

21697

SORBENT KALSİNASYON VE SÜLFATASYON KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ

DOKTORA TEZİ

Kim.Yük.Müh. Ayşegül ERSOY MERİÇBOYU

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 8 HAZİRAN 1992

Tezin Savunulduğu Tarih : 15 EYLÜL 1992

Tez Danışmanı : Doç.Dr.Sadriye KÜÇÜKBAYRAK

Diğer Jüri Üyeleri : Prof.Dr.Enis KADIOĞLU
Doç.Dr.Günay KOCAOY

EYLÜL 1992

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

ÖNSÖZ

Bana, bu çalışmayı gerçekleştirme olanağı sağlayan, çalışmalarım süresince büyük bir sabır ve özveriyle beni destekleyen, sahip olduğu bilgi ve deneyimleriyle karşılaştığım bütün zorlukları çözümleyen, ayrıca her türlü sorunumu benimle paylaşarak, maddi ve manevi, her konuda bana yardımcı olan değerli hocam Doç.Dr. Sadriye KUÇUK-BAYRAK'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Anabilim Dalı Başkanımız değerli hocam Prof.Dr. Enis KADIOĞLU'na, çalışmalarım süresince her zaman, her konuda bana yardımcı olan çok değerli çalışma arkadaşlarım, Kim.Yük.Müh. Serdar YAMAN, Kim.Yük.Müh. Reha YAVUZ, Kim.Yük.Müh. Burak DURUS, Kim.Yük.Müh. Hanzade ACMA, Kim.Yük.Müh. Çiğdem SENTORUN, Kim.Yük.Müh. Nilgün KARATEPE ve Kim.Yük.Müh. Ayşe ÖZYUGURAN'a, ayrıca stajyer öğrencilerimiz Ebru AKKAN ve Hatice DELİKKAYA'ya çok teşekkür ederim. Deneylerimin bir kısmının laboratuvarlarında yapılmasını sağlayan Metalurji Müh. Böl. öğretim üyeleri, Prof. Dr. Adnan TEKİN, Doç.Dr. Yılmaz TAPTIK ve Doç.Dr. Nazım BOZKURT'a, bu deneylerimi yapan teknisyenler Turgay GÖNÜL, Hüseyin SEZER ve Mızrap CANİTEZ'e, beni yetiştiren hocalarıma ve Kimya Müh. Bölümünün bütün çalışanlarına, çalışmanın yapılması için mali destek sağlayan İ.T.Ü. Araştırma Fonu Yönetim Kurulu'na teşekkür ederim. Çalışmalarım süresince gösterdiği sabır ve özveri ile bana her zaman her konuda yardım eden ve destek olan sevgili eşim Kim.Yük.Müh. Ali MERİÇBOYU'na ve tüm yaşamım ve eğitimim süresince maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen aileme teşekkürü bir borç bilirim.

HAZİRAN, 1992

Aysegül Ersoy-Mericiboyu

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	xvi
SUMMARY.....	xvii
BÖLÜM 1. GİRİŞ VE AMAC.....	1
BÖLÜM 2. KİRECTAŞI VE DOLOMIT.....	6
2.1. Kireçtaşı.....	6
2.1.1. Kireçtaşının Oluşumu.....	6
2.1.2. Kireçtaşının Sınıflandırılması.....	7
2.1.3. Kireçtaşının Fiziksel Özellikleri....	9
2.2. Dolomit.....	9
2.2.1. Dolomit'in Bileşimi.....	9
2.2.2. Dolomit'in Oluşumu.....	11
2.2.3. Dolomit'in Fiziksel Özellikleri.....	13
2.3. Türkiye'deki Kireçtaşı ve Dolomit Rezervlerinin Bölgesel Dağılımı.....	13
BÖLÜM 3. KALSİNASYON KİNETİĞİ.....	15
3.1. Kireçtaşı ve Dolomit'in Kalsinasyonu... ..	15
3.1.1. Tüketilen Enerji.....	16
3.1.2. Isıtma Sırasında Tanecik Yapısında Oluşan Değişimler.....	17
3.1.3. Tane Boyutunun Etkisi.....	18
3.1.4. Sıcaklık ve Sürenin Etkisi.....	19
3.1.5. Ağırlık Kaybı ve Gözeneklilik.....	21
3.1.6. Safsızlıkların Etkisi.....	22
3.2. Kireçtaşı ve Dolomit'in Kalsinasyon Kinetiği.....	23
3.2.1. Coats-Redfern Yöntemi.....	25
3.2.2. Freeman-Carroll Yöntemi.....	26
3.2.3. Horowitz-Metzger Yöntemi.....	27
3.2.4. Dharwadkar-Karkhanavala Yöntemi.....	28

3.2.5. Zsakò Tarafından Düzenlenmiş Doyle	
Yöntemi.....	29
BÖLÜM 4. SÜLFATASYON KİNETİĞİ.....	32
4.1. Kireçtaşı ve Dolomit'in Sülfatasyonu....	32
4.1.1. Sülfatasyon Tepkimesinin Mekanizması..	32
4.1.2. Sorbentin Kimyasal Özelliklerinin	
Etkisi.....	35
4.1.3. Sorbentin Fiziksel Özelliklerinin	
Etkisi.....	36
4.2. Sülfatasyon Kinetiği.....	39
4.2.1. Sülfatasyon Kinetiği Konusunda Yapılan	
Çalışmalar ve Kullanılan Teorik	
Modeller.....	40
BÖLÜM 5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	43
5.1. Kireçtaşı ve Dolomit Numunelerine	
Uygulanan Analizler.....	43
5.1.1. Civa Porozimetresi ile Gözeneklilik	
Ölçümü.....	43
5.2. Kalsinasyon Deney Koşulları.....	51
5.2.1. Boru Fırında Yürütülen Kalsinasyon	
Deneylerinin Koşulları.....	51
5.2.2. Termogravimetrik Analiz Cihazı Kullanı-	
larak Gerçekleştirilen Kalsinasyon	
Deneylerinin Koşulları.....	52
5.3. Sülfatasyon Deneylerinin Koşulları.....	70
5.3.1. Boru Fırında Uygulanan Sülfatasyon	
Deney Koşulları.....	70
5.3.2. Termogravimetrik Analiz Cihazı Kullanı-	
larak Gerçekleştirilen Sülfatasyon	
Deneylerinin Koşulları.....	70
5.4. Yüksek Sıcaklık Mikroskobu Deney	
Koşulları.....	72

5.5. Sonuçların Değerlendirilmesi.....	75
5.5.1. Kalsinasyon Sonuçlarının	
Değerlendirilmesi.....	75
5.5.1.1. Boru Fırın Sonuçlarının	
Değerlendirilmesi.....	75
5.5.1.2. TG Kalsinasyon Sonuçlarının	
Değerlendirilmesi.....	83
5.5.1.2.1. TG Eğrilerinin Değerlendirilmesi..	83
5.5.1.2.2. TG Eğrilerinden Elde Edilen Kine-	
tik Sonuçların Değerlendirilmesi..	90
5.5.2. Sülfatasyon Sonuçlarının	
Değerlendirilmesi.....	118
5.5.2.1. Boru Fırın Sonuçlarının	
Değerlendirilmesi.....	118
5.5.2.2. TG Sülfatasyon Sonuçlarının	
Değerlendirilmesi.....	122
5.5.2.2.1. TG Eğrilerinin Değerlendirilmesi..	122
5.5.2.2.2. TG Eğrilerinden Elde Edilen	
Kinetik Sonuçlar ve Tepkimenin	
Modellenmesi.....	124
5.5.3. Yüksek Sıcaklık Mikroskobu Sonuçları-	
nın Değerlendirilmesi.....	136
SONUCLAR.....	141
KAYNAKLAR.....	146
EKLER.....	158
ÖZGEÇMİŞ.....	200

SEKİLLERİN LİSTESİ

Sekil 4.1 Ingraham ve Marier'e Göre Sülfatasyon Tepkimesinin İzleyebileceği Yollar

Sekil 4.2 Kirectaşının Sülfatasyonu

Sekil 5.1 Gözeneklilik Ölçümünün Yapıldığı Civa Porozi-
metresi

Sekil 5.2 Gözeneklilik Ölçümünde Kullanılan Numune Kabı

Sekil 5.3 TG Ünitesinin Kesiti

Sekil 5.4 Yüksek Sıcaklık Mikroskobu Isıtma Tablası

Sekil 5.5 Yüksek Sıcaklık Mikroskobu

Sekil 5.6 L-07 Numunesinin Toplam Gözenek Hacminin Kal-
sinasyon Sıcaklığı ile Değişimi (Kuru Hava
Atmosferi)

Sekil 5.7 L-07 Numunesinin Toplam Gözenek Hacminin Kal-
sinasyon Sıcaklığı ile Değişimi (Kuru Hava +
Karbon Dioksit Atmosferi)

Sekil 5.8 D-01 Numunesinin Toplam Gözenek Hacminin Kal-
sinasyon Sıcaklığı ile Değişimi (Kuru Hava
Atmosferi)

Sekil 5.9 D-01 Numunesinin Toplam Gözenek Hacminin Kal-
sinasyon Sıcaklığı ile Değişimi (Kuru Hava +
Karbon Dioksit Atmosferi)

Sekil 5.10 L-07 Numunesinin Gözenek Yarıçap Dağılımının
Kalsinasyon Sıcaklığı ile Değişimi (Kuru Hava
Atmosferi)

Sekil 5.11 L-07 Numunesinin Gözenek Yarıçap Dağılımının
Kalsinasyon Sıcaklığı ile Değişimi (Kuru Hava
+ Karbon Dioksit Atmosferi)

Sekil 5.12 D-01 Numunesinin Gözenek Yarıçap Dağılımının
Kalsinasyon Sıcaklığı ile Değişimi (Kuru Hava
Atmosferi)

Sekil 5.13 D-01 Numunesinin Gözenek Yarıçap Dağılımının
Kalsinasyon Sıcaklığı ile Değişimi (Kuru Hava
+ Karbon Dioksit Atmosferi)

Sekil 5.14 L-04 Numunesinin Kalsinasyon TG Eğrisi
(Azot Atmosferi)

Sekil 5.15 L-04 Numunesinin Kalsinasyon TG Eğrisi
(Kuru Hava + Karbon Dioksit Atmosferi)

Sekil 5.16 D-06 Numunesinin Kalsinasyon TG Eğrisi
(Azot Atmosferi)

Sekil 5.17 D-06 Numunesinin Kalsinasyon TG Eğrisi
(Kuru Hava + Karbon Dioksit Atmosferi)

Sekil 5.18 L-18 Numunesinin Kalsinasyon TG Eğrisi
(Kuru Hava + Karbon Dioksit Atmosferi)

Sekil 5.19 L-19 Numunesinin Kalsinasyon TG Eğrisi
(Kuru Hava + Karbon Dioksit Atmosferi)

Sekil 5.20 L-23 Numunesinin Kalsinasyon TG Eğrisi
(Kuru Hava + Karbon Dioksit Atmosferi)

Sekil 5.21 D-05 Numunesinin Kalsinasyon TG Eğrisi
(Azot Atmosferi)

Sekil 5.22 D-05 Numunesinin Kalsinasyon TG Eğrisi
(Kuru Hava + Karbon Dioksit Atmosferi)

Sekil 5.23 Sorbentlerin Sülfatasyonunun Toplam
Gözenek Hacmi ile Değişimi

Sekil 5.24 Sorbentlerin Sülfatasyonunun Geçerli
Gözenek Yarıçapı ile Değişimi

Sekil 5.25 Sorbent Numunelerinin 1173 K Sülfatasyon
Sıcaklığındaki Dönüşüm-Zaman Eğrileri

Sekil 5.26 L-36 Numunesinin Farklı Sülfatasyon
Sıcaklıklarındaki Dönüşüm-Zaman Eğrileri

Sekil 5.27 L-13 Numunesinin Farklı Sülfatasyon
Sıcaklıklarındaki Dönüşüm-Zaman Eğrileri

Sekil 5.28 D-04 Numunesinin Farklı Sülfatasyon
Sıcaklıklarındaki Dönüşüm-Zaman Eğrileri

Sekil 5.29 L-36 Numunesi için 1073 K'deki Deneysel
Veriler ile Hesaplanan Değerlerin Uyumu

Sekil 5.30 L-36 Numunesi için 1173 K'deki Deneysel
Veriler ile Hesaplanan Değerlerin Uyumu

Sekil 5.31 L-36 Numunesi için 1273 K'deki Deneysel
Veriler ile Hesaplanan Değerlerin Uyumu

Sekil 5.32 L-13 Numunesi için 1073 K'deki Deneysel
Veriler ile Hesaplanan Değerlerin Uyumu

- Sekil 5.33 L-13 Numunesi için 1173 K'deki Deneysel Veriler ile Hesaplanan Değerlerin Uyumu
- Sekil 5.34 L-13 Numunesi için 1273 K'deki Deneysel Veriler ile Hesaplanan Değerlerin Uyumu
- Sekil 5.35 D-04 Numunesi için 1073 K'deki Deneysel Veriler ile Hesaplanan Değerlerin Uyumu
- Sekil 5.36 D-04 Numunesi için 1173 K'deki Deneysel Veriler ile Hesaplanan Değerlerin Uyumu
- Sekil 5.37 D-04 Numunesi için 1273 K'deki Deneysel Veriler ile Hesaplanan Değerlerin Uyumu
- Sekil 5.38 L-19 Numunesi için 1173 K'deki Deneysel Veriler ile Hesaplanan Değerlerin Uyumu
- Sekil 5.39 L-26 Numunesi için 1173 K'deki Deneysel Veriler ile Hesaplanan Değerlerin Uyumu
- Sekil 5.40 D-04 Numunesinin Farklı Sıcaklıklarda Çekilmiş Fotografları
- Sekil 5.41 L-26 Numunesinin Farklı Sıcaklıklarda Çekilmiş Fotografları
- Sekil 5.42 L-10 Numunesinin Farklı Sıcaklıklarda Çekilmiş Fotografları

TABLÖLARIN LİSTESİ

Tablo 1.1 Doğal Sorbentlerin Olusum Yörelere ve Türleri

Tablo 2.1 Türkiye'deki En Zengin Kireçtaşı ve Dolomit Rezervleri

Tablo 5.1 Sorbent Numunelerinin Kimyasal Analiz Sonuçları

Tablo 5.2 Sorbent Numunelerinin Yoğunluk, Gözeneklilik, Yüzey Alanı ve Ortalama Gözenek Yarıçapı Değerleri

Tablo 5.3. 1173 K Sıcaklıkta Kalsine Olmuş Sorbent Numunelerinin Yoğunluk, Gözeneklilik, Yüzey Alanı ve Ortalama Gözenek Yarıçapı Değerleri

Tablo 5.4 Sorbent Numunelerinin Fiziksel Özelliklerinin Kalsinasyon Koşulları ile Değişimi

Tablo 5.5 Sorbentlerin Sülfatasyon Sonuçları

Tablo 5.6 Kalsinasyon Kinetiği Hesaplamalarında Kullanılan Teorik Modeller

Tablo 5.7 Kireçtaşlarının Azot Atmosferindeki Kalsinasyon Tepkimesi İçin Coats-Redfern Yöntemine Göre Hesaplanan Kinetik Değişkenler

- Tablo 5.8 Kireçtaşlarının Kuru Hava + Karbon Dioksit Atmosferindeki Kalsinasyon Tepkimesi için Coats-Redfern Yöntemine Göre Hesaplanan Kinetik Değişkenler
- Tablo 5.9 Kireçtaşlarının Azot Atmosferindeki Kalsinasyon Tepkimesi için Freeman-Carroll Yöntemine Göre Hesaplanan Kinetik Değişkenler
- Tablo 5.10 Kireçtaşlarının Kuru Hava + Karbon Dioksit Atmosferindeki Kalsinasyon Tepkimesi için Freeman-Carroll Yöntemine Göre Hesaplanan Kinetik Değişkenler
- Tablo 5.11 Kireçtaşlarının Azot Atmosferindeki Kalsinasyon Tepkimesi için Horowitz-Metzger Yöntemine Göre Hesaplanan Kinetik Değişkenler
- Tablo 5.12 Kireçtaşlarının Kuru Hava + Karbon Dioksit Atmosferindeki Kalsinasyon Tepkimesi için Horowitz-Metzger Yöntemine Göre Hesaplanan Kinetik Değişkenler
- Tablo 5.13 Kireçtaşlarının Azot Atmosferindeki Kalsinasyon Tepkimesi için Dharwadkar-Karkhanavala Yöntemine Göre Hesaplanan Kinetik Değişkenler
- Tablo 5.14 Kireçtaşlarının Kuru Hava + Karbon Dioksit Atmosferindeki Kalsinasyon Tepkimesi için Dharwadkar-Karkhanavala Yöntemine Göre Hesaplanan Kinetik Değişkenler
- Tablo 5.15 Kireçtaşlarının Azot Atmosferindeki Kalsinasyon Tepkimesi için Zsakó Yöntemine Göre Hesaplanan Kinetik Değişkenler

Tablo 5.16 Kireçtaşlarının Kuru Hava + Karbon Dioksit Atmosferindeki Kalsinasyon Tepkimesi İçin Zsakò Yöntemine Göre Hesaplanan Kinetik Değişkenler

Tablo 5.17 Kireçtaşlarının Farklı Kalsinasyon Atmosferlerindeki Tepkimeleri İçin Hesaplanan Kinetik Değişkenlerin Değişim Aralıkları

Tablo 5.18 Dolomitlerin Magnezyum Karbonat Bileşeninin Azot Atmosferindeki Kalsinasyon Tepkimesi İçin Coats-Redfern Yöntemine Göre Hesaplanan Kinetik Değişkenler

Tablo 5.19 Dolomitlerin Magnezyum Karbonat Bileşeninin Kuru Hava + Karbon Dioksit Atmosferindeki Kalsinasyon Tepkimesi İçin Coats-Redfern Yöntemine Göre Hesaplanan Kinetik Değişkenler

Tablo 5.20 Dolomitlerin Kalsiyum Karbonat Bileşeninin Azot Atmosferindeki Kalsinasyon Tepkimesi İçin Coats-Redfern Yöntemine Göre Hesaplanan Kinetik Değişkenler

Tablo 5.21 Dolomitlerin Kalsiyum Karbonat Bileşeninin Kuru Hava + Karbon Dioksit Atmosferindeki Kalsinasyon Tepkimesi İçin Coats-Redfern Yöntemine Göre Hesaplanan Kinetik Değişkenler

Tablo 5.22 Dolomitlerin Magnezyum Karbonat Bileşeninin Azot Atmosferindeki Kalsinasyon Tepkimesi İçin Freeman-Carroll Yöntemine Göre Hesaplanan Kinetik Değişkenler

Tablo 5.23 Dolomitlerin Magnezyum Karbonat Bileseninin Kuru Hava + Karbon Dioksit Atmosferindeki Kalsinasyon Tepkimesi İçin Freeman-Carroll Yöntemine Göre Hesaplanan Kinetik Değişkenler

Tablo 5.24 Dolomitlerin Kalsiyum Karbonat Bileseninin Azot Atmosferindeki Kalsinasyon Tepkimesi İçin Freeman-Carroll Yöntemine Göre Hesaplanan Kinetik Değişkenler

Tablo 5.25 Dolomitlerin Kalsiyum Karbonat Bileseninin Kuru Hava + Karbon Dioksit Atmosferindeki Kalsinasyon Tepkimesi İçin Freeman-Carroll Yöntemine Göre Hesaplanan Kinetik Değişkenler

Tablo 5.26 Dolomitlerin Magnezyum Karbonat Bileseninin Azot Atmosferindeki Kalsinasyon Tepkimesi İçin Horowitz-Metzger Yöntemine Göre Hesaplanan Kinetik Değişkenler

Tablo 5.27 Dolomitlerin Magnezyum Karbonat Bileseninin Kuru Hava + Karbon Dioksit Atmosferindeki Kalsinasyon Tepkimesi İçin Horowitz-Metzger Yöntemine Göre Hesaplanan Kinetik Değişkenler

Tablo 5.28 Dolomitlerin Kalsiyum Karbonat Bileseninin Azot Atmosferindeki Kalsinasyon Tepkimesi İçin Horowitz-Metzger Yöntemine Göre Hesaplanan Kinetik Değişkenler

Tablo 5.29 Dolomitlerin Kalsiyum Karbonat Bileseninin Kuru Hava + Karbon Dioksit Atmosferindeki Kalsinasyon Tepkimesi İçin Horowitz-Metzger Yöntemine Göre Hesaplanan Kinetik Değişkenler

Tablo 5.30 Dolomitlerin Magnezyum Karbonat Bileseninin Azot Atmosferindeki Kalsinasyon Tepkimesi için Dharwadkar-Karkhanavala Yöntemine Göre Hesaplanan Kinetik Değişkenler

Tablo 5.31 Dolomitlerin Magnezyum Karbonat Bileseninin Kuru Hava + Karbon Dioksit Atmosferindeki Kalsinasyon Tepkimesi için Dharwadkar-Karkhanavala Yöntemine Göre Hesaplanan Kinetik Değişkenler

Tablo 5.32 Dolomitlerin Kalsiyum Karbonat Bileseninin Azot Atmosferindeki Kalsinasyon Tepkimesi için Dharwadkar-Karkhanavala Yöntemine Göre Hesaplanan Kinetik Değişkenler

Tablo 5.33 Dolomitlerin Kalsiyum Karbonat Bileseninin Kuru Hava + Karbon Dioksit Atmosferindeki Kalsinasyon Tepkimesi için Dharwadkar-Karkhanavala Yöntemine Göre Hesaplanan Kinetik Değişkenler

Tablo 5.34 Dolomitlerin Magnezyum Karbonat Bileseninin Azot Atmosferindeki Kalsinasyon Tepkimesi için Zsakò Yöntemine Göre Hesaplanan Kinetik Değişkenler

Tablo 5.35 Dolomitlerin Magnezyum Karbonat Bileseninin Kuru Hava + Karbon Dioksit Atmosferindeki Kalsinasyon Tepkimesi için Zsakò Yöntemine Göre Hesaplanan Kinetik Değişkenler

Tablo 5.36 Dolomitlerin Kalsiyum Karbonat Bileşeninin
Azot Atmosferindeki Kalsinasyon Tepkimesi
İçin Zsakò Yöntemine Göre Hesaplanan Kinetik
Değişkenler

Tablo 5.37 Dolomitlerin Kalsiyum Karbonat Bileşeninin
Kuru Hava + Karbon Dioksit Atmosferindeki
Kalsinasyon Tepkimesi İçin Zsakò Yöntemine
Göre Hesaplanan Kinetik Değişkenler



ÖZET

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

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

Bu çalışmada, Türkiye'nin değişik yörelerinden toplanmış olan 36 kireçtaşı ve 6 dolomit numunesinin kalsinasyon ve sülfatasyon özellikleri incelenmiştir.

Farklı gaz atmosferlerinde ve çeşitli sıcaklıklarda gerçekleştirilen kalsinasyon tepkimeleri sonucu oluşan kalsine kireçtaşı ve dolomitlerin fiziksel özellikleri incelenmiştir.

Termogravimetrik analiz sonuçları kullanılarak, beş farklı hesaplama yöntemi ve 14 değişik teorik model uygulanmak suretiyle kalsinasyon tepkimelerinin kinetiği incelenmiştir.

Kireçtaşı ve dolomit numunelerinin kükürt trioksit tutma kapasiteleri belirlenmiş ve sülfatasyon tepkimelerinin kinetiği araştırılarak modellenmiştir.

KINETIC ANALYSIS OF THE SORBENT CALCINATION AND SULFATION REACTIONS

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.

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

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

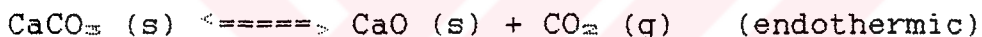
The available methods for controlling sulfur oxide emissions from combustion sources fall into three main categories:

- 1) Physical and chemical removal of sulfur before combustion,
- 2) Removal of sulfur oxides during combustion,
- 3) Removal of sulfur oxides from the combustion flue gas by scrubbing.

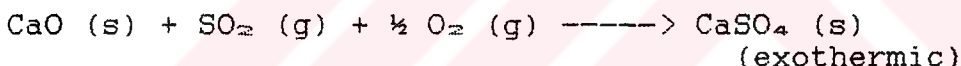
Limestone and dolomite are the two natural sorbents which find extensive utilization for the removal of sulfur oxides resulting from the combustion of coal. The widespread availability and the low cost of these sorbents together with the ease of handling underline the practical and economical aspects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

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

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



The second step is the sulfation:



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

This study deals with calcination and sulfation reactions of 36 limestone and 6 dolomite samples from various parts of Türkiye. Both, calcination and sulfation reactions of samples were conducted in two different systems;

- 1) In a tube furnace, and
- 2) In a thermogravimetric analysis system.

In order to determine the effect of calcination conditions on the physical properties of the calcines, a number of experiments were carried out in a tube furnace at 5 different calcination temperatures (1073 K, 1123 K, 1173 K, 1273 K, 1373 K) and in two different gaseous atmospheres (100 % dry air and 15 % by volume CO_2 in dry air).

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

Because of sintering and shrinkage effects, a decrease in porosity and surface area; an increase in bulk density and average pore radius were observed at high temperatures. A high partial pressure of carbon dioxide during calcination of limestones and dolomites typically produced calcines with pores of larger diameters than those of the calcines prepared in dry air.

Depending on the calcination atmosphere, total pore volume of limestone and dolomite samples reaches its maximum value at different temperatures. These temperatures are; 1123 K and 1173 K for limestones; 1073 K and 1123-1173 K for dolomites, in dry air and dry air + carbon dioxide calcination atmospheres, respectively.

Total sulfur dioxide sorption capacities of limestone and dolomite samples were determined. These experiments were conducted in a tube furnace at constant temperature (1173 K) and in a gaseous mixture consisting of 15 % CO_2 , 0.35 % SO_2 (vol.) and balance dry air.

Measured sulfur dioxide capacities of limestones samples range from 50 % to 90 % and of dolomites range between 40-60 % .

The chemical composition of limestone and dolomite is of only minor importance in sulfation, whereas wide variations in reactivity can be related to differences in the physical properties of calcines of the stones. The

conditions in which calcination is carried out can greatly influence the physical structure and the reactivity of calcined limestones and dolomites. A relationship between sulfur dioxide sorption capacities and physical properties of calcines were found.

A number of TG experiments were done to evaluate kinetic parameters for both calcination and sulfation reactions. Calcination TG curves were obtained under non-isothermal; whereas sulfation TG curves were obtained under isothermal conditions.

Initial and final temperatures of the calcination reactions of the sorbent samples were determined from their TG curves. These temperatures are effected by calcination gaseous atmosphere. Initial calcination temperature of limestones ranges from 893 to 965 K in nitrogen and from 1073 to 1109 K in dry air + carbon dioxide atmosphere; on the other hand final calcination temperature ranges from 1148 to 1169 K in nitrogen and 1184 to 1216 K in dry air + carbon dioxide atmosphere.

For dolomite samples, initial and final calcination temperature ranges were determined as; 813-922 K and 1125-1160 K in nitrogen; 858-978 K and 1158-1177 K in dry air + carbon dioxide atmospheres, respectively.

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

This program allows the Coats-Redfern, Freeman-Carroll, Horowitz-Metzger, Horowitz-Metzger (modified by Dharwadkar and Karkhanavala) and Doyle (modified by Zsako treatments) methods to be performed for up to 14 different solid-state rate controlling reactions, including n'th-order, Avrami-Erofeev, phase boundary movement and diffusional models.

Kinetic parameters for the calcination reactions of the limestone and dolomite samples which were used in this study were computed. These parameters are depending on the calculation method and calcination atmosphere.

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

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



BÖLÜM 1. GİRİŞ VE AMAC

Linyit kömürü yatakları ülkemizin hemen her yöresinde bulunmakta ve en büyük fosil enerji kaynağını oluşturmaktadır. Türkiye'nin toplam linyit rezervi 8.23 milyar ton; 1991 yılı üretimi ise yaklaşık 50 milyon ton'dur [1].

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

Linyitlerin yakılması sonucu oluşan kükürt dioksit atmosferdeki en önemli kirleticilerden biridir ve canlı organizmaya olumsuz etkileri vardır. Atmosferdeki kükürt dioksit derişiminin 24 saatlik ortalamasının 300 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 'ü aşması veya yıllık ortalamanın 115 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 'den fazla olması halinde insan sağlığının olumsuz yönde etkilendiği saptanmıştır; atmosferdeki kükürt dioksit'in 24 saatlik ortalamasının 1500 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 'e ulaşması durumunda ise ölüm olaylarında artışlar gözlenmiştir [3, 4, 5].

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

Yapılan epidomiyolojik çalışmalarda, atmosferdeki kükürt dioksit 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 gerektiği vurgulanmıştır [5].

Ülkemizdeki bazı şehirlerde ve endüstri merkezlerinde atmosferdeki kükürt dioksit derişiminin zaman zaman bu sınır değerlerin çok üzerine çıktığı bilinen bir gerçektir. Bu veriler gözönünde bulundurulduğunda, en önemli fosil enerji kaynağımız olan linyitlerimizin yakılmasından kaynaklanan kükürt dioksit'in yarattığı hava kirliliğini azaltmaya yönelik önlemlerin zaman geçirilmeden alınması gerektiği ortaya çıkmaktadır. Bu amaçla uygulanabilecek işlemleri dört ana grupta toplamak mümkündür:

- 1) Kömürün temiz sıvı veya gaz yakıtlara dönüştürülmesi,
- 2) Kömürün kükürdünün yakıt olarak kullanılmadan önce azaltılması,
- 3) Kömürün yakılması sırasında katkı maddeleri kullanılarak oluşan kükürt dioksit'in tutulması ve
- 4) Kömür yakıldıktan sonra oluşan baca gazlarının, temizlenmesi suretiyle kükürt dioksit içeriğinin azaltılması.

Bu grupların dördünde de doğal sorbentlerden yararlanılan yöntemler vardır. Bu amaçla en yaygın olarak kullanılan doğal sorbentler, kireçtaşı ve dolomitlerdir. Kömür, yatak malzemesi olarak kireçtaşı veya dolomit'in kullanıldığı bir akışkan yatakta gazlaştırılarak, temiz bir gaz yakıtı dönüştürülebilir [6]. Sabit yataklı bir yakıcıda veya inert yatak malzemesi kullanılan akışkan yataklı bir yakıcıda kömürü gazlaştırdıktan sonra, kireçtaşı ve dolomitten yararlanılarak gazların içerdiği kükürtlü bileşikleri tutmak mümkündür [7, 8, 9]. Yakıt olarak kullanılmadan önce kömürün kükürdünün giderilmesine yönelik karbonizasyon yöntemlerinin uygulanması sırasında da kireçtaşı ve dolomitten yararlanılmaktadır [10, 11]. Kömür yakıldıktan sonra çıkan gazlardaki kükürtlü

bileşiklerin, geliştirilmiş olan yaş ve kuru yöntemlerle tutulmasında da en yaygın olarak yararlanılan maddeler kireçtaşı ve dolomitlerdir [12, 13, 14]. Kömürün sabit veya akışkan yataklı yakıcılarda yakılması sırasında sisteme kireçtaşı veya dolomit ilavesi, kükürtlü bileşiklerin yarattığı hava kirliliğini önlemeye yönelik olarak gerçekleştirilen en yaygın uygulamadır.

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

- 1) Kalsiyum içeriği,
- 2) Aşınma ve ufalanma özelliği,
- 3) Kükürtlü bileşikleri tutma verimliliği,
- 4) Eser miktarda element yayım özelliği,
- 5) Geri kazanılabilme özelliği,
- 6) Atık sorbentin kullanılabilirliği,
- 7) Rezerv durumu ve
- 8) Ekonomikliği

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

Daha önce yaptığımız çalışmalarda, bu tezde de kullanılmış olan 19 kireçtaşı ve 5 dolomit'in, termal şok, kalsinasyon ve akışkanlaşma sonucu ufalanma özellikleri incelenmiştir [16, 17]. Bu çalışma, Türk kireçtaşı ve dolomitlerinin hava kirliliğini önlemeye yönelik kullanılabilirliğini araştırmayı amaçlayan programın ikinci aşamasını oluşturmaktadır. Bu amaçla, Türkiye'nin değişik yörelerinden toplanmış olan 36 kireçtaşı ve 6 dolomit numunesinin, kalsinasyon ve sülfatasyon özellikleri incelenmiştir. Numunelerin kaynaklandığı bölgeler, türleri ve kod numaraları Tablo 1.1'de görülmektedir.

