

Limra'dan mikronize kalsite

Gülnur ÖNCÜL SUSAM¹

1. Giriş

Ülkemiz, 5,1 milyar m³, 13,9 milyar ton mermer rezervine sahiptir. Sektörde yaklaşık 1.500 adet doğal taş ocağı, fabrika ölçeğinde faaliyet gösteren 2.000 kadar tesis, orta ve küçük ölçekli 9.000 atölye bulunmaktadır. Türkiye'de yıllık doğal taş üretimi 11,5 milyon ton civarında olup işleme tesislerinin toplam plaka üretim kapasitesi 6,5 milyon m² civarındadır (T.C. Ekonomi Bakanlığı, 2016).

Mermer ocakları ve fabrikalarda bulunan köprü kesme, monolama, ST kesimi ve boyutlama gibi süreçlerden sonra, alt ve yan birimlerden yaklaşık olarak bir blok kütlelerinin %30'u civarında (toz atıklar kadar), pasa olarak nitelendirilen parça atıklar oluşmaktadır. Ocakta açığa çıkan atık malzemeler ise kayalık kütlelerinin %40'ını oluşturmaktadır (Akbulut ve Gürer, 2007).

Afyonkarahisar Organize Sanayi Bölgesi'nde kurulan düzenli depolama sisteminde depolanan mermer atıklarının özelliklerinin incelendiği bu çalışmada katı mermer atıklarına ait örneklerin kimyasal analizlerinde, en yüksek bileşeni oluşturan CaO oranının %49,98 ile %55,93 arasında değiştiği görülmektedir. Ana elementlerin dağılımları incelendiğinde, yüksek CaO içeriklerine karşılık diğer tüm bileşenlerin dağılımlarında bir azalma gözlenmektedir. Bu durum, kalsit artışına bağlı olarak diğer minerallerin azalmasının bir sonucudur. Ayrıca MgO oranı %0,28 ile %3,98 arasında dağılım göstermektedir (Çelik ve Tur, 2012).

Afyonkarahisar Organize Sanayi Bölgesi'nde bulunan 40 adet mermer işleme tesisinden yıllık 60.000 ton katı, 120.000 ton sulu mermer atığı açığa çıkmaktadır. Bu atıklardan 45.500 ton katı ve 97.500 ton sulu atık Afyon Çimento TAŞ tarafından çimento üretiminde kullanılırken geri kalan kısmı Organize Sanayi Bölgesi'nde bulunan altyapısı tamamlanmamış yerlerde dolgu maddesi olarak kullanılmaktadır. Mermer atıklarının tane boyutlarının %90'ının 200 µm, %70'inin 100 µm ve %40'ının 20 µm altında olduğu tespit edilmiştir (Çelik ve Tur, 2012).

Doğal taş atıklarının sahip olduğu tane boyu dağılımı ve kimyasal analiz içeriklerindeki yüksek CaO varlığı endüstriyel bir mineral olan kalsitle benzerliğini ortaya koymaktadır.

Kalsit, bir mineral adı olup karbonatlı kayaları oluşturan bu mineralin kimyasal yapısı CaCO₃'tür. Çeşitli şekillerde kristal halde bulunur (rombaeder, skalenoeder şeklinde kristallenir), camsı parlaklıktadır, rensiz saydam yapıdadır. Kolay öğütülür ve öğütüldüğünde beyaz renkli bir toz elde edilir. Sertliği Moh's skalasına göre 3, yoğunluğu ise 2,6-2,7 g/cm³ aralığındadır. Ülkemizde kalsit adı ile üretilen mineral, karbonatlı kayaların (kireçtaşı, mermer, tebeşir) ana mineralidir (<https://www.mta.gov.tr/v3.0/bilgi-merkezi/kalsit>).

Toplumların gelişmişlik düzeyinin bir göstergesi de kullandıkları endüstriyel hammadde miktarıdır. Kimyasal yapısı CaCO₃ olan kalsit; mikronize boyutlarda öğütüldükten sonra inşaat, boya, kâğıt, plastik vb. birçok sektörde dolgu ve kaplama malzemesi olarak kullanılmaktadır (Delibalta, 2017).

