmıştır (Şekil 4.4-4.5).



Şekil 4.1. Akarca kireçtaşları



Şekil 4.2. İnceleme alanında açık ve koyu renkli kireçtaşlarının görünümü



Şekil 4.3. Kireçtaşlarının sahada görünümü



Şekil 4.4. Deneylerde kullanılan açık renkli kireçtaşları



Şekil 4.5. Deneylerde kullanılan koyu renkli kireçtaşları

Akarca Köyü (Hatay) kireçtaşlarının üniversite laboratuar ortamında ve işletme laboratuarında kimyasal, petrografik-mineralojik, fiziksel, mekanik ve kalsinasyon özellikleri tespit edilmiş ve sonuçlar değerlendirilerek bu bölgedeki kireçtaşlarının hangi alanlarda kullanılabileceği saptanmıştır.

4.2. Bölge Jeolojisi

Bölgede yer alan Amanos dağlarının temelinde Paleozoyik yaşlı formasyonlar yer alır. Bu birimler arasındaki ilişkiler uyumludur. Amanos dağlarının yapısı genelde bir antiklinal şeklindedir. Kanat ekseni KKD-GGB istikametinde, kanatlardaki tabakalar ise KD-GB istikametinde uzanmaktadır. Bölgede, Kambriyen arazisi Kaledoniyen orojenezinden etkilenmiştir. Triyas tabakaları, Triyas-Albiyen arasında meydana gelen tektonik hareketlerin etkisiyle şekillenmiştir. Kretase yaşlı Karadağ kireçtaşları, Alpin örojenezinin subhersiniyen fazından etkilenmiştir. Aynca ofiyolit napları da bugünkü konumlarını bu fazın etkisiyle almışlardır. Daha sonra yine bu fazın etkisiyle su yüzüne çıkarak aşınmaya maruz kalmış, ofiyolit çakıllı Mestrihtiyen yaşlı konglomeralar serpantinitler üzerine transgresif olarak çökelmiştir. Laremiyen safhasında (Üst Kretase-Eosen) Mestrihtiyen tabakaları kıvrımlanarak su üstüne çıkmış ve aşınmaya maruz, kalmıştır. Bunun sonucunda Eosen taban konglomeraları, yaşlı birimler üzerine diskordan olarak yerleşmiştir. Oligosen sonlarında Toroslar silsilesinin büyük kısmı su üstüne çıkmıştır. Bunun sonucunda da Miyosen istifi kalın bir taban konglomerası ile başlamıştır. Miyosen sonunda yeniden yükselmeler ve kıvrımlanmalar olmuştur. Şiddetli deformasyonlar ve bilhassa faylanmalar da Üst Miyosende ve Pliyosen başlangıcında meydana gelmiştir. Amanoslar bu günkü morfolojisini düşey faylarla kazanmıştır. Bölgedeki yapı unsurlarının en önemlilerinden biri olan bu fayların doğrultulan başlıca; K-G; K 45°-75° D; K 40°-70° B istikametindedir.

Kalınlığı 400 metre kadar olan birim üzerine Karadağ kireçtaşları uyumsuz olarak yerleşmiştir. Çalışma sahasında en yaygın olarak izlenen Alt Kretase yaşlı (Aksay ve ark., 1988) bu birim, kireçtaşı ve dolomitleşmiş kireçtaşlarıyla temsil olunur. Nadir olarak silttaşı ve şeyl ara tabakalarına da rastlanır. Birimi oluşturan

kireçtaşı ve dolomitik kireçtaşları, ince-orta ve yer yer masif tabakalı olup bol miktarda karstik yapılar içermektedir. Bu yapılar bazı yerlerde ince kanallar şeklinde, bazı yerlerde de büyük oyuklar şeklindedir.

4.3. Metod

2009 yılı yaz döneminde sürdürülen arazi çalışmalarında, bölgelerden kireçtaşı örneklerinin hammadde özelliklerini belirlemek amacı ile sistematik olarak yeterli miktarda örnekler alınmıştır.

Araziden alınan örnekler, Ç.Ü. Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Jeoloji Mühendisliği Bölümü Jeokimya ve Maden Mühendisliği Bölümü Laboratuarları'na hammadde özelliklerini belirlemek amacı ile getirilmiş ve deneylere tabi tutulmuştur. Laboratuarda deneyler için istenilen boyutlarda örnekler elde edilmiş ve bu örneklerin kimyasal, mineralojik, fiziko-mekanik ve ısıl özellikleri belirlenmiş ve kullanılan standartlara göre karşılaştırma yapılmıştır.

4.3.1. Kimyasal Analiz

Kireçtaşı örneklerinin kimyasal analizleri XRF (Siemens SRS 300 X-ray Fluoresans Spectrometer) kullanılarak yapılmıştır. X-ışınları yüksek enerjili elektronların yavaşlamasıyla veya atomun iç orbitallerindeki elektronların elektronik geçişleri ile oluşturulan kısa dalga boylu elektromanyetik ışınlardır. X-ışınlarının dalga boyu aralığı yaklaşık 10^{-5} Å'dan 100 Å'ya kadardır. Ancak klasik X-ışınları spektroskopisi yaklaşık 0.1 Å ile 25 Å (1 Å= 0.1 nm=10^{-10} m) arasındaki bölgeyi kapsamaktadır (Jenkis ve ark., 1995).

4.3.2. Petrografik Analiz

Kireçtaşı örneğinden kesilen ince levhanın bir yüzü 600'lük zımpara tozu ile aşındırılarak düzlenmiştir. Daha sonra 1000'lik zımpara tozu ile cam üstünde pürüzleri iyice temizlenerek parlatılmış ve cam lama, Kanada balsam yapıştırıcı ile

yapıştırılmıştır. Kayacın diğer yüzü, 0,02 mm kalınlık elde edilene kadar benzer işlem ile aşındırılmış ve ince kesitler elde edilmiştir. Bu kesitler üzerinde polarizan mikroskop (Olympus BH-2) ile paleontolojik incelemeler yapılmıştır.

4.3.3. Fiziksel Özellikler

Çalışma alanından sistematik olarak alınıp laboratuara getirilen örneklerin fiziksel özellikleri tayin edilmiştir.

4.3.3.1. Birim Hacim Ağırlık

Bu deneyle, tabii yapı taşlarının boşlukları ile birlikte birim hacim kütlesi tayin edilir. Deney düzgün geometrik şekilli olan veya olmayan deney numunelerinin kullanılması haline göre iki ayrı şekilde uygulanır. Düzgün olarak küp, dikdörtgenler prizması veya silindir biçiminde hazırlanan deney numunelerinde hacim kütlesi tayini yapılır. Deney numunelerinin hacimleri, boyutlarından hesaplanarak bulunur (TS 699, 1987). Tabii yapı taşının hacim kütlesi, eşitlik 4.1 ile hesaplanır.

$$d_h = \frac{G_k}{V} \tag{4.1}$$

Burada;

d_h = Taşın hacim kütlesi (g/cm^3),

G_k= Değişmez kütleye kadar kurutulmuş deney numunesinin kütlesi (g),

V= Deney numunesinin hacmi (cm^3),

4.3.3.2. Su Emme Oranı

Deney düzgün geometrik şekilli olan veya olmayan en az üç deney numunesi üzerinde yapılır. Yapılan inceleme için düzgün geometrik şekilli olmayan dört adet deney numunesi hazırlanmaktadır. Deney TS 699 (1987)'a uygun olarak

yapılmaktadır. Taşın kütlece su emme oranı eşitlik 4.2 ile hesaplanmakta, taşın hacimce su emme oranı ise eşitlik 4. 3 ile hesaplanmaktadır.

$$S_k = \frac{G_d - G_k}{G_k} x100 \quad (4.2)$$

$$S_h = \frac{G_d - G_k}{G_d - G_{ds}} x100 \quad (4.3)$$

S_k = Taşın kütlece su emme oranı (m/m, %),

S_h = Taşın hacimce su emme oranı (v/v, %),

G_d = Taşın doygun haldeki kütlesi (g),

G_k = Değişmez kütleye kadar kurutulmuş taşın kütlesi (g),

G_{ds} = Doygun haldeki taşın su içindeki kütlesi (g).

