



Kireç Üretimi

SEKTÖREL UYGULAMA KILAVUZU
(TASLAK)

*Sanayiden Kaynaklanan Hava Kirliliğinin Belirlenmesi ve Azaltılmasına Yönelik
Uygulamanın Kolaylaştırılmasının Sağlanması Projesi*

İçindekiler

1. GİRİŞ.....	1
2. KİREÇ ÜRETİM PROSESLERİ.....	2
2.1. Hammaddenin Taş Ocağından Çıkarılması	3
2.2. Kireç taşının Hazırlanması ve Depolanması.....	4
2.3. Yakıtların Hazırlanması ve Depolanması	5
2.4. Fırınlr.....	6
2.4.1. Karışık Beslemeli Şaft Fırın (MFSK)	6
2.4.2. Paralel Akımlı Rejeneratif Fırın (PFRK).....	7
2.4.3. Dairesel Şaft Fırınlr (ASK).....	9
2.4.4. Çift Eğik Şaftlı Fırınlr.....	10
2.4.5. Uzun Döner Fırınlr (LRK)	11
2.4.6. Ön Isıtcılı Döner Fırınlr (PRK)	13
2.4.7. Döner Ocaklı Fırınlr	13
2.5. Sönmemiş Kireç ve Dolomit Üretimi	14
2.5.1. Kireç taşının fırında yakılması.....	15
2.5.2. Sönmemiş kirecin işlenmesi	15
2.5.3. Kalsine Edilmiş Dolomit Üretimi	16
2.6. Sönmemiş Kirecin Hidratasyonu ve Söndürülmesi.....	16
2.6.1. Kireç Kaymağı ve Kireç Hamurunun Üretimi	17
2.7. Hidrolik Kireç Üretimi	18
2.8. Depolama ve Paketleme.....	18
3. EMİSYON KAYNAKLARI	19
4. EMİSYON AZALTIM/KONTROL TEKNİKLERİ.....	20
5. ÖLÇÜM VE İZLEME.....	21
6. KAYNAKLAR.....	22

1. GİRİŞ

T.C. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı için hazırlanan ve T.C. Kalkınma Bakanlığı tarafından desteklenen “Sanayiden Kaynaklanan Hava Kirliliğinin Belirlenmesi ve Azaltılmasına Yönelik Uygulamanın Kolaylaştırılmasının Sağlanması Projesi” kapsamında hazırlanan bu Sektörel Uygulama Kılavuzları dizisi, sanayi tesislerindeki emisyon kaynaklarının ve bu kaynaklardan atmosfere verilen emisyonların belirlenmesi, emisyonların ölçümü ve izlenmesi ile bu emisyonların önlenmesi/azaltılması amacıyla ilgili sanayi tesisi çalışanları ve Bakanlık çalışanlarına yol gösterici olması amacıyla hazırlanmıştır. Bu kılavuzlarla;

- Bakanlık merkez ve taşra teşkilatları tarafından yürütülen tesis inceleme, kontrol ve denetim işlemlerinin kolaylaştırılması ve ülke çapında eş uygulamanın sağlanması,
- Sektördeki tesisler ile bunlara ölçüm hizmeti veren kurum ve kuruluşların ölçüm/izleme çalışmalarında uygulama birliğinin sağlanması,
- Tesislerin izin ve denetim süreçlerinde Çevre ve Şehircilik Bakanlığı’na yapacakları beyanlarda veri kalitesinin yükseltilmesi,
- Tesislere emisyon azaltma ve kontrol çalışmalarında yardımcı olunması hedeflenmektedir.

Kireç üretim sektörünü ele alan bu kılavuz kapsamında, öncelikle sektörde uygulamada olan süreçler ele alınmış, daha sonra bu süreçlerde emisyon oluşumuna neden olan kaynaklar belirlenmiş ve bu emisyonların ölçümü ve izlenmesi konusunda bilgiler sunulmuştur.

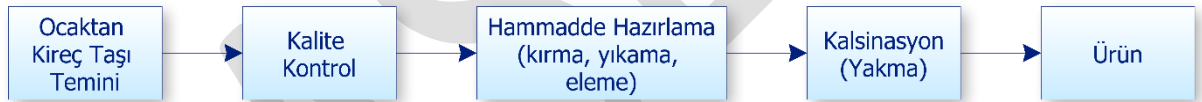
2. KİREÇ ÜRETİM PROSESLERİ

Kireç; temelde kireç taşının ($\text{CaCO}_3 - \text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) 800 °C üzerinde kalsinasyonu sonucu elde edilen bir üründür. Kireç ve türevleri çelik rafinerilerinde eritken, inşaat ve yapı sektöründe bağlayıcı, su arıtımında ise yabancı maddeleri çökelten unsur olarak kullanılmaktadır. Kireç ayrıca, endüstriyel atıklarda ve yanma gazlarında yer alan asidik bileşenlerin nötrleştirilmesinde de kullanılmaktadır. Kireç, birçok endüstri ve tarım kolunun farklı sektörlerinde kullanılmakta olup büyük ölçüde enerji kullanımı olan yoğun bir sanayi dalıdır.

Kireç üretim işlemi; kalsiyum ve/veya magnezyum karbonatların, karbon dioksitin serbest kalması için yeterli sıcaklık olan 900 ile 1200 °C arasında bir ısıda yakılması ve aşağıdaki reaksiyon gereği ortaya çıkan kalsiyum oksitin alınmasından oluşur.



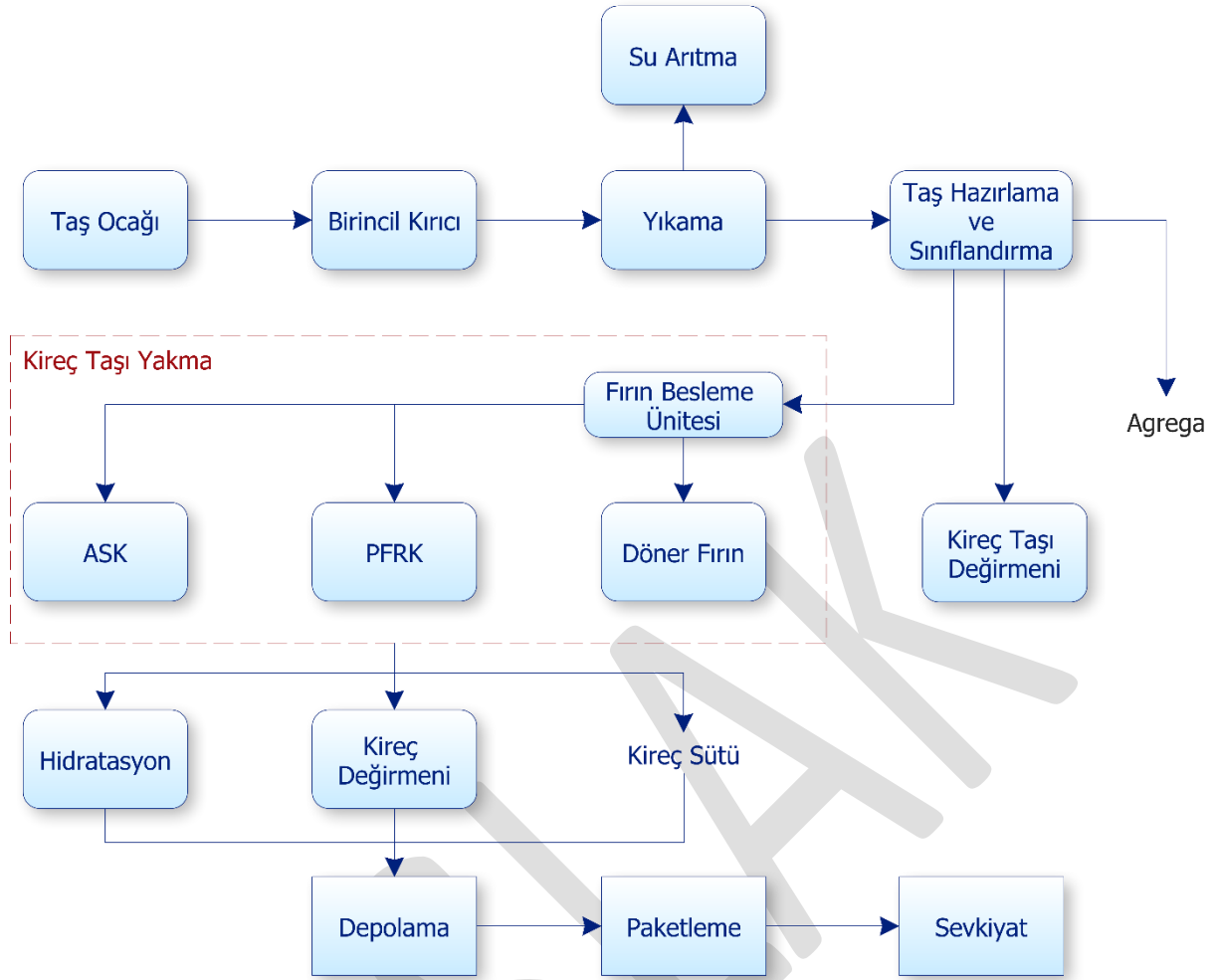
Fırında elde edilen kalsiyum oksit, siloda depolanmaya sevk edilmeden önce genellikle kırılır, öğütülür ve/veya elenir. Silodaki kireç, ya son kullanıcıya sönmemiş kireç olarak kullanılmak üzere gönderilir veya suyla tepkimeye sokulup sönmüş kireç elde edilmek üzere hidratasyon tesisine sevk edilir. Şekil 1’de kireç üretimindeki başlıca işlem basamakları, Şekil 2’de ise proses akış şeması verilmiştir.



