

46440

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**DOĞAL SORBENTLERİN REJENERASYON VE AKTİVASYON
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

Yük. Müh. Burak DÜRÜS

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 25 Temmuz 1995

Tezin Savunulduğu Tarih : 28 Ağustos 1995

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Sadriye KÜÇÜKBAYRAK

Diğer Jüri Üyeleri : Doç. Dr. Sabriye PİŞKİN

Doç. Dr. Ayşegül ERSOY-MERİÇBOYU

**F.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ**

AĞUSTOS 1995

ÖNSÖZ

Bu çalışmada, günümüzün en önemli sorunlarından biri olan, kükürt dioksit'in yarattığı hava kirliliğinin önlenmesine yönelik olarak Türkiye'nin değişik yörelerinden toplanan kireçtaşı ve dolomit numunelerinin aktivasyon ve geri kazanım (rejenerasyon) özellikleri ile aktiflenmiş numunelerin sülfatasyon kinetiği araştırılmıştır.

Bana, bu konuda çalışma olanağı sağlayan, sahip olduğu bilgi ve deneyimleriyle karşılaştığım zorlukları daima büyük bir sabırla çözümleyen, tezimin ortaya çıkıp şekillenmesinde en büyük paya sahip olan Sayın Hocam Prof.Dr. Sadriye KÜÇÜKBAYRAK'a çok teşekkür ederim.

Ayrıca, yakın ilgisini daima hissettiğim, tüm üniversite yaşamım boyunca kişiliği ve tecrübesi ile örnek aldığım Sayın Hocam Prof.Dr. Enis KADIOĞLU'na teşekkür edebilmek benim için bir onurdur.

Değerli fikirleri ile tezimin şekillenmesindeki katkılarından dolayı Doç. Dr. Ayşegül ERSOY-MERİÇBOYU'na bu vesile ile teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalarım sırasındaki yardımlarından dolayı Dr. Çiğdem ŞENTORUN , Kim. Yük. Müh. Nilgün KARATEPE, Kim. Yük. Müh. Reha YAVUZ, Kim. Yük. Müh. Serdar YAMAN'a teşekkürü bir borç bilirim.

Tezimin yazım aşamasında yardımlarından büyük ölçüde yararlandığım Kim. Yük. Müh. Ayşe ARİFOĞLU'na ile manevi desteğinden dolayı Kim. Yük. Müh. Hanzade AÇMA'ya ve tüm yardımları için Kim. Müh. Fatih ÖNDER'e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Her türlü maddi ve manevi özveride bulunarak bugünlere gelmemde büyük katkıları olan, her konuda beni daima destekleyen aileme her zaman derin bir minnet ve şükran borçluyum.

Temmuz, 1995

Burak DÜRÜS

İÇİNDEKİLER

ŞEKİL LİSTESİ	vi
TABLO LİSTESİ	viii
ÖZET	xi
SUMMARY	xii
BÖLÜM 1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
BÖLÜM 2. KIREÇTAŞI VE DOLOMIT	5
2.1. Kireçtaşı	5
2.1.1. Kireçtaşının Oluşumu	5
2.1.2. Kireçtaşının Sınıflandırılması	6
2.1.3. Kireçtaşının Fiziksel Özellikleri	7
2.2. Dolomit	7
2.2.1. Dolomit'in Bileşimi	7
2.2.2. Dolomit'in Oluşumu	8
2.2.3. Dolomit'in Fiziksel Özellikleri	10
2.3. Türkiye'deki Kireçtaşı ve Dolomit Rezervlerinin Bölgesel Dağılımı	10
BÖLÜM 3. KALSİNASYON VE SÜLFATASYON	12
3.1. Dolomit İle Kireçtaşının Kalsinasyonu	12
3.1.1. Tepkimede Tüketilen Enerji	13
3.1.2. Isıtma Sırasında Tanecik Yapısında Oluşan Değişimler	13
3.1.3. Tane Boyutunun Etkisi	14
3.1.4. Sıcaklık ve Sürenin Etkisi	15
3.1.5. Ağırlık Kaybı ve Gözeneklilik	16
3.1.6. Safsızlıkların Etkisi	17
3.2. Dolomit ile Kireçtaşının Bozunma Kinetiği	17
3.2.1. Coats-Redfern Yöntemi	19
3.2.2. Freeman-Carroll Yöntemi	20
3.2.3. Horowitz-Metzger Yöntemi	21

3.2.4. Dharwadkar-Karkhanavala Yöntemi	22
3.2.5. Zsakó Tarafından Düzenlenmiş Doyle Yöntemi	22
3.3. Dolomit ile Kireçtaşı'nın Sülfatasyonu	25
3.3.1. Sülfatasyon Tepkimesinin Mekanizması	25
3.3.2. Sorbentin Kimyasal Özelliklerinin Etkisi	27
3.3.3. Sorbentin Fiziksel Özelliklerinin Etkisi	28
3.4. Sülfatasyon Kinetiği	29
3.4.1. Sülfatasyon Kinetiği Konusunda Yapılan Çalışmalar ve Kullanılan Teorik Modeller	31
BÖLÜM 4. DOLOMİT İLE KİREÇTAŞININ AKTİVASYONU	33
4.1. Giriş	33
4.2. Aktivasyon Yöntemleri	33
4.2.1. Kalsinasyon Sırasında Uygulanan Yöntemler	33
4.2.1.1. Uygun Kalsinasyon Koşullarının Belirlenmesi	33
4.2.1.2. İnorganik Tuzlarla Kalsinasyon	35
4.2.2. Kalsinasyon Sonrası Uygulanan Yöntemler	38
4.2.2.1. Hidratlama Yöntemi	38
4.2.3. Sülfatasyon Sonrası Uygulanan Yöntemler	39
4.3. Aktivasyon İşleminin Mekanizması	39
BÖLÜM 5. DOLOMİT İLE KİREÇTAŞININ GERİ KAZANILMASI	43
5.1. Geri Kazanım Mekanizması	43
BÖLÜM 6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	48
6.1. Kireçtaşı ve Dolomit Numunelerine Uygulanan Analizler	48
6.1.1. Civa Porozimetre ile Gözeneklilik Ölçümü	48
6.2. Aktivasyon Deney Koşulları	54
6.2.1. Hidratlama Yoluyla Aktivasyon	54
6.2.2. İnorganik Tuz İlavesi ile Aktivasyon	55
6.3. Termogravimetrik Analiz Cihazı Kullanılarak Gerçekleştirilen Kalsinasyon Deneylerinin Koşulları	56
6.4. Sülfatasyon Deneylerinin Koşulları	56
6.4.1. Hidratlama Yoluyla Aktiflenmiş Numunelerin Sülfatasyonu	56

6.4.2. Termogravimetrik Analiz Cihazı Kullanılarak	
Gerçekleştirilen Sülfatasyon Deneylerinin Koşulları	58
6.5. Geri Kazanım Deneylerinin Koşulları	59
6.6. Sonuçların Değerlendirilmesi	60
6.6.1. Hidratlama Yoluyla Aktivasyon Sonuçları	60
6.6.2. İnorganik Tuz İlavesi ile Aktivasyonun Sonuçları	62
6.6.3. İnorganik Tuz İlavesi ile Aktiflenen Sorbent	
Numunelerinin Sülfatasyon Sonuçları	63
6.6.4. Hidratlama Yöntemi ile Aktiflenen Sorbent	
Numunelerinin Sülfatasyon Sonuçları	63
6.6.5. TG Eğrilerinden Elde Edilen Kinetik Sonuçların	
Değerlendirilmesi	65
6.6.6. TG Sülfatasyon Sonuçlarının Değerlendirilmesi	77
6.6.6.1. TG Eğrilerinden Elde Edilen Kinetik	
Sonuçlar ve Tepkimenin Modellenmesi	84
6.6.7. Geri Kazanım Sonuçlarının Değerlendirilmesi	99
SONUÇLAR	105
KAYNAKLAR	109
EKLER	121
ÖZGEÇMİŞ	140

ŞEKİL LİSTESİ

- Şekil 3.1. Ingraham ve Marier'e Göre Sülfatasyon Tepkimesinin İzleyebileceği Yollar
- Şekil 3.2. Kireçtaşının Sülfatasyonu
- Şekil 6.1. Gözeneklilik Ölçümünün Yapıldığı Civa Porozimetresi
- Şekil 6.2. Gözeneklilik Ölçümünde Kullanılan Numune Kabı
- Şekil 6.3. TG Ünitesinin Kesiti
- Şekil 6.4. Orijinal ve Aktiflenmiş K09 Numunesinin Dönüşüm-Zaman Grafiği
- Şekil 6.5. Orijinal ve Aktiflenmiş K11 Numunesinin Dönüşüm-Zaman Grafiği
- Şekil 6.6. Orijinal ve Aktiflenmiş K13 Numunesinin Dönüşüm-Zaman Grafiği
- Şekil 6.7. Orijinal ve Aktiflenmiş K26 Numunesinin Dönüşüm-Zaman Grafiği
- Şekil 6.8. Orijinal ve Aktiflenmiş K30 Numunesinin Dönüşüm-Zaman Grafiği
- Şekil 6.9. Orijinal ve Aktiflenmiş K32 Numunesinin Dönüşüm-Zaman Grafiği
- Şekil 6.10. Orijinal ve Aktiflenmiş Numunelerin Sülfatasyon Süreleri
- Şekil 6.11. Orijinal ve Aktiflenmiş Numunelerin Sülfatasyon Oranları
- Şekil 6.12. Deiyonize Su İle Aktiflenmiş K09 Numunesi İçin Deneysel Veriler İle Model Denklemlerin Uyumu
- Şekil 6.13. Tuz Çözeltisi İle Aktiflenmiş K09 Numunesi İçin Deneysel Veriler İle Model Denklemlerin Uyumu
- Şekil 6.14. Deiyonize Su İle Aktiflenmiş K30 Numunesi İçin Deneysel Veriler İle Model Denklemlerin Uyumu
- Şekil 6.15. Deiyonize Su İle Aktiflenmiş K26 Numunesi İçin Deneysel Veriler İle Model Denklemlerin Uyumu
- Şekil 6.16. Tuz Çözeltisi İle Aktiflenmiş K30 Numunesi İçin Deneysel Veriler İle Model Denklemlerin Uyumu
- Şekil 6.17. Orijinal K09 Numunesi İçin Deneysel Veriler İle Model Denklemlerin Uyumu
- Şekil 6.18. Trona Çözeltisi İle Aktiflenmiş K09 Numunesi İçin Deneysel Veriler İle Model Denklemlerin Uyumu
- Şekil 6.19. Trona Çözeltisi İle Aktiflenmiş K11 Numunesi İçin Deneysel Veriler İle Model Denklemlerin Uyumu

- Şekil 6.20. Trona Çözeltisi İle Aktiflenmiş K26 Numunesi İçin Deneysel Veriler İle Model Denklemlerin Uyumu
- Şekil 6.21. Orijinal K30 Numunesi İçin Deneysel Veriler İle Model Denklemlerin Uyumu
- Şekil 6.22. Tuz Çözeltisi İle Aktiflenmiş K32 Numunesi İçin Deneysel Veriler İle Model Denklemlerin Uyumu
- Şekil 6.23. Orijinal K11 Numunesi İçin Deneysel Veriler İle Model Denklemlerin Uyumu
- Şekil 6.24. Deiyonize Su İle Aktiflenmiş K11 Numunesi İçin Deneysel Veriler İle Model Denklemlerin Uyumu
- Şekil 6.25. Tuz Çözeltisi İle Aktiflenmiş K11 Numunesi İçin Deneysel Veriler İle Model Denklemlerin Uyumu
- Şekil 6.26. Orijinal K13 Numunesi İçin Deneysel Veriler İle Model Denklemlerin Uyumu
- Şekil 6.27. Deiyonize Su İle Aktiflenmiş K13 Numunesi İçin Deneysel Veriler İle Model Denklemlerin Uyumu
- Şekil 6.28. Tuz Çözeltisi İle Aktiflenmiş K13 Numunesi İçin Deneysel Veriler İle Model Denklemlerin Uyumu
- Şekil 6.29. Trona Çözeltisi İle Aktiflenmiş K13 Numunesi İçin Deneysel Veriler İle Model Denklemlerin Uyumu
- Şekil 6.30. Orijinal K26 Numunesi İçin Deneysel Veriler İle Model Denklemlerin Uyumu
- Şekil 6.31. Tuz Çözeltisi İle Aktiflenmiş K26 Numunesi İçin Deneysel Veriler İle Model Denklemlerin Uyumu
- Şekil 6.32. Trona Çözeltisi İle Aktiflenmiş K30 Numunesi İçin Deneysel Veriler İle Model Denklemlerin Uyumu
- Şekil 6.33. Orijinal K32 Numunesi İçin Deneysel Veriler İle Model Denklemlerin Uyumu
- Şekil 6.34. Deiyonize Su İle Aktiflenmiş K32 Numunesi İçin Deneysel Veriler İle Model Denklemlerin Uyumu
- Şekil 6.35. Trona Çözeltisi İle Aktiflenmiş K32 Numunesi İçin Deneysel Veriler İle Model Denklemlerin Uyumu
- Şekil 6.36. K30 Numunesine Uygulanan Geri Kazanım İşlemlerinin Toplam Yüzey Alanı ve Toplam Gözenek Hacmine Etkileri
- Şekil 6.37. K36 Numunesine Uygulanan Geri Kazanım İşlemlerinin Toplam Yüzey Alanı ve Toplam Gözenek Hacmine Etkileri

TABLO LİSTESİ

- Tablo 1.1. Doğal Sorbentlerin Oluşum Yörelere ve Türleri
- Tablo 2.1. Türkiye'deki Zengin Kireçtaşı ve Dolomit Rezervleri
- Tablo 6.1. Sorbent Numunelerinin Kimyasal Analiz Sonuçları
- Tablo 6.2. 1173 K Sıcaklıkta Kalsine Olmuş Sorbent Numunelerinin Yoğunluk, Gözeneklilik, Yüzey Alanı ve Ortalama Gözenek Çapı Değerleri
- Tablo 6.3. Aktive Edilmiş Sorbent Numunelerinin Gözeneklilik, Ortalama Gözenek Çapı ve Toplam Yüzey Alanı Değerleri
- Tablo 6.4. Orijinal Halde ve NaCl Çözeltisi İle Aktiflenmiş İki Kireçtaşı Numunesinin Ortalama Gözenek Çapı ve Toplam Yüzey Alanları
- Tablo 6.5. Orijinal Halde ve Aktiflenmiş Kireçtaşlarının Sülfatasyon Sonuçları
- Tablo 6.6. Orijinal Halde ve Aktiflenmiş Numunelerin Sülfatasyon Miktarları İle Sülfatasyon Değişim Oranları
- Tablo 6.7. Katı Faz Bozunma Kinetiği Hesaplamalarında Kullanılan Teorik Modeller
- Tablo 6.8. Deiyonize Su İle Aktive Edilmiş Sorbent Numunelerinin Azot Atmosferindeki Bozunma Tepkimesi İcin Coats-Redfern Yöntemine Göre Hesaplanan Kinetik Değişkenler
- Tablo 6.9. Ağırlıkça % 2 Tuz İçeren Çözelti İle Aktive Edilmiş Sorbent Numunelerinin Azot Atmosferindeki Bozunma Tepkimesi İcin Coats-Redfern Yöntemine Göre Hesaplanan Kinetik Değişkenler
- Tablo 6.10. Ağırlıkça % 2 Trona İçeren Çözelti İle Aktive Edilmiş Sorbent Numunelerinin Azot Atmosferindeki Bozunma Tepkimesi İcin Coats-Redfern Yöntemine Göre Hesaplanan Kinetik Değişkenler
- Tablo 6.11. Deiyonize Su İle Aktive Edilmiş Sorbent Numunelerinin Azot Atmosferindeki Bozunma Tepkimesi İcin Freeman-Carroll Yöntemine Göre Hesaplanan Kinetik Değişkenler
- Tablo 6.12. Ağırlıkça % 2 Tuz İçeren Çözelti İle Aktive Edilmiş Sorbent Numunelerinin Azot Atmosferindeki Bozunma Tepkimesi İcin Freeman-Carroll Yöntemine Göre Hesaplanan Kinetik Değişkenler
- Tablo 6.13. Ağırlıkça % 2 Trona İçeren Çözelti İle Aktive Edilmiş Sorbent Numunelerinin Azot Atmosferindeki Bozunma Tepkimesi İcin Freeman-Carroll Yöntemine Göre Hesaplanan Kinetik Değişkenler

- Tablo 6.14. Deiyonize Su İle Aktive Edilmiş Sorbent Numunelerinin Azot Atmosferindeki Bozunma Tepkimesi İçin Horowitz-Metzger Yöntemine Göre Hesaplanan Kinetik Değişkenler
- Tablo 6.15. Ağırlıkça % 2 Tuz İçeren Çözelti İle Aktive Edilmiş Sorbent Numunelerinin Azot Atmosferindeki Bozunma Tepkimesi İçin Horowitz-Metzger Yöntemine Göre Hesaplanan Kinetik Değişkenler
- Tablo 6.16. Ağırlıkça % 2 Trona İçeren Çözelti İle Aktive Edilmiş Sorbent Numunelerinin Azot Atmosferindeki Bozunma Tepkimesi İçin Horowitz-Metzger Yöntemine Göre Hesaplanan Kinetik Değişkenler
- Tablo 6.17. Deiyonize Su İle Aktive Edilmiş Sorbent Numunelerinin Azot Atmosferindeki Bozunma Tepkimesi İçin Dharwadkar- Karkhanavala Yöntemine Göre Hesaplanan Kinetik Değişkenler
- Tablo 6.18. Ağırlıkça % 2 Tuz İçeren Çözelti İle Aktive Edilmiş Sorbent Numunelerinin Azot Atmosferindeki Bozunma Tepkimesi İçin Dharwadkar- Karkhanavala Yöntemine Göre Hesaplanan Kinetik Değişkenler
- Tablo 6.19. Ağırlıkça % 2 Trona İçeren Çözelti İle Aktive Edilmiş Sorbent Numunelerinin Azot Atmosferindeki Bozunma Tepkimesi İçin Dharwadkar- Karkhanavala Yöntemine Göre Hesaplanan Kinetik Değişkenler
- Tablo 6.20. Deiyonize Su İle Aktive Edilmiş Sorbent Numunelerinin Azot Atmosferindeki Bozunma Tepkimesi İçin Zsakó Yöntemine Göre Hesaplanan Kinetik Değişkenler
- Tablo 6.21. Ağırlıkça % 2 Tuz İçeren Çözelti İle Aktive Edilmiş Sorbent Numunelerinin Azot Atmosferindeki Bozunma Tepkimesi İçin Zsakó Yöntemine Göre Hesaplanan Kinetik Değişkenler
- Tablo 6.22. Ağırlıkça % 2 Trona İçeren Çözelti İle Aktive Edilmiş Sorbent Numunelerinin Azot Atmosferindeki Bozunma Tepkimesi İçin Zsakó Yöntemine Göre Hesaplanan Kinetik Değişkenler
- Tablo 6.23. Deiyonize Su İle Aktive Edilmiş Kireçtaşı Numunelerinin Azot Atmosferindeki Tepkimeleri İçin Hesaplanan Kinetik Değişkenler İle Korelasyon Katsayıları ve Standart Sapma Değerlerinin Değişim Aralıkları
- Tablo 6.24. Ağırlıkça % 2 Tuz İçeren Çözelti İle Aktive Edilmiş Kireçtaşı Numunelerinin Azot Atmosferindeki Tepkimeleri İçin Hesaplanan Kinetik Değişkenler İle Korelasyon Katsayıları ve Standart Sapma Değerlerinin Değişim Aralıkları

- Tablo 6.25. Ağırlıkça % 2 Trona İçeren Çözelti İle Aktive Edilmiş Kireçtaşı Numunelerinin Azot Atmosferindeki Tepkimeleri İçin Hesaplanan Kinetik Değişkenler İle Korelasyon Katsayıları ve Standart Sapma Değerlerinin Değişim Aralıkları
- Tablo 6.26. Orijinal ve Aktive Edilmiş Kireçtaşlarının Sülfatasyon Sonuçları
- Tablo 6.27. Sorbent Numunelerinin Sülfatasyon ve Geri Kazanım İşlemleri Sonrası Saptanan Kükürt İçerikleri (%)
- Tablo 6.28. Sorbent Numunelerinin Sülfatasyon ile Geri Kazanım Verimleri
- Tablo 6.29. Geri Kazanım İşlemlerinin K30 Numunesinin Yüzey Alanı ve Gözenek Çapına Etkileri
- Tablo 6.30. Geri Kazanım İşlemlerinin K36 Numunesinin Yüzey Alanı ve Gözenek Çapına Etkileri



ÖZET

Kömürün sabit veya akışkan yataklı bir yakıcıda yakılması sırasında sisteme kireçtaşı veya dolomit ilavesi, kükürtlü bileşiklerin yarattığı hava kirliliğini önlemek amacıyla gerçekleştirilen en yaygın uygulamadır.

Yurdumuzun hemen her yöresinde bulunan zengin kireçtaşı ve dolomit yatakları, yüksek kükürt içerikli linyitlerimizin yakılması sonucu oluşan kükürt dioksit'in yarattığı hava kirliliğini önleme konusunda önemli bir potansiyel oluşturmaktadır.

Kireçtaşı ve dolomit'in kalsinasyonu sonucu oluşan kalsiyum oksit'in tamamı kalsiyum sülfat'a dönüşmemekte; bunun sonucu olarak, kullanılan sorbent miktarı artmakta ve çok miktarda katı atık ortaya çıkmaktadır. Kullanılmış kireçtaşı ve dolomit'in geri kazanılması veya kalsiyum oksit'in sülfata dönüşümünün yükseltilmesi, harcanan sorbent miktarını, buna bağlı olarak da katı atık miktarını azaltmaktadır.

Bu çalışmada Türkiye'nin değişik yörelerinden toplanmış olan 20 kireçtaşı ve 6 dolomit numunesinin aktivasyon özellikleri incelenmiştir.

Farklı yöntemler ile aktiflenen kireçtaşı ve dolomitlerden ısı bozunma sonucu oluşan sorbentlerin fiziksel özellikleri saptanmıştır.

Termogravimetrik analiz sonuçları kullanılarak, beş farklı hesaplama yöntemi ile 20 teorik model uygulanmak suretiyle sorbentlerin bozunma kinetiği araştırılmıştır.

Aktiflenmiş 6 kireçtaşı numunesinin sülfatlanma oranları belirlenmiş ve sülfatasyon tepkimelerinin kinetiği araştırılarak modellenmiştir.

Seçilen kireçtaşı ve dolomit numunelerinin geri kazanım özellikleri incelenmiş ve tekrar kullanılabilirliklerinin sınırları araştırılmıştır.

INVESTIGATION OF ACTIVATION AND REGENERATION PROPERTIES OF NATURAL SORBENTS

SUMMARY

One of the major sources of atmosphere pollution is the coal-fired power plants which produce flue gases containing large amounts of sulfur dioxide. It is important to control potentially harmful sulfur dioxide emitted into atmosphere by the combustion of fossil fuels.

The tolerance level of plants and animals to sulfur dioxide depends on a number of factors: the concentration of the pollutant and the exposure time, the type of plant or animal, and its condition and age. The maximum allowable concentration of sulfur dioxide in which it is considered possible for a healthy man to work for eight hours is 5 ppm.

Lignite, is the primary source of energy in Turkey. Due to the low calorific values, high ash, sulfur and nitrogen contents and readily changing characteristics of Turkish lignites, their increased utilization presents potential environmental problems. The main difficulty in the utilization of Turkish lignites is the emission of sulfur dioxide.

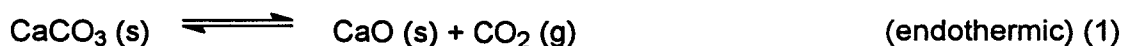
The available methods for controlling sulfur dioxide emissions from coal combustion sources fall into three main categories:

- 1) Physical or chemical removal of sulfur from coal before combustion,
- 2) Removal of sulfur oxides during combustion,
- 3) Flue gas desulphurization.

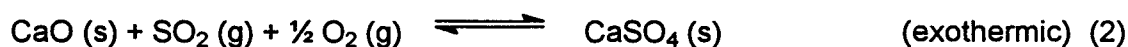
Limestone and dolomite are the two natural sorbents which find extensive utilization for the removal of sulfur oxides resulting from the combustion of coal. The widespread availability and the low cost of these sorbents underline the practical and economical aspects of their usage for sulfur dioxide removal.

Natural limestone and dolomite sorbents have been proposed for use in commercial fluidized bed coal combustors. This technique is economically and technically preferable to processes in which sulfur dioxide is washed from flue gas. If coal burns in a fluidized bed of limestone, the limestone bed has a dual purpose; it acts as the fluidized medium for heat transfer, and it reacts with the sulfur dioxide produced by oxidation of sulfur present in the coal.

The reaction between sulfur dioxide and limestone or dolomite is assumed to occur in two steps. The first step is the calcination, i.e. carbon dioxide is emitted from the carbonate according to the formula:



The second step is the sulfation:



In many cases, utilization of the CaO potentially available is poor. The major rational for enhancing the potential of sulfur capturing lies improving limestone utilization. Increased utilization of limestone particles may be attained by using small particle size, long exposure time, reaction at optimum temperature, properly selecting the reactive sorbent, and by activation. Each of these individual approaches towards increasing limestone utilization is somewhat limited and, therefore, their simultaneous and combined use should be considered in any effort for improving limestone-sulfur dioxide sorption processes.

In coal-fired utility plant, CaO derived from hydrated lime, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, has been found to be more reactive than that from the respective limestone, CaCO_3 . Three reasons have been suggested for this superiority of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -derived calcines over their carbonate analogues:

- 1) The activation rate for production of reactive $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -derived calcines is much faster than the activation, or calcination rate that forms their carbonate analogues, allowing the sulfation reaction to begin sooner.
- 2) The inherent particle size of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -derived calcines is much smaller than of their carbonate analogues, thus lessening mass transfer resistances.
- 3) Structural differences lend a greater reactivity to $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -derived calcines.

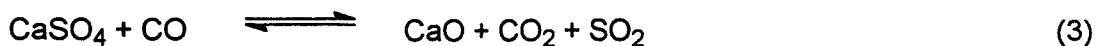
Treatment of limestone with certain salts, such as NaCl, has been shown to enhance the sulfur dioxide reactivity of it in coal-fired utility plants. It was found that the addition of enhancement agents affects the pore structure of the sorbent during calcination which increases the extent of sulfation of the sorbent. However, volatilization of the alkali- metal compounds may cause unacceptable corrosion of metal components. Also, the presence of alkali in deposits of bed material on the metal surfaces can result in the formation of molten alkali-rich sulfates.

The use of sodium chloride as an enhancement agent for sulfur capture in combustion systems was demonstrated to be a way of decreasing the levels of SO_2 in off-gases. The reactivity of sorbents with SO_2 was affected by many variables, including the sodium content of natural stone, the method of calcination, the nature of the original sorbent and the types of treatment.

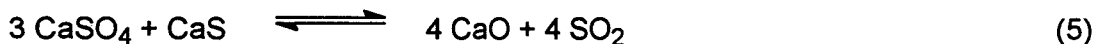
Coal-fired utility plant disadvantages are the incomplete utilization of CaO in the sorbent and the resultant increase in cost and environmental impact of (1) extensive quarrying and (2) disposing of solid waste (i.e., spent sorbent). Regeneration and reuse of limestone and dolomite or, alternatively, an increase in utilization of CaO can reduce this cost and environmental impact.

In order to reduce limestone or dolomite feed rates to the fluidized bed boiler and to minimize the amount of sulfated material which must be discarded,

sulfated sorbent can be regenerated to CaO and SO₂ by reaction with a reducing gas. The principal reactions involved, for CO as the reductant, are:



Reaction (3) is endothermic and is favored by high temperature. Reaction (4) is a side reaction which is undesirable because it consumes large quantities of reductant without rejecting sulfur from solids. CaSO₄ and CaS can react according to:



The feasibility of the regeneration process depends on the ability to recycle the sorbent a sufficient number of times without loss of sorbent reactivity for regeneration and without severe decrepitation of the particles.

The purpose of this study was to investigate activation and regeneration properties of 23 limestone and 6 dolomite samples from various parts of Türkiye. The samples are from:

ISPARTA	Göлтаş	Limestone
İZMİR	Naldöken	Limestone
BOLU	Bürnük	Limestone
SAKARYA	Sapanca	Limestone
TRABZON	Araklı	Limestone
İZMİR	Işıkkent	Limestone
MARDİN	Savur Yolu	Limestone
KONYA	Kumluk Yaylası	Limestone
YOZGAT	Şefaati	Limestone
KIRKLARELİ	Sarpdere	Limestone
ANKARA	Beytepe	Limestone
ÇANAKKALE	Ezine	Limestone
TRABZON	Meryemana	Limestone
İSTANBUL	Zeytinburnu	Limestone
İSTANBUL	Kartal	Limestone
BURSA	Kestel	Limestone
ANKARA	Güvercinlik	Limestone
KIRKLARELİ	Akören	Limestone
NİĞDE	Eskigümüş	Limestone
DIYARBAKIR	Ergani	Limestone
AYDIN	Söke Gümüşköy	Limestone
ESKİŞEHİR	Çukurhisar	Limestone
ADİYAMAN	Kayacık	Limestone
ZONGULDAK	Ereğli	Dolomite
BALIKESİR	Marmara Adası-I	Dolomite
HATAY	Yakacık	Dolomite
KIRKLARELİ	Kapaklı	Dolomite
ESKİŞEHİR	Sivrihisar	Dolomite
BALIKESİR	Marmara Adası-II	Dolomite

Calcination reactions of 20 limestone and 6 dolomite samples were conducted in a tube furnace at a constant temperature (1173 K) and in a gaseous mixture consisting of 85 % dry air, 15 % CO₂. Three activation methods were applied to the calcined sorbents:

- 1) Sorbents were hydrated with stoichiometric water (dry hydration),
- 2) Sorbents were hydrated with five times stoichiometric water (wet hydration),
- 3) Sorbents were hydrated with water-alcohol mixtures.

Physical properties such as, bulk and apparent densities, total pore volume, total surface area and average pore radius of the calcines of activated sorbents were measured by using an AUTOSCAN-33 Mercury Porosimeter.

Depending on the activation method, a decrease in total surface area; an increase in average pore radius were observed.

In order to determine the effect of sodium chloride and trona addition on the sulphur dioxide sorption capacity of sorbent samples, they were activated with 2 % (wt) NaCl and trona solution.

Total sulfur dioxide sorption capacities of the original and activated sorbents were determined and compared. These experiments were conducted in a tube furnace at a constant temperature (1173 K) and in a gaseous mixture consisting of 15 % CO₂, 0.35 % SO₂ (vol.) and balance dry air.

A number of TG experiments were done to evaluate kinetic parameters for both decomposition and sulphation reactions of activated sorbent samples. Decomposition TG curves were obtained under non-isothermal; whereas sulfation TG curves were obtained under isothermal conditions.

A computer program in BASIC which enables regression analysis and determination of kinetic parameters from experimental non-isothermal thermogravimetric data was used to calculate kinetic parameters of the decomposition reactions.

This program allows the Coats-Redfern, Freeman- Carrol, Horowitz Metzger, Horowitz-Metzger (modified by Dharwadkar and Karkhanavala) and Doyle (modified by Zsako treatments) methods to be performed for up to 20 different solid-state rate controlling reactions, including nth-order, Avrami-Eroffev, phase boundary movement and diffusional models.

The unreacted shrinking core model was used to modelling sulfation reactions which were performed in a thermogravimetric analysis system. According to this model, for spherical particles, the analytical relationship between conversion and reaction time changes depending on the rate controlling step.

A comparison between the experimentally determined conversion-time data and the theoretical values calculated by using the equations of this model were made.

Four series of experiments were performed to evaluate the effects of repeated utilization on the reactivity of four stones, two dolomite and two limestone

samples. Each series consisted of five sulphation/regeneration cycles. The regeneration step of each cycle was performed at a tube furnace temperature of 1373 K. A 3:1 volumetric ratio of CO_2/CO was maintained in the reducing gas to minimize sulfide formation. Initially the capacities of the regenerated stones was higher than that of the fresh stones. This phenomenon is possibly a result of a more favorably crystal lattice, as compared to the fresh stones, formed on eliminating SO_3 from the sulfated material. Sorbent activity slowly decreased on repeated regeneration.



BÖLÜM 1. GİRİŞ VE AMAÇ

Linyit kömürü yatakları ülkemizin hemen her yöresinde bulunmaktadır ve rezervi en yüksek fosil enerji kaynağımız durumundadır. Türkiye'nin toplam linyit rezervi 8.4 milyar ton; 1993 yılı üretimi ise 45.3 milyon ton'dur [1].

Türk linyitlerinin toplam kükürt içeriği dünya ortalamalarının çok üzerindedir. Mengen yöresi linyitinin toplam kükürt içeriği, dünyada benzeri görülmemiş bir değer olan % 14'e ulaşmaktadır [2]. Linyitlerimizin enerji üretmek amacıyla her yıl artan oranlarda yakılması, yoğun hava kirliliğine neden olmaktadır.

Linyitlerin yakılması sonucu oluşan kükürt dioksit atmosferdeki en önemli kirleticilerden biridir ve canlı organizmaya oldukça olumsuz etkileri vardır. Atmosferdeki kükürt dioksit derişiminin 24 saatlik ortalamasının $300 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 'ü aşması veya yıllık ortalamasının $115 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 'den fazla olması halinde insan sağlığının olumsuz yönde etkilendiği saptanmıştır; atmosferdeki kükürt dioksit'in 24 saatlik ortalamasının $1500 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 'e ulaşması durumunda ise ölüm olaylarında artışlar gözlenmiştir [3-5].

Kükürt dioksit'in bitkilere etkisinin araştırılması sonucunda, kronik bitki zararı ve aşırı yaprak dökülmesinin, yıllık ortalama kükürt dioksit derişiminin $85 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 'e yükselmesiyle ortaya çıktığı gözlenmiştir [3, 5].

Yapılan epidomiyolojik çalışmalarda, atmosferdeki kükürt dioksit miktarının, $80 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ yıllık ortalama değerini veya 24 saat için en yüksek değer olan $365 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ değerini, yılda bir defadan fazla aşmaması gerektiği vurgulanmıştır [5].

Ülkemizdeki bazı şehirlerde ve endüstri merkezlerinde atmosferdeki kükürt dioksit oranının zaman zaman bu sınır değerlerin çok üzerine çıktığı bilinen bir gerçektir. Bu veriler gözönünde bulundurulduğunda, en önemli fosil enerji kaynağımız olan linyitlerimizin yakılmalarından kaynaklanan kükürt dioksit'in yarattığı hava kirliliğini azaltmaya yönelik tedbirlerin vakit geçirilmeden

alınması gerektiği ortaya çıkmaktadır. Bu amaçla uygulanabilecek işlemleri dört ana grupta toplamak olasıdır:

- 1) Kömürün temiz sıvı veya gaz yakıtlara dönüştürülmesi,
- 2) Kömürün kükürdünün yakıt olarak kullanılmadan önce azaltılması,
- 3) Kömürün yakılması sırasında katkı maddeleri kullanarak oluşan kükürt dioksit'in tutulması ve
- 4) Kömür yakıldıktan sonra oluşan baca gazlarını temizlemek suretiyle çevreye yayılan kükürt dioksit miktarlarının azaltılması.

Bu grupların dördünde de doğal sorbentlerden yararlanılan yöntemler vardır. Bu amaçla en yaygın olarak kullanılan doğal sorbentler, kireçtaşları ve dolomitlerdir. Kömür, yatak malzemesi olarak kireçtaşı veya dolomit'in kullanıldığı bir akışkan yatakta gazlaştırılarak, temiz bir gaz yakıtı dönüştürülebilir [6]. İnert yatak malzemesi kullanılarak, akışkan veya sabit yataklı bir yakıcıda kömürü gazlaştırdıktan sonra, kireçtaşı ve dolomit'ten yararlanılarak gazların içerdiği kükürtlü bileşikler tutmak olasıdır [7-9]. Kömürün kükürdünün yakıt olarak kullanılmadan önce giderilmesine yönelik karbonizasyon yöntemlerinin uygulanması sırasında da kireçtaşı ve dolomit'ten yararlanılmaktadır [10, 11]. Kömür yakıldıktan sonra çıkan gazlardaki kükürtlü bileşiklerin, geliştirilmiş olan yaş ve kuru yöntemlerle tutulmalarında da en yaygın olarak yararlanılan maddeler kireçtaşları ve dolomitlerdir [12-14]. Kömürün sabit veya akışkan yataklı yakıcılarda yakılması sırasında sisteme kireçtaşı veya dolomit ilavesi kükürtlü bileşiklerin yarattığı hava kirliliğini önlemeye yönelik olarak gerçekleştirilen en yaygın uygulamadır.

Kükürt içerikleri yüksek linyitlerimizin yarattığı hava kirliliğini azaltmak amacıyla, yurdumuzun hemen hemen her bölgesinde bulunan zengin kireçtaşı ve dolomit yataklarından yararlanmalıyız. Türk linyitlerinin ısı değerleri düşük, kül içerikleri ise yüksektir; bu tip düşük değerli yakıtlar akışkan yataklı yakıcılarda yüksek verimle yakılabilmektedir; kömüre paralel olarak sisteme beslenen sorbent ile de yanma sırasında oluşan kükürtlü bileşikler tutulabilmektedir. Bu nedenle, linyitlerimizin çevre kirliliği yaratmadan ve verimli bir şekilde yakılabilmesi için, akışkan yataklı yakma sistemleri çok uygundur. Böyle bir sistemde kullanılacak sorbentin seçilmesi sırasında gözönünde bulundurulması gereken kriterler şu şekilde özetlenebilir [6, 15]:

- 1) Kalsiyum içeriği,
- 2) Aşınma ve ufalanma özelliği,
- 3) Kükürtlü bileşikler tutma verimliliği,

- 4) Eser miktarda element yayım özelliği,
- 5) Geri kazanılabilme özelliği,
- 6) Atık sorbentin kullanılabilirliği,
- 7) Rezerv durumu ve
- 8) Ekonomikliği.

Kalsinasyon, sülfatasyon ve ufalanma, akışkan yataklı bir yakıcıda kükürt dioksit tutmak amacıyla kullanılan sorbent taneciklerinin uğradığı başlıca süreçlerdir. Bu nedenle, kullanılacak olan sorbentlerin, ufalanma, kalsinasyon, sülfatasyon, aktivasyon ve geri kazanılabilme özelliklerinin bilinmesi gerekmektedir.

Daha önce yaptığımız araştırmalarda, bu çalışmada da kullanılmış olan 19 kireçtaşı ve 5 dolomit'in, termal şok ile kalsinasyon ve akışkanlaşma sonucu ufalanma özellikleri incelenmiştir [16, 17]. Türk kireçtaşı ve dolomitlerinin hava kirliliğini önlemeye yönelik kullanılabilirliklerini araştırdığımız programın ikinci aşamasında, kireçtaşı ve dolomitlerin kalsinasyon ve sülfatasyon kinetikleri incelenmiştir [18]. Aynı programın üçüncü aşamasını gerçekleştirmek amacıyla, Türkiye'nin değişik yörelerinden toplanmış olan 23 kireçtaşı ve 6 dolomit numunesinin, aktivasyon ve geri kazanılabilme özellikleri bu çalışma çerçevesinde incelenmiştir. Numunelerin kaynaklandığı bölgeler, türleri ve kod numaraları Tablo 1.1'de görölmektedir.

Tablo 1.1. Doğal Sorbentlerin Oluşum Yöreleri ve Türleri

Numune Kodu	İli	Yöresi	Türü
K-01	ISPARTA	Göltaş	Kireçtaşı
K-02	İZMİR	Naldöken	Kireçtaşı
K-03	BOLU	Bürnük	Kireçtaşı
K-04	SAKARYA	Sapanca	Kireçtaşı
K-07	TRABZON	Araklı	Kireçtaşı
K-09	İZMİR	Işıkkent	Kireçtaşı
K-10	MARDİN	Savur Yolu	Kireçtaşı
K-11	KONYA	Kumluk Yaylası	Kireçtaşı
K-12	YOZGAT	Şefaati	Kireçtaşı
K-13	KIRKLARELİ	Sarpdere	Kireçtaşı
K-14	ANKARA	Beytepe	Kireçtaşı
K-16	ÇANAKKALE	Ezine	Kireçtaşı
K-17	TRABZON	Meryemana	Kireçtaşı
K-18	İSTANBUL	Zeytinburnu	Kireçtaşı
K-19	İSTANBUL	Kartal	Kireçtaşı
K-21	BURSA	Kestel	Kireçtaşı
K-23	ANKARA	Güvercinlik	Kireçtaşı
K-24	KIRKLARELİ	Akören	Kireçtaşı
K-26	NİĞDE	Eskigümüş	Kireçtaşı
K-27	DİYARBAKIR	Ergani	Kireçtaşı
K-30	AYDIN	Söke Gümüşköy	Kireçtaşı
K-32	ESKİŞEHİR	Çukurhisar	Kireçtaşı
K-36	ADİYAMAN	Kayacık	Kireçtaşı
D-01	ZONGULDAK	Ereğli	Dolomit
D-02	BALIKESİR	Marmara Adası-I	Dolomit
D-03	HATAY	Yakacık	Dolomit
D-04	KIRKLARELİ	Kapaklı	Dolomit
D-05	ESKİŞEHİR	Sivrihisar	Dolomit
D-06	BALIKESİR	Marmara Adası-II	Dolomit

BÖLÜM 2. KİREÇTAŞI VE DOLOMIT

2.1. Kireçtaşı

2.1.1. Kireçtaşının Oluşumu

Kireçtaşı; kimyasal ve organik etkilerle akarsularda çöken maddelerin oluşturduğu bir kayadır. Bütün jeologlar kireçtaşının, safsızlıklar hariç, dört ana mineralden oluştuğunu belirtmektedirler: kalsit, aragonit, dolomit ve manyezit [19]. Yer kabuğunun üst katmanında en sık rastlanan minerallerden biri olan kireçtaşı, çeşitli süreçlerde oluşmuştur.

Hidrotermal etkiyle oluşan kireçtaşı genellikle kristal yapıdadır. Değişik granit türlerindeki kalsiyum karbonat hidrotermal etkilerle oluşmaktadır. Genel olarak pekçok maden yatağında rastlanan durum şudur: Kalsiyum karbonat sülfür içeren maden yataklarında kalsiyum karbonat, diğer minerallerden sonra kristallenmektedir; yani, maden yatağını oluşturan tüm mineraller kristallendikten sonra kalsiyum karbonat kristallenmektedir. Kireçtüfü içeren maden yatakları, bileşimlerinde ayrıca aragonit ve kalsiyum karbonat da bulundurmaktadır [20, 21].

Karbonik ve diğer mineral asitleri içeren çözeltilerin ve aşınmanın etkisiyle, yapısında kalsiyum bulunduran kayalar parçalanmaktadır; bu şekilde serbest kalan kalsiyum akarsularla denizlere taşınmaktadır. Çözünmüş halde bulunan kalsiyum karbonat'ın bir kısmı, deniz suyundaki düşük çözünürlüğü nedeniyle, tortulaşmaktadır [22]. Kireçtaşı içeren mağaralardaki dikitler, kireç içeren tuzlu çözeltilerden, yapısında karbon dioksit bulunduran kireçlerin çökmesi ile oluşmaktadır. Tuzlu çözelti oyuklara sızmakta ve ısı etkisiyle buharlaşmaktadır; çözelti bu şekilde fazlasıyla doymuş hale geldiğinden, çok iyi dağılmış olan tortular ayrılmakta, yavaş yavaş sertleşmekte ve süregelen dehidrasyon sonucunda da kristallenmektedir. Özellikle geniş denizdibi bölgelerinde, kalsiyum karbonat içeren çok büyük kütleler meydana gelmektedir. Bu kütleler, önce kireç çamuru halinde oluşmaktadır. Kurumuş deniz bitkileri ve omurgasız hayvanlar, bu kireç çamuru içindeki kirecin iskeletini oluşturmaktadır. Bütün bu maddeler daha sonra kireçtaşı haline dönüşmektedir [21].

2.1.2. Kireçtaşı'nın Sınıflandırılması

Kireçtaşı, olduğu bölgeye, kimyasal bileşimine, yapısına ve jeolojik oluşumuna göre sınıflandırılmaktadır. Kireçtaşı, kimyasal bileşimi esas alınarak şu şekilde sınıflandırılmaktadır [19]:

- a) Kalsiyum içeriği yüksek kireçtaşı: Yüksek oranda kalsiyum karbonat ile % 5'den daha az magnezyum karbonat içerir.
- b) Magnezyum içeriği yüksek kireçtaşı: Kalsiyum karbonat'ın yanısıra, % 5-20 kadar da magnezyum karbonat içerir.
- c) Dolomit: Kalsiyum karbonat ve % 26-46 kadar da magnezyum karbonat içerir.

Diğer kireçtaşı türlerinin Avrupa ve Amerika'da benimsenmiş olan tanımlamaları şunlardır [19, 20, 22, 23]:

- 1) Killi kireçtaşı: Yapısında, kil ile beraber oldukça yüksek oranda SiO_2 ve Al_2O_3 bulundurulur.
- 2) Karbon içeren kireçtaşı: Safsızlık olarak turba veya asfalt gibi çeşitli tipte organik maddeler içerir; rengi siyahtır; yandığında genellikle kötü bir koku çıkarır.
- 3) Çimentotaşı: Safsızlık olarak kil içeren bir kireçtaşıdır ve Portlant çimentosu üretimi için uygun oranda SiO_2 , Al_2O_3 ve CaCO_3 içerir.
- 4) Tebeşir: Rengi, sertliği ve saflığı büyük ölçüde değişebilen tebeşir, kalsiyum karbonat'ın yumuşak ve fosil içeren bir türüdür. Tane boyutu çok küçük olduğundan biçimsiz görünür; gözenekli bir yapıya ve çok büyük bir yüzey alanına sahiptir.
- 5) Demirli kireçtaşı: Yapısında safsızlık olarak oldukça fazla miktarda demir içerir; sarı veya kırmızı renkte olabilir.
- 6) Ergitme taşı: Bu kireçtaşı türü, en saf türlerden biridir; metalurjik süreçlerde ergitici olarak kullanılır ve en az %95 oranında kalsiyum karbonat içerir.
- 7) İzlanda sparı: En saf kireçtaşı türüdür; hemen hemen tamamı kalsiyum karbonat'dır (% 99.9); optik cisimlerin yapımında kullanılır ve nadiren rastlanır.
- 8) Mermer: Metamorfiktir ve kristal bir yapıya sahiptir. Bu kayaç, kalsiyumu yüksek kireçtaşı veya dolomitik kireçtaşı halinde olabilir; çeşitli safsızlıklar içerir ve bu nedenle değişik renklerde olabilir. Kireçtaşı'nın en güzel türüdür ve çok serttir; düzgün yüzeyler halinde kesilebilir ve cilalanabilir.
- 9) Fosforlu kireçtaşı: % 5'e kadar fosfor içeren, kalsiyum yüzdesi yüksek bir kireçtaşı türüdür; kökeni deniz organizmalarıdır.

- 10) Marn: SiO_2 ve kil içeren kalkerlere verilen "marn" ismi aynı zamanda, göllerdeki ve bataklıklardaki kil içermeyen, buna karşın toprak ve kalker içeren tortular için de kullanılmaktadır. Marn, deniz organizmalarının oluşturduğu karbonat içeren bir kireçtaşı türüdür; gevşek kristal yapısına çeşitli oranlarda karışmış olan kil ve kum içerir; yumuşaktır.
- 11) Traverten: Gözenekli bir yapısı vardır; kısmen mikroskopik organizmalar tarafından oluşturulur. Doğal ve sıcak mineral kaynak sularındaki kalsiyum karbonat'ın çökmesiyle oluşan traverten, mermer gibi kullanılmaktadır. Oniks ise daha az gözeneklidir ve bantlı bir yapıya sahiptir.

2.1.3. Kireçtaşının Fiziksel Özellikleri

Kireçtaşının fiziksel özellikleri, yapısındaki safsızlıkların türüne ve derişimine bağılı olarak büyük ölçüde değışiklik göstermektedir.

Saf kalsiyum karbonat ve magnezyum karbonatın renkleri beyazdır. Safsızlık olarak karbon içeren kireçtaşlarının rengi, griden siyaha kadar değışmektedir. Demir içeren kireçtaşları, açık kahverengi, siyah ve devetüyü rengine de olabilmektedir. Pirit, siderit ve markasit gibi safsızlıklar, havada okside olmaları nedeniyle, yüzeyin rengini değıştirebilmektedir. Mermer ve traverten daha parlak renklere sahiptir.

Bütün kireçtaşlarının belirli bir kristal şekli vardır. Fakat, boyutlarında ve kristal kafeslerinin düzenlenmesinde çok büyük farklar vardır. Kristal yapının farklı olması, taşın farklı yoğunluk ve sertlikte olmasına neden olmaktadır. Mermer en düşük gözenekliliğe sahip (% 0.1 kadar) kireçtaşı türüdür. Kireçtaşlarının gözenekliliğı değıştiğı için birim hacminin ağırlığı da $\approx 2000-2800 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ arasında değışmektedir. Mohs Skalasına göre, kalsit 3, aragonit ise 3.5-4.0 sertlik derecelerine sahiptir. Dolomitik kireçtaşı yüksek oranda kalsiyum içeren kireçtaşlarından daha serttir [19, 21, 22, 24- 26].

2.2. Dolomit

2.2.1. Dolomit'in Bileşimi

Dolomit, Ca/Mg oranının dar sınırlar içinde değıştiğı bir mineraldir. Genellikle, kalsiyum karbonat ve % 26-46 kadar magnezyum karbonat içerir

[19]. Kısaca $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ formülü ile ifade edilir. Eğer $\text{Ca/Mg}=1$ olursa, bu dolomit'in, kireçtaşı'nın bozunması ile oluştuğu söylenebilir.

Dolomit, yapısında, silis ve türevlerini safsızlık olarak içerir. Bu safsızlıklar başlangıçta, yani kireçtaşı evresinde daha çoktur. Fakat bunlar kararsız bileşikler olduğu için, dolomitleşme sırasında bozunarak yapıdan kısmen ayrılır. Dolomit doğada, birçok yerde kille karışık halde bulunmaktadır.

Ankerit'te Mg^{2+} yerine kısmen Fe^{2+} , bazen de Mn^{2+} geçer. Böylece $\text{Ca}(\text{Mg, Fe, Mn}) (\text{CO}_3)_2$ oluşur [27].

Bileşimleri her ne kadar $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ 'a yakınsa da, birçok dolomit, Mg^{2+} yerine geçen Fe^{2+} de içerir. Bu durumda mineralin ankerit olarak adlandırılabilceği düşünülebilir; fakat ankerit'te tüm Mg^{2+} , Fe^{2+} ile yer değiştirmiştir; dolomit'te ise yalnızca Mg^{2+} 'nın bir kısmı Fe^{2+} ile yer değiştirmiştir. Mineralin, ankerit mi yoksa dolomit mi olduğu yapılarındaki Mg/Fe oranından anlaşılır; eğer $\text{Mg/Fe} > 4$ ise ankerit değil, dolomit söz konusudur [28].

Dolomit, safsızlık olarak % 3-4 oranında Mn^{2+} da içerebilir. Fakat buna her zaman rastlanmaz; ayrıca Co^{2+} ve Ba^{2+} da safsızlık olarak dolomit'te bulunabilir. Co^{2+} , Mg^{2+} 'nın yerini alır ve derişimi bazı dolomitlerde % 7.5'a kadar ulaşabilir; Ba^{2+} içeriği ise % 1'den fazla değildir.

Bazı dolomit yataklarında safsızlık olarak Zn^{2+} ve Pb^{2+} 'na rastlanır. Bu durumda, $(\text{Ca, Pb}) (\text{Mg, Zn, Fe, Co, Mn}) (\text{CO}_3)_2$ formülünde görüldüğü gibi, Pb^{2+} , Ca^{2+} 'nın yerini; Zn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} da Mg^{2+} 'nın yerini almıştır. Dolomit ayrıca, bitümlü ve yanıcı maddeler de içerebilir.

2.2.2. Dolomit'in Oluşumu

Dolomit'e bu isim, 18. yüzyılda yaşamış olan ve bu mineral ile ilgili çalışmalar yapmış olan Fransız mühendis D.Dolomieu'nun anısına verilmiştir [29].

Dolomit, kalsiyum karbonat yanında bulunan bir mineraldir; önce kalsiyum karbonat şeklinde oluşarak yeraltında bulunan çözeltilerin etkisiyle kaba kristalli dolomit kütleleri halini alabilir; MgCO_3 , CaCO_3 , SiO_2 ve sülfidler de dolomit yataklarında bulunabilir.

Dolomit, tortulanma yoluyla oluşmuş tüm karbonat katmanlarında görülebilir. Dolomit'in oluşumunun ayrıntılarına ilişkin sorular bugün de cevaplandırılmamıştır [21].

Dolomit'in deniz dibinde nasıl oluştuğu bilinmemektedir. Pekçok jeolog, dolomit'in ilk oluşum bakımından kireçtaşı olduğunu, daha sonra çeşitli etkilerle dolomit'e dönüştüğünü savunmaktadır. Bir başka sava göre ise, dolomit, bir kimyasal olay sonucu yüksek oranda tuz içeren deniz ve göllerden çökerek oluşmuştur. Bu iki dolomit oluşumunu birbirinden ayırmak için petrografik bir ölçüt yoktur.

Dolomit, birincil ve ikincil olarak isimlendirilir. Birincil dolomitler buharlaşma sonucu kalan tortulardan oluşmuştur. İkincil dolomitler, aragonit ve kalsit içeren kireçtaşlarının magnezyum bileşikleriyle birleşmesi sonucu oluşmuştur [28]. Eğer dolomit içeren kireç çamurunun çökmesinden kısa bir süre sonra dolomit oluşumu görülürse bu, yosun kalıntılarının süreci hızlandığına bir belirtisidir [30]. Kireçtaşından oluşan ikincil dolomit, oluşumu açısından iki gruba ayrılır: Birinde, kireçtaşı içeren çözeltiler, çeşitli nedenlerle dolomit olarak tortulaşır; diğerinde ise, magnezyum içeren çözeltiler oluşmuş kireçtaşını dolomit'e dönüştürür. İkincil dolomit, çok daha sık rastlanan bir oluşumdur. Burada önemli olan durum, oluşan kalsiyum karbonat'ın kalsit veya aragonit olmasıdır; çünkü bunlardan oluşacak dolomit, hiç kuşku yok ki farklı olacaktır. Kireçtaşının dolomitleşmesi için gerekli olan magnezyum deniz suyunda vardır; fakat, bunun nasıl olup da dolomit'e dönüştüğü, bugün tam anlamıyla açıklanamamaktadır. Yapılan araştırmalar göstermiştir ki, Ca/Mg oranının belli bir değer alabilmesi için, çevre sıcaklığında, en önemli etken süredir. Dolomit tortularının, tuz göllerinde ve sığ körfezlerde oluştuğu belirlenmiştir. Sığ ve tuzlu sularda bitkilerin yetişmesi ile pH'ın yükseldiğini ve bu nedenle dolomit tortularının oluştuğunu saptamışlardır.

Mg^{2+} ve CO_2 içeriği açısından zengin çözeltiler, belirli koşullar altında, kireçtaşının dolomit'e dönüşmesine neden olabilir. Birincil ve ikincil dolomitlerin oluşumunu inceleyen araştırmacılara göre sıcak iklimdeki, derin deniz suyunda kireçtaşı oluşmuş; zamanla buharlaşmanın etkisiyle deniz sığ hale gelmiş, bu ise deniz suyundaki tuz oranının artmasına neden olmuş ve dolomit üst katmanda oluşmuştur [28]. Bu katman üstten alta doğru gittikçe saf kalsiyum karbonat içerir. Deniz suyundan ilk tortulanan mineralin kalsit olduğu ve bu bileşiğin deniz suyundan etkilenecek dolomit'i oluşturduğu belirtilmiştir [28].