Kalsit, temel birçok sanayinin ana girdisi olup titanyum dioksit gibi çok pahalı pigmentlerin daha az kullanılmasını sağladığı için gerek ekonomik açıdan gerekse de çevre sağlığı açısından kullanımı yaygın bir maddedir. Boya sektöründe beyazlatıcı olarak kullanılan kalsit, daha çok 1-40 mikron boyutları arasında kuru öğütülmüş olarak kullanılmaktadır (MEGEP, 2009).

Kalsit kullanıldığı sektörlerde tane boyutu ve yüksek saflıktaki CaCO₃ içeriği ile tercih sebebidir. Bu çalışmada yüksek CaCO₃ içeriğine sahip doğal taş atıklarından elde edilecek ürünün kalsitin kullanım alanlarında değerlendirilme olasılığı incelenmiştir.

2. Deneysel Çalışmalar

CaCO₃ içeriği yüksek olan ve "Limra" ticari ismi ile satışı yapılan doğal taşta ait kesme ve şekillendirme işlemlerinden kaynaklanan ve bundan dolayı "bıçak artığı" adı verilen küçük tane boyutlu atık özel bir firmadan temin edilmiştir. Doğal taş atıklarının kalsite olan benzerliğini ortaya koyabilmek için ticari olarak satılan mikronize kalsit de üreticisinden temin edilmiş ve atık malzemenin elde edilen ürün ile ticari ürüne aynı analizler yapılmıştır. Mikronize hale getirilen doğal taş atığı ve ticari ürün mikronize kalsite kimyasal analiz yapılmış, tane boyu dağılımı, beyazlık tayini, aşındırma tayini, yağ emme oranı, pH tayini, suda çözünen madde tayini, yüzey alanı tayini, sertlik ve yoğunluk tayini gibi testler uygulanmıştır. Bu testler endüstriyel olarak kullanılan kalsitin sahip olması gereken özellikleri ortaya koymaktadır. Şekil 1'de Limra üretiminden kaynaklı olarak ortaya çıkan atıklara ait görsellere yer verilmiştir.

¹Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü, Maden Analizleri ve Teknolojisi Dairesi Başkanlığı, Ankara, Türkiye



Şekil 1- Limra üretiminden kaynaklı olarak ortaya çıkan doğal taş atıkları.

Şekil 2’de ticari olarak satılan mikronize kalsit ürününün görseli verilmiştir.



Şekil 2- Ticari mikronize kalsit ürünü.

2.1. Kimyasal Analiz Benzerliği

Ticari ürün mikronize kalsit ve Limra atığına ilişkin kimyasal analizler ThermoARL Scientific marka PerformX model XRF cihazı ile yapılmış olup sonuçları Çizelge 1’de verilmiştir. Ticari ürün mikronize kalsit ve Limra atığına ait kimyasal analiz verileri değerlendirildiğinde CaO içerikleri açısından her iki ürünün de benzer olduğu gözlenmiştir. Çizelge 1’deki ateş zayıyatının (% A.Za) ilave edilmesi suretiyle her iki ürüne ait CaCO₃ içerikleri ticari üründe %97,85 ve Limra atığında %98,9 olarak tespit edilmiştir.

2.2. Tane Boyu Dağılımı Benzerliği

Ticari ürün mikronize kalsit ve Limra atığına ait tane boyu dağılımı analizleri Malvern Mastersizer 2000 marka lazerli tane boyu dağılımı analiz cihazında yapılmıştır. Ticari ürün piyasada d_(0,5) ya da d₅₀ işareti ile (%50 ortalama tane boyutu) 5 µm boyutlu olarak satılmaktadır. Limra atığının orijinal tane boyu dağılımı piyasada satılan ticari ürünün tane boyutundan daha yüksek olduğu için Limra atığı öğütme işlemlerine tabi tutulmuştur. Ticari ürün mikronize kalsit ve Limra atığına ait tane boyu dağılımı analiz sonuçları Çizelge 2’de verilmiştir.