Tablo 1.1. Doğal Sorbentlerin Oluşum Yöreleri ve Türleri

Numune Kodu	İli	Yöresi	Türü
L-01	ISPARTA	Göltaş	Kireçtaşı
L-02	İZMİR	Naldöken	Kireçtaşı
L-03	BOLU	Bürnük	Kireçtaşı
L-04	SAKARYA	Sapanca	Kireçtaşı
L-05	BALIKESİR	Orhangazi	Kireçtaşı
L-06	ZONGULDAK	Ereğli	Kireçtaşı
L-07	TRABZON	Araklı	Kireçtaşı
L-08	YOZGAT	Yukarıelmahacılı	Kireçtaşı
L-09	İZMİR	İşilkent	Kireçtaşı
L-10	MARDİN	Savur Yolu	Kireçtaşı
L-11	KONYA	Kumlukeylağı	Kireçtaşı
L-12	YOZGAT	Şefaattli	Kireçtaşı
L-13	KIRKLARELİ	Sarpdere	Kireçtaşı
L-14	ANKARA	Beytepe	Kireçtaşı
L-15	ORDU	Unye	Kireçtaşı
L-16	ÇANAKKALE	Ezine	Kireçtaşı
L-17	TRABZON	Meryemana	Kireçtaşı
L-18	İSTANBUL	Zeytinburnu	Kireçtaşı
L-19	İSTANBUL	Kartal	Kireçtaşı
L-20	AFYON	Halımoru	Kireçtaşı
L-21	BURSA	Kestel	Kireçtaşı
L-22	ANKARA	Bastaş	Kireçtaşı
L-23	ANKARA	Güvercinlik	Kireçtaşı
L-24	KIRKLARELİ	Akören	Kireçtaşı
L-25	ELAZIG	Hanpınar	Kireçtaşı
L-26	NİĞDE	Eskigümüş	Kireçtaşı
L-27	DIYARBAKIR	Ergani	Kireçtaşı
L-28	VAN	Edremit	Kireçtaşı
L-29	SANLIURFA	Esenkulu	Kireçtaşı
L-30	AYDIN	Söke Gümüşköy	Kireçtaşı
L-31	İZMİR	İşilkent	Kireçtaşı

Tablo 1.1. ...

Numune Kodu	İli	Yöresi	Türü
L-32	ESKİŞEHİR	Çukurhisar	Kireçtaşı
L-33	GAZİANTEP	Cünüt Dağı	Kireçtaşı
L-34	SİVAS	Meraküm	Kireçtaşı
L-35	BALIKESİR	Nerkiz	Kireçtaşı
L-36	ADİYAMAN	Kayacık	Kireçtaşı
D-01	ZONGULDAK	Ormanlı	Dolomit
D-02	BALIKESİR	Marmara Adası-I	Dolomit
D-03	HATAY	Yakacık	Dolomit
D-04	KIRKLARELİ	Kapaklı	Dolomit
D-05	ESKİŞEHİR	Sivrihisar	Dolomit
D-06	BALIKESİR	Marmara Adası-II	Dolomit

BÖLÜM 2. KIREÇTAŞI VE DOLOMIT

2.1. Kireçtaşı

2.1.1. Kireçtaşının Oluşumu

Kireçtaşı, kimyasal ve organik etkilerle akarsular-
da çöken maddelerin oluşturduğu bir kayadır. Bütün je-
ologlar kireçtaşının, safsızlıklar hariç, dört ana mine-
ralden oluştuğunu belirtmektedirler: kalsit, aragonit,
dolomit ve manyezit [18]. Yer kabuğunun üst katmanında
en sık rastlanan minerallerden biri olan kireçtaşı, çe-
şitli süreçlerde oluşmuştur:

Hidrotermal etkiyle oluşan kireçtaşı genellikle
kristal yapıdadır. Değişik granit türlerindeki kalsiyum
karbonat hidrotermal etkilerle oluşmaktadır. Genel ola-
rak pekçok maden yatağında rastlanan durum şudur: Sülfür
içeren maden yataklarında kalsiyum karbonat, diğer mine-
rallerden sonra kristalleşmektedir; yani, maden yatağını
oluşturan tüm mineraller kristalleştikten sonra kalsiyum
karbonat kristalleşmektedir. Kireçtüfü içeren maden ya-
takları, bileşiminde ayrıca aragonit ve kalsiyum karbo-
nat da bulundurmaktadır [19, 20].

Karbonik ve diğer mineral asitleri içeren çözelti-
lerin ve aşınmanın etkisiyle, yapısında kalsiyum bulun-
duran kayalar parçalanmaktadır; bu şekilde serbest kalan
kalsiyum akarsularla denize taşınmaktadır. Çözünmüş
halde bulunan kalsiyum karbonat'ın bir kısmı, deniz su-
yundaki düşük çözünürlük nedeniyle, tortulmaktadır
[21]. Kireçtaşı içeren mağaralardaki dikitler, kireç
içeren tuzlu çözeltilerden, yapısında karbon dioksit
bulunduran kireçlerin çökmesi ile oluşmaktadır. Tuzlu

çözelti oyuklara sızmakta ve su, ısı etkisiyle buharlaşmaktadır; çözelti bu şekilde fazlasıyla doymun hale geldiğinden, çok iyi dağılmış olan tortular ayrılmakta, yavaş yavaş sertleşmekte ve süregelen dehidrasyon sonucunda da kristallemektedir.

Özellikle geniş denizdibi bölgelerinde, kalsiyum karbonat içeren çok büyük kütleler oluşmaktadır. Bu kütleler, ilk önce kireç çamuru halinde olmaktadır. Kurumuş deniz bitkileri ve omurgasız hayvanlar, bu kireç çamuru içindeki kirecin iskeletini oluşturmaktadır. Bütün bu maddeler daha sonra kireçtaşı haline dönüşmektedir [20].

2.1.2. Kireçtaşının Sınıflandırılması

Kireçtaşı, olduğu bölgeye, kimyasal bileşimine, yapısına ve jeolojik oluşumuna göre sınıflandırılabilir. Kireçtaşı, kimyasal bileşimi esas alınarak şu şekilde sınıflandırılmaktadır [18]:

- a) Kalsiyum içeriği yüksek kireçtaşı: Yüksek oranda kalsiyum karbonat ile %5'den daha az magnezyum karbonat içerir.
- b) Magnezyum içeriği yüksek kireçtaşı: Kalsiyum karbonat'ın yanı sıra %5-20 kadar da magnezyum karbonat içerir.

Diğer kireçtaşı türlerinin Avrupa ve Amerika'da benimsenmiş olan tanımlamaları şunlardır [18, 19, 21, 22]:

- 1) Killi kireçtaşı: Yapısında, kille beraber oldukça yüksek oranda SiO_2 ve Al_2O_3 mevcuttur.
- 2) Karbon içeren kireçtaşı: Safsızlık olarak turba veya asfalt gibi çeşitli tipte organik maddeler içerir; rengi siyahtır; yandığında genellikle kötü bir koku çıkarır.

- 3) Çimentotaşı: Safsızlık olarak kil içeren bir kireçtasıdır ve Portlant çimentosu üretimi için uygun oranda SiO_2 , Al_2O_3 ve CaCO_3 içerir.
- 4) Tebeşir: Rengi, sertliği ve saflığı büyük ölçüde değişebilen tebeşir, kalsiyum karbonat'ın yumuşak ve fosil içeren bir türüdür. Tane boyutu çok küçük olduğundan biçimsiz görünür; gözenekli bir yapıya ve çok büyük bir yüzey alanına sahiptir.
- 5) Demirli kireçtası: Yapısında safsızlık olarak oldukça fazla miktarda demir içerir; sarı veya kırmızı renkte olabilir.
- 6) Eritme taşı: Bu kireçtası, en saf türlerden biridir; metalurjik süreçlerde eritici olarak kullanılır ve en az %95 oranında kalsiyum karbonat içerir.
- 7) İzlanda sparı: En saf kireçtası türüdür; hemen hemen tamamı kalsiyum karbonat'dır (%99.9); optik cisimlerin yapımında kullanılır ve nadiren rastlanır.
- 8) Mermer: Metamorfiktir ve kristal bir yapıya sahiptir. Bu kayac, kalsiyumu yüksek kireçtası veya dolomitik kireçtası halinde olabilir; çeşitli safsızlıklar içerir ve bu nedenle değişik renklerde olabilir. Kireçtasısının en güzel türüdür ve çok serttir; düzgün yüzeyler halinde kesilebilir ve cilalanabilir.
- 9) Fosforlu kireçtası: %5'e kadar fosfor içeren, kalsiyum yüzdesi yüksek bir kireçtası türüdür; kökeni deniz organizmalarıdır.
- 10) Marn: SiO_2 ve kil içeren kalkerlere verilen "marn" ismi aynı zamanda, göllerdeki ve bataklıklardaki kil içermeyen, buna karşın toprak ve kalker içeren tortular için de kullanılmaktadır. Marn, deniz organizmalarının oluşturduğu karbonat içeren bir kireçtası türüdür; gevşek kristal yapısına çeşitli oranlarda karışmış olan kil ve kum içerir; yumuşaktır.
- 11) Traverten: Gözenekli bir yapısı vardır; kısmen mikroskopik organizmalar tarafından oluşturulur. Doğal ve sıcak mineral kaynak sularındaki kalsiyum karbonat'ın çökmesiyle oluşan traverten, mermer gibi

kullanılmaktadır. Oniks ise daha az gözeneklidir ve bantlı bir yapıya sahiptir.

2.1.3. Kireçtaşının Fiziksel Özellikleri [18, 20, 21, 23-25]

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

Saf CaCO_3 ve MgCO_3 'ın renkleri beyazdır, safsızlık olarak karbon içeren kireçtaşlarının rengi, griden siyaha kadar değismektedir. Demir içeren kireçtaşları, açık kahverengi, siyah veya devetüyü rengine olabilmektedir. Pirit, siderit ve markasit gibi safsızlıklar, havada okside olmaları nedeniyle, yüzeyin rengini değistirebilmektedir. Mermer ve traverten daha parlak renklere sahiptir.

Bütün kireçtaşlarının belirli bir kristal şekli olduğu halde, boyutlarında ve kristal kafeslerinin düzenlenmesinde çok büyük farklar vardır. Kristal yapının farklı olması, taşın farklı yoğunluk ve sertlikte olmasına neden olmaktadır. Mermer en düşük gözenekliliğe sahip (%0.1 kadar) kireçtaşı türüdür. Kireçtaşlarının gözenekliliği değiştii için birim hacminin ağırlığı da $\approx 2000-2800 \text{ kg/m}^3$ arasında değismektedir. Mohs Skalasına göre, kalsit 3, aragonit ise 3.5-4.0 sertlik derecesine sahiptir. Dolomitik kireçtaşı yüksek oranda kalsiyum içeren kireçtaşlarından daha serttir.

2.2. Dolomit

2.2.1. Dolomit'in Bileşimi

Dolomit, Ca/Mg oranının dar sınırlar içinde değiştii bir mineraldir. Genellikle, kalsiyum karbonat ve

%26-46 kadar magnezyum karbonat içerir [18]. Kısaca $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ formülü ile ifade edilir. Eğer $\text{Ca/Mg}=1$ olursa, bu dolomit'in, kireçtaşının bozunması ile oluştuğu söylenebilir.

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

Ankerit'te Mg^{2+} yerine kısmen Fe^{2+} bazen de Mn^{2+} geçer ve böylece $\text{Ca}(\text{Mg, Fe, Mn})(\text{CO}_3)_2$ oluşur [26].

Bileşimi yaklaşık $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ olsa bile, birçok dolomit, Mg^{2+} yerine geçen Fe^{2+} da içerir. Bu durumda mineralin ankerit olarak adlandırılabilceği düşünülebilir; fakat ankerit'te tüm Mg^{2+} , Fe^{2+} ile yer değiştirmiştir; dolomit'te ise yalnızca Mg^{2+} 'nin 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 [27].

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

Bazı dolomit yataklarında safsızlık olarak Zn^{2+} ve Pb^{2+} 'na rastlanır. Bu durumda, $(\text{Ca, Pb})(\text{Mg, Zn, Fe, Co, Mn})(\text{CO}_3)_2$ formülünde görüldüğü gibi, Pb^{2+} , Ca^{2+} 'nin yerini; Zn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} ve Mn^{2+} da Mg^{2+} 'nin yerini

almıştır. Dolomit ayrıca, bitümlü ve yanıcı maddeler de içerebilir.

2.2.2. Dolomit'in Oluşumu

Dolomit'e bu isim, 18. yüzyılda yaşamış ve bu mineral ile ilgili çalışmalar yapmış olan Fransız mühendis D.Dolomieu'nun anısına verilmiştir [28].

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

Dolomit, tortulanma yoluyla oluşmuş tüm karbonat katmanlarında görülebilir. Dolomit'in oluşumunun ayrıntılarına ilişkin sorular bugün de cevaplandırılmamıştır [20].

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

Dolomit, birincil ve ikincil olarak isimlendirilir. Birincil dolomitlerin buharlaşma sonucu kalan tortulardan; ikincil dolomitlerin ise, aragonit ve kalsit içeren kireçtaşlarının magnezyum bileşikleriyle birleşmesi sonucu oluştuğuna inanılmaktadır [27]. Eğer dolomit içeren kireç çamurunun çökmesinden kısa bir süre sonra dolomit oluşumu görülürse bu, yosun kalıntılarının süreci hızlandırdığının bir belirtisidir [29].

Kireçtaşındaki oluşan ikincil dolomit, oluşumu açısından iki gruba ayrılır: Birinde, kireçtaşı içeren çözeltiler, çeşitli nedenlerle dolomit olarak tortulasır; diğerinde ise, magnezyum içeren çözeltiler oluşmuş kireçtaşını dolomit'e dönüştürür. İkincil dolomit, çok daha sık rastlanan bir oluşumdur. Burada önemli olan husus, oluşan kalsiyum karbonat'ın kalsit veya aragonit olmasıdır; çünkü bunlardan oluşacak dolomit, hiç kuşku yok ki farklı olacaktır. Kireçtaşının dolomitleşmesi için gerekli olan magnezyum deniz suyunda vardır; fakat, bunun nasıl olup da dolomit'e dönüştüğü, bugün tam anlamıyla açıklanamamaktadır. Yapılan araştırmalar, Ca/Mg oranının belli bir değer alabilmesi için, normal sıcaklıkta, en önemli etkenin süre olduğunu göstermiştir. Alderman ve Skinner [27], dolomit tortularının, tuz göllerinde ve sığ körfezlerde oluştuğunu belirtmişlerdir. Sığ ve tuzlu sularda bitkilerin yetişmesi ile pH'nın yükseldiğini ve bundan dolayı dolomit tortularının oluştuğunu saptamışlardır.

Mg^{2+} ve CO_2 içeriği açısından zengin çözeltiler, belirli koşullar altında, kireçtaşının dolomit'e dönüşmesine neden olabilmektedir. Krynine [27] birincil ve ikincil dolomitlerin oluşumunu incelemiştir: Sıcak iklimde, derin deniz suyunda kireçtaşı oluşmuştur; zamanla buharlaşmanın etkisiyle deniz sığ hale gelmiş, bu ise deniz suyundaki tuz oranının artmasına neden olmuş ve dolomit üst katmanda oluşmuştur. Bu katman üstten alta doğru gittikçe saf kalsiyum karbonat içerir. Kramer [27] de, deniz suyundan ilk tortulanan mineralin kalsit olduğunu, bunun, deniz suyundan etkilenecek dolomit'i oluşturduğunu belirtmiştir.

2.2.3. Dolomit'in Fiziksel Özellikleri

Dolomit'in rengi grimsi beyazdır. Bazen sarımsı, kahverengimsi, yeşilimsi tonlarda da bulunabilir [20, 23, 25, 27, 30]. Dolomit yarı saydıamlıktan saydıamlığa kadar değışen bir görünüme sahiptir [23, 24]. 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 dolomit'in rengine hiçbir değışiklik yaratmaz [27].

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

Dolomit, eşkenar üçgen kristal sistemindedir. Kristal yapısındaki, Ca^{2+} ve Mg^{2+} iyonları, bir eksen üzerinde değışik biçimlerde dizilmiştir [20, 23, 25].

Dolomit minerali, kalsit ve manyezitten oluşmuş bir karışım kristali değildir. Dolomit kafes yapısı tıpkı kalsit kafes yapısı gibidir; yalnız Ca^{2+} ve Mg^{2+} iyonları eksen boyunca değışerek dizildiği için simetri azalmıştır [24]. Kafes yapısı farklı olan kalsiyum ve magnezyum bileşimli karbonatlar dolomit değildir.

2.3. Türkiye'deki Kireçtaşı ve Dolomit Rezervlerinin Bölgesel Dağılımı

Türkiye, kireçtaşı ve türevleri bakımından oldukça zengindir. Hemen her bölgede, kireçtasına rastlanmaktadır, fakat kireçtaşı bakımından en zengin olan bölge, Marmara Bölgesi'dir [31-33]. Marmara Bölgesi, bugün işletilmekte olan birçok kireçtaşı ocağına sahiptir. Marmara Bölgesi kadar olmasa da çok sayıda kireçtaşı ocağının işletildiği diğer bir bölge de Karadeniz Bölgesi'dir.

Türkiye'de dolomit açısından en zengin bölgeler, Marmara, Ege, Akdeniz ve Karadeniz Bölgeleri'dir [31-33]. İşletilmekte olan en zengin dolomit ocağı İcel'dedir. Bunun dışında, Hatay, Malatya, Muğla ve Kırklareli illerinde de çok zengin dolomit yatakları bulunmaktadır.

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

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

Tablo 2.1. Türkiye'deki En Zengin Kireçtaşı ve Dolomit Rezervleri [31-33]

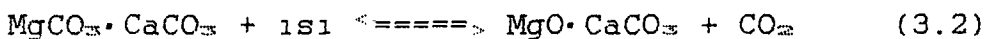
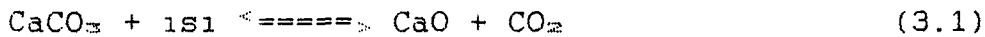
İli	Yöresi	Türü	Rezerv (ton)
Adıyaman	Sendikçi	Kireçtaşı	234 375 000
Ankara	Ayaşlı-Sinanlı	Kireçtaşı	150 000 000
	Sarıkaya	Kireçtaşı	200 000 000
	Kazan-Kınık	Kireçtaşı	18 000 000 000
Artvin	İneköy	Kireçtaşı	720 000 000
Bitlis	Ardavuç	Kireçtaşı	156 000 000
Bursa	Bahçedere Köyü	Kireçtaşı	152 000 000
Çanakkale	Gemlik	Kireçtaşı	707 850 000
İcel	Biga-Örtlüce Köyü	Kireçtaşı	131 860 950
İcel	Silifke	Dolomit	100 000 000
	Silifke-Kırobası	Dolomit	410 000 000
Hatay	Ovacık Köyü	Kireçtaşı	150 000 000
Konya	Merkez Harbiye	Kireçtaşı	630 000 000
Konya	İlgın Sarılar	Dolomit	121 875 000
Konya	Bozkır-Kızılcaakır	Kireçtaşı	1 200 000 000
Malatya	Darende-İncebel	Kireçtaşı	400 000 000
	Hekimhan-Zorbahan	Kireçtaşı	800 000 000
Muş	Muş Ovası Güneyi	Kireçtaşı	350 000 000
	Akçan Köyü	Kireçtaşı	
Sivas	Demirçelik	Kireçtaşı	
Siirt	Kurtalan	Kireçtaşı	

BÖLÜM 3. KALSİNASYON KİNETİĞİ

3.1. Kireçtaşı ve Dolomit'in Kalsinasyonu

Kireçtaşı ve dolomit ısı etkisiyle hızla kalsine olmakta ve ayrışma sıcaklığı ortamdaki karbon dioksit'in derişimi ile kısmi basıncına bağılı olarak değişmektedir [34]. Kalsiyum karbonat'ın saf (%100) karbon dioksit atmosferinde ve atmosferik basınçtaki (101.3 kPa) ayrışma sıcaklığı 1171 K olarak saptanmıştır [35-37]. Akışkan yataklı yakıcıların çalışma koşullarında ise bu sıcaklık 1073-1173 K aralığında değişmektedir.

Dolomitlerde, $MgCO_3$ / $CaCO_3$ oranı değiştiği için, ayrışma sıcaklığı da buna bağılı olarak değişmektedir. Dolomitteki magnezyum karbonat'ın ayrışma sıcaklığı, saf magnezyum karbonat'ınkinden daha yüksektir. Azbe [38], dolomit'in 783 K'de bozunmaya başladığını; ancak, 863 K'e kadar ayrılan madde miktarının ihmal edilebilecek kadar az olduğunu ve bu sıcaklığın üzerinde ayrışmanın hızlandığını saptamıştır. Dolomit'in magnezyum karbonat bileşeninin, saf karbon dioksit ortamında ve atmosferik basınçtaki ortalama ayrışma sıcaklığı 998 K olarak saptanmıştır [39]; kalsiyum karbonat bileşeninin ise, aynı koşullar altındaki ayrışma sıcaklığının daha yüksek olduğu bilinmektedir; yani, dolomit'in kalsinasyon tepkimesi iki aşamada gerçekleşmektedir. Kireçtaşı (3.1) ve dolomit'in (3.2 ve 3.3) kalsinasyon tepkime denklemleri şunlardır:



Dolomit'in farklı sıcaklıklarda gerçekleşen iki kademeli kalsinasyonunda, kalsiyum oksit'in olduğu yüksek sıcaklıklarda magnezyum oksit sinterlesebilmektedir.

Kireçtaşı ve dolomit'in kalsinasyonu dış yüzeyden içeri doğru gerçekleşmektedir; ancak ayrışmanın tam olabilmesi için, sıcaklığın sorbent taneciğinin merkezini de etkilemesi gerekmektedir; bu nedenle, uygulamada ulaştırılması gereken sıcaklık, teorik ayrışma sıcaklığından daha yüksektir [21]. Diğer taraftan, ortamdaki karbon dioksit derişiminin, yani kısmi basıncının, düşük olması halinde tanecik yüzeyinde bulunan karbonat molekülllerinin bir kısmının, teorik ayrışma sıcaklığının altında ayrıştığı gözlenmiştir [37]. Kalsiyum içeriği yüksek kireçtaşlarındaki karbonat moleküllerinin yüzeydeki ayrışmasının 1015 K'de gerçekleştiği Azbe tarafından saptamıştır [40].

3.1.1. Tüketilen Enerji

Kireçtaşı ve dolomit'in kalsinasyon tepkimesinin gerçekleşebilmesi için, önce en düşük ayrışma sıcaklığına kadar gereken duyulur ısının harcanması gerekmektedir. Genellikle, ayrışma sıcaklığı kireçtaşlarına göre daha düşük olan dolomitlerde bu ısının miktarı daha az olmaktadır [18].

Ayrıca, kireçtaşı ve dolomit'in içerdiği karbon dioksit'in tamamının açığa çıkması, başka bir deyişle, kalsinasyon tepkimesinin tamamlanması için ilave bir enerji gerekmektedir ki bu enerji miktarı ortam koşullarına bağlı olarak değişmektedir. Bir mol kalsiyum karbonat'ın ayrışması için 165 kJ; bir kilogram kalsiyum karbonat'ın ayrışması için 1650 kJ ve bir kilogram kalsiyum oksit'in oluşabilmesi için ise 2955 kJ'lük enerjiye

gereksinim vardır. Bir mol magnezyum karbonat'ın ayrışması için 264 kJ; bir kilogram magnezyum karbonat'ın ayrışması için 1436 kJ ve 1 kilogram magnezyum oksit'in oluşması için ise 2745 kJ'lük enerjiye gereksinim vardır. Bu değerler saf karbon dioksit atmosferinde ve atmosferik basınçta gerçekleştirilen kalsinasyon tepkimeleri için geçerlidir [18, 34].

3.1.2. Isıtma Sırasında Tanecik Yapısında Oluşan Değişimler

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

Hedin [41], farklı bileşimlerdeki kireçtaşları ve saf kalsiti ayrışma sıcaklığından daha düşük sıcaklıklara ısıtarak, yapıda oluşan mikroskopik fiziksel değişimleri gözlemiştir. Kalsinasyon sıcaklığına ulaşınca kadar verilen ısıнын, genellikle, kristal matriste bir genleşmeye neden olduğunu saptamıştır. Bu ısıнын, büyük kristalli kireçtaşlarında kristal tanelerinde kırılmaya neden olan bir gerilim oluşturduğu; bunun aksine, küçük kristallerin ısıнын yarattığı gerilime karşı daha dayanıklı olduğu ve kırılmadığı gözlenmiştir. Yapıda bulunan ve küçük kristalleri ayıran çok sayıdaki çatlak ve yarıkların genleşme gerilimine karşı direnç oluşturduğu saptanmıştır. Bu çatlakların, ısı etkisiyle kristallerde meydana gelen genleşme sırasında genleşme mafsallı gibi davrandığı; bu nedenle yapının bütünlüğünün bozulmadığı sonucuna varılmıştır. Bu bulgular genelleştirilmiş

olmakla beraber farklı davranışların gözlemlendiği ve açıklanamayan bazı sonuçlar da vardır.

Ayrıca, Foster [42], kalsinasyon öncesi önısıtma sonucu kalsiyum karbonat'ın yapısında termal genleşmenin meydana geldiğini ve bu genleşmeyle yapının lineer boyutlarında %5-10 kadar bir artış olduğunu saptamıştır; bu genleşmenin etkisiyle gözeneklilikte de bir artış meydana gelmektedir.

3.1.3. Tane Boyutunun Etkisi

Kalsine edilecek kireçtaşı ve dolomit'in tane boyutu, kalsinasyon koşullarını etkileyen en önemli değişkenlerden biridir. Ayrışma, taneciğin yüzeyinden merkezine doğru ilerlediği için, büyük çaplı tanelerin tamamen ayrışması çok zordur ve fazla zaman gerektirmektedir. Büyük tanelerde, tanecik içinde oluşan karbon dioksit gazının açığa çıkmak için geçeceği yol uzadığı için, gazın çıkabilmesi için gerekli basınca oldukça yüksek sıcaklıklarda ulaşılabilir. Kalsinasyonun yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilmesi ise tanecik yüzeyinde sinterleşmenin başlamasına neden olmaktadır [18]. Olumsuz ayrışma koşullarında, tanecik yüzeyinde sinterleşme ve/veya tekrar karbonatlaşma olabilmekte; tanecik merkezinde ise ayrışmamış karbonat çekirdeği kalabilmektedir. Bu koşullar altında, yoğunluğu fazla, aktifliği ve yüzey alanı düşük bir kireç oluşmaktadır.

Ayrıca, kalsinasyon sırasında tanecik içinde oluşan sıcaklık profili, büyüyen ısıtma hızı ve tanecik çapı ile artmaktadır [34]. Tanecik çapı büyükse veya kalsinasyon süresi kısa ise bu profil, işlem süresince korunmaktadır.

Karbon dioksit'in açığa çıkmak için geçeceği yol kısa olduğundan küçük tanecikler, büyük taneciklerden

daha düşük sıcaklıklarda ve daha hızlı kalsine olma eğilimindedir. Tane boyutunun küçük olmasının diğer bir sonucu da yüzey alanının artması ve ısı transferinin daha iyi gerçekleşmesidir [18].

Tanecik çap dağılımı geniş aralıklarda değişen bir karışımın kalsine edilmesi istendiğinde, uygun kalsinasyon sıcaklığını belirlemek zordur; çünkü, küçük taneciklerin tamamen kalsine olduğu sıcaklık aralığında büyük tanecikler kalsine olmaz; büyük taneciklerin tamamen kalsine olduğu sıcaklık aralığında ise küçük tanecikler sinterleşme eğilimi göstermektedir. Sabit bir sıcaklık-taki kalsinasyon hızı, tanecik çapı ile ters orantılı olmakta; yani, tanecik çapı küçüldükçe kalsinasyon hızı artmaktadır.

3.1.4. Sıcaklık ve Sürenin Etkisi

Sorbentin özellikleri ne olursa olsun, kalsinasyon sıcaklığının yüksek olması ve kalsinasyon süresinin uzun tutulması, yanmış kireç oluşumuna neden olmaktadır. Yoğunluğu ve büzülme oranının yüksek olmasından ötürü yanmış kireç'in gözenekliliği ve kimyasal aktifliği düşüktür [21, 43-45].

Kalsine kirectası ve dolomitin kimyasal aktifliği, genellikle, kalsiyum oksit'in suda hidratlaşma hızıyla ölçülmektedir. Asırı yanmış kalsiyum oksit'in kristal kafesi çok sıkıdır ve oksit molekülleri birbirine çok yakındır; bu durum hidratlaşma hızını oldukça yavaşlatmaktadır.

Eğer kalsinasyon en düşük ayrışma sıcaklığında gerçekleştirilirse, tepkimenin başlaması gecikebilir; tepkime ancak, ayrışma sıcaklığından daha yüksek bir sıcaklıkta çalışıldığı zaman hızla gerçekleşmektedir. Sıcaklık artışının etkisi sürenin uzatılmasının etkisinden

fazladır. Mathers [46], 20 K'lık sıcaklık artışının kalsinasyona etkisinin, 2-10 saatlik kalsinasyon süre artışına denk etki gösterdiğini saptamıştır.

Kireçtaşı siddetli kalsinasyon koşullarında (yüksek sıcaklık ve uzun süre) kalsine edilirse, sinterleşme başlar; kireçtaşı aşırı yanmış hale gelir ve başlangıç boyutunun %25-50'si oranında büzülür. Bu büzülmenin sonucunda gözenek ve çatlaklar kapanmakta ve kireçtaşının yoğunluğu artmaktadır [21]. Murray [47], 1227-1616 K aralığında seçtiği dört farklı sıcaklıkta, kalsiyum içeriği yüksek 43 kireçtaşını kalsine ederek, büzülme oranlarını saptamıştır; bu amaçla, kireçtaşlarını bir elektrik fırınında, kızdırma kaybı sonucunda ulaşması gereken ağırlıklarına düşünceye kadar kalsine etmiştir. Büzülme oranının, kalsinasyon sıcaklığının artmasıyla arttığı; ancak, bu artışın numuneden numuneye değiştiği saptanmıştır. Kristal boyutu ile büzülme arasında kısmi bir ilişki olabileceği; çoğunlukla iri kristallilerin en yüksek; küçük ve orta kristallere sahip olanların ise en düşük büzülme oranı gösterdiği gözlenmiştir. Kireçtaşlarının kimyasal bileşimiyle, büzülme oranı arasında hiçbir ilişki bulunamamıştır.

Dolomitlerin de aşırı ısınma sonucunda değişen oranlarda büzüldüğü; ama normal kalsinasyon sıcaklıklarından 1673 K'e kadar, bu oranların genellikle, kalsiyum içeriği yüksek kireçtaşlarından daha az olduğu gözlenmiştir [47].

Hedin [43], yoğunluk ve büzülme oranındaki artışı, kalsiyum oksit molekül kristallerinin birbirine yapışarak daha büyük kristaller oluşturmaya bağlamıştır. Kalsiyum karbonat kristallerinin ayrışması sonucunda, önce çok düzensiz oksit kristalleri oluşmaktadır; ancak, kalsinasyon süresi veya sıcaklığının artırılması, düzgün

bir oksit-kafes yapısının oluşmasına neden olmakta ve kristaller büyümektedir [34].

