



FATİH SULTAN MEHMET VAKIF ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
MİMARLIK ANABİLİM DALI
MİMARİ KORUMA-RESTORASYON PROGRAMI

TÜRKİYE’DE KİRECİN ÜRETİM SÜRECİ VE
RESTORASYON UYGULAMALARINDA
KULLANILABİLİRLİĞİ ÜZERİNE BİR ARAŞTIRMA

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HİLAL VAROL

İSTANBUL, 2022



**FATİH SULTAN MEHMET VAKIF ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
MİMARLIK ANABİLİM DALI
MİMARİ KORUMA-RESTORASYON PROGRAMI**

**TÜRKİYE'DE KİRECİN ÜRETİM SÜRECİ VE
RESTORASYON UYGULAMALARINDA
KULLANILABİLİRLİĞİ ÜZERİNE BİR ARAŞTIRMA**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**HİLAL VAROL
(180211002)**

**Danışman
(Doç Dr. Ömer Dabanlı)**

İSTANBUL, 2022

19/10/2022

LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜNE

Mimarlık Anabilim Dalı Mimari Koruma-Restorasyon programı öğrencisi 180211002 numaralı Hilal VAROL'un hazırladığı "Türkiye'de Kirecin Üretim Süreci ve Restorasyon Uygulamalarında Kullanılabilirliği Üzerine Bir Araştırma" konulu Yüksek Lisans tezi ile ilgili Tez Savunma Sınavı, 19/10/2022 Çarşamba günü saat 13:00'da yapılmış, sorulara alınan cevaplar sonunda adayın tezinin **Kabulüne Oy Birliği** ile karar verilmiştir.

Tez adı değişikliği yapılması halinde: Tez adının
.....
şeklinde değiştirilmesi uygundur.

Jüri Üyesi	Karar
1. Doç. Dr. Ömer DABANLI (Danışman)	KABUL
2. Prof. Dr. Namık AYSAL	KABUL
3. Doç. Dr. Lana KUDUMOVIC	KABUL
4.
5.
6. (İkinci Danışman)*.....

*2. Danışman varsa doldurulması gerekmektedir.

ETİK BİLDİRİM

Bu tezin yazılmasında bilimsel ahlak kurallarına uyulduğunu, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, tezin herhangi bir kısmının bağlı olduğum üniversite veya bir başka üniversitedeki başka bir çalışma olarak sunulmadığını beyan ederim.

Hilal Varol

DÜZELTME METNİ

1. İçindekiler kısmı düzenlendi, şekil listesine eklemeler yapıldı.
2. İhtiyaç duyulan bazı analizler yapıldı ve sonuçları eklendi.
3. Önsöz, giriş ve sonuç bölümleri yeniden düzenlendi; eklemeler yapıldı.
4. Metin içindeki atıf, alıntı ve dipnotlar kontrol edilip gerekli düzeltmeler yapıldı.
5. Kaynakçadaki eser adlarıyla ilgili hatalar kontrol edilip tashih edildi.

**TÜRKİYE’DE KİRECİN ÜRETİM SÜRECİ VE
RESTORASYON UYGULAMALARINDA
KULLANILABİLİRLİĞİ ÜZERİNE BİR ARAŞTIRMA**

Hilal Varol

ÖZET

Tarihi harçlarda kullanılan önemli bir bağlayıcı türü olan kireç, kolay elde edilmesi ve kullanımının basitliği sebebiyle yüzyıllar boyunca tercih edilmiş en eski geleneksel bağlayıcılardandır. Kültür varlığı koruma uygulamalarında kullanılan kireçlerin nitelikleri uygulamanın niteliğini, kalitesini ve ömrünü etkilediği gibi aynı zamanda eserin özgünlüğünün korunması ve sürdürülebilirliğiyle de yakından ilgilidir.

Bu çalışmada koruma uygulamalarında önemli bir yeri olan kirecin üretim süreci ve kullanım alanları ele alınarak Türkiye’de üretim konusu ele alınmış, daha sonra da ülkemizde restorasyon uygulamalarında kullanılmak üzere piyasaya sürülen kireçlerden alınan örneklerin nitelikleri ve kullanılabilirliği deneysel çalışmalarla araştırılmıştır.

Tezin birinci bölümünde, tarihsel süreç içerisinde yapılarda kullanılan bağlayıcı çeşitleri ve gelişimleri incelenmiştir. İkinci bölümde, kirecin üretim süreci ve üretim şartları incelenmiştir. Üçüncü bölümde kirecin sınıflandırılması, kullanım alanları incelenmiştir. Dördüncü bölümde seçilen örnekler üzerinde gerçekleştirilen laboratuvar çalışmaları, analizler ve deneylerden elde edilen bilimsel sonuçlar ele alınmıştır. Beşinci bölümde çalışmaların değerlendirilmesi, son bölümde ise sonuç ve öneriler yer almaktadır.

Çalışmanın sonucuna göre incelenen hidrolik kireçler ve hava kireçlerinin önemli bir kısmının ilgili standartları çeşitli açılardan karşılamadıkları ve beklenen nitelikleri ve uygunluk şartlarını karşılamaktan uzak olduğu belirlenmiştir.

Anahtar kelimeler: geleneksel bağlayıcı, harç, hava kireci, hidrolik kireç, kireç, kireç üretimi.

**A RESEARCH ON LIME PRODUCTION PROCESS AND
CONFORMITY IN RESTORATION APPLICATIONS
IN TÜRKİYE
Hilal Varol**

ABSTRACT

Lime, which is an important type of binder used in historical mortars, is one of the oldest traditional binders that has been preferred for centuries due to its easy availability and simplicity of use. The qualities of the limes used in cultural property conservation practices affect the quality and life of the application, as well as closely related to the preservation and sustainability of the authenticity of the cultural heritage.

In this study, the production process and usage areas of lime, which has an important place in conservation applications, were discussed and the production in Türkiye was discussed.

In the first part of the thesis, the types of binders used in buildings and their developments in the historical process are examined. In the second part, production process of lime examined. In the third part, classification, usage areas and production conditions were examined. In the fourth chapter, obtained scientific results of selected samples from laboratory studies, analyzes and experiments are discussed. The fifth section includes the evaluation of the studies, and the last section includes conclusions and recommendations.

According to the results of the study, it was determined that a significant part of the hydraulic limes and air limes examined did not meet the relevant standards in various aspects and were far from meeting the expected qualities and conformity conditions.

Keywords: traditional binder, mortar, air lime, hydraulic lime, lime, lime production.

ÖNSÖZ

Öncelikle tez çalışmam sürecinde her daim desteğini esirgemeyen, araştırmalarımaya yol gösteren kıymetli danışmanım Doç. Dr. Ömer Dabanlı'ya, yorumları ile tezimi geliştirmemi sağlayan değerli jüri üyeleri Prof. Dr. Namık Aysal'a, Dr. Öğr. Üyesi Ruba Kasmu ve Doç. Dr. Lana Kudumovic'e, tez kapsamında ihtiyaç duyulan analizlerin gerçekleşmesinde destekleri bulunan FSMVÜ KURAM personelleri ile FSMVÜ Alüminyum Test, Eğitim ve Araştırma Merkezi (ALUTEAM) personellerine, Dr. Öğr. Üyesi Ebubekir Koç'a, Gürkan Tarakçı'ya, İstanbul Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü Laboratuvarı personellerine, tezde kullanılan numunelerin temininde ve hazırlanmasında destek olan Gürkan Yılmaz'a, bu süreçte yanımda olan, adını saymadığım tüm arkadaşlarıma ve her daim yanımda olan maddi manevi hiçbir fedakârlıktan çekinmeyen aileme teşekkürlerimi sunarım.

Aralık, 2022

Hilal Varol

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	v
ÖNSÖZ.....	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
SEMBOLLER.....	ix
ŞEKİL LİSTESİ.....	x
TABLO LİSTESİ.....	xii
KISALTMALAR.....	xv
GİRİŞ.....	1
BİRİNCİ BÖLÜM.....	5
1. GELENEKSEL BAĞLAYICILAR.....	5
1.1. KİL/TOPRAK.....	7
1.2. ALÇI.....	7
1.3. KİREÇ.....	8
1.3.1. Hava Kireci.....	8
1.3.2. Hidrolik Kireç.....	8
1.4. ÇİMENTO.....	9
1.4.1. Doğal Çimento.....	9
1.4.2. Portland Çimentosu.....	9
İKİNCİ BÖLÜM.....	11
2. KİRECİN ÜRETİMİ VE KULLANIM ALANI.....	11
2.1. KİREÇTAŞI OLUŞUMU VE SINIFLANDIRILMASI.....	11
2.2. KİRECİN ÜRETİM SÜRECİ.....	13
2.2.1. Kalsinasyon.....	15
2.2.1.1. Yakıt ve Refrakter Kullanımı.....	24
2.2.1.2. Kalsinasyon Fırın Tipleri.....	27
2.2.2. Hidratasyon.....	41
2.2.3. Karbonatlaşma.....	43
ÜÇÜNCÜ BÖLÜM.....	45
3. KİRECİN SINIFLANDIRILMASI.....	45
3.1. HAVA KİRECİ.....	45
3.2. HİDROLİK KİREÇ.....	47
3.3. KİRECİN KULLANIM ALANLARI.....	49
3.3.1. Endüstri.....	54
3.3.2. İnşaat Malzemeleri Sanayi.....	57
3.3.3. Çevre Koruma.....	58
3.3.4. Tarım.....	60
3.4. TÜRKİYE’DE KİREÇ ÜRETİM SEKTÖRÜ VE İHRACAT.....	60
DÖRDÜNCÜ BÖLÜM.....	62
4. DENEYSEL ARAŞTIRMALAR.....	62
4.1. NUMUNELERİN SEÇİLMESİ VE TANIMI.....	62
4.2. KIZDIRMA KAYBI (KALSİNASYON) ANALİZİ.....	64
4.3. ASİTLE MUAMELE ANALİZİ.....	66

4.4. ELEK ANALİZİ	67
4.5. SUDA ÇÖZÜNEBİLİR TUZ ANALİZİ	70
4.6. XRD (X IŞINLARI DİFRAKSİYONU) ANALİZİ	74
4.7. SEM VE EDS ANALİZİ	81
BEŞİNCİ BÖLÜM	95
5. DEĞERLENDİRME	95
SONUÇ VE ÖNERİLER.....	105
KAYNAKÇA	108

SEMBOLLER

NO_3^- : Nitrat

CaCO_3 : Kalsiyum Karbonat

CO_3^{2-} : Karbonat

HCl : Hidroklorik Asit

SO_4^{2-} : Sülfat

Cl : Klorür

CO_2 : Karbondioksit

CuSO_4 : Bakır sülfat

H_2O_2 : Hidrojen peroksit

NH_3 : Amonyak

Pa : Pascal (N/m^2)

N : Newton

P : Düşey basınç kuvveti

μS : Microsiemens

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1: Kireç üretiminin basitleştirilmiş akış şeması (Boynton, 1980).....	14
Şekil 2.2: CaCO ₃ içindeki CO ₂ ayrışımının basınç ve sıcaklığa bağlı değişimi (Boynton, 1980).....	16
Şekil 2.3: Yüksek kalsiyum içeren kireçtaşı ve dolomitik taşın sıcaklık artışı ile ağırlık kaybı (Boynton,1980)	17
Şekil 2.4: Kalsinasyon esnasında kireçtaşında meydana gelen değişimler (Lokman, 2000).....	18
Şekil 2.5: Kalsinasyon süresinin kireçtaşı ısısına bağlı grafiği (Boynton, 1980)	19
Şekil 2.6: Yüzey alanının kalsinasyon süresiyle ilişkisi (Boynton, 1980).....	22
Şekil 2.7: Kalsinasyon süresi ve sıcaklığın taş ebatına bağlı olarak değişimi (Boynton, 1980)	23
Şekil 2.8: Taş boyutu ve şeklinin kalsinasyon süresine etkisi (Boynton, 1980)	23
Şekil 2.9: Kalsinasyon süresinin CaCO ₃ dönüşümü ve çekirdek yarıçapına etkisi (Oates, 1998)	24
Şekil 2.10: Pota ocağı (Adam, 1994).....	29
Şekil 2.11: 18. yy aralıklı çalışan kireç fırını modeli (Lokman, 2000).....	30
Şekil 2.12: Kireç fırınlarının özellikleri (Adam, 1994).	30
Şekil 2.13: Karışık beslemeli sürekli fırın kesiti (Oates, 1998)	31
Şekil 2.14: Dikey fırınların bölgeleri (Boynton, 1980).....	32
Şekil 2.15: Fırın besleme sistemi genel görünüşü (Boynton, 1980)	33
Şekil 2.16: Dikey fırın yüzeyinde bulunan kapaklı müdahale delikleri (Boynton, 1980).....	34
Şekil 2.17: Konveyör bant ile sağlanan dikey fırın boşaltma mekanizması (Boynton, 1980).....	35
Şekil 2.18: Karışık beslemeli sürekli fırın kesiti (Eberhart)	37
Şekil 2.19: Kalsinasyon bölgesine ait klasik ve merkezi brülörlü fırın kesiti (Boynton, 1980).....	37
Şekil 2.20: Çift eğimli fırın kesiti (Boynton, 1980)	38
Şekil 2.21: Yakıt çeşitlerine göre paralel akışlı Maerz fırınları (Boynton, 1980)	39

Şekil 2.22: 800 t/gün üretim kapasitesine sahip dairesel PFR Maerz fırını (www.maerz.com)	40
Şekil 2.23: Döner fırın kesiti (Boynton, 1980)	41
Şekil 3.1: Kireç sınıfları	45
Şekil 3.2: Hava kireci döngüsü	46
Şekil 3.3: 22 ülkedeki 2001-2002 yılı kireç satışları (ILA, 2002)	52
Şekil 3.4: Türkiye'de kirecin sektörlere göre tüketimi (KİSAD, 2014)	53
Şekil 3.5: Türkiye'de kirecin sektörlere göre tüketim oranları (KİSAD, 2014)	53
Şekil 4.1: Kızdırma kaybı analizi aşamaları	65
Şekil 4.2: Örneklerin asitle muamele edilmesi	67
Şekil 4.3: Örneklerin elek analizi	68
Şekil 4.4: Elek analizi tamamlanmış örnekler	69
Şekil 4.5: Örneklerin tuz analizine hazırlanması	71
Şekil 4.6: Sülfat tuzu varlığının tespit çalışması	72
Şekil 4.7: Nitrat tuzu varlığının tespit çalışması	73
Şekil 4.8: Hazırlanan numunelerde iletkenlik ölçümü yapılması	73
Şekil 4.9: pH değerinin belirlenmesi	73
Şekil 4.10: A kodlu numuneye ait SEM görüntüsü	82
Şekil 4.11: B kodlu numuneye ait SEM görüntüsü	83
Şekil 4.12: C kodlu numuneye ait SEM görüntüsü	84
Şekil 4.13: D kodlu numuneye ait SEM görüntüsü	85
Şekil 4.14: E kodlu numuneye ait SEM görüntüsü	86
Şekil 4.15: F kodlu numuneye ait SEM görüntüsü	87
Şekil 4.16: G kodlu numuneye ait SEM görüntüsü	89
Şekil 4.17: H kodlu numuneye ait SEM görüntüsü	90
Şekil 4.18: I kodlu numuneye ait SEM görüntüsü	91
Şekil 4.19: K kodlu numuneye ait SEM görüntüsü	92
Şekil 4.20: L kodlu numuneye ait SEM görüntüsü	93
Şekil 4.21: M kodlu numuneye ait SEM görüntüsü	94
Şekil 4.22: N kodlu numuneye ait SEM görüntüsü	95

TABLO LİSTESİ

	Sayfa
Tablo 1.1: Bağlayıcı alanındaki tarihi gelişim (Erdoğan ve Erdoğan, 2007).....	5
Tablo 1.2: Bazı tarihi yapılardaki harç özellikleri (Yüzer ve diğ., 2015)	6
Tablo 1.3: Portland çimentosu bileşenleri (Dawey, 1961).....	10
Tablo 2.1: Pişme türlerinin kireç kalitesine etkisi (Lokman, 2000).....	18
Tablo 2.2: Kireç kalsinasyonunda kullanılan yakıtlar (Oates, 1998)	25
Tablo 2.3: Kireç kalsinasyonunda kullanılan yakıtların özellikleri (Lokman, 2000)...	26
Tablo 2.4: Çeşitli kireç fırın tiplerinin özellikleri (Oates, 1998).....	28
Tablo 3.1: Kireç içindeki safsızlıkların söndürmeden sonraki dağılımı (Lokman, 2000)	47
Tablo 3.2: TS EN 459-1 standardına göre kalsiyum ve magnezyum kirecin sınıflanması.....	47
Tablo 3.3: Doğal hidrolik kirecin karakteristik değerleri (TS EN 459-1).....	48
Tablo 3.4: Formüle edilmiş ve yapay hidrolik kirecin TS EN 459-1'e göre özellikleri	48
Tablo 3.5: Hidrolik kireç sınıflarının hidrolik ve sementasyon indeksleri (Oates, 1998)	48
Tablo 3.6: 22 Ülkedeki 2001-2002 yılı kireç satışları (ILA, 2002).....	50
Tablo 3.7: US Geological Survey, 2020 istatistiklerine göre dünya kireç üretimi.....	51
Tablo 3.8: Türkiye sektör gruplarına göre tüketilen kireç (*1000 ton) (KİSAD,2014)	52

Tablo 3.9: Endüstride kirecin kullanımı (NLA, 1999; Çiçek, 1999).....	55
Tablo 3.10: İnşaat ve yapı malzemesi alanında kirecin kullanımı (NLA, 1999; Çiçek, 1999).....	57
Tablo 3.11: Ülkelere göre kireç tüketim oranı (AKÜD).....	58
Tablo 3.12: Çevre koruma alanında kireç kullanımları (NLA, 1999; Çiçek, 1999).....	59
Tablo 3.13: Tarım alanında kireç kullanımı (NLA, 1999; Çiçek, 1999).....	60
Tablo 3.14: Türkiye'de kireç fırın kapasiteleri (x 1000 ton/yıl) (DPT, 2001)	61
Tablo 4.1: Seçilen numunelerin tanımı	63
Tablo 4.2: Kızdırma kaybı deney sonuçları.....	66
Tablo 4.3: Asitle muamele analiz sonuçları.....	67
Tablo 4.4: Elek analizi sonuçları.....	70
Tablo 4.5: Suda Çözünebilir Tuz Analizi Sonuçları.....	74
Tablo 4.6: A numunesine ait XRD analiz sonuçları	75
Tablo 4.7: B numunesine ait XRD analiz sonuçları	75
Tablo 4.8: C numunesine ait XRD analiz sonuçları.....	76
Tablo 4.9: D numunesine ait XRD analiz sonuçları	76
Tablo 4.10: E numunesine ait XRD analiz sonuçları.....	77
Tablo 4.11: F numunesine ait XRD analiz sonuçları.....	77
Tablo 4.12: G numunesine ait XRD analiz sonuçları	78
Tablo 4.13: H numunesine ait XRD analiz sonuçları	78
Tablo 4.14: I numunesine ait XRD analiz sonuçları	79
Tablo 4.15: K numunesine ait XRD analiz sonuçları	79
Tablo 4.16: L numunesine ait XRD analiz sonuçları.....	80
Tablo 4.17: M numunesine ait XRD analiz sonuçları	80

Tablo 4.18: N numunesine ait XRD analiz sonuçları	81
Tablo 4.19: A kodlu numuneye ait SEM-EDS analizi sonuçları	82
Tablo 4.20: B kodlu numuneye ait SEM-EDS analizi sonuçları	83
Tablo 4.21: C kodlu numuneye ait SEM-EDS analizi sonuçları	84
Tablo 4.22: D kodlu numuneye ait SEM-EDS analizi sonuçları	85
Tablo 4.23: E kodlu numuneye ait SEM-EDS analizi sonuçları	86
Tablo 4.24: F kodlu numuneye ait SEM-EDS analizi sonuçları	87
Tablo 4.25: G kodlu numuneye ait SEM-EDS analizi sonuçları	88
Tablo 4.26: H kodlu numuneye ait SEM-EDS analizi sonuçları	89
Tablo 4.27: I kodlu numuneye ait SEM-EDS analizi sonuçları	90
Tablo 4.28: K kodlu numuneye ait SEM-EDS analizi sonuçları	91
Tablo 4.29: L kodlu numuneye ait SEM-EDS analizi sonuçları	92
Tablo 4.30: M kodlu numuneye ait SEM-EDS analizi sonuçları	93
Tablo 4.31: N kodlu numuneye ait SEM-EDS analizi sonuçları	94
Tablo 5.1: XRD sonuçlarına göre örneklerin kimyevi bileşenleri	95
Tablo 5.2: SEM-EDS analiz sonuçları (Ortalama değer)	95
Tablo 5.3: Örneklerin CaCO ₃ ve Ca(OH) ₂ oranları	99
Tablo 5.4: Hidrolik kirecin indekslere göre sınıflandırılması (Boynton, 1980)	101
Tablo 5.5: Numunelerin hidrolik ve sementasyon indeksleri	101
Tablo 5.6: Söndürülmüş yaş kireçte SiO ₂ ve Al ₂ O ₃ oranı	101
Tablo 5.7: Örneklerin kalsinasyon ve asit kaybı sonuçlarına göre kil içeriği	102
Tablo 5.8: Örneklerde SO ₃ varlığı	103
Tablo 5.9: Kalsinasyon sonuçlarına göre numunelerin CaCO ₃ oranları	104

KISALTMALAR

NLA	National Lime Association
ILA	Lime Association
EULA	European Lime Association
AKÜD	Anadolu Kireç Üreticileri Derneği
KİSAD	Kireç Sanayicileri Derneği
NHL	National Hydraulic Lime
HL	Hydraulic Lime

GİRİŞ

Oldukça zengin bir kültürel mirasa sahip olan ülkemizde, günümüze ulaşmış kültürel mirasın en somut örnekleri tarihi belge niteliği taşıyan anıtlar ve sivil mimari örnekleridir. Bu yapıların oluşturduğu doku ile birlikte kent ve yaşam kültürünü de koruyarak sürdürülebilir olması sağlanmalıdır. Bu açıdan yapılarda zaman içerisinde meydana gelen bozulmalara karşın doğru ve etkin müdahalelerde bulunulmalıdır. Restorasyon ve konservasyon uygulamalarının doğru müdahaleleri yapması ancak yapıdaki malzeme bilgisinin ve yapım tekniğinin bilinmesi sonucunda bilimsel veriler ışığında gerçekleşmektedir. Bilimsel araştırmalar sonucu tarihsel süreç içerisinde yapılarda bağlayıcı olarak kireç kullanımı son derece önem arz eden bir konudur. Kireç, doğal malzeme ile uyumu ve dış mekanlarda kullanıma elverişli olması sebebiyle yüzyıllar boyunca tercih edilmiş en eski bağlayıcı türlerinden biridir.

Kireç, hava kireci ve hidrolik kireç olarak sınıflandırılmaktadır. Üretildiği hammadde kaynağına göre özellikleri farklılaşmaktadır. İhtiva ettiği kimyasal bileşiklere göre dolomitik kireç olarak da ayrılabilir. Kimyasal bileşiminde hidrolikliği arttırıcı silikat grupları yer alıyorsa elde edilen kireç, hidrolik kireç olarak adlandırılır. Tarihsel süreç içerisinde kullanım alanlarına göre kirecin kullanım şekli de değişmektedir. Örneğin, Roma döneminde hava kirecine puzolan ilave edilerek hidrolik özellik gösteren harç elde etme çabası bilinmektedir.

Restorasyon uygulamalarında yapıda örgü, derz ve sıva harcı gibi malzemelerle kullanılan bağlayıcının zaman içerisinde zayıfladığı ve niteliğini kaybettiği sıkça gözlemlenen bir durumdur. Bu durumda, yapıdan alınan özgün harç ve sıva örnekleri analiz edilerek veriler ışığında harç terkibi hazırlanmaktadır. Bu harç terkinde bağlayıcı olan kirecin üretim koşulları, fiziki ve kimyevi özellikleri önem arz etmektedir. Kirecin kalsiyum karbonat miktarı, kalsinasyonu, hidratasyonu, bekleme süresi ve karbonatlaşması gibi birçok konu kalitesini etkilemektedir.

Amaç

Restorasyon uygulamalarında kullanılan bağlayıcıların bilinçsizce seçilmesi onarımlarda istenen kalite ve performansın elde edilmesine engel olmakta ve uzun vadede çeşitli sorunlara yol açabilmektedir. Harç içerisinde bağlayıcı olan kirecin kalitesi ve uygunluğu bu açıdan son derece önemlidir.

Bu çalışmada amaç; mimari koruma uygulamalarında bağlayıcı olarak kullanılan kirecin, üretim koşulları irdelenerek fiziki ve kimyevi olarak uygunluğunu araştırmak, Türkiye'de üretilen ve restorasyon uygulamalarında kullanılan kireçlerin deneysel çalışmalarla kullanılabilirliğini araştırmak ve deney sonuçlarını standartlara göre değerlendirerek restorasyon çalışmaları için uygunluğunu sorgulamaktır.

Yöntem ve Kapsam

Araştırma kapsamında deneysel çalışma yöntemi tercih edilmiştir. Öncelikli olarak literatür taraması yapılmış olup, kaynaklar kirecin hangi şartlarda daha verimli olabileceği tartışılmıştır. Daha sonra güncel olarak restorasyon uygulamalarında kullanılan, CE belgesi ve satış ruhsatına sahip olan piyasa ürünlerinden kireç numuneleri temin edilmiştir. Toplam 13 adet hazırlanan numunelere; kızdırma kaybı, asitle muamele, suda çözünebilir tuz, pH ve iletkenlik, elek analizi, XRD ve SEM-EDS analizleri yapılmıştır. Analiz verileri değerlendirilerek standartlar referans alınarak tartışılmıştır. Restorasyon çalışmalarında uygulanabilirlikleri değerlendirilerek sonuca ulaşılmıştır.

Literatür Taraması

Restorasyon uygulamalarındaki onarım harçları konusunda bugüne kadar birçok bilimsel nitelikte araştırmalar yayımlanmıştır, 20. yüzyılda bilimsel analiz yöntemleri ışığında zenginleştirilmiştir. Kireç üzerine yapılmış kapsamlı çalışmalardan bazıları şunlardır:

- Eckel E.C., (1928), Cements, Limes and Plasters – Their Materials, Manufacture and Properties, New York
- Boynton R.S., (1980), Chemistry and Technology of Lime and Limestone, John Wiley & Sons, New York
- Oates T., (1998), “Lime and Limestone” in Wiley-VCH, New York

Bu eserlerde kirecin elde edildiği kireçtaşının özellikleri, kirecin mukayeseli olarak en uygun kalsinasyon-hidratasyon-karbonatlaşma şartlarının oluşturulması, kimyevi içeriklerinin en iyi reaktiviteyi alabilecek biçimde belirlenmesi, kirecin kullanım alanları ve farklılaşma özellikleri ele alınmıştır.

Kirecin kültür varlıklarında kullanımı üzerine deneysel metodlarla araştırmalar yaparak veriler sunan tez çalışmalarından bazıları ise şunlardır:

- Küçükçılıç (2002), “Kültür varlıklarının onarımlarında kullanılan hidrolik kireç harçlarının özellikleri ve Kapadokya kaya oyma kiliselerinin konsolidasyonunda hidrolik kireç uygulamaları" başlıklı tezinde Kapadokya oyma kliselerinin sağlamlaştırılmasında kullanılacak tamir harçlarının, bağlayıcılar üzerinden kıyas yapılarak özgün dokuya en uyumlu harcın bilimsel analiz yöntemleri ile değerlendirilerek elde edilmesine çalışmıştır. Hava kireci, hidrolik kireç ve portland çimentosu kullanılarak ayrı harç numuneleri elde edilmiştir. Yapıda bulunan özgün tuf ile porozite, hacimsel yoğunluk, tuz varlığı, basınç dayanımı gibi etkenler hazırlanan harç örnekleri üzerinden kıyaslanarak en uyumlu bağlayıcının hidrolik kireçle hazırlanmış harç olduğu belirtilmiştir.
- Toprak (2007), yılında “Mermer ve kireçtaşından elde edilen kireçlerin özellikleri” başlıklı tez çalışmasında Muğla ve Marmara Adası'nda yüksek diatom içeren kireç taşları üzerine araştırma yapmıştır. Diatomlar çeşitli tek hücreli alglerden kaynaklanan iskelet kabuklarından oluşmaktadır. Çalışma kapsamında yapılan deney sonuçlarına göre gri renkli kireçtaşları beyaz olana göre daha yüksek miktarda diatomlardan olan amorf silika içermektedir. Deney sonuçlarından elde edilenlere göre; yüksek oranda diatom içeren kireçtaşlarından elde edilen kirecin kalsiyum silikat oluşumuna bağlı olarak yüksek hidrolik özellik gösterdiği sonucuna ulaşılmıştır. Yüksek oranda diatom içeren kireç harçlarının daha yüksek basınç mukavemetine sahip olduğu görülmüştür.

- Kozlu (2010), “Kayseri Yöresindeki Tarihi Harçların Karakterizasyonu ve Onarım Harçlarının Özellikleri” başlıklı tez çalışmasında Kayseri yöresinde yer alan Roma, Bizans, Selçuklu ve Osmanlı dönemine ait bazı yapılardan alınan harç numunelerinin karakterizasyonu amacıyla fiziki, kimyevi, mekanik testler ve XRD, SEM-EDS gibi analizler gerçekleştirmiştir. Analizler sonucunda elde edilen verilere göre onarım harcı önerileri geliştirilmiş ve özgün harç örnekleri ile karşılaştırılmıştır.
- Gür (2019), "Tarihi yapıların onarımında kullanılmak üzere puzolan katkılı hidrolik kireç esaslı onarım harcı üretilme olanaklarının araştırılması” başlıklı tez çalışmasında, doğal hidrolik kireç harçlarının bünyesinde bulundurduğu yüksek kalsiyum hidroksit miktarı ile puzolan katkısının daha yüksek basınç dayanım performansı gösterdiğini ortaya koymuştur. Çalışmada piyasadan temin edilen doğal hidrolik kireç ve altı farklı puzolan kullanılmıştır. Doğal puzolan olarak volkanik tüf, perlit ve pomza; yapay puzolan olarak ise genişletilmiş perlit, metakaolen ve tuğla tozu kullanılmıştır. Hazırlanan numuneler farklı kür koşullarında da test edilmiştir. Deney sonuçlarına göre; metakaolen, genişletilmiş perlit, tuğla tozu ve farklı volkanik tüflerin 7 günlük deney periyodu sonunda, minimum değer olarak kabul edilen 4 MPa üzerinde basınç dayanımı gösterdiği; ham perlit ve pomzanın ise puzolanik aktivite göstermediği tespit edilmiştir. Suda kürlenen puzolan katkılı numunelerin ise ortamda kürlenen numunelere göre basınç dayanımında 2.4; eğilmede çekme dayanımında 2.1; ultrases hızında 1.5 kata varan yüksek değerler elde edildiği gözlenmiştir.

BİRİNCİ BÖLÜM

1. GELENEKSEL BAĞLAYICILAR

Tarihi kargir yapılarda ana malzemeleri olan doğal taş ve tuğla bağlayıcı bir harç ile birlikte inşa edilmiştir (Dabanlı, 2017). Harçların ana bileşenleri bağlayıcı, agrega ve sudur. Bağlayıcılar, farklı boyutlardaki agregaları bir arada tutarak bir bütün olarak çalışmasını sağlar. Tarihi süreçte bağlayıcıların gelişimi ve farklı kullanımları tarihi yapılar üzerinden Roma, Bizans, Osmanlı gibi dönemlere ayrılarak incelenmiştir (Tablo 1.1, Tablo 1.2). Yapılacak olan fiziksel ve kimyasal analizler sonucu harçların dönemi bağlayıcıya göre nitelendirilmektedir.

Tablo 1.1: Bağlayıcı alanındaki tarihi gelişim (Erdoğan ve Erdoğan, 2007)

Dönem	Bağlayıcı Malzeme Alanında Gelişmeler
M.Ö. 8000 Öncesi	Killi toprakların bağlayıcı olarak kullanımı
M.Ö.8000 - M.Ö.4500	Alçı ve kirecin üretimi
M.Ö.4500 - M.Ö.300	Kireç, alçı ve killi toprak harçlarının kullanımı
M.Ö.300 - M.S.1453	Roma’da puzolan karışimli harçların keşfi
1453 - 1690	Osmanlı’da horasan harcının yaygın kullanımı
1690 - 1790	Eddystone deniz fenerinin yapımı
1790 - 1800	İngiltere’de çimento üretimi ve kullanımı
1800 - 1824	Hidrolik kireç bağlayıcının üretimi ve gelişimi
1824 - 1850	Portland çimentosunun üretimi
1850 - 1865	Betonun kullanılmaya başlanması
1865 - 1900	Beton için temel deney yöntemlerinin standardizasyonu
1900 - 1910	Hazır beton üretimi
1910 - 1920	Türkiye’de ilk çimento fabrikasının kurulması
1920 - 1930	Öngerilmeli beton üretimi
1930 - 1950	Betonun pompa kullanılarak taşınması ve vibrasyon
1950 - 1970	Kimyasal ve mineral katkı malzemelerinin geliştirilmesi
1970 - 1980	Lifli beton kullanımı

Bağlayıcılar fiziki olarak sıvı ve katı olarak ayrılabilir. Yol kaplaması, su yalıtımı vb. yerlerde kullanılan asfalt, katran, hidrokarbonlu maddeler sıvı bağlayıcılardan bazılarıdır, tutkal ve reçine gibi organik kökenli sıvı bağlayıcılar da mevcuttur. Katı (toz) halde olan harçlarda kullanılan bağlayıcı türleri ise killi toprak, alçı, kireç ve çimentodur. Bu bağlayıcıları priz alırken gösterdikleri fiziko-kimyasal reaksiyonlara göre sınıflandırmak mümkündür. Hava ile reaksiyona girip katılaşabilen bağlayıcı hava kireci, su ile reaksiyona giren bağlayıcılar ise çimento, killi toprak, alçı, hidrolik kireçtir.

Tablo 1.2: Bazı tarihi yapılardaki harç özellikleri (Yüzer ve diğ., 2015)

Yapı Bilgisi	Dönem	B/A Oranı	Hidrolik Özellik	Kaynak
Apsidal Yapı Kalıntısı	11-12. yy.	1:4-1:9	Hidrolik	(Bakolas vd., 1998)
Ayasofya	6-10. yy.	1:2-1:4	Hidrolik	(Moropoulou vd., 2005)
Ayasofya Bazilikası	6-10. yy.	1:2-1:4	Düşük Hidrolik	(Bakolas vd., 1998)
Bizans Harcı	11-12. yy.	-	-	(Demir vd., 2007)
Düzce Hamamı	15.yy	2:3	Hidrolik	(Çizer vd., 2004)
Efes/Roma Dönemi	-	1:4	Hidrolik	(Özkaya ve Böke, 2009)
Hamam (Edirne)	15.yy	-	Hidrolik	(Böke vd., 2004)
Hersekzade Hamamı	16.yy	1:2	Hidrolik	(Çizer vd., 2004)
İbrahim Paşa sarayı	16.yy	1:2	Hidrolik	-
İbrahim Paşa sarayı (2.Avlu)	16.yy	1:2	Hidrolik	(Rölöve ve Anıtlar Müd., 2015)
Kamanlı Hamamı	15. yy	1:3	-	(Ahunbay vd.,2003)
Kamanlı Hamamı	5. yy	1:2	-	(Ahunbay vd.,2003)
Kamanlı Hamamı	15.yy	2:3	Hidrolik	(Çizer vd., 2004)
Koca Ragıp Paşa Kütüphanesi	1761-1763	1:2-1:3	Hidrolik	(Ulukaya vd., 2012)
Molla Şemsettin Gürani Camii	5 - 15.yy	1:2-1:3	Hidrolik	(Dabanlı ve diğ., 2017)
Ördekli Hamamı	14-15. yy	1:3	Hidrolik	-
Ördekli Hamamı	14. yy.	-	Hidrolik	(Böke vd., 2004)
Roma dönemi	-	1:6	Düşük hidrolik	(Oğuz, 2013)
Rüstem Paşa Cami	1561	1:3	-	(KUDEB, 2010)
Saray ve Dini Yapılar	Erken Bizans	1:3-1:4	Hidrolik	(Kahraman, 2008)
Seferihisar (Ulamış) Hamamı	15.yy	2: 3	Hidrolik değil	(Çizer vd., 2004)

Selçuklu D. Yapıları (Taşdibi)	-	1:4	Hidrolik değil	(Oğuz, 2013)
Sinagog, Granarium Zemin, Kuzey Yerleşim	Bizans dönemi	1:7	Düşük hidrolik	(Oğuz, 2013)
St.Jean Kilisesi	2.yy	-	-	(Ahunbay vd.,2003)
Sur ve Su Yapıları	Erken Bizans	1:2-1:3	-	(Kahraman, 2008)

1.1. KİL/TOPRAK

Doğada suların mineralleri sürükleyerek oluşturduğu killer geleneksel bağlayıcı çeşitlerinden biridir. Killer, alüminyum silikatların ve feldspatların ayrışmasından meydana gelen 63 μ 'dan küçük taneli maddelerdir. Doğada hiçbir zaman saf halde bulunmayan killerin içerisinde kuvars, mika kırıntı ve kalıntıları, demir, magnezyum, potasyum, kalsiyum, sodyum gibi safsızlıklar da yer almaktadır. Genel formülü " $mAl_2O_3 \cdot nSiO_2 \cdot pH_2O$ " olarak gösterilir (Artel, 1969; Uğur ve Güleç, 2016).

Killi toprağın bağlayıcı olarak kullanılması göç eden bazı toplulukların yörede uygun yapı malzemesi bulamamasından dolayı ilk yapay taş olan kerpiçle ortaya çıkmıştır (Akman, 2003). Kerpicin kullanımı Neolitik Çağ'da Çatalhöyük, Aşıklı Höyük ve Hacılar'da; Kalkolitik Çağ'da Alishar, Can Hasan ve Arslantepe'de; Hitit döneminde ise Kültepe ve Boğazköy gibi birçok yerleşim merkezinde kullanıldığına rastlanmıştır (Kozlu, 2010). Killi toprağın sıva olarak ve kurşun kaplamanın altına koruyucu doku olarak veya dolguda kullanıldığı bilinmektedir.

1.2. ALÇI

Bir bağlayıcı çeşidi olan alçının kullanımına ilk olarak milattan önce 3000 yıllarında Mısır piramitlerinde derz ve sıva harcında rastlanmıştır (Sharpe and Cork, 2006). Kadim yerleşim bölgesi olan Çatalhöyük'te ise duvar kaplama ve süs malzemesi olarak kullanıldığı gözlenmiştir (Akman, 2003).

Alçının hammaddesi doğadaki alçıtaşı ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) veya jips ile anhidrittir ($CaSO_4$). Hammadde $190^\circ C$ 'de kalsine edilerek $CaSO_4 \cdot 1/2H_2O$ elde edilir. Ardından su ile tepkimeye girmesi sağlanır ve hidrasyon sonucu $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (alçı) meydana gelir. Alçının priz alması (sertleşmesi) 10-15 dk gibi çok kısa bir sürede gerçekleşir. Yapı uygulamalarında bu süre elverişli olmadığı için reaksiyonu geciktirici zayıf

asitler, sirke, tutkal, talk vb gibi katkı malzemeleri kullanılır. Hidratasyonun hızlı gerçekleşmesi kristal yapısının büyük olmasına sebep olur ve bu da mukavemeti düşürmektedir (Akman, 1987; Şimşek, 2003). Alçı suda çözünebilen bir malzeme olduğu için dış mekân uygulamalarında tavsiye edilmemektedir, ancak suya dayanıklı alçı türleri de bulunmaktadır.

1.3. KİREÇ

Kullanımı Neolitik çağa kadar dayanan geleneksel bağlayıcı türü olan kirecin hammaddesi yüksek oranda CaCO_3 içeren kalkerdir. Kireç taşının $800-900^\circ\text{C}$ sıcaklıkta kalsine edilmesi sonucu CO_2 ayrışarak CaO (sönmemiş kireç) elde edilir. Sönmemiş kirecin su ile hidrate edilmesi sonucu ise yapı malzemesi olarak kullanılan $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sönmüş kireç elde edilir. Kullanılan kirecin kimyasal içeriği ve fiziki özelliklerine göre elde edilen kirecin yapısı farklılaşmaktadır. Üçüncü bölümde bu konu hakkında detaylı bilgi verilmiştir. Kireçler içerik ve priz mekanizmasına göre iki ana grupta sınıflandırılmıştır.

1.3.1. Hava Kireci

Yapısında büyük oranda CaCO_3 içeren, muhtevasına ilave katkı yapılmamış kireçtir. Kalsine edilmiş CaO , hidratasyona uğratarak $\text{Ca}(\text{OH})_2$ meydana gelir. Hidratasyon, kireç kuyusu olarak hazırlanılan kuyularda sönmemiş kirecin su ile buluşturulup hava ile teması kesilerek bekletilmesi işlemidir. Satış pazarında hidratasyonu tamamlamış yapı endüstrisinde kullanılmaya hazır bu kirece “kaymak kireç” denilmektedir.

