

DOKUZ EYLÜL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

PRESİPİTE KALSİYUM KARBONAT (PCC)
ÜRETİM YÖNTEMİNİN İNCELENMESİ

Şevki Oğuzhan SARGIN

Mart,2008

İZMİR

**PRESİPİTE KALSİYUM KARBONAT (PCC)
ÜRETİM YÖNTEMİNİN İNCELENMESİ**

**Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Yüksek Lisans Tezi
Maden Mühendisliği Bölümü, Cevher Hazırlama Anabilim Dalı**

Şevki Oğuzhan SARGIN

**Mart, 2008
İZMİR**

YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

ŞEVKİ OĞUZHAN SARGIN, tarafından **YARD. DOÇ. DR. ABDULLAH SEYRANKAYA** yönetiminde hazırlanan **“PRESİPİTE KALSİYUM KARBONAT (PCC) ÜRETİM YÖNTEMİNİN İNCELENMESİ”** başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Yard. Doç. Dr. Abdullah SEYRANKAYA

Danışman

Doç. Dr. Turan BATAR

Jüri Üyesi

Doç. Dr. Selçuk TÜRKEL

Jüri Üyesi

Prof. Dr. Cahit HELVACI

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

TEŞEKKÜR

“Presipite Kalsiyum Karbonat (PCC) Üretim Yönteminin İncelenmesi” konulu Yüksek Lisans tez çalışmasında benden değerli fikirlerini ve desteğini esirgemeyen Sayın hocam Yrd. Doç. Dr. Abdullah SEYRANKAYA’ya, Uzman Dr. Tayfun ÇİÇEK’e, her türlü destekleri ve hep yanımda oldukları için Sevgili Aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Şevki Oğuzhan SARGIN

PRESİPİTE KALSİYUM KARBONAT (PCC) ÜRETİM YÖNTEMİNİN İNCELENMESİ

ÖZ

Ülkemiz kalsit rezervi olarak oldukça zengin olmasına karşın sanayi sektöründeki yenilikler, rekabet gücü, farklı pazar arayışları nedeniyle son yıllarda Presipite Kalsiyum Karbonat (PCC) üretimine karşı bir ilgi oluşmuştur.

Türkiye’de hemen hemen her bölgede bulunan kalsit, son ve modern öğütme teknolojileri ile mikron mertebelerine indirilerek gerek sanayi, gerek endüstri, gerek yapı sektörlerinde oldukça fazla kullanılmaktadır. Buna karşın, Presipite Kalsiyum Karbonat özellikle kağıt, boya ve plastik sektöründe üreticilere sağladığı bir takım avantajlar nedeniyle son yıllarda ilgi duyulan bir ürün olmuştur. Ancak Türkiye’de üretimi sınırlı ve geliştirilememiştir.

Bu çalışmada Presipite Kalsiyum Karbonat üretimi yapılmış ve Türkiye pazar ihtiyacı araştırılmıştır. Sonuç çalışmada Öğütülmüş Kalsiyum Karbonat üretim yöntemi ve Türkiye pazar ihtiyacı ile araştırmadan elde edilen bilgiler karşılaştırılmıştır.

Anahtar sözcükler : Kalsit, Presipite Kalsiyum Karbonat (PCC), Öğütülmüş Kalsiyum Karbonat (GCC)

INVESTIGATION OF PRECIPITATED CALCIUM CARBONATE (PCC) PRODUCTION METHOD

ABSTRACT

Although Turkey is rich in calcite reserves, the innovations in the industry sector, competitive strength, search for new markets led to an interest towards the production of Precipitated Calcium Carbonate (PCC).

Calcite -which can be found almost in every region in Turkey-, is being used exceedingly in industry and construction in microns, diminished by the latest modern grinding technologies. However, especially in the production of paper, paint and plastic, PCC is more popular as a product since it has its own advantages to these sectors. However, its production stayed limited and unimproved in Turkey.

In this study, the production of Precipitated Calcium Carbonate (PCC) has been produced and the marketing possibilities for Turkey were examined. As a result, Ground Calcium Carbonate production process and Turkish Market Research has been compared.

Keywords: Calcite, Precipitated Calcium Carbonate (PCC), Ground Calcium Carbonate (GCC)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU.....	ii
TEŞEKKÜR SAYFASI.....	iii
ÖZ.....	iv
ABSTRACT.....	v
BÖLÜM BİR – GİRİŞ.....	1
BÖLÜM İKİ - KİREÇTAŞI İLE İLGİLİ BİLGİLER.....	2
2.1 Kireçtaşının Özellikleri.....	2
2.2 Kireçtaşının Kullanım Alanları.....	4
2.2.1 İnşaat ve Yapı Sektörü.....	5
2.2.2 Çimento Üretimi.....	5
2.2.3 Metalurji.....	5
2.2.4 Tarım.....	6
2.2.5 Çevre Arıtımı.....	6
2.2.6 Cam,Seramik ve Mineral Yünü Endüstrisi.....	6
2.2.7 Soda üretiminde.....	6
2.2.8 Diğer Endüstriyel Kullanım Alanları.....	6
2.3 Kireç Üretimi.....	7
BÖLÜM ÜÇ - KALSİT İLE İLGİLİ BİLGİLER.....	8
3.1 Türkiye’deki Kalsit (Kalsiyum Karbonat) Oluşumları.....	9
3.2 Mikronize Öğütülmüş Kalsitin Tüketim Alanları.....	10

3.2.1 Kağıt Sektörü.....	10
3.2.2 Boya Sektörü.....	11
3.2.3 Plastik Sektörü.....	11
3.2.4 İnşaat Sektörü, Sıva, Macun, Yer Dolgusu Üretimi.....	12
3.2.5 Yapıştırıcılar.....	12
3.2.6 Gıda ve Yem Sektörü.....	12
3.2.7 Seramik Sektörü.....	12
3.2.8 Halı Tabanı ve Muşamba.....	13
3.3 Türkiye’deki belli başlı Kalsit Tüketicilerinin Kullanım Tonajları.....	13
3.3.1 Kağıt Sektörü.....	13
3.3.2 Boya Sektörü.....	13
3.3.3 Plastik ve Kablo Sektörü.....	14
3.3.4 Diğer Kalsit Kullanıcıları ve Tonajları.....	15

BÖLÜM DÖRT - ÖĞÜTÜLMÜŞ VE PRESİPİTE KALSİYUM

KARBONAT ÜRETİM YÖNTEMLERİ..... 17

4.1 Doğal Öğütülmüş Kalsiyum Karbonat (GCC).....	17
4.1.1 Kuru Öğütme Metodu.....	18
4.1.1.1 – 40 Mikron Boyutlarda Öğütme.....	18
4.1.1.2 40 – 100 Mikron Boyutlarda Öğütme.....	18
4.1.2 Sulu Öğütme.....	19
4.2 Presipite (Çöktürülmüş) Kalsiyum Karbonat Üretimi (PCC).....	19
4.3 Ürün Standartları.....	20

4.4 Presipite Kalsiyum Karbonat ile Öğütülmüş Kalsiyum Karbonatın	
Karşılaştırması.....	21
4.4.1 PCC'nin Avantajları.....	21
4.4.1.1 Plastik Sektöründe PCC'nin Avantajları.....	21
4.4.1.2 Boya ve Yüzey Kaplamada PCC'nin Avantajları.....	21
4.4.1.3 Kağıt Sektöründe PCC'nin Avantajları.....	21
4.4.2 PCC'nin Dezavantajları.....	22
4.5 PCC ile İlgili Patentler.....	22
BÖLÜM BEŞ - DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	26
5.1 Malzeme ve Yöntem.....	26
5.2 Üretim.....	26
5.3 Deneyler ve PCC Üretimini Etkileyen Parametrelerin İncelenmesi.....	28
5.3.1 Söndürme-Reaksiyon Sıcaklığı ile Kristal Yapı Değişikliği İlişkisi...	31
5.3.2 Katı Madde Etkisi.....	36
5.3.3 Kirecin Tane Fraksiyonunun Etkisi.....	38
5.3.4 Beyazlık.....	38
5.3.5 Yağ ve DOP Emme Oranı.....	39
BÖLÜM ALTI – SONUÇ.....	40
KAYNAKLAR.....	42
EKLER.....	44

BÖLÜM BİR

GİRİŞ

“Presipite Kalsiyum Karbonat (PCC) Üretim Yönteminin İncelenmesi” adlı bu projede Türkiye’de üretimi çok nadir olan Presipite Kalsiyum Karbonatın (PCC) üretimi ve pazar araştırması yapılmıştır.

Bu çalışmada pilot ölçeğinde PCC tesisi kurulmuştur. Tesisimizde elde edilen 86 adet numune Tübitak ve Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Maden Mühendisliği laboratuvarlarında çeşitli testlere tabii tutulmuş buralardan alınan neticelere göre çalışmalar yapılarak geliştirilmiştir. Elde edilen nihai ürünlerin Pazar araştırmaları yapılmış bu ürünlerin doğal öğütülmüş kalsiyum karbonata göre avantaj ve dezavantajları tespit edilmiştir.

Sonuç olarak elde edilen donelerle en kaliteli ve en ekonomik PCC üretimi söz konusu olabilecektir.

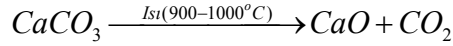
BÖLÜM İKİ

KİREÇTAŞI İLE İLGİLİ BİLGİLER

2.1 Kireçtaşının Özellikleri

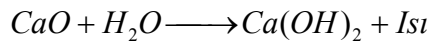
Yapı olarak kalsiyum karbonat (CaCO_3) veya kalsiyum karbonat / magnezyum karbonat bileşiklerini ($\text{CaCO}_3/\text{MgCO}_3$) toplu halde bulunduran karbonatlı tortul kayaç ve fosillere genel olarak kireçtaşı veya kalker denir. Bu bileşenler saf olabileceği gibi içerisinde farklı oranlarda kükürt, alüminyum, demir ve silisyum gibi safsızlıklara da rastlanabilir. Dolomit ise içerisinde bulunan MgCO_3 oranının %20-40 arasında olması durumunda kireçtaşına verilen addır.

Kalsinasyon kireçtaşının özel fırınlarda ısı ile tepkimeye girmesi (yakılması) ile CaO elde etme yöntemidir. Elde edilen CaO ya sönmemiş veya yanmış kireç denir. Bu tepkimenin formülü;



şeklindedir.

Kirecin söndürülmesi ya da hidratasyonu ise sönmemiş kirecin bu sefer su ile tepkimeye girmesi sırasında ısı açığa çıkartarak toz haline yani sönmüş kirece dönüştürülmesi işlemidir. Bu işlemin formülü ise;



şeklindedir.

Ana bileşeni kalsiyum (Ca) olan kireçtaşı, yeryüzünde bulunan elementler arasında en sık rastlanan beşinci elementtir. Diğer elementler sırasıyla Oksijen,

Silisyum, Alüminyum ve Demirdir. Kalsiyum gerek yaşayan canlılarda (bitki, hayvan, insan) gerekse toprakta ve suda bol miktarda bulunur. Özellikle hayvan ve insanlarda ağız yoluyla alınan kalsiyumun eksikliği ciddi sağlık problemlerine ve özellikle de kemik deformasyonlarına sebebiyet verir.

Kireçtaşları yeryüzünde çok çeşitli mineral yapılarında ve formasyonlarda bulunur. Bunlar, orijin, jeolojik formasyon, mineralojik yapı, kristal yapısı, kimyasal bileşim, renk ve sertlik özelliklerine göre gruplandırılırlar (örneğin tebeşir, traverten gibi) (Lokman,1999, s. 5).

CaCO_3 doğada saf halde bulunmaz. Fakat kristal hali olan iki farklı çeşidi kalsit ve aragonittir ki bunlar bünyelerinde %56 CaO ve %44 CaCO_2 bulundurulur. Buna karşılık kalsit doğada rhombohedral yapıda ve 3 Mohs sertlikte bulunurken 400 °C ısı ile tepkimeye girerek kalsite dönüşen aragonitin orthorhombik ve sertlik derecesi 3,5-4 Mohs kadardır.

- ▶ Moleküler ağırlığı : CaCO_3 : 100,09
- ▶ Renk : Kireçtaşının rengi içinde ihtiva ettiği safsızlıklar için bir ölçüdür. Beyaz renk yüksek derecedeki saflığın; gri tonları karbon kaynaklı safsızlıkların veya/ve demir sülfidlerin varlığının; kahverengi, yeşil, açık sarı ve kırmızı renkler demir ve mangan muhteviyatının işaretleridir. Pembe renk ise dolomitik yapı belirtisidir.
- ▶ Kristal Yapısı : Tüm kireçtaşları tipleri kristal yapıda olup yapıdaki ebat, homojenlik ve düzen durumuna göre yoğunluk ve sertlik değerlerinde kendi aralarında farklılıklar gösterirler. Kalsitik ve dolomitik kireç taşları rhombohedral; aragonit ise ortorhombik yapıya sahiptir.

- ▶ Porozite (gözeneklilik) ve su emme kabiliyeti (absorbsiyon) : Kireçtaşı %0,1-30 gözenekliliğe sahiptir. Su emme kabiliyeti ise yoğunluğu yüksek bir kireçtaşı için %0,4 mertebesindedir.
- ▶ Özgül Ağırlık : Oda sıcaklığında kalsitin özgül ağırlığı $2,72 \text{ g/cm}^3$; aragonitin $2,94 \text{ g/cm}^3$; dolomitin $2,86 \text{ g/cm}^3$ 'tür.
- ▶ Görünür yoğunluk : Gözenek oranına ve gözeneklerdeki su miktarına bağlı olarak değişen görünür yoğunluk 110 C de kurutulmuş tipik bir kireçtaşı için $1,5 - 2,3 \text{ g/cm}^3$; dolomit için $2,7 - 2,9 \text{ g/cm}^3$ arasında değişir.
- ▶ Yığın (Dökme) yoğunluğu : Öğütülüp elenen kireçtaşının birim hacimdeki ağırlığıdır. Dökme yoğunluk, görünür yoğunluğa, ebat dağılımına tanecik şekline ve nem oranına bağlıdır.
- ▶ Sertlik : 2-4 Mohs arasında değişir. Dolomit daha sert fakat kırılmandır.
- ▶ Beyazlık : Beyazlık kağıt ve boya endüstrisinde dolgu malzemesi ve pigment olarak kullanılan doğal (GCC, Ground Calcium Carbonate) ve yapay (PCC, Precipitated Calcium Carbonate) mikronize kireçtaşı üretimi için önemlidir.

2.2 Kireçtaşının Kullanım Alanları

Bütün Dünya'da kullanılan kireçtaşı miktarının kabaca yıllık 4,5 milyar ton civarında olduğu tahmin edilmektedir. Türkiye'de ise yaklaşık 240 milyon/ton kireçtaşının kullanıldığı tahmin edilmektedir. (Oates, 1998)

Kireçtaşının ana kullanım alanlarını başlıklar halinde ele almamız gerekirse ;

2.2.1 İnşaat ve Yapı Sektörü

Birçok ülkede kireçtaşının ana kullanım sahası %40 - 70 oranıyla inşaat ve yapı sektörüdür. Kireçtaşı bu sektörde 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 (75 mikron – 5 mm) gradasyonlu bazı kireçtaşı (kalker) kumları ise, beton ve inşaat harcına katılır.

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.

2.2.2 Çimento Üretimi

Kireçtaşının ikinci büyük kullanım alanı Portland çimentosu ($\text{CaO} + \text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$) 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. 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.

2.2.3 Metalurji

Bilhassa yüksek fırınlarda demir rafinasyonu için cürufleştirici olarak çok miktarda kireçtaşı kullanılır. Türkiye’de bu amaçla tüketilen yıllık kireçtaşı miktarı 1 milyon ton/yıl civarındadır. Bu alandaki tüketimin toplam tüketim içindeki payı %0.45 oranına ulaşmaktadır.

2.2.4 Tarım

Öğütülmüş kireçtaşı asidik toprakların pH değerini yükseltmekte yaygın olarak kullanılmakta olup ayrı yeten suni gübre ve hayvan yemi üretiminde de yeri vardır. Türkiye’de tarımsal alanların ıslahında kullanılan toz kireçtaşı miktarı yılda yaklaşık 30 000 ton/yıl civarındadır.