2.2.3. Dolomit'in Fiziksel Özellikleri

Dolomit'in rengi grimsi beyazdır. Bazen sarımsı, kahverengimsi, yeşilimsi tonlarda da bulunabilir [21, 24, 26, 28, 31]. Dolomit yarı saydamlıktan saydamlığa kadar değişen bir görüntüye sahiptir [24, 25]. Saf dolomit beyazdır; fakat içerdiği demir, renginin sarı veya kahverengi olmasını sağlar; manganın varlığı, rengini pembeye çevirir; kobaltın varlığı parlak pembe bir renk almasına neden olur; çinko ve kurşunun varlığı ise dolomit'in renginde hiçbir değişiklik yaratmaz [28].

Dolomit, üçgen CO_3^{2-} gruplarının Ca^{2+} ve Mg^{2+} ile birleşerek Ca/Mg oranı 1/1 olacak şekilde oluşturduğu bir mineraldir.

Dolomit, eşkenar üçgen kristal sistemindedir. Kristal yapısındaki, Ca^{2+} ve Mg^{2+} , bir eksen üzerinde değişik biçimlerde dizilirler [21, 24, 26].

Dolomit minerali, kalsit ve manyezitten oluşmuş bir karışım kristali değildir. Dolomit'in kafes yapısı tıpkı kalsit kafes yapısı gibidir; yalnız Ca^{2+} ve Mg^{2+} eksen boyunca değişerek dizildikleri için simetri azalmıştır [25]. Kafes yapısı farklı olan $\text{Ca}_{50}\text{Mg}_{50}$ bileşimli karbonatlar dolomit değildir.

2.3. Türkiye'deki Kireçtaşı ve Dolomit Rezervlerinin Bölgesel Dağılımı

Türkiye, kireçtaşı ve türevleri bakımından oldukça zengindir. Hemen her bölgede, kireçtaşına rastlanmaktadır. Fakat kireçtaşı bakımından en zengin olan bölge, Marmara Bölgesi'dir [32-34]. Marmara Bölgesi, bugün işletilmekte olan birçok kireçtaşı ocağına sahiptir. Marmara Bölgesi kadar olmasa da çok sayıda kireçtaşı ocağının işletildiği diğer bir bölge de Karadeniz Bölgesi'dir.

Türkiye'de dolomit açısından en zengin bölgeler, Marmara, Ege, Akdeniz ve Karadeniz Bölgeleri'dir [32- 34]. İşletilmekte olan en zengin dolomit ocağı İçel'dedir. Bunun dışında, Hatay, Malatya, Muğla ve Kırklareli illerinde de çok zengin dolomit yatakları bulunmaktadır.

Eldeki verilere göre, kireçtaşı ve dolomit rezervleri açısından en fakir bölgeler Doğu ve Güneydoğu Anadolu Bölgeleri'dir. Fakat bu bölgelerde yeterli ölçüde araştırma yapılmış değildir.

Kireçtaşı ve dolomit rezervi açısından en zengin bölgeler Tablo 2-1'de görülmektedir.

Tablo 2.1. Türkiye'deki Zengin Kireçtaşı ve Dolomit Rezervleri [32-34]

İli	Yöresi	Türü	Rezerv (bin ton)
Adıyaman	Şendikçi	Kireçtaşı	234 375
Ankara	Ayaşlı-Sinanlı		
	Sarıkaya	Kireçtaşı	150 000
	Kazan-Kınık		
	İneköy	Kireçtaşı	200 000
Artvin	Ardavuç	Kireçtaşı	18 000 000
Bitlis	Bahçedere Köyü	Kireçtaşı	720 000
Bursa	Gemlik	Kireçtaşı	156 000
Çanakkale	Biga-Örtlüce Köyü	Kireçtaşı	152 000
İçel	Silifke	Kireçtaşı	707 850
İçel	Silifke-Kırobası		
	Ovacık Köyü	Dolomit	131 861
Hatay	Merkez Harbiye	Dolomit	100 000
Konya	İlgın Sarılar	Kireçtaşı	410 000
Konya	Bozkır-Kızılçakır	Kireçtaşı	150 000
Malatya	Darende-İncebel	Kireçtaşı	630 000
	Hekimhan-Zorbahan	Dolomit	121 875
Muş	Muş Ovası Güneyi	Kireçtaşı	1 200 000
	Akçan Köyü	Kireçtaşı	400 000
Sivas	Demirçelik	Kireçtaşı	800 000
Siirt	Kurtalan	Kireçtaşı	350 000

BÖLÜM 3. KALSİNASYON VE SÜLFATASYON

3.1. Dolomit ile Kireçtaşının Kalsinasyonu

Kireçtaşı ve dolomit ısı etkisiyle hızla kalsine olmakta ve ayrışma sıcaklığı ortamdaki karbon dioksit'in derişimi ile kısmi basıncına bağılı olarak değışmektedir [35]. Kalsiyum karbonat'ın saf (%100) karbon dioksit atmosferinde ve atmosferik basınçtaki (101.3 kPa) ayrışma sıcaklığı 1171 K olarak saptanmıştır [36-38]. Akışkan yataklı yakıcıların çalışma koşullarında ise bu sıcaklık 1073-1173 K aralığında değışmektedir.

Dolomitlerde, (magnezyum karbonat / kalsiyum karbonat) oranı değıştiğı için, ayrışma sıcaklığı da buna bağılı olarak değışmektedir. Dolomit'teki magnezyum karbonat'ın ayrışma sıcaklığı, saf magnezyum karbonat'inkinden daha yüksektir. Azbe [39], dolomit'in 783 K'de bozunmaya başladığını; ancak, 863 K'e kadar ayrıran madde miktarının ihmal edilebilecek kadar az olduğunu ve bu sıcaklığın üzerinde ayrışmanın hızlandığını saptamıştır. Dolomit'in magnezyum karbonat bileşeninin, saf karbon dioksit ortamında ve atmosferik basınçtaki ortalama ayrışma sıcaklığı 998 K olarak saptanmıştır [40]; kalsiyum karbonat bileşeninin ise, aynı koşullar altındaki ayrışma sıcaklığının daha yüksek olduğu bilinmektedir; yani, dolomit'in kalsinasyon tepkimesi iki aşamada gerçekleşmektedir. Kireçtaşı (3.1) ve dolomit'in (3.2 ve 3.3) kalsinasyon tepkime denklemleri şunlardır:



Dolomit'in farklı sıcaklıklarda gerçekleşen iki kademeli kalsinasyonu sırasında, kalsiyum oksit'in oluştuğı yüksek sıcaklıklarda magnezyum oksit sinterleşebilmektedir.

Kireçtaşı ve dolomit'in kalsinasyonu dış yüzeyden içeri doğru gerçekleşmektedir; ancak ayrışmanın tam olabilmesi için, sıcaklığın sorbent

taneciğinin merkezini de etkilemesi gerekmektedir; bu nedenle, uygulamada çıkılması gereken sıcaklık, teorik ayrışma sıcaklığından daha yüksektir [22]. Bununla beraber, ortamdaki karbon dioksit derişiminin, yani kısmi basıncının düşük olduğu durumda, tanecik yüzeyinde bulunan karbonat moleküllerinin bir kısmının, teorik ayrışma sıcaklığının altında ayrıştığı gözlenmiştir [38]. Azbe [41], kalsiyum içeriği yüksek kireçtaşlarındaki karbonat moleküllerinin yüzeydeki ayrışmasının 1015 K'de gerçekleştiğini saptamıştır.

3.1.1. Tepkimede Tüketilen Enerji

Kireçtaşı ve dolomit'in kalsinasyon tepkimelerinde, en düşük ayrışma sıcaklığına ulaşabilmek için gerekli enerjiye "tepkime aktivasyon enerjisi" adı verilmektedir. Aktivasyon enerjisi ayrışma sıcaklığına göre değişmektedir. Genellikle, ayrışma sıcaklığı kireçtaşlarına göre daha düşük olan dolomitlerde bu enerji daha düşük olmaktadır [19].

Ayrıca, kireçtaşı ve dolomit'in içerdiği karbon dioksit'in tamamının açığa çıkması, başka bir deyişle, kalsinasyon tepkimesinin tamamlanması için ilave bir enerji gerekmektedir. Gerekli olan bu enerji ortam koşullarına bağılı olarak değişmektedir. Bir mol kalsiyum karbonat'ın ayrışması için 165 kJ; bir kilogram kalsiyum karbonat'ın ayrışması için 1650 kJ ve bir kilogram kalsiyum oksit'in oluşabilmesi için ise 2955 kJ'lük enerjiye gereksinim vardır. Bir mol magnezyum karbonat'ın ayrışması için 264 kJ; bir kilogram magnezyum karbonat'ın ayrışması için 1436 kJ ve 1 kilogram magnezyum oksit'in oluşması için ise 2745 kJ'lük enerjiye gereksinim vardır. Bu değerler saf karbon dioksit atmosferinde ve atmosferik basınçta gerçekleştirilen kalsinasyon tepkimeleri için geçerlidir [19, 35].

3.1.2. Isıtma Sırasında Tanecik Yapısında Oluşan Değişimler

Kireçtaşı ve dolomit'in kalsinasyonu sırasında, ayrışma sıcaklığına ulaşıncaya kadar, tanecik yapısında bazı fiziksel değişimler meydana gelmektedir. Öncelikle sorbentin yüzey nemi uzaklaşmakta ve içerdikleri az miktardaki organik kısım sıcaklığın yükselmesiyle yanmaktadır. Bu nedenle, kalsinasyonun başladığı sıcaklığa ulaşılmadan önce de sorbent taneciğinin kristal kafesinde mikrogözenekler ve çatlaklar oluşabilmektedir.

Hedin [42], farklı bileşimlerdeki kireçtaşlarını ve saf kalsiti ayrışma sıcaklıklarından daha düşük sıcaklıklarda kalsine ederek, yapıda oluşan

mikroskopik fiziksel değişimleri gözlemiştir. Kalsinasyon sıcaklığına ulaşınca kadar verilen ısıнын, genellikle, kristal matriste bir genleşmeye neden olduğunu saptamıştır. Bu ısıнын büyük kristalli kireçtaşlarında kristal tanelerinde kırılmaya neden olan bir gerilim oluşturduğu; bunun aksine, küçük kristallerin ısıнын yarattığı gerilime karşı daha dayanıklı olduğu ve kırılmadığı gözlenmiştir. Yapıda bulunan ve küçük kristalleri ayıran çok sayıdaki çatlak ve yarıkların genleşme gerilimine karşı direnç oluşturduğu saptanmıştır. Bu çatlakların, ısı etkisiyle kristallerde meydana gelen genleşme sırasında genleşme mafsalı gibi davrandığı; bu nedenle yapının bütünlüğünün bozulmadığı sonucuna varılmıştır. Bu bulgular genelleştirilmiştir; ancak, bunların tersinin gözleendiği açıklanamayan bazı sonuçlar da vardır.

Ayrıca, Foster [43], kalsinasyon öncesi önısıtma ile kalsiyum karbonat'ın yapısında termal genleşmenin meydana geldiğini ve bu genleşmeyle yapının lineer boyutlarında % 5-10 kadar bir artış olduğunu saptamıştır; bu genleşmenin etkisiyle gözeneklilikte de bir artış meydana gelmektedir.

3.1.3. Tane Boyutunun Etkisi

Kalsine edilecek kireçtaşı ve dolomit'in tane boyutu kalsinasyon koşullarını etkileyen en önemli değişkenlerden biridir. Ayrışma, taneciğin yüzeyinden merkezine doğru ilerlediği için, büyük çaplı tanelerin tamamen ayrışması çok zordur ve fazla zaman gerektirmektedir. Büyük tanelerde, tanecik içinde oluşan karbon dioksit gazının açığa çıkmak için geçeceği yol uzadığından, gazın çıkabilmesi için gerekli basınca oldukça yüksek sıcaklıklarda ulaşabilmektedir. Kalsinasyonun yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilmesi ise tanecik yüzeyinde sinterleşmenin başlamasına neden olmaktadır [19]. Olumsuz ayrışma koşullarında tanecik yüzeyinde, sinterleşme ve/veya tekrar karbonatlaşma olabilmekte; tanecik merkezinde ise ayrışmamış karbonat çekirdeği kalabilmektedir. Bu koşullar altında, yoğunluğu fazla, aktifliği ve yüzey alanı düşük bir kireç oluşmaktadır.

Ayrıca, kalsinasyon sırasında tanecik içinde oluşan sıcaklık profili, büyüyen ısıtma hızı ve tanecik çapı ile artmaktadır [35]. Tanecik çapı büyükse veya kalsinasyon süresi kısa ise bu profil, işlem süresince korunmaktadır.

Küçük tanecikler, büyük taneciklerden daha düşük sıcaklıklarda ve daha hızlı kalsine olma eğilimindedir; çünkü, karbon dioksit'in açığa çıkmak için geçeceği yol kısadır. Tane boyutunun küçük olmasının diğer bir sonucu da yüzey alanının artması ve ısı transferinin daha iyi gerçekleşmesidir [19].

Tanecik ap dağılımı geniş aralıklarda değişen bir karışım kalsine edilmek istendiğinde, uygun kalsinasyon sıcaklığını belirlemek zordur; unk, küçük taneciklerin tamamen kalsine oldukları sıcaklık aralığında bk tanecikler kalsine olmaz; bk taneciklerin tamamen kalsine olduğu sıcaklık aralığında ise küçük tanecikler sinterleşme eğilimi göstermektedir. Sabit bir sıcaklıktaki kalsinasyon hızı, tanecik çapı ile ters orantılı olmakta ve tanecik çapı küçüldükçe kalsinasyon hızı artmaktadır.

3.1.4. Sıcaklık ve Srenin Etkisi

Sorbentin zellikleri ne olursa olsun, kalsinasyon sıcaklığının yüksek olması ve kalsinasyon süresinin uzun tutulması, yanmış kireç oluşumuna neden olmaktadır. Yanmış kireç, yüksek yoğunluk ve büzülme oranı ile düşük gözeneklilik ve kimyasal aktifliğe sahiptir [22, 44-46].

Kalsine kireçtaşı ve dolomitin kimyasal aktifliği, genellikle, kalsiyum oksit'in suda hidratlanma hızıyla ölçülmektedir. Aşırı yanmış kalsiyum oksit'in kristal kafesi çok sıkidır ve oksit molekülleri birbirine çok yakındır; bu durum hidratlanma hızını oldukça yavaşlatmaktadır.

Eğer kalsinasyon en düşük ayrışma sıcaklığında gerçekleştirilirse, tepkimenin başlaması gecikebilir; ancak, ayrışma sıcaklığından daha yüksek bir sıcaklıkta çalışıldığı zaman tepkime hızla gerçekleşmektedir. Sıcaklık artışının etkisi srenin uzatılmasının etkisinden fazladır. Ray [47], 20 K'lik sıcaklık artışının kalsinasyona etkisinin, 210 saatlik kalsinasyon süre artışına denk etki gösterdiğini saptamıştır.

Kireçtaşı şiddetli kalsinasyon koşullarında (yüksek sıcaklık ve uzun süre) kalsine edilirse, sinterleşme başlar; kireçtaşı aşırı yanmış hale gelir ve başlangıç boyutunun % 25-50'si oranında büzülür. Bu büzülmenin sonucunda gözenek ve çatlaklar kapanmakta ve kireçtaşının yoğunluğu artmaktadır [22]. Murray [48], 1227-1616 K aralığında seçtiği dört farklı sıcaklıkta, kalsiyum içeriği yüksek 43 kireçtaşını kalsine ederek, büzülme oranlarını saptamıştır; bu amaçla, kireçtaşlarını bir elektrik fırınında, kızdırma kaybı sonucunda ulaşması gereken ağırlıklarına düşünceye kadar kalsine etmiştir. Büzülme oranının, kalsinasyon sıcaklığının artmasıyla arttığı; ancak, bu artışın numuneden numuneye değiştiği saptanmıştır. Kristal boyutu ile büzülme arasında kısmi bir ilişki olabildiği;

çoğunlukla iri kristallerin en yüksek; küçük ve orta kristallere sahip olanların ise en düşük büzülme oranı gösterdikleri gözlenmiştir. Kireçtaşlarının kimyasal bileşimiyle, büzülme oranları arasında hiçbir ilişki bulunamamıştır.

Dolomitlerin de aşırı ısınma sonucunda değişen oranlarda büzüldüğü; ama bu oranların genellikle, normal kalsinasyon sıcaklıklarından 1673 K'e kadar, kalsiyum içeriği yüksek kireçtaşlarından daha az olduğu gözlenmiştir [48].

Hedin [44], yoğunluk ve büzülme oranlarındaki artışı, kalsiyum oksit molekül kristallerinin birbirine yapışarak daha büyük kristaller oluşturmaya bağlamıştır. Kalsiyum karbonat kristallerinin ayrışması sonucunda, önce çok düzensiz oksit kristalleri oluşmaktadır; ancak, kalsinasyon süre veya sıcaklığının artırılması, düzgün bir oksit-kafes yapısının oluşmasına neden olmakta ve kristaller büyümektedir [35].

Mayer ve Stowe [49], X-ışınları difraktometresi kullanarak yaptıkları incelemelerde, kalsiyum oksit'in kristal boyutunun, en düşük ayrışma sıcaklığı ile tamamen sinterleştiği sıcaklık (1923 K) arasında, yaklaşık bin kat arttığını ($0.1 \mu\text{m}$ 'den $100 \mu\text{m}$ 'ye) saptamışlardır. Dolomit de ise, kalsiyum oksit kristallerinin magnezyum oksit kristallerine oranla daha hızlı bir şekilde birbirlerine yapıştığı ve sonuçta daha büyük kalsiyum oksit kristallerinin oluştuğu gözlenmiştir; bunun nedeninin, kalsiyum oksit moleküllerinin bağ enerjilerinin magnezyum oksit moleküllerininkinden daha düşük olması ve kristal yapı içinde hareket edebilmeleri olduğu ileri sürülmüştür.

Kalsinasyon tepkimesinin ürünü olan kalsiyum oksit'in aktifliği, kalsiyum karbonat'ın parçalanmasından hemen sonra en üst düzeydedir; kalsinasyon süresi veya daha önemlisi sıcaklığı artırılınca azalmaktadır.

3.1.5. Ağırlık Kaybı ve Gözeneklilik

Kalsinasyon sonucunda, 100 kg saf kalsiyum karbonat'dan 56 kg kalsiyum oksit ve 44 kg karbon dioksit oluşmaktadır. Kireçtaşı, kalsinasyon sonucu kütlelerinin yaklaşık % 44'ünü kaybetmekte ve taneciğin dış şekli önemli ölçüde değişmediğinden gözenekliliği artmaktadır. Kalsiyum karbonat'ın molar hacmi $37 \cdot 10^3 \text{ m}^3 \cdot \text{kmol}^{-1}$, kalsiyum oksit'inki ise $17 \cdot 10^3 \text{ m}^3 \cdot \text{kmol}^{-1}$ 'dür [50]. Kireçtaşının özgül hacmi, kalsinasyon sırasında % 46 kadar azalmaktadır. Dolomit'teki karbonat miktarı genellikle daha fazla olduğundan, oluşan kütle kaybı da daha

fazla olmaktadır. Saf magnezyum karbonat kalsine olduğu zaman ağırlığının % 52.2'sini kaybettiğı için magnezyum karbonat içeriğı yüksek dolomitlerin kütle kaybı da daha fazla olmaktadır. Kalsinasyon sırasında karbon dioksit gazının çıkışıyla oluşan gözenekler makro ve mikro gözenekler halinde olmaktadır. Mikro gözeneklerin fazla olması sorbent taneciğinin yüzey alanını önemli ölçüde artırmaktadır. Gözeneklilik ve gözenek çap dağılımı kimyasal aktifliğin en önemli göstergesidir.

3.1.6. Safsızlıkların Etkisi

Kireçtaşı ve dolomit'in içerdiği safsızlıklar, kalsinasyon sürecini genellikle karmaşıklaştırmaktadır. Silika, alumina ve demir gibi safsızlıklar yüksek sıcaklıklarda kalsiyum oksit ile kimyasal birleşme eğilimi göstererek, silikatları, aluminatları ve ferritleri oluşturmaktadır [22].

Sabit veya akışkan yataklı yakıcılarda bulunan yakıt külü de, düşük sıcaklıkta eriyen kalsiyum bileşiklerini oluşturarak yüzey sinterleşmesine neden olmaktadır [35].

Kalsinasyon sonucu açığa çıkan karbon dioksit bazı koşullarda kalsiyum oksit'in yüzeyinde tekrar tutularak yeniden karbonatlaşmaya neden olmaktadır. Bu nedenle, kalsinasyon sırasında oluşan karbon dioksit'in çıkış hızı önemlidir. Kalsinasyon sırasında sorbentin yapısındaki çökme sonucu oluşan çatlaklar gaz çıkış hızını artırmaktadır. Ayrıca, kireçtaşının içerdiği nem ve organik safsızlıklar da kalsinasyon sıcaklığına kadar bozunmakta ve karbon dioksit'in çıkışını kolaylaştırıcı rol oynamaktadır.

Bazı kireçtaşları ve dolomitler, özellikle büyük kristalliler, tam kalsine edilememekte ve önısıtma veya kalsinasyon sırasında ufak parçalara ayrılma eğilimi göstermektedir. Belirli bir kireçtaşı veya dolomit'in kalsinasyon sırasındaki davranımı sadece deneysel olarak saptanabilmektedir.

3.2. Dolomit ile Kireçtaşının Bozunma Kinetiğı

Kireçtaşı ve dolomitin kalsinasyonu gibi katı faz bozunma tepkimelerinin kinetiğini termoanalitik yöntemlerle incelemek olasıdır. Bu amaçla en çok kullanılan yöntem, termogravimetrik (TG) analiz yöntemidir. Bu yöntem, incelenecek numunenin belirli bir ortamda ısıtıldığı veya soğutulduğu zaman ağırlığının,

zamanın veya sıcaklığın fonksiyonu olarak [$m = f(t \text{ veya } T)$] kaydedildiği teknikleri kapsamaktadır. Yapılan çalışmaya bağlı olarak üç değişik şekilde uygulanabilmektedir [51, 52]:

- 1) Numunenin kütlesinin, sabit sıcaklıkta zamanın bir fonksiyonu olarak kaydedildiği "izotermal termogravimetri",
- 2) Numunenin, artan bir seri sıcaklıktan her birinde kütlesi sabit kalana kadar ısıtıldığı "quasi-izotermal termogravimetri",
- 3) Numunenin kütlesindeki değişimin, sıcaklığın önceden belirlenmiş bir hızla (tercihan lineer hızda) değiştirildiği bir ortamda kaydedildiği "dinamik termogravimetri". Dinamik termogravimetri, termal bozunma tepkimelerinin kinetiğini incelemek için geniş ölçüde uygulanmakta olan bir tekniktir.

Genellikle, TG eğrilerinin şeklinin tepkime kinetiğinin bir fonksiyonu olacağı; bu nedenle, kinetik değişkenlerin TG eğrilerinden hesaplanabileceği bilinmektedir [53]. Bu amaçla geliştirilmiş olan çeşitli yöntemler Flynn ve Wall [54] tarafından aşağıdaki şekilde sınıflandırılmıştır:

- 1) Ağırlığın sıcaklıkla değişiminin doğrudan kullanıldığı "integral yöntemler",
- 2) Ağırlık değişim hızının kullanıldığı "diferansiyel yöntemler",
- 3) Ağırlık değişim hızındaki ikinci farkların gözönünde bulundurulduğu "fark-diferansiyel yöntemler",
- 4) İlk hızlara uygulanabilen özel yöntemler ve
- 5) Lineer olmayan ısıtma hızının kullanıldığı yöntemler.

Bu yöntemler esas olarak aşağıdaki üç eşitliğin birlikte kullanılmasına dayanmaktadır [53]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k \cdot f(\alpha) \quad (3.4)$$

$$k = A \cdot \exp (E/RT) \quad (3.5)$$

$$T = T_0 + b \cdot t \quad (3.6)$$

- α : Bozunma oranı veya dönüşüm,
 k : Tepkime hız sabiti (s^{-1}),
 A : Frekans çarpanı (s^{-1}),
 E : Tepkime aktivasyon enerjisi ($kcal \cdot mol^{-1}$ veya $kJ \cdot mol^{-1}$),
 R : Gaz sabiti ($kcal \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ veya $kJ \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$),
 b : Sabit ısıtma hızı ($K \cdot s^{-1}$) ve
 T_0 : Başlangıç sıcaklığı (K)

(3.4), (3.5) ve (3.6) eşitlikleri birleştirilirse,

$$\frac{d\alpha/dt}{f(\alpha)} = (A/b) \cdot \exp(E/R \cdot T) \quad (3.7)$$

eşitliği elde edilmektedir. (3.7) eşitliği, her iki tarafın logaritması alınmak suretiyle lineerleştirilmiştir;

$$\ln \left[\frac{d\alpha/dt}{f(\alpha)} \right] = \ln \left[\frac{A}{b} \right] - \left[\frac{E}{R \cdot T} \right] \quad (3.8)$$

Lineerleştirilmiş (3.8) eşitliği, kinetik değişkenleri hesaplamak amacıyla birçok araştırmacı tarafından, farklı $f(\alpha)$ fonksiyonları kabul edilerek, kullanılmıştır [55-61]. (3.8) eşitliği, kabul edilen $f(\alpha)$ fonksiyonunun yapısına bağlı olarak, karmaşık veya basit olabilmektedir; fakat, esas olarak eşitliğin sol tarafının $1/T$ 'ye karşı grafiği çizildiğinde elde edilen doğrunun eğiminden E , kayımından ise A değeri hesaplanabilmektedir. Buradaki $f(\alpha)$ fonksiyonu, bozunma tepkimesi için geçerli olan en uygun kinetik modeli ifade etmektedir.

TG eğrilerinden kinetik değişkenleri elde etmek üzere, çeşitli araştırmacılar tarafından geliştirilmiş olan beş farklı yöntem ve kullanılan eşitlikler aşağıda özetlenmiştir.

3.2.1. Coats-Redfern Yöntemi

Bu integral yöntemde,



denklemleri uyarınca gerçekleşen bir katı faz bozunma tepkimesinde, A maddesinin ayrışma hızı, (3.10) kinetik eşitliği ile ifade edilmiştir.

$$\frac{d\alpha}{dt} = k \cdot (1-\alpha)^n \quad (3.10)$$

$$f(\alpha) = (1-\alpha)^n \quad (3.11)$$

n = Tepkime mertebesi

(3.10) eşitliğinin integrali alınıp lineerleştirme yapılarak, kinetik değişkenlerin hesaplandığı eşitlikler türetilmiştir. Bu eşitlikler:

I) $n \neq 1$ için;

$$\log \left[\frac{1-(1-\alpha)^{(1-n)}}{(1-n) \cdot T^2} \right] = \log \left[\frac{A \cdot R}{b \cdot E} \right] - \left[\frac{E}{2.303 \cdot R \cdot T} \right] \quad (3.12)$$

Uygun “n” değeri seçilerek, $1/T$ 'ye karşı $\log \left[\frac{1-(1-\alpha)^{(1-n)}}{(1-n) \cdot T^2} \right]$ grafiği seçilerek elde edilen doğrunun eğiminden E, kayımından ise log A değeri hesaplanabilmektedir.

II) $n = 1$ için;

$$\log \left[-\log \frac{(1-\alpha)}{T^2} \right] = \log \left[\frac{A \cdot R}{b \cdot E} \right] - \left[\frac{E}{2.303 \cdot R \cdot T} \right] \quad (3.13)$$

$1/T$ 'ye karşı $\log \left[-\log \frac{(1-\alpha)}{T^2} \right]$ grafiği çizildiğinde, eğim $\left[\frac{E}{2.303 \cdot R} \right]$, kayım ise

$\log \left[\frac{A \cdot R}{b \cdot E} \right]$ olarak elde edilmekte ve kinetik değişkenler hesaplanabilmektedir [57].

3.2.2. Freeman-Carroll Yöntemi

Bu fark-diferensiyel yöntemde, (3.9) denklemi uyarınca gerçekleşen bir katı faz bozunma tepkimesi için, A maddesinin ayrışma hızı,

$$-\left[\frac{d(1-\alpha)}{dt} \right] = k \cdot (1-\alpha)^n \quad (3.14)$$

kinetik eşitliği ile ifade edilmektedir. (3.5) ve (3.14) eşitlikleri birleştirilerek lineerleştirildiğinde (3.15) eşitliği elde edilmektedir.

$$\ln \left[\frac{d\alpha}{dt} \right] = \ln A - \left[\frac{E}{R \cdot T} \right] + n \cdot \ln (1-\alpha) \quad (3.15)$$

Eşitliğin, $d\alpha/dt$, $(1-\alpha)$ ve T 'ye göre türevi alındıktan sonra lineerleştirme yapılırsa,

$$\ln \left[\frac{d\alpha}{dt} \right] = - \frac{E}{R} \left[\frac{1}{T} \right] + n \cdot \ln (1-\alpha) \quad (3.16)$$

$$\frac{\ln (d\alpha/dt)}{\ln (1-\alpha)} = - \frac{E}{R} \cdot \frac{[1/T]}{\ln (1-\alpha)} + n \quad (3.17)$$

(3.16) ve (3.17) eşitlikleri türetilmektedir.

$\frac{1/T}{\ln (1-\alpha)}$ oranına karşı $\frac{\ln (d\alpha/dt)}{\ln (1-\alpha)}$ oranının grafiği çizilirse, eğimi $-E/R$, kayımı ise n olan bir doğru elde edilmekte ve kinetik değişkenler hesaplanabilmektedir [62].

3.2.3. Horowitz- Metzger Yöntemi

Bu integral yöntem uygulanırken, araştırmacılar tarafından bir referans sıcaklık (T_s) tanımı yapılmıştır. Referans sıcaklık, TG analiz sonucu elde edilen tepkime eğrisinin sapma noktasının sıcaklığıdır (eğrinin eğiminin en yüksek olduğu nokta, sapma noktasıdır). Bu referans sıcaklığa ve lineer olarak değişen ortam sıcaklığına (T) bağlı bir θ değişkeni tanımlanmıştır:

$$\theta = T - T_s \quad (3.18)$$

Sapmanın olduğu noktadaki dönüşüm (α_s), tepkimenin mertebesini belirlemekte ve $1-\alpha_s = 1/e$ olduğu durumda tepkimenin mertebesi bire eşit olmaktadır. $n=1$ için tepkime kinetiği aşağıdaki eşitlikle ifade edilmektedir:

$$\ln [-\ln (1-\alpha)] = \left[\frac{E}{R \cdot T_s^2} \right] \cdot \theta + C \quad (3.19)$$

θ 'ya karşı $\ln [-\ln (1-\alpha)]$ grafiği çizildiğinde, kayımı C ve eğimi $E/R \cdot T_s^2$ olan bir doğru elde edilmektedir.

$n \neq 1$ için (3.20) numaralı eşitlik türetilmiştir:

$$\ln \left[\frac{1 - (1-\alpha)^{1-n}}{(1-n)} \right] = \left[\frac{E}{R \cdot T_s^2} \right] \cdot \theta + C \quad (3.20)$$

Uygun " n " değeri seçildikten sonra θ 'ya karşı $\ln \left[\frac{1 - (1-\alpha)^{1-n}}{(1-n)} \right]$ grafiği

çizilerek elde edilen doğrunun eğiminden ($E/R \cdot T_s^2$) ve kayımından (C) değerleri bulunarak, kinetik değişkenler hesaplanabilmektedir [56].

3.2.4. Dharwadkar-Karkhanavala Yöntemi

Dharwadkar ve Karkhanavala, Horowitz-Metzger Yöntemini modifiye etmişlerdir. Yaptıkları çalışmada, bir katı faz bozunma tepkimesindeki aktivasyon enerjisinin, kullanılan numune miktarı ve ısıtma hızındaki değişimlerden ne ölçüde etkilendiğini incelemişlerdir. Horowitz-Metzger Yöntemi'ne göre, numune miktarı ile ısıtma hızı, aktivasyon enerjisinin değerini önemli ölçüde etkilemektedir. Bu nedenle, Dharwadkar ve Karkhanavala kullandıkları eşitliği aktivasyon enerjisinin numune miktarı ile ısıtma hızındaki değişimlerden etkilenmeyeceği şekilde değiştirmişlerdir.

Birinci mertebeden bir kinetik için, değiştirilmiş olan eşitlik aşağıda verilmiştir:

$$\ln [-\ln (1-\alpha)] = \left[\frac{E}{R \cdot T_s^2} \right] \cdot \left[\frac{100}{T_F - T_I} \right] \cdot \theta + C \quad (3.21)$$

T_I ve T_F , sırasıyla, tepkimenin başlangıç ve bitiş sıcaklıklarıdır; C ise, farklı ısıtma hızları için, farklı sayısal değerler alan ve tepkime aktivasyon enerjisini etkilemeyen bir sabittir. Aktivasyon enerjisi, Horowitz-Metzger Yöntemi'ne göre elde edilen doğrunun eğiminden yararlanılarak aşağıdaki eşitliğe göre hesaplanmaktadır:

$$E = \text{Eğim} \cdot \frac{T_F - T_I}{100} \cdot R \cdot T_I^2 \quad (3.22)$$

Birinci mertebe kinetiği gözönüne alınarak yapılan bu değişikliklerle elde edilen eşitliklerin, diğer kinetik modeller için de kullanılabileceği gösterilmiştir [63].

3.2.5. Zsakó Tarafından Düzenlenmiş Doyle Yöntemi

Sıcaklığın lineer bir hızla arttığı dinamik sistemlerdeki sıcaklık değişimi, zamanın bir fonksiyonu olarak (3.6) eşitliği ile ifade edilebilmektedir. Bu sistemlerde, ağırlık değişimi veya dönüşüm, zamanın veya sıcaklığın fonksiyonu olarak ifade edilmektedir; (3.4) eşitliğinde, dönüşüm, zamanın bir fonksiyonu

olarak yazılmıştır; bu eşitlik, sıcaklığın fonksiyonu olarak aşağıdaki şekle dönüştürülebilmektedir:

$$\frac{d\alpha}{dT/b} = k \cdot f(\alpha) \quad (3.23)$$

(3.5) eşitliği yerine konur ve gerekli düzenleme yapılırsa;

$$\frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{b} \cdot e^{-E/R \cdot T} dT \quad (3.24)$$

eşitliği elde edilmektedir. İntegral yöntemlerde, eşitliklerin integre edilmiş hali kullanıldığından, (3.24) eşitliği aşağıdaki gibi düzenlenebilir:

$$g(\alpha) = \frac{A \cdot E}{b \cdot R} \cdot P(x) \quad (3.25)$$

Burada, $g(\alpha)$ dönüşüm fonksiyonunun integralidir ve (3.26) eşitliği ile ifade edilebilmektedir.

$$g(\alpha) = \int_0^{\alpha} d\alpha / f(\alpha) \quad (3.26)$$

$P(x)$ ise eksponansiyel integraldir ve $U=E/R \cdot T$ değişken dönüşümü yapılarak aşağıdaki şekilde ifade edilebilmektedir [64, 65]:

$$P(x) = \int_x^{\infty} e^{-U} / U^2 \cdot dU \quad (3.27)$$

$P(x)$ eksponansiyel integralinin kesin bir çözümü yoktur. Doyle, aşağıdaki ampirik ifade ile bu integralin hesaplanabileceğini göstermiştir [66]:

$$P(x) = e^{-x} \cdot (1/x) \cdot [1/(x+2)] \quad \left(x = \frac{E}{R \cdot T}\right) \quad (3.28)$$

(3.28) eşitliğinin, $x= E/R \cdot T$ 'nin 10-50 arasındaki değerleri için, mükemmel sonuçlar verdiği saptanmıştır [66]. $P(x)$ integralinin hesaplanması için verilen ve daha iyi bir yaklaşım sağlayan diğer bir ampirik eşitlik de (3.29) denklemindeki gibidir [67]; bu eşitlik Zsakó tarafından kullanılmıştır [64].

$$P(x) = \frac{e^{-x}}{(2+x) \cdot (x-d)} \quad \left[d = \frac{16}{(x^2 - 4 \cdot x + 84)}\right] \quad (3.29)$$

(3.25) eşitliği logaritması alınarak lineerleştirilebilmektedir:

$$\log g(\alpha) = \log \frac{A \cdot E}{b \cdot R} + \log P(x) \quad (3.30)$$

Bu yöntem, $\log g(\alpha)$ ve $\log P(x)$ fonksiyonlarının farkının sabit olması esasına dayanmaktadır.

$$B = \log \frac{A \cdot E}{R \cdot b} = \log g(\alpha) - \log P(x) \quad (3.31)$$

TG eğrisi üzerinde seçilen her nokta için, (3.31) eşitliği kullanılarak belirlenen "B" değerleri (3.32) ve (3.33) eşitliklerinde yerine konularak, standart sapma değerleri hesaplanabilmektedir [64, 65].

$$\delta = \left[\frac{\sum (B_i - \bar{B})^2}{M} \right]^{1/2} \quad (3.32)$$

$$D = \left[\frac{\sum (B_i - \bar{B})^2}{M \cdot B^2} \right]^{1/2} \quad (3.33)$$

B_i : TG eğrisinin herhangi bir noktası için hesaplanan değer,

$\bar{B}$: B_i değerlerinin aritmetik ortalaması,

M : Kullanılan deneysel veri sayısı.

Bu yöntemde minimum standart sapma gösteren $g(\alpha)$ fonksiyonu, tepkimenin kinetik modeli olarak kabul edilmekte ve aktivasyon enerjisi;

$$B = \log A \cdot E / R \cdot b \quad (3.34)$$

frekans faktörü ise,

$$\log A = \bar{B} + \log (R \cdot b) - \log E \quad (3.35)$$

eşitliklerinden yararlanılarak hesaplanmaktadır.

3.3. Dolomit ile Kireçtaşının Sülfatasyonu

Kömürün yakılması sonucu oluşan kükürt dioksit'in yarattığı hava kirliliği, kömürün kireçtaşı veya dolomitte birlikte sabit veya akışkan yatakta yakılmasıyla geniş ölçüde önlenabilmektedir. Kükürt dioksit'in, kireçtaşı ve dolomit ile girdiği tepkimenin mekanizması tam olarak anlaşılamamıştır. Genellikle tepkimenin iki kademeli olduğu kabul edilmektedir [68-71]. Birinci kademe, kireçtaşı ve dolomit'te bulunan kalsiyum karbonat'ın hızla ayrışması; ikincisi ise oluşan kalsiyum oksit'in sülfatasyon aşamasıdır.



3.3.1. Sülfatasyon Tepkimesinin Mekanizması

Yukarıda da belirtildiği gibi, kalsiyum oksit'in sülfatasyon tepkimesinin mekanizması tam olarak anlaşılamamış; ancak, birçok araştırmacı tarafından olası mekanizmalar ileri sürülmüştür [72-76].

Reid [72] ve Fieldes [73], sülfatasyon tepkimesinde kükürt trioksit'in bir ara ürün olarak oluştuğunu ve kalsiyum oksit ile doğrudan tepkimeye girerek kalsiyum sülfat'ı oluşturduğunu kabul etmişlerdir. Fieldes ve çalışma arkadaşları [73], 1123 K civarında gerçekleşen kalsinasyon tepkimesinin termodinamik açıdan mümkün olan (3.38), (3.39), (3.40) ve (3.41) tepkimelerinden daha hızlı gerçekleştiğini de saptamışlardır.



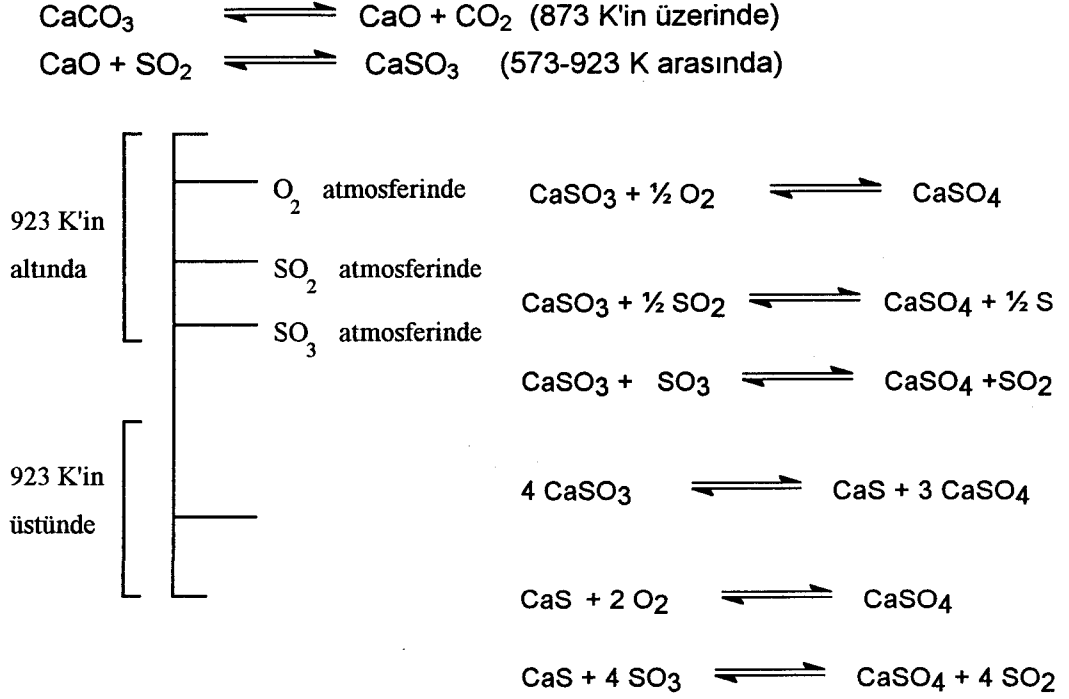
Hatfield ve Ç.A. [74], kızılötesi ışınlardan yararlanarak yaptıkları incelemelerde, 913 K' nin altındaki sıcaklıklarda ara ürün olarak oluşan kalsiyum sülfat'ın yaklaşık 993 K'de kalsiyum sülfat'a oksitlendiğini saptamışlardır. Bu sonuçlar, Christman ve Edgar [75] tarafından X-ışınları kullanılarak yapılan çalışmalar ile de doğrulanmıştır.

Ingraham ve Mairer [76], sülfatasyon tepkimesinin mekanizması konusunda ayrıntılı bir araştırma yapmışlardır; saf kalsiyum karbonat'tan elde ettikleri kalsiyum

oksit ile kükürt dioksit'in girdiği tepkimeyi izlemek ve oluşan ürünleri tanımlamak amacıyla, termogravimetrik (TG) ve diferansiyel termal analiz (DTA) cihazları, X-ışınları difraktometresi kullanmışlar ve çeşitli kimyasal analiz yöntemlerinden yararlanmışlardır. Yaptıkları termal analizlerde, kalsiyum oksit'i, kükürt dioksit içeren bir gaz karışımı ile ısıtma hızının 5 K/dak olarak seçildiği dinamik koşullar altında tepkimeye sokmuşlardır. Tepkimenin yaklaşık 373 K'de başladığını, DTA eğrisinde kalsiyum sülfat'ın oluşma sıcaklığı olan 603 K sıcaklığında ekzotermik bir pik oluştuğunu ve kalsiyum oksit'in % 30'unun kalsiyum sülfat'a dönüştüğünü, saptamışlardır. Oluşan kalsiyum sülfat tabakasının, gazın difüzyonunu engellemesi sonucunda tepkimenin durduğu sonucuna varmışlardır. Toz haline getirilmiş saf kalsiyum sülfat'ı, DTA cihazı kullanarak üç farklı gaz atmosferinde (N_2 , O_2 ve SO_2) 5 K/dak hızla ısıtmışlar ve gerçekleşen tepkimeleri inceleyerek tepkime mekanizması ile ilgili olarak aşağıdaki sonuçlara ulaşmışlardır:

- 1) Kalsiyum oksit'in kükürt dioksit ile tepkimeye girerek kalsiyum sülfat oluşturması sırasında, kalsiyum sülfat bir ara ürün olarak oluşmaktadır.
- 2) Bir ara ürün olan kalsiyum sülfat, kalsiyum oksit ile kükürt dioksit'in 603 K gibi düşük sıcaklıklarda tepkimeye girmesi sonucu hızla oluşmaktadır.
- 3) Kalsiyum sülfat, inert atmosferde ve 923 K'den yüksek sıcaklıklarda termal olarak kararsızdır. Bu kararsız bileşiğin ayrışması iki şekilde gerçekleşmektedir: Bileşik, vakum altında, kükürt dioksit ve kalsiyum oksit'e; inert atmosferde ise, kalsiyum sülfür ve kalsiyum sülfat'a dönüşmektedir.
- 4) Kalsiyum sülfat, O_2 , SO_2 ve SO_3 tarafından kolaylıkla kalsiyum sülfat'a oksitlenmekte ve oluşan kalsiyum sülfat tepkimeyi durduran bir kabuk meydana getirmektedir.
- 5) Kalsiyum sülfat, kükürt dioksit'i elementer kükürt'e indirgemekte; elementer kükürt ise, kalsiyum oksit, kalsiyum sülfat ve kalsiyum sülfat içeren tepkime ürünü tarafından tutulmaktadır.
- 6) Kalsiyum sülfat'ın, 1073 K'den yüksek sıcaklıklardaki oksidasyon ürünleri incelendiğinde, sadece kalsiyum sülfat'ın varlığı saptanmıştır.
- 7) Su buharı, kalsiyum sülfat'ın oksidasyon hızını düşük sıcaklıklarda azaltmakta; ancak, yüksek sıcaklıklarda artırmaktadır.

Ingraham ve Marier [76], buldukları sonuçlara dayanarak sülfatasyon tepkimesinin izleyebileceği olası yolları şematik olarak göstermişlerdir (Şekil 3.1).



Şekil 3.1 Ingraham ve Marier'e Göre Sülfatasyon Tepkimesinin İzleyebileceği Yollar [76]

3.3.2. Sorbentin Kimyasal Özelliklerinin Etkisi

Kireçtaşı ve dolomit'in kimyasal bileşiminin kükürt dioksit tutma verimliliğine etkisinin çok az olduğu; kalsiyum oksit'in fiziksel özelliklerinin daha etkili olduğu birçok araştırmacı tarafından saptanmıştır [77-80]. Kireçtaşının magnezyum karbonat içeriğinin, kükürt dioksit tutma kapasitesine etkisi söz konusudur; ancak, bu konuda farklı sonuçlara ulaşılmıştır. Borgwardt [81], dolomitik karbonat'ın kalsiyum karbonat'tan daha aktif olduğunu; Falkenberry ve Slack [78] ise, kalsiyum içeriği yüksek kireçtaşlarının dolomitik olanlardan daha aktif olduğunu iddia etmişlerdir. Hartman [82], 10 farklı kireçtaşı kullanarak gerçekleştirdiği sülfatasyon işlemlerinde, ağırlıkça %19 MgO içeren bir kireçtaşının diğerlerinden daha aktif olduğunu saptamıştır.

Kireçtaşı ve dolomit'in çeşitli oranlarda içerdiği bazı safsızlıkların sülfatasyon tepkimesine olumsuz etkileri vardır. SiO₂ en istenmeyen safsızlıktır; çünkü, yüksek sıcaklıklarda eriyerek sorbent taneciği üzerinde camsı bir yapı oluşturmakta ve sülfatlanma oranını düşürmektedir. Örneğin: Ağırlıkça %25 kadar SiO₂ içeren tebeşir türü bir kireçtaşının 1273 K'de tamamen eridiği saptanmıştır [78, 83].

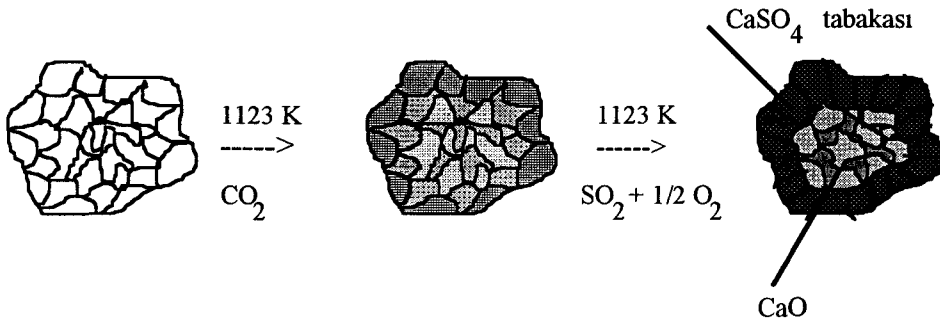
Bonn ve Münzner [68], belirli miktarda inert safsızlık içeren kireçtaşlarının saf olanlardan daha fazla kükürt dioksit tuttuğunu savunmuşlardır. Aynı araştırmacılar, yabancı minerallerin özellikle tanecik sınırlarında yoğunlaştıklarını ve doğal bir gözeneklilik sağladıklarını; ayrıca, kalsinasyon sırasında gözenekliliği makro gözenekler lehine artırdıklarını savunmuşlardır.

Burdett [84], kireçtaşlarının safsızlık olarak içerdği demir oksit'in, kükürt dioksit'in kükürt trioksit'e oksidasyonunu katalize ettiğini; bu nedenle, sülfatasyon hızının arttığını ve oluşan kalsiyum sülfat'ın gözenekleri çok çabuk tıkararak, toplam sülfatasyon kapasitesini düşürdüğünü savunmuştur.

3.3.3. Sorbentin Fiziksel Özelliklerinin Etkisi

Kalsiyum oksit'in sülfatasyonu gibi katalitik olmayan katı-gaz tepkimelerinde oluşan ürünün molar hacminin, reaktaninkinden büyük olması, tepkimeye giren katının toplam gözeneklilik, yüzey alanı, tanecik boyutu, gözenek, çap dağılımı gibi fiziksel özelliklerinin önemini artırmaktadır [77-80].

(3.4) ve (3.5) denklemleri uyarınca gerçekleşen kireçtaşının sülfatasyon tepkimesinde, kalsiyum sülfat'ın molar hacmi $52 \cdot 10^3 \text{ m}^3 \cdot \text{kmol}^{-1}$, kalsiyum karbonat'ınki $37 \cdot 10^3 \text{ m}^3 \cdot \text{kmol}^{-1}$ ve kalsiyum oksit'inki ise $17 \cdot 10^3 \text{ m}^3 \cdot \text{kmol}^{-1}$ 'dir [50, 73, 85]. Görüldüğü gibi, kalsiyum sülfat'ın molar hacmi, kalsiyum oksit'inkinin üç katı kadardır. Bu artış kalsinasyon sırasındaki hacim azalmasından fazladır; bu nedenle, kalsinasyon sonucu oluşan gözeneklerin girişi, oluşan kalsiyum sülfat tarafından tıkanmaktadır [73, 86, 87]. Münzner ve Ç.A. [50], sülfatasyonun sorbent taneciğinin dış yüzeyinden başladığını ve gözenek tıkanması nedeniyle gittikçe yavaşladığını, tanecik etrafında oluşan kalsiyum sülfat tabakası kalınlaştıkça da durduğunu açıklamışlardır (Şekil 3.2).



Şekil 3.2 Kireçtaşının Sülfatasyonu [50]

Ramachandran ve Smith [88], tepkime hızının, kükürt dioksit'in kalsiyum oksit'in gözeneklerine ve gözenek cidarlarındaki kalsiyum sülfat tabakası içinden difüzyonuna bağlı olduğunu savunmuşlardır.

Sülfatasyon sırasında kükürt dioksit, kalsiyum oksit taneciklerinin dış yüzeyindeki gözeneklerden difüze olurken tepkimeye girer. Taneciklerin dış yüzeyinde kalsiyum sülfat ürün tabakası oluşuktan sonra, kükürt dioksit'in tepkimeye girebilmesi için bu tabakanın içinden difüze olması gereklidir. Ayrıca, gözenek yapısı sülfatasyonun ilerlemesiyle, gözenek boyutunun küçülmesi yönünde değişir. Gözenek boyutundaki bu küçülme, kükürt dioksit'in tanecik merkezine ulaşmasını engeller ve tepkime yavaşlayarak % 100 dönüşüme ulaşılmadan durur. Bu nedenle, büyük gözenek çapına sahip sorbentlerin kükürt dioksit tutma kapasiteleri daha fazladır. Gözenek tıkanması meydana gelene kadar tutulan kükürt dioksit miktarı gözenek çapıyla doğru orantılı olarak değişir. Diğer taraftan, sorbentin toplam gözenek hacmi de SO_2 tutma kapasitesini etkilemektedir [89-91].

Sülfatasyon verimini etkileyen bir diğer değişken de sorbentin tanecik boyutudur. Sülfatasyon tepkimesin de her bir sorbent taneciği tepkime ortamı olarak görev yapar; bu nedenle, sorbent tanecik sayısının yanı sıra, boyutu da oldukça önemlidir [68]. Büyük taneciklerde, iç difüzyon direncinin yüksek olması kalsiyum sülfat'ın sadece tanecik yüzeyine yakın gözeneklerde oluşmasına neden olmaktadır. İç yüzeyde tepkime gerçekleşmediğinden sülfatasyon verimi de düşük olmaktadır [80, 83, 86, 90-94]. Küçük taneciklerde ise, sülfatasyon tepkimesi bütün hacimde nisbeten tekdüze bir şekilde gerçekleşmekte ve dönüşüm oranı genellikle daha yüksek olmaktadır. Ayrıca, tanecik boyutunun küçük olması, kükürt dioksit' in tepkimeye girebileceği yüzeyin artmasına neden olmakta ve yüksek dönüşümlere daha kısa sürelerde ulaşılabilir [68-70, 79, 95].

Tepkime başlangıcındaki hızın, büyük taneciklerde ($D > 1 \text{ mm}$) tanecik çapı ile ters orantılı olarak değiştiği [79, 81, 96]; ancak, küçük taneciklerde ($D < 0.1 \text{ mm}$), tepkime hızının tanecik boyutundan etkilenmediği ve özgül yüzey alanı ile değiştiği saptanmıştır [79, 81].

3.4. Sülfatasyon Kinetiği

Gazların, gözenekli bir katı içine difüze olarak tepkimeye girmesi şeklinde gerçekleşen tepkimeler bir çok kimyasal süreçte karşımıza çıkmaktadır. Bu

tepkimler genellikle, reaktan gazın (veya gazların) katının iç gözenek yapısına taşınımı, gözenek yüzeyinde gerçekleşen kimyasal tepkime ve oluşan ürünlerin tane içinden dış yüzeye taşınımı şeklinde gerçekleşmektedir. Gözenek yapısının karmaşık olması nedeniyle, burada gerçekleşen fiziksel ve kimyasal olayların modellenmesi, katı dış yüzeyi ile gaz faz arasında gerçekleşen taşınımı modellemekten daha karmaşıktır.

Katı-gaz tepkimeleri, gözenekli katının tepkimeye tüketilmesine veya tüketilmemesine göre, katalitik olmayan veya olan olarak sınıflandırılmaktadır. Katalitik olmayan tepkimelerin modellenmesi daha zordur. Bu tür tepkimelerde, yapısal davranım ürünlerin bir fonksiyonudur. Yani, tepkimeye sadece gaz ürün oluşumu söz konusu ise, katı reaktan yapıdan parçalanmanın olduğu kritik gözenekliliğe ulaşıncaya kadar tüketilir. Diğer taraftan tepkime sonucu oluşan ürün katı ise, yapısal değişimler ürünün ve reaktanın molar hacim oranına bağlıdır. Bu orana, sayısal değerine bağlı olarak, genellikle genleşme oranı (α_0) adı verilmektedir. Yapısal değişimler α_0 değerine göre şu şekilde özetlenebilir:

- 1) $\alpha_0 < 1$ ise; gözeneklilik ve gözenek boyutu tepkime sonucunda artar ve herhangi bir genleşme olmaz.
- 2) $\alpha_0 \approx 0$ ise; katı yapının çökmesine neden olabilecek gözeneklilik artışının olduğu gazlaştırma tepkimelerine benzer şekilde çok büyük yapısal değişimler oluşur.
- 3) $\alpha_0 \approx 1$ ise; katı reaktan, gözenek yapısında ve boyutlarında önemli bir değişiklik olmadan katı ürüne dönüşür.
- 4) $\alpha_0 > 1$ ise; bu tip tepkimeler gözenek tıkanması ile birlikte katı hacminde bir artış ile karakterize edilir.