Şekil 1. Kireç üretiminde temel adımlar

Kireç Üretim Adımları

- Hammaddenin kireç taşı ocağından çıkarılması
- Kireç taşının depolanması ve hazırlanması
- Çeşitli yakıt türlerinin depolanması ve hazırlanması
- Kireç taşının yakılması
- Sönmemiş kirecin hidratasyonu ve söndürülmesi
- Sönmemiş kirecin işlenmesi
- Kirece uygulanan diğer işlemler
- Depolama, paketleme ve sevk.



Şekil 2. Kireç üretiminde proses akım şeması

2.1. Hammaddenin Taş Ocağından Çıkarılması

Kireç imalatında kullanılan hammadde, kireç taşı, nadiren dolomit ya da dolomitli kireç taşıdır. Kireç taşı, dünya üzerindeki tortul kayaların yüzde onunu oluşturmaktadır.

Tipik olarak, kireç taşında %90'dan fazla CaCO_3 ve bir miktar MgCO_3 bulunur. Dolomit, bünyesinde %54 – 58 CaCO_3 ve % 40 – 44 MgCO_3 bulunduran bir çift karbonattır. Dolomitli kireç taşı, genellikle kireç taşından daha fazla, ancak dolomitten daha az miktarda MgCO_3 içeren kireç taşına verilen addır.

Birçok ülkede kireç taşı rezervleri bulunmakla birlikte, bunların yalnızca küçük bir bölümü ticari açıdan kullanıma uygundur. Oluşma şekline göre farklılık gösteren çok sayıda kireç taşı çeşidi bulunmaktadır.

Bu farklılıklar; parça büyüklüğüne, iç yapıya, dokuya, saflığa ve karbonat içeriğine yansımaktadır.

Kireç taşının saflık derecesi, içinde yer alan eser öğeler ve karbonat miktarı, taşın birçok uygulama için uygun olup olmadığının belirlenmesinde önemli bir rol oynamaktadır.

Yüksek saflıktaki kireç taşı veya dolomitten oluşan hammadde, kireç yatağından çıkarılır, kireç tesisine sevk edilmeden önce kırılır ve bazı durumlarda yıkanıp elenir. Normalde kireç taşı, kireç tesisine yakın bir yerden açık ocaklarla elde edilir. Böylelikle, hammadde tesise bantlı konveyörler aracılığıyla doğrudan taşınır. Ancak bazı durumlarda, deniz dibi tarama, hatta yeraltı madencilik yöntemleri dahi kullanılabilir. Hammaddenin, tesisin uzağında bulunan yerlerden taşınması da mümkündür.

Tipik bir kireç taşı çıkarma işlemi aşağıdaki adımları içerir:

- Fazlalıkların temizlenmesi (örneğin toprak, kil ve taşlar)
- Kayanın patlatılması
- Patlatılan kayanın yüklenerek kırma ve eleme tesisine sevk edilmesi

2.2. Kireç taşının Hazırlanması ve Depolanması

Kireç üretimi, kullanılan kireç taşının kalitesine, taş kalitesi de kireç rezervinin jeolojisine bağlıdır. Seçici taş çıkarma teknikleri, kalsinasyon işlemi için kireç taşının kalitesini artırabilir. Saflığı bozan maddeler ve eser öğeler heterojen olarak bulunuyorsa, bunların bir kısmı seçici taş çıkarma, yıkama veya eleme gibi yöntemler ile giderilebilir. Ancak, bu maddeler kireç taşının içinde homojen olarak bulunuyorsa, bu işlemler de etkili olmayacaktır.

Kireç taşının; gözeneklilik, nem çekme, kitle yoğunluğu, sertlik, dayanıklılık ve kristal çatlaması gibi özellikleri birbirlerine bağlıdır. Bu özellikler, kalsinasyon veya yanma işleminde elde edilecek olan ürünün kimyasal ve fiziksel özelliklerinde önemli rol oynamaktadır.

Kireç taşı genellikle makul ölçülerde olacak şekilde delinir ve patlatılır. Patlatılan kireç taşı daha sonra kırma ve eleme işlemine sevk edilir. Bir metre çapında olan kireç taşı kayaları genellikle ön kırıcılarda 100 – 250 mm boyutuna indirilir. Ön kırıcıda kırılan kireç taşı, konveyörlerle titreşen eleklerle sevk edilir. Burada büyük parçalar ayrılıp yeniden kırıcıya dönerken, elekten geçen parçalar fırına veya daha da ufalanmak üzere ikinci kırıcılara yönlendirilir.

İkincil kırıcılar, kireç taşını 5 – 80 mm boyutuna indirgemek için kullanılır. Fırına konacak kireç taşının çok ince olması gerekmediği için, çeneli, darbeli ve çekiçli kırıcılar ikincil kırıcı olarak kullanılabilir.

Kırma işleminin ardından, kireç taşı eleme ünitesinde elekten geçirilerek kireç taşı, depolama silolarına, stok sahalarına veya ambarlara sevk edilir. Kireç taşı daha sonra kayışlı konveyörler veya kovalı asansörler yardımıyla fırınlara doldurulur.

Kireç taşı eleme işleminden sonra ambarlarda veya açık hava stok sahalarında depolanır. İnce taşlar genellikle silolarda muhafaza edilir.

Fırına yüklenmeden önce, kireç taşı bazı durumlarda yıkama tamburlarında veya eleklerde yıkanır. Bu yıkama işlemi, taşlar arasında tutuşma ve hava dolaşımı için yer bırakmak suretiyle yakma işlemine katkıda bulunur, dışarıdan hava verilme gereksinimini azaltarak elektrik enerjisinden tasarruf sağlar.

2.3. Yakıtların Hazırlanması ve Depolanması

Kireç endüstrisi, enerji kullanımının çok yoğun olduğu bir endüstridir. Enerji masrafı, toplam maliyetin %30-60'ını oluşturabilir. Kireç üretiminde yakıt, kalsinasyon için gereken enerjiyi sağlar.

Kireç fırınlarında farklı türlerde yakıtlar kullanılmaktadır. En yaygın olarak kullanılanlar; gaz yakıtlar (doğal gaz, kok fırını gazı), katı yakıtlar (taş kömürü, pulverize linyit ve kok kömürü), antrasit ve sıvı yakıtlardır (ağır ve/veya hafif fuel oil). Ayrıca atıklar ve atıktan türetilmiş yakıtlar da yaygın olarak kullanılmaktadır (atık yağ, plastik, kağıt, biyokütle vb.).

Yakıt, enjeksiyon sisteminin doğrudan veya dolaylı ateşleme özellikli olmasına bağlı olarak gereken şekilde (ısıtılmış, pulverize) hazırlanır. Katı yakıtlar, yakıtın kullanılan sisteme uygun parça büyüklüğünde verilmesi gerektiğinden kırma, öğütme, eleme vb. yakıt hazırlama işlemlerine tabi tutulur. Kömür genellikle kömür değirmeninde öğütülerek siloda muhafaza edilir. Kömür, kendiliğinden tutuşmaya olanak vermeyecek şekilde depolanmalıdır. Sıvı ve gaz yakıtlarda ise, gerekli basıncın ve (uygun durumlarda) ısının korunması gerekmektedir.

Atık veya atıktan türetilmiş yakıt kullanımı: Kireç sektöründe yakıtlar en önemli maliyet olduğu için fırınlarda yakıt maliyetini azaltmak amacıyla alternatif yakıtlar da kullanılmaktadır. Bunlar; değişik katı veya sıvı atıklar olabildiği gibi atıklardan türetilmiş yakıtlar da olabilmektedir. Yakıt seçiminde spesifik ürün koşulları ve üretim işlemlerinin özelliklerine göre atık yakıtların fiziksel özellikleri belirlenmektedir. Dikkat edilecek kriterlerden bazıları: atığın ısı değeri, mevcut besleme sistemine uygunluğu, kireç kalitesine etkisi, depolama koşulları vb.

Atık yakıtlar genellikle kireç tesislerinde hazırlanmamaktadır. Çeşitli yanabilir atıklar veya yüksek kalorili parçalara ayrılacak atıklar, özel atık işleme tesislerinde, doğrudan kireç fırınlarında yakılacak şekilde hazırlanmaktadır. Tedarikçilerin atıklardan elde edilen yakıtların hazırlanmasında ve karıştırılmasında kullandıkları teknikler, girdi olarak kullanılan maddelere ve kullanıcıların ihtiyaçlarına bağlıdır.

Aşağıda sıralanan tehlikesiz katı atıklar, atık işleme tesislerinde kireç üretimi için işlenmektedir (ayırma, kırma, toplama gibi):

- Yüksek kalori değerli tek çeşit atık madde (kullanılmış lastik, hayvan yemi gibi)

- Farklı atık maddelerin karışımları (üretime yönelik tekstil ve plastik atıkları gibi)
- Karışık şehirselle atıklardan, karışık ticari atıklardan ya da karışık inşaat veya yıkım atıklarından ayıklanmış yüksek kalorili kısımlar.

