

83104

**SORBENTLERİN ISIL BOZUNMA TEPKİME KİNETİĞİNİN
İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Kim.Müh. Orkun ÖZKAN
(F0697Y007)

83104

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 11.01.1999

Tezin Savunulduğu Tarih : 03.02.1999

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Ayşegül ERSOY-MERİÇBOYU

[Signature]

Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Nusret BULUTÇU

[Signature]

Prof. Dr. Lütfi ÖVEÇOĞLU

[Signature]

TC YÖ.
DOKÜMANLARI

OCAK 1999

ÖNSÖZ

Bu çalışmada Türkiye'nin çeşitli yörelerinden toplanmış olan kireç taşı, dolomit ve trona numunelerinin ısı bozunma tepkime kinetiği incelenmiştir

Yüksek Lisans tez çalışmamın yönlendirilmesinde ve karşılaştığım her sorunda derin bilgilerini ve yardımlarını esirgemeyen hocam Sayın Doç. Dr. Ayşegül ERSOY-MERİÇBOYU'na, daima fikir ve destekleriyle bizlere yol açmış değerli Anabilim Dalı Başkanımız Sayın Prof. Dr. Sadriye KÜÇÜKBAYRAK'a, her zaman yanımda olan ve fikirlerini esirgemeyen değerli hocam Doç. Dr. Filiz KARAOSMANOĞLU'na, tüm Termodinamik ve Enerji Teknolojisi Anabilim Dalı elemanlarına, manevi destekleri ile beni yüksek lisans öğrenimim sırasında yalnız bırakmayan arkadaşlarım Yeşim ERCAN, Elif ÜNAY, Esin ÇULCUOĞLU, Şehnaz ÜNSAL , A. Esat YILDIRIM'a ve tezimin düzeltilmesindeki katkılarından dolayı değerli arkadaşım Emre GÖLLÜ'ye sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bugünlere gelebilmem için beni büyük özverilerle yetiştiren ve her konuda destekleyen değerli aileme her zaman minnettarım.

Ocak 1999

Orkun ÖZKAN

İÇİNDEKİLER

TABLO LİSTESİ	v
ŞEKİL LİSTESİ	vi
ÖZET	vii
SUMMARY	viii
1.GİRİŞ VE AMAÇ	1
2.ÇALIŞMADA KULLANILAN SORBENTLERİN TANITILMASI	4
2.1. Kireç Taşı	4
2.1.1. Kireç Taşının Oluşumu	4
2.1.2. Kireç Taşının Sınıflandırılması	5
2.1.3. Kireç Taşının Fiziksel Özellikleri	6
2.1.4. Kireç Taşının Kullanım Alanları	7
2.2. Dolomit	9
2.2.1. Dolomitin Bileşimi	9
2.2.2. Dolomitin Oluşumu	10
2.2.3. Dolomitin Fiziksel Özellikleri	11
2.2.4. Dolomitin Kullanım Alanları	11
2.3. Trona	12
2.3.1. Tronanın Bileşimi	12
2.3.2. Tronanın Oluşumu	12
2.3.3. Tronanın Fiziksel Özellikleri	14
2.3.4. Tronanın Kullanım Alanları	14
2.4. Sorbentlerin Hava Kirliliğini Önlemek Amacıyla Kullanılması	15
3. SORBENTLERİN ISIL BOZUNUMU	18
3.1 Sorbentlerin Isıl Bozunma Davranımı	18
3.1.1. Isıl Bozunma Sırasında Sorbentin Tanecik Yapısında Oluşan Değişimler	19

3.1.2. Isıl Bozunmaya Tane Boyutunun Etkisi	20
3.1.3. Isıl Bozunmaya Sıcaklık ve Sürenin Etkisi	20
3.2. Sorbentlerin Isıl Bozunma Tepkime Kinetiği	21
3.2.1. Kinetik Çalışmalarda Kullanılan Deneysel Yöntemler	21
3.2.1.1. Termogravimetrik (TG) Analiz Yöntemi	22
3.2.1.2. Diferansiyel Termogravimetri (DTG)	23
3.2.2. Non-İzotermal TG Eğrilerinden Kinetik Parametrelerin Hesaplanması	24
3.2.2.1. Coats-Redfern Yöntemi	25
3.2.2.2. Horowitz- Metzger Yöntemi	26
3.2.2.3. Dharwadkar-Karkhanavala Yöntemi	27
3.2.2.4. Zsakó Tarafından Düzenlenmiş Doyle Yöntemi	28
3.2.3. Non-İzotermal Eğrilerinden Kinetik Parametrelerin Hesaplanması	31
3.2.3.1. İzokinetik Nokta Yöntemi	31
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR VE SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ	33
4.1. Sorbent Numunelerinin Kimyasal Analizi	33
4.2. Termogravimetrik Analiz Cihazı Kullanılarak Gerçekleştirilen Isıl Bozunma Tepkimelerinin Koşulları	33
4.3. Sonuçların Değerlendirilmesi	
4.3.1. TG ve DTG Eğrilerinin Değerlendirilmesi	35
4.3.2. TG Eğrilerinden Elde Edilen Kinetik Sonuçların Değerlendirilmesi	41
4.3.3. DTG Eğrilerinden Elde Edilen Kinetik Sonuçların Değerlendirilmesi	50
4.3.4. TG ve DTG Eğrilerinden Elde Edilen Kinetik Sonuçların Karşılaştırılması	53
5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	56
KAYNAKLAR	58
EKLER	66
ÖZGEÇMİŞ	78

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 4.1.	Sorbent Numunelerinin Kimyasal Analiz Sonuçları.....	33
Tablo 4.2.	Katı Hal Isıl Bozunma Tepkime Kinetiği Hesaplamalarında Kullanılan Teorik Modeller.....	42
Tablo 4.3.	Kireç Taşı Numunelerinin Isıl Bozunma Tepkimeleri İçin Coats-Redfern ve Zsako Yöntemlerine Göre Hesaplanan Kinetik Değişkenler.....	44
Tablo 4.4.	Kireç Taşı Numunelerinin Isıl Bozunma Tepkimeleri İçin Horowitz- Metzger ve Dharwadkar-Karkhanavala Yöntemlerine Göre Hesaplanan Kinetik Değişkenler.....	45
Tablo 4.5.	Kireç Taşlarının Farklı Gaz Atmosferlerindeki Isıl Bozunma Tepkimeleri için Hesaplanan E ve log A Değerlerinin Değişim Aralıkları.....	46
Tablo 4.6.	Dolomit ve Trona Numunelerinin Isıl Bozunma Tepkimeleri İçin Coats-Redfern ve Zsako Yöntemlerine Göre Hesaplanan Kinetik Değişkenler.....	48
Tablo 4.7.	Dolomit ve Trona Numunelerinin Isıl Bozunma Tepkimeleri İçin Horowitz-Metzger ve Dharwadkar-Karkhanavala Yöntemlerine Göre Hesaplanan Kinetik Değişkenler.....	49
Tablo 4.8.	Kireç Taşı Numunelerinin Isıl Bozunma Tepkimeleri için İzokinetik Nokta Yöntemine Göre Hesaplanan Kinetik Değişkenler.....	52
Tablo 4.9.	Dolomit ve Trona Numunelerinin Isıl Bozunma Tepkimeleri İçin İzokinetik Nokta Yöntemine Göre Kinetik Değişkenler.....	53

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 4.1 : TG Ünitesinin Kesiti.....	34
Şekil 4.2 : K1 Numunesinin Isıl Bozunma TG Eğrileri.....	37
Şekil 4.3 : K1 Numunesinin Isıl Bozunma DTG Eğrileri.....	37
Şekil 4.4 : D1 Numunesinin Isıl Bozunma TG Eğrileri.....	38
Şekil 4.5 : D1 Numunesinin Isıl Bozunma DTG Eğrileri.....	38
Şekil 4.6 : Trona Numunesinin Isıl Bozunma TG Eğrileri.....	40
Şekil 4.7 : Trona Numunesinin Isıl Bozunma DTG Eğrileri.....	40



ÖZET

Kömürle çalışan güç santrallerinde üretilen ve büyük oranda kükürtdioksit içeren baca gazları hava kirliliğinin en önemli kaynaklarından birisidir. Fosil yakıtların yakılması sonucu atmosfere olan zararlı kükürtdioksit yayınının kontrol edilmesi önemlidir. Kireç taşı, dolomit ve trona gibi doğal sorbentler kömürün yakılmasından kaynaklanan kükürtoksitlerin giderilmesi için yaygın olarak kullanılmaktadır.

Kükürtdioksit ile doğal sorbentler (kireç taşı, dolomit ve trona) arasındaki tepkimenin iki kademede gerçekleştiği bilinmektedir. Sorbent tanecikleri önce yakıcıdaki yüksek sıcaklık nedeniyle ısıl bozunmaya uğramakta ve bozunma sonucu oluşan ürün, kükürtdioksit ile tepkimeye girmektedir.

Bu çalışmanın amacı, 7 kireç taşı, 2 dolomit ve bir trona numunesinin ısıl bozunma tepkimelerinin kinetik parametrelerini deneysel TG ve DTG verilerinden saptamaktır.

Katı faz bozunma tepkime kinetiği ve mekanizmasının belirlenmesinde termoanalitik yöntemler kullanılmaktadır. Kinetik çalışmalar, termogravimetri (TG) ve diferansiyel termogravimetri (DTG) gibi termogravimetrik tekniklerle, basit ve hızlı deneysel yöntemler kullanılarak yapılabilmektedir.

Termogravimetrik analizde örnek ağırlığının değişimi (ağırlık kaybı veya artışı), sıcaklığın ve/veya zamanın fonksiyonu olarak belirlenir. Diferansiyel termogravimetride ise ağırlık değişiminin zamana veya sıcaklığa bağlı türevi (dm/dt veya dm/dT), zamanın veya sıcaklığın fonksiyonu olarak kaydedilir.

Kireç taşları ve tronanın ısıl bozunma tepkimelerine ait DTG eğrileri bir maksimumu olan eğri şeklindedir. Dolomitlerin DTG eğrilerinde ise magnezyum karbonat ve kalsiyum karbonat bileşenlerinin ayrışmasına karşılık gelen iki pik ayırt edilebilmektedir.

Dolomit ve kireç taşlarının TG ve DTG eğrilerinin şekli, ısıl bozunmanın gerçekleştiği atmosferde bulunan karbondioksitin kısmi basıncından etkilenmiş, ancak bu etki tronanın TG ve DTG eğrilerinde görülmemiştir.

Sorbent numunelerinin ısıl bozunma tepkimelerinin başlangıç ve bitiş sıcaklıkları, elde edilen TG eğrilerinden saptanmıştır. Bu sıcaklıkların da kireç taşı ve dolomitler için gaz atmosferindeki karbondioksit derişiminden etkilendiği bulunmuştur. Bu sıcaklıkların herbir numune için farklı olduğu da saptanmıştır.

Sorbent numunelerinin ısıl bozunma tepkimelerine ait kinetik parametreler deneysel TG ve DTG verileri kullanılarak hesaplanmıştır. Bu amaçla, BASIC dilinde yazılmış regresyon analizi yaparak TG ve DTG eğrilerinden kinetik parametreleri hesaplayan iki bilgisayar programı kullanılmıştır. Kinetik parametrelerin kullanılan hesaplama yöntemine, gaz atmosferine ve numune özelliklerine bağlı olarak değiştiği görülmüştür.

INVESTIGATION OF THE THERMAL DECOMPOSITION KINETICS OF SORBENTS

SUMMARY

One of the major sources of atmospheric 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. Limestone, dolomite and trona are the natural sorbents which find extensive utilization for the removal of sulfur oxides resulting from the combustion of coal.

The reaction between sulfur dioxide with natural sorbents (limestone, dolomite and trona) is assumed to occur in two steps: At first, sorbent particles undergo thermal decomposition due to the high temperature of the environment and the decomposed product reacts with sulfur dioxide.

The scope of present investigation is to determine the thermal decomposition kinetic parameters of 7 limestones, 2 dolomites and one trona samples from their experimental TG and DTG data.

Thermoanalytical methods are often used to study kinetics and mechanism of solid state decomposition reactions. Kinetic studies can be carried out with a simple and rapid experimental procedure using the thermogravimetric techniques, i.e. thermogravimetry (TG) and differential thermogravimetry (DTG). In conventional thermogravimetry the change in sample mass (mass loss or gain) is determined as a function of temperature and/or time. In differential thermogravimetry, the derivative of the mass change with respect to time (dm/dt) or with respect to temperature (dm/dT) is recorded as a function of time (t) or temperature (T).

The DTG curves obtained for the thermal decomposition of limestones and trona generally take the form of a curve with one maxima. However, on the DTG curves of dolomite samples two different peaks can be distinguished which correspond to the decomposition of magnesium carbonate and calcium carbonate components.

It was observed that the shape of TG and DTG curves of both limestone and dolomite samples is very sensitive to carbon dioxide partial pressure which was found in the furnace atmosphere. However, this effect was not seen on the TG and DTG curves of trona.

Initial and final temperatures of the thermal decomposition reactions of the sorbent samples were determined from their TG curves. It was found that these temperatures for limestone and dolomites are also affected by carbon dioxide concentration in the gaseous atmosphere. Generally they were found different for each sample too.

The kinetic parameters for the thermal decomposition reactions of sorbent samples were determined from their experimental TG and DTG data. Two computer programs in BASIC which enable regression analysis and determination of kinetic parameters from TG and DTG data were used. It was observed that the values of kinetic parameters showed differences depending on the calculation method, the gaseous atmosphere and the sample properties.

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Ülkemizin hemen her yöresinde zengin yatakları bulunan linyit kömürü, üretimi en yüksek fosil enerji kaynağımız durumundadır. Türkiye'nin toplam linyit rezervi 8.4 milyar ton; 1997 yılı üretimi ise 57.4 milyon tondur [1]. Linyitlerimizin enerji üretmek amacıyla her yıl artan oranlarda yakılması yoğun hava kirliliğine neden olmaktadır.

Linyitlerin yakılması sonucu oluşan kükürtdioksit atmosferdeki en önemli kirleticidir ve canlı organizmalara oldukça olumsuz etkileri vardır. Atmosferdeki kükürtdioksit derişiminin 24 saatlik ortalamasının $300 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 'ü aşması veya yıllık ortalamasının $115 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 'ten fazla olması halinde insan sağlığının olumsuz yönde etkilendiğı saptanmıştır; atmosferdeki kükürtdioksitin 24 saatlik ortalamasının $1500 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 'e ulaşması durumunda ise ölüm olaylarında artışlar gözlenmiştir [2-4].

Yapılan epidomiyolojik çalışmalarda, atmosferdeki kükürtdioksit miktarının, $80 \mu\text{g}/\text{m}^3$ yıllık ortalama değerini veya 24 saat için en yüksek değer olan $365 \mu\text{g}/\text{m}^3$ değerini, yılda bir defadan fazla aşmaması gerektiğı vurgulanmıştır [4].

Ülkemizdeki bazı şehirlerde ve endüstri merkezlerinde atmosferdeki kükürtdioksit oranının zaman zaman bu sınır değerlerin çok üzerine çıktığı bilinen bir gerçektir. Bu durum gözönünde bulundurulduğunda, en önemli fosil enerji kaynağımız olan linyitlerimizin yakılmalarından kaynaklanan kükürtdioksitin yarattığı hava kirliliğini azaltmaya yönelik tedbirlerin vakit geçirilmeden alınması gerektiğı ortaya çıkmaktadır. Bu amaçla uygulanabilecek işlemleri dört ana grupta toplamak mümkündür:

- Kömürün temiz sıvı veya gaz yakıtlara dönüştürülmesi
- Kömürün kükürdünün yakıt olarak kullanılmadan önce azaltılması
- Kömürün yakılması sırasında katkı maddeleri kullanılarak oluşan kükürtdioksitin tutulması
- Kömür yakıldıktan sonra oluşan baca gazlarını temizlemek suretiyle kükürtdioksit içeriklerinin azaltılması.

Bu grupların dördünde de doğal sorbentlerden yararlanılan yöntemler vardır. Bu amaçla en yaygın olarak kullanılan doğal sorbentler, kireç taşı, dolomit ve tronadır. Kömür, yatak malzemesi olarak kireç taşı veya dolomit kullanıldığı bir akışkan yatakta gazlaştırılarak, temiz bir gaz yakıtı dönüştürülebilir [5]. İnert yatak malzemesi kullanılarak, akışkan veya sabit yataklı bir yakıcıda kömürü gazlaştırdıktan sonra, kireç taşı, dolomit ve tronadan yararlanılarak gazların içerdiği kükürtlü bileşikler tutmak olasıdır [6-8]. Kömürün kükürdünün yakıt olarak kullanılmadan önce giderilmesine yönelik karbonizasyon yöntemlerinin uygulanması sırasında da bu sorbentlerden yararlanılmaktadır [9, 10]. Kömür yakıldıktan sonra çıkan gazlardaki kükürtlü bileşiklerin, geliştirilmiş olan yaş ve kuru yöntemlerle tutulmalarında da en yaygın olarak kullanılan maddeler yine kireç taşı ve tronadır. Kömürün sabit veya akışkan yataklı yakıcılarda yakılması sırasında sisteme kireç taşı veya dolomit ilavesi, kükürtlü bileşiklerin yarattığı hava kirliliğini önlemeye yönelik olarak gerçekleştirilen en yaygın uygulamadır [5, 6, 8].

Kükürt içerikleri yüksek linyitlerimizin yarattığı hava kirliliğini azaltmak amacıyla, yurdumuzun hemen hemen her bölgesinde bulunan zengin kireç taşı ve dolomit yataklarından yararlanması gereği ortaya çıkmaktadır. 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.

Isıl bozunma, sülfatasyon ve ufalanma, akışkan yataklı bir yakıcıda kükürtdioksit tutma amacıyla kullanılan sorbent taneciklerinin uğradığı başlıca süreçlerdir. Bu nedenle, kullanılacak olan sorbentlerin, ufalanma, ısı bozunma, sülfatasyon, aktivasyon ve geri kazanılabilme özelliklerinin bilinmesi gerekmektedir.

Sorbentlerin ısı bozunması gibi katı faz bozunma tepkimelerinin kinetiğinin incelenmesinde ısı analiz yöntemleri en çok kullanılan tekniklerdir. Bu amaçla en yaygın olarak uygulanan yöntemler termogravimetri (TG) ve diferansiyel termogravimetridir (DTG).

Bir ısıl bozunma tepkimesinin kinetik parametrelerini termogravimetrik analizi sonucu elde edilen verilerden yararlanarak hesaplamak olasıdır. Bu amaçla geliştirilmiş olan çeşitli hesaplama yöntemleri mevcuttur. Bu yöntemlerin bazıları TG verilerinin, bazıları da DTG verilerinin kullanılmasıyla kinetik parametrelerin hesaplanmasında uygulanmaktadır.

Bu çalışmada, Türkiye'nin değişik yörelerinden kaynaklanan 7 kireç taşı, 2 dolomit ve 1 trona numunesinin ısıl bozunma tepkime kinetiği incelenmiştir. Numunelerin ısıl bozunma tepkimeleri, termogravimetrik analiz cihazı kullanılarak dinamik koşullar altında gerçekleştirilmiştir.



2. ÇALIŞMADA KULLANILAN SORBENTLERİN TANITILMASI

2.1. Kireç Taşı

2.1.1. Kireç Taşının Oluşumu

Kireç taşı, kimyasal ve organik etkilerle akarsularda çöken maddelerin oluşturduğu bir kayadır. Bütün jeologlar kireç taşının, safsızlıklar hariç, dört ana mineralden oluştuğunu belirtmektedirler: Kalsit, aragonit, dolomit ve manyezit [11]. Yer kabuğunun üst katmanında en sık rastlanan minerallerden biri olan kireç taşı, değişik jeolojik süreçlerde oluşmuştur:

Hidrotermal etkiyle oluşan kireç taşı genellikle kristal yapıdadır. Değişik granit türlerindeki kalsiyum karbonat hidrotermal etkilerle oluşmaktadır. Genel olarak pek çok maden yatağında rastlanan durum şudur: Sülfid içeren maden yataklarında kalsiyum karbonat, diğer minerallerden sonra kristallenmektedir; yani, maden yatağını oluşturan tüm mineraller kristallendikten sonra kalsiyum karbonat kristallenmektedir. Kireç tüfü içeren maden yatakları, bileşimlerinde ayrıca aragonit ve kalsiyum karbonat da bulundurmaktadır [12, 13].

Karbonik asit ve diğer mineral asitleri içeren çözeltilerin ve aşınmanın etkisiyle, yapısında kalsiyum bulunduran kayalar parçalanmaktadır; bu şekilde serbest kalan kalsiyum akarsularla denize taşınmaktadır. Çözünmüş halde bulunan kalsiyum karbonatın bir kısmı, deniz suyundaki düşük çözünürlük nedeniyle tortulaşmaktadır [14]. Kireç taşı içeren mağaralardaki diktler, kireç içeren tuzlu çözeltilerden, yapısında karbondioksit bulunduran kireçlerin çökmesi ile oluşmaktadır. Tuzlu çözelti oyuklara sızmakta ve ısı etkisiyle buharlaşmaktadır; çözelti bu şekilde fazlasıyla doymun hale geldiğinden, çok iyi dağılmış olan tortular ayrılmakta, yavaş yavaş sertleşmekte ve süregelen dehidrasyon sonucunda da kristallenmektedir.

Özellikle geniş deniz dibi bölgelerinde, kalsiyum karbonat içeren çok büyük kütleler oluşmaktadır. Bu kütleler, ilk önce kireç çamuru halinde oluşmaktadır. Kurumuş deniz

bitkileri ve omurgasız hayvanlar, bu kireç çamuru içindeki kirecin iskeletini oluşturmaktadır. Bütün bu maddeler daha sonra kireç taşı haline dönüşmektedir [13].

Yüzey buharlaşması ve suyun karbondioksit içeriğini azaltabilen sıcaklık değişimleri ile doygunluğu sağlayan koşullarda çökelen kalsiyum karbonat, kireç taşının saflığını önemli ölçüde artırır. Benzer şekilde, evaporasyon sonucu akarsular etrafında tortulaşma süreci ile oluşan kireç taşları traverten ve kalkerli tuf olarak isimlendirilir.

Kireç taşının fiziksel özelliğini ve kimyasal bileşimini, tortulaşma sırasında killi, silisli veya demirli maddeler etkileyebilir [14].

2.1.2. Kireç Taşının Sınıflandırılması

Kireç taşı, oluştuğu bölgeye, kimyasal bileşimine, yapısına ve jeolojik oluşumuna göre sınıflandırılabilir. Kireç taşı, kimyasal bileşimi esas alınarak şu şekilde sınıflandırılmaktadır [11]:

- Kalsiyum içeriği yüksek kireç taşı: Yüksek oranda kalsiyum karbonat ile %5'ten daha az magnezyum karbonat içerir.
- Magnezyum içeriği yüksek kireç taşı: Kalsiyum karbonatın yanısıra %5-20 kadar da magnezyum karbonat içerir.
- Dolomit: Kalsiyum karbonat ve %26-46 kadar da magnezyum karbonat içerir.

Diğer kireç taşı türlerinin Avrupa ve Amerika'da benimsenmiş olan tanımlamaları şunlardır [11, 14]:

- Killi kireç taşı: Yapısında, kille beraber oldukça yüksek oranda SiO_2 ve Al_2O_3 bulundurulur.
- Karbon içeren kireç taşı: Safsızlık olarak turba veya asfalt gibi çeşitli tipte organik maddeler içerir; rengi siyahtır; ısıtıldığında genellikle kötü bir koku çıkarır.
- Çimento taşı: Safsızlık olarak kil içeren bir kireç taşıdır ve Portland çimentosu üretimi için uygun oranda SiO_2 , Al_2O_3 ve CaCO_3 içerir.
- Tebeşir: Rengi, sertliği ve saflığı büyük ölçüde değişebilen tebeşir, kalsiyum karbonatın yumuşak ve fosil içeren bir türüdür. Tane boyutu çok küçük olduğundan

biçimsiz görünür; gözenekli bir yapıya ve çok büyük bir yüzey alanına sahiptir.

- **Demirli kireç taşı:** Yapısında safsızlık olarak oldukça fazla miktarda demir içerir; sarı veya kırmızı renkte olabilir.
- **Ergitme taşı:** Bu kireç taşı türü, en saf türlerden biridir; metalurjik süreçlerde ergitici olarak kullanılır ve en az %95 oranında kalsiyum karbonat içerir.
- **İzlanda sparı:** En saf kireç taşı türüdür; hemen hemen tamamı kalsiyum karbonattır (%99.9); optik cisimlerin yapımında kullanılır ve nadiren rastlanır.
- **Mermer:** Metamorfiktir ve kristal bir yapıya sahiptir. Bu kayaç, kalsiyumu yüksek kireç taşı veya dolomitik kireç taşı halinde olabilir; çeşitli safsızlıklar içerir ve bu nedenle değişik renklerde olabilir. Kireç taşının en güzel türüdür ve çok serttir; düzgün yüzeyler halinde kesilebilir ve cilalanabilir.
- **Fosforlu kireç taşı:** %5'e kadar fosfor içeren, kalsiyum yüzdesi yüksek bir kireç taşı türüdür; kökeni deniz organizmalarıdır.
- **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 kireç taşı türüdür; gevşek kristal yapısına çeşitli oranlarda karışmış olan kil ve kum içerir; yumuşaktır.
- **Traverten:** Gözenekli bir yapısı vardır; kısmen mikroskopik organizmalar tarafından oluşturulur. Doğal ve sıcak mineral kaynak sularındaki kalsiyum karbonatın çökmesiyle oluşan traverten, mermer gibi kullanılmaktadır. Oniks ise daha az gözeneklidir ve bantlı bir yapıya sahiptir.