2.2.5 Çevre Arıtımı

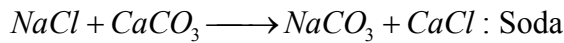
Büyük ölçekli desülfürizasyon tesislerinde (örneğin kömür kullanan termik santraller) gittikçe artan miktarlarda öğütülmüş kireçtaşı kullanılmaktadır. Türkiye’de termik santrallerde kullanılan kireçtaşı miktarı ise çok düşük olup, 145.000 ton/yıl mertebesindedir.

2.2.6 Cam, Seramik ve Mineral Yünü Endüstrisi

Normal kireçtaşlarından şişe ve pencere camı, magnezyumca zengin olanlarından ise özel cam üretimi yapılmaktadır.

2.2.7 Soda Üretimi

Soda üretiminde 1 ton soda üretimi için yine 1 ton kireçtaşı kullanıldığı bilinmektedir. Soda üretiminde gerçekleşen tepkime aşağıdaki gibidir ;



2.2.8 Diğer Endüstriyel Kullanım Alanları

Şeker sanayi, kağıt sanayi, lastik – plastik - kauçuk sanayi; boya imalatı gibi sektörlerde de kireçtaşı kullanımı söz konusu olup, Türkiye’de bu sanayi dallarında tüketilen toplam kireçtaşı miktarı 1.4 milyon ton/yıl civarındadır.

2.3 Kireç Üretimi

Sönmemiş kireç üretimi için kullanılan yıllık kireçtaşı miktarının dünyada 750 milyon ton olduğu tahmin edilmektedir. Türkiye’de ise bu miktar kabaca 10 milyon ton/yıl civarında olup, toplam kireçtaşı üretiminin %4’üne tekabül eder. Aşağıdaki tablolarda dünyada ve Türkiye’deki kireç üretim tonajları ve Türkiye’deki sektörel dağılımlar bulunmaktadır.

Tablo 2.1 International Lime Assosation (ILA) verilerine göre dünyadaki belli başlı ülkelerin kireç üretim verileri (ILA, 2003)

YILLAR	Belçika	Brezilya	Fransa	Almanya	Japonya	Kore	Meksika	Türkiye	İngiltere	Amerika
2003	1968	0	3007	6637	10454	3597	5661	3231	1463	17600
2002	0	0	2969	6634	9341	0	5143	3198	1349	16500
2001	2244	0	2978	6631	9358	3233	4804	2972	1459	16800
2000	2307	6558	3131	6848	5859	3242	5260	3241	1540	17406
1999	2434	6484	3091	6446	9626	3295	4707	3532	1638	17191
1998	3561	6777	3107	6528	10357	3167	4635	3789	1657	17695
1997	0	7000	3017	5974	10357	3167	4500	4049	1671	17229
1996	0	6400	3025	5842	10594	3169	4250	3575	1558	16836
1995	2030	6292	3059	6511	10835	0	4196	4090	1540	18634
1994	2095	6150	0	6631	10470	0	4000	4168	1297	17100

Tablo 2.2 Türkiye’deki kireç üretiminin sektörlere göre dağılımı

Sektör	Üretim (ton)			
	2002	2003	2004	2005
İNŞAAT	980.000	1.000.000	935.000	1.100.000
DEMİR ÇELİK	1.067.000	1.200.000	1.344.000	1.380.000
DEMİR DIŞI	29.000	30.000	40.000	45.000
DİĞER	293.000	215.000	239.000	245.000
ÇEVRESEL UYGULAMALAR	75.000	90.000	103.000	110.000
KİMYA	629.000	561.000	565.000	580.000
TOPLAM	3.073.000	3.096.000	3.226.000	3.460.000

BÖLÜM 3

KALSİT İLE İLGİLİ BİLGİLER

Kalsit bir mineral adı olup karbonatlı kayaçları oluşturan bu mineralin kimyasal yapısı CaCO_3 'dır. Çeşitli şekillerde kristal halde bulunan (rombaeder, skalenöeder şeklinde kristallenir) camsı parlaklıkta, renksiz saydam yapıdadır. Kolay öğütülür ve beyaz renkli bir toz elde edilir, sertliği Moh's skalaya göre 3, yoğunluğu ise 2,6-2.7 g/cm^3 civarındadır.

Ülkemizde kalsit adı ile üretilen mineral karbonatlı kayaçların (kireç taşları, mermer, tebeşir) ana mineralidir.

Bu formasyonlar

1. Kireç taşları (Metamorfizma geçirmemiş) birincil kayaçlardan beyaz renkli olanları Fransa, Mısır gibi ülkelerde öğütülerek değerlendirilir.)
2. Mermerler (kireç taşlarının metaforfizmayla yeniden kristalleşmesi ile oluşur, ülkemizde mermer olarak yapı sektöründe ve beyaz renkli ve iri kristalli olanları bu rapora konu olan mikronize dolgu sanayiinde kullanılır.)
3. Kristal kalsitler (kireç taşı formasyonu arasında çatlak dolgularında saf saydam kristaller şeklinde oluşur genellikle ticari olarak üretim yapılamamaktadır).
4. Tebeşir (organik fosiller olup İngiltere'de, Avrupa'nın bazı yörelerinde bulunur, beyazlık derecesi 87-88 civarında olup öğütülmesi kolaydır. Fakat ülkemizde üretimi yapılmamaktadır).

Dünyada ticari olarak üretilen kalsit, (kalsiyum karbonat) oluşumları

- Beyaz renkli, saf kireç taşları
- İri kristalli mermerler (Türkiye'de üretilen)
- Beyaz tebeşir oluşumları

şeklinde olmaktadır.

Bunların içerisinde beyazlığı en yüksek olanlar iri kristalli mermerler olmaktadır. Fakat diğerlerine göre öğütmede kullanılan enerji daha fazladır.

3.1 Türkiye'deki Kalsit (Kalsiyum Karbonat) Oluşumları

Çanakkale Karabiga Bölgesi, Türkiye'de mevcut en iri kristalli kalsit oluşumlarından biridir. Granit kontağında oluşan kalsit yatakları yüksek beyazlıktadır ve öğütülmesi kolaydır, fakat Ege Bölgesi ve Niğde'de bulunan oluşumlara göre beyazlığı daha düşüktür.

Bayramiç, Biga, Ezine'de mermer yatakları bulunmaktadır.

Balıkesir Erdek ve Manyas'da çok zengin iri kristalli mermer yatakları ve ocakları bulunmaktadır.

Trakya'da Yıldız dağları, Bursa Orhaneli'nde mermer ve dolomitik mermer yatakları bulunmaktadır.

Bursa Orhangazi, Keles, İnegöl zengin mermer yataklarına sahiptir, fakat üretim çok küçük çapta yapılmaktadır.

İzmir Tire, Gölarmara, Akhisar, Torbalı mermer yatakları bulunmaktadır. Beyazlık derecesi daha önce belirtilenlerden daha düşüktür.

Muğla Yatağan ve Kavaklıdere Bölgesi kristal yapısı daha küçük fakat kimyasal yapısı daha saf ve öğütülebilirliği kolay beyaz ve çok zengin mermer yataklarına sahiptir ve beyazlığı çok yüksektir.

Niğde Bölgesinde son 10 yıl içerisinde çok hızlı üretim artışı yapan kalsit ocakları bulunmaktadır ve çok zengin rezerve sahiptir Türkiye'deki en beyaz oluşumlardır.

Yukarıda belirtilen bölgeler rezervi 10 milyonlarca tonla ifade edilebilir çok zengin rezerve sahip bölgelerdir. Bunların dışında henüz üretim ve rezerv tespiti yapılmayan Anadolu'nun hemen her bölgesinde kalsit oluşumuna rastlamak mümkündür. Bilinen rezervlerin toplamı yüz milyonlarca ton ile ifade edilebilir. Türkiye'deki rezervlerde dikkati çeken en önemli noktalar:

- CaCO₃ yüzdesi yüksektir.
- Silis ve demir safsızlıkları çok düşük orandadır.
- Öğütüldükten sonraki beyazlık derecesi çok yüksektir.

Cevherde beyazlık derecesinin yüksekliği boyada ve plastikte titanyum dioksit ve kağıtta optik beyazlatıcı tasarrufu sağladığı için daima tercih edilmektedir.

3.2 Mikronize Öğütülmüş Kalsitin Tüketim Alanları

Mikronize boyutlarda kuru veya yaş sistemde öğütülmüş kalsitler pek çok sektörde kullanım alanı bulmaktadır.

3.2.1 Kağıt Sektörü

Mikronize kalsit özellikle yazı kağıtları, duvar kağıtları ve kartonların üretiminde selüloza %15-30 arasında katılarak kullanılmaktadır. Yüksek beyazlıkta olması, ucuzluğu ve kağıda kazandırdığı diğer teknik özelliklerden dolayı son 10 yıl içerisinde Avrupa'dan başlayıp tüm dünyada kaolinin yerini alarak kağıt sektörüne girmiştir.

Kaolinin dolguda kullanıldığı asit sistemiyle üretim yapan kağıt sektörü son 10-15 yıl içerisinde artan bir ivmeyle nötr tutkallama veya alkali sistem diye tanımlanan yöntemle dönmüştür. Üretilen kağıtlarda böylece zaman içerisinde sararma önlenmiş ve kaoline göre daha fazla kalsit dolgusu girme imkanı olmuştur. Bu da daha az selüloz tüketimi daha az optik beyazlatıcı kullanımı demektir. Böylece kalsit çevreye ciddi katkılarda bulunmuştur. Dünyada 18-20 milyon ton olan kağıt sektörü

dolgununun yaklaşık yarısında öğütülmüş kalsit ve PCC kullanılmaktadır. Bunun önemli kısmı dolgu %25-30 kadarı da kuşe kalsittir.

Avrupa'da genellikle yüzde altmışı 2 mikron altında sulu öğütülmüş kalsit %75 su %25 katı halde kağıt sektöründe dolgu amaçlı kullanılır. Yine %88-90, 2 mikron altı sulu öğütülmüş kuşe kalsiti kaplama için kullanılmaktadır.

Türkiye'de ise dolgu kalsitin tane dağılımına Seka ve bazı özel kuruluşlar dikkat etmekte fakat 2 mikron altı %42-44 ve kuru öğütülmüş kalsit dolguda kullanılmaktadır, hatta bazı kağıt üreticileri 2 mikron altı %36-38 civarında kalsitler bile kullanılmaktadır. Türkiye'de kağıt sektörü tahmini tüketimi 50.000 ton olmaktadır.

3.2.2 Boya Sektörü

1, 3, 5, 20, 40 mikron boyutlarında kuru öğütülmüş kalsit kullanan boya sektörü, en fazla 5 mikron kalsit kullanmaktadır. İnşaat boyalarında iç ve dış kaplamada su bazlı boya sisteminde %25-35 oranında kalsit boya içerisinde kullanılmaktadır. Ülkemizde boya sektöründe toplam olarak 80.000 ton/yıl çeşitli boyutta kalsit kullanıldığı tahmin edilmektedir. Dünyada boya sektöründe yaklaşık 8 milyon ton kalsit kullanıldığı tahmin edilmektedir. Kalsit aynı zamanda dünyada yüzey kaplamada iyileştirici olarak kullanılmakta ve bu sayede titanyum dioksitin tüketimini azaltmaktadır.

3.2.3 Plastik Sektörü

Kalsit plastik mobilya, boru, otomotiv vb. bir çok plastikten mamul ürün üretiminde gerek doğal öğütülmüş gerekse kaplanmış halde kullanılmaktadır. Kaplama çoğunlukla stearik asitle bazen de kalsiyum stearatla yapılmaktadır.

Polypropilen (PP), Polyamid (PA), Termoplastik (TPES) ve PVC reçineleri esas itibariyle kalsitin dolgu olarak kullanıldığı plastiklerdir. Plastik sektöründe başta

kalsit olmak üzere benzeri dolgu maddelerinin kullanımı her yıl giderek artmıştır. Rengi, kimyasal safsızlığı, ucuzluğu ve bir çok nedenle dolgu olarak kalsit kullanılmaktadır.

3.2.4 İnşaat Sektörü: Sıva, Macun, Yer Dolgusu Üretimi

Türkiye’de yeni gelişmekte olan hazır sıva, macun v.b. olanlarda beyaz dolgu kullanılması, Avrupa ve ABD’de çok yaygındır.

İnşaat sektöründe beyaz renkli, çimento esaslı sıva ve macunlar toz polimerlerle karıştırılıp duvara tatbik edildiğinde kaba sıva, ince sıva, macun ve hatta boya işlemi bir kalemde çözülmektedir.

Yakın gelecekte çeşitli boyutlarda öğütülmüş kalsit alçı, çimento, toz polimer bağlayıcılarla karıştırılıp inşaat alanında yoğun olarak kullanılmaya başlayacaktır. Bu sektör tonaj olarak en büyük oranda kalsit tüketimi alanı oluşturacak bir sektördür.

3.2.5 Yapıştırıcılar

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

3.2.6 Gıda ve Yem Sektörü

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

3.2.7 Seramik Sektörü

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

3.2.8 Halı Tabanı ve Muşamba

Plastik sektörü içerisinde anılabilmesine rağmen 40-60 mikron boyutlarında kullanıldığı için ayrıca belirtilmiştir. Giderek artan oranlarda kullanılmaktadır.

3.3 Türkiye'deki Belli Başlı Kalsit Tüketicilerinin Kullanım Tonajları

3.3.1 Kağıt Sektörü

Türkiye'de 2003 yılında yapılan çalışmada toplam kalsit kullanım tonajının 49.000 ton olduğu tespit edilmiştir. Firma dağılımları ise aşağıdaki Tablo 3.1'de bulunmaktadır.

Tablo 3.1 Kağıt- Karton sektöründeki firmaların 2003 yılına ait yaklaşık kireç kullanım tonajları

Şirket Adı	Tüketim (ton/yıl)
Seka Dalaman	12.000
Seka İzmit	6.000
Toprak kağıt	5.000
Kartonsan	4.000
Meteksan	5.000
Ve-Ge	5.000
Mopak	5.000
Alkim	6.000
Viking	1.000
Toplam	49.000

3.3.2 Boya Sektörü

Sektörün 2003 yılına ait tonaj verilerine Tablo 3.2'de yer verilmiştir. Buna göre boya sektöründe kullanılan toplam kalsit miktarı 81.000 ton civarındadır.

Tablo 3.2 Boya sektöründeki firmaların 2003 yılına ait yaklaşık kireç kullanım tonajları

Şirket Adı	Tüketim (ton/yıl)
Marshall	10.000
DYO-Yasaş Grubu	15.000
ÇBS	3.000
Polisan	3.000
Diğer Üreticiler	50.000
Toplam	81.000

3.3.3 Plastik ve Kablo Sektörü

Türkiye'deki plastik sektörünün 2003 yılı verilerine göre toplam kalsit kullanımları 64.000 ton civarındadır.

Tablo 3.3 Plastik ve kablo sektöründeki firmaların 2003 yılına ait yaklaşık kireç kullanım tonajları

Şirket Adı	Tüketim (ton/yıl)
Ege Plastik	4.000
Esen Plastik	3.000
Pimaş	3.000
Fırat	6.000
Çağlar Plastik	4.000
Diğer Plastik ve Boru	30.000
Siemens/Pirelli Kablo	6.000
Er Kablo/Alkatel	3.000
Hes Kablo	2.000
Diğer Kablo Sektörü	30.000
Toplam	64.000

3.3.4 Diğer Kalsit Kullanıcıları ve Tonajları

İnşaat Sektörü Tahmini Toplam 30.000 ton/yıl

Yapıştırıcılar 5.000 ton/yıl

Gıda Sektörü 10.000 ton/yıl

Seramik Sektörü 20.000 ton/yıl

Halı tabanı, Muşamba 20.000 ton/yıl

Yukarıdaki liste toplu halde irdelendiğinde, Türkiye toplam kalsit tüketiminin 2003 yılı verilerine göre 279.000 ton civarında olduğu Tablo 3.4’de görülmektedir.

Tablo 3.4 Türkiye’deki toplam kalsit tüketimi ve sektörel dağılımı

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

Tablo 3.5’de ise sektördeki kuruluşlar, yerleri ve yaklaşık kapasiteleri bulunmaktadır. Buna göre Türkiye’de kalsit üretimi yaklaşık 580.000 ton/yıl’dır.