Sıvı atık yakıtlar; kullanılmış solvent veya atık yağ gibi farklı atıkların, atık işleme tesislerinde uygun kalori değerlerinde karıştırılmasıyla elde edilmektedir. Normalde, basit bir ön işlem (tortuların, çöküntülerin ve suyun alınması) yeterlidir. Makine yağı vb. atık yağlarda metalik kirlleticileri ve katkıları gidermek için kimyasal işlemler de gerekebilmektedir.

Sıvı yakıt kullanımında depolama ve fırına yakıt besleme işlemlerinde uçucu organik bileşik emisyonlarını önlemek amacıyla da buhar geri kazanımına başvurulmaktadır.

2.4. Fırınlar

Kireç üretiminde çok sayıda fırın tekniği mevcut olup bunların seçiminde, kireç taşının yanmadan önceki ve sonraki dayanıklılığı, mevcut yakıt çeşitleri ve ürün kalitesi gibi hususlar göz önünde bulundurulur. Birçok kireç üreticisi, iki veya daha fazla türde fırın kullanarak, farklı boyutlarda kireç taşı girdilerini işleyebilmekte ve değişik özelliklerde kireç üretebilmektedir.

Genel olarak, fırın seçiminde rol oynayan en önemli unsurlar şunlardır:

- Kireç taşının yapısı, kalitesi ve miktarı
- Kireç taşının parça boyutları
- Kireç özelliklerine dair müşteri talepleri
- Fırın kapasitesi
- Yakıtların temin edilebilirliği
- Maliyetler (yakıt, yatırım ve işletme)

Kireç üretiminde kullanılan fırın tipleri aşağıdaki gibidir:

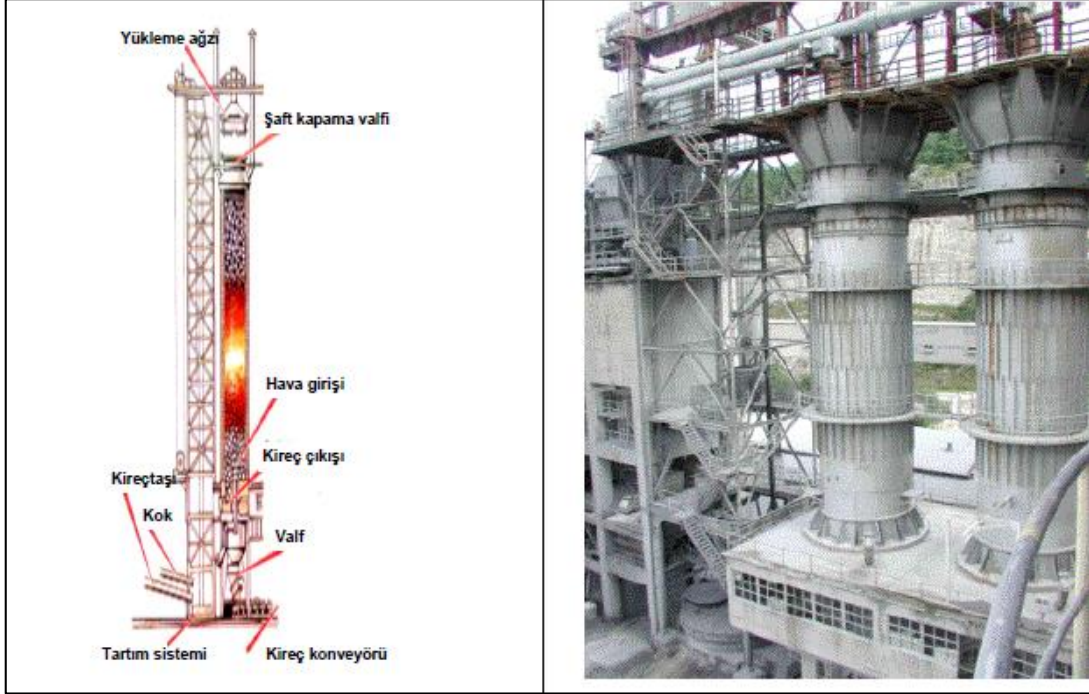
- Karışık beslemeli şaft fırın (Mixed-Feed Shaft Kiln – MFSK)
- Paralel Akımlı Rejeneratif Fırın (Parallel-Flow Regenerative Kiln – PFRK)
- Dairesel Şaft Fırınlar (Annular Shaft Kiln – ASK)
- Uzun Döner Fırınlar (Long Rotary Kiln – LRK)
- Ön ısıtıcı döner fırınlar (Preheater Rotary Kiln)
- Çift Eğik Şaftlı Fırınlar
- Döner Ocaklı Fırınlar

2.4.1. Karışık Beslemeli Şaft Fırın (MFSK)

Karışık beslemeli şaft fırınlarında kullanılan kireç taşının parça büyüklüğü 20 ile 200 mm arasında olup, boyut oranı yaklaşık 2:1'dir. En yaygın olarak kullanılan yakıt, düşük kül

bileşimi olan, yüksek yoğunluklu bir kok türüdür. Kok, kireç taşından biraz daha küçüktür. Bu nedenle, açıklıklardan inmek yerine kireçtaşlarıyla birlikte aşağı doğru hareket eder.

Şekil 3'te bir karışık beslemeli şaft fırının görüntüsü ve şematik çizimi verilmiştir.



Şekil 3. Karışık beslemeli şaft fırının görüntüsü ve şematik çizimi (EuLA, 2006)

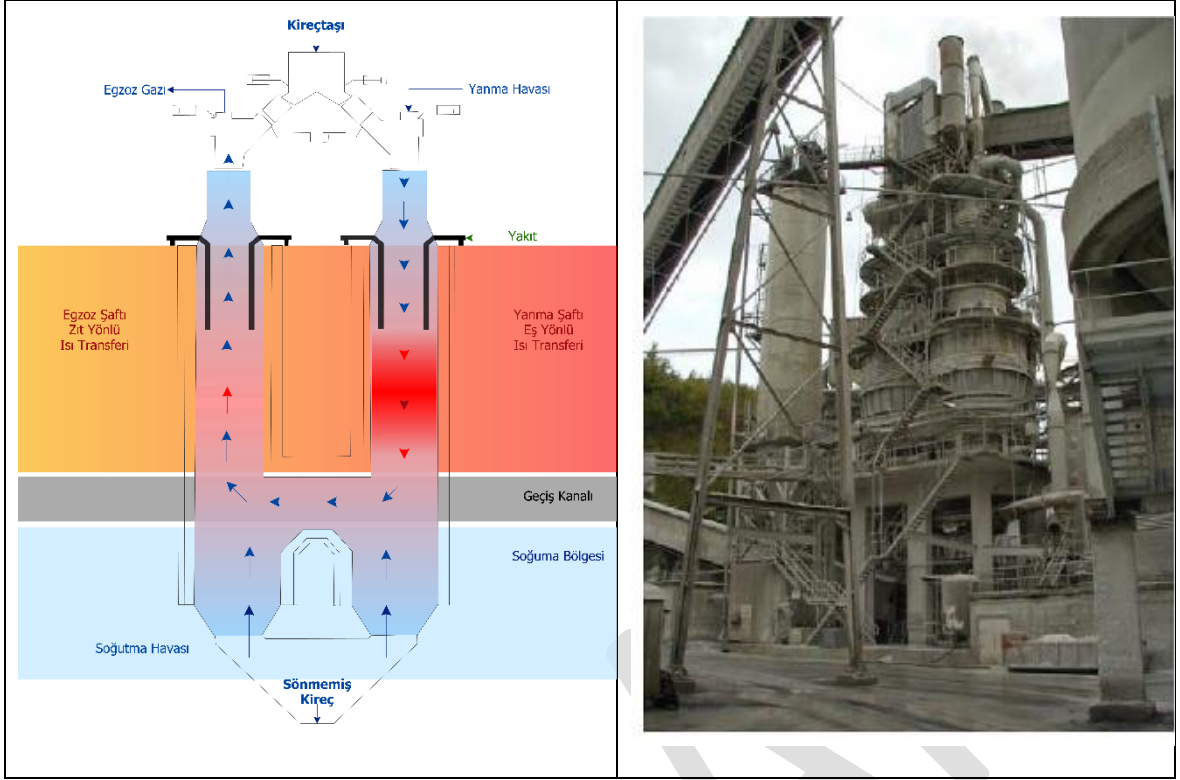
Kireç taşı ve kok, gruplaşmayı en aza indirecek biçimde karıştırılarak fırına yüklenir.

Bu fırınlardan elde edilen sönmemiş kirecin kalitesi genelde orta düzeydedir. Reaktiflik, döner fırınlarda aynı CaCO_3 seviyesinde elde edilen ürünlere kıyasla oldukça azdır. Yakıttaki kükürdün giderilme oranı yüksektir.