4.3.3.3. Görünür Porozite

Taşın porozitesi TS 699 (1987)'a uygun olarak yapılmakta ve eşitlik 4.4'e göre hesaplanmaktadır.

$$P = \left(1 - \frac{d_h}{d_{ö}}\right) x100 \quad (4.4)$$

P= (1-k).100

P= Taşın porozitesi (%),

d_h= Taşın hacim kütlesi (g/cm^3),

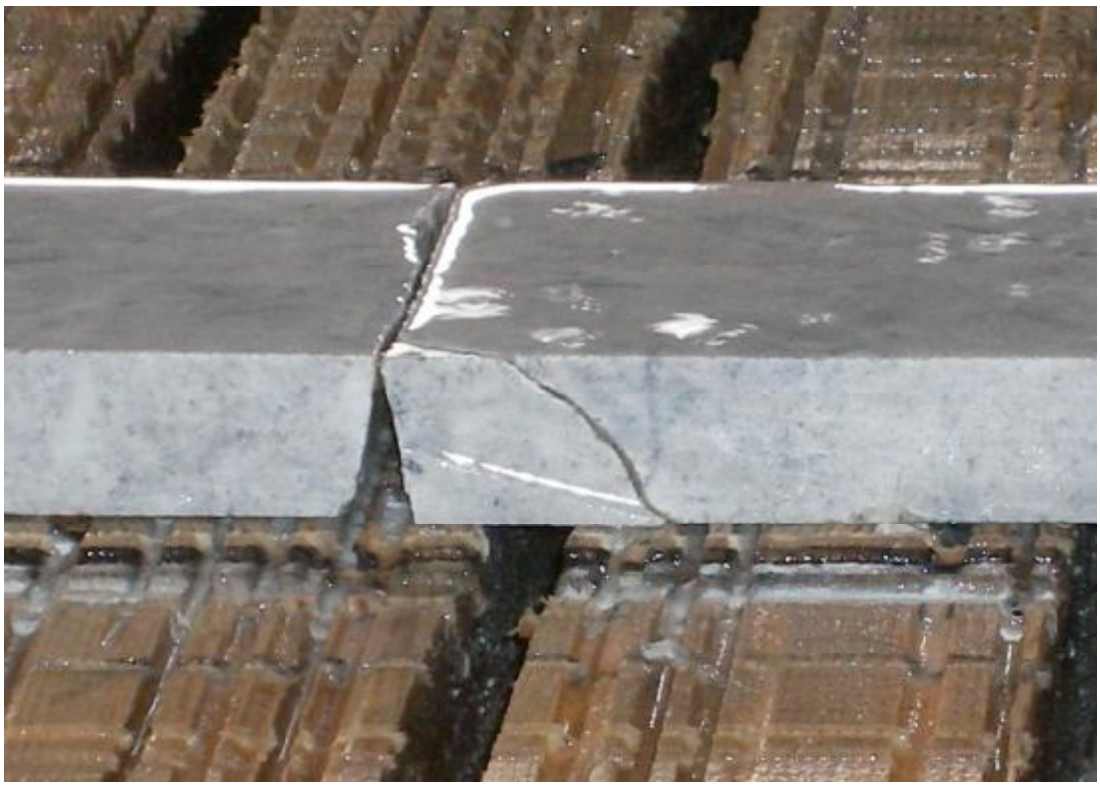
d_o= Taşın özgül kütlesi (g/cm^3),

k= d_h/d_o (doluluk oranı)'dır.

4.3.4. Mekanik Özellikler

Karot alma işlemi, arazi çalışmaları süresince temin edilen çeşitli büyüklüklerde blok ve moloz kireçtaşı örnekleri üzerinde gerçekleştirilmiştir. Karotlar BX (4,20 cm) olmak üzere alınmıştır. Alınan karotlar üzerinde yapılan

deneylerin doğru sonuç verebilmesi için karotlar kontrol edilmiş, üzerinde herhangi bir çatlak veya süreksizlik bulunduranlar deney sırasında kullanılmamıştır. Karot alma ve düzeltme işlemi TS 8614 standartına uygun olarak gerçekleştirilmiştir. Karot alınırken kireçtaşı bloklarının bir kısmında 4,2 cm'lik çapa karşılık gelen karot yüksekliği (8,4 cm) örnek alınırken karot örneklerinin kırılması ya da kesme makinesinde düzeltme yapılırken kırılması nedeni ile elde edilememiştir (Şekil 4.6). Bu nedenle, karot örnekleri tam randımanlı olarak istenilen sayıda alınamamış; tek eksenli basma direnci değerleri nokta yük dayanımı da yapılarak desteklenmek durumunda kalınmıştır.



Şekil 4.6. Kireçtaşı örneklerinin deneyler için hazırlanması

4.3.4.1. Tek Eksenli Basma Dayanımı

Basma dayanımı, üzerine uygulanan basma yüklerine karşı kayaların kırılmadan önceki dayanma yeteneği olarak tanımlanmaktadır. Deney

TS 699 (1987)'da belirtildiği gibi yapılmaktadır (Şekil 4.7). Tek eksenli basma dayanımı değeri eşitlik 4.5 ile hesaplanmaktadır.

$$\sigma_b = \frac{P}{A} \tag{4.5}$$

$\sigma_{b:}$ Taşın basınç mukavemeti (kgf/cm^2)

P: Kırılmaya sebep olan en büyük yük (kgf),

A: Taşın yük uygulanan yüzünün alanı (cm^2).

4.3.4.2. Nokta Yük Dayanımı

Bu deney kayaçların dayanımlarına göre sınıflandırılmasında kullanılan nokta yük dayanım indeksinin saptanması amacıyla yapılır. Nokta yükü dayanım indeksi tek eksenli sıkışma ve çekilme dayanımı gibi diğer dayanım parametrelerinin dolaylı olarak belirlenmesinde de kullanılır. Bu deney için silindirik karot örneklerinin yanı sıra, blok ve düzensiz şekilli örnekler de kullanılabilir. Deney TS 699 (1987)'da belirtildiği gibi yapılmaktadır (Şekil 4.8). Nokta yük dayanımı eşitlik 4.6 ve 4.7 kullanılarak hesaplanmaktadır.