Sönmüş kireç yeterli miktarda agrega ve su ile harmanlanıp harç olarak kullanılması sonrası havadaki CO_2 ile kimyasal tepkimeye girer. Bunun sonucu CaCO_3 elde edilir ve bu priz mekanizmasına “karbonatlaşma” denilir.

1.3.2. Hidrolik Kireç

Hidrolik kireç, bileşiminde %10'dan fazla kil bulunduran kalkerlerin $1200-1400^\circ\text{C}$ sıcaklıklarda kalsine edilmesiyle oluşur. Öğütüldükten sonra su ile karıştırılan hidrolik kireç belirli bir süre içerisinde su veya havaya ihtiyaç duymadan priz

almaktadır (Hedin , 1963; Akbulut, 2006). Suda priz alabilmesi nedeniyle tercih edilen bir bağlayıcı türüdür.

Vicat yapmış olduğu çalışmalarda hidrolik kireci bileşimlerine göre üç gruba sınıflandırmıştır:

- Zayıf hidrolik kireç (NHL 2,5): %12'nin altında kil içeren kireçtaşlarından,
- Normal hidrolik kireç (NHL3,5): %12-%18 arasında kil içeren kireçtaşlarından,
- Güçlü hidrolik kireç (NHL 5): %18-%25 arasında kil içeren kireçtaşlarından elde edilmektedir (Borrelli, 1999).

1.4. ÇİMENTO

Çimento 18.yy sonlarına doğru, kil oranı yüksek kalkerli taşların yüksek ısıda (1300-1400°C) kalsine edilmesi sonucu keşfedilmiştir. Çimento bağlayıcılı harçlar, porozite oranı düşük, mukavemeti yüksek bir nevi yapay taşlar olarak görülmektedir.

1.4.1. Doğal Çimento

Doğal çimento, hammaddenin kalsine edildikten sonra alçıtaşı ilave edilmemiş halidir. 18.yy'da portland çimentosuna geçiş döneminde kullanılmıştır. Portland çimentosunun keşfiyle beraber üretimi azalmıştır. Doğal çimento 8 ile 15 dk arası priz alır. Bu çimento genellikle su tıkama işlerinde kullanılır (Akman, 1987).

1.4.2. Portland Çimentosu

Portland çimentosunu ilk olarak 1824 yılında Joseph Aspdin isimli bir İngiliz inşaatçısı tarafından denenmiştir (Akman, 1987). Endüstriyel teknolojinin gelişmesiyle birlikte portland çimentosunda da iyileşmeler kaydedilmiştir. Portland çimentosunun ana hammaddesi kalker ve kildir (SiO_2 , Al_2O_3). Belirli oranlarda kalker ve kil ayarlanarak 1300 ile 1500°C aralığındaki sıcaklıkta kalsine edilir. Kalsinasyonu kolaylaştırmak amacıyla karışımın içene Fe_2O_3 'de ilave edilir. Pişirildikten sonra çıkan ürüne verilen isim klinkerdir. Kalsinasyon sonucu kimyasal olarak beş ana bileşen elde edilir. Bunlar; $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (CS), $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (C2S), $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (C3S2),

$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (C3A) ve $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (C4AF)'dir. Portland çimentosu ana bileşen oranları Tablo 1.3'te verilmiştir (Akman, 1987).

Tablo 1.3: Portland çimentosu bileşenleri (Dawey, 1961)

Bileşen	Çimento İçindeki Miktar %
CaO	63-67
SiO ₂	20-25
Al ₂ O ₃	5-9
Fe ₂ O ₃	2-4
MgO	0,5-3
SO ₃	1,2,5
Diğer Maddeler	0,5-2

Bileşenlerin oranları değiştirilerek kullanım yerine, basınç dayanımına, priz alma süresine göre farklı tipte çimentolar elde edilir. Genel olarak çimentoda C3A bileşen oranının fazla bulundurulması istenmez, bunun sebebi ise C3A diğer bileşenlere göre çok daha fazla ısı verir ve bu da hacim değişmesine, rötreye neden olur (Akman, 1987; Şimşek, 2003). Portland çimentosunda klinkere ~%3 oranında alçıtaşı karıştırılarak öğütülür. Alçıtaşı katılmasının sebebi çimentonun priz süresini uzatmaktır. Standartlara göre çimentonun prize başlaması 1 saatten önce olmamalı, prizi tamamlaması ise 10 saati geçmemelidir (Akman, 1987; Şimşek, 2003)

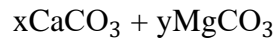
İKİNCİ BÖLÜM

2. KİREÇİN ÜRETİMİ VE KULLANIM ALANI

2.1. KİREÇTAŞI OLUŞUMU VE SINIFLANDIRILMASI

Yeryüzünde farklı nitelikteki magmatik, tortul, metamorfik taşlar bazı faktörlerin etkisiyle ayrışır. Kireçtaşı, tortullaşma (sedimentasyon) ile oluşan bir doğal taş türüdür. Dünya üzerindeki tortul taşların %30-35'ini kireçtaşı oluşturmaktadır. Ticari olarak da en yaygın kullanılan taş türüdür.

Teorik olarak saf ve ideal bir kireçtaşının tamamen kalsiyum karbonattan oluşması beklenir. CaCO_3 bileşiminde kalsiyum oksit (CaO) %56, karbon dioksit (CO_2) %44'ü oluşturmaktadır (Eckel, 1928). Jeolojik çalışmalar sonucu kireçtaşının safsızlıklar hariç dört ana mineralden oluştuğu saptanmıştır. Bunlar; kalsit (hegzagonal CaCO_3), aragonit (ortorombik CaCO_3), dolomit ($\text{CaMg})(\text{CO}_3)_2$ ve manyezittir (MgCO_3) (Boynton, 1980). Kireçtaşının tamamen kalsit mineralinden meydana geldiği durum çok nadir görülür. Genellikle kalsit mineraliyle beraber magnezyum karbonat varlığı da söz konusudur.



Bu formülde x teorik olarak %100'den sıfıra doğru, y ise sıfırdan %100'e doğru ters orantı şeklinde değişim gösterir (Eckel, 1928). CaCO_3 'ün çökmesi organik ve inorganik olmak üzere başlıca iki şekilde gerçekleşir. Organik oluşum; foraminiferler, yumuşakçalar, algler ve mercanlar gibi organizmaların deniz tabanında birikmesiyle gerçekleşir. Bazı kireçtaşlarında oluştukları fosilleri görmek mümkündür ancak çoğu zaman deniz dibindeki çökmeden dolayı organik kökenli izler yok olmaktadır (Eckel, 1928). Fosiller, deniz tortuları, bitki ve hayvan kabukları ve iskeletlerinin tabaka tabaka çökmesiyle yavaş yavaş birikmiştir. Kireçtaşının dokusu ve kristal yapısı biriken kalkerli parçacıkların özelliklerine bağlıdır. İnorganik (kimyasal) oluşum ise, karbonatların direkt olarak çökmesiyle (kristalizasyon) meydana gelir (Boynton, 1980). Yoğunluk ve sertliklerine göre tebeşirden mermere kadar

değişebilmektedir. Mermer; kireçtaşı tabakalarının, yüksek basınç ve sıcaklık altında metamorfizma geçirerek dönüştüğü bir doğal taştır. Bu metamorfik değişimde; kristal yapı, tane boyutu, porozite, sertlik, yoğunluk ve yüzey alanı gibi özellikleri farklılaşmaktadır.

Kireçtaşı kimyevi bileşimine, oluştuğu bölgeye ve jeolojik yapısına göre sınıflandırılmaktadır. Eckel, kireçtaşlarını kimyevi bileşimi esas alarak; magnezyum varlığı ve silika, demir, alümina, alkali grubu ve diğer safsızlıkların varlığı olmak üzere iki ana başlıkta sınıflandırmıştır (Eckel, 1928). Boynton'a göre temel iki kireçtaşı türü, kalsiyum içeriği yüksek kireçtaşı (CaCO_3 oranı %97-99 oranında) ve magnezyum içeriği yüksek kireçtaşıdır (MgCO_3 oranı %5-20 oranında) MgCO_3 'ün %20-46 aralığında bulunması durumunda ise dolomitik taş olarak adlandırılır (Boynton, 1984). Kireçtaşının Avrupa'da ve Amerika'da tanımlamaları ise şöyledir (Boynton, 1980; Othmer, 1978):

- Killi kireçtaşı: Yapısında önemli miktarda kil içeren, saf olmayan kireçtaşı türüdür. Yüksek oranda SiO_2 ve Al_2O_3 içeriğine sahiptir.
- Çimento taşı: Portland çimentosu üretimi için gerekli olan SiO_2 , Al_2O_3 ve CaCO_3 'ü ideal oranlarda içeren, saf olmayan kireçtaşıdır. Kalsine edildiğinde bir hidrolik çimentolama malzemesi oluşur.
- Karbon içeren kireçtaşı (Bitümlü kireçtaşı): Yapısında turba, doğal asfalt ve hatta petrol gibi çeşitli organik madde içerir. Bu tür taşlar genellikle siyahtır ve yandığı zaman kötü koku yayar.
- Demirli kireçtaşı: Yapısında safsızlık olarak oldukça fazla miktarda demir içerir. Yapısında demir içeren kireçtaşı siyah, kahverengi, pembe, devetüyü renginde olabilir.
- Fosforlu kireçtaşı: Deniz yataklarında meydana gelen, kalsiyum oranı yüksek, %5'e kadar fosfor içeren bir kireçtaşıdır. Oluşumunda, fosfor içeren omurgasız deniz organizmaları etkilidir.
- İzlanda sparı: En saf kireçtaşı türüdür. Yapısında yaklaşık olarak %99,9 oranında CaCO_3 içerir. Oluşumu çok nadirdir, şeffaf ve büyük kristallere sahiptir.

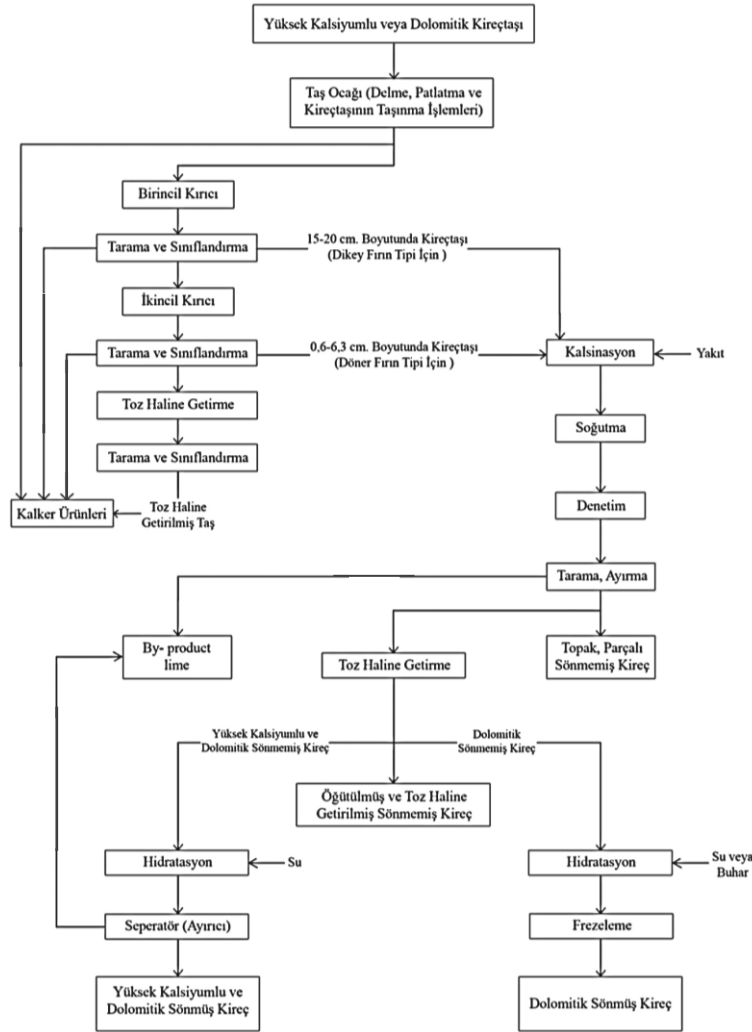
- Tebeşir: CaCO_3 kristal yapısı amorf olarak kabul edilir, yumuşak ve fosil içeren bir kireçtaşı türüdür. Özellikle foraminiferanın öğütülmüş kabuklarından oluşan ince taneli bir kireçtaşıdır. Tane boyutu küçük, gözenekli yapıya sahip, yüzey alanı oldukça geniştir. Rengi, sertliği ve saflığı değişkenlik göstermektedir. Beyaz renkli tebeşir %98-99 oranında CaCO_3 içeriğine sahip olabilir, ancak gri renkli tebeşir %20 oranında safsızlık içermesi mümkündür. Kireç üretim endüstrisi tarafından tercih edilen bir kireçtaşıdır. Yüksek oranda CaCO_3 içeriğine sahip oluşu, fiziki ve kimyevi özellikleri avantaj sağlamaktadır.
- Traverten: Doğal ve mineral kaynaklı sulardaki CaCO_3 'ün çökmesiyle meydana gelmektedir. Kısmen mikroskobik organizmalar tarafından oluşur, gözenekli bir yapıya sahiptir. Tüm kireçtaşları içinde görünüşte ve kullanımda mermerlere en yakın olanıdır, kompakt ve serttir. Tüf (kalkerli) traverten ile aynı kökendir ama çok daha yumuşak ve gözeneklidir.
- Marn: Deniz organizmalarının oluşturduğu saf olmayan, yumuşak bir kireçtaşıdır. Bol miktarda SiO_2 ve kil içerir. Bazı marnlar CaCO_3 'ten daha fazla SiO_2 ve Al_2O_3 içerir ve bunlar kireçtaşı olarak kabul edilmez.

2.2. KİRECİN ÜRETİM SÜRECİ

Kireç, hammaddesi olan kireçtaşının kalsinasyonu sonucu elde edilir. CaCO_3 içeriğine sahip kireçtaşının kireç fırınlarında $900-1000^\circ\text{C}$ 'de kalsine edilmesi sonucu sönmemiş kireç (CaO) oluşur. Sönmemiş kireç endüstriyel sektörün bazı sahalarında kullanılmaktadır, ancak genellikle sönmemiş kireç su veya buhar yoluyla hidrate edilir. Buna söndürme işlemi denilmektedir. Oluşan kireç sönmüş kireç $\text{Ca}(\text{OH})_2$ olarak adlandırılır. Sönmüş kirecin hava ile teması sonucu tepkimeye girmesi sonucunda ise tekrar CaCO_3 meydana gelir. Bu reaksiyona karbonatlaşma denilmektedir. Kireç ürünlerinin (CaO ve $\text{Ca}(\text{OH})_2$) elde edilmesi için bu kimyasal reaksiyonların gerçekleşmesi gerekmektedir. Ancak kireçtaşı, kireç fırınlarında

kalsine edilmeden önce kireçtaşı ocaklarında üretim için takip edilmesi gereken kademelerden geçmektedir. Bunlar; ocak aynasının tespiti, delik delme, patlatma, kırıcılara nakil, kırma, eleme, yıkama, sınıflandırma ve stoklamadır.

Hammadde ocaklarından delme, patlatma yoluyla çıkarılan kireçtaşı; kırıcılarda kırılıp, yıkanarak elenmektedir. Kırma ünitelerinde genellikle çeneli, konik, darbeli ve silindir kırıcılar kullanılmaktadır. Sınıflandırma aşamasında 10-200 mm boyuttakiler kalsinasyon için, daha küçük boyuttakiler ise agrega olarak kullanılmak üzere ayrılır. Tüm bu işlemler sonucu üretilen kireç ürünleri paketlenir ve kullanıma hazır hale getirilir. Tipik bir döner ve dikey akışlı fırının taş işlemeden, sönmemiş kirecin hidrasyonuna kadar olan aşamaların şematik gösterimi Şekil 2.1'de gösterilmiştir.

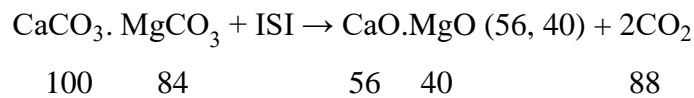
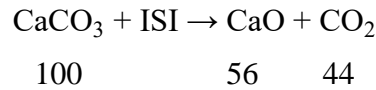


Şekil 2.1: Kireç üretiminin basitleştirilmiş akış şeması (Boynton, 1980)

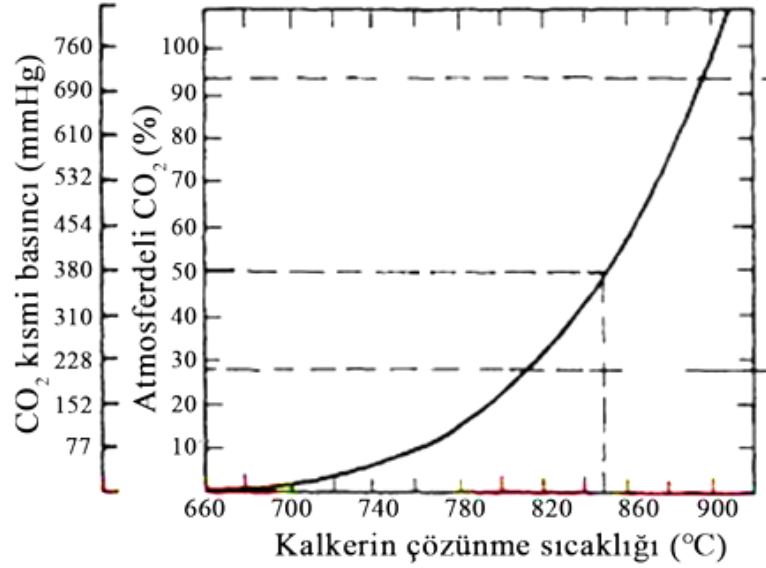
2.2.1. Kalsinasyon

Kireç, kireçtaşının 800°C üzerindeki bir sıcaklıkta kalsine edilmesi ile üretilir. Kalsinasyon sıcaklığı kireçtaşının türüne göre farklılık göstermektedir. CaCO₃'ün ayrışma sıcaklığı 760 mm basınç (1 atm) ortamında 898°C (1648°F)'dir (Boynton, 1966). Dolomitin ayrışma sıcaklığı ise tam olarak net bir şekilde ortaya konulmamakla beraber, araştırmacıların ittifak ettiği değer 402-480°C (756-896°F) aralığındadır (Boynton, 1980). Dolomitin ayrışma sıcaklığı değerindeki farklılık, kullanılan manyezitin farklı test koşullarından ve içerdiği safsızlıklardan kaynaklanmaktadır. Birçok dolomit ve manyezit kireçtaşı türünde MgCO₃ ve CaCO₃ oranları farklılık gösterdiğinden ayrışma sıcaklığı değişir ve hesaplanması güçleşir. Ancak dolomitik kireçtaşı için ortalama 750°C'de ayrıştığı söylenebilir. Kalsinasyonun gerçekleşmesi için ihtiyaç duyulan enerji, ortam koşullarına göre değişkenlik gösterebilmektedir. Atmosferik basınç altında; bir mol CaCO₃'ün ayrışması için 39 kcal, bir kg CaCO₃'ün ayrışması için 394 kcal, bir kg Ca(OH)₂ oluşması içinde 706 kcal enerjiye gereksinim vardır (Boynton, 1980).

Kireçtaşının ayrışmasında üç temel faktör vardır; kireçtaşı karbonatların ayrışma sıcaklığına kadar ısıtılmalı, sıcaklık belirli bir süre muhafaza edilmeli ve karbondioksitin taştan ayrışması sağlanmalıdır (Boynton, 1980, s. 160). Kalsinasyon işlemi sonucu kireçtaşı yapısındaki CO₂ dışarı çıkarak ayrışır ve CaO elde edilir. Oluşan ürün sönmemiş kireç olarak adlandırılır (Boynton, 1980; Holmes ve Wingate, 1997). Kalsinasyon sonucu CaCO₃'ün molekül ağırlığının %44'ü kaybolur. Dolomitik ve Mg oranı yüksek kireçtaşlarında kayıp oranı daha fazla olmaktadır. Bu durum oluşan sönmemiş kireç miktarını da etkilemektedir. Yüksek kalsiyum içeren ve dolomitik kireçtaşının kalsinasyonuna ait kimyasal reaksiyon ve moleküler ağırlığı şu şekildedir (Boynton, 1980):



Ayrışma her zaman dış yüzeyden başlar ve içe doğru yavaş yavaş ilerler. Yüksek kalsiyum taşında 742°C'de taşın dış yüzeyinde ayrışmanın başladığı gözlemlenmiştir. Ancak taşın merkezine doğru ayrışmanın gerçekleşmesi için daha yüksek sıcaklıklara ihtiyaç duyulmaktadır. Taşın çapı ne kadar büyük olursa artan iç basınç nedeniyle CO₂ kaçıışı zorlaşır ve çekirdeğin ayrışması için gereken sıcaklık o kadar yüksek olur. Aynı taş saflığına sahip taşlarda dış yüzeyden çekirdeğe doğru ayrışma sıcaklığı arasındaki fark, taşın çapına bağlı olarak 150-370°C olabilmektedir (Şekil 2.2) (Boynton, 1980).

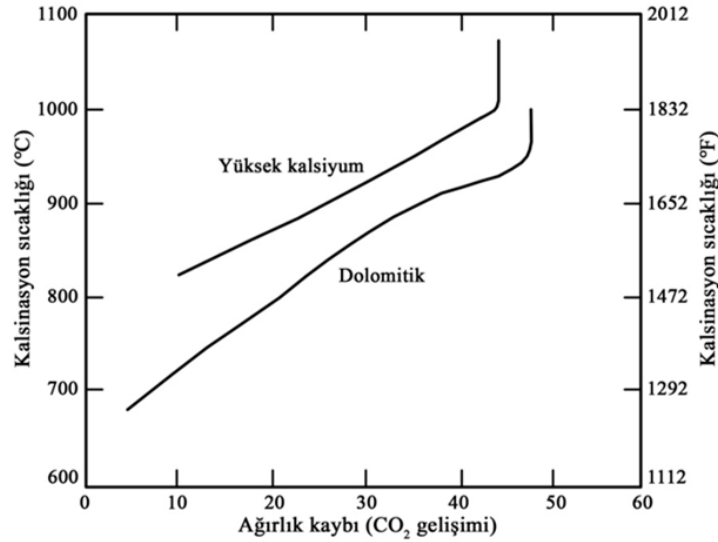


Şekil 2.2: CaCO₃ içindeki CO₂ ayrışımının basınç ve sıcaklığa bağlı değişimi (Boynton, 1980)

Dolomitik veya yüksek oranda kalsiyum içeren kireçtaşlarında kalsinasyon için ihtiyaç duyulan sıcaklık farklı olduğu gibi kalsinasyon süreçlerinde de farklılıklar gözlenmektedir (Şekil 4.2). Saf kalsitin kalsinasyonu sonucu, CO₂'in ayrışmasıyla %44'lük ağırlık kaybı meydana gelir. Buna kızdırma kaybı denir. Dolomitik kireçtaşında ağırlık kaybı daha fazladır. Bunun sebebi, saf bir MgCO₃'ün kalsinasyonunda CO₂'in ayrışması sonucu ağırlığın %52,2'si kaybolmasıdır. Böylelikle MgCO₃ oranı dolomitik kireçtaşında ne kadar fazla olursa kalsinasyon sonucu ağırlık kaybı o denli fazla olmaktadır (Boynton, 1980).

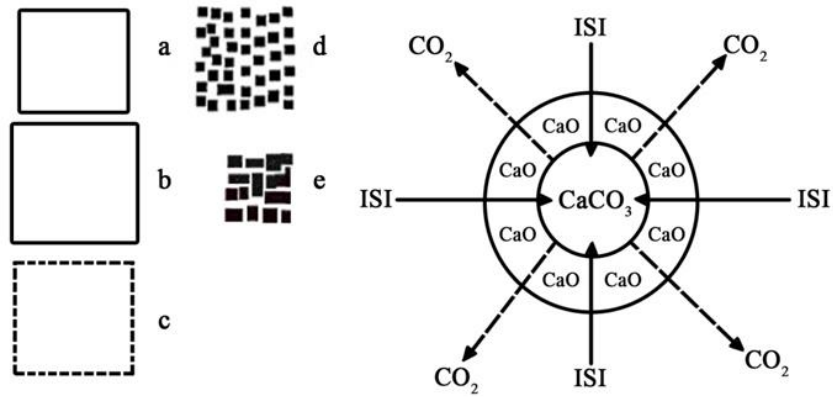
Kireçtaşı kalsinasyonu esnasında fiziki ve kimyevi değişimler meydana gelmektedir. Fırının ön ısıtma bölgesinde taştaki serbest nem uçucu hale gelir ve bazı

organik maddeler yanar. Böylelikle kalsinasyon sıcaklığına ulaşmadan önce kristal kafeste mikro gözenekler ve çatlaklar oluşmaktadır. Ön ısıtma gerçekleşirken kristal matriste genleşme meydana gelir. Kalsinasyon yüksek sıcaklıkta gerçekleştiğinde büzülme oranı ve yoğunluk artmakta, gözenek miktarı düşük olmaktadır (Şekil 2.4). Bu şekilde kalsine edilmiş kirecin kimyasal aktivitesi düşüktür ve sert yanmış kireç olarak adlandırılmaktadır. Yumuşak pişmiş kireç, 900-1000°C aralığında daha düşük sıcaklıklarda pişirilmektedir. Bu sıcaklıklarda pişirilen kireç; gözenek miktarı fazla, yoğunluğu düşük, yüksek reaktiviteli, hidratasyonu kolay bir kireçtir (Şekil 2.3). Kalsinasyon sıcaklığının ve pişme türünün kireç üzerinde etkisi Tablo 2.1'de gösterilmiştir (Lokman, 2000).



Şekil 2.3: Yüksek kalsiyum içeren kireçtaşı ve dolomitik taşın sıcaklık artışı ile ağırlık kaybı (Boynnton,1980)

Kalsinasyon sonucu elde edilen sönmemiş kirecin kalitesini; kristal yapısı, kalsinasyon sıcaklığı, ısıtma oranı, kalsinasyon süresi, büzülme oranı, yoğunluk ve gözeneklilik, safsızlık, kalker ebat ve granülasyonu, rekarbonasyon, CO₂ konsantrasyonu, çekirdek CO₂ oranı, yakıt tipi ve kalitesi gibi faktörler belirlemektedir (Oates, 1998).



- a) Oda sıcaklığında kireçtaşı,
b) CO₂ çıkışı öncesi taş genişmesi,
c) Yüzeysel CO₂ çıkışı başlangıcı; mikro CaO kristalleri henüz kalsinasyona uğramamış çekirdek dış yüzeyine yapışmakta, taş hacmi pek değişmemekte ancak CaO'de gözenek sayısı artmakta,
d) Kalsinasyon sona ermekte, CaO kristalleri büyümekte, gözenek hacmi maksimuma ulaşmakta ve taş hacmi eski büyüklüğünde kalmakta,
e) Büyümeye devam eden CaO kristalleri aglomera olmakta, taş ve gözenek hacmi ise küçülmekte,

Şekil 2.4: Kalsinasyon esnasında kireçtaşında meydana gelen değişimler (Lokman, 2000)

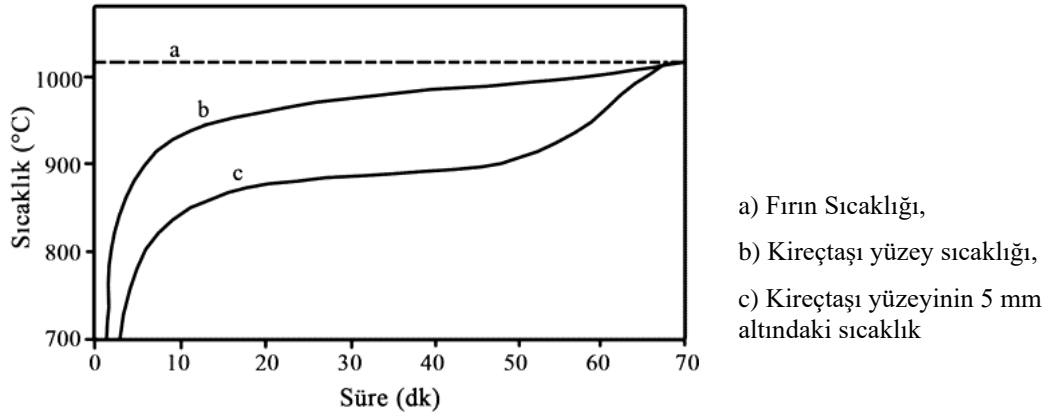
Tablo 2.1: Pişme türlerinin kireç kalitesine etkisi (Lokman, 2000)

Pişme türü	Sıcaklık (°C)	Gözenek sayısı	Yoğunluk (g/cm ³)	Çekirdek oranı (%)	Serbest CaO oranı (%)	Reaktivite T ₆₀ (dak)
Az pişmiş	<900	Az	2.0-3.5	>15	<80	Düşük (>9)
Yumuşak pişmiş	900-1000	Çok	1.5-1.9	3-6	>85	Yüksek (<3)
Orta pişmiş	1000-1100	Orta	1.8-2.4	2-4		Orta (3-9)
Sert pişmiş	1100-1400	Az	2.4-2.6	1-2	>90	Düşük (>9)
Sinterleşmiş	>1400	Yok	3.0-3.5	~0	>95	Yok

Kalsinasyon sıcaklığı: Kireçtaşı, fırının ön ısıtma bölgesinde 800°C'ye kadar ısıtılmakta, ardından ortamda sıcaklık değeri kademeli olarak yükseltilmektedir. Pratikte 1050-1200 °C aralığında kalsine edilir. Artan sıcaklık ile beraber taş yüzeyinin dekompozisyonu başlar ve sıcaklık 900°C'yi bulduğunda kireçtaşı yüzeyinde CaO'ya dönüşmüş sönmemiş kireç tabakası 0,5 mm'ye ulaşır. Kalsinasyon sıcaklığı 900°C'yi

geçtiğinde taşın yüzeyindeki sönmemiş kireç tabakasının kalınlığı artar, çekirdeğin kalsinasyonu da gerçekleşerek tamamlanır. Şekil 2.5’da fırın sıcaklığının, 31 mm kalınlığa sahip bir kireçtaşının yüzeyine ve 5 mm derinlikteki alana etkisinin zamana bağlı olarak değişimi gösterilmektedir (Boynton, 1980). Taş dekompozisyonunun yüzeyden çekirdeğe gittikçe daha yavaş olmasının sebeplerinden biri, taşın yüzeyinde oluşan CaO'nun ısı geçirgenliğinin CaCO₃'e göre daha az olmasıdır (Oates, 1998).

Kalsinasyon için ideal ısı, yüksek oranda kalsiyum içeren taş ve dolomitik taş için sırasıyla 1149°C ve 1050-1150°C’dir. Bu değerler, taşın karakteristik özelliğine göre değişkenlik gösterecektir (Swallow ve Carrington, 1995; Boynton, 1980).



Şekil 2.5: Kalsinasyon süresinin kireçtaşı ısısına bağlı grafiği (Boynton, 1980)

Isıtma oranı ve kalsinasyon süresi: Kalsinasyon esnasında şok ısı etkisi oluşmaması için sıcaklık değişimleri kademeli olarak yapılmaktadır. İlk olarak ön ısıtma, ardından kalsinasyon bölümü ve daha sonra soğutma bölgesinde ısı geçişleri kademeli olarak sağlanmalıdır. Murray, ısıtma oranının (hem ön ısıtma hem de kalsinasyon sırasında) kireç kalitesi üzerinde büzülme, gözeneklilik ve reaktivite üzerinde en büyük etkiye sahip olduğunu öne sürmektedir (Murray, 1956). Daha yakıcı bir sıcaklık ve uzun süren bir kalsinasyonda; yüksek büzülme, yüksek yoğunluk, düşük poroziteye sahip düşük kimyasal tepkime olan sert yanmış bir sönmemiş kireç elde edilir. Bu durumun tersi, daha düşük yanma sıcaklığı ve daha kısa yanma süresi sonucu elde edilen sönmemiş kireç; düşük büzülme ve yüksek gözenekliliğe sahip, reaktif özelliktedir. Sabit süre ve sabit sıcaklıkta kalsinasyon teorisine karşılık, kademeli ısı artışı ve yeterli sürenin üzerinde tutulmamasını savunmaktadır (Boynton, 1980). Taşın

karakteristik özelliklerine ve ortam koşullarına göre ideal kalsinasyon süresi sabit olmayıp, farklılık gösterebilmektedir. Taşın kristal yapısı, gözenek miktarı, yoğunluğu, safsızlığı, tane boyutu, kirliliği, ısıtma oranı gibi faktörler kalsinasyon süresine etki etmektedir.

Safsızlık: Kireçtaşı içerisinde bulunan organik bileşenler, kalsinasyon ısısından daha önce bozunmaya uğrarlar. Kalsinasyon esnasında kafes inklüzyonlarının ısı tarafından bozunması, yüksek gözenekliliğe sahip gevşek bir kafes yapısı bırakarak CO₂ gazının kaçışını kolaylaştırmaktadır. Bu da kalsinasyonun daha hızlı gerçekleşmesini sağlamaktadır (Boynton, 1980).

Kireçtaşının içerdiği demir, silika, alümina gibi bileşenler; daha sonra 899-987°C aralığındaki sıcaklıkta CaO ile kimyasal tepkimeye girerek silikat, alüminat ve ferrite dönüşmektedir (Othmer, 1978). Bu durum; oluşan kirecin, kullanım alanına göre tercih edilebilirliğini etkilemektedir.

Büzülme: Kireçtaşının yüksek sıcaklıkta uzun süre tutulması, yanmış kireç oluşumuna neden olmaktadır. Yanmış kireçte, başlangıçtaki kireçtaşı boyutunun %25-50 oranında küçülme gerçekleşmektedir. Büzülme sonucu taşıdaki çatlaklar ve gözenekler kapanmakta, yoğunluk artmaktadır (Othmer, 1978). Bu durum kimyasal reaktifliği düşürdüğü için istenmeyen bir sonuçtur.

Büzülme oranı, sıcaklık ile doğru orantılı olarak artış göstermektedir ancak taşların kristal yapısına göre farklı etki etmektedir. Örneğin; iri kristallerin en yüksek, küçük ve orta kristal boyutuna sahip taşlarda ise en düşük büzülme oranı gerçekleştiği saptanmıştır (Murray, 1956).

Boynton büzülme oranını; taşın yoğunluğuna, kalsinasyon sonucu elde edilen sönmemiş kirecin yoğunluğuna ve kalsinasyonda meydana gelen kızdırma kaybı parametrelerine bağlamış ve şu şekilde formülize etmiştir (Boynton, 1980):

$$S = \frac{100/D_S - (100-L)/D_L}{100D_S}$$

S: Büzülme (%)

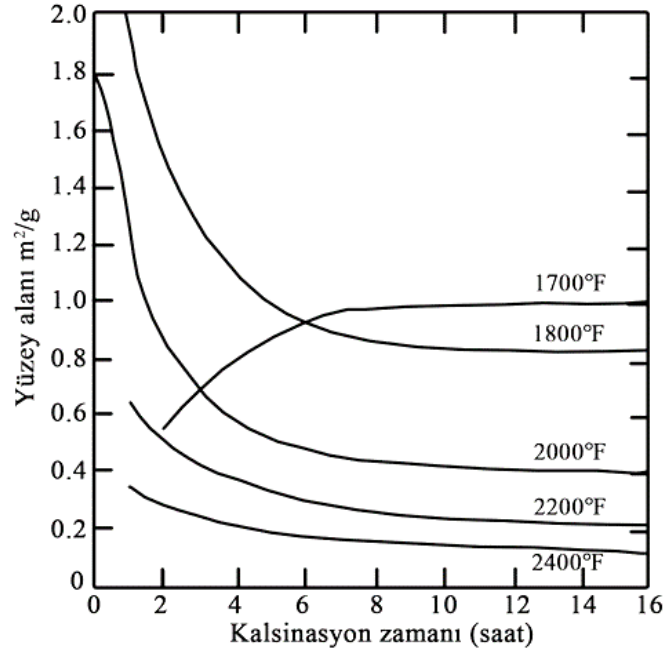
D_S: Taş yığın yoğunluğu

D_L: Sönmemiş kireç yığın yoğunluğu

L: Taş kızdırma kaybı

Yoğunluk/gözeneklilik: Gözeneklilik, gözenek çapları ve dağılımı kimyasal aktifliğin önemli göstergelerinden biridir. Yüksek gözenekli kireçtaşından genellikle yüksek gözenekli kireç elde edilir. Yoğunluğu düşük, yüksek gözenekli kireç; reaktivitesi yüksek kireçtir. Yüksek gözenekli kireç, su ile daha az gözenekli kirece nispeten daha hızlı şekilde hidratlanır. Murray (1956), kireçtaşlarında gözeneklilik ve gözeneklilik çap dağılımı ile ilgili gerçekleştirdiği deneylerinde genellikle izlanda sparı kullanmıştır. Çalışmaların sonucu iki sönmemiş kirecin aynı gözeneklilik oranına sahip olduğunu fakat gözenek çap dağılımının farklı olduğunu göstermiştir. Bir tanesinde ortalama gözeneklilik çapı 1000 Å, diğesinde 40 Å'dır. Gözenek çapı büyük olanın reaktivitesinin daha yüksek olduğunu ortaya konmuştur (Murray, 1956).

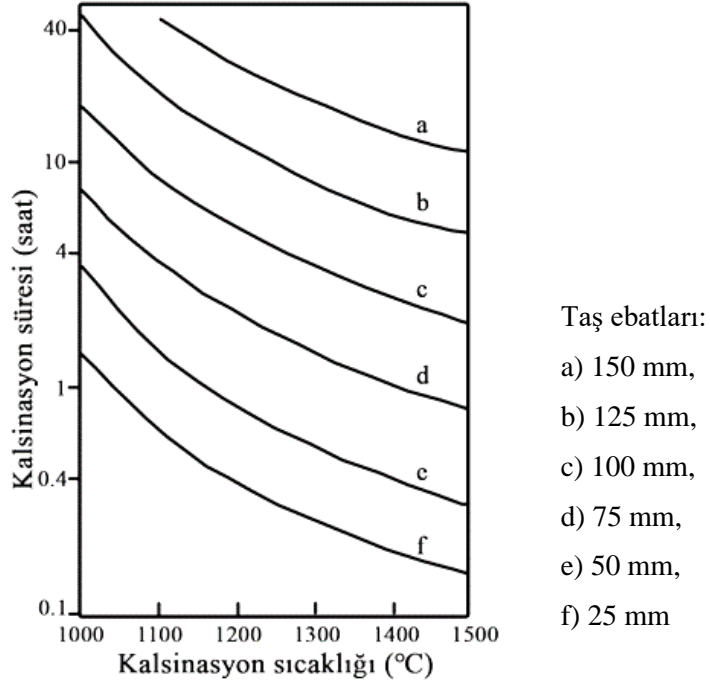
Taş ebatı ve granülasyonu: Kireçtaşının tane boyutu, kalsinasyon koşullarını etkileyen en önemli etkenlerden birisidir. Ayrışma her zaman yüzeyden başlayıp, zamanla daha derine nüfuz ettiğinden, daha büyük tane boyutlarının eşit olarak kalsine edilmesi daha zordur ve daha fazla zaman gerektirmektedir. 6 inç (15,2 cm) ve üstü derinliğe sahip taşları kalsine etmek oldukça zordur. Büyük ebatlarda, taştaki CO₂ kaçısı için izlenecek yol uzar. Bunun sonucunda gazın kaçısı için gerekli basıncın sağlanmasında yüksek sıcaklığa ihtiyaç duyulur (Şekil 2.6). Bu sıcaklıklar genellikle 2300-2450°F aralığındadır. Kalsinasyonun yüksek sıcaklıklarda seyretmesi ise; yüksek büzölmeye, gözeneklerin kapanmasına, yoğunluğu fazla, reaktivitesi düşük kirecin oluşmasına neden olmaktadır. Tane boyutunun küçük olması; yüzey alanının artmasını ve ısı transferinin daha iyi gerçekleşmesini sağlar. CO₂'nin taştan ayrışması için izleyeceği yol kısa olmakta ve gazın kaçısı için gerekli basınç daha düşük sıcaklıkta sağlanmaktadır (Şekil 2.7). Tanecik boyut dağılımı eşit olmayan bir fırında kalsinasyonun gerçekleşmesi bazı sorunlara yol açacaktır. Büyük boyuttaki taneciklerin kalsine edileceği sıcaklıkta daha küçük boyutlu tanecikler sert yanmış kireç haline gelecektir ya da küçük tanecikli taşların kalsine olacağı sıcaklıkta büyük tanecikli yapıların kalsinasyonu sadece yüzeyde gerçekleşip, tamamlanmayacaktır. Bu nedenle kalsine edilecek fırındaki taşların tanecik boyutlarının uyumlu olması gerekmektedir (Oates, 1998; Boynton, 1980).