2.4.2. Paralel Akımlı Rejeneratif Fırın (PFRK)

Standart PFRK'nın ana özelliği, aradaki bir geçiş kanalıyla birleşen iki dairesel şafttan meydana gelmesidir. Ancak, bazı eski tasarımlarda üç şaft veya dörtgen şekilli şaftlar görülebilmektedir. PFRK'lar tipik olarak 100 – 600 t/gün kapasiteyle çalışacak şekilde tasarlanabilirler.

Şekil 4'te Paralel Akımlı Rejeneratif Fırının görüntüsü ve şematik çizimi verilmiştir.



Şekil 4. Paralel Akımlı Rejeneratif Fırının görüntüsü ve şematik çizimi

Çalışma yöntemi iki ana unsura dayanmaktadır:

1. Her bir şafttaki ön ısıtma bölümü, taşı yakma ısısına kadar ısıtmanın yanı sıra, rejeneratif ısı değişimi görevini de yerine getirir. Gazlardaki fazla ısı, işlemin ilk aşaması esnasında diğer şafttaki taşlara iletilir. Bu ısı daha sonra, yaklaşık 800 °C'a kadar ön ısıtması yapılan ateşleme havasından geri kazanılır. Sonuç olarak, fırının toplam ısı tüketimi çok düşüktür.
2. Sönmemiş kirecin kalsinasyonu nispeten düşük bir ısıda, yaklaşık 900 ile 1100 °C arasında meydana gelir. Bu da bu tür fırınları, orta ve yüksek reaktiflikte, CO₂ kalıntı seviyesi düşük kireç üretimi için ideal seçenek haline getirir. Uygulamada, kireç taşı girdisi her bir şafta sırayla yüklenip ön ısıtma bölümüne girer, ardından yakıt borusunun etrafından geçer ve sonra da yakma bölümüne iletilir. Yakma bölümünden sonra son olarak soğutma bölümüne geçer.

Fırının çalışması iki eşit süreli aşamadan oluşur ve bunların her biri tam kapasitede çalışırken 8 ile 15 dakika arasında sürer. İlk aşamada, yakıt yanlardaki borulardan girerek bu şafttan aşağı doğru üflenmekte olan ateşleme havası ile yanmaya başlar. Yayılan ısı, bu ilk şaftta bulunan kireç taşının kalsinasyonu ile kısmen sönmelenir. Kireci soğutmak için her iki şaftın da alt kısmına soğutma havası verilir.

Birinci şafttaki soğutma havası, yanma gazları ve kalsinasyondan gelen karbon dioksit ile birlikte, iki şaftı bağlayan kanaldan geçerek yaklaşık 1050 °C sıcaklıkla ikinci şafta ulaşır.

İkinci şaftta, birinci şafttan gelen gazlar ikinci şaftın alt kısmına verilen soğutma havasıyla karışarak yukarı doğru hareket eder. Böylelikle, ikinci şaftın ön ısıtma bölümündeki taşları ısıtırlar.

Yukarıdaki çalışma işlemi sürdürülürse, baca gazı sıcaklığı 500 °C'nın oldukça üzerine çıkabilir. Ancak, 8 ile 15 dakika sonra, ilk şafttaki yakıt ve hava akımı durdurulur ve bir 'yer değiştirme' meydana gelir. Kireç taşı birinci şafta konduktan sonra, ikinci şafta yakıt ve hava verilir ve baca gazları birinci şaftın tepesinden dışarı atılır.

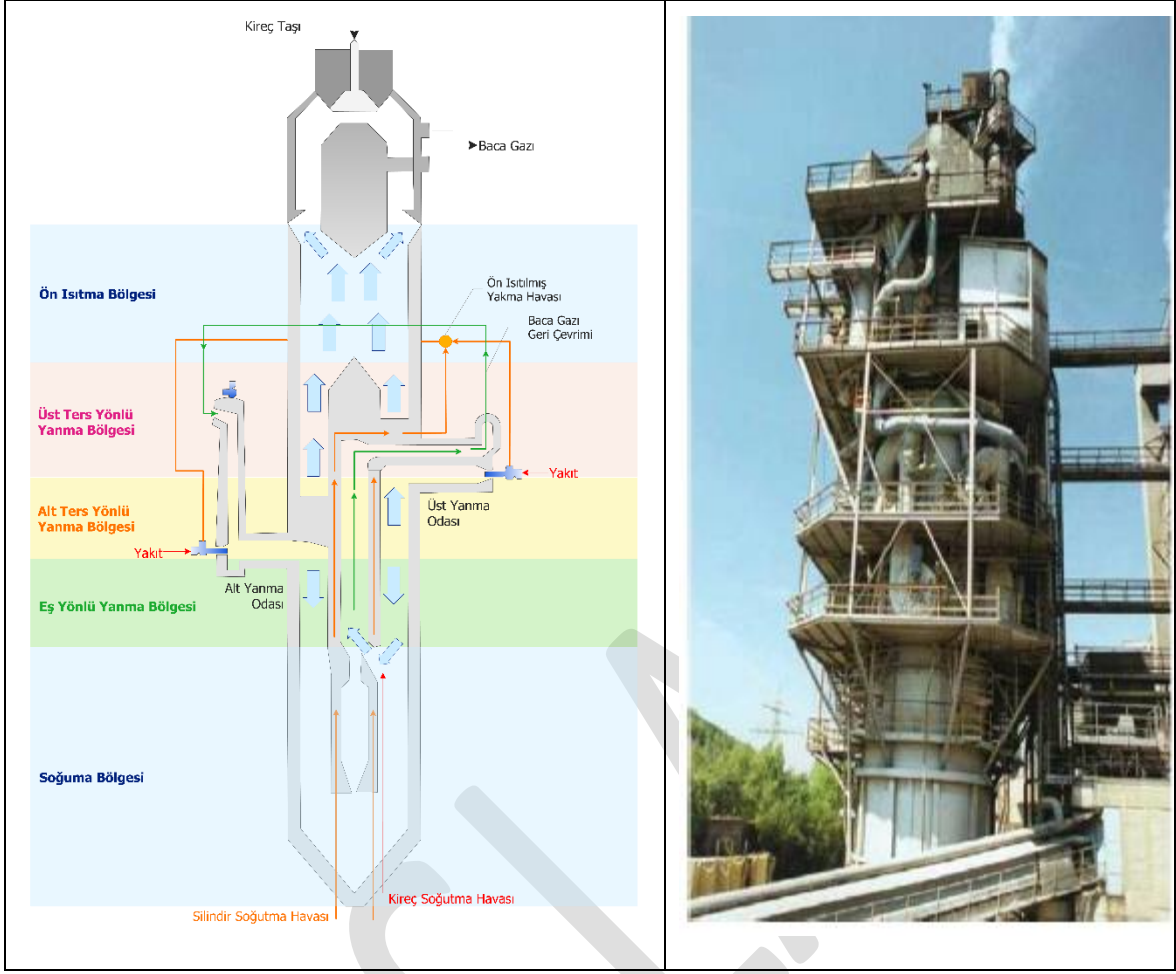
Fırın; gaz, sıvı veya pulverize katı yakıtlarla ya da atık yakıt veya biyokütleyle çalışabilir. Ayrıca fırının kayıp oranı düşüktür; yine de düşük üretim seviyelerinde enerji verimliliğinde kayıplar meydana gelebilir. Standart PFRK, ideal koşullarda boy oranı 2:1'i geçmeyen temiz taşlar gerektirir. Minimum taş büyüklüğü 30 mm'dir, ancak PFRK ince kireç fırını adı verilen modifiye edilmiş bir tasarım, 10 – 30 mm büyüklüğündeki temiz kireçtaşları ile çalışabilir.

2.4.3. Dairesel Şaft Fırınlar (ASK)

Bu tür fırınların en önemli unsuru, dış halkanın genişliğini sınırlayan merkezi bir silindirdir. Yanma havasının dağılımını sağlayan kemerlerle birlikte, ısının da düzgün bir şekilde yayılmasını sağlar. Merkezdeki sütun ayrıca, alttaki brülörlerden gelen yanma gazlarının bir bölümünün şaftın altına çekilmesini ve alt bölüme enjekte edilmesini sağlar.

Bu geri dönüşüm alttaki brülörlerin ısını dengeleyerek, kalsinasyon işleminin son aşamalarının düşük ısılarla gerçekleşmesini temin eder. Bu etkilerin her ikisi de, CaCO_3 seviyesi düşük ve reaktifliği yüksek ürün elde edilmesine katkıda bulunur. Dairesel şaft fırın gaz, sıvı veya katı yakıtla çalışabilir.

Şekil 5'te Dairesel Şaft Fırınların görüntüsü ve şematik çizimi verilmiştir.