Bu tepkimelerde, gözeneklerin tıkanması sonucu, tam dönüşüm değerine ulaşamaz. α_0 değeri 3.08'e eşit olan sülfatasyon tepkimesinde de bu durum söz konusudur.

Katalitik olmayan katı-gaz tepkimelerindeki yapısal değişimleri tanımlamak amacıyla türetilen modeller genel olarak iki gruba ayrılmaktadır:

- 1) Katı reaktanın birçok küçük elemanın birleşmesinden oluştuğunu ve her bir elemanın gazlar ile tepkimeye girdiğini varsayan modeller [97, 98].
- 2) Tepkimenin tane içindeki gözeneklerin yüzeylerinde oluştuğunu varsayan modeller [99-102].

3.4.1. Sülfatasyon Kinetiği Konusunda Yapılan Çalışmalar ve Kullanılan Teorik Modeller

Kalsine kireçtaşı ile kükürt dioksit arasındaki tepkime konusundaki ilk detaylı çalışmanın Borgwardt [81] tarafından yapıldığı söylenebilir. Borgwardt, diferansiyel bir reaktör kullanarak gerçekleştirdiği sülfatasyon tepkimesini, kükürt dioksit derişimine göre, birinci mertebeye tepkime denklemi ile ifade etmiştir [81].

Pigford ve Sliger [92], tanecik modeli yaklaşımı ile deneysel sülfatasyon sonuçlarını değerlendirmiş ve tanecik boyutu, sıcaklık, kükürt dioksit derişimi ve dönüşüm yüzdesi için iki değişkenli bir ilişki geliştirmişlerdir.

Hartman ve Ç.A. [83, 103-107] yaptıkları çalışmalarda, çeşitli sorbentlerin sülfatasyon tepkimesini küresel tanecik teorisini kullanarak modellemişlerdir. Bu modelde, kükürt dioksit'in, aynı boyuttaki birçok elemanın birleşerek oluşturduğu gözenekli kalsiyum oksit ile tepkimeye girdiği varsayımı yapılmıştır. Kalsiyum oksit içindeki her bir elemanın kükürt dioksit ile tepkimeye girmesi, "tepkimeye girmemiş büzülen çekirdek modeline" (unreacted shrinking core model) göre ifade edilmiştir. Katı reaktan içindeki tepkimenin difüzyon kontrollü olduğu ve etkin difüzyon katsayısının tanecik içindeki gözeneklilik ile orantılı olduğu kabul edilmiştir. Hartman ve arkadaşları bu modeli kullanarak, tepkime dönüşümü ile zaman arasında, reaktan tanecik boyutu, difüzyon katsayısı, kinetik tepkime sabitleri, kükürt dioksit derişimi ve sıcaklık gibi değişkenleri de içeren bir ifade türetmişlerdir [103-107].

Doğu [108], tepkime hız sabitinin ($\rho_p k_s S$) zaman ile üstel bir şekilde ($\rho_p k_s S = \rho_p^0 S_g^0 k_s^0 \exp(\beta t)$) azaldığı varsayımını yapan genel bir ifade ile sülfatasyon tepkimesini modellemiştir. Tepkimenin gerçekleştiği tanecik için yazılan diferansiyel kütle dengesi ile bu varsayım birleştirilerek her bir tanecik için, tanecik içi kükürt dioksit derişim profili çıkartılmış ve zamana karşı dönüşüm değişimi bu şekilde hesaplanmıştır. Bu çalışmada, etkinlik faktörünün de zaman ile üstel olarak azaldığı karmaşık bir ifade kullanılmıştır. Bu modelin matematiksel çözümü, hem difüzyon, hem de kinetik kontrollü durumlarda, tepkime hızı ile dönüşüm arasında lineer bir bağımlılık olduğunu göstermektedir.

Georgakis ve Ç.A. [87], küresel tanecik modelini, sülfatasyon tepkimesi için değiştirmiştir; ancak, genleşme nedeniyle, "tanecik içi yüzey alanı, gözeneklilik sıfır

değerine düşerken sürekli olarak artmaktadır" gibi beklenmeyen bir sonuç ortaya çıkmıştır.

Bhatia ve Perlmutter [93, 99-101] geliştirdikleri "rastgele seçilmiş gözenekler modelini" (random pore model) gözenekler kapandığında ulaşılabilecek en yüksek dönüşüm değerini tahmin etmek üzere, Hartman ve Coughlin'in [106] sülfatasyon verilerine uygulamışlardır. Bu modelde, katı reaktanın tepkime öncesi açık olan gözeneklerinin silindirik şekilde olduğu, tepkimenin tanecik yüzeyinden içine doğru ilerlediği ve bir ürün tabakasının oluştuğu, tepkime ilerlerken gözenegin ve tepkime yüzeyinin silindirik şekilde kaldığı, kabul edilmektedir. Modelde küçük gözeneklerin önce ve büyüklerin sonra kapandığı gerçeği gözönüne alınmamıştır. Daha sonraki çalışmalarda bu model, "dağınık gözenek kapanması" (distributed pore closure) durumu da değerlendirilerek geliştirilmiştir [85].

Lallai ve Ç.A. [71], bir yakma reaktöründe gerçekleştirdikleri kireçtaşı ile kükürt dioksit'in tepkimesini modellemişlerdir. Kükürt dioksit'in kireçtaşı ile tepkimeye girmeden önce kükürt trioksit'e dönüştüğü varsayımını yapmışlardır. Tepkimedeki dönüşüm zaman ilişkisi tepkimeye girmemiş büzülen çekirdek modeline göre (unreacted shrinking core model) tanımlanmıştır. Bu model, tepkime sırasında, katı üründen oluşan bir kabuk meydana geldiğini ve tepkimenin ürün tabakası ile reaktan arasındaki yüzeyde oluştuğunu kabul etmektedir; tepkimeye girmemiş olan çekirdeğin çapı zamanla küçülmekte ve çekirdek çapı sıfır değerine ulaşınca dönüşüm tamamlanmaktadır [109, 110]. Aynı model, kalsiyum oksit'in sülfatasyon tepkimesini tanımlamak amacıyla başka araştırmacılar tarafından da kullanılmıştır [95, 111, 112].

BÖLÜM 4. DOLOMIT İLE KİREÇTAŞININ AKTİVASYONU

4.1. Giriş

Kömür yakma sistemlerine beslenen kireçtaşı ve dolomit hızla kalsine olduktan sonra sülfatlanarak yanma sırasında açığa çıkan kükürt dioksit'i tutar. Ancak, sorbentlerin kalsinasyonu sonucu oluşan kalsiyum oksit'in tamamı kalsiyum sülfat'a dönüşmez; bunun sonucu olarak, kullanılan sorbent miktarı artar ve çok miktarda katı atık ortaya çıkar. Kullanılmış kireçtaşı ve dolomit'in geri kazanılması veya kalsiyum oksit'in sülfata dönüşümünün yükseltilmesi, harcanan sorbent miktarını, buna bağlı olarak da katı atık miktarını azaltır [113, 114].

4.2. Aktivasyon Yöntemleri

Yakma sistemlerinde oluşan kükürt dioksit'i tutmak amacıyla kullanılan kireçtaşı ve dolomit'in etkinliğini artırmak için geliştirilen yöntemleri,

1. Kalsinasyon sırasında,
2. Kalsinasyon sonrasında ve
3. Sülfatasyon sonrasında

uygulanan yöntemler olmak üzere üç gruba ayırmak mümkündür.

4.2.1. Kalsinasyon Sırasında Uygulanan Yöntemler

4.2.1.1. Uygun Kalsinasyon Koşullarının Belirlenmesi

Gözenek boyut dağılımı ve toplam gözenek hacmi sorbentlerin kükürt dioksit tutma kapasitesini belirleyen en önemli özelliklerdendir. Yapılan laboratuvar çalışmaları göstermiştir ki, kalsinasyon koşulları sorbentin gözenek yapısını etkilemekte, buna bağlı olarak da kükürt dioksit tutma kapasitesi artmaktadır. Karbon dioksit içeren gaz ortamında kalsine edilen sorbentin ortalama gözenek yarıçapı kuru hava atmosferinde kalsine edilenden daha büyük olacağından kükürt dioksit tutma kapasitesi de daha fazla olacaktır. Kalsinasyon sıcaklığı da sorbentin kapasitesini etkileyen önemli bir değişkendir. Sülfatasyon kapasitesi sorbentin orijinal özelliklerine bağlı olarak da farklılık göstermektedir [18].

Farklı kalsinasyon koşullarında kalsine edilmiş kireçtaşı ve dolomitlerin fiziksel özelliklerindeki değişimleri saptamak amacıyla yapılan çalışmada [18], kalsinasyon işleminden sonra numunelerin,

- 1) Yığın ve görünür yoğunlukları ($\text{g}\cdot\text{cc}^{-1}$),
- 2) Birim ağırlıktaki gözenek hacmi ($\text{cc}\cdot\text{g}^{-1}$),
- 3) Birim hacimdeki gözenek hacmi ($\text{cc}\cdot\text{cc}^{-1}$),
- 4) Toplam yüzey alanı ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) ve
- 5) Ortalama gözenek yarıçapı (μm) ölçülmüştür.

Sonuçlar incelendiğinde, farklı kalsinasyon koşullarının numunelerin fiziksel özelliklerine etkileri şu şekilde özetlenmiştir:

1) Yığın yoğunluğunun kalsinasyon sıcaklığının yükselmesi ile azaldığı ve bir minimumdan sonra tekrar arttığı görülmüştür; bu azalmanın nedeni, kalsinasyon sırasında karbon dioksit çıkışı nedeni ile numunelerin ağırlıklarında azalma olmasına karşın hacimlerinde önemli bir değişikliğin olmaması; yani gözenekli bir yapının oluşmasıdır. Yığın yoğunluğunun belirli bir sıcaklığın üzerinde tekrar artmasının nedeni ise, sinterleşmenin başlamasıyla hacmin küçülmesidir. Görünür yoğunlukların sıcaklıkla değişimi ise numuneden numuneye farklı eğilimler göstermiştir.

Kalsinasyonun gerçekleştiği gaz atmosferinin de numunelerin yoğunluklarını etkilediği saptanmıştır. Bunun nedeni, ortamdaki karbon dioksit kısmi basıncının kalsinasyon sürecini etkilemesidir. Kalsinasyon ortamındaki karbon dioksit, tepkimenin daha yüksek sıcaklıklarda tamamlanmasına neden olmaktadır. Bu durumda, yığın yoğunluğunun minimuma ulaştığı sıcaklık (kuru hava + karbon dioksit) atmosferinde gerçekleştirilen deneylerde daha yüksek olmuştur.

2) Toplam gözenek hacminin, kalsinasyon sıcaklığının yükselmesi ile arttığı ve bir maksimuma ulaştıktan sonra azaldığı görülmektedir. Bu davranım her iki kalsinasyon gaz atmosferinde yürütülen deneyler sonucunda da gözlenmiştir. Toplam gözenek hacmindeki azalmanın nedeni sinterleşmenin başlamasıdır. Sıcaklık artışı ile toplam gözeneklilikteki azalmanın, kireçtaşları için dolomitlere oranla daha belirgin olduğu saptanmıştır.

Kuru hava atmosferinde kalsine edilmiş kireçtaşı numunelerinin toplam gözenek hacminin en yüksek değerine ulaştığı sıcaklığın genellikle 1123 K olduğu; ancak az sayıdaki numune için ise bu sıcaklığın 1073 K olduğu saptanmıştır. Kuru hava atmosferinde kalsine edilmiş dolomit numunelerinden dördünün 1073 K, ikisinin ise 1123 K'de en yüksek gözenekliliğe ulaştığı saptanmıştır.

Birim ağırlıktaki toplam gözenekliliğin en yüksek olduğu sıcaklığın, (kuru hava + karbon dioksit) atmosferinde kalsine edilmiş kireçtaşlarının hemen hemen hepsinde 1173 K olduğu; ancak dört numune için bu sıcaklığın 1123 K'e düştüğü saptanmıştır. Bu gaz atmosferinde kalsine edilmiş dolomitlerin üçünün 1173 K, diğerlerinin ise 1123 K'de en yüksek gözenekliliğe sahip olduğu belirlenmiştir.

Toplam gözenek hacimlerinin en yüksek olduğu sıcaklığın, (kuru hava + karbon dioksit) atmosferinde, kuru hava atmosferinde kalsine edilmiş numunelere oranla daha yüksek olması, ortamdaki karbon dioksit derişiminin fazla olması nedeniyle kalsinasyon başlama sıcaklığının yükselmesidir; bu nedenle, kalsinasyon daha yüksek sıcaklıklarda tamamlanmaktadır.

3) Numunelerin toplam yüzey alanları ile ortalama gözenek yarıçaplarının da, kalsinasyon sıcaklığı ve atmosferinden önemli ölçüde etkilendiği sonucuna varılmıştır. Genellikle, numunelerin toplam gözenek hacminin en yüksek olduğu sıcaklıkta, toplam yüzey alanının da en yüksek değerine ulaştığı da saptanmıştır. Sinterleşmenin başlaması ile birlikte, toplam yüzey alanında bir azalma olurken, ortalama gözenek yarıçapı artmaktadır.

(Kuru hava + karbon dioksit) atmosferinde kalsine edilmiş numunelerin ortalama gözenek yarıçaplarının, aynı sıcaklıkta kuru hava atmosferinde kalsine edildikleri durumdaki gözenek yarıçaplarından daha büyük olduğu belirlenmiştir. Toplam yüzey alanları için ise bunun tersi geçerlidir; yani, gözenek yarıçapının küçük olması toplam yüzey alanını artırmaktadır. Görüldüğü gibi, kalsinasyon ortamında bulunan karbon dioksit gazı oluşan ürünün gözenek boyutunu da önemli ölçüde etkilemektedir ve daha büyük gözeneklerin oluşmasına neden olmaktadır.

Bu sonuçlar, kireçtaşı ve dolomit'in kalsinasyonu sonucu oluşan kalsine ürünün fiziksel özelliklerinin, kalsinasyon sıcaklığı ve kalsinasyon atmosferinden önemli ölçüde etkilendiğini açıkça göstermektedir.

4.2.1.2. İnorganik Tuzlarla Kalsinasyon

Sorbent numunelerinin sulu inorganik tuz çözeltisi ile birlikte yakma sistemine beslenmesi de, kükürt dioksit tutma kapasitelerini artıran bir etkindir [115].

Bardakçı'nın [116, 117] yaptığı çalışmalar, kireçtaşlarına değişik oranlarda yapılan sodyum klorür ilavesinin sorbentin gözenek yapısının kalsinasyon esnasında yeniden düzenlenmesine neden olduğunu göstermiştir. Sorbent, kalsinasyon sırasında, cidarlarında bulunan inorganik tuz nedeniyle sinterleşmeye uğramakta; bu durum, yüzey alanında bir azalmaya sebep olmaktadır. Artan iyonik mobilite sonucu oluşan sinterleşme sırasında, küçük kristaller birbirlerine yapışarak büyük kristalleri oluşturmaktadır. Böylece, daha küçük yüzey alanına ve daha büyük gözenek çapına sahip bir yapı ortaya çıkmaktadır. Yüzey alanının azalmasına rağmen gözenek çapı arttığı için gazların gözenek içine doğru difüzyonunun artması, kalsiyum oksit'in kükürt dioksit ile etkin olarak tepkimeye girmesini sağlamaktadır.

Shearer ve Ç.A. [118, 119] tarafından yapılan bir araştırmada, değişik oranlarda sodyum klorür katkılı kireçtaşlarının kükürt dioksit tutma kapasiteleri incelenmiştir. Fazla oranda sodyum klorür ilavesinin yüzey alanında aşırı bir küçülmeye neden olduğu; bunun da sorbentin kükürt dioksit tutma etkinliğini azalttığı görülmüştür. Aynı araştırmacılar, sorbentin safsızlık içeriğinin, gözenek çapı değişimine olan etkisini de incelemişlerdir. Bardakçı [116, 117] tarafından saptanan iyonik mobiliteye bağlı etki, Shearer ve Ç.A. [118, 119] tarafından da belirtilmiştir.

Shearer ve Ç.A. [120], kireçtaşının kükürt dioksit tutma kapasitesini artırmak amacıyla sodyum klorür ile kalsiyum klorür'den yararlanmışlardır. Yaptıkları araştırmalar sonucu, kalsiyum klorür'ün en az sodyum klorür kadar etkin olduğunu belirlemişlerdir. Kalsiyum klorür'ün sodyum klorür'den farklı olarak daha yüksek oranlarda kullanılabileceğini de saptayan bu araştırmacılara göre, kalsiyum klorür'ün metaller üzerindeki aşındırıcı etkisinin sodyum klorür'den daha az olması sebebiyle kullanımı daha uygundur.

Van Houte ve Ç.A. [121] saf kalsiyum karbonat'ı kalsiyum klorür ile aktifleyerek gerçekleştirdikleri sülfatasyon deneyleri sonucunda, kalsiyum klorür'ün tepkime hızını artırdığını saptayarak, katkı maddesinin aktifleme etkisi konusunda varsayımlar geliştirmişlerdir.

Rakes ve Ç.A. [122], katkı maddesi olarak sodyum bikarbonat ve sodyum karbonat kullanarak kireçtaşının kükürt dioksit tutma etkinliğini incelediklerinde, sodyum karbonat'ın, sodyum bikarbonat'tan daha etkili olduğunu saptamışlardır.

Diğer alkali karbonatlar da kireçtaşının kükürt dioksit tutma kapasitesini yükseltmek amacıyla katkı maddesi olarak kullanılmıştır. Huang ve Ç.A. [123, 124] çeşitli alkali karbonatlar (LiCO_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 , Rb_2CO_3 , Cs_2CO_3) ile yaptıkları deneylerde, kalsinasyon hızının ne şekilde değiştiğini belirlemiş ve aktivasyon mekanizmasını açıklamaya çalışmışlardır.

Sodyum klorür, sodyum bikarbonat ve kalsiyum klorür'ün kireçtaşının kükürt dioksit tutma kapasitesine etkilerini inceleyen çalışmacılar, değişik oranlardaki katkı maddelerinin kireçtaşının gözenek yapısına etkilerini de saptamışlardır [125].

Wieczorek-Ciurowa ve Ç.A.'nın [126] yaptıkları araştırmalarda ise, sodyum klorür ile aktive edilmiş kireçtaşının kükürt dioksit tutma kapasitesinin, aktive edilmemiş kireçtaşından farklı olmadığı belirlenmiştir. Ayrıntılı olarak gerçekleştirilen TG analizlerinde, aktive edilmiş kireçtaşının sadece sülfatasyon kinetiğinde bir değişim meydana geldiği görülmüştür. Sorbente eklenen sodyum klorür'ün kalsinasyon ve sülfatasyon sonrasındaki durumunu saptamak amacıyla gerçekleştirilen X-ışınları analizinde, kalsinasyon sonunda sodyum ve klor atomlarının varlığını koruduğu, sülfatasyon sonrasında ise sadece sodyum atomlarının bulunduğu, klor atomlarının çok az miktarda olduğu saptanmıştır. Ancak bu duruma bir açıklama getirilmemiştir.

Davini ve Ç.A. [127], yaptıkları araştırmada, sodyum klorür'ün varlığının kireçtaşının gözenek çapı ve hacminde büyümeye yol açtığını saptamışlardır. Çok dar bir sıcaklık aralığında (≈ 1123 K) sodyum klorür ile aktive edilmiş kireçtaşının sülfatasyonunda bir artış olduğu; bu sıcaklığın üzerine çıkıldığında ise sodyum klorür'ün herhangi bir aktivasyon etkisinin olmadığı görülmüştür.

Sodyum karbonat, sodyum klorür ile kalsiyum klorür'ün akışkan yataklı yakıcılarda yarattığı aşındırma etkisi Chopra ve Ç.A. [125] tarafından araştırılmıştır. Bu katkı maddelerinin 773 K ve 973 K sıcaklık aralığında 100 saatlik çalışma süresince değişik metaller üzerinde önemli oranda bir değişim yaratmadığı görülmüştür. Ancak, akışkan yataklı yakıcıların en uygun çalışma sıcaklığı olan ≈ 1123 K'de 500'er saatlik iki devrede gerçekleştirilen 1000 saatlik çalışma sonucunda ise katkı maddelerinin metaller üzerinde büyük oranda aşınmaya neden olduğu belirlenmiştir.

Kömür kullanılan yakıcılarda oluşan kükürt dioksit'i tutmak amacıyla kullanılan diğer bir sorbent de dolomit'dir. Ancak, dolomit'in kalsiyum içeriğinin

düşük olması nedeniyle, aynı miktarda kireçtaşı oranla tuttuğu kükürt dioksit miktarı daha azdır. Yapısında bulunan magnezyum karbonat'ın kalsinasyonu sonucu oluşan magnezyum oksit, bu sorbentin gözenekliliğini sülfatasyon sırasında daha uzun süre korumasını sağlar. Dolomit'in de kükürt dioksit tutma kapasitesini artırmaya yönelik pek çok çalışma yapılmıştır. Bandi ve Ç.A. [128] ile Wieczorek-Ciurowa ve Ç.A.'nın [129] araştırmaları, katılan alkali tuzlarının miktarı arttıkça, dolomit'in ısı bozunma eğrisindeki değişimlerin arttığını ortaya koymuştur. Dolomit'e ilave edilen sodyum klorür, ortam atmosferinden bağımsız olarak, kalsiyum ve magnezyum iyonlarının kendi içlerinde düzenlenmesini hızlandırarak magnezyum oksit'in daha düşük sıcaklıkta oluşmasına neden olmaktadır. Ayrıca, sodyum klorür, manyezit ve kalsit'in ara oluşumunu sağlayarak ikincil bozunma mekanizmasını da hızlandırmaktadır.

Li ve Ç.A. [130, 131], klorür ve florür tuzlarının dolomit'in ısı bozunmasına etkisini incelemişlerdir. Klorür tuzları (LiCl , NaCl , MgCl_2 ve CaCl_2) katkılı sorbentin ısı bozunmasının daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştiği belirlenmiştir. Florür tuzlarının ise ısı bozunmayı sadece $\approx 1073 \text{ K}$ 'de etkilediği saptanmıştır.

4.2.2. Kalsinasyon Sonrası Uygulanan Yöntemler

Kömür kullanılan akışkan yataklı yakıcılarda oluşan kükürt dioksit'i tutmak için beslenen kireçtaşının aktivitesini artırmak için kalsinasyon sonrası uygulanacak bir yöntem geliştirilmiştir.

4.2.2.1. Hidratlama Yöntemi

Moran ve Ç.A. [132] tarafından yapılan araştırmada, yüksek oranda kalsiyum karbonat içeren ($> \% 95$) sorbent numuneleri, hem çeşitli miktarlarda su hem de farklı bileşimlerdeki sulu alkol çözeltisi ile hidratlanmış ve sonuçlar kıyaslanmıştır. Bu amaçla $100\text{-}150 \mu\text{m}$ tane boyutundaki sorbentler 1123 K sıcaklığa ısıtılmış ve bu sıcaklıkta 30 dakika beklemek suretiyle kalsine edilerek hidratlama işlemi için hazırlanmıştır. Hidratlama amacıyla üç yöntem uygulanmıştır:

1. Kuru hidratlama: Bu yöntemde hidratlama için gereken suyun en fazla iki katı oranında su kullanılmıştır.
2. Sulu hidratlama: Bu yöntemde ise hidratlama için gereken suyun beş katı veya daha fazlası kullanılmıştır.
3. Çeşitli oranlardaki metanol-su karışımları ile hidratlama.

Alkol-su karışımı ve çeşitli miktarlarda su ile yapılan aktivasyon işlemleri sonucunda kireçtaşının yüzey alanında meydana gelen büyük artış nedeniyle, sülfatlama kapasitesinin önemli oranda arttığı saptanmıştır. Alkol, dispersant davranımı göstererek hidratlanmış numunenin su içerisinde çözünebilirliği ile yüzey gerilimini etkilemekte ve böylece taneciğin aglomerasyonunu en aza indirmektedir [132].

4.2.3. Sülfatasyon Sonrası Uygulanan Yöntemler

Shearer ve Ç.A. [113, 114] ise hidratlama işlemini farklı bir şekilde uygulayarak kireçtaşının kükürt dioksit tutma etkinliğini daha da yükseltmeyi başarmışlardır. Bu amaçla, sülfatlanmış kireçtaşı, yakma sisteminden alınmış ve üzerinden su buharı geçirilerek, kükürt dioksit ile tepkimeye girmeden kalan kalsiyum oksit, kalsiyum hidroksit haline dönüştürülmüştür. Kalsiyum hidroksit'in molar hacmi, kalsiyum oksit'inkinden daha büyük olduğu için dış yüzeyde oluşan kalsiyum sülfat tabakası kırılarak yeni kalsiyum hidroksit yüzeyleri açığa çıkmıştır. Kömür yakma sistemine tekrar beslenen sorbentin içerdiği kalsiyum hidroksit, ortam koşullarında çok ince taneli kalsiyum oksit'e dönüşerek tekrar kükürt dioksit tutma etkinliğine sahip olmuştur. Bu işleme, sorbentin içerdiği kalsiyum oksit'in büyük bir kısmı kalsiyum sülfat'a dönüşünceye kadar devam edilmiştir. Yapılan araştırmalar, bu işlem dört kez tekrarlandığında kalsiyum oksit'in % 87'sinin kalsiyum sülfat'a dönüştüğünü göstermiştir.

4.3. Aktivasyon İşleminin Mekanizması

İnorganik tuzlar kullanılarak gerçekleştirilen kireçtaşı aktivasyonunun mekanizması pek çok araştırmacı tarafından incelenmiştir [116-125]. Bu araştırmacılara göre, kireçtaşı numuneleri inorganik tuzlarla işleme uğratılınca, sorbentin gözenek çapında büyüme görülmektedir. Böylece, gazın sorbentin merkezine yayılımını engelleyen kalsiyum sülfat tabakası daha uzun sürede oluşacak; bu nedenle gaz geçirgenliği devam edecek ve sülfatasyon tepkimesinin süresi uzayacaktır. İşlem görmemiş sorbentin gözenek çapı, sülfatasyon tepkimesi için gereken boyutta olsa bile, tepkime yüzeyden başladığı için tanecik merkezindeki kalsiyum oksit'in bir bölümü kalsiyum sülfat'a dönüşmemektedir; ancak sorbent inorganik tuzlarla birlikte kalsine edildiğinde yüzey alanı küçülerek gözenek çapı artmaktadır. Bu nedenle, sorbentin merkezindeki kalsiyum oksit'in tepkimeye girme olasılığının artması sonucu, numunenin kükürt dioksit tutma kapasitesi yükselmektedir [119].

Ortamda bulunan katkı maddesi, sülfatasyon sırasında eriyerek sıvı bir faz oluşturmaktadır. Bu sıvı faz, küçük gözeneklerin birbirlerine yapışarak kapanmasına ve mevcut büyük gözeneklerin daha da büyümesine yol açmaktadır. Sinterleşme etkisine benzer bir etki yaratan bu işlem sonucunda taneciğin gaz geçirgenliği artmakta ve sülfatlanma oranı büyümektedir. İşlem görmemiş kireçtaşının sülfatlanması konusunda yapılan kinetik çalışmalar, kısa süreli sülfatasyon işlemlerinde, etkin gözenek çapının $0.3 \mu\text{m}$ olduğunu göstermiştir. Daha küçük gözenekler, oluşan kalsiyum sülfat tabakası tarafından tıkanmakta ve reaktan gazlar, geçirgen olmayan bu tabakadan difüze olamamaktadır. Katkı maddesi ilave edildiğinde, gözenek çapında meydana gelen artış, sülfatlanma için daha uygun bir ortam sağlamaktadır. Ancak gözeneklerdeki büyüme, yüzey alanında göreceli olarak bir azalma yaratmaktadır. Kalsinasyon sırasında kalsiyum oksit oluşurken, ortamdaki katkı maddesinin etkisiyle, küçük gözenekler birleşerek büyük gözenekleri oluşturmaktadır. Kalsiyum oksit'in yapısı yeniden düzenlenirken gözenek çapının artması sağlanmakta ve ortalama gözenek çapı $\approx 0.4 \mu\text{m}$ olan bir kristal yapı meydana gelmektedir [119]. Sorbente katkı maddesi ilavesi, kalsiyum oksit ile kalsiyum sülfat'ın tekrar kristallenmesini sağlamaktadır. Bu durum iyonik mobilite ve difüzyonu artırdığı için sorbentin kükürt dioksit tutma kapasitesinde artış görülmektedir [118].

Gözenek çapının, kireçtaşının kükürt dioksit tutma kapasitesine etkisi incelendiğinde, başlangıçta, gözenek çapı arttığında gaz geçirgenliği, buna bağlı olarak da reaktivlik artmıştır. Ancak, sodyum klorür ilavesi sonucu gözenek çapının daha da artması yüzey alanında azalmaya neden olmuş ve bunun sonucu olarak yüzey alanı, sorbentin reaktivliğini kontrol eden bir faktör durumuna gelmiştir [118].

Katkı maddesinin sorbente ilavesi ile gerçekleştirilen aktivasyon işlemi, sorbentin yüksek sıcaklık sinterleşmesine benzer bir etki göstermektedir. Kalsinasyon sırasında eriyerek sıvı bir faz oluşturan katkı maddesinin, BeO-CaO sistemi üzerindeki etkilerini saptamak amacıyla yapılan çalışmalar, sinterleşme hızını büyük oranda artırmak için gerekli olan etkin katkı maddesi miktarının, tahmin edilenden daha az olduğunu göstermiştir. Katkı maddesinin saf kalsiyum karbonat'ın sülfatasyonuna etkisi incelendiğinde, sülfat oluşumunun nüfuz etme derinliğinin, işlem görmemiş numuneye göre, katkı maddesi ile aktive edilmiş numunede daha fazla olduğu saptanmıştır [118].

Katkı maddesinin sorbentin gözenek çapına olan etkisi, safsızlık içeriğine bağlı olarak incelendiğinde, düşük oranda safsızlık içeren kireçtaşının gözenek

çapındaki değişimin, safsızlığı yüksek olan kireçtaşının gözenek çapındaki değişimden daha fazla olduğu görülmüştür [118]. Yüksek orandaki bu safsızlıklar, ilave edilen katkı maddesi ile tepkimeye girerek silikat ve aluminatları oluşturmaktadır. Bu oluşumlar, kalsiyum oksit ile bir iç etkileşim yapmadığı için gözeneklerde bir büyüme görülmemektedir [119].

Aktivasyon işleminin, sodyum klorür yerine kalsiyum klorür ile gerçekleştirildiği araştırmalarda, düşük derişimlerde kullanılan kalsiyum klorür'ün ilk etkisinin, sodyum klorür ile gerçekleştirilen araştırmaların sonucu ile büyük benzerlikler gösterdiği saptanmıştır. Bölgesel olarak oluşan kalsiyum klorür'ün sıvı fazındaki eser elementler, kalsiyum karbonat'ın bozunmasını hızlandırarak kalsiyum oksit'in tekrar kristallenmesine neden olmaktadır. CaO-CaCl_2 faz diyagramı, kalsiyum oksit'in büyük bir kısmının kalsiyum klorür içinde çözünerek daha düşük erime sıcaklığına sahip bir sistemin ortaya çıktığını göstermiştir. Sülfatlanma sonucu oluşan kalsiyum sülfat'ın bu sıvı içinde çökmesi, onun çözünme hızını artırmaktadır. Böylece teorik olarak, ortamda sıvı faz oluşturacak kadar kalsiyum klorür bulunduğu takdirde, sülfatasyon sürekli ilerleyebilmektedir [120]. Ancak, sorbentin yapısında bulunan safsızlıklardan ötürü sülfatasyon miktarı belli bir oranın üstüne çıkamamaktadır [119].

Kireçtaşının kalsinasyonu sonucu oluşan kalsiyum oksit'in ısı iletkenliği, göreceli olarak, kalsiyum karbonat'tan daha düşüktür. Numunenin orijinal durumuna göre daha çok boşluk içermesi, kalsiyum oksit'in yığın yoğunluğunun düşük olması sonucunu doğurmaktadır. Bu durum, sorbentin dış yüzeyinden merkezine doğru olan ısı aktarımını engellemektedir. Lityum karbonat ile yapılan aktifleme işleminde, lityum karbonat tanecikleri kalsinasyon sıcaklığı olan ≈ 973 K'de büzülmeye başlamaktadır. Bu büzülme, numunenin temas yüzey alanını artırmakta ve ısı aktarımının daha etkin bir şekilde gerçekleşmesi kalsinasyon hızının yükselmesini sağlamaktadır. Ancak, sorbente ilave edilen lityum karbonat miktarı % 0.8'den fazla olursa, bu büzülme o kadar şiddetli bir şekilde gerçekleşmektedir ki kalsinasyon sırasında oluşan karbon dioksit, sorbent taneciğinin dış yüzeyine ulaşmak için geçecek boşluk bulamamaktadır. Bu nedenle taneciğin içinde artan karbon dioksit kısmi basıncı, kalsinasyon hızını düşürmektedir [123,124].

Aktivasyon işleminden önce sülfatasyon oranları düşük olan numunelerin, sülfatasyon sonrası uygulanan yöntem ile aktive edildikten sonraki sülfatlanma oranlarında görülen artış, orijinal durumdaki sülfatasyon oranları uygun olan

numunelerden daha fazladır. Sülfatasyon işlemine uğratılmış numunenin hidratlanması sonucu tepkimeye girmeden kalan kalsiyum oksit, kalsiyum hidroksit haline dönüşmekte ve tekrar kalsine olarak daha yüksek toplam gözenekliliğe ve daha büyük gözenek çapına sahip bir yapı oluşturmaktadır. Bu nedenle artan gaz geçirgenliği, sülfatasyon oranında artışa neden olmaktadır [113].



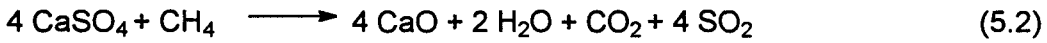
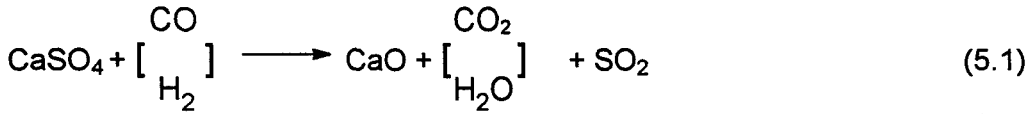
BÖLÜM 5. DOLOMIT İLE KİREÇTAŞININ GERİ KAZANILMASI

Kireçtaşı ve dolomit gibi kalsiyum içeren doğal sorbentler, kömürün yanması sırasında açığa çıkan kükürt dioksit'i tutmak amacıyla kullanılmaktadır. % 3 kükürt içeren 4 ton kömürün yanması sonucunda yaklaşık olarak 1 ton doğal sorbent sülfatlanmaktadır. Kömür yakılan ve % 70 verimle çalışan 1000 MW gücündeki bir elektrik santralinde günde 2000 ton sorbentin sülfatlanacağı hesaplanmıştır [133, 134]. Kükürt dioksit'i tutmak amacıyla kullanılan bu sorbentlerin yaratacağı atık sorununu büyük ölçüde azaltabilmek için , oluşan kalsiyum sülfat'ı tekrar kalsiyum oksit haline dönüştürerek geri kazanmak gerekmektedir.

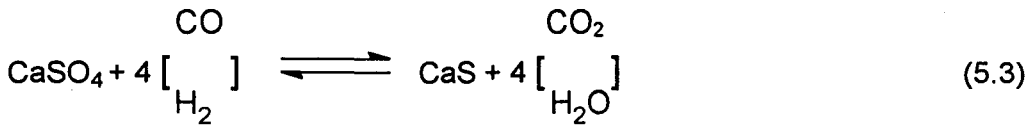
5.1. Geri Kazanım Mekanizması

Kireçtaşı ve dolomit gibi doğal sorbentlerin sülfatlanma sonrası geri kazanılması ile ilgili çalışmalar 1970'li yılların ikinci yarısında ağırlık kazanmıştır. Geri kazanma için önerilen başlıca iki yöntem vardır:

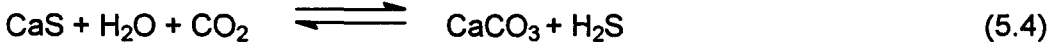
a. CaSO_4 'ün tek aşamada bozundurulması: İndirgeyici olarak karbon monoksit, hidrojen veya metan'ın kullanıldığı deneylerde sıcaklık yaklaşık 1373 K civarında tutulmuştur.



(5.3) tepkimesinin gerçekleşmesi arzu edilmez; çünkü bu tepkime sonucu kükürt dioksit açığa çıkmaz ve bu nedenle de kükürt dioksit'ten yararlanma söz konusu değildir [113, 133-144].



b. CaSO_4 'ın CaCO_3 'a dönüştürülmesi. Düşük sıcaklıkta gerçekleştirilen iki kademeli bu yöntemin ilk kademesinde CaSO_4 , 1088 K'de ve 1 MPa'da CaS 'e; (5.3); oluşan CaS ise ikinci kademedede 950 K'de ve 1 MPa'da CaCO_3 'a dönüştürülmektedir (5.4). Bu yöntemin üstünlüğü, düşük sıcaklıkta çalışılmasıdır [135, 136].



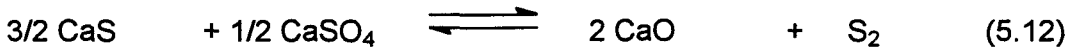
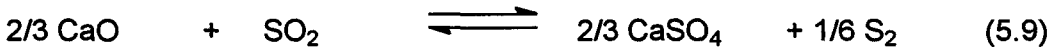
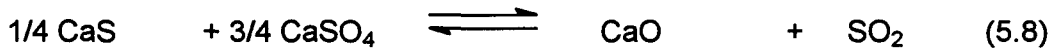
Sülfatlanmış sorbentin indirgenme tepkimesi şu şekilde de açıklanmaktadır [145]:



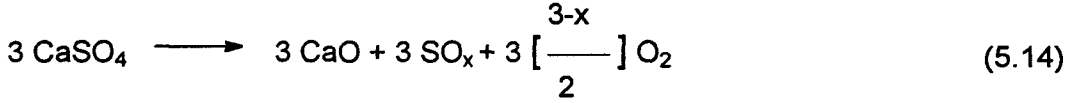
Burada R indirgeyici maddedir. R olarak laboratuvar ölçeğinde birkaç madde kullanılmıştır. Bu maddeler karbon monoksit, hidrojen veya karbon olabilmektedir. Endotermik olarak gerçekleşen (5.5) tepkimesinin sıcaklığı ise 1223 K ile 1473 K arasında değişmektedir. (5.5) tepkimesi iki aşamalı olarak gerçekleşmektedir:



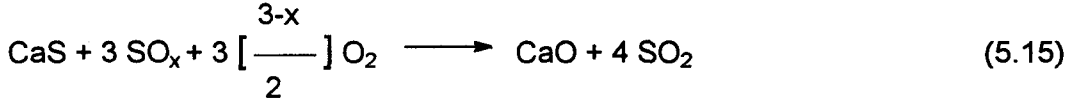
(5.6) tepkimesi uyarınca parçacığın yüzeyi önce kalsiyum sülfür ile kaplanmakta; (5.7) tepkimesine göre de kalsiyum sülfür, kalan kalsiyum sülfat ile tepkimeye girmektedir. Tepkime hızı, tepkimeye giren CaS - CaSO_4 ara yüzeyinin büyüklüğüne bağlıdır [137]. İki aşamalı bu mekanizmadaki ikinci aşama en sık rastlanan tepkimedir. Bu tepkime, aynı zamanda, düşük sıcaklıklar söz konusu olduğunda hız belirleyici adım konumundadır. Sistemde kükürt dioksit derişimi yüksekse, hem kalsiyum sülfür hem de kalsiyum oksit kükürt dioksit ile birleşerek geri kazanılma sıcaklığı sınırları içinde termodinamik açıdan geçerli olan şu tepkimeleri gerçekleştirirler:



(5.10) tepkimesi (5.11) tepkimesinden daha hızlıdır. (5.7) tepkimesi katı fazda gerçekleşen bir tepkimedir. Bu tepkime sırasında kalsiyum sülfat bozunur ve gaz fazda ara ürünler açığa çıkar. Bu ürünler kalsiyum sülfür ile tepkimeye girerek 1173 K-1373 K sıcaklık aralığında ve azot atmosferi altında kalsiyum oksit oluşumunu sağlar:



($0 \leq x \leq 3$)

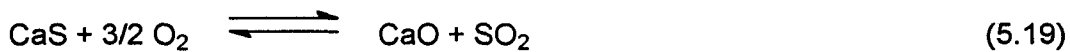


Ortamda yeterince O_2 , SO_2 ve SO_3 varsa (5.9-5.15) tepkimelerinin tümünün dikkate alınması gerekir. (5.9-5.15) tepkimeleri üzerinde yapılan araştırmalar 1273 K'de 101.3 kPa basınç altında (5.7) tepkimesinin şu kademelerden oluştuğunu göstermiştir:



(5.16) ile (5.17) tepkimelerinden hangisinin hız belirleyici adım olduğu konusunda yapılan araştırmalar sonucunda (5.16) tepkimesinin hız belirleyici adım olduğu saptanmıştır [145].

(5.6) tepkimesi istenmeyen bir tepkimedir. Bu tepkime düşük sıcaklıkta (1173 K) ve indirgeyici gaz derişiminin yüksek olduğu şartlarda ortaya çıkar [113, 133, 146, 147]. Bunu engellemenin en uygun yolu, yüksek sıcaklıkta ve düşük karbon monoksit derişiminde çalışmaktır. Oluşan CaS, sorbentin oksidasyon işlemine uğratılması ile kalsiyum oksit veya kalsiyum sülfat'a dönüştürülebilir [133, 136, 138, 139, 143, 148]:



CO_2/CO oranının 2/1 olduğu bir gaz atmosferinde çalışmanın CaS oluşumunu en aza indirdiği saptanmıştır [140].

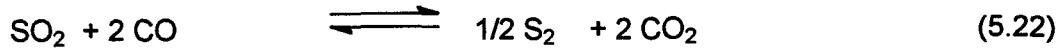
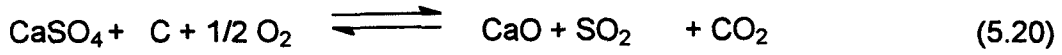
Tane boyutunun geri kazanılma özelliğine etkisinin incelendiği bir çalışmada iki farklı tane boyutu seçilmiştir. Büyük tane boyutu ile çalışıldığında

birinci geri kazanma döngüsünden sonra kükürt dioksit tutma kapasitesinde bir artış görülmüş, ancak daha sonraki döngülerde düşüş meydana gelmiştir. Başlangıçtaki kapasite artışının nedeni, kükürt dioksit giderilmesinden sonra ortaya çıkan kristal yapının, kalsine olmuş sorbente oranla, kükürt dioksit tutmaya daha uygun olmasıdır. Küçük tane boyutuna sahip sorbent ile çalışıldığında ise, geri kazanıldıktan sonraki kükürt dioksit tutma kapasitesinde bir artış görülmemiştir [149].

Geri kazanma tepkimesinin en önemli iki değişkeni sıcaklık ve tepkime süresidir. Tepkime süresi kısaldıkça geri kazanım oranı da azalmaktadır. 1373 K'deki sıcaklıkta geri kazanma hızı 1323 K'dekine oranla daha yüksektir. Bu sonuç kalsiyum sülfat'ın kalsiyum oksit'e dönüşüm oranının yüksek sıcaklıkta daha kısa zamanda gerçekleştiğini göstermektedir [133, 134, 146, 147]. Daha da yüksek sıcaklıklarda (1423 K) gerçekleştirilen geri kazanma deneyleri, kalsiyum sülfat'ın kalsiyum oksit'e dönüşüm oranında önemli bir artışın olmadığını göstermiştir [146, 147]. Yüksek sıcaklığın sorbentin sinterleşmesine neden olabileceği de ileri sürülmüştür [133].

Gözenek yapısının kireçtaşı ve dolomit'in geri kazanma tepkimeleri üzerine etkisinin incelendiği araştırmalarda, 6 kez sülfatlanmış-geri kazanılmış numunelerin sülfatasyon sonrası gözenekliliği ölçülmüş ve orijinal sülfatlanmış numunenin gözenekliliği ile karşılaştırıldığında önemli bir değişim olmadığı görülmüştür. Aynı numunelerin geri kazanma işlemi sonrası ölçülen gözenekliliğinde ise orijinal kalsine sorbentin gözenekliliğine kıyasla bir azalma olduğu saptanmıştır [146, 147]. Ancak ilk üç döngüden sonra dolomit'in reaktivitesinin kabul edilebilir düzeyde kaldığı görülmüştür [133]. Dolomit'in kalsinasyon, sülfatasyon ve iki farklı sıcaklıkta gerçekleştirilen geri kazanma işlemlerinden sonra ölçülen gözenek hacminde önemli miktarda azalma; ayrıca yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilen geri kazanma işleminden sonra ise daha düşük sıcaklıkta gerçekleştirilen geri kazanma işlemine kıyasla büyük oranda artış görülmüştür [134].

Kömürün indirgeyici olarak kullanılarak kalsiyum sülfat'ın kalsiyum oksit'e dönüştürülmesi de doğal sorbentleri geri kazanma yöntemlerinden biridir. Bu yöntemde yeterli miktarda (karbon dioksit+ hidrojen) karışımı kullanılarak kükürt dioksit, elementer kükürt haline dönüşmektedir. Ancak kalsiyum sülfat 1283 K'de kalsiyum sülfür'ü oluşturmaktadır [148]:



Kömürün kükürt içeriğinin yüksek olması ve kömür külünün ergimesi, doğal sorbentlerin geri kazanımında aşılamayan sorunların başında yer almaktadır [148].

Kalsiyum sülfat'ın bozunması için kullanılan indirgen maddelerden biri de metan gazıdır. Metan hem indirgeyici hem de oksitleyici aşamalarında görev alarak bozunma işleminin gerçekleşmesini sağlamıştır [134, 136]:



Geri kazanma tepkimesinin gerçekleştirildiği kömür yakma sistemlerindeki sıcaklık (1373 K) ve indirgeyici ortamda, kömürün külünde bulunan Al_2O_3 , SiO_2 ve Fe_2O_3 bileşenleri kireçtaşının hızlı sinterleşmesine neden olmaktadır [144].

BÖLÜM 6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

6.1. Kireçtaşı ve Dolomit Numunelerine Uygulanan Analizler

Kireçtaşı ve dolomit numunelerinin CaO, MgO, SiO₂, Fe₂O₃, Al₂O₃ ve nem içerikleri ile kızdırma kayıpları ASTM standartlarına uygun olarak gerçekleştirilmiştir [150, 151]. Sonuçlar, Tablo 6.1'de görülmektedir.

350 cc·dak⁻¹ debiye sahip (% 15 CO₂ + % 85 kuru hava) gaz karışımı ile 1173 K sıcaklıkta 1 saat süreyle boru fırında kalsine edilmiş numunelerin gözeneklilik, yüzey alanı, ortalama gözenek çapı ve yoğunluk gibi fiziksel özellikleri, bir civa porozimetresi kullanılarak saptanmıştır; sonuçlar Tablo 6.2'de görülmektedir.

Seçilen iki kireçtaşı ve iki dolomit numunesine uygulanan geri kazanım işlemlerinin etkinliğini saptamak amacıyla uygulanan kükürt analizleri ASTM standartına göre gerçekleştirilmiştir [150].

6.1.1. Civa Porozimetresi ile Gözeneklilik Ölçümü

Katıların gözenekliliğinin ve gözenek çap dağılımlarının civa porozimetresi kullanılarak ölçülmesi, civanın yüksek yüzey gerilimi nedeni ile katı yüzeylerini ıslatmaması prensibine dayanmaktadır. Islatma açısı 90° 'den büyük olan bir sıvı, yüzey gerilimi nedeni ile küçük gözeneklere kendiliğinden giremez; sıvının gözeneğin içine girmesi ancak bir dış basınç etkisi ile gerçekleşebilmekte ve uygulanması gereken basıncın büyüklüğü gözenek çapına bağlı olmaktadır. Gözenek çapı küçüldükçe uygulanması gereken basınç artmaktadır. Gözenek çapı ve basınç arasındaki ilişki Washburn eşitliği ile ifade edilmektedir [152]:

$$p \cdot r = -2 \cdot \tau \cdot \cos \theta \quad (6.1)$$

p: Uygulanan basınç (Pa),

r: Gözenek yarıçapı (μm),

τ: Civanın yüzey gerilimi (N·m⁻¹),

θ: Civanın ıslatma açısı.

Bir civa porozimetresi genel olarak iki kısımdan oluşmaktadır:

- 1) Gözeneklerde tutulan havanın vakum uygulanarak alındığı ve civanın numune kabına dolmasının sağlandığı "civa doldurma hücresi" ve
- 2) Basınç uygulanarak civanın katı gözeneklerine girmesinin sağlandığı "basınç hücresi".

Bu çalışmada kullanılan civa porozimetresi de (Şekil 6.1 ve 6.2), Quantachrome FILLING APPARATUS (Doldurma Hücresi) ve Quantachrome AUTOSCAN-33 (Basınç Hücresi) olmak üzere iki kısımdan oluşmaktadır.

Gözenekliliği ölçülecek numune, tartımı alındıktan sonra cam ölçüm kabına (penetrometre) konulmakta ve ölçüm kabı doldurma hücresine yerleştirilmektedir; burada, numuneyi içeren ölçüm kabına vakum uygulanmakta ve mutlak basınç yaklaşık 6.7 Pa değerine düşürüldükten sonra, seçici vananın konumu değiştirilerek ve basınç yavaş yavaş 10.4-13.8 kPa'a kadar artırılarak ölçüm kabının civa ile dolması sağlanmaktadır; doldurma hücresinin basıncı atmosferik basınca kadar artırılarak yarıçapı 7-200 μm aralığında olan gözeneklerin hacmi ölçülmektedir.

Numune ile civanın içinde bulunduğu numune kabı, doldurma hücresinden alınarak AUTOSCAN 33'deki basınç hücresine yerleştirilmekte ve bir piston kullanılarak yaratılan ve sabit hızla 227.7 MPa'a çıkarılan basınç, hidrolik bir yağ vasıtasıyla basınç hücresine iletilmektedir. Bu şekilde, yarıçapları 0.0032-7 μm aralığında olan gözeneklerin hacmi ve boyut dağılımları ölçülebilmektedir. Basınç 227.7 MPa değerine ulaştıktan sonra seçilen bir hızla otomatik olarak ortam basıncına kadar düşürülmekte ve gözeneklere giren civanın bir kısmının dışarı çıkması sağlanmaktadır.

Civanın, uygulanan basıncın etkisiyle girdiği gözenek hacmi ham veri olarak ölçülmektedir. Her iki cihazda da, civanın numune gözeneklerine girmesi sonucu, civa seviyesi azalmakta ve fark bir kapasitans yardımı ile ölçülmektedir. Ölçülen seviye farkı ile ölçüm kabının kesit alanı çarpılmak suretiyle gözenek hacim değerleri elde edilmektedir.

Deneysel olarak ölçülen bu ham veriler, bir paket bilgisayar programı yardımı ile, gözeneklerin silindirik olduğu varsayımı yapılarak, değerlendirilmekte ve numunenin yaklaşık yüzey alanı ile gözenek çap dağılımı saptanabilmektedir.

Ayrıca, ölçülen gözenek hacmi, numunenin görünür hacminden çıkartılarak, gerçek numune hacmi ve gerçek yoğunluk da hesaplanabilmektedir. Bu hesaplamaların nasıl yapıldığı EK A'da ayrıntılı bir şekilde verilmiştir.