$$I_s = \frac{P}{D_e^2} \tag{4.6}$$

$$F = \left[\frac{D_e}{50}\right]^{0,45} \tag{4.7}$$

$I_{s(50)} = F \times I_s$

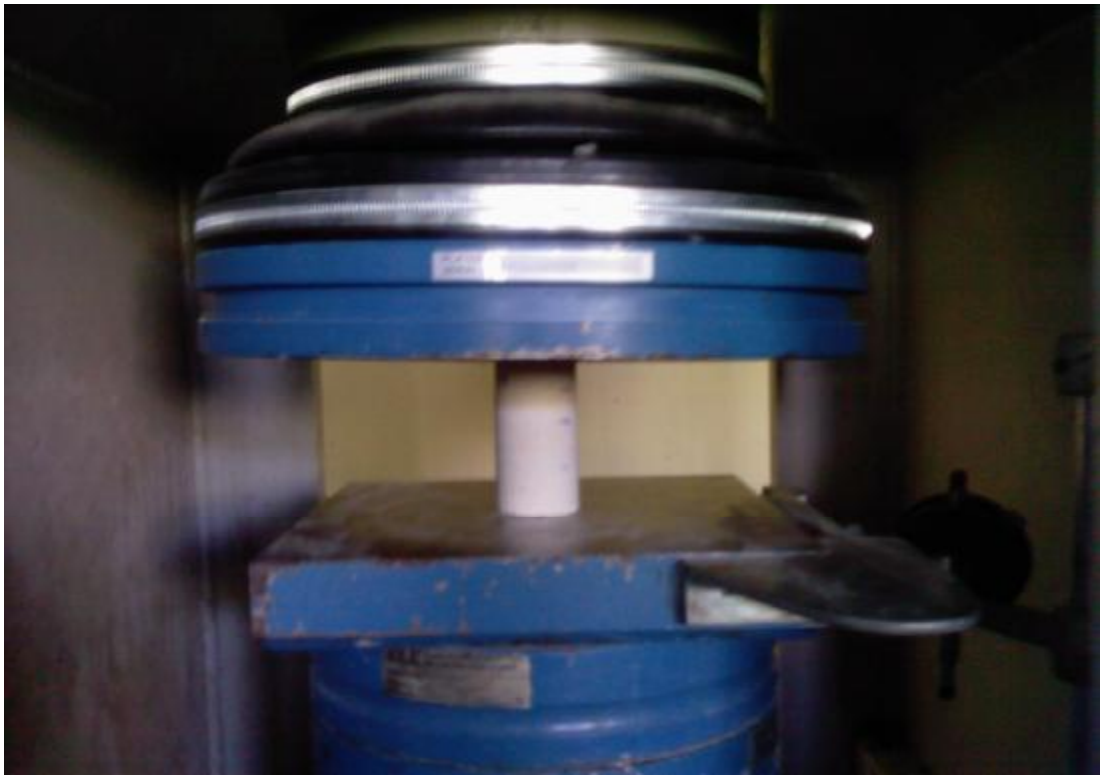
De = Eşdeğer çap (mm),

P= Yenilme yükü (kN),

F= Boyut düzeltme faktörü,

I_s =Düzeltilmemiş nokta yük dayanımı (MPa),

$I_{s(50)}$ = Düzeltilmiş nokta yük dayanım indeksi (MPa).



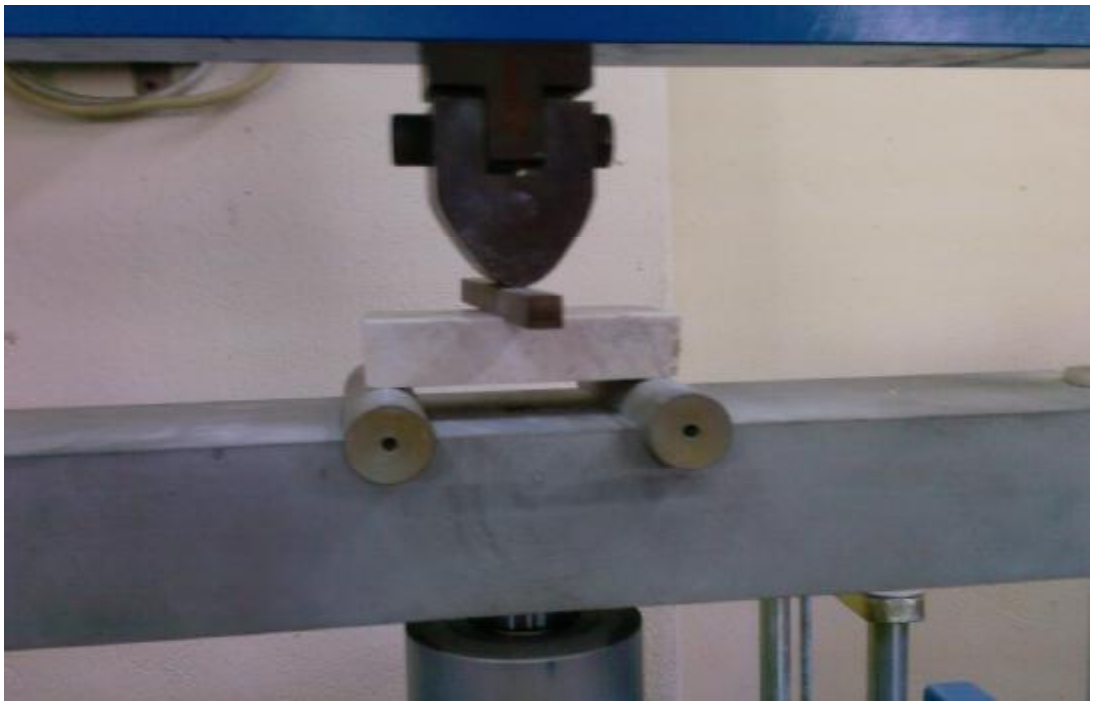
Şekil 4.7. Basınç mukavemeti deneyi için kullanılan ekipman



Şekil 4.8. Nokta yük deneyi

4.3.4.3. Eğilme Dayanımı

Eğilme dayanımı, standart boyutlardaki mermerlerin belirli doğrultuda kırılmaya karşı gösterdiği dirençtir. Eğilme dayanımının belirlenmesi için mermer bloklarının tabakalaşma (şistozite düzlemleri) yönü dikkate alınarak 50x100x200 mm boyutlarında numunelerden en az 5 adet hazırlanmaktadır (TS 699, 1987). Şekil 4.9'da eğilme dayanım deneyi için kullanılan ekipman verilmiştir. Deney sırasında bulunan sonuçlar eşitlik 4.8'de yerine konarak eğilme dayanım değeri hesaplanır.



Şekil 4.9. Eğilme dayanımı deneyi

$$\sigma_{eğ} = \frac{3PL}{2bh^2} \tag{4.8}$$

$\sigma_{eğ}$: Mermerin eğilme dayanımı (kg/cm^2),

P: Kırılmaya neden olan en büyük yük (kg),

L: Deney numunesinin mesnetler arasındaki mesafesi (cm),

b: Deney numunesinin genişliği (cm),

h: Deney numunesinin kalınlığı (cm).

4.3.4.4. Aşınma (Böhme) Dayanımı

Deney TS 699 (1987)'de belirtildiği şekilde yapılır (Şekil 4.10). Sürtünme ile aşınma kaybı deneyi en az 5 adet küp deney numunesi (71x71x71 mm) üzerinde yapılır ve deney sonunda deney numunelerinin kalınlıklarında veya hacimlerinde meydana gelen azalmanın ölçülmesiyle belirlenir. Aşınma kaybı, kalınlık azalması cinsinden belirtilecek ise eşitlik 4.9 veya eşitlik 4.10 cinsinden hesaplanır ve bulunan sonuçlar 0,01 cm^3/50 cm^2'ye yuvarlatılarak belirtilir. Aşınma kaybı hacim azalması cinsinden belirtilecek ise; eşitlik 4.11 veya eşitlik 4.12 cinsinden hesaplanır ve bulunan sonuçlar 0,01 cm^3/50 cm^2'ye yuvarlatılarak belirtilir.



Şekil 4.10. Sürtünme ile aşınma kaybı (böhme) deneyi

$$d = d_0 - d_1 \tag{4.9}$$

$$\Delta_d = \frac{V_0 - V_1}{A} \tag{4.10}$$

$$\Delta V = (d_0 - d_1)50 \tag{4.11}$$

$$\Delta V = \left(\frac{V_0 - V_1}{A}\right) x50 \tag{4.12}$$

Δ_d= Taşın Böhme yüzey aşınma kaybı değeri (cm/50 cm^2),

d_0 = Taşın deneyden önceki ortalama kalınlığı (cm),

d_1 = Taşın deneyden sonraki ortalama kalınlığı (cm),

V = Taşın Böhme yüzey aşınma kaybı değeri (cm^3/50 cm^2),

V_0 = Taşın deneyden deneyden önceki hacmi (cm^3),

V_1 = Taşın deneyden sonraki hacmi (cm^3),

A = Taşın aşınmaya uygulanan yüzünün alanı (cm^2).