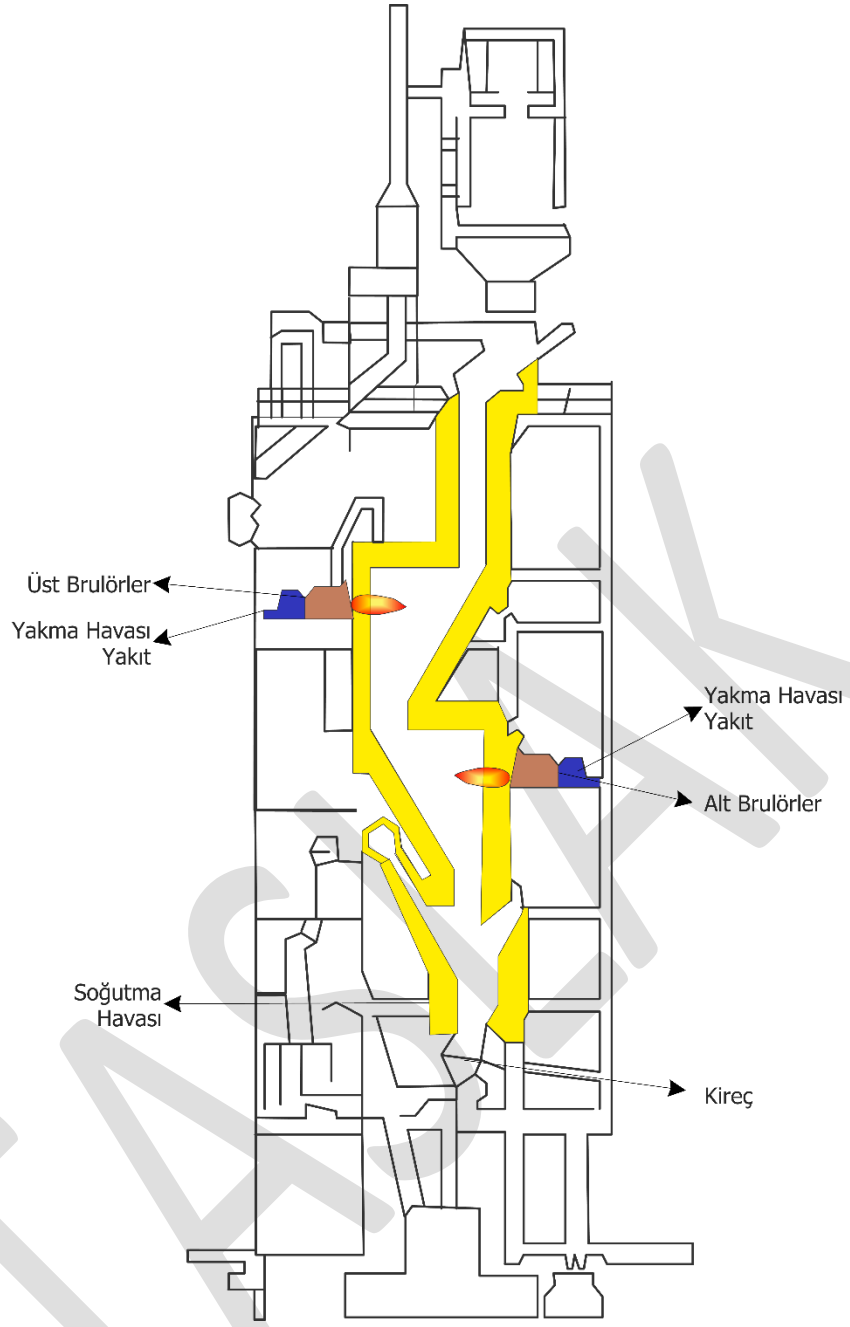
Şekil 5. Dairesel Şaft Fırınların görüntüsü ve şematik çizimi

2.4.4. Çift Eğik Şaftlı Fırınlar

Bu fırın çeşidi, reaktif, karbonat düzeyi düşük kireç üretiminde kullanılabilir. Kesiti dikdörtgen olmakla birlikte, yakma bölümünde iki eğik kısım bulunur. Her eğik kısmın karşısında, yakıtın ve önceden ısıtılmış havanın yakma brülörleri tarafından ateşlenebileceği boşluklar oluşturan kemerler mevcuttur.

Soğutucu hava fırının tabanına doğru çekilerek ön ısıtmaya tabi tutulur, sonra geri çekilerek yakma brülörleri tarafından yeniden enjekte edilir. Hem gazlar hem de malzeme için oluşturulan dolambaçlı yol, iki taraftan gelen ateşle birleştiğinde, ısının verimli bir şekilde dağılmasını sağlamaktadır. Çeşitli katı, sıvı ve gaz yakıtlar kullanılabilir, ancak aşırı miktarda kül ve kalsiyum sülfat birikiminden kaynaklanabilecek tıkanmaları önlemek için yakıtın dikkatle seçilmesi gerekir.

Şekil 6'da Çift Eğik Şaftlı Fırının görüntüsü ve şematik çizimi verilmiştir.



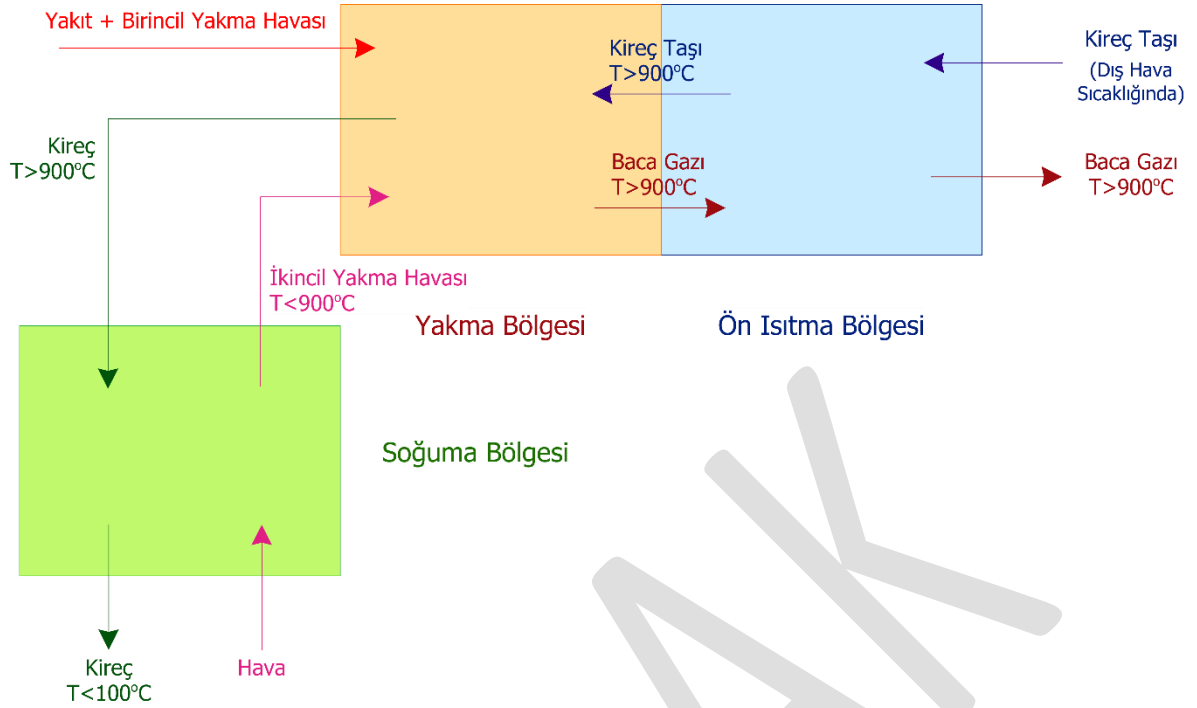
Şekil 6. Çift Eğik Şaftlı Fırının görüntüsü ve şematik çizimi

2.4.5. Uzun Döner Fırınlr (LRK)

Uzun döner fırın, yere 1 ile 4 derece açıda eğimli, 2,0 – 4,5 metre çapında döner bir silindirden (en fazla 150 m uzunlukta) oluşur.

Kireç taşı üst taraftan beslenir ve yakıt ile ateşleme havası alt uçtan ateşlenir. Sönmemiş kireç fırından alınarak kireç soğutucuya konur, burası ateşleme havasının ön ısıtılmasında kullanılır. Çeşitli kireç soğutucu tasarımları kullanılır; bunlar arasında fırın kabuğuna monte edilmiş planeter birimler, hareketli ızgaralar ve çeşitli tiplerde karşıt akışlı şaft soğutucuları yer almaktadır.

Şekil 7’de Uzun Döner Fırının şematik görüntüsü verilmiştir.



Şekil 7. Uzun Döner Fırının şematik görüntüsü

Fırının etkin ve güvenilir çalışması için brülör tasarımı önemlidir. Alev farklı yakıtlara göre ayarlanabilir. Çalışma koşulları kolayca ve hızla değiştirilebildiği için, uzun döner fırınlar şaft fırınlara göre daha geniş bir kireç reaktivite aralığı ve daha düşük CO₂ seviyeleri sağlarlar. Kabuk yataklar gibi nispeten zayıf olan besleme taşları ve kırılan kireç taşları, şaft fırınlar için uygun değildir ancak döner fırınlara uygun olabilir.

Döner fırınlar çok çeşitli yakıtlarla yakılabilir. Kalsinasyon bölgesindeki ısı transferi büyük ölçüde yayılma ile gerçekleştiğinden ve kızıl ötesi salınımlar süreçte gaz, sıvı ve katı yakıtları artırdığından, yakıt seçimi ısı kullanımında önemli bir etkiye sahip olacaktır. Fırından radyasyon ve konveksiyon kayıpları, diğer kireç fırını tasarımlarına göre oldukça düşüktür.