Mayer ve Stowe [48], X-ışınları difraktometresi kullanarak yaptıkları incelemelerde, kalsiyum oksit'in kristal boyutunun, en düşük ayrışma sıcaklığı ile tamamen sinterleştiği sıcaklık (1923 K) arasında, yaklaşık bin kat arttığını ($0.1 \mu\text{m}$ 'den $100 \mu\text{m}$ 'ye) saptamışlardır. Dolomit de ise, kalsiyum oksit kristallerinin magnezyum oksit kristallerine oranla daha hızlı bir şekilde birbirine yapıştığı ve sonuçta daha büyük kalsiyum oksit kristallerinin olduğu gözlenmiştir; bunun nedeninin, kalsiyum oksit moleküllerinin bağ enerjilerinin magnezyum oksit moleküllerininkinden daha düşük olması ve kristal yapı içinde hareket edebilmesi olduğu ileri sürülmüştür.

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

3.1.5. Ağırlık Kaybı ve Gözeneklilik

100 kg saf kalsiyum karbonat'dan kalsinasyon sonucunda, 56 kg kalsiyum oksit ve 44 kg karbon dioksit oluşmaktadır. Kireçtaşı, kalsinasyon sonucu kütlelerinin yaklaşık %44'ünü kaybetmekte ve taneciğın dış şekli önemli ölçüde değişmediğinden gözenekliliğı artmaktadır. Kalsiyum karbonat'ın molar hacmi $37 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kmol}$, kalsiyum oksit'inki ise $17 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kmol}$ 'dür [49]. Kireçtaşının özgül hacmi, kalsinasyon sırasında %46 kadar azalmaktadır. Dolomitteki karbonat miktarı genellikle daha fazla olduğundan, oluşan kütle kaybı da daha fazla olmaktadır. Saf magnezyum karbonat kalsine olduğu zaman ağırlığının %52.2'sini kaybettiğı için, magnezyum

karbonat içeriği yüksek dolomitlerin kütle kaybı da daha fazla olmaktadır.

Kalsinasyon sırasında karbon dioksit gazının çıkışıyla oluşan gözenekler, makro ve mikro gözenekler halinde olmaktadır. Mikro gözeneklerin fazla olması sorbent taneciğinin yüzey alanını önemli ölçüde artırmaktadır. Gözeneklilik ve gözenek çap dağılımı kimyasal aktifliğin en önemli göstergeleridir.

3.1.6. Safsızlıkların Etkisi

Kireçtaşı ve dolomit'in içerdii safsızlıklar, kalsinasyon sürecini genellikle karmaşıklaştırmaktadır. Silika, alumina ve demir gibi safsızlıklar yüksek sıcaklıklarda, kalsiyum oksit ile kimyasal birleşme eğilimi göstererek, silikatları, aluminatları ve ferritleri oluşturmaktadır [21].

Sabit veya akışkan yataklı yakıcılarda bulunan yakıt külü de, düşük sıcaklıkta eriyen kalsiyum bileşikleriyle oluşturarak yüzey sinterleşmesine neden olmaktadır [34].

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

Bazı kireçtaşları ve dolomitler, özellikle büyük kristalliler, tam kalsine edilememekte ve ısıtma veya

kalsinasyon sırasında ufak parçalara ayrılma eğilimi göstermektedir. Belirli bir kireçtaşı veya dolomit'in kalsinasyon sırasındaki davranımı sadece deneysel olarak saptanabilmektedir.

3.2. Kireçtaşı ve Dolomitin Kalsinasyon Kinetiği

Kireçtaşı ve dolomitin kalsinasyonu gibi katı faz bozunma tepkimelerinin kinetiğini, termoanalitik yöntemlerle incelemek mümkündür. Bu amaçla en çok uygulanan yöntem, termogravimetrik (TG) analiz yöntemidir. Bu yöntem, incelenecek numunenin belirli bir ortamda ısıtıldığı veya soğutulduğu takdirde, zamanın veya sıcaklığın fonksiyonu olarak $m = f(t \text{ veya } T)$ ağırlığının kaydedildiği teknikleri kapsamaktadır. Yapılan çalışmaya bağlı olarak üç değişik şekilde uygulanabilmektedir [50, 51]:

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

Dinamik termogravimetri, termal bozunma tepkimelerinin kinetiğini incelemek için geniş ölçüde uygulanmakta olan bir tekniktir.

Genellikle, TG eğrilerinin şeklinin tepkime kinetiğinin bir fonksiyonu olacağı; bu nedenle, kinetik değişkenlerin TG eğrilerinden hesaplanabileceği bilinmektedir [52]. Bu amaçla geliştirilmiş olan çeşitli yöntemler Flynn ve Wall [53] tarafından aşağıdaki şekilde sınıflandırılmıştır:

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

Bu yöntemler esas olarak aşağıdaki üç eşitliğin birlikte kullanılmasına dayanmaktadır [52]:

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

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

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

α : Bozunma oranı veya dönüşüm,

k : Tepkime hız sabiti (s^{-1}),

A : Frekans carpanı (s^{-1}),

E : Tepkime aktivasyon enerjisi ($kJ \cdot mol^{-1}$),

R : Gaz sabiti ($kJ \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$),

b : Sabit ısıtma hızı ($K \cdot s^{-1}$) ve

T_0 : Başlangıç sıcaklığı (K)

Bu eşitlikler birleştirilirse,

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

eşitliği elde edilmektedir. Bu eşitlik, her iki tarafın logaritması alınmak suretiyle lineerleştirilirse aşağıdaki eşitlik elde edilir.

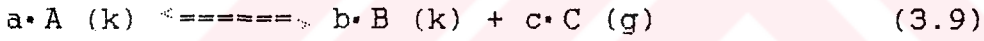
$$\ln \left[\frac{d\alpha/dt}{f(\alpha)} \right] = \ln \left[\frac{A}{b} \right] - \left[\frac{E}{R \cdot T} \right] \quad (3.8)$$

Lineerleştirilmiş (3.8) eşitliği, kinetik değişkenleri hesaplamak amacıyla birçok araştırmacı tarafından, farklı $f(\alpha)$ fonksiyonları kabul edilerek, kullanılmıştır [54-60]. (3.8) eşitliği, kabul edilen $f(\alpha)$ fonksiyonunun yapısına bağlı olarak, karmaşık veya basit olabilmektedir; fakat, esas olarak eşitliğin sol tarafı ile $1/T$ arasında çizilen grafikte elde edilen doğrunun eğiminden "E", kayımından ise "A" değeri hesaplanabilmektedir. Buradaki $f(\alpha)$ fonksiyonu, bozunma tepkimesi için geçerli olan en uygun kinetik modeli ifade etmektedir.

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

3.2.1. Coats-Redfern Yöntemi [56]

Bu integral yöntemde,



denklemini uyarınca gerçekleşen bir katı faz bozunma tepkimesinde, A maddesinin ayrışma hızı, (3.10) kinetik eşitliğiyle ifade edilmiştir.

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

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

n = Tepkime mertebesi

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

I) $n \neq 1$ için;

$$\log \left[\frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{(1-n) \cdot T^2} \right] = \log \left[\frac{A \cdot R}{b \cdot E} \right] - \left[\frac{E}{2.303 \cdot R \cdot T} \right] \quad (3.11)$$

$1/T$ ile $\log[1-(1-\alpha)^{1-n}/(1-n) \cdot T^2]$ arasında, uygun " n " değeri seçilerek, çizilen grafikte elde edilen doğrunun eğiminden " E ", kayımından ise " $\log A$ " değeri hesaplanabilmektedir.

II) $n = 1$ için;

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

$1/T$ 'ye karşı $\log[-\log[(1-\alpha)/T^2]]$ grafiği çizildiğinde, eğimi $[E/2.303 \cdot R]$, kayımı $\log[A \cdot R/b \cdot E]$ olan bir doğru elde edilmekte ve kinetik değişkenler hesaplanabilmektedir.

3.2.2. Freeman-Carroll Yöntemi [61]

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

$$\frac{d\alpha}{dt} = k \cdot (1-\alpha)^n \quad (3.13)$$

kinetik esitliği ile ifade edilmektedir. (3.5) ve (3.13) esitlikleri birleştirilerek lineerleştirildiğinde (3.14) esitliği elde edilmektedir.

$$\ln \left[\frac{d\alpha}{dt} \right] = \ln A - \left[\frac{E}{R \cdot T} \right] + n \cdot \ln (1-\alpha) \quad (3.14)$$

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

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

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

eşitlikleri türetilmektedir.

$[\Delta (1/T)/\Delta \ln(1-\alpha)]$ oranı ile $[\Delta \ln (d\alpha/dt)/\Delta \ln(1-\alpha)]$ oranının grafiği çizilirse, eğimi $[-E/R]$, kayımı ise "n" olan bir doğru elde edilmekte ve böylece kinetik değişkenler hesaplanabilmektedir.

3.2.3. Horowitz-Metzger Yöntemi [55]

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

$$\theta = T - T_s \quad (3.17)$$

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

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

θ ile $\ln [-\ln (1-\alpha)]$ arasında grafik çizildiğinde, eğimi $[E/R \cdot T_s^2]$ ve kayımı "C" olan bir doğru elde edilmektedir.

$n \neq 1$ için aşağıdaki eşitlik türetilmiştir:

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

Uygun n değeri seçildikten sonra θ ile $\ln [1 - (1-\alpha)^{1-n} / (1-n)]$ arasındaki grafikten elde edilen doğrunun eğiminden $[E/R \cdot T_s^2]$ ve kayımından "C" değerleri bulunarak, kinetik değişkenler hesaplanabilmektedir.

3.2.4. Dharwadkar-Karkhanavala Yöntemi [62]

Dharwadkar ve Karkhanavala, Horowitz-Metzger Yöntemini geliştirmişlerdir. Yaptıkları çalışmada, kullanılan numune miktarı ve ısıtma hızındaki değişimlerin, bir katı faz bozunma tepkimesindeki aktivasyon enerjisini ne ölçüde etkilediğini incelemişlerdir. Horowitz-Metzger Yöntemi'nde, 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 etkilenmesini önleyecek bir şekilde değiştirmişlerdir.

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

$$\ln [-\ln (1-\alpha)] = \frac{E}{R \cdot T_i^2} \cdot \left[\frac{100}{T_\infty - T_i} \right] \cdot \theta + C \quad (3.20)$$

T_i ve T_∞ , sırasıyla, tepkimenin başlangıç ve bitiş sıcaklıklarıdır; C ise, farklı ısıtma hızları için, farklı sayısal değerler alan ve tepkime aktivasyon enerjisini etkilemeyen bir sabittir. Aktivasyon enerjisi, Horowitz-Metzger Yöntemi'ne göre elde edilen doğrunun

eğiminden yararlanılarak aşağıdaki eşitliğe göre hesaplanmaktadır:

$$E = \text{eğim} \cdot \frac{(T_F - T_1)}{100} \cdot R \cdot T_1^2 \quad (3.21)$$

Birinci merteye kinetiği gözönüne alınarak yapılan bu değişiklikle elde edilen eşitliklerin, diğer kinetik modeller için de kullanılabileceği gösterilmiştir.

3.2.5. Zsakó Tarafından Düzenlenmiş Doyle Yöntemi [63, 64]

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

$$\frac{d\alpha}{dT/b} = k \cdot f(\alpha) \quad (3.22)$$

(3.5) eşitliği yerine konur ve gerekli düzenleme yapılırsa;

$$\frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{b} \cdot e^{-E/R \cdot T} dT \quad (3.23)$$

eşitliği elde edilmektedir. Integral yöntemlerde, eşitliklerin integre edilmiş hali kullanıldığından, (3.23) eşitliği aşağıdaki gibi düzenlenebilir:

$$g(\alpha) = \frac{A \cdot E}{b \cdot R} \cdot p(x) \quad (3.24)$$

Burada, $g(\alpha)$ dönüşüm fonksiyonunun integralidir ve (3.25) eşitliği ile ifade edilebilmektedir.

$$g(\alpha) = \int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} \quad (3.25)$$

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

$$P(x) = \int_x^{\infty} \frac{e^{-U}}{U^2} dU \quad (3.26)$$

$P(x)$ eksponansiyel integralinin kesin bir çözümü yoktur. Doyle, aşağıdaki ampirik ifade ile bu integralin hesaplanabileceğini göstermiştir [65]:

$$P(x) = e^{-x} \cdot (1/x) \cdot [1/(x+2)] \quad (x = \frac{E}{R \cdot T}) \quad (3.27)$$

(3.27) eşitliğinin, $x= E/R \cdot T$ 'nin 10-50 arasındaki değerleri için, mükemmel sonuçlar verdiği saptanmıştır [65].

$P(x)$ integralinin hesaplanması için verilen ve daha iyi bir yaklaşım sağlayan diğer bir ampirik eşitlik de (3.28) denklemindeki gibidir [66]; bu eşitlik Zsakó tarafından kullanılmıştır [63].

$$P(x) = \frac{e^{-x}}{(x+2) \cdot (x-d)} \quad (3.28)$$

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

(3.24) eşitliği logaritması alınarak lineerleştirilebilmektedir.

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

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

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

TG eğrisi üzerinde seçilen her nokta için, (3.30) eşitliği kullanılarak belirlenen "B" değerleri (3.31) ve (3.32) eşitliklerinde yerine konularak, standart sapma değerleri hesaplanabilmektedir [63, 64].

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

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

B_i : TG eğrisinin herhangi bir noktası için hesaplanan değer,

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

M : Kullanılan deneysel veri sayısıdır.

Bu yöntemde minimum standart sapma gösteren $g(\alpha)$ fonksiyonu, tepkimenin kinetik modeli olarak kabul edilmekte ve aktivasyon enerjisi (3.33);

$$B = \log A \cdot E / R \cdot b \quad (3.33)$$

frekans faktörü ise (3.34),

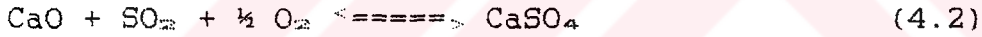
$$\log A = \bar{B} + \log (R \cdot b) - \log E \quad (3.34)$$

eşitliklerinden yararlanılarak hesaplanmaktadır.

BÖLÜM 4. SÜLFATASYON KİNETİĞİ

4.1. Kireçtaşı ve Dolomit'in Sülfatasyonu

Kömürün yakılması sonucu oluşan kükürt dioksit'in yarattığı hava kirliliği, kömürün kireçtaşı veya dolomitte birlikte sabit veya akışkan yatakta yakılmasıyla önemli ölçüde önlenebilmektedir. Kükürt dioksit'in, kireçtaşı ve dolomit ile girdiği tepkimenin mekanizması tam olarak anlaşılamamıştır. Genellikle tepkimenin iki kademeli olduğu kabul edilmektedir [67-70]. Birinci kademede, kireçtaşı ve dolomitte bulunan kalsiyum karbonat'ın hızla ayrışması; ikincisi ise oluşan kalsiyum oksit'in sülfatasyon aşamasıdır.

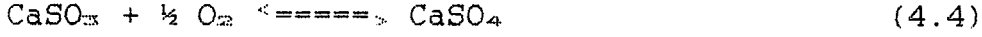


4.1.1. Sülfatasyon Tepkimesinin Mekanizması

Yukarıda da belirtildiği gibi, kalsiyum oksit'in sülfatasyon tepkimesinin mekanizması tam olarak anlaşılamamış; ancak, birçok araştırmacı tarafından olası mekanizmalar ileri sürülmüştür [71-75].

Reid [71] ile Fieldes ve çalışma arkadaşları [72], kükürt trioksit'in bir ara ürün olarak oluştuğunu ve kalsiyum oksit ile doğrudan tepkimeye girerek kalsiyum sülfat'ı oluşturduğunu kabul etmişlerdir. Fieldes ve çalışma arkadaşları [72], 1123 K civarında gerçekleşen kalsinasyon tepkimesinin termodinamik açıdan mümkün olan (4.3), (4.4), (4.5) ve (4.6) tepkimelerinden daha hızlı

gerçekleştigini de saptamışlardır.



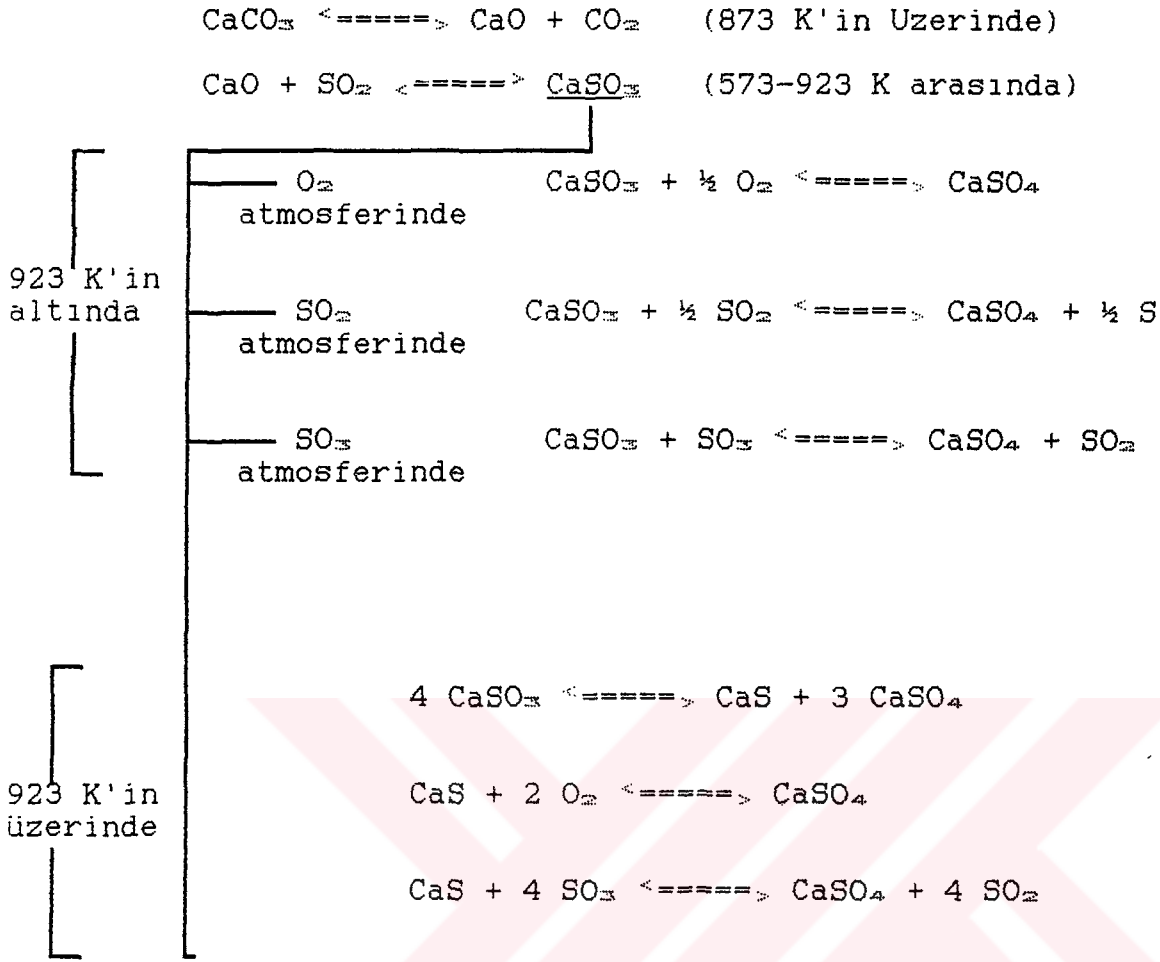
Hatfield ve çalışma arkadaşları [73], kızılötesi 1-sinirlardan yararlanarak yaptıkları incelemelerde, 913 K'nin altındaki sıcaklıklarda ara ürün olarak oluşan kalsiyum sülfite'in, 993 K civarında kalsiyum sülfat'a oksitlendiğini saptamışlardır. Bu sonuçlar, Christman ve Edgar [74] tarafından X-ışınları kullanılarak yapılan çalışmalar ile de doğrulanmıştır.

Ingraham ve Marier [75], sülfatasyon tepkimesinin mekanizması konusunda ayrıntılı bir araştırma yapmışlardır: saf kalsiyum karbonat'tan elde ettikleri kalsiyum oksit ile kükürt dioksit'in girdiği tepkimeyi izlemek ve oluşan ürünleri tanımlamak amacıyla, termogravimetrik (TG) ve diferansiyel termal analiz (DTA) cihazları ile X-ışınları difraktometresi kullanmışlar ve çeşitli kimyasal analiz yöntemlerinden yararlanmışlardır. Yaptıkları termal analizlerde, kalsiyum oksit'i, kükürt dioksit içeren bir gaz karışımı ile, ısıtma hızının 5 K/dak olarak seçildiği dinamik koşullar altında tepkimeye sokmuşlardır. Tepkimenin yaklaşık 373 K'de başladığını, kalsiyum sülfite'in oluşma sıcaklığı olan 603 K sıcaklığında DTA eğrisinde ekzotermik bir pik oluştuğunu ve kalsiyum oksit'in %30'unun kalsiyum sülfite'e dönüştüğünü, saptamışlardır. Oluşan kalsiyum sülfite tabakasının, gazın difüzyonunu engellemesi sonucunda tepkimenin durduğu sonucuna varmışlardır. Toz haline getirilmiş saf kalsiyum sülfite'i, DTA cihazı kullanarak üç farklı gaz

atmosferinde (N_2 , O_2 ve SO_2), 5 K/dak'lık hızla ısıtmışlar ve gerçekleşen tepkimeleri inceleyerek tepkime mekanizması ile ilgili olarak aşağıdaki sonuçlara ulaşmışlardır:

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

Ingraham ve Marier [75], buldukları sonuçlara dayanarak sülfatasyon tepkimesinin izleyebileceği olası yolları sematik olarak göstermişlerdir (Şekil 4.1).



Sekil 4.1 Ingraham ve Marier'e Göre Sülfatasyon Tepkimesinin izleyebileceği Yollar [75]

4.1.2. Sorbentin Kimyasal Özelliklerinin Etkisi

Kireçtaşı ve dolomit'in kimyasal bileşiminin kükürt dioksit tutma oranına etkisinin çok az olduğu birçok araştırmacı tarafından ileri sürülmüştür [76-79]. Kireçtaşının magnezyum karbonat içeriğinin, kükürt dioksit tutma kapasitesine etkisi söz konusudur; ancak, bu konuda yapılan çalışmalarda farklı sonuçlara ulaşılmıştır.

Borgwardt [80], dolomitik karbonat'ın kalsiyum karbonat'tan daha aktif olduğunu; Falkenberry ve Slack [77] ise, kalsiyum içeriği yüksek kireçtaşlarının dolomitik olanlardan daha aktif olduğunu saptamışlardır. Hartman [81], 10 farklı kireçtaşı kullanarak gerçekleştirdiği sülfatasyon işlemlerinde, ağırlıkça %19 MgO içeren bir kireçtaşının diğerlerinden daha aktif olduğunu saptamıştır.

Kireçtaşı ve dolomit'in çeşitli oranlarda içerdiği bazı safsızlıkların sülfatasyon tepkimesine olumsuz etkileri vardır. SiO_2 en istenmeyen safsızlıktır; çünkü, yüksek sıcaklıklarda eriyerek sorbent taneciği üzerinde camsı bir yapı oluşturmakta ve sülfatasyon oranını düşürmektedir. Örneğin: Ağırlıkça %25 kadar SiO_2 içeren tebeşir türü bir kireçtaşının 1273 K'de tamamen eridiği saptanmıştır [77. 82].

Bonn ve Münzner [67], belirli miktarda inert safsızlık içeren kireçtaşlarının saf olanlardan daha fazla kükürt dioksit tuttuğunu savunmuşlardır. Aynı araştırmacılar, yabancı minerallerin özellikle kristallerin sınırlarında yoğunlaştığını ve doğal bir gözeneklilik sağladığını; ayrıca, kalsinasyon sırasında gözenekliliği makro gözenekler lehine artırdığını ileri sürmüşlerdir.

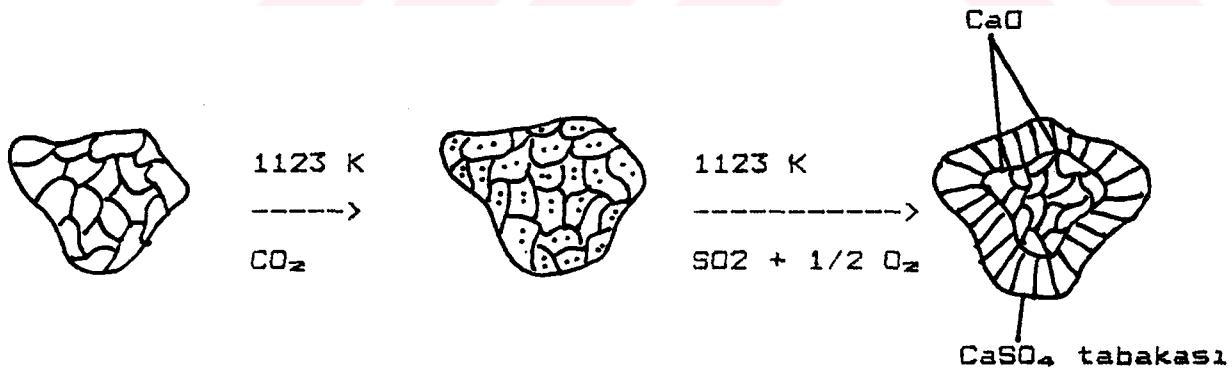
Burdett [83], kireçtaşlarının safsızlık olarak içerdiği demir oksit'in, kükürt dioksit'in kükürt trioksit'e oksidasyonunu katalize ettiğini; bu nedenle, sülfatasyon hızının arttığını ve oluşan kalsiyum sülfat'ın gözenekleri çok çabuk tıkayarak, toplam sülfatasyon kapasitesini düşürdüğünü savunmuştur.

4.1.3. Sorbentin Fiziksel Özelliklerinin Etkisi

Kalsiyum oksit'in sülfatasyonu gibi katalitik olmayan katı-gaz tepkimelerinde oluşan ürünün molar hacminin,

reaktanınkinden büyük olması, tepkimeye giren katının toplam gözeneklilik, yüzey alanı, tanecik boyutu, gözenek cap dağılımı gibi fiziksel özelliklerinin tepkimedeki önemini artırmaktadır [76-79].

(4.1) ve (4.2) denklemleri uyarınca gerçekleşen kirectasının sülfatasyon tepkimesinde, kalsiyum sülfat'ın molar hacmi $52 \cdot 10^{-3}$, kalsiyum karbonat'ınki $37 \cdot 10^{-3}$ ve kalsiyum oksit'inki ise $17 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kmol}$ 'dür [49, 72, 84]. Görüldüğü gibi, kalsiyum sülfat'ın molar hacmi, kalsiyum oksit'inkininin üç katı kadardır. Bu artış kalsinasyon sırasındaki hacim azalmasından fazladır; bu nedenle, kalsinasyon sonucu oluşan gözeneklerin girişi, oluşan kalsiyum sülfat tarafından tıkanmaktadır [72, 85, 86]. Münzner ve arkadaşları [49], sülfatasyonun sorbent taneciğinin dış yüzeyinden başladığını ve gözenek tıkanması nedeniyle gittikçe yavaşladığını, tanecik etrafında oluşan kalsiyum sülfat tabakası kalınlaşınca da durduğunu açıklamışlardır (Şekil 4.2).



Şekil 4.2. Kirectasının Sülfatasyonu [49]

Ramachandran ve Smith [87]. tepkime hızının, kükürt dioksit'in kalsiyum oksit'in gözeneklerine ve gözenek cidarlarındaki kalsiyum sülfat tabakası içinden difüzyona bağlı olduğunu savunmuşlardır.

Kükürt dioksit, kalsiyum oksit taneciklerinin dış yüzeyindeki gözeneklerden difüze olurken tepkimeye girer; kalsiyum sülfat ürün tabakası dış yüzeyde oluştuktan sonra, kükürt dioksit'in tepkimeye girebilmek için bu tabakanın içinden difüze olması gerekmektedir. Ayrıca, gözenek yapısı sülfatasyonun ilerlemesiyle, gözenek boyutunun küçülmesi yönünde değişir. Gözenek boyutundaki bu küçülme, kükürt dioksit'in tanecik merkezine ulaşmasını engeller ve tepkime yavaşlayarak %100'lük dönüşümüne ulaşılammadan durur. Bu nedenle, büyük gözenek çapına sahip sorbentlerin kükürt dioksit tutma kapasiteleri daha fazladır. Gözenek tıkanması meydana gelene kadar tutulan kükürt dioksit miktarı gözenek çapıyla doğru orantılı olarak değişir. Diğer taraftan, sorbentin toplam gözenek hacmi de SO_2 tutma kapasitesini etkilemektedir [88-90].

Sülfatasyon verimini etkileyen bir diğer değişken de sorbentin tanecik boyutudur. Sülfatasyon tepkimesinde her bir sorbent taneciğı tepkime ortamı olarak görev yapar; bu nedenle, sorbent tanecik sayısının yanı sıra, boyutu da oldukça önemlidir [67]. Büyük taneciklerde, iç difüzyon direncinin yüksek olması kalsiyum sülfat'ın sadece tanecik yüzeyine yakın gözeneklerde oluşmasına neden olmaktadır; iç yüzeyde tepkime gerçekleşmediğinden sülfatasyon verimi de düşük olmaktadır [79, 82, 85, 89-93]. Küçük taneciklerde ise, sülfatasyon tepkimesi bütün hacimde nisbeten tekdüze bir şekilde gerçekleşmekte ve dönüşüm oranı genellikle daha yüksek olmaktadır. Ayrıca, tanecik boyutunun küçük olması, kükürt dioksit'in tepkimeye girebileceğı yüzeyin artmasına neden olmakta

ve yüksek dönüşümlere daha kısa sürelerde ulaşılabilmektedir [67-69, 78, 94].

Tepkime başlangıcındaki hızın, büyük taneciklerde ($D > 1 \text{ mm}$) tanecik çapı ile ters orantılı olarak değiştiği [78, 80, 95]; ancak, küçük taneciklerde ($D < 0.1 \text{ mm}$), tepkime hızının tanecik boyutundan etkilenmediği ve özgül yüzey alanı ile değiştiği saptanmıştır [78, 80].

4.2. Sülfatasyon Kinetiği

Gazların, gözenekli bir katı içine difüze olarak tepkimeye girmesi şeklinde gerçekleşen tepkimelere birçok kimyasal süreçte rastlanmaktadır. Bu tepkimeler genellikle, reaktan gazın (veya gazların) katının iç gözenek yapısına taşınımı, gözenek yüzeyinde gerçekleşen kimyasal tepkime ve oluşan ürünlerin tane içinden dış yüzeye taşınımı, şeklinde gerçekleşmektedir. Gözenek yapısının karmaşık olması nedeniyle, burada gerçekleşen fiziksel ve kimyasal olayların modellenmesi, katının dış yüzeyi ile gaz fazı arasında gerçekleşen olayların modellenmesinden daha karmaşıktır.

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

1) $\alpha_0 < 1$ ise; gözeneklilik ve gözenek boyutu tepkime sonucunda artar ve herhangi bir genleşme olmaz.

2) $\alpha_0 \approx 0$ ise; katı yapının çökmesine neden olabilecek gözeneklilik artışının olduğu gazlaştırma tepkimelerine benzer şekilde çok büyük yapısal değişimler oluşur.

3) $\alpha_0 \approx 1$ ise; katı reaktan, gözenek yapısında ve boyutlarında önemli bir değişiklik olmadan katı ürüne dönüşür.

4) $\alpha_0 > 1$ ise; bu tip tepkimeler gözenek tıkanması ile birlikte katı hacminde bir artış ile karakterize edilir: gözeneklerin tıkanması sonucu, tam dönüşüm değerine ulaşamaz. α_0 değeri 3.08'e eşit olan kalsiyum oksit'in sülfatasyon tepkimesinde bu durum söz konusudur.

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

1) Katı reaktanın birçok küçük elemanın birleşmesinden oluştuğunu ve her bir elemanın gazlar ile tepkimeye girdiğini varsayan modeller [96, 97].

2) Tepkimenin tane içindeki gözeneklerin yüzeylerinde oluştuğunu varsayan modeller [98-101].