4.3.4.5. Los Angeles Aşınma Dayanımı

Kaya numunelerinin aşınma kaybı TSE 3694 "Beton Agregalarında Aşınmaya Dayanıklılık-Aşınma Oranı Tayini Metodu" yönetmeliğine göre yapılmıştır. Deneyi yapmak için araziden getirilen blok ve moloz kaya kütleleri D sınıfına girecek şekilde (14 mm ile 12,5 mm ve 12,5 mm ile 10 mm) elek aralığında 2,5'er kg olmak üzere toplam 5 kg kırdırılmıştır.

Deney iki aşamada gerçekleşmiştir; kırılan ve değişmez kütleye kadar kurutulan numuneler, iki tarafı çelik silindir biçiminde ve iç çapı 710 mm boyu 508 mm olan kapalı silindir içinde iki rafı bulunan dakikada 30 devir yapabilen Los Angeles aşınma cihazına toplam ağırlığı 4755 g olan 10 adet çelik bilye ile birlikte konulmuştur. 500 devir sonunda çıkartılan numuneler elek aralığı 1,6 mm olan kare gözlü elekten geçecek şekilde elenmiştir, elek üzerinde kalan kısım yıkanıp kurutulduktan sonra G_{500} değeri belirlenmiş bulunan bu değer, eşitlik 4.13'de yerine yazılarak kaya birimlerinin 500 devir için aşınma kaybı bulunmuştur.

$$K_{500} = \frac{G_0 - G_{500}}{G_0} \times 100 \qquad (4.13)$$

4.3.5. Kalsinasyon Çalışmaları

Kireçtaşı örnekleri değişik sıcaklıklarda kül fırınında (Şekil 4.11) tutularak CO_2 çıkışına bağlı olarak $CaCO_3$'ün CaO'ya dönüşüm yüzdesini kütlece belirlemek

amacıyla fırın öncesi ve fırın sonrası örnekler tartılarak aradaki ağırlık farkı belirlenmeye çalışılmaktadır. Analiz sonuçları ise eşitlik 4.14'e göre hesaplanmaktadır.

$$\text{Ağırlık Farkı} = \frac{C - D}{B - D} x100 \qquad (4.14)$$

D : Krozenin kütlesi (g)

B : Kroze+Deney numunesinin deneyden önceki kütlesi (g)

C : Kroze+Deney numunesinin deneyden sonraki kütlesi (g)



Şekil 4.11. Isı kontrollü laboratuar fırınında kalsinasyon çalışmaları

5. ARAŞTIRMA BULGULARI

Akarca kireçtaşları içerisinde iki farklı özellikte (açık renkli ve koyu renkli) kireçtaşı çeşidi bulunmaktadır. Bölgeyi temsil edecek şekilde araziden örnekler alınmış kireçtaşlarının kimyasal bileşimlerinin belirlenmesi amacı ile en az 10 adet örnek analiz edilmiş; fiziksel özellikler için alınan her örnek bloğundan en az 5 beş adet deney örneği hazırlanmış; mekanik deneylerden tek eksenli basma, nokta yük ve eğilme dayanımı için deney standardında belirtildiği şekilde en az 7 adet örnek ve böhme aşınma deneyi için en az 3 adet örnek hazırlanarak deneylerde kullanılmıştır. Bulunan sonuçlar ise ortalama değer olarak sapmalarıyla birlikte çizelgelerde verilmiştir. Kalsinasyon deneyleri için her bir sıcaklıkta bölgede bulunan kireçtaşlarını temsil edecek şekilde örnekler üzerinde deneyler yapılmıştır.

5.1. Kimyasal Analiz

Akarca kireçtaşları içerisinde iki farklı özellikte (açık renkli ve koyu renkli) kireçtaşı çeşidi bulunmaktadır. Araziden alınan örnekler kimyasal bileşimlerinin belirlenmesi amacı ile XRF (Siemens SRS 300 X-ray Fluoresans Spectrometer)'le analiz yapılmış ve analizlerden elde edilen sonuçlar Çizelge 5.1'de verilmiştir.

Çizelge 5.1. Kireçtaşı örneklerinin kimyasal analiz sonuçları (%)

Örnek	CaO	MgO	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	Kızdırma Kaybı
Açık renkli	55,29±0,29	0,47±0,01	0,22±0,12	0,11±0,05	0,08±0,06	43,83±0,11
Koyu renkli	50,66±3,56	3,77±2,71	1,30±1,16	0,08±0,1	0,11±0,4	44,02±0,04

Açık renkli Akarca kireçtaşları >%98 $CaCO_3$ içermeleri ve safsızlık (SiO_2, Fe_2O_3, Al_2O_3, MgO) oranlarının oldukça düşük olması nedeni ile iyi kalite kireçtaşı cinsindendir. Ancak, koyu renkli kireçtaşlarının $CaCO_3$ oranı %90±3 olması nedeni ile içerdiği safsızlıkların oranı %10'a yakındır. Safsızlık olarak da ayrıca %0,03±0,01 K_2O içermektedir. Bulunan safsızlık değerleri kireçtaşının kalitesini olumsuz yönden etkilemektedir.

5.2. Petrografik İnceleme

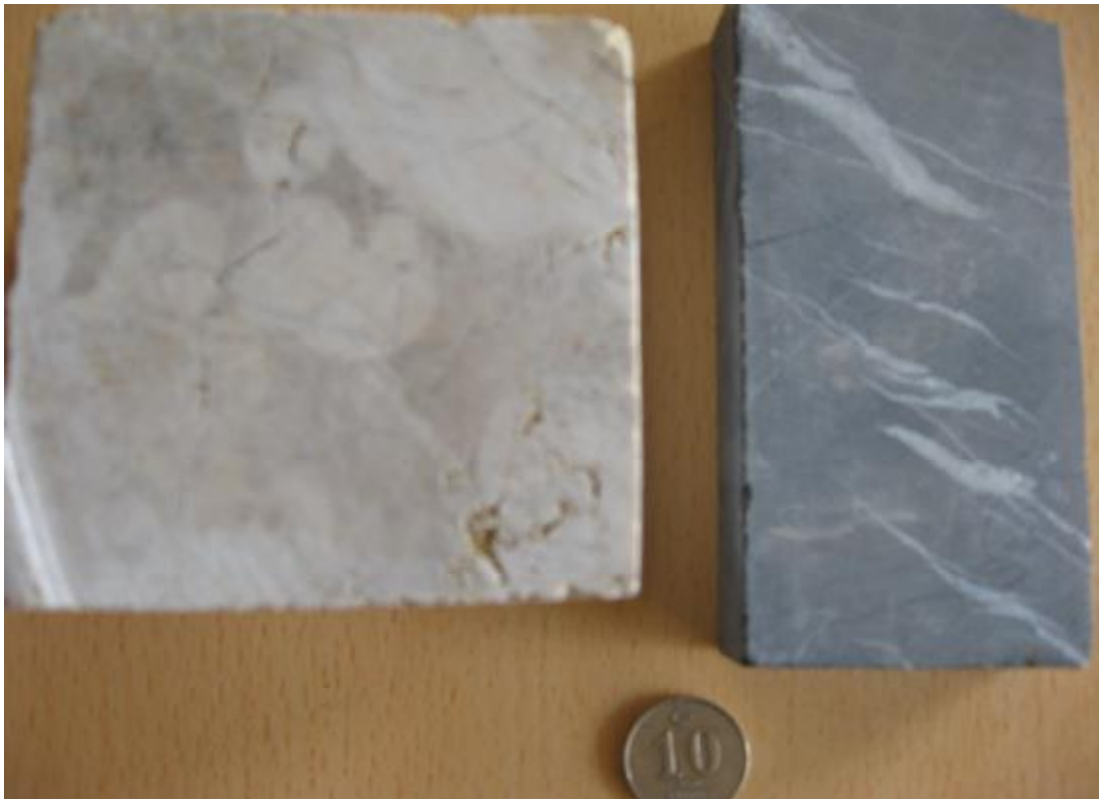
Akarca (Hatay) yöresi kireçtaşlarının (açık renkli ve koyu renkli) gözle bakıldığında ince kristalin bir yapıda olduğu görülmektedir. Açık renkli kireçtaşları mikro çatlaklar ve kırıklar içermektedir. Bu kırıklardan bir kısmı dolgu malzemesi ile doldurulmuştur. Koyu renkli kireçtaşları ise mikro çatlaklar ve açık renk malzeme dolgulu ince damarlar içermektedir (Şekil 5.1).