Döner fırının bir avantajı, yakıttan ve daha az da olsa kireç taşından gelen kükürdün, yakma bölgesindeki ısının ve CO miktarının kontrol edilmesi sayesinde fırından atılabilmesidir.

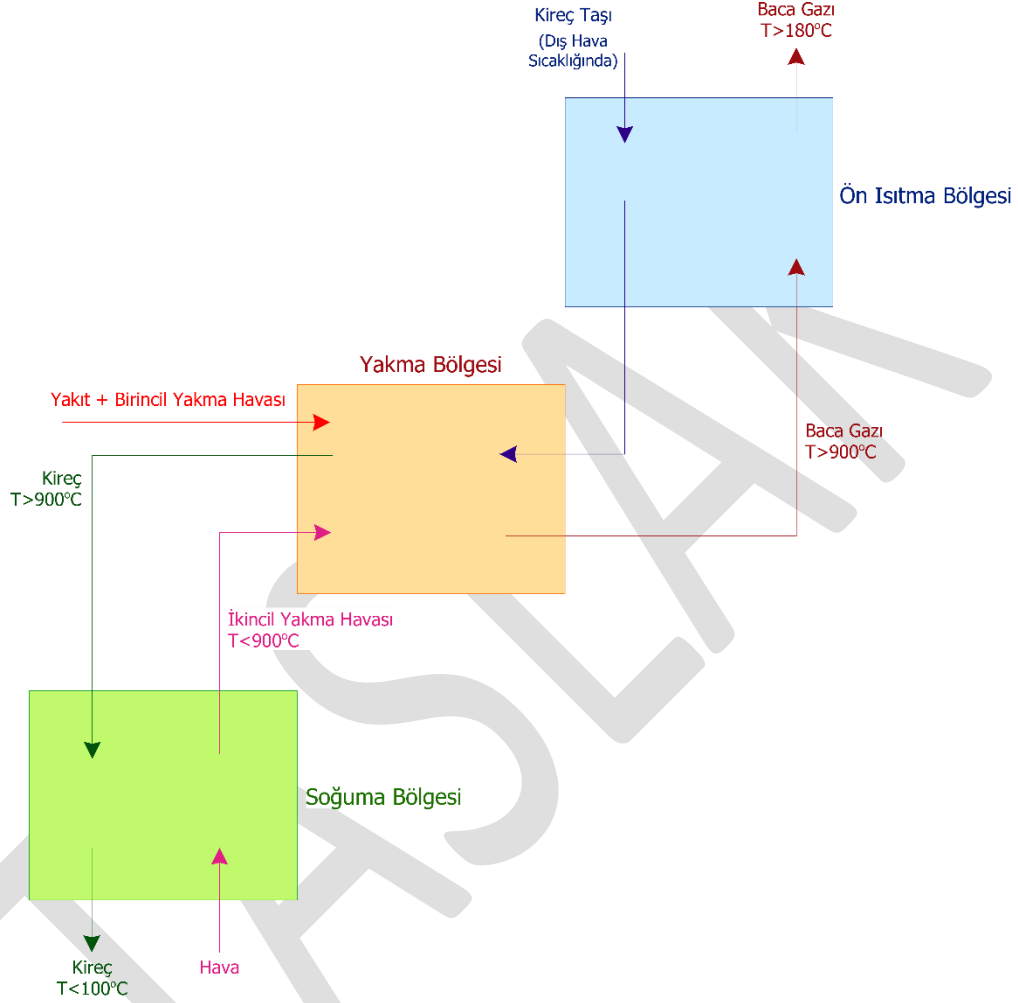
Kükürt oranı yüksek yakıtlar kullanılarak (baca gazlarında görülen SO₂ miktarına ilişkin kısıtlamalar izin verdiği ölçüde) düşük kükürtlü kireç üretilir.

Uzun döner fırınlar, yakıt kullanımı ve farklı kireç taşı boyutları kullanımı konusunda esneklik sağlayan, özellikle toz halindeki taşları dahi işleyebilen fırınlardır.

2.4.6. Ön Isıtıcılı Döner Fırınlar (PRK)

Döner fırınlara ön ısıtıcı eklenebilir; bunlar genellikle konvansiyonel uzun döner fırınlara göre oldukça kısadır (örneğin 40 ile 90 m). Radyasyon ve konveksiyon kayıplarının azalması ve atık gazlarda ısının daha fazla korunması nedeniyle ısı kullanımı azalır.

Şekil 8’de Ön Isıtıcılı Döner Fırının şematik görüntüsü verilmiştir.



Şekil 8. Ön Isıtıcılı Döner Fırının şematik görüntüsü

Aralarında dikey şaft ve hareketli ızgaranın da bulunduğu bir dizi ön ısıtıcı tasarımı geliştirilmiştir. Ön ısıtıcı, beslenen taş boyutlarına ve özelliklerine göre seçilmelidir. Pek çoğunda en az 10 mm’lik boyutlar kullanılabilir; bazılarında 6 mm’ye kadar düşen ebatlar kullanılmıştır ve bazıları zayıf taşları veya kırılmaya yatkın taşları tolere edememektedir.

2.4.7. Döner Ocaklı Fırınlar

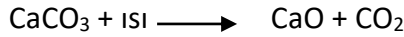
Günümüzde büyük ölçüde terk edilmiş olan bu fırın türü, çakıl taşı büyüklüğünde kireç elde etmek amacıyla kullanılmaktadır. Bu fırınlarda, kireç taşı taşıyan dairesel hareketli bir ocak bulunur. Dairesel ocağın üzerinde döner kireç taşı birçok brülör tarafından yakılır.

Ateşleme havası, baca gazlarındaki fazla ısı ile veya sönmemiş kireci soğutmak amacıyla kullanılarak önceden ısıtılır.

Döner fırınlar ve şaft fırınlara kıyasla daha düşük olan aşınma miktarı sayesinde, dönen ocaklı fırınlar daha fazla oranda çakıl taşı büyüklüğünde kireç üretebilmektedir.

2.5. Sönmemiş Kireç ve Dolomit Üretimi

Kireç, kalsiyum ve/veya magnezyum karbonatların 900 ile 1200 °C arasındaki sıcaklıklarda yakılmasıyla elde edilir. Katılaştırma (örneğin tam fırınlanmış kireç) işlemleri için, 1800 °C'a varan ısılara ulaşılması mümkündür. Bu ısılar, karbon dioksitin serbest kalması ve ortaya çıkan kalsiyum oksitin elde edilmesi için yeterince yüksektir. Kalsiyum karbonatın ayrışmasıyla meydana gelen bu kimyasal tepkimeye genellikle 'kalsinasyon' adı verilir ve aşağıdaki şekilde ifade edilir:



Bu nedenle, karbonun atılması ve yeterli kalma süresinin sağlanması için en azından 800 °C'lık bir yanma ısısı gereklidir. Kirecin/kireç taşının reaktifliğinin kontrol edilmesi için 1000 – 1200 °C sıcaklıkta yeterince uzun süre bekletilmesi şarttır.

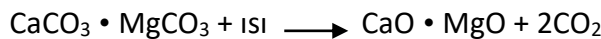
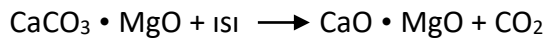
Sönmemiş kirecin reaktifliği, suyla girdiği tepkimenin boyutuyla ölçülür. Kirecin reaktifliği, hammaddeye ve işleme ilişkin bazı parametrelere bağlıdır. Bu parametreler:

- Yanma ısısı ve süresi
- Kireç taşının kristal yapısı
- Kireç taşının saflığı
- Fırın ve yakıt çeşidi

Kireç genellikle reaktifliğine bağlı olarak sınıflandırılır:

- Tam fırınlanmış
- Sert
- Orta
- Yumuşak

Dolomitin ve magnezyum/dolomitik kireç taşının ayrışma süreci çok daha karmaşıktır. Ayrışma bir ya da iki aşamada oluşabilir veya geçiş aşamaları gerektirebilir:



Dolomitin ve magnezyum/dolomitik kireç taşının ayrışması için gereken ısı genellikle 500 – 750°C arasındadır.

2.5.1. Kireç taşının fırında yakılması

Kireç taşının fırından geçirilme işlemi üç aşamaya ayrılabilir:

- Ön ısıtma bölümü: Kireç taşı, yanma bölgesinden çıkan ve yanma ürünleri, fazla hava ve yanmadan doğan CO₂'den meydana gelen gazlarla doğrudan temasa getirilerek, 800 °C'a kadar ısıtılır.
- Yanma veya kalsinasyon bölümü: Yakıt, soğutma bölümünden gelen sıcak hava ve (tasarıma bağlı olarak) yakıta eklenen 'ateşleme havası' ile yakılır. Bu bölümde elde edilen ısı >900 °C civarındadır. 800 ile 900 °C arasında, kireç taşının yüzeyi ayrışmaya başlar. Kireç taşının ayrışma ısısının üzerindeki ısılarda, örneğin 900 °C'ta, ayrışma parçaların yüzeylerinin altında meydana gelir. 900 °C'de, bu parçalar yanma bölümünden çıkarılır ve bazen içlerinde halen kireç taşı kalıntısı olduğu tespit edilir. Parçalar tamamen ayrışmaya uğradıysa ve hala yanma bölümünde bulunuyorlarsa, topaklaşma meydana gelir.
- Soğutma bölümü: Yanma bölümünden 900 °C'de çıkarılan sönmemiş kireç, soğutma havasıyla doğrudan temasa girerek soğutulur, ısınan bu hava ateşleme havası olarak kullanılır. Kireç bu bölümden çıktığında sıcaklığı 100 °C'nin altına düşmüş olur.