Tablo 3.5 Türkiye’deki toplam kalsit üretimi ve firma bilgileri

FİRMALAR		FABRİKA YERLERİ	TAHMİNİ KAPASİTE (5 Mikron Kalsit Üretimine Göre) Ton/Yıl		İŞÇİ SAYISI
1.	Omya Madencilik A.Ş.	Çanakkale/Karabiga İzmir/Kemalpaşa İzmit/Gebze		250.000 Ton/Yıl	60
2.	Yazıcıoğlu A.Ş.	İzmit/Gebze		60.000 Ton/Yıl	20
3.	Esen Mikronize	İstanbul		50.000 Ton/Yıl	20
4.	Gülmer	Bilecik		30.000 Ton/Yıl	15
5.	Hisar Madencilik	Aksaray		60.000 Ton/Yıl	20
6.	Erciyes	Kayseri		25.000 Ton/Yıl	10
7.	İshakol	İstanbul		8.000 Ton/Yıl	10
8.	Mikrotaş	Gebze		7.000 Ton/Yıl	10
9.	Barit Maden	Bahçe/Adana		15.000 Ton/Yıl	20
10.	Polat	Çine/Aydın		10.000 Ton/Yıl	10
11.	Hisersan A.Ş.	Hisarcık/Kütahya		15.000 Ton/Yıl	15
12.	Ege Mikronize	Bursa		20.000 Ton/Yıl	10
13.	Aydın Madencilik	Gemlik/Bursa		20.000 Ton/Yıl	10
14.	Niğtaş	Niğde		10.000 Ton/Yıl	15
			TOPLAM	580.000 Ton/Yıl	

Tablo 3.5’de görüleceği gibi mevcut tesisler İstanbul ve Marmara Bölgesi, İzmir ve Ege Bölgesi ile Orta Anadolu’da Niğde/Aksaray civarında toplanmaktadır. Bunun sebebi hammadde kaynaklarına yakınlık ve pazara yakınlıktır.

BÖLÜM 4

ÖĞÜTÜLMÜŞ VE PRESİPİTE KALSİYUM KARBONAT

ÜRETİM YÖNTEMLERİ

4.1 Doğal Öğütülmüş Kalsiyum Karbonat (GCC)

Ülkemizde kalsit (iri kristalli mermer) üretimi açık işletme metoduyla işletilen maden ocaklarında yapılmaktadır. Daha önceki tabloda belirtilen üreticilerden Omya ve Akmaden (Akmaden'in satışından sonra maden sahaları ve ocakları da Omya'ya devir edilmiştir.), Esen Mikronize, Barit Maden hariç diğer mikronize üreticileri hammaddeyi en yakın yörede mevcut üretici madencilerden temin etmektedir. Omya 1999 yılından itibaren Çanakkale Karabiga, Muğla-Yatağan ocaklarında taşeron marifetiyle çalışmaktadır ve Manyas'ta yeni ruhsat sahaları almıştır. Esen Mikronize Bursa Orhangazi'de kendine ait ocaklarda yine taşeron marifetiyle çalışmaktadır. Barit Maden ise, Adana/Bahçe'ye yakın bir ocaktan hammadde temin etmektedir.

Kalsit, inşaat sektörü için uygun olmayan iri kristalli mermer yataklarında delme makineleri ile delip patlatılır. Çıkan cevher üretim kapasitesine göre ocaklarda ya elle ayıklanır veya Omya ve Esen'in ocaklarında olduğu gibi kırma tesislerinden geçirilip triyaj bandında rengi kirleten kısımlar elle ayıklanır ve yaklaşık 3mm.'lik bir elekten geçirildikten sonra ocakta stoklanıp tesislere sevk edilir.

Avrupa'da ve diğer bazı ülkelerde yüksek beyazlık ve saflıkta kalsit cevheri üretmek için yer altı işletmesi ve flotasyon metodu kullanıldığı dikkate alınırsa ülkemizde kaliteli hammadde temini nispeten daha düşük maliyetlerle gerçekleşmektedir.

4.1.1 Kuru Öğütme Metodu

4.1.1.1 - 40 Mikron Boyutlarda Öğütme

Boya, plastik, kağıt, kimya v.b. alanlarda tüketilen kalsitler:

- A- Çeneli Kırıcı (-5,10 cm. boyutunda) : Basınçla ezme sistemine göre çalışan bu tip kırıcılar sabit ve hareketli çenelere sahiptir. Ana prensip, eksantrik bir devire sahip hareketli kincinin ezme gücünün kireçtaşının basınç mukavemetinden daha büyük olmasıdır.
- B- Çekiçli Kırıcı (-3 mm boyutunda): Bu tip kırıcılar ise kırma işlemini kırma odasında içinde yatay istikamette dönen bir rotora monte edilmiş tırnak veya çekiçlerle gerçekleştirirler.
- C- Bilyalı Değirmen (-200 mikron boyutunda) : Çeneli veya çekiçli kırıcıdan alınan cevher daha ince öğütülmek için dökme demir veya seramikten yapılmış bilyalı veya borulu öğütme elemanları bulunan silindirik değirmenlerde öğütülür.
- D- Vidalı Konveyör, (kovalı elevatörle taşıma) : Değirmen çıkışından alınan ürün vidalı konveyörler yardımıyla taşınır.
- E- Havalı seperatör ile ayırma: İstenen tane fraksiyonuna göre ayarları yapılan seperatör vasıtasıyla ince mal uçurularak ince malzemenin alınması sağlanır.
- F- Fan ve filtre kullanarak filtre altından mamul silosuna nakil
- G- Torbalama aşamalarıyla üretilir

4.1.1.2 40-100 Mikron Boyutlarında Öğütme

Dış cephe boyaları, halı tabanı dolgusu ve çeşitli dolgu amacıyla tüketilen kalsitler

- A- Çeneli kırıcı
- B- Çekiçli Değirmen
- C- Seperatör (bazen ayrı olarak bazen çekiçli değirmen üzerinde olur) :
- D- Torbalama aşamalarıyla üretilir

4.1.2 Sulu Öğütme

Kalsitin kağıt sektöründe kaplama (kuşe) olarak ve yeni boya üretim tekniklerinde kullanılması için % 70-90'ı 2 mikron altı boyutlarında öğütülmesi gerekmektedir.

Bu ince boyutlarda öğütme sırasında ortaya yüksek miktarda ısı enerjisi çıkmaktadır. Bu yüzden -20, -30 mikron boyutlarının öğütülmüş (kuru sistemle) kalsit ince öğütme için sulu ortama alınır.

A- -20-30 mikron öğütme (bilyalı değirmenlerde)

B- Sulu ince öğütme (zirkon veya seramik bilyaların kullanıldığı, dik bir milin yardımıyla karıştırılan sulu ortamda kalsit -2 mikron boyutlarına indirilir.

C- %75 su, %25 katı madde ihtiva eden ince öğütülmüş kalsit özel tanklarla kağıt fabrikalarına sevk edilir veya kurutulup torbalanarak pazarlanır.

4.2 Presipite (Çöktürülmüş) Kalsiyum Karbonat Üretimi (PCC)

Kalsit oluşumu (kireç taşları) her ülkede istenilen saflıkta ve beyazlıkta bulunmamaktadır. Bu yüzden özellikle ABD'de bulunan yöntemle göre silisi düşük kireçtaşları yakılarak önce kalsine CaO elde edilir, ve suyla karıştırılarak oluşan kireç sütünden bir reaktör içerisinde CO₂ gazı basınç altında (bazı kimyasallar eklenerek) sisteme verilerek tane büyüklüğü (1-3 mikron boyutlarında) ve kristal şekli kontrol edilebilen suni ve saf kalsit kristalleri oluşturulur. Bu metot özellikle CO₂ gazının proste elde edildiği kağıt ve selüloz üretim tesislerinde uydu tesis olarak kurulmaktadır. Kağıt sektöründe gerek dolgu gerekse kuşe (kaplama) olarak kullanılacak bu ürün kağıt fabrikalarının yakınında uzun vadeli anlaşmalar yapılarak kurulmaktadır. Maliyeti doğal olarak sulu öğütülmüş kalsite göre daha yüksek fakat standardı çok daha iyi olduğu için özellikle ABD'de yaygın olarak kullanılmaktadır. Avrupa'da yeni tesislerin projesi hazırlanmaya başlanmıştır.

4.3 Ürün Standartları

Çeşitli tane dağılımında ve beyazlıkta pazarlanan kalsitte gerek yurt içi gerek yurt dışında kabul edilen tek bir standart yoktur. Boya sektörü, kağıt sektörü ve plastik sektöründe kullanılan ve ülkemizdeki tüketicilerin ortalama olarak uydukları ürün. teknik spesifikasyonu için aşağıda belirtilen tablodaki ortalama değerler alınabilir.

Mikronize kalsit ürünün teknik spesifikasyonlarının bazı sınırlar içerisinde olması gerekir. Buna göre minimum %CaCO₃ oranı %96-98 aralığında, minimum beyazlık oranının minimum %95 ve sektöre göre de tane fraksiyonunun değişiklik mikron mertebelerinde olması oldukça önemlidir. Aşağıdaki Tablo 4.1’de sektörlere göre yaklaşık kalsit alım şartnamelerini bulabilirsiniz.

Tablo 4.1 Mikronize kalsit ürün teknik spesifikasyonları

<u>KİMYASAL ÖZELLİKLER:</u>				
CaCO ₃	% 96-98			
Fe ₂ O ₃	%0.2			
SiO ₂	% 0.2			
MgO	% 2 Max.			
Beyazlık El Repho 2000	95 Min.			
<u>TANE DAĞILIMI:</u>				
		% -2 Mikron	Ortalama tane (D ₅₀)	% En büyük tane (D ₉₇)
1.	Boya Sektörü Genel	32-34	3.5	36
2.	Boya Sektörü (ince ürün)	55-60	1.6	12
3.	Kağıt Sektörü (dolgu)	42-44	3	18-20
4.	Kağıt Sektörü (kaplama)	80-90	1.0	6-8
5.	Plastik Sektörü (dolgu)	32-34	3.5	36-38
6.	Plastik Sektörü (Kablo dış kaplama)	42-44	3.2	18-22
7.	Plastik Sektörü (plastik pencere)	70	1.6	10

4.4 Presipite Kalsiyum Karbonat ile Ögütülmüş Kalsiyum Karbonat Karşılaştırılması

Tezin çıkış noktası olan bu karşılaştırma yıllarca Amerika'da yapılmış ve uygulamaya geçilmiş olmasına karşın henüz Avrupa ve Türkiye pazarı için oldukça yenidir. Sektörlere göre avantajlar ve dezavantajlar aşağıdaki gibidir;

4.4.1 PCC'nin Avantajları

4.4.1.1 Plastik Sektöründe PCC'nin Avantajları

- Yüksek beyazlık sayesinde renk kalitesi yüksektir.
- Isı iletkenliği ve sertliği artırır.
- PVC plastisollerin reojik özelliklerini kontrol altına alır.
- PE filmleri anti-blok,kayganlık ve baskı özelliklerini gerçekleştirir.
- V-kayışları ve merdanelerde mukavemet arttırıcı olarak kullanılır.
- Polimer karışımlarını işlenmeye uygun hale getirir.
- Dolgu fonksiyonu sayesinde maliyeti düşürür

4.4.1.2 Boya ve Yüzey Kaplamada PCC'nin Avantajları

- Uygun tane dağılım eğrisine sahip olduğu için örtücülüğü iyileştirir.
- Yüksek beyazlığı sayesinde çok parlak beyaz boyalar ve parlak renk tonları sağlar.
- Pigmentlerin dispersiyonunu kolaylaştırdığı için boya üretiminde maliyet avantajı sağlar.

4.4.1.3 Kağıt Sektöründe PCC'nin Avantajları

- Kalitede süreklilik
- Yüksek kimyasal saflık
- Kolay dağılım (dispersiyon) özelliği
- Yüksek beyazlık

4.4.2 PCC'nin Dezavantajları

- PCC üretim tesisinin ilk yatırımının yüksek olması
- PCC üretim maliyetinin yüksek olması (özellikle kuru PCC) ve bu nedenle GCC nin bol ve ucuz olduğu piyasalarda (örneğin Türkiye ve Avrupa) özellikle dolgu malzemesi olarak (45-60 mikron altı malzemede) GCC ile rekabette çok zayıf kalması

4.5 PCC İle İlgili Patentler

Yapılan literatür taraması sonucu PCC üretimi ile ilgili onlarca, son derece açıklayıcı patent metinleri bulunmuştur. Bu patentler çoğunlukla; (1) değişik kristal yapılarda PCC üretimi, (2) BET alanı kontrol edilebilen küçük tane boyutlu PCC, (3) forming ajanları ile tane boyut ve dağılımı kontrolü üzerine odaklanmış çalışmalardır.

Patentlerin çoğunda katı oranına ekonomik açıdan bakılmış olup, kristal şekil ve tane boyut kontrolü sıcaklık ve kullanılan katkılarla izah edilmiştir. Reaksiyon tamamlanma parametresi genelde pH olarak vurgulanmıştır. Şimdilik sadece 1 yöntemde iletkenlik kontrolü ile prizma şekilli kristal eldesi izah edilmiştir (Tsuneyoshi ve diğer., 1997).

CO₂ konsantrasyonu ve besleme hızının kritikliği yöntemlere göre değişmektedir.

Okunan patentlerde bahsedilen tüm yöntemlerde, homojen CO₂ nüfuzu için, (kiminde ilaveten ince partikül eldesi için) karbonasyonun karıştırma ile beraber gerçekleşmesi şart koşulmuştur.

Patent dokümanlarının tam olarak incelenmesi tamamlanmadığı için, aşağıda kısıtlı sayıda patentin amaç, proses koşul ve sınırları anlatılmaya çalışılmıştır.

Richard ve Wise'in (1998) yaptığı çalışma şu şekilde özetlenebilir: Çok ince (0,018-0,5 nanomikron), BET değeri 10 - 120 aralığında ayrık (discrete) prizmatik PCC eldesi yöntemin ana amacıdır. Bu sınıf PCC boya, plastik ve kağıt endüstrisinde çok yararlı olabilecektir. CO₂ konsantrasyonu, katı oranı kritik değildir. Reaksiyon sıcaklığı 8-64 °C aralığında olabilir ve sabit tutulmalıdır. Karbonasyon öncesi %0,1 - 2 oranında sükroz ilave edilmelidir. Sükroz oranı sabit tutulduğunda, artan reaksiyon sıcaklığı ile ters orantılı olarak BET değeri düşmektedir. Benzer şekilde reaksiyon sıcaklığı sabit tutulduğunda artan sükroz oranları ile artan BET değerine sahip PCC eldesi mümkündür. Karbonasyon PH ile kontrol edilebilir (pH 7,4). Reaksiyon sonucu PCC bünyesindeki Ca(OH)₂ kalıntıları organik veya inorganik polibazik(malik asit, fosforik asit, v.b.) uygulaması ile giderilmelidir. Nötralizasyon sonrası filtreleme işlemi şart değildir.

Chapnerkar ve Badgujar'ın (1994) yaptığı çalışma şu şekilde özetlenebilir: Mükemmel BET kontrolü ile 20 m²/g BET değerini aşmayan (plastik, kağıt sektörü), istenen değerde BET kontrolü yapılabilen, düzgün tane dağılımlı rhombic & barrel şekilli, aglomera olmamış PCC üretimi hedeflenmiştir. BET kontrolü "başlangıç karbonasyon sıcaklığı" ve sıcak söndürme suyuna değişik oranlarda sükroz ilavesi ile kontrol edilmektedir. Şeker aglomerasyon önleyici bir katkıdır aynı zamanda. Şeker kullanılmadığı, düşük oranlı kullanıldığı durumlarda BET kontrolü sağlanamamakta, (söndürme, reaksiyon sıcaklık uyarlamalarına rağmen), genelde aglomera olmuş yüksek BET değerli kristaller oluşmaktadır.

Yöntem amacını BET değeri 20'den düşük rhombic kristal eldesi olarak indirgersek optimum sükroz oranı %0,1 - 0,3 (PCC ağırlık bazında) olmalıdır. CO₂ konsantrasyonu kritik değildir. Sükroz sıcak söndürme suyuna söndürme başlangıcından önce ilave edilmelidir. Karbonasyon öncesi sükroz ilavesi durumunda aglomera olmuş kristaller oluşmaktadır.