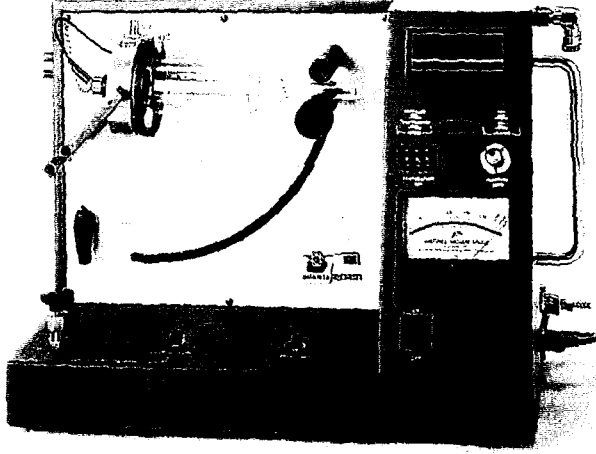
Tablo 6.1. Sorbent Numunelerinin Kimyasal Analiz Sonuçları [%]

Kod	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Nem	K.Kaybı
K01	55.23	-----	0.28	0.21	0.59	0.14	42.99
K02	54.98	-----	0.13	0.14	0.50	0.06	42.98
K03	54.09	-----	0.40	0.58	0.55	0.09	43.24
K04	54.03	0.26	0.12	0.11	0.60	0.04	44.84
K07	53.65	-----	0.26	2.12	0.42	0.45	43.05
K09	53.52	0.67	0.20	0.80	0.87	0.05	43.15
K10	53.39	0.26	0.38	1.35	0.54	0.69	43.34
K11	53.04	0.25	0.27	1.07	0.61	0.36	43.51
K12	52.48	1.27	0.57	2.05	0.39	0.49	43.14
K13	52.17	1.05	0.08	0.61	0.21	0.86	44.37
K14	51.90	2.50	0.34	0.94	0.66	0.20	43.35
K16	50.60	1.53	0.75	3.10	2.20	0.36	43.15
K17	49.21	0.79	0.47	6.49	1.21	0.12	39.65
K18	43.13	1.78	0.16	8.64	4.60	0.15	36.75
K19	37.45	4.65	3.54	12.64	6.70	0.48	32.71
K21	54.05	0.52	0.25	0.40	1.14	0.16	43.30
K23	47.91	1.82	0.44	6.80	2.58	0.28	40.02
K24	53.56	0.26	0.08	0.35	1.27	0.17	44.10
K26	54.48	0.26	0.02	0.22	0.54	0.10	43.80
K27	54.29	-----	0.04	0.02	1.02	0.27	43.58
K30	54.08	0.76	0.10	0.02	1.20	0.04	43.68
K32	54.59	0.68	0.04	0.40	0.37	0.22	43.80
K36	49.91	2.70	0.46	3.66	2.04	0.95	41.53
D01	36.02	14.66	0.60	2.67	1.40	0.19	44.56
D02	32.50	16.87	0.17	4.97	0.97	0.15	43.41
D03	31.85	19.21	0.36	1.16	0.36	0.13	47.44
D04	31.52	19.87	0.12	0.64	0.26	0.09	47.11
D05	20.30	22.60	0.25	13.30	1.90	0.92	42.94
D06	30.04	19.22	0.32	----	1.23	0.03	47.20

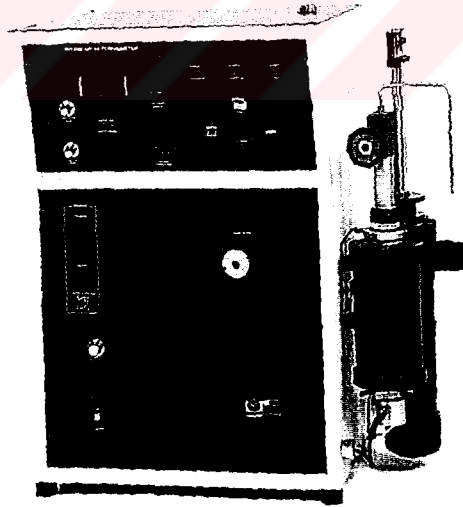
Tablo 6.2. 1173 K Sıcaklıkta Kalsine Olmuş Sorbent Numunelerinin Yoğunluk, Gözeneklilik, Yüzey Alanı ve Ortalama Gözenek Çapı Değerleri

Numune Kodu	Yığın Yoğunluğu (g·cc ⁻¹)	Görünür Yoğunluk (g·cc ⁻¹)	Toplam Gözenek Hacmi (cc·g ⁻¹)	Toplam Gözenek Hacmi (cc·cc ⁻¹)	Toplam Yüzey Alanı (m ² ·g ⁻¹)	Ortalama Gözenek Çapı (μm)
K01	0.7767	1.9054	0.7627	0.5924	12.4180	2.44·10 ⁻¹
K02	0.8737	1.8703	0.6009	0.5329	15.4750	1.57·10 ⁻¹
K03	0.8140	1.9560	0.7172	0.5838	15.1151	1.89·10 ⁻¹
K04	1.1211	2.3612	0.4685	0.5252	15.8392	1.16·10 ⁻¹
K07	0.7913	1.8333	0.7183	0.5684	7.6787	3.74·10 ⁻¹
K09	0.8170	1.7683	0.6585	0.5379	12.0205	2.08·10 ⁻¹
K10	0.7565	2.0274	0.8286	0.6268	11.0030	3.02·10 ⁻¹
K11	1.2178	3.5033	0.5357	0.6523	9.9531	2.14·10 ⁻¹
K12	0.8629	2.1014	0.6830	0.5894	6.2155	4.36·10 ⁻¹
K13	1.0721	2.2030	0.4788	0.5133	20.5366	9.24·10 ⁻²
K14	0.9635	1.9555	0.5261	0.5073	10.6767	1.95·10 ⁻¹
K16	0.9890	1.9356	0.4945	0.4891	14.9787	1.31·10 ⁻¹
K17	0.9698	2.0214	0.5364	0.5202	8.2131	2.58·10 ⁻¹
K18	0.8974	1.8771	0.5816	0.5219	5.9372	3.90·10 ⁻¹
K19	1.0149	1.9413	0.4702	0.4772	7.1884	2.60·10 ⁻¹
K21	0.9030	1.9215	0.5870	0.5301	10.1773	2.30·10 ⁻¹
K23	1.0354	1.9731	0.4590	0.4752	10.0932	1.79·10 ⁻¹
K24	0.9226	1.9268	0.5649	0.5212	10.5424	2.12·10 ⁻¹
K26	1.0838	2.1448	0.4568	0.4948	19.2656	9.40·10 ⁻¹
K27	0.7764	2.0375	0.7972	0.6189	10.3149	3.10·10 ⁻¹
K30	1.0706	1.9299	0.4159	0.4453	16.7143	9.86·10 ⁻²
K32	1.0199	1.9884	0.4776	0.4871	15.9080	1.17·10 ⁻¹
K36	0.7927	1.8490	0.7207	0.5713	10.5287	2.74·10 ⁻¹
D01	0.9408	1.8271	0.5156	0.4851	10.4100	1.96·10 ⁻¹
D02	1.0746	2.1412	0.4636	0.4982	21.8152	8.50·10 ⁻¹
D03	0.8247	2.0791	0.7316	0.6034	30.6527	9.52·10 ⁻¹
D04	0.9400	2.1278	0.5938	0.5582	24.6547	9.60·10 ⁻²
D05	1.0477	2.4507	0.5464	0.5721	18.9034	1.15·10 ⁻¹
D06	0.9970	1.6007	0.3783	0.3772	23.5981	6.28·10 ⁻²

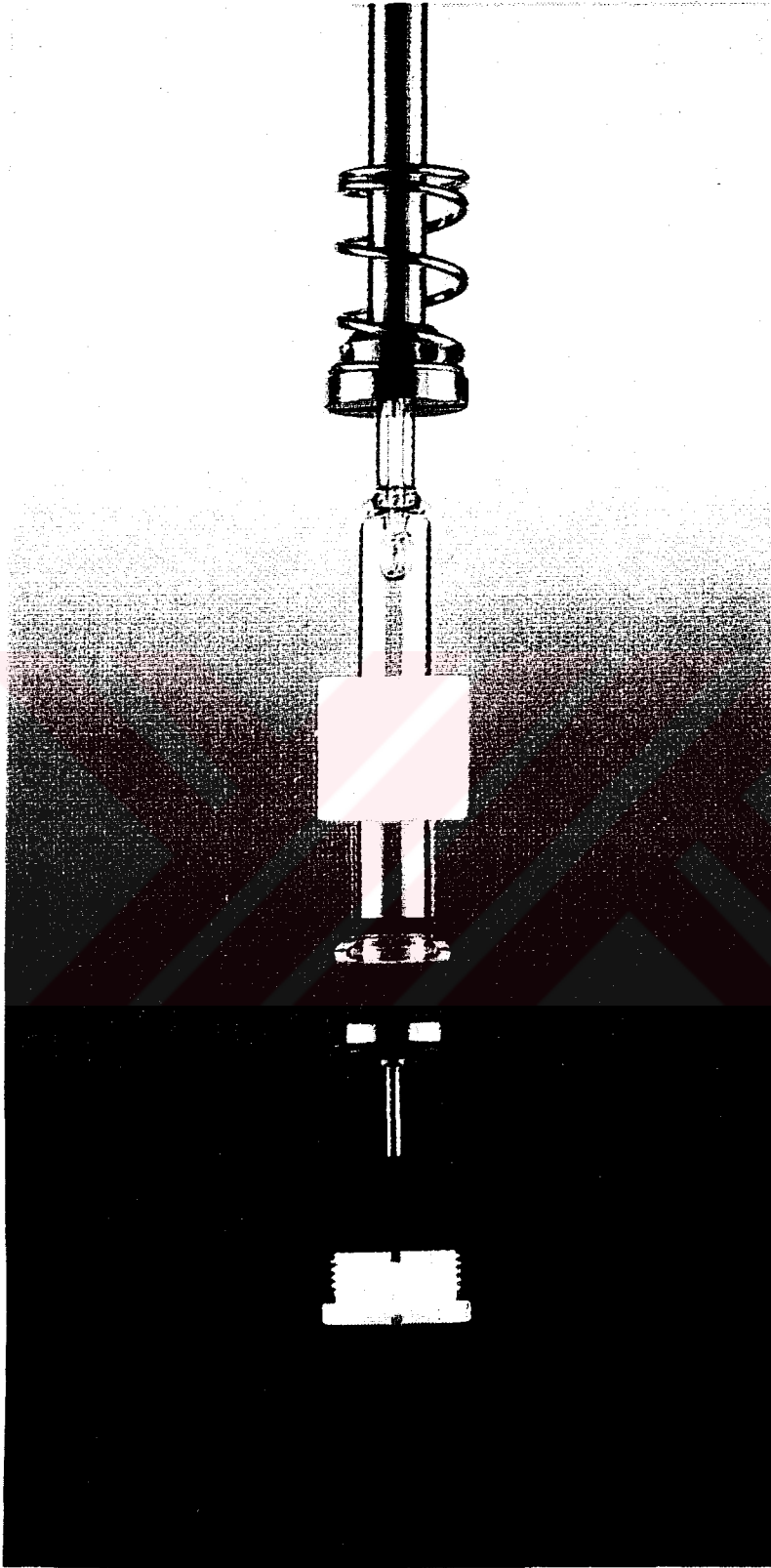
A)



B)



Şekil 6.1. Gözeneklilik Ölçümünün Yapıldığı Civa Porozimetresi
A) Quantachrome FILLING APPARATUS (Doldurma Hücresi)
B) Quantachrome AUTOSCAN-33 (Basınç Hücresi)



Şekil 6.2. Gözeneklilik Ölçümünde Kullanılan Numune Kabı

6.2. Aktivasyon Deney Koşulları

6.2.1. Hidratlama Yoluyla Aktivasyon

Hidratlama yöntemi ile aktivasyon işleminin, kireçtaşı ve dolomit numunelerinin toplam gözenekliliğine, gözenek çap dağılımına ve yüzey alanına etkisini incelemek amacıyla gerçekleştirilen kalsinasyon ve sülfatasyon deneyleri, 1.5 kW gücündeki Lenton marka (LTF 16/B Model) bir boru fırın kullanılmak suretiyle gerçekleştirilmiştir. Kullanılan boru fırınının sıcaklığı, ısıtma hızı ve herhangi bir sıcaklıktaki bekleme süresi, Eurotherm 808 kontrol cihazı ile programlanabilmektedir. En yüksek çalışma sıcaklığı 1823 K olan fırının içi ± 1 K hassasiyetle kontrol edilebilmekte ve çeşitli gaz atmosferlerinde çalışabilmektedir. Fırının, numune konulan silika borusunun iç çapı 50 mm, uzunluğu ise 1000 mm'dir ve ortadaki 180 mm'lik kısım ısıtılmaktadır.

Ağırlığı yaklaşık 1 g, tane boyutu ise $-250 \mu\text{m}$ olan kireçtaşı ve dolomit numuneleri, küçük porselen kayıkçıklar içine ince bir tabaka halinde yayılarak boru fırının ortasına yerleştirilmiştir. Fırın ısıtmaya başlanmış ve 1123 K sıcaklığa ulaşıldıktan sonra numuneler sabit sıcaklıkta bir saat süreyle kendi atmosferinde kalsine edilmiştir.

Kalsinasyon sonucu oluşan kalsiyum oksit'in havanın nemi ile tepkimeye girmesini önlemek, için numuneler kalsinasyon bittikten sonra 923 K'e soğutulan boru fırından alınarak üç farklı şekilde hidratlanarak aktive edilmiştir.

- Stokiometrik oranda su ilavesi ile hidratlama,
- Aşırı su ilavesi ile hidratlama, ve
- % 50 metanol içeren (metanol + su) karışımının aşırı miktarda ilavesi ile hidratlama.

Stokiometrik oranda su ilavesi (6.2) denkleminde uygun olarak deiyonize su kullanmak suretiyle gerçekleştirilmiştir.



Aşırı miktarda su ilavesi, (6.2) tepkimesinden saptanan stokiometrik miktarının yaklaşık üç katı kadar deiyonize su ilave edilerek gerçekleştirilmiştir.

(Metanol+su) karışımı ile gerçekleştirilen aktivasyon işleminde ise, stokiometrik miktarın üç katı kadar (metanol+ su) karışımı kullanılmıştır.

Yukarıda açıklanan üç yöntemin uygulanması sonucunda ayrı ayrı aktiflenen numuneler, 383 K'deki bir etüvde 24 saat süreyle bekletilmek suretiyle tamamen kurutulmuştur. Kurutulan numuneler, (% 15 CO₂ + % 85 kuru hava) içeren 350 cc-dak⁻¹ debiye sahip gaz karışımı ile 1123 K'de 1 saat süreyle tekrar boru fırında kalsine edilmiştir. Kalsine edilmiş sorbentlerin havadan nem kapmalarını önlemek amacıyla boru fırından 923 K'de alınan numuneler, 493 K'de azot atmosferindeki etüvde kapalı kaplara doldurulmuştur.

Aktive edilmiş olan numunelerin gözenekliliği, ortalama gözenek çap dağılımları ve toplam yüzey alanları porozimetre ile ölçülmüştür. Sonuçlar Tablo 6.3'de görülmektedir.

6.2.2. İnorganik Tuz İlavesi İle Aktivasyon

Sorbent numunelerini, inorganik tuzlar kullanmak suretiyle aktive etmek amacıyla sodyum klorür (NaCl) ve trona (Na₂CO₃·NaHCO₃·2H₂O) kullanılmıştır. Aktivasyon işlemi, üç farklı yöntemle gerçekleştirilmiştir:

1. Platin bir levha üzerine yayılan 150 mg'lık sorbent numunesi boru fırında, kendi atmosferinde, 1123 K'de ve 1 saat süreyle kalsine edilmiştir. Fırından alınan numuneye, kendi ağırlığının % 2'si kadar sodyum klorür içeren $16.7 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ derişimindeki NaCl çözeltisi numunenin tamamını kaplayacak şekilde ilave edilmiştir. 393 K'deki etüvde kuruluğa kadar bekletildikten sonra, boru fırında (% 85 kuru hava + % 15 CO₂) içeren 350 cc-dak⁻¹'lık debiye sahip gaz atmosferinde 1 saat süreyle 1123 K sıcaklığında tekrar kalsine edilmiştir. Fırından alınan numuneler, kapaklı numune şişeleri içinde ve 493 K'deki etüvde azot atmosferinde saklanmıştır.

2. Katı sodyum klorür kullanılarak gerçekleştirilen aktivasyon işleminde, 150 mg'lık sorbent numunesi, kendi ağırlığının % 2'si kadar katı sodyum klorür ile iyice karıştırılarak boru fırında (% 85 kuru hava + % 15 CO₂) içeren 350 cc-dak⁻¹'lık debiye sahip gaz atmosferinde 1 saat süreyle 1123 K sıcaklığında kalsine edilmiştir.

3. Porselen kayıkçığa yayılan 500 mg'lık sorbent numunesi boru fırında, kendi atmosferinde, 1123 K'de ve 1 saat süreyle kalsine edilmiştir. Fırından alınan numuneye, kendi ağırlığının % 2'si kadar trona içeren $4.32 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ derişimindeki trona çözeltisi numunenin tamamını kaplayacak şekilde ilave edilmiştir. 393 K'deki etüvde kuruluğa kadar bekletilen numuneler, kapaklı numune şişeleri içinde ve 493 K'deki azot atmosferinde saklanmıştır.

6.3. Termogravimetrik Analiz Cihazı Kullanılarak Gerçekleştirilen Kalsinasyon Deneylerinin Koşulları

Üç farklı yöntemle aktiflenmiş olan sorbentlerin kalsinasyon kinetiğini incelemek amacıyla gerçekleştirilen TG deneyleri dinamik koşullar altında yürütülmüştür. Kullanılan termogravimetrik analiz cihazı Shimadzu Firması'nın TG 41 modelidir; cihazın kesiti Şekil 6.3'de görülmektedir. Sıcaklık ölçümünün yapıldığı ısılıft Pt-Rh alaşımından üretilmiştir. Numune kabının yapıldığı malzeme alumina'dır; silindirik bir şekle sahip olan numune kabının çapı 10 mm, yüksekliği ise 14 mm'dir. Cihazın en yüksek çalışma sıcaklığı 1773 K'dir.

TG kalsinasyon deneylerinde, tane boyutu $-250\ \mu\text{m}$ olan 50 mg ağırlığındaki numuneler kullanılmıştır. Bu amaçla seçilen 10 kireçtaşı ve 1 dolomit numunesine uygulanan çalışma koşulları şöyledir:

Lineer ısıtma hızı : $10\ \text{K}\cdot\text{dak}^{-1}$
 Sıcaklık aralığı : Oda sıcaklığı-1223 K
 Kaydedici hızı : $2.5\ \text{mm}\cdot\text{dak}^{-1}$
 Gaz debisi : $40\ \text{cc}\cdot\text{dak}^{-1}$ azot

6.4. Sülfatasyon Deneylerinin Koşulları

6.4.1. Hidratlama Yoluyla Aktiflenmiş Numunelerin Sülfatasyonu

Hidratlama yoluyla aktive edilmiş olan numuneler içinden, kalsinasyon sonrası gözenek yapısı orijinal numuneye oranla en fazla değişim gösteren sekiz tanesi sülfatasyon uygulamak amacıyla seçilmiştir. 200 mg ağırlığındaki numuneler, boru fırın içinde kendi atmosferi altında ve 1123 K'de 1 saat süreyle kalsine edilmiş; 923 K'de dışarı alınarak su ve (% 50 su + % 50 metanol) çözeltisi ile aktive edilmiştir. 393 K'deki etüvde kuruluğa kadar bekletilen numuneler $250\ \mu\text{m}$ delik açıklığına sahip elekten geçirelerek tanelerin birbirine yapışık kalması engellenmiştir. Bu aşamadan sonra orijinal numune, su ile aktive edilen numune ve (% 50 su + % 50 metanol) çözeltisi ile aktive edilen numune platin levhalar üzerine yayılarak 1173 K sıcaklığındaki boru fırın içinde önce 1 saat süreyle (% 85 kuru hava + % 15 karbon dioksit) atmosferinde kalsine edilmiştir. Bu süre sonunda gaz akımına, 3000 ppm'lik bir derişim sağlanacak şekilde kükürt dioksit katılmış ve 2 saat süreyle sülfatasyon uygulanmıştır. Sülfatasyon tamamlandıktan sonra 923 K'de boru fırından alınan numuneler bir desikatörde

soğutulup tartılmıştır. Bu şekilde, orijinal numune ile aktivasyon işlemine uğratılmış numunelerin kükürt dioksit tutma kapasiteleri kıyaslanabilmektedir.

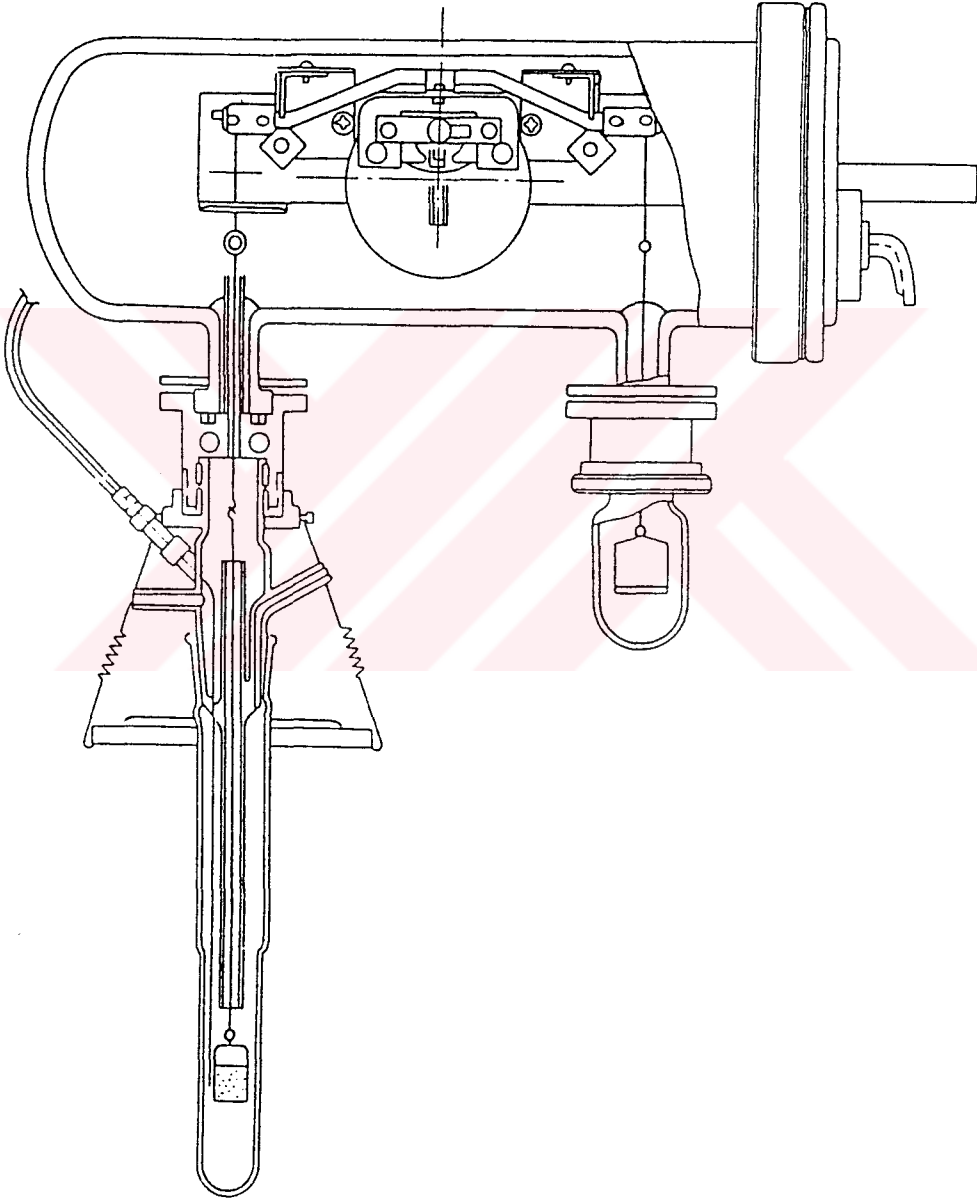
Tablo 6.3. Aktive Edilmiş Sorbent Numunelerinin Gözeneklilik, Ortalama Gözenek Çapı ve Toplam Yüzey Alanı Değerleri

Kod	Gözeneklilik (%)			Ortalama Por Çapı (μm)			Yüzey Alanı ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)		
	SS*	FS**	AL+S***	SS	FS	AL+S	SS	FS	AL+S
K01	59.54	71.96	54.32	0.4960	0.4298	0.6272	5.3424	11.4319	3.8642
K02	60.33	67.82	89.97	0.3847	0.4732	1.0635	6.4022	6.0599	3.3897
K03	62.25	71.47	56.75	0.2624	0.3842	0.6676	13.2610	9.0390	3.7773
K04	70.48	73.63	86.89	1.0810	0.3647	1.7588	5.7209	12.8018	2.0710
K07	81.63	64.84	92.17	0.5228	0.8115	0.5828	11.0671	4.4400	11.8528
K10	70.42	63.31	69.02	0.8653	0.5934	0.8913	3.8709	5.4786	3.7210
K12	63.87	89.21	67.08	0.5465	0.8077	1.0641	7.5748	9.7962	3.0904
K13	70.09	68.98	80.57	0.3676	0.3658	0.4080	7.9795	11.8013	6.3255
K14	97.38	60.89	64.63	0.5721	0.3107	0.3630	8.7068	8.0199	11.2371
K16	91.21	96.27	94.54	0.6607	1.0072	0.8627	7.8034	5.9070	6.6475
K17	89.90	80.53	69.18	1.5059	1.2321	0.4157	3.6996	2.4257	8.9434
K18	82.55	65.90	70.54	0.3829	0.2987	1.1049	12.7782	13.8955	2.9128
K19	72.89	63.11	83.78	0.4889	0.4258	0.5080	7.2763	7.1583	6.8558
K21	59.35	91.45	81.59	0.2735	0.9677	0.3601	10.2796	4.3131	15.5051
K23	71.63	84.21	81.41	0.4659	0.5464	1.1590	5.4781	7.5843	2.9378
K24	51.14	90.69	62.06	0.3084	0.4223	0.2039	6.2886	13.3492	16.2406
K26	79.72	75.11	61.74	0.3460	0.4099	3.0777	16.1032	11.4055	0.8136
K27	92.93	57.37	71.09	1.7502	1.2324	0.4879	2.1154	1.5751	7.6674
K30	75.83	79.20	93.08	0.3689	0.3981	1.3658	12.4319	11.7808	2.7169
K36	73.95	83.14	81.10	0.6730	0.3888	0.5983	6.6314	13.4694	8.7063
D01	74.61	75.29	57.89	0.4672	0.2607	0.2105	7.1162	8.7120	12.6124
D02	85.19	78.95	87.71	0.2575	0.1986	0.1517	19.2001	24.1138	30.6254
D03	77.85	66.39	71.68	0.1835	0.2064	0.1865	19.0019	22.2460	29.1945
D04	88.26	82.44	58.68	0.1721	0.2030	0.1811	26.4136	24.8730	13.5495
D05	93.43	92.26	75.29	0.1750	0.2855	0.1634	19.7643	19.6417	25.8030
D06	97.04	96.37	79.58	0.2627	0.2760	0.3195	20.2881	23.3032	12.2321

*: Stokiyometrik Su; **: Aşırı Miktarda Su; ***: Metanol+Su

6.4.2. Termogravimetrik Analiz Cihazı Kullanılarak Gerçekleştirilen Sülfatasyon Deneylerinin Koşulları

Sülfatasyon kinetiğini incelemek amacıyla, üç farklı yöntem uygulanarak aktive edilmiş 6 kireçtaşı numunesi termogravimetrik analiz cihazı kullanılarak sülfatlanmıştır. Tane büyüklüğü - 250 μm olan 10 mg'lık numuneler kullanılmıştır.



Şekil 6.3. TG Ünitesinin Kesiti

Deiyonize su, NaCl çözeltisi ve trona çözeltisi kullanılarak aktive edilmiş numuneler önce, % 85'i kuru hava, % 15'i karbon dioksit olan, 40 cc-dak⁻¹ debideki gaz akımı ile dinamik koşullar altında 1173 K'e ısıtılarak kalsine edilmiş; sonra da gaz akımına 3000 ppm derişiminde kükürt dioksit katılmak suretiyle sabit sıcaklıkta sülfatlanmıştır.

Kalsinasyon aşamasında lineer ısıtma hızı olarak 30 K-dak⁻¹, kaydedici hızı olarak ise 2.5 mm-dak⁻¹ seçilmiştir.

6.5. Geri Kazanım Deneylerinin Koşulları

Kireçtaşı ve dolomit numunelerinin geri kazanım özelliklerini incelemek amacıyla yapılan deneyler, 6.2.1.'de tanıtılmış boru fırın kullanılmak suretiyle gerçekleştirilmiştir.

Bu deneylerde, sülfatlanma oranı en düşük ve en yüksek olan iki kireçtaşı ve iki dolomit numunesi kullanılmıştır.

Ağırlığı yaklaşık 300 mg, tane boyutu ise -250 µm olan kireçtaşı ve dolomit numuneleri, küçük porselen kayıkçıklar içinde ince bir tabaka halinde yayılarak boru fırına yerleştirilmiş ve % 85 kuru hava + % 15 karbon dioksit ve 5000 ppm kükürt dioksit içeren bir gaz karışımı ile 1173 K'de 45 dakika süreyle sülfatlanmıştır. Sülfatasyonun tamamlanmasından sonra geri kazanım işlemi uygulanmıştır. Bu amaçla, 100 cc-dak⁻¹ debiye sahip CO₂+CO gaz akımı altında ve 1373 K'de, 15 dakika süreyle bekletilmiştir. Bu gaz karışımı CO₂:CO oranı 3:1 olacak şekilde ayarlanmıştır.

Geri kazanım sürecinde oluşan kalsiyum sülfür'ü yeniden kalsiyum sülfat'a dönüştürmek amacıyla 100 cc-dak⁻¹ kuru hava 1373 K 'de, 15 dakika süreyle beslenmiştir. Bu aşamada oluşan kalsiyum sülfat geri kazanım koşullarında kalsiyum oksit haline dönüştürülmüştür.

Kireçtaşı ve dolomit numunelerinin tekrar kullanılabilirliklerinin sınırını saptamak amacıyla yukarıda açıklanan sülfatlama/geri kazanım döngüsü beş kez tekrarlanmıştır. Bu işlem sonunda boru fırından alınan numunelere kükürt analizi uygulanarak geri kazanım verimi belirlenmiştir. Bu döngünün gerçekleştirilmesi sırasında, birinci, üçüncü ve beşinci geri kazanım işlemlerinde ele geçen numunelerin gözenek yapısındaki değişimler 6.1.1.'de anlatılan civa porozimetresi ile araştırılmıştır.

6.6. Sonuçların Değerlendirilmesi

6.6.1. Hidratlama Yoluyla Aktivasyon Sonuçları

Seçilmiş olan 20 kireçtaşı ve 6 dolomit numunesine üç farklı aktivasyon işlemi uygulanmış ve Tablo 6.3'de görülen sonuçlara ulaşılmıştır.

Stokiometrik miktarda suyun kullanıldığı hidratlama işlemi sonucunda, 6 kireçtaşı numunesinin gözenekliliği % 0-20; 5 kireçtaşı numunesinin % 20 - 40; 3 kireçtaşı numunesinin % 40-60; 1 kireçtaşı numunesinin % 60-80 ve 3 kireçtaşı numunesinin ise % 80-100 oranında artırılmıştır.

Aşırı miktarda suyun kullanıldığı hidratlama işlemi uygulanarak, 4 kireçtaşı numunesinin gözenekliliği % 0- 20; 6 kireçtaşı numunesinin % 20-40; 1 kireçtaşı numunesinin % 40-60; 3 kireçtaşı numunesinin % 60-80 ve 3 kireçtaşı numunesinin ise % 80-100 oranında artırılmıştır.

(Metanol+su) karışımının kullanıldığı hidratlama yönteminin uygulanması sonucunda, 3 kireçtaşı numunesinin gözenekliliği % 0 - 20 ; 2 kireçtaşı numunesinin % 20-40; 6 kireçtaşı numunesinin % 40-60; 2 kireçtaşı numunesinin % 60-80; 3 kireçtaşı numunesinin ise % 80-100 oranında artmıştır.

Stokiometrik miktarda su ile hidratlama, dolomit numunelerinin 1 tanesinin gözenekliliğini % 20-40; 3 tanesinin gözenekliliğini % 40-60 ve 1 tanesinin gözenekliliğini ise % 60-80 oranında artırmıştır.

Aşırı miktarda su kullanılan hidratlama, dolomit numunelerinin 3 tanesinin gözenekliliğini % 20-40 , 2 tanesinin gözenekliliğini ise % 40-60 oranında artırmıştır.

(Metanol+su) karışımıyla yapılan hidratlama sonucunda 2 dolomit numunesinin gözenekliliği % 0-20; 2 dolomit numunesinin % 20-40 ve 1 dolomit numunesinin ise % 40-60 oranında artırılmıştır.

Stokiometrik oranda suyun uygulanması sonucunda 2 kireçtaşı numunesinin; aşırı oranda suyun uygulanması ile 3 kireçtaşı numunesinin ve (metanol+su) karışımının kullanılması sonucunda ise 3 kireçtaşı numunesinin gözenekliliğinde azalma saptanmıştır.

1 dolomit numunesinin, her üç hidratlama yönteminin uygulanması sonucunda da gözenekliliğinde azalma görülmüştür.

Stokiyometrik miktarda suyun kullanıldığı hidratlama işlemi sonucunda, 1 kireçtaşı numunesinin yüzey alanının % 0 - 20; 3 kireçtaşı numunesinin yüzey alanının % 20-40; 1 kireçtaşı numunesinin yüzey alanının % 40-60 ve 7 kireçtaşı numunesinin yüzey alanının da % 80-100 oranında arttığı gözlenmiştir. Ancak, bu aktiveleme yöntemi ile 8 kireçtaşı numunesinin yüzey alanının azaldığı belirlenmiştir.

Aşırı oranda su ilavesi uygulayarak yapılan hidratlama sonucunda, 1 kireçtaşı numunesinin yüzey alanında % 0-20; 1 kireçtaşı numunesinin yüzey alanında % 40-60; 1 kireçtaşı numunesinin yüzey alanında % 60-80 ve 7 kireçtaşı numunesinin yüzey alanında % 80-100 oranında artış; 3 kireçtaşı numunesinin yüzey alanında ise azalma meydana gelmiştir.

(Metanol+su) karışımının uygulanması sonucunda, 2 kireçtaşının yüzey alanında % 0-20; 1 kireçtaşı numunesinin yüzey alanında % 20-40; 2 kireçtaşı numunesinin yüzey alanında % 60-80 ve 6 kireçtaşı numunesinin yüzey alanında ise % 80-100 oranında artış; 3 kireçtaşı numunesinin yüzey alanında ise azalma meydana geldiği saptanmıştır.

Dolomitlere uygulanan stokiyometrik oranda su ile hidratlama sonucunda, 1 dolomit numunesinin yüzey alanında % 60-80 oranında artma; 5 dolomit numunesinin yüzey alanında ise % 0-20 oranında azalma olduğu belirlenmiştir.

Aşırı miktarda su ile yapılan hidratlama işlemi sonucunda, 2 dolomit numunesinin yüzey alanında % 0-20 ve 1 dolomit numunesinin yüzey alanında % 60-80 oranında artma; 3 dolomit numunesinin yüzey alanında ise % 0-20 oranında bir azalma olduğu görülmüştür.

(Metanol+su) karışımının dolomitlere uygulanması sonucunda, 2 dolomit numunesinin yüzey alanında % 20-40 oranında bir artma; 3 dolomit numunesinin yüzey alanında ise % 0-20 oranında bir azalma olduğu saptanmıştır.

Hidratlanan tüm sorbentlerin yüzey alanlarında görülen azalışa paralel olarak, ortalama gözenek çapında bir artış görülmektedir. Hidratlama yöntemiyle aktivasyon işleminin, sorbentin gözenek çap dağılımında etkili olduğu saptanmıştır.

Elde edilen bulgulardan, stokiometrik oranda su ilavesinin, kireçtaşı ve dolomitlerin aktivasyonunda en etkin yöntem olduğu görülmektedir. Çeşitli miktarlardaki su ilavesinin aktivasyon oranında gerçekleştirdiği değişim, yöntemlerin birbiri ile kıyaslanması açısından çok büyük farklılık göstermemektedir. Bunun nedeni sorbentteki tepkimeye girecek olan kalsiyum oksit miktarının sınırlı olması ve stokiometrik su ilavesi ile bu sınırlı orandaki kalsiyum oksit'in tamamının tepkimeye girerek kalsiyum hidroksit oluşturmasıdır. Daha fazla miktardaki su, tepkimeye girecek fazla kalsiyum oksit bulamaması nedeniyle safsızlıklar ile etkileşime girerek sorbentin reaktifliğinde bir azalmaya neden olabilir.

Metanol+su ve çeşitli miktarlarda su ile yapılan aktivasyon işlemleri sonucunda kireçtaşının yüzey alanında meydana gelen büyük artış nedeniyle sülfatlama kapasitesinin önemli oranda arttığı saptanmıştır. Alkol, dispersant davranımı göstererek hidratlanmış numunenin su içerisinde çözünabilirliği ile yüzey gerilimini etkilemekte ve böylece taneciğin aglomerasyonunu en aza indirmektedir [132].

Kalsinasyon sonrası gerçekleştirilen hidratlama işlemi sonucunda, kalsiyum oksit kalsiyum hidroksit haline dönüşmektedir. Kalsiyum hidroksit'in oluşumu sırasında yapıda meydana gelen hacim büyümesi, yüzey alanında bir artışa neden olmuş ve tekrar kalsinasyon işlemine uğratılan sorbent içinde çok ince taneli kalsiyum oksit oluşmuştur. Böylece sorbentin etkin kalsiyum oksit oranı ve buna bağlı olarak sülfatlanma kapasitesi artmıştır [113-115].

6.6.2. İnorganik Tuz İlavesi İle Aktivasyonun Sonuçları

İnorganik tuz kullanmak suretiyle, iki farklı yoldan gerçekleştirilen aktivasyon işlemleri sonucunda yapılan gözeneklilik ölçümleri ile, aktive edilmiş sorbentlerin gözenek dağılımında, orijinal numuneye kıyasla önemli bir değişim olmadığı saptanmıştır. Bunun en önemli nedenlerinden biri sorbentlerin safsızlık içeriğinin fazla olmasıdır. Yapılan bir araştırmaya göre, ilave edilen sodyum klorür, sorbentin sadece sülfatasyon kinetiğini düzenlemekte, kükürt dioksit tutma kapasitesi üzerinde bir artışa neden olmamaktadır [126].

Bu çalışma kapsamında gerçekleştirilen araştırmalarda, Tablo 6.4'de görüldüğü gibi, sorbentlerin işlem görmeden önceki ve sodyum klorür ile aktive edildikten sonraki ortalama gözenek çapları arasında belirgin bir fark olmamasına rağmen, toplam yüzey alanları arasında önemli bir fark olduğu saptanmıştır.

Sodyum klorür ile aktive edilmiş numunelerin toplam yüzey alanları önemli ölçüde artmıştır.

Tablo 6.4. Orijinal Halde ve NaCl Çözeltisi İle Aktiflenmiş İki Kireçtaşı Numunesinin Ortalama Gözenek Çapı ve Toplam Yüzey Alanları

Kod	Ortalama Gözenek Çapı (μm)		Toplam Yüzey Alanı ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	
	Orijinal	NaCl Çözeltisi İle Aktiflenmiş	Orijinal	NaCl Çözeltisi İle Aktiflenmiş
K16	0.554	0.344	1.4947	10.8536
K23	0.534	0.548	1.0578	6.0134

6.6.3. İnorganik Tuz İlavesi İle Aktiflenen Sorbent Numunelerinin Sülfatasyon Sonuçları

Seçilmiş olan 8 kireçtaşı numunesi, sodyum klorür ile aktive edildikten sonra sülfatlanmıştır. Sonuçlar Tablo 6.5'de görülmektedir. Elde edilen verilerden, sodyum klorür ilavesinin sülfatasyonu artırmadığı saptanmıştır. Katkı maddesi ilave edilerek gerçekleştirilen aktivasyon işleminden sonra yapılan gözenek dağılımı ölçümlerinde, katkı maddesinin sadece toplam yüzey alanını değiştirdiği, gözenek çapında önemli oranda bir değişime yol açmadığı saptanmıştır. Kireçtaşının kükürt dioksit ile olan tepkimesi bir yüzey tepkimesi olduğu için tepkime kireçtaşının dış tabakasında hızlı bir şekilde gerçekleşerek kalsiyum sülfat oluşmaktadır. Ancak bu oluşum, kükürt dioksit'in iç tabakalara yayılımını engelleyerek sülfatasyon sürecini sınırlandırmaktadır. Böylece katkı maddesi kullanarak gerçekleştirilen aktivasyon işlemi de amacına ulaşmamakta, sadece sülfatasyon kinetiğini değiştiren bir davranış göstermektedir.

6.6.4. Hidratlama Yöntemi İle Aktiflenen Sorbent Numunelerinin Sülfatasyon Sonuçları

Seçilmiş olan 8 kireçtaşı numunesi, stokiometrik oranda su ve su+alkol ile hidratlanarak aktive edildikten sonra sülfatlanmıştır. Sonuçlar, Tablo 6.6'de görülmektedir.

Yapılan sülfatasyon ve gözenek dağılımı ölçümleri, su ile gerçekleştirilen aktivasyon işleminde, gözeneklilik dağılımındaki artış sonucunda kükürt dioksit tutma kapasitesinde meydana gelen artışın, (metanol + su) ile yapılan aktivasyon

Tablo 6.5. Orijinal Halde ve Aktiflenmiş Kireçtaşlarının Sülfatasyon Sonuçları

Numune Kodu	Sülfatasyon (1 h) [g SO ₃ /g Kireçtaşı]		
	Orijinal	NaCl Çözeltisi İle Aktive Edilmiş	Katı NaCl İle Aktive Edilmiş
K09	0.4514	0.5344	0.3221
K11	0.5285	0.2886	0.3702
K13	0.3519	0.2186	0.3424
K19	0.4067	0.3450	0.4238
K23	0.3339	0.3949	0.3214
K26	0.3619	0.4024	0.3180
K30	0.4245	0.3930	0.3028
K32	0.5457	0.3550	0.5307

işlemindekine oranla daha yüksek olduğunu göstermiştir. Bu durum, sorbentlerin hidratlanarak aktive edildikten sonra gerçekleştirilen gözenek dağılımı ölçümleri ile büyük bir uygunluk göstermektedir. Su ile aktivasyon işleminin, daha yüksek kükürt dioksit tutma kapasitesi sağlamak amacıyla tercih edilmesi gereken bir yöntem olduğu görülmektedir.

Tablo 6.6. Orijinal Halde ve Aktiflenmiş Numunelerin Sülfatasyon Miktarları İle Sülfatasyon Değişim Oranları

Numune Kodu	Orijinal [g SO ₃ /g Numune]	Aktiflenmiş Numune [g SO ₃ /g Numune]		Değişim [%]	
		Su	Su+Alkol	Su	Su+Alkol
K09	0.4514	0.7432	0.6488	64.64	43.73
K11	0.5285	0.8424	0.7928	59.39	50.01
K13	0.3519	0.8481	0.7125	141.01	102.47
K19	0.4067	0.5858	0.6038	44.04	48.46
K23	0.3339	0.6987	0.6411	109.25	92.00
K26	0.3619	0.5575	0.5293	54.05	46.26
K30	0.4245	0.8913	0.6840	109.96	61.13
K32	0.5457	1.2772	1.3747	134.05	151.91

Orijinal haldeki sülfatlanma oranları düşük olan numunelerin aktiflendikten sonraki sülfatasyon oranları, orijinal durumda sülfatlanma miktarları daha yüksek olan numunelerin aktiflendikten sonraki sülfatasyon oranlarından daha yüksektir. Bu sonuç, hem su hem de (metanol + su) ile gerçekleştirilen aktivasyon işlemi için geçerlidir ve amaca da çok uymaktadır. Orijinal halde düşük bir kükürt dioksit

tutma kapasitesine sahip sorbentler verimli bir şekilde kullanılamaz iken, aktive edilmek suretiyle etkin olarak faydalanılabilir duruma getirilebilmektedir.

Su ile aktivasyon işlemi sonucu gerçekleştirilen sülfatasyon deneylerinde, 0.08-0.12 μm gözenek çapı aralığında sülfatasyon artış yüzdesinin yüksek olduğu görülmüştür. Gözenek çapı daha da arttığında, sülfatasyon artış yüzdesinde bir azalma saptanmıştır. Bunun nedeni, küçük gözeneklerin hızlı sülfatlanarak etkinliklerini daha çabuk yitirmeleridir. Büyük gözenekler, kükürt dioksit tutma kapasitesini daha uzun süre muhafaza ederler; böylece, sorbentin kükürt dioksit tutma verimi yüksek olur. Hidratlama yöntemi ile gerçekleştirilen aktivasyon işlemi sonucunda, orijinal durumdaki sorbentte etkin olmayan küçük gözenekler de kükürt dioksit ile tepkime vererek aktif duruma geçmişlerdir. Bu durum, (metanol + su) ile gerçekleştirilen aktivasyon işlemi sonunda yapılan sülfatasyon deneylerinde de saptanmıştır.

Shearer ve Ç.A. [119], en yüksek kükürt dioksit tutma etkinliğinin görüldüğü aktive edilmemiş sorbentin gözenek çapının 0.30 μm olduğunu saptamışlardır. Bu çalışmada, orijinal gözenek çapı 0.55-0.60 μm aralığında olan kireçtaşı numunelerinin, hidratlama yoluyla sağlanan sülfatasyon oranlarındaki artış maksimum olmuştur. Böylece, kalsinasyon ve sülfatasyon öncesi ortalama gözenek çapı dağılımı bilinen bir numune, hidratlama yolu ile aktive edilerek, en yüksek kükürt dioksit tutma verimine ulaştırılabilir ve sorbent bu amaç için en etkin şekilde kullanılabilir.

6.6.5. TG Eğrilerinden Elde Edilen Kinetik Sonuçların Değerlendirilmesi

Deiyonize su (stokiometrik oranda), ağırlıkça % 2 NaCl içeren çözelti veya ağırlıkça % 2 trona içeren çözelti ile aktiflendikten sonra, dinamik koşullar altında TG analizleri gerçekleştirilen 10 kireçtaşı ve 1 dolomit numunesinin bozunma kinetiği, 3.Bölüm'de açıklanmış olan şu yöntemler uygulanarak incelenmiştir:

- I : Coats-Redfern yöntemi,
- II : Freeman-Carroll yöntemi,
- III : Horowitz-Metzger yöntemi,
- IV : Dharwadkar-Karkhanavala yöntemi ve
- V : Zsakó yöntemi.

Bu yöntemlerde kullanılan eşitliklerdeki $f(\alpha)$ fonksiyonu olarak, katı faz bozunma tepkimeleri için geçerli olan 20 teorik model kullanılmış ve en uygun olanı saptanmıştır. Kullanılan teorik modeller Tablo 6.7’de görülmektedir [153-159].

Katı hal bozunma tepkimelerinin kinetik hesaplamaları, EK B’de verilen bilgisayar programı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Programa veri olarak; sabit ısıtma hızı, numunenin tepkime öncesi ve sonrası ağırlıkları, TG eğrilerinden hesaplanan dönüşüm (α) değerleri ile bu dönüşümlere karşılık gelen sıcaklık (T) değerleri girilmiştir. Bilgisayar programında I, III, IV ve V yöntemlerinde verilen lineerleştirilmiş eşitliklerdeki $f(\alpha)$ fonksiyonu yerine Tablo 6.7’de görülen 20 farklı fonksiyon kullanılmıştır. Her bir fonksiyon için I., III. ve IV. yöntemlerde korelasyon katsayıları hesaplanmış ve en yüksek katsayıyı veren fonksiyon, tepkime kinetik modeli olarak seçilmiştir; V. yöntemin uygulanmasında ise her bir fonksiyon için standart sapma değerleri hesaplanmış ve en düşük değeri veren fonksiyon kinetik model olarak seçilmiştir. II. yöntemde verilen lineerleştirilmiş eşitlik ise programda doğrudan kullanılmıştır.

Tepkime için uygun kinetik model belirlendikten sonra, lineerleştirilmiş eşitliklerdeki katsayılardan yararlanılarak tepkime aktivasyon enerjisi “E” ve frekans çarpanı “Log A” hesaplanmıştır.

Bu çalışmada kullanılan I., III., IV. ve V. yöntemler Flynn ve Wall [54] tarafından yapılan sınıflamanın birinci; II. yöntem ise üçüncü grubuna girmektedir. Farklı bir gruba giren II. yöntemin uygulanmasıyla bulunan kinetik sonuçlar incelendiğinde, diğer yöntemlerden farklı olduğu ve bazı numuneler için diğer yöntemlere kıyasla, daha düşük korelasyon katsayıları verdiği saptanmıştır.

Bu çalışmada, üç farklı şekilde aktive edilmiş olan sorbent numuneleri ile saf kalsiyum hidroksit’in bozunma tepkimesi de azot atmosferi altında gerçekleştirilmiştir (EK C). Elde edilen TG eğrilerinden yararlanılarak kinetik değişkenler hesaplanmıştır. Saf kalsiyum hidroksit’in azot atmosferindeki ayrışma tepkimesi için hesaplanan “E” ve “log A” değerlerinin, aktivasyon işlemine uğratılmış sorbentler için hesaplanan değerlerin değişim aralığı içinde olduğu belirlenmiştir.

Su ile aktive edildikten sonra kireçtaşı orijinli numunelerin bozunma tepkimesi için uygun kinetik modeller $f(\alpha) = (1-\alpha)^n$ ($n = 1/3; 1/2; 2$), $f(\alpha) = 1.5 \cdot (1-\alpha) \cdot [-\ln(1-\alpha)]^{1/3}$ ve $f(\alpha) = 0.5 \cdot (1-\alpha) \cdot [-\ln(1-\alpha)]^{-1}$ olarak saptanmıştır.

Tablo 6.7 Katı Faz Bozunma Kinetiği Hesaplamalarında Kullanılan Teorik Modeller

Model	Tanımı	Diferansiyel Hali $f(\alpha)$	Integral Hali $g(\alpha) = \int d(\alpha)/f(\alpha)$
1. Birinci Mertebe Eşitlik ($n=1$)	Kimyasal Kinetik (Fn 1)	$(1-\alpha)$	$-\ln (1-\alpha)$
2. Sıfırıncı Mertebe Eşitlik ($n=0$)	Kimyasal Kinetik (Fn 0)	1	α
3. 1/3. Mertebe Eşitlik ($n=1/3$)	Kimyasal Kinetik (Fn 1/3)	$(1-\alpha)^{1/3}$	$(3/2) \cdot [1-(1-\alpha)^{2/3}]$
4. 1/2. Mertebe Eşitlik ($n=1/2$)	Kimyasal Kinetik (Fn 1/2)	$(1-\alpha)^{1/2}$	$2 \cdot [1-(1-\alpha)^{1/2}]$
5. 2/3 Mertebe Eşitlik ($n=2/3$)	Kimyasal Kinetik (Fn 2/3)	$(1-\alpha)^{2/3}$	$3 \cdot [1-(1-\alpha)^{1/3}]$
6. İkinci Mertebe Eşitlik ($n=2$)	Kimyasal Kinetik (Fn 2)	$(1-\alpha)^2$	$[1-(1-\alpha)^{-1}]$
7. Üçüncü Mertebe Eşitlik ($n=3$)	Kimyasal Kinetik (Fn 3)	$0.5 \cdot (1-\alpha)^3$	$[1-(1-\alpha)^{-1}]^2$
8. Faz Sınır Kontrollü Tepkime Eşitliği	Etkileşim Geometrisi, Silindirik Simetride (R2)	$2 \cdot (1-\alpha)^{1/2}$	$1-(1-\alpha)^{1/2}$
9. Faz Sınır Kontrollü Tepkime Eşitliği	Etkileşim Geometrisi, Küresel Simetride (R3)	$3 \cdot (1-\alpha)^{2/3}$	$1-(1-\alpha)^{1/3}$
10. Avrami-Erofeev Eşitliği	Çekirdeğin Rastgele Nükleasyonu ve Büyümesi ($n=1.5$) (A 1.5)	$1.5 \cdot (1-\alpha) \cdot [-\ln (1-\alpha)]^{1/3}$	$[-\ln (1-\alpha)]^{2/3}$
11. Avrami-Erofeev Eşitliği	Çekirdeğin Rastgele Nükleasyonu ve Büyümesi ($n=2$), (A 2)	$2 \cdot (1-\alpha) \cdot [-\ln (1-\alpha)]^{1/2}$	$[-\ln (1-\alpha)]^{1/2}$
12. Avrami-Erofeev Eşitliği	Çekirdeğin Rastgele Nükleasyonu ve Büyümesi ($n=3$), (A 3)	$3 \cdot (1-\alpha) \cdot [-\ln (1-\alpha)]^{2/3}$	$[-\ln (1-\alpha)]^{1/3}$
13. Avrami-Erofeev Eşitliği	Çekirdeğin Rastgele Nükleasyonu ve Büyümesi ($n=4$), (A 4)	$4 \cdot (1-\alpha) \cdot [-\ln (1-\alpha)]^{3/4}$	$[-\ln (1-\alpha)]^{1/4}$
14. Valensi Barrer Eşitliği	İki Boyutlu Difüzyon (D2)	$[-\ln (1-\alpha)]^{-1}$	$\alpha + (1-\alpha) \cdot \ln (1-\alpha)$
15. Jander Eşitliği	Üç Boyutlu Difüzyon, Küresel Simetride (D3)	$(3/2) \cdot (1-\alpha)^{2/3} \cdot [1-(1-\alpha)^{1/3}]^{-1}$	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$
16. Ginstling-Brounshtein Eşitliği	Üç Boyutlu Difüzyon, Silindirik Simetride (D4)	$(3/2) \cdot [1-(1-\alpha)^{1/3}]^{-1}$	$[1-(2/3) \cdot \alpha] - (1-\alpha)^{2/3}$
17. Prout-Tompkins Eşitliği	(B1)	$\alpha \cdot (1-\alpha)$	$\ln [\alpha \cdot (1-\alpha)^{-1}]$
18. Prout-Tompkins Eşitliği	(B2)	$0.5 \cdot (1-\alpha) \cdot [-\ln (1-\alpha)]^{-1}$	$[-\ln (1-\alpha)]^2$
19. Prout-Tompkins Eşitliği	(B3)	$(1/3) \cdot (1-\alpha) \cdot [-\ln (1-\alpha)]^{-2}$	$[-\ln (1-\alpha)]^3$
20. Prout-Tompkins Eşitliği	(B4)	$(1/4) \cdot (1-\alpha) \cdot [-\ln (1-\alpha)]^{-3}$	$[-\ln (1-\alpha)]^4$

Ağırlıkça % 2 NaCl içeren çözelti ile aktive edilen kireçtaşı orijinli numunelerin bozunma tepkimesi için uygun kinetik modeller $f(\alpha) = (1-\alpha)^n$ ($n = 1/2; 2$), $f(\alpha) = 1.5 \cdot (1-\alpha) \cdot [-\ln(1-\alpha)]^{1/3}$ ve $f(\alpha) = 3 \cdot (1-\alpha)^{2/3}$ olarak belirlenmiştir.

Ağırlıkça % 2 trona içeren çözelti ile aktive edilen kireçtaşı orijinli numunelerin bozunma tepkimesi için uygun kinetik modellerin $f(\alpha) = (1-\alpha)^n$ ($n = 1/3; 1/2; 2/3; 2$), $f(\alpha) = 1.5 \cdot (1-\alpha) \cdot [-\ln(1-\alpha)]^{1/3}$ ve $f(\alpha) = 2 \cdot (1-\alpha) \cdot [-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$ olduğu görülmüştür.

Deiyonize su, ağırlıkça % 2 NaCl içeren çözelti veya ağırlıkça % 2 trona içeren çözelti ile aktive edilen dolomit numunesinin kalsiyum karbonat bileşeninin bozunma kinetiği için en uygun kinetik modelin $f(\alpha) = (1-\alpha)^n$ ($n = 2; 3$) olduğu belirlenmiştir. Bu modelin, uygulanan hesaplama yöntemine göre değişmediği sonucuna varılmıştır.