Açık renkli kireçtaşlarından hazırlanan ince kesitler üzerinde yapılan incelemelerde, kireçtaşları içerisinde %7 kadar biomikrit (mikritik zeminde ince lamelli branj kavkıları ve bilinmedik foramaniferden oluşan bioklastlar) tespit edilmiştir. İnce kavkı içleri çoğunlukla spari kalsit dolguludur. Yer yer erime ile genişletilmiş gözenek alanları hakim iki yönde gelişmiş olup içleri orta-iri spari kalsit dolguludur (Şekil 5.2). Kayaç yer yer kataklastik dolguludur (Şekil 5.3). Alizerin Red-S ile boyanmış ince kesitte dolomit minerali gözlenmemiştir. Opak mineral miktarının ise %1'den az olduğu tespit edilmiştir.

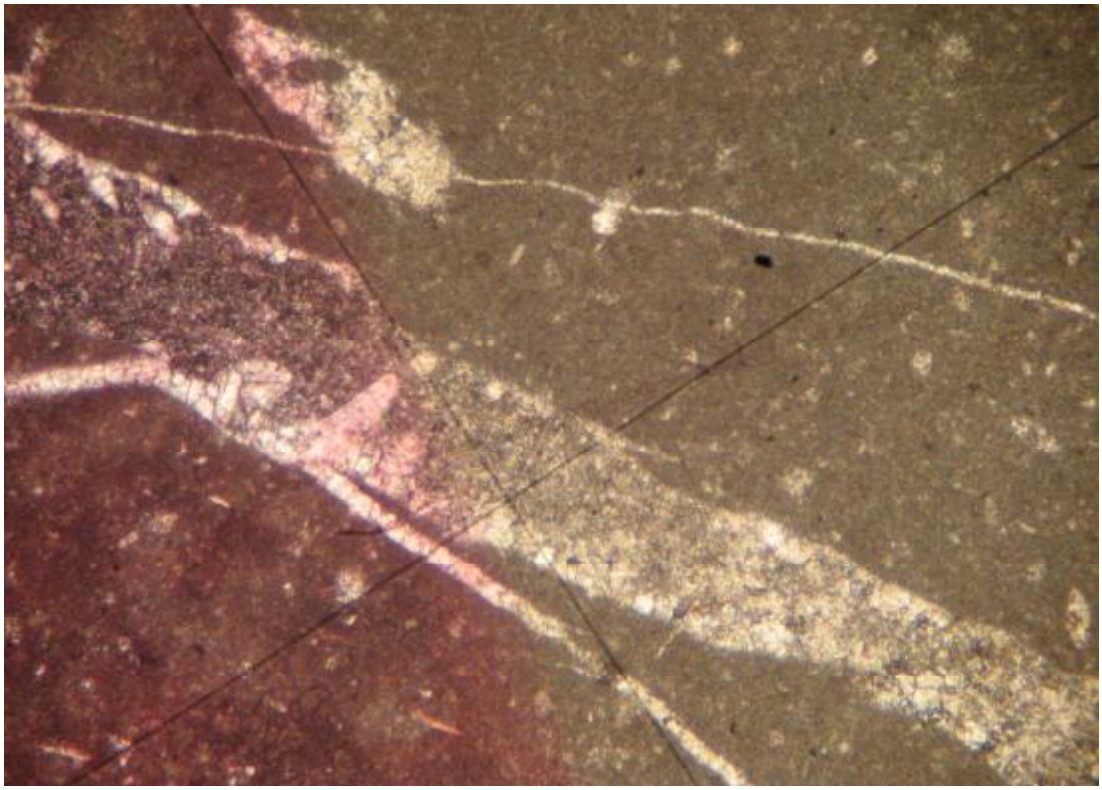
Koyu renkli kireçtaşlarından hazırlanan ince kesitler üzerinde yapılan incelemelerde kireçtaşlarında bulunan iki yönde gelişmiş ince-orta kırıkların ince-iri spari kalsitlerce doldurulmuş olduğu ve erime ile genişletilmiş boşlukların iri-belirgin ikizlenmeli spari kalsitlerce doldurulmuş olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca, kesitte gözlene kuvars taneleri kumlu kireçtaşı, ince kum boyu yuvarlak-az yuvarlak kuvars kum tanecikleri şeklinde ve mikritik hamurda saçılmış halde bulunmaktadır Opak mineral miktarının ise %1'den az olduğu tespit edilmiştir (Şekil 5.4).

5.3. Fiziksel Özellikler

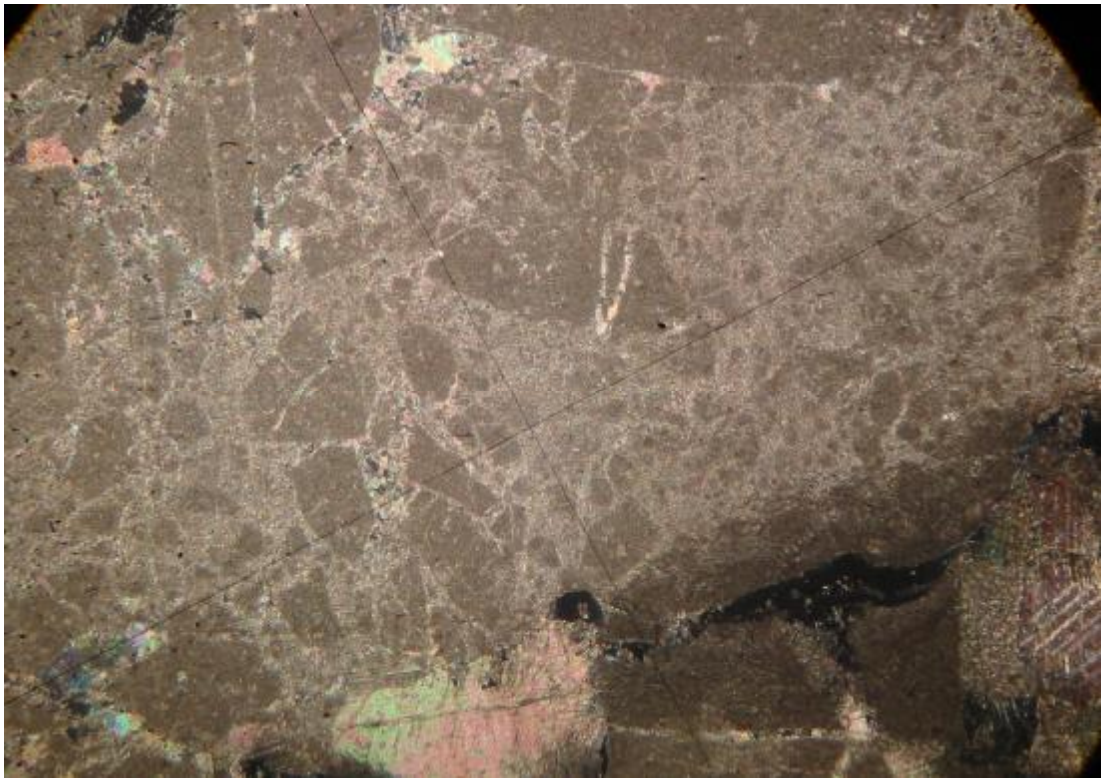
Araziden alınan ve standartlara uygun bir şekilde hazırlanan kireçtaşı örnekleri birim hacim ağırlık, ağırlıkça su emme oranı ve gözeneklilik (porozite) belirleme deneylerine tabii tutulmuştur. Deney sonuçlarına göre uygun bağıntılar kullanılarak yapılan hesaplamalar neticesinde elde edilen sonuçlar Çizelge 5.2'de verilmiştir.