Sisson ve diğerlerinin.(1969).yaptığı çalışma şu şekilde özetlenebilir: Kauçuk sektörü için mekanik özellikleri arttıran ultra ince(0,02-0,24 mM), dar tane boyutu dağılımına sahip PCC eldesi çalışmanın temel amacıdır. Yavaş karbonasyon hızının

inceliği olumsuz etkilediği belirtilmiştir. %40 CO₂ konsantrasyonlu tipik fırın gazı kullanılabilir. %9 katı oranlı kireç sütü için “140-280lt/lt kireç sütü.saat” debili fırın gazı tercih edilmelidir. Ancak optimum gaz debisi CO₂ konsantrasyonuna, katı oranına, karıştırma derecesine göre değişkenlik arz edecektir.

Katkı olarak sükröz ve aktif silikat içeren bileşikler önerilmektedir. Silikat kaynağı olarak çözünürlüğünden dolayı sodyum silikat önerilmektedir. (Na₂O:SiO₂; 1:3 - 1:4 ağırlık oranı). Katkılar karbonasyon öncesi katılmalıdır, beraberce ya da ayrı ayrı katılabilir. Kireç sütü katı oranı %4 - %14 aralığında olmak üzere katı oranı ile doğru orantılı olarak %0,2 - 5 (PCC ağırlık bazında) oranları arasında sodyum silikat ve sükröz kullanılmalıdır.

Reaksiyon sıcaklığı 20 °C - 75 °C arasında olmalıdır.

Yöntem kristal şekil ve diğer parametreler arasında bir ilişki üzerinde durmamıştır. Hedef olarak sadece incelik alınmıştır. Verilen pilot deneme örneklerinin çoğundaki incelik karşılaştırmaları sedimentasyon hacmi ve filtrasyon hızına göre kıyaslanmıştır.

1964 yılında us3126253 isimli patentle belgelenmiş çalışmada kauçuk sektörü için çok ince kolay disperse olan PCC eldesi hedeflenmiştir. Reaksiyon sıcaklığı maksimum 50 °C, tercihen 30 °C olmalıdır. Başlangıç sıcaklığı kritik değildir. Aglomerasyon önleyici forming ajan olarak %0,01-2 oranında nitrilotriacetic acid alkali metal tuzları, tercihen sodyum tuzu önerilmiştir. Katı oranı maksimum 7 olmalıdır. CO₂ gaz konsantrasyonu %10-30 arası tercih edilebilir. Yüksek CO₂ konsantrasyonlarında kaba taneler olduğu beklenmedik bir şekilde gözlenmiştir. Oluşan PCC kristalleri tipik rhombic kristallerden farklı olarak boyu eninden uzun küresel çubuklar şeklinde olacaktır.

Yöntemde incelik kriterleri olarak dökme yoğunluk, spesifik alan ve yağ emme değerleri alınmıştır.

İnceliğin, yüksek spesifik alan ve yağ emme oranı ile doğru orantılı olmasına rağmen MAM analizi sonucu daha sağlıklı değerlendirme sağlayacaktır. Çünkü; yüksek spesifik alan ve yağ emme değerleri bize aglomerasyon olmadığını ispat etmemektedir. İnce tanelerin aglomerasyonu sonucu da yüksek yağ emme oranı ve BET'e rastlanabilmektedir.

Woode ve Derek'in (1977) yaptığı çalışma şu şekilde özetlenebilir: Karbonasyon işlemi birincil, "ageing" (düzgün tane dağılımlı partikül eldesi için reaksiyon sıcaklığının arttırılması işlemi) ve ikincil karbonasyon aşamaları olmak üzere 3'e ayrılmıştır. Birincil karbonasyon aşaması esnasında ve ikincil karbonasyon sonrasında forming ajanları ile tane boyutunun kontrol edilmesi yöntemin ana amacıdır. Çok uzun reaksiyon süresi nedeni ve bahsedilen karbonasyon aşamalarının tespitinin zor olması yöntemin dezavantajıdır.

BÖLÜM BEŞ

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Kireç üreten dolayısıyla CO₂ kaynağı olan ve bunu değerlendirmek isteyen bir tesiste yapılan çalışmada PCC üretimini gerçekleştirmeye çalışılmıştır. Pilot çapta kurulan tesis sadece 3 ay faal kalabildiği için PCC üretimini gerçekleştirilmesine karşın geliştirme konusunda fazla etkili olunamamıştır. Tezde, 3 aylık dönemde tesisin kurulumu elde edilen 86 numune ve bunların analiz sonuçları hakkında bilgi vermeye çalışılacaktır.

5.1 Malzeme ve Yöntem

PCC eldesinde kullanmak üzere farklı kimyasal ve fiziksel özelliklerdeki Kalsiyumoksit (CaO) numunelerinden faydalanılmıştır. Temel olarak minimum %90 CaO içerikli ve olabildiğince saf ve beyaz CaO ile çalışmaya özen gösterilmiştir. Yöntem olarak dünyada benimsenmiş olan yöntem uygulanmıştır. Yöntemin detayları aşağıda üretim bölümünde detaylı bir şekilde anlatılmıştır.

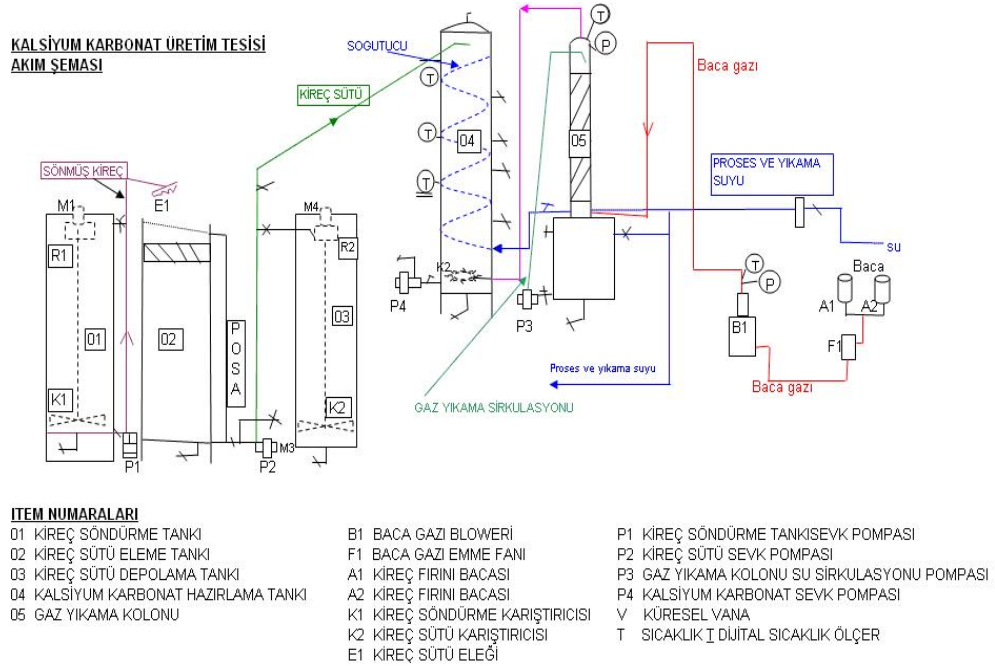
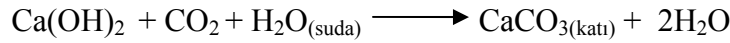
5.2 Üretim

Belirli boyutlardaki parça kalsiyum oksit (CaO) karıştırıcılı bir tankta söndürülüp, oluşan kireç sütü 50 mesh vibro elekten elendikten sonra tabanında gazın baloncuklar yaparak girdiği delikli kolektör bulunan, yüksek devir karıştırıcılı, ısıtma ve soğutma için ceketli eşanjörü bulunan karbonatör adı verilen paslanmaz silindir tanka alınır. Kaynağı ve CO₂ konsantrasyonu çok önemli olmayan CO₂ gazı, içersinde su ile yağmurlama yapılan paslanmaz silindir reaktörde yıkanıp soğutulup geçirildikten sonra karbonatöre alınır. Karbonatörün tabanındaki kolektörden giren gaz, kireç sütü içersinden geçerek PCC oluşma reaksiyonu başlar, reaksiyona girmeyen gaz fazlası karbonatör üzerideki çıkıştan atmosfere verilir. Reaksiyon bitişi pH kontrolü ile tayin edilir. pH 7-7,5 civarında reaksiyon tamamlanır, olabilecek reaksiyona girmeyen

kireç partikülleri için reaksiyon 10 dk daha sürdürülebilir. Karbonasyon tamamlandıktan sonra plastik tanklara alınan PCC bir süre bekletilip suyu alındıktan sonra uygun yöntemlerle kurutulabileceği gibi, son kullanıcı isteğine göre belirli katı oranlarında kurutmadan da sevk edilebilir. Eğer ürün tanklarda uzun süre bekletilecekse çökmeye karşı dispersant tatbik edilebilir.

Proseste kireç sütü katı oranı, karbonasyon reaksiyon sıcaklığı, ve bazı yüzey aktif katkıları oluşan PCC karakteristiklerini (kristal şekil, incelik, diğer fiziksel ve kimyasal özellikler) belirleyen kritik parametreler olmaktadır.

Yukarıda anlatılan konvansiyonel PCC üretim yöntemidir. Bu yöntemde söndürülen kireç parça kireç olup, söndürme su sıcaklığı ve söndürme maksimum su sıcaklığı oluşacak PCC'nin inceliği açısından önemlidir. Reaksiyon kireç emülsiyonu ile CO₂ 'nin gaz-katı-sıvı fazda bir araya gelmesi ile CO₃⁻² ve Ca⁺² iyonlarının reaksiyona girmesi ile gerçekleşir.



Şekil 5.1 Presibite Kalsiyum Karbonat Üretim Şeması

5.3 Deneyler ve PCC Üretimini Etkileyen Parametrelerin İncelenmesi

PCC üretiminde yaptığımız laboratuvar çalışmalarında Şekil 5.1'de görülen kısaltmalar kullanılmıştır.

Tablo 5.1 Laboratuvar çalışmaları kısaltmaları

Boy : Kireç tane boyu 0/1 mm, 0/10 mm , < 100 mikron
t 60 =Reaktivite, dk.
Kb : Kireç beyazlık
m : Kireç ağırlık (kg)
°Cs : Söndürme Sıcaklığı
Ksk % : Kireç sütü katı %
V ks : Kireç sütü şarjı hacim, litre
M ks : Kireç sütü şarjı katı, kg
T 1 : Reaktör başlangıç sıcaklığı °C
T 2 : Reaktör son sıcaklık °C
t R : Reaksiyon süresi, saat:dakika
Katı% : Ürün katı % (2 gün bekleddikten sonra)
R b : Ürün beyazlık
R m : Ürün mavilik
R s : Ürün sarılık
K 38 μ % : Ürün + 38 mikron %

Tablo 5.2 ve Tablo 5.3'de PCC üretimi boyunca çalıştığımız 86 numunenin sonuca ulaşılanlarını bulunmaktadır.

Laboratuar çalışmalarında üretim hattımızda bulunan farklı fiziksel ve kimyasal özellikteki CaO ürünleriyle çalışılmıştır. PCC kalitesini etkileyen parametreler pilot çapta incelenmiştir.

5.3.1 Söndürme – Reaksiyon Sıcaklığı ile Kristal Yapı Değişikliği İlişkisi

Yüksek söndürme sıcaklığında daha ince taneli kireçsütü eldesi literatürde bilinmektedir. Bu bağlamda denemelerde söndürme sıcaklığı 80 °C ve üzeri alınmıştır. 14 ve 40 nolu numunelerde görüleceği üzere söndürme sıcaklığı yaklaşık 2 misli arttırıldığında tane fraksiyonu daha ince olmaktadır.

7.nolu numunede 0-3 mm CaO kullanılmış olup söndürme Sıcaklığı düşüklüğü nedeniyle çalışma başarısız bulunmuş ve iptal edilmiştir.

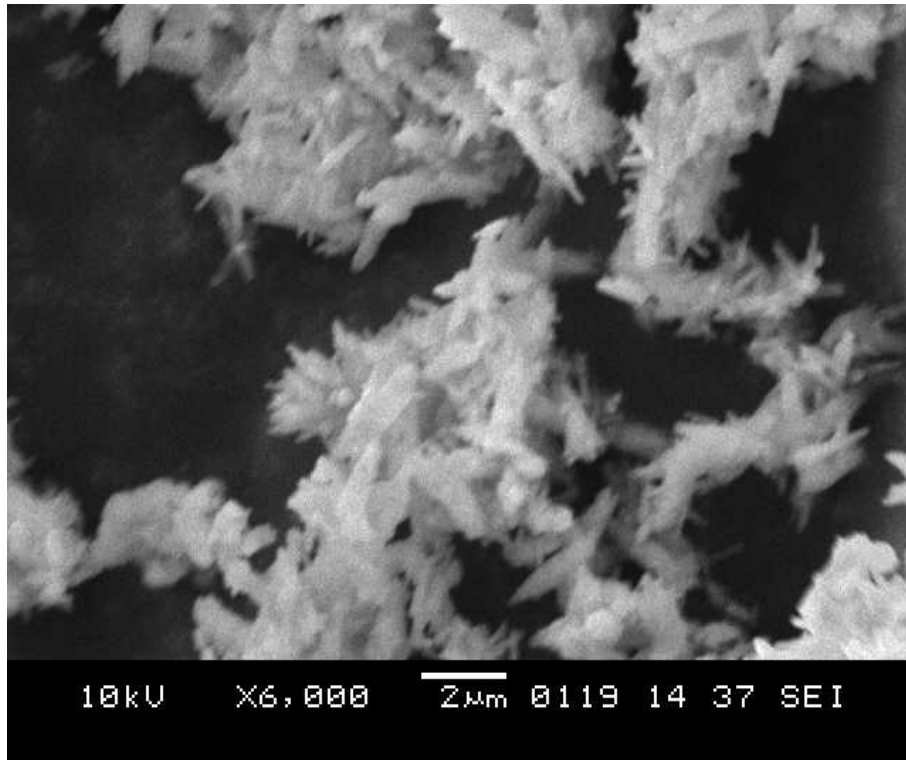
12-14-18-22 nolu numunelerin DEÜ Malzeme Mühendisliği bölümünde Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) ile çekilen fotoğraflarına aşağıda yer verilmiştir.

Bu çalışma ile PCC ürününün özelliğini değiştirmede önemli rol oynayan reaktör sıcaklığının etkisi gösterilmiştir.

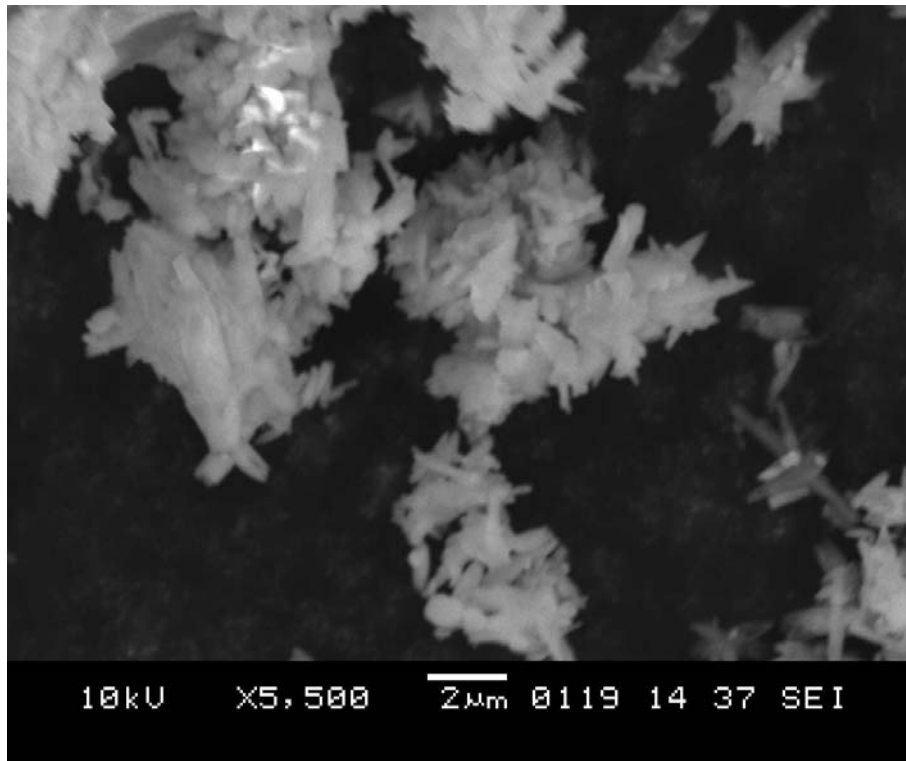
Şekil 5.2 ve Şekil 5.3’de görüldüğü üzere reaksiyon sıcaklığı 40 °C civarında olduğunda uzun rhombic ve kaba Scalenohedral kristallerin oluştuğu gözlemlenmiştir.