Tablo 6.8. Deiyonize Su İle Aktive Edilmiş Sorbent Numunelerinin Azot Atmosferindeki Bozunma Tepkimesi İçin Coats-Redfern Yöntemine Göre Hesaplanan Kinetik Değişkenler

Numune Kodu	Aktivasyon Enerjisi (kJ.mol ⁻¹)	Frekans Çarpanı (s ⁻¹) (Log A)	Kinetik Model No	Korelasyon Katsayısı (r)
Saf Ca(OH) ₂	228.192	8.363	Fn 2	0.98313
K 04	176.520	6.270	Fn 1/2	0.99916
K 13	324.920	10.870	B 2	0.99250
K 18	255.564	8.914	Fn 2	0.98826
K 19	240.611	8.329	Fn 2	0.97623
K 21	195.439	7.185	Fn 2	0.99723
K 23	196.690	7.151	Fn 2	0.99428
K 24	269.100	9.528	Fn 2	0.99021
K 27	246.287	8.659	Fn 2	0.99591
K 30	119.090	4.460	A 1.5	0.99810
K 36	229.990	8.211	Fn 2	0.99834
D 01	262.481	9.171	Fn 2	0.98839

Tablo 6.9. Ağırlıkça % 2 Tuz İçeren Çözelti İle Aktive Edilmiş Sorbent Numunelerinin Azot Atmosferindeki Bozunma Tepkimesi İçin Coats-Redfern Yöntemine Göre Hesaplanan Kinetik Değişkenler

Numune Kodu	Aktivasyon Enerjisi (kJ·mol ⁻¹)	Frekans Çarpanı (s ⁻¹) (Log A)	Kinetik Model No	Korelasyon Katsayısı (r)
Saf Ca(OH) ₂	228.192	8.363	Fn 2	0.98313
K 04	140.290	5.210	Fn 1/2	0.99601
K 13	239.756	8.498	Fn 2	0.98663
K 18	207.803	7.452	Fn 2	0.99328
K 19	214.595	7.694	Fn 2	0.99231
K 21	252.167	8.970	Fn 2	0.99502
K 23	234.349	8.286	Fn 2	0.99831
K 24	115.490	4.450	A 1.5	0.99286
K 27	192.560	7.100	Fn 2	0.98883
K 30	248.679	8.909	Fn 2	0.98986
K 36	233.791	8.464	Fn 2	0.99758
D 01	203.854	7.407	Fn 2	0.99730

Tablo 6.10. Ağırlıkça % 2 Trona İçeren Çözelti İle Aktive Edilmiş Sorbent Numunelerinin Azot Atmosferindeki Bozunma Tepkimesi İçin Coats-Redfern Yöntemine Göre Hesaplanan Kinetik Değişkenler

Numune Kodu	Aktivasyon Enerjisi (kJ·mol ⁻¹)	Frekans Çarpanı (s ⁻¹) (Log A)	Kinetik Model No	Korelasyon Katsayısı (r)
Saf Ca(OH) ₂	228.192	8.363	Fn 2	0.98313
K 04	157.340	5.790	Fn 2/3	0.98686
K 13	121.300	4.530	Fn 1/3	0.99904
K 18	238.830	8.598	Fn 2	0.99179
K 19	175.435	6.377	Fn 2	0.99038
K 21	218.957	8.002	Fn 2	0.99173
K 23	204.640	7.357	Fn 2	0.98952
K 24	228.452	8.232	Fn 2	0.99154
K 27	181.226	6.704	Fn 2	0.99177
K 30	211.524	7.713	Fn 2	0.99690
K 36	220.463	7.969	Fn 2	0.97679
D 01	62.034	2.676	Fn 3	0.96883

Tablo 6.11. Deiyonize Su İle Aktive Edilmiş Sorbent Numunelerinin Azot Atmosferindeki Bozunma Tepkimesi İçin Freeman-Carroll YöntemineGöre Hesaplanan Kinetik Değişkenler

Numune Kodu	Aktivasyon Enerjisi (kJ.mol ⁻¹)	Frekans Çarpanı (s ⁻¹) (Log A)	Tepkime Mertebesi (n)	Korelasyon Katsayısı (r)
Saf Ca(OH) ₂	129.701	12.039	3.69	0.51092
K 04	179.070	8.578	0.96	0.98039
K 13	104.958	14.899	0.76	0.41226
K 18	683.082	1.749	12.41	0.94700
K 19	-82.073	-14.829	-1.37	-0.18950
K 21	105.631	11.944	-0.13	0.94454
K 23	80.741	15.007	-0.71	0.73745
K 24	822.496	1.860	15.55	0.93975
K 27	228.707	6.419	1.66	0.88123
K 30	91.940	17.654	-2.01	0.67280
K 36	128.551	9.896	0.53	0.81740
D 01	444.370	3.393	5.99	0.87260

Tablo 6.12. Ağırlıkça % 2 Tuz İçeren Çözelti İle Aktive Edilmiş Sorbent Numunelerinin Azot Atmosferindeki Bozunma Tepkimesi İçin Freeman-Carroll Yöntemine Göre Hesaplanan Kinetik Değişkenler

Numune Kodu	Aktivasyon Enerjisi (kJ.mol ⁻¹)	Frekans Çarpanı (s ⁻¹) (Log A)	Tepkime Mertebesi (n)	Korelasyon Katsayısı (r)
Saf Ca(OH) ₂	129.701	12.039	3.69	0.51092
K 04	45.043	40.584	-4.75	0.04303
K 13	68.172	23.330	-0.70	0.52372
K 18	244.606	5.033	5.64	0.74717
K 19	186.815	6.311	2.82	0.86804
K 21	701.480	1.912	17.60	0.79556
K 23	140.436	9.535	-0.50	0.62508
K 24	51.894	31.158	-4.35	0.40294
K 27	339.128	3.614	11.39	0.87610
K 30	497.767	2.815	18.90	0.87700
K 36	101.771	12.857	-5.47	0.64605
D 01	252.201	4.795	4.63	0.97674

Tablo 6.13. Ağırlıkça % 2 Trona İçeren Çözelti İle Aktive Edilmiş Sorbent Numunelerinin Azot Atmosferindeki Bozunma Tepkimesi İçin Freeman-Carroll Yöntemine Göre Hesaplanan Kinetik Değişkenler

Numune Kodu	Aktivasyon Enerjisi (kJ.mol ⁻¹)	Frekans Çarpanı (s ⁻¹) (Log A)	Tepkime Mertebesi (n)	Korelasyon Katsayısı (r)
Saf Ca(OH) ₂	129.701	12.039	3.69	0.51092
K 04	322.271	5.197	5.23	0.50663
K 13	64.008	22.477	-1.38	0.30434
K 18	255.694	4.556	5.23	0.82126
K 19	143.350	8.320	2.11	0.42614
K 21	214.146	6.203	3.64	0.93023
K 23	259.459	4.730	7.02	0.97824
K 24	263.853	5.305	3.50	0.73344
K 27	149.694	7.704	7.60	0.39624
K 30	-258.416	-5.486	-15.59	0.43176
K 36	308.153	3.901	7.45	0.89523
D 01	379.042	3.224	9.07	0.94526

Tablo 6.14. Deiyonize Su İle Aktive Edilmiş Sorbent Numunelerinin Azot Atmosferindeki Bozunma Tepkimesi İçin Horowitz-Metzger Yöntemine Göre Hesaplanan Kinetik Değişkenler

Numune Kodu	Aktivasyon Enerjisi (kJ.mol ⁻¹)	Frekans Çarpanı (s ⁻¹) (Log A)	Kinetik Model No	Korelasyon Katsayısı (r)
Saf Ca(OH) ₂	269.578	16.942	Fn 2	0.98487
K 04	151.810	8.110	A 1.5	0.99900
K 13	234.151	13.717	Fn 2	0.99168
K 18	278.177	17.561	Fn 2	0.98528
K 19	262.097	16.148	Fn 2	0.97134
K 21	229.334	14.275	Fn 2	0.99697
K 23	230.241	14.341	Fn 2	0.99233
K 24	305.452	19.222	Fn 2	0.98888
K 27	285.021	17.504	Fn 2	0.99587
K 30	272.196	16.606	Fn 2	0.99681
K 36	263.476	16.504	Fn 2	0.99774
D 01	301.147	18.632	Fn 2	0.98604

Tablo 6.15. Ağırlıkça % 2 Tuz İçeren Çözelti İle Aktive Edilmiş Sorbent Numunelerinin Azot Atmosferindeki Bozunma Tepkimesi İçin Horowitz-Metzger Yöntemine Göre Hesaplanan Kinetik Değişkenler

Numune Kodu	Aktivasyon Enerjisi (kJ·mol ⁻¹)	Frekans Çarpanı (s ⁻¹) (Log A)	Kinetik Model No	Korelasyon Katsayısı (r)
Saf Ca(OH) ₂	269.578	16.942	Fn 2	0.98487
K 04	182.345	10.458	R 3	0.99759
K 13	281.447	17.254	Fn 2	0.98768
K 18	241.925	14.951	Fn 2	0.99117
K 19	242.324	15.224	Fn 2	0.98864
K 21	283.447	17.939	Fn 2	0.99447
K 23	271.217	16.796	Fn 2	0.99651
K 24	258.295	16.131	Fn 2	0.99221
K 27	226.717	14.083	Fn 2	0.99008
K 30	283.013	17.908	Fn 2	0.98558
K 36	271.157	17.328	Fn 2	0.99485
D 01	234.391	14.645	Fn 2	0.99526

Tablo 6.16. Ağırlıkça % 2 Trona İçeren Çözelti İle Aktive Edilmiş Sorbent Numunelerinin Azot Atmosferindeki Bozunma Tepkimesi İçin Horowitz-Metzger Yöntemine Göre Hesaplanan Kinetik Değişkenler

Numune Kodu	Aktivasyon Enerjisi (kJ·mol ⁻¹)	Frekans Çarpanı (s ⁻¹) (Log A)	Kinetik Model No	Korelasyon Katsayısı (r)
Saf Ca(OH) ₂	269.578	16.942	Fn 2	0.98487
K 04	102.854	4.695	A 2	0.98788
K 13	113.666	5.607	A 1.5	0.99916
K 18	260.868	16.847	Fn 2	0.98890
K 19	200.431	12.157	Fn 2	0.98581
K 21	250.666	15.834	Fn 2	0.98825
K 23	238.003	14.669	Fn 2	0.98460
K 24	264.833	16.601	Fn 2	0.98862
K 27	201.546	12.663	Fn 2	0.98941
K 30	247.065	15.322	Fn 2	0.99523
K 36	251.592	15.901	Fn 2	0.97209
D 01	76.456	2.991	Fn 3	0.98218

Tablo 6.17. Deiyonize Su İle Aktive Edilmiş Sorbent Numunelerinin Azot Atmosferindeki Bozunma Tepkimesi İçin Dharwadkar-Karkhanavala Yöntemine Göre Hesaplanan Kinetik Değişkenler

Numune Kodu	Aktivasyon Enerjisi (kJ.mol ⁻¹)	Frekans Çarpanı (s ⁻¹) (Log A)	Kinetik Model No	Korelasyon Katsayısı (r)
Saf Ca(OH) ₂	254.366	15.848	Fn 2	0.98487
K 04	129.920	6.545	A 1.5	0.99990
K 13	250.642	14.861	Fn 2	0.99168
K 18	211.557	12.758	Fn 2	0.98528
K 19	215.632	12.840	Fn 2	0.97134
K 21	205.234	12.509	Fn 2	0.99697
K 23	206.045	12.569	Fn 2	0.99233
K 24	260.479	16.033	Fn 2	0.98888
K 27	258.248	15.628	Fn 2	0.99587
K 30	270.634	16.497	Fn 2	0.99681
K 36	223.863	13.648	Fn 2	0.99774
D 01	217.177	12.741	Fn 2	0.98604

Tablo 6.18. Ağırlıkça % 2 Tuz İçeren Çözelti İle Aktive Edilmiş Sorbent Numunelerinin Azot Atmosferindeki Bozunma Tepkimesi İçin Dharwadkar-Karkhanavala Yöntemine Göre Hesaplanan Kinetik Değişkenler

Numune Kodu	Aktivasyon Enerjisi (kJ.mol ⁻¹)	Frekans Çarpanı (s ⁻¹) (Log A)	Kinetik Model No	Korelasyon Katsayısı (r)
Saf Ca(OH) ₂	254.366	15.848	Fn 2	0.98487
K 04	180.401	10.319	R 3	0.99759
K 13	255.009	15.401	Fn 2	0.98768
K 18	205.552	12.324	Fn 2	0.99117
K 19	192.316	11.560	Fn 2	0.98864
K 21	225.695	13.780	Fn 2	0.99447
K 23	210.259	12.456	Fn 2	0.99651
K 24	236.079	14.530	Fn 2	0.99221
K 27	229.287	14.271	Fn 2	0.99008
K 30	275.546	17.372	Fn 2	0.98558
K 36	242.662	15.249	Fn 2	0.99485
D 01	186.020	11.097	Fn 2	0.99526

Tablo 6.19. Ağırlıkça % 2 Trona İçeren Çözelti İle Aktive Edilmiş Sorbent Numunelerinin Azot Atmosferindeki Bozunma Tepkimesi İçin Dharwadkar-Karkhanavala Yöntemine Göre Hesaplanan Kinetik Değişkenler

Numune Kodu	Aktivasyon Enerjisi (kJ·mol ⁻¹)	Frekans Çarpanı (s ⁻¹) (Log A)	Kinetik Model No	Korelasyon Katsayısı (r)
Saf Ca(OH) ₂	254.366	15.848	Fn 2	0.98487
K 04	130.000	6.680	A 1.5	0.98788
K 13	111.881	5.474	A 1.5	0.99916
K 18	175.494	10.507	Fn 2	0.98890
K 19	185.081	11.028	Fn 2	0.98581
K 21	212.179	13.019	Fn 2	0.98825
K 23	213.898	12.928	Fn 2	0.98460
K 24	238.011	14.669	Fn 2	0.98862
K 27	190.598	11.839	Fn 2	0.98941
K 30	251.055	15.609	Fn 2	0.99523
K 36	212.962	13.076	Fn 2	0.97209
D 01	52.997	1.137	Fn 3	0.98218

Tablo 6.20. Deiyonize Su Aktive Edilmiş Sorbent Numunelerinin Azot Atmosferindeki Bozunma Tepkimesi İçin Zsakó Yöntemine Göre Hesaplanan Kinetik Değişkenler

Numune Kodu	Aktivasyon Enerjisi (kJ·mol ⁻¹)	Frekans Çarpanı (s ⁻¹) (Log A)	Kinetik Model No	Standart Sapma (dm)
Saf Ca(OH) ₂	234.360	17.978	Fn 2	0.0084
K 04	184.140	13.430	Fn 2/3	0.0014
K 13	330.620	23.500	B 2	0.0066
K 18	259.470	18.998	Fn 2	0.0042
K 19	251.100	18.161	Fn 2	0.0074
K 21	196.695	14.984	Fn 2	0.0032
K 23	200.880	15.129	Fn 2	0.0046
K 24	276.210	20.620	Fn 2	0.0053
K 27	246.915	18.192	Fn 2	0.0037
K 30	121.370	9.080	A 1.5	0.0028
K 36	230.175	17.168	Fn 2	0.0022
D 01	267.840	19.682	Fn 2	0.0042

Tablo 6.21. Ağırlıkça % 2 Tuz İçeren Çözelti İle Aktive Edilmiş Sorbent Numunelerinin Azot Atmosferindeki Bozunma Tepkimesi İçin Zsakó Yöntemine Göre Hesaplanan Kinetik Değişkenler

Numune Kodu	Aktivasyon Enerjisi (kJ.mol ⁻¹)	Frekans Çarpanı (s ⁻¹) (Log A)	Kinetik Model No	Standart Sapma (dm)
Saf Ca(OH) ₂	234.360	17.978	Fn 2	0.0084
K 04	142.290	10.686	Fn 1/2	0.0040
K 13	246.915	18.322	Fn 2	0.0062
K 18	209.250	15.577	Fn 2	0.0041
K 19	217.620	16.235	Fn 2	0.0044
K 21	255.285	19.082	Fn 2	0.0035
K 23	234.360	17.316	Fn 2	0.0020
K 24	117.180	9.030	A 1.5	0.0052
K 27	196.690	15.030	Fn 2	0.0074
K 30	255.285	19.211	Fn 2	0.0065
K 36	234.360	17.770	Fn 2	0.0030
D 01	205.065	15.466	Fn 2	0.0023

Tablo 6.22. Ağırlıkça % 2 Trona İçeren Çözelti İle Aktive Edilmiş Sorbent Numunelerinin Azot Atmosferindeki Bozunma Tepkimesi İçin Zsakó Yöntemine Göre Hesaplanan Kinetik Değişkenler

Numune Kodu	Aktivasyon Enerjisi (kJ.mol ⁻¹)	Frekans Çarpanı (s ⁻¹) (Log A)	Kinetik Model No	Standart Sapma (dm)
Saf Ca(OH) ₂	234.360	17.978	Fn 2	0.0084
K 04	112.995	8.644	A 1.5	0.0060
K 13	125.550	9.414	Fn 1/2	0.0021
K 18	242.730	18.319	Fn 2	0.0036
K 19	179.955	13.436	Fn 2	0.0058
K 21	221.805	16.918	Fn 2	0.0050
K 23	209.250	15.606	Fn 2	0.0061
K 24	234.360	17.654	Fn 2	0.0055
K 27	184.140	14.049	Fn 2	0.0054
K 30	213.435	16.203	Fn 2	0.0039
K 36	230.175	17.364	Fn 2	0.0084
D 01	83.700	6.905	Fn 3	0.0064

Üç farklı şekilde aktive edilmiş olan kireçtaşı orijinli sorbentlerin katı hal bozunma tepkimeleri için hesaplanan aktivasyon enerjisi "E", frekans çarpanı "Log A" değerleri, korelasyon katsayıları ve standart sapma değerlerinin değişim aralıkları ile kullanılan yöntem Tablo 6.8-6.22'de belirtilmiştir. II. yöntemin kullanılmasıyla hesaplanan kinetik değişkenler incelendiğinde bu yöntemin uygun olmadığı sonucuna varılmıştır.

Üç farklı şekilde aktive edilmiş olan dolomit orijinli sorbentin I., III., IV. ve V. yöntemlere göre hesaplanan aktivasyon enerjileri kıyaslandığında, su ve ağırlıkça % 2 NaCl içeren çözelti ile aktiflenen numuneler için aktivasyon enerjisi değişim aralığı 186.02-301.05 kJ.mol⁻¹, frekans çarpanı değişim aralığı 11.10-18.63 s⁻¹ iken ağırlıkça % 2 trona içeren çözelti ile aktiflenmiş numunenin aktivasyon enerjisi değişim aralığının 53.00-83.70 kJ.mol⁻¹, frekans çarpanının değişim aralığının ise 1.14-6.91 s⁻¹ olduğu saptanmıştır. Sonuçlar Tablo 6.23-6.25'de görülmektedir.

Tablo 6.23. Deiyonize Su İle Aktive Edilmiş Kireçtaşı Numunelerinin Azot Atmosferindeki Tepkimeleri İçin Hesaplanan Kinetik Değişkenler İle Korelasyon Katsayıları ve Standart Sapma Değerlerinin Değişim Aralıkları

Yöntem	E (kJ.mol ⁻¹)	Log A (s ⁻¹)	r
I	119.09-324.92	4.46-10.87	0.97623-0.99916
III	181.81-305.45	8.11-19.22	0.97134-0.99990
IV	129.92-270.63	6.54-16.50	0.97134-0.99990
V	131.37-330.62	9.08-20.62	0.0074-0.0014*

*: Standart Sapma Değerleri (dm)

Tablo 6.24. Ağırlıkça % 2 Tuz İçeren Çözelti İle Aktive Edilmiş Kireçtaşı Numunelerinin Azot Atmosferindeki Tepkimeleri İçin Hesaplanan Kinetik Değişkenler İle Korelasyon Katsayıları ve Standart Sapma Değerlerinin Değişim Aralıkları

Yöntem	E (kJ.mol ⁻¹)	Log A (s ⁻¹)	r
I	115.49-252.17	4.45-8.97	0.98313-0.99831
III	182.34-283.45	10.46-17.91	0.98558-0.99759
IV	180.40-275.55	10.32-17.37	0.98558-0.99759
V	117.18-255.28	9.03-19.21	0.0074-0.0020*

*: Standart Sapma Değerleri (dm)

Tablo 6.25 Ağırlıkça % 2 Trona İçeren Çözelti İle Aktive Edilmiş Kireçtaşı Numunelerinin Azot Atmosferindeki Tepkimeleri İçin Hesaplanan Kinetik Değişkenler İle Korelasyon Katsayıları ve Standart Sapma Değerlerinin Değişim Aralıkları

Yöntem	E (kJ.mol ⁻¹)	Log A (s ⁻¹)	r
I	121.30-238.83	4.53-8.60	0.97679-0.99690
III	102.85-264.83	4.70-16.60	0.97209-0.99916
IV	111.88-251.06	5.47-15.61	0.97209-0.99916
V	113.00-242.73	8.64-18.32	0.0084-0.0021*

*: Standart Sapma Değerleri (dm)

6.6.6. TG Sülfatasyon Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Orijinal halde ve üç farklı yöntem uygulanarak aktiflenmiş 6 kireçtaşı numunesinin, 1173 K sıcaklığındaki sülfatasyon işlemleri termogravimetrik analiz cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar Tablo 6.26'da görülmektedir. EK D'de yer alan TG eğrileri değerlendirildiğinde; sülfatasyon hızlarının, bozunma tamamlandıktan hemen sonra en yüksek değerde olduğu; numunelerin özelliklerine bağlı olarak, değişen farklı süreler sonunda azaldığı ve sıfıra indiği görülmektedir.

TG eğrilerinden saptanan dönüşüm-zaman ilişkileri Şekil 6.4-6.9'da yer almaktadır. 1173 K'de sülfatlanmış altı farklı kireçtaşı numunesinin CaO dönüşümü-zaman grafikleri incelendiğinde, sülfatasyon hızının ve dönüşüm yüzdesinin numuneye ve aktiveleme yöntemine bağlı olarak değiştiği anlaşılmaktadır.

Sorbentlerin sülfatasyon süreleri (Şekil 6.10) ile sülfatasyon oranlarına (Şekil 6.11) ait grafikler incelendiğinde; genel olarak, aktivasyon işlemi uygulanmış numunelerin sülfatasyon oranlarında ve sülfatasyon sürelerinde artışlar olduğu görülmektedir. Orijinal numune ile kıyaslandığında, deiyonize su ile aktiflenmiş tüm numunelerin sülfatasyon oranlarında % 4.92-23.08; tuz çözeltisi ile aktive edilmiş altı numuneden beşinin sülfatasyon oranlarında % 3.42-48.97; trona çözeltisi ile aktiflenmiş tüm numunelerin sülfatasyon oranlarında % 0.13-13.88 artış olduğu belirlenmiştir. Tuz ile aktiflenmiş bir numunenin sülfatlanma oranında ise azalma olduğu saptanmıştır (Tablo 6.26). Deiyonize su ile aktiflenmiş numunelerin gözenek yapısı incelendiğinde, orijinal halde kalsine olmuş numunelere kıyasla (Tablo 6.2 ve 6.3), ortalama gözenek çaplarında % 292-336 ve gözenekliliklerinde % 24.80-109.03 oranında artış olduğu görülmüştür. Bu numunelerin yüzey

alanlarındaki, orijinal halde kalsine olmuş numuneye kıyasla, % 29.52-42.52 oranında azalmaya rağmen, gözenek çapındaki büyümenin, sülfatasyon oranının artmasına neden olduğu anlaşılmaktadır. Deiyonize su ile aktiflenmiş numunelerin sülfatlanma süreleri incelendiğinde, üç numunenin sülfatasyon süresinde % 47.37-100 arasında değişen oranlarda artma olduğu; üç numunenin sülfatasyon süresinde ise % 20-44.44 arasında değişen oranlarda azalma olduğu belirlenmiştir. Tuz çözeltisi ile aktiflenmiş beş numunenin sülfatlanma süresinde % 8.33-110.53 arasında değişen oranlarda artış; bir numunenin sülfatlanma süresinde ise azalma olduğu görülmüştür (Tablo 6.26). Trona çözeltisi ile aktive edilmiş tüm kireçtaşlarının sülfatlanma sürelerinde, orijinal numunelere göre, % 7.14-89.47 arasında değişen oranlarda artış olduğu belirlenmiştir.

Sülfatasyon işleminin ilk beş dakikasındaki sülfatasyon oranlarının; orijinal numuneler için % 31.35-59.05, deiyonize su ile aktiflenmiş numuneler için % 26.40-68.97, tuz çözeltisi ile aktiflenmiş numuneler için % 5.70-57.30, trona çözeltisi ile aktiflenmiş numuneler için % 40.60-55.14 arasında değiştiği görülmüştür. Sülfatasyon işleminin ilk on dakikasındaki sülfatasyon oranları incelendiğinde; orijinal numuneler için % 46.76-72.00, deiyonize su ile aktiflenmiş numuneler için % 52.70-81.18, tuz çözeltisi ile aktiflenmiş numuneler için % 26.30-67.30, trona çözeltisi ile aktiflenmiş numuneler için % 46.40-63.84 arasında değiştiği saptanmıştır. Sülfatasyon işleminin ilk onbeş dakikasındaki sülfatasyon oranları incelendiğinde ise; sülfatasyon oranlarının orijinal numuneler için % 52.61-80.29, deiyonize su ile aktiflenmiş numuneler için % 71.80-88.01, tuz çözeltisi ile aktiflenmiş numuneler için % 51.10-75.80, trona çözeltisi ile aktiflenmiş numuneler için % 50.60-71.82 değerleri arasında değiştiği belirlenmiştir. Görüldüğü gibi, uygulanan aktivasyon işlemlerinin etkileri sülfatasyonun ileri aşamalarında daha belirgenleşmektedir. Bu durum, aktivasyonun gözenek tıkanması olayını geciktirdiğini göstermektedir.

Deiyonize su, tuz çözeltisi veya trona çözeltisi kullanılarak aktiflenen K09 numunesinin sülfatlanma oranı, orijinal haldeki kireçtaşından daha fazladır; ancak sülfatlanma oranlarının kıyaslaması yapıldığında, yöntemlerin etkileri arasında fark olmadığı anlaşılmaktadır. Sülfatasyon süreleri kıyaslandığında ise, deiyonize su ile aktiflenmiş numunenin sülfatasyon süresinin, tuz ve trona çözeltisi ile aktiflendikten sonra sülfatlanmış numuneden daha uzun olduğu belirlenmiştir.

Deiyonize su, tuz çözeltisi ve trona çözeltisi ile aktiflenen K11 numunesinin sülfatasyon oranları, orijinal haldeki kireçtaşına kıyasla daha yüksektir. Deiyonize

su ile aktiflenen numunenin sülfatlanma oranının, diğer iki yöntemle aktiflendikten sonra sülfatlanan numunelerden daha yüksek olduğu görülmüştür. Sülfatasyon süreleri kıyaslandığında ise, tuz çözeltisi ile aktiflenmiş numunenin sülfatasyon süresinin, deiyonize su ve trona çözeltisi ile aktiflenerek sülfatlanmış numuneden daha uzun olduğu saptanmıştır.

K13 numunesinin tuz çözeltisi kullanılarak aktiflendikten sonraki sülfatlanma oranı, orijinal kireçtaşına ve diğer iki yöntemle aktiflenen numunelere kıyasla daha

Tablo 6.26 Orijinal ve Aktive Edilmiş Kireçtaşlarının Sülfatasyon Sonuçları

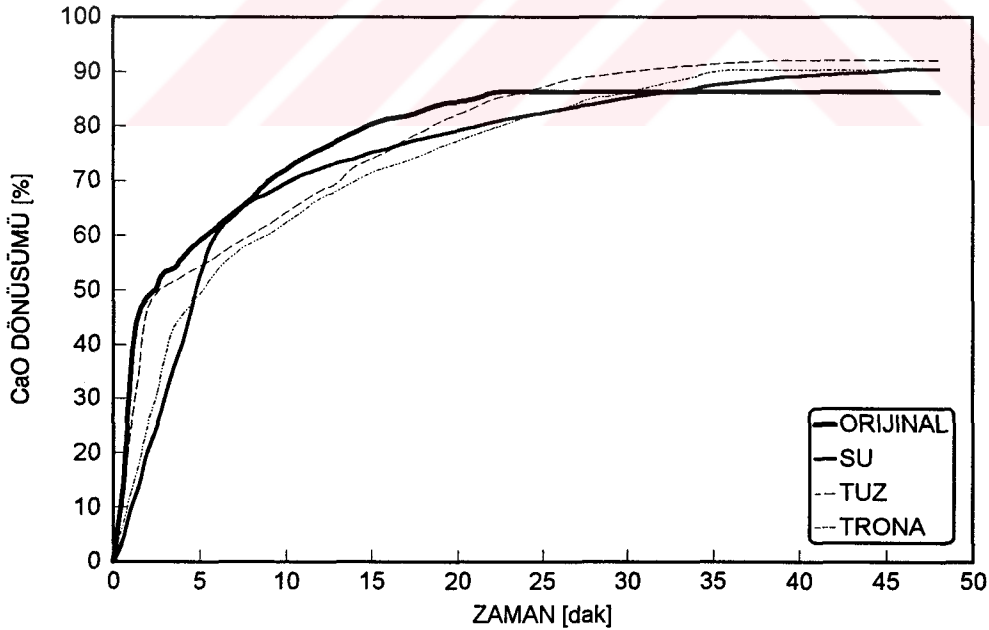
Kod	Aktivasyon Yöntemi	Sülfatasyon (%)	Sülfatasyon Değişimi (%)	Sülfatasyon Süresi (dak)	Sülfatasyon Süresindeki Değişim (%)
K09	Orijinal	86.25	---	23	---
	Su	90.49	4.92	46	100.00
	Tuz	92.14	6.83	39	69.57
	Trona	90.32	4.72	39	69.57
K11	Orijinal	77.39	---	20	---
	Su	84.42	9.08	16	-20.00
	Tuz	80.04	3.42	30	50.00
	Trona	79.13	2.25	24	20.00
K13	Orijinal	66.96	---	36	---
	Su	79.18	18.25	20	-44.44
	Tuz	99.75	48.97	39	8.33
	Trona	71.10	6.18	41	13.89
K26	Orijinal	73.26	---	28	---
	Su	90.17	23.08	20	-28.57
	Tuz	87.06	18.84	43	53.57
	Trona	83.43	13.88	30	7.14
K30	Orijinal	88.47	---	27	---
	Su	97.81	10.56	48	77.78
	Tuz	66.97	-24.30	23	-14.81
	Trona	93.05	5.18	51	88.89
K32	Orijinal	79.45	---	19	---
	Su	95.19	19.81	28	47.37
	Tuz	87.65	10.32	40	110.53
	Trona	79.55	0.13	36	89.47

yüksektir. Sülfatasyon süreleri kıyaslandığında ise , trona çözeltisi ile aktiflenmiş numunenin sülfatasyon süresinin, deiyonize su ve tuz çözeltisi ile aktiflenmiş numunelerin sülfatasyon süresinden daha uzun olduğu belirlenmiştir.

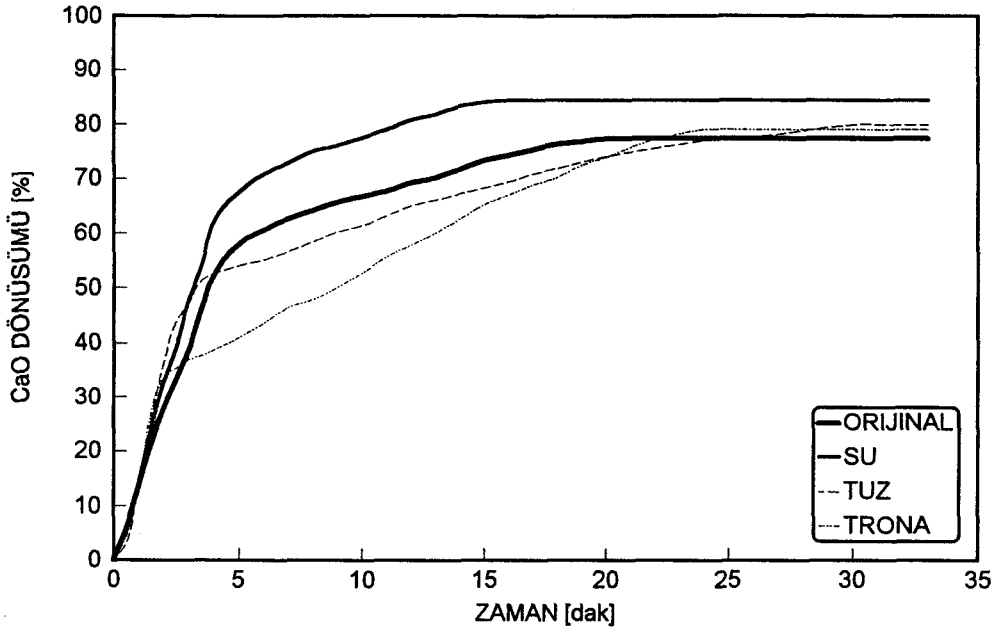
K26 numunesinden deiyonize su ile aktiflenerek elde edilen sorbentin sülfatlanma oranı, diğer yöntemlerle aktiflenen numunelere kıyasla daha yüksektir. Sülfatlanma süreleri kıyaslandığında ise, tuz çözeltisi ile aktiflendikten sonra sülfatlanan numunenin sülfatasyon süresinin, trona çözeltisi ve deiyonize su ile aktiflenen numuneden daha uzun olduğu saptanmıştır.

Deiyonize su, tuz veya trona çözeltisi ile aktiflenen K30 numunesinin sülfatasyon oranları incelendiğinde, deiyonize su ile aktiflenen numunenin en yüksek sülfatasyon oranına sahip olduğu görülmektedir. Sülfatasyon süreleri karşılaştırıldığında ise, trona ile aktiflenen numunenin sülfatasyon süresinin, diğer iki yöntemle aktiflenen numunelerden daha uzun olduğu görülmüştür.

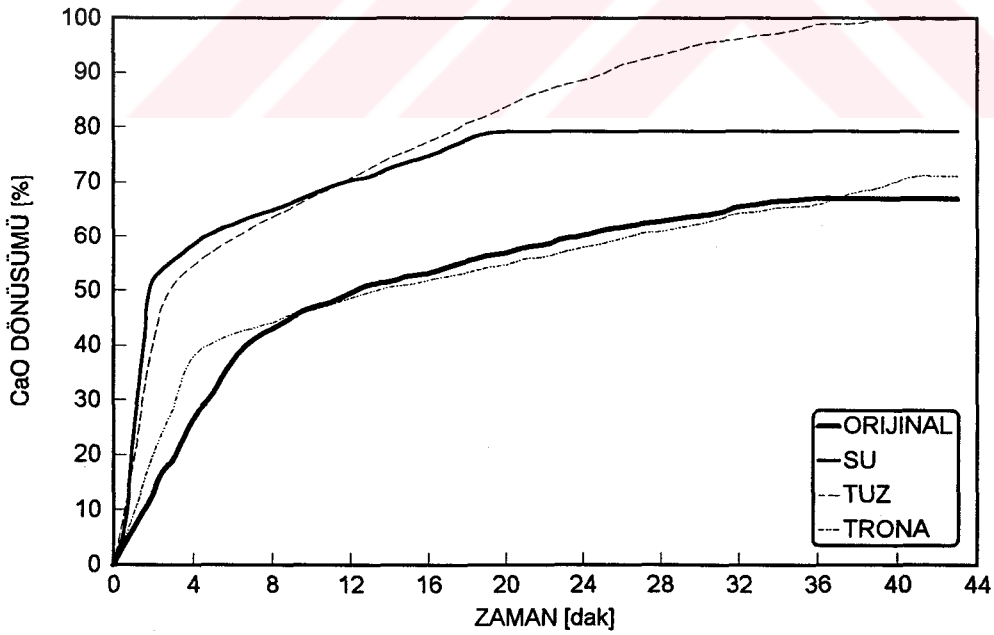
Üç farklı yöntemle aktiflenen K32 numunesinin sülfatasyon oranları, orijinal haldeki kireçtaşıdan daha yüksektir. Deiyonize su ile aktiflenen numunenin sülfatasyon oranı, diğer iki yöntemle aktiflenen numunelerin sülfatasyon oranlarından daha yüksektir. Sülfatasyon süreleri kıyaslandığında, tuz çözeltisi ile aktiflenen numunenin sülfatasyon süresinin, deiyonize su veya trona çözeltisi ile aktiflenen numunelerin sülfatasyon sürelerinden daha uzun olduğu belirlenmiştir.



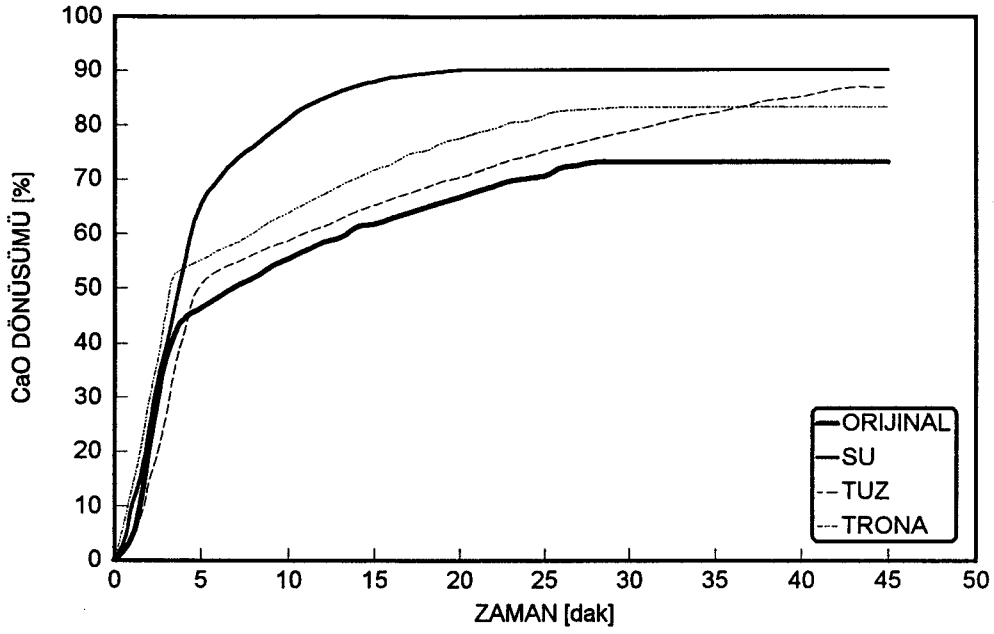
Şekil 6.4. Orijinal ve Aktiflenmiş K09 Numunesinin Dönüşüm-Zaman Grafiği



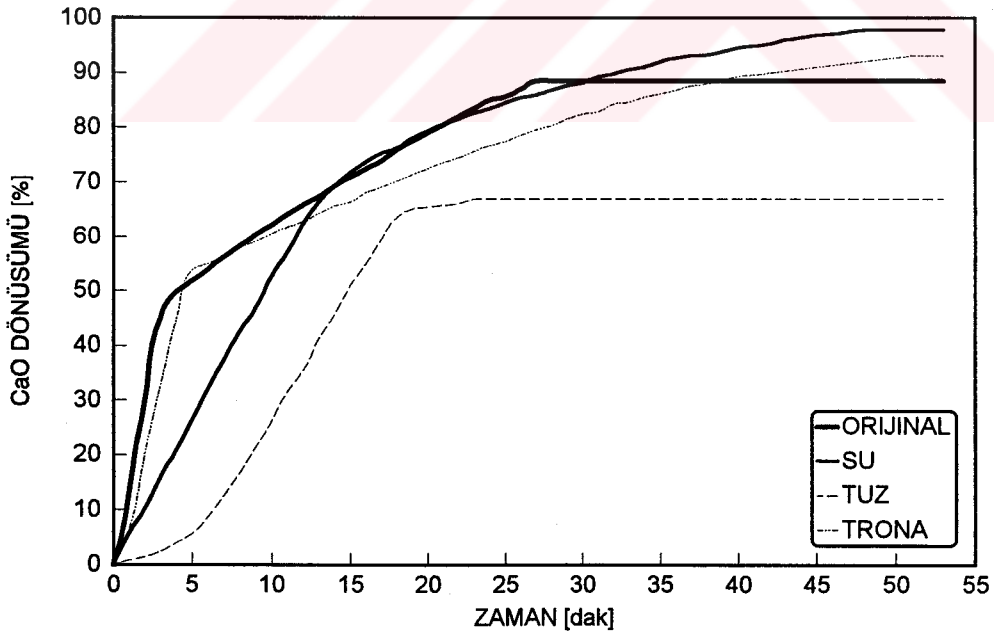
Şekil 6.5. Orijinal ve Aktiflenmiş K11 Numunesinin Dönüşüm-Zaman Grafiği



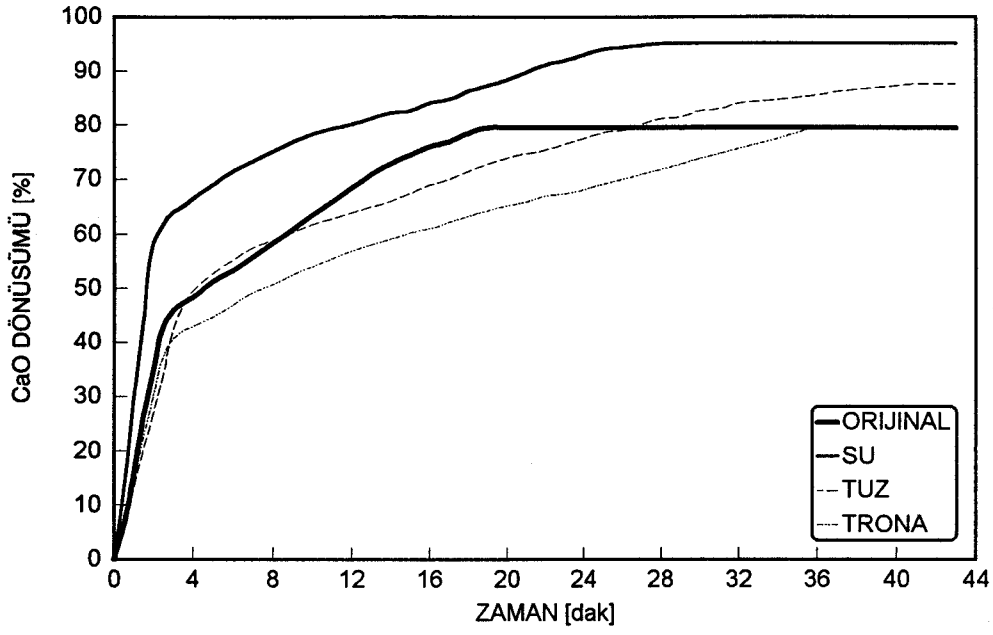
Şekil 6.6. Orijinal ve Aktiflenmiş K13 Numunesinin Dönüşüm-Zaman Grafiği



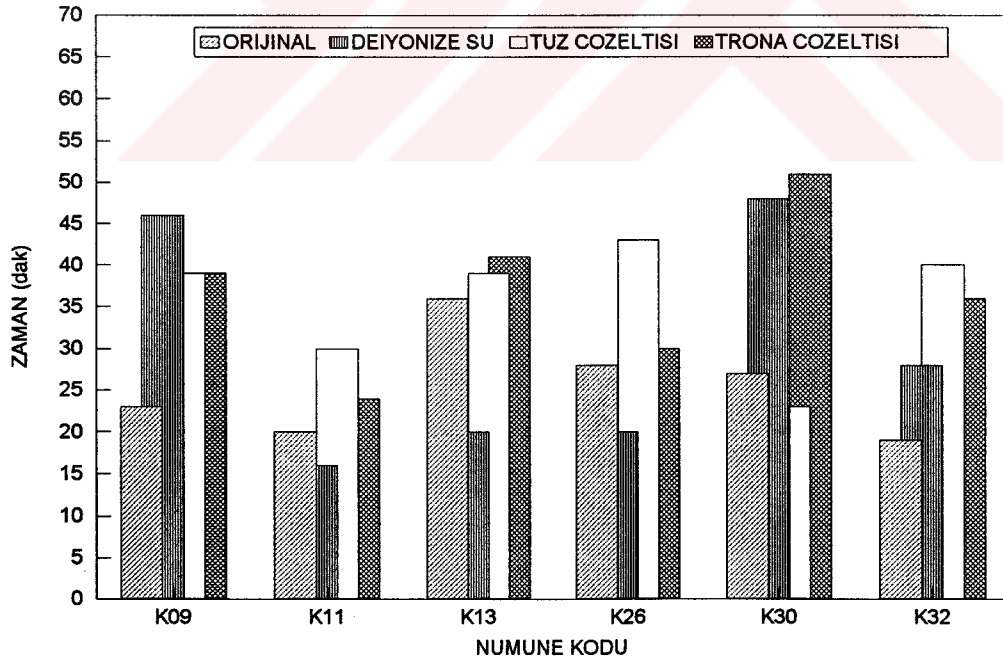
Şekil 6.7. Orijinal ve Aktiflenmiş K26 Numunesinin Dönüşüm-Zaman Grafiği



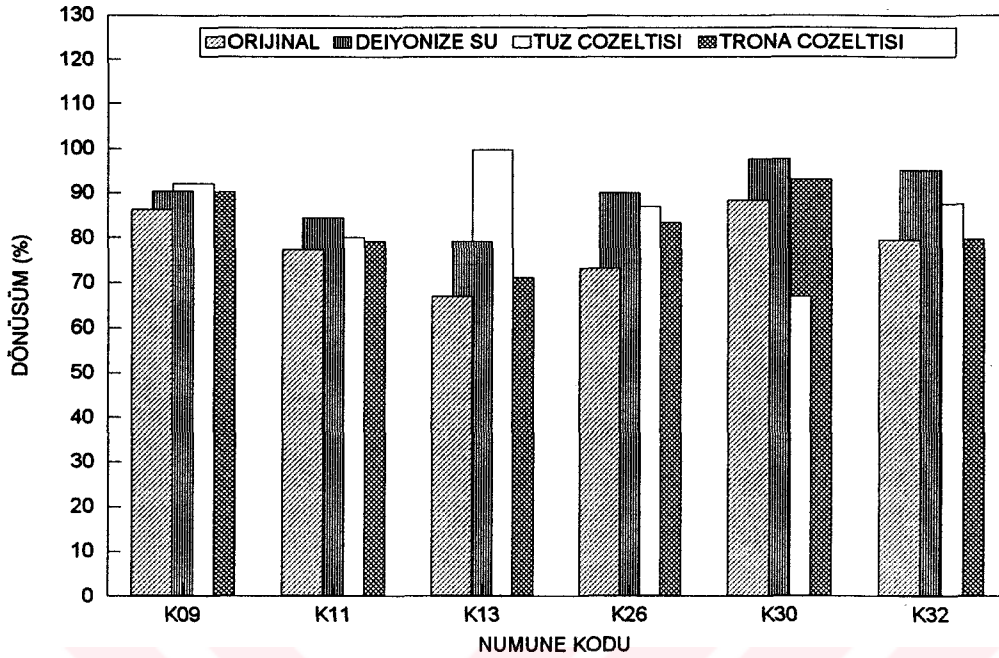
Şekil 6.8. Orijinal ve Aktiflenmiş K30 Numunesinin Dönüşüm-Zaman Grafiği



Şekil 6.9. Orijinal ve Aktiflenmiş K32 Numunesinin Dönüşüm-Zaman Grafiği



Şekil 6.10. Orijinal ve Aktiflenmiş Numunelerin Sülfatasyon Süreleri



Şekil 6.11. Orijinal ve Aktiflenmiş Numunelerin Sülfatasyon Oranları

Seçilen altı kireçtaşıdan üç farklı aktivasyon yöntemiyle elde edilen numunelerin sülfatasyon oranları ve süreleri incelendiğinde, deiyonize su ve tuz çözeltisi ile aktiflemenin, trona çözeltisi ile aktivasyondan daha etkili olduğu ve aktivasyon işlemlerinin gözenek tıkanmasını geciktirerek sülfatasyon süresini uzattığı saptanmıştır.

6.6.6.1. TG Eğrilerinden Elde Edilen Kinetik Sonuçlar ve Tepkimenin Modellenmesi

Bu çalışmada, kalsiyum oksit tanecikleri ile kükürt dioksit gazı arasındaki katalitik olmayan katı-gaz tepkimesini modellemek amacıyla, Szekely ve Ç.A. [160] tarafından geliştirilen "Tepkimeye Girmemiş Büzülen Çekirdek Modeli" kullanılmıştır. Bu model aşağıdaki varsayımlara dayanmaktadır:

- 1) Sistem izotermaldir,
- 2) Tepkime tek yönlü ve birinci mertebendir,
- 3) Sıcaklığın tepkimeye etkisi Arrhenius eşitliği ile verilmektedir,
- 4) Dış kütle transferi ihmal edilmektedir ve
- 5) Ürün tabakası etkin difüzyon katsayısı sabittir.

Farklı kükürt dioksit derişimlerinde gerçekleştirilen sülfatasyon deneyleri sonucunda, tepkimenin kükürt dioksit derişimine göre birinci mertebeden [81 ,96,112, 161, 162]; oksijen derişimine göre ise, sıfıncı mertebeden olduğu saptanmıştır [161, 162].

Küresel katı tanecikler ile gaz reaktan arasında gerçekleşen birinci mertebe kimyasal tepkime için modelde kullanılan dönüşüm-zaman eşitlikleri şu şekilde gösterilmektedir:

$$t = \frac{\rho_B \cdot R_S}{|b| \cdot M_B \cdot k_S \cdot C_{A,F}} \cdot \left\{ 1 - (1-X)^{1/3} + \frac{k_S}{3\beta} \cdot X + \frac{k_S \cdot R_S}{6De} \cdot [3 - 3 \cdot (1-X)^{2/3} - 2 \cdot X] \right\} \quad (6.2)$$

ρ_B	: Katı reaktanın yoğunluğu	(g·cc ⁻¹),
R_S	: Katı reaktanın başlangıç yarıçapı	(cm),
M_B	: Katı reaktanın mol ağırlığı	(g·mol ⁻¹),
k_S	: Tepkime hız sabiti	(cm·s ⁻¹),
$C_{A,F}$	: Reaktan gazın ortamdaki derişimi	(mol·cc ⁻¹),
X	: Kalsiyum oksit dönüşümü,	
β	: Kütle transfer katsayısı	(cm·s ⁻¹),
De	: Etkin difüzyon katsayısı	(cm ² ·s ⁻¹),
b	: Katı reaktanın tepkimedeki stokiometrik katsayısı.	

Hız kontrol edici adım, *kimyasal tepkime* ise, $\beta \gg k_S$ ve $De \gg k_S \cdot R_S$ olduğundan; (6.2) eşitliği (6.3) eşitliğine dönüştürölür.

$$t = \frac{\rho_B \cdot R_S}{|b| \cdot M_B \cdot k_S \cdot C_{A,F}} \cdot [1 - (1-X)^{1/3}] \quad (6.3)$$

Hız kontrol edici adım *ürün tabakasından difüzyon* ise $k_S \cdot R_S \gg De$ ve $\beta \gg k_S$ olur. (6.4) eşitliği elde edilir.

$$t = \frac{\rho_B \cdot R_S^2}{6 \cdot |b| \cdot M_B \cdot De \cdot C_{A,F}} \cdot \{ [3 - 3 \cdot (1-X)^{2/3} - 2 \cdot X] \} \quad (6.4)$$

Hız kontrol edici adım *gaz filminden kütle transferi* ise, $k_S \gg \beta$ ve $k_S \cdot R_S \ll De$ olur ve böylece (6.5) eşitliği elde edilir.

$$t = \frac{\rho_B \cdot R_S}{3 \cdot |b| \cdot M_B \cdot \beta \cdot C_{A,F}} \cdot X \quad (6.5)$$

(6.2) ve (6.4) numaralı eşitliklerdeki etkin difüzyon katsayısının , sabit bir sayı yerine, dönüşüm ile değişen bir büyüklük olarak kabul edilmesi halinde, model sonuçları ile deneysel verilerin daha iyi bir uyum gösterdiği saptanmıştır. Difüzyon katsayısı ile dönüşüm arasındaki ilişki aşağıdaki ampirik denklemle verilmiştir [112]:

$$D_e = D_0 \cdot e^{(-k \cdot X)} \quad (6.6)$$

D_0 ve k katsayıları, deneysel olarak saptanmış olan X ve t değerleri kullanılarak hesaplanmaktadır.

(6.3) no'lu eşitlikteki tepkime hız sabiti (6.7) no'lu denklemden yararlanılarak hesaplanmıştır.

$$k_S = \frac{\rho_B \cdot R_S}{3 \cdot M_B \cdot C_{A,F}} \cdot \left| \frac{\partial X}{\partial t} \right|_{t=0} \quad (6.7)$$

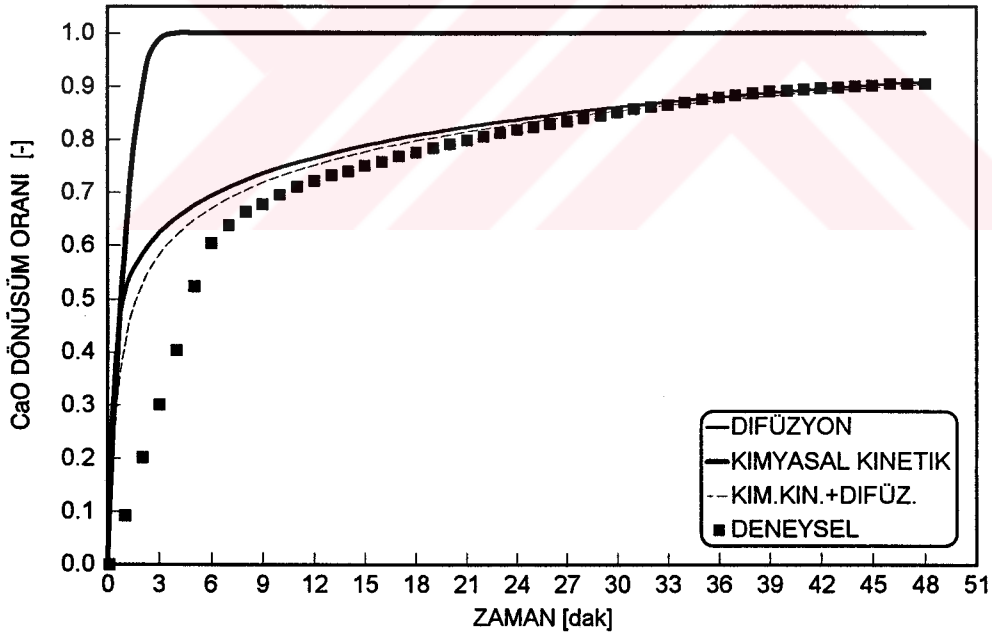
Kükürt dioksit derişiminin düşük tutulduğu (≈ 330 ppm) sülfatasyon tepkimelerinde, hız kontrol edici adımın gaz filminden kütle transferi olduğu ve oldukça yatay bir dönüşüm-zaman eğrisinin elde edildiği; kimyasal tepkimesinin sadece tepkime başlangıcında (ürün tabakasının henüz oluşmadığı durumda) hız kontrol edici adım olduğu; keskin bir içbükey şeklinde olan dönüşüm-zaman eğrilerinin ise, hız kontrol edici adımın ürün tabakasından difüzyonun olması halinde elde edildiği saptanmıştır [112].

Bu çalışmada elde edilen sülfatasyon TG eğrilerinden hazırlanan dönüşüm zaman grafikleri incelendiğinde (Şekil 6.4-6.9), eğrilerin şeklinin içbükey olduğu görülmektedir. Ancak, sülfatasyonun başlangıcında kimyasal tepkimenin hız kontrol edici olduğu da gözönünde bulundurularak şu model eşitlikler kullanılmıştır:

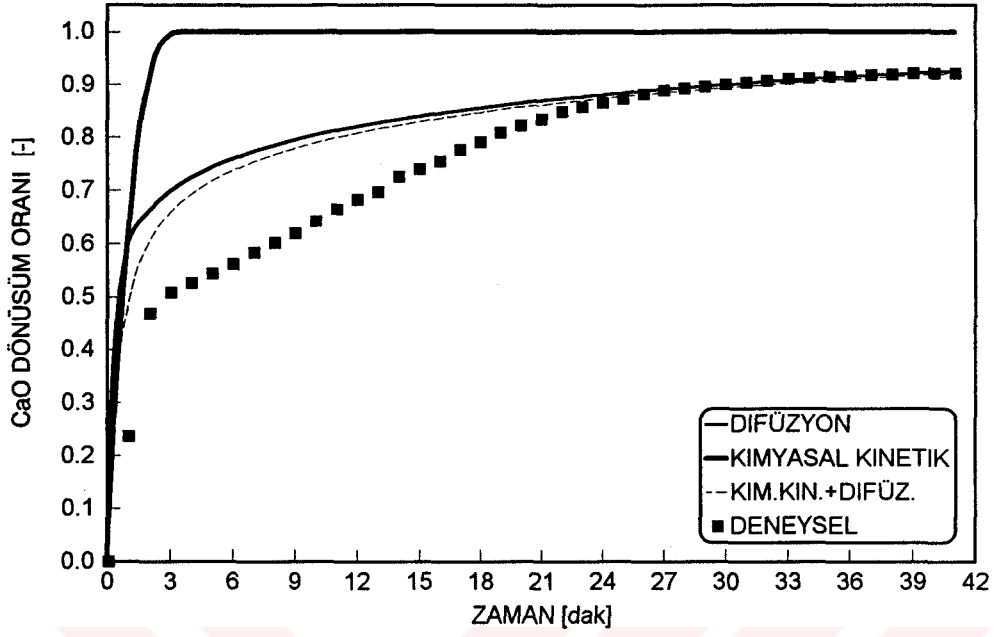
- 1) Sadece ürün tabakasından difüzyonun hız kontrol edici adım olduğu durumda elde edilen (6.4) no'lu eşitlik (*Model 1*),
- 2) Ürün tabakasından difüzyon ve kimyasal tepkimenin birlikte hız kontrol edici adım olduğu durumda elde edilen (6.3) ve (6.4) no'lu eşitlikler (*Model 2*),
- 3) Sadece kimyasal tepkimenin hız kontrol edici adım olduğu durumda elde edilen (6.3) no'lu eşitlik (*Model 3*).