4.2.1. Sülfatasyon Kinetiği Konusunda Yapılan Çalışmalar ve Kullanılan Teorik Modeller

Kalsine kireçtaşı ile kükürt dioksit'in tepkimesi konusundaki ilk ayrıntılı çalışmanın Borgwardt [80] tarafından yapıldığı söylenebilir. Borgwardt, diferansiyel bir reaktör kullanarak gerçekleştirdiği sülfatasyon tepkimesini, kükürt dioksit derişimine göre, birinci mertebe tepkime denklemi ile ifade etmiştir.

Pigford ve Sliger [91], tanecik modeli yaklaşımı ile deneysel sülfatasyon sonuçlarını değerlendirmiş ve tanecik boyutu, sıcaklık, kükürt dioksit derişimi ve

dönüşüm yüzdesi için iki değişkenli bir ilişki geliştirmişlerdir.

Hartman ve çalışma arkadaşları [82, 102-106] yaptıkları çalışmalarda, çeşitli sorbentlerin sülfatasyon tepkimesini küresel tanecik teorisini kullanarak modellemişlerdir. Bu modelde, kükürt dioksit'in, aynı boyuttaki birçok elemanın birleşerek oluşturduğu gözenekli kalsiyum oksit ile tepkimeye girdiği varsayımı yapılmıştır. Kalsiyum oksit içindeki her bir elemanın kükürt dioksit ile tepkimeye girmesi, "Tepkimeye Girmemiş Büzülün Çekirdek Modeli" (Unreacted Shrinking Core Model) kullanılarak ifade edilmiştir. Katı reaktan içindeki tepkimenin difüzyon kontrollü olduğu ve etkin difüzyon katsayısının tanecik içindeki gözeneklilik ile orantılı olduğu kabul edilmiştir. Hartman ve arkadaşları bu modeli kullanarak, tepkime dönüşümü ile zaman arasında, reaktan tanecik boyutu, difüzyon katsayısı, kinetik tepkime sabitleri, kükürt dioksit derişimi ve sıcaklık gibi değişkenleri de içeren bir ifade türetmişlerdir.

Doğu [107], tepkime hız sabitinin ($\rho_p k_m S$) zaman ile eksponansiyel bir şekilde [$\rho_p k_m S = \rho_p^0 S^0 k_m^0 \exp(-\beta t)$] azaldığı varsayımını yapan genel bir ifade ile sülfatasyon tepkimesini modellemiştir. Tepkimenin gerçekleştiği tanecik için yazılan diferansiyel kütle dengesi ile bu varsayım birleştirilerek her bir tanecik için, tanecik içi kükürt dioksit derişim profili çıkartılmış ve zamana karşı dönüşüm değişimi bu şekilde hesaplanmıştır: etkinlik faktörünün de zaman ile üstel olarak azaldığı karmaşık bir ifade kullanılmıştır. Bu modelin matematiksel çözümü, hem difüzyon, hem de kinetik kontrollü durumlarda, tepkime hızı ile dönüşüm arasında lineer bir bağımlılık olduğunu göstermektedir.

Georgakis ve çalışma arkadaşları [86], küresel tanecik modelini, sülfatasyon tepkimesi için, daha büyük

hacimli ürün oluşumunu gözönüne alarak düzenlemişlerdir; ancak, genleşme nedeniyle, "tanecik içi yüzey alanı, gözeneklilik sıfır değerine düşerken sürekli olarak artmaktadır" şeklinde beklenmeyen bir sonuç ortaya çıkmıştır.

Bhatia ve Perlmutler [92, 98-100] geliştirdikleri "Rastgele Seçilmiş Gözenek Modelini" (Random Pore Model) gözenekler kapandığında ulaşılabilecek en yüksek dönüşüm değerini tahmin etmek üzere, Hartman ve Coughlin'in [105] deneysel sülfatasyon verilerine uygulamışlardır. Bu modelde, katı reaktanın tepkime öncesi açık olan gözeneklerinin silindirik şekilde olduğu, tepkimenin tanecik yüzeyinden içine doğru ilerlediği ve bir ürün tabakasının oluştuğu, tepkime ilerlerken gözenegin ve tepkime yüzeyinin silindirik şekilde kaldığı, kabul edilmektedir. Modelde, küçük gözeneklerin önce ve büyüklerin sonra kapandığı gerçeği gözönüne alınmamıştır. Daha sonraki çalışmalarda, "Dağınık Gözenek Kapanması" (Distributed Pore Closure) durumu da değerlendirilerek bu model geliştirilmiştir [84].

Lallai ve arkadaşları [70], bir yakma reaktöründe gerçekleştirdikleri kireçtaşı ile kükürt dioksit'in tepkimesini modellemişlerdir. Kükürt dioksit'in kireçtaşı ile tepkimeye girmeden önce kükürt trioksit'e dönüştüğü varsayımını yapmışlardır. Tepkimedeki dönüşüm zaman ilişkisi "Tepkimeye Girmemiş Büzülen Çekirdek Modeli" kullanılarak tanımlanmıştır. Bu model, tepkime sırasında, katı üründen oluşan bir kabuk meydana geldiğini ve tepkimenin ürün tabakası ile reaktan arasındaki yüzeyde oluştuğunu kabul etmektedir; tepkimeye girmemiş olan çekirdeğin çapı zamanla küçülmekte ve çekirdek çapı sıfır değerine ulaşınca dönüşüm tamamlanmaktadır [108, 109]. Aynı model, kalsiyum oksit'in sülfatasyon tepkimesini tanımlamak amacıyla başka araştırmacılar tarafından da kullanılmıştır [94, 110, 111].

BÖLÜM 5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1. Kireçtaşı ve Dolomit Numunelerine Uygulanan Analizler

Kireçtaşı ve dolomit numunelerinin CaO , MgO , SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 ve nem içerikleri ile kızdırma kayıpları Tablo 5.1'de görülmektedir [112, 113].

Numunelerin, gözeneklilik, yüzey alanı, ortalama gözenek yarıçapı ve yoğunluk gibi fiziksel özellikleri, bir civa porozimetresi kullanılarak saptanmıştır; sonuçlar Tablo 5.2'de görülmektedir.

5.1.1. Civa Porozimetresi ile Gözeneklilik Ölçümü

Katıların gözenekliliğinin ve gözenek çap dağılımlarının civa porozimetresi kullanılarak ölçülmesi, civanın yüksek yüzey gerilimi nedeni ile katı yüzeylerini ıslatmaması prensibine dayanmaktadır. Islatma açısı 90° 'den büyük olan bir sıvı, küçük gözeneklere yüzey gerilimi nedeni ile kendiliğinden giremez; sıvının gözenğin içine girmesi ancak bir dış basınç etkisi ile gerçekleştirilmekte ve uygulanması gereken basıncın büyüklüğü gözenek çapına bağlı olmaktadır. Gözenek çapı küçükçe uygulanması gereken basınç artmaktadır. Gözenek çapı ve basınç arasındaki ilişki Washburn eşitliği ile ifade edilmektedir [114]:

$$p \cdot r = -2 \cdot \tau \cdot \cos \theta \quad (5.1)$$

- p : Uygulanan basınç (Pa),
 r : Gözenek yarıçapı (μm),
 τ : Civanın yüzey gerilimi (N/m),
 θ : Civanın ıslatma açısı.

Bir civa porozimetresi genel olarak iki kısımdan oluşmaktadır:

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

Bu çalışmada kullanılan civa porozimetresi de (Şekil 5.1),

- 1) Quantachrome FILLING APPARATUS (Doldurma Hücresi) ve
 - 2) Quantachrome AUTOSCAN-33 (Basıncı Hücresi)
- olmak üzere iki kısımdan oluşmaktadır.

Gözenekliliği ölçülecek numune, tartımı alındıktan sonra cam ölçüm kabına (penetrometre) (Şekil 5.2) konulmakta ve ölçüm kabı doldurma hücresine yerleştirilmektedir; burada, numuneyi içeren ölçüm kabına vakum uygulanmakta ve mutlak basıncı yaklaşık 6.7 Pa değerine düşürüldükten sonra, seçici vananın konumu değiştirilerek ve basıncı yavaş yavaş 10.4-13.8 kPa'a kadar artırılarak ölçüm kabının civa ile dolması sağlanmaktadır; doldurma hücresinin basıncı atmosferik basınca kadar yükseltilerek yarıçapı 200-7 μm aralığında olan gözeneklerin hacmi ölçülmektedir.

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

Tablo 5.1. Sorbent Numunelerinin Kimyasal Analiz Sonuçları (%)

Kod	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Nem	K.Kaybı
L01	55.23	—	0.28	0.21	0.59	0.14	42.99
L02	54.98	—	0.13	0.14	0.50	0.06	42.98
L03	54.09	—	0.40	0.58	0.55	0.09	43.24
L04	54.03	0.26	0.12	0.11	0.60	0.04	44.84
L05	53.78	0.54	0.10	0.68	0.25	0.08	44.24
L06	53.78	—	0.08	0.42	1.10	0.08	42.93
L07	53.65	—	0.26	2.12	0.42	0.45	43.05
L08	53.50	—	0.36	2.16	1.52	0.42	43.67
L09	53.52	0.67	0.20	0.80	0.87	0.05	43.15
L10	53.39	0.26	0.38	1.35	0.54	0.69	43.34
L11	53.04	0.25	0.27	1.07	0.61	0.36	43.51
L12	52.48	1.27	0.57	2.05	0.39	0.49	43.14
L13	52.17	1.05	0.08	0.61	0.21	0.86	44.37
L14	51.90	2.50	0.34	0.94	0.66	0.20	43.35
L15	50.81	0.80	0.54	4.23	2.05	0.25	41.37
L16	50.60	1.53	0.75	3.10	2.20	0.36	43.15
L17	49.21	0.79	0.47	6.49	1.21	0.12	39.65
L18	43.13	1.78	0.16	8.64	4.60	0.15	36.75
L19	37.45	4.65	3.54	12.64	6.70	0.48	32.71
L20	54.59	0.13	0.08	1.16	0.76	0.35	43.72
L21	54.05	0.52	0.25	0.40	1.14	0.16	43.30
L22	53.89	0.58	0.08	0.24	1.70	0.22	44.89
L23	47.91	1.82	0.44	6.80	2.58	0.28	40.02
L24	53.56	0.26	0.08	0.35	1.27	0.17	44.10
L25	52.07	1.56	0.09	1.74	1.12	0.16	43.65

Tablo 5.1. ...

Kod	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Nem	K.Kaybı
L26	54.48	0.26	0.02	0.22	0.54	0.10	43.80
L27	54.29	—	0.04	0.02	1.02	0.27	43.58
L28	54.44	0.37	0.13	0.41	1.08	0.21	44.76
L29	54.02	0.53	0.22	0.65	1.29	0.28	43.65
L30	54.08	0.76	0.10	0.02	1.20	0.04	43.68
L31	53.46	1.06	0.08	0.42	0.90	0.04	44.07
L32	54.59	0.68	0.04	0.40	0.37	0.22	43.80
L33	54.28	1.58	0.16	0.74	1.86	0.18	44.07
L34	54.04	0.52	0.17	0.42	1.40	0.17	43.77
L35	53.04	0.52	0.24	0.98	1.27	0.30	43.29
L36	49.91	2.70	0.46	3.66	2.04	0.95	41.53
D01	36.02	14.66	0.60	2.67	1.40	0.19	44.56
D02	32.50	16.87	0.17	4.97	0.97	0.15	43.41
D03	31.85	19.21	0.36	1.16	0.36	0.13	47.44
D04	31.52	19.87	0.12	0.64	0.26	0.09	47.11
D05	20.30	22.60	0.25	13.30	1.90	0.92	42.94
D06	30.04	19.22	0.32	—	1.23	0.03	47.20

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

Deneyssel olarak ölçülen bu ham veriler, bir paket bilgisayar programı yardımı ile, gözeneklerin silindirik

olduğu varsayımı yapılarak, değerlendirilmekte ve numunenin yaklaşık yüzey alanı ile gözenek çap dağılımı saptanabilmektedir.

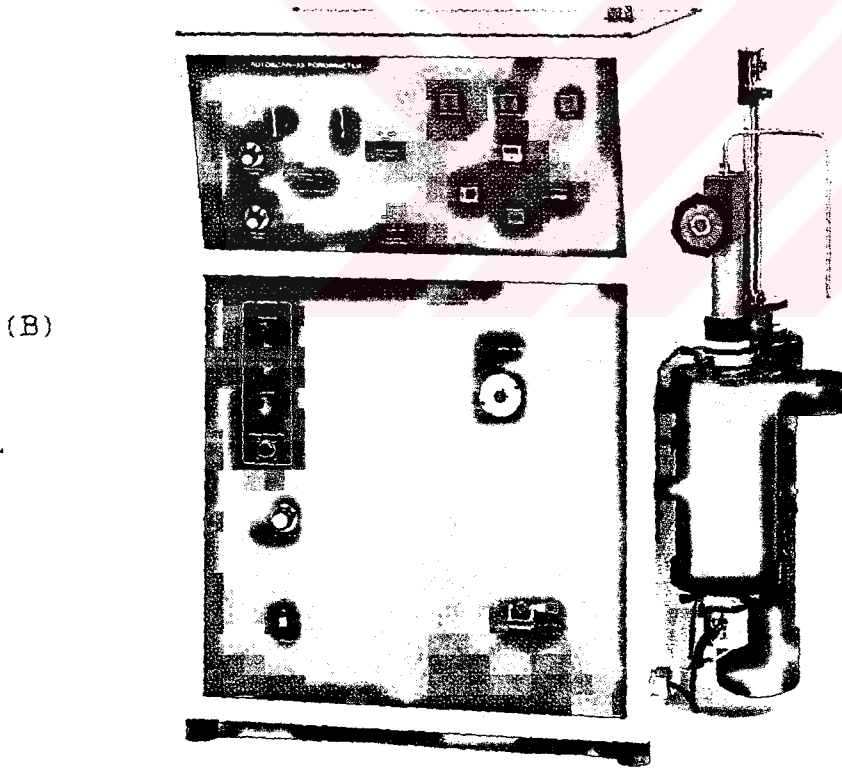
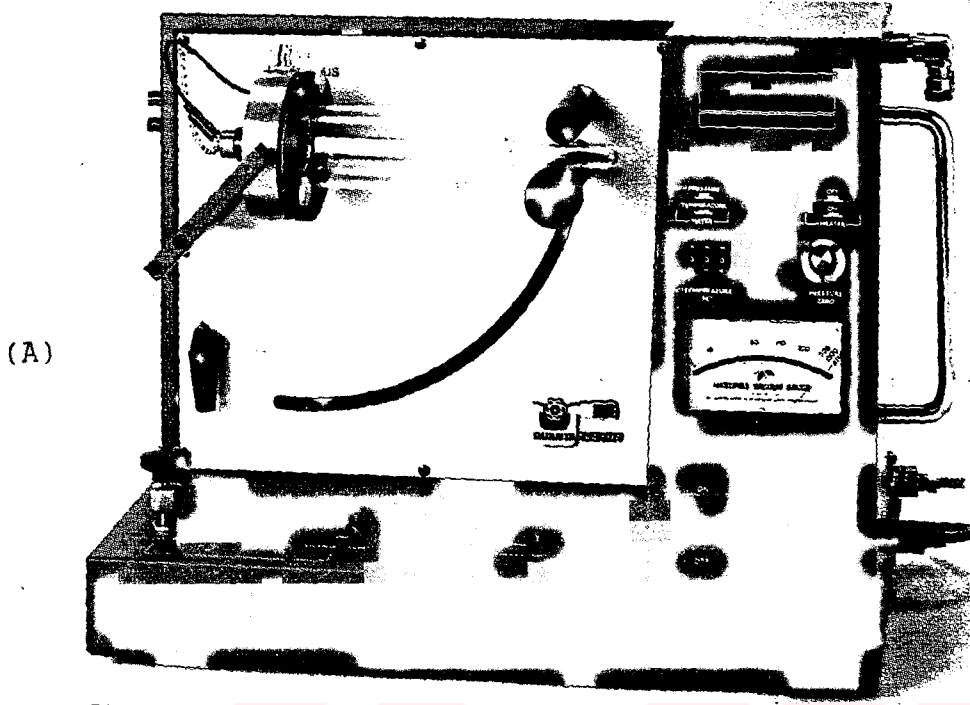
Ayrıca, ölçülen gözenek hacmi, toplam numune hacminden çıkartılarak, gerçek numune hacmi ile yığın ve görünür yoğunluk değerleri de hesaplanabilmektedir. Bu hesaplamaların nasıl yapıldığı EK A'da ayrıntılı bir şekilde verilmiştir.

Tablo 5.2 Sorbent Numunelerinin Yoğunluk, Gözeneklilik, Yüzey Alanı ve Ortalama Gözenek Yarıçapı Değerleri

Kod	Yığın Yoğunluğu (g/cc)	Görünür Yoğunluk (g/cc)	Toplam Gözenek Hacmi (cc/g)	Toplam Gözenek Hacmi (cc/cc)	Toplam Yüzey Alanı (m ² /g)	Ortalama Gözenek Yarıçapı (μm)
L-01	1.3215	2.0249	0.2629	0.3474	1.3084	0.410
L-02	1.3855	1.9524	0.2096	0.2904	1.3521	0.306
L-03	1.4686	2.3082	0.2469	0.3626	2.1588	0.229
L-04	1.8779	2.3662	0.1099	0.2064	0.3476	0.616
L-05	1.7558	2.2143	0.1179	0.2070	0.5737	0.400
L-06	1.3133	1.7195	0.1799	0.2363	0.7118	0.500
L-07	1.4668	2.2286	0.2330	0.3418	0.6959	0.670
L-08	1.3199	2.0428	0.2681	0.3539	1.3654	0.392
L-09	1.5261	1.9070	0.1309	0.1998	0.8031	0.317
L-10	1.4258	2.2126	0.2494	0.3556	1.1314	0.441
L-11	1.6290	2.1134	0.1407	0.2292	1.7470	0.160
L-12	1.4727	2.1927	0.2230	0.3284	1.4235	0.312
L-13	1.8936	2.3813	0.1082	0.2049	1.5884	0.134
L-14	1.4714	1.9832	0.1754	0.2581	1.3073	0.267
L-15	1.4545	2.3212	0.2567	0.3734	1.5942	0.322
L-16	1.5052	2.1998	0.2098	0.3158	1.4947	0.277
L-17	1.7587	2.2895	0.1318	0.2318	0.6353	0.411

Tablo 5.2....

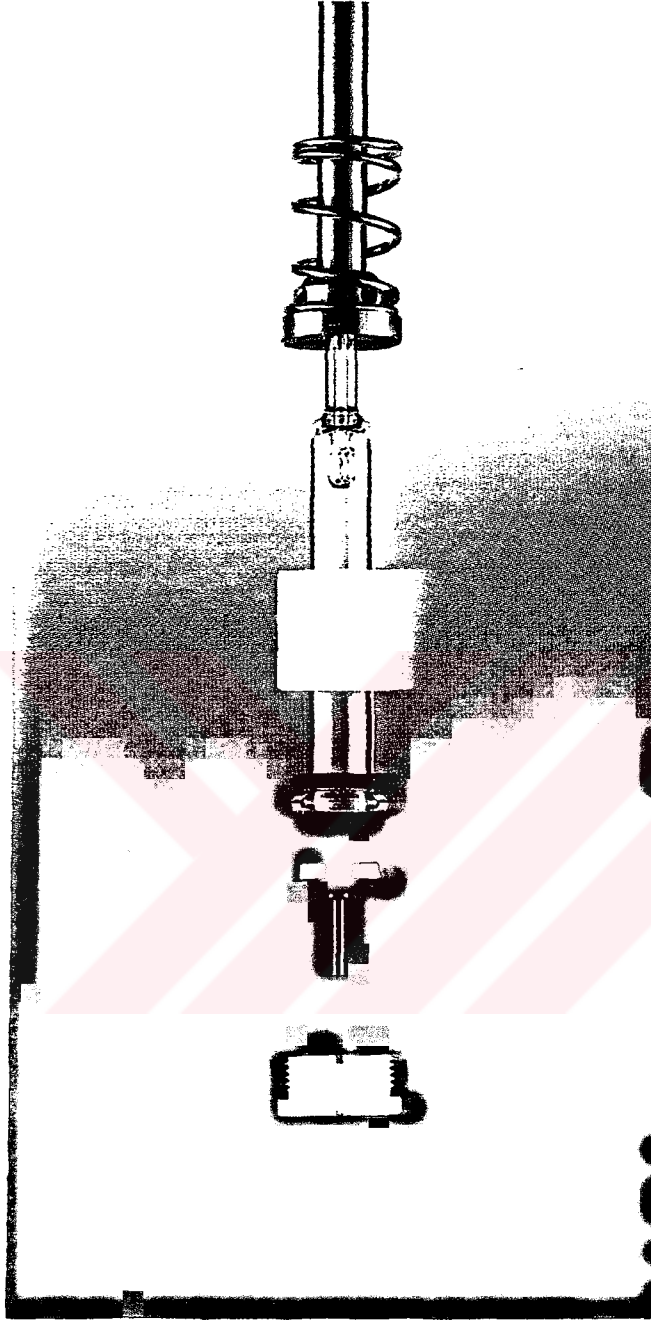
Kod	Yığın Yoğunluğu (g/cc)	Görünür Yoğunluk (g/cc)	Toplam Gözenek Hacmi (cc/g)	Toplam Gözenek Hacmi (cc/cc)	Toplam Yüzey Alanı (m ² /g)	Ortalama Gözenek Yarıçapı (μm)
L-18	1.5955	2.4130	0.2123	0.3387	1.5783	0.267
L-19	1.6138	2.3922	0.2016	0.3253	1.6274	0.247
L-20	1.6412	2.4372	0.1990	0.3266	3.8310	0.103
L-21	1.4419	1.9670	0.1852	0.2670	0.7652	0.480
L-22	1.6156	2.1321	0.1499	0.2422	1.0434	0.280
L-23	1.6932	2.2389	0.1439	0.2439	1.0578	0.267
L-24	1.7287	2.1373	0.1106	0.1912	0.4829	0.452
L-25	1.6940	2.1540	0.1260	0.2134	0.8636	0.283
L-26	1.7842	2.2042	0.1068	0.1906	0.3278	0.637
L-27	1.4877	2.0706	0.1892	0.2815	1.1670	0.321
L-28	1.7954	2.2684	0.1161	0.2084	0.6892	0.330
L-29	1.3263	1.7398	0.1792	0.2377	0.9579	0.371
L-30	1.6385	2.0799	0.1295	0.2122	0.4304	0.585
L-31	1.5173	2.0205	0.1641	0.2489	0.8970	0.364
L-32	1.5700	1.9488	0.1238	0.1944	0.8784	0.277
L-33	1.4714	2.0005	0.1798	0.2646	1.0654	0.336
L-34	1.9105	2.3968	0.1062	0.2029	0.6455	0.321
L-35	1.5534	1.8836	0.1129	0.1754	0.3752	0.585
L-36	1.3737	2.2883	0.2910	0.3997	2.4493	0.237
D-01	1.6687	2.0377	0.1085	0.1810	1.3539	0.158
D-02	1.5505	1.9740	0.1304	0.2146	0.9293	0.294
D-03	1.5434	2.2739	0.2081	0.3212	0.8127	0.510
D-04	1.7063	2.4213	0.1730	0.2952	0.6913	0.498
D-05	1.5972	2.2629	0.1842	0.2942	17.3677	0.021
D-06	2.0442	2.4710	0.0845	0.1727	0.3078	0.515



Sekil 5.1. Gözeneklilik Ölçümünün Yapıldığı Civa Porozi-
metresi

A) Quantachrome FILLING APPARATUS (Doldurma Hücresi)

B) Quantachrome AUTOSCAN-33 (Basınç Hücresi)



Şekil 5.2. Gözeneklilik Ölçümünde Kullanılan Numune Kabı

5.2. Kalsinasyon Deney Koşulları

5.2.1. Boru Fırında Yürütülen Kalsinasyon Deneylerinin Koşulları

Kalsinasyonun, kireçtaşı ve dolomit numunelerinin toplam gözenekliliğine, gözenek yarıçap dağılımına ve yüzey alanına etkisini incelemek amacıyla yapılan deneyler Lenton marka (LTF 1600/B Model) bir boru fırın kullanılmak suretiyle gerçekleştirilmiştir.

Bu deneylerde, mevcut 36 kireçtaşı arasından seçilen 20 kireçtaşı ile 6 dolomit numunesi kullanılmıştır.

Kullanılan boru fırının sıcaklığı, ısıtma hızı ve herhangi bir sıcaklıktaki bekleme süresi, Eurotherm 808 kontrol cihazı ile programlanabilmektedir. En yüksek çalışma sıcaklığı 1873 K olan fırının içi ± 1 K hassasiyetle kontrol edilebilmekte ve çeşitli gaz atmosferlerinde çalışılabilmektedir.

Boru fırında gerçekleştirilen tüm kalsinasyon deneylerinin süresi bir saat olarak seçilmiştir; beş farklı sıcaklık ile iki farklı gaz atmosferinde çalışılmıştır. Kalsinasyonun gerçekleştirildiği sıcaklıklar 1073, 1123, 1173, 1273 ve 1373 K olarak belirlenmiştir. Çalışılan gaz atmosferleri ise:

- 1) 350 cc/dak debideki kuru hava ve
- 2) 350 cc/dak debideki %15 CO₂ + %85 kuru havadan ibaret bir karışımdır.

Ağırlığı yaklaşık 0.8 g, tane boyutu ise $< 250 \mu\text{m}$ olan kireçtaşı ve dolomit numuneleri, küçük porselen kırıntıların içinde ince bir tabaka halinde boru fırının ortasına yerleştirilmiştir. Kullanılacak gazın debisi ayarlandıktan sonra, fırın ısıtılmaya başlanmış ve istenilen sıcaklığa ulaşıldıktan sonra da numuneler sabit

sıcaklıkta bir saat süreyle kalsine edilmişlerdir.

Numunelerin kalsinasyonu sonucu oluşan kalsiyum oksit'in, havadaki nem ile hızla tepkimeye girerek kalsiyum hidroksit oluşturduğu ve kalsiyum hidroksit'in 773-802 K'de tekrar kalsiyum oksit'e dönüştüğü, DTA ile saptanmıştır. Kalsinasyon sonucu oluşan kalsiyum oksit'in havanın nemi ile tepkimeye girmesini önlemek amacıyla, numuneler kalsinasyon sonrasında 923 K'e soğutulan boru fırından alınarak, 493 K sıcaklıkta tutulan ve içinde azot atmosferi yaratılmış olan vakum etüvündeki kaplara konmuş ve kapakları sıkıca kapatılmıştır.

Farklı koşullarda kalsine edilmiş tüm kireçtaşı ve dolomit numunelerinin gözenekliliği, civa porozimetresi kullanılarak ölçülmüştür. Bulunan sonuçlar Tablo 5.3 ve Tablo 5.4'de görülmektedir.

5.2.2. Termogravimetrik Analiz Cihazı Kullanılarak Gerçekleştirilen Kalsinasyon Deneylerinin Koşulları

Kireçtaşı ve dolomit'in kalsinasyon kinetiğini incelemek amacıyla gerçekleştirilen TG deneyleri dinamik koşullar altında yürütülmüştür. Kullanılan termogravimetrik analiz cihazı Shimadzu Firması'nın TG 41 modelidir; cihazın kesiti Şekil 5.3'de görülmektedir. Sıcaklık ölçümünün yapıldığı ısılıçift Pt-Rh alaşımıdır. Numune kabının yapıldığı malzeme alumina'dır; silindirik bir şekle sahip olan numune kabının çapı 10 mm, yüksekliği ise 14 mm'dir. Cihazın en yüksek çalışma sıcaklığı 1773 K'dir.

TG cihazı çeşitli gaz atmosferlerinde çalışabilecek şekilde tasarımlanmıştır. Kullanılabilecek en yüksek gaz debisi 50 cc/dak'dır. Gerektiğinde 0.13 Pa'a kadar vakum altında çalışmak da mümkündür.

Analiz için kullanılabilecek madde miktarı en fazla, numune kabı ile birlikte, 10 g 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.

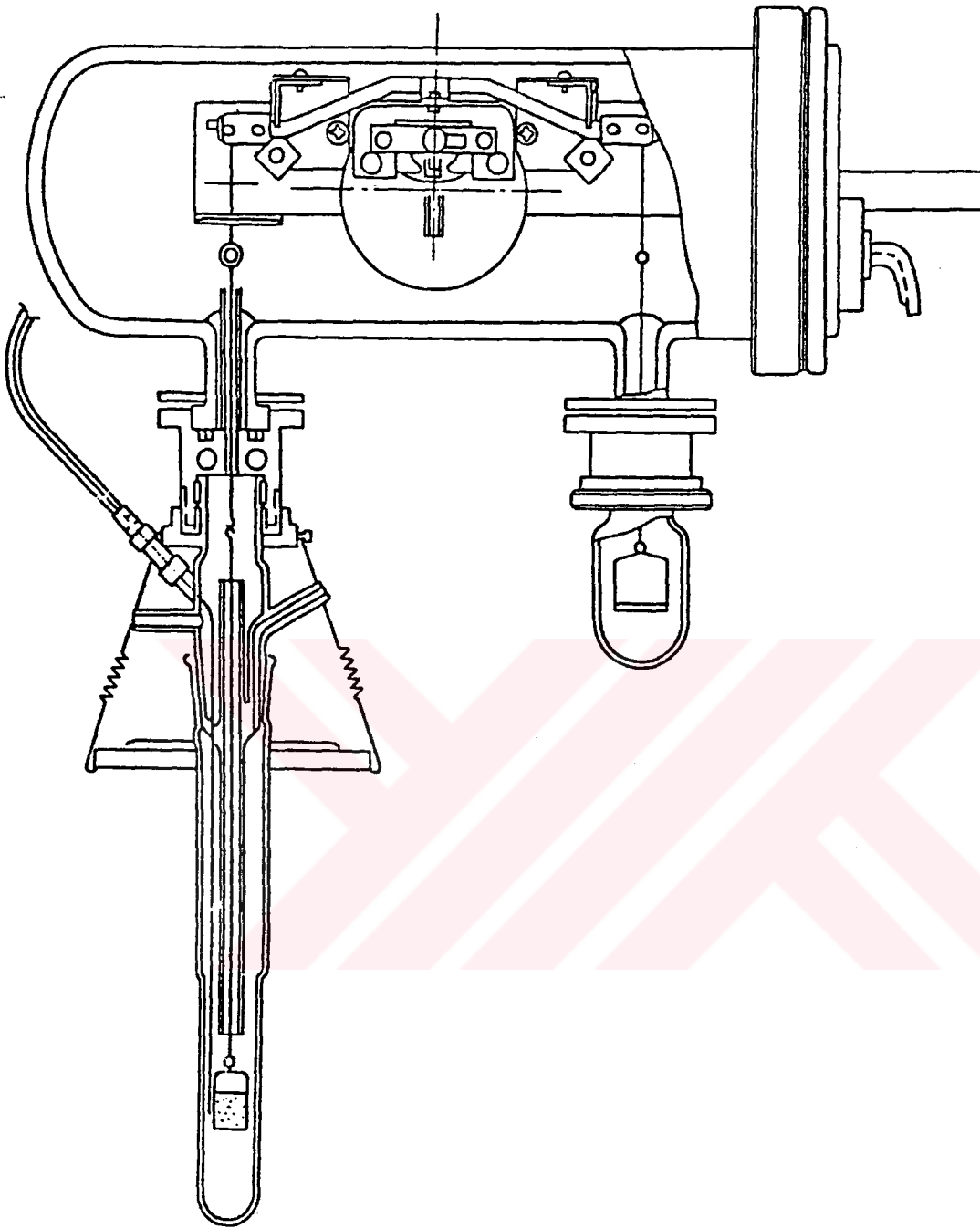
TG kalsinasyon deneylerinde, tane boyutu <250 μ m olan 100 mg ağırlığındaki numuneler kullanılmıştır. Boru fırın deneylerinde olduğu gibi, 20 kireçtaşı ve 6 dolomit numunesi olmak üzere, toplam 26 numune ile çalışılmıştır. Seçilen çalışma koşulları şöyledir:

Lineer ısıtma hızı : 10 K/dak,
Sıcaklık aralığı : Oda sıcaklığı-1223 K,
Kaydedici hızı : 2.5 mm/dak.