Sıcaklık yükseltildiğinde (50 °C’de) Şekil 5.4’de görüldüğü üzere çok ince Aragonit kristallerinin oluştuğu gözlenmektedir.

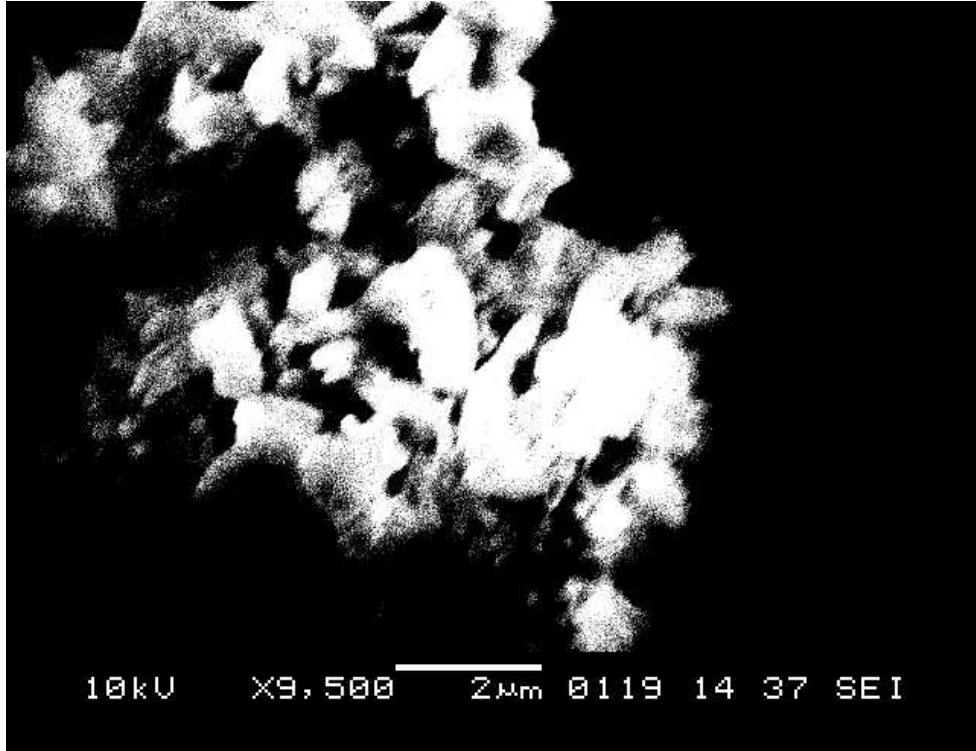
PCC’nin GCC’ye olan üstünlüğü bu kristal yapılardan kaynaklanmaktadır. “Tailor made “denilen isteğe bağlı ürün üretimi ancak PCC ile mümkün olmaktadır.



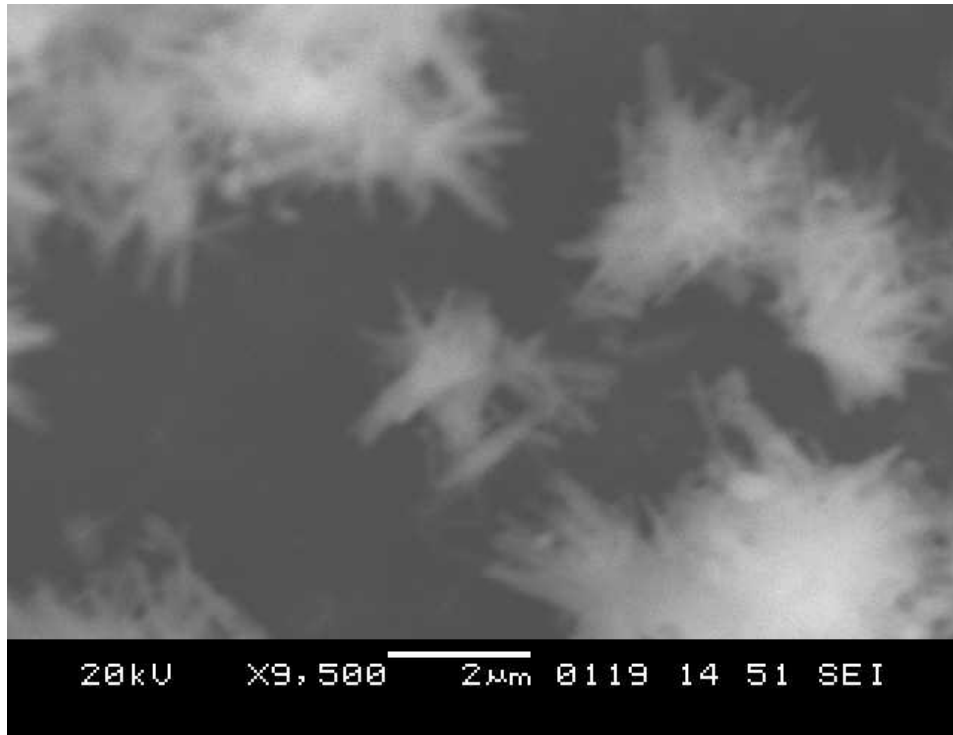
Şekil 5.2 PCC No: 12, Söndürme sıcaklığı 50 °C olan ürünün SEM görüntüsü



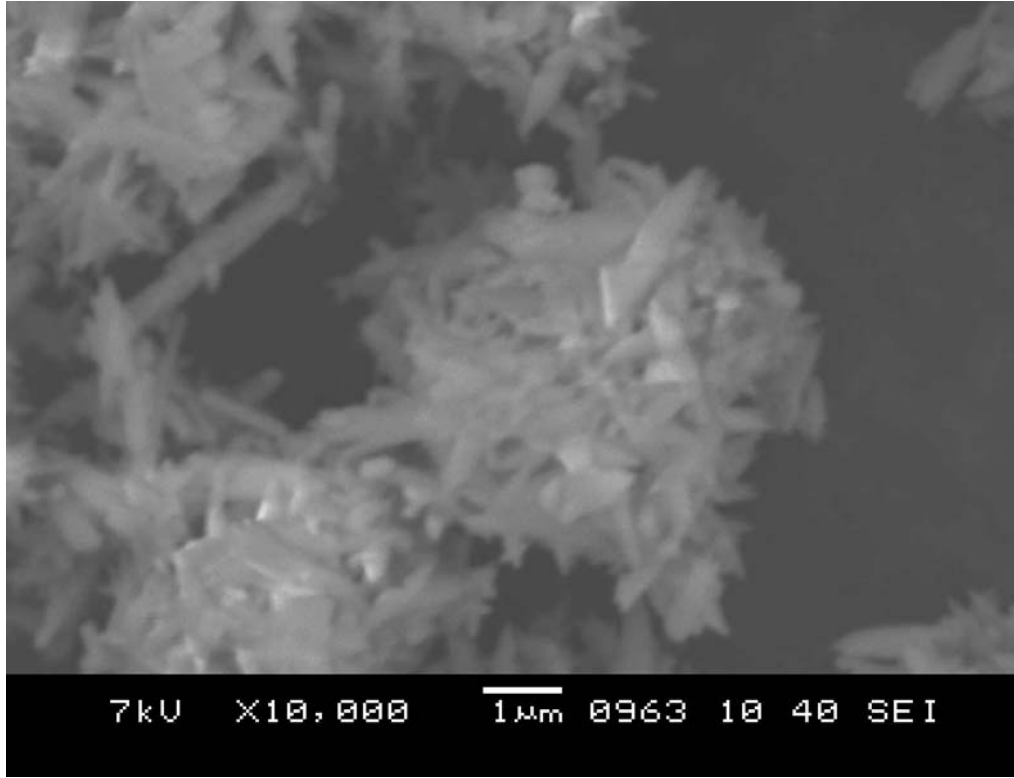
Şekil 5.3 PCC No: 14, Söndürme sıcaklığı 42 °C olan ürünün SEM görüntüsü)



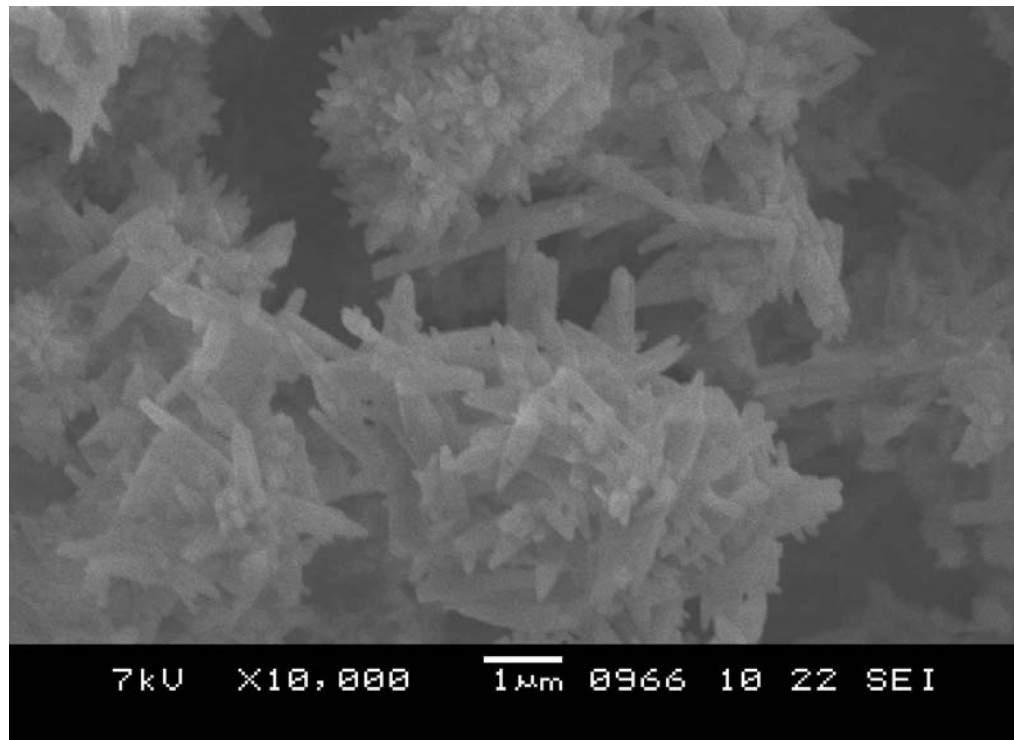
Şekil 5.4 PCC No: 18, Söndürme sıcaklığı 39 °C, reaktivite süresi 15 dk olan ürünün SEM görüntüsü)



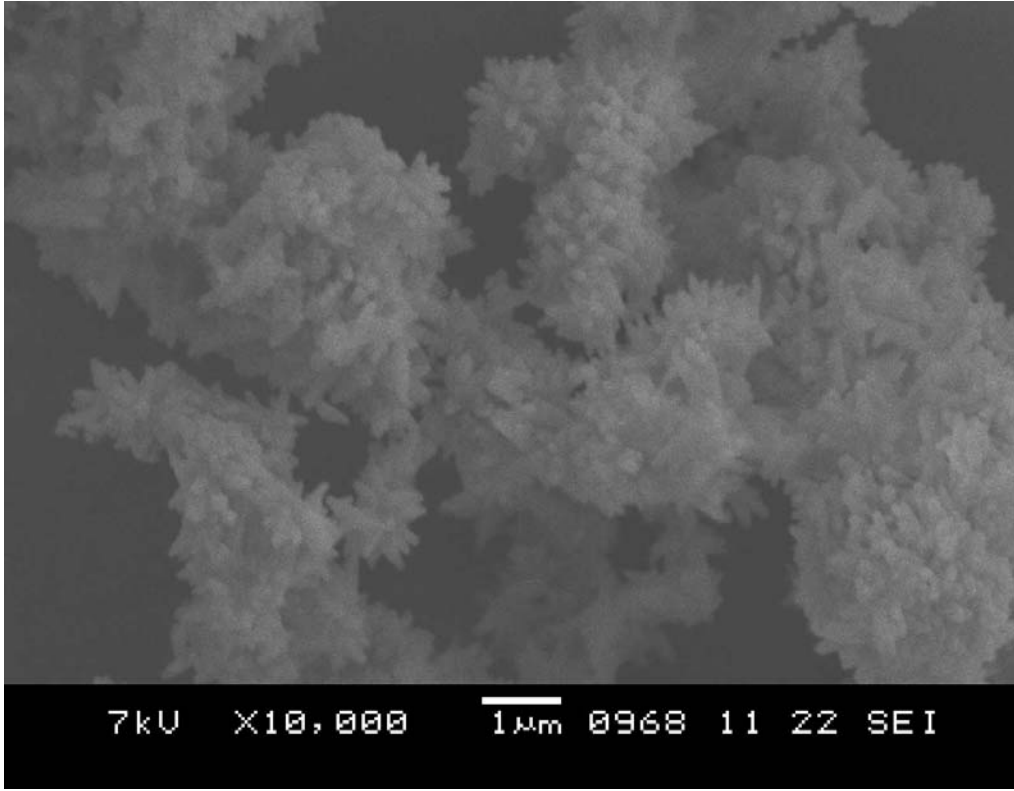
Şekil 5.5 PCC No. 22, Söndürme sıcaklığı 52 °C, reaktivite süresi 4 dk olan ürünün SEM görüntüsü)



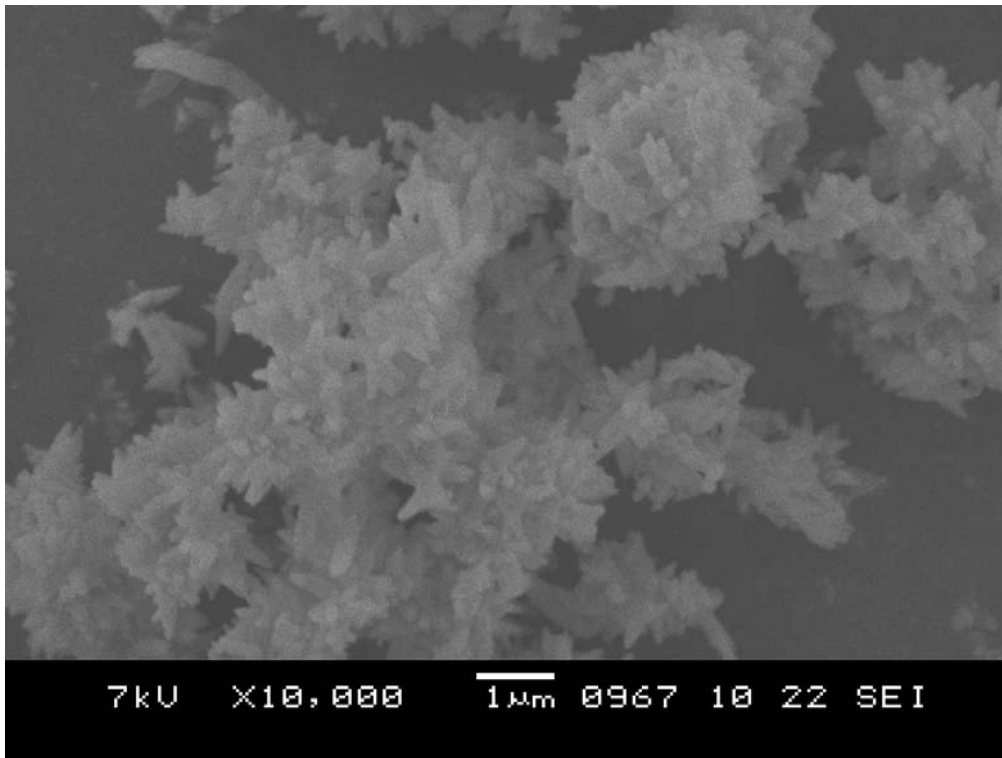
Şekil 5.6 No:39, Söndürme sıcaklığı 80 °C olan ürünün SEM görüntüsü