Bu eşitlikler kullanılarak hesaplanan dönüşüm-zaman değerleri ile deneysel verilerin uyumu, Şekil 6.12-6.35'de görülmektedir. (6.3) no'lu denklemden hesaplanan dönüşüm-zaman değerlerinin deneysel değerlere hiç uymadığı; (6.4) no'lu eşitlik kullanılarak bulunan sonuçların deneysel verilere oldukça yakın olduğu görülmüştür. Ancak bazı numuneler için (Şekil 6.12-6.16) tepkime başlangıcındaki deneysel sonuçlardan sapma görülmektedir. Bu sapmanın, tepkime başlangıcında kimyasal tepkimenin hız kontrol edici adım olmasından kaynaklandığı düşünülmüş ve (6.3) ve (6.4) no'lu eşitlikler birlikte kullanılmıştır. Bazı numuneler için (Şekil 6.17-6.22) başlangıçta Model 2'nin hız belirleyici adım olduğu ancak tepkime ilerledikçe (6.4) no'lu eşitliğin hız belirleyici adım konumuna geldiği ve diğer numuneler için (6.3) no'lu eşitliğin model sonuçları önemli ölçüde etkilemediği saptanmıştır.

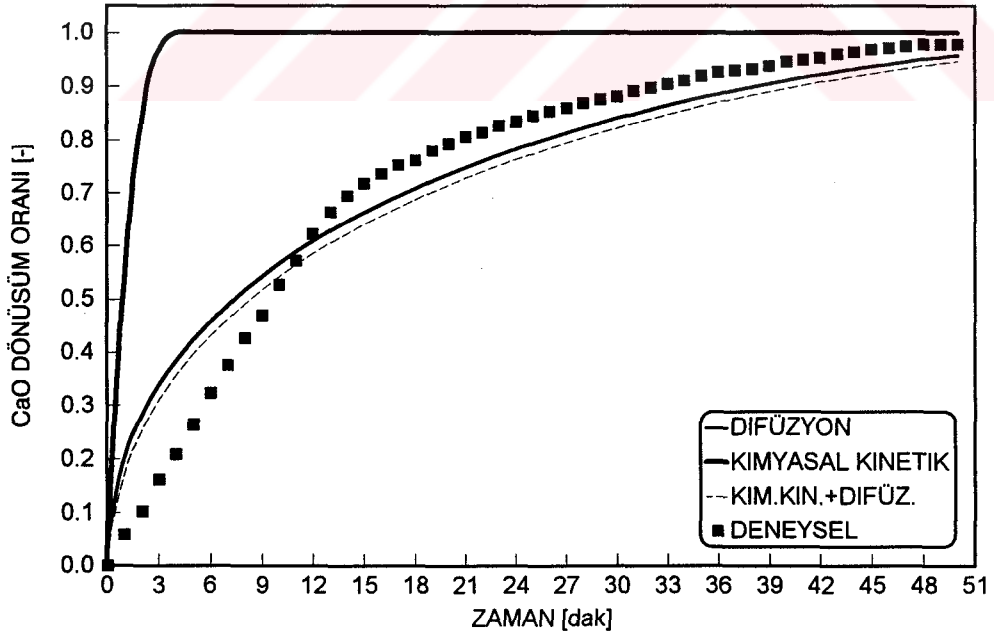
Sonuç olarak "Tepkimeye Girmemiş Büzülen Çekirdek Modeli" ile kalsiyum oksit'in sülfatasyon tepkimesinin tanımlanabileceği; tepkimede oluşan ürün tabakasından difüzyonun tepkime hızını kontrol ettiği saptanmıştır.



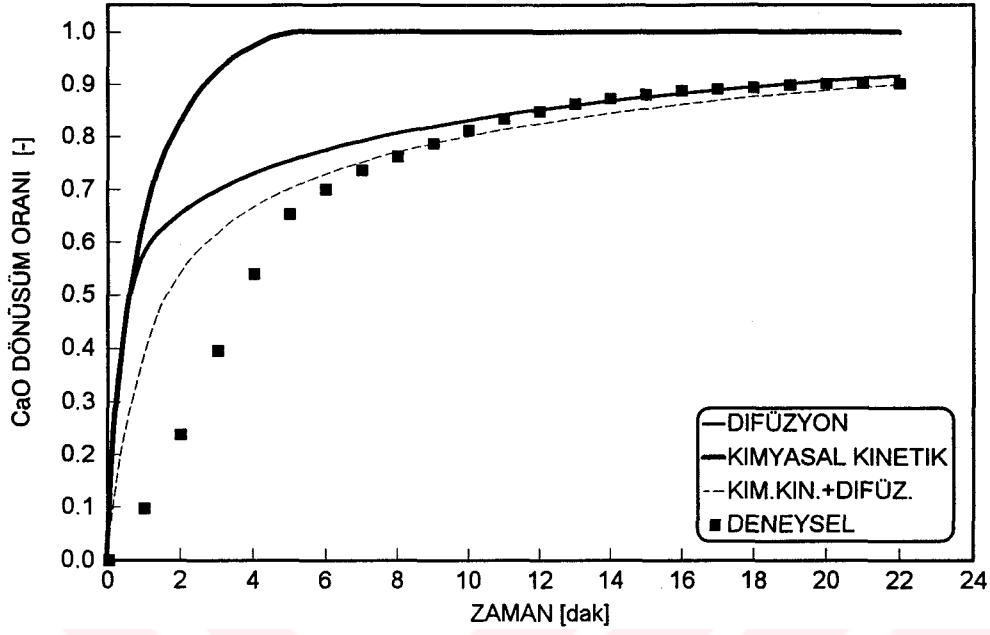
Şekil 6.12. Deiyonize Su İle Aktiflenmiş K09 Numunesi İçin Deneysel Veriler İle Model Denklemlerin Uyumu



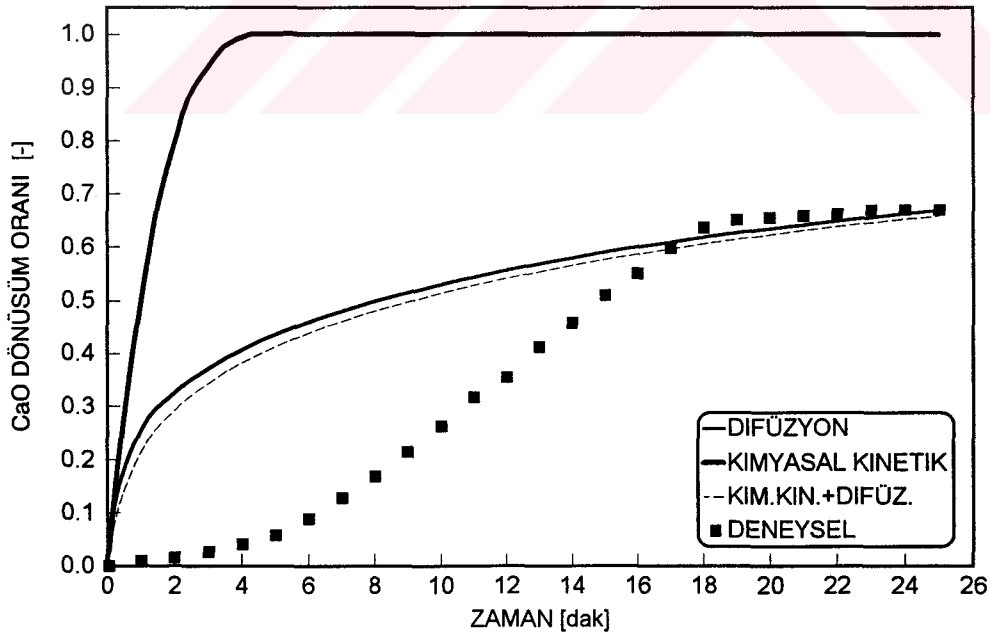
Şekil 6.13. Tuz Çözeltisi İle Aktiflenmiş K09 Numunesi İçin Deneysel Veriler İle Model Denklemlerin Uyumu



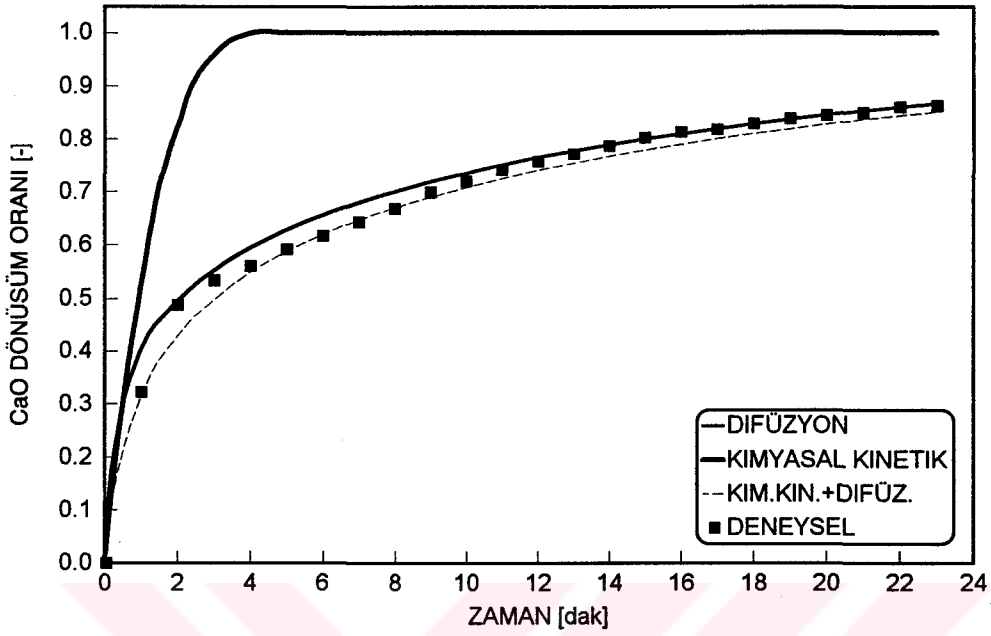
Şekil 6.14. Deiyonize Su İle Aktiflenmiş K30 Numunesi İçin Deneysel Veriler İle Model Denklemlerin Uyumu



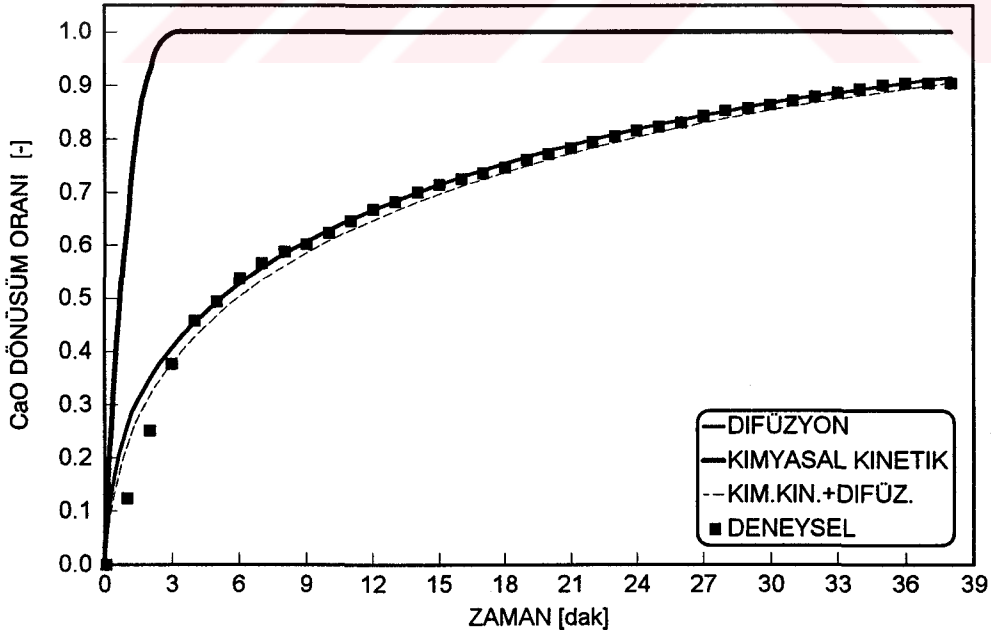
Şekil 6.15. Deiyonize Su İle Aktiflenmiş K26 Numunesi İçin Deneysel Veriler İle Model Denklemlerin Uyumu



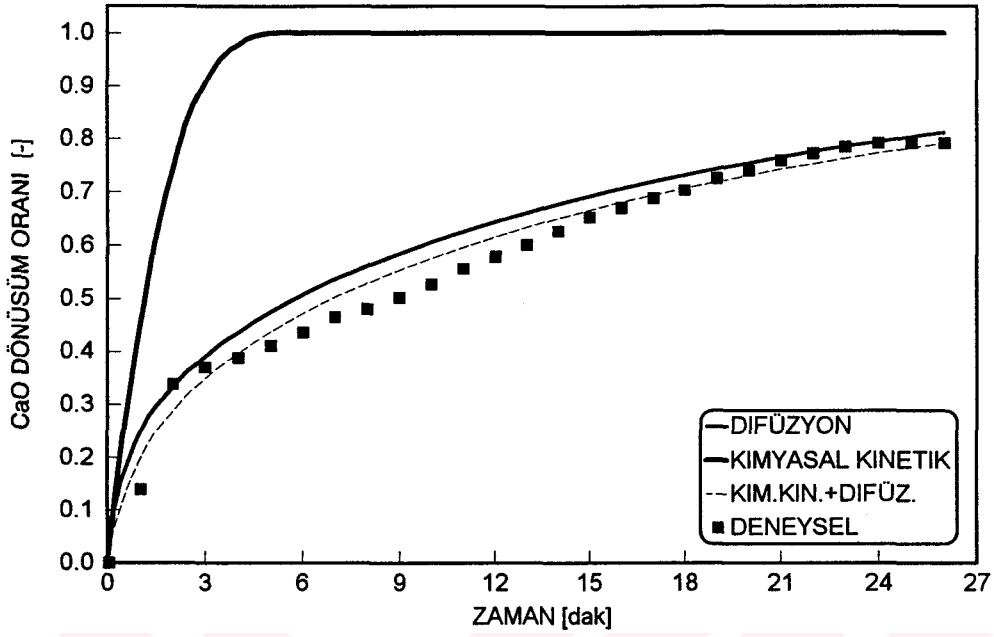
Şekil 6.16. Tuz Çözeltisi İle Aktiflenmiş K30 Numunesi İçin Deneysel Veriler İle Model Denklemlerin Uyumu



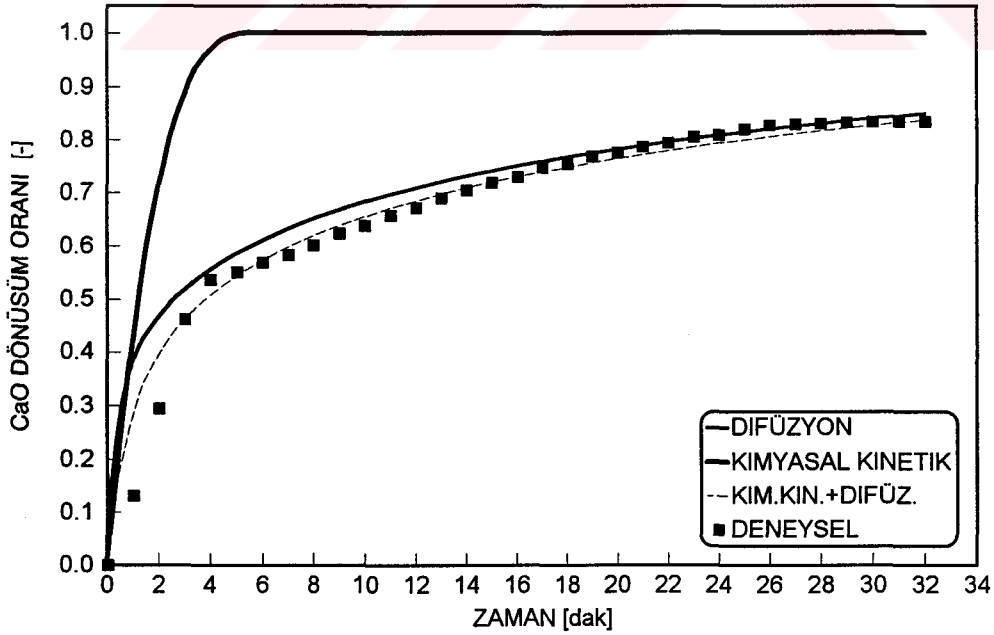
Şekil 6.17. Orijinal K09 Numunesi İçin Deneysel Veriler İle Model Denklemlerin Uyumu



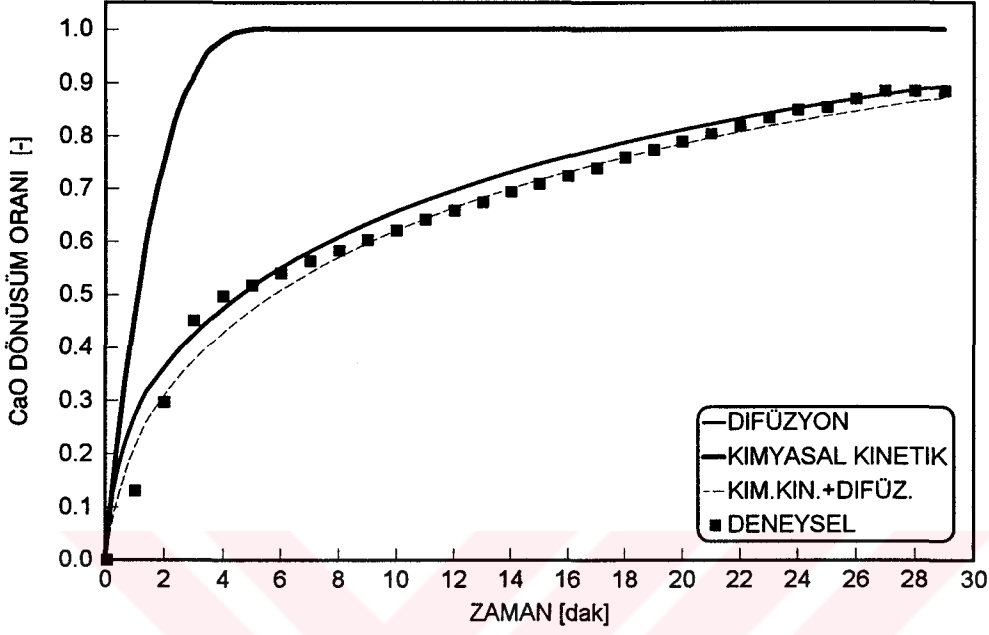
Şekil 6.18. Trona Çözeltisi İle Aktiflenmiş K09 Numunesi İçin Deneysel Veriler İle Model Denklemlerin Uyumu



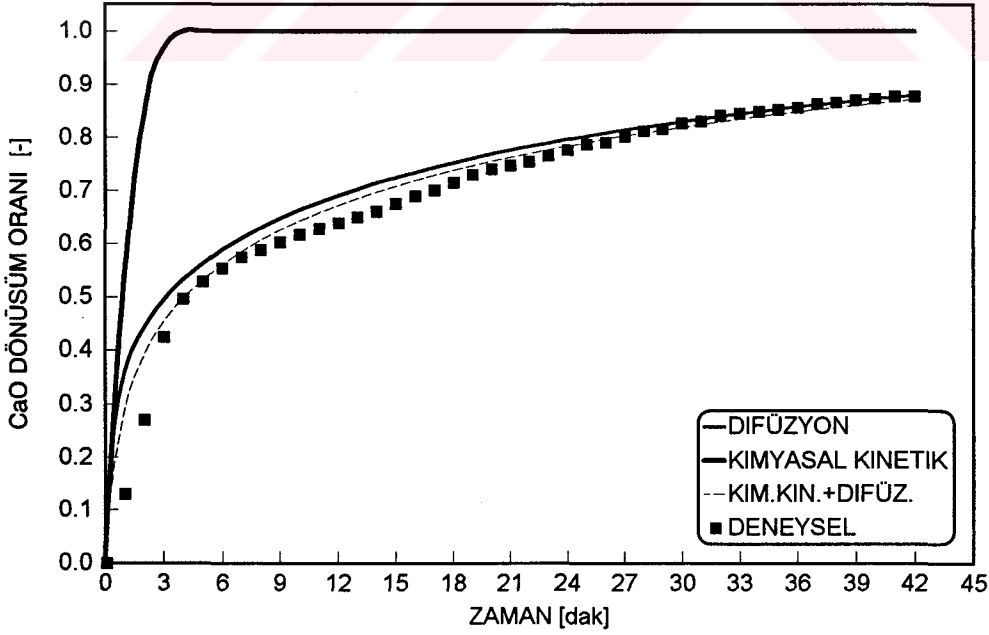
Şekil 6.19. Trona Çözeltisi İle Aktiflenmiş K11 Numunesi İçin Deneysel Veriler İle Model Denklemlerin Uyumu



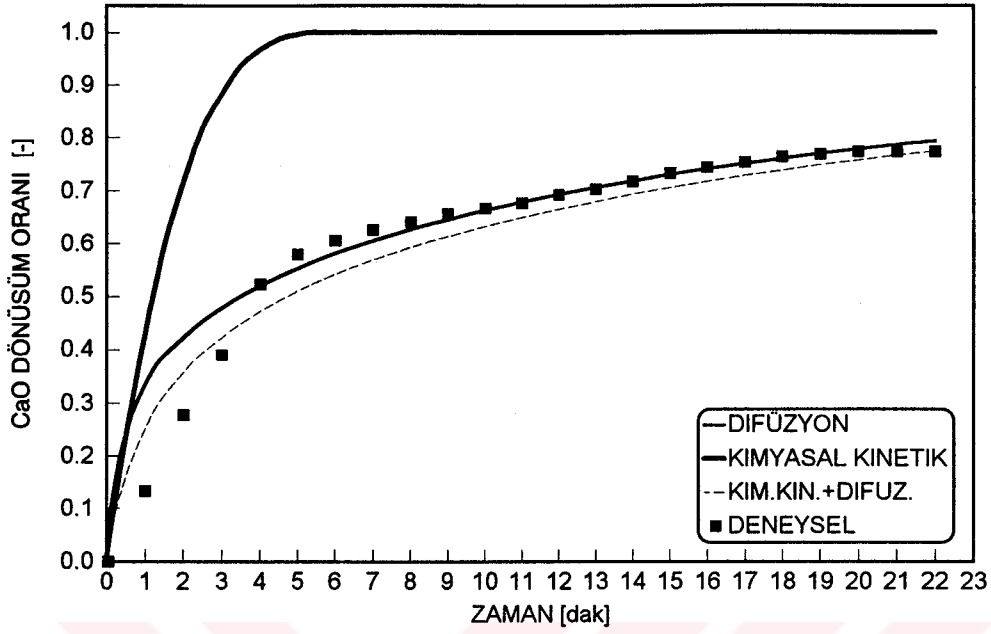
Şekil 6.20. Trona Çözeltisi İle Aktiflenmiş K26 Numunesi İçin Deneysel Veriler İle Model Denklemlerin Uyumu



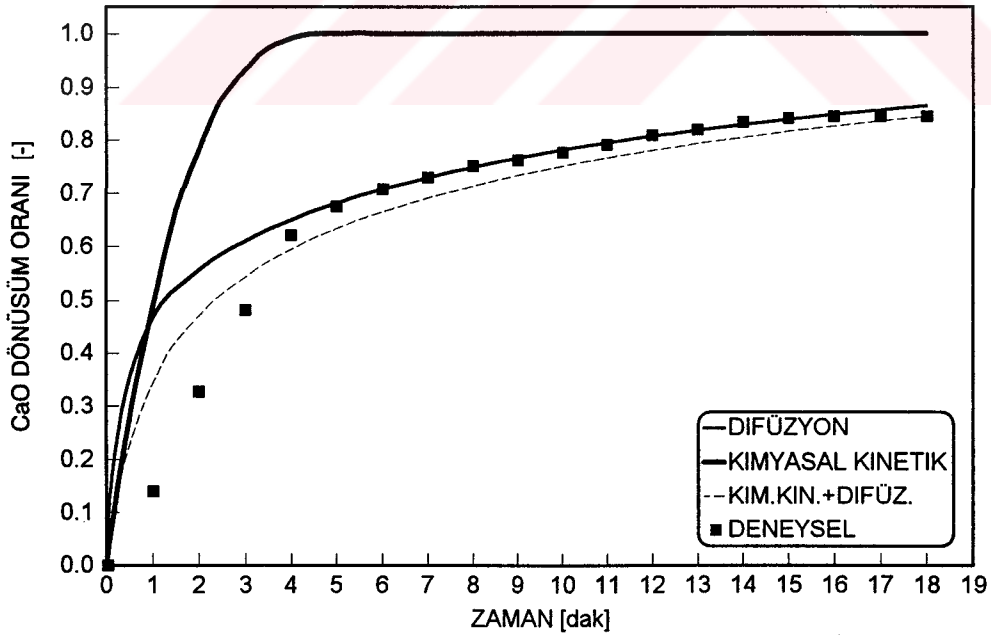
Şekil 6.21. Orijinal K30 Numunesi İçin Deneysel Veriler İle Model Denklemlerin Uyumu



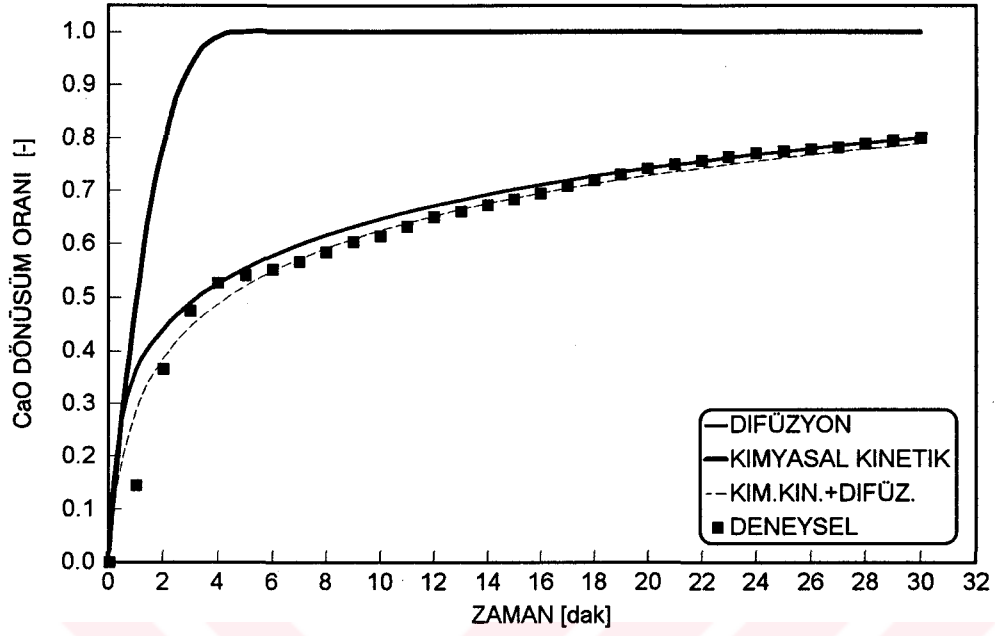
Şekil 6.22. Tuz Çözeltisi İle Aktiflenmiş K32 Numunesi İçin Deneysel Veriler İle Model Denklemlerin Uyumu



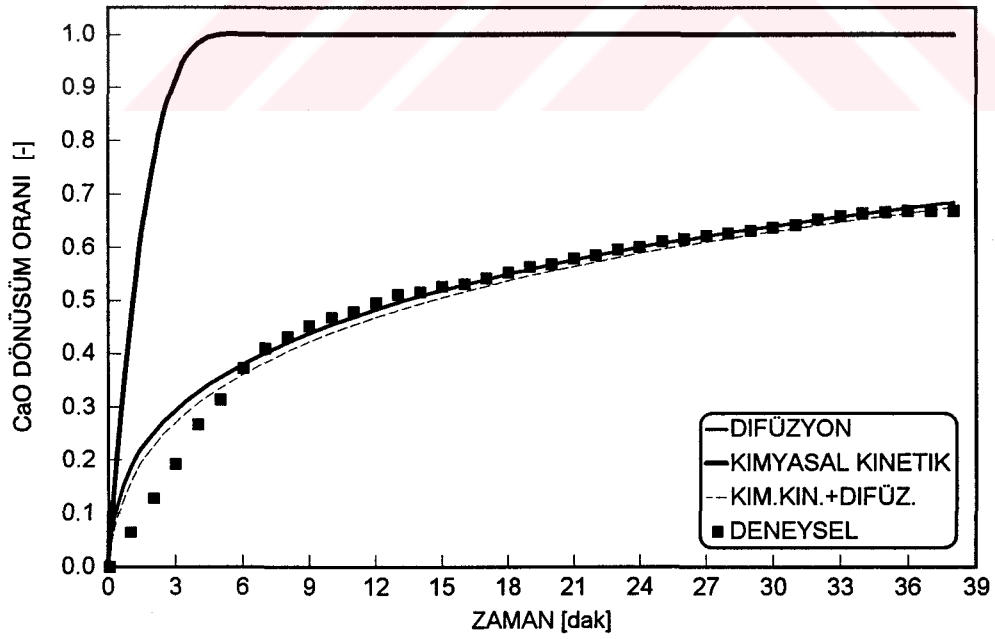
Şekil 6.23. Orijinal K11 Numunesi İçin Deneysel Veriler İle Model Denklemlerin Uyumu



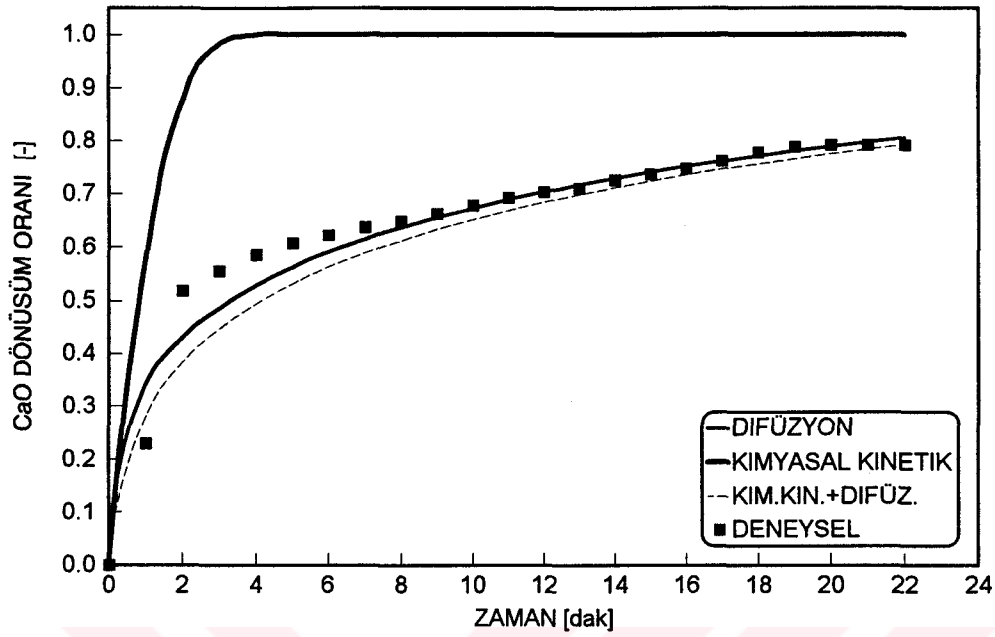
Şekil 6.24. Deiyonize Su İle Aktiflenmiş K11 Numunesi İçin Deneysel Veriler İle Model Denklemlerin Uyumu



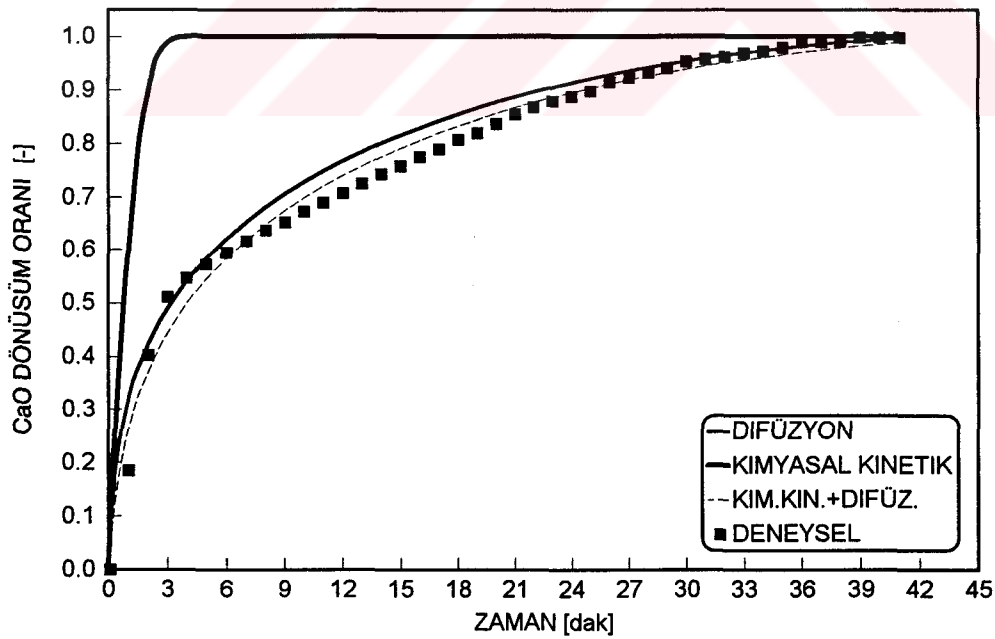
Şekil 6.25. Tuz Çözeltisi İle Aktiflenmiş K11 Numunesi İçin Deneysel Veriler İle Model Denklemlerin Uyum



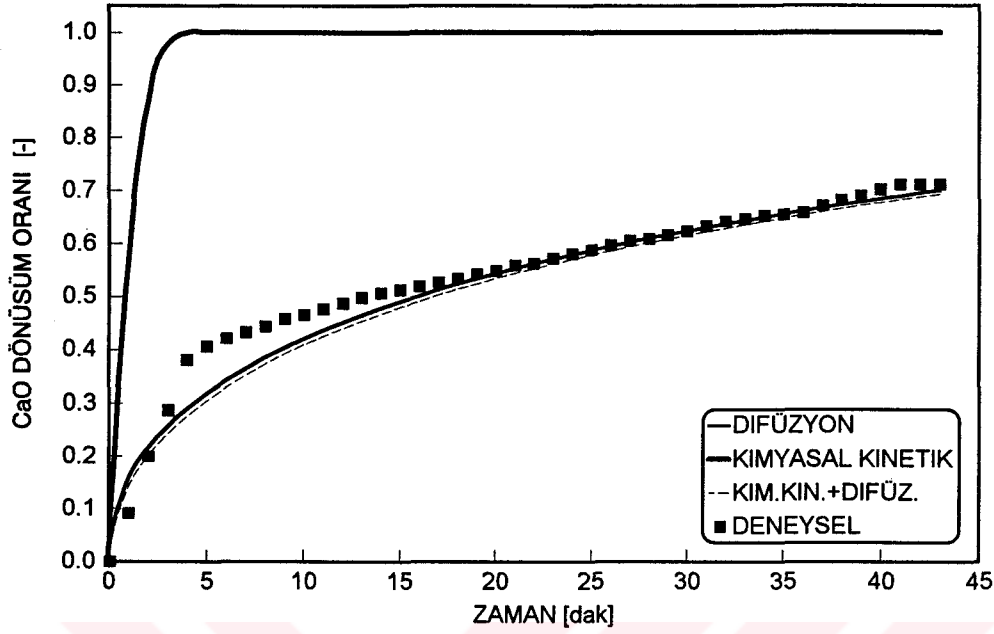
Şekil 6.26. Orijinal K13 Numunesi İçin Deneysel Veriler İle Model Denklemlerin Uyum



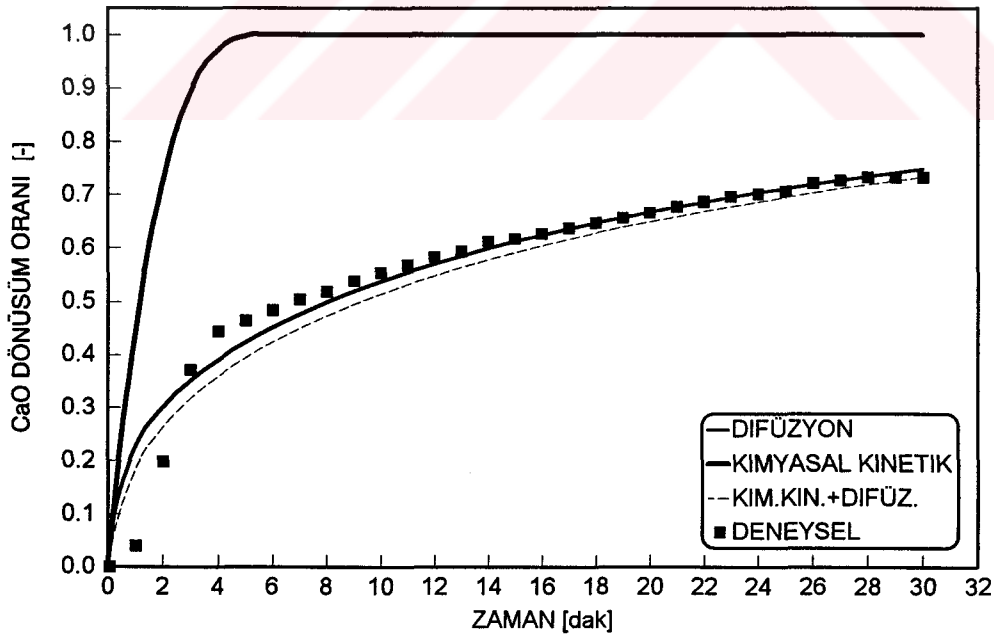
Şekil 6.27. Deiyonize Su İle Aktiflenmiş K13 Numunesi İçin Deneysel Veriler İle Model Denklemlerin Uyumu



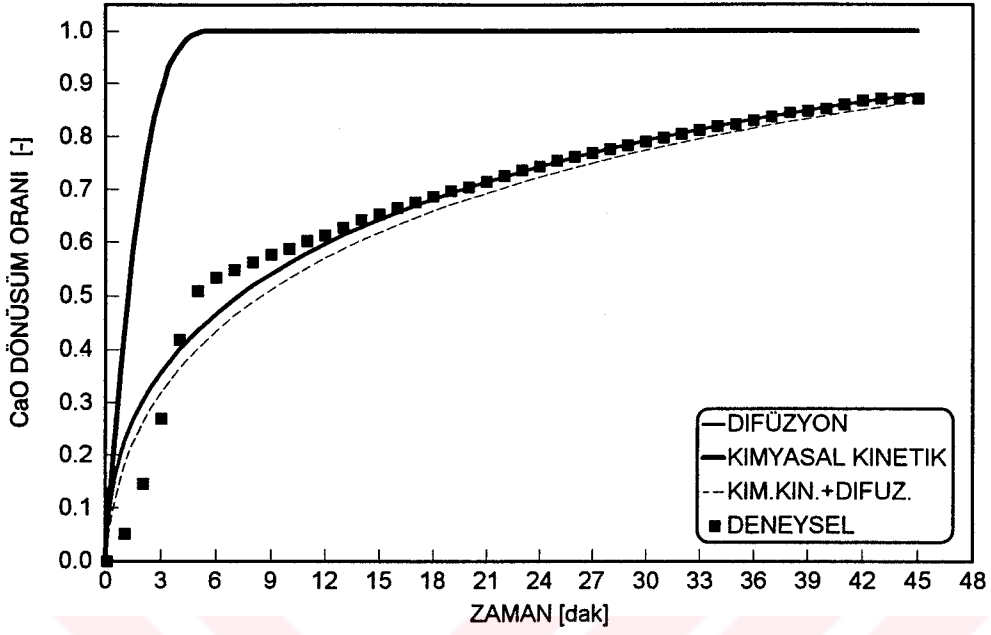
Şekil 6.28. Tuz Çözeltisi İle Aktiflenmiş K13 Numunesi İçin Deneysel Veriler İle Model Denklemlerin Uyumu



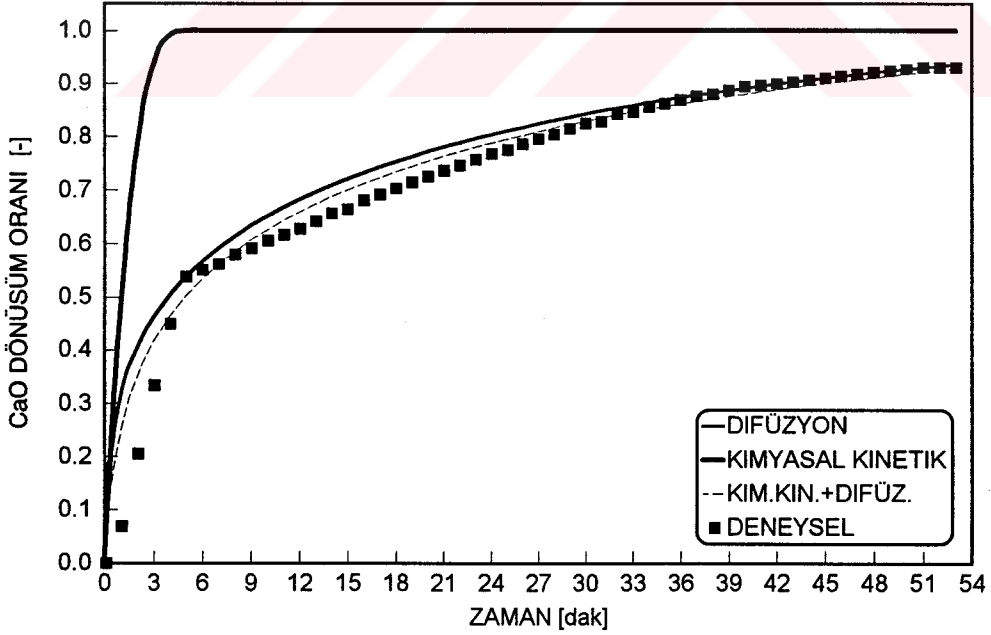
Şekil 6.29. Trona Çözeltisi İle Aktiflenmiş K13 Numunesi İçin Deneysel Veriler İle Model Denklemlerin Uyumu



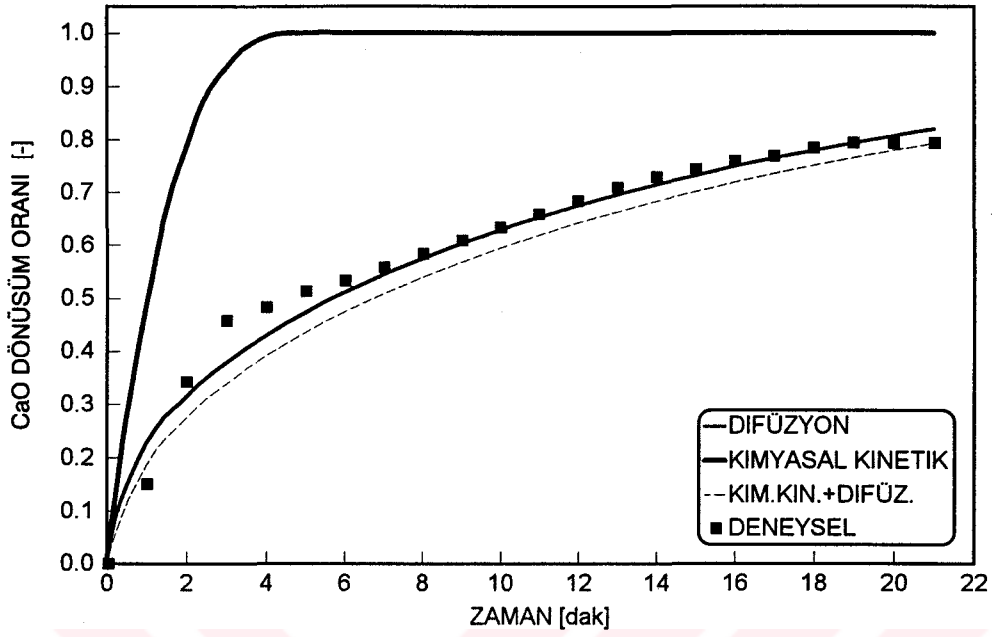
Şekil 6.30. Orijinal K26 Numunesi İçin Deneysel Veriler İle Model Denklemlerin Uyumu



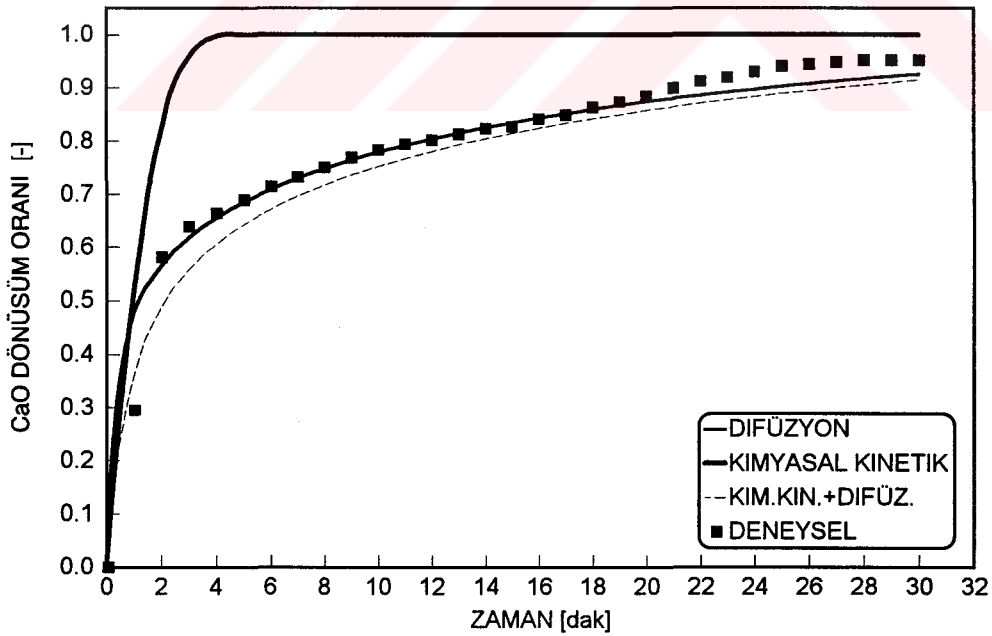
Şekil 6.31. Tuz Çözeltisi İle Aktiflenmiş K26 Numunesi İçin Deneysel Veriler İle Model Denklemlerin Uyumu



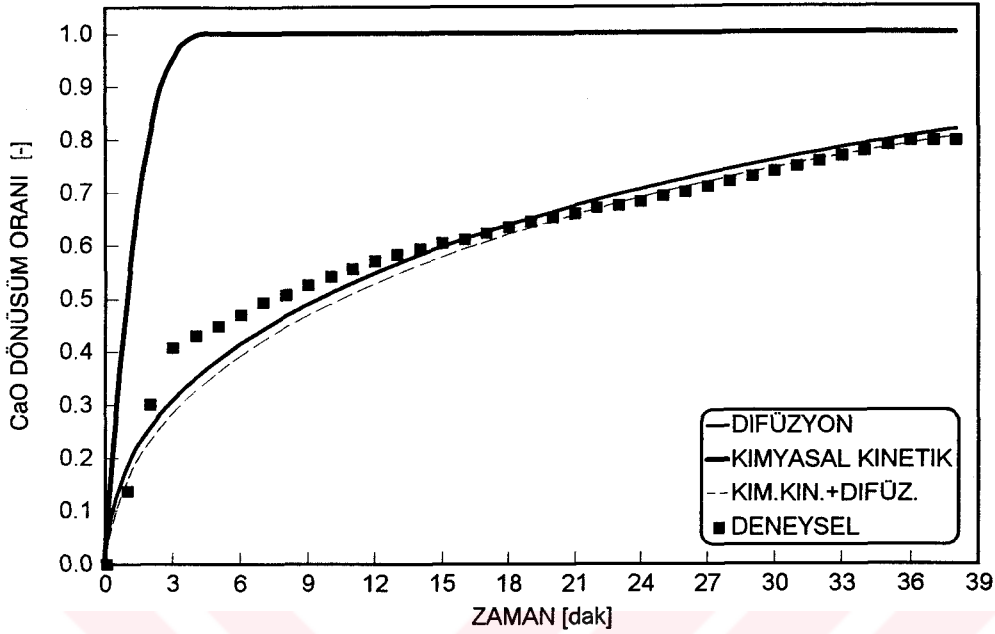
Şekil 6.32. Trona Çözeltisi İle Aktiflenmiş K30 Numunesi İçin Deneysel Veriler İle Model Denklemlerin Uyumu



Şekil 6.33. Orijinal K32 Numunesi İçin Deneysel Veriler İle Model Denklemlerin Uyumu



Şekil 6.34. Deiyonize Su İle Aktiflenmiş K32 Numunesi İçin Deneysel Veriler İle Model Denklemlerin Uyumu



Şekil 6.35. Trona Çözeltisi İle Aktiflenmiş K32 Numunesi İçin Deneysel Veriler İle Model Denklemlerin Uyumu

6.6.7. Geri Kazanım Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Ortam derişiminin, Türkiye'nin farklı yörelerinden kaynaklanan kireçtaşı ve dolomitlerin geri kazanım özelliklerine etkisini belirlemek amacıyla, K19 kireçtaşı numunesine 6.4.1.'de anlatılan şekilde sülfatasyon uygulanmıştır. Sülfatlanmış numune geri kazanım amacıyla, 150 cc-dak^{-1} debiye sahip, % 60 N_2 , % 30 CO_2 , % 10 CO içeren gaz akımı altında ve 1373 K 'de, 20 dakika süreyle bekletilmiştir. Geri kazanım işlemi uygulanmış kireçtaşı numunesine uygulanan kükürt analizi sonucunda , geri kazanım verimi % 7.7 olarak belirlenmiştir. Geri kazanım verimini artırmak amacıyla, sülfatlanmış numune, 100 cc-dak^{-1} debiye sahip CO_2+CO gaz akımı altında ve 1373 K 'de, 30 dakika süreyle bekletilmiştir. Bu gaz karışımı $\text{CO}_2:\text{CO}$ oranı 2:1 olacak şekilde ayarlanmıştır. Bu işlemlerden sonra gerçekleştirilen kükürt analizleri sonucunda, geri kazanım veriminin önemli ölçüde arttığı saptanmıştır.

Geri kazanım verimine sıcaklığın etkisini araştırmak amacıyla, sülfatlanmış numune, 1273 K ve 1323 K sıcaklıklarında, 100 cc-dak^{-1} debiye sahip CO_2+CO gaz akımı altında 30 dakika süreyle bekletilmiştir. Bu gaz karışımı $\text{CO}_2:\text{CO}$ oranı

2:1 olacak şekilde ayarlanmıştır. 1323 K'de gerçekleştirilen geri kazanım işleminin veriminin 1273 K'dekine oranla daha yüksek olduğu görülmüştür.

Geri kazanım verimini artırmak amacıyla, bu işlem sırasında oluşan kalsiyum sülfür tekrar kalsiyum sülfat'a dönüştürülmüştür. Bunun için geri kazanım işleminden sonra 1323 K sıcaklıktaki sisteme 15 dakika süreyle 100 cc-dak⁻¹ 'lık debiye sahip kuru hava beslenerek oksidasyon işlemi uygulanmıştır. Bu işlem sonucunda sorbentin yapısında oluşan kalsiyum sülfat'ı tekrar kalsiyum oksit haline dönüştürmek amacıyla, numune, 100 cc-dak⁻¹ debiye sahip CO₂+CO gaz akımı altında ve 1323 K'de, 15 dakika süreyle bekletilmiştir. Oksidasyon kademesinde hava yerine oksijen kullanılarak da yukarıda anlatılan işlem tekrarlanmıştır. Elde edilen sonuçlar kıyaslandığında, hava yerine oksijen kullanımının geri kazanım verimini artırmadığı görülmüştür. Sorbentlerin geri kazanım işlemi için, CO+CO₂ gaz akımında bekletme, oksidasyon ve tekrar CO+CO₂ gaz akımında bekletme şeklinde uygulanan yöntemin uygun olduğu sonucuna varılmıştır.

Sorbentlerin geri kazanım döngüsünü incelemek amacıyla, literatürde [133-147] verilen deney koşulları dikkate alınarak, sülfatlanma oranları en düşük ve en yüksek iki kireçtaşı ile iki dolomit numunesine, 6.1.2'de anlatılan boru fırında geri kazanım işlemi uygulanmıştır. Bu amaçla numuneler, 100 cc-dak⁻¹ debiye sahip CO₂+CO gaz akımı altında ve 1373 K'de, 15 dakika süreyle bekletilmiştir. Bu gaz karışımı CO₂:CO oranı 3:1 olacak şekilde ayarlanmıştır. Geri kazanım sürecinde oluşan kalsiyum sülfür'ü yeniden kalsiyum sülfat'a dönüştürmek amacıyla 100 cc-dak⁻¹ kuru hava 1373 K 'de, 15 dakika süreyle beslenmiştir. Bu aşamada oluşan kalsiyum sülfat, geri kazanım koşullarında kalsiyum oksit haline dönüştürülmüştür. Sonuçlar Tablo 6.27'de görülmektedir.

Tablo 6.27. Sorbent Numunelerinin Sülfatasyon ve Geri Kazanım İşlemleri Sonrası Saptanan Kükürt İçerikleri (%)

Kod	Birinci Sülfatasyon	Birinci Geri Kazanım	İkinci Sülfatasyon	İkinci Geri Kazanım	Üçüncü Sülfatasyon	Üçüncü Geri Kazanım	Dördüncü Sülfatasyon	Dördüncü Geri Kazanım	Beşinci Sülfatasyon
K30	16.41	5.94	20.36	7.14	20.87	10.55	18.25	12.68	16.45
K36	23.50	4.23	23.22	5.94	23.87	9.04	20.85	12.96	20.84
D03	21.37	5.24	20.08	6.01	19.91	8.44	20.82	13.58	19.87
D06	16.37	3.58	17.92	5.61	17.83	8.36	17.21	13.49	15.99

Sorbent numunelerinin kükürt içerikleri kullanılarak hesaplanan geri kazanım ile sülfatlanma oranları Tablo 6.28'de görülmektedir. Sonuçlar incelendiğinde, kireçtaşı numunelerinin geri kazanım oranlarının daha yüksek olduğu görülmektedir.

Tablo 6.28. Sorbent Numunelerinin Sülfatlanma ile Geri Kazanım Verimleri

Kod	Geri Kazanım Verimi (%)				Sülfatlanma Verimi (%)			
	Birinci Geri Kazanım	İkinci Geri Kazanım	Üçüncü Geri Kazanım	Dördüncü Geri Kazanım	Birinci Geri Kazanım	İkinci Geri Kazanım	Üçüncü Geri Kazanım	Dördüncü Geri Kazanım
K30	63.80	64.93	49.45	30.52	70.83	65.79	42.19	22.92
K36	82.00	74.42	62.13	37.84	81.78	75.12	56.64	37.81
D03	75.48	70.07	57.61	34.77	73.90	69.81	59.46	31.66
D06	78.13	68.69	53.11	21.62	80.02	68.54	51.42	15.63

K30 ve K36 numunelerine dört kez uygulanan *sülfatasyon/geri kazanım* döngüsü sonunda, geri kazanım oranlarının sırasıyla % 30.52 ve % 37.84 olduğu saptanmıştır. D03 ve D06 numuneleri için ise aynı işlem sonrası, bu değerler % 34.77 ve % 21.62 olarak hesaplanmıştır. Uygulanmış olan dört geri kazanım işleminden sonra, K30 ile K36 numunelerinin sülfatasyon oranlarının % 22.92 ve % 37.81'e; D03 ve D06 numunelerinin ise % 31.66 ve % 15.63'e düştüğü saptanmıştır.

Sülfatasyon/geri kazanım döngüsünün, sorbentlerin gözenek yapısında meydana getirdiği değişim, 6.1.1'de anlatılan civa porozimetresi kullanılarak araştırılmıştır. Sonuçlar Tablo 6.29 ve 6.30'da görülmektedir. K30 numunesine ait gözeneklilik ölçüm sonuçları incelendiğinde, geri kazanım sayısı arttıkça sorbentin yüzey alanında azalma olduğu saptanmıştır. Aynı durum toplam gözenek hacmi değerleri için de söz konusudur. Geri kazanım sayısının ortalama gözenek çapına olan etkisi de incelenmiş ve geri kazanım sayısı arttıkça ortalama gözenek çapının arttığı ve sonra sabit kaldığı görülmüştür. Ancak, yüzey alanındaki toplam azalma % 81 iken ortalama gözenek çapının yaklaşık 4 kat arttığı hesaplanmıştır. Sülfatasyonun bir yüzey tepkimesi olması nedeniyle, yüzey alanındaki azalmanın, geri kazanım sayısı arttıkça sülfatasyon oranında da bir azalmaya neden olduğu anlaşılmaktadır.