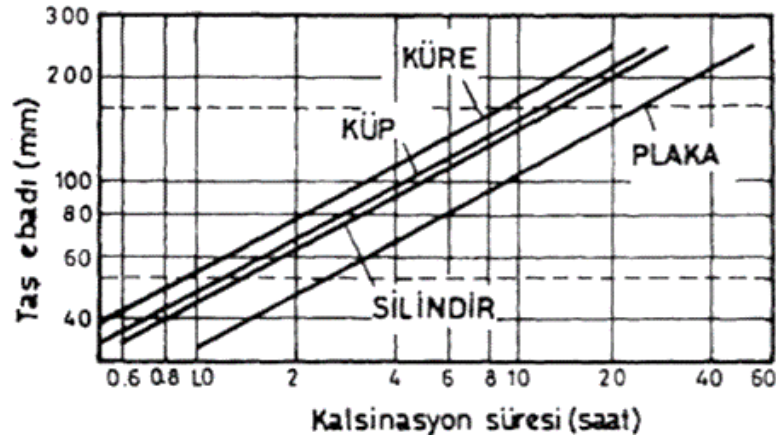
Şekil 2.6: Yüzey alanının kalsinasyon süresiyle ilişkisi (Boynton, 1980)

Kalsinasyonda taş boyutu önemli olduğu kadar taşın formu da önemlidir (Şekil 2.8). Sağlıklı bir kalsinasyon için fırın içerisinde yanma gazlarının eşit olarak dolaşımı sağlanmalıdır. Taşların fırın içerisinde birbiriyle açılı oluşturacak şekilde formlara sahip olmaları yanma gazlarının dolaşımında olumlu etki oluşturacaktır (Oates, 1998; Boynton, 1980).

Rekarbonasyon olasılığı: Kalsinasyon esnasında rekarbonasyonun gerçekleşme ihtimalini önlemek için ortamdaki CO₂ uzaklaştırılmalıdır. Knibbs (1924) çalışmasında CO₂ oranının sıfır olduğu bir kireç elde etmenin mümkün olmadığını ortaya koymuştur (Knibbs, 1924). Kireçtaşı sert yanmış halde dahi olsa, kirecin bulunduğu atmosferde CO₂ bakımından zengin yanma gazlarının etkisinde kalarak yüzey emilimiyle rekarbonasyon gerçekleşecektir. Yanma gazı seçimi ve uygun havalandırma ile kireç içerisinde rekarbonasyon dolayısıyla var olan CO₂ %0,1-0,2 oranına kadar düşebilir. Son derece verimsiz bir dikey fırında rekarbonasyon oranı %42'ye kadar çıkabilmektedir (Boynton, 1980).



Şekil 2.7: Kalsinasyon süresi ve sıcaklığın taş ebatına bağlı olarak değişimi (Boynton, 1980)

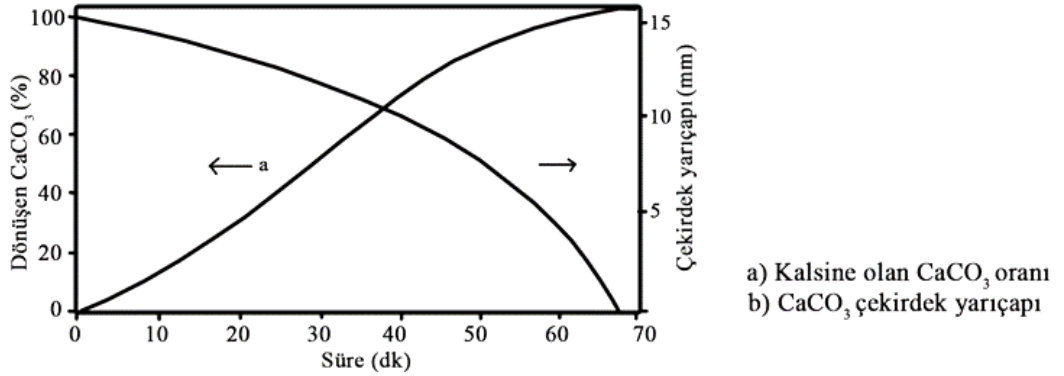


Şekil 2.8: Taş boyutu ve şeklinin kalsinasyon süresine etkisi (Boynton, 1980)

Çekirdekte CO₂ varlığı: Kireç içinde bulunan bir diğer CO₂ kaynağı, eksik kalsinasyon veya düşük yanmadan kaynaklanmaktadır. Kaliteli olarak nitelendirilen sönmemiş kireç içerisinde bulunmazlar. Ancak kireçtaşı fraksiyonunun merkezine veya merkezine yakın olan, ayrışmaya direnmiş 10-40 mesh (2-0.42 mm) boyutlarında tanecik olarak görülebilir ve genellikle çekirdek olarak adlandırılmaktadır. Kimyasal olarak zararlı değildir, ancak birçok tüketici tarafından bir kirlilik kabul edilip tercih edilmemektedir. Yumuşak yanmış kireçlerde genellikle %0,25-2 oranında çekirdekte

CO₂ görmek mümkündür. Düşük büzölmeye sahip reaktif bir kireç elde etmek için çabalayan üreticiler, sert-yanmış bir malzeme üretmekten kaçınmak için ayrışmanın tamamlanmasından önce kireci soğutucuya kasıtlı olarak boşaltmakta ya da bazı fraksiyonlar fırındaki düzensiz ısı değişimi nedeniyle az yanmaktadır. Bu gibi durumlarda çekirdekte CO₂ ayrışamayabilir. Avrupa'da ve bazı yabancı ölkelerde çekirdekte CO₂ %5-8 oranlarına kadar normal kabul edilmektedir, ancak ABD'de bu oran kabul edilmez, %3-5 oranı üst sınır olarak görölmektedir. ABD standartlarında karbonasyon ve çekirdek ayrışmaması durumundan kaynaklanan toplam CO₂ miktarı ortalama %1-2 oranında normal görölmektedir (Boynton, 1980).

Kireçtaşı ayrışma sıcaklığına etki eden en önemli faktörlerden biri CO₂ basıncı ve konsantrasyonudur. Sıcaklığın artışı ile kireçtaşı kısmi basıncı yükselir ve CO₂ kaçıışı başlar. Çekirdek içerisindeki CO₂ kaçışının süre ve yarıçap ile ilişkisi Şekil 2.9'da gösterilmiştir.



Şekil 2.9: Kalsinasyon süresinin CaCO₃ dönüşümü ve çekirdek yarıçapına etkisi (Oates, 1998)

2.2.1.1. Yakıt ve Refrakter Kullanımı

Kireç yakma işleminde yakıt seçimi son derece önem arz etmektedir. Ton bazında kireç üretim maliyetinin %40-50'sini oluşturan yakıt, uygun olmadığı takdirde önemli sorunlara yol açmaktadır. Kullanılan yakıt kirecin kalitesini, CaCO₃ seviyesini, reaktiviteyi ve içeriğinde kükürt, SO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ gibi safsızlıkların barınmasını etkilemektedir (Cowper, 2000). Fırın tipindeki farklılıklar, kullanılan yakıtlarda da çeşitlilik göstermektedir. Belirli bir fırın için optimum yakıt, yakıt fiyatlarındaki değişiklikler veya kullanılabilirlikler nedeniyle zamanla değişebilir. Bu nedenle, fırın tedarikçileri ve operatörleri tarafından fırınların alternatif yakıtlarla

ateşlenmesini sağlamak için önemli çabalar sarf edilmiştir. Teorik olarak 900°C'yi aşan sıcaklık üretebilen herhangi bir yakıt kullanılabilir, ancak kullanılan yakıtın kireç kalitesine etki edeceği göz ardı edilmemelidir (Oates, 1998). Kireç kalsinasyonunda kullanılan yaygın yakıtlar Tablo 2.2'de gösterilmiştir.

Tablo 2.2: Kireç kalsinasyonunda kullanılan yakıtlar (Oates, 1998)

Yakıt tipi	Yaygın Kullanılan	Bazen Kullanılan	Nadir Kullanılan
Katı	Bitümlü kömür	Antrasit	Turba
	Kok kömürü	Linyit, Petrokok	
Sıvı	Ağır fuel oil	Orta fuel oil	Hafif fuel oil, ikincil sıvı yakıtlar
Gaz	Doğalgaz	Bütan/Propan	Hava gazı
Bitkisel		Ahşap/Talaş	Biyokütle

Bir yakıtın ürün kalitesi açısından değerlendirilmesi, kül seviyesi ve füzyon sıcaklığına, kükürt içeriğine, yakıtın ürünü ne ölçüde kirlettiğine ve bu kontaminasyonun kirecin kullanım alanlarına göre ne kadar tolere edileceğine bağlıdır (Tablo 2.3). Ayrıca yakıt seçimi, karbon dioksit, karbon monoksit, duman, toz, kükürt dioksit ve azot dioksitin emisyonunu etkileyebilir. Bunların hepsi çevresel bir etkiye sahiptir ve finansal açıdan da etkilemektedir. Katı yakıtların kullanımı genellikle zordur ve ürün kalitesini olumsuz etkiler. Doğal ve sıvılaştırılmış petrol gazlarının kullanımı ise oldukça kolaydır ve ürün kalitesi üzerinde olumsuz etkisi azdır (Oates, 1998).

Katı yakıtlar; karbon, hidrojen, oksijen, azot gibi organik ile kükürt, florür, klorür, fosfat, alkaliler gibi inorganik maddelerden meydana gelmektedir. Yakıt içeriğinde kükürt barındırması, yanıcı olmasına rağmen yanma esnasında bazı çevresel sorunlara sebep olduğu için istenmeyen bir durumdur. Yakıtta istenmeyen diğer durumlar ise kül ve nemdir. Katı yakıtlarda kül oluşumuna dikkat edilmelidir. Fırın tasarımına bağlı olarak kül, kireç ile tepkimeye girerek silikat ve alüminatları meydana getirir. Yakıt çeşitlerinden olan linyitin kullanımı, bünyesinde yüksek oranda kül, uçucu madde ve kükürt içerdiğinden yakıt olarak kullanımı tercih edilmemelidir.

Antrazit ise düşük kül ve az miktarda uçucu madde içerdiği için kireç üretiminde kullanımı uygun görülmüştür (Lokman, 2000).

Tablo 2.3: Kireç kalsinasyonunda kullanılan yakıtların özellikleri (Lokman, 2000)

Yakıt tipi	İlk yatırım gideri	Net ısı ünitesi bazında gider	Kül oranı (%)	Uçucu madde oranı (%)	Kükürt oranı (%)	Net kalorifik değer (kcal/kg)
Antrazit	düşük	yüksek	5-10	<10	1	8200-8600
Bitümlü kömür (parça)	düşük	düşük	3-10	11-50	1-5	7800-8600
Bitümlü kömür (toz)	yüksek	düşük	3-10	11-50	1-5	7800-8600
Linyit	yüksek	düşük	7-12	40-60	0-5	yak. 7000
Kok (parça)	düşük	yüksek	6-12	<1	1	yak. 8000
Petkok	yüksek	düşük	<1	<5	3-5	yak. 8200
Fuel-Oil No.6	orta	orta	0	100	1-4	9700
Doğal gaz	orta	orta	0	100	0	11400
Bütan	düşük	yüksek	0	100	0	11400
Propan	düşük	yüksek	0	100	0	11400
Kok gazı	yüksek	yüksek	0	100	1-5	düşük
Ağaç tahtası	düşük	düşük	<2	75-80	düşük	yak. 2600

Yakıt kullanımının gelişimi incelendiğinde ilk olarak ilkel tip kireç fırınlarında (pota ocağı) kurutulmuş ağaç kullanımı görülmektedir. Kireçtaşı ile değişen sıralarla dizilerek alttan ateşlenir. Kireçtaşı uzun ve yavaş alevle yanar ve reaktivitesi yüksek bir kireç elde edilir, ancak bu yöntemde ısı ve enerji kaybı oldukça fazladır. Daha sonra iri taneli bitümlü kömürlerin yanması ile kısa sürede şiddetli alev sonucu reaktivitesi düşük yanmış kireç elde edilmiştir. Klasik şaft fırınları ile beraber ince taneli bitümlü kömür, indirekt gaz fuel-oil ve doğal gaz kullanılmaya başlanmıştır. Doğal gaz; eser miktarda kükürt barındırması, çevre dostu olması ve diğer yakıtlara göre daha uzun ve yumuşak alev sağlaması sebebiyle en tercih edilen yakıt tipidir (Lokman, 2000).

Refrakter astar, kireç fırınının iç yüzeyinde yer almaktadır. Sıcak yüzdeki refrakter tuğla seçimi; aşınma direnci, mekanik mukavemet, termal şoka karşı direnç ve kimyasal oluşuma karşı direnç konularında önemlidir. Astarın destek katmanları, ısı kaybını azaltmak ve çelik katmanı aşırı sıcaklıklardan korumak için ısı yalıtımı

sağlamalıdır. "Optimum" astar; fırın türüne, kullanılan yakıt ve fırının çalıştırılma şekline göre değişmektedir.

Bir şaft fırınının kalsinasyon bölgesinde, toplam astar kalınlığı tipik olarak 700-800 mm'dir. Destek, yalıtım paspasları ve tuğlalardan oluşan dış döşeme ile dört veya beş katmandan oluşabilir. Sıcak yüzey refrakterinin arkasındaki tabaka genellikle, iç tabakanın çıkarılması durumunda, sınırlı bir süre için fırın çalışma sıcaklıklarına dayanabilen bir ara refrakter malzeme sınıfıdır. Ön ısıtma ve soğutma bölgelerindeki astarlar genellikle daha basittir ve daha ekonomik malzemeler kullanılır. Sıcak yüz refrakter tasarımında ise modern şaft fırınlarında, ön ısıtma bölgesi genellikle %35-40 oranında Al_2O_3 içeren tuğlalarla kaplanır. Kalsinasyon ve soğutma bölgeleri yaklaşık %70 oranında Al_2O_3 içeren refrakterlerle kaplanır (Oates, 1998). Kireç fırınlarında; fırın kesitinde değişiklikler, fırın kesitinde homojen olmayan ısı dağılımı, taşın ebat farklılıkları, uygun olmayan refrakter seçimi ve örümü, fırın sıcaklıklarının aşırı yükselmesi refrakterin ömrünü kısaltan faktörler arasındadır (Lokman, 2000).

2.2.1.2. Kalsinasyon Fırın Tipleri

Kirecin üretimi, antik Mısırlılar'dan günümüze kadar fırınlarda yakılarak sağlanmıştır. Fırın tasarımındaki gelişmeler 20. yy başlarında meydana gelmeye başlamış, 1955 yılından itibaren bu gelişmeler ivme kazanmıştır. Bu dönemden önce 19. yy fırınları ve antik çağ fırınları arasında çok az farklılık gözlenmektedir (Boynton, 1980).

Pratikte kalsinasyon 1050-1200 °C arasında yapılır. Kireçtaşının ihtiyaç duyduğu sıcaklıktan daha yüksek sıcaklıkta kalsine edilmesinin nedeni, kalsinasyon hızlandırmak ve fırın kapasitesini artırmaktır. %100 saflıkta 1 kg kireç elde etmek için teorik olarak 733 kcal/kg ısı enerjisine ihtiyaç vardır (Çiçek, 1998). Kirecin yanması için gerekli ısı kireç fırınlarında ateşlenen yakıttan sağlanır. Kullanılan yakıt tipine ve üretilecek kirecin kalitesine göre kireç fırınları farklılaşmaktadır (Tablo 2.4). Kireç yakmada kullanılan fırınlar; dikey fırınlar ve döner fırınlar olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Modern fırınların gelişiminden önce kullanılan fırınların özellikleri

birbirine benzemekte ve "ilkel fırınlar" olarak adlandırılmaktadır. Boynton modern fırınları şu şekilde sınıflandırmaktadır:

a) Dikey Fırınlar (Geleneksel şaft fırınları, karışık beslemeli fırınlar, merkezi yakıcılar (brülörler), halka kesitli fırınlar, çift eğimli fırınlar, yüksek kapasiteli karışık beslemeli fırınlar ve paralel akışlı fırınlar)

b) Döner fırınlar (geleneksel ve modern modifiye türleri)

Tablo 2.4: Çeşitli kireç fırın tiplerinin özellikleri (Oates, 1998)

Fırın Tipi	Kapasite t/gün kireç	Fırın taşı ebadı (mm)	Yakıt sarfıyatı (kcal/kg)	Elektrik sarfıyatı (kWh/t)
Dik fırın				
Basit fırın	40-120	50-250	1100-1700	4-15
Karışık beslemeli fırın	10-300	90-200	950-1050	4-15
Çift eğimli fırın	10-150	25-55	1000-1150	22-29
Halka kesitli fırın	80-600	20-150	950-1150	25-30
Paralel akımlı rejeneratif (maerz) fırın	100-600	20-200	850-950	15-34
Döner fırın				
Uzun, önısıtmasız	150-1500	10-65	1500-2000	14-24
Kısa, ızgara önısıtma	150-1500	10-50	1200-1450	20-25
Kısa, şaft önısıtma	150-1500	10-60	1150-1450	17-45
Kısa, siklon önısıtma	-	0-2	1100-1300	23-37
Döner yataklı fırın	-	8-75	1400-1500	29-36
Akışkan yataklı fırın	30-150	0-2	1100-1300	20-25

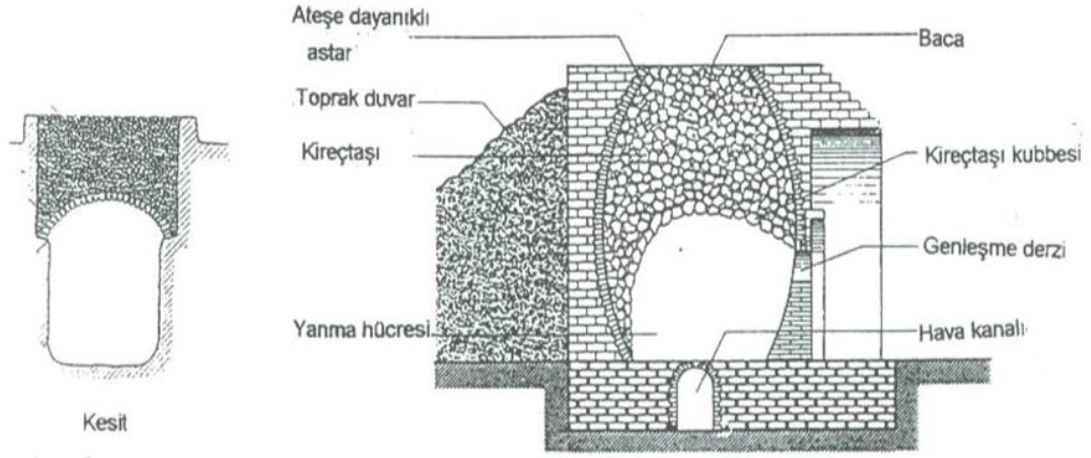
İlkel Fırınlar

Sönmemiş kireç elde etmek için yakın zamana kadar "kireç ocağı veya pota ocağı" denilen özel ocaklar kullanılmaktaydı (Şekil 2.10). Bu ocaklar genellikle rezerv noktalarının yakınlıklarına konumlandırılırdı. Fırında kullanılan yakıtlar genellikle odun, çalı veya kömürdür. Odun ve çalının daha uzun sürede düşük bir alevle yanması sonucu yüksek reaktiviteli kireç meydana gelmektedir. Halk arasında buna "çalı kireci", ocağa da "çalı ocağı" denilmiştir. Odun ve çalının zor bulunması sebebiyle daha sonraları ocaklarda yakıt olarak kömür kullanılmaya başlanmıştır. Kireçtaşının kömür ile yakılması sonucu kükürt oranı yüksek ve sert yanmış kireç meydana gelmektedir. Halk arasında "kömür kireci" olarak nitelendirilen bu kirecin tercih edilebilirliği de düşüktür (Tayla, 2007).

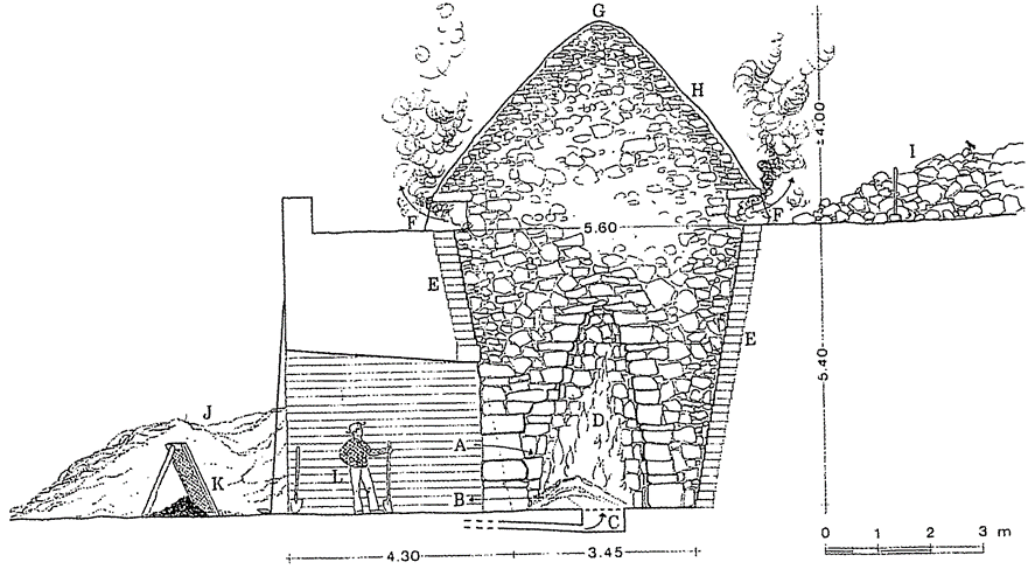
İlk fırınlar 1.5 m çapında ve 3-4 m yüksekliğinde duvarları taş örgülü ocaklardı (Tayla, 2007). Fırınlarda yakıt ve kireçtaşı sırasıyla üst üste konularak ateşlenirdi. Ocağın alt kısmına genellikle büyük kireçtaşları yerleştirilir ve dizimde hava akımının sağlanmasına dikkat edilirdi. Bu şekilde ateş kontrolsüz biçimde yanar ve yüksek enerji kayıpları ile karşı karşıya kalınır. Daha sonra enerji kaybını önlemek amacıyla fırınların iç yüzeyine bir nevi refrakter işlevi gören kil çamuru ve taş ile kaplanmış 60-70 cm derinliğinde "pota ocağı" olarak adlandırılan çukurlar kullanılmıştır. Bu fırınlarda kireçtaşı günlerce yandıktan sonra kireç ürününü almak için de soğuması beklenirdi. Yanma esnasında atık gazlardan ısı elde edilemezdi ve her boşaltma sırasında yüksek ısı kayıpları meydana gelirdi. Bu sistemdeki fırınlar "aralıklı çalışan fırınlar" olarak adlandırılmıştır (Şekil 2.11, Şekil 2.12) (Oates, 1998; Eckel, 1928).



Şekil 2.10: Pota ocağı (Adam, 1994)



Şekil 2.11: 18. yy aralıklı çalışan kireç fırını modeli (Lokman, 2000)

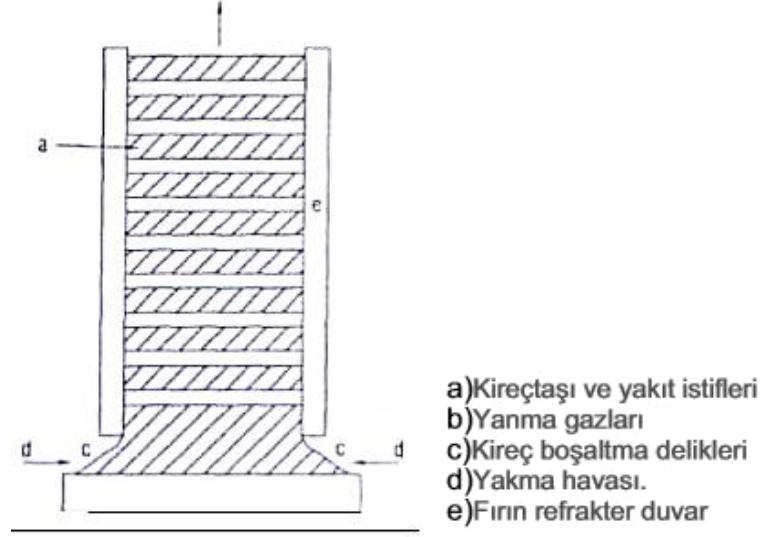


A) Yakıt girişi, B) Sıcak küllerin çıkışı, C) Havalandırma, D) Yanma, E) Refrakter tuğla, F) Hava delikleri (13 adet), G) Lamia, H) Yağlı kireç sırası, I) Yakma için taş temini, J) Yakıt beslemesi, K) Sıcak küller için elek, L) Kireç yakıcı

Şekil 2.12: Kireç fırınlarının özellikleri (Adam, 1994).

Sürekli çalışan fırınlarda yakıt ve kireçtaşı sırasıyla istiflenir, yukarı yükselen ısı ön ısıtmada kullanılabildiğinden ısı verimi sağlanmaya başlanmıştır. Bir istifin kalsinasyonu tamamlandığında alttan alınıyor ve yukarıdan tekrar beslemesi yapılıyordu. Bu şekilde üretilen kireçlerde en büyük sorun kirecin yanma külüyle karışıp kalitesini olumsuz etkilemesiydi. Zaman içerisinde bu soruna çözüm olarak

yakıtın fırından bağımsız ilave kamaralarda yakılıp, indirekt yanma gazıyla kalsinasyonun gerçekleşmesi sağlanmıştır (Şekil 2.13) (Oates, 1998).



Şekil 2.13: Karışık beslemeli sürekli fırın kesiti (Oates, 1998)

İlkel fırınların kullanımı günümüzde yaygın olmamakla birlikte özellikle tarım bölgelerinde hala devam etmektedir. Sürekli fırınlar dikey ve döner fırınlar olarak ikiye ayrılmaktadır. 1935 yılından itibaren sürekli fırın modellerinde önemli gelişmeler meydana gelmiştir.

Dikey Fırınlar

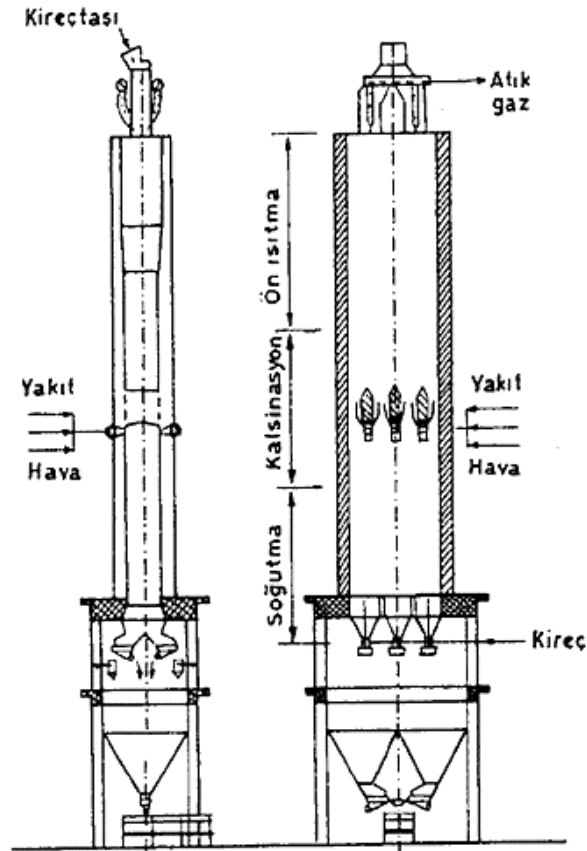
Dikey fırınlar; dairesel, elips, dikdörtgen ve halka kesitli 15-20 m yükseklikte şafta sahip fırınlardır. Ters akımlı ve paralel akımlı olmak üzere iki farklı çalışma disiplinine ayrılırlar. Paralel akışlı fırınlar, iki veya üç şafta sahip maerz fırınları olarak bilinir ve taş ile yanma gazları aynı yönde akış gösterirler. Ters akımlı fırınlar ise genellikle tek şafta sahip, taş ile yanma gazlarının akış yönü birbirine ters olan fırınlardır. Fırın kapasiteleri, enerji tüketimi, taş beslemesi fırın tipine göre değişen özelliklerdir. Ancak genel olarak maerz fırınlarının daha düşük enerji tüketimi ve yüksek üretim kapasitesine sahip olduğu söylenebilir. Fırın tiplerinin farklılıklarına göre kullanılan yakıt tipi de değişmektedir.

Tüm modern dikey fırınlar hayali yatay düzlemlerle dört ayrı bölgeye ayrılmaktadır. Üst kısımda taş beslemesinin yapıldığı kapağın ardından sırasıyla; taş depolama ve ön ısıtma bölgesi, kalsinasyon bölgesi, soğutma ve boşaltma bölgesi yer

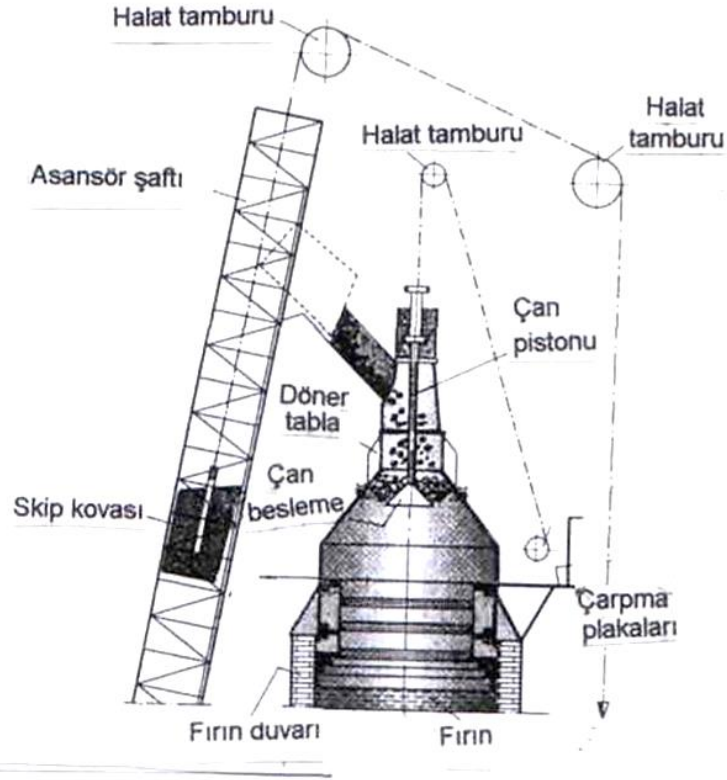
almaktadır (Şekil 2.14) Bu dört bölgenin oran ve şekli fırın tasarımını ve çalışma sistemini etkilemektedir.

Taş besleme ve ön ısıtma bölgesi: Dikey fırınların ön ısıtma bölgesinde kireçtaşı 800°C'ye kadar ısıtılır. Birçok dikey fırının ön ısıtma bölgesi, depolama bölgesinin alt yarısı ile eş anlamlıdır. Depolama bölgelerinin duvarları değişen derecelerde üstten içe ve dışa doğru konik olup, normal ve ters huni şeklinde bir izlenim oluşturur. Birçok tasarımın ve oranların savunucuları vardır. En önemli husus, fırın beslemesinin şafttan düzgün bir şekilde inmesi ve mümkün olduğunca taş boyutlarının ayrımı olmamasıdır (Boynton, 1980).

Bazı fırınların besleme kısmında açıklık bulunması, rüzgarların ve yağmurun olumsuz etkilerine maruz kalmasına sebep olmuştur. Modern dikey fırınlarda ise özel olarak hareketli kapaklar ve bacaların etkilenmemesi içinde metal levha kaplı koruyucular tasarlanmıştır. Fırına taş temini modern fırınlarda büyük ölçüde eğimli konveyör bantlarla sağlanmaktadır (Şekil 2.15).



Şekil 2.14: Dikey fırınların bölgeleri (Boynton, 1980)

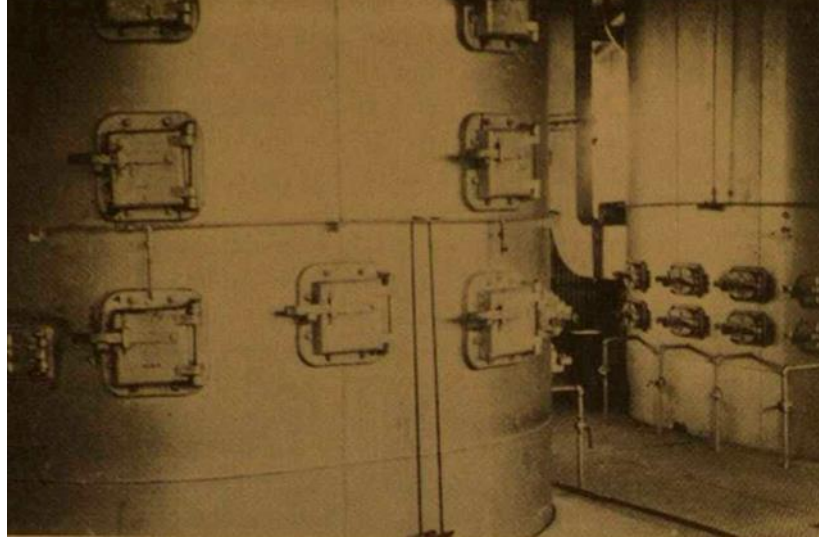


Şekil 2.15: Fırın besleme sistemi genel görünüşü (Boynton, 1980)

Kalsinasyon bölgesi: Ön ısıtmada 800°C 'de ısıtılan kireçtaşları, kalsinasyon bölgesinde $950-1100^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar ısıl işleme tabi tutulur. Kalsinasyon bölgesinde iç duvar tasarımları kritik öneme sahiptir. Genellikle silindir formundadır, ancak bazı durumlarda hafif oval şekilde de olabilmektedir. Herhangi bir dikey fırının çalışması için yakıt gazlarının fırın içerisinde engelsiz dolaşımı ve homojen ısı aktarımı sağlanmalıdır. Bunun için taş yükünde yeterli boşlukların bulunması gerekir. Dikey fırınlarda uygun hava dolaşım boşluğu sağlamadığı için 5,08 cm boyutundan daha küçük taşlar kalsine edilememektedir. Kalsinasyon bölgesindeki boşlukların ideal oranı %45'tir. Meydana gelebilecek olası tıkanıklıklara müdahale edebilmek için fırın yüzeyinde tıkanıklığın oluşabileceği yakın alanlara konumlandırılan kapaklı delikler mevcuttur (Şekil 2.16). Bu deliklerin kalsinasyon üst veya alt bölgesinde olması daha elverişlidir. İhtiyaç duyulduğunda ek yanma havası kaynağı olarak da kullanılabilir.

Kalsinasyon bölgesinin oranı, kullanılan yakıtın türüne ve kireçtaşının ayrışma noktasının üzerinde ısı üretim derecesine bağlıdır. Yüksek sıcaklık, daha düşük

sıcaklıklara kıyasla daha kısa kalsinasyon bölgesi gerektirir ve bazı yakıtlar diğer yakıtlardan daha yüksek sıcaklık üretir (Swallow ve Carrington, 1996).

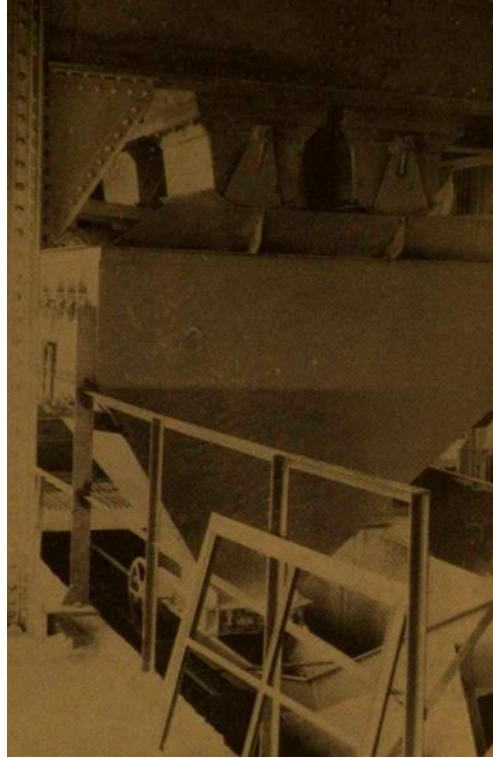


Şekil 2.16: Dikey fırın yüzeyinde bulunan kapaklı müdahale delikleri (Boynton, 1980)

Soğutma ve boşaltım bölgesi: Fırının alt bölümünde yer alan soğutma ve boşaltım bölgesi, genellikle ters kesik bir koni şeklindedir. Kirecin atıldığı boşluktan içeriye aynı zamanda soğutucu bölgesinden kalsinasyon bölgesine kadar ilerleyen yanma havası da alınır. Bu havanın iki temel görevi vardır. Soğuk hava soğutucuda sıcak kireç ile temas ettiğinde ısıyı emer, böylece kireci boşaltmak için soğutur ve reküperatif ısıyı ikincil yanma havası olarak kalsinasyon bölgesine yeniden sokar. Bu şekilde taşı önceden ısıtmak için kullanılan enerjinin bir kısmı dolaylı olarak korunur. Soğutucudan elde edilen ısı miktarı fırın tasarımına, çalışma becerisine bağlı olarak büyük ölçüde değişir, ancak 1 kg kireç için 1 milyon BTU/ton (278 kcal/kg) kadar enerji verimi elde etmek mümkündür ve en verimli soğutucularla doğrudan soğutucu boşaltma açıklığından 32,3°C gibi düşük sıcaklıkta, çıplak elle temas edilebilecek kireç elde edilebilir (Boynton, 1980; Swallow ve Carrington, 1996).

Soğutma bölgesi boşaltma açıklıklarının boyut, sayı ve konumunun tasarlanması; soğutma için yeterli (veya çok fazla) hava olup olmayacağını belirler. Teorik olarak gerekli olan minimum hava miktarı üretilen kirecin ağırlığının yaklaşık iki katıdır. Buna göre 5 kg sönmemiş kireç elde etmek için 1 kg katı yakıt; 1 kg yakıtın yanması için de 10 kg hava gerekmektedir (Boynton, 1980).

Kirecin, soğutucunun boşaltma deliğinden hidrasyon veya sınıflandırma işlemi için sevkiyatında ilkel koşullarda el arabası kullanılırdı. Daha sonra sevkiyat boşaltma haznesinin altında çalışan özel araçlarla sağlanmıştır. Kireç fırınlarının yıllar içerisinde gelişimi sonucu, son olarak otomatik boşaltma mekanizmalarıyla senkronize edilen modern konveyör bantlarıyla sağlanmaktadır (Şekil 2.17) (Boynton, 1980; Swallow ve Carrington, 1996).



Şekil 2.17: Konveyör bant ile sağlanan dikey fırın boşaltma mekanizması (Boynton, 1980).

Ters Akımlı Şaft Fırınları

Dik fırınların paralel akışlı maerz fırınları dışındaki modelleri, ters akım prensibi ile çalışan tek şaftlı fırınlardır. Beslenen taş ebadı 4-20 cm aralığındadır. Kapasiteleri 60-300 t/gün civarındadır. Bu fırınlardaki enerji tüketimi beslenen taş miktarına ve yakıtına bağlı olarak yaklaşık 950-1700 kcal/kg kireçtir. Fırın gelişimine bağlı olarak kullanılan yakıt değişim gösterse de genel olarak katı, sıvı ve gaz yakıtlar kullanılabilir.

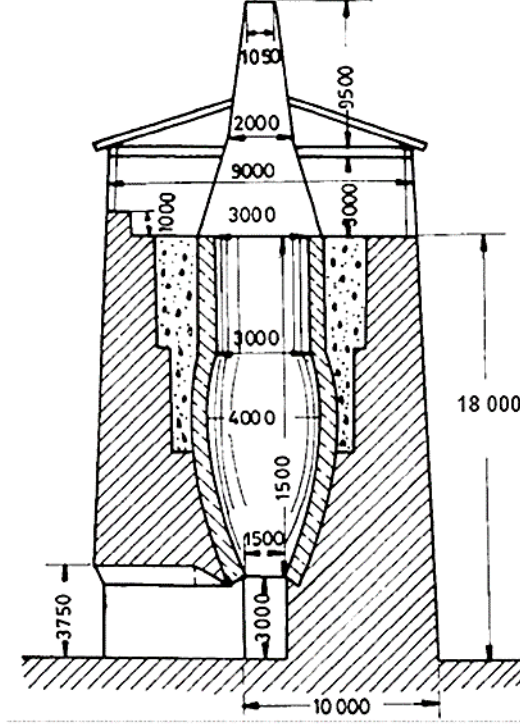
Dikey fırınların tarihi süreç içerisinde birçok farklı tasarımı denenmiş, geliştirilmiştir. Karışık beslemeli, halka kesitli, çift eğimli, merkezi brülörlü, yüksek

kapasiteli ve paralel akışlı fırın modelleri mevcuttur. Ülkemizde kireç üretiminde çeşitli fırın tiplerinin kullanımı görülmekle birlikte yaygın olarak bilgisayar kontrolsüz Eberhart fırınları, bilgisayar kontrollü modern tek şaftlı dikey fırınlar, merkezi brülörlü Fercalx ve paralel akışlı maerz fırınları kullanılmaktadır (Cowper, 2000). Dikey fırınların gelişiminde bazı önemli gelişmeler şöyledir:

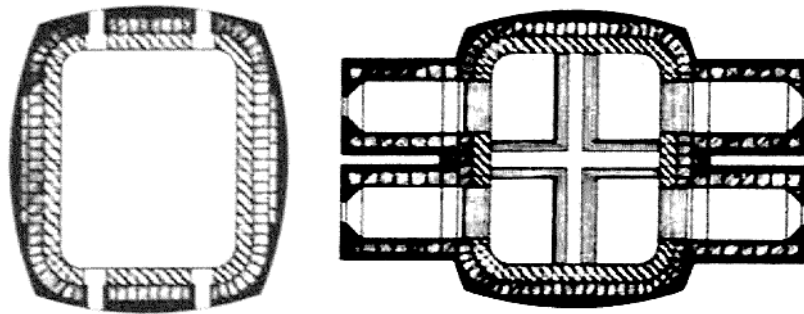
Karışık beslemeli Eberhart fırınları: Şaft fırınlarının bilinen ilk versiyonu kok ve antrazit yakıtı kullanılan (kül ve uçucu madde oranı düşüktür) karışık beslemeli fırınlardır (Şekil 2.18). Yeni tip karışık beslemeli Eberhart fırınlarında da kok ve antrazit kireçtaşı ile homojen biçimde karıştırılarak fırına verilmektedir. Yanma sonucu ısının fırına homojen şekilde etki etmemesi kireç kalitesini etkilemektedir. Eberhart fırınlarında kalsine edilmiş kirecin analizleri sonucu yumuşak pişmiş, sert pişmiş veya az pişmiş kirecin olduğu görülmektedir. Bu fırınlarda kalsinasyonun tamamlanması için uzun süre ısıya tabi tutulmaları sonucu düşük reaktiviteli sert pişmiş kireç üretilir. Yumuşak kireç elde edilmek istendiğinde çekirdek oranı yüksek kireç elde edilir. Karışık yem fırınlarının kullanımda tercih edilmesinin sebebi, düşük yakıt maliyetidir. Kalitenin önemsenmediği durumlarda yakıt maliyetini azaltmak için tercih edilebilir. Genellikle soda ve şeker üreticileri için bu tip fırınlarda üretim uygundur. Zaman içerisinde kalsinasyon bölgesi çevresine merkezi brülörler yerleştirilerek kireç kalitesi biraz yükseltilmiştir. Katı yakıtla çalışan fırınların genelinde emisyon problemi olduğu gibi bu fırınlarda da baca gazı emisyonu sorun teşkil etmektedir (Boynton, 1980; Cowper, 2000).