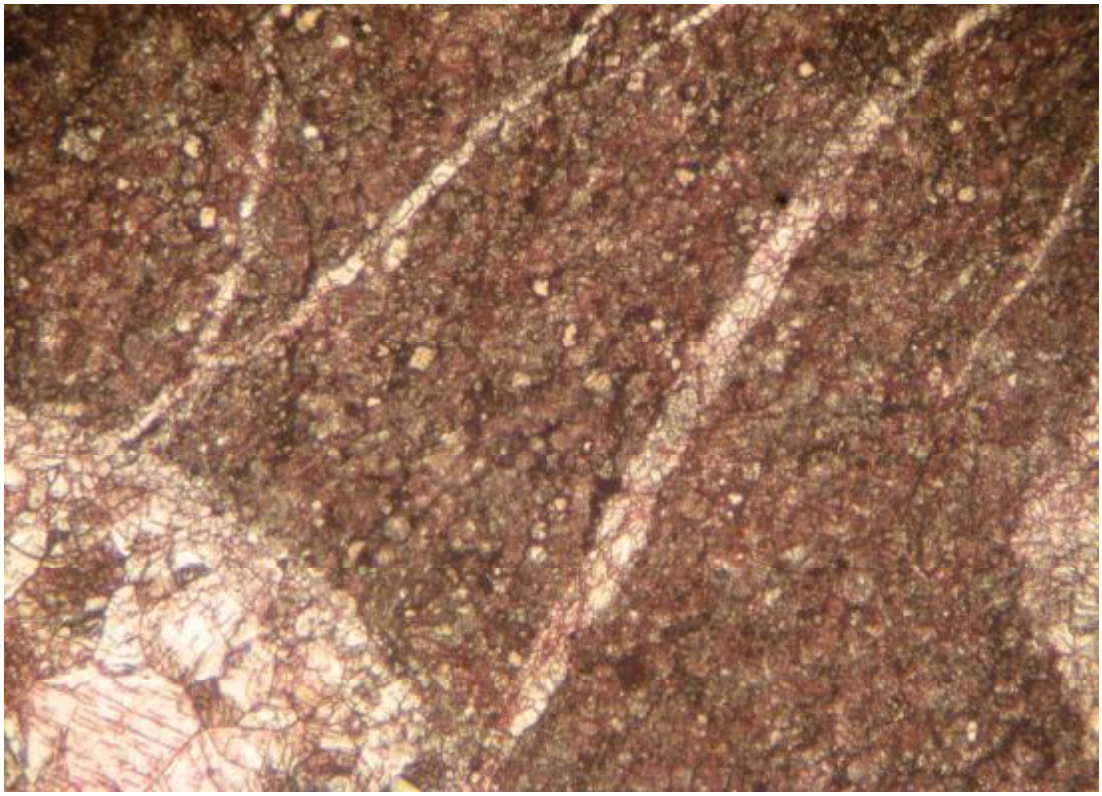
Şekil 5.1. Kireçtaşlarının makroskopik görüntüsü



Şekil 5.2. Kırıklara dolmuş spari kalsit dolgu görünümü (4x10, p.ı.)



Şekil 5.3. Kataklastik görünüm (4x10, p.ı.)



Şekil 5.4. Koyu renkli kireçtaşlarındaki spari kalsit dolgu (4x10, p.ı.)

Deneyler sonucunda kireçtaşı örneklerinin birim hacım ağırlığının >2,55 g/cm^3, porozitelerinin Tarhan (1989)'a göre çok kompakt kaya (<%1) sınıfında yer aldığı belirlenmiş ve ortalama ağırlıkça su emme oranının TS 2513'a göre sınır değeri (<%1,80) sağladığı görülmüştür.

Çizelge 5.2. Kireçtaşlarının fiziksel özellikleri

Örnek	Birim Hacim Ağırlık (g/cm^3)	Su Emme Oranı (Ağırlıkça) (%)	Porozite (%)
Açık renkli	2,68±0,12	0,19±0,09	0,50±0,16
Koyu renkli	2,55±0,15	0,33±0,12	0,82±0,09

5.4. Mekanik Özellikler

Araziden alınan ve standartlara uygun bir şekilde hazırlanan kireçtaşı örnekleri üzerinde tek eksenli basma dayanımı, nokta yük dayanımı, eğilme dayanımı, böhme aşınma dayanımı ve Los Angeles aşınma dayanımı deneyleri gerçekleştirilmiştir. Deney sonuçlarına göre uygun bağıntılar kullanılarak yapılan hesaplamalar neticesinde elde edilen sonuçlar Çizelge 5.3'de verilmiştir.

Çizelge 5.3. Kireçtaşlarının mekanik özellikleri

Örnek	Tek eksenli basma dayanımı (MPa)	Nokta yük dayanımı (MPa)	Eğilme dayanımı (Kgf/cm^2)	Böhme dayanımı (cm^3/50 cm$^{2)}$
Açık renkli	69,45±10,9	6,3±0,8	66,03±12,21	7,02±0,26
Koyu renkli	82,24±11,3	7,78±1,1	55,12±4,14	7,21±0,13

Karot alınırken kireçtaşı bloklarının bir kısmında 4,2 cm'lik çapa karşılık gelen karot yüksekliği (8,4 cm) örnek alınırken karot örneklerinin kırılması ya da kesme makinesinde düzeltme yapılırken kırılması nedeni ile elde edilememiştir. Bu nedenle, karot örnekleri tam randımanlı olarak istenilen sayıda alınamamış ve tek eksenli basma direnci değerleri nokta yük dayanımı değerleri de bulunarak desteklenmek durumunda kalınmıştır. Böhme aşınma dayanımı deneyleri için 71x71x71 mm'lik küplerin hazırlanması sırasında da küp örneklerin kesim sırasında kırılması nedeni ile zorlukla karşılaşılmıştır. Eğilme dayanımı için hazırlanması

gereken 20x10x2 cm'lik örnekler kireçtaşının kesim sırasında kırılarak bu boyuta izin vermemesi nedeniyle 10x10x2 cm olacak şekilde hazırlanmıştır. Eğilme deneyi sonucunda elde edilen eğilme dayanımı değerleri standartlara uygun (>50 kg/cm^2 (TS 2513, 1977; TS 1910, 1977)) olmasına rağmen örnek boyutu kesim sırasında örneklerin kırılması nedeniyle boy kısaltılarak elde edilmiştir.

Akarca (Hatay) kireçtaşlarından alınan açık renkli kireçtaşlarının 500 devir sonundaki aşınması (Los Angeles Aşınma) %23,44, koyu renkli kireçtaşlarının 500 devir sonundaki aşınması %18,50 olarak bulunmuştur. Bu değer TS 706 EN 12620'e göre beton agregası olarak kullanılabilecek kireçtaşları için sınır değeri (Los Angeles agregaların parçalanmaya karşı direnci ≤%30) sağlamaktadır.

5.5. Kalsinasyon Çalışmaları

Ön işlem olarak 1 saat süre ile 105 °C'de etüvde tutulan kireçtaşı örnekleri (-0.5 mm boyutunda, 10 gram) değişik süre ve sıcaklık değerlerinde Nobertherm marka ısı kontrollü yüksek sıcaklık fırınında tutulmuş ve sönmemiş kirece (CaO) dönüşüm, ağırlık değişimleri baz alınarak belirlenmeye çalışılmıştır. 10 g örnek için en iyi sonuç 60 dakika süre olarak belirlenmiştir. Ardından farklı sıcaklık değerlerinde kalsinasyon yapılmıştır. Deneyler sonucunda elde edilen değerler ise Çizelge 5.4'de verilmiştir.