Tablo 6.29. Geri Kazanım İşlemlerinin K30 Numunesinin Yüzey Alanı ve Gözenek Çapına Etkileri

İşlem	Toplam Gözenek Hacmi (cc·g ⁻¹)	Toplam Yüzey Alanı (m ² ·g ⁻¹)	Ortalama Gözenek Çapı (μm)
Orijinal	0.4159	16.7143	9.86·10 ⁻²
1. Sülfatasyon	0.0572	0.4387	3.18·10 ⁰
1. Geri Kazanım	0.3097	6.7515	3.76·10 ⁻¹
3. Geri Kazanım	0.3001	3.7070	4.26·10 ⁻¹
5. Geri Kazanım	0.2868	3.2020	4.24·10 ⁻¹

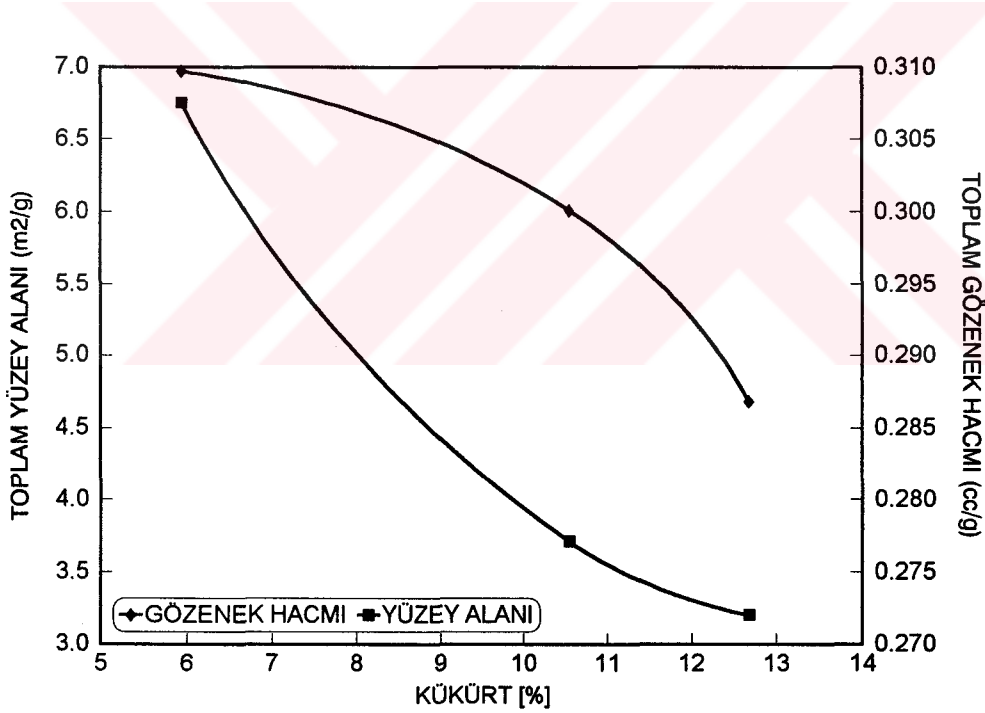
K36 numunesine ait gözeneklilik ölçüm sonuçları incelendiğinde, geri kazanım sayısı arttıkça toplam gözenek hacminde bir azalma olduğu görülmüştür. Üçüncü geri kazanım işleminden sonra toplam gözenek hacminde, birinci geri kazanım işlemine göre % 16 oranında; beşinci geri kazanım işleminde ise üçüncü geri kazanım işlemine göre % 33 oranında bir azalma görülmüştür. Toplam gözenek hacminde beşinci geri kazanım işleminden sonra meydana gelen azalma, birinci geri kazanım işlemine göre % 43 olarak belirlenmiştir. Beşinci geri kazanım işleminden sonra numunenin toplam gözenek hacminin, orijinal halde kalsine olmuş kireçtaşının toplam gözenek hacmine oranla % 84 azaldığı saptanmıştır. Toplam yüzey alanının, geri kazanım işlemi arttıkça, azaldığı görülmüştür. Bu azalma birinci geri kazanım işlemine kıyasla üçüncü geri kazanım sonrasında % 32, beşinci geri kazanım sonrasında ise % 53 olarak hesaplanmıştır. Yüzey alanında meydana gelen toplam azalma ise % 68 olarak bulunmuştur. Beşinci geri kazanım

Tablo 6.30. Geri Kazanım İşlemlerinin K36 Numunesinin Yüzey Alanı ve Gözenek Çapına Etkileri

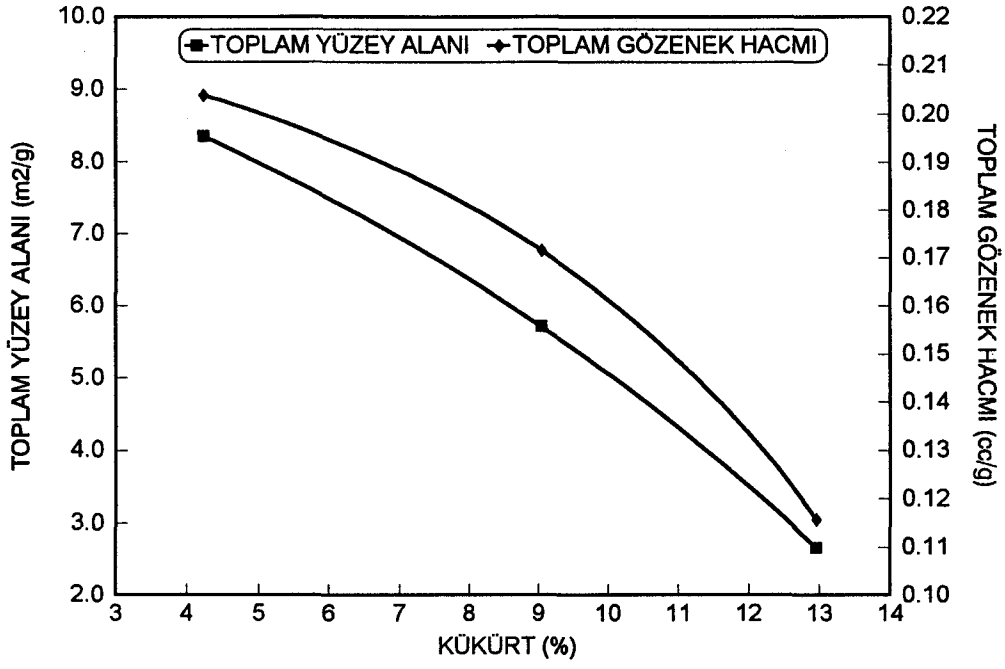
İşlem	Toplam Gözenek Hacmi (cc·g ⁻¹)	Toplam Yüzey Alanı (m ² ·g ⁻¹)	Ortalama Gözenek Çapı (μm)
Orijinal	0.7207	10.5287	3.74·10 ⁻¹
1. Sülfatasyon	0.1458	3.8355	2.92·10 ⁰
1. Geri Kazanım	0.2038	8.3561	4.52·10 ⁻¹
3. Geri Kazanım	0.1715	5.7142	9.08·10 ⁻¹
5. Geri Kazanım	0.1157	2.6608	2.22·10 ⁻¹

işleminde sonra numunenin toplam yüzey alanının, orijinal halde kalsine olmuş kireçtaşının yüzey alanına oranla % 75 azaldığı hesaplanmıştır. Yüzey alanındaki bu azalış sülfatlanma veriminde de bir azalmaya neden olmuştur.

Şekil 6.35 ve 6.36 incelendiğinde, geri kazanım işlemi sonunda, her iki sorbentteki kükürt içeriği artarken, yüzey alanında azalma meydana geldiği görülmüştür. K30 numunesi için, kükürt içeriği ile toplam yüzey alanı arasındaki ilişkiyi saptamak amacıyla gerçekleştirilen doğrusal regresyon analizi sonucunda, korelasyon katsayısı -0.9770; kükürt içeriği ile toplam gözenek hacmi arasındaki ilişkiyi saptamak amacıyla gerçekleştirilen doğrusal regresyon analizi sonucunda ise korelasyon katsayısı -0.9598 olarak hesaplanmıştır. K36 numunesi için ise, aynı değerler sırasıyla -0.9950 ve -0.9770 olarak saptanmıştır. Yapılan regresyon analizleri sonucunda, kireçtaşlarının yüzey alanlarının, sülfasyon oranlarını belirlemede toplam gözenek hacminden daha etkili olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 6.36. K30 Numunesine Uygulanan Geri Kazanım İşlemlerinin Toplam Yüzey Alanı ve Toplam Gözenek Hacmine Etkileri



Şekil 6.37. K36 Numunesine Uygulanan Geri Kazanım İşlemlerinin Toplam Yüzey Alanı ve Toplam Gözenek Hacmine Etkileri

SONUÇLAR

Türkiye'nin değişik yörelerinden toplanmış olan 23 kireçtaşı ve 6 dolomit numunesinin kullanıldığı bu çalışmanın genel sonuçları aşağıda özetlenmiştir:

1. Stokiometrik oranda su ilavesinin, kireçtaşı ve dolomitlerin aktivasyonunda en etkin yöntem olduğu görülmüştür. Çeşitli miktarlardaki su ilavesinin aktivasyon oranında gerçekleştirdiği değişim, yöntemlerin birbiri ile kıyaslanması açısından çok büyük farklılık göstermemektedir.

2. Metanol+su ve çeşitli miktarlarda su ile yapılan aktivasyon işlemleri sonucunda kireçtaşının yüzey alanında meydana gelen büyük artış nedeniyle sülfatlama kapasitesinin önemli oranda arttığı saptanmıştır.

3. Hidratlanan tüm sorbentlerin yüzey alanlarında görülen azalışa paralel olarak, ortalama gözenek çapında bir artış görülmüştür. Hidratlama yöntemiyle aktivasyon işleminin, sorbentin gözenek çap dağılımında etkili olduğu belirlenmiştir.

4. İnorganik tuz kullanmak suretiyle, iki farklı yoldan gerçekleştirilen aktivasyon işlemleri sonucunda yapılan gözeneklilik ölçümleri ile, aktive edilmiş sorbentlerin gözenek dağılımında, orijinal numuneye kıyasla önemli bir değişme olmadığı saptanmıştır.

5. Sorbentlerin işlem görmeden önceki ve sodyum klorür ile aktive edildikten sonraki ortalama gözenek çapları arasında belirgin bir fark olmamasına rağmen, toplam yüzey alanları arasında önemli bir fark olduğu görülmüştür. Sodyum klorür ile aktive edilmiş numunelerin toplam yüzey alanları önemli ölçüde artmıştır.

6. Katkı maddesi ilave edilerek gerçekleştirilen aktivasyon işleminden sonra yapılan gözenek dağılımı ölçümlerinde, katkı maddesinin sadece toplam yüzey alanını değiştirdiği, gözenek çapında önemli oranda bir değişime yol açmadığı saptanmıştır.

7. Su ile gerçekleştirilen aktivasyon işleminde, gözeneklilik dağılımındaki artış sonucunda kükürt dioksit tutma kapasitesinde meydana gelen artışın, (metanol + su) ile yapılan aktivasyon işlemindekine oranla daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Su ile aktivasyon işleminin, daha yüksek kükürt dioksit tutma kapasitesi sağlamak amacıyla tercih edilmesi gereken bir yöntem olduğu görülmüştür.

8. Orijinal haldeki sülfatlanma oranları düşük olan numunelerin aktiflendikten sonraki sülfatasyon oranlarının, orijinal durumda sülfatlanma miktarları daha yüksek olan numunelerin aktiflendikten sonraki sülfatasyon oranlarından daha yüksek olduğu belirlenmiştir.

9. Su ile aktivasyon işlemi sonucu gerçekleştirilen sülfatasyon işleminde, 0.08-0.12 μm gözenek çapı aralığında sülfatasyon artış yüzdesinin yüksek olduğu görülmüştür.

10. Hidratlama yöntemi ile gerçekleştirilen aktivasyon işlemi sonucunda, orijinal durumdaki sorbentte etkin olmayan küçük gözenekler de kükürt dioksit ile tepkime vererek aktif duruma geçmişlerdir. Bu durum, (metanol + su) ile gerçekleştirilen aktivasyon işlemi sonunda yapılan sülfatasyon deneylerinde de saptanmıştır.

11. Orijinal gözenek çapı 0.55-0.60 μm aralığında olan kireçtaşı numunelerinin hidratlama yoluyla sağlanan sülfatasyon oranlarındaki artışın maksimum olduğu belirlenmiştir. Böylece, kalsinasyon ve sülfatasyon öncesi ortalama gözenek çapı dağılımı bilinen bir numunenin, hidratlama yolu ile aktive edilerek, en yüksek kükürt dioksit tutma verimine ulaştırılabildiği ve sorbentin bu amaç için en etkin şekilde kullanılabildiği belirlenmiştir.

12. Aktivasyon işlemine uğratılmış sorbentler için hesaplanan "E" ve "log A" değerlerinin, saf kalsiyum hidroksit'in azot atmosferindeki ayrışma tepkimesi için hesaplanan değerlerin değişim aralığı içinde olduğu görülmüştür.

13. Su ile aktive edilmiş sonra kireçtaşı orijinli numunelerin bozunma tepkimesi için uygun kinetik modeller $f(\alpha) = (1-\alpha)^n$ ($n = 1/3; 1/2; 2$), $f(\alpha) = 1.5 \cdot (1-\alpha) \cdot [-\ln(1-\alpha)]^{1/3}$ ve $f(\alpha) = 0.5 \cdot (1-\alpha) \cdot [-\ln(1-\alpha)]^{-1}$ olarak saptanmıştır.

14. Ağırlıkça % 2 NaCl içeren çözelti ile aktive edilmiş kireçtaşı orijinli numunelerin bozunma tepkimesi için uygun kinetik modeller $f(\alpha) = (1-\alpha)^n$ ($n = 1/2; 2$), $f(\alpha) = 1.5 \cdot (1-\alpha) \cdot [-\ln(1-\alpha)]^{1/3}$ ve $f(\alpha) = 3 \cdot (1-\alpha)^{2/3}$ olarak belirlenmiştir.

15. Ağırlıkça % 2 trona içeren çözelti ile aktive edilen kireçtaşı numunelerin bozunma tepkimesi için uygun kinetik modellerin $f(\alpha) = (1-\alpha)^n$ ($n = 1/3; 1/2; 2/3; 2$), $f(\alpha) = 1.5 \cdot (1-\alpha) \cdot [-\ln(1-\alpha)]^{1/3}$ ve $f(\alpha) = 2 \cdot (1-\alpha) \cdot [-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$ olduğu görülmüştür.

16. Deiyonize su, ağırlıkça % 2 NaCl içeren çözelti veya ağırlıkça % 2 trona içeren çözelti ile aktive edilen dolomit numunesinin kalsiyum karbonat bileşeninin bozunma kinetiği için en uygun kinetik modelin $f(\alpha) = (1-\alpha)^n$ ($n = 2; 3$) olduğu belirlenmiştir.

17. Aktiflenmiş kireçtaşı numunelerinin sülfatasyon hızlarının, bozunma tamamlandıktan hemen sonra en yüksek değerde olduğu; numunelerin özelliklerine bağlı olarak, değişen farklı süreler sonunda azaldığı ve sıfıra indiği görülmüştür. Sülfatasyon hızının ve dönüşüm yüzdesinin numuneye ve aktiveleme yöntemine bağlı olarak değiştiği saptanmıştır.

18. Genel olarak, aktivasyon işlemi uygulanmış numunelerin sülfatasyon oranlarında ve sülfatasyon sürelerinde artışlar olduğu görülmüştür.

19. Uygulanan aktivasyon işlemlerinin etkileri, sülfatasyonun ileri aşamalarında daha belirgenleştiği ve bu durumun, aktivasyonun gözenek tıkanması olayını geciktirdiği belirlenmiştir.

20. Seçilen altı kireçtaşından üç farklı aktivasyon yöntemiyle elde edilen numunelerin sülfatasyon oranları ve süreleri incelendiğinde, deiyonize su ve tuz çözeltisi ile aktivelemenin, trona çözeltisi ile aktivasyondan daha etkili olduğu ve aktivasyon işlemlerinin gözenek tıkanmasını geciktirerek sülfatasyon süresini uzattığı saptanmıştır.

21. Kalsiyum oksit'in sülfatasyon tepkimesinin "Tepkimeye Girmemiş Büzülen Çekirdek Modeli" ile tanımlanabileceği; tepkimede oluşan ürün tabakasından difüzyonun tepkime hızını kontrol ettiği saptanmıştır.

22. Sorbentlerin geri kazanım işlemi için, $\text{CO}+\text{CO}_2$ (1:3) gaz akımında bekletme, oksidasyon ve tekrar $\text{CO}+\text{CO}_2$ (1:3) gaz akımında bekletme şeklinde uygulanan yöntemin uygun olduğu sonucuna varılmıştır.

23. Kireçtaşı numunelerinin geri kazanım oranlarının dolomit numunelerine kıyasla daha yüksek olduğu görülmüştür.

24. Geri kazanım sayısı arttıkça yüzey alanındaki azalmanın, sülfatasyon oranında da bir azalmaya neden olduğu saptanmıştır.

25. Kireçtaşlarının yüzey alanlarının, sülfatasyon oranlarını belirlemede toplam gözenek hacminden daha etkili olduğu belirlenmiştir.



KAYNAKLAR

- [1] DÜNYA ENERJİ KONSEYİ, TÜRK MİLLİ KOMİTESİ, 1993 Enerji Raporu, Ankara, Aralık 1994.
- [2] KÜÇÜKBAYRAK, S., Farklı Kükürt Giderme Yöntemlerinin Çeşitli Türk Linyitlerine Uygulanması, Doktora tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enst., 1984.
- [3] CROSS, F.L., Handbook on Air Pollution Control, Technomic Publ. Co., Conn., 1974.
- [4] TOMANY, J.P., Air Pollution: The Emissions, the Regulations and the Controls, Amer. Elsevier Co., New York, 1975.
- [5] PAINTER, D.E., Air Pollution Technology, Pitt. Technical Institute, Greenville, North Caroline, Reston Publishing Company, 1974.
- [6] O'NEILL, E.P., KEAIRNS, D.L., Selection of Calcium Based Sorbents for High-Temperature Fossil Fuel Desulfurization, A.I.Ch.E. Symposium Series, Vol.73, No.161, pp. 100-107, 1977.
- [7] SQUIRES, A.M., Cyclic Use of Calcined Dolomite, Advances in Chemistry, Fuel Gasification (ACS), Vol.69, pp. 205-229, 1967.
- [8] PERKINS, H.C., Air Pollution, Mc Graw-Hill Book Company, New York, pp.277-280, 1974.
- [9] STRAUSS, W., Air Pollution Control, John Wiley and Sons, Inc., New York, Part I., pp. 139-140, 1971.
- [10] YEBOAH, Y.D., LONGWELL, J.P., HOWARD, J.B., PETERS, W.A., Effect of Calcined Dolomite on the Fluidized Bed Pyrolysis of Coal, Ind.Eng. Chem. Process Des. Dev., Vol.19, No.4, pp.646-653, 1980.
- [11] BROTHERS, J.A., STORZOMSKI, J.J., Reaction of Pyritic Sulfur in Coal With Lime and Calcined Dolomite During the Coking Process, Fuel, 55 (4), pp.18-27, 1976.
- [12] ATSUKAWA, M., MISHIMOTO, Y., MATSUMOTO, K., Mitsubishi Heavy Industries Ltd. Technical Review, No.2, p.134, 1965.
- [13] PEARSON, J.L., NONHEBEL, G., ULANDER, P.H.N., J.Inst.No.8, p.119, 1935.

- [14] STRAUSS, W., Industrial Gas Cleaning, Pergamon Press, New York, pp.96-103, 1966.
- [15] MÜNZNER, H., BONN, B., Sulfur Capturing Effectivity of Limestones and Dolomites in Fluidized Bed Combustion, 6 th. Int. Conf. pp.997-1003, 1980.
- [16] MERİÇBOYU, A.E., KÜÇÜKBAYRAK, S., DÜRÜS, B., KADIOĞLU, E., Size Reduction and Elutration Rates of Natural Sorbents During Fluidization, Int. J. Storing, Handling and Processing Powder, Vol.1, No.4, pp.373-376, 1989.
- [17] DÜRÜS, B., KÜÇÜKBAYRAK, S., MERİÇBOYU, A.E., KADIOĞLU, E., Particle Size Reduction of Natural Sorbent Materials due to Thermal Shock and Calcination, Int. J. Storing, Handling and Processing Powder, Vol.2, No.1, pp.31-35, 1990.
- [18] ERSOY-MERİÇBOYU, A., Doğal Sorbentlerin Kalsinasyon ve Sülfatasyon Tepkimesinin Kinetik İncelenmesi, Doktora Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, 1992.
- [19] BOYNTON, R.S., Chemistry and Technology of Lime and Limestone, John Wiley and Sons., Inc., Second Edition, New York, pp.7-190, 1980.
- [20] GROUT, F.F., Petrography and Petrology, Mc Graw-Hill Company, New York, 1932.
- [21] BETECHTIN, A.G., Deutsche Redaktion: Leutwein, H.F., SOMER, M., PRESCHER, H., TÖLLE, H., Lehrbuch der Speziellen Mineralogie, Porta-Verlag, München, pp.346-356, 1957.
- [22] OTHMER, K., Encyclopedia of Chemical Technology, Vol.14, Third Edition, John Wiley and Sons., Inc., New York, pp.343-381, 1978.
- [23] KRAUS, E.H., HUNT, W.F., RAMSDELL, L.S., Mineralogy, an Introduction to the Study of Minerals and Crystals, New York, pp.325-351, 1959.
- [24] KRAUS, E.H., HUNT, W.F., Tables for the Determination of Minerals, Mc Graw-Hill Company, New York, pp.84-231, 1930.
- [25] KÖHLER, A., Das Bestimmen der Minerale, Springer-Verlag, Wien, pp.93-99, 1949.
- [26] KLEBER, W., BOUVIER, H., Tabellen zum Bestimmen von Mineralien nach ausseren Kennzeichen, Co. Verlag, Bonn, pp.90-93, 1948.
- [27] NIGGLI, P., NIGGLI, E., Gesteine und Minerallagerstätten, Verlag Birkhäuser, Basel, pp.440-449, 1952.
- [28] DEER, W.A., HOWIE, R.A., ZUSSMAN, J., Rock Forming Minerals, Vol.5, Non Silicates, Longman Group Ltd., London, pp. (230-238)- (279-288), 1962.

- [29] BATHURST, R.G.C., Carbonate Sediments and Their Diagenesis, Elsevier Publishing Company, Amsterdam, pp.238-239, 1971.
- [30] WILLIAMS, H., TURNER, F.J., GILBERT, C.M., Petrography, W.H., Freeman and Company, San Francisco, pp.349-356, 1955.
- [31] KLOCKMANN, F., Lehrbuch der Mineralogie, Verlag von Ferdinand Enke, Stuttgart, pp.394-399, 1903.
- [32] Türkiye Maden Envanteri, M.T.A. Yayınları, No.179, pp.36-74, Ankara, 1980.
- [33] APAYDIN, N., ERSEÇEN, N., Türkiye'nin Bilinen Maden ve Mineral Kaynakları, M.T.A. Enstitüsü Plan ve Koordinasyon Dairesi Türkiye Maden Envanter Servisi, pp.24-46, Ankara, 1981.
- [34] Türkiye Madencilik Faaliyetleri ve İstatistikleri, M.T.A. Yayınları, No. 140, pp.30-567, 1957.
- [35] ULLMANN, Encyklopädie der Technischen Chemie, Verlag Chemie, Weinheim, Band. 13, pp.497-500, 1977.
- [36] JOHNSTON, J., J. Amer. Chem. Soc., Vol.32, p.938, 1910, (Kaynak 19).
- [37] MITCHELL, J., J. Amer. Chem. Soc., Vol.123, p.1055, 1923, (Kaynak 19).
- [38] MARC and SIMEK, Z. Anorg. Chem., Vol.82, p.17, 1913, (Kaynak 19).
- [39] AZBE, V.J., Rock Prod., p.68, Sept. 1944, (Kaynak 19).
- [40] BOLE and SHAW, J. Amer. Ceram. Soc., Vol.5, p.817, 1922, (Kaynak 19).
- [41] AZBE, V.J., ASTM Symposium on Lime, p.15, 1939. (Kaynak 19).
- [42] HEDIN, R., Changes Occurring in the Limestone During Heating Before Calcination, Swed. Cem. Conc. Res. Inst. Bull., 23, p.34, 1954, (Kaynak 19).
- [43] FOSTER, R.S., M.I.T. Research Report to the National Lime Association, 1946, (Kaynak 19).
- [44] HEDIN, R., Investigation of the Lime Burning Processes, Swed. Cem. Conc. Res. Inst. Bull., 32, 1960. Condensation in "Structural Processes in the Dissociation of CaCO_3 " (Azbe Award No.2), Nat. Lime Ass. Bull. 1961, (Kaynak 19).
- [45] MURRAY, J., FISCHER, H., SABEAN, D., Proc. ASTM, 1263, 1950, (Kaynak 19).
- [46] MURRAY, J.A., Summary of Fundamental Research on Lime, National Lime Association, 1956, (Kaynak 19).

- [47] RAY, K.W. and MATHERS, F.C., I.E.Chem., 20, pp.415-419, 1928, (Kaynak 19).
- [48] MURRAY, J.A., et al., J. Amer. Ceram. Soc., 37, No.7, pp. 323-328 ,1954, (Kaynak 19).
- [49] MAYER, R., STOWE, R., Physical Characterization of Limestone and Lime (Azbe Award No.4A), National Lime Association, 1964, (Kaynak 19).
- [50] MÜNZNER, H., BONN, B., SCHILLING, H.D., Reduction of Sulphur Dioxide Emission by Addition of Limestone in Fluidized Bed Combustion, Ger. Chem., Eng., No.8, pp.104-112, 1985.
- [51] KISSINGER, H.E., Reaction Kinetics in DTA, Analytical Chemistry, 29, pp. 1702- 1706, 1957.
- [52] WENTLANDT, W.W., Thermal Analysis, John Wiley and Sons, Inc., Third Edition, New York, p.9, pp.57-83, 1986.
- [53] KEATTCH, C.J., DOLLIMORE, D., An Introduction to Thermogravimetry, Sec.Ed., Heyden, London, pp.41-47, 1975.
- [54] FLYNN, G.H., WALL, L.A., J. Res. Nat. Bur. Stand., A70, p.487, 1960.
- [55] DOYLE, C.D., J. Appl. Polymer Sci., 5, p.285, 1961, 6, p.639, 1962.
- [56] HOROWITZ, H.H., METZGER, G., A New Analysis of Thermogravimetric Traces, Anal. Chem., 35, pp.1464-1468, 1963.
- [57] COATS, A.W., REDFERN, J.P., Kinetic Parameters From Thermogravimetric Data, Nature, Vol.201,p.68, 1964.
- [58] OZAWA, T., Bull. Chem. Soc. Japan, 38, p.1881, 1965.
- [59] OZAWA, T., J. Thermal Anal., 2, p.301, 1970.
- [60] ARCHER, B.N.N., BRINDLEY, G.W. and SHARP, J.H., Proc.Int.Clay Conf., Vol.1, p.67, Jerusalem, 1966.
- [61] SHARP, J.H., WENTWORTH, S.A., Kinetic Analysis of Thermogravimetric Data, Anal. Chem., Vol.41, pp.2060-2062, 1969.
- [62] FREEMAN, E.S., CARROLL, B., The Application of Thermoanalytical Techniques to Reaction Kinetics. The Thermogravimetric Evaluation of the Kinetics of the Decomposition of Calcium Oxalate Monohydrate, J. Phy. Chem., Vol.62, pp.394-397, 1958.
- [63] DHARWADKAR, S.R., KARKHANAVALA, M.D., Calculation of Activation Energy of Decomposition Reactions From Thermogravimetric Analysis, Thermal Analysis, Vol.II, Academic Press, New York, pp.1049-1059, 1969 (SCHWENKER,Jr., GARN, P.D., Eds.).

- [64] ZSAKO, J., J. Therm. Anal., 8, p.593, 1975.
- [65] ZSAKO, J., ZSAKO, Jr.J., J. Therm. Anal., 19,p.333, 1980.
- [66] DOYLE, C.D., Nature, Vol.207, p.290, 1965.
- [67] SENUM, G.I., YANG, R.T., J. Therm. Anal., 11,p.445, 1977.
- [68] BONN, B., MÜNZNER, H., Sulphur Capture With Limestones in Fluidized Bed Combustion, Fluidized Comb. Systems and Applications, Proceedings of the Institute of Energy's Int. Conf. in London, pp.1-7, Nov. 1980.
- [69] LEE, D.D., GEORGAKIS, C., A Single Particle Size Model for Sulfur Retention in Fluidized Bed Combustion, A.I.Ch.E. Journal, Vol.27, No.3, pp.472-481, 1981.
- [70] JOHNSON, I., SHEARER, J., SNYDER, R., VOGEL, G. J., Factors Limiting Limestone Utilization Efficiency in Fluidized Bed Combustors, 13 th. Energy Conv. Eng. Conf., Vol.1, pp. 523-528, 1978.
- [71] LALLAI, A., MURA, G., VIOLA, A., GIOGIA, F., Removal of Sulfur During the Combustion of Coal by Adding Limestone, Inter. Chem. Eng., Vol.19, No.3, pp.445-453, 1979.
- [72] REID, W.T., Basic Factors in the Capture of Sulfur Dioxide by Limestone and Dolomite, J. Eng. for Power, Trans. ASME. Ser.A, Vol.92, p.11, 1970.
- [73] FIELDS, R.B., BURDETT, N.A., DAVIDSON, J.F., Reaction of Sulfur Dioxide with Limestone Particles: The Influence of Sulfur Trioxide, Trans. I. Chem. Eng., Vol.57, pp.276-280, 1979.
- [74] HATFIELD, J.D., DIM, Y.K., MULLINS, R.C., Mc CLELLAN, G.H., Investigation of the Reactivities of Limestone to Remove Sulfur Dioxide From Flue Gas, NTIS Publication No.PB 202,407, 1970.
- [75] CHRISTMAN, P.G., EDGAR, T.F., The Kinetics and Product Distribution of the $\text{CaO}_{(\text{s})}/\text{SO}_{2(\text{g})}$ Reaction, Proceedings of 75 th. Annual A.I.Ch.E. Meeting, New Orleans, 1981.
- [76] INGRAHAM, T.R., MARIER, P., Mechanism of the Absorption of SO_2 by Limestone, J. Air Pollution Control Association, Vol.21, No.6, p.347, 1971.
- [77] POTTER, A.E., Sulfur Oxide Capacity of Limestones, Amer. Ceram. Soc. Bull., Vol.48, pp.855-858, 1969.
- [78] FALKENBERRY, H.L., SLACK, A.V., SO_2 Removal by Limestone Injection, Chem. Eng. Prog., Vol.65, No.12, pp.61-66, 1969.

- [79] BORGWARDT, R.H., HARVEY, R.D., Properties of Carbonate Rocks Related to SO_2 Reactivity, Environ. Sci. Tech., Vol.6, No.4, pp.350-360, 1972.
- [80] MC CLELLAN, G.H., HUNTER, S.R., SCHEIB, R.M., X-Ray and Electron Microscope Studies of Calcined and Sulfated Limestones, In the Reaction Parameters of Lime, Spec. Tech. Publ., No.472, Amer. Soc. For Testing and Materials, pp.32-66, New York, 1970.
- [81] BORGWARDT, R.H., Kinetics of the Reaction of SO_2 with Calcined Limestone, Environ. Sci. Tech., Vol.4, pp.56-63, 1970.
- [82] HARTMAN, M., Sulfur Dioxide Reactivity of Commercial Limestones, Collect. Czech. Chem. Commun., Vol.40, pp.1466-1477, 1975.
- [83] HARTMAN, M., PATA, J., COUGHLIN, R.W., Influence of Porosity of Calcium Carbonates on Their Reactivity with Sulfur Dioxide, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., Vol.17, No.4, 1978.
- [84] BURDETT, N.A., The Mechanism of the Sulphation of Limestone During Fluidized Bed Desulfurisation, Fluidized Combustion: Systems and Applications, Proc. of the Inst. of Energ., Int. Conf. in London, (Nov. 1980).
- [85] BHATIA, S.K., Analysis of Distributed Pore Closure in Gas-Solid Reactions, A.I.Ch.E. Journal, Vol.31, No.4, pp.642-648, 1985.
- [86] CHROSTOWSKI, J.W., GEORGAKIS, C., A Pore Plugging Model for Gas-Solid Reactions, ACS Symposium, Series, No.65, pp.225-230, 1978.
- [87] GEORGAKIS, C., CHANG, C.W., SZEKELY, J., A Changing Grain Size Model for Gas-Solid Reactions, Chem. Eng. Science, Vol.34, pp.1072-1075, 1979.
- [88] RAMACHANDRAN, P.A., SMITH, J.M., A Single - Pore Model for Gas-Solid Noncatalytic Reactions, A.I.Ch.E. Journal, Vol.23, No.3, pp.353-361, 1977.
- [89] CIAMBELLI, P., LUCARELLI, D., VALENTINO, R., Sulphur Dioxide Reactivity of Carbonate Rocks, 3. Influence of Porosity and Purity of Sorbents, Fuel, Vol.64, pp.816-820, 1985.
- [90] SOTIRCHOS, S.V., YU, H.C., Mathematical Modelling of Gas-Solid Reactions with Solid Product, Chem. Eng. Sci., Vol.40, p.2039, 1985.
- [91] YU, H.C., SOTIRCHOS, S.V., A Generalized Pore Model for Gas Solid Reactions with Pore Closure Behaviour, A.I.Ch.E. Journal. Vol.33, p.382, 1987.

- [92] PIGFORD, R.L., SLIGER, G., Rate of Diffusion Controlled Reaction Between a Gas and a Porous Solid Sphere, Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev., Vol.12, pp.85-91, 1973.
- [93] BHATIA, S.K., PERLMUTTER, D.D., The Effect of Pore Structure on Fluid-Solid Reactions: Application to the SO₂-Lime Reaction, A.I.Ch.E. Journal, Vol.27, pp.226-234, 1981.
- [94] BORGWARDT, R.H., BRUCE, K.R., Effect of Specific Surface Area on the Reactivity of CaO with SO₂, IERL-RTP Paper, Research Triangle Park, NC, 1984.
- [95] SNOW, M.J.H., LONGWELL, J.P., SAROFIM, A.F., Direct Sulfation of Calcium Carbonate, Ind. Eng. Chem. Res., Vol.27, No.2, pp.268-273, 1988.
- [96] KIM, H., PARK, D., Reactivity of Calcined Limestone and Dolomite with Sulfur Dioxide, Korean J. Chem. Eng., 4 (2), pp.143-148, 1987.
- [97] SZEKELY, J., EVANS, J.W., A Structural Model for Gas-Solid Reactions with a Moving Boundary, Chem. Eng. Sci., Vol.25, pp.1091-1107, 1970.
- [98] SZEKELY, J., EVANS, J.W., A Structural Model for Gas-Solid Reactions with a Moving boundary II. The Effect of Grain Size, Porosity and Temperature on the Reaction of Porous Pellets, Chem. Eng. Sci., Vol.20, pp.1901-1913, 1971.
- [99] BHATIA, S.K., PERLMUTTER, D.D., A Random Pore Model for Fluid-Solid Reactions: I. Isothermal, Kinetic Control A.I.Ch.E. Journal, Vol.26, pp.379-386, 1980.
- [100] BHATIA, S.K., PERLMUTTER, D.D., A Random Pore Model for Fluid-Solid Reactions: II. Diffusion and Transport Effects, A.I.Ch.E. Journal, Vol.27, pp.247-254, 1981.
- [101] BHATIA, S.K., PERLMUTTER, D.D., Effect of Product Layer on the Kinetics of the CO₂-Lime Reaction, A.I.Ch.E. Journal, Vol.29, pp.79-86, 1983.
- [102] SIMONS, G.A., GARMAN, A.R., BONI, A.A., The Kinetic Rate of SO₂ Sorption by CaO, A.I.Ch.E. Journal, Vol.33, pp.211-217, 1987.
- [103] HARTMAN, M., TRNKA, O., Influence of Temperature on the Reactivity of Limestone Particles with Sulfur Dioxide, Chem. Eng. Sci., Vol.35, pp. 1189-1194, 1980.
- [104] HARTMAN, M., HEJNA, J. and BERAN, Z., Application of the Reaction Kinetics and Dispersion Model to Gas-Solid Reactors for Removal of Sulfur Dioxide from Flue Gas, Chem. Eng. Sci., Vol.34, pp.475-483, 1979.

- [105] HARTMAN, M., Comparison of Various Carbonates as Absorbents of Sulfur Dioxide from Combustion Gases, *Int. Chem. Eng.*, Vol.18, No.4, p.712, 1978.
- [106] HARTMAN, M., COUGHLIN, R.W., Reaction of Sulfur Dioxide with Limestone and the Grain Model, *A.I.Ch.E. Journal*, Vol.22, No.3, pp.490-497, 1976.
- [107] HARTMAN, M., COUGHLIN, R.W., Reaction of Sulfur Dioxide with Limestone and the Influence of Pore Structure, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, Vol.13, No.3, pp.248-253, 1974.
- [108] DOĞU, T., The Importance of Pore Structure and Diffusion in the Kinetics of Gas-Solid Noncatalytic Reactions: Reaction of Calcined Limestone with SO_2 , *Chem. Eng. J.*, Vol.21, pp.213-222, 1981.
- [109] SZEKELY, J., EVANS, J.W., SONN, H.Y., *Gas Solid Reactions*, 1st ed., Academic Press, New York, Chapters 3-4, 1976.
- [110] LEVENSPIEL, O., *Chemical Reaction Engineering*, John Wiley Sons, Inc., New York, 1972.
- [111] HAJALIGOL, M.R., LONGWELL, J.P., SAROFIM, A.F., Analysis and Modelling of the Direct Sulfation of CaCO_3 , *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol.27, No.12, pp.2203-2210, 1988.
- [112] SHAABAN, A.F., Determination of the Kinetic Parameters of the Reaction Between SO_2 and CaO Using the Thermogravimetric Technique, *Thermochim. Acta*, 180, pp.9-21, 1991.
- [113] SHEARER, J.A., SMITH, G.W., MYLES, K.M., JOHNSON, J., Hydration Enhanced Sulfation of Limestone and Dolomite in the Fluidized Bed Combustion of Coal, *Journal of the Air Pollution Control Association*, Vol.30, No.6, pp.684-688, June, 1980.
- [114] SHEARER, J.A., SMITH, G.W., MOULTON, D.S., SMYK, M.B., MYLES, K.M., SWIFT, W.M., JOHNSON, I., Hydration Process for Reactivating Spent Limestone and Dolomite Sorbents for Reuse in Fluidized Bed Coal Combustion,
- [115] JOHNSON, I., Sorbent Utilization, Enhancement and Regeneration, DOE/WVK Conference on Fluidized Bed Combustion System, Design and Operation, Morgantown, West Virginia, pp.333-362, October 27-29, 1980.
- [116] BARDAKÇI, T., The Effect of Sodium Chloride on the Surface Area of Calcined Limestone. Part I., *Thermochimica Acta*, Vol.106, pp.35-42, 1986.
- [117] BARDAKÇI, T., Diffusional Study of the Effect of Sodium Chloride on Limestone Sulfation in Fluidized Bed Combustion Part II., *Thermochimica Acta*, Vol.106, pp.43-50, 1986.

- [118] SHEARER, J., JOHNSON, I., TURNER, C.B., Effects of Sodium Chloride on Limestone Calcination and Sulfation in Fluidized Bed Combustion, *Environmental Science & Technology*, Vol.13, No.9, pp.1113-1118, September 1979.
- [119] SHEARER, J., TURNER, C., JOHNSON, I., The Mechanism of the Salt Additive Effect on the SO₂ Reactivity of Limestone, Argonne National Laboratory, Proceedings of the Fifth Int. Conf. on F.B.C., Vol.II, Washington, D.C., 12-14 December, 1977.
- [120] SHEARER, J., JOHNSON, I., TURNER, C., The Effects of CaCl₂ on Limestone Sulfation in Fluidized Bed Coal Combustion, *Thermochimica Acta*, Vol.35, pp.105-109, 1980.
- [121] VAN HOUTE, G., RODRIQUE, L., GENET, M., DELMAN, B., Kinetics of the Reaction of Calcium Sulfite and Calcium Carbonate with Sulfur Dioxide and Oxygen in the Presence of Calcium Chloride, *Environmental Science & Technology*, Vol.15, No.9, pp. 327-332, March 1981.
- [122] RAKES, S.L., JOSEPH, G.T., LORRAIN, J.M., Performance of Sorbents with and without Additives, Injected into a small Innovative Furnace, 1st Joint Symposium on Dry SO₂ and Simultaneous SO₂/NO_x Control Technologies, San Diego, California, pp.1- 13, November 13, 1984.
- [123] HUANG, J.M., DAUGHERTY, K.E., Catalytic Effect of Alkali Carbonates on the Calcination of Calcium Carbonate, *Thermochimica Acta*, Vol.115, pp.57-62, 1987.
- [124] HUANG, J.M., DAUGHERTY, K.E., Lithium Carbonate Enhancement of the Calcination of Calcium Carbonate: Proposed Extended-Shell Model, *Thermochimica Acta*, Vol.118, pp.135-141, 1987.
- [125] CHOPRA, O.K., SMITH, G.W., LENC, J.F., SHEARER, J.A., MYLES, K.M., JOHNSON, I., Effects of Salt Treatment of Limestone on Sulfation and on the Corrosion Behaviour of Materials in AFBC Systems, Argonne National Laboratory, pp.496-503, 1978.
- [126] WIECZOREK-CIUROWA, K., LAJUNEN, L.H.J., KOKKONEN, P., Catalytic Effect of Sodium Chloride on Limestone Calcination and Sulphation-Electron Microscopy and EDS Studies, *Journal of Thermal Analysis*, Vol.35, pp.361-369, 1989.
- [127] DAVINI P., De MICHELE, G., GHETTI, P., An Investigation of the Influence of Sodium Chloride on the Desulphurization Properties of Limestone, *Fuel*, Vol.71, July, pp.831- 834, 1992.
- [128] BANDI, W.R., KRAPF, G., The Effect of CO₂ Pressure and Alkali Salt on the Mechanism of Decomposition of Dolomite, *Thermochimica Acta*, vol.14, pp.221-243, 1976.

- [129] WIECZOREK-CIUROWA, K., PAULIK, J., PAULIK, F., Influence of Foreign Materials Upon the Thermal Decomposition of Dolomite, Calcite and Magnesite. Part I. Influence of Sodium Chloride, *Thermochimica Acta*, Vol.38, pp.157-164, 1980.
- [130] LI, M.Q., MESSING, G.L., Chloride Salt Effects on the Decomposition of Dolomite, *Thermochimica Acta*, Vol.68, pp.1-8, 1983.
- [131] LI, M.Q., MESSING, G.L., Fluoride Salt Effects on the Decomposition of Dolomite, *Thermochimica Acta*, Vol.78, pp.9-16, 1984.
- [132] MORAN, D.L., ROSTAM-ABADI, M., HARVEY, R.D., FROST, R.R., Prep. Pap. Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem., vol.32, No.4, pp.508-516, 1987.
- [133] MONTAGNA, J.C., SWIFT, W.M., SMITH, G.W., VOGEL, G.J., JONKE, A.A., Regeneration of Sulfated Dolomite by Reductive Decomposition with Coal in a Fluidized Bed Reactor, *AIChE Symposium Series, American Institute of Chemical Engineers, Fluidization: Application to Coal Conversion Processes 176*, Vol.74, 1978.
- [134] MONTAGNA, J.C., LENC, F.L., VOGEL, G.J., JONKE, A.A., Regeneration of Sulfated Dolomite from Coal-Fired FBC Process by Reductive Decomposition of Calcium Sulfate in a Fluidized Bed, *Ind. Eng. Chem., Process Des.Dev.*, Vol.16, No.2, pp.230-236, 1977.
- [135] YAUVERBAUM, L., *Fluidized Bed Combustion of Coal and Waste Materials*, Noyes Data Corporation, New Jersey, 1977.
- [136] MONTAGNA, J.C., LENC G.J., VOGEL, G.J., THODOS, G., JONKE, A.A., Bench Scale Regeneration of Sulfated Dolomite and Limestone by Reductive Decomposition, *American Institute of Chemical Engineering Meeting, Chicago, Illinois, 28 Nov.-2 Dec.*, pp.393-423, 1976.
- [137] YANG, R.T., SHEN, M.S., A Regenerative Process for Fluidized Bed Combustion of Coal with Lime Additives, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, Vol. 18 , No.2, pp.312-316, 1979.
- [138] RUTH, L.A., HOKE, R.C., NUTKIS, M.S., Bertrand, R.R., Pressurized Fluidized Bed Coal Combustion and Sorbent Regeneration, 5th Int. Conf. on FBC, December, 12-14, pp.756- 774, 1977.
- [139] NEWBY, R.A., KATTA, S., KEAIRNIS, D.L., Evaluation of Sorbent Regeneration Processes for AFBC and PFBC, 5th Int. Conf. on FBC, December 12-14, pp.811-828, 1977.
- [140] HAMMONS, G., SKOPP, A., A Regenerative Limestone Process for Fluidized-Bed Coal Combustion and Desulfurization, *Proceedings of 2th Int. Conf. on FBC*, 4-7 Oct., Ohio, pp.1-9, 1970.

- [141] RUTH, L.A., Regeneration of the Sulfur Acceptor in Fluidized Bed Combustion, Fluidization, Cambridge University Press, pp.308-313, 1978.
- [142] ALBANESE, A.S., SETHI, D., STEINBERG, M., Regenerative Portland Cement Sorbents for Fluidized Bed Combustion of Coal, Brookhaven National Laboratory, New York, pp.1060-1068, 1981.
- [143] RUTH, L.A., Regeneration of CaSO_4 in FBC, 5th Int. Conf. on FBC, December 12-14, pp.425-437, 1977.
- [144] MONTAGNA, J.C., NUNES, F.F., SMITH, G.W., VOGEL, G.J., JONKE, A.A., High Temperature Fluidization and Limestone Regeneration for Fluid Bed Boilers, Coal Process. Technol., 4, pp.87-93, 1978.
- [145] CHEN, J.M., YANG, R.T., Fluidized-Bed Combustion of Coal with Lime Additives. Kinetics and Mechanism of Regeneration of the Lime Sorbent, Ind. Eng. Chem. Fundam., Vol.18, No.2, pp.134-138, 1979.
- [146] MONTAGNA, J.C., NUNES, F.F., SMITH, G.W., SMYK, E.B., TEATS, G., VOGEL, J., JONKE, A.A., Development of a Process for Regenerating Partially Sulfated Limestone from FBC Boilers, 5th Int. Conf. on FBC, December 12-14, pp.776-795, 1977.
- [147] VOGEL, G.J., MONTAGNA, J., SWIFT, W., JONKE, A.A., Experiences in Regenerating Sulfated Limestone from Fluidized-Bed Combustors, Fluidization, Cambridge University Press, pp.394-400, 1978.
- [148] CURRAN, G.P., FINK, C.E., GORIN, E., Coal-Based Sulfur Recovery Cycle in Fluidized - Lime - Bed Combustion, Fuel Gasification, Advances in Chemistry Series, 69, American Chemical Society, pp. 141-65, pp.5.1-5.12, 1967.
- [149] HAMMONS, G.A., SKOPP, A., A Regenerative Limestone Process for Fluidized Bed Coal Combustion and Desulfurization, AIChE Symposium Series No.126, Vol.68, pp.252-257, 1971.
- [150] Annual Book of ASTM Standards, Part 13, Method C-25-72, 1977.
- [151] Merck Reagent, Complexometric Assay Methods with Titriplex, pp. (30-47), (72-73), 1982.
- [152] WASHBURN, E.W., Physical Review, 17, p.273, 1921.
- [153] BAGHCI, T.P., SEN, P.K., Combined Differential and Integral Method for Analysis of Non-Isothermal Kinetic Data, Thermochemica Acta, 51, pp.175-189, 1981.
- [154] CRIADO, J.M., ORTEGA A., GOTOR, F., Correlation Between the Shape of Controlled-Rate Thermal Analysis Curves and the Kinetics of Solid-State Reactions, Thermochemica Acta, 157, pp.171-179, 1990.

- [155] ROMERO, A., CALVO, E.G., LETON, P., ARRANZ, M.A., A Differential Methods for Kinetics of Non-Isothermal Solid Decomposition, *Thermochimica Acta*, 182, pp.235-241, 1991.
- [156] POPESCU, C., ALEXANDESCU, R., MORJAN, I., POPESCU, M., Solid Decomposition Reactions Induced by Laser: The Use of a Non-Isothermal Kinetic Model, *Thermochimica Acta*, 184, pp.73-80, 1991.
- [157] CARP, O., SEGAL, E., BASIC Programm to Discriminate Among Mechanisms of Solid-Gas Decomposition, *Thermochimica Acta*, 185, pp. 111-127, 1991.
- [158] CHEN, D., GAO, X., DOLLIMORE, D., The application of Non-Isothermal Methods of Kinetic Analysis to the Decomposition of Calcium Hydroxide, *Thermochimica Acta*, 215, pp. 65-82, 1993.
- [159] YU-TING, Z., JIAN-HUA, Z., TONG-SHAN, S., ZHAO-HE, Y., Reduced Equations to Estimate Kinetic Parameters From Non-Isothermal TG- DTG or DSC Curves, *Thermochimica Acta*, 223, pp. 101-108, 1993.
- [160] SZEKELY, J., EVANS, J.W., SONN, H.Y., Gas Solid Reactions, 1st ed., Academic Press, New York, Chapters 3-4, 1976.
- [161] ZHENG, J., YATES, J.G., ROWE, P.N., A Model for Desulphurization with Limestone in a Fluidized Coal Combustor, *Chem. Eng. Sci.*, 37, No.2, pp.167-174, 1982.
- [162] O'NEILL, E.P., KEAIRNS, D.L., KITTLE, W.F., A Thermogravimetric Study of the Sulfation of Limestone and Dolomite-The Effect of Calcination Conditions, *Thermochimica Acta*, 14, pp.209-220, 1976.