Çizelge 1- Kimyasal analiz sonuçları.

Numune İşareti	A.Za %	Al ₂ O ₃ %	CaO %	Fe ₂ O ₃ %	MgO %	Na ₂ O %	P ₂ O ₅ %	SiO ₂ %
Ticari Ürün	43.45	0.2	54.4	<0.1	1.0	0.1	<0.1	0.7
Limra Atığı	43.70	0.1	54.7	<0.1	0.4	0.5	<0.1	0.2

Çizelge 2 – Tane boyu dağılımı analiz sonuçları.

Numune İşareti	d(0,1)	d(0,5)	d(0,9)
	µm	µm	µm
Limra Atığı	2,442	11,253	57,395
Ticari Ürün	1,976	6,742	16,601

2.2.1. Attritör cihazı ile öğütme işlemleri ve tane boyu dağılımı benzerliği

Limra atığının öğütme işlemleri Attritör öğütme cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Ticari ürünün sahip olduğu 5 µm ortalama tane boyutunu yakalamak için Limra atığı üzerinde çeşitli öğütme parametreleri denenmiş ve en uygun öğütme veriminin 550 rpm devir ve 60 dakika süre olduğuna karar verilmiştir. 550 rpm devirde 60 dakika süre ile öğütülen numunelerin boyut analizleri yapılmıştır. Yapılan analizler sonucunda ticari ürün ile Limra atığına ait ürünlerin tane boyu dağılımları açısından benzerlik gösterdiği ortaya konulmuştur. Ticari ürün ve öğütülmüş Limra atığına ait tane boyu dağılımı analiz sonuçları Çizelge 3’te verilmiştir.

Çizelge 3- Tane boyu dağılımı analiz sonuçları.

Numune İşareti	d(0,1)	d(0,5)	d(0,9)
	µm	µm	µm
Limra Atığı	1,931	5,275	11,778
Ticari Ürün	1,976	6,742	16,601

Şekil 3’te Attritör öğütme cihazının görseli verilmiştir.

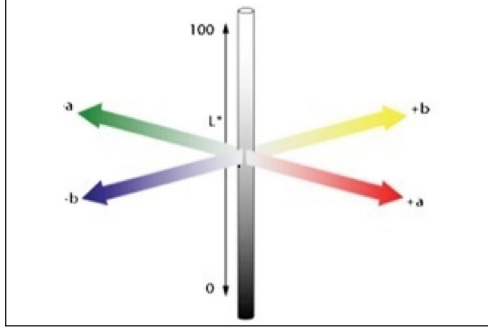


Şekil 3- Attritör öğütme cihazı.

2.3. Spektrofotometrik Beyazlık ve Renk Ölçüm Analizi Benzerliği

Ortalama tane boyutu değerleri açısından benzer numunelere spektrofotometrik beyazlık ve renk ölçüm analizleri Datacolor Tools V.2 cihazı ile yapılmış ve kalsitin beyazlık derecesinin belirlendiği 457 nanometrelik dalga boyundaki ölçüm sonuçları neticesinde beyazlık değerleri açısından benzerlik sağlanmıştır. Uçurum (2004) “Kaplı Kalsit Üretimi ve Ürün Özellikleri” isimli makalesinde “Rengin daha kolaylıkla anlaşılabilir bir tanımını yapmak üzere 1976 yılında CIE, X, Y ve Z tristimulus değerlerinden hesaplanan L*, a* ve b* şeklinde üç koordinatı bulunan ve CIELab sistemi olarak adlandırılan bir sistemi tanımlamıştır. Bu parametrelerdeki “*” işareti, daha önce geliştirilmiş farklı renk sistemlerindeki benzer formüllerden CIE formüllerini ayırt edebilmek için kullanılmaktadır (Yeşil, 2010). CIEL*a*b* renk sisteminde; renklerdeki farklılıklar ve bunların yerleri L*, a*, b* renk koordinatlarına göre tespit edilmektedir. Burada, L* siyah-beyaz (siyah için