Merkezi brülörlü fırınlar: Dikey fırınların geliştirilmiş modelidir. Bu fırınlarda yakıt olarak doğal gaz veya atomize fuel-oil kullanılmaktadır. En büyük özelliği fırının kalsinasyon bölgesine iki veya dört adet brülörlerin yerleştirilmiş olmasıdır (Şekil 2.19). Merkezi brülör yerleştirilmesindeki amaç; fırın performansını, yakıt verimliliğini ve kireç kalitesini artırmaktır. Homojen olarak dağıtılan yakıt, kirecinde homojen şekilde pişmesini sağlayarak kireç kalitesi yükselir. Merkezi brülörlerin yerleştirilmesinin diğer bir avantajı ise; kalsinasyon süresinin kısalmasıdır. Kalsinasyon periyot süresi 24-48 saatten 6-12 saate düşmüştür. Standart şaft fırınlarında 15 ton/gün kireç üretilirken, merkezi brülörlü fırınlarda 40-60 ton/gün kireç üretilmektedir. Fırın kesitine bağlı olarak kapasiteleri 50-250 ton/gün kireç

kadar olabilmektedir. Merkezi brülörlü fırınların enerji tüketimi 1112-1668 kcal/kg civarındadır. Piyasada Fercalx ve S.I.C. adıyla anılan fırınlar merkezi brülörlü fırınların geliştirilmiş versiyonudur (Boynton, 1980).



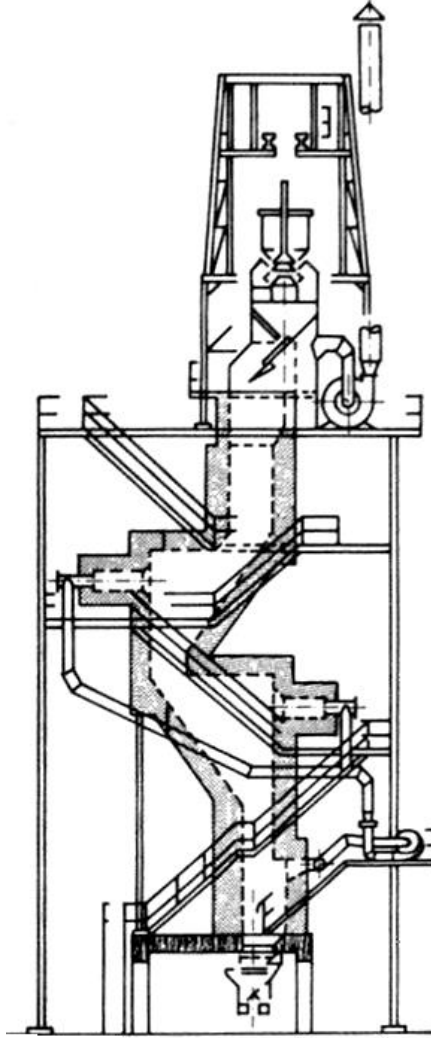
Şekil 2.18: Karışık beslemeli sürekli fırın kesiti (Eberhart)



Şekil 2.19: Kalsinasyon bölgesine ait klasik ve merkezi brülörlü fırın kesiti (Boynton, 1980)

Çift eğimli fırın: Çift eğimli fırınlarda taşın dolambaçlı eğride yerçekimi ile hareket etmesi sağlanır (Şekil 2.20). Kireçtaşının yuvarlanarak daha iyi kalsine olması ve yumuşak pişmesi hedeflenir. Eğimli şaftın yön değiştirdiği yerlerde sıcaklığın yükseldiği kamaralar yer almaktadır. Genellikle iki kamara bulunur ancak sayılarını 4

veya 6'ya çıkarmak mümkündür. Kamaralar içerisine üçer adet brülör yerleştirilmiştir. Yakıt tüketimi, fırın beslemesinin boyutuna bağlı olarak 1050-1120 kcal/kg civarındadır. Diğer dikey fırınlara kıyasla 20-100 mm ebatlarında daha küçük taş ile besleme yapılabilir. Katı yakıt da dahil olmak üzere her türlü yakıt kullanılmaktadır (Boynton, 1980).



Şekil 2.20: Çift eğimli fırın kesiti (Boynton, 1980)

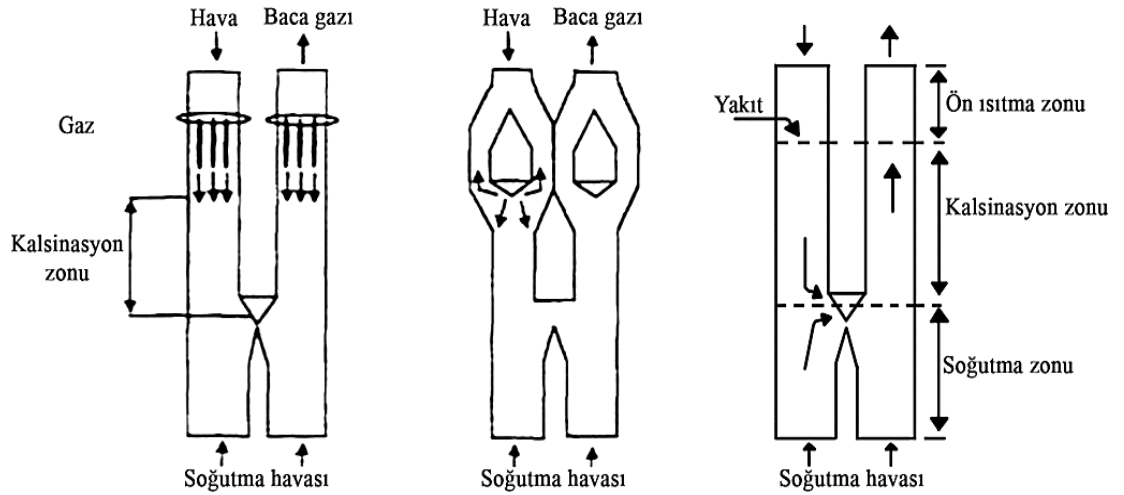
Paralel Akışlı Maerz Fırınları

Maerz fırınları, paralel akışlı hava ile çalışan, çift şaftlı fırınlardır (Şekil 2.22). Şaftlar dönüşümlü bir şekilde çalışırlar ve birbirleri arasında hava akımı sağlanabilen bağlantıya sahiptirler. Bir şaft kalsinasyon için ateşlendiğinde buradan ayrılan yanma gazları bağlantı kanalından geçerek diğer şaftta ön ısıtmada kullanılmakta ve daha

sonra bacadan dışarıya atılmaktadır. Kalsinasyonu tamamlanan sönmemiş kireç soğutma ve deşarj bölgesinden alınır ve yeniden taş beslemesi yapılır. Ardından diğer şaft ateşlenir ve ön ısıtmada hazırlanmış kireçtaşının kalsinasyonu 800°C'den başlayıp 1050°C'ye kadar kademeli olarak arttırılan sıcaklık ile sağlanır. Devir daim bir döngü şeklinde çalışan maerz fırınları, ısı verimi açısından en yüksek verim sağlayan fırın tipidir (Şekil 3.24). Genellikle 950-1050°C aralığında kalsinasyonu tamamlanan kireç; reaktivitesi yüksek, çekirdek oranı düşük, yumuşak pişmiş kireçtir (Boynton, 1980; Cowper, 2000).

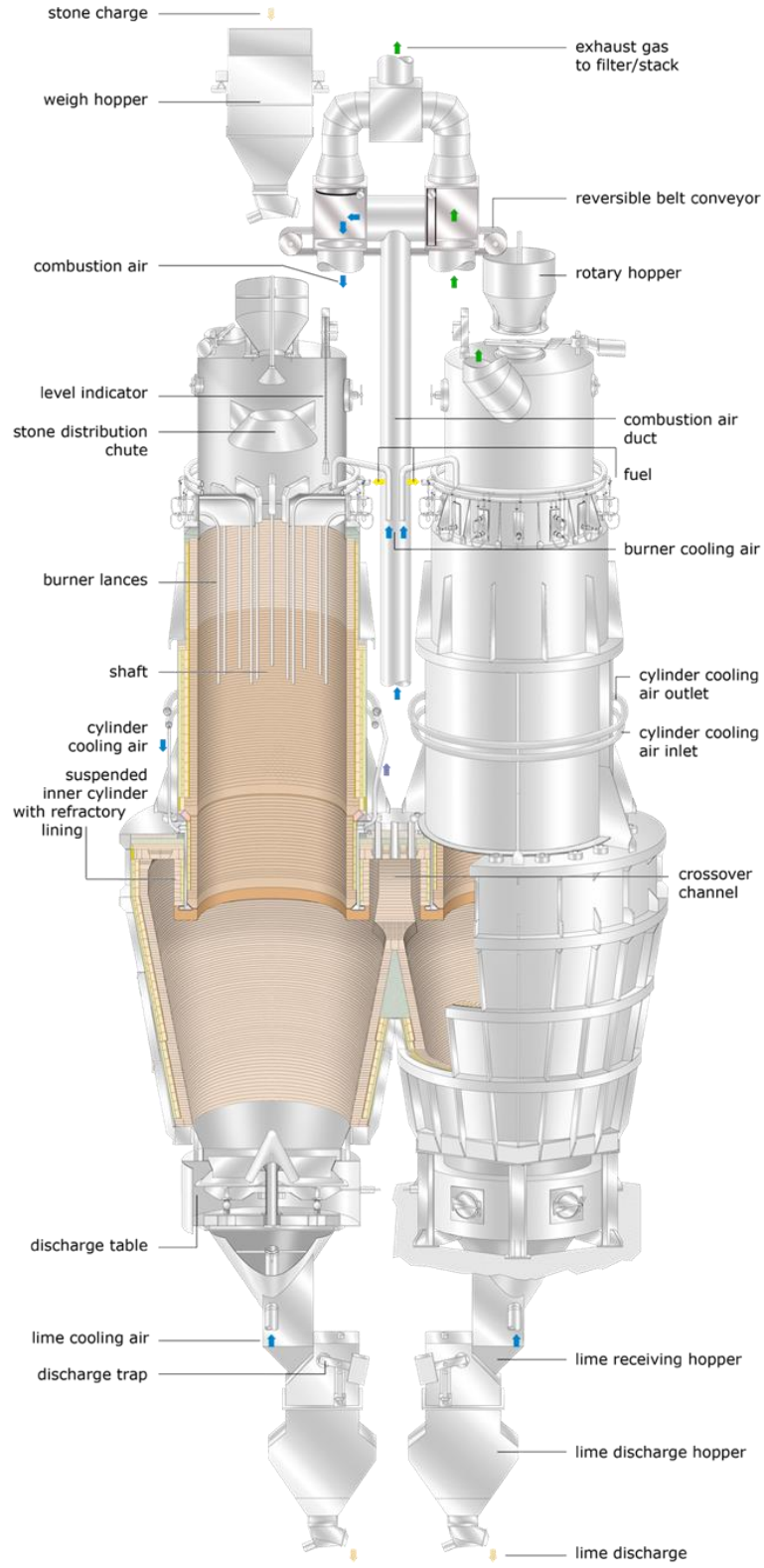
Sönmemiş kireç üretim kapasitesi 100-600 t/gün olan olan maerz fırınlarının yakıt tüketimi 850-950 kcal/kg'dır. Taş beslemesi dikey fırınların genelinde olduğu gibi 4-20 cm aralığında olmakla birlikte, diğer dik fırınlarda beslenen taş ebatından daha küçük ebatla taş ile beslenebilmektedir (Oates, 1998).

Enerji tüketimi ve çevre sağlığı açısından geliştirilmiş olan paralel akımlı fırınlarda yakıt olarak katı yakıt (bütan), fuel-oil ve doğal gaz kullanımı görülmektedir (Şekil 2.21). Katı yakıtlara nazaran fuel-oil ve doğal gaz kullanılan fırınlarda daha yüksek verimde yanma sağlanmakta ve baca emisyon değeri daha düşük olmaktadır.



a) Gaz yakıtlı fırın, b) Sıvı yakıtlı sarkaç brülörlü fırın, c) Sıvı yakıtlı üstten lanslı fırın

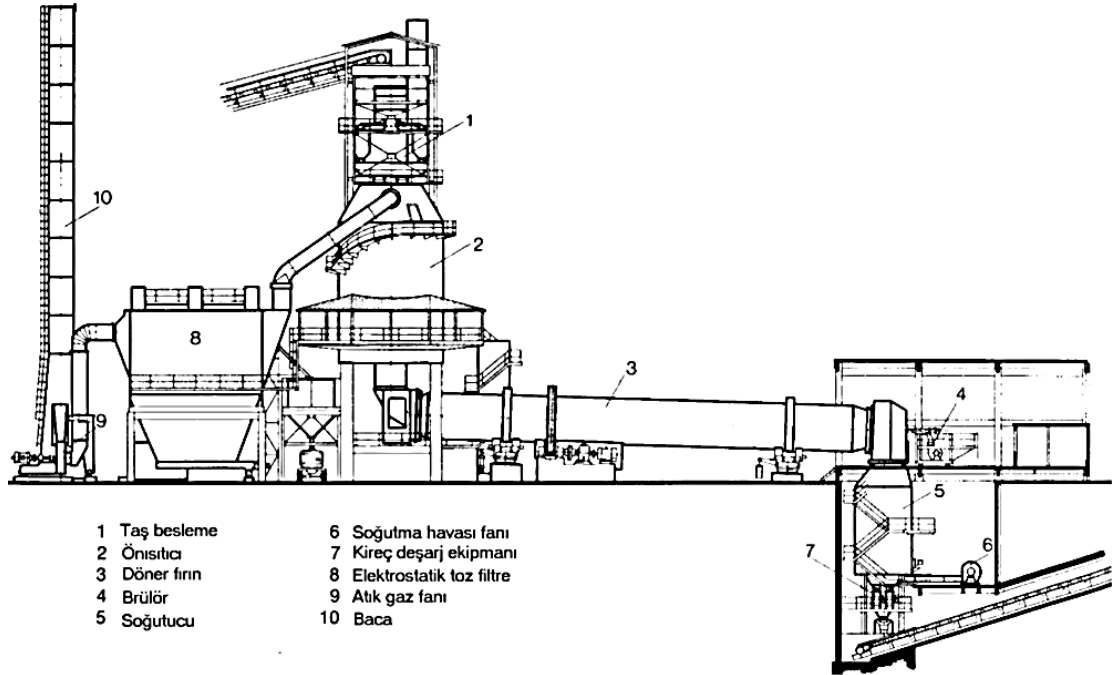
Şekil 2.21: Yakıt çeşitlerine göre paralel akışlı Maerz fırınları (Boynton, 1980)



Şekil 2.22: 800 t/gün üretim kapasitesine sahip dairesel PFR Maerz fırını (www.maerz.com)

Döner Fırınlr

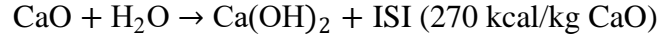
Döner fırınlar; ön ısıtıcısı olmayan ve ön ısıtıcı bölümü olan (modern) fırınlar olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Modern döner fırınlar 5 m çapında, 45-60 m uzunluğundadır. Katı sıvı ve gaz kullanılabilen döner fırınlarda yakıt tüketimi 250-2000 kcal/kg kireçtir. 10-60 mm ebatlarında kireçtaşı ile beslenmektedir. Dönüş hızları ihtiyaca göre belirlense de genel olarak 35-80 devir/saat aralığında ve üretim kapasitesi 150-1500 t/gün civarındadır (Şekil 2.23). Kalsinasyon sonucu elde edilen kireç; yumuşak pişmiş, çekirdek oranı düşük kaliteli kireçtir. Döner fırınların kullanımı Türkiye'de yaygın değildir, ancak ABD'de hemen hemen bütün fırınlar döner fırındır (Boynton, 1980; Cowper, 2000; Oates, 1998).



Şekil 2.23: Döner fırın kesiti (Boynton, 1980)

2.2.2. Hidratasyon

Sönmemiş kirecin su ile reaksiyonuna söndürme işlemi denir. Reaksiyon ekzotermiktir, oldukça yüksek ısı yayar. Hidratasyon reaksiyonu esnasında CaO , H_2O ile birleşir ve hidratlı kireç ya da yaygın olarak sönmüş kireç olarak anılan Ca(OH)_2 meydana gelir. Tepkime denklemi şöyledir (Corathers , 2006; Cowper, 2000; Eckel, 1928):



Reaksiyon tamamlandığında üretilen kirecin hacmi ve yüzey alanı sönmemiş kireçten daha fazladır. Reaksiyon esnasında kirecin kabarıp çatlamasının nedeni budur. Genleşme katsayısı kirecin kimyasal özelliklerine göre değişkenlik gösterir (Boynton, 1980; Eckel, 1928; Holmes ve Wintage, 1997). Düşük miktarda Mg ve diğer safsızlıkları ihtiva eden ancak saf sönmemiş kireç olarak nitelendirilen kireç, saf olmayan sönmemiş kirece göre hacim olarak daha fazla genleşme gösterir. Sönmemiş kirecin ihtiva ettiği safsızlık oranı ile genleşme katsayısı ters orantılı gelişim gösterir (Boynton, 1980; Holmes ve Wintage, 1997). Kirecin genleşme katsayısını etkileyen bir diğer faktör, hidrasyon için gerekli su ile buluşturulmasındaki farklılıklardır. Saf kireç tek seferde toplam ihtiyaç duyulan su miktarıyla reaksiyona girerse genleşme hacim olarak 3,5 kat oranında gerçekleşir. Ancak suyun tek seferde verilmeden adım adım temas ettirilmesi halinde kireç hacmi yaklaşık 1,7 kat oranında artar (Eckel, 1928).

Kirecin sönmesinde, reaksiyon gerçekleşme oranını ve reaksiyon hızını etkileyen bazı durumlar vardır. Bunlar şöyledir (Boynton, 1980);

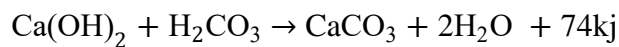
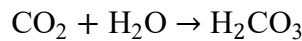
- Yumuşak pişmiş, porozitesi yüksek, yüzey alanı geniş yüksek reaktiviteli kirecin hidrasyonu daha hızlı şekilde gerçekleşir. 3-4 dk içerisinde 60-80°C gibi yüksek sıcaklıklara ulaşılmaktadır. Sert pişmiş CaO ve çekirdekdeki CaCO₃ reaksiyon için istenmeyen durumdur.
- Hidratasyon, ekzotermik bir reaksiyon olduğu için gerçekleşirken ortamın sıcaklığını artırır. Yüksek sönme sıcaklıkları, kirecin plastik özelliklerine zarar verebileceği için reaksiyon sıcaklığı 71-93 °C aralığında tutulmalıdır.
- Sönmemiş kirece su ilave edilirken, suyun homojen bir şekilde dağılımı sağlanmalıdır. Reaksiyon esnasında karıştırmak, suyun sönmemiş kireç içine hızlı bir şekilde difüzyonunu sağlayarak sönme işlemi üzerinde hızlandırıcı etki sağlar. Kullanılan suyun oranı da farklı formda kirecin oluşmasını sağlar. Kuru hidrat, kireç macunu, kireç sütü, sulu kireç gibi farklı hidratlı formların oluşması söndürme işleminde kullanılan suyun

miktarına bağlıdır. Bu kireçlerin CaO ve Ca(OH)₂ karışım oranları birbirinden farklıdır.

- Söndürme esnasında kullanılan suyun içeriği önemlidir. Sülfat ve sülfid içeren saf olmayan su, kalsiyum sülfid hemihidratı oluşarak hidrasyon işlemi geciktirir. Bu bileşikler sönmemiş kirecin su ile reaksiyonunu engeller. Klor gibi bazı safsızlıkların ise hem avantajı hem de dezavantajı vardır. Klor, hidrasyon reaksiyonunda katalizör görevi görerek tepkimeyi hızlandırır. Ancak klor, çözünebilir bir tuz olduğu için kirecin daha sonra kullanımında istenmeyen etkiler oluşturacaktır (Boynton, 1980; Holmes ve Wintage, 1997).
- Söndürme işleminde bekletme, kireç kalitesi üzerinde olumlu bir etkiye sahiptir. Kirecin plastikliği ve su tutma kapasitesi bekleme süresiyle doğru orantılı olarak artar. Bu esnada kristal yapı küçülür ve yüzey alanı genişler (Holmes ve Wintage, 1997). Roma döneminde kirecin, kireç söndürme kuyularında en az 2 yıl bekletildiği bilinmektedir (Elsen ve diğ. 2013). Bu kuyularda kireç yüzeyinde karbonatlaşma olmaması için kirecin hava ile teması kesilir. Genellikle yüzeyde istenmeyen durumlar sonucu karbonatlaşmış tabaka kullanılamaz hale geldiği için ayrılır.

2.2.3. Karbonatlaşma

Karbonatlaşma, hidratlanmış kirecin CO₂ gazı ile tepkimeye girerek sertleşmesi işlemidir. Karbonasyon işlemi tek bir kimyasal reaksiyon olarak tanımlansa da gerçekleşen birkaç adım vardır. Karbonasyon sürecinde CO₂, kireç yüzeyinden yayılır, suda çözünür ve ilk olarak karbonik asidi oluşturur. Karbonik asitin, sönmüş kireç ile reaksiyona girmesi sonucu kalsiyum karbonat meydana gelir ve tepkime sonucu H₂O açığa çıkar (Holmes ve Wintage, 1997; Moorehead, 1986).



CO₂ konsantrasyonu, bağıl nem, hava basıncı ve kirecin nem içeriği, sıcaklık ve numunenin kalınlığı karbonatlaşma reaksiyonunu etkilemektedir.

CO₂ konsantrasyonu: Karbonatlaşma oranı, CO₂ gazı konsantrasyonu ile doğru orantılı olarak gerçekleşir. Ortamda CO₂ konsantrasyonu yükseldikçe, karbonasyon reaksiyonu da hızlanır (Moorehead, 1986). Bu sebeple reaksiyonun çabuk gerçekleşmesi istenilen mekanlarda, ortamda kömür yakılarak tepkimenin hızlandırılması sağlanmıştır (Tayla, 2007).

Nem içeriği: Kirecin nem içeriği, CO₂ gazının atmosferden emilimini etkileyen önemli bir faktördür. Karbonasyon reaksiyonu, optimum doymuş koşullarda daha hızlı gerçekleşir. Kuru veya tamamen doymuş koşullarda, reaksiyon daha yavaş ilerler (Moorehead, 1986).

Sıcaklık: Yüksek sıcaklıklar genel olarak kimyasal reaksiyon oranını artırır, ancak CO₂'in sudaki çözünürlüğü sıcaklık arttıkça azalır. Bu nedenle karbonasyon için optimum sıcaklığın 20°C olduğu savunulur (Moorehead, 1986).

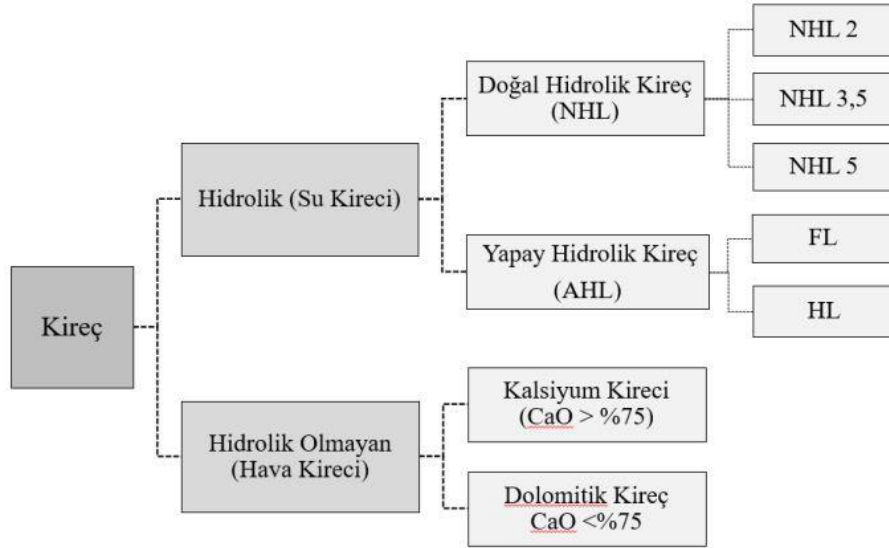
Kireç kalınlığı: Karbonatlaşma reaksiyonu, kireç tabakasının yüzeyinden başlayarak iç kısımlara doğru gerçekleşir. Kireç kalınlığındaki artış, CO₂'nin içeriye nüfuz etmesini zorlaştırır. Bunun sonucunda karbonasyon oranı düşük olabilir ve reaksiyon süresi uzar (Moorehead, 1986).

Bağıl nem: Karbonatlaşma %50-%70 bağıl nemde daha hızlı gerçekleşir ve daha yüksek ya da daha düşük bağıl nemlerde reaksiyon hızı azalır (Moorehead, 1986).

ÜÇÜNCÜ BÖLÜM

3. KİRECİN SINIFLANDIRILMASI

Kirecin sınıflandırılmasını etkileyen özellik ihtiva ettiği kimyasal bileşenlerdir. Killi kireçtaşının kalsine edilmesi sonucu hidrolik kireç elde edilmektedir. Hidrolik kireçler doğal ve yapay hidrolik kireç olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Kireçtaşının yakılarak hidrate edilmesi sonucu karbon dioksit ile reaksiyona giren hava kireci oluşmaktadır. Hava kireci içerdiği $MgCO_3$ oranına göre dolomitik kireç veya kalsiyum kireci olarak gruplandırılmaktadır (Şekil 3.1).

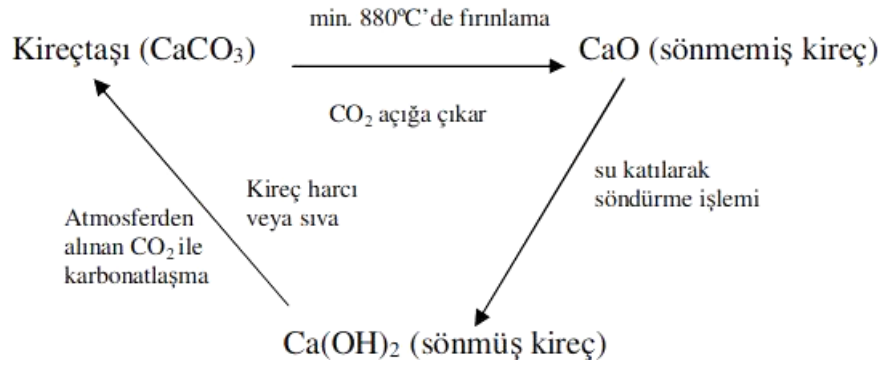


Şekil 3.1: Kireç sınıfları

3.1. HAVA KİRECİ

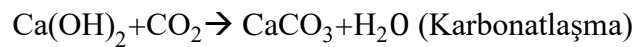
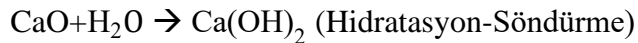
Kireçtaşının kalsine edilmesi ardından buhar veya su yolu ile hidrate edilmiş kireçtir. Buhar yoluyla söndürüldüğünde kuru, su ile söndürülüp macun kıvamına gelmesi ise kaymak kireç olarak isimlendirilir.

Kireçtaşı'nın kalsinasyonu sonucu elde edilen sönmemiş kireç (CaO), kimyasal reaksiyonunu tamamlamadığı için yapılarda direkt bağlayıcı olarak kullanılamaz. Sönmemiş kireç (CaO) su ile tepkimeye girerek sönmüş kireç (Ca(OH)₂) elde edilir. Sönmemiş kireç (CaO), sönmüş kirece (Ca(OH)₂) dönüşürken genleşme meydana gelmektedir. Söndürme evresini tamamlamamış bir kirecin yapılarda bağlayıcı olarak kullanılması halinde tepkimeye devam edecek ve harç malzemesinde genleşmelere bağlı çatlaklar gözlemlenecektir. Bu sebepten söndürme kuyularında kirecin uzun süre bekletilmesi tarih boyunca tercih edilmiştir. Roma döneminde yapı kirecinin söndürme kuyusunda en az üç yıl bekletilmesi gerektiği ileri sürülmüştür. Yapıda harç bağlayıcısı olarak kullanıldığı durumda, Ca(OH)₂, havadaki CO₂ ile tepkimeye girerek tekrar CaCO₃'e dönüşür (Şekil 3.2).



Şekil 3.2: Hava kireci döngüsü

Saf kirecin kütlece %56'sı sönmüş kireç (CaO), %44'ü ise CO₂ gazından oluşmaktadır. Kireçtaşı içerisinde belirli oranlarda MgO ve silikat grupları bulunabilmektedir (Tablo 3.1). Hava kireçleri kimyasal içeriğine göre kalsiyum veya dolomitik kireç olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Kalsine edilmiş kirecin kütlece içerdiği CaO ve MgO miktarın oranına göre sınıflandırılmaktadır (Tablo 3.2).



Tablo 3.1: Kireç içindeki safsızlıkların söndürmeden sonraki dağılımı (Lokman, 2000)

	Sönmemiş Kireç	Sönmüş Kireç	
		Kuru CaO	Yaş Ca(OH) ₂
% CO ₂	2,50	0,50	0,375
% SiO ₂	1,50	0,30	0,225
% Al ₂ O ₃	0,50	0,15	0,113
% R ₂ O ₃	0,50	0,25	0,193
% Toplam	5,00	1,20	0,960

Tablo 3.2: TS EN 459-1 standardına göre kalsiyum ve magnezyum kirecin sınıflanması

Sınıf	CaO + MgO (En az %)	MgO (En çok %)	CO ₂ (En çok %)	SO ₃ (En çok %)	Serbest Kireç (En az %)
CL90	90	5	4	2	80
CL80	80	5	7	2	65
CL70	70	5	12	2	55
DL90-30	90	30	6	2	2
DL90-5	90	5	6	2	2
DL85-30	85	30	9	2	2
DL80-5	80	5	9	2	2

3.2. HİDROLİK KİREÇ

Silikat grubu bulunduran kireçtaşının kalsinasyonu sonucu doğal hidrolik kireç elde edilir. Doğal hidrolik kirece ilave hiçbir madde kabul edilmemektedir. Kimyasal içeriğinde silikat bulundurmayan kireçlerde ise puzolonik aktivite gösterecek silikat grubu ilave edilerek yapay hidrolik kireç elde etmek mümkündür. Hidrolik kirecin sertleşme özellikleri CaO veya MgO'in silisyum, alüminyum ve demir ile bileşikler oluşturmaya bağlıdır. Su da priz alması sebebiyle hidrolik kireç bağlayıcılar su yapılarında kullanılmışlardır. Doğal yöntem ile elde edilecek hidrolik kirecin hammaddesi olan kireçtaşının; %4-16 SiO₂, %1-8 Al₂O₃, %0,3-6 oranlarında Fe₂O₃ bulundurması beklenmektedir (Lokman, 2000). İçerdiği silikat gruplarına göre hidrolik kirecin sementasyon ve hidrolik indeksleri hesaplanır ve zayıf hidrolik kireç, orta hidrolik kireç, güçlü hidrolik kireç olarak sınıflandırılmaktadır (Tablo 3.5). Sınıflandırılan hidrolik kireçlerin tane büyüklüğü, serbest kireç miktarı, serbest su

muhtevası, priz süreleri ve basınç dayanımları da farklılaşmaktadır (Tablo 3.3, Tablo 3.4).

Tablo 3.3: Doğal hidrolik kirecin karakteristik değerleri (TS EN 459-1)

Doğal hidrolik kirecin tipi	Tane büyüklüğü, elekte kalan 0,09 mm (kütlece %)	Tane büyüklüğü, elekte kalan 0,2 mm (kütlece %)	Serbest su muhtevası (%)	Priz süresi Başlangıç (sa)	Priz süreleri Bitiş (sa)
NHL 2	≤ 15	≤ 2	≤ 2	> 1	≤ 40
NHL (3,5)	≤ 15	≤ 2	≤ 2	> 1	≤ 30
NHL (5)	≤ 15	≤ 2	≤ 2	> 1	≤ 15

Tablo 3.44: Formüle edilmiş ve yapay hidrolik kirecin TS EN 459-1'e göre özellikleri ¹

Sınıf	Ca(OH) ₂ (%)	SO ₃ (En çok %)	7 gün (MPa)	28 gün (MPa)
FL A	40-80	2	-	2-7
FL B	25-50	2	-	3,5-10
FL C	15-40	2	Min. 2	5-15
HL 2	> 35	2	-	2-7
HL (3,5)	> 25	2	-	3,5-10
HL (5)	> 15	2	Min. 2	5-15

Tablo 3.5: Hidrolik kireç sınıflarının hidrolik ve sementasyon indeksleri (Oates,, 1998)

Kireç	Hidrolik İndeks	Sementasyon İndeks
Zayıf Hidrolik Kireç	0,1-0,2	0,3-0,5
Orta derecede Hidrolik Kireç	0,2-0,4	0,5-0,7
Güçlü derecede Hidrolik Kireç	< 0,4	0,7-1,1

¹ SO₃ değerlerinin hesaplanmasında, mamulün serbest su ve bağ suyu muhtevası çıkarıldıktan sonraki kütlesi esas alınır.

3.3. KİRECİN KULLANIM ALANLARI

Neolitik ve kalkolitik devirlerde kirecin bağlayıcı yerine badana malzemesi olarak kullanılmaktan öteye geçmediği ileri sürülmüştür (Ambroise, 1986). Kireç kullanımına dair ulaşılan en eski bulgulardan biri M.Ö. 7000'de ise Galilee'de bir zemine aittir. Zeminin birkaç tabakadan oluştuğu ve kalsiyum karbonat içerdiği belirlenmiştir (Malinowski ve Garfinkel, 1991; Ronen ve diğ., 1991). Mezapotamya Hayfa'da bulunan bir fırın kalıntısı ise M.Ö. 2450 yılında kireç elde etme çabalarının gerçekleştiğini göstermektedir (Furlan, 1976).

Günümüzde ise kirecin endüstriyel üretim, tarım, çevre koruma, inşaat, yapı malzemesi vb. gibi pek çok alanda kullanımını yaygın biçimde görmek mümkündür. Kireç, endüstriyel hammaddeler içerisinde kıyaslandığında kullanım çeşitliliği bakımından birinci, kullanım miktarı açısından beşinci sırada yer almaktadır (Çiçek, 1999).

Kireç üretim ve tüketimi hususunda belli bir disiplin çerçevesinde örgütlenmeyi sağlayan iki önemli yapılanma mevcuttur. Bunlar International Lime Association (ILA) ve European Lime Association (EULA)'dır. Türkiye'de ise Kireç Sanayicileri Derneği (KİSAD) ILA ve EULA üyesidir (1990 ve 1993 yıllarında). Bu kuruluşlar dünyada üretimin ve tüketimin sektörlere ve ülkelere göre istatistiksel dağılımı hakkında veri oluşturmaktadır.

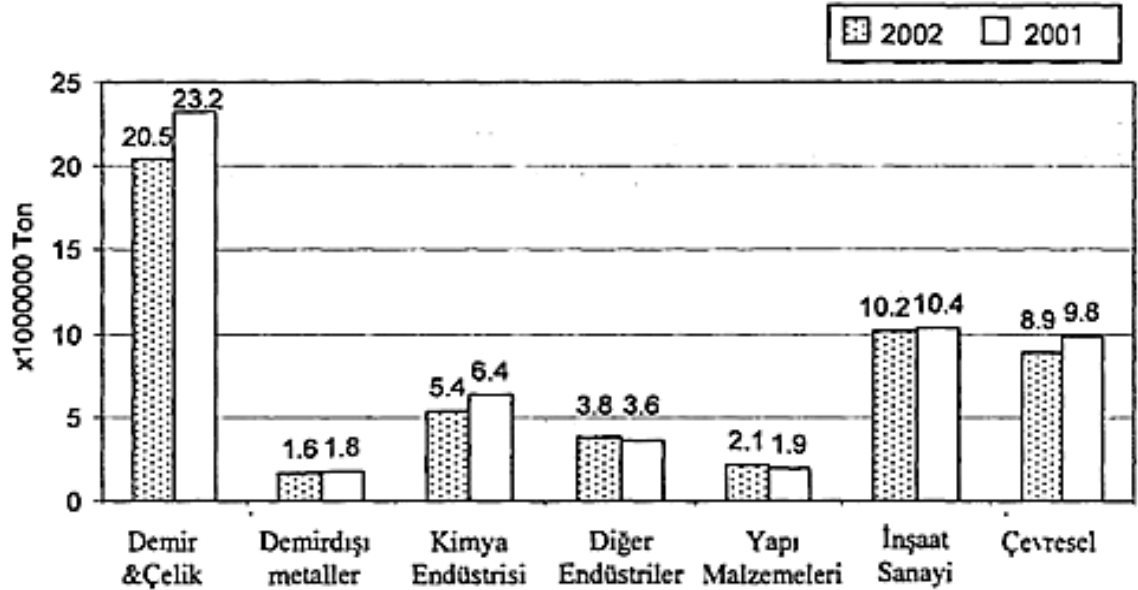
Dünyada her yıl yaklaşık 450 milyon ton kireç üretildiği tahmin edilmektedir. Us Geological Survey 2020 yılında yayınladıkları istatistiklere göre 2017 yılında 413 milyon ton, 2018 yılında 420 milyon ton, 2019 yılında ise 424 milyon ton kireç üretildiği görülmektedir. Yılda ürettiği 300 milyon ton kireç ile Çin en çok üretim yapan ülkedir, ardından 18 milyon ton ile ABD gelmektedir. Türkiye ise yıllık üretimi 4.700.000 ton olarak 9. sırada yer almaktadır. (Tablo 3.7)

Kirecin dünya pazarında sektörlerin kullanım uygunluğuna göre muhteva ettiği kimyasal bileşimi ve fazı farklı olabilmektedir. Sönmemiş kireç, söndürülmüş kireç, dolomitik kireç, hidrolik kireç şeklinde kullanımları mevcuttur. Sektörlere göre kirecin satış raporlarını incelediğimizde dünya üzerinde en çok demir-çelik sanayinin tükettiği görülmekte, ardından inşaat sanayi ve çevresel koruma gelmektedir (Tablo 3.6). İnşaat sanayi yıllık kireç tüketimi, 102.000.000 ton; yapı malzemesi sektöründe tüketilen

kireç miktarı ise 21.000.000 tondur. Bütün içerisinde değerlendirildiğinde demir-çelik sanayinin kireç kullanım oranı %39, inşaat sanayinin ise %20'dir (Şekil 3.3).

Türkiye'de kireç üretiminin yıllar üzerinde seyrine baktığımızda 2001 yılından 2007 yılına üretimde kadar istikrarlı bir artış söz konusudur ve 2007 yılındaki üretim 3.952.000 tondur. 2007-2009 yılları arası sektörde bir düşüş yaşanmıştır ve 2009 yılı üretimi 2.877.000 tondur. 2009 yılındaki düşüşün ardından 2019 yılına kadar üretimde hep artış sağlanmıştır ve 2019 üretim verileri 4.700.000 tondur (Tablo 3.8, Şekil 3.4). KİSAD'ın 2014 yılında en son yayınladığı rapora göre üretilen yıllık kirecin satış pazarını incelediğimizde %71 oranındaki kısmı 3.142.000 ton kireç tüketimi ile endüstriyel gruplar almaktadır. İnşaat sektörü 700.000 ton tüketim ile %16, inşaat malzemeleri yıllık 200.000 ton tüketim ile %4, ardından çevre koruma %6 ve tarım faaliyetleri %1 oranında yer almaktadır. Üretilen kirecin %2'sine tekabül eden 100.000 tonu ise ihraç edilmektedir (Şekil 3.5).