Şekil 5.7 No:40, Söndürme sıcaklığı 86 °C olan ürünün SEM görüntüsü



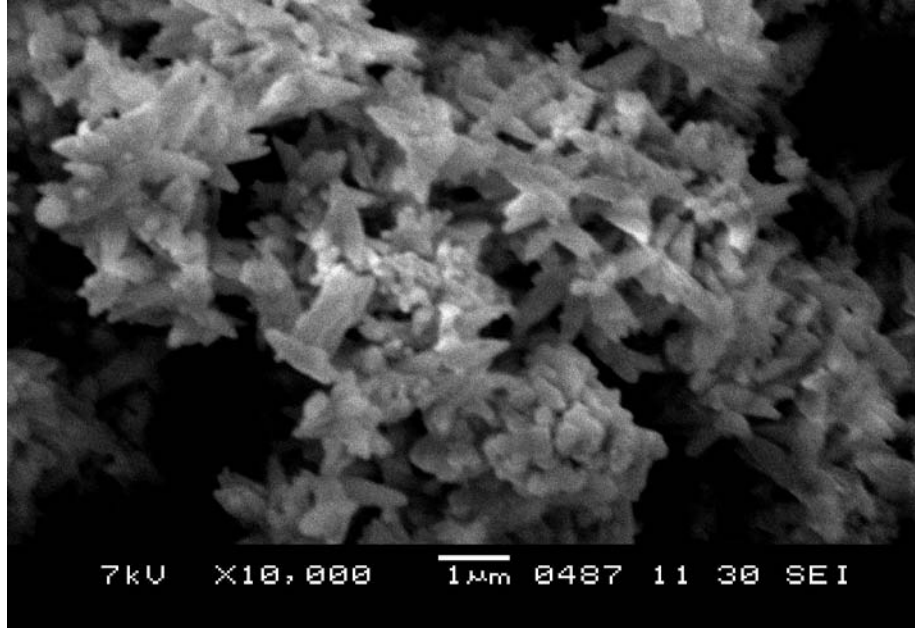
Şekil 5.8 No:41, Söndürme sıcaklığı 92 °C ve CaO %97 olan ürünün SEM görüntüsü



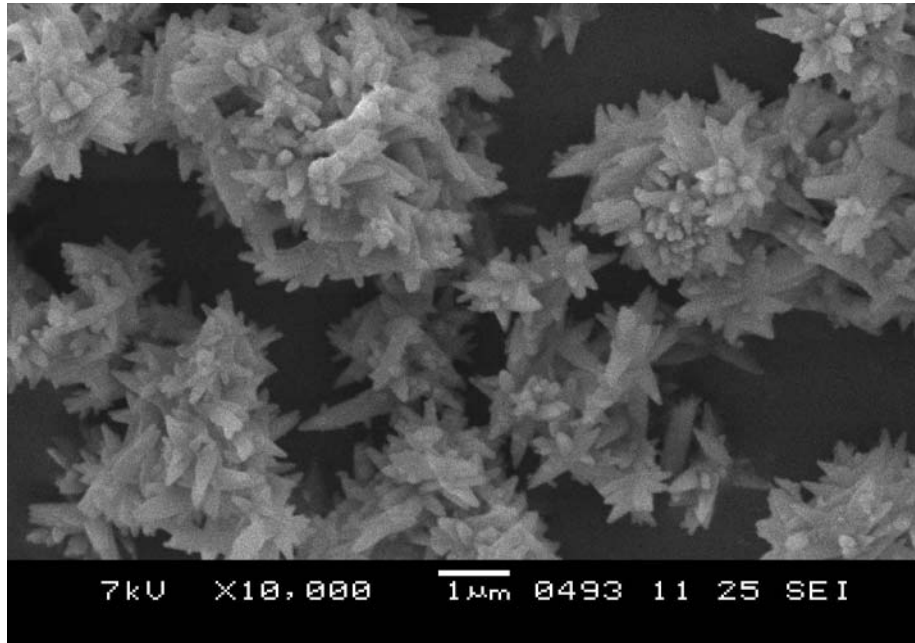
Şekil 5.9 No:45, Söndürme sıcaklığı 86 °C ve CaO %93,5 olan ürünün SEM görüntüsü

5.3.2 Katkı Maddeleri Etkisi

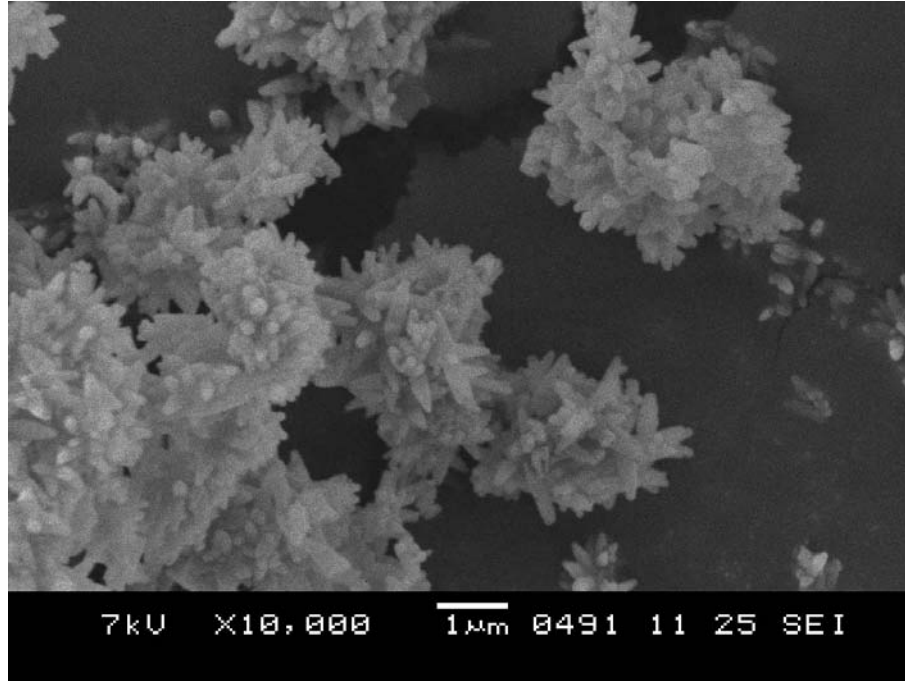
Aşağıda 55,57 ve 58 nolu PCC üretimlerinden alınan numunelerin SEM resimleri görülmektedir. Bu resimlerden görüldüğü üzere şeker katkısı ile bu testlerde de ince ürün oluştuğu gözlenmiştir.



Şekil 5.10 No: 55, Söndürme sıcaklığı 90 °C ve şeker katkılı ürünün SEM görüntüsü



Şekil 5.11 No: 57, Söndürme sıcaklığı 98 °C ve şeker katkılı ürünün SEM görüntüsü



Şekil 5.12 No: 58, Söndürme sıcaklığı 84 °C ve şeker katkıli ürünün SEM görüntüsü

Ayrıca % 0,3'ün üzerindeki şeker ile yapılan PCC'lerin bozuk , %0,1 - %0,3 arasında şeker ile yapılanların sıcaklığının sabit olduğu durumlarda normal görünümlü, iyi olduğu görülmektedir. Yüksek şeker (%1) PCC'leri çok ince yapıp aglomere edip kaba ağır görünüm verdiği tespit edilmiştir. 81-86 numaralı numunelerin özeti aşağıdaki tablodaki gibidir;

Tablo 5.3 Şeker katkıli numune analizleri

No	Reaktör Sıcaklığı (°C)	Şeker (%)	Yoğunluk (gr/cm ³)	Açıklama
81	31	0,1	0,34	kaba taneli
82	31	0,3	0,28	kısmen iyi
83	31	1	0,42	kaba taneli
84	42	0,1	0,22	standart pcc görünümlü
85	42	0,3	0,26	kısmen iyi
86	42	1	0,44	kaba taneli

Soğuk şarj yapılan (31 °C) durumlarda 0,3 şeker oranı fazla, 0,1 şeker oranı ise çok az gelmiş olmalı ki her iki durumda da aglomera PCC'ler elde edilmiştir.%1 şeker oranı ile elde edilen PCC ise soğuk şarj serisinin en iri tanelisi olmuştur.31 °C derecede sıcaklığın rijit kontrol edildiği şarjlar için şeker oranı %0,1 ila %0,3 arasında olması gerektiği sonucu çıkarılabilir .Bu durumu sınamak için yaklaşık %0,2 şeker oranlı 88 nolu deneme yapılmış olup standart görünümlü ürün elde edilmiştir.(Dökme yoğ.:0,2 gr/cm³)

Sıcak şarj yapılan (43 °C) durumlarda %0,1-0,3 şeker oranı ile standart görünümlü PCC'ler elde edilebilecektir.Literatürde belirtildiği üzere aynı reaksiyon -başlangıç-sıcaklıklarında artan şeker oranları inceliği&aglomerasyon eğilimini arttıracaktır. 85 ve 86 nolu PCC'ler aglomera PCC'lerdir.

Sıcaklığın rijit kontrol edilmediği 73 ve 78 nolu denemelerde , şeker kullanılmamasına karşın standart görünümlü PCC elde edilmiştir. Bu numunelerin başlangıç sıcaklığı :39 °C- bitiş sıcaklığı 43 °C' dir. Başlangıç sıcaklığının rijit kontrolünün ayrık kristallerin oluşmasını engelleyebileceği literatürde belirtilmektedir.

5.3.3 Kirecin Tane Fraksiyonunun Etkisi

Tane fraksiyonunun söndürme sıcaklığına etkisi tespit edilmiştir. Büyük tane fraksiyonlarında istenen söndürme sıcaklığına (90 °C) daha hızlı ve daha yüksek yoğunlukta kireç sütü elde edilerek ulaşılmaktadır. Bu da reaksiyon kireç sütü katı oranı olan %8'e ulaşmak için uygulanan kireç sütünün dinlendirilerek suyu alınır. Bu nedenle proje çalışmamızda 0-20 mm tane fraksiyonunu kullanmayı tercih ettik.

5.3.4 Beyazlık

Kullanılacak CaO ve proses sonucunda çıkan PCC'nin örnek numuneleri kalsit üreten diğer bir fabrikada beyazlık testlerine tabii tutulmuştur. Beyazlık testinde X-Rite marka SP 60 modeli beyazlık, grilik ve sarılık ölçümü yapan cihaz

kullanılmıştır. 3.nolu numunenin kireç beyazlığı 83 olduğu için başarız bulunmuş ve çalışma iptal edilmiştir.

İyi bir PCC eldesi için min %90 beyazlıkta üretim yapılmalıdır. Bunun içinde proses başlangıcındaki CaCO_3 taşının beyazlığından başlayarak beyazlık testi yapılmalıdır.

5.3.5 Yağ ve DOP Emme Oranı

Tübitak'da yapılan analizde Dop ve yağ emme oranımız kabul edilebilir değerlerin çok üstünde çıkmıştır. Bu değerlerin ortalama olarak 15-30 ml/100 gr olması tercih edilmesine karşın Ek 9'da görüleceği üzere bizim ürünümüzde 100 – 125 ml/100 gr çıkmıştır. Bu oranların çok yüksek çıkması malzemenin plastisitesini bozduğu için istenmemektedir. Tesisin kapatılması ile beraber bu konuda bir aşama sağlanamamıştır.

BÖLÜM ALTI

SONUÇ

Presipite Kalsiyum Karbonat üretim yönteminin ele alındığı bu tezde tesisin açık kaldığı süre içerisinde 86 adet numune üretilmiştir. Fakat istenen ve piyasada geçerli olan PCC üretimi gerçekleştirilememiştir yine de tesis kapatılana kadar elde edilen bilgiler PCC üretiminde bundan sonra bize oldukça fayda sağlayacaktır.

Farklı 86 numune üzerinde yapılan incelemede PCC üretimini etkileyen faktörler ortam koşulları değiştirilerek irdelenmiştir. Tane fraksiyonu olarak farklı 3 boyutta başlatılan çalışma söndürme sıcaklığına etkisi nedeniyle 0-20 mm'de karar kılınarak devam ettirilmiştir. Sonrasında beyazlığın çok önemli bir parametre olması dolayısıyla her numunede yapılan beyazlık testi sonucuna göre minimum %90 beyazlığa sahip CaO'lerle çalışılmaya karar verilmiş ve elde edilen PCC numunelerinin minimum %95 çıktığı tespit edilmiştir. PCC kalitesine etki eden reaksiyon sıcaklığında ise 40 °C yakalandığında uzun rhombic ve kaba scalenohedral kristallerin oluştuğu, sıcaklık yükseltildiğinde (50 °C) ise çok ince Aragonit kristallerinin oluştuğu tespit edilmiştir. PCC üretiminde literatür taraması sonucunda şeker kullanımı ile bilgilere ulaşılmıştır. Yapılan laboratuvar çalışmalarında , soğuk şarj yaptığımızda % 0,3 şeker oranının fazla, % 0,1 şeker oranının ise çok az geldiğini görülmüştür her iki durumda da aglomera PCC'ler elde edilmiştir. %1 şeker oranı ile elde edilen PCC ise soğuk şarj serisinin daha iri boyutlu olduğu tespit edilmiştir. Dolayısıyla sıcaklığın 30-35 °C olduğu durumlarda şeker oranı %0,1 - %0,3 arasında olması gerektiği sonucu çıkarılabilir. Sıcak şarj yapılan (43 °C) durumlarda ise % 0,1-% 0,3 şeker oranı ile standart görünümlü PCC'ler elde edilmiştir.

Tesisin kapatılmasına yakın yapılan son denemeler irdelendiğinde tane fraksiyonu, kristal yapısı ve beyazlık gibi temel ve en önemli parametrelerde aşama kaydedildiği açıkça görülmektedir fakat yağ emme ve dop oranının normalin 10 kat

üzerinde çıkması nedeniyle çalışmalara farklı bir açıdan bakılması gerekliliğini ortaya çıkarmıştır. Tesisin taşınma süreci bittiğinde eksik kalan bu parametre üzerinde çalışılacak Avrupa ve Türkiye’de henüz yaygın olmayan bu üretim yönteminin yaygınlaşması ile beraber ülkemiz genelinde pazar payının artmasına katkıda bulunmaya çalışılacaktır.

KAYNAKLAR

Chapnerkar, V.D. ve Badgujar, M.N. (1994). *Patent: us5332564.*
<http://www.delphion.com/>

Çiçek, T. (1999). *Kireç ve Kullanımı. 3. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu,*
 İzmir, 184-194.

Çiçek, T. (2007 Aralık 20). (Kişisel Görüşme)

Erol, B., Kayı, A. Ve Bayraktaroğlu, Ş.Ş. (1998). *Kireç ve Kireçtaşı. Kireç Üreticileri Birliği Yayını.*

International Lime Assosation (2003). 3 Ocak 2004,
<http://www.internationallime.org/>

Kılıç, Ö. ve Anıl, M. (2005). *Farklı Kalsinasyon Ortamlarının Kireç Üretimi Üzerindeki Etkilerinin Araştırılması. Madencilik TMMOB Maden Müh. Odası Dergisi. 44/2, 19-28*

Lokman, L (2000). *Kireç KÜB Yayınları*

Oates, J.A.H. (1998). *Lime and Limestone.* Wiley VCH

Richard, D. ve Wise, K.J. (1998). *Patent: us5741471.* <http://www.delphion.com/>

Sisson, C.G., Foster, J.L. ve Myers, C.B. (1969). *Patent: us3443890.*
<http://www.delphion.com/>

Tsuneyoshi, S., Ryogo, T. Ve Toshio, K. (1997). *Patent: us5695733*
<http://www.delphion.com/>

us3126253, (1964). *Patent*. <http://www.delphion.com/>

Woode, R. ve Derek, A. (1977). *Patent: us4018877*, <http://www.delphion.com/>

EKLER

EK A. Tübitak Raporları – Tane fraksiyonu ve beyazlık ölçümleri

EK B. Tübitak Raporları – Yağ ve Dop Emme ölçümleri



TÜRKİYE BİLİMSEL VE TEKNİK ARAŞTIRMA KURUMU
MARMARA ARAŞTIRMA MERKEZİ



P.K.21, 41470 GEBZE – KOCAELİ
Tel.: (0262) 641 23 00 Fax: (0262) 641 23 09
http://www.mam.gov.tr

MALZEME ENSTİTÜSÜ

ANALİZ RAPORU

(Endüstriyel Teknik Denetim Hizmeti)

Rapor no : B.02.1.TBT.5.01.09.00/4874 17680

Rapor tarihi : 03 Kasım 2004

Talep eden : Öztüre Kireççilik A.Ş.
Adres : Kızılay İş Merkezi Alsancak-İZMİR

Konusu : Tane boyut dağılım tayini

Bu raporda yer alan sonuçlar, sadece incelenen numunelere aittir.