2.1.3. Kireç Taşının Fiziksel Özellikleri [11, 13, 14]

Kireç taşının fiziksel özellikleri, yapısındaki safsızlıkların türüne ve derişimine bağlı olarak büyük ölçüde değişiklik göstermektedir.

Saf CaCO_3 ve MgCO_3 'ın renkleri beyazdır. Safsızlık olarak karbon içeren kireç taşlarının rengi, griden siyaha kadar değişmektedir. Demir içeren kireç taşları, açık kahverengi, siyah ve devetüyü renginde olabilmektedir. Pirit, siderit ve markasit gibi safsızlıklar, havada okside olmaları nedeniyle, yüzeyin rengini değiştirebilmektedir. Mermer ve traverten daha parlak renklere sahiptir.

Bütün kireç taşlarının belirli bir kristal şekli vardır. Fakat, boyutlarında ve kristal kafeslerinin düzenlenmesinde çok büyük farklar vardır [14]. Karbonatlar, yapılarında CO_3^{2-} anyonu bulundurulur. Bu grupta, bir karbon atomu, etrafındaki üç oksijen atomu ile bir eşkenar üçgen oluşturur. Bu grubun katyonları arasındaki bağlar iyonik, karbon-oksijen bağları ise kovalenttir. Bilinen doğal karbonatlar, kalsiyum karbonat ve aragonit üyeleridir. RCO_3 formülünde, R yerine Ca, Mg, Zn, Mn, Fe, Co, Sr, Ba, Pb geçebilir. Kalsiyum karbonat grubu altıgen kristal kafese, aragonit grubu ise eşkenar dörtgen kristal kafese sahiptir. Kalsit, altıgen kristal kafesinde eşkenar paralel yüzlere sahiptir. Kireç taşlarındaki kristallenme mükemmeldir. Kristal yapısı; çeşitli gruplaşmalar ile sürekli olarak büyür. Kireç taşı çok aktif bir yüzey içerir. Kireç taşının en önemli özelliği çift kristal yapıda oluşmasıdır. Çift kristal oluşumu gösteren kireç taşlarında boşluklar bulunur. Bu kristal oluşumu daha çok, tanecikli kalkerlerin kuvvetle preslenmesinden sonra kolayca görülebilir. Kristal yapının farklı olması, taşın farklı yoğunluk ve sertlikte olmasına neden olmaktadır. Mermer en düşük gözenekliliğe sahip (%0.1 kadar) kireç taşı türüdür. Kireç taşlarının gözenekliliği değiştiği için birim hacminin ağırlığı da »2000-2800 kg/m^3 arasında değişmektedir. Mohr skalasına göre, kalsit 3.0, aragonit ise 3.5-4.0 sertlik derecelerine sahiptir. Dolomitik kireç taşı yüksek oranda kalsiyum içeren kireç taşlarından daha serttir.

2.1.4. Kireç Taşının Kullanım Alanları

Kireç taşının en yaygın kullanım alanı, toplam tüketiminin % 60'ını kapsayan yapıım işleridir. Toplam tüketim içinde Portland çimentosu üretimi yaklaşık % 15, kireç üretimi % 5, tarımsal kireçleme işleri % 5 ve demir üretiminde yüksek fırın eritici olarak kullanımı ise % 5'lik paya sahiptir [15].

İri taneli kireç taşı betona katılaştırıcı olarak katılır. Bu amaçla, merdiven, temel dikme, döşeme, kaldırım taşı, inşaat malzemesi v.s. yapımında kullanılır.

Kireç taşı, sağlamlığını ve ısıya karşı dayanıklılığını artırmak amacıyla dolgu maddesi olarak asfalta katılır.

Çapı 25-30 cm aralığında değişen ağır kireç taşı parçaları su yolu, baraj, iskele, rıhtım ve dalgakıran yapımında kullanılır.

Kireç taşından üretilen kireç, çeşitli amaçlarla toprağın pekiştirilmesi (stabilizasyonu) için kullanılır. Kireç, SiO_2 ile tepkimeye girerek toprağın plastikliğini büyük ölçüde düşürür, toprak sıkışır ve direnci artar.

Fazla asitli topraklara kireç taşı katılarak toprağın pH'sının istenilen değere yükseltilmesi sağlanır. Tarımsal amaçlı kireç taşı tüketiminin % 95'ten fazlası onun doğrudan toprağa katılmasıyla gerçekleştirilir. Bu yöntemle toprağın içerdiği asitler kireçle nötralize edilirken, bitkiler için çok önemli olan kalsiyum ve magnezyum da toprağa katılmış olur.

Kireç taşından üretilen kireç, su arıtma işlemlerinde kullanılır. İçme suyunu arıtma, yumuşatma ve pH'ını yükseltme amacıyla yapılan işlemler, kirecin ikinci büyük tüketim alanını oluşturmaktadır.

Hem kireç, hem de kireç taşı nötralizasyon amacıyla kullanılabilir, fakat kireç taşı, pH'ın 6.0-6.5'a yükseltilmesi için yapılan işlemlerde etkili olabilmektedir. Demiri veya diğer ağır metalleri çöktürebilmek için gerekli pH değerinin (pH=9-10) veya tam bir nötralizasyonun sağlanması gerektiği durumlarda sadece kireç etkili olabilmektedir.

Demir ve çelik endüstrileri kireç taşının en önemli kullanım alanlarındandır. Bu madde, metal rafinasyonunda eritici olarak kullanılır. Demir filizinin ve yakıtın içerdiği safsızlıklar, yüksek fırında kireç taşı ile tepkimeye girerek ergimiş demirden ayrılır ve yüksek fırın cürufunu oluşturur.

Kireç taşı ve türevlerinin kullanıldığı diğer üretim alanları içinde kalsiyum karpiti, plastikleri, kalsiyum hipokloridi, kağıdı, camı ve boyar maddeleri saymak olasıdır. Bazı organik ve anorganik tuzların ve şekerin arıtılmasında kireçten, kok fırını gazlarından amonyakın geri kazanılmasında ise kireç taşından yararlanılmaktadır.

2.2. Dolomit

2.2.1. Dolomitin Bileşimi

Dolomit, Ca/Mg oranının dar sınırlar içinde değiştiği bir mineraldir. Minerale bu isim, 18. yüzyılda yaşamış olan ve bu mineral ile ilgili çalışmalar yapmış olan Fransız mühendis D. Dolomieu'nun anısına verilmiştir [16].

Genellikle, kalsiyum karbonat ve %26-46 kadar magnezyum karbonat içerir [11]. Kısaca $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ formülü ile ifade edilir. Eğer $\text{Ca/Mg}=1$ olursa, bu dolomitin, kireç taşının bozunması ile oluştuğu söylenebilir.

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

Ankeritte Mg^{2+} yerine kısmen Fe^{2+} bazen de Mn^{2+} geçer. Böylece Ca (Mg, Fe, Mn) $(\text{CO}_3)_2$ oluşur.

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 ankeritte tüm Mg^{2+} , Fe^{2+} ile yer değiştirmiştir; dolomitte ise yalnızca Mg^{2+} 'nın bir kısmı Fe^{2+} ile yer değiştirmiştir. Mineralin, bir ankerit mi yoksa dolomit mi olduğu yapılarındaki Mg/Fe oranından anlaşılır; eğer $\text{Mg/Fe} > 4$ ise ankeritten değil, dolomitten söz edilir.

Dolomit, safsızlık olarak %3-4 oranında Mn^{2+} da içerebilir. Fakat buna her zaman rastlanmaz; ayrıca Co^{2+} ve Ba^{2+} da safsızlık olarak dolomitte 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, (Ca, Pb) (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. Dolomitin Oluşumu

Dolomit, kalsiyum karbonat yanında bulunan bir mineraldir; önce kalsiyum karbonat şeklinde oluşarak yer altında 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. Dolomitin oluşumunun ayrıntılarına ilişkin sorular bugün de cevaplandırılmamıştır [13].

Dolomitin deniz dibinde nasıl oluştuğu bilinmemektedir. Pekçok jeolog, dolomitin ilk oluşum bakımından kireç taşı olduğunu, daha sonra çeşitli etkilerle dolomite 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 [11]

Dolomit, birincil ve ikincil olarak isimlendirilir. Birincil dolomitler buharlaşma sonucu kalan tortulardan oluşmuştur. İkincil dolomitler, aragonit ve kalsit içeren kireç taşlarının magnezyum bileşikleriyle birleşmesi sonucu oluşmuştur [17]. Eğer dolomit içeren kireç çamurunun çökmesinden kısa bir süre sonra dolomit oluşumu görülürse bu, yosun kalıntılarının süreci hızlandırdığının bir belirtisidir. Kireç taşından oluşan ikincil dolomit, oluşumu açısından iki gruba ayrılır: Birinde, kireç taşı içeren çözeltiler, çeşitli nedenlerle dolomit olarak tortulaşır; diğerinde ise, magnezyum içeren çözeltiler oluşmuş kireç taşı dolomite dönüştürür. İkincil dolomit, çok daha sık rastlanan bir oluşumdur. Burada önemli olan durum, oluşan kalsiyum karbonatın kalsit veya aragonit olmasıdır; çünkü bunlardan oluşacak dolomit, hiç kuşku yok ki farklı olacaktır. Kireç taşının dolomitleşmesi için gerekli olan magnezyum deniz suyunda vardır; fakat, bunun nasıl olup da dolomite dönüştüğü, bugün tam anlamıyla açıklanamamaktadır. Yapılan araştırmalar göstermiştir ki, Ca/Mg oranının belli bir değer alabilmesi için, normal sıcaklıkta, en önemli etken süredir. Dolomit tortularının daha çok tuz göllerinde ve sığ körfezlerde oluştuğu saptanmıştır. Sığ ve tuzlu sularda bitkilerin yetişmesi ile pH'ın yükseldiğini ve bundan dolayı dolomit tortularının oluştuğu belirtilmiştir [17].

Mg^{2+} ve CO_2 içeriği açısından zengin çözeltiler, belirli koşullar altında, kireç taşının dolomite dönüşmesine neden olabilir. Bazı araştırmacılar, birincil ve ikincil dolomitlerin oluşumunu incelemiş, sıcak iklimde, derin deniz suyunda kireç taşının oluştuğunu; zamanla buharlaşmanın etkisiyle denizin sıgı hale geldiğini, bunun sonucunda deniz suyundaki tuz oranının artmasıyla da dolomitin üst katmanda oluştuğunu belirlemişlerdir [17]. Bu katman, üstten alta doğru gittikçe saf kalsiyum karbonat içermektedir. Deniz suyundan ilk tortulanan mineralin kalsit olduğu, bunun, deniz suyundan etkilenecek dolomiti oluşturduğu da ayrıca belirtilmektedir [17].

2.2.3. Dolomitin Fiziksel Özellikleri

Dolomitin rengi grimsi beyazdır. Bazen sarımsı, kahverengimsi, yeşilimsi tonlarda da bulunabilir [13, 17]. Dolomit yarı saydırlıktan saydırlığa kadar değişen bir görüntüye sahiptir. Saf dolomit beyazdır; fakat içerdığı 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 dolomitin renginde hiçbir değişiklik yaratmaz [17].

Dolomit, üçgen CO_3^{2-} gruplarının Ca^{2+} ve Mg^{2+} ile birleşerek Ca/Mg oranı 1/1 olacak şekilde oluşturduğu bir mineraldir. Bu mineral, eşkenar üçgen kristal sistemindedir. Kristal yapısındaki, Ca^{2+} ve Mg^{2+} , bir eksen üzerinde değişik biçimlerde dizilirler [13].

Dolomit minerali, kalsit ve manyezitten oluşmuş bir karışım kristali değildir. Dolomit kafes yapısı tıpkı kalsit kafes yapısı gibidir; yalnız Ca^{2+} ve Mg^{2+} eksen boyunca değişerek dizildikleri için simetri azalmıştır. Kafes yapısı farklı olan kalsiyum ve magnezyum bileşimli karbonatlar dolomit değildir.

2.2.4. Dolomitin Kullanım Alanları

Dolomit, inşaat malzemesi olarak kullanılmakta, bu iş için özellikle dolomit içeren mermerlerden yararlanılmaktadır. Bu mermerler, taş pamuğu katkısı ile ısı yalıtımında da kullanılmaktadır (demir-çelik endüstrisinde Siemens-Martin fırınlarında) [13]. Dolomitten üretilen yapı harcı, çok iyi bir bağlayıcıdır. Ateş tuğlası ve maden patlayıcısı olarak kullanılan malzemelerin yapımında da dolomitten yararlanılmaktadır.

Metalik magnezyum üretmek için manyezit veya magnezyum tuzları kullanılır, fakat bunlar temin edilemezse dolomitten faydalanılabilir. Metalurji alanında ateşe dayanıklı malzeme üretiminde yine dolomit kullanılır [13]. Cam endüstrisinde, yer karosu üretiminde ve asfalta katılan betonda dolgu malzemesi olarak hep dolomitten yararlanılır ve aşırı kızdırılmış dolomit, ateş fırınlarında sıva malzemesi olarak kullanılır.

2.3. Trona

2.3.1. Tronanın Bileşimi

Trona, doğal olarak oluşmuş, hidrate sodyum sesquikarbonatın saf olmayan şeklidir. $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ formülüyle gösterilen mineralin, ilk önceleri $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{NaHCO}_3$ ve değişen oranlarda sudan ibaret olduğu sanılırken, doğru formül 1852'de Laurent [18] tarafından bulunmuştur.

Çifte tuz karakterinde olan trona minerali genellikle nadir bulunur ve metal özelliği göstermez. Saf olduğu durumlarda % 70.4 oranında sodyum karbonat içermesine rağmen genelde mineralin % 90'ı sodyum sesquikarbonat tuzu ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) halindedir ve bu tuzdaki komponent bileşimi % 46.90 Na_2CO_3 , % 37.17 NaHCO_3 , %15.93 H_2O şeklindedir.

2.3.2. Tronanın Oluşumu

Oluşumu çok özel şartlar gerektiren trona yataklanmaları mineralin yüksek çözünürlüğü nedeniyle genelde yüzeyde mostra vermemekte, ancak başka madenlerin aranması esnasında tesadüfen ortaya çıkarılmaktadır.

Trona oluşumu için jeologlar pekçok teori ileri sürmekle beraber, genel bir görüşe henüz varamamışlardır. Dünyanın en büyük rezervi olan Wyoming Green River trona yatağının havza tabanının Eosen zamanı boyunca meydana geldiği bilinmektedir [19, 20]. Çok geniş bir alana yayılan bölgedeki tatlı su gölü ise, beslediği doğal sular vasıtasıyla zaman içerisinde tuz ile yüklenmiştir. Sodyum tuzları içeren doygun göl suyunun buharlaşması ile ilk yataklanmalar başlamıştır. Tronanın ise analsit yatakları

üzerindeki kirecin içerdği karbonat çözeltisinin tepkimesi sonucu oluştuğu iddia edilmektedir. Daha sonra alkali silikatlar yüzey suları ile ekstrakte edilmiş ve göl içinde sodyum karbonat konsantre hale gelerek sonradan tuz yataklarını oluşturmuştur [19-21].

Tronanın oluşum koşullarına genelde bakılacak olursa öncelikle kapalı göl havzalarında volkanik faaliyet sırasında oluşan ve serbest Na^+ taşınması istenen sıcak su kaynaklarının göle boşalması ve yine Na^+ bakımından zengin küllerin volkanik hareketle birlikte göle boşalması ve taşınması gerekmektedir. Sonraki şart ise ortamda bol miktarda karbondioksit bulunması ve tüm bu olaylar sırasında iklimin yarı kurak olmasıdır. Yarı kurak iklimlerin kurak iklimlere tercih edilmesinin nedeni, kurak ortamlarda buharlaşmanın çok hızlı olması, dolayısı ile Na^+ eriyiklerinin dengeye ulaşamamasıdır. Oluşum için jeolojik açıdan önemli olan bir diğer nokta da göl havzasında tronanın yataklanmasını sağlayacak çukurların olmasıdır ki bu da fay ve setler nedeniyle meydana gelmiş olabilir. Saha ile ilgili bu şartlar yerinde ise tronanın çökmesi için yalnızca jeokimyasal koşulların yerinde olması yeterli olacaktır ki bunlar da suyun derinliğinin az olması, durgun ve ılık olması ve pH'ının ise 12'den büyük olmasıdır [20, 22].

Evaporatif özellikteki minerallerin kaynağı, büyük miktarda erimiş alkali karbonatlar içeren termal sulardır. Sodyum iyonunun kaynağı ise bölgesel volkanik kül katmanları olarak tahmin edilmektedir. Sodyum iyonu ya küllerle doğrudan göle gelir, ya da gölü çevreleyen volkanik kül katmanlarından çözünerek ortama girer.

Trona çökelişi için gerekli olan bol miktarda karbondioksit ise bitkisel ve hayvansal organizma artıklarının çürümesiyle ve bunların göl tabanına çökmesiyle sağlanır. Ayrıca atmosferdeki karbondioksit ve volkanik hareketler sonucu oluşan karbondioksit gazları da ortam için kaynak teşkil eder.

Göle gelen alkali çözeltilerdeki sodyum karbonat, ortamdaki CO_2 ve H_2O ile aşağıdaki denklem uyarınca tepkimeye girerek tronayı oluşturur.



Oluşan trona, belirtilen jeokimyasal şartların oluşmasıyla ya mono mineralli kalın yataklar halinde çökelir, ya da şeyl, dolomitik kireç taşı gibi kayaların boşluklarında kristaller halinde teşekkül eder. Böylece oluşmaya başlayan trona yatakları, geçen milyonlarca sene süresince bazı evreleri tamamlarken, iklim değişimleri ile beraber gölün tekrar dolup, tekrar kuruması sonucu göl tabanında kireç taşı, marn, kum taşı, bitümlü şeyl ve kil taşları ile tekrarlanan çok sayıda trona yatağı meydana gelir. Son olarak gölün içindeki malzeme sirkülasyonu zamanla azalarak göl sularının buharlaşması artar ve trona yataklanması böylece tamamlanır [22].

2.3.3. Tronanın Fiziksel Özellikleri

Alkali yapıda bir mineral olan trona, bileşimindeki organik safsızlıkların dağılışı ve miktarına bağlı olarak beyazdan kahverengiye dek değişik renkler alabilir. Saf numunelerde beyaz olan renk sarıya, sarı-kahverengiye, kahverengiye ve nihayet siyaha doğru değişirken, bu koyulaşmaya paralel olarak tenör de düşer. Yüksek tenörlü beyaz trona ile siyah renkli trona numuneleri arasında makro düzeyde çok farklı trona çeşitleri mevcuttur. Trona minerali suda kolaylıkla çözünür, yoğunluğu yaklaşık 2.1 g/cm^3 , sertliği ise Mohr skalasına göre 2.5-3.0'tür. Doğal ışık altında çoğunlukla renksiz, grimsi ve beyaz renklerde görülen trona, kendi kristal şeklini, özellikle ışınsal ve iğnemi görünümünü çok az sergiler. Trona için en önemli safsızlık kaynağı olan kil ve kil taşının yanı sıra, mineral bitümle beraber olduğu durumlarda da sarımsı beyaz, kahverengi renkler söz konusudur. Oluşma ortamlarına göre saydam özellik taşıyarak camı bir parlaklık veren trona genellikle düzgün olmayan kırık yüzeylere sahiptir.

2.3.4. Tronanın Kullanım Alanları

Trona, soda külü üretiminde kullanılan temel ham maddedir. Soda külü ise alkali endüstrisinin en önemli ürünüdür. Soda külünün kullanım alanları başında ise yaklaşık % 50'ye ulaşan miktarlarla cam sanayii gelmektedir. Fosfat ve silikatlar da dahil olmak üzere, çeşitli inorganik kimyasallarda tüketim % 30 civarındadır. Diğer kullanım alanları ise kostik soda, deterjan, sabun, kağıt üretimi, demir ve demir dışı metalurji sanayii ve organik kimyasallardır. Soda külü ayrıca sınav sularda istenmeyen bileşikleri elimine etmekte, krom, vanadyum, radyum, uranyum elde edilmesinde, demir metalurjisinde akışkanlığı sağlamada ve su verme işlemlerinde, kağıt ve kağıt hamuru endüstrisinde alkali ayarlanması ve reçine apresi hazırlanmasında kullanılır [23].

2.4. Sorbentlerin Hava Kirliliğini Önlemek Amacıyla Kullanılması

Kömürün yakılması sonucu oluşan kükürtdioksitin yarattığı hava kirliliği, kömürün kireç taşı veya dolomitte birlikte sabit veya akışkan yatakta yakılmasıyla önemli ölçüde önlenabilmektedir. Kükürtdioksitin, kireç taşı ve dolomit ile girdiği tepkimenin mekanizması tam olarak anlaşılamamıştır. Genellikle tepkimenin iki kademeli olduğu kabul edilmektedir [24, 25]. Birinci kademe, kireç taşı ve dolomitte bulunan kalsiyum karbonatın hızla ayrışması, ikincisi ise oluşan kalsiyum oksidin sülfatasyonu aşamasıdır.

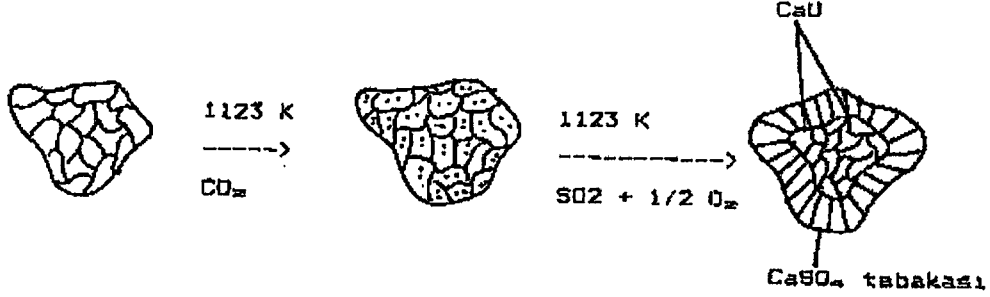


Kireç taşı ve dolomitin kimyasal bileşiminin kükürtdioksit tutma kapasitesine etkisinin çok az olduğu birçok araştırmacı tarafından ileri sürülmüştür [26, 27]. Kireç taşının magnezyum karbonat içeriğinin, kükürtdioksit tutma kapasitesine etkisi söz konusudur; ancak, bu konuda yapılan çalışmalarda farklı sonuçlara ulaşılmıştır. Borgward [28], dolomitik karbonatın kalsiyum karbonattan daha aktif olduğunu; Falkenberry ve Slack [29] ise, kalsiyum içeriği yüksek kireç taşlarının dolomitik olanlardan daha aktif olduğunu saptamışlardır. Hartman [30], 10 farklı kireç taşı kullanarak gerçekleştirdiği sülfatasyon işlemlerinde, ağırlıkça % 19 MgO içeren bir kireç taşının diğerlerinden daha aktif olduğunu saptamıştır.

Kalsiyum oksidin 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 tepkimedeki önemini artırmaktadır [26, 27].

(2.2) ve (2.3) denklemleri uyarınca gerçekleşen kireç taşının sülfatasyon tepkimesinde, kalsiyum sülfatın molar hacmi 52×10^{-3} , kalsiyum karbonatınki 37×10^{-3} ve kalsiyum oksidinki ise $17 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kmol}$ 'dür. Görüldüğü gibi, kalsiyum sülfatın molar hacmi, kalsiyum oksidin üç katı kadardır. Bu artış, ısı bozunma sırasındaki hacim azalmasından fazladır; Bu nedenle, ısı bozunma sonucu oluşan gözeneklerin girişi, oluşan kalsiyum sülfat tarafından tıkanmaktadır [31-35].

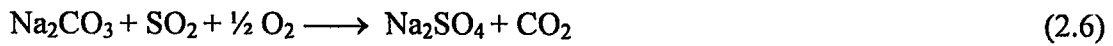
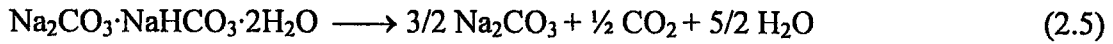
Münzner ve arkadaşları [31], sülfatasyonun sorbent taneciğinin dış yüzeyinden başladığını ve gözenek tıkanması nedeniyle gittikçe yavaşladığını, tanecik etrafında oluşan kalsiyum sülfat tabakası kalınlaşınca da durduğunu açıklamışlardır (Şekil 2.1).



Şekil 2.1. Kireç Taşının Sülfatasyonu [31]

Baca gazı desülfürizasyonunda arıtıcı madde olarak sodyum bileşikleri de kullanılmaktadır. Bu amaçla en çok kullanılan doğal sorbentler, trona ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ve nahkolit (NaHCO_3)'dir. Bu bileşiklerin, kireç taşına oranla kükürtdioksit karşı çok daha yüksek bir reaktiviteye sahip olmaları, konu ile ilgili çalışmaları hızlandırmıştır.

Nahkolit ve tronanın 473 K 'de ısı bozunumu sonucu oluşan aktif soda (Na_2CO_3) yüksek bir yüzey alanına sahiptir ve $423\text{-}473 \text{ K}$ sıcaklık aralığında kükürtdioksit ile çok hızlı tepkimeye girmektedir.



Desülfürizasyon proseslerinde aktif soda kullanımını sınırlayan tek faktör bu maddenin kireç taşı ve dolomite kıyasla pahalı olmasından kaynaklanmaktadır [36].