Çizelge 5.4. Kireçtaşlarından alınan 10 g'lık örneklerin CaO'ya dönüşümleri

Sıcaklık (°C)	Süre (dakika)	Açık Renkli Kireçtaşı CaO Dönüşüm (%)	Koyu Renkli Kireçtaşı CaO Dönüşüm (%)
800	60	56,706	45,952
850		56,253	46,458
900		56,128	49,274
950		56,098	50,240
1000		56,186	50,324

10 g kireçtaşı örneği için 60 dakika sürede ~950 °C sıcaklıkta fırın atmosferinde tutma koşullarında kirece dönüşümün tamamlandığı; 1000 °C sıcaklıkta

ise rekarbonizasyonun (tekrar karbonatlaşma) başlayarak ortama geçen CO_2'nin kireç (CaO) bünyesine girmeye başladığı görülmüştür (Çizelge 5.4). 10 g kireçtaşı örneği için ~950 °C fırın sıcaklığında kirece dönüşümün tamamlandığı ~1000 °C sıcaklıkta ise, rekarbonizasyonun başlayarak ortama geçen CO_2'nin tekrar kireç bünyesine girmeye başladığı belirlenmiştir. Açık renkli kireçtaşının uygun kalsinasyon koşullarında tamamen CaO'ya dönüştüğü ve kireç üretimi için uygun olduğu, koyu renkli kireçtaşının ise bünyesinde bulunan safsızlıklar nedeni ile kirece tam olarak dönüşemediği görülmüştür. Ardından farklı boyutlardaki (10x15, 15x25 ve 25x40 mm) açık renkli kireçtaşı örneklerini değişik sıcaklık değerlerinde kirece dönüştürme çalışmaları yapılmıştır (Çizelge 5.5). 10x15 mm boyutundaki örnek için 1 saat'te kirece dönüşümün tamamlandığı görülmüş, daha büyük boyutlar için ise sürenin artırılması gerektiği tespit edilmiştir.

Çizelge 5.5. Tane boyutunun pişmeye etkisi

Numune Ebadı (mm)	Kalsinasyon Süresi (dk)	Sonuç
10x15	60	~10 mm kalınlığında CaO oluşumu
15x25	60	~6.5 mm kalınlığında CaO oluşumu
25x40	60	~4 mm kalınlığında CaO oluşumu

6. SONUÇLAR

Akarca (Hatay) mevkii kireçtaşlarından patlatma sonrasında yatağı temsil edecek şekilde iki renk (açık renkli ve koyu renkli) kireçtaşından blok numuneler alınmış ve yatağı temsil eden örnekler seçilerek, petrografik-mineralojik, fiziko-mekanik ve kalsinasyon özelliklerinin belirlenmesi amacıyla hazırlanmış ve deneylerde kullanılmıştır.

Kimyasal analiz sonuçlarına göre açık renk kireçtaşlarının $CaCO_3$ oranının %98'den büyük olması, safsızlık (SiO_2, Fe_2O_3, Al_2O_3) oranlarının oldukça düşük olması; özellikle Fe_2O_3 oranının çok düşük olması, bu kireçtaşlarının kireç üretimi için uygun olacağını göstermektedir. Koyu renkli kireçtaşlarının ise $CaCO_3$ oranının %90'dan büyük olması, safsızlık oranlarının fazla olması bu kireçtaşlarının kireç üretimi için uygun olmayacağı; çimento, beton ve agrega vb. alanlarda kullanılabilirö零elliktedir.

Mikroskop ve gözle yapılan petrografik değerlendirmelere dayanarak söz konusu açık renkli kireçtaşı numunelerinin ince kristalli olması nedeniyle kireç fırınlarında problemsiz bir şekilde pişirilebileceği, mekanik dayanımlarının yüksek olacağı ve iri kristalli kireçtaşlarına nazaran daha az büzülme göstereceği ve elde edilecek kirecin reaktivitesinin iyi olacağı söylenebilmektedir. Kesitler üzerinde yapılan petrografik incelemeler de kimyasal analiz sonuçlarını pekiştirmektedir. Koyu renkli kireçtaşları ise ikincil olarak doldurulmuş kalsit bantları ile kireç üretimine uygun olmayıp çimento ve beton üretimi için uygun olabilecek özellikte olduğu görülmektedir.

Açık renkli kireçtaşlarının ortalama birim hacim ağırlık değeri 2,68 gr/cm^3, ortalama ağırlıkça su emme oranı %0,19 ve porozitesi %0,50 olarak bulunmuştur. Koyu renkli kireçtaşlarının ortalama birim hacim ağırlık değeri 2,54 gr/cm^3, ortalama ağırlıkça su emme oranı %0,33 ve porozitesi %0,82 olarak bulunmuştur. Bu değerlere göre Akarca kireçtaşları, birim hacim ağırlık sınır değeri (>2,55 gr/cm^3), ağırlıkça su emme sınır değeri (<%1,80) ve porozite (<%1) şartlarını sağlaması nedeni ile TS 2513'e göre kayaçların doğal yapıtaşı olarak kullanılabilmesi için

gerekli fiziksel özellikleri taşıdığı görülmektedir. Ancak, koyu renkli kireçtaşları daha boşluklu bir yapı sergilemektedir.

Açık renkli kireçtaşlarının ortalama tek eksenli basınç değeri 69,45 MPa, nokta yük dayanımı 6,3 MPa, eğilme direnci 66,03 kg/cm^2 ve ortalama böhme yüzeysel aşınma direnci 7,02 cm^3/50 cm^2 olarak; koyu renkli kireçtaşlarının ortalama tek eksenli basınç değeri 82,24 MPa, nokta yük dayanımı 7,78 MPa, eğilme direnci 55,12 kg/cm^2 ve ortalama böhme yüzeysel aşınma direnci 7,21 cm^3/50 cm^2 olarak bulunmuştur. Bu değerlere göre Akarca kireçtaşlarının TS 2513'e göre kayaçların doğal yapıtaşı olarak kullanılabilmesi için gerekli tek eksenli basınç direnci (>50 MPa) sınır değerini taşıdığı, eğilme direnci (>50 kg/cm^2) sınır değerini taşıdığı ve böhme yüzeysel aşınma direnci (<15 cm^3/50 cm^2) sınır değerini taşıması nedeni ile standart için gerekli mekanik özelliklere sahip olduğu belirlenmiştir. Los Angeles aşınma değerleri de kireçtaşlarının beton agregası olarak değerlendirilebileceğini ve kireçtaşlarının sık bir dokuya sahip olduğunu ve dolayısıyla kireç üretiminde tercih edilen bir cins olduğunu göstermektedir.

Kirece dönüşüm çalışmaları, açık renkli kireçtaşlarının uygun kalsinasyon koşullarında tamamen CaO'ya dönüştüğünü ve kireç üretimi için uygun olduğunu, koyu renkli kireçtaşının ise bünyesinde bulunan safsızlıklar nedeni ile kirece tam olarak dönüşemediğini göstermiştir.

Deneylerden elde edilen sonuçlar ışığında Akarca (Hatay) açık renkli kireçtaşlarının özellikle kireç üretiminde, inşaat ve yapıda, cam ve seramik endüstrisinde, çimento üretiminde, kağıt sanayinde, tarım sektöründe, metalürjide, şeker ve kimya sanayinde, kömür ocaklarında ve baca gazı arıtımında; koyu renkli kireçtaşlarının ise inşaat ve yapıda, beton üretiminde ve çimento üretiminde kullanım için uygun olabileceği sonucuna varılmıştır.

KAYNAKLAR

AKSAY, A., TEKELİ, O., ÜRGÜN, B.M., IŞIK, A., 1988. Amanoslar'ın Paleozoyik Birimleri ve Mesozoyik Platform Karbonat istifleri: MTA Rap., 8312 yayımlanmamış. Ankara.

AZBE, V. J.,1939. ASTM Symposium on Lime, p. 15, Kaynak Boynton R.S.

AZBE, V. J.,1944. Rock Prod., p. 68, Kaynak Boynton R.S.