Ayrıca, iki farklı gaz atmosferinde çalışılmıştır:

- 1) 40 cc/dak debideki azot (inert atmosfer) ve
- 2) 40 cc/dak debide, %85'i kuru hava, %15'i ise karbon dioksit olan karışım.

L04, L18, L19, L23, D05 ve D06 numunelerinin TG eğrileri Şekil 5.14-5.22'de, diğer numunelere ait olanlar ise EK B'de görülmektedir.



Sekil 5.3 TG Unitesinin Kesiti

Tablo 5.3. 1173 K Sıcaklıkta Kalsine Olmus Sorbent Numu-
nelerinin Yoğunluk, Gözeneklilik, Yüzey Alanı
ve Ortalama Gözenek Yarıçapı Değerleri

Kod	Yığın Yoğunluğu (g/cc)	Görünür Yoğunluk (g/cc)	Toplam Gözenek Hacmi (cc/g)	Toplam Gözenek Hacmi (cc/cc)	Toplam Yüzey Alanı (m ² /g)	Ortalama Gözenek Yarıçapı (μm)
L-01	0.7767	1.9054	0.7627	0.5924	12.4180	1.22E-01
L-02	0.8737	1.8703	0.6099	0.5329	15.4750	7.84E-02
L-03	0.8140	1.9560	0.7172	0.5838	15.1151	9.47E-02
L-04	1.1211	2.3612	0.4685	0.5252	15.8392	5.80E-02
L-05	1.2519	2.4178	0.3852	0.4822	12.8527	5.91E-02
L-06	1.0024	4.0975	0.7535	0.7553	7.8462	1.92E-01
L-07	0.7913	1.8333	0.7183	0.5684	7.6787	1.87E-01
L-08	0.7994	2.1054	0.7760	0.6203	6.1623	2.51E-01
L-09	0.8170	1.7683	0.6585	0.5379	12.0205	1.04E-01
L-10	0.7565	2.0274	0.8286	0.6268	11.0030	1.51E-01
L-11	1.2178	3.5033	0.5357	0.6523	9.9531	1.07E-01
L-12	0.8629	2.1014	0.6830	0.5894	6.2155	2.18E-01
L-13	1.0721	2.2030	0.4788	0.5133	20.5366	4.62E-02
L-14	0.9635	1.9555	0.5261	0.5073	10.6767	9.75E-02
L-15	0.9123	1.9923	0.5941	0.5420	5.2924	2.24E-01
L-16	0.9890	1.9356	0.4945	0.4891	14.9787	6.55E-02
L-17	0.9698	2.0214	0.5364	0.5202	8.2131	1.29E-01
L-18	0.8974	1.8771	0.5816	0.5219	5.9372	1.95E-01
L-19	1.0149	1.9413	0.4702	0.4772	7.1884	1.30E-01
L-20	1.0164	2.2392	0.5373	0.5461	12.1641	8.83E-02
L-21	0.9030	1.9215	0.5870	0.5301	10.1773	1.15E-01
L-22	0.8861	1.6721	0.5305	0.4741	13.8425	7.57E-02

Tablo 5.3....

Kod	Yığın Yoğunluğu (g/cc)	Görünür Yoğunluk (g/cc)	Toplam Gözenek Hacmi (cc/g)	Toplam Gözenek Hacmi (cc/cc)	Toplam Yüzey Alanı (m ² /g)	Ortalama Gözenek Yarıçapı (μm)
L-23	1.0354	1.9731	0.4590	0.4752	10.0932	8.94E-02
L-24	0.9226	1.9268	0.5649	0.5212	10.5424	1.06E-01
L-25	0.9979	1.9729	0.4953	0.4942	15.2568	6.43E-02
L-26	1.0838	2.1448	0.4568	0.4948	19.2656	4.70E-02
L-27	0.7764	2.0375	0.7972	0.6189	10.3149	1.55E-01
L-28	1.1433	3.5237	0.5908	0.6849	9.4589	1.24E-01
L-29	0.8219	2.0744	0.7346	0.6037	10.9100	1.33E-01
L-30	1.0706	1.9299	0.4159	0.4453	16.7143	4.93E-02
L-31	0.8057	1.6556	0.6372	0.5134	11.1977	1.13E-01
L-32	1.0199	1.9884	0.4776	0.4871	15.9080	5.87E-02
L-33	0.9586	2.9844	0.7081	0.6787	10.8694	1.30E-01
L-34	1.0605	2.2959	0.5074	0.5381	6.3936	1.58E-01
L-35	0.9320	1.6164	0.4542	0.4233	15.7687	5.08E-02
L-36	0.7927	1.8490	0.7207	0.5713	10.5287	1.37E-01
D-01	0.9408	1.8271	0.5156	0.4851	10.4100	9.78E-02
D-02	1.0746	2.1412	0.4636	0.4982	21.8152	4.25E-02
D-03	0.8247	2.0791	0.7316	0.6034	30.6527	4.76E-02
D-04	0.9400	2.1278	0.5938	0.5582	24.6547	4.80E-02
D-05	1.0477	2.4507	0.5464	0.5721	18.9034	5.73E-02
D-06	0.9970	1.6007	0.3783	0.3772	23.5981	3.14E-02

Tablo 5.4 Sorbent Numunelerinin Fiziksel Özelliklerinin Kalsinasyon Koşulları ile Değişimi
L-01 Numunesinin özelliklerinin Kalsinasyonla Değişimi

	Fırın Atmosferi	Orijinal Numune	KALSINASYON SICAKLIĞI [K]				
			1073	1123	1173	1273	1373
Yığın Yoğunluğu (g/cc)	Hava	1.3215	1.0857	0.8775	0.7141	0.8404	0.9596
	Hava+CO ₂	1.3215	1.2331	1.1754	0.7767	0.8106	0.9655
Görünür Yoğunluk (g/cc)	Hava	2.0249	1.7833	1.9322	1.2192	1.7412	1.6866
	Hava+CO ₂	2.0249	2.0525	1.9507	1.9054	1.9723	1.8247
Toplam Gözenek Hacmi (cc/g)	Hava	0.2629	0.3603	0.6221	0.5802	0.6152	0.4492
	Hava+CO ₂	0.2629	0.3237	0.3381	0.7627	0.7266	0.4877
Toplam Gözenek Hacmi (cc/cc)	Hava	0.3474	0.3912	0.5459	0.4143	0.5171	0.4310
	Hava+CO ₂	0.3474	0.3991	0.3974	0.5954	0.5890	0.4709
Toplam Yüzey Alanı (m ² /g)	Hava	1.3084	0.2532	18.7178	17.7595	7.5887	4.9571
	Hava+CO ₂	1.3084	1.1966	1.1050	12.4180	5.9895	2.6499
Ortalama Gözenek Yarıçapı (µm)	Hava	0.410	0.074	0.0662	0.0643	0.161	0.222
	Hava+CO ₂	0.410	0.540	0.611	0.122	0.242	0.363

L-02 Numunesinin özelliklerinin Kalsinasyonla Değişimi

	Fırın Atmosferi	Orijinal Numune	KALSINASYON SICAKLIĞI [K]				
			1073	1123	1173	1273	1373
Yığın Yoğunluğu (g/cc)	Hava	1.3855	0.8975	0.8797	1.0109	0.9247	1.0291
	Hava+CO ₂	1.3855	1.3851	0.9481	0.8737	0.9396	0.9677
Görünür Yoğunluk (g/cc)	Hava	1.9524	1.6403	1.6089	2.4538	1.7051	1.7151
	Hava+CO ₂	1.9524	2.0746	1.6704	1.8703	1.7518	1.4635
Toplam Gözenek Hacmi (cc/g)	Hava	0.2096	0.5046	0.5152	0.5817	0.4949	0.3877
	Hava+CO ₂	0.2096	0.2399	0.4561	0.6099	0.4934	0.3501
Toplam Gözenek Hacmi (cc/cc)	Hava	0.2904	0.4529	0.4532	0.5880	0.4576	0.3990
	Hava+CO ₂	0.2904	0.3323	0.4324	0.5329	0.4636	0.3388
Toplam Yüzey Alanı (m ² /g)	Hava	1.3521	18.6858	22.8843	16.0726	15.6632	11.0383
	Hava+CO ₂	1.3521	0.4653	12.9530	15.475	12.3102	3.6584
Ortalama Gözenek Yarıçapı (µm)	Hava	0.306	0.0537	0.0450	0.0718	0.0631	0.0694
	Hava+CO ₂	0.306	1.02	0.0699	0.0784	0.0789	0.187

L-03 Numunesinin özelliklerinin Kalsinasyonla Değişimi

	Fırın Atmosferi	Orijinal Numune	KALSINASYON SICAKLIĞI [K]				
			1073	1123	1173	1273	1373
Yığın Yoğunluğu (g/cc)	Hava	1.4686	1.2215	0.7793	0.7363	0.8917	1.0524
	Hava+CO ₂	1.4686	1.2899	1.3337	0.8140	0.8517	1.1159
Görünür Yoğunluk (g/cc)	Hava	2.3082	1.8057	1.7016	1.2431	1.4488	1.8401
	Hava+CO ₂	2.3082	2.0801	2.1586	1.9560	1.8745	2.0360
Toplam Gözenek Hacmi (cc/g)	Hava	0.2469	0.2649	0.6955	0.5536	0.4312	0.4067
	Hava+CO ₂	0.2469	0.2945	0.2865	0.7172	0.6407	0.4050
Toplam Gözenek Hacmi (cc/cc)	Hava	0.3626	0.3236	0.5420	0.4076	0.3845	0.4280
	Hava+CO ₂	0.3626	0.3799	0.3821	0.5838	0.5457	0.4519
Toplam Yüzey Alanı (m ² /g)	Hava	2.1588	5.1057	24.3342	19.7317	13.5603	7.7113
	Hava+CO ₂	2.1588	1.2927	1.1356	15.1151	8.5348	4.0897
Ortalama Gözenek Yarıçapı (μm)	Hava	0.229	0.103	0.0572	0.0558	0.0634	0.104
	Hava+CO ₂	0.229	0.456	0.491	0.0947	0.149	0.196

L-04 Numunesinin özelliklerinin Kalsinasyonla Değişimi

	Fırın Atmosferi	Orijinal Numune	KALSINASYON SICAKLIĞI [K]				
			1073	1123	1173	1273	1373
Yığın Yoğunluğu (g/cc)	Hava	1.8779	1.0721	0.9779	1.2516	1.0909	1.1278
	Hava+CO ₂	1.8779	1.6906	1.6500	1.1221	1.0701	1.2432
Görünür Yoğunluk (g/cc)	Hava	2.3662	1.5934	1.7986	2.3608	2.0375	1.6551
	Hava+CO ₂	2.3662	2.1588	2.0868	2.3612	2.0087	2.1335
Toplam Gözenek Hacmi (cc/g)	Hava	0.1099	0.3052	0.4666	0.3754	0.4259	0.2825
	Hava+CO ₂	0.1099	0.1283	0.1269	0.4685	0.4366	0.3357
Toplam Gözenek Hacmi (cc/cc)	Hava	0.2064	0.3272	0.4563	0.4698	0.4646	0.3186
	Hava+CO ₂	0.2064	0.2169	0.2094	0.5252	0.4672	0.4173
Toplam Yüzey Alanı (m ² /g)	Hava	0.3476	22.6536	33.5710	20.4633	20.8009	14.2497
	Hava+CO ₂	0.3476	0.3581	2.6022	15.8392	10.3690	10.9501
Ortalama Gözenek Yarıçapı (μm)	Hava	0.616	0.0269	0.0276	0.0366	0.0409	0.0391
	Hava+CO ₂	0.616	0.696	0.0953	0.0580	0.0826	0.0602

L-07 Numunesinin özelliklerinin Kalsinasyonla Değişimi

	Fırın Atmosferi	Orjinal Numune	KALSINASYON SICAKLIĞI [K]				
			1073	1123	1173	1273	1373
Yığın Yoğunluğu (g/cc)	Hava	1.4668	0.8159	0.7211	0.8397	0.8174	0.9086
	Hava+CO ₂	1.4668	1.2840	0.8097	0.7913	0.9482	1.0243
Görünür Yoğunluk (g/cc)	Hava	2.2286	1.7086	1.5959	1.5263	1.3452	1.2599
	Hava+CO ₂	2.2286	2.1229	1.9743	1.8333	2.1442	1.5995
Toplam Gözenek Hacmi (cc/g)	Hava	0.2330	0.6403	0.7602	0.5358	0.4799	0.3069
	Hava+CO ₂	0.2330	0.3078	0.7285	0.7183	0.5883	0.3511
Toplam Gözenek Hacmi (cc/cc)	Hava	0.3418	0.5224	0.5482	0.4499	0.3923	0.2788
	Hava+CO ₂	0.3418	0.3952	0.5899	0.5684	0.5578	0.3596
Toplam Yüzey Alanı (m ² /g)	Hava	0.6959	20.8949	17.1969	10.7867	5.8064	1.4925
	Hava+CO ₂	0.6959	1.4978	8.5707	7.6787	3.3307	1.5651
Ortalama Gözenek Yarıçapı (μm)	Hava	0.670	0.0612	0.0881	0.0990	0.164	0.407
	Hava+CO ₂	0.670	0.411	0.170	0.187	0.353	0.445

L-10 Numunesinin özelliklerinin Kalsinasyonla Değişimi

	Fırın Atmosferi	Orjinal Numune	KALSINASYON SICAKLIĞI [K]				
			1073	1123	1173	1273	1373
Yığın Yoğunluğu (g/cc)	Hava	1.4258	0.8609	0.8271	0.8583	0.9114	0.8697
	Hava+CO ₂	1.4258	1.2534	0.8282	0.7565	0.8708	0.9659
Görünür Yoğunluk (g/cc)	Hava	2.2126	1.7067	1.8235	1.9167	1.9419	1.6640
	Hava+CO ₂	2.2126	2.1505	2.0671	2.0274	2.2565	1.7349
Toplam Gözenek Hacmi (cc/g)	Hava	0.2494	0.5756	0.6607	0.6433	0.5823	0.5488
	Hava+CO ₂	0.2494	0.3328	0.7236	0.8286	0.7052	0.4589
Toplam Gözenek Hacmi (cc/cc)	Hava	0.3556	0.4955	0.5465	0.5521	0.5307	0.4473
	Hava+CO ₂	0.3556	0.4171	0.5993	0.6268	0.6141	0.4432
Toplam Yüzey Alanı (m ² /g)	Hava	1.1314	20.4876	18.6637	12.5617	5.9931	2.1240
	Hava+CO ₂	1.1314	0.9248	6.6299	11.0030	3.9291	2.0138
Ortalama Gözenek Yarıçapı (μm)	Hava	0.441	0.0557	0.0705	0.102	0.193	0.515
	Hava+CO ₂	0.441	0.720	0.218	0.151	0.358	0.454

L-12 Numunesinin Özelliklerinin Kalsinasyonla Değişimi

	Fırın Atmosferi	Original Numune	KALSINASYON SICAKLIĞI (K)				
			1073	1123	1173	1273	1373
Yığın Yoğunluğu (g/cc)	Hava	1.4727	0.8192	0.7899	0.8330	0.9295	0.9126
	Hava+CO ₂	1.4727	1.2652	0.9245	0.8629	0.8888	1.0238
Görünür Yoğunluk (g/cc)	Hava	2.1927	1.6577	1.5971	2.3467	2.0271	1.6523
	Hava+CO ₂	2.1927	2.0772	1.9750	2.1014	1.8307	1.8837
Toplam Gözenek Hacmi (cc/g)	Hava	0.2230	0.6175	0.6398	0.7744	0.5825	0.4905
	Hava+CO ₂	0.2230	0.3090	0.5753	0.6830	0.5789	0.4459
Toplam Gözenek Hacmi (cc/cc)	Hava	0.3284	0.5058	0.5054	0.6451	0.5414	0.4476
	Hava+CO ₂	0.3284	0.3909	0.5319	0.5894	0.5145	0.4565
Toplam Yüzey Alanı (m ² /g)	Hava	1.4235	23.1758	12.8704	7.0473	4.6324	2.1713
	Hava+CO ₂	1.4235	1.2605	5.6423	6.2155	3.6185	2.2368
Ortalama Gözenek Yarıçapı (µm)	Hava	0.312	0.0531	0.0988	0.218	0.249	0.441
	Hava+CO ₂	0.312	0.487	0.201	0.218	0.317	0.399

L-13 Numunesinin Özelliklerinin Kalsinasyonla Değişimi

	Fırın Atmosferi	Original Numune	KALSINASYON SICAKLIĞI (K)				
			1073	1123	1173	1273	1373
Yığın Yoğunluğu (g/cc)	Hava	1.8936	1.3255	0.9254	1.1545	1.1399	1.1323
	Hava+CO ₂	1.8936	1.6109	1.0394	1.0721	1.1247	1.2647
Görünür Yoğunluk (g/cc)	Hava	2.3813	1.7779	1.8424	1.8973	1.8173	1.7625
	Hava+CO ₂	2.3813	2.0089	1.8077	2.2030	2.1283	2.0583
Toplam Gözenek Hacmi (cc/g)	Hava	0.1082	0.1920	0.5378	0.3391	0.3270	0.3158
	Hava+CO ₂	0.1082	0.1230	0.4089	0.4788	0.4193	0.3049
Toplam Gözenek Hacmi (cc/cc)	Hava	0.2049	0.2545	0.4977	0.3915	0.3727	0.3576
	Hava+CO ₂	0.2049	0.1981	0.4250	0.5133	0.4716	0.3856
Toplam Yüzey Alanı (m ² /g)	Hava	1.5884	5.5649	27.8198	21.6737	19.3061	9.9147
	Hava+CO ₂	1.5884	4.4344	11.7462	20.5366	10.6921	6.3067
Ortalama Gözenek Yarıçapı (µm)	Hava	0.134	0.0682	0.0381	0.0308	0.0337	0.0623
	Hava+CO ₂	0.134	0.0551	0.0681	0.0462	0.0774	0.0945

L-14 Numunesinin Özelliklerinin Kalsinasyonla Değişimi

	Fırın Atmosferi	Oriijinal Numune	KALSINASYON SICAKLIĞI [K]				
			1073	1123	1173	1273	1373
Yığın Yoğunluğu (g/cc)	Hava	1.4714	0.9150	0.8815	0.9421	0.9040	1.3191
	Hava+CO ₂	1.4714	1.4020	0.9001	0.9635	1.0313	1.0518
Görünür Yoğunluk (g/cc)	Hava	1.9832	1.6489	1.5916	1.7133	1.6000	2.2146
	Hava+CO ₂	1.9832	1.9597	1.8852	1.9555	2.0486	1.5526
Toplam Gözenek Hacmi (cc/g)	Hava	0.1754	0.4863	0.5062	0.4778	0.4811	0.3065
	Hava+CO ₂	0.1754	0.2030	0.5806	0.5265	0.4816	0.3067
Toplam Gözenek Hacmi (cc/cc)	Hava	0.2581	0.4450	0.4462	0.4501	0.4349	0.4043
	Hava+CO ₂	0.2581	0.2846	0.5226	0.5073	0.4967	0.3226
Toplam Yüzey Alanı (m ² /g)	Hava	1.3073	9.1242	18.2367	16.1733	11.8134	6.0693
	Hava+CO ₂	1.3073	0.6257	12.4686	10.6767	6.1246	3.4886
Ortalama Gözenek Yarıçapı (μm)	Hava	0.264	0.0507	0.0554	0.0590	0.0806	0.0990
	Hava+CO ₂	0.264	0.637	0.0923	0.0975	0.155	0.172

L-16 Numunesinin Özelliklerinin Kalsinasyonla Değişimi

	Fırın Atmosferi	Oriijinal Numune	KALSINASYON SICAKLIĞI [K]				
			1073	1123	1173	1273	1373
Yığın Yoğunluğu (g/cc)	Hava	1.5052	0.8145	0.8171	0.8810	0.9889	1.2447
	Hava+CO ₂	1.5052	1.2385	1.1158	0.9890	1.0217	1.3942
Görünür Yoğunluk (g/cc)	Hava	2.1998	1.6358	1.2750	1.4533	1.6057	1.8899
	Hava+CO ₂	2.1998	1.9204	1.6202	1.9356	1.5902	1.8152
Toplam Gözenek Hacmi (cc/g)	Hava	0.2098	0.6163	0.4396	0.4469	0.3884	0.2743
	Hava+CO ₂	0.2098	0.2867	0.2790	0.4945	0.3499	0.1664
Toplam Gözenek Hacmi (cc/cc)	Hava	0.3158	0.5020	0.3592	0.3937	0.3841	0.3414
	Hava+CO ₂	0.3158	0.3551	0.3113	0.4891	0.3575	0.2320
Toplam Yüzey Alanı (m ² /g)	Hava	1.4947	16.1807	15.2819	13.7151	9.6707	4.1671
	Hava+CO ₂	1.4947	1.9054	3.7634	14.9787	5.3429	5.6319
Ortalama Gözenek Yarıçapı (μm)	Hava	0.277	0.0758	0.0573	0.0648	0.0793	0.129
	Hava+CO ₂	0.277	0.299	0.147	0.0655	0.130	0.0589

L-17 Numunesinin özelliklerinin Kalsinasyonla Değişimi

	Fırın Atmosferi	Original Numune	KALSINASYON SICAKLIĞI [K]				
			1073	1123	1173	1273	1373
Yığın Yoğunluğu (g/cc)	Hava	1.7587	0.9789	0.9429	1.1515	1.0739	1.1453
	Hava+CO ₂	1.7587	1.4892	1.4734	0.9698	1.0643	1.0709
Görünür Yoğunluk (g/cc)	Hava	2.2895	1.8478	1.7864	2.7657	2.0833	1.9368
	Hava+CO ₂	2.2895	2.0024	2.0400	2.0214	1.9920	1.7952
Toplam Gözenek Hacmi (cc/g)	Hava	0.1318	0.4803	0.5008	0.5068	0.4512	0.3568
	Hava+CO ₂	0.1318	0.1721	0.1885	0.5364	0.4376	0.3767
Toplam Gözenek Hacmi (cc/cc)	Hava	0.2318	0.4702	0.4722	0.5836	0.4845	0.4086
	Hava+CO ₂	0.2318	0.2563	0.2777	0.5202	0.4657	0.4034
Toplam Yüzey Alanı (m ² /g)	Hava	0.6353	23.0615	24.9851	10.9605	3.0233	2.1534
	Hava+CO ₂	0.6353	1.1351	2.2735	8.2131	6.7419	2.6101
Ortalama Gözenek Yarıçapı (μm)	Hava	0.411	0.0416	0.0399	0.0914	0.296	0.328
	Hava+CO ₂	0.411	0.300	0.164	0.129	0.128	0.284

L-18 Numunesinin özelliklerinin Kalsinasyonla Değişimi

	Fırın Atmosferi	Original Numune	KALSINASYON SICAKLIĞI [K]				
			1073	1123	1173	1273	1373
Yığın Yoğunluğu (g/cc)	Hava	1.5955	0.8681	0.8648	0.9422	0.9586	0.9697
	Hava+CO ₂	1.5955	1.2345	0.9184	0.8974	0.9360	1.0946
Görünür Yoğunluk (g/cc)	Hava	2.4130	1.8488	1.7803	1.7344	1.7423	1.5452
	Hava+CO ₂	2.4130	1.7834	1.9193	1.8771	1.7124	1.9138
Toplam Gözenek Hacmi (cc/g)	Hava	0.2123	0.6111	0.5946	0.4847	0.4693	0.3841
	Hava+CO ₂	0.2123	0.2493	0.5679	0.5816	0.4844	0.3911
Toplam Gözenek Hacmi (cc/cc)	Hava	0.3387	0.5305	0.5142	0.4567	0.4499	0.3725
	Hava+CO ₂	0.3387	0.3078	0.5216	0.5219	0.4534	0.4281
Toplam Yüzey Alanı (m ² /g)	Hava	1.5783	11.5362	11.1427	7.8374	7.7783	2.5276
	Hava+CO ₂	1.5783	5.0110	6.6249	5.9372	6.8258	2.5696
Ortalama Gözenek Yarıçapı (μm)	Hava	0.267	0.105	0.106	0.122	0.119	0.297
	Hava+CO ₂	0.267	0.0986	0.170	0.195	0.140	0.301

L-19 Numunesinin Özelliklerinin Kalsinasyonla Değişimi

	Fırın Atmosferi	Orijinal Numune	KALSINASYON SICAKLIĞI [K]				
			1073	1123	1173	1273	1373
Yığın Yoğunluğu (g/cc)	Hava	1.6138	1.0074	0.9652	1.0195	1.0213	1.4444
	Hava+CO ₂	1.6138	1.2884	0.9812	1.0149	1.1283	1.1355
Görünür Yoğunluk (g/cc)	Hava	2.3922	1.7856	1.8464	1.9381	1.5553	2.5741
	Hava+CO ₂	2.3922	1.9994	1.8257	1.9413	1.9181	1.6147
Toplam Gözenek Hacmi (cc/g)	Hava	0.2016	0.4326	0.4944	0.4649	0.3361	0.3038
	Hava+CO ₂	0.2016	0.2760	0.4715	0.4702	0.3649	0.2613
Toplam Gözenek Hacmi (cc/cc)	Hava	0.3253	0.4358	0.4772	0.4740	0.3433	0.4388
	Hava+CO ₂	0.3253	0.3556	0.4626	0.4772	0.4117	0.2967
Toplam Yüzey Alanı (m ² /g)	Hava	1.6274	15.8805	9.3796	8.3798	3.2459	1.9122
	Hava+CO ₂	1.6274	3.2260	10.5730	7.1883	2.9947	1.6305
Ortalama Gözenek Yarıçapı (µm)	Hava	0.247	0.0543	0.105	0.110	0.206	0.307
	Hava+CO ₂	0.247	0.171	0.0888	0.130	0.241	0.315

L-21 Numunesinin Özelliklerinin Kalsinasyonla Değişimi

	Fırın Atmosferi	Orijinal Numune	KALSINASYON SICAKLIĞI [K]				
			1073	1123	1173	1273	1373
Yığın Yoğunluğu (g/cc)	Hava	1.4419	0.8760	0.8147	0.8194	0.8690	1.1628
	Hava+CO ₂	1.4419	1.3994	0.9264	0.9030	1.0377	1.2622
Görünür Yoğunluk (g/cc)	Hava	1.9670	1.9506	1.7620	1.3387	1.4390	1.7533
	Hava+CO ₂	1.9670	1.9171	1.8375	1.9215	1.7886	1.7880
Toplam Gözenek Hacmi (cc/g)	Hava	0.1852	0.6288	0.6598	0.4734	0.4558	0.2896
	Hava+CO ₂	0.1852	0.1930	0.5352	0.5870	0.4045	0.2330
Toplam Gözenek Hacmi (cc/cc)	Hava	0.2670	0.5508	0.5375	0.3879	0.3961	0.3367
	Hava+CO ₂	0.2670	0.2701	0.4958	0.5301	0.4167	0.2941
Toplam Yüzey Alanı (m ² /g)	Hava	0.7652	25.0598	24.1001	17.2721	12.6400	8.0195
	Hava+CO ₂	0.7652	1.6662	14.8873	10.1773	6.6946	3.1717
Ortalama Gözenek Yarıçapı (µm)	Hava	0.480	0.0500	0.0547	0.0545	0.0720	0.0716
	Hava+CO ₂	0.480	0.230	0.0716	0.115	0.120	0.144

L-23 Numunesinin Özelliklerinin Kalsinasyonla Değişimi

	Fırın Atmosferi	Orijinal Numune	KALSINASYON SICAKLIĞI [K]				
			1073	1123	1173	1273	1373
Yığın Yoğunluğu (g/cc)	Hava	1.6932	1.0306	1.0251	0.9548	1.1636	1.2850
	Hava+CO ₂	1.6932	1.4774	1.2575	1.0354	1.1432	1.2319
Görünür Yoğunluk (g/cc)	Hava	2.2389	1.5941	2.1311	1.5055	2.1029	1.9796
	Hava+CO ₂	2.2389	1.9479	1.9692	1.9731	1.9623	2.0741
Toplam Gözenek Hacmi (cc/g)	Hava	0.1439	0.3430	0.5063	0.3831	0.3839	0.2731
	Hava+CO ₂	0.1439	0.1635	0.2874	0.4590	0.3651	0.3296
Toplam Gözenek Hacmi (cc/cc)	Hava	0.2436	0.3535	0.5190	0.3658	0.4467	0.3509
	Hava+CO ₂	0.2436	0.2416	0.3614	0.4752	0.4174	0.4060
Toplam Yüzey Alanı (m ² /g)	Hava	1.0578	16.3284	22.6290	15.0074	7.5514	2.6830
	Hava+CO ₂	1.0578	1.4486	12.1569	10.0932	9.4238	3.4759
Ortalama Gözenek Yarıçapı (μm)	Hava	0.267	0.0420	0.0443	0.0500	0.100	0.202
	Hava+CO ₂	0.267	0.223	0.0465	0.0894	0.763	0.184

L-24 Numunesinin Özelliklerinin Kalsinasyonla Değişimi

	Fırın Atmosferi	Orijinal Numune	KALSINASYON SICAKLIĞI [K]				
			1073	1123	1173	1273	1373
Yığın Yoğunluğu (g/cc)	Hava	1.7287	0.9200	0.9371	1.0099	1.0648	1.1086
	Hava+CO ₂	1.7287	1.3845	0.8767	0.9229	1.0206	1.3120
Görünür Yoğunluk (g/cc)	Hava	2.1373	1.5244	1.9167	1.9458	1.8757	1.8207
	Hava+CO ₂	2.1373	1.9829	1.7466	1.9268	1.9094	1.9794
Toplam Gözenek Hacmi (cc/g)	Hava	0.1106	0.4310	0.5453	0.4763	0.4060	0.3528
	Hava+CO ₂	0.1106	0.2180	0.5681	0.5649	0.4561	0.2570
Toplam Gözenek Hacmi (cc/cc)	Hava	0.1912	0.3965	0.5110	0.4810	0.4323	0.3911
	Hava+CO ₂	0.1912	0.3018	0.4980	0.5212	0.4655	0.3372
Toplam Yüzey Alanı (m ² /g)	Hava	0.4829	26.1044	24.3653	17.0789	12.1352	8.2721
	Hava+CO ₂	0.4829	1.2205	16.7196	10.5424	6.4425	2.2678
Ortalama Gözenek Yarıçapı (μm)	Hava	0.452	0.0330	0.0445	0.0554	0.0667	0.0826
	Hava+CO ₂	0.452	0.352	0.0668	0.106	0.140	0.221

L-26 Numunesinin Özelliklerinin Kalsinasyonla Değişimi

	Fırın Atmosferi	Orijinal Numune	KALSINASYON SICAKLIĞI [K]				
			1073	1123	1173	1273	1373
Yığın Yoğunluğu (g/cc)	Hava	1.7842	1.3869	1.0371	1.0027	1.0198	1.0151
	Hava+CO ₂	1.7842	1.6246	1.1172	1.0838	1.1804	1.1274
Görünür Yoğunluk (g/cc)	Hava	2.2042	2.3942	1.8983	1.5695	1.5938	1.4762
	Hava+CO ₂	2.2042	2.0530	1.8114	2.1448	2.1214	1.6138
Toplam Gözenek Hacmi (cc/g)	Hava	0.1068	0.3034	0.4374	0.3602	0.3532	0.3077
	Hava+CO ₂	0.1068	0.1284	0.3430	0.4565	0.3758	0.2673
Toplam Gözenek Hacmi (cc/cc)	Hava	0.1906	0.4208	0.4536	0.3612	0.3602	0.3123
	Hava+CO ₂	0.1906	0.2086	0.3832	0.4948	0.4436	0.3014
Toplam Yüzey Alanı (m ² /g)	Hava	0.3278	18.6294	22.4772	16.0166	15.0396	12.2730
	Hava+CO ₂	0.3278	5.1354	14.4881	19.2656	12.0970	6.3307
Ortalama Gözenek Yarıçapı (μm)	Hava	0.637	0.0322	0.0388	0.0445	0.0466	0.0489
	Hava+CO ₂	0.637	0.0487	0.0472	0.0470	0.0614	0.0833