$L^*=0$, beyaz için $L^*=100$) ekseninde, a^* kırmızı-yeşil (pozitif değeri kırmızı, negatif değeri yeşil) ekseninde, b^* ise sarı-mavi (pozitif değeri sarı, negatif değeri mavi) ekseninde yer almaktadır (Oliver vd., 1992; McGuire, 1992). CIE $L^*a^*b^*$ renk alanı (düzlemi) Şekil 4'te gösterilmiştir. Bununla birlikte, ışıklılık veya reflektans olarak da adlandırılabilen parlaklık değeri de (R_y) beyazlık ölçüm sonuçlarından elde edilebilmektedir.



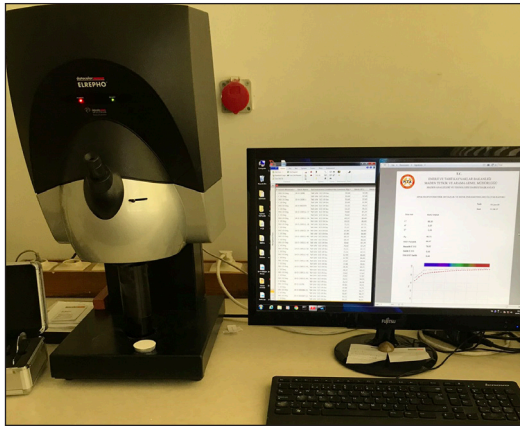
Şekil 4- CIE $L^*a^*b^*$ renk düzlemi (Sharafudeen, 2012).

Ticari ürün mikronize kalsit ve öğütülmüş Limra atığına ait Spektrofotometrik beyazlık ve renk ölçüm analizi benzerliği sonuçları Çizelge 4'te verilmiştir.

Çizelge 4- Spektrofotometrik beyazlık ve renk ölçüm analizi benzerliği sonuçları.

Numune İşareti	L^*	a^*	b^*	R457 Parlaklık
Limra Atığı	97,47	0,30	2,33	90,51
Ticari Ürün	97,65	0,33	2,16	91,14

Şekil 5'te spektrofotometrik beyazlık ve renk ölçüm cihazının görseli verilmiştir.



Şekil 5- Spektrofotometrik beyazlık ve renk ölçüm cihazı.

2.4. pH Değerleri Benzerliği

Limra atığının ve ticari ürünün pH değerlerinin tayini için TS 11653 Kalsit – Kâğıt Sanayiinde kullanılan standardı referans olarak alınmıştır. TS 11653 Kalsit – Kâğıt Sanayiinde kullanılan standartlar, madde 1.2.6'da pH değeri için “Kalsitin pH değeri referans numunenin pH değerinden en çok 1 farklı olmalıdır” denmiştir. Aynı standardın, 5.3.6 pH değeri tayini maddesinde “Kalsitin pH değeri, TS 2326 EN ISO 787-9'a göre tayin edilir. Sonucun Madde 4.2.6'ya uygun olup olmadığına bakılır” denmiştir. TS 2326 EN ISO 787-9'a göre pH değerleri belli olan iki çözelti ile kalibre edilmiş bir pH ölçüm cihazı ile katı sıvı oranı 1/10 şeklinde hazırlanmış çözeltinin pH'ı tayin edilir. MAT Dairesi Başkanlığı Analitik Kimya Birimi'nde bu yöntemle yapılmış analizlerin sonuçları Çizelge 5'te sunulmuştur. Referans olarak seçilen standardın rehberliğinde yapılan analizlere göre pH değerleri açısından iki numune arasında benzerliğin yaklaşık olarak sağlandığı gözlemlenmiştir.

Çizelge 5- Ticari ürün mikronize kalsit ile Limra atığına ait pH değerleri.