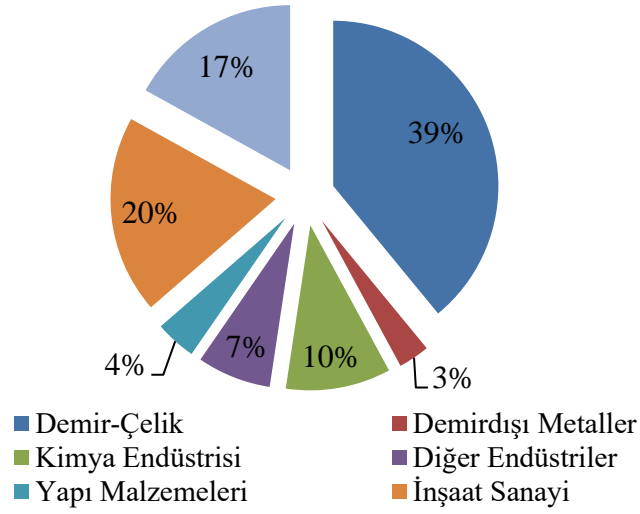
Tablo 3.6: 22 Ülkedeki 2001-2002 yılı kireç satışları (ILA, 2002)²



² Güncel istatistik verilerine ulaşamamıştır.

Tablo 3.7: US Geological Survey, 2020 istatistiklerine göre dünya kireç üretimi

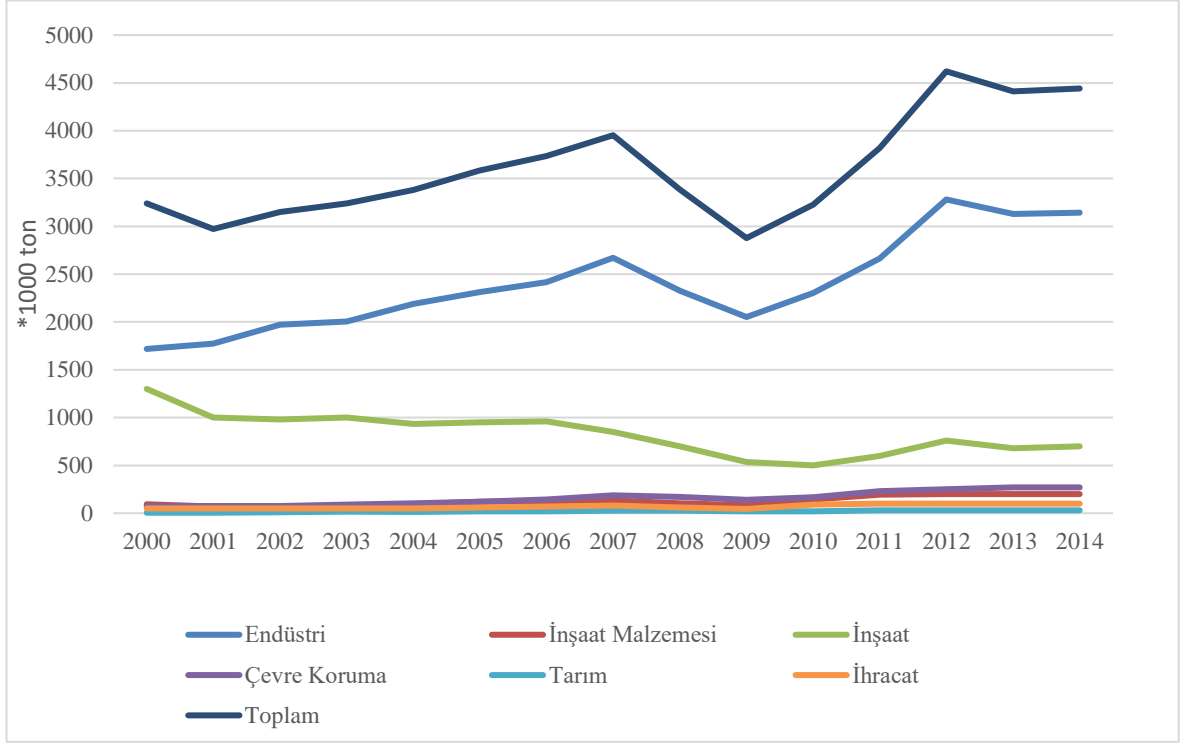
Ülkeler	2017 (1000*ton)	2018 (1000*ton)	2019 (1000*ton)
ABD	17.800	19.000	18.000
Avustralya	2.000	2.100	2.100
Belçika	1.500	1.500	1.300
Brezilya	8.300	8.400	8.400
Bulgaristan	1.400	1.400	1.500
Kanada	1.830	1.800	1.800
Çin	290.000	300.000	300.000
Çek Cumhuriyeti	1.100	1.100	1.100
Fransa	2.600	2.600	2.600
Almanya	7.000	7.200	7.100
Hindistan	16.000	16.000	16.000
İran	3.100	3.300	3.300
İtalya	3.600	3.600	3.600
Japonya	7.300	7.300	7.600
Kazakistan	1.040	1.000	1.100
Kore Cumhuriyeti	5.200	5.200	5.200
Malezya	1.600	1.600	1.600
Polonya	1.840	1.900	2.700
Romanya	2.130	2.100	2.200
Rusya	11.000	11.000	11.000
Slovenya	1.060	1.100	1.200
Güney Afrika	1.130	1.100	1.200
İspanya	1.830	1.800	1.800
Türkiye	4.700	4.700	4.700
Ukrayna	2.500	2.500	2.100
Birleşik Krallık	1.500	1.500	1.400
Diğer Ülkeler	13.500	14.000	14.000
Toplam	413.000	420.000	424.000



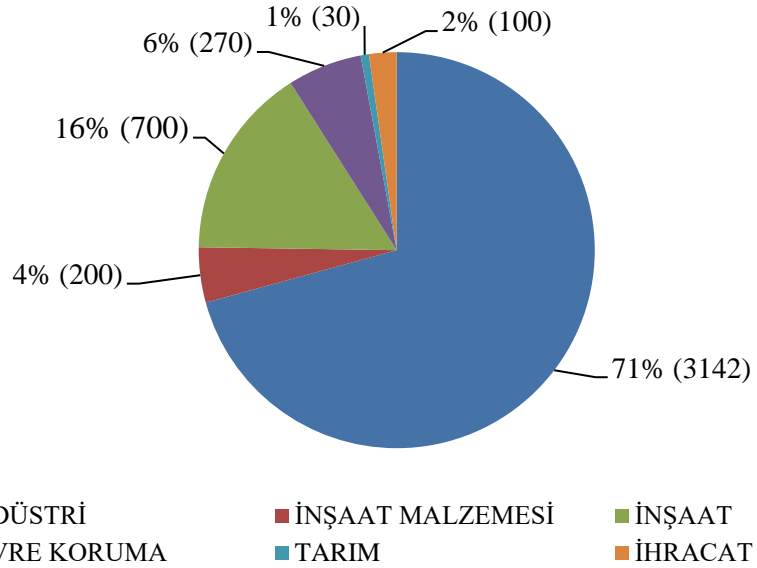
Şekil 3.3: 22 ülkedeki 2001-2002 yılı kireç satışları (ILA, 2002)

Tablo 3.8: Türkiye sektör gruplarına göre tüketilen kireç (*1000 ton) (KİSAD,2014)

	Endüstri	İnşaat Malzemesi	İnşaat	Çevre Koruma	Tarım	İhracat	Toplam
2000	1718	93	1300	75	5	50	3241
2001	1773	69	1000	75	5	50	2972
2002	1970,5	65	980	75	10	50	3150,5
2003	2006	80	1000	90	15	50	3241
2004	2188	92	935	103	12	50	3380
2005	2314	120	950	120	20	60	3584
2006	2415	125	960	145	20	70	3735
2007	2672	135	850	187	28	80	3952
2008	2325	105	700	170	25	60	3385
2009	2052	85	535	140	20	45	2877
2010	2303	145	500	167	20	90	3225
2011	2664	195	600	230	30	100	3819
2012	3281	200	760	250	30	100	4621
2013	3131	200	680	270	30	100	4411
2014	3142	200	700	270	30	100	4442



Şekil 3.4: Türkiye'de kirecin sektörlere göre tüketimi (KİSAD, 2014)



Şekil 3.5: Türkiye'de kirecin sektörlere göre tüketim oranları (KİSAD, 2014)

3.3.1. Endüstri

Kireç doğrudan veya dolaylı olarak endüstri ürünlerinin neredeyse tamamında kullanılmaktadır. Endüstri alanında kireç; demir-çelik, demir dışı metaller, kimya sanayi (gübre, karpit, soda, petrokimya), şeker, cam, kağıt, madencilik gibi pek çok farklı sanayide kullanılmaktadır (Tablo 3.9).

Endüstride kireç en yaygın biçimde demir-çelik sanayide kullanılmaktadır. Kirecin hangi amaç doğrultusunda kullanıldığına bağlı olarak içerdiği kimyasal bileşimi ve fazı farklı olmaktadır. Çelik sanayinde kullanılan kireçte şu hususlara dikkat edilmelidir (Boynton,1980; Oates, 1998):

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

Kireç kimya alanında ise ucuz ve kuvvetli bir baz olması sebebiyle ya ortamın aitliğini dengelemek ya da pahalı bazları (KOH, NaOH, NH₃) geri kazanmak amacıyla kullanılır. Şeker fabrikalarında, şeker karışmış safsızlıkları, çözünmez kalsiyum tuzları biçiminde çöktürmek ya da koloidal proteinleri floküle etmek amacıyla da kireç kullanılmaktadır (Boynton, 1980). Bunların dışında daha birçok ürünün elde edilmesinde kireçten yararlanılmaktadır.

Türkiye'de kirecin endüstriyel sahada tüketim miktarı 2014 yılında 3.142.000 tondur. Demir-çelik sanayide 1.850.000 ton, demir dışı metal üretiminde kullanılan kireç 40.000 ton, kimya sanayide 877.000 ton (karpit 36.000, soda sanayi 840.000, petrokimya 1000), şeker sanayide 315.000 ton, diğer sanayi sektörlerinde de 60.000 ton miktarında tüketilmektedir (KİSAD, 2014). Ülke genelinde üretilen toplam kirecin yıllara göre seyri ile endüstri alanında tüketilen kirecin seyri paralel ilerlemektedir.

Tablo 3.9: Endüstride kirecin kullanımı (NLA, 1999; Çiçek, 1999)

ANA SEKTÖR	KULLANIM ALANI	KİREÇ CİNSİ	KULLANIM AMACI	TÜRKİYE
Maden	Flotasyon	Sönmüş toz kireç	Bakır, kurşun, çinko gibi cevherlerin flotasyonunda ph ayarlayıcı ve pirit bastırıcı olarak	var
	Aglomerasyon	Sönmüş toz kireç	Demir cevheri konsantrelerinin paketlenmesinde bağlayıcı olarak ve kendinden curufllu (self-fluxed) pelet üretiminde	yok
	Kömür briketleme	Sönmüş toz kireç	Melasın bağlayıcı olarak kullanıldığı kömür briketlerinde sertleştirici ve aynı zamanda kükürt sorbenti olarak	var
Metal	Demir ve çelik	Parça, granül ve yüksek kalsiyumlu kireç	Bazik oksijen ve elektrik ark ocaklarında curuf yapıcı ve kükürt, fosfor, silika giderici, ikincil rafinasyonda pota ocaklarında kükürt ve forfor giderici	var
		Sönmemiş toz kireç -150 mikron	Bazik oksijen çelik üretiminde kükürt giderici olarak (metalik magnezyum ile birlikte)	yok
		Parça, granül veya toz dolomitik kireç	BOF, EAO ve pota ocaklarında bazik refrakteri korumak için	yok
	Çelik ürünleri	Sönmüş toz kireç	Haddehanelerde kayganlaştırıcı olarak ve korozyonu önlemek üzere nötralizasyonu için	var
	Demir dışı metaller		Sönmüş toz kireç	Altın ve gümüşün siyanürleme yöntemi ile kazanımında pH ayarlayıcısı olarak
		Sönmemiş kireç	Alümina üretiminde boksitten silisin uzaklaştırılmasında (Bayer prosesi)	var
		Dolomitik kireç	Metalik magnezyum üretiminde	yok
		Sönmemiş kireç	Düşük karbonlu ferrokrom üretiminde curuf yapıcı olarak	var
Seramik	Refrakter	Sinter dolomit, sönmüş kireç	Dolomit tuğla üretiminde, silisli tuğla üretiminde	var
	Cam	Dolomitik kireç	Cam üretiminde flux olarak	var
	Diğer	Sönmüş ve sönmemiş kireç	Emaye, porselen eşya üretiminde	var

	Alkaliler (NaOH)	Kireç sütü	Tabii sodadan kostik soda üretiminde	yok
	Karpit ve Cynamide	Sönmemiş kireç	Kok ve kirecin yüksek sıcaklıkta reaksiyonu ile karpit (CaC ₂) ve karpitin azot ile tepkimesinde azot gübresi Cynamide (CaCN ₂) üretimi	var
	MgO	Dolomitik kireç	Deniz suyundan MgO üretiminde	yok
	Kalsiyum hipoklorit	Sönmüş kireç	?	var
Kimya	CMA	Dolomitik kireç	Yollarda buzlanmayı önleyen kalsiyum magnezyum asetat üretiminde	yok
	Sitrik asit	Sönmüş kireç	Sitrik asitin rafinasyonunda	?
	Kalsiyum tuzları	Sönmüş veya sönmemiş kireç	Kirecin organik veya inorganik asitlerle reaksiyonu neticesinde çeşitli kimyasalların üretiminde. Kalsiyum fosfat (mono,di,tri), florit, bromid, ferrosiyanit ve nitrit. Kalsiyum asetat, stearate, oleate,tartrate, lactate, citrate, benzoate ve glukonate	Kısmen
	Diğer	Sönmüş veya sönmemiş kireç	Krom kimyasalların üretiminde nötrleştirici olarak, etilen veya propilen glikolun üretiminde, glikoz ve dekstrinin konsentasyonunda, adsorbent ve desikkant olarak çeşitli kimyasal proseslerde	Kısmen
	Sülfat prosesi	Sönmemiş kireç	Sülfat prosesinde sodyum hidroksitin rejenerasyonunda	var
	Sülfite prosesi	Sönmemiş kireç	Sülfite prosesinde kalsiyum bisülfite üretiminde	var
Kağıt	PCC	Sönmemiş kireç	Dolgu ve kaplama maddesi olarak çöktürülmüş kalsiyum karbonat üretiminde	yok
	Beyazlatma	Kireç sütü	Kağıt beyazlatmada kullanılan kalsiyum hipokloritin üretiminde	var
	Diğer	Sönmüş kireç	Kağıt endüstrisi atık sularındaki katıların çöktürülmesinde, filtrasyon yardımcısı olarak, alkol, kalsiyum lignosulfanatın geri kazanımında	?
	Şeker kamışı	Sönmüş kireç	PH düzenleyici ve empürite giderici olarak	yok
Şeker	Şeker pancarı	Sönmüş kireç	PH düzenleyici ve empürite giderici olarak	var

3.3.2. İnşaat Malzemeleri Sanayi

Türkiye'de inşaat sektöründe kullanılan yıllık kireç miktarı 2014 yılında 700.000 tondur. Bu rakam %16'ya tekabül eder ve endüstriyel sektörün ardından ikinci sırada inşaat sektörü gelmektedir. İnşaat malzeme sanayi ise 2014 yılında 200.000 ton kireç tüketerek, %4 oranında yer almaktadır (KİSAD, 2014).

İnşaat malzeme sanayinde kireç; briket, çimento, gaz beton ve diğer malzemelerin üretiminde kullanılmaktadır. İnşaat alanında ise sıva, harç, beton, alt yapı işlerinde kullanılmaktadır (Tablo 3.10). Yapılarda sıva ve harçlarda bağlayıcı olarak kullanılan kireç, 19. yy'da çimentonun keşfedilmesiyle yaygınlığı yavaş yavaş azalmıştır. Günümüzde bağlayıcı olarak pek tercih edilmeyen kireç ağırlıklı olarak restorasyon faaliyetlerinde kullanılmaktadır. İnşaat ürünlerinde ise hammadde kaynağı olarak yarar sağlamaktadır. Gaz beton, briket üretiminde de sönmemiş kireç kullanılmaktadır.

Kirecin inşaat sanayinde kullanıldığı bir başka alanda zemin stabilizasyonu ve yol yapımıdır (KİSAD, 2014). Doğal zeminler üzerinde yağmurlu mevsimlerde cıvık hale gelen çamura sönmemiş kireç dökülerek nemin alınması sağlanmaktadır. Asfalt yapımında da dolgu maddesi olarak kullanılmaktadır.

Tablo 3.10: İnşaat ve yapı malzemesi alanında kirecin kullanımı (NLA, 1999; Çiçek, 1999)

ANA SEKTÖR	KULLANIM ALANI	KİREÇ CİNSİ	KULLANIM AMACI	TÜRKİYE'DE KULLANIMI
İnşaat	Yol	Kireç, sönmüş toz kireç, kireç sütü	Yol yapımında killi zeminlerin stabilizasyonunda	yok
		Sönmüş toz kireç	Sıcak asfaltta "antistripping" kimyasalı olarak asfaltın dayanımını arttırmada	yok
İnşaat	Yapı malzemeleri	Toz sönmemiş kireç	Gazbeton üretiminde	var
		Sönmüş veya sönmemiş toz kireç	Kalsiyum silikat tuğla (sand-lime brick) üretiminde	var
		Sönmüş toz kireç	Beton blok ve elemanlar üretiminde ürünün sağlamlığını arttırmada	yok
		Sönmemiş toz kireç	Diatomit veya silisle birlikte yalıtım malzemeleri yapımında	yok

3.3.3. Çevre Koruma

Çevre koruma, kirecin en az kullanıldığı alan olmakla beraber aynı zamanda kullanımına en çok ihtiyaç duyulduğu sektördür. Su arıtma, lağım temizliği, baca gazı arıtma gibi işlerde genellikle sönmüş kireç kullanılır (Tablo 3.12).

Su arıtmada kireç, suyun pH dengesini ve sertliğini ayarlamak amacıyla kullanılmaktadır. Atık suların arıtılmasında ise, kirecin bazik özellikte olması ve bulunduğu ortamda bazikliğin artmasına sebebiyet verdiği için, bakteri ve virüsler karşı dezenfektan görevi üstlenmiş olur. Ayrıca, asit yağmuru nedeniyle asitliği artan ve bulanıklaşan göllere Ca(OH)_2 eklenmesiyle göller yaşanabilir hale gelmektedir (Boynton, 1980).

Çevre koruma alanında istatistiklere göre yıllık ortalama 270.000 ton kireç tüketilmektedir. Bu da %6 oranındadır. Bu miktar; su arıtmada 80.000 ton, çamur arıtmada 50.000 ton, baca gazı arıtmada 80.000 ton ve diğer sanayilerde 60.000 ton olarak dağılmaktadır (KİSAD,2014).

Anadolu Kireç Üreticileri Derneği'nin paylaşmış olduğu verilere göre çevre korunmasında kullanılan kirecin toplam kireç tüketimine olan oran ve kişi başına düşen yıllık çevre kireci tüketimi Tablo 3.11'de verilmiştir.

Tablo 3.11: Ülkelere göre kireç tüketim oranı (AKÜD)

Ülke	Çevre Koruma Kullanımındaki Kirecin Toplam Kireç Tüketimine Oranı (%)	Kişi Tüketimi (kg/kişi)
Danimarka	54	14
Norveç	38	5
ABD	28	22
İngiltere	18	5
Fransa	16	7
Almanya	14	10
İspanya	14	6
Japonya	9	8
Finlandiya	9	7
Türkiye	1.5	1

Tablo 3.12: Çevre koruma alanında kireç kullanımları (NLA, 1999; Çiçek, 1999)

ANA SEKTÖR	KULLANIM ALANI	KİREÇ CİNSİ	KULLANIM AMACI	TÜRKİYE'DE KULLANIMI
ÇEVRE	Baca gazı arıtma	Kireç sütü, sönmüş toz kireç, dolomitik kireç	Yaş veya kuru desülfirizasyon yöntemi ile baca gazındaki kükürt dioksitin temizlenmesinde	yok
		Kireç sütü, sönmüş toz kireç	Evsel atıkların insinerasyonunda baca gazlarında bulunan HCl'in temizlenmesinde	yok
		Sönmüş toz kireç	Aktif karbonla birlikte baca gazlarındaki cıvanın temizlenmesinde	yok
	İçme suyu arıtma	Sönmüş kireç	Karbonat sertliğinin giderilmesinde, kireç/soda prosesinde karbonat sertliği dışındaki sertliği dışındaki sertliğin giderilmesinde	var
		Sönmüş kireç	Asidik suların nötrleşmesinde, alüminyum ve demir tuzları ile birlikte sudaki katı partiküllerinin çöktürülmesinde	var
		Sönmüş kireç	Suyun PH değerini yükseltip sudaki bakteri ve bazı virüsleri yok etmekte "excess alkalinity treatment"	?
	Atık su arıtma	Dolomitik sönmüş kireç	Sudaki silisin, manganın, floridlerin ve organik taninin giderilmesinde	yok
		Sönmüş kireç	Evsel atık suların arıtmasında, alüminyum ve demir tuzları ile birlikte katı maddelerin çöktürülmesinde, fosfor ve azotun giderilmesinde	var
		Sönmüş kireç	Endüstride, asit ihtiva eden suların nötrleşmesinde, demir, krom gibi metal iyonlarının çöktürülmesinde, pancar şekeri fabrikalarında proses suyunun berraklaştırılmasında	var
		Sönmüş veya sönmemiş kireç	Evsel atık su arıtma tesislerinden çıkan çamurun stabilizasyonunda ve gübreye dönüştürülmesinde, hayvansal atıkların tabilizasyonunda	yok
	Atık çamur hazırlama	Sönmüş veya sönmemiş kireç	Sülfit/sülfat çamurları, petrol atıkları gibi endüstriyel atıkların stabilizasyonunda	yok
		Zararlı atıklar	Sönmüş kireç	Bakır, kurşun, çinko, arsenik gibi metalleri ihtiva eden atıkların stabilizasyonunda

3.3.4. Tarım

Topraklarda zaman içerisinde asitlik artmakta ve bu asitliği dengelemek için sönmüş veya sönmemiş kireç kullanılmaktadır (Tablo 3.13). Ülkemizde bu amaçla kireç kullanımını yıllık ortalama 30.000 tondur ve bu da toplam tüketimin %1'ine karşılık gelmektedir (KİSAD, 2014).

Tablo 3.13: Tarım alanında kireç kullanımı (NLA, 1999; Çiçek, 1999)

ANA SEKTÖR	KULLANIM ALANI	KİREÇ CİNSİ	KULLANIM AMACI	TÜRKİYE'DE KULLANIMI
TARIM	Tarım	Sönmüş veya sönmemiş kireç	Tarım topraklarında pH ayarlamada	Var
GIDA	Gıda ve gıda yan ürünleri	Sönmüş kireç	Kemiklerden jelatin yapımında, tereyağ, sodyum kazeinat, laktik asit, kabartma tozu, meyve endüstrisinde meyve atıklarının yeme dönüştürülmesinde, tartarik asit üretiminde ve meyvelerin tazeliğini korumada	Var

3.4. TÜRKİYE'DE KİREÇ ÜRETİM SEKTÖRÜ VE İHRACAT

DPT'nin 2001 yılında hazırladığı özel ihtisas raporuna göre Türkiye'de maerz, fercax, eberhard, primitive ve tek şaftlı dikey fırınlar kullanılmaktadır ve 2001 yılına ait üretim 3.837.000 ton'dur (Tablo 3.14). Türkiye'de 1998 yılı itibarıyla kireç üretimiyle ilgili yaklaşık bilgiler aşağıda derlenmiştir (DPT, 2001):

- Toplam fırın kapasitesi: 4.700.000 ton
- Özel sektör: 2.745.000 ton (%58)
- Kapalı devre üretim: 1.955.000 ton (%42): (Kağıt, Şeker, Soda ve Entegre çelik tesisleri)
- Kapasite kullanımı: ~ % 65-70
- Sanayide kullanılan kireç: 1.939.000 ton (%54)
- Harç / Sıva malzemesi olarak kireç üretimi: 1.675.000 ton

Tablo 3.14: Türkiye'de kireç firm kapasiteleri (x 1000 ton/yıl) (DPT, 2001)

Fabrika Adı	Kapasite	İl	Fabrika Adı	Kapasite	İl
Dirmil Kireç	140	Antalya	Muğla Kireç	76	Muğla
Kaksan Kireç	50	Adana	Truva Kireç	10	Çanakkale
Nur Kireç	100	Adana	Kirsan Kireç		Kütahya
Baykal Kireç	40	Adana	Eksaş Kireç		Kütahya
Nurdağ Kireç	25	Adana	Şehribanoğlu	50	Afyon
Çukurova	35	Adana	Paksan	125	Adapazarı
İSDEMİR	200	İskenderun	Nuh	165	Kocaeli
Beytaş Kireç	40	Malatya	Entegre	125	İstanbul
Vatan Kireç	10	Malatya	Orkisan	80	İstanbul
İyidemirler	25	Malatya	Sedef	30	İstanbul
Elkisan	27	Elazığ	Trakya Kireç	140	Kırklareli
Usallar	22	Elazığ	Bozöyük Kireç	20	Bilecik
Marsan	100	Mardin	Kar Kireç	35	Bursa
Mercanoğlu	30	Gaziantep	Demireller	45	Bursa
KARDEMİR	140	Karabük	Erciyes Kireç	150	Nevşehir
ERDEMİR	315	Ereğli	Kırşehir Kireç	56	Kırşehir
Barkisan Kireç	165	Bartın	Baştaş	65	Ankara
Kavkisan	30	Samsun	Nursan Kireç	30	Ankara
Karsan Kireç	30	Samsun	Altınpatlar	8	Ankara
Akkisan	36	Samsun	Erdem	50	Ankara
Dörtler Kireç	25	Samsun	Karkisan	25	Ankara
Üçler Kireç	45	Samsun	Birlik Kireç	10	Ankara
Sagiroğlu	40	Amasya	Hakkisan	40	Ankara
Çetinler Kireç	50	Amasya	Öz Kireç	4	Ankara
Kandil Kaya	20	Çorum	Çalı Kireç		Ankara
Gümüş Kale	40	Gümüşhane	Çağlayan Kireç	25	Ankara
Küre Kireç	25	Kastamonu	Aktaş Kireç	8	Ankara
Mitaş		Çorum	Haksan Kireç	16	Ankara
Hastaş		Çorum	Kartal Kaya	50	Ankara
Balkaya	20	Çorum	Öztaş Kireç	50	Eskişehir
Karkisan	20	Ordu	Sivas Kireç	30	Sivas
Bayraktar Kireç	20	Tokat			
Nimsan Kireç	65	Tokat			
Nurtaş Kireç	8	Zonguldak			
Boykisan	30	Boyabat			
Bergama Kireç	215	İzmir			
Kimtaş Kireç	86	İzmir			
İzmir Kireç	50	İzmir			
Toplam:			3.837		

DÖRDÜNCÜ BÖLÜM

4. DENEYSEL ARAŞTIRMALAR

Taşınır ve taşınmaz kültürel varlıkların korunması ve sürdürülebilmesi için gerçekleştirilen restorasyon çalışmalarında doğru adımlar atmak için malzemeyi tanımak son derece önem arz etmektedir. Mimari mirasımızın özgün nitelikleriyle korunması ancak söz konusu özgün niteliklerin neler olduğunun tespit edilmesi ile mümkündür. Tarihi yapılar, malzeme ve yapım tekniği açısından da tarihi belge niteliği taşımaktadır ve bu niteliği taşıdığı tarihi değer kadar önemlidir. Geleneksel yapı malzemeleri ve yapım tekniklerinin bilimsel olarak tanımlanması koruma uygulamalarının ilk adımlarındandır. Yeterince bilimsel araştırma yapılmadan bilinçsiz olarak yapılan koruma uygulamaları, iyi niyetle yapılmış olsa da önemli boyutta telafi edilemez tahribatlara yol açabilmekte ve bu durum koruma ve restorasyonu bir tahrip aracı haline dönüştürebilmektedir. Bu anlamda malzeme karakterizasyonu ve uygun müdahale yöntemini seçmek adına birtakım analizler yapılabilmektedir. Bu çalışma kapsamında restorasyon uygulamalarında kullanılan harçlarda bağlayıcı görevi gören kirecin uygun nitelikte olup olmadığını tespit etmek amacıyla bazı deney ve analizler uygulanmıştır.

4.1. NUMUNELERİN SEÇİLMESİ VE TANIMI

Çalışma kapsamında incelenen örnekler, piyasada ticari olarak sunulan güncel restorasyon uygulamalarında da kullanılmakta olan bağlayıcı niteliğe sahip olduğu beyan edilen kireçlerden seçilmiştir. Bu çalışma kapsamında incelenecek kireçler üzerinde; kızdırma kaybı, asitle muamele, elek analizi, çözünebilir tuz, SEM-EDS ve XRD analizleri yapılmıştır. A, B, C, D, E, F, G, H, I, K, L, M ve N olarak kodlandırılan kireç örneklerinden A ve B çimento örneği, C, D, E, F, G, H, I kodlu örnekler hidrolik özellikli kireç; “K, L, M ve N” kodlu kireç örnekleri ise kaymak kireç olduğu beyan edilen örneklerdir. (Tablo 4.1). Doğal hidrolik kireç numuneleri restorasyon uygulamalarında kullanılmakta olan ve her biri Türkiye’de yasal satışı yapılabilen CE

belgesine sahip ürünlerden alınmış örneklerdir. Kaymak kireç numuneleri ise standartlara uygun ürün satış ruhsatına sahip işletmeler üzerinden temin edilmiştir. “K” kod adıyla nitelendirilen örnek; Bursa ili, Kemalpaşa ilçesinde üretilen ve 6 ay süre ile bekletilmiş olduğu beyan edilen kaymak kireçtir. “L” kod adıyla nitelendirilen örnek; İstanbul ili, Şile ilçesinde üretilen ve 6 ay süre ile bekletilmiş olduğu beyan edilen kaymak kireçtir. “M” kod adıyla nitelendirilen örnek; İstanbul’da bulunan bir kireç kuyusunda söndürülmüş halde 7 yıl süre ile bekletilmiş kaymak kireçtir. “N” kod adıyla nitelendirilen örnek ise; İstanbul’da yer alan bir başka kireç kuyusunda söndürülmüş halde 1,5 yıl süre ile bekletilmiş kaymak kireçtir. Numunelerin hazırlanmasında, hava veya nem ile tepkimeye girmemesi için sızdırmazlığa oldukça dikkat edilmiştir ve her bir analiz için ayrı kod adlarıyla örnekler tayin edilip ayrılmıştır. Numunelerin nitelikleri ambalaj üzerindeki tanımlar referans alınarak belirtilmiştir (Tablo 4.1).

Tablo 4.1 Seçilen numunelerin tanımı

Örnek	Ticari Tanımı	Boyut	Renk	Ambalaj
A	Portland Çimentosu	Toz Boyutlu	Koyu Gri	Kağıt Torba
B	Süper Beyaz Çimento	Toz Boyutlu	Beyaz	Kağıt Torba
C	NHL 3,5 Hidrolik Kireç	Toz Boyutlu	Açık Gri	Kağıt Torba
D	NHL 3,5 Hidrolik Kireç	Toz Boyutlu	Açık Gri	Kağıt Torba
E	NHL 3,5 Hidrolik Kireç	Toz Boyutlu	Açık Gri	Kağıt Torba
F	NHL 3,5 Hidrolik Kireç	Toz Boyutlu	Açık Gri	Kağıt Torba
G	NHL 3,5 Hidrolik Kireç	Toz Boyutlu	Açık Gri	Kağıt Torba
H	NHL 3,5 Hidrolik Kireç	Toz Boyutlu	Açık Gri	Kağıt Torba
I	NHL 3,5 Hidrolik Kireç	Toz Boyutlu	Açık Gri	Kağıt Torba
K	Kaymak Kireç	Sıvı Yoğurt Kıvamında	Beyaz	Naylon Çuval
L	Kaymak Kireç	Sıvı Yoğurt Kıvamında	Beyaz	Naylon Çuval
M	Kaymak Kireç	Sıvı Yoğurt Kıvamında	Beyaz	Naylon Çuval
N	Kaymak Kireç	Sıvı Yoğurt Kıvamında	Beyaz	Naylon Çuval

4.2. KIZDIRMA KAYBI (KALSİNASYON) ANALİZİ

Kızdırma kaybı deneyinde, numunede sürekli artan sıcaklığa bağlı olarak meydana gelen ağırlık değişiminden faydalanarak sırasıyla higroskopik su (nem), molekül suyu ve organik madde miktarı ile CO₂ kaybından yola çıkarak CaCO₃ miktarı hesaplanmaktadır (Ersen ve Güleç 1998; Ersen ve Güleç 2009; Dabanlı ve Ersen, 2013; Dabanlı ve diğ., 2017). Kalsinasyon analizi her örnekten sağlamalı olarak ikişer tane yapılmaktadır.³

Analize başlarken ilk adım olarak her bir örnekten yaklaşık olarak 1'er gr hazırlanmaktadır. Kullanılan malzeme alüminyum destekli porselen krozedir. Öncelikle kroze ağırlığı dara ağırlığı olarak alınmaktadır. Daha sonra kroze ile beraber örneğin ağırlığı tartılır. Ardından etüvde 105°C'de kurutulur (Şekil 4.1). Etüvde kurutulma süresinin sağlıklı olanı bir gün beklemesidir. Ancak numunenin nem durumuna ve alındığı esnadaki hava şartlarına bağlı olmakla birlikte süre değişebilmektedir. Etüvde 105°C'de bekletilen örneğin kaybolan nemi ağırlık farkı ile tespit edilir. İkinci olarak 550°C sıcaklıkta örnek kızdırılmaktadır. 550°C'de örnek bünye suyunu yani molekül suyu dediğimiz suyu kaybeder. Örneğin içerisinde bulunan organik maddelerde 550°C'den önce kaybolmaktadır. Daha sonra fırın sıcaklığı 1050°C dereceye çıkartılmaktadır. 1050°C da kalsiyum karbonatlı (CaCO₃) malzemelerden içindeki karbondioksit (CO₂) ayrılarak kaybolur. Kalsiyum karbonat (CaCO₃) karbondioksitin gaza dönüşerek uzaklaşmasıyla kalsiyum oksite dönüşür, bu sebeple bir ağırlık farkı meydana çıkmaktadır. Örnekler her ısıtma sonrasında desikatörde soğutulur tartılmaktadır. Ağırlık farkından her bir sıcaklık kademesindeki ağırlık kaybı yüzdesi ile % CaCO₃ içeriği hesaplanabilmektedir (Tablo 4.2)

³ Numuneler; Fatih Sultan Mehmet Üniversitesi, KURAM (Vakıf Kültür Varlıklarını Koruma Uygulama ve Araştırma Merkezi) laboratuvarında analiz edilmiştir.



a) Deney için örneklerin hazırlanması



b) Örneklerin kül fırınına yerleştirilmesi



c) Desikatörde soğutma



d) Hassas tartıda ölçüm alınması

Şekil 4.1: Kızdırma kaybı analizi aşamaları

Tablo 4.2: Kızdırma kaybı deney sonuçları

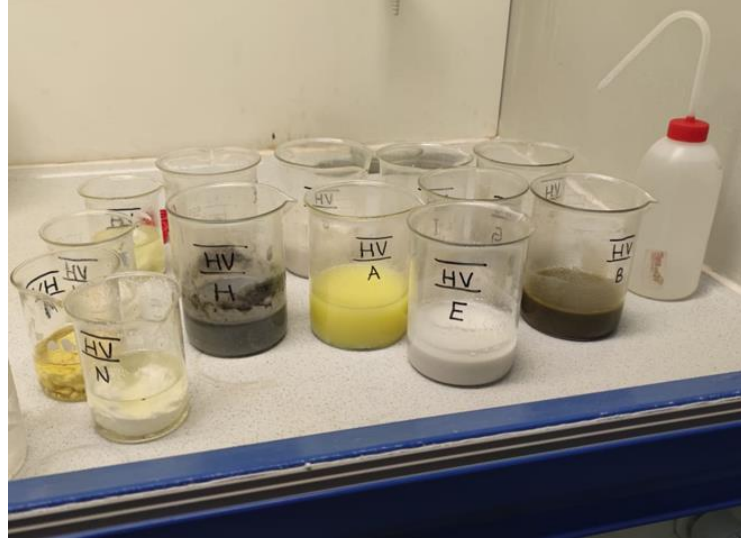
ÖRNEK	NEM (105°C)	Molekül Suyu (550°C)	CaCO ₃ (1050°C)
A	0,63	0,77	7,16
B	1,46	1,58	7,21
C	0,50	1,25	66,69
D	0,74	12,54	23,14
E	0,00	12,92	31,75
F	0,96	0,73	73,45
G	0,15	2,24	64,40
H	0,02	8,11	25,24
I	0,00	7,33	19,40
K	50,15	12,32	36,60
L	50,36	15,07	32,96
M	52,74	13,8	27,05
N	52,24	11,33	39,34

4.3. ASİTLE MUAMELE ANALİZİ

Asitle muamele deneyi, doğal taş ve tuğlaların içindeki kalsiyum karbonat (CaCO₃) miktarını, harç ve sıvalarda ise kireç esaslı bağlayıcılar ile karbonatlı agregaların oranını belirlemek amacıyla yapılmaktadır (Dabanlı ve Ersen, 2013).

Analizin ilk adımı olarak her bir örnekten 40-50 gr alınmış, ardından örneğin beherle birlikte ağırlığı tartılmıştır. Daha sonra etüvde 105°C'de örnek ortam şartlarında maruz kaldığı nemden arındırılmış ve kuru ağırlığı elde edilmiştir. Kurutulan numuneler asitle muameleye hazır hale getirilmiştir. Örnek %10'luk hidroklorik asit (HCl) ile muamele edilerek reaksiyonun tamamlanması beklenmiştir (Şekil 4.2). Asitle muamelede reaksiyon sonucu örneğin içerisinde bulunan karbonatlı yapılar çözünerek kaybolmaktadır. Deney sonucu örnek içindeki karbonatlı bağlayıcı ve varsa karbonatlı agrega miktarı hakkında bilgi elde edilmektedir (Tablo 4.3).

Asitle muamele deneyi bittikten sonra örnekler saf su ile nötralize edilmektedir. Örneğin nötralize olup olmadığını anlamak için turnusol kağıdı kullanılır. Turnusol kağıdında gösterilen değer 7 altı ise asit, 7 üstü ise bazik değerini göstermektedir. Örnek yıkamalar sonucu nötr olduğu zaman elek analizine hazır hale gelmiş olur ve kalan agregaların tanecik boyutunu belirlemek amacıyla elek analizi yapılmaktadır.