L-27 Numunesinin Özelliklerinin Kalsinasyonla Değişimi

	Fırın Atmosferi	Orijinal Numune	KALSINASYON SICAKLIĞI [K]				
			1073	1123	1173	1273	1373
Yığın Yoğunluğu (g/cc)	Hava	1.4877	0.7848	0.7927	0.8210	0.8071	0.8221
	Hava+CO ₂	1.4877	1.2135	0.7525	0.7764	0.8628	0.8462
Görünür Yoğunluk (g/cc)	Hava	2.0706	1.9028	2.0479	1.7428	1.8212	1.2524
	Hava+CO ₂	2.0706	1.6783	1.7558	2.0375	2.1460	1.6296
Toplam Gözenek Hacmi (cc/g)	Hava	0.1892	0.7487	0.7731	0.6442	0.6899	0.4179
	Hava+CO ₂	0.1892	0.2282	0.7593	0.7972	0.6930	0.5681
Toplam Gözenek Hacmi (cc/cc)	Hava	0.2815	0.5876	0.6128	0.5289	0.5568	0.3436
	Hava+CO ₂	0.2815	0.2769	0.5714	0.6189	0.5979	0.4807
Toplam Yüzey Alanı (m ² /g)	Hava	1.1670	20.6816	18.3916	16.4465	14.0856	9.1616
	Hava+CO ₂	1.1670	0.6807	11.8017	10.3149	7.2634	4.8067
Ortalama Gözenek Yarıçapı (μm)	Hava	0.321	0.0724	0.0840	0.0783	0.0976	0.0907
	Hava+CO ₂	0.321	0.662	0.128	0.155	0.190	0.236

L-30 Numunesinin Özelliklerinin Kalsinasyonla Değişimi

	Fırın Atmosferi	Original Numune	KALSINASYON SICAKLIĞI [K]				
			1073	1123	1173	1273	1373
Yığın Yoğunluğu (g/cc)	Hava	1.6385	1.0191	1.0293	1.0489	1.0839	1.1069
	Hava+CO ₂	1.6385	1.7010	1.5167	1.0706	1.0679	1.2120
Görünür Yoğunluk (g/cc)	Hava	2.0799	1.5834	2.2414	1.5844	1.9468	1.6848
	Hava+CO ₂	2.0799	2.0956	2.0169	1.9299	1.9518	2.0139
Toplam Gözenek Hacmi (cc/g)	Hava	0.1295	0.3497	0.5254	0.3223	0.4089	0.3099
	Hava+CO ₂	0.1295	0.1107	0.1635	0.4159	0.4241	0.3286
Toplam Gözenek Hacmi (cc/cc)	Hava	0.2122	0.3564	0.5408	0.3381	0.4432	0.3430
	Hava+CO ₂	0.2122	0.1883	0.2480	0.4453	0.4529	0.3983
Toplam Yüzey Alanı (m ² /g)	Hava	0.4304	18.6008	21.3167	17.3417	16.5611	13.6679
	Hava+CO ₂	0.4304	0.3862	2.4750	16.7143	9.2109	7.3349
Ortalama Gözenek Yarıçapı (μm)	Hava	0.585	0.0375	0.0486	0.0371	0.0489	0.0452
	Hava+CO ₂	0.585	0.562	0.129	0.0493	0.0909	0.0866

L-36 Numunesinin Özelliklerinin Kalsinasyonla Değişimi

	Fırın Atmosferi	Original Numune	KALSINASYON SICAKLIĞI [K]				
			1073	1123	1173	1273	1373
Yığın Yoğunluğu (g/cc)	Hava	1.3737	0.7951	0.7630	0.7634	0.9284	1.0669
	Hava+CO ₂	1.3737	1.0578	0.9946	0.7927	0.8970	1.0895
Görünür Yoğunluk (g/cc)	Hava	2.2883	1.4670	1.3995	1.9184	1.7501	1.8252
	Hava+CO ₂	2.2883	1.5449	1.6847	1.8490	2.0041	2.0202
Toplam Gözenek Hacmi (cc/g)	Hava	0.2910	0.5760	0.5960	0.7887	0.5058	0.3894
	Hava+CO ₂	0.2910	0.2981	0.4119	0.7207	0.6158	0.4228
Toplam Gözenek Hacmi (cc/cc)	Hava	0.3997	0.4580	0.4547	0.6021	0.4696	0.4154
	Hava+CO ₂	0.3997	0.3153	0.4097	0.5713	0.5524	0.4606
Toplam Yüzey Alanı (m ² /g)	Hava	2.4493	15.5124	11.5111	17.2252	4.6414	1.9164
	Hava+CO ₂	2.4493	2.0513	5.4971	10.5287	3.6432	1.6063
Ortalama Gözenek Yarıçapı (μm)	Hava	0.237	0.0743	0.103	0.0916	0.216	0.403
	Hava+CO ₂	0.237	0.289	0.150	0.137	0.337	0.522

D-01 Numunesinin Özelliklerinin Kalsinasyonla Değişimi

	Fırın Atmosferi	Orijinal Numune	KALSINASYON SICAKLIĞI [K]				
			1073	1123	1173	1273	1373
Yığın Yoğunluğu (g/cc)	Hava	1.6687	1.0293	1.0372	1.0567	1.0982	1.0524
	Hava+CO ₂	1.6687	1.4911	1.0281	0.9408	1.0326	1.1311
Görünür Yoğunluk (g/cc)	Hava	2.0377	2.1281	2.1422	2.1693	2.4193	2.0662
	Hava+CO ₂	2.0377	2.1828	2.3789	1.8271	2.0779	2.3267
Toplam Gözenek Hacmi (cc/g)	Hava	0.1085	0.5017	0.4973	0.4854	0.4972	0.4663
	Hava+CO ₂	0.1085	0.2125	0.5523	0.5156	0.4871	0.4543
Toplam Gözenek Hacmi (cc/cc)	Hava	0.1810	0.5164	0.5158	0.5129	0.5460	0.4907
	Hava+CO ₂	0.1810	0.3168	0.5678	0.4851	0.5030	0.5138
Toplam Yüzey Alanı (m ² /g)	Hava	1.3539	23.8377	23.4309	14.3079	6.9462	3.7287
	Hava+CO ₂	1.3539	6.7210	12.8562	10.4100	6.0965	3.3064
Ortalama Gözenek Yarıçapı (μm)	Hava	0.158	0.0418	0.0422	0.0677	0.143	0.249
	Hava+CO ₂	0.158	0.0632	0.0855	0.0978	0.158	0.272

D-02 Numunesinin Özelliklerinin Kalsinasyonla Değişimi

	Fırın Atmosferi	Orijinal Numune	KALSINASYON SICAKLIĞI [K]				
			1073	1123	1173	1273	1373
Yığın Yoğunluğu (g/cc)	Hava	1.5505	1.0369	0.9215	0.9298	1.0359	0.9555
	Hava+CO ₂	1.5505	1.1422	0.9285	1.0746	0.9298	0.9435
Görünür Yoğunluk (g/cc)	Hava	1.9740	2.1391	1.6776	1.6615	1.9998	1.7675
	Hava+CO ₂	1.9740	1.7579	1.6383	2.1412	1.6003	1.6649
Toplam Gözenek Hacmi (cc/g)	Hava	0.1384	0.4970	0.4890	0.4736	0.4653	0.4808
	Hava+CO ₂	0.1384	0.3066	0.4666	0.4636	0.4507	0.4537
Toplam Gözenek Hacmi (cc/cc)	Hava	0.2146	0.5153	0.4506	0.4404	0.4820	0.4594
	Hava+CO ₂	0.2146	0.3502	0.4332	0.4982	0.4191	0.4281
Toplam Yüzey Alanı (m ² /g)	Hava	0.9293	32.4969	29.0203	26.6551	24.1234	14.4825
	Hava+CO ₂	0.9293	11.5214	20.1538	21.8152	18.8681	13.7261
Ortalama Gözenek Yarıçapı (μm)	Hava	0.294	0.0304	0.0334	0.0351	0.0382	0.0655
	Hava+CO ₂	0.294	0.0529	0.0459	0.0425	0.0469	0.0648

D-03 Numunesinin Özelliklerinin Kalsinasyonla Değişimi

	Fırın Atmosferi	Orjinal Numune	KALSINASYON SICAKLIĞI [K]				
			1073	1123	1173	1273	1373
Yığın Yoğunluğu (g/cc)	Hava	1.5435	0.9377	0.8743	0.8848	0.8027	0.8442
	Hava+CO ₂	1.5435	1.1614	0.8337	0.8247	0.7564	0.8730
Görünür Yoğunluk (g/cc)	Hava	2.2739	2.4829	1.9223	2.1103	1.6771	1.7850
	Hava+CO ₂	2.2739	1.8972	1.6707	2.0791	1.3439	1.9558
Toplam Gözenek Hacmi (cc/g)	Hava	0.2081	0.6637	0.6235	0.6564	0.6495	0.6244
	Hava+CO ₂	0.2081	0.3340	0.6009	0.7316	0.5700	0.6341
Toplam Gözenek Hacmi (cc/cc)	Hava	0.3212	0.6224	0.4438	0.5808	0.5214	0.5271
	Hava+CO ₂	0.3212	0.3879	0.5010	0.6034	0.4372	0.5536
Toplam Yüzey Alanı (m ² /g)	Hava	0.8127	36.6460	32.6129	31.7862	26.1118	27.7033
	Hava+CO ₂	0.8127	11.1689	24.0897	30.6527	23.1326	18.8030
Ortalama Gözenek Yarıçapı (μm)	Hava	0.510	0.0359	0.0382	0.0411	0.0496	0.0449
	Hava+CO ₂	0.510	0.0594	0.0492	0.0476	0.0495	0.0668

D-04 Numunesinin Özelliklerinin Kalsinasyonla Değişimi

	Fırın Atmosferi	Orjinal Numune	KALSINASYON SICAKLIĞI [K]				
			1073	1123	1173	1273	1373
Yığın Yoğunluğu (g/cc)	Hava	1.7063	0.9139	0.9532	0.8424	0.8627	0.9457
	Hava+CO ₂	1.7063	1.1414	1.2115	0.9400	0.9323	0.9668
Görünür Yoğunluk (g/cc)	Hava	2.4213	1.8888	1.9756	1.5269	1.6539	2.0552
	Hava+CO ₂	2.4213	1.6774	2.1161	2.1278	1.9265	2.1350
Toplam Gözenek Hacmi (cc/g)	Hava	0.1730	0.5647	0.5429	0.5322	0.5545	0.5709
	Hava+CO ₂	0.1730	0.2800	0.3529	0.5938	0.5535	0.5660
Toplam Gözenek Hacmi (cc/cc)	Hava	0.2952	0.5161	0.5175	0.4483	0.4784	0.5399
	Hava+CO ₂	0.2952	0.3196	0.4275	0.5582	0.5160	0.5472
Toplam Yüzey Alanı (m ² /g)	Hava	0.6913	38.6163	31.9910	30.6522	27.4666	25.0653
	Hava+CO ₂	0.6913	11.3880	15.2187	24.6547	26.3009	21.7042
Ortalama Gözenek Yarıçapı (μm)	Hava	0.498	0.0291	0.0337	0.0343	0.0399	0.0452
	Hava+CO ₂	0.498	0.0486	0.0462	0.0480	0.0420	0.0518

D-05 Numunesinin Özelliklerinin Kalsinasyonla Değişimi

	Fırın Atmosferi	Original Numune	KALSINASYON SICAKLIĞI [K]				
			1073	1123	1173	1273	1373
Yığın Yoğunluğu (g/cc)	Hava	1.5972	0.9214	1.0894	1.0672	0.9335	1.0119
	Hava+CO ₂	1.5972	1.1292	1.0202	1.0477	1.0832	1.1531
Görünür Yoğunluk (g/cc)	Hava	2.2629	1.8017	2.6363	2.3132	1.7905	1.8685
	Hava+CO ₂	2.2629	2.2785	2.2194	2.4507	2.4134	2.3447
Toplam Gözenek Hacmi (cc/g)	Hava	0.1842	0.5302	0.5386	0.5047	0.5128	0.4530
	Hava+CO ₂	0.1842	0.4467	0.5296	0.5464	0.5088	0.4408
Toplam Gözenek Hacmi (cc/cc)	Hava	0.2942	0.4885	0.5868	0.5386	0.4787	0.4584
	Hava+CO ₂	0.2942	0.5044	0.5403	0.5725	0.5511	0.5083
Toplam Yüzey Alanı (m ² /g)	Hava	17.3677	39.6225	38.4771	26.5734	16.8153	10.9606
	Hava+CO ₂	17.3677	20.6279	20.4310	18.9034	15.8142	9.2882
Ortalama Gözenek Yarıçapı (μm)	Hava	0.0208	0.0266	0.0279	0.0376	0.0599	0.0818
	Hava+CO ₂	0.0208	0.0426	0.0514	0.0573	0.0638	0.0940

D-06 Numunesinin Özelliklerinin Kalsinasyonla Değişimi

	Fırın Atmosferi	Original Numune	KALSINASYON SICAKLIĞI [K]				
			1073	1123	1173	1273	1373
Yığın Yoğunluğu (g/cc)	Hava	2.0442	1.2108	1.1475	1.1090	1.1534	1.0446
	Hava+CO ₂	2.0442	1.5488	1.0015	0.9970	1.2169	1.1590
Görünür Yoğunluk (g/cc)	Hava	2.4710	2.4103	2.1883	1.9919	2.0586	1.7562
	Hava+CO ₂	2.4710	2.1647	1.6815	1.6007	2.3067	2.0514
Toplam Gözenek Hacmi (cc/g)	Hava	0.0845	0.4110	0.4145	0.3997	0.3812	0.3879
	Hava+CO ₂	0.0845	0.1837	0.4038	0.3783	0.3882	0.3753
Toplam Gözenek Hacmi (cc/cc)	Hava	0.1727	0.4976	0.4756	0.4433	0.4397	0.4052
	Hava+CO ₂	0.1727	0.2845	0.4044	0.3772	0.4724	0.4349
Toplam Yüzey Alanı (m ² /g)	Hava	0.3078	38.1882	32.7527	33.4029	27.6647	23.1835
	Hava+CO ₂	0.3078	9.9216	22.4789	23.5981	23.4922	22.6275
Ortalama Gözenek Yarıçapı (μm)	Hava	0.515	0.0213	0.0249	0.0236	0.0269	0.0323
	Hava+CO ₂	0.515	0.0360	0.0353	0.0314	0.0326	0.0329

5.3. Sülfatasyon Deneylerinin Koşulları

5.3.1. Boru Fırında Uygulanan Sülfatasyon Deney Koşulları

Tüm kireçtaşı ve dolomit numuneleri 5.2.1.'de tanı-
tılan boru fırında sülfatlanmıştır. Bu amaçla, tane bo-
yutu $<250 \mu\text{m}$ olan, 150 mg'lık numuneler, kalsine edil-
dikten sonra sülfatlanmıştır. Kalsinasyon aşamasında,
%85 kuru hava ile %15 karbon dioksit içeren 350 cc/dak
debideki gaz karışımı sistemden sürekli olarak geçiril-
miştir; kalsinasyon işlemi tamamlandıktan sonra, saf kü-
kürt dioksit içeren bir tüpten yararlanılarak, gaz akı-
mındaki kükürt dioksit derişiminin 3500 ppm olması sağ-
lanmıştır. Kükürt dioksit derişimi, Neotronics marka
SO 103 model ölçüm cihazı kullanılarak belirlenmiştir.

Kalsine olmuş kireçtaşı ve dolomit numuneleri, sa-
bit sıcaklıkta (1173 K), karbon dioksit, kükürt dioksit
ve kuru hava içeren gaz akımına 150 dakika süreyle maruz
bırakılmıştır. Bu şekilde gerçekleştirilen sülfatasyon
deneyleri sonucunda numunelerin sülfatasyon oranları
saptanmıştır; sonuçlar Tablo 5.5.'de görölmektedir.

Tablo 5.5.'de yer alan sülfatlanma yüzdeleri kalsi-
ne olmuş kireçtaşlarının kalsiyum oksit içerikleri; do-
lomitlerin ise kalsiyum ve magnezyum oksit içeriklerinin
toplamı temel alınmak suretiyle hesaplanmıştır.

5.3.2. Termogravimetrik Analiz Cihazı Kullanılarak Gerçekleştirilen Sülfatasyon Deneylerinin Koşulları

Sülfatasyon kinetiğini incelemek amacıyla, bazı nu-
munelerin sulfatasyon deneyleri, termogravimetrik analiz
cihazı kullanılarak da gerçekleştirilmiştir.

TG'de sülfatasyonu gerçekleştirilen numuneler, Tablo 5.5.'de verilen sülfatasyon yüzdeleri gözönünde bulundurularak seçilmiştir; numunelerin tane boyutu $<250 \mu\text{m}$ ve ağırlığı 10 mg'dır.

Numuneler önce, %85'i kuru hava, %15'i karbon dioksit olan, 40 cc/dak debideki gaz akımı ile dinamik koşullar altında 1173 K'e ısıtılarak kalsine edilmiş, sonra da gaz akımına 3500 ppm derişiminde kükürt dioksit katılmak suretiyle sabit sıcaklıkta sülfatlanmıştır. Çeşitli sülfatasyon koşullarının uygulanması ile elde edilen TG eğrileri EK C'de görölmektedir.

Sıcaklığın tepkime hızına etkisini incelemek amacıyla, sülfatasyon yüzdeleri çok farklı iki kireçtaşı ve bir dolomit numunesi, üç değişik sıcaklıkta (1073, 1173, 1273 K) sülfatlanmıştır.

Sülfatasyon öncesi kalsinasyon aşamasında lineer ısıtma hızı 30 K/dak, kaydedici hızı ise 2.5 mm/dak olarak seçilmiştir.

TG'nin hassas tartım ünitesini kükürt dioksit'in korozif etkisinden korumak amacıyla 40 cc/dak debide azot gazı sürekli olarak bu ünitenin içinden geçirilmiştir.

Tablo 5.5 Sorbentlerin Sülfatasyon Sonuçları

Numune Kodu	Sülfatasyon (mg SO_2 /mg Sorbent)	Sülfatasyon (%)
L-01	0.628	79.63
L-02	0.581	73.96
L-03	0.592	76.57
L-04	0.658	85.28
L-05	0.382	49.70
L-06	0.620	80.66
L-07	0.653	85.22
L-08	0.635	83.12
L-09	0.532	69.52
L-10	0.655	85.93
L-11	0.538	70.97

Tablo 5.5 ...

Numune Kodu	Sülfatasyon (mg SO ₃ /mg Sorbent)	Sülfatasyon (%)
L-12	0.619	82.51
L-13	0.381	51.13
L-14	0.554	74.74
L-15	0.628	86.48
L-16	0.589	81.45
L-17	0.583	82.92
L-18	0.515	83.65
L-19	0.384	71.73
L-20	0.641	82.19
L-21	0.561	72.67
L-22	0.635	82.45
L-23	0.488	71.33
L-24	0.664	86.83
L-25	0.540	72.57
L-26	0.459	57.09
L-27	0.686	88.40
L-28	0.613	78.87
L-29	0.689	89.30
L-30	0.432	55.93
L-31	0.581	76.11
L-32	0.560	71.86
L-33	0.665	85.70
L-34	0.648	83.91
L-35	0.594	78.41
L-36	0.642	90.02
D-01	0.430	53.33
D-02	0.329	41.15
D-03	0.498	59.58
D-04	0.443	52.45
D-05	0.399	54.08
D-06	0.321	39.57

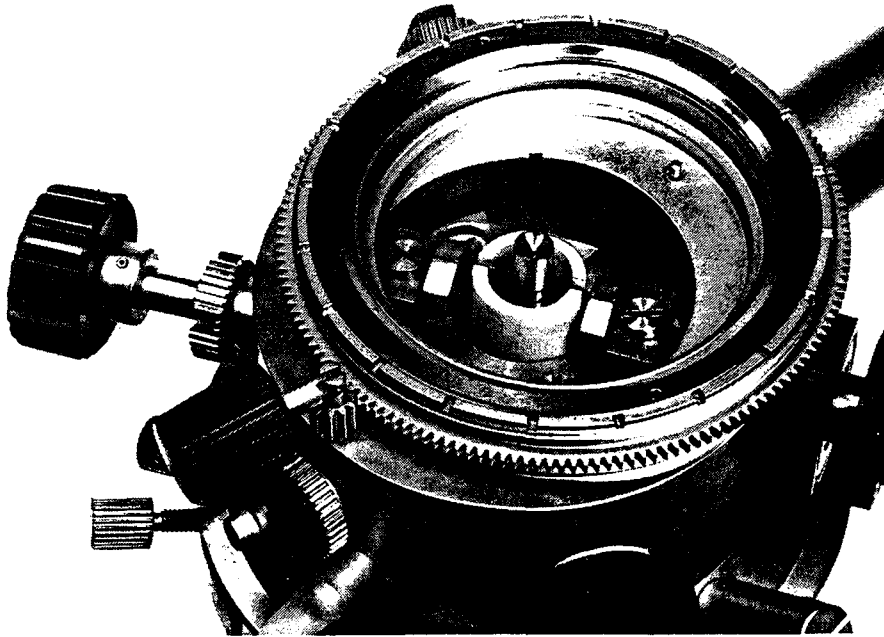
5.4. Yüksek Sıcaklık Mikroskobu Deney Koşulları

Kireçtaşı ve dolomit numunelerinin kristal yapılarında, sıcaklık etkisiyle meydana gelen mikroskopik fiziksel değişiklikler, LEITZ marka ısıtma tablası ve ZEISS marka optik mikroskoptan oluşan bir yüksek sıcaklık mikroskobu kullanılarak incelenmiştir (Şekil 5.4 ve 5.5).

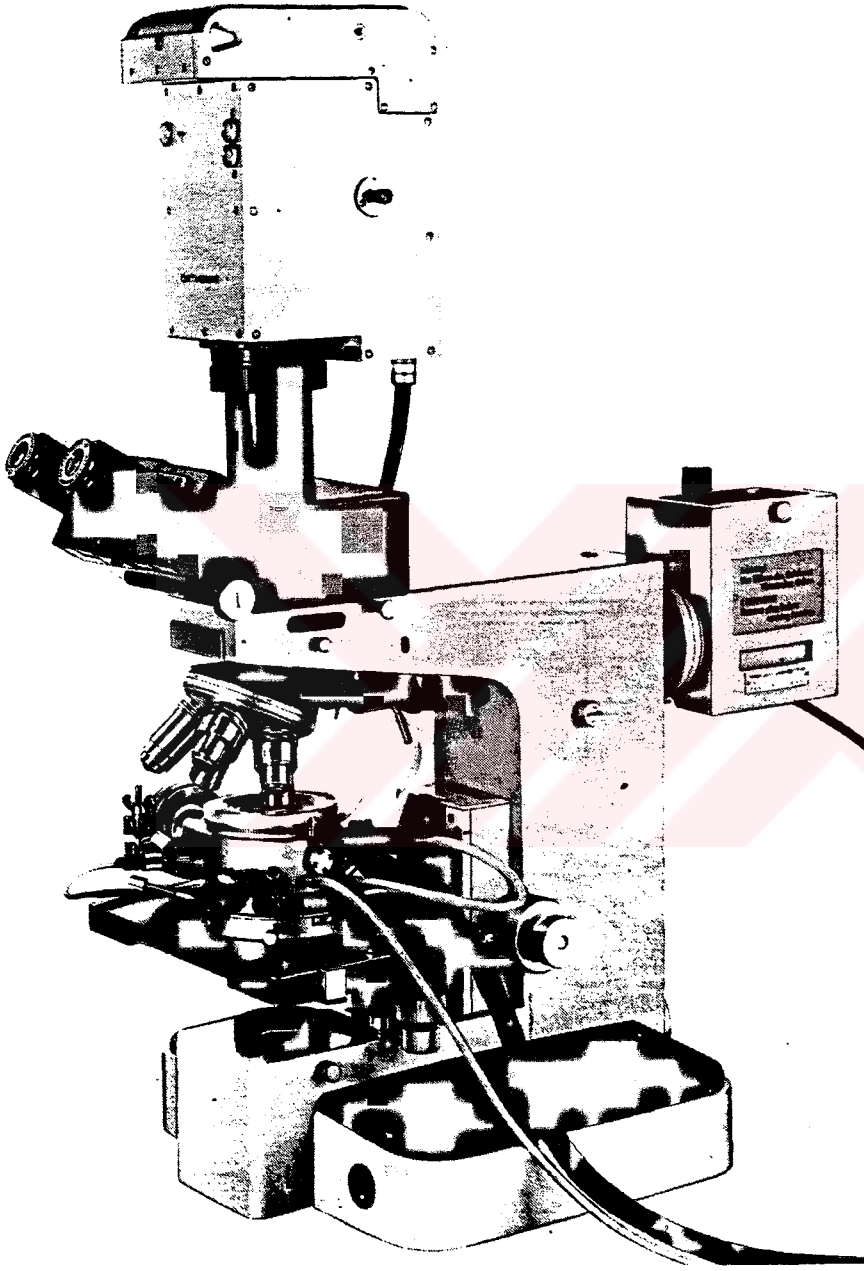
Isıtma tablasının en yüksek çalışma sıcaklığı 2023 K'dir. Sistem, ısıtma işlemi çeşitli gaz atmosferlerinde veya vakum altında gerçekleştirilebilecek şekilde tasarlanmıştır. Isıtma ve soğutma hızı bir voltaj regülatörü yardımı ile ayarlanabilmektedir.

Kireçtaşı ve dolomit'in kalsinasyonu sırasında gaz çıkışı söz konusu olduğu için, çıkan gazın mikroskop camını kirletmesini önlemek amacıyla, $2 \cdot 10^{-4}$ Pa'lık vakumda çalışılarak ısıtma sırasında çıkan gazlar uzaklaştırılmıştır.

Mikroskopla incelenecek numune, yaklaşık 3.5-4.0 mm çapında ve 1-2 mm yüksekliğinde yüzeyi düzgün bir silindir şeklinde kesilerek, Şekil 5.4.'de gösterilen ısıtma tablasındaki yerine yerleştirilmiştir. İçinde numune bulunan ısıtma tablası mikroskop altına yerleştirilerek istenilen deney şartları sağlandıktan sonra ısıtma başlatılmıştır. Sıcaklığın yükselmesi ile yapıda oluşan değişimler, mikroskopla incelenmiş ve yapı değişikliğinin olduğu sıcaklıklarda numunelerin fotoğrafları çekilmiştir. Mikroskopla çekilen fotoğraflar Şekil 5.40-5.42'de görülmektedir.



Şekil 5.4 Yüksek Sıcaklık Mikroskobu Isıtma Tablası



Sekil 5.5 Yüksek Sıcaklık Mikroskobu

5.5. Sonuçların Değerlendirilmesi

5.5.1. Kalsinasyon Sonuçlarının Değerlendirilmesi

5.5.1.1. Boru Fırın Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Farklı kalsinasyon koşullarının, kireçtaşı ve dolomitlerin fiziksel özelliklerine etkilerini saptamak amacıyla, boru fırında gerçekleştirilen kalsinasyon işlemlerinden sonra numunelerin,

- 1) Yığın ve görünür yoğunlukları (g/cc),
- 2) Birim ağırlıktaki gözenek hacmi (cc/g),
- 3) Birim hacimdeki gözenek hacmi (cc/cc),
- 4) Toplam yüzey alanı (m²/g) ve
- 5) Ortalama gözenek yarıçapı (μm)

ölçülmüştür. Sonuçların yer aldığı Tablo 5.4 incelendiğinde, farklı kalsinasyon koşullarının numunelerin fiziksel özelliklerine etkileri şu şekilde özetlenebilir:

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

Kalsinasyonun gerçekleştiği gaz atmosferinin de numunelerin yoğunluklarını etkilediği saptanmıştır. Bunun

nedeni, ortamdaki karbon dioksit kısmi basıncının kalsinasyon sürecini etkilemesidir. Kalsinasyon ortamındaki karbon dioksit, tepkimenin daha yüksek sıcaklıklarda tamamlanmasına neden olmaktadır. Bu durumda yığın yoğunluğunun minimuma ulaştığı sıcaklık, kuru hava + karbon dioksit atmosferinde gerçekleştirilen deneylerde daha yüksek olmuştur.

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

Kuru hava atmosferinde kalsine edilmiş kireçtaşı numunelerinin toplam gözenek hacminin en yüksek değerine ulaştığı sıcaklığın genellikle 1123 K olduğu gözlenmiş; ancak iki numune için bu sıcaklık 1073 K; dört numune için ise 1173 K olarak belirlenmiştir. Kuru hava atmosferinde kalsine edilmiş dolomit numunelerinden dördünün 1073 K, ikisinin ise 1123 K'de en yüksek gözenekliliğe ulaştığı saptanmıştır.

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

Toplam gözenek hacminin en yüksek olduğu sıcaklığın, kuru hava + karbon dioksit atmosferinde, kuru hava atmosferinde kalsine edilmiş numunelere oranla daha yüksek olmasının sebebi, ortamdaki karbon dioksit derişiminin fazlalığı nedeniyle kalsinasyon başlama sıcaklığının yükselmesidir; sonuç olarak, kalsinasyon daha yüksek sıcaklıklarda tamamlanmaktadır. Kalsinasyon sıcaklığının toplam gözenek hacmine etkisini göstermek amacıyla, L07 ve D01 numunelerinin toplam gözenek hacimlerinin farklı kalsinasyon atmosferlerinde, sıcaklıkla değişimleri Şekil 5.6. ve 5.9'da gösterilmiştir.

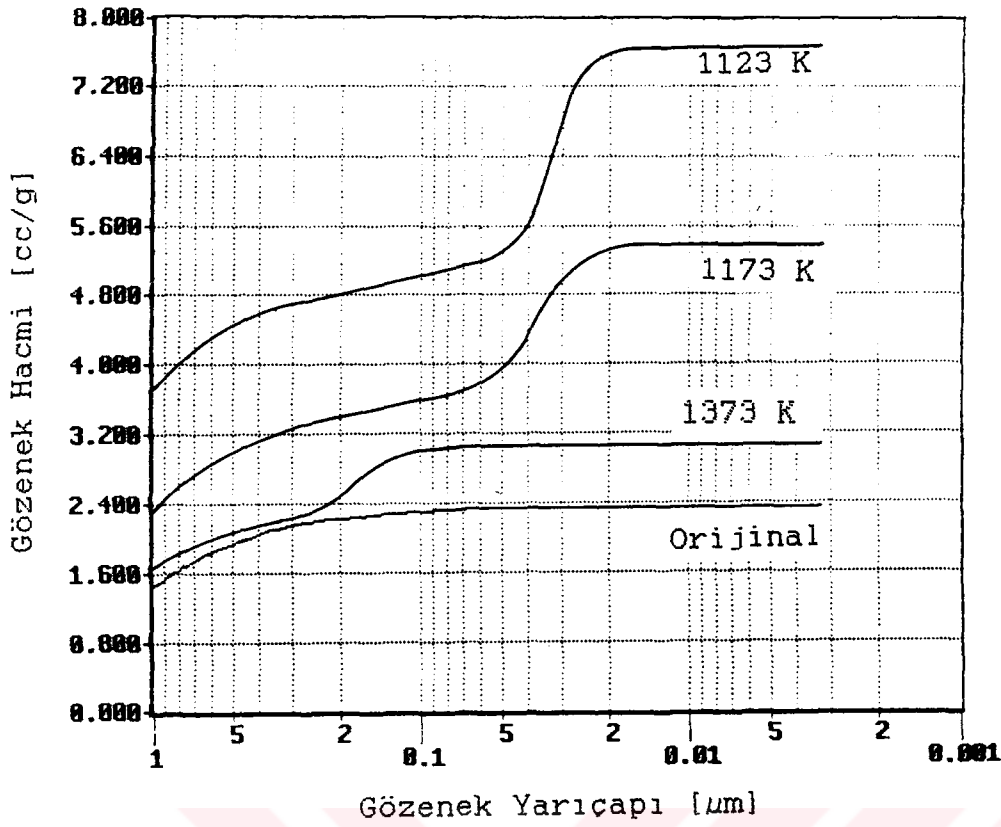
3) Tablo 5.4'deki sonuçlar incelendiğinde, numunelerin toplam yüzey alanları ile ortalama gözenek yarıçaplarının da, kalsinasyon sıcaklığı ve atmosferinden önemli ölçüde etkilendiği sonucu çıkarılmaktadır. Genellikle, numunelerin toplam gözenek hacminin en yüksek olduğu sıcaklıkta, toplam yüzey alanının da en yüksek değerine ulaştığı saptanmıştır. Sinterleşmenin başlaması ile birlikte, toplam yüzey alanında bir azalma olurken, ortalama gözenek yarıçapı artmaktadır. Sinterleşme hızının yüksek olmasının, daha büyük boyutta gözeneklerin oluşmasına neden olduğu Couturier ve Chatikavanij [115, 116] tarafından saptanmıştır. L07 ve D01 numunelerinin, farklı kalsinasyon atmosferlerinde, gözenek yarıçap dağılımlarının sıcaklıkla olan değişimleri Şekil 5.10-5.13'de görülmektedir.