Aktif sodanın kükürtdioksidi tutmada kireç taşı ve dolomite kıyasla sahip olduğu önemli üstünlükler, tepkimenin düşük sıcaklıklarda ($423\text{-}473 \text{ K}$) gerçekleşmesi ve dönüşüm oranının çok yüksek olmasıdır. Kalsiyum oksit-kükürtdioksit tepkimesini

önemli ölçüde etkileyen gözenek tıkanması, soda-kükürtdioksit tepkimesinde Na_2SO_3 'ün Na_2CO_3 'e mol oranının 1.14 civarında olması nedeniyle, önemli bir rol oynamamaktadır [36-38].

Nahkolit kullanılarak gerçekleştirilen çalışmalarda, baca gazındaki kükürtdioksidin %70'ten fazlası giderilebilmiştir [39]. Bu prosesin diğer üstünlükleri; sistemde kabuklaşma ve tıkanma sorunlarının olmaması, Na/S oranının stokiometrik olarak gerekenin iki katına çıkarılmasıyla % 90'ın üzerinde kükürtdioksit gideriminin sağlanabilmesidir [39, 40].

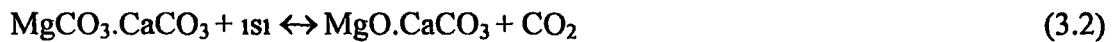


3. SORBENTLERİN ISIL BOZUNUMU

3.1 Sorbentlerin Isıl Bozunma Davranımı

Kireç taşı ve dolomit, ısı etkisiyle hızla bozunmakta ve ayrışma sıcaklığı, ortamdaki karbondioksitin derişimi ile kısmi basıncına bağılı olarak değışmektedir [41]. Kalsiyum karbonatın saf (%100) karbondioksit atmosferinde ve atmosferik basınçtaki (101.3 kPa) ayrışma sıcaklığı 1171 K olarak saptanmıştır. 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. Dolomitteki magnezyum karbonatın ayrışma sıcaklığı, saf magnezyum karbonatinkinden daha yüksektir. Dolomitin 783 K'de bozunmaya başladığı; ancak, 863 K'e kadar ayrısan madde miktarının ihmal edilebilecek kadar az olduğı ve bu sıcaklığın üzerinde ayrışmanın hızlandığı saptanmıştır. Dolomitin magnezyum karbonat bileşeninin, saf karbondioksit ortamında ve atmosferik basınçtaki ortalama ayrışma sıcaklığı 998 K olarak saptanmıştır; kalsiyum karbonat bileşeninin ise, aynı koşullar altındaki ayrışma sıcaklığının daha yüksek olduğı bilinmektedir; yani, dolomitin ısıl bozunma tepkimesi iki aşamada gerçekleşmektedir [11]. Kireç taşı ve dolomitin ısıl bozunma tepkime denklemleri şunlardır:

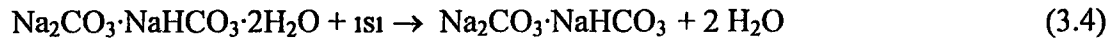


Dolomitin farklı sıcaklıklarda gerçekleşen iki kademeli ısıl bozunumunda, kalsiyum oksidin oluştuğı yüksek sıcaklıklarda magnezyum oksit sinterleşebilmektedir.

Kireç taşı ve dolomitin ısıl bozunumu 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 [14]. Bununla beraber, ortamdaki karbondioksit

derişiminin, yani kısmi basıncının, düşük olduğu durumda, tanecik yüzeyinde bulunan karbonat moleküllerinin bir kısmının, teorik ayrışma sıcaklığının altında ayrıştığı gözlenmiştir. Kalsiyum içeriği yüksek kireç taşlarındaki karbonat moleküllerinin yüzeydeki ayrışmasının 1015 K'de gerçekleştiği saptanmıştır [11].

Trona üzerinde yapılan diferansiyel termal analizler, mineralin düşük sıcaklıklarda endotermik tepkime vererek ayrıştığını göstermiştir. Tronanın ısıtılmasıyla önce kristal suyu ayrılmakta, daha sonra da 473 K'in altında sodyumbikarbonat parçalanarak sodyum karbonat vermektedir. Bu şekilde üretilen sodyum karbonat, mikrogözenekli ve yüzey alanı oldukça yüksek bir yapıya sahip olup, aktif soda olarak isimlendirilmektedir [21].



3.1.1. Isıl Bozunma Sırasında Sorbentin Tanecik Yapısında Oluşan Değişimler

Sorbentlerin ısı bozunması sırasında, ayrışma sıcaklığına ulaşınca kadar, tanecik yapısında bazı fiziksel değişimler meydana gelmektedir. Öncelikle sorbentin yüzey nemi uzaklaşmakta ve az miktarda içerdikleri organik kısım sıcaklığın yükselmesiyle yanmaktadır. Bu nedenle, ısı bozunmanın başladığı sıcaklığa ulaşmadan önce de sorbent taneciğın kristal kafesinde mikrogözenekler ve çatlaklar oluşabilmektedir. Farklı bileşimlerdeki kireç taşları ve saf kalsit, ayrışma sıcaklıklarından daha düşük sıcaklıklarda kalsine edilerek, yapıda oluşan mikroskopik fiziksel değişimler gözlenmiştir [11]. Isıl bozunma sıcaklığına ulaşınca kadar verilen ısıнын, genellikle, kristal matriste bir genişmeye neden olduğu belirlenmiştir. Bu ısıнын büyük kristalli kireç taşlarında, kristal tanelerinde kırılmaya neden olan bir gerilim oluşturduğu; bunun aksine, küçük kristallerin ısıнын yarattığı gerilime karşı daha dayanıklı olduğu ve kırılmadıkları gözlenmiştir. Yapıda bulunan ve küçük kristalleri ayıran çok sayıdaki çatlak ve yarıkların genişleme gerilimine karşı direnç oluşturduğu saptanmıştır. Bu çatlakların, ısı etkisiyle kristallerde meydana gelen genişleme sırasında genişleme mafsalı gibi davrandığı; bu nedenle yapının bütünlüğünün bozulmadığı sonucuna varılmıştır. Bu bulgular genelleştirilmiştir; ancak, bunların

tersinin gözlemlendiği açıklanamayan bazı sonuçlar da vardır. Ayrıca, ısı bozunma öncesi ön ısıtma ile kalsiyum karbonatın yapısında termal genişlemenin meydana geldiği ve bu genişlemeyle yapının lineer boyutlarında %5-10 kadar bir artış olduğu da saptanmıştır; bu genişlemenin etkisiyle gözeneklilikte de bir artış meydana gelmektedir [11].

3.1.2. Isıl Bozunmaya Tane Boyutunun Etkisi

Isıl bozunmaya uğrayacak sorbentin tane boyutu ısı bozunma 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 ayrışma gazlarının açığa çıkmak için geçeceği yol uzadığı için, gazın çıkabilmesi için gerekli basınca oldukça yüksek sıcaklıklarda ulaşılabilir. Kireç taşı ve dolomitlerde ısı bozunmanın yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilmesi, tanecik yüzeyinde sinterleşmenin başlamasına neden olmaktadır [11]. 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, ısı bozunma sırasında tanecik içinde oluşan sıcaklık profili, büyüyen ısıtma hızı ve tanecik çapı ile artmaktadır [41]. Tanecik çapı büyükse veya ısı bozunma süresi kısa ise, bu profil işlem süresince korunmaktadır.

3.1.3. Isıl Bozunmaya Sıcaklık ve Sürenin Etkisi

Sorbentler şiddetli ısı bozunma koşullarında (yüksek sıcaklık ve uzun süre) ısı bozunmaya uğratılırsa, sinterleşme ve erime başlar; sorbent aşırı yanmış hale gelir ve büzülür. Bu büzülmenin sonucunda gözenek ve çatlaklar kapanır ve sorbentin yoğunluğu artar. Kalsiyum içeriği yüksek 43 kireçtaşı, 1227-1616 K aralığında seçilen dört farklı sıcaklıkta kalsine edilerek, büzülme oranlarını saptanmıştır; bu amaçla kireç taşları bir elektrik fırınında, kızdırma kaybı sonucunda ulaşması gereken ağırlıklarına düşünceye kadar kalsine edilmiştir. Büzülme oranının, ısı bozunma sıcaklığının artmasıyla arttığı; ancak, bu artışın numuneden numuneye değiştiği saptanmıştır. Kristal boyutu ile büzülme arasında kısmi bir ilişki olduğu;

çoğunlukla iri kristallerin en yüksek, küçük ve orta kristallere sahip olanların ise en düşük büzülme oranı gösterdikleri gözlenmiştir. Kireç taşlarının kimyasal bileşimiyle, büzülme oranları arasında hiçbir ilişki bulunamamıştır [11].

Dolomitlerin de aşırı ısınma sonucunda değişen oranlarda büzüldüğü; ama genellikle bu oranların, normal ısı bozunma sıcaklıklarından 1673 K'e kadar, kalsiyum içeriği yüksek kireç taşlarından daha az olduğu gözlenmiştir.

Kalsiyum karbonat kristallerinin ayrışması sonucu, önce çok düzensiz oksit kristalleri oluşmaktadır; ancak, ısı bozunma süre veya sıcaklığının artırılması, düzgün bir oksit-kafes yapısının oluşmasına neden olmakta ve kristaller büyümektedir [41].

3.2. Sorbentlerin Isıl Bozunma Tepkime Kinetiği

3.2.1. Kinetik Çalışmalarda Kullanılan Deneysel Yöntemler

Sorbentlerin ısı bozunumu tepkimelerinin kinetiği, termal analiz yöntemleriyle incelenebilmektedir.

Isıl analizin, ICTA (International Confederation for Thermal Analysis) ve Mackenzie [42, 43] tarafından tanımlanan tanımı şöyledir: "Isıl analiz, kontrollü bir ısıtma programına tabi tutulan bir maddenin ve/veya tepkime ürününün fiziksel bir özelliğinin sıcaklığın fonksiyonu olarak ölçüldüğü bir grup tekniktir."

Bu tanıma göre, bir termal tekniğin termoanalitik olarak kabul edilebilmesi için aşağıdaki şartları yerine getirmesi zorunluluğu vardır:

- a- Fiziksel bir özellik ölçülmelidir.
- b- Ölçüm, doğrudan veya dolaylı olarak sıcaklığın bir fonksiyonu şeklinde ifade edilebilmelidir.
- c- Ölçüm, kontrollü bir sıcaklık programı ile gerçekleştirilmelidir.

Kinetik çalışmalarda en çok kullanılan yöntem, termogravimetrik analiz yöntemleridir.

3.2.1.1. Termogravimetrik (TG) Analiz Yöntemi

TG analiz yöntemi, incelenecek numunenin belirli bir ortamda ısıtıldığı veya soğutulduğu zaman ağırlığının, zamanın veya sıcaklığın fonksiyonu olarak $[m = f(t \text{ veya } T)]$ kaydedildiği teknikleri kapsamaktadır. TG eğrilerine dayanarak numunenin ağırlığının termal enerjinin etkisiyle nasıl değiştiğini saptamak mümkündür.

TG eğrilerinde genellikle üç bölge vardır; ağırlık artış bölgesi, ağırlık azalma bölgesi ve ağırlığın sabit kaldığı yatay bölge. Termoanalitik uygulama açısından, özellikle de bir bileşiğin stabilitesi kontrol edilirken TG eğrilerindeki yatay bölgeler en önemli kısımlardır. Bu yöntemin pratikte uygulanmasında önemli sorunlar vardır. Örneğin, eğer iki tepkime çok yakın gerçekleşiyorsa aynı sıcaklık aralığında etkileri birleşmektedir; tepkime hızlarının farklı olması da sorun yaratmaktadır. Böyle durumlarda TG eğrilerinin yorumlanması zor olmakta ve yöntemin hassasiyeti de azalmaktadır. Yapılan çalışmaya bağlı olarak termogravimetrik analiz üç değişik şekilde uygulanmaktadır [44, 45]:

- Numunenin kütlesinin, sabit sıcaklıkta zamanın bir fonksiyonu olarak kaydedildiği "izotermal termogravimetri"
- Numunenin, artan bir seri sıcaklıktan her birinde kütlesi sabit kalana kadar ısıtıldığı ve kaydedildiği "quasi-izotermal termogravimetri"
- Numunenin kütlesindeki değişimin, sıcaklığın önceden belirlenmiş bir hızla (tercihan lineer hızda) değiştirildiği bir ortamda kaydedildiği "dinamik termogravimetri"

Her enstrümental teknikte olduğu gibi, termogravimetrik sonuçların hassasiyeti de çok sayıda çeşitli faktörlere bağlıdır. Bir numunenin TG eğrisini etkileyen en önemli faktörleri aşağıdaki şekilde sınıflandırmak olasıdır [46]:

- Enstrümental Faktörler
 - Fırın ısıtma hızı
 - Kaydedici hızı

- Numune kabı ile fırının geometrisi
 - Kaydedici mekanizmanın hassasiyeti
 - Numune kabının malzemesi
-
- Numunenin Özellikleri
 - Numune miktarı
 - Çıkan gazların numune içindeki çözünürlüğü
 - Tane boyutu
 - Tepkime ısısı
 - Numunenin yığın yoğunluğu
 - Numunenin yapısı
 - Termal iletkenlik

3.2.1.2. Diferansiyel Termogravimetri (DTG)

Bu termoanalitik yöntem, kütle değişiminin zamana göre birinci türevini [$dm/dt = f'(t)$] deneysel olarak kaydeden teknikleri kapsamaktadır. Bu yöntem TG ile çok yakından ilgilidir, çünkü bu yöntemde $m = f(T)$ eğrisinin zamana göre türevi kaydedilmektedir.

DTG ilk defa Erdey ve arkadaşları [47] ile Waters [48] tarafından tasarlanmıştır ve esası manyetik indüksiyona dayanmaktadır. Bu tür cihazlarda genellikle termal terazinin diğer kolunun yerini, yüksek dönme hızına sahip bir bobin almıştır; bu bobin sürekli bir mıknatısın homojen alanına konur. Eğer termal terazi, numunde olan bazı termal prosesler nedeniyle denge durumunu kaybederse indüksiyon bobini manyetik alanın eğrilerinden geçer. Sonuçta oluşan indüksiyon akımı terazideki yer değişikliği ile orantılı olmaktadır.

Bu yöntemin uygulanması sonucu oluşan grafiksel kayıtlara DTG eğrileri denmektedir. Kütle değişiminin türevleri ordinatta, zaman veya sıcaklık ise apsiste yer almaktadır. Yöntem ağırlık değişim miktarlarını ölçtüğünden, eğrinin altında kalan alan gerçekleşen toplam ağırlık değişimini göstermektedir.

3.2.2. Non-İzotermal TG Eğrilerinden Kinetik Parametrelerin Hesaplanması

Dinamik (non-izotermal) termogravimetri, ısıl 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 [49]. Bu amaçla geliştirilmiş olan çeşitli yöntemler Flynn ve Wall [50] tarafından aşağıdaki şekilde sınıflandırılmıştır:

- Ağırlığın sıcaklıkla değişiminin doğrudan kullanıldığı "integral yöntemler"
- Ağırlık değişim hızının kullanıldığı "diferansiyel yöntemler"
- Ağırlık değişim hızındaki ikinci farkların göz önünde bulundurulduğu "fark diferansiyel yöntemler"
- İlk hızlara uygulanabilen özel yöntemler
- Lineer olmayan ısıtma hızının kullanıldığı yöntemler

Bu yöntemler esas olarak aşağıdaki üç eşitliğin birlikte kullanılmasına dayanmaktadır [49]:

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot f(x) \quad (3.6)$$

$$k = A \cdot e^{-(E/RT)} \quad (3.7)$$

$$T = T_0 + b \cdot t \quad (3.8)$$

$f(x)$: Tepkimenin kinetik modeli

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 ($K \cdot s^{-1}$)

T_0 : Tepkime başlangıç sıcaklığı (K)

x : Bozunma oranı veya dönüşüm

T : t anındaki sıcaklık (K)

(3.6), (3.7) ve (3.8) eşitlikleri birleştirilirse,

$$\frac{dx/dT}{f(x)} = (A/b) \cdot e^{-(E/R \cdot T)} \quad (3.9)$$

eşitliği elde edilmektedir. (3.9) eşitliği, her iki tarafın logaritması alınarak lineerleştirilerek (3.10) eşitliği elde edilir.

$$\ln \left[\frac{dx/dT}{f(x)} \right] = \ln \left[\frac{A}{b} \right] - \left[\frac{E}{R \cdot T} \right] \quad (3.10)$$

Lineerleştirilmiş (3.10) eşitliği, kinetik değişkenleri hesaplamak amacıyla birçok araştırmacı tarafından, farklı $f(x)$ fonksiyonları kabul edilerek kullanılmıştır [51-57]. (3.10) eşitliği, kabul edilen $f(x)$ 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 $f(x)$ fonksiyonu, bozunma tepkimesi için geçerli olan en uygun kinetik modeli ifade etmektedir.

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

3.2.2.1. Coats-Redfern Yöntemi [53]

Bu integral yöntemde,



denklemini uyarınca gerçekleşen bir katı faz bozunma tepkimesinde, A maddesinin ayrışma hızı, (3.12) eşitliği ile ifade edilmiştir.

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot (1-x)^n \quad (3.12)$$

$$f(x) = (1-x)^n \quad (3.13)$$

n = Tepkime mertebesi

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

- n ≠ 1 için;

$$\log \left[\frac{1-(1-x)^{(1-n)}}{(1-n) \cdot T^2} \right] = \log \left[\frac{A \cdot R}{b \cdot E} \right] \left[\frac{1-2RT}{E} \right] - \left[\frac{E}{2.303 \cdot R \cdot T} \right] \quad (3.14)$$

Uygun “n” değeri seçilerek, 1/T’ye karşı $\log \left[\frac{1-(1-x)^{(1-n)}}{(1-n) \cdot T^2} \right]$ grafiği çizilerek elde

edilen doğrunun eğiminden E, kayımından ise log A değeri hesaplanabilmektedir.

- n = 1 için;

$$\log \left[-\log \frac{(1-x)}{T^2} \right] = \log \left[\frac{A \cdot R}{b \cdot E} \right] \left[\frac{1-2RT}{E} \right] - \left[\frac{E}{2.303 \cdot R \cdot T} \right] \quad (3.15)$$

1/T’ye karşı $\log \left[-\log \frac{(1-x)}{T^2} \right]$ grafiği çizildiğinde, eğiminden $\left[\frac{E}{2.303 \cdot R \cdot T} \right]$,

kayımından ise $\log(A \cdot R / b \cdot E)$ elde edilmekte ve kinetik değişkenler hesaplanabilmektedir.

3.2.2.2. Horowitz- Metzger Yöntemi [52]

Bu integral yöntem uygulanırken, araştırmacılar tarafından bir referans sıcaklık (T_s) tanımı yapılmıştır. Referans sıcaklık, TG analiz sonucu elde edilen eğrinin sapma noktasına karşı gelen sıcaklıktır; sapma noktası ise eğrinin eğiminin en yüksek olduğu noktadır. Bu referans sıcaklığı ve lineer olarak değişen ortam sıcaklığına (T) bağlı bir θ değişkeni tanımlanmıştır:

$$\theta = T - T_s \quad (3.16)$$

Sapmanın olduğu noktadaki dönüştürme (x_s), tepkimenin mertebesi belirlemede ve $1-x_s = 1/e$ olduğu durumda tepkimenin mertebesi bire eşit olmaktadır. $n=1$ için tepkime kinetiği aşağıdaki eşitlikle ifade edilmektedir:

$$\ln [-\ln (1-x)] = \left[\frac{E}{R \cdot T_s^2} \right] \cdot \theta + C \quad (3.17)$$

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

$n \neq 1$ için aşağıdaki eşitlik türetilmiştir:

$$\ln \left[\frac{1 - (1-x)^{1-n}}{(1-n)} \right] = \left[\frac{E}{R \cdot T_s^2} \right] \cdot \theta + C \quad (3.18)$$

Uygun " n " değeri seçildikten sonra θ 'ya karşı $\ln \left[\frac{1 - (1-x)^{1-n}}{(1-n)} \right]$ grafiği çizilerek elde edilen doğrunun eğiminden $(E/R \cdot T_s^2)$ ve kayımından (C) değerleri bulunarak, kinetik değişkenler hesaplanabilmektedir.

3.2.2.3. Dharwadkar-Karkhanavala Yöntemi [58]

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 yöntemine 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 tepkime için, değiştirilmiş olan eşitlik verilmiştir:

$$\ln [-\ln (1-x)] = \left[\frac{E}{R \cdot T_1^2} \right] \cdot \left[\frac{100}{T_F - T_1} \right] \cdot \theta + C \quad (3.19)$$

T_1 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 yöntemine göre elde edilen doğrunun eğiminden yararlanılarak aşağıdaki eşitliğe göre hesaplanmaktadır:

$$E = \text{Eğim} \cdot \frac{T_F - T_1}{100} \cdot R \cdot T_1^2 \quad (3.20)$$

Birinci mertebe kinetiği göz önüne alınarak yapılan bu değişikliklerle elde edilen eşitliklerin, diğer kinetik modeller için de kullanılabileceği gösterilmiştir.

3.2.2.4. Zsakó Tarafından Düzenlenmiş Doyle Yöntemi [59, 60]

Sıcaklığın lineer bir hızla arttığı dinamik sistemlerdeki sıcaklık değişimi, zamanın bir fonksiyonu olarak (3.8) eşitliği ile ifade edilebilmektedir. Bu sistemlerde, ağırlık değişimi veya dönüşüm, zamanın veya sıcaklığın fonksiyonu olarak ifade edilmektedir; (3.6) eşitliğinde, dönüşüm, zamanın bir fonksiyonu olarak yazılmıştır; bu eşitlik, sıcaklığın fonksiyonu olarak aşağıdaki şekle dönüştürülebilmektedir:

$$\frac{dx}{dT/b} = k \cdot f(x) \quad (3.21)$$

(3.7) eşitliği yerine konur ve gerekli düzenleme yapılırsa;

$$\frac{dx}{f(x)} = \frac{A}{b} \cdot e^{-E/R \cdot T} \cdot dT \quad (3.22)$$

eşitliği elde edilmektedir. İntegral yöntemlerde, eşitliklerin integre edilmiş hali kullanıldığından, (3.22) eşitliği şöyle düzenlenebilir:

$$g(x) = \frac{A \cdot E}{b \cdot R} \cdot P(x) \quad (3.23)$$

Burada, $g(x)$ dönüşüm fonksiyonunun integralidir ve (3.24) numaralı eşitlik ile ifade edilebilmektedir.

$$g(x) = \int_0^x dx/f(x) \quad (3.24)$$

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

$$P(x) = \int_x^\infty e^{-u} / U^2 \cdot dU \quad (3.25)$$

$P(x)$ eksponansiyel integralinin kesin bir çözümü yoktur. Doyle, aşağıdaki ampirik ifade ile bu integralin hesaplanabileceğini göstermiştir [61]:

$$P(x) = e^{-x} \cdot (1/x) \cdot [1/(x+2)] \quad \left(x = \frac{E}{R \cdot T}\right) \quad (3.26)$$

(3.26) eşitliğinin; $x = E/R \cdot T$ 'nin, 10-50 arasındaki değerleri için, mükemmel sonuçlar verdiği saptanmıştır [61].

$P(x)$ integralinin hesaplanması için verilen ve daha iyi bir yaklaşım sağlayan diğer bir ampirik eşitlik de (3.27) denklemindeki gibidir [62]; bu eşitlik Zsakó tarafından kullanılmıştır [59].

$$P(x) = \frac{e^{-x}}{(2+x) \cdot (x-d)} \quad \left[d = \frac{16}{(x^2 - 4x + 84)}\right] \quad (3.27)$$

(3.23) eşitliği logaritması alınarak lineerleştirilebilmektedir:

$$\log g(x) = \log \frac{A \cdot E}{b \cdot R} + \log P(x) \quad (3.28)$$

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

$$B = \log \frac{A \cdot E}{R \cdot b} = \log g(x) - \log P(x) \quad (3.29)$$

TG eğrisi üzerinde seçilen her nokta için, (3.29) eşitliği kullanılarak belirlenen "B" değerleri (3.30) ve (3.31) eşitliklerinde yerine konularak, standart sapma değerleri hesaplanabilmektedir.

$$\delta = \left[\frac{\sum (B_i - \bar{B})^2}{M} \right]^{1/2} \quad (3.30)$$

$$D = \left[\frac{\sum (B_i - \bar{B})^2}{M \cdot \bar{B}^2} \right]^{1/2} \quad (3.31)$$

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 $g(x)$ fonksiyonu, tepkimenin kinetik modeli olarak kabul edilmekte ve aktivasyon enerjisi;

$$B = \log A \cdot E / R \cdot b \quad (3.32)$$

frekans faktörü ise,

$$\log A = \bar{B} + \log (R \cdot b) - \log E \quad (3.33)$$

eşitliklerinden yararlanılarak hesaplanmaktadır.

3.2.3. Non-İzotermal DTG Eğrilerinden Kinetik Parametrelerin Hesaplanması

3.2.3.1. İzokinetik Nokta Yöntemi [63]

Bu yöntemin uygulanmasında izotermal olmayan TG verilerinden yararlanılarak, tepkime dönüşüm hızlarının (dx/dt) sıcaklık ve/veya zamanla değişimini gösteren DTG eğrileri türetilmiştir. DTG eğrilerinde, eşitlik (3.6) ile ifade edilen tepkime hızının, artma periyodundaki $(T_0 < T_i < T_f)$ her bir sıcaklık değerine karşılık azalma periyodunda da $(T_{max} < T_i' < T_0)$ bir sıcaklık değeri olduğu bilinmektedir. Burada T_0 , tepkime başlangıç sıcaklığını, T_{max} , maksimum hız değerinin elde edildiği sıcaklığı, T_f , tepkime bitiş sıcaklığını T_i ve T_i' ise artma ve azalma periyodunda aynı hız değerine karşı gelen sıcaklıklarını göstermektedir.