Şekil 4.2: Örneklerin asitle muamele edilmesi

Tablo 4.3: Asitle muamele analiz sonuçları

Örnek Kodu	% Kayıp	% Kalan
A	76,02	23,98
B	58,07	41,93
C	90,29	9,71
D	98,80	1,20
E	98,56	1,44
F	94,68	5,32
G	92,25	7,75
H	86,02	13,98
I	84,32	15,68
K	99,95	0,05
L	99,92	0,08
M	99,88	0,12
N	99,90	0,10

4.4. ELEK ANALİZİ

Elek analizinde, örneklerin tane çaplarına göre ayrılarak tanecik boyutu dağılımı belirlenmesi amaçlanmaktadır. Elek analizi için standart elek setleri kullanılmaktadır (Şekil 4.3). Farklı açıklıklara sahip üst üste dizilmiş dairesel formdaki

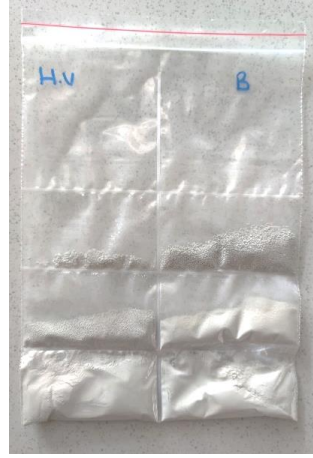
sette açıklıklar 8 mm'den başlayıp 5,6 mm, 4 mm, 2 mm, 1 mm, 0,5 mm, 0,25 mm, 0,125 mm ve 0,063 mm olmak üzere birbirini takip etmektedir. Elek analizine başlamadan önce malzemenin ağırlığı bilindiği için sonuçlarda bütün tane boyutlarının ağırlığı toplamı ilk baştaki toplam ağırlığı vermelidir. Bunun için eleklerde toz boyutlu taneciklerin kalmaması adına statik olmayan bir fırça yardımıyla toparlama işlemi yapılmaktadır. Fırça statik olmadığı için elektriklenme yapmayacaktır ve toz boyutlu taneciklerin fırçanın arasına girip parça kaybı gibi bir durum söz konusu olmayacaktır. Malzemeyi nötralize ederken bazı küçük boyutlu tanecikler topak halinde kalabilmektedir ve genellikle bu durum 2mm, 1 mm, 0,5 mm ve 0,25 mm'de meydana gelmektedir. Bu durumda taneciklerin birbirinden ayrılması adına 2mm, 1 mm, 0,5 mm ve 0,25 mm eleklerde epoksi topları bulunmaktadır. Epoksi topları birbirinden ayrılmama eğilimi gösteren taneciklerin dağılmasını sağlamaktadır. Örnekler sallama makinasında yaklaşık olarak 15 dk sallanır ve elek analizi tamamlandıktan sonra her bir boyutta ayrılmış tanecikleri darası hesaplanmış bir kaba alınarak ağırlığı ölçülmektedir. Burada kabın tara ağırlığının önceden alınmış olmasına dikkat edilmelidir. Son olarak farklı daire çaplarına ayrılmış malzemenin ağırlık hesapları bir tabloya geçirilir ve yüzde oranları verilerek kıyas yapılmasına imkan tanınır (Şekil 4.4, Tablo 4.4)



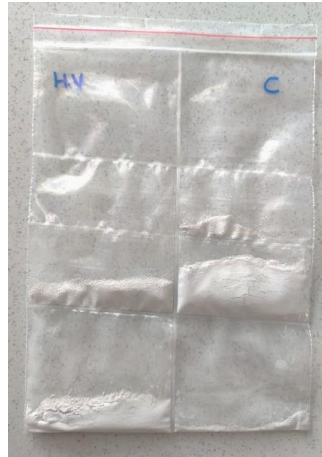
Şekil 4.3: Örneklerin elek analizi



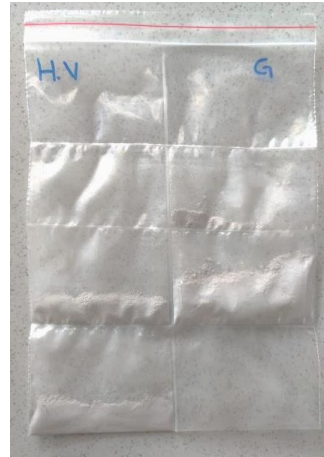
A kodlu numune



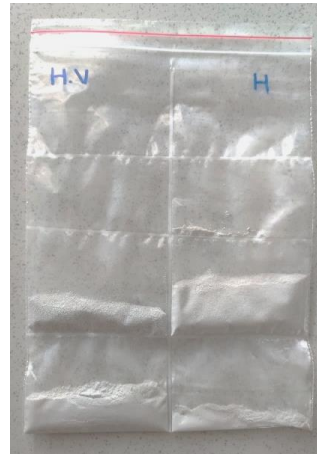
B kodlu numune



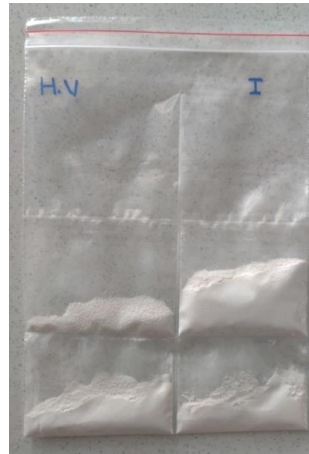
C kodlu numune



G kodlu numune



H kodlu numune



I kodlu numune

Şekil 4.4: Elek analizi tamamlanmış örnekler

Tablo 4.4: Elek analizi sonuçları

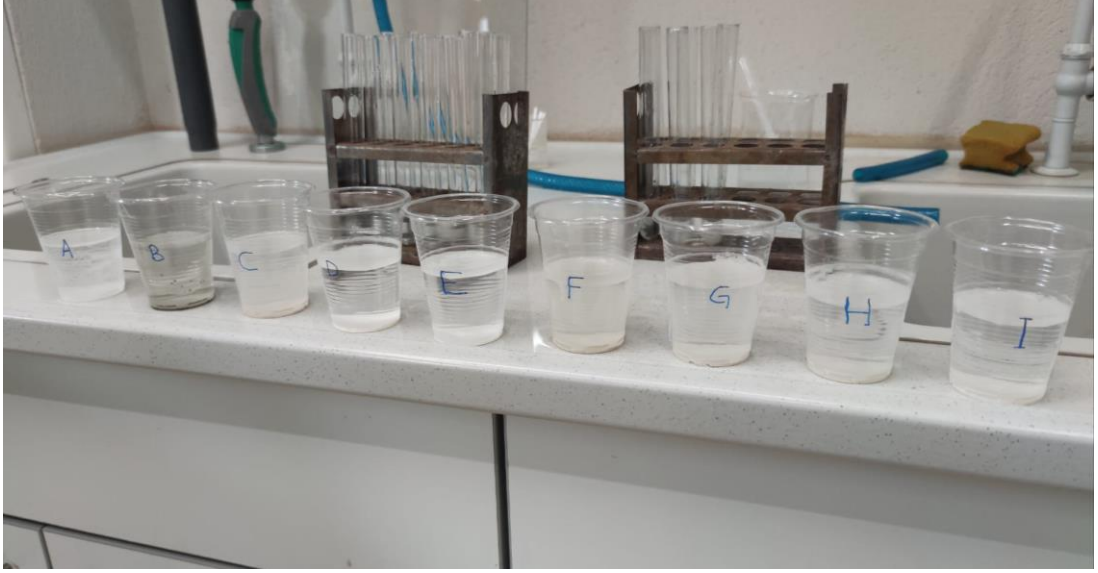
Elek Analizi (%)												
Kayıp %	Kalan %	Örnek Kodu	8 mm	5,6 mm	4 mm	2 mm	1 mm	0,5 mm	0,25 mm	0,125 mm	0,063 mm	0,063 mm
			^	^	^	^	^	^	^	^	^	<
73,13	23,87	A	-	-	-	-	2,16	9,27	18,61	25,00	42,01	2,96
58,07	41,93	B	-	-	-	-	1,18	11,18	10,10	14,93	35,07	27,54
90,29	9,71	C	-	-	-	-	-	2,82	17,35	56,62	22,13	1,08
98,81	1,19	D	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,19
98,58	1,42	E	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,42
94,71	5,29	F	-	-	-	-	-	-	24,92	40,50	32,71	1,87
92,3	7,70	G	-	-	-	-	-	2,10	16,80	66,40	14,70	0,00
86,24	13,76	H	-	-	-	-	-	-	17,89	52,09	26,70	3,32
84,58	15,42	I	-	-	-	-	-	-	8,24	54,82	21,29	15,65
99,95	0,05	K	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100,00
99,92	0,08	L	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100,00
99,88	0,12	M	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100,00
99,9	0,1	N	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100,00

4.5. SUDA ÇÖZÜNEBİLİR TUZ ANALİZİ

Suda çözünebilir tuzların hareketleri, doğal taş, tuğla, harç ve sıva gibi boşluklu yapı malzemelerinin bozulma süreçlerinde önemli bir etkidir. Bu sebeple, yapıda kullanılacak malzemelerde tuz varlığı ve miktarının belirlenmesi önem arz etmektedir. Su, nem, kapiler etki, yağmur vs gibi etkilerle suda çözünebilir tuzlar çözünmekte ve boşluklardan dışarıya çıkmaktadır. Bu da yapılarda çiçeklenme adı verilen bir sorunu meydana getirmektedir. Bu bölümde kireç örneklerinin suda çözünebilir tuz analizleri incelenmiştir.

Suda çözünebilir ve sıklıkla karşılaşılan tuzlar; klor (Cl^-), sülfat (SO_4^{2-}), karbonat (CO_3^{2-}) ve nitrat (NO_3^-) gibi tuzlardır. Suda çözünebilir tuzların niteliklerini ve yaklaşık miktarlarını belirleyebilmek amacıyla laboratuvar ortamında basit spot testler yapılmaktadır (Şekil 4.5). Analizlerde iletkenlik değerine göre yaklaşık tuz yoğunluğu belirlenmektedir. İletkenlik değeri 200-300 μS aralığında olduğu zaman bir

tane + ile, 600 μ S değerinde olduğunda iki tane ++ Şeklinde göstermek mümkündür. Tuz yoğunluğu bir artıdan (+), dört tane artıya (++++) kadar nitelendirilebilir (Tablo 4.5).



Şekil 4.5: rnekle rin tuz analizine hazırlanması

Analiz Yöntemleri:

Klor (Cl^-) Analizi: 1 gr toz haline getirilmiŐ örnek 100 ml deiyonize su ya da saf su (iletkenlik değerini deęiŐtirmedięi için saf su da kullanılabilir) içerisinde 48 saat bekletilmektedir. Daha sonra berrak kısımdan damlalık aracılığıyla iki tane farklı deney tüpüne örnek alınır. Bir tüpte klor (Cl^-) diğer tüpte sülfat (SO_4^{2-}) ve karbonat (CO_3^{2-}) analizi yapılmaktadır. Klor (Cl^-) varlığını tespit etmek için hazırlanmış olan tüpün içerisine gümüş nitrat zltisi damlalık aracılığıyla konulmaktadır. Gümüş nitrat içerisinde klor var ise klor tuzu ile birleŐerek gümüş klorüre dönüşmektedir. Gümüş klorür görsel olarak bulanık bir renk vermektedir. Bu bulanıklığın seviyesine göre de analiz sonucu + adedine göre yoğunluk durumu belirtilmektedir.

Sülfat (SO_4^{2-}) ve Karbonat (CO_3^{2-}) Analizi: OluŐturulmuŐ olan diğer tüpte ise baryum klorür zltisi damlatılır. Baryum klorür zltisi sülfat ya da karbonat tuzunun içerip içermediğini anlamak için kullanılmaktadır. Burada sülfat veya karbonat tuzu mevcut ise zltide renk değişimi meydana gelmektedir. Tuz varlığının sülfat veya karbonat ayırımını anlamak için içerisine hidroklorik asit (HCl)

damlatılmaktadır. Farklı kimyasallar kullanılırken damlalığı saf su ile temizliğinin sağlanmasına dikkat edilmelidir. Hidroklorik asit damlatıldığında eğer içerisinde karbonat (CO_3^{2-}) tuzu mevcut ise karışım berrak hale gelmektedir ve gaz çıkışı oluşmaktadır. Eğer sülfat varsa hidroklorik asit (HCl) hiçbir şekilde etki etmemektedir. Örnekte hem kabarma ve hem de renginde hala bulanıklık söz konusu ise her iki tuzu da içerdiğini söylemek mümkündür, ancak çok sık rastlanan bir durum değildir (Şekil 4.6).

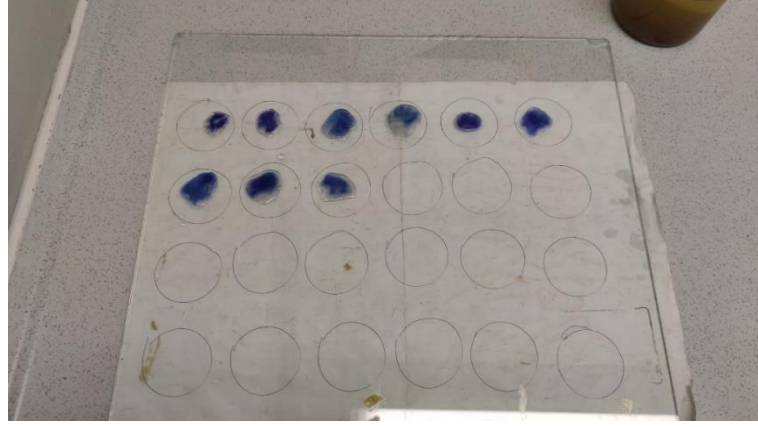


Şekil 4.6: Sülfat tuzu varlığının tespit çalışması

Nitrat (NO_3^-) Analizi: Nitrat analizi diğerleri gibi tüpün içerisinde değil, cam bir yüzey üzerinde yapılmaktadır. Nitrat analizi için kristal halde bulunan difenilamin kimyasalı kullanılmaktadır. Cam yüzeyde kimyasalı toz hale getirdikten sonra üzerine bir damla örneğin berrak kısmından damlatılmaktadır (Şekil 4.7). Örnekteki su buharlaştıktan sonra üzerine sülfirik asit damlatılır. Bunun sonucunda nitrat tuzu mevcut ise renk değişimi meydana gelmesi beklenmektedir. Oluşan renk mavi tonlarında yer alır. Mavinin tonuna göre de birden dörde kadar + ile tuz yoğunluğu ifade edilmektedir.

Tüm bu analizler sonucunda malzemedeki tuz varlığının sorun teşkil edip etmediğini ve uygunluğuna iletkenlik değerinin sonucu ve pH değerine göre karar verilmektedir (Şekil 4.8, Şekil 4.9). İletkenlik değeri ortalama $350 \mu\text{S}$ 'i aştığında sorun

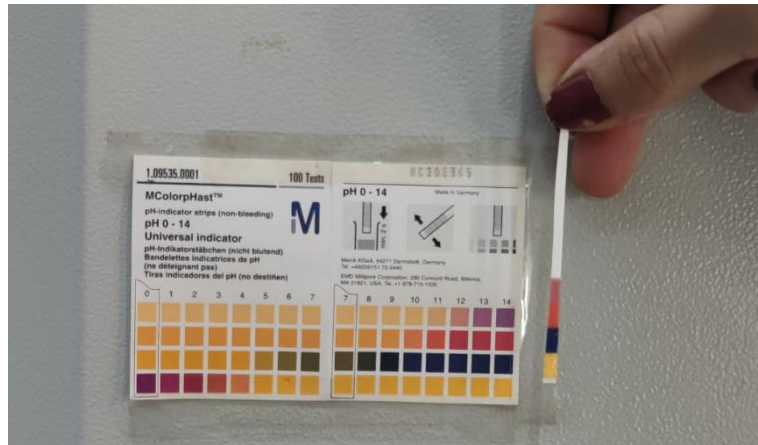
teşkil etmeye başladığını söylemek mümkündür. Yaklaşık bu değerin altındaki tuz varlığı hasarsız tuz olarak nitelendirilmektedir.



Şekil 4.7: Nitrat tuzu varlığının tespit çalışması



Şekil 4.8: Hazırlanan numunelerde iletkenlik ölçümü yapılması



Şekil 4.9: pH değerinin belirlenmesi

Tablo 4.5: Suda Çözünebilir Tuz Analizi Sonuçları

- : Yok; + : Az var; ++ : Var; +++ : Fazla var; ++++ : Çok Fazla var

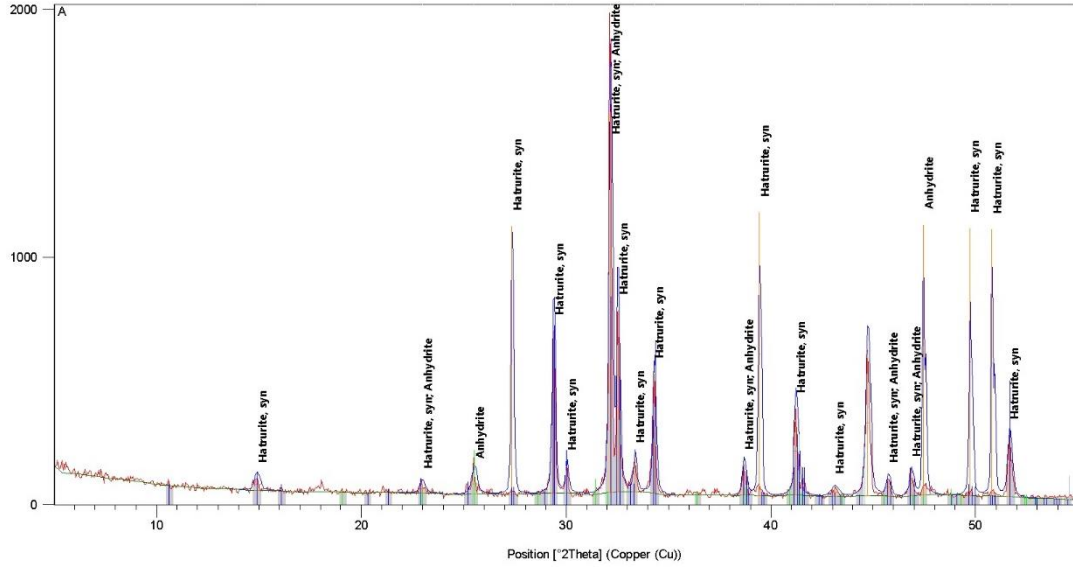
Örnek	Suda Çözünebilir Tuzlar					İletkenlik (µS)	pH
	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	CO ₃ ²⁻	NO ₃ ⁻			
A	-	-	-	-		4270	12-13
B	-	-	-	-		3050	12-13
C	-	-	-	-		2850	12-13
D	-	++	-	-		8160	12-13
E	-	-	-	±		7200	12-13
F	-	-	-	±		3850	12-13
G	-	-	-	±		5770	12-13
H	-	-	-	-		7120	12-13
I	-	-	-	-		8150	12-13
K	-	+	-	-		8400	~13
L	-	+	-	+		7800	~13
M	-	-	-	-		7600	~13
N	-	±	-	+		7300	~13

4.6. XRD (X IŞINLARI DİFRAKSİYONU) ANALİZİ

X-Işını kırınımı (XRD) deneyi numunede kristal yapıya sahip bileşenler hakkında tespitte bulunmayı sağlamaktadır. XRD tekniğinin temeli x ışınlarının kristal atom yüzeyleri arasında kırılarak yansiyabilmesi prensibine dayalıdır. Numunelerin analiz edilebilmesi için 105°C’de etüvde içerisindeki su ve nemin buharlaşması sağlanarak kuru örnekler elde edilmiştir. Ardından öğütücüde 22 mikron altında boyutta toz haline getirilmiştir. XRD analiz sonuçları grafik ve çizelgelerde verilmiştir (Tablo 4.6-4.18).⁴

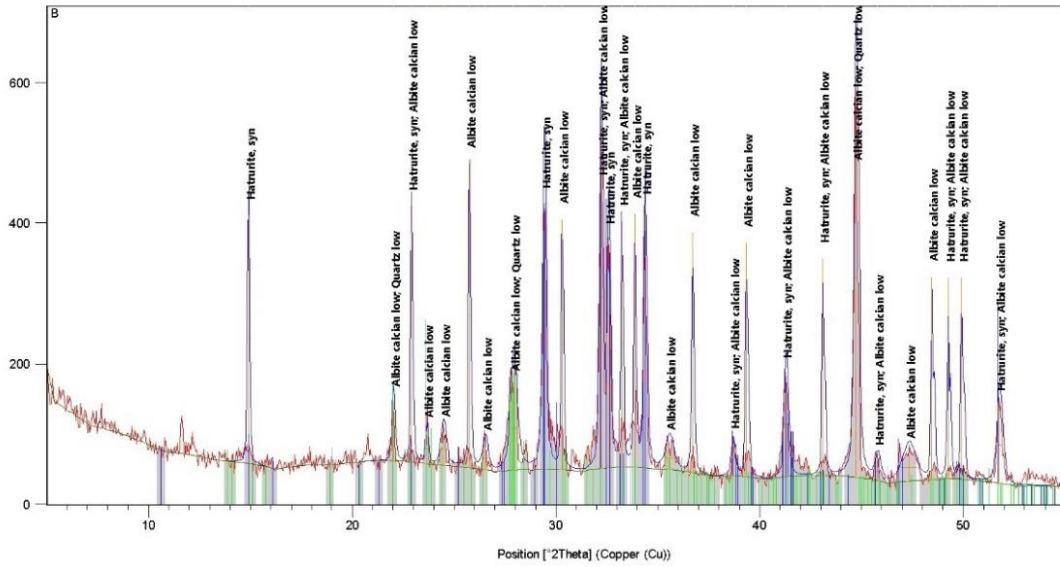
⁴ Numuneler; İstanbul Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü’nde analiz edilmiştir. Örneklerin analiz edilmesinde yardımcı olan Prof. Dr. Namık Aysal’a teşekkür ederiz.

Tablo 4.6: A numunesine ait XRD analiz sonuçları



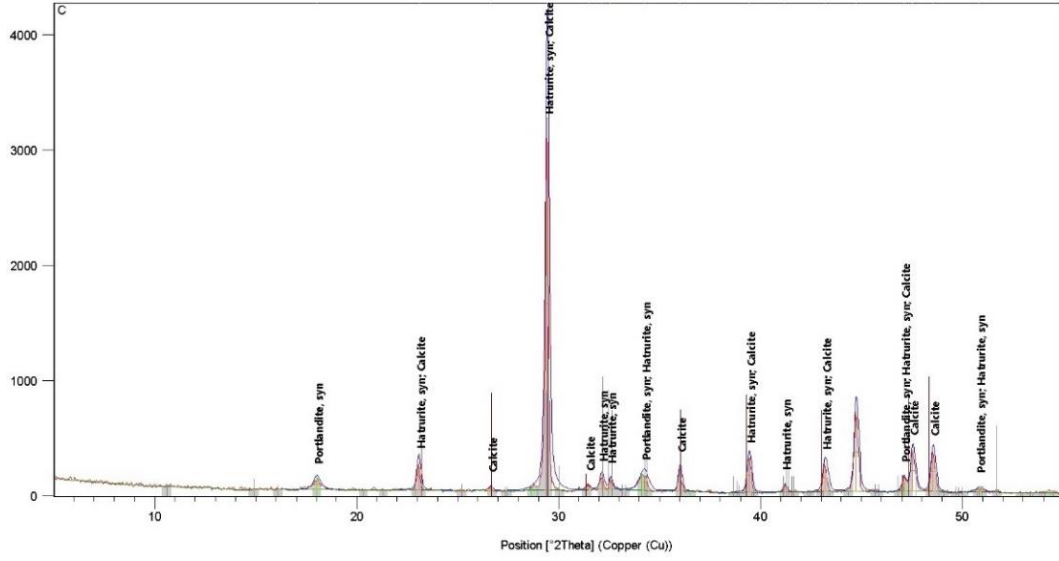
Minarel	Sembol	Kimyasal Formül
Hatrurite	Hrr	$\text{Ca}_3(\text{SiO}_4)\text{O}$
Anhydrite	Anh	CaSO_4

Tablo 4.7 B numunesine ait XRD analiz sonuçları



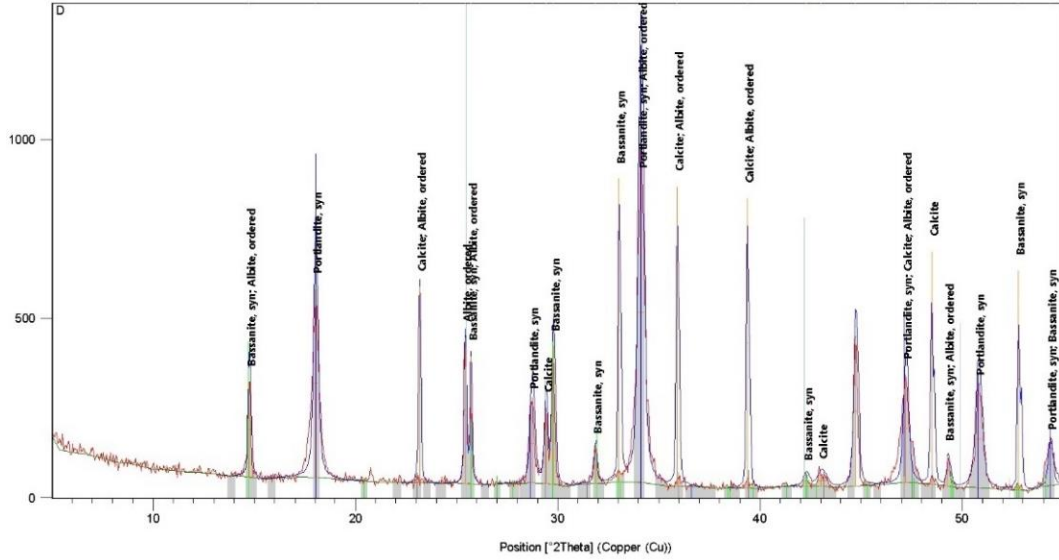
Minarel	Sembol	Kimyasal Formül
Hatrurite	Hrr	$\text{Ca}_3(\text{SiO}_4)\text{O}$
Albit	Ab	$\text{Na}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Al}_{1.05}\text{Si}_{2.95}\text{O}_8$
Quartz	Qz	SiO_2

Tablo 4.8: C numunesine ait XRD analiz sonuçları



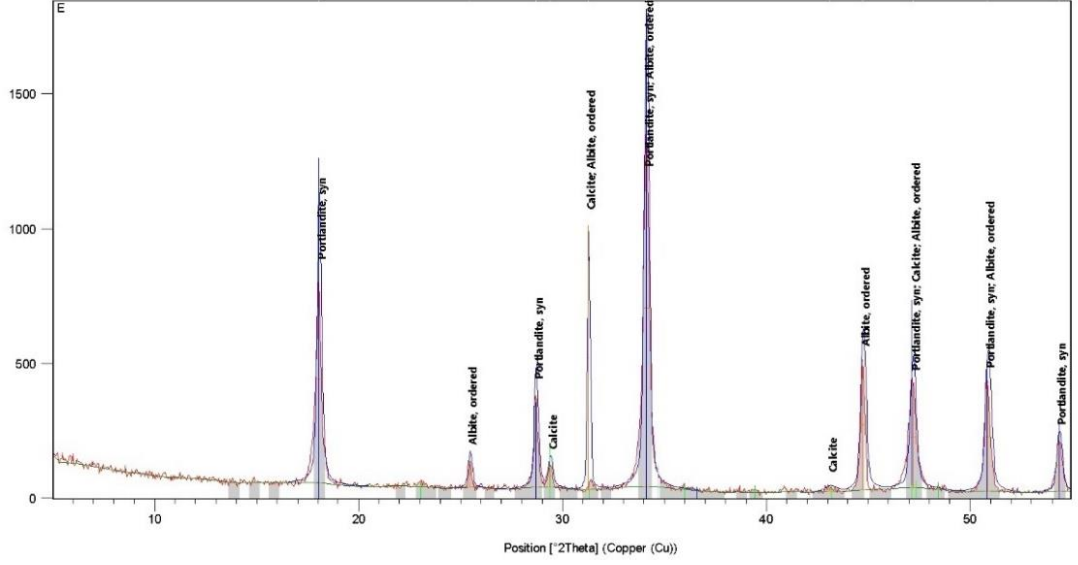
Minarel	Sembol	Kimyasal Formül
Hatrurite	Hrr	$\text{Ca}_3(\text{SiO}_4)\text{O}$
Calcite	Cal	CaCO_3
Portlandite	Por	$\text{Ca}(\text{OH})_2$

Tablo 4.9: D numunesine ait XRD analiz sonuçları



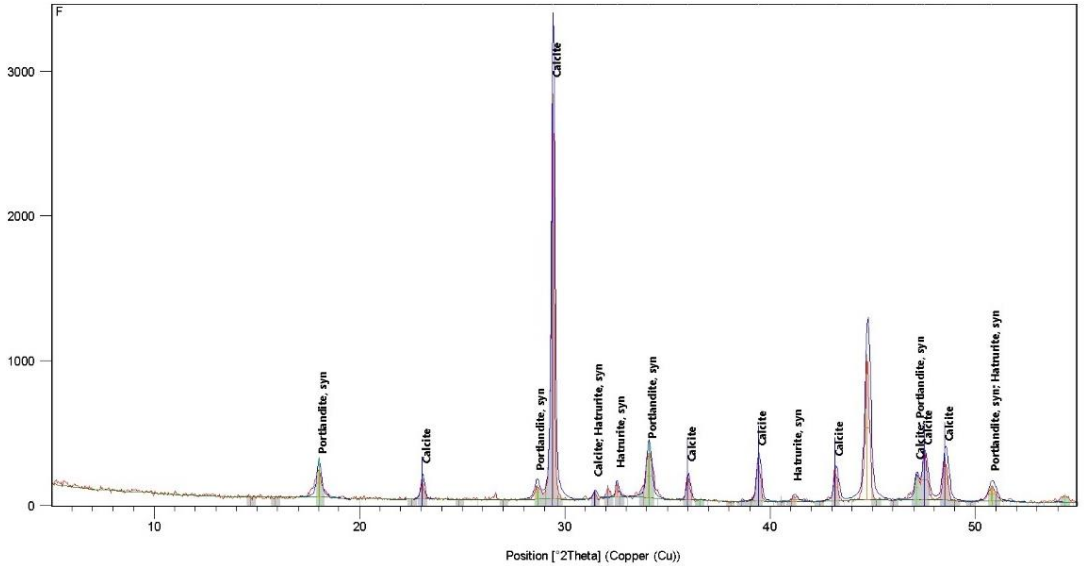
Minarel	Sembol	Kimyasal Formül
Albit	Ab	$\text{Na}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Al}_{1.05}\text{Si}_{2.95}\text{O}_8$
Calcite	Cal	CaCO_3
Portlandite	Por	$\text{Ca}(\text{OH})_2$
Bassanite	Bss	$\text{Ca}(\text{SO}_4) \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$

Tablo 4.10: E numunesine ait XRD analiz sonuçları



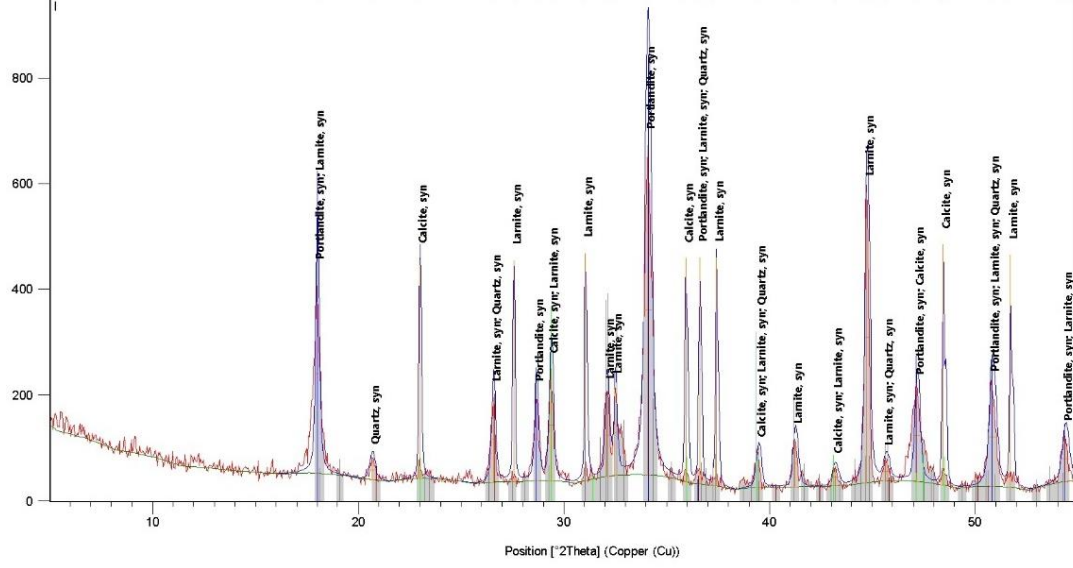
Minarel	Sembol	Kimyasal Formül
Albit	Ab	$Na_{0.95}Ca_{0.05}Al_{1.05}Si_{2.95}O_8$
Calcite	Cal	$CaCO_3$
Portlandite	Por	$Ca(OH)_2$

Tablo 4.11: F numunesine ait XRD analiz sonuçları



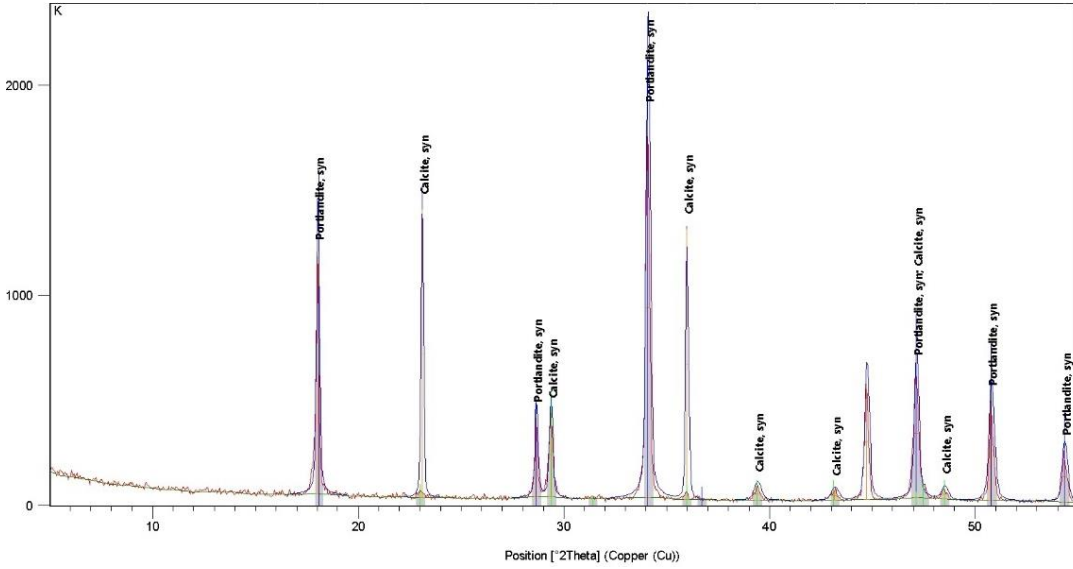
Minarel	Sembol	Kimyasal Formül
Hatruite	Hrr	$Ca_3(SiO_4)O$
Calcite	Cal	$CaCO_3$
Portlandite	Por	$Ca(OH)_2$

Tablo 4.14: I numunesine ait XRD analiz sonuçları



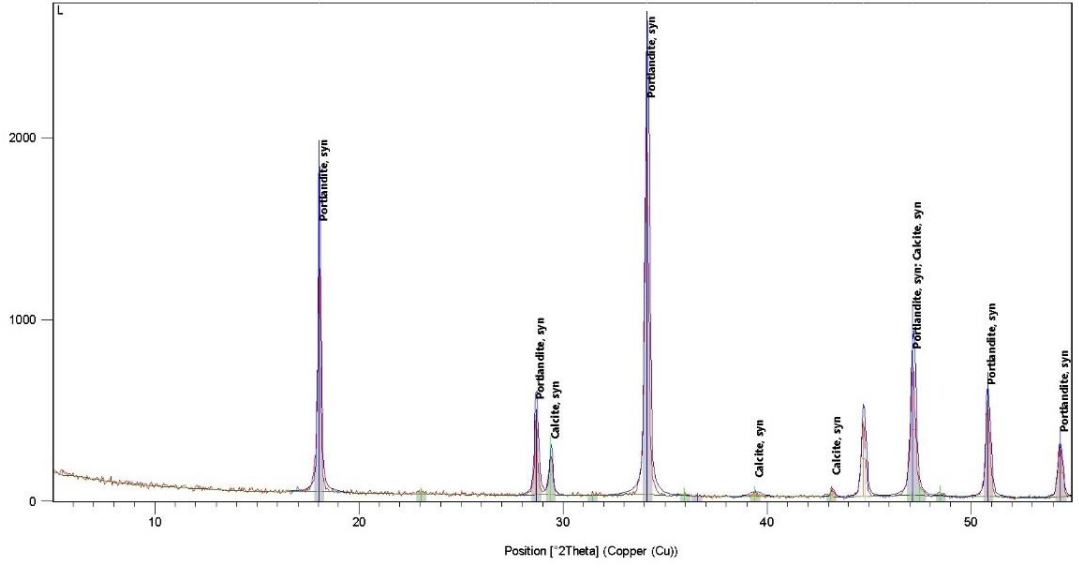
Minarel	Sembol	Kimyasal Formül
Quartz	Qz	SiO ₂
Calcite	Cal	CaCO ₃
Portlandite	Por	Ca(OH) ₂
Larnite	Lrn	Ca ₂ SiO ₄

Tablo 4.15: K numunesine ait XRD analiz sonuçları



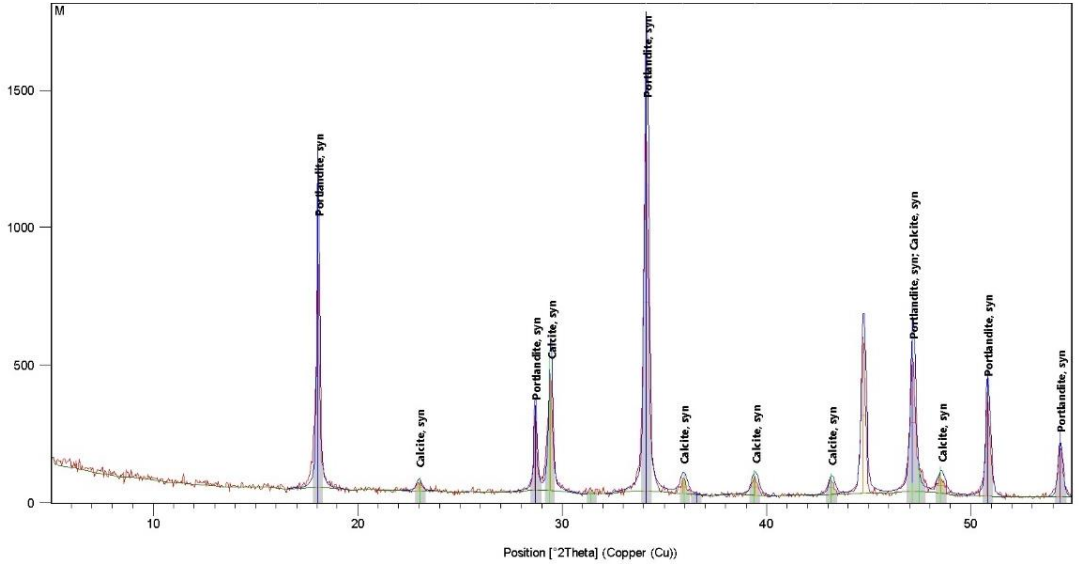
Minarel	Sembol	Kimyasal Formül
Calcite	Cal	CaCO ₃
Portlandite	Por	Ca(OH) ₂

Tablo 4.16: L numunesine ait XRD analiz sonuçları



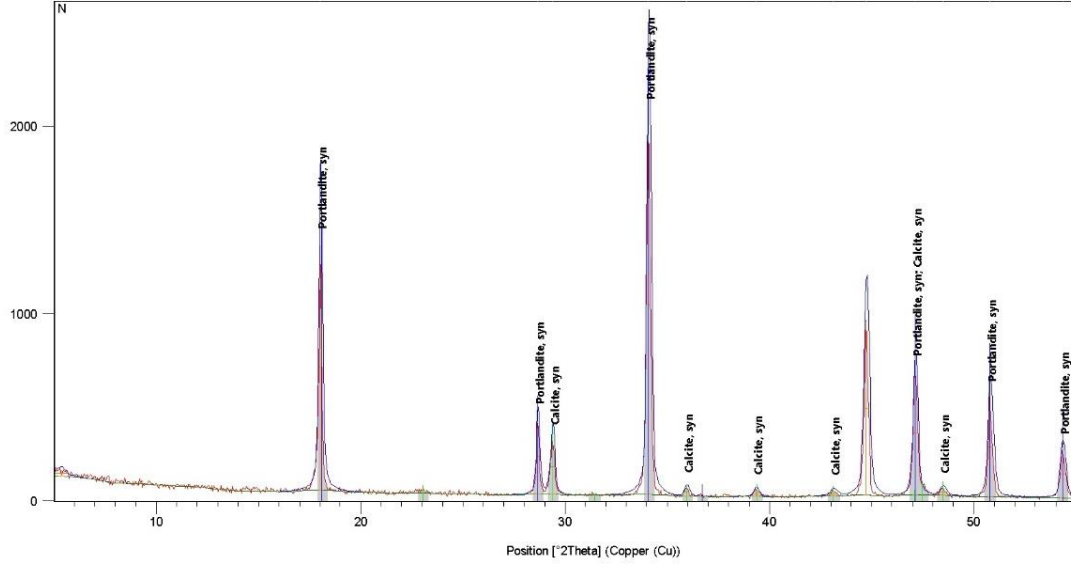
Minarel	Sembol	Kimyasal Formül
Calcite	Cal	CaCO ₃
Portlandite	Por	Ca(OH) ₂

Tablo 4.17: M numunesine ait XRD analiz sonuçları



Minarel	Sembol	Kimyasal Formül
Calcite	Cal	CaCO ₃
Portlandite	Por	Ca(OH) ₂

Tablo 4.18: N numunesine ait XRD analiz sonuçları



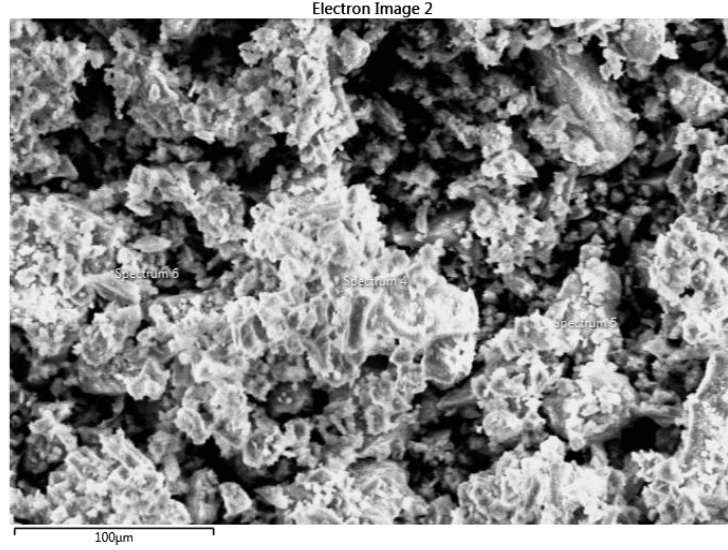
Minarel	Sembol	Kimyasal Formül
Calcite	Cal	CaCO ₃
Portlandite	Por	Ca(OH) ₂

4.7. SEM VE EDS ANALİZİ

Taramalı Elektron Mikroskobu (Scanning Elektron Mikroskop - SEM), analiz edilen örneği yüksek enerjili elektron ışınlarıyla tarayarak görüntü sağlamaya yarayan bir mikroskoptur. Ayrıca elde edilen örnek içerisindeki element ve oksitler hakkında tespitte bulunmayı da sağlamaktadır. Numunelerin analiz edilebilmesi için 105°C'e ayarlı etüvde içerisindeki su ve nemin buharlaşması sağlanarak kuru örnekler elde edilmiştir. SEM-EDS analizinde elde edilen görüntülerde element ve oksitlere ilişkin sonuçlar verilmiştir (Şekil 4.10-4.22, Tablo 4.19-4.31).⁵

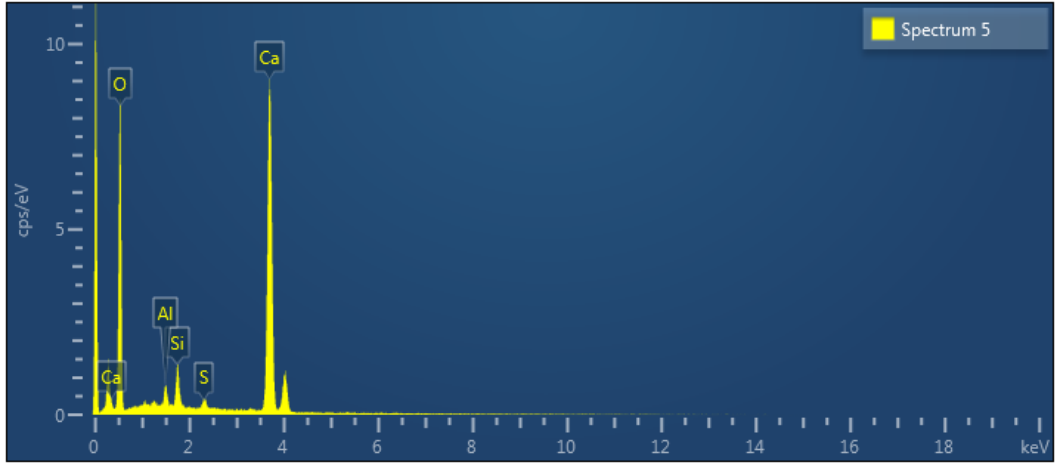
⁵ Numuneler; FSMVÜ, ALUTEAM'de analiz edilmiştir. Yardımları için Dr. Öğr. Üyesi Ebubekir Koç ve Gürkan Tarakçı'ya teşekkür ederiz.