Numune İşareti	pH
Limra Atığı	9.05
Ticari Ürün	8.70

2.5. Suda Çözünen ve Çözünmeyen Madde Miktarları Benzerliği

Limra atığı ve ticari ürünün suda çözünen ve çözünmeyen madde miktarı analizleri yaptırılmış ve bu analizler sonucunda ticari ürün ve Limra atığı arasında birebir benzerlik kurulmuştur. Çizelge 6'da ticari ürüne ve Limra atığına ait suda çözünen ve çözünmeyen madde miktarları değerlerine yer verilmiştir.

Çizelge 6- Ticari ürüne ve Limra atığına ait suda çözünen ve çözünmeyen madde miktarı değerleri.

Numune İşareti	Suda Çözünmeyen Madde	Suda Çözünen Madde
Limra Atığı	98.95	1.05
Ticari Ürün	98.95	1.05

2.6. Ticari Ürün ve Limra Atığı Gerçek Yoğunluk Benzerliği

Limra atığı ve ticari ürün numunelerinin Micromeritics AccuPyc II TEC marka helyum piknometresi cihazında gerçek yoğunluk değerleri

belirlenmiştir. Her iki numune de gerçek yoğunluk değerleri açısından birbiriyile benzeşmektedir. Ticari ürün ve Limra atığına ait tane gerçek yoğunluk değerleri Çizelge 7’de verilmiştir.

Çizelge 7- Gerçek yoğunluk değerleri.

Numune İşareti	Gerçek Yoğunluk g/cm ³
Limra Atığı	2.72
Ticari Ürün	2.73

Şekil 6’da gerçek yoğunluk tayin cihazının görseli verilmiştir.



Şekil 6- Gerçek yoğunluk tayin cihazı.

2.7. Ticari Ürün ve Limra Atığı Yağ Emme Oranları Benzerliği

Limra atığı ve ticari ürün numunelerinin ölçekli bir mezürden akan keten yağı ile damla damla yoğunlaştırılarak yağa doyurulması prensibi ile yapılan işlem sonucunda elde edilen yağ emme oranı değerleri açısından ticari ürünün yağ emme değeri Limra atığından daha düşük çıkmıştır. Piyasada satılan kalsitlerde yağ emme oranının düşük olması tercih sebebidir. Bu nedenle ticari ürün yağ emme oranı açısından limra atığından elde edilen ürüne göre daha avantajlıdır. Ticari ürünün ve Limra atığının yağ emme oranı değerleri Çizelge 8’de verilmiştir.

Çizelge 8- Yağ emme oranı değerleri.

Numune İşareti	Yağ Emme Oranı ml/100g
Limra Atığı	12
Ticari Ürün	10

2.8. Ticari Ürün ve Limra Atığı Çok Noktalı Yüzeysel Alanı Benzerliği

Limra atığının ve ticari ürün numunelerinin çok noktalı yüzeysel alanı tayinleri Quantachrome Nova 2200e marka yüzeysel alan ve gözeneklilik tayin cihazında yapılmıştır. Her iki ürünün de gram malzeme başına kaplayacağı alanı (BET= Brunauer–Emmett–Teller methodu) ortaya koyan bu analiz sonucunda benzerlik gösterdikleri tespit edilmiştir. Ticari ürüne ve Limra atığına ait çok noktalı yüzeysel alanı tayin değerleri Çizelge 9’da verilmiştir.

Çizelge 9- Ticari ürün ve Limra atığı çok noktalı yüzeysel alanı tayin değerleri.

Numune İşareti	BET m ² /g
Limra Atığı	33.10
Ticari Ürün	32.67

Şekil 7’de yüzeysel alanı ve gözeneklilik tayin cihazının görseli verilmiştir.



Şekil 7- Yüzeysel alanı ve gözeneklilik tayin cihazı.