Şekiller incelendiğinde, kireçtaşı numunesinin gözenek yarıçap dağılımını gösteren eğrilerde (Şekil 5.10 ve 5.11), bir tane pik olduğu; bu pik'in kalsinasyon sıcaklığının arttırılması sonucu, sinterleşme nedeniyle, daha büyük boyuttaki gözeneklere doğru kaydığı gözlenmektedir.

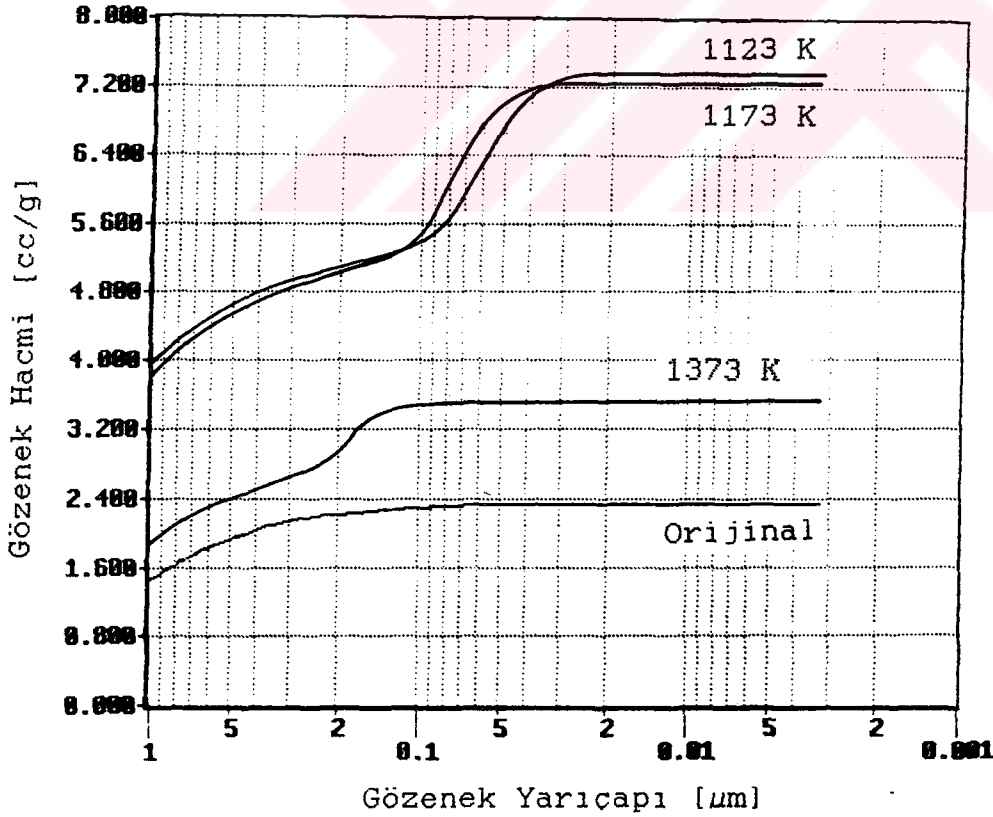
Dolomit numunesine ait eğrilerde ise (Şekil 5.12 ve 5.13), farklı büyüklükte iki tane pik bulunmaktadır. Dolomit'in, magnezyum karbonat bileşeninin, kalsiyum karbonat'ın ayrışma sıcaklığından daha düşük sıcaklıklarda ayrıştığı; kalsiyum karbonat'ın ayrışmaya başladığı sıcaklıklarda ise, sinterleşmeye başladığı bilinmektedir. Bu nedenle, dolomit numunesinin gözenek yarıcap dağılım eğrilerinde, magnezyum karbonat'ın ayrışması sonucunda oluşan ve sinterleşmeden dolayı boyutu büyüyen gözeneklerin; ayrıca, kalsiyum karbonat'ın ayrışması sonucunda oluşan ve daha küçük boyuta sahip olan gözeneklerin, iki farklı pik oluşturduğu sonucuna varılmıştır. Her iki pik de kalsinasyon sıcaklığının artmasına paralel olarak daha büyük gözeneklere doğru bir kayma göstermektedir.

Kuru hava + karbon dioksit atmosferinde kalsine edilmiş numunelerin ortalama gözenek yarıcaplarının, aynı sıcaklıkta kuru hava atmosferinde kalsine edilmesi halindeki gözenek yarıcaplarından daha büyük olduğu belirlenmiştir. Toplam yüzey alanları için ise bunun tersi geçerlidir; yani, gözenek yarıcapının küçük olması toplam yüzey alanını arttırmaktadır. Görüldüğü gibi kalsinasyon ortamında bulunan karbon dioksit gazı, oluşan ürünün gözenek boyutunu da önemli ölçüde etkilemekte ve daha büyük gözeneklerin oluşmasına neden olmaktadır.

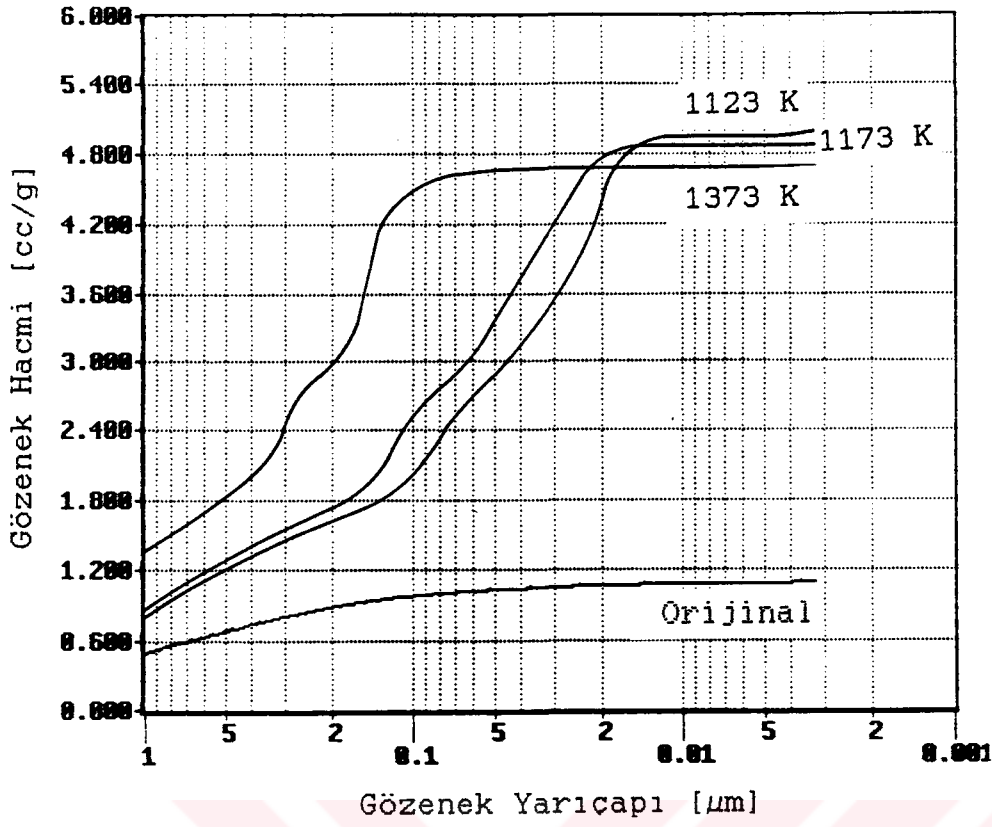
Bu sonuçlar, kireçtaşı ve dolomit'in kalsinasyonu sonucu oluşan kalsine ürünün fiziksel özelliklerinin, kalsinasyon sıcaklığı ve kalsinasyon atmosferinden önemli ölçüde etkilendiğini açıkça göstermektedir.



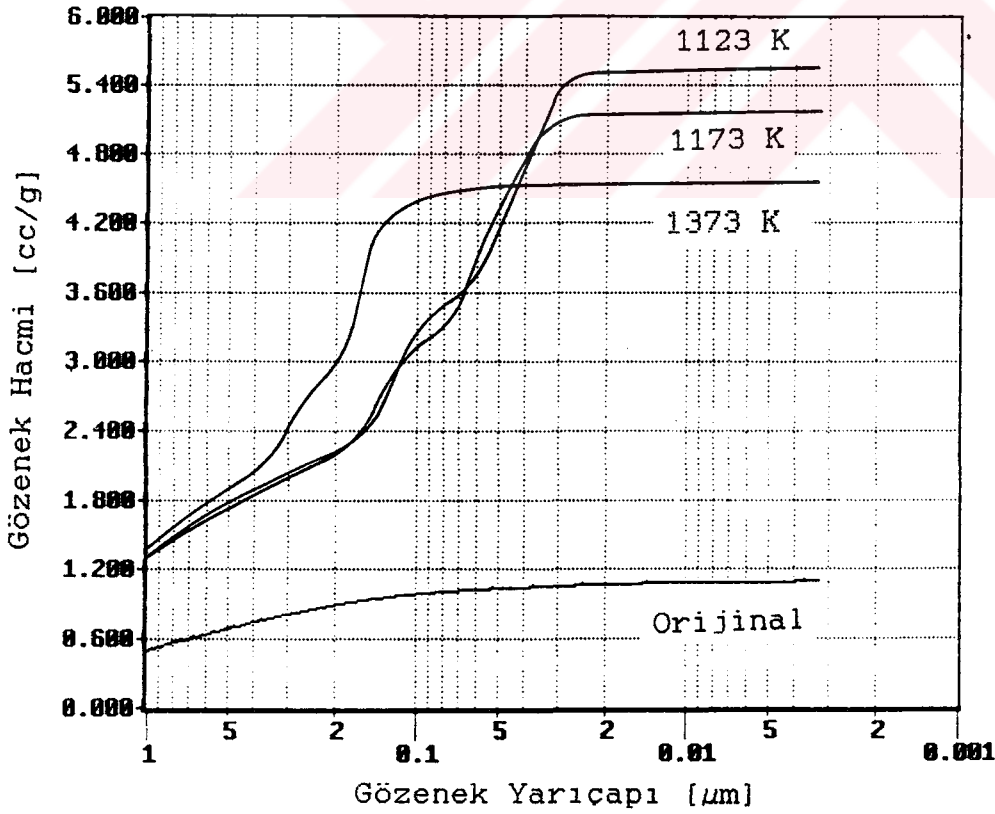
Sekil 5.6 L-07 Numunesinin Toplam Gözenek Hacminin Kalsinasyon Sıcaklığı ile Değişimi (Kuru Hava Atmosferi)



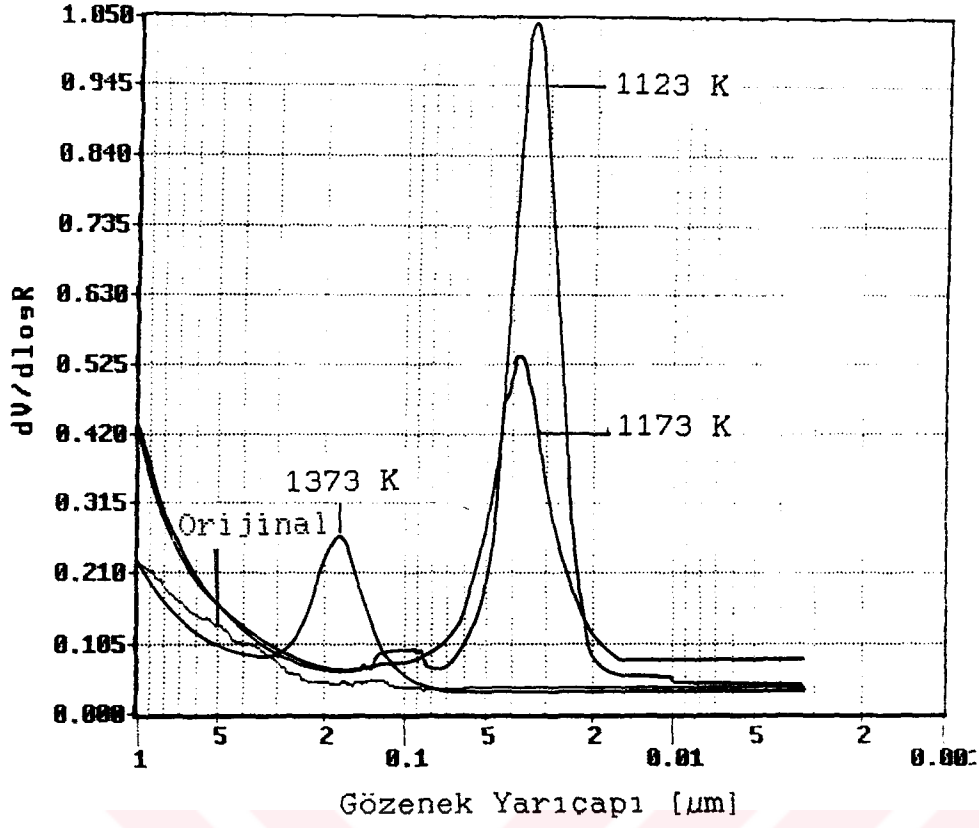
Sekil 5.7 L-07 Numunesinin Toplam Gözenek Hacminin Kalsinasyon Sıcaklığı ile Değişimi (Kuru Hava + Karbon Dioksit Atmosferi)



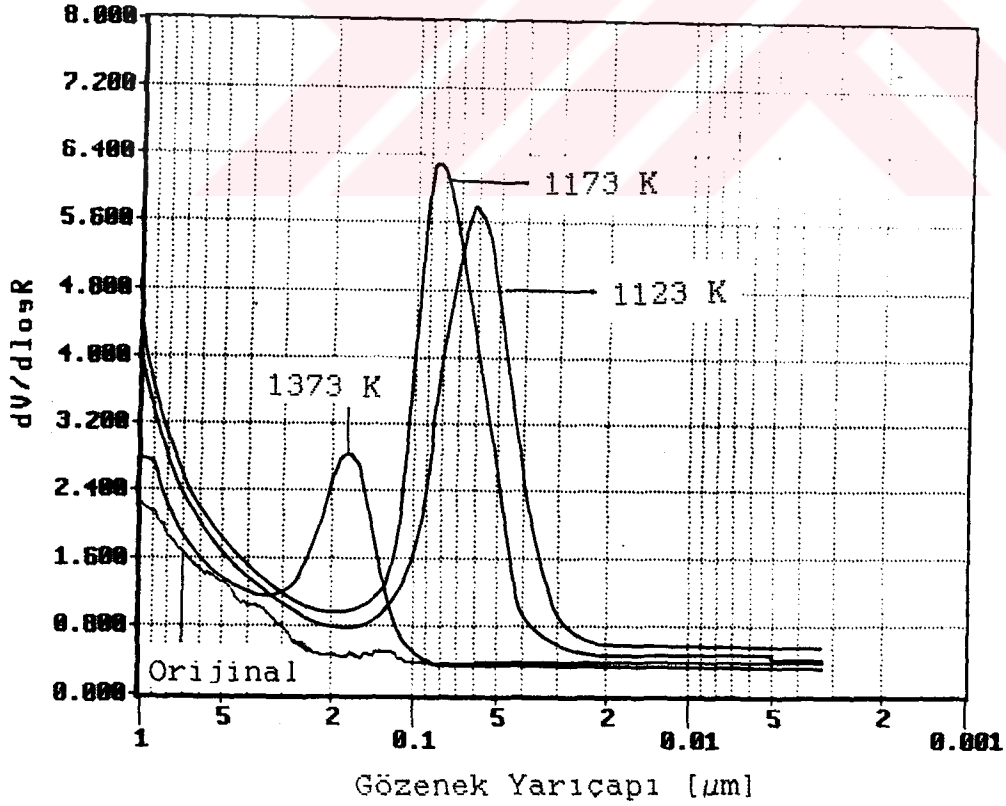
Sekil 5.8 D-01 Numunesinin Toplam Gözenek Hacminin Kal-sinasyon Sıcaklığı ile Değişimi (Kuru Hava Atmosferi)



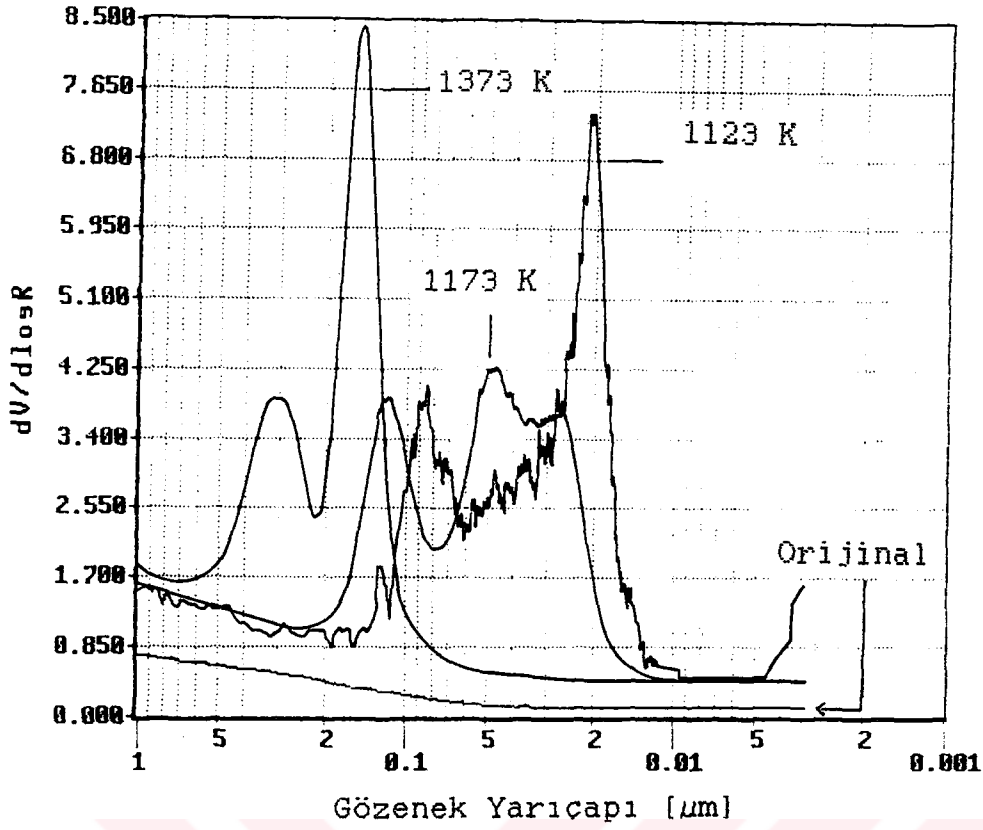
Sekil 5.9 D-01 Numunesinin Toplam Gözenek Hacminin Kal-sinasyon Sıcaklığı ile Değişimi (Kuru Hava + Karbon Dioksit Atmosferi)



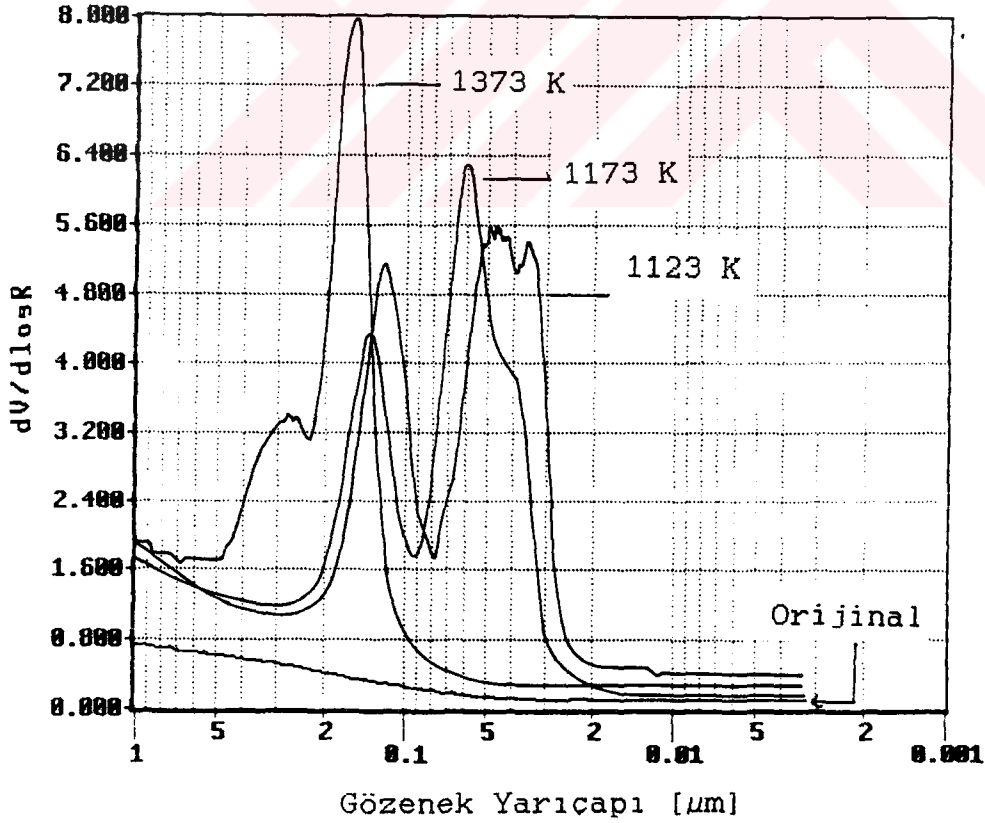
Sekil 5.10 L-07 Numunesinin Gözenek Yarıçap Dağılımının Kalsinasyon Sıcaklığı ile Değişimi (Kuru Hava Atmosferi)



Sekil 5.11 L-07 Numunesinin Gözenek Yarıçap Dağılımının Kalsinasyon Sıcaklığı ile Değişimi (Kuru Hava + Karbon Dioksit Atmosferi)



Sekil 5.12 D-01 Numunesinin Gözenek Yarıçap Dağılımının Kalsinasyon Sıcaklığı ile Değişimi (Kuru Hava Atmosferi)



Sekil 5.13 D-01 Numunesinin Gözenek Yarıçap Dağılımının Kalsinasyon Sıcaklığı ile Değişimi (Kuru Hava + Karbon Dioksit Atmosferi)

5.5.1.2. TG Kalsinasyon Sonuçlarının Değerlendirilmesi

5.5.1.2.1. TG Egrilerinin Değerlendirilmesi

TG analizleri sonucunda elde edilen eğrilerden L04, L18, L19, L23, D05 ve D06 kod numaralı numunelere ait olanlar Şekil 5.14-5.22'de, diğer numunelerinki ise EK B'de verilmiştir.

Kireçtaşı ve dolomit numunelerinin kalsinasyon başlama ve bitiş sıcaklıklarının numuneden numuneye değiştiği; ayrıca, ortamdaki gaz atmosferinin bileşiminin de bu sıcaklıkları etkilediği elde edilen TG eğrilerinde açıkça görülmektedir.

Azot atmosferinde gerçekleştirilen TG analizlerinde, kullanılan kireçtaşı numunelerinin kalsinasyon başlama sıcaklığının 893-965 K aralığında; kuru hava + karbon dioksit atmosferinde gerçekleştirilen deneylerde ise, 1071-1109 K aralığında değiştiği saptanmıştır. Kireçtaşlarının kalsinasyon bitiş sıcaklığının, azot atmosferinde 1148-1169 K; kuru hava + karbon dioksit atmosferinde ise 1184-1216 K sıcaklık aralığında değiştiği belirlenmiştir.

Dolomitlerin farklı gaz atmosferlerinde elde edilen TG eğrilerinden kalsinasyon başlama ve bitiş sıcaklıklarının sırasıyla; azot atmosferinde, 813-922 K ve 1125-1160 K, kuru hava + karbon dioksit atmosferinde ise, 858-978 K ve 1158-1177 K sıcaklık aralığında değiştiği saptanmıştır.

Görüldüğü gibi, karbon dioksit'in kalsinasyonun gerçekleştirdiği gaz atmosferinde bulunması, hem kireçtaşlarının hem de dolomitlerin ayrışma tepkimesinin daha yüksek sıcaklıklara kaymasına neden olmaktadır; çünkü kalsinasyon sırasında ortamda bulunan karbon dioksit'in kısmi

basıncı yükselmektedir (Şekil 5.14-5.17).

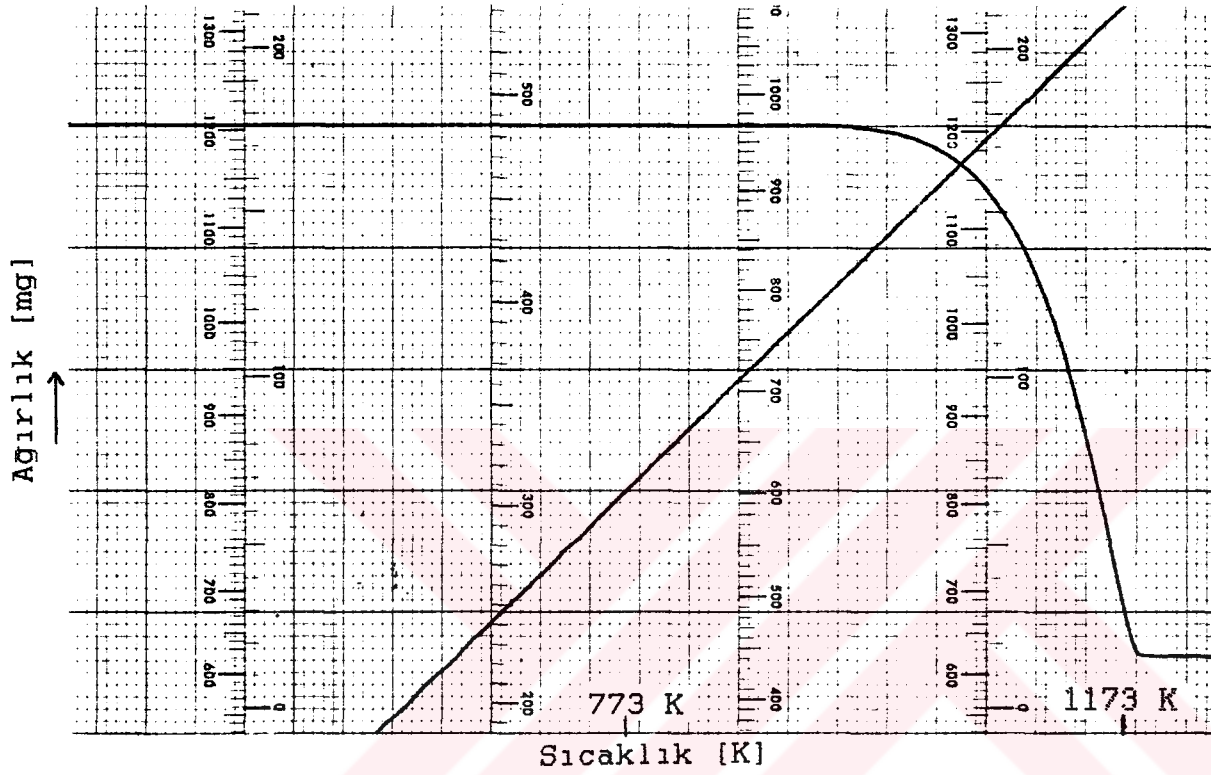
Kireçtası ve dolomit numunelerinin farklı gaz atmosferlerinde yürütülen kalsinasyonuna ait TG eğrileri incelendiğinde, ayrışma tepkimesinin gerçekleştiği sürenin, kullanılan gaz atmosferinin bileşiminden önemli ölçüde etkilendiği sonucuna varılmıştır. Özellikle kireçtaşlarının, kuru hava + karbon dioksit ortamında gerçekleştirilen kalsinasyonunun, azot atmosferindeki kalsinasyonuna oranla çok daha kısa sürede tamamlandığı belirlenmiştir.

Kalsinasyon sonucu gerçekleşen toplam ağırlık kayıpları numunelerin karbonat içeriklerine bağlı olarak değişmektedir. Kireçtası numunelerinin magnezyum karbonat içerikleri genelde düşüktür (Tablo 5.1); bu nedenle, kalsinasyon sırasındaki ağırlık kaybı kireçtaşlarında tek bir aşamada gerçekleşmiştir. Ancak, L18, L19 ve L23 kod numaralı kireçtaşlarının, kuru hava + karbon dioksit atmosferinde elde edilen TG eğrilerinde magnezyum karbonat'ın ayrışma bölgesi açıkça görülmektedir (Şekil 5.18-5.20).

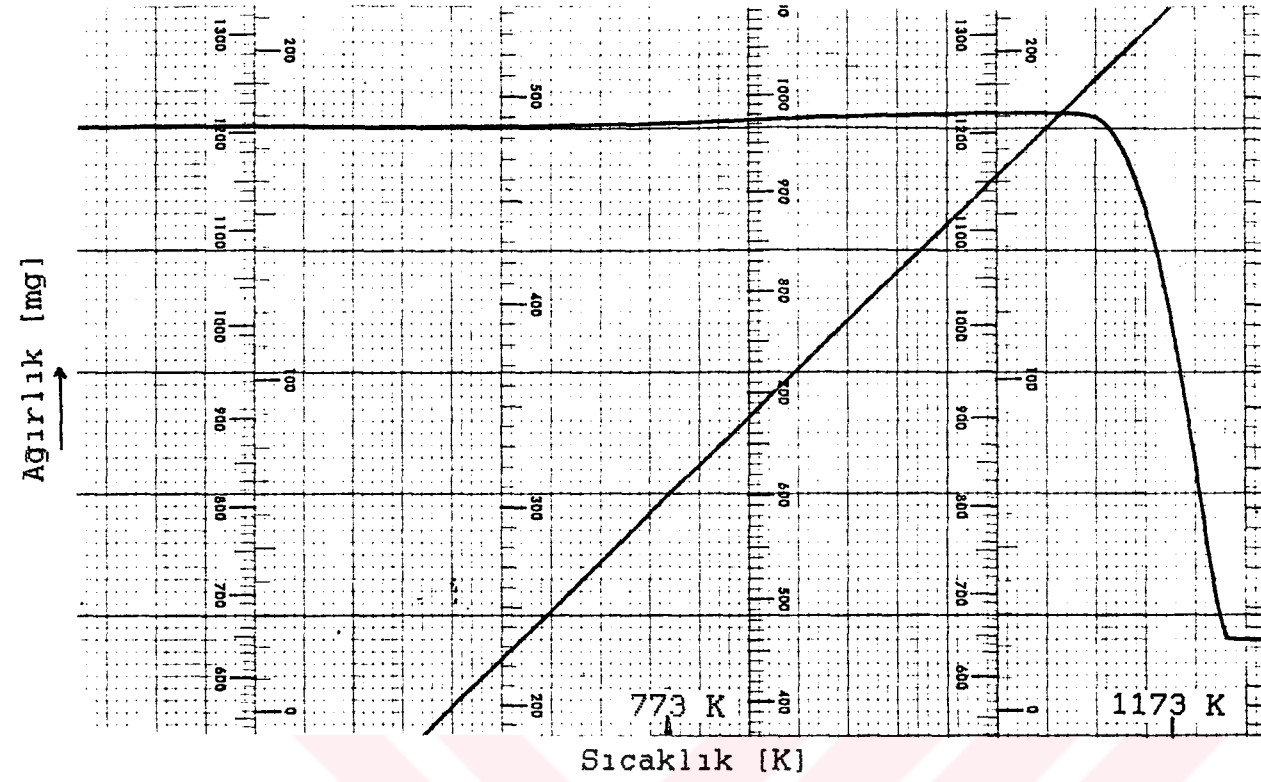
Dolomit numunelerinin TG eğrileri incelendiğinde, magnezyum karbonat ve kalsiyum karbonat'ın farklı sıcaklıklarda ayrışması nedeniyle, eğimleri farklı olan iki ayrı ağırlık kayıp bölgesi ayırd edilebilmektedir. Azot atmosferinde elde edilen TG eğrilerinde birbirinden belirgin olarak ayrılamayan bu iki bölge, kuru hava + karbon dioksit atmosferindeki eğrilerde açık bir şekilde birbirinden ayrılmıştır (Şekil 5.16 ve 5.17).