Yukarıda açıklanan izokinetik koşullar için

$$(dx / dt)_i = (dx / dt)_{i'} \quad (3.34)$$

eşitliği yazılabilir.

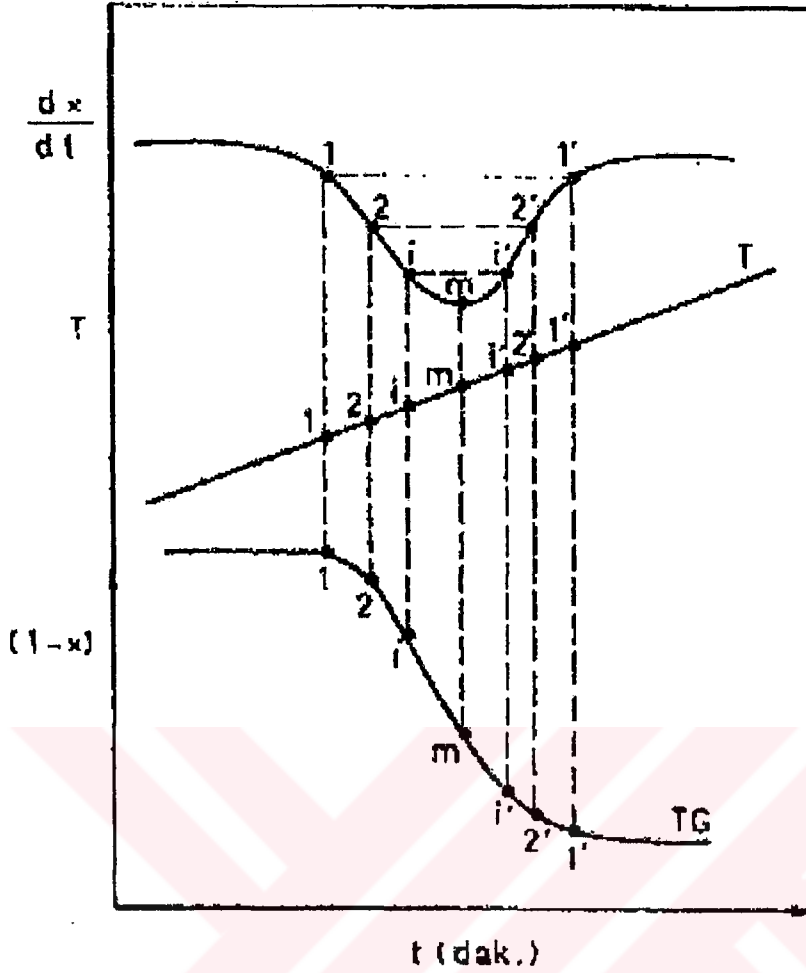
DTG eğrilerinde belirli bir hız (dx/dt) değeri için, x eksenine paralel çizilen doğrular, artma ve azalma periyodunda olmak üzere piki iki noktada (i ve i') keser (Şekil 3.2). Aynı dx/dt değerine sahip bu iki nokta için,

$$e^{-E/RT} f(x) = e^{-E/RT'} f(x') \quad (3.35)$$

veya

$$\log [f(x) / f(x')] = \frac{E}{2.303.R} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T'} \right] \quad (3.36)$$

eşitlikleri yazılabilir.



Şekil 3.2. DTG ve TG Eğrileri Üzerindeki İzokinetik Noktalar

Uygun $f(x)$ fonksiyonu seçilmişse $(1/T - 1/T')$ ile $\log [f(x) / f(x')]$ arasında çizilen grafiğin orijinden geçen bir doğru vereceği açıktır. Elde edilen doğrunun eğiminden $(E/2.303.R)$ tepkime aktivasyon enerjisi (E) hesaplanabilmektedir.

Uygun kinetik model $[f(x)]$ ve aktivasyon enerjisi (E) belirlendikten sonra aşağıdaki eşitlikte yerine konularak frekans çarpanı değeri ($\log A$) hesaplanabilmektedir.

$$\log \left[\frac{dx}{dt} \right] = \log A + \log f(x) - \frac{E}{2.303.R.T} \quad (3.37)$$

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR VE SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

4.1. Sorbent Numunelerinin Kimyasal Analizi

Kireç taşı ve dolomit numunelerinin CaO, MgO, SiO₂, Fe₂O₃, Al₂O₃ ve nem içerikleri ile kızdırma kayıpları ASTM C 25-27 standardı [64] ile 65 no.lu kaynakta verilen yöntemler uygulanarak saptanmıştır. Trona numunesinin SiO₂, Na₂CO₃, NaHCO₃ ve nem içeriği ise ASTM E 359-68 standardında [66] verilen yöntemlere göre yapılmıştır. Sorbent numunelerinin kimyasal analiz sonuçları Tablo 4.1'de özetlenmiştir.

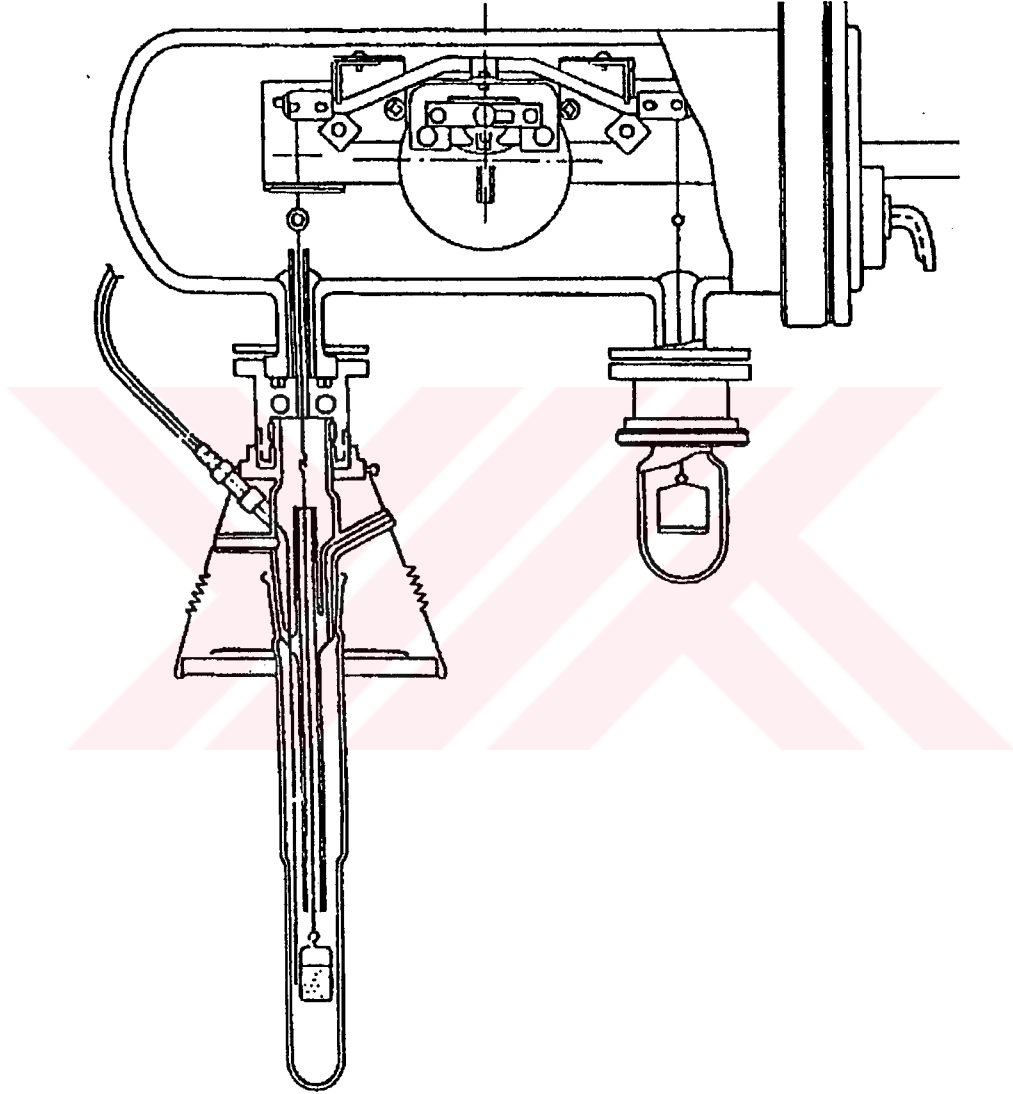
Tablo 4.1. Sorbent Numunelerinin Kimyasal Analiz Sonuçları

N. Kod	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Nem	K.Kayıbı	Na ₂ CO ₃	NaHCO ₃
K1	55.23	-	0.28	0.21	0.59	0.14	42.99	-	-
K2	54.98	-	0.13	0.14	0.50	0.06	42.98	-	-
K3	52.48	1.27	0.57	2.05	0.39	0.49	43.14	-	-
K4	49.21	0.79	0.47	6.49	1.21	0.12	39.65	-	-
K5	37.45	4.65	3.54	12.64	6.70	0.48	32.71	-	-
K6	47.91	1.82	0.44	6.80	2.58	0.28	40.02	-	-
K7	49.91	2.70	0.46	3.66	2.04	0.95	41.53	-	-
D1	36.02	14.66	0.60	2.67	1.40	0.19	44.56	-	-
D2	30.04	19.22	0.32	-	1.23	0.03	47.20	-	-
Trona	-	-	-	0.185	-	15.37	-	45.92	37.85

4.2. Termogravimetrik Analiz Cihazı Kullanılarak Gerçekleştirilen Isıl

Bozunma Tepkimelerinin Koşulları

Sorbentlerin ısıl bozunma tepkime kinetiğini incelemek amacıyla gerçekleştirilen termogravimetrik analiz deneyleri dinamik koşullar altında yürütülmüştür. Kullanılan termogravimetrik analiz cihazı Shimadzu Firması'nın TG 41 modelidir; cihazın kesiti Şekil 4.1.'de görülmektedir. Sıcaklık ölçümünün yapıldığı ısı çifti Pt-Rh alaşımıdır. Numune kabının yapıldığı malzeme alüminadır; çapı 10 mm, yüksekliği ise 14 mm'dir. Cihazın en yüksek çalışma sıcaklığı 1773 K'dir.



Şekil 4.1. TG Ünitesinin Kesiti

Termogravimetrik analiz cihazı çeşitli gaz atmosferlerinde çalışabilecek şekilde tasarımılanmıştır. Kullanılabilecek en yüksek gaz debisi 50 cc/dak'dır. Gerekğinde vakum altında çalışmak da olasıdır.

Analiz için kullanılabilecek madde miktarı en fazla, numune kabı ile birlikte 10 gr olabilmektedir ve duyarlılık 0.001 mg'dır.

Isıtma veya soğutma hızı 0.1 - 99.9 K/dak arasında değişebilmekte ve belirli bir sıcaklıktaki bekleme süresi ise 0.1 - 999 dakika arasında olabilmektedir. Kaydedici cihazın kağıt hızı 1.25, 2.5, 5.0, 10.0, 20.0 ve 40.0 mm/dak olarak ayarlanabilmektedir.

Termogravimetrik analiz cihazında gerçekleştirilen ısıl bozunma deneylerinde, tane boyutu <250 µm olan sorbent numuneleri kullanılmıştır. Sorbent olarak, 7 kireç taşı, 2 dolomit ve bir trona numunesi olmak üzere, toplam 10 numune ile çalışılmıştır. Seçilen çalışma koşulları şöyledir:

- Lineer ısıtma hızı : 10 K/dak
- Sıcaklık aralığı : Oda sıcaklığı-1223 K (Kireç taşı ve dolomit numuneleri için)
Oda sıcaklığı-523 K (Trona numunesi için)
- Kaydedici hızı : 2.5 mm/dak

Ayrıca, iki farklı gaz atmosferinde çalışılmıştır:

- 40 cc/dak debideki azot (inert atmosfer)
- 40 cc/dak debide, %85'i kuru hava, %15'i ise karbondioksit olan gaz karışımı

4.3. Sonuçların Değerlendirilmesi

4.3.1. TG ve DTG Eğrilerinin Değerlendirilmesi

Bu çalışmada, 7 kireç taşı, 2 dolomit ve bir trona numunesinin ısıl bozunma tepkime kinetiği Bölüm 3.2'de açıklanan yöntemler kullanılarak incelenmiştir. Bu amaçla, sorbentlerin ısıl bozunma tepkimeleri termogravimetrik analiz cihazı kullanılarak, farklı gaz atmosferlerinde ve dinamik koşullar altında gerçekleştirilmiştir.

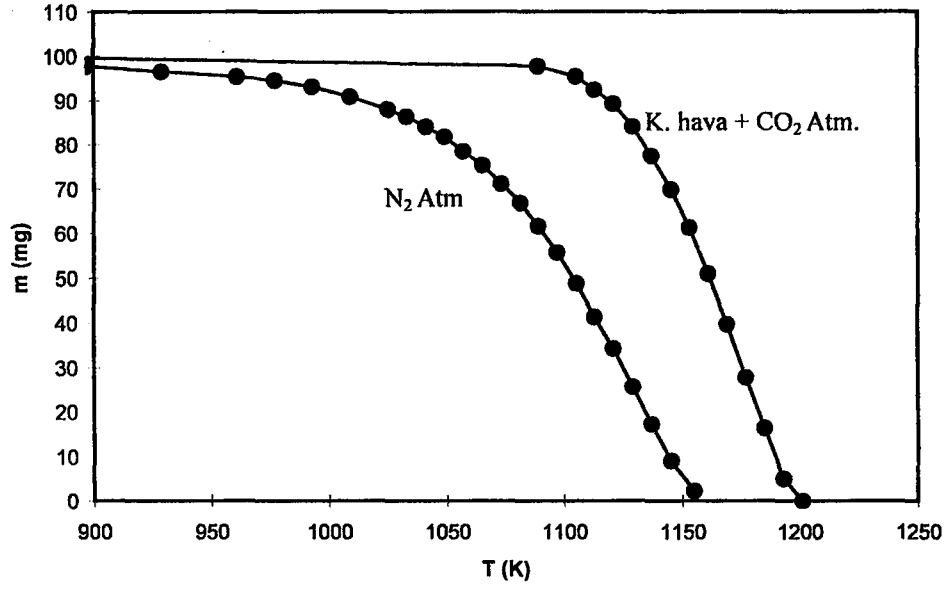
Termogravimetrik analiz sonucu elde edilen eğrilerden okunan veriler yardımıyla tepkime dönüşüm hızlarının (dx/dt) sıcaklıkla ve/veya zamanla değişimini gösteren DTG eğrileri türetilmiştir. Elde edilen eğrilerden bir kireç taşı (K1), bir dolomit (D1) ve bir trona numunesine ait olanlar Şekil 4.2 – 4.7’de , diğer numunelerinki ise Ek 1’de verilmiştir.

Kireç taşı ve dolomit numunelerinin ısı bozunma tepkimelerinin başlama ve bitiş sıcaklıklarının numuneden numuneye değiştiği; ayrıca, ortamdaki gaz atmosferinin bileşiminin de bu sıcaklıkları etkilediği, elde edilen TG ve DTG eğrilerinde açıkça görülmektedir.

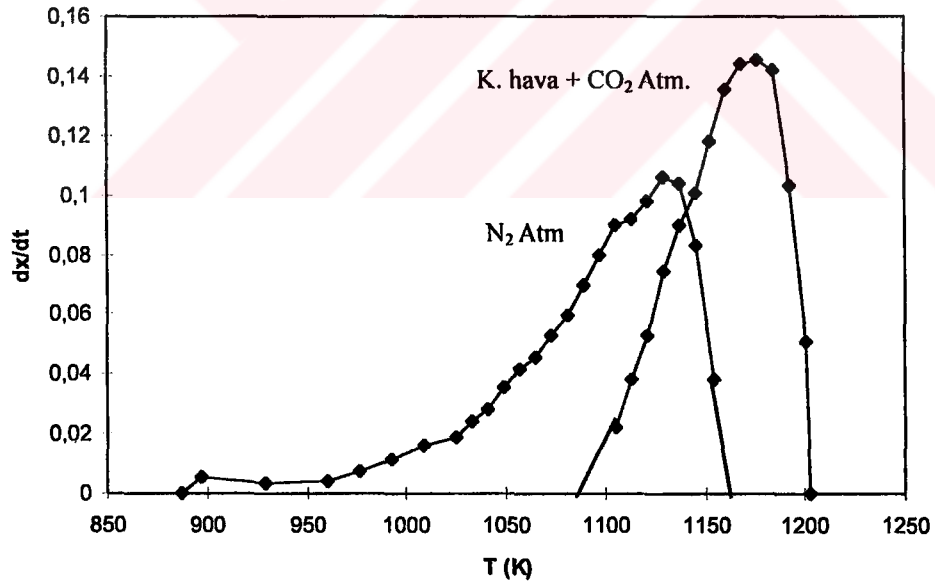
Azot atmosferinde gerçekleştirilen termogravimetrik analizlerde, kullanılan kireç taşı numunelerinin ısı bozunma tepkimelerinin başlama sıcaklıklarının 897-957 K aralığında; kuru hava + karbondioksit atmosferinde gerçekleştirilen deneylerde ise, 1071-1095 K aralığında değiştiği saptanmıştır. Kireç taşlarının ısı bozunma tepkimelerinin bitiş sıcaklıklarının, azot atmosferinde 1153-1165 K sıcaklık aralığında; kuru hava + karbondioksit atmosferinde ise 1189-1209 K sıcaklık aralığında değiştiği belirlenmiştir. Saf kalsiyum karbonatın ısı bozunma tepkimesinin başlama ve bitiş sıcaklıkları ise; azot atmosferinde 845 ve 1107 K, kuru hava + karbondioksit atmosferinde 1068 ve 1159 K olmuştur.

Dolomitlerin farklı gaz atmosferlerinde elde edilen TG eğrilerinden ısı bozunma tepkimelerinin başlama ve bitiş sıcaklıklarının D1 ve D2 numuneleri için sırasıyla; azot atmosferinde, 858-1158 K ve 879- 1155 K, kuru hava + karbondioksit atmosferinde ise, 933- 1173 K ve 978-1173 K olduğu saptanmıştır.

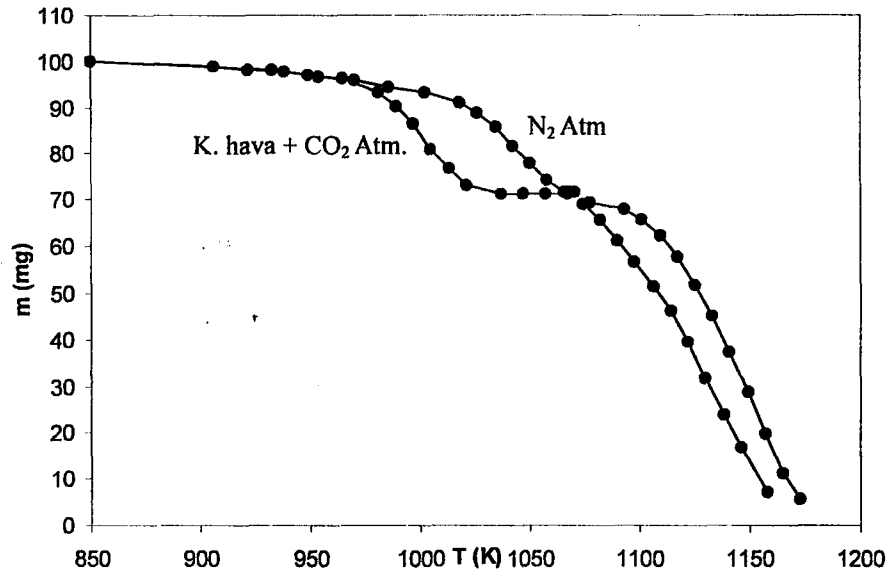
Görüldüğü gibi, karbondioksitin ısı bozunmanın gerçekleştiği gaz atmosferinde bulunması, hem kireç taşlarının hem de dolomitlerin ayrışma tepkimelerinin daha yüksek sıcaklıklara kaymasına neden olmaktadır. (Şekil 4.2-4.5 ve Ek 1); bunun nedeni, kireç taşı ve dolomitlerin ısı bozunma tepkimelerinin tersinir karakterde olması ve ortamda bulunan karbondioksitin kısmi basıncındaki artıştan etkilenmesidir [67-69].



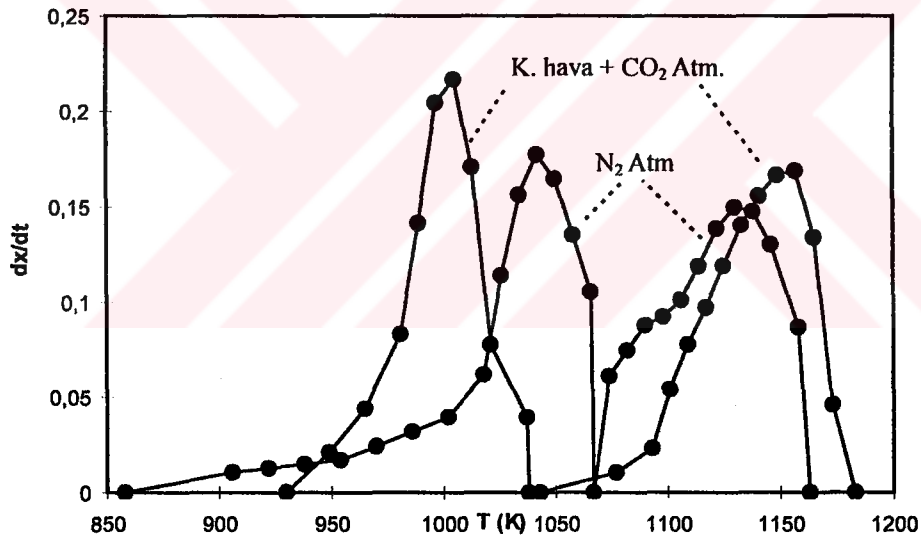
Şekil 4.2. K1 Numunesinin Isıl Bozunma TG Eğrileri



Şekil 4.3. K1 Numunesinin Isıl Bozunma DTG Eğrileri



Şekil 4.4. D1 Numunesinin Isıl Bozunma TG Eğrileri



Şekil 4.5. D1 Numunesinin Isıl Bozunma DTG Eğrileri

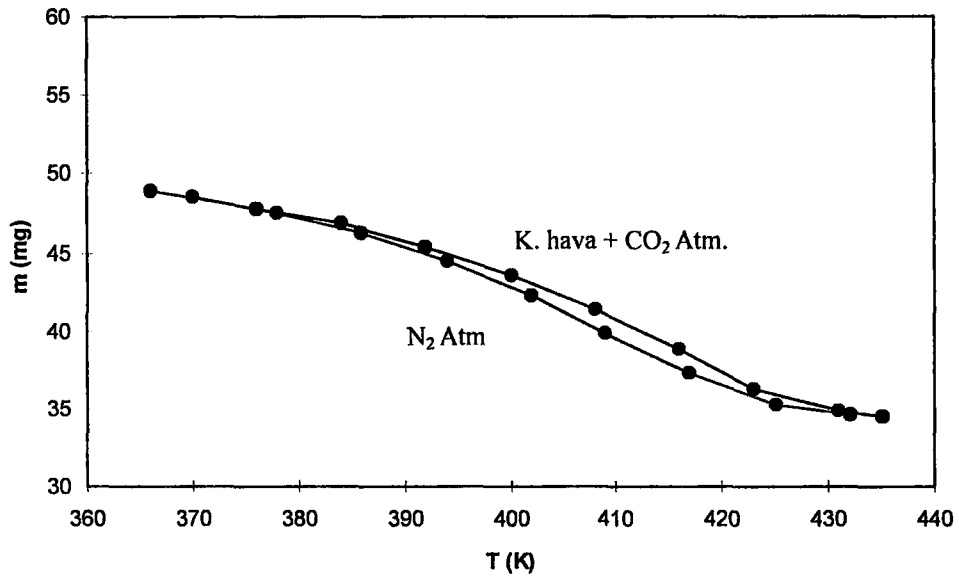
Kireç taşı numunelerinin farklı gaz atmosferlerinde yürütülen ısıl bozunmasına ait TG ve DTG eğrileri incelendiğinde (Şekil 4.2, 4.3 ve Ek 1), ayrışma tepkimesinin gerçekleştiği sürenin, kullanılan gaz atmosferinin bileşiminden önemli ölçüde etkilendiği sonucuna varılmıştır.

Kireç taşlarının, kuru hava + karbondioksit ortamında gerçekleştirilen ısıl bozunma tepkimesinin, azot atmosferindeki ısıl bozunma tepkimesine kıyasla çok daha kısa sürede tamamlandığı belirlenmiştir.