Kireç taşının fırında kalma süresi, fırının türüne ve hedeflenen ürüne bağlıdır. Bu süre altı saatten iki güne kadar değişebilmektedir.

Dolayısıyla, kireç taşının fırında ayrışma oranı; kireç taşının morfolojisi, kompozisyonu ve işlemin koşulları gibi unsurlara bağlıdır. Bu unsurlar:

- Kireç taşının kimyasal özellikleri
- Parça büyüklüğü ve şekli
- Yanma bölümünün ısı profili
- Gazlar ve parçalar arasındaki ısı değişim oranı

Kullanılan fırınların çoğu ya şaftlı ya da döner tasarıma sahiptir. Farklı çalışma esasına sahip başka fırın türleri de mevcuttur. Çoğu fırın sistemi, katıların ve gazların karşıt akımları prensibi üzerine kuruludur, bu da kirletici madde salınımını etkilemektedir.

2.5.2. Sönmemiş kirecin işlenmesi

Sönmemiş kirecin işleme nedeni, farklı piyasa segmentleri tarafından istenen kalitede ve parça büyüklüğünde seçenekler üretmektir. Eleme, kırma, pulverizasyon, öğütme, havayla sınıflandırma ve taşıma gibi bir takım işlemler uygulanır.

2.5.3. Kalsine Edilmiş Dolomit Üretimi

Dolomit hem şaft, hem de döner fırınlarda kalsine edilebilir. Üç farklı kalitede dolomit üretilir: az yanmış, tam yanmış ve yarı yanmış.

Az yanmış dolomit genellikle hem döner hem şaft fırınlarda üretilir. Az yanmış dolomitin üretim prensibi, yüksek kalsiyumlu sönmemiş kireç ile benzerdir. Kalsinasyon ısısının daha düşük ve dolomit ($MgCO_3$) çözünme sıcaklığının düşük olmasından dolayı daha az ısı kullanılır.

Tam yanmış dolomit iki dereceli üretilir. Refrakter üretiminde kullanılan saflığı yüksek derece, dolomitin döner ya da şaft fırınlarda 1800 °C'a kadar ulaşan sıcaklıklarda kalsine edilmesi ile yapılır. "Döküntü" derecesi, dolomitin genellikle döner fırında %5 – 10 oranında demir oksitle birlikte 1400 – 1600 °C sıcaklıkta kalsinasyonu ile üretilir. Bu proseslerin her ikisinde de oluşan baca gazları, diğer kireç fırınlarına göre daha yüksek sıcaklıktadır.

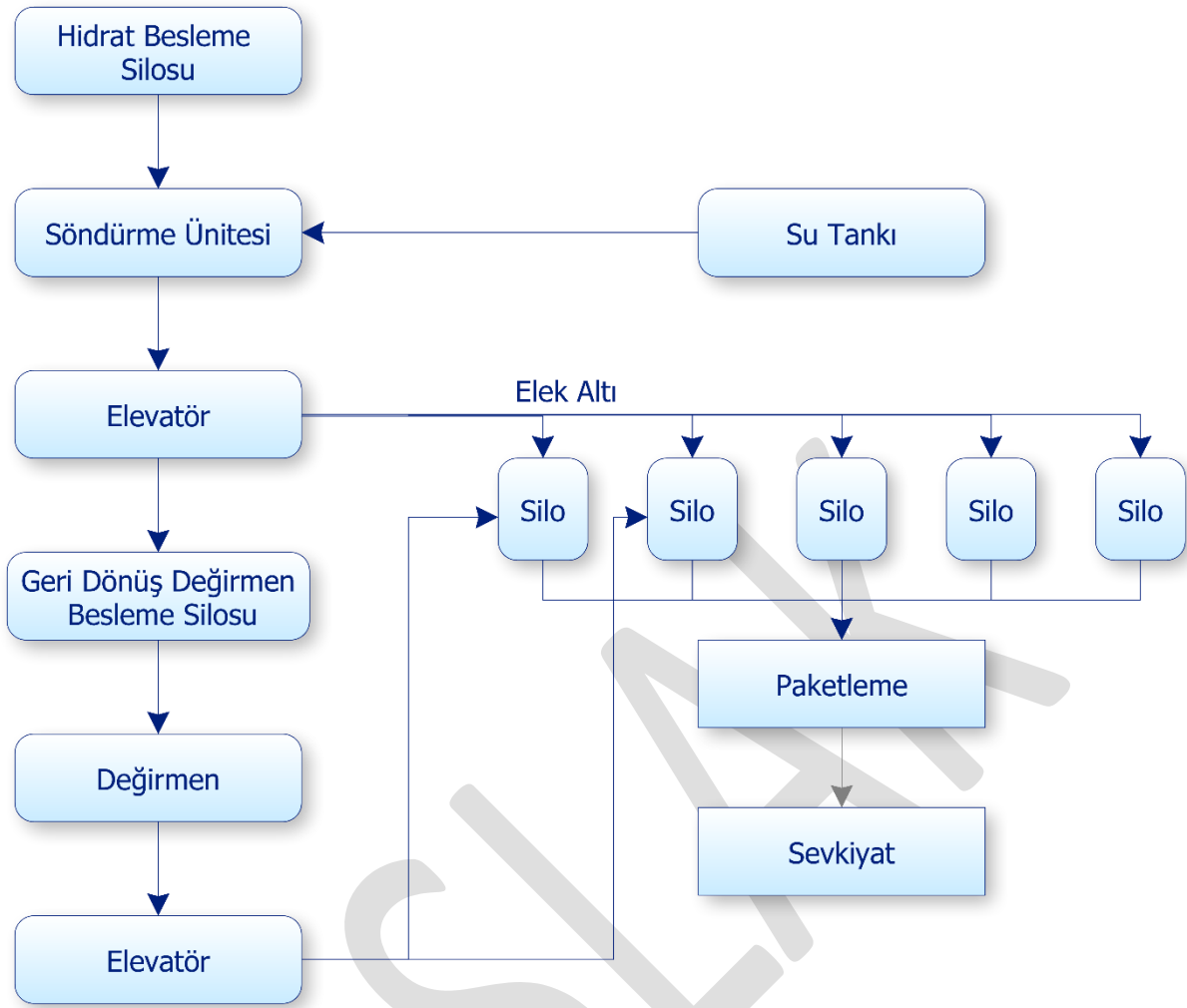
Yarı yanmış dolomit ($CaCO_3 \bullet MgO$), dolomitin yaklaşık 650 °C'ta yavaş kalsinasyonu ile elde edilir. Nispeten daha az miktarda üretilir.

2.6. Sönmemiş Kirecin Hidratasyonu ve Söndürülmesi

Kirecin söndürülmesi, su ile işlem görmesi yani bir hidratör içinde kalsiyum oksite su eklenmesi anlamına gelir. Eklenen suyun miktarı, sönmeme reaksiyonu için gereken tam oranlı miktarın yaklaşık iki katı kadardır. Fazla su konmasının amacı, aşağıda gösterilen tepkime sırasında ortaya çıkan ısının buharlaşma ile dengelenmesidir:



Hidratör içinde, kireci suda kuvvetle karıştırmaya yarayan döner kanatlar mevcuttur. 1 kg kalsiyum oksit başına 1.14 MJ üreten kuvvetli bir egzotermik tepkime meydana gelir. Söndürme işlemi, nihai ürünün kuru bir toz olmasını sağlayacak şekilde düzenlenir. Bu işlemden sonra, ürün bir ayırıcıya taşınır. Kalın parçaların bir kısmı veya tümü saklanabilir, öğütülüp yeniden kullanılabilir. Ürünler silolarda depolanır. Şekil 9'da kirecin hidratasyon ve söndürülmesi işlemleri bir akım şeması olarak verilmiştir.



Şekil 9. Kirecin hidratasyon ve söndürülmesi işlemlerinin akım şeması

2.6.1. Kireç Kaymağı ve Kireç Hamurunun Üretimi

Kireç kaymağı ve kireç hamuru, kirecin fazlaca suyla söndürülmesi yoluyla elde edilir. Söndürme işlemi, hem parçalar halinde, hem sürekli kireç söndürme makinelerinde yapılabilir. Kireç kaymağı terimi, sönmüş kireçle sudan meydana gelen karışıma verilen isimdir. Kireç kaymağında, ağırlık itibarıyla %40'a varan miktarda katı madde bulunabilir. Kireç hamuru ise % 55 – 70 arasında katı madde içerir. Yarı akışkan durumdaki kireç hamuruna bazen kireç macunu adı verilir.

Binalardaki harçlar ve kimyasal tepkimelerdeki reaksiyon maddeleri gibi birçok uygulama için, kireç bir hidroksit olarak şerbet veya macun halinde kullanılır. Kireç kullanıcıları, kolaylık açısından sönmemiş kireç kullanmak yerine toz halindeki sönmüş kireci suyla karıştırmayı tercih etmektedirler.