Analiz Sonuçları:

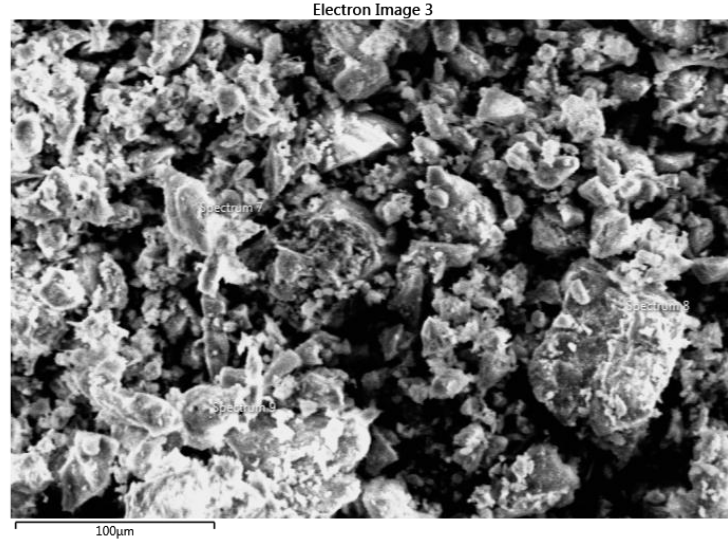


Şekil 4.10: A kodlu numuneye ait SEM görüntüsü

Tablo 4.19: A kodlu numuneye ait SEM-EDS analizi sonuçları

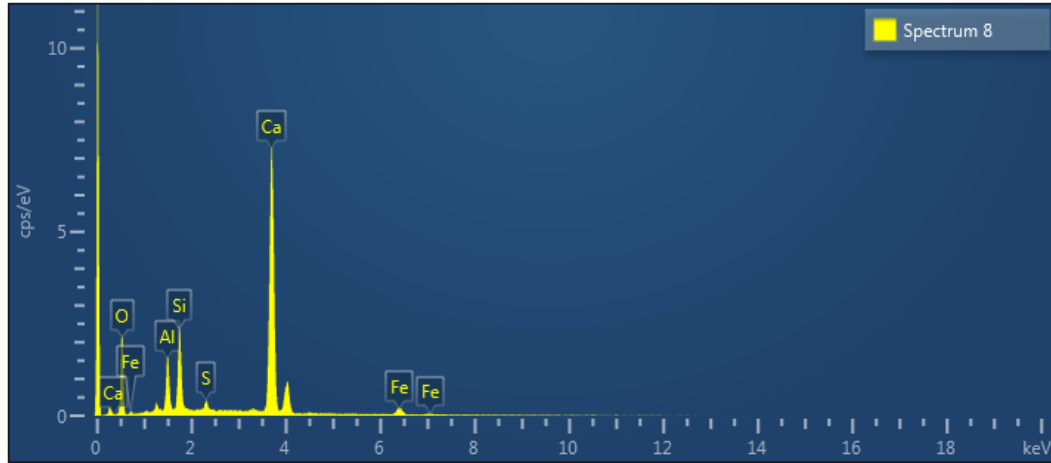


Oksit	Spectrum 4 %	Spectrum 5 %	Spectrum 6 %	Ortalama %	Standart Sapma
CaO	80,06	86,89	57,30	74,75	15,49
SO ₃	5,40	2,58	16,85	8,28	7,56
SiO ₂	12,84	7,22	7,15	9,07	3,27
Al ₂ O ₃	1,70	3,31	12,39	5,80	5,76
MgO	0,00	0,00	0,48	0,16	0,28
Na ₂ O	0,00	0,00	1,16	0,39	0,67
FeO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
K ₂ O	0,00	0,00	4,67	1,56	2,70

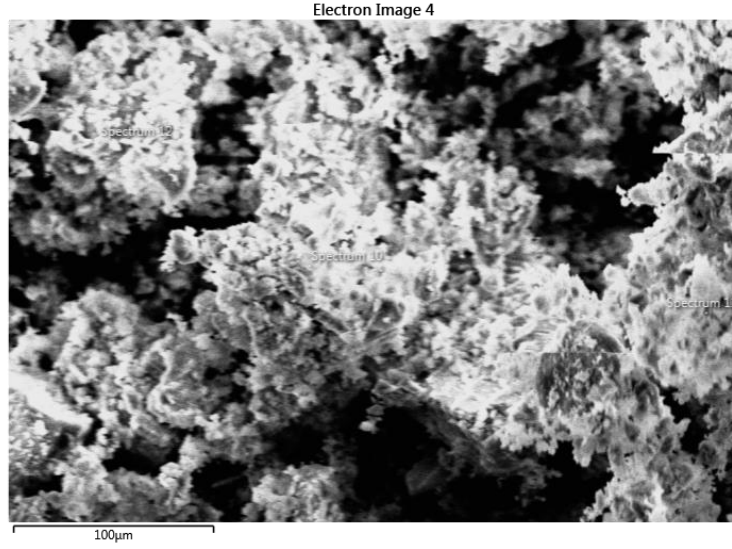


Şekil 4.11: B kodlu numuneye ait SEM görüntüsü

Tablo 4.20: B kodlu numuneye ait SEM-EDS analizi sonuçları

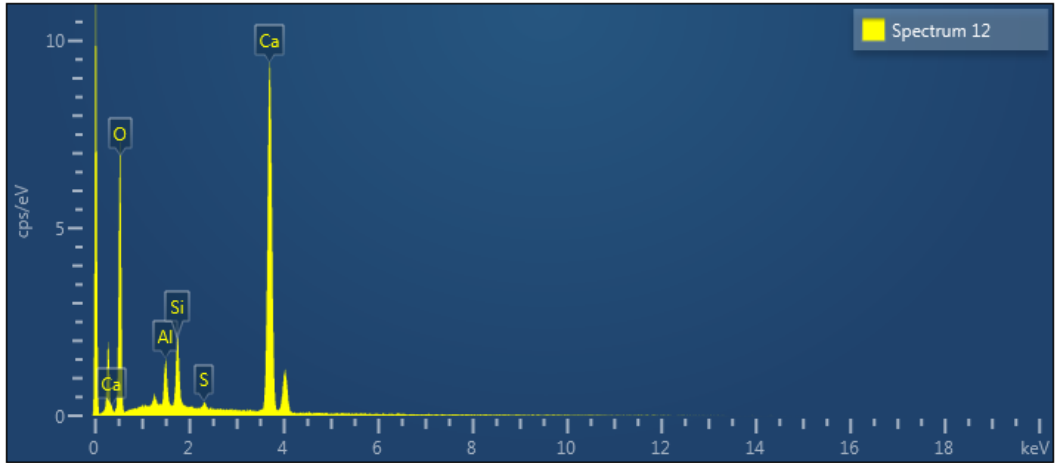


Oksit	Spectrum 7 %	Spectrum 8 %	Spectrum 9 %	Ortalama %	Standart Sapma
CaO	46,99	67,90	22,75	45,88	22,60
SO ₃	46,26	2,26	2,63	17,05	25,30
SiO ₂	5,19	14,19	47,34	22,24	22,20
Al ₂ O ₃	1,00	8,48	12,90	7,46	6,02
MgO	0,32	1,07	4,26	1,88	2,09
Na ₂ O	0,24	0,00	1,43	0,56	0,77
FeO	0,00	6,10	6,80	4,30	3,74
K ₂ O	0,00	0,00	1,89	0,63	1,09

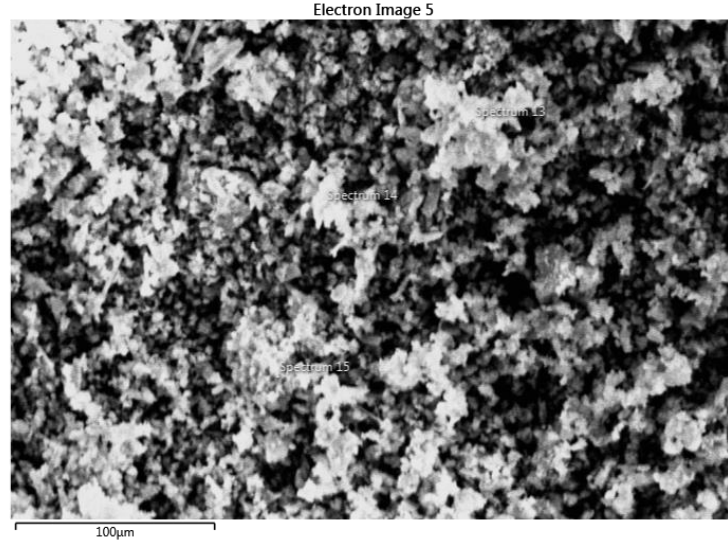


Şekil 4.12: C kodlu numuneye ait SEM görüntüsü

Tablo 4.21: C kodlu numuneye ait SEM-EDS analizi sonuçları

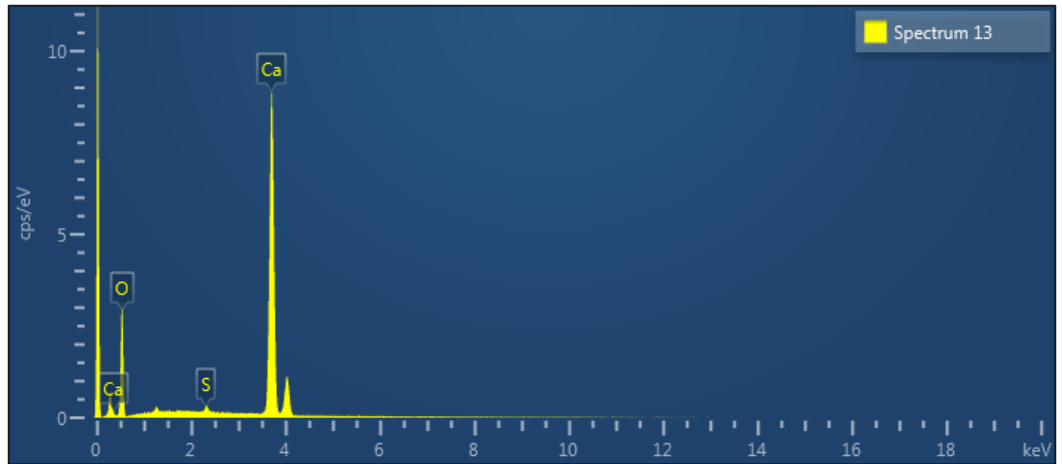


Oksit	Spectrum 10 %	Spectrum 11 %	Spectrum 12 %	Ortalama %	Standart Sapma
CaO	92,63	29,78	80,13	67,51	33,27
SO ₃	0,00	0,00	1,48	0,49	0,85
SiO ₂	4,12	38,63	10,76	17,84	18,31
Al ₂ O ₃	2,35	31,59	6,32	13,42	15,86
MgO	0,90	0,00	1,31	0,74	0,67
Na ₂ O	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
FeO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
K ₂ O	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

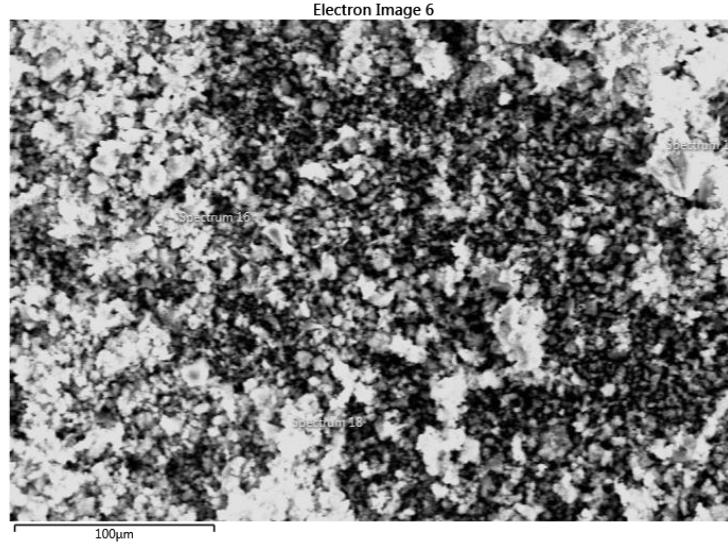


Şekil 4.13: D kodlu numuneye ait SEM görüntüsü

Tablo 4.22: D kodlu numuneye ait SEM-EDS analizi sonuçları

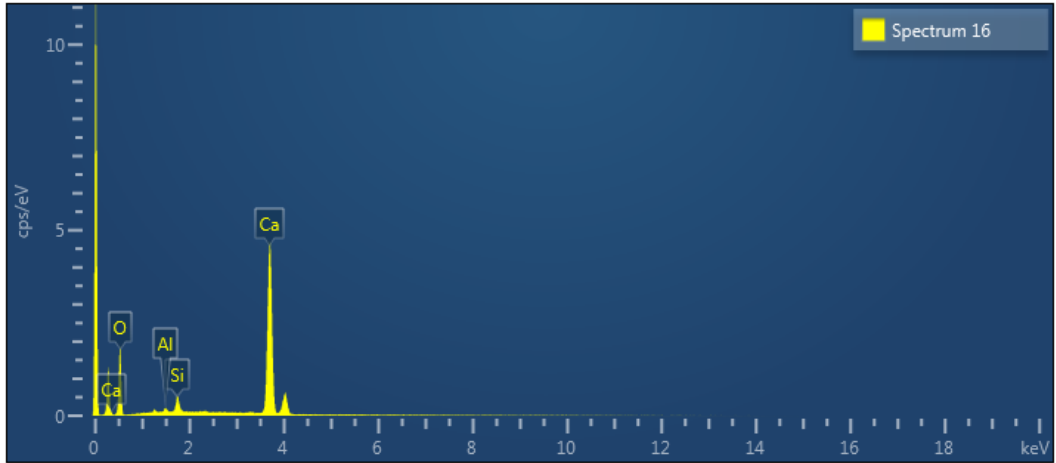


Oksit	Spectrum 13 %	Spectrum 14 %	Spectrum 15 %	Ortalama %	Standart Sapma
CaO	97,47	94,94	97,35	96,59	1,43
SO ₃	1,66	3,02	1,52	2,07	0,83
SiO ₂	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Al ₂ O ₃	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
MgO	0,87	2,04	1,13	1,35	0,61
Na ₂ O	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
FeO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
K ₂ O	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

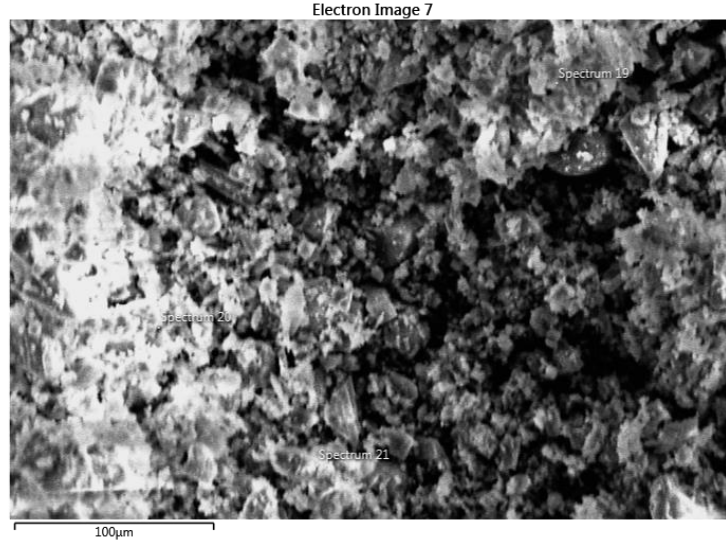


Şekil 4.14: E kodlu numuneye ait SEM görüntüsü

Tablo 4.23: E kodlu numuneye ait SEM-EDS analizi sonuçları

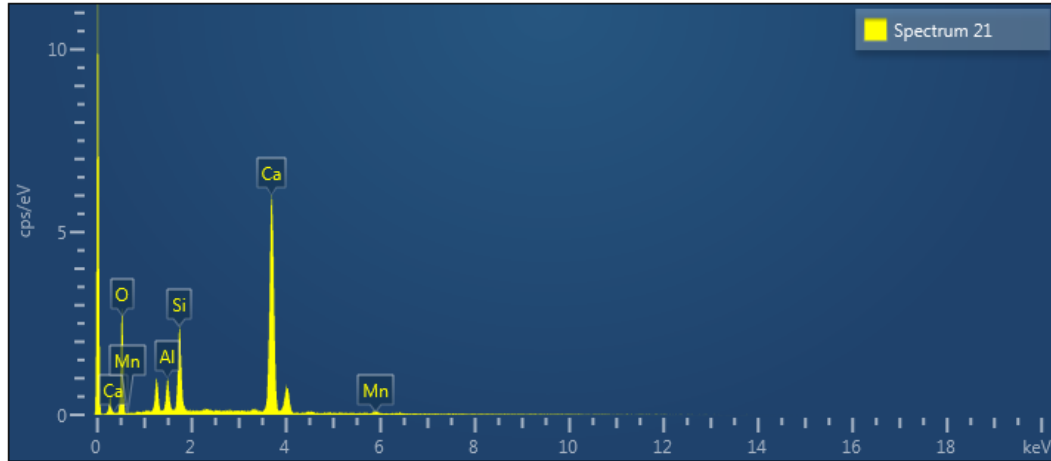


Oksit	Spectrum 16 %	Spectrum 17 %	Spectrum 18 %	Ortalama %	Standart Sapma
CaO	92,35	99,66	98,77	96,93	3,99
SO ₃	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
SiO ₂	5,44	0,00	0,00	1,81	3,14
Al ₂ O ₃	1,32	0,00	0,00	0,44	0,76
MgO	0,89	0,34	1,23	0,82	0,45
Na ₂ O	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
FeO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
K ₂ O	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

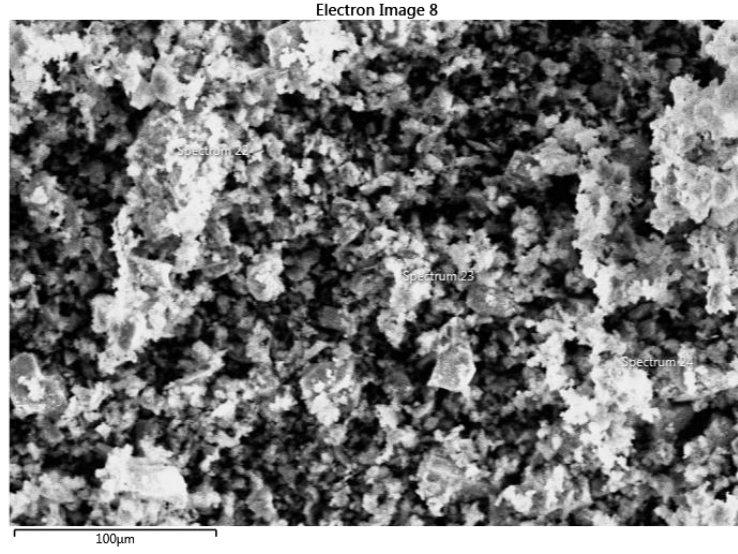


Şekil 4.15: F kodlu numuneye ait SEM görüntüsü

Tablo 4.24: F kodlu numuneye ait SEM-EDS analizi sonuçları

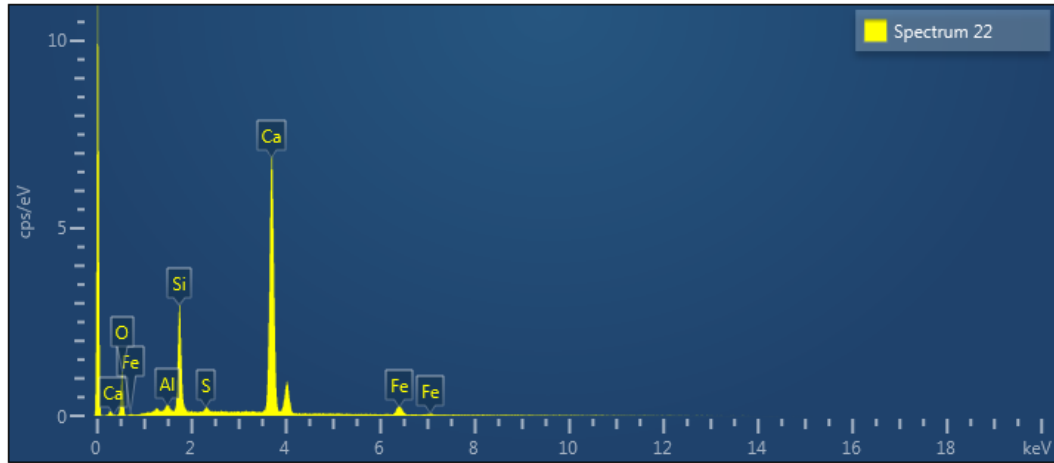


Oksit	Spectrum 19 %	Spectrum 20 %	Spectrum 21 %	Ortalama %	Standart Sapma
CaO	90,10	77,99	68,51	78,87	10,82
SO ₃	1,00	0,00	0,00	0,33	0,58
SiO ₂	5,50	13,88	17,79	12,39	6,28
Al ₂ O ₃	1,59	4,39	5,99	3,99	2,23
MgO	1,81	3,74	5,75	3,77	1,97
Na ₂ O	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
FeO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
K ₂ O	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
MnO	0,00	0,00	1,96	0,65	1,13

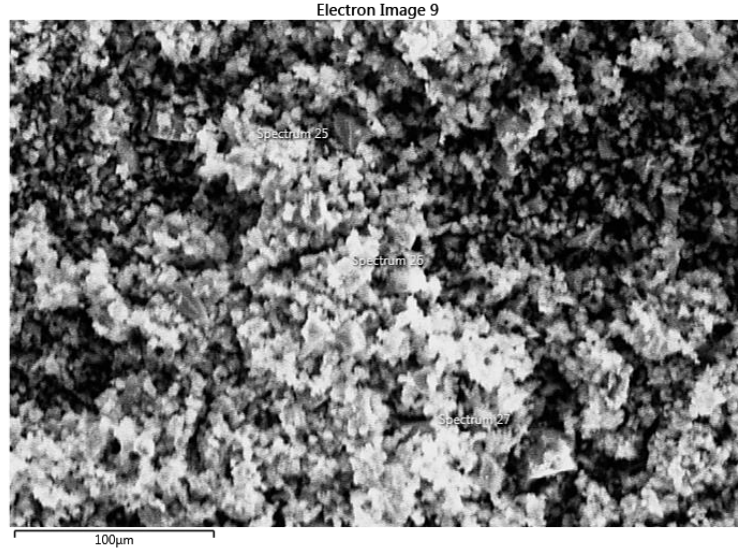


Şekil 4.16: G kodlu numuneye ait SEM görüntüsü

Tablo 4.25: G kodlu numuneye ait SEM-EDS analizi sonuçları

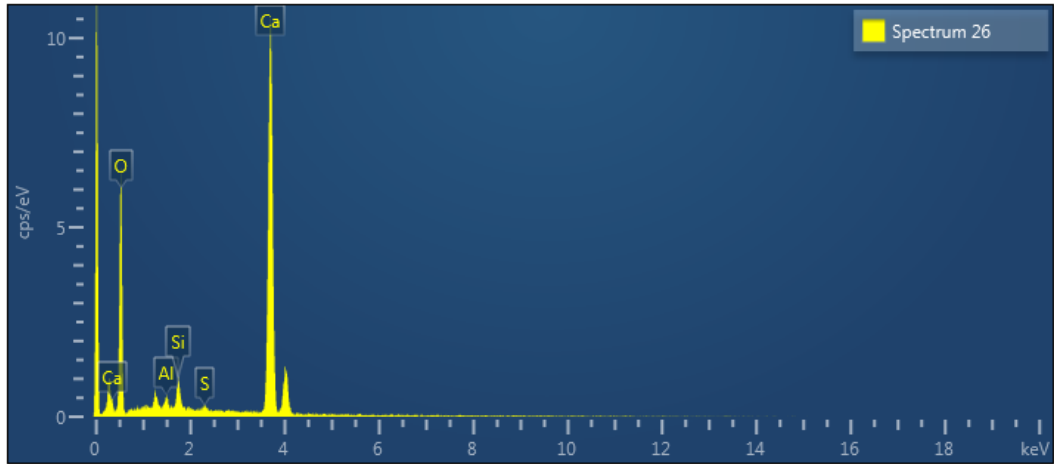


Oksit	Spectrum 22 %	Spectrum 23 %	Spectrum 24 %	Ortalama %	Standart Sapma
CaO	69,56	75,38	82,27	75,74	6,36
SO ₃	1,22	0,00	0,00	0,41	0,70
SiO ₂	19,40	4,59	8,66	10,88	7,65
Al ₂ O ₃	0,92	3,80	8,44	4,39	3,79
MgO	0,54	16,23	0,63	5,80	9,03
Na ₂ O	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
FeO	8,36	0,00	0,00	2,79	4,83
K ₂ O	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

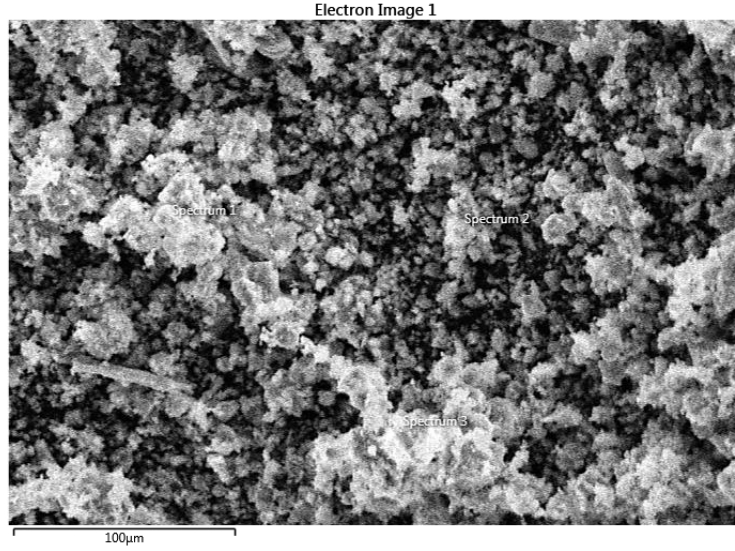


Şekil 4.17: H kodlu numuneye ait SEM görüntüsü

Tablo 4.26: H kodlu numuneye ait SEM-EDS analizi sonuçları

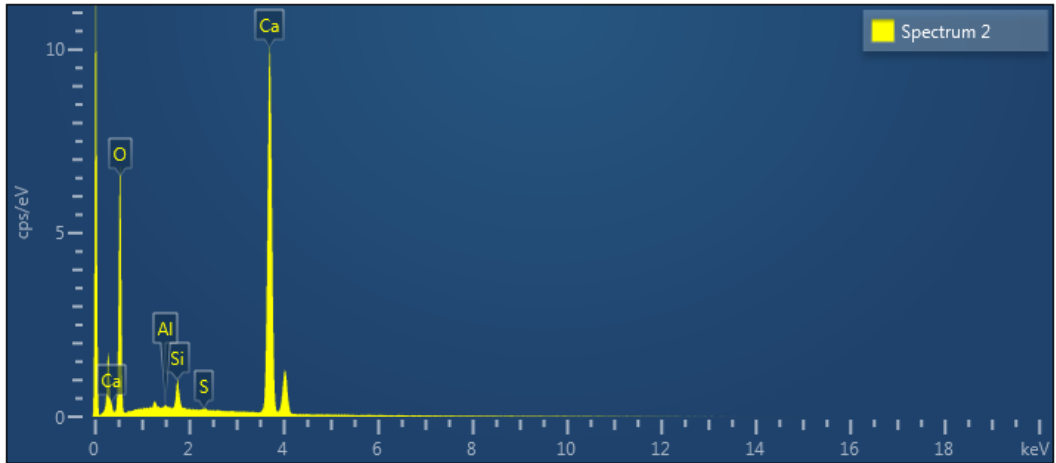


Oksit	Spectrum 25 %	Spectrum 26 %	Spectrum 27 %	Ortalama %	Standart Sapma
CaO	91,51	90,69	92,14	91,45	0,73
SO ₃	0,00	1,04	0,00	0,35	0,60
SiO ₂	4,26	4,48	4,40	4,38	0,11
Al ₂ O ₃	1,36	1,64	1,28	1,43	0,19
MgO	2,87	2,15	2,18	2,40	0,41
Na ₂ O	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
FeO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
K ₂ O	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

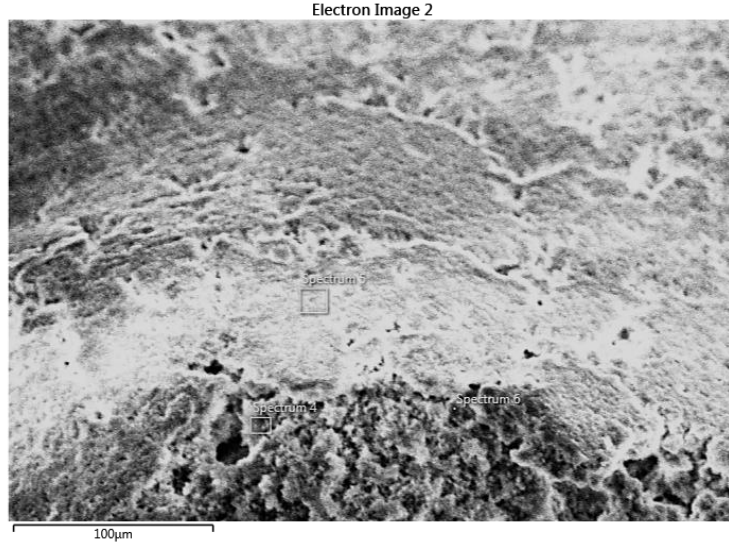


Şekil 4.18: I kodlu numuneye ait SEM görüntüsü

Tablo 4.27: I kodlu numuneye ait SEM-EDS analizi sonuçları

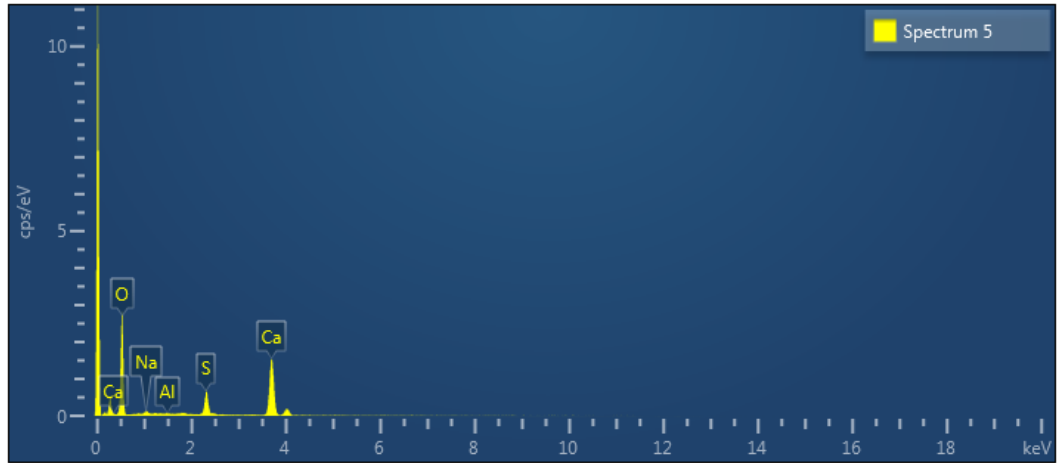


Oksit	Spectrum 1 %	Spectrum 2 %	Spectrum 3 %	Ortalama %	Standart Sapma
CaO	92,63	93,40	95,39	93,81	1,42
SO ₃	0,83	0,42	0,00	0,42	0,42
SiO ₂	5,36	4,89	3,97	4,74	0,71
Al ₂ O ₃	0,62	0,36	0,00	0,33	0,31
MgO	0,56	0,93	0,64	0,71	0,19
Na ₂ O	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
FeO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
K ₂ O	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00



Şekil 4.19: K kodlu numuneye ait SEM görüntüsü

Tablo 4.28: K kodlu numuneye ait SEM-EDS analizi sonuçları

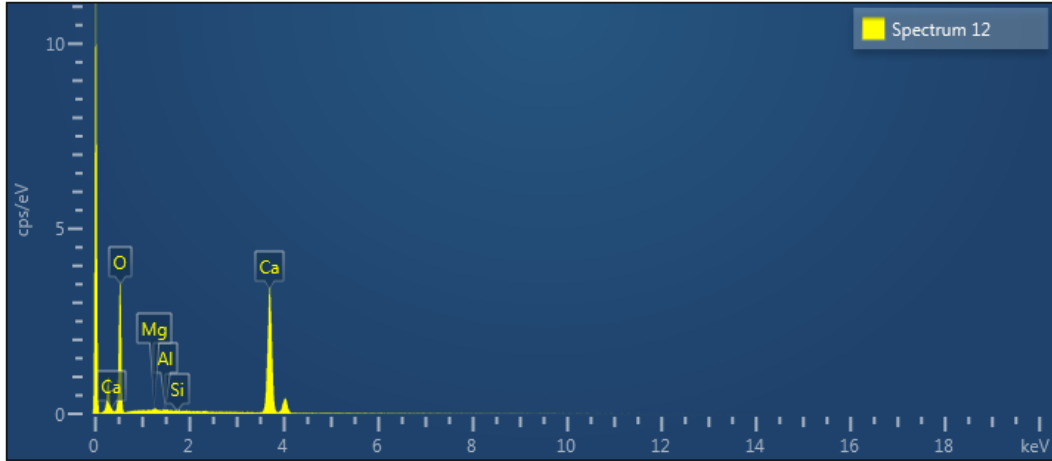


Oksit	Spectrum 4 %	Spectrum 5 %	Spectrum 6 %	Ortalama %	Standart Sapma
CaO	93,54	70,31	94,55	86,13	13,71
SO ₃	6,46	27,38	5,28	13,04	12,43
Al ₂ O ₃	0,00	0,42	0,00	0,14	0,24
MgO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Na ₂ O	0,00	1,89	0,17	0,69	1,05

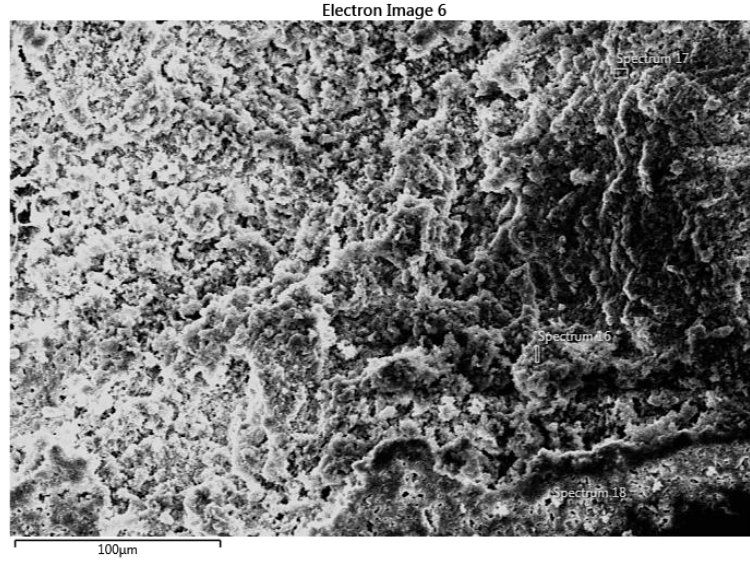


Şekil 4.20: L kodlu numuneye ait SEM görüntüsü

Tablo 4.29: L kodlu numuneye ait SEM-EDS analizi sonuçları

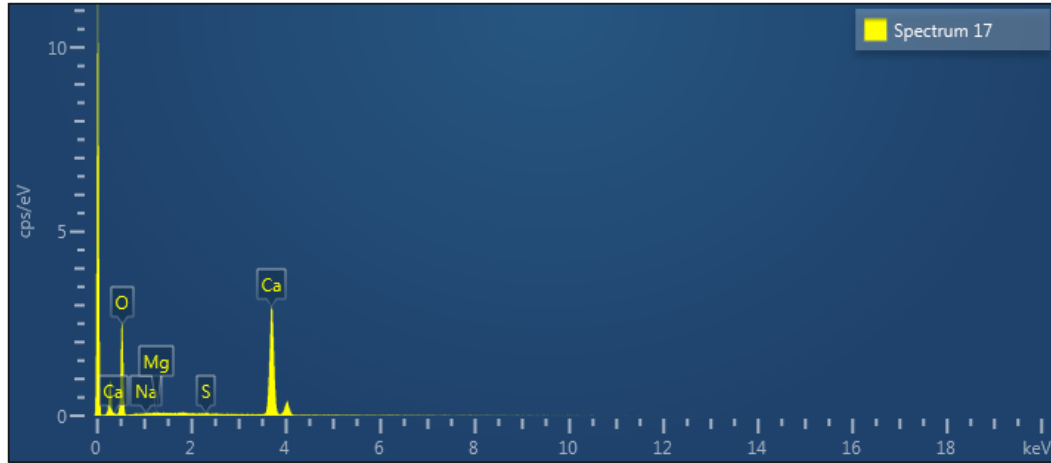


Oksit	Spectrum 11 %	Spectrum 12 %	Spectrum 13 %	Ortalama %	Standart Sapma
CaO	99,54	98,60	100,00	99,38	0,71
SO ₃	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
SiO ₂	0,00	0,30	0,00	0,10	0,17
Al ₂ O ₃	0,31	0,32	0,00	0,21	0,18
MgO	0,00	0,78	0,00	0,26	0,45
Na ₂ O	0,15	0,00	0,00	0,05	0,09

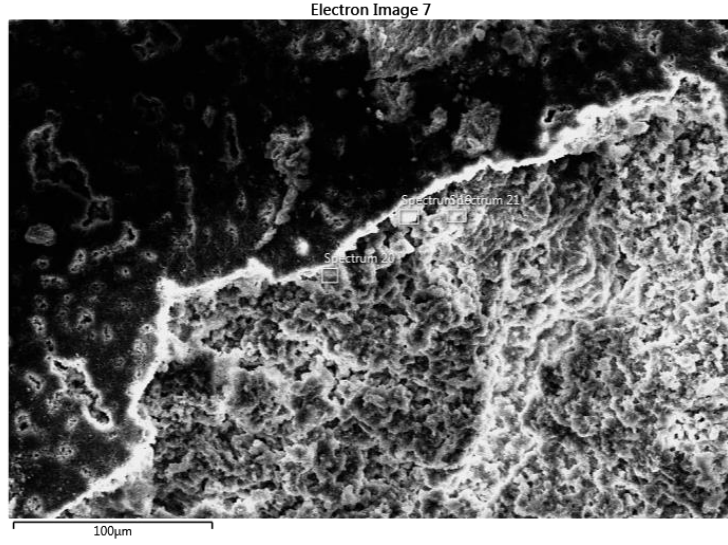


Şekil 4.21: M kodlu numuneye ait SEM görüntüsü

Tablo 4.30: M kodlu numuneye ait SEM-EDS analizi sonuçları

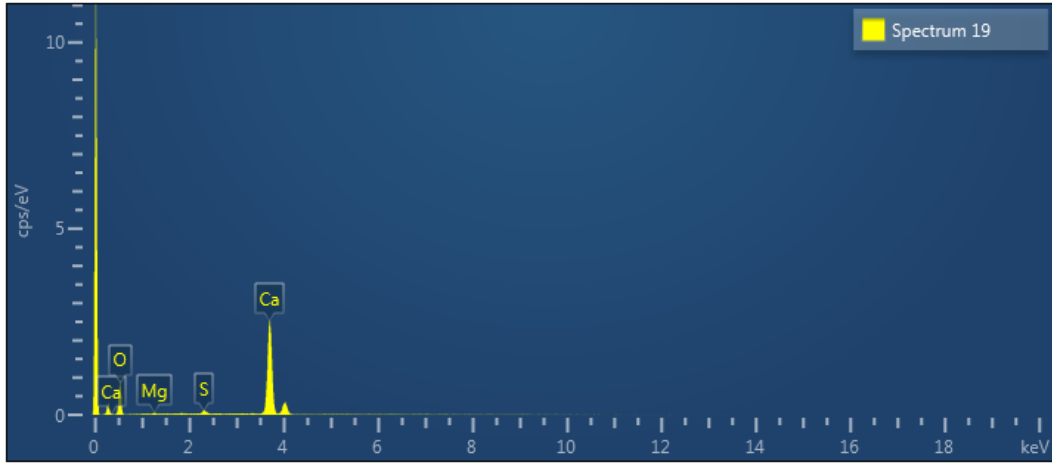


Oksit	Spectrum 16 %	Spectrum 17 %	Spectrum 18 %	Ortalama %	Standart Sapma
CaO	98,66	99,10	99,72	99,16	0,53
SO ₃	0,00	0,55	0,08	0,21	0,30
Al ₂ O ₃	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
MgO	1,34	0,20	0,20	0,58	0,66
Na ₂ O	0,00	0,15	0,00	0,05	0,09



Şekil 4.22: N kodlu numuneye ait SEM görüntüsü

Tablo 4.31: N kodlu numuneye ait SEM-EDS analizi sonuçları



Oksit	Spectrum 19 %	Spectrum 20 %	Spectrum 21 %	Ortalama %	Standart Sapma
CaO	96,11	97,13	98,47	97,24	1,18
SO ₃	3,19	2,87	1,53	2,53	0,88
Al ₂ O ₃	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
MgO	0,70	0,00	0,00	0,23	0,40
Na ₂ O	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

BEŞİNCİ BÖLÜM

5. DEĞERLENDİRME

Gerçekleştirilen deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen veriler örneklerin kendi arasında kıyas edilmesi ve standartlara uygunlukları açısından iki şekilde değerlendirilmiştir. Tez kapsamında yürütülen XRD ve SEM-EDS analizlerinden elde edilen veriler Tablo 5.1 ve Tablo 5.2’de verilmiştir.