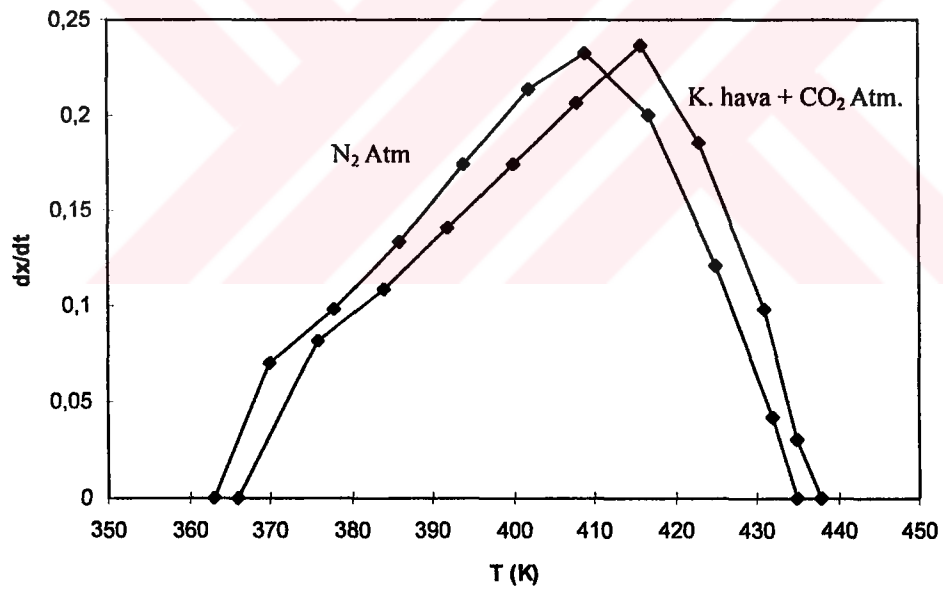
Isıl bozunma tepkimesi sonucu gerçekleşen toplam ağırlık kayıpları numunelerin karbonat içeriklerine bağlı olarak değişmektedir. Kireç taşı numunelerinin magnezyum karbonat içerikleri düşük olduğu için (Tablo 4.1) ısıl bozunma sırasındaki ağırlık kaybı tek bir aşamada gerçekleşmiştir. Bu nedenle kireç taşlarına ait TG ve DTG eğrileri sırasıyla, CaCO_3 'ın ayrışması sonucu oluşan tek bir ağırlık kayıp bölgesi ve tek bir pik içermektedir (Şekil 4.2, 4.3 ve Ek 1).

Magnezyum karbonat içeriği yüksek olan dolomit numunelerinin (Tablo 4.1) ısıl bozunumu sırasında magnezyum karbonat ve kalsiyum karbonat farklı sıcaklıklarda ayrıştığı için, TG eğrilerinde eğimleri farklı olan iki ayrı ağırlık kayıp bölgesi, DTG eğrilerinde ise de bu bölgelere karşılık gelen iki ayrı pik görülmektedir. Azot atmosferinde elde edilen TG eğrilerinde birbirinden belirgin olarak ayrılamayan bu iki bölge, kuru hava + karbondioksit atmosferindeki eğrilerde açık bir şekilde birbirinden ayrılmıştır (Şekil 4.4 ve 4.5 ve Ek 1).

Trona numunesinin ısıl bozunma tepkimesine ait TG ve DTG eğrileri incelendiğinde (Şekil 4.6 ve 4.7); ayrışma tepkimesinin ortamdaki gaz atmosferinden etkilenmediği görülmektedir. Bunun nedeni, ısıl bozunmanın gerçekleştiği her iki gaz atmosferinde bulunan bileşenlerin ayrışma tepkimesi için inert davranım göstermesidir. Trona numunesinin ısıl bozunma tepkimesinin başlama ve bitiş sıcaklıkları, azot atmosferinde 363-435 K; kuru hava + karbondioksit atmosferinde ise 366-438 K olmuştur.



Şekil 4.6. Trona Numunesinin Isıl Bozunma TG Eğrileri



Şekil 4.7. Trona Numunesinin Isıl Bozunma DTG Eğrileri

Tepkime dönüşüm hızlarının en yüksek değerine ulaştığı sıcaklık değerleri DTG eğrilerinden açıkça görülmektedir. Kireç taşlarının farklı gaz atmosferindeki ısıl bozunma tepkimeleri için bu değerler azot atmosferinde 1129-1149 K aralığında kuru hava + karbondioksit atmosferinde 1159-1183 K aralığında değişmiştir. Bu sıcaklık D1 ve D2 dolomit numunelerinin magnezyum karbonat bileşenleri için, azot atmosferinde 1042 ve 1039 K, kuru hava + karbondioksit atmosferinde 1005 ve 1018 K; kalsiyum karbonat bileşenleri için, azot atmosferinde 1130 ve 1119 K, kuru hava + karbondioksit atmosferinde 1157 ve 1154 K olmuştur. Tronanın ısıl bozunma tepkimesi için dönüşüm hızı azot atmosferinde 409 K; kuru hava + karbondioksit atmosferinde 416 K sıcaklıklarında en yüksek değerine ulaşmıştır.

4.3.2. TG Eğrilerinden Elde Edilen Kinetik Sonuçların Değerlendirilmesi

Farklı gaz atmosferlerinde ve dinamik koşullar altında termogravimetrik analizleri gerçekleştirilen 7 kireç taşı, 2 dolomit ve bir trona numunesinin ısıl bozunma tepkime kinetiği, Bölüm 3.2’de açıklanmış olan şu yöntemler uygulanarak incelenmiştir:

- I. Yöntem: Coats-Redfern yöntemi
- II. Yöntem: Zsakò yöntemi
- III. Yöntem: Horowitz-Metzger yöntemi
- IV. Yöntem: Dharwadkar-Karkhanavala yöntemi

Bu yöntemlerde kullanılan eşitliklerdeki $f(x)$ fonksiyonu olarak, katı faz bozunma tepkimeleri için geçerli olan 18 teorik model kullanılmış ve en uygun olanı saptanmıştır. Kullanılan teorik modeller Tablo 4.2’de verilmiştir [70-74].

Sorbentlerin ısıl bozunma tepkimeleri için deneysel TG verileri kullanılarak gerçekleştirilen kinetik hesaplamalar, Meriçboyu [75] tarafından BASIC programlama dilinde yazılan bilgisayar programı yardımıyla yapılmıştır. Programa veri olarak, sabit ısıtma hızı, numunenin tepkime öncesi ve sonrası ağırlıkları, TG eğrilerinden hesaplanan dönüşüm (x) değerleri ile bu dönüşümlere karşılık gelen sıcaklık (T) değerleri girilmiştir. Bilgisayar programında I, II, III ve IV

Tablo 4.2. Katı Hal Bozunma Kinetiği Hesaplamalarında Kullanılan Teorik Modeller [70-74]

Eşitlik	Tanımı	Diferansiyel Hali $f(x)$	İntegral Hali $g(x)=\int d(x)/f(x)$
1. Birinci Mertebe (n=1)	Kimyasal Kinetik (Fn 1)	$(1-x)$	$-\ln(1-x)$
2. Sıfırıncı Mertebe (n=0)	Kimyasal Kinetik (Fn 0)	1	x
3. 1/3. Mertebe (n=1/3)	Kimyasal Kinetik (Fn 1/3)	$(1-x)^{1/3}$	$(3/2) \cdot [1-(1-x)^{2/3}]$
4. 1/2. Mertebe (n=1/2)	Kimyasal Kinetik (Fn 1/2)	$(1-x)^{1/2}$	$2 \cdot [1-(1-x)^{1/2}]$
5. 2/3 Mertebe (n=2/3)	Kimyasal Kinetik (Fn 2/3)	$(1-x)^{2/3}$	$3 \cdot [1-(1-x)^{1/3}]$
6. İkinci Mertebe (n=2)	Kimyasal Kinetik (Fn 2)	$(1-x)^2$	$[1-(1-x)^{-1}]$
7. Üçüncü Mertebe (n=3)	Kimyasal Kinetik (Fn 3)	$0.5 \cdot (1-x)^3$	$[1-(1-x)^{-1}]^2$
8. Avrami-Erofeev	Çekirdeğin Rastgele Nükleasyonu ve Büyümesi (n=1.5) (A1.5)	$1.5 \cdot (1-x) \cdot [-\ln(1-x)]^{1/3}$	$[-\ln(1-x)]^{2/3}$
9. Avrami-Erofeev	Çekirdeğin Rastgele Nükleasyonu ve Büyümesi (n=2), (A2)	$2 \cdot (1-x) \cdot [-\ln(1-x)]^{1/2}$	$[-\ln(1-x)]^{1/2}$
10. Avrami-Erofeev	Çekirdeğin Rastgele Nükleasyonu ve Büyümesi (n=3), (A3)	$3 \cdot (1-x) \cdot [-\ln(1-x)]^{2/3}$	$[-\ln(1-x)]^{1/3}$
11. Avrami-Erofeev	Çekirdeğin Rastgele Nükleasyonu ve Büyümesi (n=4), (A4)	$4 \cdot (1-x) \cdot [-\ln(1-x)]^{3/4}$	$[-\ln(1-x)]^{1/4}$
12. Valensi Barrer	İki Boyutlu Difüzyon (D2)	$[-\ln(1-x)]^{-1}$	$x + (1-x) \cdot \ln(1-x)$
13. Jander	Üç Boyutlu Difüzyon, Küresel Simetride (D3)	$(3/2) \cdot (1-x)^{2/3} \cdot [1-(1-x)^{1/3}]^{-1}$	$[1-(1-x)^{1/3}]^2$
14. Ginstling-Brounstein	Üç Boyutlu Difüzyon, Silindirik Simetride (D4)	$(3/2) \cdot [1-(1-x)^{1/3}]^{-1}$	$[1-(2/3) \cdot x] - (1-x)^{2/3}$
15. Prout-Tompkins	Dallanan çekirdek (B1)	$x \cdot (1-x)$	$\ln [x \cdot (1-x)^{-1}]$
16. Prout-Tompkins	Dallanan çekirdek (B2)	$0.5 \cdot (1-x) \cdot [-\ln(1-x)]^{-1}$	$[-\ln(1-x)]^2$
17. Prout-Tompkins	Dallanan çekirdek (B3)	$(1/3) \cdot (1-x) \cdot [-\ln(1-x)]^{-2}$	$[-\ln(1-x)]^3$
18. Prout-Tompkins	Dallanan çekirdek (B4)	$(1/4) \cdot (1-x) \cdot [-\ln(1-x)]^{-3}$	$[-\ln(1-x)]^4$

yöntemlerinde verilen lineerleştirilmiş eşitliklerdeki $f(x)$ fonksiyonu olarak Tablo 4.2’de görülen 18 farklı fonksiyon alınmıştır. Her bir fonksiyon için I, III ve IV no.’lu yöntemlerde korelasyon katsayıları hesaplanmış ve en yüksek katsayıyı veren fonksiyon tepkime kinetik modeli olarak seçilmiştir; II. yöntemin uygulanmasında ise her bir fonksiyon için standart sapma değerleri hesaplanmış ve en düşük değeri veren fonksiyon uygun kinetik model olarak seçilmiştir.

Tepkime için uygun kinetik model belirlendikten sonra, lineerleştirilmiş eşitliklerdeki katsayılardan yararlanılarak tepkime aktivasyon enerjisi (E) ve frekans çarpanı ($\log A$) değerleri hesaplanmıştır.

Kireç taşlarının ısıl bozunma tepkimesi için, TG verilerinden elde edilen kinetik değişkenler Tablo 4.3 ve 4.4’te özetlenmiştir.

Tablo 4.3 ve 4.4’teki sonuçlar incelendiğinde, hesaplanan kinetik değişkenlerin, numune özelliklerine, kullanılan hesaplama yöntemine ve ısıl bozunmanın gerçekleştiği gaz atmosferine bağlı olarak değiştiği görülmektedir.

Kireç taşlarının azot atmosferindeki ısıl bozunma tepkimeleri için, Coats-Redfern ve Zsakó yöntemleri kullanılarak yapılan hesaplama sonucunda bulunan en uygun kinetik modellerin numuneden numuneye değişiminin aynı olduğu (Tablo 4.3); Horowitz-Metzger ve Dharwadkar-Karkhanavala yöntemleri kullanıldığında da bu durumun sözkonusu olduğu bulunmuştur (Tablo 4.4). Ancak, ilk iki yöntem uygulandığında $f(x)=(1-x)^n$ ($n= 1/3$ ve 0) ve $f(x)=2.(1-x)^{1/2}$; son iki yöntem uygulandığında ise $f(x)= (1-x)^n$ ($n= 1/3$ ve $1/2$) ve $f(x)=2.(1-x)^{1/2}$ fonksiyonları uygun kinetik modeller olarak belirlenmiştir.

Kuru hava + karbondioksit atmosferindeki ısıl bozunma tepkimeleri için ise K5 ve K7 dışındaki tüm kireç taşları için, $f(x)= (1-x)$ fonksiyonunun uygun kinetik model olduğu saptanmıştır (Tablo 4.3 ve 4.4).

Tablo 4.3. Kireçtaşı Numunelerinin Isıl Bozunma Tepkimeleri İçin Coats-Redfern ve Zsako Yöntemlerine Göre Hesaplanan Kinetik Değişkenler

Numune	Gaz Atm.	Coats - Redfern Yöntemi				Zsakó Yöntemi			
		E (kJ/mol)	log A (1/s)	f(x)	r ²	E (kJ/mol)	log A (1/s)	f(x)	δ
K1	N ₂	166.95	4.20	(1-x) ^{1/3}	0.99914	167.40	8.15	(1-x) ^{1/3}	0.0013
	K.hava+CO ₂	471.61	10.46	(1-x)	0.99816	472.91	21.98	(1-x)	0.0012
K2	N ₂	176.26	4.42	(1-x) ^{1/3}	0.99990	175.77	8.58	(1-x) ^{1/3}	0.0005
	K.hava+CO ₂	480.44	10.61	(1-x)	0.99878	481.28	22.30	(1-x)	0.0008
K3	N ₂	187.30	4.66	(1-x) ^{1/3}	0.99990	188.33	9.15	(1-x) ^{1/3}	0.0005
	K.hava+CO ₂	457.41	10.20	(1-x) ^{1/2}	0.99883	460.35	21.47	(1-x) ^{1/2}	0.0009
K4	N ₂	193.59	4.66	2(1-x) ^{1/2}	0.99992	192.51	9.35	2(1-x) ^{1/2}	0.0005
	K.hava+CO ₂	421.52	9.46	(1-x)	0.99881	422.69	19.74	(1-x)	0.0009
K5	N ₂	141.34	3.53	(1-x) ⁰ =1	0.99931	142.29	6.72	(1-x) ⁰ =1	0.0011
	K.hava+CO ₂	333.37	7.58	(1-x)	0.99873	334.80	15.56	(1-x)	0.0009
K6	N ₂	139.07	3.50	(1-x) ⁰ =1	0.99952	138.11	6.56	(1-x) ⁰ =1	0.0011
	K.hava+CO ₂	390.62	8.78	(1-x)	0.99988	389.20	18.10	(1-x)	0.0003
K7	N ₂	178.74	4.42	(1-x) ^{1/3}	0.99959	179.96	8.65	(1-x) ^{1/3}	0.0008
	K.hava+CO ₂	483.88	10.78	(1-x) ²	0.99839	485.46	22.71	(1-x) ²	0.0011
Saf CaCO ₃	N ₂	146.51	3.88	(1-x) ^{1/3}	0.99720	146.47	7.47	(1-x) ^{1/3}	0.0250
	K.hava+CO ₂	602.06	13.47	(1-x)	0.99604	606.83	28.93	(1-x)	0.0016

Tablo 4.4. Kireçtaşı Numunelerinin Isıl Bozunma Tepkimeleri İçin Horowitz-Metzger ve Dharwadkar-Karkhanavala Yöntemlerine Göre Hesaplanan Kinetik Değişkenler

Numune	Gaz Atm.	Dharwadkar-Karkhanavala Yöntemi				Horowitz-Metzger Yöntemi			
		E (kJ/mol)	log A (1/s)	f(x)	r ²	E (kJ/mol)	log A (1/s)	f(x)	r ²
K1	N ₂	235.35	8.46	(1-x) ^{1/3}	0.99983	201.82	6.84	(1-x) ^{1/3}	0.99983
	K.hava+CO ₂	401.06	15.56	(1-x)	0.99869	509.67	20.49	(1-x)	0.99869
K2	N ₂	269.30	10.09	2(1-x) ^{1/2}	0.99930	225.37	7.98	2(1-x) ^{1/2}	0.99930
	K.hava+CO ₂	378.21	14.43	(1-x)	0.99875	521.87	20.92	(1-x)	0.99875
K3	N ₂	252.21	9.21	(1-x) ^{1/3}	0.99948	225.31	7.92	(1-x) ^{1/3}	0.99948
	K.hava+CO ₂	355.88	13.66	(1-x)	0.99827	490.87	19.85	(1-x)	0.99827
K4	N ₂	241.09	8.67	2(1-x) ^{1/2}	0.99931	228.27	8.06	2(1-x) ^{1/2}	0.99931
	K.hava+CO ₂	329.12	12.42	(1-x)	0.99817	453.92	18.14	(1-x)	0.99817
K5	N ₂	207.98	7.05	(1-x) ^{1/3}	0.99968	188.33	6.11	(1-x) ^{1/3}	0.99968
	K.hava+CO ₂	342.45	13.14	(1-x) ²	0.99879	439.66	17.63	(1-x) ²	0.99879
K6	N ₂	235.58	8.26	(1-x) ^{1/3}	0.99992	194.29	6.30	(1-x) ^{1/3}	0.99992
	K.hava+CO ₂	345.60	13.12	(1-x)	0.99979	424.96	16.75	(1-x)	0.99979
K7	N ₂	248.50	8.96	(1-x) ^{1/2}	0.99975	224.67	7.82	(1-x) ^{1/2}	0.99975
	K.hava+CO ₂	429.65	16.86	(1-x) ²	0.99919	518.53	20.89	(1-x) ²	0.99919
Saf CaCO ₃	N ₂	211.30	7.73	(1-x) ^{1/3}	0.99945	181.07	6.21	(1-x) ^{1/3}	0.99945
	K.hava+CO ₂	436.33	17.97	(1-x)	0.99478	634.44	27.27	(1-x)	0.99478

Kireç taşlarının ısıl bozunma tepkimeleri için hesaplanan aktivasyon enerjisi (E) ve frekans çarpanı (log A) değerlerinin kullanılan hesaplama yöntemi ve gaz atmosferine göre değişim aralığı, Tablo 4.5'te özetlenmiştir.

E ve log A değerlerinin farklı gaz atmosferlerindeki değişim aralıkları incelendiğinde, kuru hava + karbondioksit atmosferi için azot atmosferine oranla daha büyük E değerleri elde edildiği; log A değerinin de , E değerine paralel olarak arttığı görülmektedir.

Tablo 4.5 Kireç Taşlarının Farklı Gaz Atmosferlerindeki Isıl Bozunma Tepkimeleri için Hesaplanan E ve log A Değerlerinin Değişim Aralıkları

Yöntem	Azot Atm.		Kuru hava + CO ₂ Atm.	
	E (kJ/mol)	log A (1/s)	E (kJ/mol)	log A (1/s)
Coats-Redfern	139.07-193.59	3.50-4.66	333.37-483.88	7.58-10.78
Zsakó	138.11-192.51	6.56-9.35	334.80-485.46	15.56-22.71
H.-Metzger	188.33-228.27	6.11-8.06	424.96-521.87	16.75-20.92
D.-Karkhanavala	207.98-269.30	7.05-10.09	329.12-429.65	12.42-16.86

Kalsiyum karbonatın ısıl bozunma tepkime kinetiği konusunda yapılan çalışmalarda, ayrışmanın gerçekleştiği gaz atmosferindeki karbondioksit derişiminin artmasıyla, aktivasyon enerjisinin (E) ve buna paralel olarak frekans çarpanı (log A) değerinin de arttığı saptanmıştır. Karbondioksit derişimi farklı gaz atmosferlerinde gerçekleştirilen ısıl bozunma tepkimeleri için hesaplanan E ve log A değerleri arasında, "log A = a.E + b" şeklinde doğrusal bir ilişki olduğu da belirlenmiştir. Arrhenius sabitleri, log A ve E arasındaki bu ilişkiye "Kinetik Denkleme Etkisi" (Kinetic Compensation Effect) adı verilmektedir ve şu şekilde tanımlanmaktadır: "Herhangi bir tepkime için büyük bir aktivasyon enerjisi "E", genellikle büyük bir frekans çarpanı "log A", değeri ile denklenmektedir" [76-79].

Kalsiyum karbonatın ısıl bozunma tepkime kinetiği konusunda yapılan çalışmaların hemen hemen hepsinde saf madde ile çalışılmış, kinetik değişkenlerin deney koşullarından önemli ölçüde etkilendiği ve geniş bir aralıkta değiştiği saptanmıştır [45, 53, 57, 67, 68, 76, 77, 80, 81].

Bu çalışmada da doğal kireç taşı numunelerinin yanısıra, saf kalsiyum karbonatın ısıl bozunma tepkimesi de termogravimetrik analiz cihazında gerçekleştirilmiş ve elde

edilen TG verilerinden yararlanılarak kinetik değişkenler hesaplanmıştır; bu değişkenler Tablo 4.3 ve 4.4'te görülmektedir. Saf kalsiyum karbonatın azot atmosferindeki ayrışma tepkimesi için hesaplanan E ve log A değerlerinin, doğal kireç taşları için hesaplanan değerlerin değişim aralığında olduğu; kuru hava + karbondioksit atmosferinde ise doğal kireç taşları için hesaplanan değerlerden biraz daha büyük olduğu belirlenmiştir. Saf kalsiyum karbonatın, azot ve kuru hava + karbondioksit atmosferinde gerçekleştirilen ısı bozunma tepkimeleri için sırasıyla, $f(x) = (1-x)^{1/3}$ ve $f(x) = (1-x)$ fonksiyonları uygun kinetik modeller olarak belirlenmiştir.

Dolomit numunelerinin ısı bozunma tepkime kinetiği incelenirken, magnezyum karbonat ve kalsiyum karbonat bileşenleri için ayrı ayrı kinetik hesaplamalar yapılmıştır, bulunan sonuçlar Tablo 4.6 ve 4.7'de özetlenmiştir. Aynı tablolarda tronanın ısı bozunma tepkime kinetiğine ait sonuçlar da verilmiştir. Dolomitlerin magnezyum karbonat bileşenlerinin ısı bozunma tepkimeleri için bulunan en uygun kinetik modellerin numune özellikleri ve hesaplama yönteminden etkilenmediği; azot ve kuru hava + karbondioksit atmosferindeki ayrışma tepkimeleri için uygun kinetik modellerin sırasıyla, $f(x) = (1-x)^0$ ve $f(x) = (1-x)^2$ fonksiyonları olduğu saptanmıştır.

D1 numunesinin kalsiyum karbonat bileşeninin her iki gaz atmosferindeki ısı bozunma tepkimesi için en uygun kinetik modelin $f(x) = (1-x)^0$ fonksiyonu olduğu bulunmuştur. D2 numunesinin aynı bileşeninin azot atmosferindeki ayrışma tepkimesi için Coats-Redfern ve Zsakó yöntemleri kullanılarak yapılan hesaplama sonucunda en uygun kinetik modelin $f(x) = (3/2)[1-(1-x)^{1/3}]^{-1}$ fonksiyonu; Horowitz-Metzger ve Dharwadkar-Karkhanavala yöntemleri kullanılarak yapılan hesaplama sonucunda ise en uygun kinetik modelin $f(x) = (1-x)^{1/2}$ fonksiyonu olduğu bulunmuştur. Kuru hava + karbondioksit atmosferindeki ayrışma tepkimesini tanımlayan en uygun kinetik modelin bütün yöntemler için $f(x) = [-\ln(1-x)]^{-1}$ fonksiyonu olduğu saptanmıştır.

Özellikle kuru hava + karbondioksit atmosferinde, magnezyum karbonat için, kalsiyum karbonata kıyasla, daha büyük aktivasyon enerjisi değerleri hesaplanmıştır; bunun, ters yöne doğru olan tepkimenin kuvveti etkisi nedeniyle olduğu sonucuna varılmıştır [69].