Onaylayan

Dr.Esin GÜNAY
ME Endüstriyel Hizmet Sorumlusu



Bu rapor ve sonuçları Enstitünün yazılı izni olmadan ticaret ve reklam amaçları ile tamamen veya kısmen çoğaltılamaz veya yayımlanamaz. Ayrıca Kamu Kurumları dışında hiçbir forma bu rapora hukuki işlemlerde delil olarak kullanamaz.
Raporlarda * işaretli analizler akredite edilmiştir.

Bu rapor 2 sayfa olup, 1 aslı ve 1 kopya halinde hazırlanmıştır.

Sayfa 1/2



TÜRKİYE BİLİMSEL VE TEKNİK ARAŞTIRMA KURUMU
MARMARA ARAŞTIRMA MERKEZİ



MALZEME ENSTİTÜSÜ

P.K.21, 41470 GEBZE – KOCAELİ
Tel.: (0262) 641 23 00 Fax: (0262) 641 23 09
http://www.mam.gov.tr

Rapor no : B.02.1.TBT.5.01.09.00/ 4874 17680
Talep eden : Öztüre Kireççilik A.Ş
Talep edenin adresi : Kızılay İş Merkezi Alsancak-İZMİR

Örnek	: Precipite kalsiyum karbonat	Son kullanım tarihi	: -
Örnek sayısı	: 3	Enstitü örnek kayıt no	: 04/3570/ 1-3
Örneğin getiriliş şekli	: Müşteri tarafından	Kabul tarihi ve saati	: 27/10/2004 10.00
Kabul anındaki durumu	: Uygun	Analiz tarihi	: 01/11/2004

Şahit numune bilgileri : () Müşteriye geri iade (x) Şahit numune mevcut () Şahit numune alınmamıştır

ÖZTÜRK Holding'den 27.10.2004 tarih ve MAM-19733 numaralı yazısı ile ağız kapalı naylon torba içinde gelen 3 adet precipite kalsiyum karbonat numunesinde tane boyut ölçümünün belirlenmesi istenmiştir. Her üç numune de nonidet katkılı destile su içinde 15 dakika cihazın küçük hacim ünitesinde karıştırılmış ve lazer tekniği ile çalışan Malvern Mastersizer-X cihazında tane iriliği dağılımı ölçülmüştür. Analiz sonuçları aşağıda verilmiştir.

Numune Adı/Kodu	d(0.10)	d(0.50)	d(0.90)
PCC-32	0.27 µm	3.16 µm	6.87 µm
PCC-33	0.26 µm	2.75 µm	7.02 µm
PCC-34	0.26 µm	3.22 µm	7.20 µm

d(0.10) : Numunenin % 10'unun geçtiği boyut
d(0.50) : Numunenin % 50'sinin geçtiği boyut
d(0.90) : Numunenin % 90'ının geçtiği boyut

Açıklamalar: 1. Numunelere ait tane boyut dağılım eğrisi, kümülatif elek altı eğrisi ve standart sapma değerleri EK'de sunulmuştur.
2. Cihazın hassasiyeti ± % 5'dir.

Sorumlu İmzalar:

Dr. Mustafa KARA
Araştırmacı

Bu rapor ve sonuçları Enstitünün yazılı izni olmadan ticaret ve reklam amaçları ile tamamen veya kısmen çoğaltılamaz veya yayımlanamaz. Ayrıca Kamu Kurumları dışında hiçbir firmayı bu raporu hukuki işlemlerde delil olarak kullanamaz.

Raporun tıbbi amaçlar için kullanılması yasaktır.

Bu rapor 2 sayfa olup, 1 asıl ve 1 kopya halinde hazırlanmıştır.

Sayfa 2 / 2



MASTERSIZER

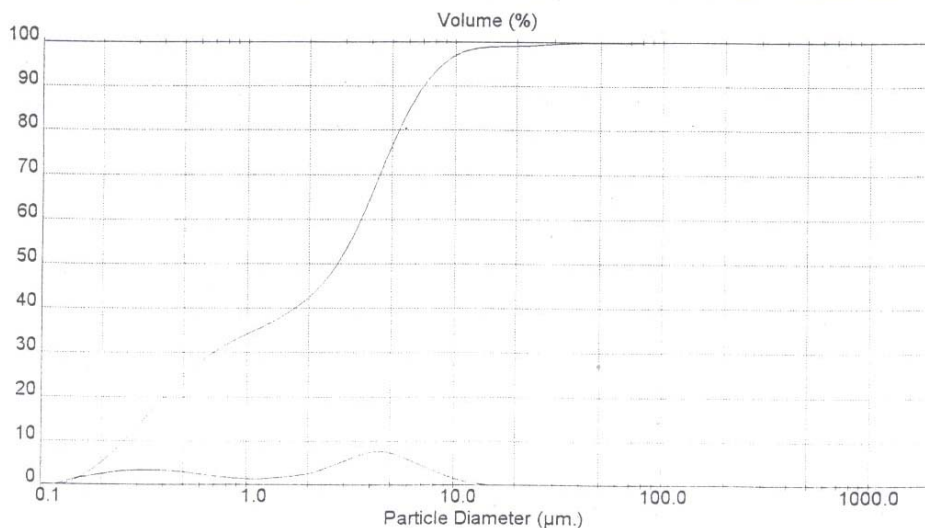
Result: Analysis Report

Sample Details		
Sample ID: PCC - 33	Run Number: 3	Measured:
Sample File: END	Record Number: 845	Analysed: 1 Nov 2004 14:40
Sample Path: C:\SIZER\DATA\		Result Source: Averaged
Sample Notes: NONİDET KATKILI DESTİLE SU İCİNDE CİHAZDA 15' KATİSTİRİLDİ		
OZTURE HOLDİNG		

System Details			
Range Lens: 45 mm	Beam Length: 2.40 mm	Sampler:	Obscuration: 16.8 %
Presentation: 2NHE	[Particle R.I. = (1.5330, 0.1000);	Dispersant R.I. = 1.4000]	Residual: 0.147 %
Analysis Model: Polydisperse			
Modifications: None			

Result Statistics			
Distribution Type: Volume	Concentration = 0.0056 %Vol	Density = 1.000 g / cub. cm	Specific S.A. = 7.7436 sq. m / g
Mean Diameters:	D (v, 0.1) = 0.26 μ m	D (v, 0.5) = 2.75 μ m	D (v, 0.9) = 7.02 μ m
D [4, 3] = 3.35 μ m	D [3, 2] = 0.77 μ m	Span = 2.457E+00	Uniformity = 8.947E-01

Size Low (μ m)	In %	Size High (μ m)	Under%	Size Low (μ m)	In %	Size High (μ m)	Under%
0.05	0.11	0.12	0.12	2.83	8.10	3.49	58.99
0.12	1.43	0.15	1.54	3.49	10.05	4.30	69.03
0.15	2.64	0.19	4.18	4.30	10.16	5.29	79.17
0.19	3.64	0.23	7.81	5.29	8.45	6.52	87.62
0.23	4.34	0.28	12.16	6.52	5.88	8.04	93.51
0.28	4.68	0.35	16.84	8.04	3.42	9.91	96.93
0.35	4.62	0.43	21.46	9.91	1.56	12.21	98.49
0.43	4.20	0.53	25.65	12.21	0.49	15.04	98.97
0.53	3.51	0.65	29.16	15.04	0.14	18.54	99.11
0.65	2.76	0.81	31.92	18.54	0.16	22.84	99.27
0.81	2.19	1.00	34.11	22.84	0.26	28.15	99.54
1.00	2.01	1.23	36.12	28.15	0.25	34.69	99.78
1.23	2.27	1.51	38.39	34.69	0.16	42.75	99.94
1.51	2.86	1.86	41.25	42.75	0.06	52.68	100.00
1.86	3.92	2.30	45.17	52.68	0.00	64.92	100.00
2.30	5.71	2.83	50.88	64.92	0.00	80.00	100.00



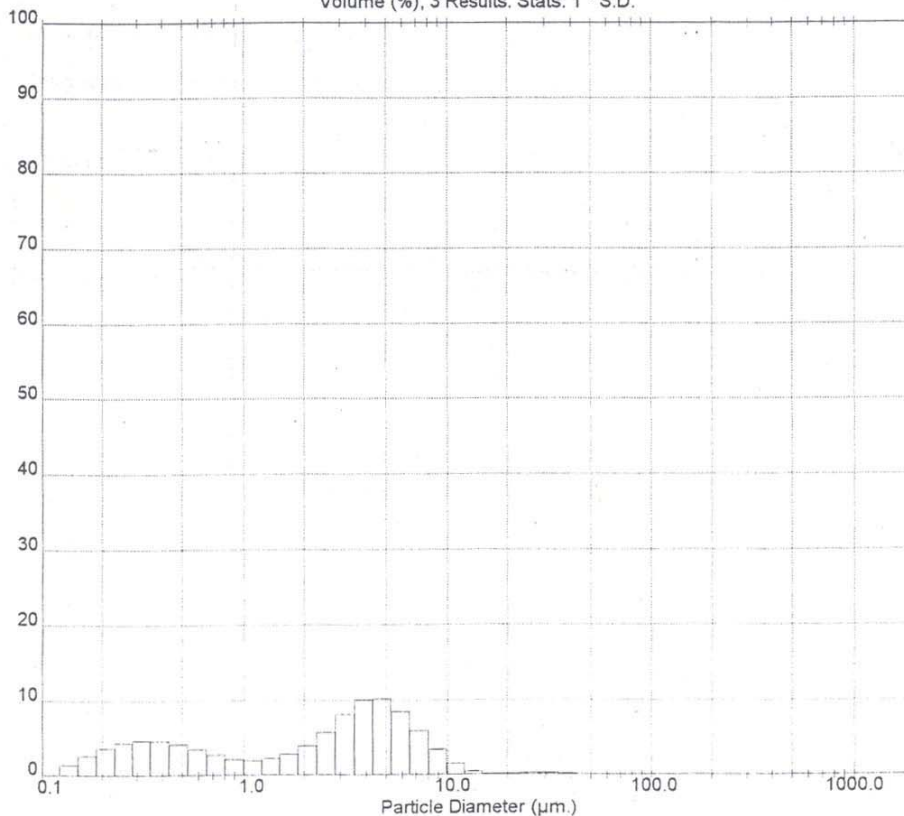


MASTERSIZER

Result Statistics Report

Distribution Type: Volume						Number of Results In Statistics: 3					
No	Size (µm)	Min. In%	Max. In%	Mean In%	Stan. Devn.	No	Size (µm)	Min. In%	Max. In%	Mean In%	Stan. Devn.
1	0.05	0.11	0.11	0.11	0.00	17	2.83	8.09	8.11	8.10	0.00
2	0.12	1.43	1.43	1.43	0.00	18	3.49	10.04	10.06	10.05	0.01
3	0.15	2.64	2.64	2.64	0.00	19	4.30	10.15	10.17	10.16	0.01
4	0.23	3.64	3.64	3.64	0.00	20	5.29	8.44	8.46	8.45	0.01
5	0.28	4.34	4.35	4.34	0.00	21	6.52	5.86	5.90	5.88	0.02
6	0.35	4.68	4.68	4.68	0.00	22	8.04	3.40	3.45	3.42	0.02
7	0.43	4.62	4.62	4.62	0.00	23	9.91	1.54	1.58	1.56	0.02
8	0.53	4.19	4.20	4.20	0.00	24	12.21	0.48	0.50	0.49	0.01
9	0.65	3.50	3.51	3.51	0.00	25	15.04	0.10	0.15	0.14	0.02
10	0.81	2.75	2.76	2.76	0.00	26	18.54	0.15	0.18	0.16	0.01
11	1.00	2.19	2.19	2.19	0.00	27	22.84	0.26	0.27	0.26	0.00
12	1.23	2.00	2.01	2.01	0.00	28	28.15	0.23	0.26	0.25	0.01
13	1.51	2.27	2.27	2.27	0.00	29	34.69	0.12	0.18	0.16	0.03
14	1.86	2.86	2.86	2.86	0.00	30	42.75	0.04	0.07	0.06	0.02
15	2.30	3.92	3.92	3.92	0.00	31	52.68	0.00	0.00	0.00	0.00
16	2.83	5.71	5.71	5.71	0.00	32	64.92	0.00	0.00	0.00	0.00
							80.00	0.00	0.00	0.00	0.00

Volume (%), 3 Results. Stats: 1 * S.D.





MASTERSIZER

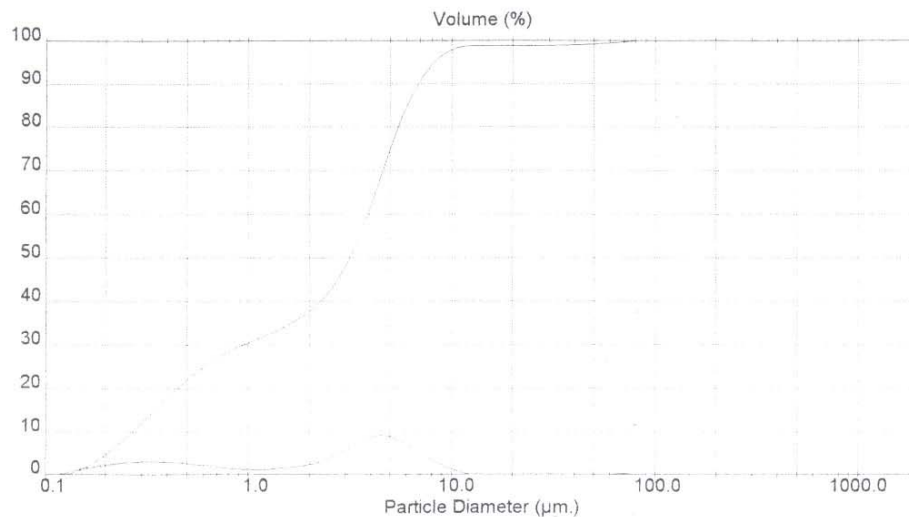
Result: Analysis Report

Sample Details		
Sample ID: PCC - 32	Run Number: 3	Measured:
Sample File: END	Record Number: 841	Analysed: 1 Nov 2004 12:20
Sample Path: C:\SIZERX\DATA\		Result Source: Averaged
Sample Notes: NONİDET KATKILI DESTİLE SU İCİNDE CİHAZDA 15' KATİSTİRİLDİ		
OZTURE HOLDİNG		

System Details			
Range Lens: 45 mm	Beam Length: 2.40 mm	Sampler:	Obscuration: 20.1 %
Presentation: 2NHE	[Particle R.I. = (1.5330, 0.1000)]	Dispersant R.I. = 1.4000	Residual: 0.134 %
Analysis Model: Polydisperse			
Modifications: None			

Result Statistics			
Distribution Type: Volume	Concentration = 0.0074 %Vol	Density = 1.000 g / cub. cm	Specific S.A. = 7.0578 sq. m / g
Mean Diameters:	D (v, 0.1) = 0.27 um	D (v, 0.5) = 3.16 um	D (v, 0.9) = 6.87 um
D [4, 3] = 3.82 um	D [3, 2] = 0.85 um	Span = 2.087E+00	Uniformity = 8.541E-01