EK-A Sorbent Numunelerinin Yoğunluklarının Porozimetre Verilerinden Hesaplanması

Sorbent numunelerinin yoğunlukları, porozimetre verilerinden yararlanılarak aşağıdaki şekilde hesaplanmıştır:

Numune Ağırlığı	: M_1	(g)
Numune Kabı Ağırlığı	: M_2	(g)
Civa İle Doldurulmuş Numune Kabı Ağırlığı	: M_3	(g)
Numune Kabı + Numune Ağırlığı	: $M_4 = M_1 + M_2$	(g)
İçinde Numune Bulunan ve Civa İle Doldurulmuş Numune Kabı Ağırlığı	: M_5	(g)
Civanın Yoğunluğu	: D_{HG}	(g·cc ⁻¹)
Civanın Hacmi (Numunesiz Halde)	: $V_1 = (M_3 - M_2) / D_{HG}$	(cc)
Civanın Hacmi (Numuneli Halde)	: $V_2 = (M_5 - M_4) / D_{HG}$	(cc)
Numunenin Hacmi	: $V_3 = V_1 - V_2$	(cc)
Toplam Gözenek Hacmi	: V_4	(cc)
Numunenin Yığın Yoğunluğu	= M_1 / V_3	(g·cc ⁻¹)
Numunenin Görünür Yoğunluğu	= $M_1 / (V_3 - V_4)$	(g·cc ⁻¹)

EK-B Kinetik Değişkenlerin Hesaplanmasında Kullanılan Bilgisayar Programı

```

10 REM *****
20 REM ** BU PROGRAM, İZOTERMAL OLMAYAN TG VERİLERİNDEN
   YARARLANILARAK **
30 REM ** KİNETİK VE TERMODİNAMİK PARAMETRELERİN
   HESAPLANMASINI SAĞLAR
40 REM *****
50 KM=20:KEY OFF:CLS:LOCATE 10,10:INPUT "ÇALIŞACAĞINIZ NUMUNE
   ADI....";DOS$
60 PRINT TAB(30);DOS$:OPEN DOS$ FOR INPUT AS #1
70 INPUT #1,ND:CLOSE #1:CLS
80 DIM T(ND), W(ND), ALFA(ND), RATE(ND), KM$(KM), WR(ND), LGWR(ND),
   DLGWR(ND),LGRATE(ND),DLGRATE(ND),X(ND),Y(ND), PX(ND), GX(ND),
   B(ND),ZZD(250),MPE(250),MZ(250),G(ND),M(KM+1),E(KM),R(KM+1),
   Z(260), LGZ( KM+1),S(KM+1),K(250),PE(250),LZZD(KM+1),ZZMPE(KM),
   MNZZ(KM), C(KM)
90 DIM DELT(ND)
100 LOCATE 8,12:PRINT CHR$(201); STRING$(51,205); CHR$(187)
110 LOCATE 9,12:PRINT CHR$(186);TAB(30);:COLOR 8,7:PRINT " ANA
   MENÜ ";:COLOR 7,8:PRINT TAB(64);CHR$(186)
120 LOCATE 10,12:PRINT CHR$(204);STRING$(51,205);CHR$(185)
130 LOCATE 11,12:PRINT CHR$(186);TAB(64);CHR$(186)
140 FOR I=1 TO 7:READ A$(I):D=11+I
150 DATA "Freemann-Carroll's Treatment (1958)","Horowitz-Metzger's Treatment
   (1963)","Dharwadker's Treatment (1969)","Coats-Redfern's Treatment
   (1964)","Zsako-Zsako's Treatment (1958,1980)","Bütün Yöntemler ile
   Hesaplama","Programdan Çıkış"
160 IF I=1 THEN :LOCATE D,12:PRINT CHR$(186);" ";:COLOR 8,7:PRINT
   STRING$(48,0):LOCATE D,14:PRINT I;"-";A$(I);:COLOR 7,8:LOCATE
   D,64:PRINT CHR$(186):GOTO 180
170 LOCATE D,12:PRINT CHR$(186);TAB(14);I;"-";A$(I);TAB(64);CHR$(186)
180 NEXT I:LOCATE D+1,12:PRINT CHR$(186);TAB(64);CHR$(186)
190 LOCATE D+2,12:PRINT CHR$(200);STRING$(51,205);CHR$(188)
200 COLOR 8,7:LOCATE D+4,22:PRINT " YÖN TUŞLARI İLE HAREKET EDİNİZ
   "210 LOCATE D+5,21:PRINT " SEÇİM İÇİN <ENTER> TUŞUNA BASINIZ
   ":COLOR 7,8
220 I=1
230 K$=INKEY$:IF K$="" THEN 230
240 IF K$=CHR$(13) THEN 310
250 IF K$=CHR$(0)+"H" THEN :IF I=1 THEN C=I:I=I+6:GOSUB 290:GOTO 230:
   ELSE :C=I:I=I-1:GOSUB 290:GOTO 230
260 IF K$=CHR$(0)+"P" AND I=7 THEN :C=I:I=I-6:GOSUB 290:GOTO 230
270 IF K$=CHR$(0)+"P" THEN :C=I:I=I+1:GOSUB 290:GOTO 230
280 GOTO 230
290 COLOR 7,8:LOCATE 11+C,14:PRINT STRING$(49,0):LOCATE 11+C,14:
   PRINT C; "-";A$(C)
300 COLOR 8,7:LOCATE 11+I,14:PRINT STRING$(49,0):LOCATE 11+I, 14:
   PRINT I; "-";A$(I):COLOR 7,8:RETURN
310 REM ** YAPILMAK İSTENEN İŞLEMLERE GEÇİŞİ SAĞLAYAN BÖLÜM **
320 IF I=7 THEN END
330 IF I=6 THEN DNG=5 ELSE DNG=1
340 GOSUB 190:"VERİLERİN YÜKLENMESİ"

```

```

350 FOR K=1 TO DNG:IF I=6 THEN :RESTORE 1900:GOSUB 1900: SCN=K:
CLS: LOCATE 13,20:PRINT A$(K):PRINT :PRINT TAB(18)"HESAPLAMA
YAPIYORUM..BİRAZ BEKLEYİNİZ..": ELSE SCN=I
360 IF SCN=1 THEN GOSUB 880
370 FOR JJ=1 TO KM:IF SCN=1 THEN 410
380 GOSUB 1670
390 ON SCN GOSUB 880,970,970,1020,1080
400 IF SCN=5 THEN LZZD(JJ)=LZZD:E(JJ)=ZZMPE:LGZ(JJ)=MNZZ:GOTO 440
410 GOSUB 1290 :Regresyon Analizi
420 GOSUB 1470 :Kinetik Parametrelerin Hesaplanması
430 IF SCN=1 THEN 470
440 NEXT JJ
450 IF SCN=5 THEN GOSUB 780 ELSE GOSUB 830
460 GOSUB 1570 :Termodinamik Hesaplamalar
470 REM *** BULUNAN SONUÇLAR YAZDIRILIYOR... ***
480 CLS:LOCATE 10,30:PRINT "1- EKRAN ÇIKIŞI":PRINT TAB(30)"2- YAZICI
ÇIKIŞI":PRINT :PRINT TAB(33)"SEÇİMİNİZ..?..":INPUT "",YAZ
490 IF YAZ=1 OR YAZ=2 THEN :ON YAZ GOTO 510,700:ELSE 490
500 REM ** SONUÇLARIN EKRANDAN İZLENDİĞİ BÖLÜM **
510 CLS:PRINT TAB(25);A$(I):PRINT STRING$(80,196)
520 IF SCN=1 THEN :PRINT TAB(9)" $\partial(1/T)$ "; TAB(25)" $\alpha$ ";
TAB(30)" $\partial(1/T)/\partial\text{Log}(1-\alpha)$ "; TAB(52);"Log( $d\alpha/dT$ )/Log( $1-\alpha$ )": PRINT
STRING$(80,196):ELSE 550
530 FOR J=2 TO ND:PRINT TAB(10)USING "###.#### ##.#### ##.####
####.####";DELT(J);ALFA(J);X(J);Y(J):NEXT J:PRINT STRING$(80,196)
540 IF SCN>1 AND SCN<>5 THEN :PRINT "KM n";TAB(13)"E [kJ/mol]
[kcal/mol]";TAB(38)"Log A";TAB(52)"m";TAB(62)"c";TAB(74)"r":PRINT
STRING$(80,196):ELSE 570
550 FOR J=1 TO KM:PRINT KM$(J);TAB(13)USING "####.## ###.## ###.##
###.#### ###.#### ##.####";E(J);E(J)*.239;LGZ(J);M(J);C(J);R(J):NEXT J
560 IF SCN=5 THEN :PRINT TAB(10)"KM n";TAB(23)"E [kJ/mol]";
TAB(35)"[kcal/mol]";TAB(46)"Log A";TAB(64)"Dm":PRINT STRING$(80,196):
ELSE 590
570 FOR J=1 TO KM:PRINT TAB(10)KM$(J);TAB(24)USING "####.## ####.##
####.## ###.####";E(J)*4.185;E(J);LGZ(J);LZZD(J):NEXT J
580 LOCATE 25,26:PRINT "DEVAM İÇİN <C> TUŞUNA BASINIZ"
590 K$=INKEY$:IF K$="c" OR K$="C" THEN 610 ELSE 600
600 CLS:PRINT :PRINT
610 IF SCN=1 THEN PRINT TAB(10)"Korelasyon Katsayısı r = "USING "###.####";
HV
620 F SCN>1 AND SCN<>5 THEN :PRINT TAB(10)"Maksimum Korelasyon
Katsayısı r = "USING "###.####";HV
630 IF SCN<=4 THEN PRINT TAB(10)"Eğim m = "USING "###.####";HM:PRINT
TAB(10)"Kayım c = "USING "###.####";HC:PRINT
640 IF SCN<>5 THEN PRINT TAB(10)"Aktivasyon Enerjisi E = ";HE;"kJ/mol
[";.239*HE;" kcal/mol "]"
650 IF SCN<>5 THEN PRINT TAB(10)"Frekans Faktörü Log A = "USING
"###.####";HLGZ;:
660 IF SCN=1 THEN PRINT TAB(10)"Tepkime Mertebesi = ";USING "###.##";C
670 IF SCN>1 AND SCN<5 THEN PRINT TAB(10)"Kinetik Model = ";HKM$

```

```

680 IF SCN=5 THEN :PRINT TAB(10)"Minimum Standart Sapma Dm = "USING
    "###.###";LD:PRINT TAB(10)"Frekans Faktörü Log A = ";USING
    "###.###";LGA;:PRINT " 1/s";:ELSE 720
690 PRINT TAB(10)"Kinetik Model = ";HKM$:PRINT TAB(10)"Aktivasyon Enerjisi
    E = "; USING "####.###";HE*4.185;
700 PRINT " kJ/mol [";HE;" kcal/mol "]"
710 PRINT :PRINT :PRINT TAB(10)"Aktivasyon Entropisi S = "USING
    "####.##";S;:PRINT " J/mol"
720 PRINT TAB(10)"Aktivasyon "####.##";H;:PRINT " kJ/mol/K"
730 PRINT TAB(10)"Aktivasyon Serbest Enerjisi G = "USING "####.##";G;:
    PRINT " kJ/mol
740 LOCATE 23,25:PRINT "DEVAM İÇİN <C> TUŞUNA BASINIZ"
750 K$=INKEY$:IF K$="c" OR K$="C" THEN 770 ELSE 760
760 NEXT K:RUN
770 REM ** Minimum D Değerinin Hesaplandığı Bölüm **
780 HD=LZZD(1):LD=LZZD(1)
790 FOR MNM=1 TO KM
800 IF LZZD(MNM)<LD THEN LD=LZZD(MNM): HE=E(MNM): LGA=LGZ(MNM):
    HKM$=KM$(MNM)
810 NEXT MNM:RETURN
820 REM ** Maksimum r Değerinin Saptandığı Bölüm **
830 HV=0:LV=0
840 FOR MXM=1 TO KM
850 IF R(MXM)>HV THEN :HV=R(MXM): HM=M(MXM): HC=C(MXM):
    HE=E(MXM):HLGZ=LGZ(MXM):HKM$=KM$(MXM)
860 NEXT MXM:RETURN
870 REM * Freemann-Carroll's Treatment (1958) *
880 FOR J=1 TO ND
890 T(J)=(1/T(J))*1000:DELT(J)=T(J-1)-T(J)
900 WR(J)=1-ALFA(J): LGWR(J)=LOG(WR(J))/LOG(10): DLGWR(J)=
    LGWR(J-1) -LGWR(J)
910 LGRATE(J)=LOG(RATE(J))/LOG(10): DLGRATE(J)=LGRATE(J-1)-
    LGRATE(J)
920 NEXT J
930 FOR J=2 TO ND
940 X(J)=DELT(J)/DLGWR(J):Y(J)=DLGRATE(J)/DLGWR(J)
950 NEXT J:RETURN
960 REM * Horowitz-Metzger's Treatment (1963) ve Dharwadker's Treatment
    (1969)*
970 FOR J=1 TO ND
980 X(J)=T(J)-TS
990 Y(J)=LOG(ABS((G(J))))
1000 NEXT J:RETURN
1010 REM * Coats-Redfern's Treatment (1964) *
1020 FOR J=1 TO ND
1030 X(J)=(1/T(J))*1000
1040 IF KM=1 THEN Y(I)=LOG(G(J)/(LOG(10)*T(J)^2))/LOG(10)
1050 IF KM<>1 THEN Y(J)=LOG(ABS(G(J))/T(J)^2)/LOG(10)
1060 NEXT J:RETURN
1070 REM * Zsako-Zsako's Treatment (1958,1980) *
1080 PE=19000:COLOR 8,7
1090 FOR C=1 TO 181

```

```

1100 PE=PE+1000:LOCATE 16,53:PRINT JJ;PE
1110 FOR J=1 TO ND
1120 X(J)=PE/(1.9872*T(J))
1130 PX(J)=.43429*X(J)+LOG((X(J)+2)*(X(J)-16/(X(J)^2-4*X(J)+84)))/LOG(10)
1140 GX(J)=LOG(ABS(G(J)))/LOG(10)
1150 B(J)=GX(J)+PX(J)
1160 NEXT J
1170 MB=0:FOR J=1 TO ND:MB=MB+B(J):NEXT J
1180 ORTB=MB/ND
1190 B1=0:FOR J=1 TO ND:B1=B1+(B(J)-ORTB)^2:NEXT J
1200 DMD=SQR(B1/(ND*ORTB^2))
1210 Z=ORTB+LOG(8.314*Q)/LOG(10)-LOG(4.184*(PE/1000))/LOG(10)
1220 ZZD(C)=DMD:MPE(C)=PE/1000:MZ(C)=Z
1230 NEXT C
1240 HZZD=100:LZZD=100
1250 FOR MNM=1 TO 181
1260 IF ZZD(MNM)<LZZD THEN :LZZD=ZZD(MNM): ZZMPE=MPE(MNM):
      MNZZ=MZ(MNM)
1270 NEXT MNM:COLOR 7,8:RETURN
1280 REM * REGRESYON ANALİZİ YAPILIYOR *
1290 Z1=0:Z2=0:Z3=0:Z4=0:Z5=0
1300 IF SCN=1 THEN 1320 ELSE 1370
1310 FOR J=2 TO ND
1320 Z1=Z1+X(J):Z2=Z2+Y(J):Z3=Z3+X(J)*Y(J):Z4=Z4+X(J)^2:Z5=Z5+Y(J)^2
1330 NEXT J
1340 M=((ND-1)*Z3-Z1*Z2)/((ND-1)*Z4-(Z1^2)): C=(Z2-M*Z1)/(ND-1):
      D=SQR((Z4-Z1^2/(ND-1))/(Z5-(Z2^2)/(ND-1)))
1350 IF SCN=1 THEN 1420
1360 FOR J=1 TO ND
1370 Z1=Z1+X(J):Z2=Z2+Y(J):Z3=Z3+X(J)*Y(J):Z4=Z4+X(J)^2:Z5=Z5+Y(J)^2
1380 NEXT J
1390 M(JJ)=(ND*Z3-Z1*Z2)/(ND*Z4-Z1^2)
1400 C(JJ)=(Z2-M(JJ)*Z1)/ND:D=SQR((Z4-Z1^2/ND)/(Z5-Z2^2/ND))
1410 IF SCN=1 THEN R=-M*D
1420 IF SCN=4 THEN R(JJ)=-M(JJ)*D
1430 IF SCN=2 OR SCN=3 THEN R(JJ)=M(JJ)*D
1440 IF SCN=1 THEN HV=R:HM=M:HC=C
1450 RETURN
1460 REM * KİNETİK PARAMETRELER HESAPLANIYOR *
1470 IF SCN=1 THEN HE=-(8.3144*2.303)*M
1480 IF SCN=2 THEN E(JJ)=8.3144*(TS^2)*M(JJ)/1000
1490 IF SCN=3 THEN E(JJ)=8.3144*(TF-IT)*(IT^2)*M(JJ)/1000000
1500 IF SCN=4 THEN E(JJ)=-(8.3144*2.303)*M(JJ)
1510 IF SCN=1 THEN HLGZ=-((8.3144*TS)/HE)*(LOG(.4435)/LOG(10)- ALMX*
      (LOG(ALMX)/LOG(10)))
1520 IF SCN=2 OR SCN=3 THEN Z(JJ)=(Q*E(JJ)*1000/(8.3144*TS^2)) *
      EXP((E(JJ)*1000)/(8.3144*TS))
1530 IF SCN=4 THEN Z(JJ)=((Q*E(JJ)*1000)/8.3144)*EXP(C(JJ))
1540 IF SCN>1 OR SCN=4 THEN LGZ(JJ)=LOG(ABS(Z(JJ)))/LOG(10)
1550 RETURN
1560 REM * TERMODİNAMİK HESAPLAMALAR YAPILIYOR *
1570 PLANK=6.6262E-34

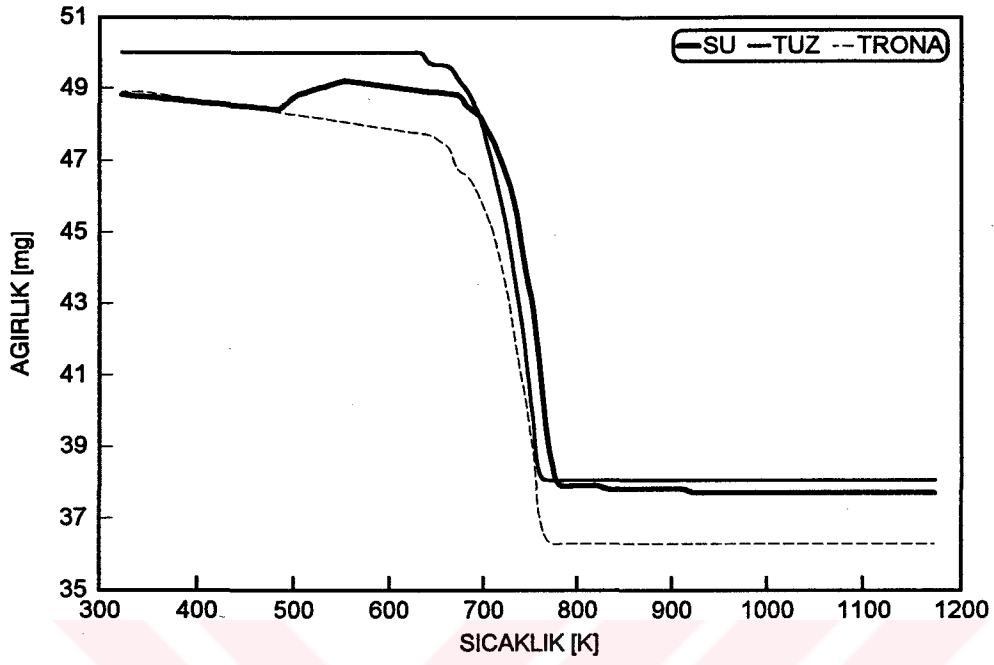
```

```

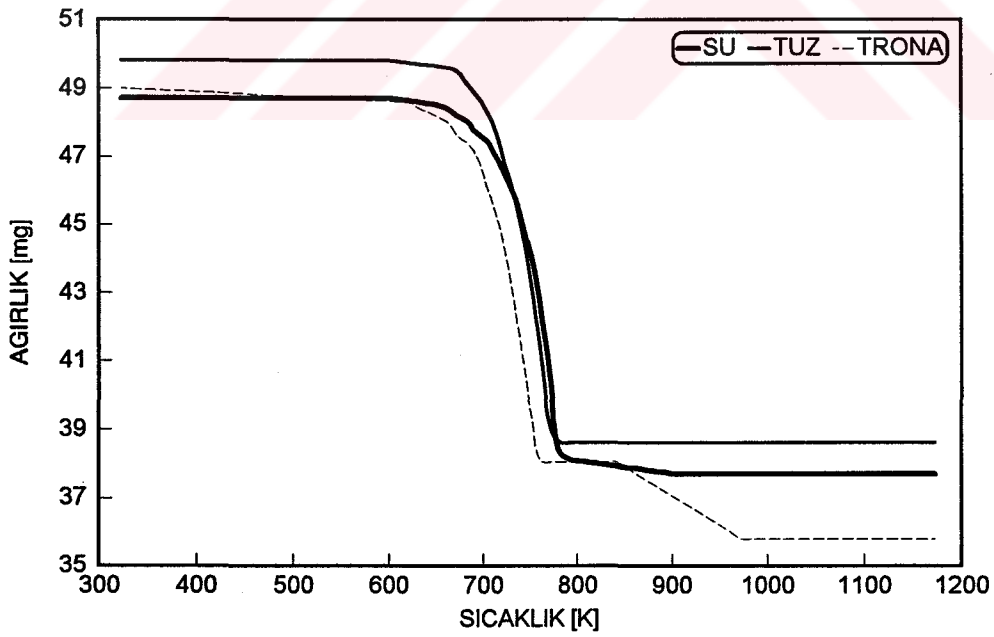
1580 BOLTZ=1.3807E-23
1590 IF SCN<>5 THEN S=(HLGZ+LOG(PLANK/(BOLTZ*TS))/LOG(10))*8.3144
1600 IF SCN=5 THEN S=(LGA+LOG(PLANK/(BOLTZ*TS))/LOG(10))*8.3144
1610 IF SCN<>5 THEN G=HE-S*TS/1000
1620 IF SCN=5 THEN G=HE*4.184-S*TS/1000
1630 IF SCN<>5 THEN H=HE-8.3144*TS/1000
1640 IF SCN=5 THEN H=HE*4.184-8.3144*TS/1000
1650 RETURN
1660 REM * FARKLI KİNETİK MODELLER VE g(α)'NİN HESAPLANMASI *
1670 FOR J=1 TO ND
1680 IF JJ=1 THEN G(J)=-1*LOG(1-ALFA(J))                :Fn n=1
1690 IF JJ=2 THEN G(J)=ALFA(J)                          :Fn n=0
1700 IF JJ=3 THEN G(J)=(1-(1-ALFA(J))^(2/3))/(2/3)      :Fn n=1/3
1710 IF JJ=4 THEN G(J)=(1-(1-ALFA(J))^(1/2))/(1/2)     :Fn n=1/2
1720 IF JJ=5 THEN G(J)=(1-(1-ALFA(J))^(1/3))/(1/3)     :Fn n=2/3
1730 IF JJ=6 THEN G(J)=(1-(1-ALFA(J))^(1/3))/(-1)      :Fn n=2
1740 IF JJ=7 THEN G(J)=1/(1-ALFA(J))^2                  :Fn n=3
1750 IF JJ=8 THEN G(J)=(1-(1-ALFA(J))^(1/2))            :R2
1760 IF JJ=9 THEN G(J)=(1-(1-ALFA(J))^(1/3))            :R3
1770 IF JJ=10 THEN G(J)=(-LOG(1-ALFA(J)))^(2/3)        :A1.5
1780 IF JJ=11 THEN G(J)=(-1*LOG(1-ALFA(J)))^(1/2)      :A2
1790 IF JJ=12 THEN G(J)=(-1*LOG(1-ALFA(J)))^(1/3)      :A3
1800 IF JJ=13 THEN G(J)=(-1*LOG(1-ALFA(J)))^(1/4)      :A4
1810 IF JJ=14 THEN G(J)=(1-ALFA(J))*(LOG(1-ALFA(J)))+ALFA(J) :D2
1820 IF JJ=16 THEN G(J)=(1-(1-ALFA(J))^(1/3))^2        :D3
1830 IF JJ=15 THEN G(J)=1-(2/3)*ALFA(J)-(1-ALFA(J))^(2/3) :D4
1840 IF JJ=17 THEN G(J)=LOG(ALFA(J)/(1-ALFA(J)))        :B1
1850 IF JJ=18 THEN G(J)=(-LOG(1-ALFA(J)))^2            :B2
1860 IF JJ=19 THEN G(J)=(-LOG(1-ALFA(J)))^3            :B3
1870 IF JJ=20 THEN G(J)=(-LOG(1-ALFA(J)))^4            :B4
1880 NEXT J:RETURN
1890 REM ** BU PROGRAMDA KULLANILAN FARKLI YÖNTEMLER İÇİN FARKLI
    KİNETİK **
1900 REM ** MODELLER KULLANILARAK KİNETİK PARAMETRELERİN
    HESAPLANMASI **
1910 REM ** İÇİN GEREKLİ TG VERİLERİNİN YÜKLENDİĞİ KISIM**
1920 OPEN DOS$ FOR INPUT AS #1
1930 INPUT #1,ND
1940 INPUT #1,Q,WO,RW,WF,IT,TS,TF,ALMX
1950 FOR J=1 TO ND
1960 INPUT #1,T(J),W(J),ALFA(J),RATE(J):NEXT J
1970 CLOSE #1
1980 KM=20:FOR J=1 TO KM:READ KM$(J):NEXT J
1990 DATA "Fn 1","Fn 0","Fn 1/3","Fn 1/2","Fn 2/3","Fn 2","Fn
    3","R2","R3","A1.5","A2","A3","A4","D2","D4","D3","B1","B2","B3","B4"
2000 RETURN

```

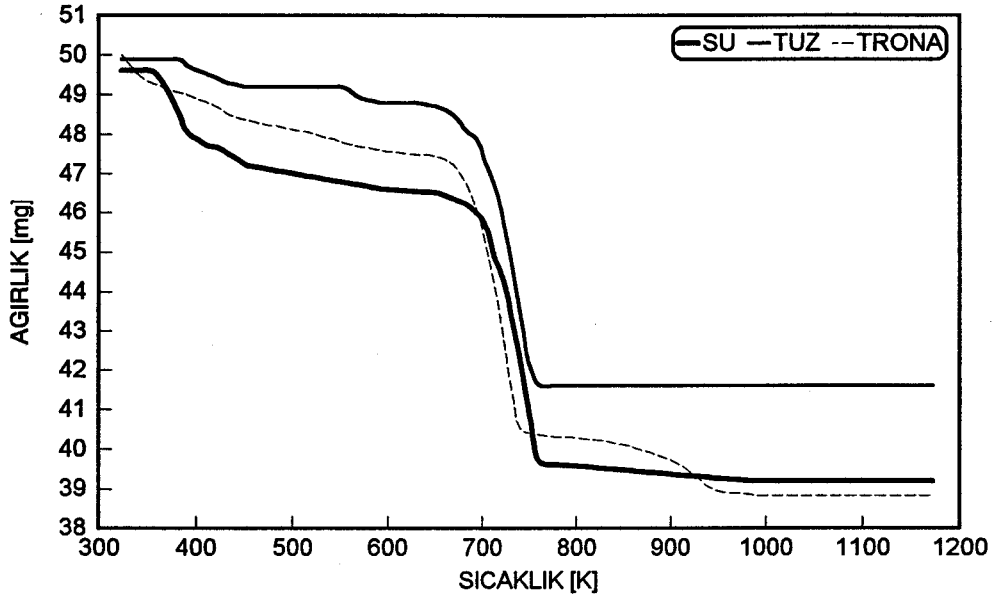
EK-C Aktive Edilmiş Sorbent Numunelerinin Azot Atmosferindeki
Bozunma Tepkimelerine Ait TG Eğrileri



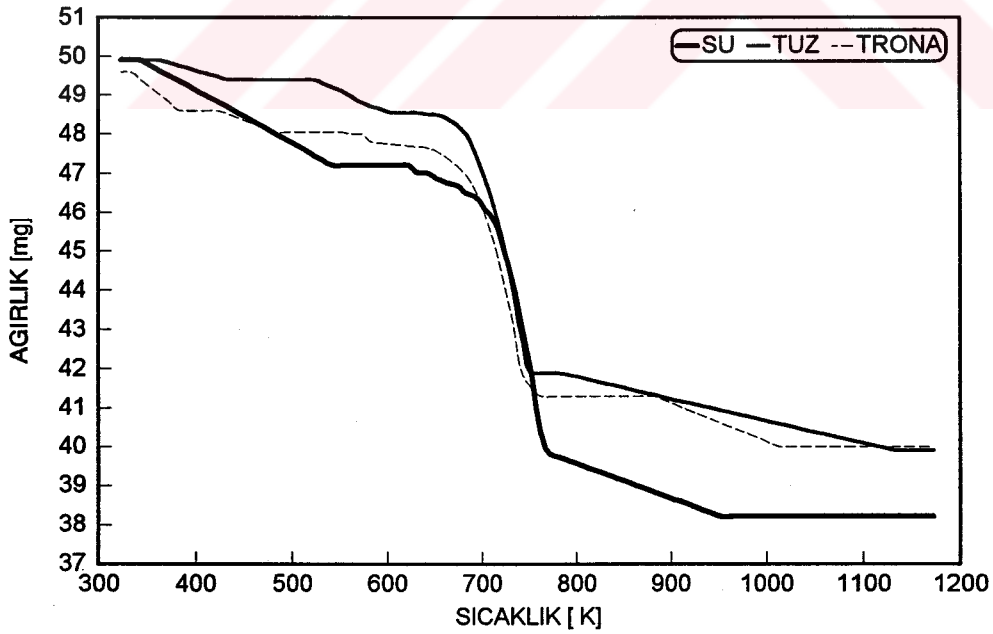
Şekil C1. Aktiflenmiş K04 Numunesinin Bozunma Tepkimelerinin TG Eğrileri



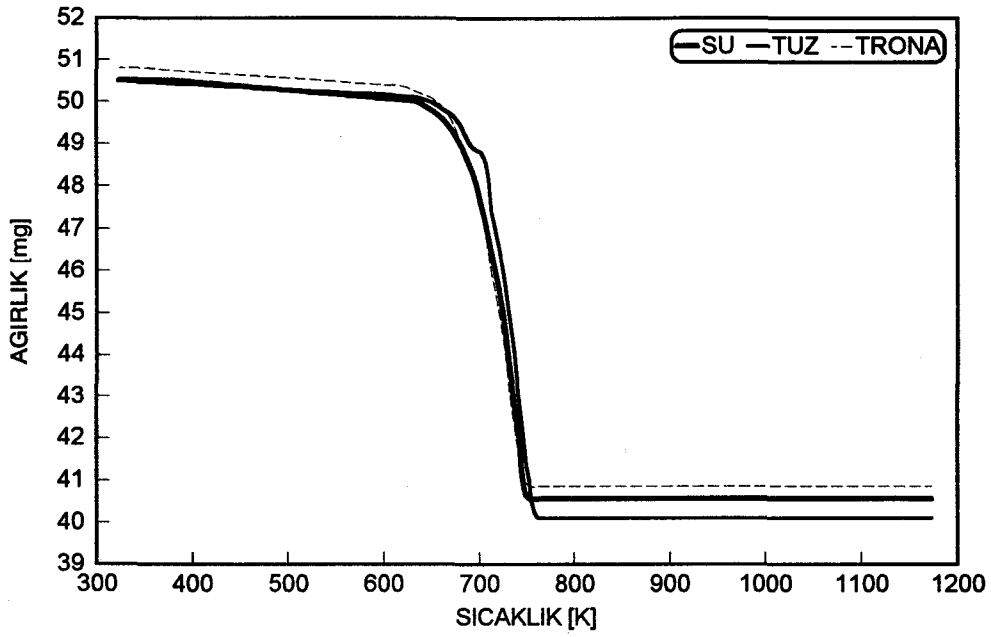
Şekil C2. Aktiflenmiş K13 Numunesinin Bozunma Tepkimelerinin TG Eğrileri



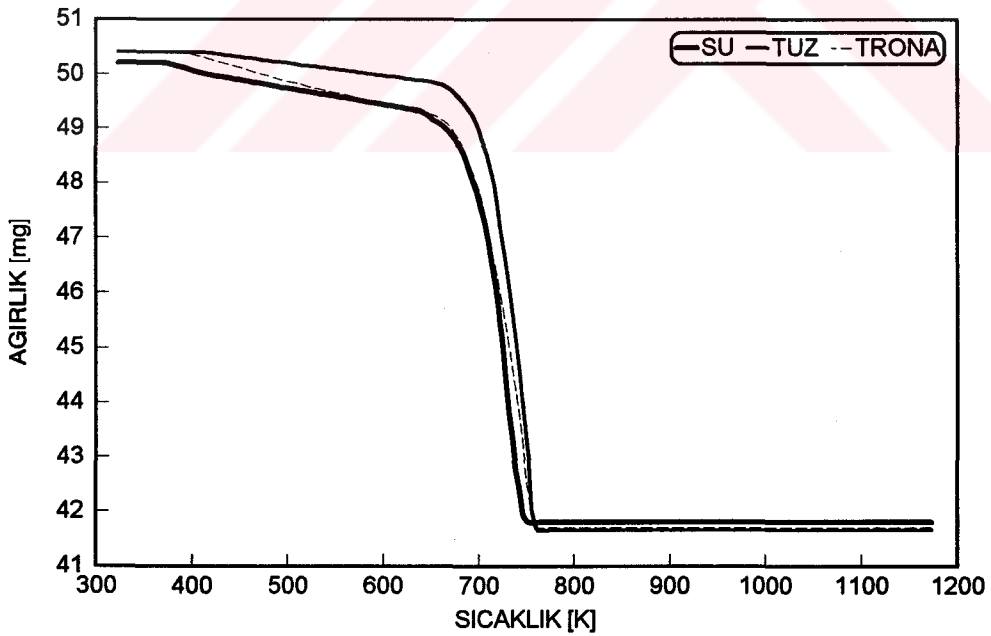
Şekil C3. Aktiflenmiş K18 Numunesinin Bozunma Tepkimelerinin TG Eğrileri



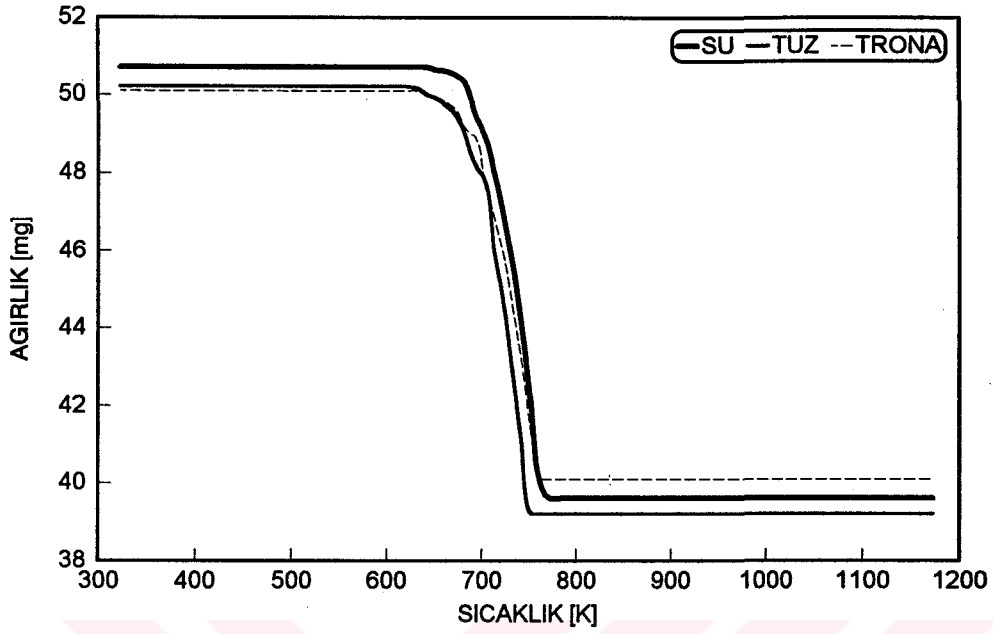
Şekil C4. Aktiflenmiş K19 Numunesinin Bozunma Tepkimelerinin TG Eğrileri



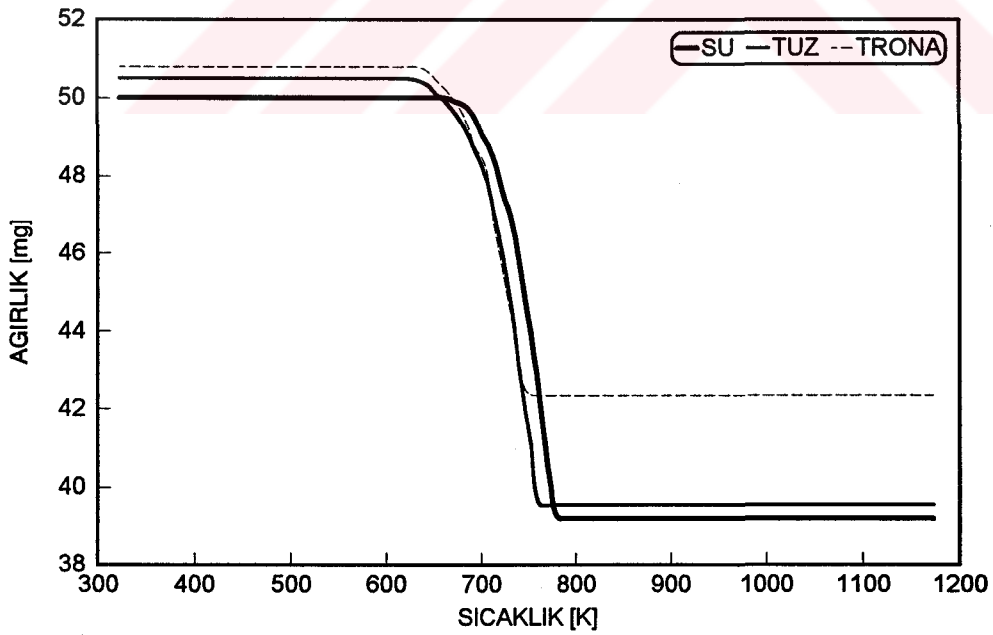
Şekil C5. Aktiflenmiş K21 Numunesinin Bozunma Tepkimelerinin TG Eğrileri



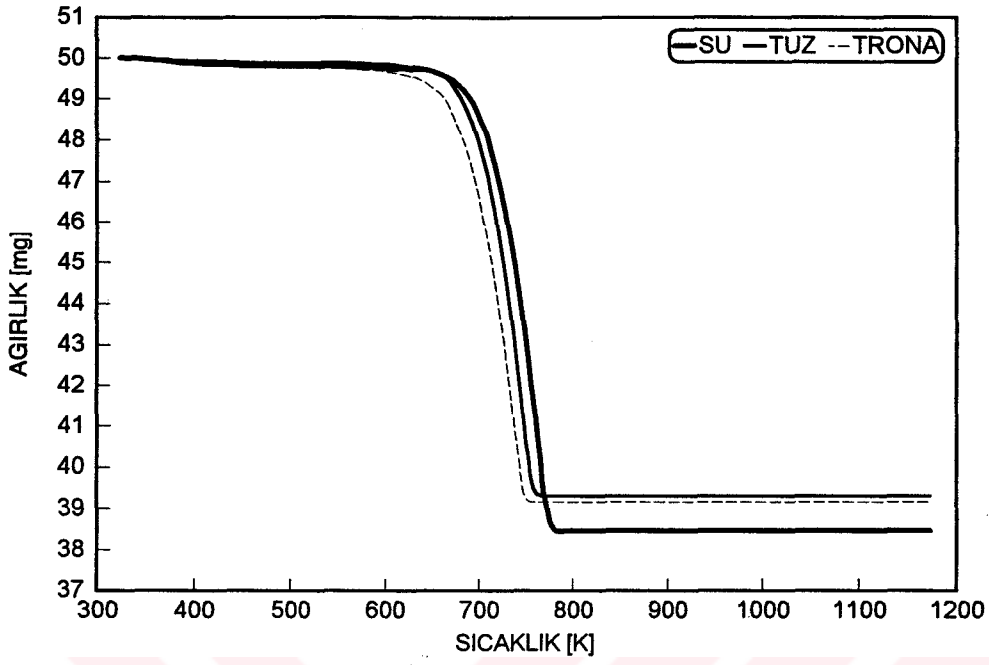
Şekil C6. Aktiflenmiş K23 Numunesinin Bozunma Tepkimelerinin TG Eğrileri



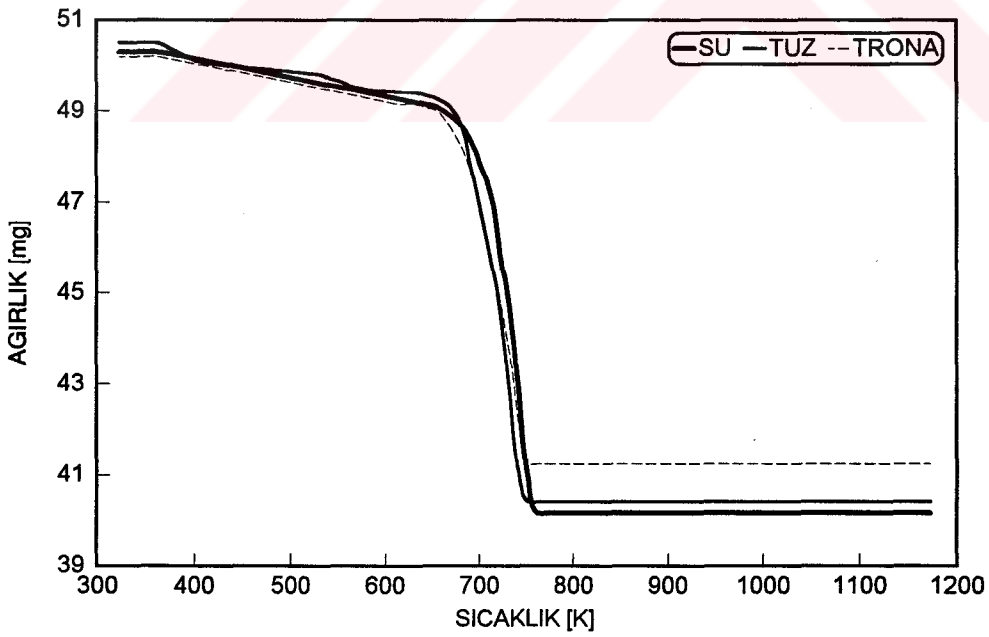
Şekil C7. Aktiflenmiş K24 Numunesinin Bozunma Tepkimelerinin TG Eğrileri



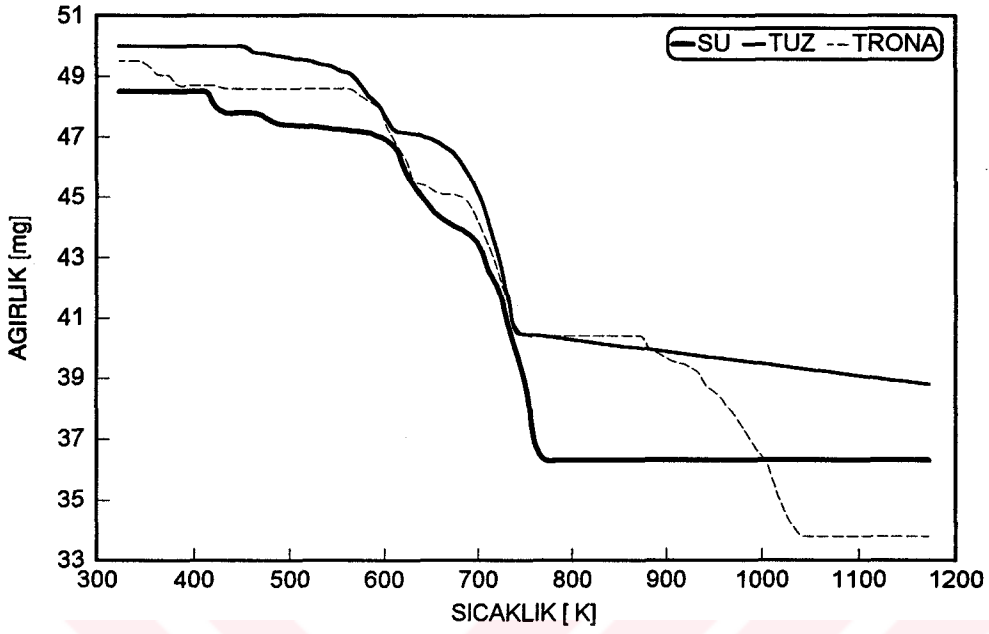
Şekil C8. Aktiflenmiş K27 Numunesinin Bozunma Tepkimelerinin TG Eğrileri



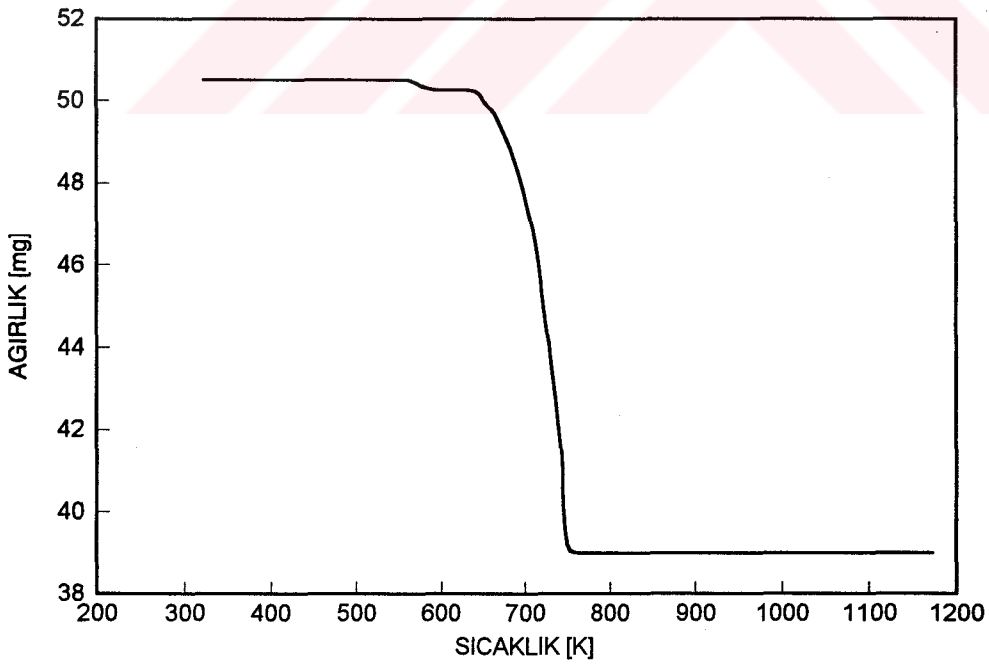
Şekil C9. Aktiflenmiş K30 Numunesinin Bozunma Tepkimelerinin TG Eğrileri



Şekil C10. K36 Numunesinin Bozunma Tepkimelerinin TG Eğrileri

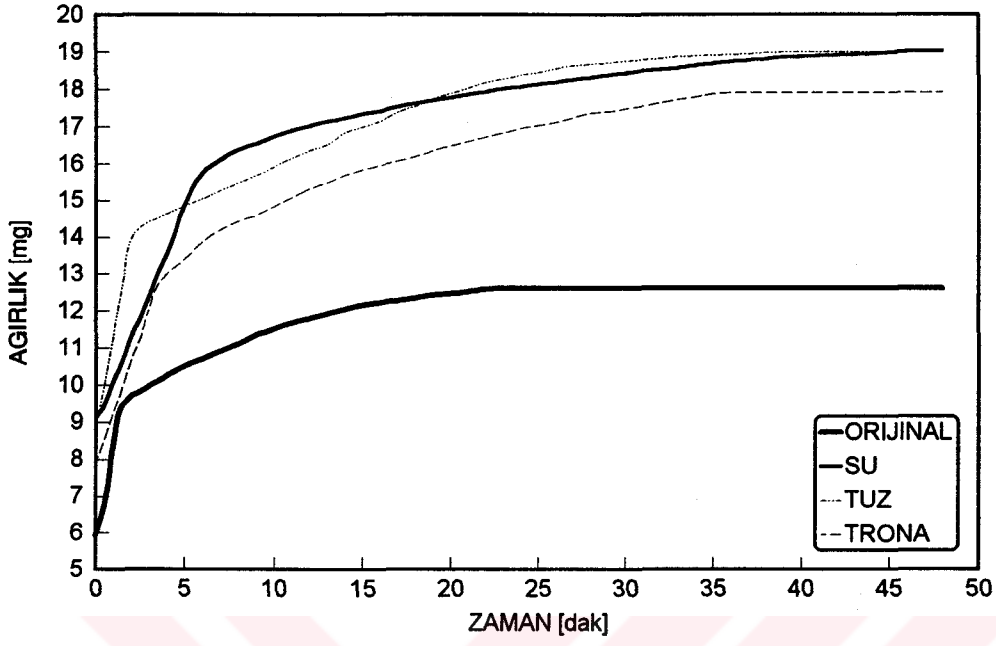


Şekil C11. Aktiflenmiş D01 Numunesinin Bozunma Tepkimelerinin TG Eğrileri

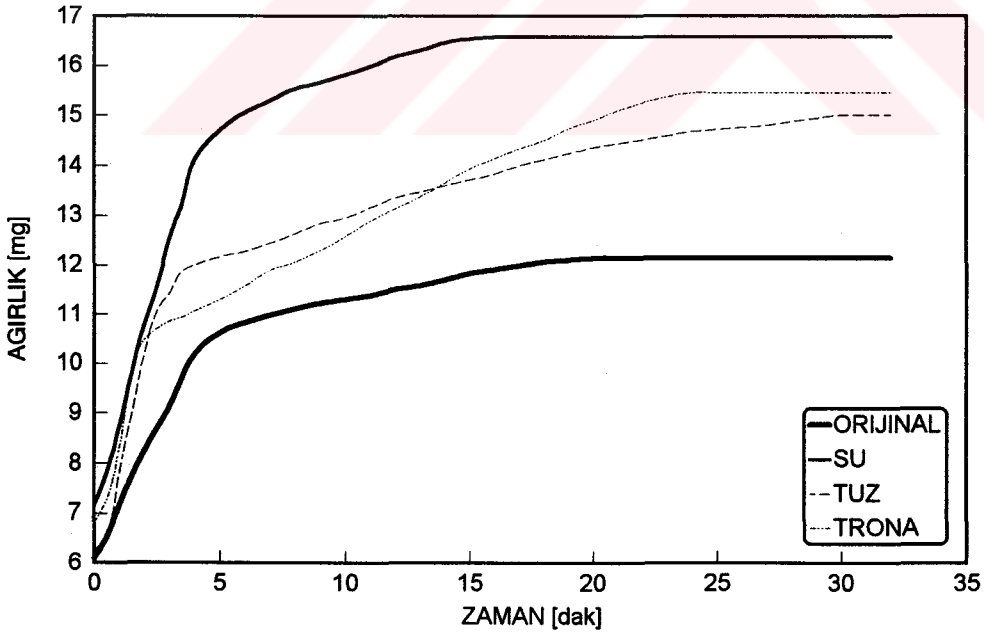


Şekil C12. Saf Kalsiyum Hidroksit'in Bozunma Tepkimesine Ait TG Eğrisi

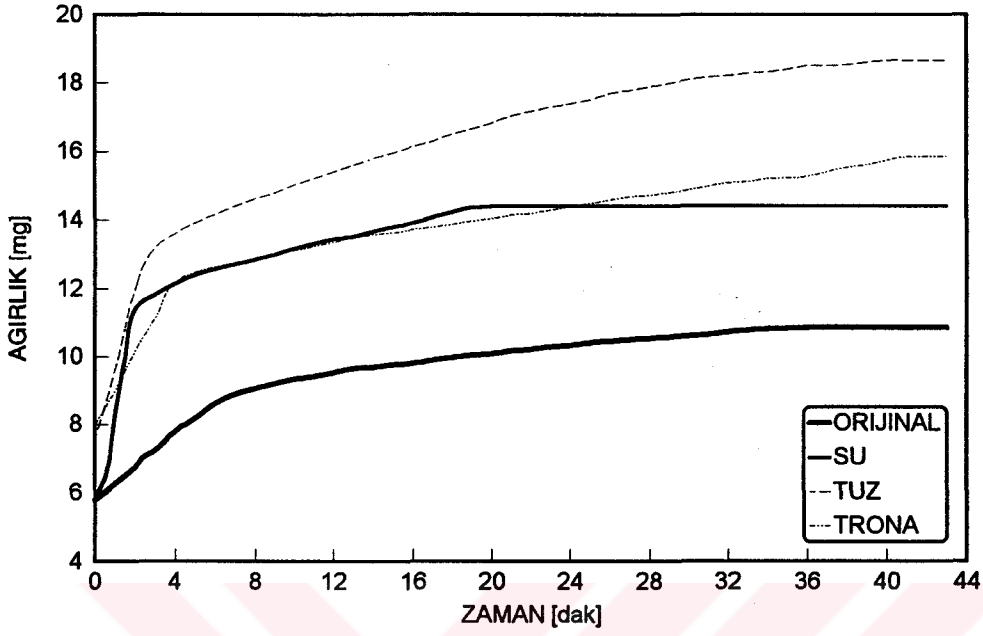
EK-D Orijinal ve Aktiflenmiş Sorbentlerin 1173 K'deki Sülfatasyon
TG Eğrileri



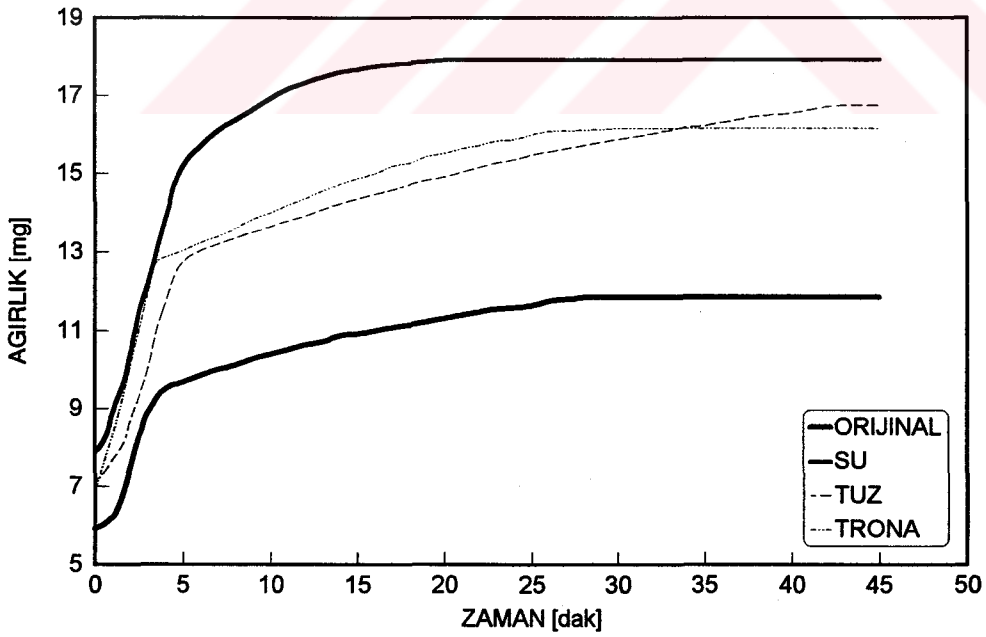
Şekil D1. Orijinal ve Aktiflenmiş K09 Numunesinin Sülfatasyon TG Eğrileri



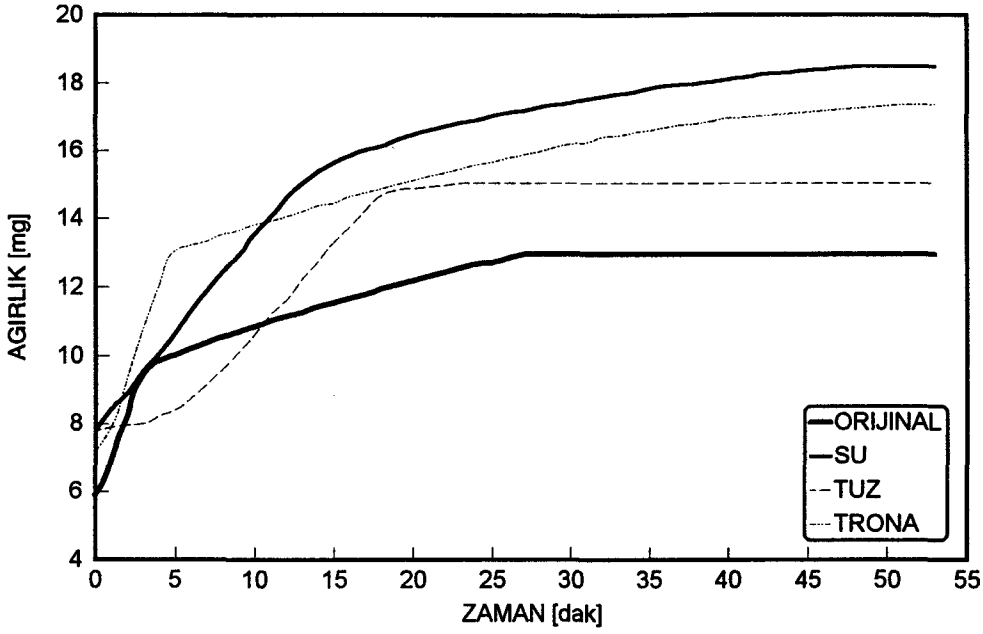
Şekil D2. Orijinal ve Aktiflenmiş K11 Numunesinin Sülfatasyon TG Eğrileri



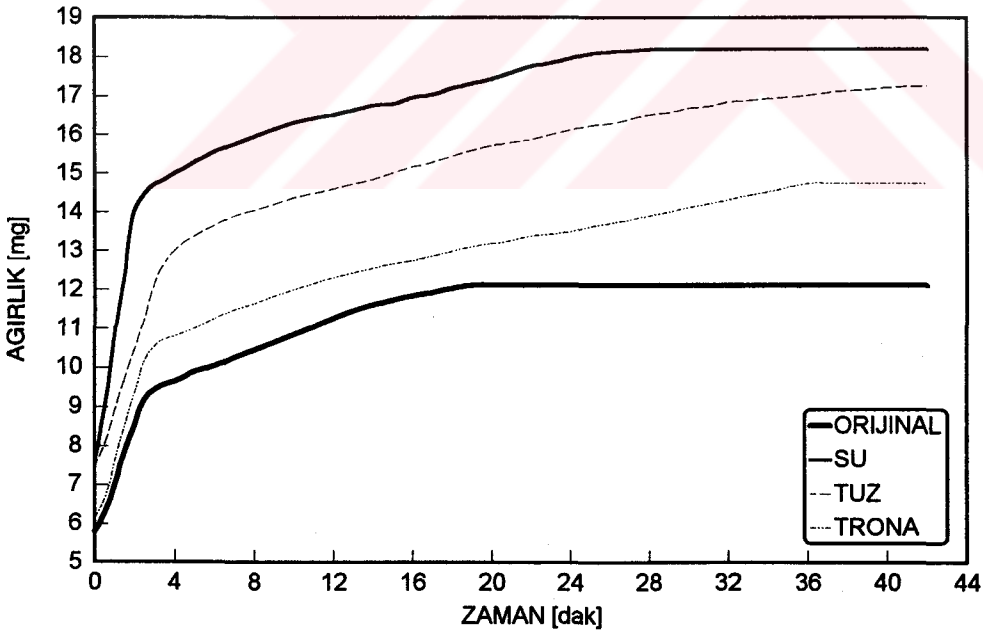
Şekil D3. Orijinal ve Aktiflenmiş K13 Numunesinin Sülfatasyon TG Eğrileri



Şekil D4. Orijinal ve Aktiflenmiş K26 Numunesinin Sülfatasyon TG Eğrileri



Şekil D5. Orijinal ve Aktiflenmiş K30 Numunesinin Sülfatasyon TG Eğrileri



Şekil D6. Orijinal ve Aktiflenmiş K32 Numunesinin Sülfatasyon TG Eğrileri

ÖZGEÇMİŞ

1963 yılında Paris'te dünyaya gelen Burak DÜRÜS, İlk, Orta ve Lise eğitimini İstanbul'da tamamladı. İTÜ Kimya-Metalurji Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü'nde başladığı Lisans eğitimini 1986 yılında bitirdi. Aynı yıl İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Programında Yüksek Lisans eğitimine başlayarak 1988 yılında Yüksek Mühendis olarak mezun oldu. Halen, 1988 yılında başladığı İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora programına kayıtlıdır. 1987 senesinden beri İTÜ Kimya-Metalurji Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü'nde Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktadır.