BETECHTIN, A.G., 1975. Deutsche Redaktion; Lautwein, H.F. Sommer, M., Prescher H., Tölle, H., Lahrbuch der Speziellen Mineralogie, Portaverlag, München, pp. 346-356.

BOYNTON, R.S., 1980. Chemistry and Technology of Lime and Limestone, John Wiley and Sons., Inc., Second Edition, New York, pp. 7-190.

ÇİÇEK, T., 1999. Kireç ve Kullanımı, 3. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, İzmir.

DPT, 1996. Yedinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Madencilik Özel İhtisas Komisyonu, Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu, Seramik-Refrakter-Cam Hammaddeleri Çalışma Grubu Raporu, Cilt-2.

DPT, 2001. Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Alçı-Kireç-Kum-Çakıl-Mıcır-Boya Toprakları-Tuğla Kiremit) Çalışma Grubu Raporu, DPT: 2615-ÖİK: 626, Ankara.

DPT, 2008. Dokuzuncu 2007/2013 Kalkınma Planı, Taş ve Toprağa Dayalı Sanayiler Özel İhtisas Komisyonu Raporu Cilt 1 DPT: 2773-ÖİK: 703, Ankara.

DUNHAM, R.J., 1962, Classification of Carbonate Rocks According to Depositional Textures, in Classification of Carbonate Rocks--A Symposium: AAPG Memoir 1, p. 108-121.

ENGLER, P., SANTANA, M.W., MITTLEMAN, M.L., BALAZS, D.,1989. Non-isothermal, in situ XRD Analysis of Dolomite Decomposition,U.S.A.

ERDOĞAN, Y., 2001. Çukurova Bölgesinde Yüzeyleyen Kayaçların Mühendislik Özelliklerinin Belirlenerek Yapı ve Kaplamacılıkta Kullanabilirliğin Araştırılması, Ç.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Maden Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 137, Adana.

FOLK, R.L., 1962, Spectral Subdivision of Limestone Types, in Classification of Carbonate Rocks-A Symposium: AAPG Memoir 1, p. 62-84.

FOSTER, R.S.,1946. M.I.T. Research Report to the National Lime Association, Kaynak Boynton R.S.

GOLDSMITH, J.R., NEWTON, R.C., 1969. Am. J. Sci. 267A, 160.

GROUT, F. F., 1932. Petrography and Petrology, Mc Graww Hill Company, New York, 286-292.

HEDIN, R., 1954. Changes Occurring in the Limestone During Heating Before Calcination, Swed. Cem Conc. Res. Inst. Bull., 23, p. 34.

HEDIN, R., 1961. Condensation in "Structiral Processes in the Dissociation of $CaCO_3$" Azbe Award No. 2, Nat. Lime Ass. Bull.

JENKIS, R., GOULD, R. W. And GEDCKE, D., 1995. Quantitive X-Ray Spectrometry, 2nd Edition, New York Marcel Dekker.

KEKEÇ, B., ÜNAL M.; ŞENSÖĞÜT C., 2004. Kayaçların Doku Özellikleri ile Kırılma ve Öğütülme Özellikleri Arasındaki İlişkinin İncelenmesi, KAYAMEK' 2004-VII-Bölgesel Kaya Mekaniği Sempozyumu, Sivas.

KILIÇ, 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.

KIRIKOĞLU, M.S., 1996. Endüstriyel Kullanım Açısından Karbonat Kayaçları. I. Ulusal Kırmataş Sempozyumu, İstanbul.

KOÇ, Ş., DEĞER, M.A., 1991. Payas (Hatay) Bölgesi Boksitli Demir Cevherleşmelerinin Oluşumu, MTA Dergisi 113, s.113-126.

KOÇ, Ş., DEĞER, M.A., 1992. Karstik Payas (Hatay) Cevherleşmelerinin Kaynağına Yönelik Jeokimyasal Veriler, MTA Dergisi 114, s. 95-110.

KRAUS, E.H., 1959. Minerology and Introduction to the Study of Minerals and Crystals, New York, pp. 325-351.

LOKMAN L., 2000. Kireç, KÜB Yayınları.

MARC, M., SIMEK, J., 1913. Z. Anorg. Chem., Vol. 82, p. 17, Kaynak Boynton R.S, 1980.

MAYER, R., STOWE, R.,1964. Physical Characterization of Limestone and Lime, National LimeAssociation, Kaynak Boynton R.S.

MIGEM, 2009. Maden İşleri Genel Müdürlüğü Verileri, Ankara.

MURRAY, J.A., 1954. J Amer. Ceram. Soc., 37, No. 7, pp. 323-328, Kaynak Boynton R.S, 1980.

MÜNZNER, H., BONN, B, SCHILLING, H., D., 1985. Reduction of Sulphur Dioxide Emission by Addition of Limestone Fluidized Bed Combustion, Ger., Chem. Eng., No. 8, 104-112.

OTHMER, K., 1978. Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 14, Third Edition, John Wiley and Sons, Newyork, pp. 343-381.

ÖNEM, Y., 1996. Sanayi Madenleri: Tanımlar, Doğada Bulunuşları, dünya ve Türkiye Rezervleri, Yıllık Üretimleri, İhraç ve İthal Miktarları; Kozan Ofset, Ankara.

SEVDİNLİ, G.,2005. Ceyhan (Adana) Dolayı Yapı Taşı Potansiyelinin Değerlendirilmesi, Ç.Ü. Fen Bilimleri, Yüksek Lisans Tezi, Adana.

SPINOLO, G., 1989. U. Anselmi-Tamburini, Solid State Ionics 32–33, 413.

QIANG LI, M., MESSING, G. L., 1983. Chloride Salt Effects on the Decomposition of Dolomite, Thermochimica Acta, Volume 68, Issue 1, Pages 1-8.

QIANG LI, M., MESSING, G. L., 1984. Fluoride Salt Effects on the Decomposition of dolomite, Thermochimica Acta, Volume 78, Issues 1-3, Pages 9-16.

TEMUR, S., 2001. Endüstriyel Hammaddeler, Çizgi Kitabevi, 3. Baskı, Konya.

TS 699, 1987. Doğal Yapı Taşları-Muayene ve Deney Metotları, Ankara.

TS 1910, 1977. Kaplama Olarak Kullanılan Doğal Taşlar, s 7.

TS 2513, 1977. Doğal Yapı Taşları, s 6.

YAKUT, E., 2001. İzmir İli Çevresindeki Kireçtaşlarının Mühendislik Özellikleri ve Kullanım Alanlarının Araştırılması. D.E.Ü. Fen Bilimleri, Yüksek Lisans Tezi, İzmir.

YAŞAR, E., ERDOĞAN, Y., 2002. Bazı Kayaçların Sertlik Değerleri ile Fiziksel ve Mekanik Özelliklerinin İstatistiksel Analizi, KAYAMEK'2002-VI. Bölgesel Kaya Mekaniği Sempozyumu, s: 197-204, Konya.

YAŞAR, E., ERDOĞAN, Y., 2003. Yapı ve Kaplama Kayaçların P-Dalga Hızı ile Fiziko-Mekanik Özellikleri Arasındaki İlişkilerin İstatistiksel Analizi, MERSEM'2003-Türkiye IV. Mermer Sempozyumu Bildirileri Kitabı, s: 353-361, Afyon

YILMAZ, H., SAFEL, R., 2004. Mermer Sektörü. Türkiye Vakıflar Bankası T.A.O. İktisadi Araştırmalar ve Mevzuat Yönetmeliği. Sektör Araştırmaları Serisi No:31.

ÖZGEÇMİŞ

1976 yılında Elazığ'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini İstanbul'da tamamladı. 1996 yılında Çukurova Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Maden Mühendisliği Bölümü'nü kazandı ve 2000 yılında mezun oldu. 2000 yılında Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Maden Mühendisliği Anabilim Dalı'nda başladığı Yüksek Lisans öğrenimine 2009 yılında çıkan 5806 sayılı Af Kanunu ile halen devam etmektedir. Evlidir.