Size Low (um)	In %	Size High (um)	Under%	Size Low (um)	In %	Size High (um)	Under%
0.05	0.10	0.12	0.11	2.83	8.56	3.49	54.47
0.12	1.28	0.15	1.37	3.49	11.45	4.30	65.91
0.15	2.36	0.19	3.74	4.30	12.12	5.29	78.01
0.19	3.26	0.23	6.99	5.29	10.04	6.52	88.05
0.23	3.89	0.28	10.88	6.52	6.53	8.04	94.58
0.28	4.18	0.35	15.06	8.04	3.26	9.91	97.84
0.35	4.12	0.43	19.18	9.91	1.03	12.21	98.87
0.43	3.74	0.53	22.92	12.21	0.00	15.04	98.88
0.53	3.11	0.65	26.03	15.04	0.00	18.54	98.88
0.65	2.43	0.81	28.46	18.54	0.00	22.84	98.88
0.81	1.92	1.00	30.38	22.84	0.00	28.15	98.88
1.00	1.74	1.23	32.12	28.15	0.10	34.69	98.98
1.23	1.97	1.51	34.09	34.69	0.16	42.75	99.14
1.51	2.53	1.85	36.62	42.75	0.20	52.68	99.34
1.86	3.63	2.30	40.26	52.68	0.26	64.92	99.60
2.30	5.64	2.83	45.90	64.92	0.40	80.00	100.00



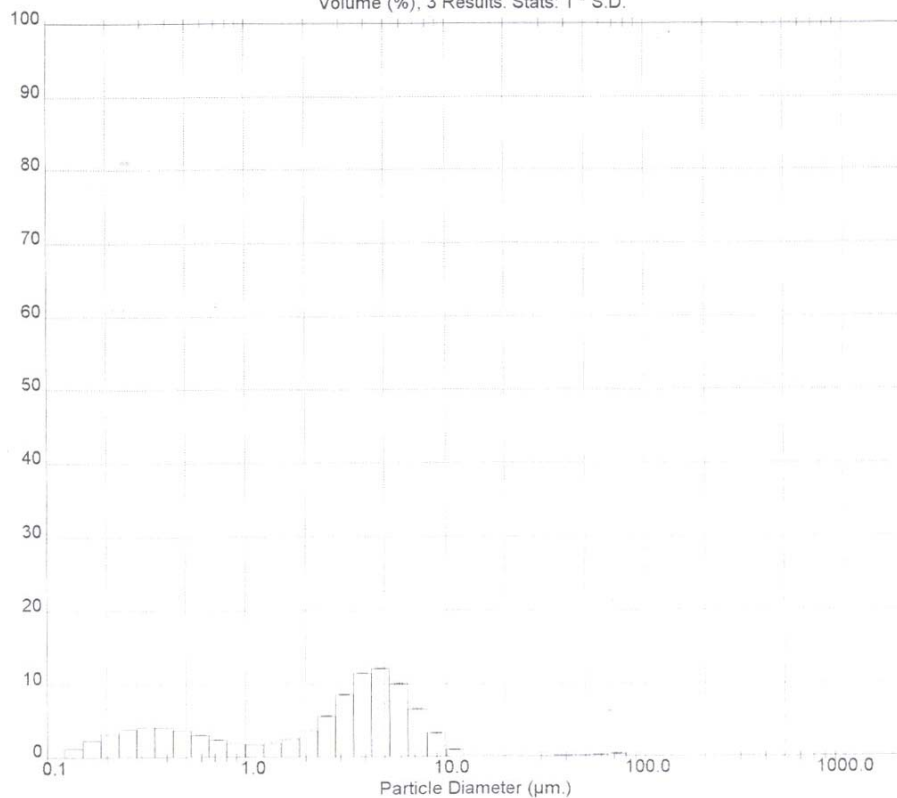


MASTERSIZER

Result Statistics Report

Distribution Type: Volume						Number of Results In Statistics: 3					
No	Size (um)	Min. In%	Max. In%	Mean In%	Stan. Devn.	No	Size (um)	Min. In%	Max. In%	Mean In%	Stan. Devn.
1	0.05	0.10	0.10	0.10	0.00	17	2.83	8.51	8.62	8.56	0.04
2	0.12	1.28	1.28	1.28	0.00	18	3.49	11.43	11.49	11.45	0.03
3	0.15	2.36	2.36	2.36	0.00	19	4.30	12.09	12.16	12.12	0.03
4	0.23	3.25	3.26	3.26	0.00	20	5.29	9.95	10.14	10.04	0.08
5	0.28	3.88	3.89	3.89	0.01	21	6.52	6.42	6.65	6.53	0.10
6	0.35	4.18	4.19	4.18	0.01	22	8.04	3.17	3.36	3.26	0.08
7	0.43	4.12	4.14	4.12	0.01	23	9.91	0.97	1.08	1.03	0.04
8	0.53	3.73	3.75	3.74	0.01	24	12.21	0.00	0.00	0.00	0.00
9	0.65	3.10	3.12	3.11	0.01	25	15.04	0.00	0.00	0.00	0.00
10	0.81	2.42	2.44	2.43	0.01	26	18.54	0.00	0.00	0.00	0.00
11	1.00	1.91	1.92	1.92	0.01	27	22.84	0.00	0.00	0.00	0.00
12	1.23	1.74	1.75	1.74	0.01	28	28.15	0.08	0.11	0.10	0.01
13	1.51	1.96	1.98	1.97	0.01	29	34.69	0.15	0.17	0.16	0.01
14	1.86	2.52	2.55	2.53	0.01	30	42.75	0.19	0.22	0.20	0.01
15	2.30	3.60	3.66	3.63	0.02	31	52.68	0.20	0.29	0.26	0.04
16	2.83	5.60	5.69	5.64	0.03	32	64.92	0.25	0.52	0.40	0.11
							80.00				

Volume (%), 3 Results. Stats: 1 * S.D.





MASTERSIZER

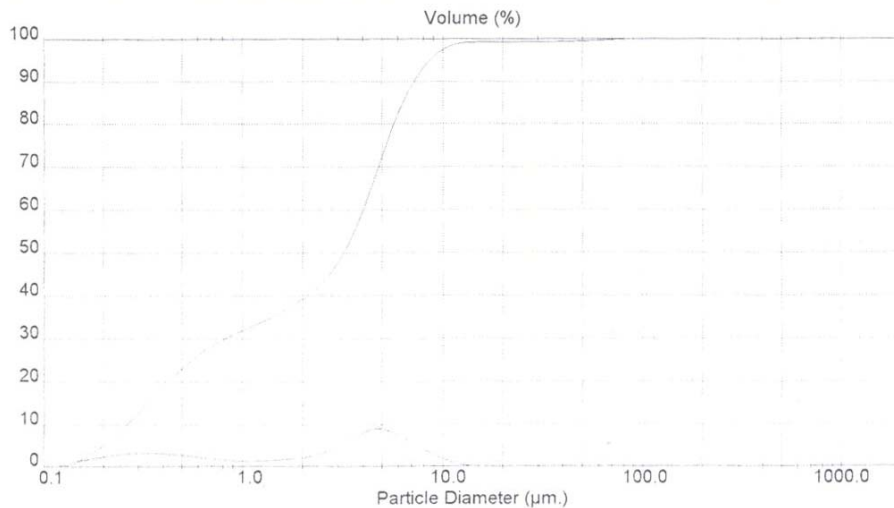
Result: Analysis Report

Sample Details		
Sample ID: PCC - 34	Run Number: 3	Measured:
Sample File: END	Record Number: 849	Analysed: 1 Nov 2004 15:19
Sample Path: C:\SIZER\DATA\		Result Source: Averaged
Sample Notes: NONİDET KATKILI DESTİLE SU İCİNDE CİHAZDA 15' KATİSTİRİLDİ		
OZTURE HOLDING		

System Details			
Range Lens: 45 mm	Beam Length: 2.40 mm	Sampler:	Obscuration: 23.0 %
Presentation: 2NHE	[Particle R.I. = (1.5330, 0.1000)]:	Dispersant R.I. = 1.4000	
Analysis Model: Polydisperse			Residual: 0.140 %
Modifications: None			

Result Statistics			
Distribution Type: Volume	Concentration = 0.0086 %Vol	Density = 1.000 g / cub. cm	Specific S.A. = 7.3215 sq. m / g
Mean Diameters:	D (v, 0.1) = 0.26 um	D (v, 0.5) = 3.22 um	D (v, 0.9) = 7.20 um
D [4, 3] = 3.72 um	D [3, 2] = 0.82 um	Span = 2.158E+00	Uniformity = 8.308E-01

Size Low (um)	In %	Size High (um)	Under%	Size Low (um)	In %	Size High (um)	Under%
0.05	0.10	0.12	0.12	2.83	7.27	3.49	53.22
0.12	1.36	0.15	1.47	3.49	10.46	4.30	63.67
0.15	2.51	0.19	3.99	4.30	11.93	5.29	75.60
0.19	3.46	0.23	7.44	5.29	10.51	6.52	86.10
0.23	4.11	0.28	11.55	6.52	7.29	8.04	93.40
0.28	4.40	0.35	15.94	8.04	4.04	9.91	97.44
0.35	4.30	0.43	20.25	9.91	1.60	12.21	99.04
0.43	3.87	0.53	24.11	12.21	0.22	15.04	99.26
0.53	3.20	0.65	27.31	15.04	0.00	18.54	99.26
0.65	2.51	0.81	29.82	18.54	0.00	22.84	99.26
0.81	2.02	1.00	31.84	22.84	0.00	28.15	99.26
1.00	1.90	1.23	33.74	28.15	0.07	34.69	99.33
1.23	2.10	1.51	35.84	34.69	0.11	42.75	99.44
1.51	2.41	1.86	38.25	42.75	0.12	52.68	99.56
1.86	3.08	2.30	41.33	52.68	0.22	64.92	99.78
2.30	4.61	2.83	45.94	64.92	0.22	80.00	100.00



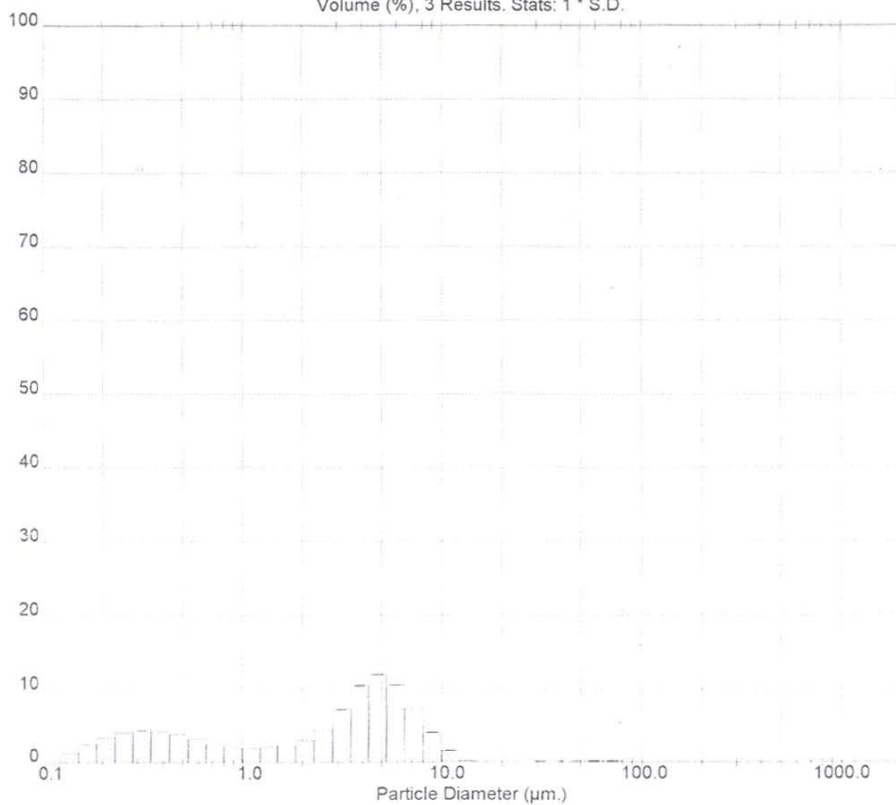


MASTERSIZER

Result Statistics Report

Distribution Type: Volume						Number of Results In Statistics: 3					
No	Size (um)	Min. In%	Max. In%	Mean In%	Stan. Devn.	No	Size (um)	Min. In%	Max. In%	Mean In%	Stan. Devn.
1	0.05	0.10	0.10	0.10	0.00	17	2.83	7.24	7.29	7.27	0.02
2	0.12	1.36	1.37	1.36	0.00	18	3.49	10.43	10.49	10.46	0.03
3	0.15	2.51	2.52	2.51	0.00	19	4.30	11.91	11.97	11.93	0.03
4	0.19	3.45	3.46	3.46	0.00	20	5.29	10.49	10.53	10.51	0.02
5	0.23	4.10	4.11	4.11	0.01	21	6.52	7.28	7.32	7.29	0.02
6	0.28	4.39	4.40	4.40	0.01	22	8.04	3.98	4.11	4.04	0.05
7	0.35	4.30	4.31	4.30	0.01	23	9.91	1.55	1.66	1.60	0.05
8	0.43	3.86	3.87	3.87	0.00	24	12.21	0.20	0.23	0.22	0.01
9	0.53	3.19	3.20	3.20	0.00	25	15.04	0.00	0.00	0.00	0.00
10	0.65	2.50	2.51	2.51	0.00	26	18.54	0.00	0.00	0.00	0.00
11	0.81	2.02	2.02	2.02	0.00	27	22.84	0.00	0.00	0.00	0.00
12	1.00	1.89	1.90	1.90	0.00	28	28.15	0.00	0.10	0.07	0.05
13	1.23	2.09	2.10	2.10	0.01	29	34.69	0.00	0.17	0.11	0.08
14	1.51	2.40	2.41	2.41	0.01	30	42.75	0.00	0.19	0.12	0.09
15	1.86	3.07	3.09	3.08	0.01	31	52.68	0.16	0.29	0.22	0.06
16	2.30	4.58	4.63	4.61	0.02	32	64.92	0.14	0.31	0.22	0.07
	2.83						80.00				

Volume (%), 3 Results, Stats: 1 * S.D.





TÜRKİYE BİLİMSEL VE TEKNOLOJİK ARAŞTIRMA KURUMU
MARMARA ARAŞTIRMA MERKEZİ



KİMYA VE ÇEVRE ENSTİTÜSÜ

P.K.21, 41470 GEBZE – KOCAELİ
Tel.: (0262) 641 23 00 Fax: (0262) 641 23 09
http://www.mam.gov.tr

Rapor no : B.02.1.TBT.5.01.12.00- 5249 19931
Talep eden : Öztüre Kireççilik San. ve Tic. A.Ş.
Talep edenin adresi : Şehit Nevres Bulvarı Kızılay İş Merkezi 3/7 İzmir

Örnek : Kalsiyum Karbonat	Son kullanım tarihi	: -
Örnek sayısı : 1	Enstitü örnek kayıt no	: 05/4312/1
Örneğin getiriliş şekli : Müşteri tarafından	Kabul tarihi ve saati	: 18/11/2005
Kabul anındaki durumu : Uygun	Analiz tarihi	: 21/11/2005

Şahit numune bilgileri : () Müşteriye geri iade (X) Şahit numune mevcut () Şahit numune alınmamıştır

Öztüre Kireççilik San. ve Tic. A.Ş.'nin 18/11/2005 tarih ve 21009 MAM evrak kayıt numaralı yazısı ile yapılmasını kabul ettiği ve yazılarında "Presibite Kalsiyum Karbonat" olduğunu bildirdikleri bir adet örnekte istenilen analizler yapılmış olup, elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.

Yağ Emmesi, ml/100g	101,8	(TS 2583)
DOP Emmesi, ml/100g	124,6	(TS 2583)
Dökme Yoğunluğu, g/cm ³	2,30	(BS EN ISO 787-11)
Beyazlık değeri, %	100	(Hunter Lab. cihazı)*
Ortalama Tane Boyutu	4,55 µm	(Mastersizer-2000 cihazı)**

Bilgilerinize sunulur.

Açıklamalar: * Referans madde titanyum dioksit'e karşı yapılan okuma sonucu beyazlık değeri bulunmuştur.
** Mastersizer Lazer tekniği ile yapılan tane boyu dağılımı çıktısı ekte verilmektedir.

Sorumlu İmzalar:


Murat KORAL
Araştırmacı

Bu rapor ve sonuçları Enstitünün yazılı izni olmadan ticaret ve reklam amaçları ile tamamen veya kısmen çoğaltılamaz veya yayımlanamaz. Ayrıca Kamu kurumları dışında hiç bir firma bu raporu hukuki işlemlerde delil olarak kullanılamaz.
Raporlarda (*) işaretli analizler akredite edilmiştir.

Bu rapor 2 sayfa olup, 1 asıl ve 1 kopya halinde hazırlanmıştır.

Sayfa 2/2