2.7. Hidrolik Kireç Üretimi

Doğal hidrolik kireçler, az ya da çok silis, alümin ve demir içeren silisli veya killi kireçtaşlarından üretilir. Kireçtaşlarında tipik olarak rastlanan seviyeler: SiO_2 : % 4 - 16, Al_2O_3 : % 1 - 8 ve Fe_2O_3 : % 0,3 – 6. Kalsiyum artı magnezyum karbonat içeriği % 78 ile 92 arasında değişebilir.

Kireç taşı genellikle şaft fırınlarda kalsine edilir. Fırın, serbest kirecin topaklanmadan mümkün olan en fazla miktarda silis ve alüminin reaksiyona girmesini sağlamak için yakından kontrol edilmelidir. Tipik kalsinasyon sıcaklıkları 950 – 1250 °C'tır.

Kalsine edilen kireç yeterince su ile hidratlanarak serbest CaO 'i Ca(OH)_2 'ye dönüştürür. Serbest CaO içeriği %10 - 15'ten fazla ise oluşan sert topaklar bölünerek toza dönüşür. Aksi halde, kirecin hidratasyondan önce öğütülmesi gerekir. Hidratlı ürünün de istenen incelik derecesi ve sertleşme hızını elde edebilmek amacıyla öğütülmesi gerekebilir.

2.8. Depolama ve Paketleme

Sönmemiş kireç tercihen kuru ortamlarda ve hava ile sönme işleminin önlenmesi amacıyla hava akımı olmayan yerlerde depolanmalıdır. Hidratasyon ısı açığa çıkardığından ve genleşmeye neden olduğundan ve her iki durumun da tehlikeli olmasından dolayı, suyun kireçten uzak tutulması için büyük dikkat sarf edilmelidir.

Hava basınçlı boşaltma araçları doğrudan depolama bunkerine üfleyebilmektedir. Bunkerde aktarılan havadan tozun ayrıştırıldığı bir filtre bulunur. Filtre hava koşullarına dayanıklı ve su geçirmez olmalıdır. Toplanan toz bunkere geri boşaltılabilir. Bir güvenlik tedbiri olarak bunkere basınç/vakum giderici cihaz takılır.

Hidratlı kirecin depolanmasında kuru ve hava akımı olmayan yerler tercih edilmelidir. Kağıt ambalajdaki hidratın, nemden dolayı bozulmasını ve hidratlı kirecin yeniden karborasyonunu önlemek için üzeri kapalı olarak depolanması tercih edilir. Big bag kullanıldığında, hasardan kaçınmak için üzeri kapalı saklanmalıdır. Hidratlı kireç kemerleşme eğiliminde olduğundan, bunun önlenmesi için havalandırma pedleri, vibratörler ve mekanik aletler gibi uygun kemer kırıcı aletler yerleştirilir.

3. EMİSYON KAYNAKLARI

Kireç taşının temin edildiği açık ocaklarda patlama, sökme, kırma, eleme, taşıma, yükleme ve depolama işlemleri sırasında yüksek miktarda toz emisyonu oluşur. Ayrıca tesiste üretim aşamasında taşıma bantları ve aktarma noktaları da rüzgar etkisi ile önemli toz kaynağı olabilir.

Yüksek enerji ihtiyacı olan kalsinasyon fırınlarında kullanılan yakıt türlerine göre toz, kükürt dioksit, karbon monoksit ve azot oksitler gibi kirleticiler oluşur. Fırınlarda petrol kokunun yakılması durumunda ise ilaveten organik kirleticiler ve özel tozlar (ağır metaller) oluşur. Ek yakıt olarak atıktan türetilmiş yakıtların kullanılması durumunda ise yukarıdaki kirleticilere ek olarak atık türüne göre inorganik klor ve flor, polisiklik aromatik hidrokarbonlar, dioksinler ve furanlar da oluşur.

Kirecin (sönmüş veya sönmemiş) istenen ebatlarda toz haline getirilmesi esnasında kullanılan öğütücü ve eleklerden, ürünün taşınması ve paketlenmesi aşamalarında ise elevatör ve bantlardan toz oluşmaktadır.

İşletmelerde kullanılan katı yakıtların hazırlanması ve depolanması işlemlerinde de toz emisyonları oluşmaktadır.

4. EMİSYON AZALTIM/KONTROL TEKNİKLERİ

Kireç fabrikalarındaki emisyon kaynaklarını; hammadde ve yakıt hazırlama; kireç fırını ve alan kaynaklar şeklinde sınıflandırmak mümkündür.

Hammadde ve yakıt hazırlama işlemlerinde en önemli emisyon, hammadde ve katı yakıtların kırma, eleme ve öğütme işlemleri sırasında oluşabilecek toz emisyonlarıdır. Bu işlemler sırasında tozun olduğu noktalarda emiş sistemleri ile tozlar toplanarak bir toz kontrol sisteminden geçirilerek toz emisyonu azaltılabilir. Bu tesisler için en yaygın kullanılan sistem torba filtrelerdir. Bunun dışında elektrostatik filtreler ve sulu sistem toz kontrol sistemleri de kullanılabilir. Toz toplamanın yeterli olmadığı açık ünitelerde uygun toz bastırma teknikleri (ıslak veya kuru) kullanılabilir.

Kireç taşının kalsinasyonu sırasındaki toz oluşumu, kireç taşı beslemesinde ince bölünen partiküllerden, kireç taşının fırın içinde termal ve mekanik degradasyonundan ve daha düşük bir oranda olmakla birlikte, yakıt külünden kaynaklanır. Bu emisyonların kontrolü için de siklon, ıslak ayırıcı, torba filtre ve elektrostatik filtre gibi toz tutma teknikleri kullanılır.

Tesis içi toz emisyonları genellikle hammaddenin, yakıtın, kirecin depolanmasından ve işlenmesinden veya üretim tesisindeki araçlardan kaynaklanır. Muhtemel yaygın toz kaynaklarını en aza indirmek için, üretim tesisi yerleşiminin mümkün olduğunca basit ve doğrusal olacak şekilde planlanması tavsiye edilmektedir.

Alan kaynak olarak tanımlanan, açıkta malzeme depolama ve tesis içi yollardan kaynaklanan toz emisyonlarının azaltılması amacıyla tesis içi yollar kaplamalı olmalı, temizlenmeli ve toz bastırma uygulanmalıdır. Ayrıca depolama alanlarında rüzgar kesici perdeler ve toz bastırma sistemleri kullanılmalıdır. Daha çok ince malzemelerin toz oluşturma ihtimali olduğundan ince malzemeler mümkün olduğunca kapalı alanlarda stoklanmalıdır. Toz emisyonlarının azaltılması ve kontrolünün kolaylaştırılması amacıyla kırma-eleme faaliyetlerinin tamamen kapalı alanlarda gerçekleştirilmesi önerilir.

5. ÖLÇÜM VE İZLEME

Kireç üretim tesislerinde ölçülmesi ve izlenmesi gereken kirleticiler kaynaklarına göre Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1. Kireç üretim tesislerinde emisyon kaynakları ve izlenecek kirleticiler

Emisyon kaynağı (Ölçüm noktası)	İzlenecek kirleticiler	İzleme periyodu	Sürekli izleme ¹
Kırma-eleme, yükleme-boşaltma, öğütme, depolama, paketleme ve yakıt hazırlama ünitelerine ait bacalar	Toz	İzin + Periyodik	
Fırın Bacası (kömür, fuel oil, doğal gaz kullanan tesisler)	Toz, SO ₂ , NO _x , CO, TOK, özel toz emisyonları (Hg, Cd, Tl, As, Sb, Pb, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, V)	İzin + Periyodik	Toz
Fırın Bacası (Petrokok kullanan tesisler)	Toz, SO ₂ , NO _x , CO, TOK, PAH, özel toz emisyonları (Hg, Cd, Tl, As, Sb, Pb, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, V)	İzin + Periyodik	Toz
Fırın Bacası (Atıktan türetilen yakıtları kullanan tesisler)	Toz, SO ₂ , NO _x , CO, TOK, PCDD/PCDF, PAH, HCl, HF, özel toz emisyonları (Hg, Cd, Tl, As, Sb, Pb, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, V)	İzin + Periyodik	Toz
Baca Dışı Kaynaklar	Yönetmelik EK-2'deki ilgili hükümler uygulanır.		

¹ EK-4'deki hükümlere de bakılmalıdır.

6. KAYNAKLAR

- Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, 2009. Sanayi Kaynaklı Hava Kirliliğinin Kontrolü Yönetmeliği.
- Frauke Schorcht, Ioanna Kourti, Bianca Maria Scalet, Serge Roudier, Luis Delgado Sancho, 2013. Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Production of Cement, Lime and Magnesium Oxide, JRC Reference Reports, Industrial Emissions Directive 2010/75/EU, Spain.
- TA LUFT, 2002. “Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit”, Almanya Hava Kirliliği Kontrolü Teknik Talimatnamesi - TA Luft).
- Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, 2017. Atıkların Yakılmasına İlişkin Yönetmelik
- Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, 2011. Sürekli Emisyon Ölçüm Sistemleri Tebliği
- Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, 2014. SEÖS Çevrimiçi İzlenmesi Genelgesi (2014/12)