Tablo 4.6. Dolomit ve Trona Numunelerinin Isıl Bozunma Tepkimeleri İçin Coats-Redfern ve Zsako Yöntemlerine Göre Hesaplanan Kinetik Değişkenler

Numune	Gaz Atm.	Coats - Redfern Yöntemi				Zsakó Yöntemi			
		E (kJ/mol)	log A (1/s)	f(x)	r ²	E (kJ/mol)	log A (1/s)	f(x)	δ
D1 (MgCO ₃)	N ₂	139.65	3.53	(1-x) ⁰ =1	0.98700	142.29	6.83	(1-x) ⁰ =1	0.0062
	K.hava+CO ₂	276.48	7.07	(1-x) ²	0.98842	284.58	14.87	(1-x) ²	0.0033
D1 (CaCO ₃)	N ₂	122.59	3.12	(1-x) ⁰ =1	0.99931	125.55	5.98	(1-x) ⁰ =1	0.0006
	K.hava+CO ₂	137.55	3.43	(1-x) ⁰ =1	0.99684	138.11	6.50	(1-x) ⁰ =1	0.0013
D2 (MgCO ₃)	N ₂	214.69	5.37	(1-x) ⁰ =1	0.98604	221.81	11.03	(1-x) ⁰ =1	0.0054
	K.hava+CO ₂	435.03	10.68	(1-x) ²	0.95282	447.09	24.67	(1-x) ²	0.0049
D2 (CaCO ₃)	N ₂	361.52	8.10	(3/2)[1-(1-x) ^{1/3}] ⁻¹	0.99917	364.10	16.76	(3/2)[1-(1-x) ^{1/3}] ⁻¹	0.0008
	K.hava+CO ₂	309.70	7.10	[-ln(1-x)] ⁻¹	0.99683	313.88	14.62	[-ln(1-x)] ⁻¹	0.0014
Trona	N ₂	92.87	6.16	(1-x)	0.99600	92.07	12.84	(1-x)	0.0040
	K.hava+CO ₂	85.73	5.70	(1-x)	0.99855	87.88	12.22	(1-x)	0.0024

Tablo 4.7. Dolomit ve Trona Numunelerinin Isıl Bozunma Tepkimeleri İçin Horowitz-Metzger ve Dharwadkar-Karkhanavala Yöntemlerine Göre Hesaplanan Kinetik Değişkenler

Numune	Gaz Atm.	Dharwadkar-Karkhanavala Yöntemi				Horowitz-Metzger Yöntemi			
		E (kJ/mol)	log A(1/s)	f(x)	r ²	E (kJ/mol)	log A(1/s)	f(x)	r ²
D1 (MgCO ₃)	N ₂	194.74	7.32	(1-x) ⁰ =1	0.99360	172.73	6.16	(1-x) ⁰ =1	0.99360
	K.hava+CO ₂	237.47	10.02	(1-x) ²	0.98978	302.64	13.51	(1-x) ²	0.98978
D1 (CaCO ₃)	N ₂	110.40	2.34	(1-x) ⁰ =1	0.99938	145.49	4.08	(1-x) ⁰ =1	0.99938
	K.hava+CO ₂	116.82	2.52	(1-x) ⁰ =1	0.99800	163.62	4.78	(1-x) ⁰ =1	0.99800
D2 (MgCO ₃)	N ₂	260.85	10.69	(1-x) ⁰ =1	0.99184	251.22	10.20	(1-x) ⁰ =1	0.99184
	K.hava+CO ₂	272.39	11.70	(1-x) ²	0.95145	446.41	20.84	(1-x) ²	0.95145
D2 (CaCO ₃)	N ₂	143.00	4.04	(1-x) ^{1/2}	0.99933	202.36	6.96	(1-x) ^{1/2}	0.99933
	K.hava+CO ₂	231.60	8.06	[-ln(1-x)] ⁻¹	0.99788	338.73	13.10	[-ln(1-x)] ⁻¹	0.99788
Trona	N ₂	56.34	5.02	(1-x)	0.99286	103.66	11.33	(1-x)	0.99286
	K.hava+CO ₂	52.06	4.32	(1-x)	0.99883	97.47	10.29	(1-x)	0.99883

Trona numunesinin ısıl bozunma tepkimesine ait kinetik parametreler incelendiğinde, en uygun kinetik modelin her iki gaz atmosferi ve bütün yöntemler için $f(x)=(1-x)$ fonksiyonu olduğu görülmektedir (Tablo 4.6 ve 4.7). Aktivasyon enerjisi (E) ve frekans çarpanı (log A) değerleri ise hesaplama yöntemine ve gaz atmosferine bağlı olarak değişmiştir. Kuru hava + karbondioksit atmosferindeki ısıl bozunma tepkimesinin aktivasyon enerjisi ve frekans çarpanı değerleri azot atmosferindeki bozunma tepkimesine ait değerlerden biraz daha küçük olmuştur.

TG verilerinden elde edilen kinetik parametrelerde uygulanan hesaplama yöntemine bağlı olarak meydana gelen değişimin nedeni, (3.10) no.'lu genel lineerleştirilmiş eşitlikteki eksponansiyel integralin matematiksel olarak tam çözümünün olmaması ve her yöntemde farklı kabuller yapılarak çözümlenmesidir.

Coats-Redfern yönteminde eksponansiyel integral için yapılan basitleştirme, termal enerjinin (R.T) aktivasyon enerjisinden çok küçük olduğu ($R.T \ll E$) koşullarda oldukça iyi sonuçlar vermektedir. Ancak, termal enerjinin aktivasyon enerjisine yaklaşması halinde ($R.T \approx E$) integral çözümü için daha fazla terimin alınması gerekmektedir [53]. Zsakó yönteminde de $P(x)$ integralinin hesaplanması için kullanılan ampirik eşitlik iyi bir yaklaşım sağlamakla beraber tam değeri vermemektedir [59, 60].

Horowitz-Metzger yönteminde TG analiz sonucu elde edilen tepkime eğrisinin sapma noktasının ve bu noktaya karşılık gelen sıcaklık (T_s) değerinin doğru olarak saptanması gerekmektedir. Ancak, bu noktanın tam olarak saptanamamasından kaynaklanan hatalar bulunmaktadır [52]. Benzer şekilde Dharwadkar-Karkhanavala yönteminde de tepkime başlangıç ve bitiş sıcaklıklarının tam olarak belirlenememesinden kaynaklanan hatalar söz konusudur [58].

4.3.3. DTG Eğrilerinden Elde Edilen Kinetik Sonuçların Değerlendirilmesi

Sorbent numunelerinin ısıl bozunma tepkimelerinin kinetik değişkenleri, DTG verileri kullanılarak izokinetik nokta yöntemi [63] ile belirlenmiştir. Yöntemin uygulanması; aynı dx/dt değerine sahip x ve x' dönüşümleri ile bunlara karşılık gelen T ve T' sıcaklıklarının DTG eğrilerinden okunması ve (3.36) no.'lu lineer eşitlikteki

$(1/T-1/T')$ ve $\log [f(x) / f(x')]$ değerlerinin hesaplanması esasına dayanmaktadır.

Uygun $f(x)$ fonksiyonu seçilmesi durumunda $(1/T-1/T')$ ile $\log [f(x)/f(x')]$ arasında çizilen grafik orijinden geçen bir doğru vermektedir. Bu yolla elde edilen doğrunun eğiminden aktivasyon enerjisi (E) değerleri hesaplanabilmektedir.

Sorbent numunelerinin ısı bozunma tepkimelerine ait DTG verileri kullanılarak yapılan kinetik hesaplamalarda Ek 2'de verilen BASIC programlama dilinde yazılmış bilgisayar programı kullanılmıştır. Programa veri olarak tepkime hızı değerleri(dx/dt), aynı tepkime hız değerine sahip dönüşümler ve bu dönüşümlere karşı gelen sıcaklıklar girilmiştir.

Bilgisayar programında (3.36) no.'lu lineerleştirilmiş eşitlikteki $f(x)$ fonksiyonu olarak Tablo 4.2'de verilen model eşitlikleri kullanılmıştır. Herbir eşitlik için korelasyon katsayıları hesaplanmış ve en yüksek katsayıyı veren eşitlik tepkime kinetik modeli olarak seçilmiştir. Uygun kinetik model belirlendikten sonra tepkime aktivasyon enerjisi (E) hesaplanmıştır. Tepkime kinetik modeli ve aktivasyon enerjisi değerleri kullanılarak (3.37) no.'lu eşitlikten frekans çarpanı ($\log A$) değeri bulunmuştur.

Kireç taşı numunelerinin farklı gaz atmosferlerindeki ısı bozunma tepkimesi için izokinetik nokta yöntemi ile elde edilen kinetik değişkenler Tablo 4.8'de özetlenmiştir. Tablodaki sonuçlar incelendiğinde, kireç taşlarının ısı bozunma tepkimesi için bulunan en uygun modelin $[f(x)]$ numune özelliklerinden etkilenmediği; ancak bozunmanın gerçekleştirildiği gaz atmosferine bağlı olarak değiştiği görülmektedir.

Kireç taşlarının azot atmosferindeki ısı bozunma tepkimeleri için, $f(x) = (3/2) [1-(1-x)^{1/3}]^{-1}$ fonksiyonu tüm numuneler için uygun kinetik model olarak bulunmuştur. Bu tepkimeler için hesaplanan aktivasyon enerjisi değerleri ise 199.26 - 242.91 kJ/mol aralığında değişmiştir (Tablo 4.8).

Kireç taşlarının kuru hava + karbondioksit atmosferinde gerçekleştirilen ısı bozunma tepkimeleri için ise $f(x) = [-\ln(1-x)]^{-1}$ fonksiyonu tüm numuneler için uygun kinetik model olarak belirlenmiştir. Tepkime kinetik modeli belirlendikten sonra

tepkimler için hesaplanan aktivasyon enerjisi değeri 329.88 - 500.04 kJ/mol aralığında değişmiştir (Tablo 4.8).

Saf kalsiyum karbonatın azot ve kuru hava + karbondioksit atmosferindeki ısı bozunma tepkimeleri için ise $f(x) = (3/2) [1-(1-x)^{1/3}]^{-1}$ ve $1.5 (1-x) [-\ln(1-x)]^{1/3}$ fonksiyonlarının en uygun kinetik modeller olduğu belirlenmiştir.

Dolomitlerin farklı gaz atmosferlerindeki ısı bozunma tepkimelerinin izokinetik nokta yöntemi ile kinetik analizi, magnezyum karbonat ve kalsiyum karbonat bileşenleri için ayrı ayrı yapılmıştır. Dolomit ve trona numunelerine ait kinetik parametreler Tablo 4.9'da verilmiştir.

Tablo 4.8. Kireç Taşı Numunelerinin Isıl Bozunma Tepkimeleri için İzokinetik Nokta Yöntemine Göre Hesaplanan Kinetik Değişkenler

Numune	Gaz Atm.	Kinetik Model	E (kJ/mol)	log A (1/s)	r ²
K1	N ₂	$(3/2) [1-(1-x)^{1/3}]^{-1}$	228.87	14.27	0.99847
	K.hava+CO ₂	$[-\ln(1-x)]^{-1}$	500.04	26.46	0.99950
K2	N ₂	$(3/2) [1-(1-x)^{1/3}]^{-1}$	242.91	14.28	0.99297
	K.hava+CO ₂	$[-\ln(1-x)]^{-1}$	492.86	27.53	0.99981
K3	N ₂	$(3/2) [1-(1-x)^{1/3}]^{-1}$	237.51	16.19	0.99769
	K.hava+CO ₂	$[-\ln(1-x)]^{-1}$	456.92	28.28	0.99987
K4	N ₂	$(3/2) [1-(1-x)^{1/3}]^{-1}$	223.68	14.42	0.99900
	K.hava+CO ₂	$[-\ln(1-x)]^{-1}$	428.42	26.76	0.99988
K5	N ₂	$(3/2) [1-(1-x)^{1/3}]^{-1}$	199.26	14.11	0.99854
	K.hava+CO ₂	$[-\ln(1-x)]^{-1}$	329.88	28.42	0.99751
K6	N ₂	$(3/2) [1-(1-x)^{1/3}]^{-1}$	234.61	14.30	0.99242
	K.hava+CO ₂	$[-\ln(1-x)]^{-1}$	408.55	27.33	0.99941
K7	N ₂	$(3/2) [1-(1-x)^{1/3}]^{-1}$	226.07	15.21	0.99802
	K.hava+CO ₂	$[-\ln(1-x)]^{-1}$	362.89	24.78	0.99993
Saf CaCO ₃	N ₂	$(3/2) [1-(1-x)^{1/3}]^{-1}$	220.34	16.33	0.99644
	K.hava+CO ₂	$1.5 (1-x) [-\ln(1-x)]^{1/3}$	326.73	30.73	0.99469

Tablo 4.9 incelendiğinde, dolomitlerin magnezyum karbonat bileşeninin azot ve kuru hava + karbondioksit atmosferindeki ısı bozunma tepkimelerini tanımlayan en uygun kinetik modellerin $f(x) = (3/2)[1-(1-x)^{1/3}]^{-1}$ ve $f(x) = (3/2)(1-x)^{2/3}[1-(1-x)^{1/3}]^{-1}$ fonksiyonları olduğu görülmektedir. Dolomitlerin kalsiyum karbonat bileşeninin azot atmosferindeki ısı bozunma tepkimesinin tanımlayan en uygun kinetik modeller ise D1 numunesi için $f(x) = (3/2) [1-(1-x)^{1/3}]^{-1}$ ve D2 numunesi

için $f(x) = (3/2) (1-x)^{2/3} [1-(1-x)^{1/3}]^{-1}$ fonksiyonları olmuştur. Aynı bileşenin kuru hava + karbondioksit atmosferindeki ısıl bozunma tepkimesi için en uygun kinetik modelin $f(x) = (3/2) [1-(1-x)^{1/3}]^{-1}$ fonksiyonu olduğu saptanmıştır.

Trona numunesinin her iki gaz atmosferindeki ısıl bozunma tepkimesini tanımlayan en uygun kinetik modelin ise $f(x) = (3/2) [1-(1-x)^{1/3}]^{-1}$ fonksiyonu olduğu belirlenmiştir.

İzokinetik nokta yöntemi ile iki farklı gaz atmosferinde gerçekleştirilen ısıl bozunma tepkimeleri için hesaplanan aktivasyon enerjisi değerleri karşılaştırıldığında, kireç taşları ve dolomitler için TG verilerinden hesaplanan değerlerde olduğu gibi kuru hava + karbondioksit atmosferi için azot atmosferine oranla daha büyük değerler elde edildiği görülmektedir (Tablo 4.8 ve 4.9). Tronanın ısıl bozunma tepkimesi için hesaplanan aktivasyon enerjisi değerleri ise gaz atmosferinden çok fazla etkilenmemiştir.

Tablo 4.9. Dolomit ve Trona Numunelerinin Isıl Bozunma Tepkimeleri İçin İzokinetik Nokta Yöntemine Göre Hesaplanan Kinetik Değişkenler

Numune	Gaz Atm.	Kinetik Model	E (kJ/mol)	log A (1/s)	r ²
D1 (MgCO₃)	N ₂	$(3/2)[1-(1-x)^{1/3}]^{-1}$	380.45	34.97	0.99789
	K.hava+CO ₂	$(3/2) \cdot (1-x)^{2/3} \cdot [1-(1-x)^{1/3}]^{-1}$	716.82	49.09	0.99935
D1 (CaCO₃)	N ₂	$(3/2)[1-(1-x)^{1/3}]^{-1}$	386.28	23.73	0.99844
	K.hava+CO ₂	$[-\ln(1-x)]^{-1}$	549.71	31.81	0.99913
D2 (MgCO₃)	N ₂	$(3/2)[1-(1-x)^{1/3}]^{-1}$	418.61	39.18	0.98971
	K.hava+CO ₂	$(3/2) \cdot (1-x)^{2/3} \cdot [1-(1-x)^{1/3}]^{-1}$	782.72	59.23	0.99626
D2 (CaCO₃)	N ₂	$(3/2) \cdot (1-x)^{2/3} \cdot [1-(1-x)^{1/3}]^{-1}$	771.23	39.25	0.99518
	K.hava+CO ₂	$[-\ln(1-x)]^{-1}$	567.31	34.26	0.99753
Trona	N ₂	$(3/2)[1-(1-x)^{1/3}]^{-1}$	76.45	14.13	0.99786
	K.hava+CO ₂	$(3/2)[1-(1-x)^{1/3}]^{-1}$	74.73	11.79	0.99902

4.3.4. TG ve DTG Eğrilerinden Elde Edilen Kinetik Sonuçların Karşılaştırılması

Değişik sorbentlerin ısı bozunma tepkimelerine ait deneysel TG ve DTG verileri kullanılarak gerçekleştirilen kinetik analizler sonucu bulunan kinetik parametrelerin, hesaplama yöntemine bağlı olarak bir değişim gösterdiği saptanmıştır (Tablo 4.3-4.9). Bir katının ısı bozunma tepkime kinetiğini dinamik termogravimetri tekniği ile inceleyen birçok araştırmacı da bu sonuca ulaşmıştır [82-84].

Bu çalışmada, TG verilerinden kinetik parametreleri hesaplamak için kullanılan 4 yöntem, Flynn ve Wall [50] tarafından yapılan sınıflamanın birinci; DTG verilerinden kinetik parametrelerin hesaplandığı yöntem ise ikinci grubuna girmektedir. Farklı gruba giren bu yöntemlerin uygulanmasıyla bulunan kinetik sonuçlar da farklı olmuştur.

Sorbentlerin ısı bozunma tepkimesi için saptanan kinetik modeller incelendiğinde; TG verileri kullanıldığında kimyasal kinetik, DTG verileri kullanıldığında ise difüzyon eşitliklerinin en uygun kinetik modeller olduğu bulunmuştur.

TG ve DTG verileri kullanılarak yapılan kinetik analiz sonucunda, kireç taşları ve dolomitlerin ısı bozunma tepkimelerini tanımlayan en uygun kinetik modellerin bozunmanın gerçekleştiği gaz atmosferine bağlı olarak değiştiği; trona'nın ısı bozunmasının gerçekleştirildiği gaz atmosferinin bileşiminin, tepkime kinetik modelini değiştirmediği saptanmıştır. Bölüm 3.2'de açıklandığı gibi, genellikle TG eğrilerinin şeklinin, tepkime kinetiğinin bir fonksiyonu olacağı bilinmektedir [49]. Şekil 4.2, 4.4, 4.6 ve Ek-1'de verilen TG eğrileri incelendiğinde; kireç taşları ve dolomitler için bozunmanın gerçekleştiği gaz atmosferine bağlı olarak ısı bozunma TG eğrilerinin şeklinin değiştiği, trona için ise TG eğrilerinin şeklinin çok fazla etkilenmediği görülmektedir. Kireç taşı ve dolomit numunelerinin ısı bozunma TG eğrilerinde gaz atmosferine bağlı olarak meydana gelen bu değişim nedeniyle, elde edilen kinetik değişkenler de değişmiştir.

Uygun kinetik model belirlendikten sonra farklı yöntemlerin uygulanmasıyla hesaplanan aktivasyon enerjisi (E) ve frekans çarpanı değerleri karşılaştırıldığında ise

kireç taşlarının azot atmosferinde gerçekleştirilen ısıl bozunma tepkimesi için Coats-Redfern ve Zsakó yöntemlerinin uygulanmasıyla hesaplanan E ve log A değerlerinin diğer yöntemlere kıyasla daha küçük olduğu görülmektedir. Kuru hava + karbondioksit atmosferinde gerçekleştirilen ısıl bozunma tepkimeleri için ise bütün yöntemlerin uygulanmasıyla hesaplanan aktivasyon enerjisi değerleri birbirine yakın olmuştur (Tablo 4.3, 4.4 ve 4.8).

Kireç taşı ve dolomit numuneleri için DTG verileri kullanılarak hesaplanan log A değerleri, TG verilerinin kullanıldığı yöntemler ile hesaplanandan daha büyük olmuştur (Tablo 4.3-4.9). Dolomitlerin iki farklı atmosferdeki ısıl bozunma tepkimeleri için izokinetik nokta yöntemi uygulanarak hesaplanan E ve log A değerleri de diğer yöntemler uygulanarak hesaplanandan daha büyük olmuştur (Tablo 4.6, 4.7 ve 4.9)



5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Türkiye'nin değişik yörelerinden toplanmış olan 7 kireç taşı, 2 dolomit ve 1 trona numunesinin ısıl bozunma tepkime kinetiğinin incelendiği bu çalışmanın genel sonuçları aşağıda özetlenmiştir:

- Kireç taşı ve dolomit numunelerinin ısıl bozunma başlama ve bitiş sıcaklıkları ile bozunma hızının en yüksek değerine ulaştığı sıcaklık, numune özelliklerine bağlı olarak değişmiştir.
- Tepkime gaz atmosferinde karbondioksidin varlığı, kireç taşı ve dolomitlerin ısıl bozunum başlama ve bitiş sıcaklıklarında bir artmaya, tepkime süresinde ise azalmaya neden olmuş; ancak, bu etki, trona numunesinde görülmemiştir.
- Trona ve kireç taşı numunelerinin ısıl bozunumu tek kademedeyken, dolomit numunelerinki ise, magnezyum karbonat ve kalsiyum karbonat bileşenlerinin ayrışmasına karşılık gelen iki kademedeyi göstermiştir.
- Sorbent numuneleri için TG ve DTG eğrilerinden hesaplanan kinetik değişkenler birbirinden farklı olmuştur.
- Kireç taşı ve dolomitler için TG verilerinden hesaplanan kinetik değişkenler; numune özelliklerine, kullanılan hesaplama yöntemine ve ısıl bozunmanın gerçekleştiği gaz atmosferine bağlı olarak değişmiştir.
- Trona numunesinin her iki gaz atmosferindeki ısıl bozunma tepkimeleri için TG verilerinden faydalanılarak yapılan hesaplamalar sonucu aynı fonksiyonunun en uygun kinetik model olduğu bulunmuştur.

- Kireç taşlarının magnezyum karbonat bileşeninin ısı bozunma tepkimeleri için izokinetik nokta yöntemine göre belirlenen kinetik modeller, sadece bozunmanın gerçekleştiği gaz atmosferine bağlı olarak değişmiştir.
- Dolomitlerin kalsiyum karbonat bileşeninin ısı bozunma tepkimesi için izokinetik nokta yöntemine göre belirlenen kinetik modeller ise numune özelliklerine ve bozunmanın gerçekleştiği gaz atmosferine bağlı olarak değişmiştir.
- İzokinetik nokta yöntemine göre yapılan hesaplamada trona numunesinin iki farklı atmosferdeki ısı bozunma tepkimesini tanımlayan en uygun kinetik modelin aynı olduğu belirlenmiştir.
- Sorbentlerin ısı bozunma tepkimeleri için TG verileri kullanıldığında kimyasal kinetik, DTG verileri kullanıldığında ise difüzyon fonksiyonlarının uygun kinetik modeller olduğu bulunmuştur.
- Kireç taşı ve dolomit numunelerinin kuru hava + karbondioksit atmosferindeki ısı bozunma tepkimeleri için, TG ve DTG verilerinden hesaplanan aktivasyon enerjisi değerleri, azot atmosferindeki ısı bozunma tepkimeleri için hesaplananlardan daha büyük olmuştur. Trona numunesi için ise aktivasyon enerjisi gaz atmosferinden çok etkilenmemiştir.

KAYNAKLAR

- [1] **Enerji Raporu**, 1998. Dünya Enerji Konseyi, Türk Milli Komitesi, Ankara
- [2] **Cross, F.L.**, 1974. Handbook on Air Pollution Control, Technomic Publ. Co., Conn.,
- [3] **Tomany, J.P.**, 1975. Air Pollution: The Emissions, the Regulations and the Controls, Amer. Elsevier Co., New York
- [4] **Painter, D.E.**, 1974. Air Pollution Technology, Pitt. Technical Institute, Greenville, Nort Caroline, Reston Publishing Company
- [5] **O' Neill, E.P. and Keairns, D.L.**, 1977. Selection of Calcium Based Sorbents for High-Temperature Fossil Fuel Desulfurization, *A.I.Ch.E. Symposium Series*, **73**, No.161, 100-107
- [6] **Squires, A.M.**, 1967. Cyclic Use of Calcined Dolomite, *Advances in Chemistry, Fuel Gasification (ACS)*, **69**, 205-229
- [7] **Perkins, H.C.**, 1974. Air Pollution, Mc Graw-Hill Book Company, New York, pp. 277-280
- [8] **Strauss, W.**, 1971. Air Pollution Control, John Wiley and Sons, Inc., New York, Part I., pp. 139-140
- [9] **Yeboah, Y.D., Longwell, J.P., Howard, J.B. and Peters, W.A.**, 1980. Effect of Calcined Dolomite on the Fluidized Bed Pyrolysis of Coal, *Ind.Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **19**, No.4, 646-653

- [10] **Brothers, J.A. and Storzomski, J.J.**, 1976. Reaction of Pyritic Sulfur in Coal With Lime and Calcined Dolomite During the Coking Process, *Fuel*, **55**, No.4, 18-27
- [11] **Boynton, R.S.**, 1980. Chemistry and Technology of Lime and Limestone, John Wiley and Sons., Inc., Second Edition, New York, pp.7-190
- [12] **Grout, F.F.**, 1932. Petrography and Petrology, Mc Graw-Hill Company, New York
- [13] **Betehtin, A.G.**, 1957. Deutsche Redaktion: Leutwein, H.F., Somer, M., Prescher, H., Tölle, H., Lehrbuch der Speziellen Mineralogie, Porta-Verlag, München, pp. 346-356
- [14] **Othmer, K.**, 1978. Encyclopedia of Chemical Technology, Vol.14, Third Edition, John Wiley and Sons., Inc., New York, pp.343-381
- [15] **Douglas, M.C.**, 1974. Chemical and Process Technology Encyclopedia, Mc Graw-Hill Book Company, New York, pp. 685-689
- [16] **Bathurst, R.G.C.**, 1971. Carbonate Sediments and Their Diagenesis, Elsevier Publishing Company, Amsterdam, pp. 238-239
- [17] **Deer, W.A., Howie, R.A. and Zussman, J.**, 1962. Rock Forming Minerals, *Non Silicates*, Longman Group Ltd., London, **5**, 230-238, 279-288
- [18] **Mccoy, H. N. and Test, C. D.**, 1911. Equilibrium Between Sodium Carbonate, Sodium Bicarbonate and Water, *J. Am. Chem. Soc.*, **33**, 473
- [19] **Bradley, W. H., Eufster, H. P.**, 1969. Geochemistry and Paleolimnology of Trona Deposits and Associated Authigenic Minerals of The Green River Formation of Wyoming, Geological Surveys Profess. Paper, 496

- [20] **Wolfbauer, C. A.**, 1971. Geological Frameore of the Green River Formation in Wyoming”, *Contribution to Geology*, **10**, No. 1
- [21] **Sommers, H. A.**, 1960. Soda ash From Trona, *Chemical Engineering Progress*, **56**, No.2
- [22] **MTA Enstitüsü**, 1984. Trona (Tabii Soda) Oluşumu ve Ankara Beypazarı Trona Yatakları, Ankara
- [23] **Sinai Kalkınma Bankası Kütüphanesi**, 1983. Trona Raporu
- [24] **Bonn, B. and Münzner, H.**, 1980. 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
- [25] **Lallai, A., Mura, G., Vioal, A. and Giogia, F.**, 1979. Removal of Sulfur During the Combustion of Coal by Adding Limestone, *Inter. Chem. Eng.*, **19**, No.3, 445-453
- [26] **Potter, A.E.**, 1969. Sulfur Oxide Capacity of Limestones, *Amer. Ceram. Soc. Bull.*, **48**, 855-858
- [27] **Mc Clellan, G.H., Hunter, S.R. and Scheib, 1970. 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*, New York, 32-66
- [28] **Borgwardt, R.H. and Harvey, R.D.**, 1972. Properties of Carbonate Rocks Related to SO₂ Reactivity, *Environ. Sci. Tech.*, **6**, No. 4, 350-360
- [29] **Falkenberry, H.L. and Slack, A.V.**, 1969. SO₂ Removal by Limestone Injection, *Chem. Eng. Prog.*, **65**, No.12, 61-66
- [30] **Hartman, M.**, 1975. Sulfur Dioxide Reactivity of Commercial Limestones, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **40**, 1466-1477