Tablo 5.1: XRD sonuçlarına göre örneklerin kimyevi bileşenleri

Minarel	Kimyasal Formül	A	B	C	D	E	F	G	H	I	K	L	M	N
Quartz	SiO ₂	-	+	-	-	-	-	+	-	+	-	-	-	-
Calcite	CaCO ₃	-	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Portlandite	Ca(OH) ₂	-	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Hatruirite	Ca ₃ (SiO ₄)O	+	+	+	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-
Anhydrite	CaSO ₄	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Albit	Na _{0.95} CA _{0.05} Al _{1.05} Si _{2.95} O ₈	-	+	-	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-
Bassanite	Ca(SO ₄) · 0.5H ₂ O	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Larnite	Ca ₂ SiO ₄	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-

Tablo 5.2: SEM-EDS analiz sonuçları (Ortalama değer)

Oksit Oranları %													
Oksit	A	B	C	D	E	F	G	H	I	K	L	M	N
CaO	74,75	45,88	67,51	96,59	96,93	78,87	75,74	91,45	93,81	86,13	99,38	99,16	97,24
SO₃	8,28	17,05	0,49	2,07	0,00	0,33	0,41	0,35	0,42	13,04	0,00	0,21	2,53
SiO₂	9,07	22,24	17,84	0,00	1,81	12,39	10,88	4,38	4,74	0,14	0,10	0,00	0,00
Al₂O₃	5,80	7,46	13,42	0,00	0,44	3,99	4,39	1,43	0,33	0,00	0,21	0,58	0,23
MgO	0,16	1,88	0,74	1,35	0,82	3,77	5,80	2,40	0,71	0,69	0,26	0,05	0,00
Na₂O	0,39	0,56	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,05	0,00	0,00
FeO	0,00	4,30	0,00	0,00	0,00	0,00	2,79	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
K₂O	1,56	0,63	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
MnO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,65	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Toplam	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

Analiz sonuçlarından elde edilen verilere göre;

- Üreticisi tarafından portland çimento olarak beyan edilen A kodlu örnekte; çimento ana bileşenlerinden olan CS bileşeni ve anhidrit alçı olarak nitelendirilen kalsiyum sülfat (CaSO_4) bulunmaktadır. SEM-EDS verilerine göre ise bunlara ilaveten; alüminyum oksit (Al_2O_3), magnezyum oksit (MgO), sodyum oksit (Na_2O) ve potasyum oksit (K_2O) bileşenlerinin varlığı da gözlenmiştir.
- Üreticisi tarafından süper beyaz çimento olarak beyan edilen B kodlu örnekte, çimento ana bileşenlerinden olan CS bileşenine, silisyum dioksite (SiO_2) ve albit mineraline ($\text{Na}_{0.95}\text{CA}_{0.05}\text{Al}_{1.05}\text{Si}_{2.95}\text{O}_8$) rastlanmıştır. SEM-EDS verilerine göre ilaveten; kükürt trioksit (SO_3), magnezyum oksit (MgO), demir oksit (FeO), ve potasyum oksit (K_2O) bileşenlerinin varlığı da gözlenmiştir.
- Üreticisi tarafından NHL3,5 hidrolik kireç olarak beyan edilen C kodlu örnekte; kalsiyum karbonat (CaCO_3), kalsiyum hidroksit (Ca(OH)_2) ve çimento ana bileşenlerinden olan CS bileşenine rastlanmıştır. SEM-EDS verilerine göre ilaveten; kükürt trioksit (SO_3), alüminyum oksit (Al_2O_3) ve magnezyum oksit (MgO) bileşenlerinin varlığı da gözlenmiştir.
- Üreticisi tarafından NHL3,5 hidrolik kireç olarak beyan edilen D kodlu örnekte; kalsiyum karbonat (CaCO_3), kalsiyum hidroksit (Ca(OH)_2), albit minareli ($\text{Na}_{0.95}\text{CA}_{0.05}\text{Al}_{1.05}\text{Si}_{2.95}\text{O}_8$) ve bassanite mineraline ($\text{Ca(SO}_4\text{)} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$) rastlanmıştır. SEM-EDS verilerine göre ise ilaveten magnezyum oksit (MgO) bileşeninin varlığı da gözlenmiştir.
- Üreticisi tarafından NHL3,5 hidrolik kireç olarak beyan edilen E kodlu örnekte; kalsiyum karbonata (CaCO_3), kalsiyum hidroksit (Ca(OH)_2), albit minareline ($\text{Na}_{0.95}\text{CA}_{0.05}\text{Al}_{1.05}\text{Si}_{2.95}\text{O}_8$) rastlanmıştır. SEM-EDS verileri XRD sonuçlarını doğrulamaktadır.
- Üreticisi tarafından NHL3,5 hidrolik kireç olarak beyan edilen F kodlu örnekte; kalsiyum karbonat (CaCO_3), kalsiyum hidroksit (Ca(OH)_2) ve çimento ana bileşenlerinden olan CS bileşenine rastlanmıştır. SEM-

EDS verilerine göre ilaveten; kükürt trioksit (SO_3), alüminyum oksit (Al_2O_3), magnezyum oksit (MgO) ve mangan oksit (MnO) bileşenlerinin varlığı da gözlenmektedir.

- Üreticisi tarafından NHL3,5 hidrolik kireç olarak beyan edilen G kodlu örnekte; kalsiyum karbonat (CaCO_3), kalsiyum hidroksit (Ca(OH)_2) ve silisyum dioksit (SiO_2) minarellere rastlanmıştır. SEM-EDS verilerine göre ilaveten; kükürt trioksit (SO_3), alüminyum oksit (Al_2O_3), magnezyum oksit (MgO) ve demir oksit (FeO) bileşenlerinin varlığı da gözlenmektedir.
- Üreticisi tarafından NHL3,5 hidrolik kireç olarak beyan edilen H kodlu örnekte; kalsiyum karbonat (CaCO_3) ve kalsiyum hidroksite (Ca(OH)_2) rastlanmıştır. SEM-EDS verilerine göre ilaveten; kükürt trioksit (SO_3), silisyum dioksit (SiO_2), alüminyum oksit (Al_2O_3) ve magnezyum oksit (MgO) bileşenlerinin varlığı da gözlenmektedir.
- Üreticisi tarafından NHL3,5 hidrolik kireç olarak beyan edilen I kodlu örnekte; kalsiyum karbonat (CaCO_3), kalsiyum hidroksit (Ca(OH)_2) ve silisyum dioksit (SiO_2) rastlanmıştır. SEM-EDS verilerine göre ilaveten; kükürt trioksit (SO_3), alüminyum oksit (Al_2O_3) ve magnezyum oksit (MgO) bileşenlerinin varlığı da gözlenmektedir.
- Üreticisi tarafından söndürülmüş kaymak kireç olarak beyan edilen K kodlu örnekte; kalsiyum karbonat (CaCO_3) ve kalsiyum hidroksite (Ca(OH)_2) rastlanmıştır. SEM-EDS verilerine göre ilaveten; yüksek oranda kükürt trioksit (SO_3), az miktarda silisyum dioksit (SiO_2) ve magnezyum oksit (MgO) bileşenlerinin varlığı da gözlenmektedir. Alüminyum oksit (Al_2O_3) ve silisyum dioksit (SiO_2) varlığının kirecin elde edildiği kireçtaşının bünyesinde barındırdığı düşünülmektedir. Kükürt trioksitin ise (SO_3) kirecin fırında kalsine edilirken kullanılan yakıt türünden dolayı bulunulabileceği düşünülmüştür.
- Üreticisi tarafından söndürülmüş kaymak kireç olarak beyan edilen L kodlu örnekte; kalsiyum karbonat (CaCO_3) ve kalsiyum hidroksite (Ca(OH)_2) rastlanmıştır. SEM-EDS verilerine göre ilaveten; az

miktarda silisyum dioksit (SiO_2), alüminyum oksit (Al_2O_3), magnezyum oksit (MgO) ve sodyum oksit (Na_2O) bileşenlerinin varlığı da gözlenmektedir. Bu bileşenlerin varlığının kirecin elde edildiği kireçtaşının bünyesinde barındırdığı düşünülmektedir.

- Üreticisi tarafından söndürülmüş kaymak kireç olarak beyan edilen M kodlu örnekte; kalsiyum karbonat (CaCO_3) ve kalsiyum hidroksite (Ca(OH)_2) rastlanmıştır. SEM-EDS verilerine göre ilaveten; az miktarda kükürt trioksit (SO_3), alüminyum oksit (Al_2O_3) ve magnezyum oksit (MgO) bileşenlerinin varlığı da gözlenmektedir. Alüminyum oksit (Al_2O_3) ve magnezyum oksit (MgO) bileşenlerinin varlığının kirecin elde edildiği kireçtaşının bünyesinde barındırdığı düşünülmektedir. Kükürt trioksitin ise (SO_3) kirecin fırında kalsine edilirken kullanılan yakıt türünden dolayı bulunulabileceği düşünülmüştür.
- Üreticisi tarafından söndürülmüş kaymak kireç olarak beyan edilen N kodlu örnekte; kalsiyum karbonat (CaCO_3) ve kalsiyum hidroksite (Ca(OH)_2) rastlanmıştır. SEM-EDS verilerine göre ilaveten; yüksek miktarda kükürt trioksit (SO_3) ve az miktarda alüminyum oksit (Al_2O_3) bileşenlerinin varlığı da gözlenmektedir. Alüminyum oksit (Al_2O_3) varlığının kirecin elde edildiği kireçtaşının bünyesinde barındırdığı düşünülmektedir. Kükürt trioksitin ise (SO_3) kirecin fırında kalsine edilirken kullanılan yakıt türünden dolayı bulunulabileceği düşünülmüştür.

Analiz sonuçları değerlendirildiğinde; XRD ve SEM-EDS analizlerinin birkaç noktada farklı sonuçlar gözlenmiştir. SEM-EDS analizlerinde örneklerde genel olarak XRD verilerine ilaveten; silisyum dioksit (SiO_2), alüminyum oksit (Al_2O_3), magnezyum oksit (MgO) ve demir oksit (FeO) gibi silikat bileşenlerinin varlığı gözlenmiştir. TS-EN 459-1 standartlarına göre MgO oranı tüm bağlayıcı türlerinde maksimum değer %5 olarak verilmiştir. Ancak G kodlu numunede bu oranın 5,8 olduğu ve standartlara göre üst değeri aştığı gözlenmiştir. CL90 sınıfı hava kireçlerinin CaO ve MgO toplamı en az %90 olması beklenirken K kodlu numune toplamı

86,39'dur ve CL80 standartlarında uygundur. L, M ve N kodlu numunelerin değerleri CL90 sınıfı kireç için uygundur.

Örneklerin SEM-EDS ve asit kaybı sonuçları üzerinden kalsiyumlu bileşen miktarı, kızdırma kaybı analizinden ise CaCO_3 miktarı verileri birlikte ele alınarak aktif Ca(OH)_2 kireç oranları hesaplanmıştır (Tablo 5.3). Bağlayıcı türüne göre standartlarda olması gereken sönmüş kireç (Ca(OH)_2) oranları da tabloda belirtilmiştir. Buna göre; B kodlu çimento örneğinin, C, E, F, G, H ve I kodlu hidrolik kireç örneklerinin Ca(OH)_2 miktarı standart altında kalmıştır. Karbonatlaşmış CaCO_3 miktarının yüksek olduğu gözlenmiştir. Bu durumda örneklerin stok aşamasında nemli ortamda kalmış olabileceği ihtimali söz konusudur ya da bölüm 2.2.1'de anlatıldığı üzere kalsinasyon şartlarının elverişli olmadığına göstergesidir. Hava kireci olan K, L, M ve N kireçlerinde ise Ca(OH)_2 miktarı en az %80 olması beklenirken sonuçların %60-72 arasında olduğu görülmüştür. Bu durum kireçlerin kalsinasyonun veya söndürme işleminin elverişli ortamda yapılmadığının veya ürünlerin hidrasyonundan sonra hava ile temas etmiş olabileceği ihtimalini göstermektedir.

Tablo 5.3: Örneklerin CaCO_3 ve Ca(OH)_2 oranları

Örnek	Beyan Türü	(SEM-EDS) CaO Oranı %	Asit kaybı %	(Kızdırma Kaybı) CaCO_3 Oranı %	Ca(OH)_2 Oranı %	(TS EN 459-1) Standart Değer %
A	Çimento	74,75	76,13	7,16	68,97	63-67
B	Çimento	48,88	58,07	7,21	50,86	63-67
C	NHL 3,5	67,51	90,29	66,69	23,60	75-85
D	NHL 3,5	96,59	98,81	23,14	75,67	75-86
E	NHL 3,5	96,93	98,58	31,75	66,83	75-87
F	NHL 3,5	78,87	94,71	73,45	21,26	75-88
G	NHL 3,5	75,74	92,30	64,40	27,90	75-89
H	NHL 3,5	91,45	86,24	25,24	61,00	75-90
I	NHL 3,5	93,81	84,58	19,40	65,18	75-91
K	Hava Kireci	86,13	99,95	36,60	63,35	≥ 80
L	Hava Kireci	99,38	99,92	32,96	66,96	≥ 80
M	Hava Kireci	99,16	99,88	27,05	72,83	≥ 80
N	Hava Kireci	97,24	99,90	39,34	60,56	≥ 80

Örneklerde silikat grupları incelendiğinde ise, bölüm 3.2’de de anlatıldığı üzere doğal hidrolik kireç üretilecek kireçtaşının %4-16 SiO₂, %1-8 Al₂O₃, %0,3-6 oranlarında Fe₂O₃ bulundurması beklenmektedir (Lokman, 2000). Buna göre NHL 3,5 nitelendirilen numunelerin verileri incelendiğinde C kodlu numunede SiO₂ ve Al₂O₃ değerinin yüksek olduğu Fe₂O₃’in ise olmadığı görülmüştür. D kodlu numunede silikatların varlığı gözlenmemektedir. E kodlu numunede SiO₂ ve Al₂O₃’in oranının düşük, Fe₂O₃’in ise olmadığı görülmüştür. F kodlu numunede SiO₂ ve Al₂O₃’in uygun değerde, Fe₂O₃’in ise var olmadığı görülmüştür. G kodlu numunenin SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ değerleri uygun görünmektedir. H kodlu numunede SiO₂ ve Al₂O₃’in oranının düşük, Fe₂O₃’in ise olmadığı görülmüştür. I kodlu numunede ise SiO₂’in uygun değerde olduğu, Al₂O₃’in oranının düşük olduğu, Fe₂O₃’in ise var olmadığı görülmüştür.

Silikat grupları bağlayıcılarda hidrolik özelliğini belirleyen önemli etmenlerdendir. Boynton’a göre silikat gruplarının varlığı üzerinden kireç numunelerinin hidrolik (HI) ve sementasyon (CI) indeks değerleri aşağıdaki bağıntıya göre incelenerek hidroliklik kıstasları Tablo 5.5’te gösterilmiştir.

$$HI = \frac{\%Al_2O_3 + \%Fe_2O_3 + \%SiO_2}{\%CaO + \%MgO}$$

$$CI = \frac{2.8\%SiO_2 + 1.1\%Al_2O_3 + 0.7\%Fe_2O_3}{\%CaO + 1.4\%MgO}$$

Buna göre A ve B kodlu çimento örneği yüksek hidrolik indeksi göstermesi gerekirken A kodlu çimento örneği zayıf hidroliklik indeksi göstermiştir. NHL 3,5 olarak nitelendiren C, D, E, F, G, H ve I kodlu numunelerin orta derecede hidroliklik indeksi göstermesi beklenmektedir. Sonuçlara göre; C örneğinin güçlü hidrolik kireç özelliği gösterdiği, D örneğinde silikat grubu olmadığı görülerek hidrolik özelliği göstermediği, E ve F örneğinin zayıf hidrolik kireç özelliği gösterdiği, H ve I örneklerinin ise silikat gruplarının miktar azlığından dolayı hidrolik özellik göstermediği gözlenmiştir. G kodlu örneğin ise nitelendirildiği üzere orta derecede hidrolik kireç özelliği gösterdiği görülmüştür. K, L, M ve N numuneleri ise söndürülmüş hava kireci olduğu için hidrolik özellik beklenmemektedir. Söndürülmüş

hava kireçlerinde de üst değer olarak bünyesinde bulundurabileceği SiO₂, Al₂O₃ ve diğer oksitlerin oranları ile birlikte K, L, M ve N kireçlerinin bulundurduğu oranlar Tablo 5.6’da verilmiştir. Buna göre örneklerin SiO₂ değerlerinin uygun olduğu, L, M ve N örneklerinde ise Al₂O₃ değerlerinin yüksek olduğu gözlenmektedir. Ayrıca Tablo 5.7’de kalsinasyon, asitle muamele ve elek analizleri değerlendirildiğinde örnekler içerisindeki kil oranları verilmiştir.

Tablo 5.4: Hidrolik kirecin indekslere göre sınıflandırılması (Boynton, 1980)

Hidrolik Derecesi	Hidrolik İndeksi	Sementasyon İndeksi
Zayıf Hidrolik	0,1-0,2	0,3-0,5
Orta derecede Hidrolik	0,2-0,4	0,5-0,7
Güçlü derecede Hidrolik	< 0,4	0,7-1,1

Tablo 5.5: Numunelerin hidrolik ve sementasyon indeksleri

Örnek	HI Değeri	CI Değeri	Değerlendirme
A	0,199	0,424	Zayıf Hidrolik Kireç
B	0,712	1,515	Güçlü Hidrolik Kireç
C	0,458	0,944	Güçlü Hidrolik Kireç
D	0,000	0,000	Hidrolik değil
E	0,023	0,057	Zayıf Hidrolik Kireç
F	0,198	0,464	Zayıf Hidrolik Kireç
G	0,221	0,444	Orta Hidrolik Kireç
H	0,062	0,146	Hidrolik değil
I	0,054	0,144	Hidrolik değil
K	0,002	0,002	Hidrolik değil
L	0,001	0,001	Hidrolik değil
M	0,000	0,000	Hidrolik değil
N	0,000	0,000	Hidrolik değil

Tablo 5.6: Söndürülmüş yaş kireçte SiO₂ ve Al₂O₃ oranı

Oksit	K	L	M	N	Standart Değer % (TS EN 459-1)
% SiO ₂	0,140	0,100	0,000	0,000	0,225
% Al ₂ O ₃	0,000	0,210	0,580	0,230	0,113
% R ₂ O ₃	0,000	0,000	0,000	0,000	0,193

Tablo 5.7: Örneklerin kalsinasyon ve asit kaybı sonuçlarına göre kil içeriği

Örnek	(Kalsinasyon) CaCO ₃ %	Asitte Kayıp %	CO ₂ /H ₂ O	< 125 µ %	< 63 µ %	Kil (125+63 µm) %
A	7,16	76,13	4,1	42,01	2,96	10,73
B	7,21	58,07	2,0	35,07	27,54	26,25
C	66,69	90,29	23,6	22,13	1,08	2,25
D	23,14	98,81	0,8	0,00	100,00	1,19
E	31,75	98,58	1,1	0,00	100,00	1,42
F	73,45	94,71	44,2	32,71	1,87	1,83
G	64,40	92,30	12,6	14,70	0,00	1,13
H	25,24	86,24	1,4	26,70	3,32	4,13
I	19,40	84,58	1,2	21,29	15,65	5,69
K	36,60	99,95	1,4	0,00	100,00	0,05
L	32,96	99,92	1,1	0,00	100,00	0,08
M	27,05	99,88	0,9	0,00	100,00	0,12
N	39,34	99,90	1,6	0,00	100,00	0,10

Numunelerde kükürt trioksit (SO₃) bileşeni varlığı bölüm 3.1’de de standartlar üzerinden anlatıldığı üzere SEM-EDS ve tuz varlığı analizleri kıyaslanarak incelenmiş ve sonuçları Tablo 5.8’te gösterilmiştir. Veriler incelendiğinde D kodlu numunede standartlara uymayan değerde kükürt trioksit (SO₃) tuzu varlığı tespit edilmiş olup çözünebilir tuz analizi sonuçlarında da doğrulanmıştır. K ve L kodlu numunelerde de standartlar üzerinde kükürt trioksit (SO₃) varlığı tespit edilmiştir. Hava kireci olan ve torbalar halinde kaymak kireç olarak satılan bu kireç türlerinde kükürt trioksitin (SO₃) fazla bulunmasının sebebi yakıt kullanımına bağlı olabileceği düşünülmektedir. A ve B kodlu çimento örneklerinde ise çözünebilir tuz analizinde tuz varlığı gözükmemesine rağmen SEM-EDS sonuçlarında SO₃ varlığı ve miktarları gözükmektedir.

Tablo 5.8: Örneklerde SO₃ varlığı

Örnekler	SO ₃ (%)	Değerlendirme
A	8,28	%2 üstünde
B	17,05	%2 üstünde
C	0,49	< %2
D	2,07	%2 üstünde
E	0,00	< %2
F	0,33	< %2
G	0,41	< %2
H	0,35	< %2
I	0,42	< %2
K	13,04	%2 üstünde
L	0,00	< %2
M	0,21	< %2
N	2,53	%2 üstünde

Kireç numunelerinin yapısında bulundurmuş olduğu serbest su muhtevasının kireç kalitesi açısından %2'yi geçmemesi gerekmektedir. Kaymak kireçlerdeki su oranı ise standartlara göre %45-70 aralığında olması gerektiği belirtilmektedir (TS EN 459-1). Buna göre örnekler serbest su muhtevası açısından değerlendirildiğinde uygun aralıkta yer aldıkları görülmektedir.

Örneklerin CaCO₃ oranları incelendiğinde; C, F, G kodlu numunelerin oranlarının çok yüksek olduğu görülmektedir (Tablo 5.9). Bu oran kireç içerisinde aktif olmayan bileşen oranını göstermektedir. Oranların yüksek miktarda olması kireç içerisinde kalsine edilmemiş kireçtaşı tozu bulunma ihtimalinin yüksek olduğunu göstermektedir (Tablo 5.9).

Tablo 5.9: Kalsinasyon sonuçlarına göre numunelerin CaCO₃ oranları

Örnek	Türü	CaCO ₃ Oranı (%)
A	Çimento	7,16
B	Çimento	7,21
C	NHL 3,5	66,69
D	NHL 3,5	23,14
E	NHL 3,5	31,75
F	NHL 3,5	73,45
G	NHL 3,5	64,40
H	NHL 3,5	25,24
I	NHL 3,5	19,40
K	Hava Kireci	36,60
L	Hava Kireci	32,96
M	Hava Kireci	27,05
N	Hava Kireci	39,34

SONUÇ VE ÖNERİLER

Restorasyon ve konservasyon uygulamalarında özgün nitelikteki malzemelerin laboratuvar ortamında analiz edilerek karakterizasyonu yapılmalı ve bozulmalara yönelik özgün malzeme ile fiziki, kimyevi, petrografik vb. açılardan uyumlu özellikler gösteren onarım malzemeleri laboratuvar ortamında kıyas edilip doğrulandıktan sonra kullanılmalıdır.

Kapsamlı restorasyon çalışmalarında yapılarda zaman içerisinde bozulup işlevini kaybetmiş harç ve sıvaların onarım ve yenilemelerinde bağlayıcı olarak kireç kullanılmaktadır. Kullanılacak olan harçlarda bağlayıcı türüyle birlikte, karışım oranları, fiziki, kimyevi ve mekanik özellikleri özgün malzeme ile uyumlu olmalıdır. Günümüzde piyasada restorasyon uygulamalarında kullanılmak üzere satışı sürülen kireçlerin hem onarımlarda istenilen kaliteyi hem de standartlardaki asgari kriterleri sağlayıp sağlamadığı önemli bir sorudur. Bu çalışmada piyasada CE belgesi ile satışı sunulan kireçlerin uygunlukları deney ve analizlerle irdelenmiş ve elde sonuçlar aşağıda verilmiştir:

- Çimento olarak beyan edilen örnekler değerlendirildiğinde; karbonatlı silikat gruplarının beklenenden az olduğu, hidrolik ve sementasyon indekslerinin beklenenden zayıf veya yüksek çıkabildiği gözlenmiştir. İncelenen her iki çimento örneğinde de yüksek oranda kükürt trioksit varlığı gözlenmiştir. Deney sonuçları değerlendirildiğinde çimento ürünlerinin içerik ve kalitelerinin sorgulanabilir nitelikte olduğu anlaşılmaktadır.
- Üreticileri tarafından NHL 3.5 doğal hidrolik kireç olarak beyan edilen örnekler değerlendirildiğinde;
 - Bazı örneklerin bünyesinde yüksek oranda CaCO_3 bulundurmasına rağmen hidrolik ve sementasyon indekslerinin de beklenenden yüksek olduğu, bazılarının ise yüksek oranda CaCO_3 içeriğiyle uyumlu olarak

hidrolik ve sementasyon indekslerinin beklenenden zayıf veya orta düzeyde olduğu,

- Bazı örneklerin içeriğinde silikat gruplarını bulundurmaması sebebiyle hidrolik özellik taşımadığı,
- Bazı örneğin hidrolik-sementasyon indeksinin orta olması beklenirken silikat grubunun azlığından dolayı zayıf olduğu,
- Bazı örneklerin hidrolik kireç olduğu beyanının zıddına içerik itibarıyla herhangi bir özellik göstermediği,
- Örneklerde ortak özellik olarak aktif Ca(OH)_2 oranının düşük, CaCO_3 oranının yüksek olduğu gözlenmiştir.

Söz konusu sonuçlara göre reaktivitesi düşük, kalitesi istenen düzeyde olmayan kireçlerin bünyesindeki CaCO_3 fazlalığının yetersiz kalsinasyon şartlarından veya karbonatlaşma ihtimalinden kaynaklanması muhtemeldir. Bununla birlikte sonuçlardaki CaCO_3 oranının yüksek olması satışa sunulan kirecin içerisine kireçtaşı tozu konulmuş olabileceği ihtimalini de akıllara getirmektedir. Ezcümle, üreticileri tarafından NHL3.5 doğal hidrolik kireç olarak beyan edilerek piyasaya sürülen kireçlerin çeşitli açılardan standartların dışına çıkan ürünler olabildiği gözlenmiştir.

- Üreticisi tarafından söndürülmüş kaymak kireç olarak beyan edilen örneklerin;
 - Serbest aktif Ca(OH)_2 oranının standartlara yakın oranlarda olduğu,
 - Bazı örneklerin bünyesinde sınır değerlerin üstünde kükürt trioksit barındırdığı,
 - Örneklerin içerisindeki CaCO_3 'ün kireçtaşının yetersiz kalsinasyonu veya söndürme sonrası hava ile temas sonucu Ca(OH)_2 'in tekrar CaCO_3 'e dönüşmesi sonucu bulunduğu anlaşılmaktadır.

İncelenen numunelerin restorasyon uygulamalarında kullanılabilirliği açısından değerlendirildiğinde;

- Birçok numunenin farklı açılardan standartlara uygunluk sağlamadığı,
- Standartlara uymayan hususların kireçlerin standart dışı üretim süreçlerinden kaynaklandığı,

- Ürünlerin piyasaya sunulması sırasındaki uygun olmayan ambalaj, depo ve nakliye şartlarından dolayı istenmeyen bir şekilde hava ve/veya neme maruz kalabildiği,
- Ürünlerde kalite kontrol ve denetim eksikliği bulunduğu anlaşılmıştır.

Bu çerçevede, koruma ve restorasyon uygulamalarında kullanılabilecek nitelikte kireç üretiminin temin edilmesi ve kalitesiz ve uygun nitelikte olmayan ürünlerin ortadan kaldırılması için ham madde temininden uygulamaya kadar tüm tedarik ve imalat zincirini kapsayacak şekilde süreçlerin yetkili kurum ve kuruluşlar tarafından denetlenmesi, akredite belgeleme ve sertifikasyon işlemlerinin yaygınlaştırılması, kalite kontrolü için periyodik test ve denetimlerin yapılması ve yaygınlaştırılması önerilir. Ayrıca güvenilir üretim, sürdürülebilir kalite ve standardizasyon için bilimsel çalışmaların da artırılması ve gerekli idari ve mali desteklerin sağlanması önem arz etmektedir.

KAYNAKÇA

- Adam, J.P.** (1994). Roman Building, Materials and Techniques
- Ahunbay, Z. & Ersen, A. & Gürdal, E. & Acun, S. & Güleç, A. & Erdoğan, M. & Geçkinli, A.E.** (2003). Research on the Characterization and Deterioration of the Stones the Bricks and the Khorasan Mortars of the Tower 4 of the Land Walls of Istanbul, Final Report
- Akbulut, E. D.** (2006). Tarihi Yapıların Onarımında Kullanılacak Harçların Seçimine Yönelik Bir Öneri, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul
- Akman, S.** (1987). Yapı Malzemeleri, İTÜ İnşaat Fakültesi Matbaası, İstanbul
- Akman, S.** (2003). Yapı Malzemelerinin Tarihsel Gelişimi, Türkiye Mühendislik Haberleri, Sayı 426
- Ambroise, J. & Murat, M. & Pera, J.** (1986). Investigations on Synthetic Binders Obtained by Middle-Temperature thermal Dissociation of Clay Minerals, Silicates Industriels
- Kireç Dünyası Dergisi**, Kireç Sanayicileri Derneği, Sayı: 1,2,3,4,5,6,7 ve 8
- Artel, T.** (1969). Yapı Malzemesi, Osman Yalçın Matbaası, ilaveli 2. Baskı, İstanbul
- Bakolas, A. & Biscontina, G. & Moropoulou, A. & Zendria, E.** (1998). Characterization of Structural byzantine Mortars by Thermogravimetric Analysis, Thermochemica Acta
- Borelli, E. & Umland, A.** (1999). Laboratory Handbook: Conservation of Architectural Heritage, Historic Structures and Materials, ICCROM-UNESCO yayını, Roma
- Borrelli, E.** (1999). Binders, ARC Laboratory Handbooks, ICCROM. S.p.A. Pres., Roma
- Boynton, R.S.** (1980). Chemistry and Technology of Lime and Limestone, John Wiley & Sons, New York

- Böke, H. & Akkurt, S. & İpekoğlu, B.** (2004). Tarihi Yapılarda Kullanılan Horasan Harcı ve Sıvaların Özellikleri, *Yapı Dergisi*, 69
- Corathers, L.A.** (2014). *Lime, Minerals Yearbook*
- Cowper, A.D.** (2000). *Lime and Lime Mortars*, Donhead Publishing Ltd, Dorset, First Published in 1927 for the Building Research Station by HM Stationary Office, London
- Çiçek, T.** (1999). Kireç ve Kullanımı, 3.Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, İzmir
- Çizer, Ö. & Böke, H. & İpekoğlu, B.** (2004). Bazı Osmanlı Dönemi Hamam Yapılarının Kubbe ve Duvarlarında Kullanılan Kireç Harçlarının Özellikleri, 2. Ulusal Yapı Malzemesi Kongresi ve Sergisi
- Dabanlı, Ö. & Ersen, R. A.** (2013). Bir 19.yy Anadolu Kilisesinin Malzeme Karakterizasyonu ve Konservasyon Önerileri: Niğde Ermeni Kilisesi, 4. Tarihi Yapıların Güçlendirilmesi ve Geleceğe Güvenle Devredilmesi Sempozyumu, 27-29 Kasım, İTÜ, İstanbul
- Dabanlı, Ö. & İş, M. & Özbaş, F.** (2017). Molla Güranî Camii'nde Kullanılan Yapı Malzemelerinin Karakterizasyonu, Sorunlar ve Koruma Önerileri, Vakıf Restorasyon Yıllığı, Sayı:15, 32-49
- Dabanlı, Ö.** (2017). Tarihi Kargir Yapılarda Flat-Jack Deneyi ile Malzemelerin Mühendislik Özelliklerinin Yerinde Belirlenmesi: Derince Limanı Trafo Binasi, Vakıf Restorasyon Yıllığı, Sayı:15, 112-121
- Dawey, N.** (1961). *Gypsum Plaster-Limes and Cements-Stucco-Mortar and Concrete, A History of Building Materials*, Phoenix House, London
- Demir, C. & Acar, D. & Terzi, S.O. & İspir, M. & Demirtaş, B. & İlki, A. & Kumbasar, N.** (2007). Preliminary Structural Assessment of Kariye Monument Northern Annex, International Symposium Studies on Historical Heritage, Antalya
- Eckel, E.C.** (1928). *Cements, Limes and Plasters – Their Materials, Manufacture and Properties*, New York
- Elsen, J. & Balen, K.V. & Mertens, G.** (2013). *Hydraulicity in Historic Lime Mortars: a Review*, RILEM Bookseries, Belgium
- Erdoğan, S. & Erdoğan, T.** (2007). Puzolanik Mineral Katkılar ve Tarihi Geçmişleri, 2. Yapılarda Kimyasal Katkılar Sempozyumu ve Sergisi Bildiriler Kitabı, Ankara

- Ersen, A. & Güleç, A.** (1998). Characterization of Ancient Mortars: Evaluation of Simple and Sophisticated Buildings, , 7th Triennial Meeting, ICOM Committee for Conservation, Copenhagen
- Ersen, A. & Güleç, A.** (2009). Basit ve İleri Analiz Yöntemleri ile Tarihi Harçların Analizi, Restorasyon ve Konservasyon Çalışmaları Dergisi
- Gür, D.** (2019). Tarihi Yapıların Onarımında Kullanılmak Üzere Puzolan Katkılı Hidrolik Kireç Esaslı Onarım Harcı Üretilme Olanaklarının Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi
- Hedin, R.** (1963). Plasticity of Lime Mortars, National Lime Association
- Holmes, S. & Wingate, M.** (1997). Building with Lime: A Practical Introduction, Intermediate Technology Publications, ISBN 1-853393-84-3
- Kahraman, G.** (2008). Erken Bizans Dönemi Horasan Harçlarının İncelenmesi, (Yüksek Lisans Tezi), İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul
- Knibbs, N.V.S.** (1924). Lime and Magnesia, Ernest Benn
- Kozlu, H.H.** (2010). Kayseri Yöresindeki Tarihi Harçların Karakterizasyonu ve Onarım Harçlarının Özellikleri, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul
- Küçükılıç, H.** (2002). Kültür Varlıklarının Onarımlarında Kullanılan Hidrolik Kireç Harçlarının Özellikleri ve Kapadokya Kaya Oyma Kiliselerinin Konsolidasyonunda Hidrolik Kireç Uygulamaları, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi (Mimarlık)
- Lokman, L.** (2000). Kireç, Kireç Üreticileri Birliği Yayınları, 1-2
- Moorehead, D.R.** (1986). Cementation by the Carbonation of Hydrated Lime, Cement and Concrete Research
- Moropoulou, A. & Bakolas, A. & Moundoulas, P. & Aggelakoupoulou, E. & Anagnostopoulou, S.** (2005). Strength Development and Lime Reaction 113 in Mortars for Repairing Historic Masonries, Cement and Concrete Composites
- Murray, J.** (1956). Summary of Fundamental Research on Lime, Research Report, National Lime Association
- NLA (National Lime Association).** (1999). Chemical Lime Facts
- Oates, J.A.H.** (1998). Lime and Limestone, Wiley-VCH, New York

- Oğuz, C.** (2013). Myra ve Limanı Anriake'de Kullanılan Özgün Malzeme Özelliklerinin Araştırılması, (Doktora Tezi), Akdeniz Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul
- Othmer, H.G.** (1978). The Dynamics of Feedback Cellular Control Circuits in Biochemical Pathways, Progress in Biophysics, Academic Press, New York
- Özkaya, Ö. & Böke, H.** (2009). Properties of Roman Bricks and Mortars Used in Serapis Temple in The City of Pergamon, Materials Characterization
- Sharpe, R. & Cork, G.** (2006). Industrial Minerals&Rocks: Commodities, Markets and Uses, ed. J. E. Kogel, N. C. Trivedi, J. M.
- Swallow P. & Carrington D.** (1996). Limes and lime mortars, Journal of Architectural Conservation
- Swallow P., Carrington D.** (1995). Limes and Lime Mortars–Part 1, Journal of Architectural Conservation
- Şimşek, O.** (2003). Yapı Malzemesi II, Genişletilmiş 2. Baskı, Beta Basım, İstanbul
- Tayla, H.** (2007). Geleneksel Türk Mimarisinde Yapı Sistem ve Elemanları 1-2, Mas Matbaacılık, İstanbul
- Toprak, G.** (2007). "Mermer ve Kireç Taşlarından Elde Edilen Kireçlerin Özellikleri" Yüksek Lisans Tezi, İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü (Mimarlık)
- TS EN 459–1.** (2012). Yapı Kireci-Bölüm 1: Tarifler, Özellikler ve Uygunluk Kriterleri, Türk Standardları Enstitüsü, Ankara
- TS EN 459–2.** (2012). Yapı Kireci-Bölüm 2: Deney Yöntemleri, Türk Standardları Enstitüsü, Ankara
- Uğur, T. & Güleç, A.** (2016). Harç, Sıva ve Diğer Kompozit Malzemelerde Kullanılan Bağlayıcılar ve Özellikleri, Restorasyon ve Konservasyon Çalışmaları Dergisi
- Ulukaya, S. & Yüzer, N. & Yoruç, A.B.H.** (2012). Tarihi Yapılarda Özgün Malzeme Özelliklerinin Belirlenmesi: Koca Ragıp Paşa Kütüphanesi Örneği, 6. Ulusal Yapı Malzemesi Kongresi, İstanbul: TMMOB Mimarlar Odası Büyükkent Şubesi
- Yüzer, N. & Doran, B. & Berilgen, M.M. & Hazar, A.B. & Tuncer, Ö.F. & Köksal, H.O. & Büyükpınar, Ç.** (2015). Tarihi Yapıların Tuğla Duvar Özgün Malzeme Özelliklerinin Belirlenmesi ve Yük Altında Davranışının

Model Deneylerle Araştırılması (Proje No. 11M568). Ankara:
TÜBİTAK Proje Raporları