3. Sonuçlar ve Tartışma

“Limra” ticari ismi ile satışı yapılan doğal taşta ait atık malzemenin sahip olduğu yüksek CaCO_3 muhtevası sebebi ile ticari olarak satılan kalsit yerine kullanılabilirliği bu çalışmada incelenmiştir. Ticari olarak satılan mikronize kalsitin sahip olduğu ve kullanım alanları için gerekli olan belli başlı özelliklerin dikkate alındığı bu çalışmada aynı özelliklerin Limra atığında da bulunup bulunmadığı yapılan analizler neticesinde tespit edilmiştir. Ticari

ürün mikronize kalsit ile Limra atığından elde edilen ürün aynı testlere tabii tutulduktan sonra sonuçlar karşılaştırılmıştır. Karşılaştırılan sonuçlara ait veriler Çizelge 10’da verilmiştir. Elde edilen veriler ışığında Limra atığından elde edilen öğütülmüş numunenin piyasada satılan ticari ürünle benzeştiği ortaya konulmuştur. Atıkların değerlendirilmesi açısından Limra doğal taş atıklarının öğütülerek mikronize kalsit haline getirilmesinin hem çevreye hem de ekonomiye yarar sağlayabileceği tespit edilmiştir.

Çizelge 10- Ticari ürüne ve Limra atığına ait analizlerin karşılaştırma sonuçları.

Analizler/Ürünler	Limra Atığından Elde Edilen Ürün	Ticari Ürün
Kimyasal Analiz	% 98.9 CaCO_3	% 97.85 CaCO_3
Tane Büyüklüğü Dağılımı	5.275 μm	6.742 μm
Spektrofotometrik Beyazlık ve Renk Ölçüm Analizi	L* 97.47	L* 97.65
pH Tayini	8.70	9.05
Suda Çözünmeyen Madde Tayini	% 1.05	% 1.05
Gerçek Yoğunluk Tayini	2.72 g/cm^3	2.73 g/cm^3
Yağ Emme Oranı Tayini	12 ml/100g	10 ml/100 g
BET Yüzey Alanı Tayini	3.31 m^2/g	3.26 m^2/g

Değerlenen Belgeler

- Akbulut, H., Güner, C. 2007. Use Of Aggregates Produced From Marble Quarry Waste in Asphalt Pavements. Building and Environment, 42(5), 1921-1930.
- Çelik, M. Y., Tur, Ş. 2012. Afyonkarahisar Organize Sanayi Bölgesi Doğal Taş Atık Depolama Sahasındaki Mermer Atıklarının Özelliklerinin İncelenmesi. Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi, 12-2.
- Delibalta, M. S. 2017. Niğde Kalsit İşletmelerinin Önemi ve Uygulanabilir Arazi Rehabilitasyon Modülleri, Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, Cilt 6, Sayı 1, 158-165, Niğde.
- McGuire, R. G. 1992. Reporting of Objective Color Measurements. HortScience, 27, 1254-1255.
- MEGEP, 2009. Mesleki Eğitim ve Öğretim Sisteminin Güçlendirilmesi Projesi, Kimya Teknolojisi, Ankara.

- MTA, 2023. Kalsit. <https://www.mta.gov.tr/v3.0/bilgi-merkezi/kalsit>. Erişim tarihi: 19 Eylül 2023.
- Oliver, J. R., Blakeney, A. B., Allen, H. M. 1992. Measurement of Flourcolor in Color Space Parameters. Cereal Chemistry, 69, 546-551.
- Sharafudeen, R. 2012. The manufacturing process parameters affecting color and brightness of TiO_2 pigment, Sharafudeen International Journal of Industrial Chemistry, 3:26.
- T.C. Ekonomi Bakanlığı, 2016. Doğal Taş Sektör Raporu, Ankara.
- TS 11653 Kalsit-Kâğıt Sanayiinde Kullanılan .
- Uçurum, M. 2004. Kaplı Kalsit Üretimi ve Ürün Özellikleri, MT Türkiye, Yıl:3, Sayı: 6, s. 1-10.
- Yeşil, Y. 2010. Melanj Elyaf Karışımlarında Renk Değerlerinin Yeni Bir Algoritma Geliştirilerek Tahmin Edilmesi. Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Türkiye.