- [31] **Münzner, H., Bonn, B. and Schilling, H.D., 1985.** Reduction of Sulphur Dioxide Emission by Addition of Limestone in Fluidized Bed Combustion, *Ger. Chem., Eng.*, No.8, pp.104-112
- [32] **Fieldes, R.B., Burdett, N.A. and Davidson, J.F., 1979.** Reaction of Sulfur Dioxide with Limestone Particles: The Influence of Sulfur Trioxide, *Trans. I. Chem. Eng.*, **57**, 276-280
- [33] **Bhatia, S.K., 1985.** Analysis of Distributed Pore Closure in Gas-Solid Reactions, *A.I.Ch.E. Journal*, **31**, No.4, 642-648
- [34] **Chrostowski, J.W. and Georgakis, C., 1978.** A Pore Plugging Model for Gas-Solid Reactions, *ACS Symposium Series*, No.65, pp.225-230
- [35] **Georgakis, C., Chang, C.W. and Szekeley, J., 1979.** A Changing Grain Size Model for Gas-Solid Reactions, *Chem. Eng. Science*, **34**, 1072-1075
- [36] **Doğu, T., 1986.** Yanma Sırasında Oluşan Kükürtdioksidin Kireç Taşı ve Aktif Soda ile Tutulması”, *Çevre*, **1**, pp. 1-8
- [37] **Stern, J. L., 1981.** Dry Scrubbing for Flue Gas Desulphurization, *CEP*, pp. 37-42
- [38] **Doğu, T., 1984.** Effect of Pore Structure on the Mechanism of SO₂ Sorption on Activated Soda, *Frontiers in Chemical Reaction Eng.*, Wiley Publ. Co., pp. 152-162
- [39] **Samuel, E.A., Furlong, D.A. and Brna, T.G., 1981.** SO₂ Removal Using-Dry Sodium Compounds, *AIChE Symposium Series*, **77**, 54-57
- [40] **Genco, J.M., Rosenberg, H.S., Anastas, M.Y., Rosar, E.C. and Dulin, J.M., 1975.** The Use of Nahcolite Ore and Bag Filters for Sulfur Dioxide Emission Control, *JAPCA*, **25**, pp. 1244-1253

- [41] **Ullmanns, Encyklopädie der Technischen Chemie**, 1977. Verlag Chemie, Weinheim, Band.13, pp.497-500
- [42] **Mackenzie, R. C.**, 1979. *Thermochimica Acta*, **28**, 1
- [43] **Mackenzie, R. C.**, 1982. *Isr. J. Chem.*, **22**, 203
- [44] **Kissinger, H. E.**, 1957. Reaction Kinetics in DTA, *Analytical Chemistry*, **29**, 1702-1706
- [45] **Wentlandt, W.WM.**, 1986. Thermal Analysis, John Wiley and Sons, Inc., Third Edition, New York, p.9, pp.57-83
- [46] **Niggli, P. und Niggli, E.**, 1952. Gesteine und Minerallagerstätten, Verlag Birk häuser, Basel, pp.440-449
- [47] **Erdey, L., Paulik, F. and Paulik, J.**, 1954. *Nature*, London, **174**, 885
- [48] **Waters, P. L.**, 1956. Cohe Gas, **20**, 256
- [49] **Keattch, C.J. and Dollimore, D.**, 1975. An Introduction to Thermogravimetry, Sec.Ed., Heyden, London, pp.41-47
- [50] **Flynn, G.H. and Wall, L.A.**, 1960. *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **70**, 487
- [51] **Doyle, C.D.**, 1961, 1962. *J. Appl. Polymer Sci.*, **5**, **6**, p.285, 639
- [52] **Horowitz, H.H. and Metzger, G.**, 1923. A New Analysis of Thermogravimetric Traces, *Anal. Chem.*, **35**, 1464-1468
- [53] **Coats, A.W. and Redfern, J.P.**, 1964. Kinetic Parameters from Thermogravimetric Data, *Nature*, **201**, 68
- [54] **Ozawa, T.**, 1965. *Bull. Chem. Soc.*, Japan, **38**, 1881
- [55] **Ozawa, T.**, 1970. *J. Thermal Anal.*, **2**, 301
- [56] **Archer, B.N.N., Brindley, G.W. and Sharp, J.H.**, 1966. *Proc. Int. Clay Conf.*, **1**, 67, Jerusalem
- [57] **Sharp, J.H. and Wentworth, S.A.**, 1969. Kinetic Analysis of

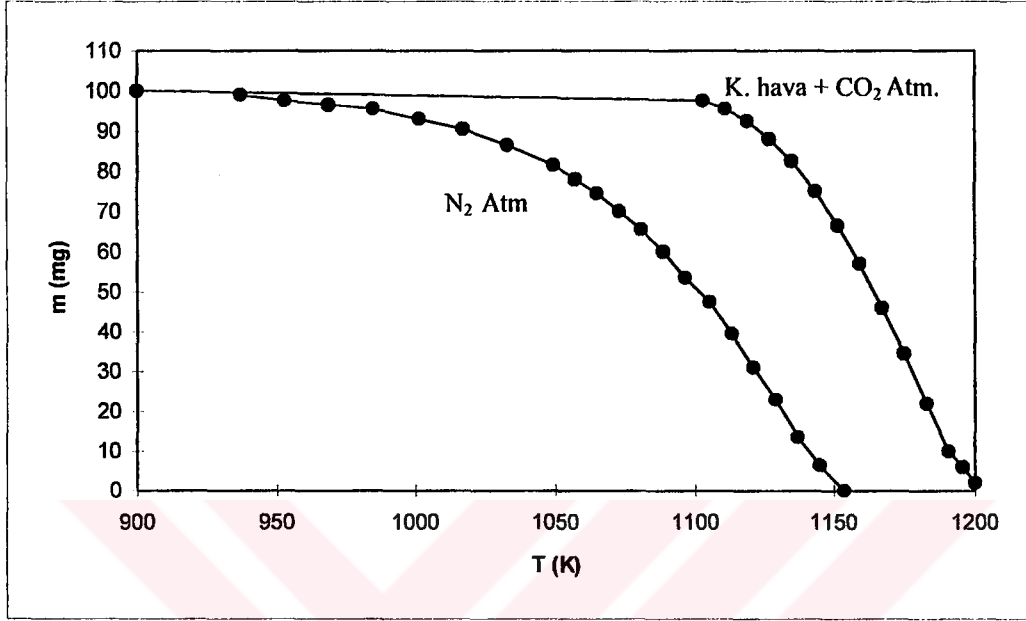
- [58] **Dharwadkar, S.R. and Karkhanavala, M.D.**, 1969. Calculation of Activation Energy of Decomposition Reactions from Thermogravimetric Analysis, Thermal Analysis, Vol.II, Academic Press, New York, pp.1049-1059
- [59] **Zsako, J.**, 1975. *J. Therm. Anal.*, **8**, 593
- [60] **Zsako, J. and Zsako, Jr.J.**, 1980. *J. Therm. Anal.*, **19**, 333
- [61] **Doyle, C.D.**, 1965. *Nature*, **207**, 290
- [62] **Senum, G.I. and Yang, R.T.**, 1977. *J. Therm. Anal.*, **11**, 445
- [63] **Fatu, D. and Segal, E.**, 1983. Discrimination of Conversion Functions Using TG and DTG Curves, *Thermochimica Acta*, **67**, 59-66
- [64] **Annual Book of ASTM Standards**, 1977. Part 13, Method C 25-72
- [65] **Merck Reagents**, 1982. Complexometric Assay Methods with Titriplex, pp.30-47, 72-73
- [66] **Annual Book of ASTM Standards**, 1975. Part 30, Method E 359-68
- [67] **Price, D., Fatemi, N., Dollimore, D. and Whitehead, R.**, 1985. Mass Spectrometric Determination of Kinetic Parameters for Solid-State Decomposition Reactions, Part.2, Calcium Carbonate, *Thermochimica Acta*, **94**, 313-322
- [68] **Powell, E.K. and Searcy, A.W.**, 1980. The Rate and Activation Enthalpy of Decomposition of CaCO_3 , *Metallurgical Transactions Bull.*, pp. 427-432
- [69] **Fatu, D., Daniela, A. and Segal, E.**, 1984. Thermal Decomposition of a Dolomitic Limestone with Brucite Under Quasi-Isothermal Conditions

Using a Quasi-Isobaric Crucible and Associated Non-Isothermal Kinetic Parameters, *Thermochimica Acta*, **76**, 213-219

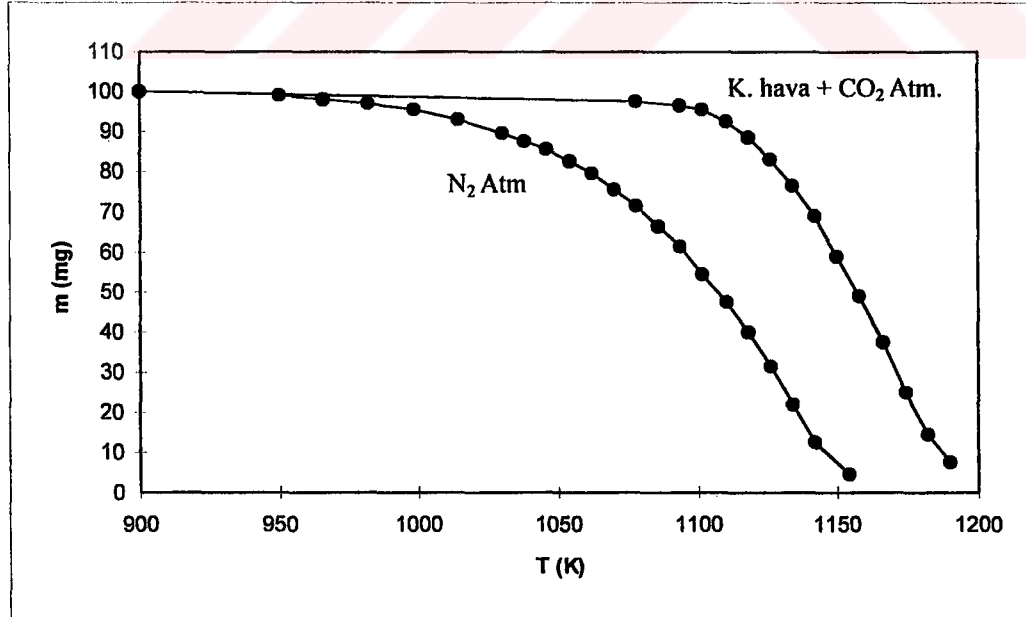
- [70] **Bagchi, T.P and Sen, P.K.**, 1981. Combined Differential and Integral Method for Analysis of Non-Iso-thermal Kinetic Data, *Thermochimica Acta*, **51**, 175-189
- [71] **Criado, J.M., Ortega, A. and Gotor, F.**, 1990. Correlation Between the Shape of Controlled-Rate Thermal Analysis Curves and the Kinetics of Solid-State Reactions, *Thermochimica Acta*, **157**, 171-179
- [72] **Romero, A., Calvo, E.G., Leton, P. and Arranz, M.A.**, 1991. A Differential Method for Kinetics of Non-Isothermal Solid Decomposition, *Thermochimica Acta*, **182**, 235-241
- [73] **Popescu, C., Alexandrescu, R., Morjan, I. and Popescu, M.**, 1991. Solid Decomposition Reactions Induced by Laser: The Use of a Non-Isothermal Kinetic Model, *Thermochimica Acta*, **184**, 73-80
- [74] **Carp, O. and Segal, E.**, 1991. BASIC Program to Discriminate Among Mechanisms of Solid-Gas Decomposition, *Thermochimica Acta*, **185**, 111-127
- [75] **Meriçboyu, A. E.**, 1992. Sorbent Kalsinasyon ve Sülfatasyon Kinetiğinin İncelenmesi, *Doktora Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul
- [76] **Galagher, P.K. and Johnson, Jr., D.W.**, 1976. Kinetics of the Thermal Decomposition of CaCO_3 in CO_2 and Some Observations on the Kinetic Compensation Effect, *Thermochimica Acta*, **14**, 255-261
- [77] **Zsako, J. and Arz, H.E.**, 1974. Kinetic Analysis of Thermogravimetric Data, VII. Thermal Decomposition of Calcium Carbonate, *J. Thermal Analysis*, **6**, 651-656
- [78] **Garn, P.D.**, 1975. An Examination of the Kinetic Compensation Effect, *J.*

- [79] **Agrawal, R.K.**, 1989. The Compensation Effect, a Fact or a Fiction, *J. Thermal Analysis*, **35**, 909-917
- [80] **Elder, J.P. and Reddy, V.B.**, 1986. The Kinetics of the Thermal Degradation of Calcium Carbonate, *J. Thermal Analysis*, **31**, 395-405
- [81] **Caldwell, K.M., Galagher, P.K. and Johnson, Jr., D.W.**, 1977. Effect of Thermal Transport Mechanisms on the Thermal Decomposition of CaCO_3 , *Thermochimica Acta*, **18**, 15-19
- [82] **Carrasco, F.**, 1993. The Evaluation of Kinetic Parameters from Their Thermogravimetric Data: Comparision between Established Methods and The General Equation, *Thermochimica Acta*, **213**, 115-134
- [83] **Criado, J. M. and Ortega A.**, 1994. Clarification of Some Kinetic Concepts in Solid State Reactions, *Thermochimica Acta*, **239**, 1-6
- [84] **Hoare, I. C. and Hurst, H. J.**, 1992. The evaluation of Kinetic Parameters from Thermogravimetric Curves, *Thermochimica Acta*, **203**, 127-135

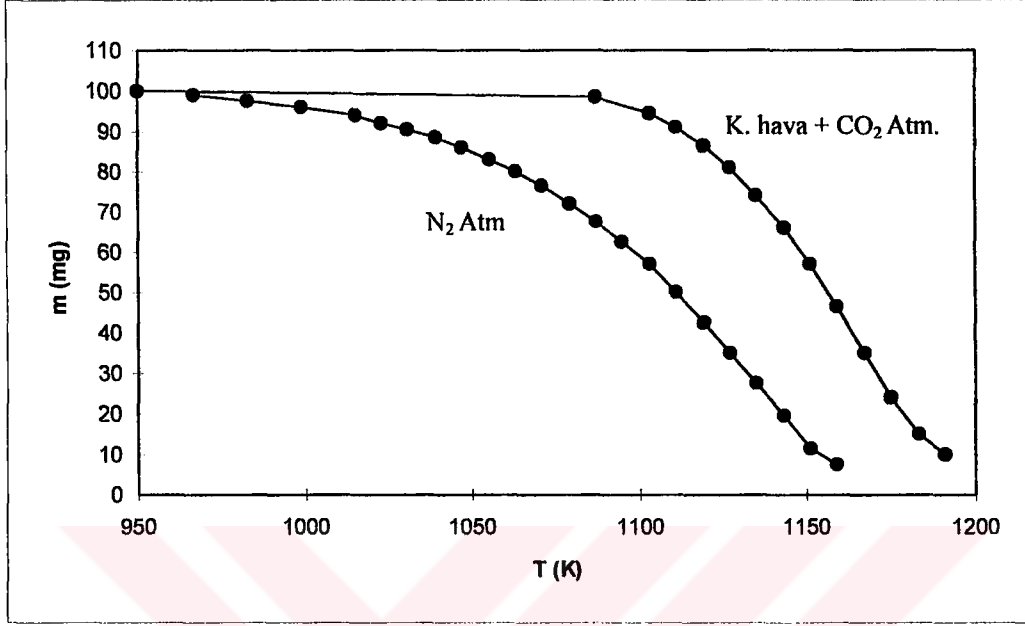
EK 1 - Sorbent Numunelerinin Isıl Bozunma TG ve DTG Eğrileri



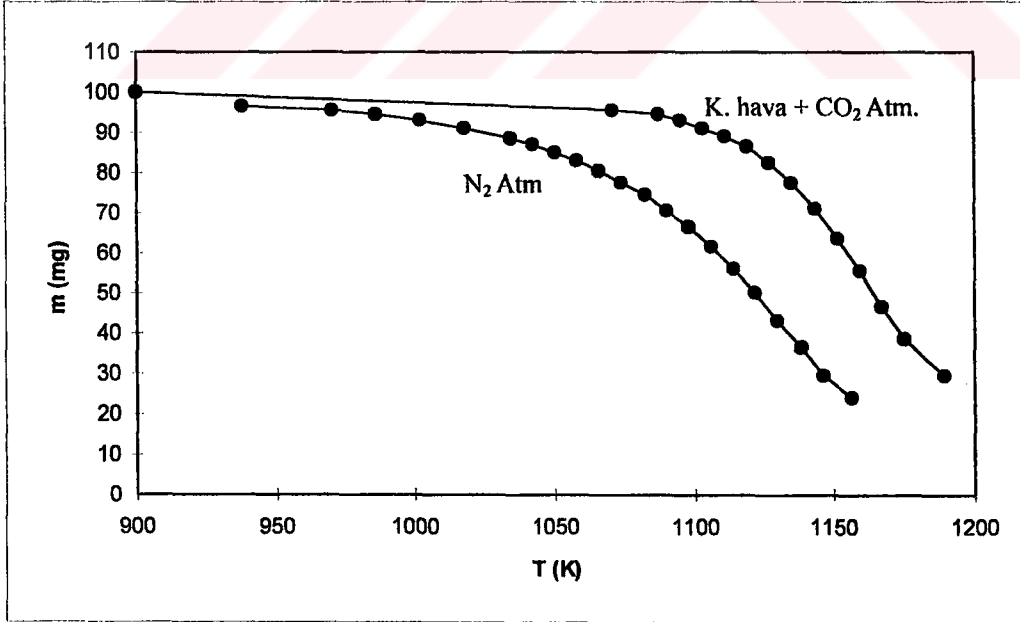
K2 Numunesinin Isıl Bozunma TG Eğrileri



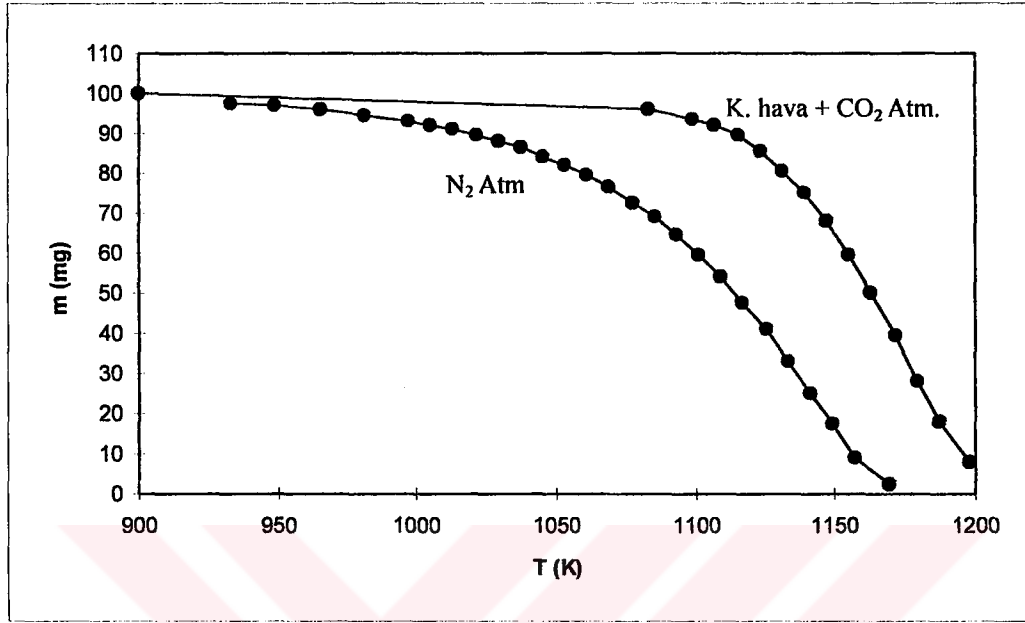
K3 Numunesinin Isıl Bozunma TG Eğrileri



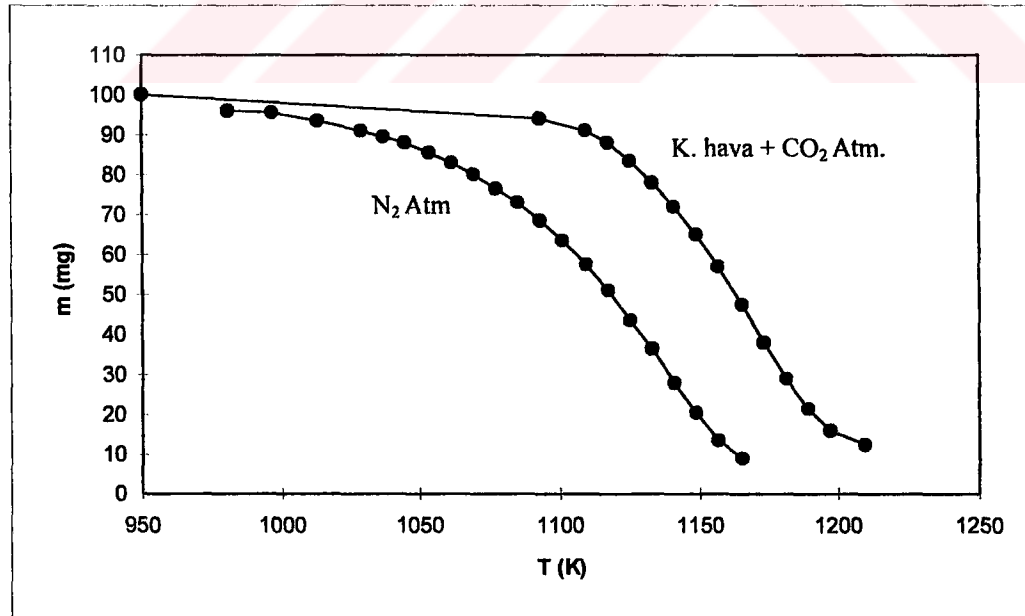
K4 Numunesinin Isıl Bozunma TG Eğrileri



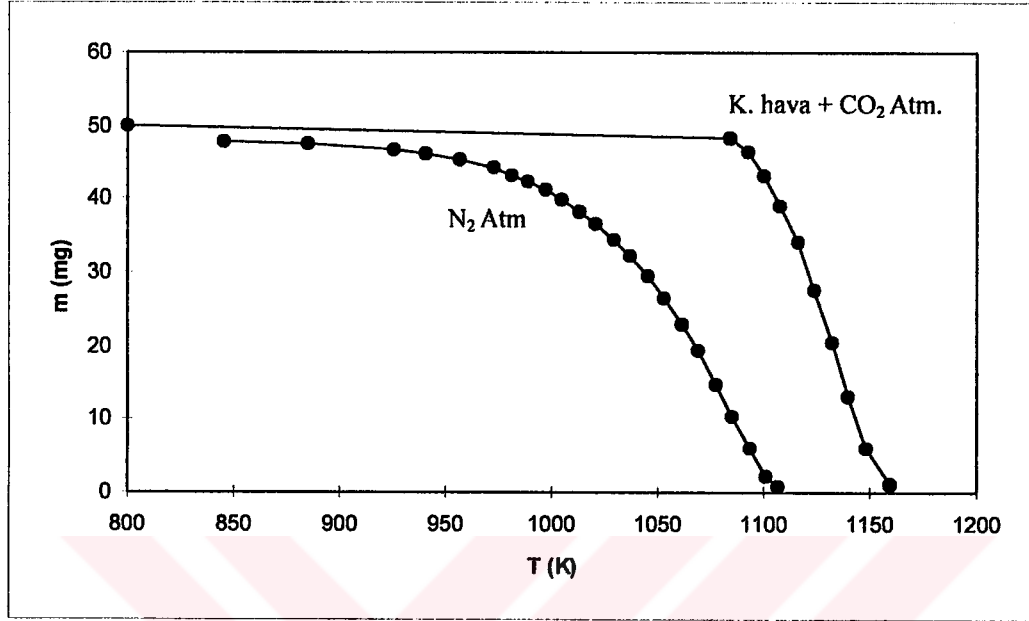
K5 Numunesinin Isıl Bozunma TG Eğrileri



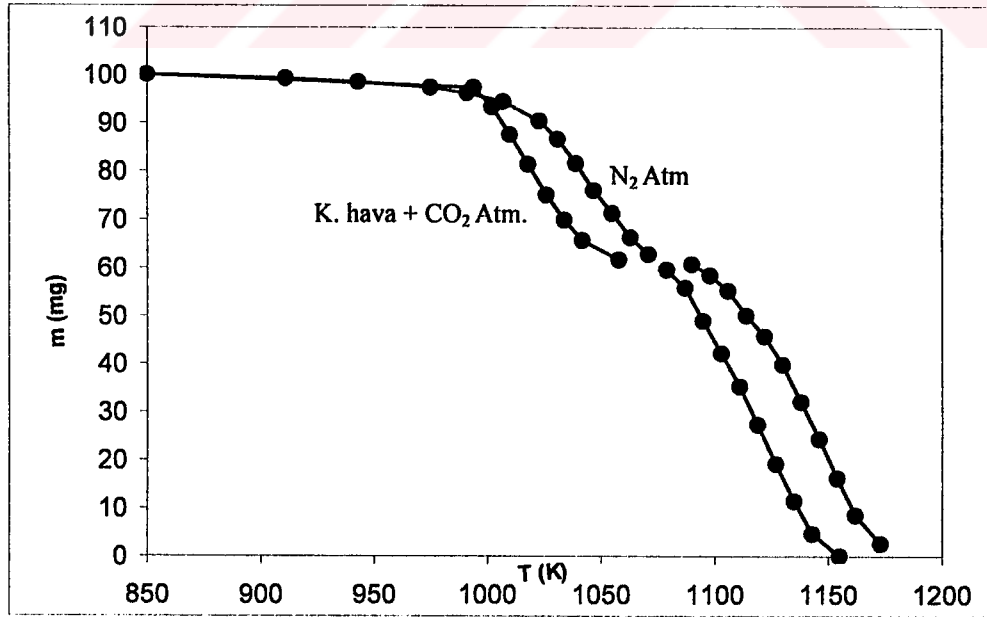
K6 Numunesinin Isıl Bozunma TG Eğrileri



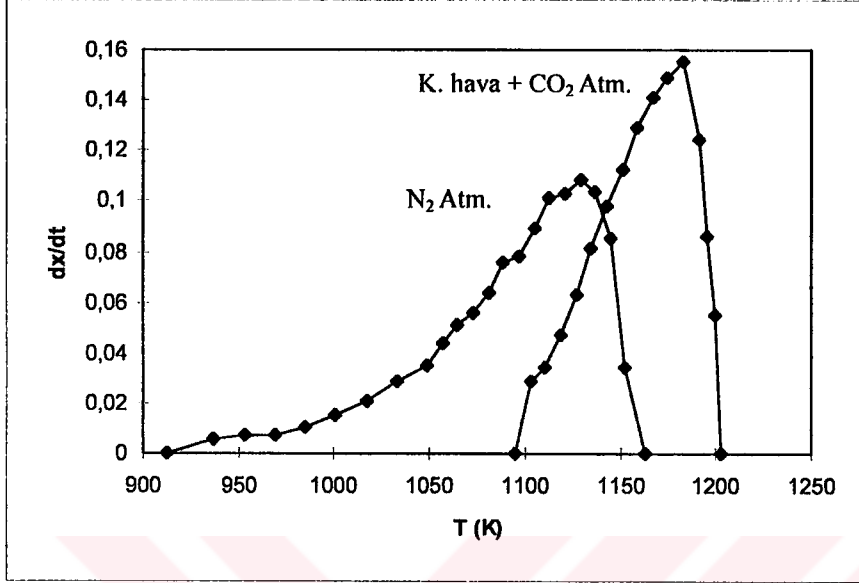
K7 Numunesinin Isıl Bozunma TG Eğrileri



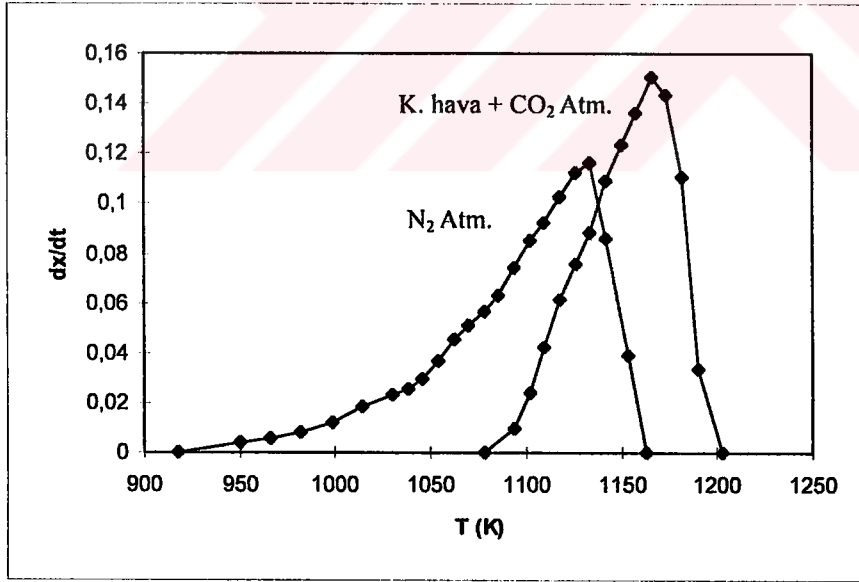
Saf CaCO₃ Numunesinin Isıl Bozunma TG Eğrileri



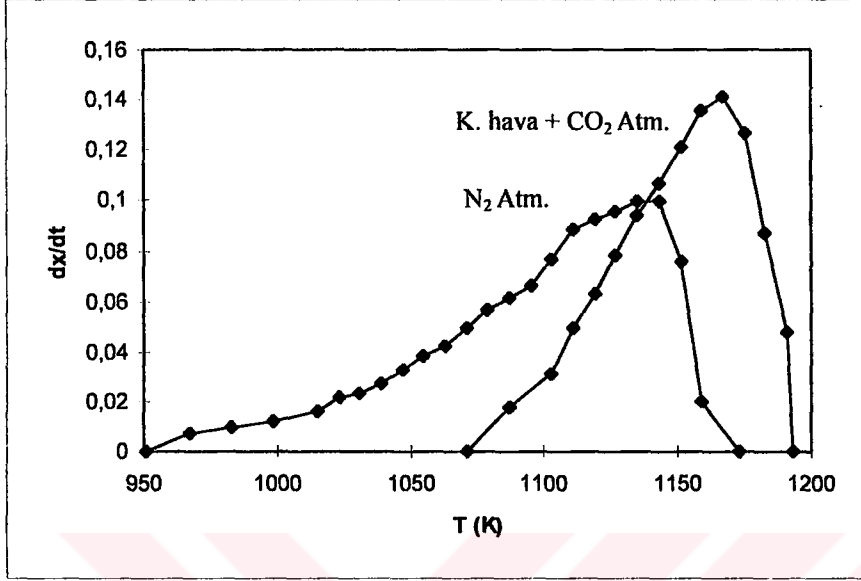
D2 Numunesinin Isıl Bozunma TG Eğrileri



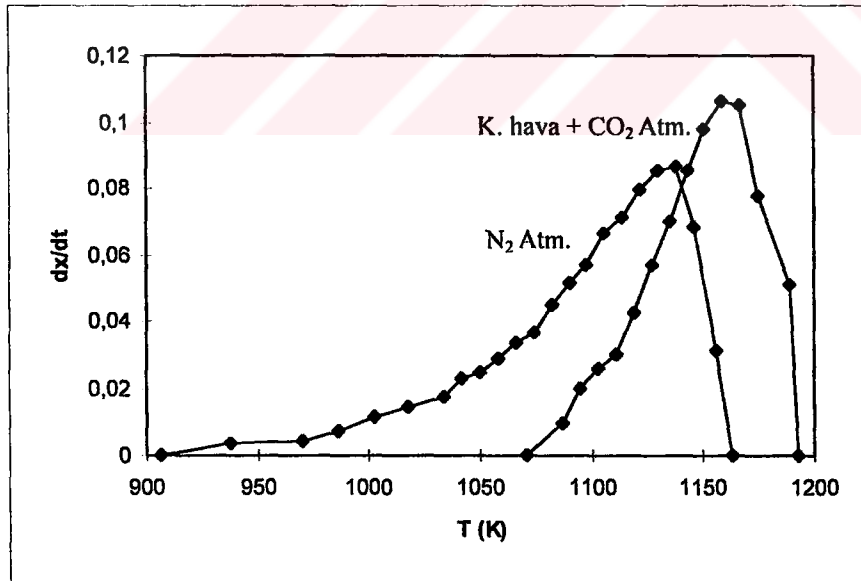
K2 Numunesinin Isıl Bozunma DTG Eğrileri



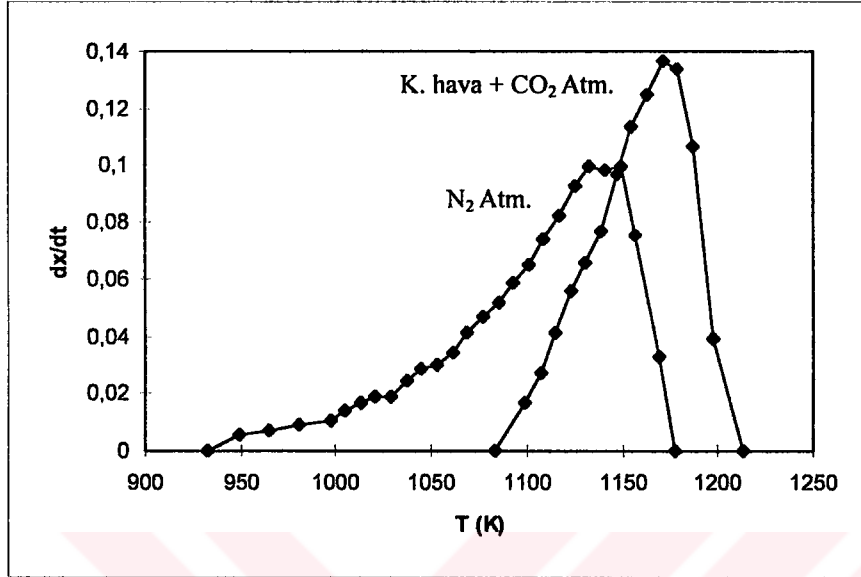
K3 Numunesinin Isıl Bozunma DTG Eğrileri



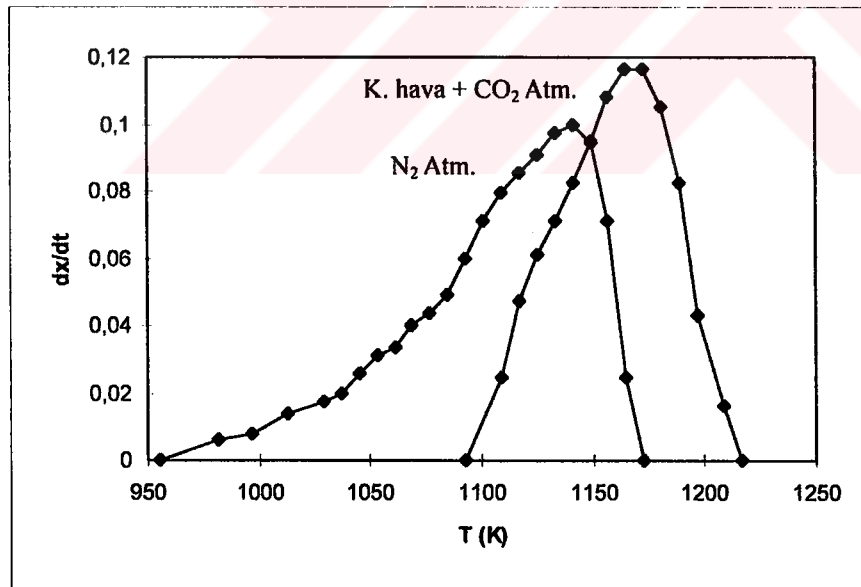
K4 Numunesinin Isıl Bozunma DTG Eğrileri



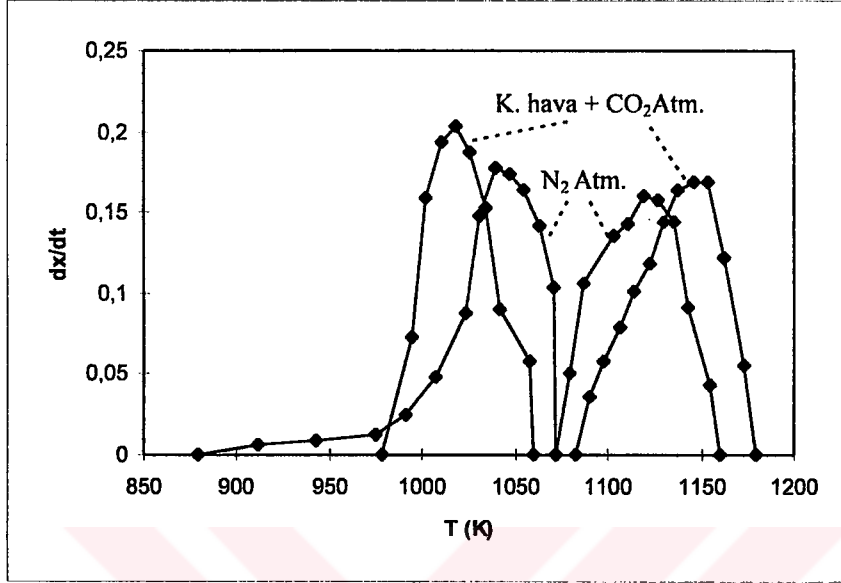
K5 Numunesinin Isıl Bozunma DTG Eğrileri



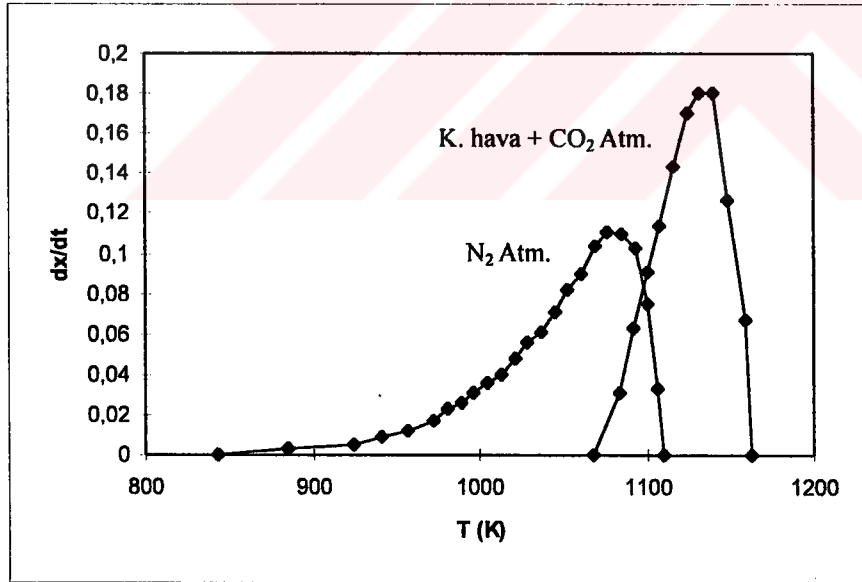
K6 Numunesinin Isıl Bozunma DTG Eğrileri



K7 Numunesinin Isıl Bozunma DTG Eğrileri



D2 Numunesinin Isıl Bozunma DTG Eğrileri



Saf CaCO₃ Numunesinin Isıl Bozunma DTG Eğrileri

EK-2 DTG Verilerinden Kinetik Değişkenlerin Hesaplandığı Bilgisayar Programı

```
10 CLS
20 INPUT"İZOKINETİK NOKTA SAYISI ?";IN
30 DIM
T(IN),TU(IN),X(IN),XU(IN),DXDT(IN),LGG(IN),LDXF(IN),MDL$(18),AKT(18):
G=0
40 CLS:DIM A(IN),B(IN),D(IN),E(IN),REG(18),KAYIM(18):HV=0
50 REM FOR S=1 TO IN
60 REM INPUT"T";T(S):INPUT"T
üssü";TU(S):INPUT"dx/dt";DXDT(S):INPUT"x";X(S):INPU
T"x üssü";XU(S)
70 FOR S=1 TO IN
80 INPUT"T";T(S)
90 NEXT S
100 FOR S=1 TO IN
110 INPUT"T üssü";TU(S)
120 NEXT S
130 FOR S=1 TO IN
140 INPUT"dx/dt";DXDT(S)
150 NEXT S
160 FOR S=1 TO IN
170 INPUT"x";X(S)
180 NEXT S
190 FOR S=1 TO IN
200 INPUT"x üssü";XU(S)
210 NEXT S
220 FOR J=1 TO 17:READ MDL$(J)
230 DATA 1. MERTEBE,1/2. MERTEBE,1/3 . MERTEBE,2/3 . MERTEBE,2.
MERTEBE,3. MERTE
BE,AVRAMI (N=1.5),AVRAMI (N=2),AVRAMI (N=3),AVRAMI
(N=4),VALENSI-BARRER,PROUT-TO
MPKINS.B1,PROUT-TOMPKINS.B3,PROUT-TOMPKINS.B4,PROUT-
TOMPKINS.B2,JANDER,GINSTLING
-BROUNSTAIN
240 NEXT J
250 PRINT TAB(3);"T";TAB(12);"T";TAB(21);"dx/dt";TAB(32);"X";TAB(40);"X"
260 PRINT "-----";TAB(10);"-----";TAB(20);"-----";TAB(30);"-----";TAB(40);"-----
"
270 FOR S= 1 TO IN
280 PRINT
TAB(1);T(S);TAB(10);TU(S);TAB(19);DXDT(S);TAB(29);X(S);TAB(39);XU(S);
290 NEXT S:PRINT :PRINT
300 A$=INKEY$:IF A$=" " THEN 310 ELSE 300
310 CLS
320 G=G+1:IF G=18 THEN 790
330 FOR P= 1 TO IN
```

```

340 IF G=1 THEN D(P)=(1-X(P)):E(P)=(1-XU(P))
350 IF G=2 THEN D(P)=(1-X(P))^(1/2):E(P)=(1-XU(P))^(1/2)
360 IF G=3 THEN D(P)=(1-X(P))^(1/3):E(P)=(1-XU(P))^(1/3)
370 IF G=4 THEN D(P)=(1-X(P))^(2/3):E(P)=(1-XU(P))^(2/3)
380 IF G=5 THEN D(P)=(1-X(P))^(2):E(P)=(1-XU(P))^(2)
390 IF G=6 THEN D(P)=(1-X(P))^(3):E(P)=(1-XU(P))^(3)
400 IF G=7 THEN D(P)=(-LOG((1-X(P))))^(1/3)*(1-X(P)):E(P)=(-LOG((1-
XU(P))))^(1/3
)*(1-XU(P))
410 IF G=8 THEN D(P)=((-LOG((1-X(P))))^(1/2))*(1-X(P)):E(P)=((-LOG((1-
XU(P))))^(
1/2))*(1-XU(P))
420 IF G=9 THEN D(P)=((-LOG((1-X(P))))^(2/3))*(1-X(P)):E(P)=((-LOG((1-
XU(P))))^(
2/3))*(1-XU(P))
430 IF G=10 THEN D(P)=((-LOG((1-X(P))))^(3/4))*(1-X(P)):E(P)=((-LOG((1-
XU(P))))^(
(3/4))*(1-XU(P))
440 IF G=11 THEN D(P)=(-LOG((1-X(P))))^(-1):E(P)=(-LOG((1-XU(P))))^(-1)
450 IF G=12 THEN D(P)=X(P)*(1-X(P)):E(P)=XU(P)*(1-XU(P))
460 IF G=13 THEN D(P)=(-LOG((1-X(P))))^(-2)*(1-X(P)):E(P)=(-LOG((1-
XU(P))))^(-2)
*(1-XU(P))
470 IF G=14 THEN D(P)=(-LOG((1-X(P))))^(-3)*(1-X(P)):E(P)=(-LOG((1-
XU(P))))^(-3)
*(1-XU(P))
480 IF G=15 THEN D(P)=(-LOG((1-X(P))))^(-1)*(1-X(P)):E(P)=(-LOG((1-
XU(P))))^(-1)
*(1-XU(P))
490 IF G=16 THEN D(P)=((1-X(P))^(2/3))*(1-((1-X(P))^(1/3)))^(-1):E(P)=((1-
XU(P))
^(2/3))*(1-((1-XU(P))^(1/3)))^(-1)
500 IF G=17 THEN D(P)=(1-((1-X(P))^(1/3)))^(-1):E(P)=(1-((1-XU(P))^(1/3)))^(-1)
510 REM FOR W=1 TO 40000!:NEXT W
520 NEXT P
530 REM GRAFIGIN X'I B, Y'SI ISE A'DIR.
540 REM PRINT :PRINT
TAB(3);"A";TAB(18);"B";TAB(30);"F(X)";TAB(40);"F(X)"
550 REM PRINT "-----";TAB(14);"-----";TAB(29);"-----";TAB(38);"-----"
"
560 K=0:L=0:M=0:N=0:O=0:F=2.302585093#
570 FOR S=1 TO IN
580 A(S)=(LOG((D(S))/(E(S))))/F:B(S)=1/T(S)-1/TU(S)
590 K=K+A(S)*B(S):REM K=EXi*EYi
600 L=L+B(S):REM L=EXi
610 M=M+A(S):REM M=EYi
620 N=N+(A(S))^2:REM N=EYi^2
630 O=O+(B(S))^2:REM O=EXi^2
640 REM PRINT TAB(1);A(S);TAB(13);B(S);TAB(28);D(S);TAB(38);E(S)

```

```

650 NEXT S
660 REG(G)=(((IN+1)*K-L*M)/SQR(((IN+1)*O-L^2)*((IN+1)*N-M^2)))^2
670 KAYIM(G)=(M*O-L*K)/((IN+1)*O-L^2)
680 AKT(G)=F*8.3144/1000*((IN+1)*K-L*M)/((IN+1)*O-L^2)
690 FOR MXM=1 TO 17:IF REG(MXM)>HV THEN HV=REG(MXM):SV=
AKT(MXM):AD$=MDL$(MXM)
700 NEXT MXM:IF G=17 THEN 710 ELSE 320
710 PRINT "KINETIK MODEL";TAB(20);"KORELASYON
KATSAYISI";TAB(46);"KAYIM";TAB(56)
;" E (Kj/mol)"
720 PRINT "-----";TAB(20);"-----";TAB(45);"-----";TAB(5
6);"-----"
730 FOR Z= 1 TO 17
740 PRINT MDL$(Z);TAB(29)USING "#.#####      #.#####      #####.##
";REG(Z);KA
YIM(Z);AKT(Z)
750 NEXT Z
760 PRINT :PRINT "UYGUN KINETIK MODEL = ";AD$,"KORELASYON
KATSAYISI=";USING"###.###
###";HV
770 PRINT "UYGUN MODEL ICIN AKTIVASYON ENERJISI =
";USING"###.###";SV;:PRINT " K
J/mol"
780 GOTO 320
790 I$=INKEY$:IF I$=" " THEN 800 ELSE 790
800 CLS:REM PRINT "T";TAB(13);"x";TAB(25);"dx/dt"
810 REM PRINT "----";TAB(13);"-----";TAB(25);"-----"
820 REM FOR FF= 1 TO IN
830 REM PRINT T(FF);TAB(12);X(FF);TAB(25);DXDT(FF)
840 REM NEXT FF
850 KK=0:LL=0:MM=0:NN=0:OO=0
860 KKK=0:LLL=0:MMM=0:NNN=0:OOO=0
870 FOR PP=1 TO IN
880 LGG(PP)=.4342944819#*(LOG((1-(2/3)*X(PP))-(1-X(PP))^(2/3)))
890 XEKS(PP)=1/T(PP)
900 FX(PP)=(3/2)*(1-((1-X(PP))^(1/3)))^(-1)
910 LDXF(PP)=LOG(DXDT(PP)/FX(PP))
920 KK=KK+LDXF(PP)*XEKS(PP):REM KK=EXi*EYi
930 LL=LL+XEKS(PP):REM LL=EXi
940 MM=MM+LDXF(PP):REM MM=EYi
950 NN=NN+(LDXF(PP))^2:REM NN=EYi^2
960 OO=OO+(XEKS(PP))^2:REM OO=EXi^2
970 KKK=KKK+LGG(PP)*XEKS(PP):REM KKK=EXi*EYi
980 LLL=LLL+XEKS(PP):REM LLL=EXi
990 MMM=MMM+LGG(PP):REM MMM=EYi
1000 NNN=NNN+(LGG(PP))^2:REM NNN=EYi^2
1010 OOO=OOO+(XEKS(PP))^2:REM OOO=EXi^2
1020 NEXT PP
1030 KAYIM=(MMM*OOO-LLL*KKK)/(IN*OOO-LLL^2)

```

```
1040 KAYIMA=(MM*OO-LL*KK)/(IN*OO-LL^2)
1050 EGIM=(IN*KKK-LLL*MMM)/(IN*OOO-LLL^2)
1060 EGIMA=(IN*KK-LL*MM)/(IN*OO-LL^2)
1070 AKT=(-EGIM-449)/217
1080 AKTA=(-EGIMA)*.0019872
1090 PRINT "Integral yöntem E = ";USING"###.##";AKT*4.184;:PRINT " KJ/mol"
1100 PRINT "Dif Yöntem E = ";USING"###.##";AKTA*4.184;:PRINT " KJ/mol"
1110 AR=KAYIM-
LOG(AKT)+LOG(.1666667)+LOG(.0019872)+.483*(AKT^.495)
1120 PRINT "Int. yöntem Frekans Faktörü Log A=";USING"##.##";AR;:PRINT "
1/s."
1130 PRINT "Dif. Yöntem Frekans Faktörü Log
A=";USING"##.##";KAYIMA*.4342945;:PR
INT " 1/s."
1140 A$=INKEY$:IF A$="T" THEN GOTO 250 ELSE 1140
```



ÖZGEÇMİŞ

Orkun Özkan, 1975 yılında İstanbul'da doğdu. Orta öğrenimini Kenan Evren Anadolu Lisesi'nde tamamladıktan sonra 1992 yılında İTÜ Kimya Mühendisliği Bölümü'ne girdi. İTÜ İngilizce Hazırlık Programı'na bir yıl devam edip başarılı oldu ve lisans öğrenimine başladı. 1997 yılı yaz döneminde kimya mühendisi ünvanını alarak mezun oldu. Aynı yıl, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı'nda yüksek lisans öğrenimine başladı. Halen tez aşamasında olan Özkan, İngilizce bilmektedir.



T.C. YÜKSEKÖĞRETİM BİLİMLERİ
DOKÜMANİSTİĞİ