D05 kod numaralı dolomit numunesinin TG eğrileri ise ikiden fazla ağırlık kayıp bölgesi içermektedir; bunun nedeni, numunenin safsızlık oranının oldukça yüksek olması ve kalsiyum karbonat ile magnezyum karbonat dışındaki bazı bileşiklerin ayrışmış olmasıdır.

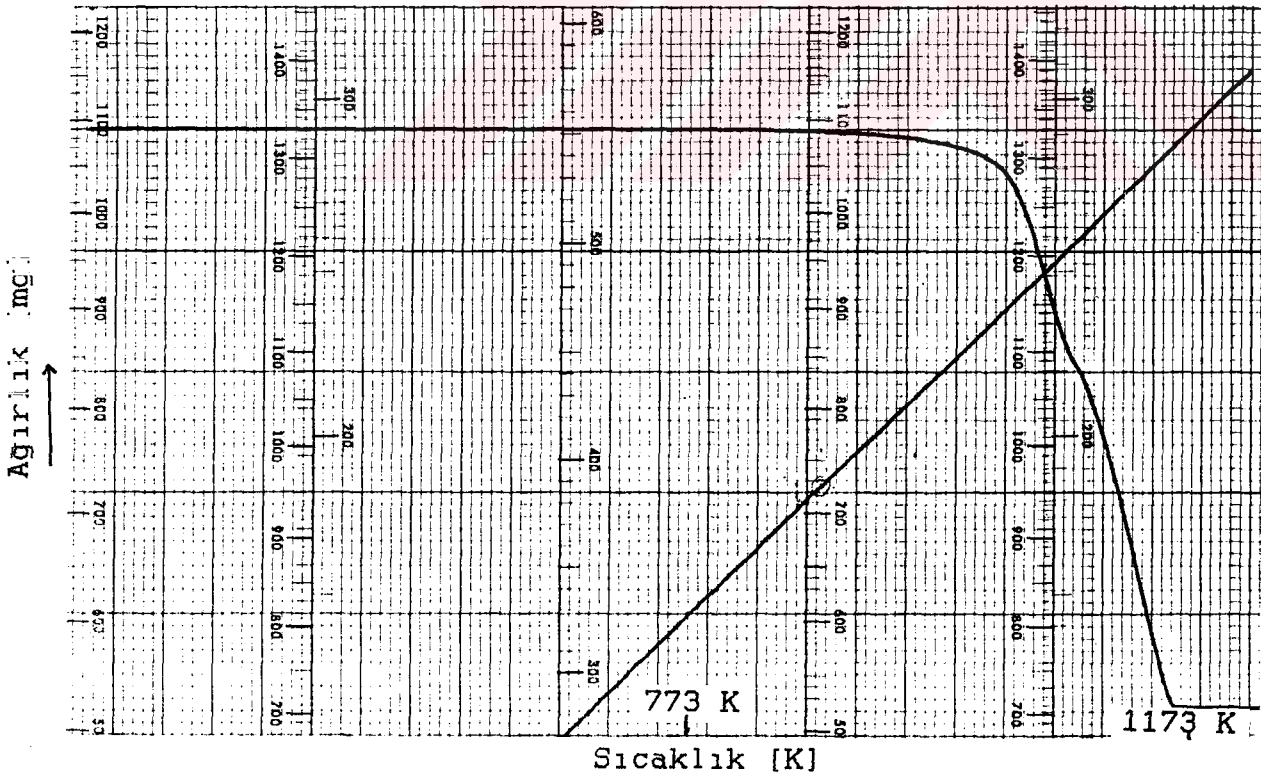
Bu numune için de ağırlık kaybının olduğu farklı bölgeler, kuru hava + karbon dioksit atmosferinde daha belirgin olarak görülebilmektedir (Şekil 5.21-5.22).



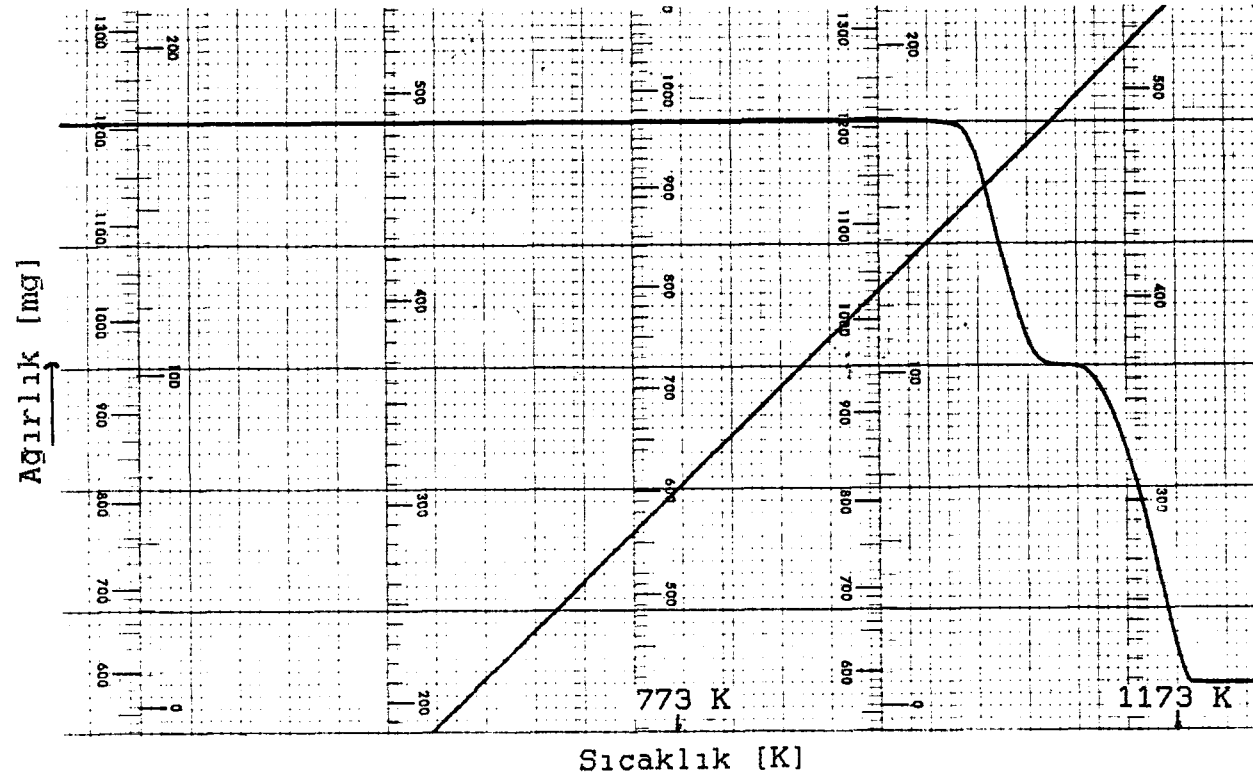
Şekil 5.14 L-04 Numunesinin Kalsinasyon TG Eğrisi
(Azot Atmosferi)



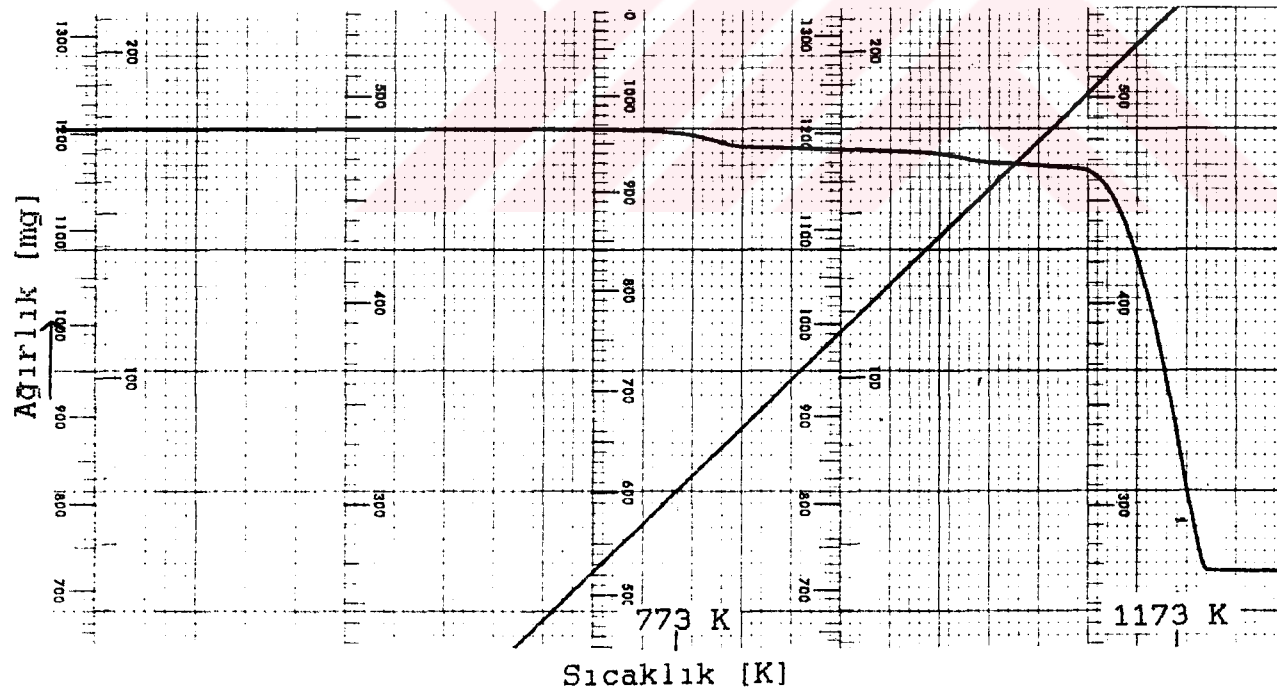
Sekil 5.15 L-04 Numunesinin Kalsinasyon TG Egrisi
(Kuru Hava + Karbon Dioksit Atmosferi)



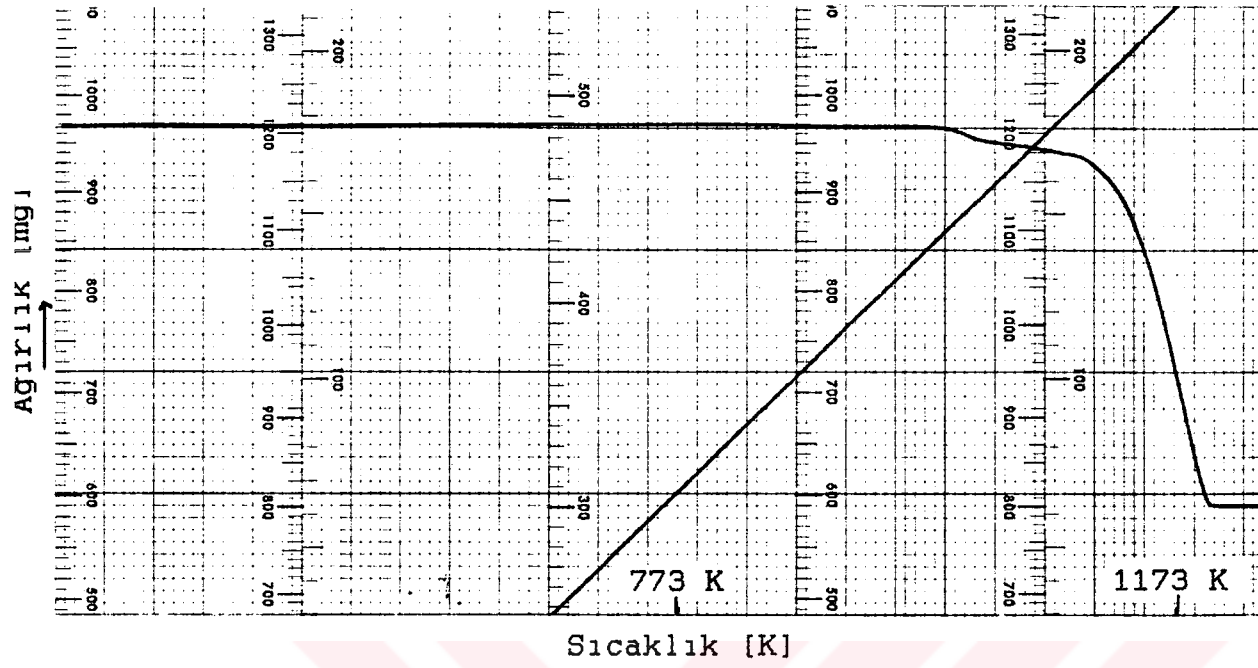
Sekil 5.16 D-06 Numunesinin Kalsinasyon TG Egrisi
(Azot Atmosferi)



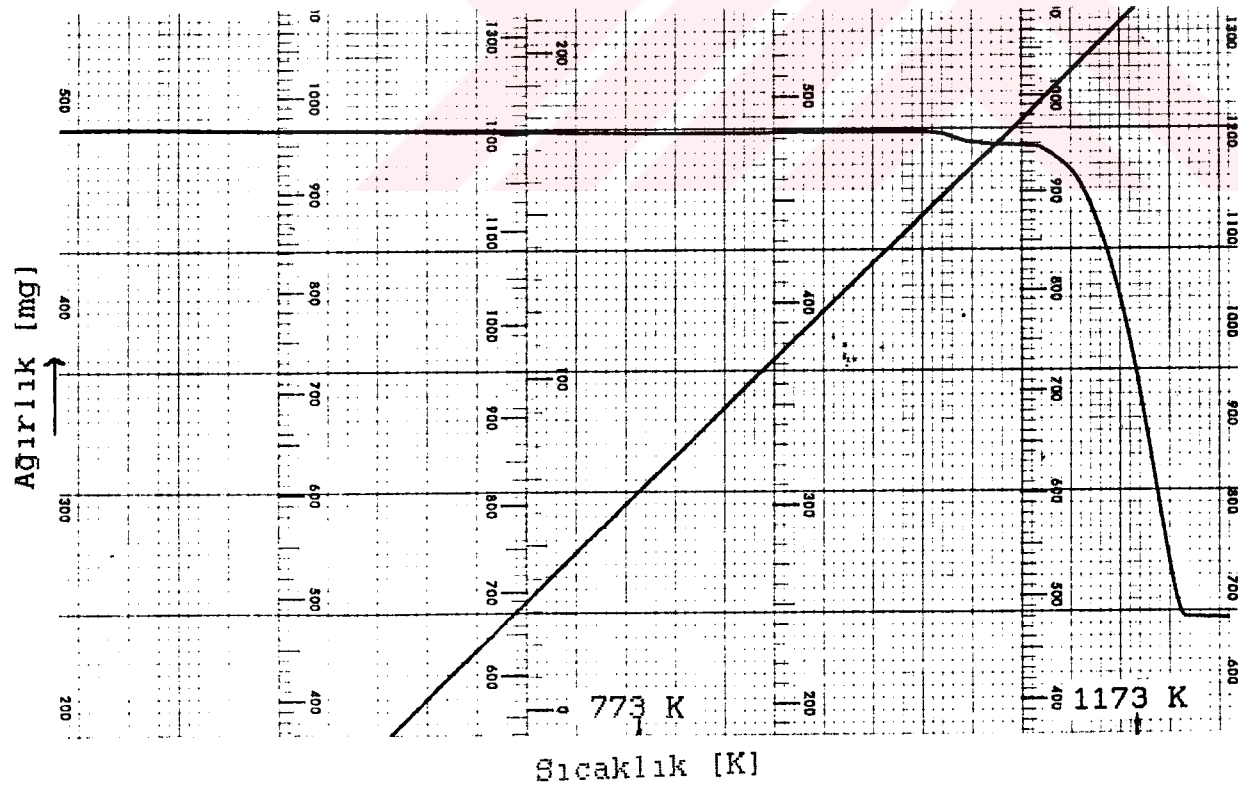
Sekil 5.17 D-06 Numunesinin Kalsinasyon TG Eğrisi
(Kuru Hava + Karbon Dioksit Atmosferi)



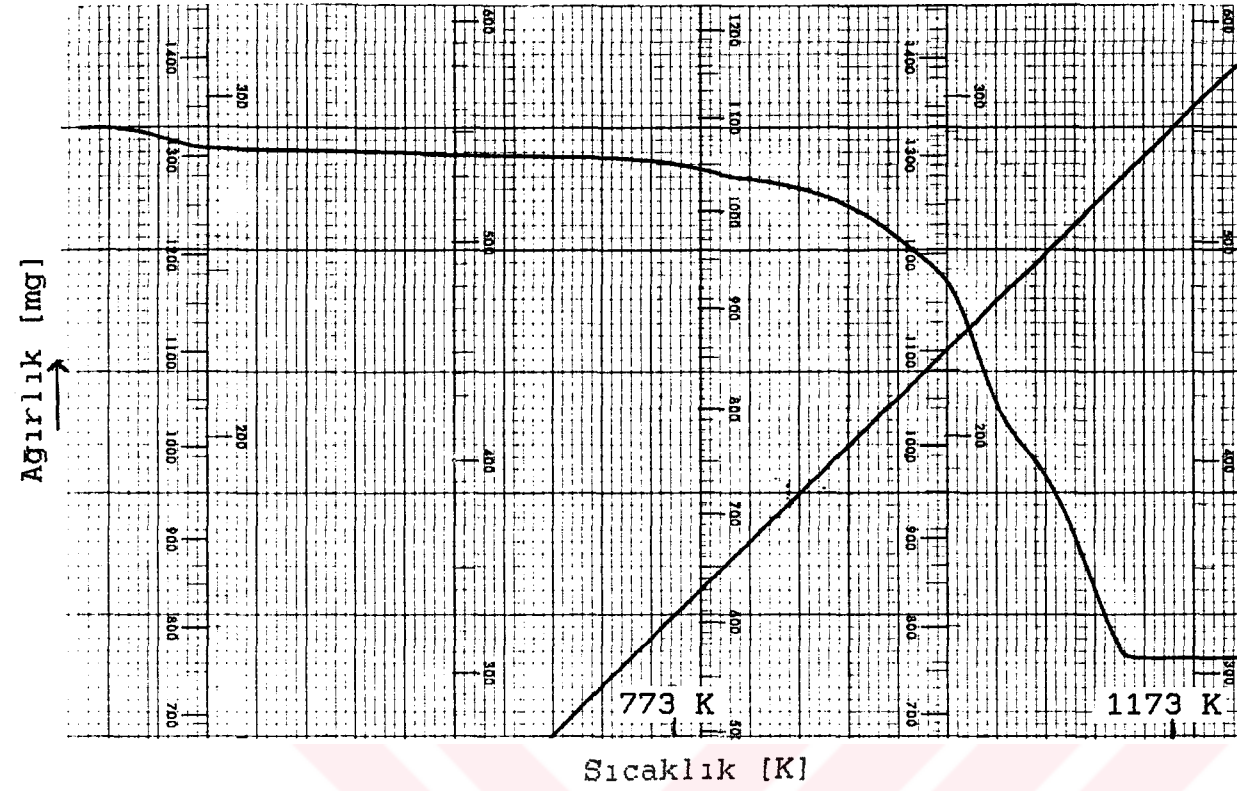
Sekil 5.18 L-18 Numunesinin Kalsinasyon TG Eğrisi
(Kuru Hava + Karbon Dioksit Atmosferi)



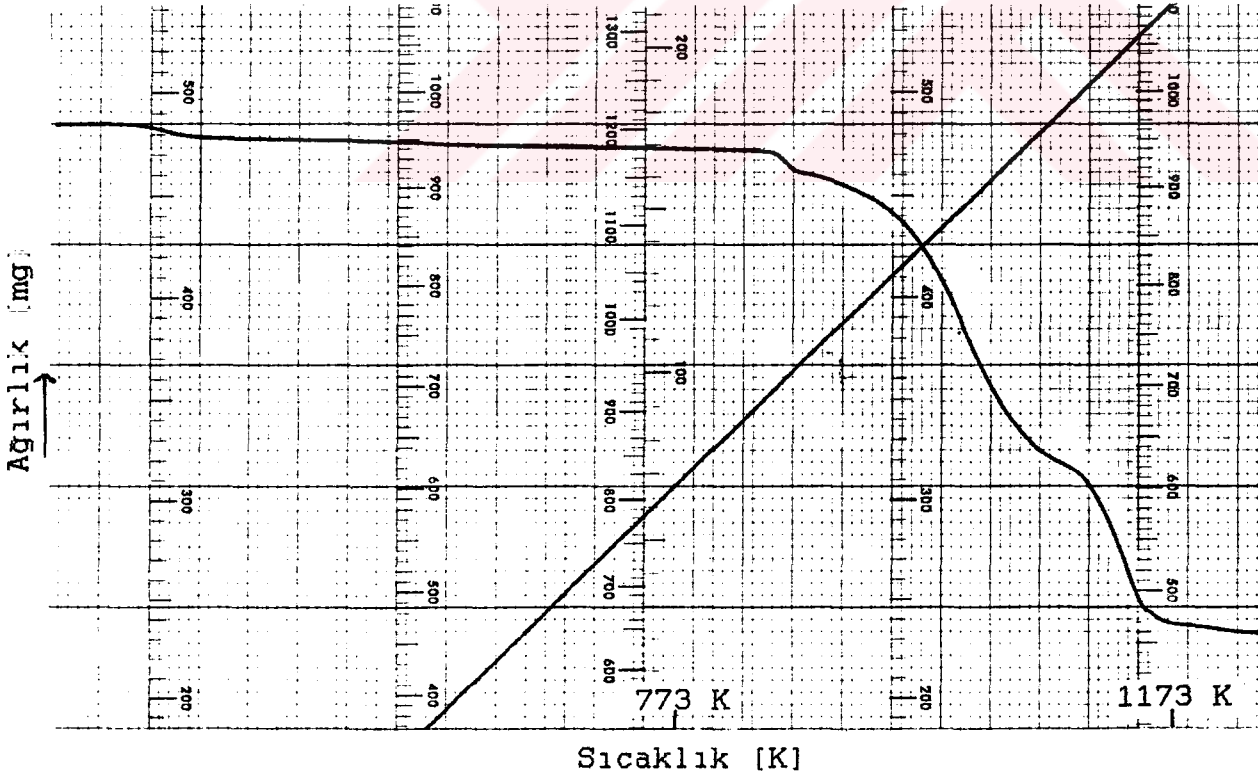
Sekil 5.19 L-19 Numunesinin Kalsinasyon TG Egrisi
(Kuru Hava + Karbon Dioksit Atmosferi)



Sekil 5.20 L-23 Numunesinin Kalsinasyon TG Egrisi
(Kuru Hava + Karbon Dioksit Atmosferi)



Sekil 5.21 D-05 Numunesinin Kalsinasyon TG Eğrisi
(Azot Atmosferi)



Sekil 5.22 D-05 Numunesinin Kalsinasyon TG Eğrisi
(Kuru Hava + Karbon Dioksit Atmosferi)

5.5.1.2.2. TG Egrilerinden Elde Edilen Kinetik Sonuçların Değerlendirilmesi

Farklı gaz atmosferlerinde ve dinamik koşullar altında TG analizleri gerçekleştirilen 20 kireçtaşı ve 6 dolomit numunesinin kalsinasyon kinetiği, 3. Bölüm'de açıklanmış olan şu yöntemler uygulanarak incelenmiştir:

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

Bu yöntemlerde kullanılan eşitliklerdeki $f(\alpha)$ fonksiyonu olarak, katı faz bozunma tepkimeleri için geçerli olan 14 teorik model kullanılmış ve en uygun olanı seçilmiştir. Kullanılan teorik modeller Tablo 5.6'da görülmektedir [117-121].

Kalsinasyon tepkimelerinin kinetik hesaplamaları, EK B'de verilen bilgisayar programı yardımıyla yapılmıştır. Programa veri olarak, sabit ısıtma hızı, numunenin tepkime öncesi ve sonrası ağırlıkları, TG egrilerinden hesaplanan dönüşüm (α) değerleri ile bu dönüşümlere karşılık gelen sıcaklık (T) değerleri girilmiştir. Bilgisayar programında I., III., IV ve V yöntemlerinde verilen lineerleştirilmiş eşitliklerdeki $f(\alpha)$ fonksiyonu yerine Tablo 5.6'da görülen 14 farklı fonksiyon kullanılmıştır. Her bir fonksiyon için I., III. ve IV. yöntemlerde korelasyon katsayıları hesaplanmış ve en yüksek katsayıyı veren fonksiyon tepkime kinetik modeli olarak seçilmiştir; V. yöntemin uygulanmasında ise her bir fonksiyon için standart sapma değerleri hesaplanmış ve en düşük değeri veren fonksiyon kinetik model olarak seçilmiştir. II. yöntemde verilen lineerleştirilmiş eşitlik ise programda doğrudan kullanılmıştır.

Tablo 5.6 Kalsinasyon Kinetiği Hesaplamalarında Kullanılan Teorik Modeller [117-121]

Model	Tanımı	Diferansiyel Hali $f(\alpha)$	Integral Hali $g(\alpha) = \int d\alpha/f(\alpha)$
1) Birinci Mertebe Esitlik ($n=1$)	Kimyasal Kinetik	$(1-\alpha)$	$-\ln (1-\alpha)$
2) Sıfırıncı Mertebe Esitlik ($n=0$)	Kimyasal Kinetik	1	α
3) 1/3. Mertebe Esitlik ($n=1/3$)	Kimyasal Kinetik	$\frac{1/3}{(1-\alpha)}$	$\frac{3}{2} \left[1-(1-\alpha)^{2/3} \right]$
4) 1/2. Mertebe Esitlik ($n=1/2$)	Kimyasal Kinetik	$\frac{1/2}{(1-\alpha)}$	$2 \left[1-(1-\alpha)^{1/2} \right]$
5) 2/3. Mertebe Esitlik ($n=2/3$)	Kimyasal Kinetik	$\frac{2/3}{(1-\alpha)}$	$3 \left[1-(1-\alpha)^{1/3} \right]$
6) İkinci Mertebe Esitlik ($n=2$)	Kimyasal Kinetik	$\frac{2}{(1-\alpha)^2}$	$-\left[1-(1-\alpha)^{-1} \right]$
7) Faz Sınır Kontrollü Tepkime Esitliği	Etkileşim Geometrisi Silindirik Simetride (R2)	$\frac{1/2}{2 \cdot (1-\alpha)}$	$\frac{1/2}{1-(1-\alpha)}$
8) Faz Sınır Kontrollü Tepkime Esitliği	Etkileşim Geometrisi Küresel Simetride (R3)	$\frac{2/3}{3 \cdot (1-\alpha)}$	$\frac{1/3}{1-(1-\alpha)}$
9) Avrami-Erofeev Esitliği	Cekirdeğin Rastgele Nükleasyonu ve Büyümesi ($n=2$) (A2)	$2 \cdot (1-\alpha) \cdot \left[-\ln (1-\alpha) \right]^{1/2}$	$\left[-\ln (1-\alpha) \right]^{1/2}$
10) Avrami-Erofeev Esitliği	Cekirdeğin Rastgele Nükleasyonu ve Büyümesi ($n=3$) (A3)	$3 \cdot (1-\alpha) \cdot \left[-\ln (1-\alpha) \right]^{2/3}$	$\left[-\ln (1-\alpha) \right]^{1/3}$
11) Avrami-Erofeev Esitliği	Cekirdeğin Rastgele Nükleasyonu ve Büyümesi ($n=4$) (A4)	$4 \cdot (1-\alpha) \cdot \left[-\ln (1-\alpha) \right]^{3/4}$	$\left[-\ln (1-\alpha) \right]^{1/4}$
12) Valensi Barrer Esitliği	İki Boyutlu Difüzyon (D2)	$\frac{-1}{(-\ln (1-\alpha))}$	$\alpha + (1-\alpha) \ln (1-\alpha)$
13) Jander Esitliği	Üç Boyutlu Difüzyon. Küresel Simetride (D3)	$\frac{2/3}{(3/2)(1-\alpha)} \left[\frac{1/3}{1-(1-\alpha)} \right]^{-1}$	$\left[\frac{1/3}{1-(1-\alpha)} \right]^2$
14) Ginstein-Brounshtein Esitliği	Üç Boyutlu Difüzyon. Silindirik Simetride (D4)	$\frac{-1/3}{(3/2) \left[\frac{-1/3}{(1-\alpha)} - 1 \right]^{-1}}$	$\left[1-(2/3) \cdot \alpha \right] - (1-\alpha)^{2/3}$

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

Kireçtaşlarının kalsinasyon tepkimesi için, bilgisayar programı yardımı ile elde edilen kinetik değişkenler Tablo 5.7-5.16'da özetlenmiştir.

Tablo 5.7-5.16'daki sonuçlar incelendiğinde, hesaplanan kinetik değişkenlerin, numuneden numuneye ve kullanılan hesaplama yöntemi ile kalsinasyon gaz atmosferine göre değiştiği görülmektedir. Numunelerin azot atmosferindeki kalsinasyon tepkimeleri için I. ve V. ile III. ve IV. yöntemlerin uygulanmasında en iyi sonucu veren kinetik modellerin $[f(\alpha)]$ numuneden numuneye değişimi aynıdır; ancak I. ve V. yöntemler için uygun olan modeller III. ve IV. yöntemler için uygun olanlardan farklıdır. Genel olarak, I. ve V. yöntemler uygulandığında, $f(\alpha)=(1-\alpha)^n$ ($n=1/3;0$) ve $f(\alpha)=2 \cdot (1-\alpha)^{1/2}$; III. ve IV. yöntemler uygulandığında ise, $f(\alpha)=(1-\alpha)^n$ ($n=1/3;1/2$) ve $f(\alpha)=2 \cdot (1-\alpha)^{1/2}$ fonksiyonları, uygun kinetik modeller olarak belirlenmiştir.

Kuru hava + karbon dioksit atmosferinde gerçekleştirilen kalsinasyon tepkimeleri için ise, hemen hemen tüm kireçtaşları için, tek bir kinetik modelin geçerli olduğu $[f(\alpha) = (1-\alpha)]$ saptanmıştır.

Bu çalışmada kullanılan I., III., IV. ve V. yöntemler Flynn ve Wall [53] tarafından yapılan sınıflamanın birinci; II. yöntem ise üçüncü grubuna girmektedir. Farklı bir gruba giren II. yöntemin uygulanmasıyla bulunan kinetik sonuçlar incelendiğinde, diğer yöntemlerden farklı olduğu ve bazı numuneler için diğer yöntemlere kıyasla, daha düşük korelasyon katsayıları verdiği saptanmıştır.

Tablo 5.7 Kireçtaşlarının Azot Atmosferindeki Kalsinasyon Tepkimesi İçin Coats-Redfern Yöntemine Göre Hesaplanan Kinetik Değişkenler

Numune Kodu	Aktivasyon Enerjisi (kJ·mol ⁻¹)	Frekans Çarpanı (s ⁻¹)	Kinetik Model [f(α)]	Korelasyon Kats. (r)
Saf CaCO ₃	146.51	3.88	(1-α) ^{1/3}	0.99720
L-01	166.95	4.20	(1-α) ^{1/3}	0.99914
L-02	176.26	4.42	(1-α) ^{1/3}	0.99990
L-03	180.79	4.51	(1-α) ^{1/3}	0.99959
L-04	190.51	4.68	(1-α) ^{1/3}	1.00002
L-07	182.21	4.55	(1-α) ^{1/3}	0.98974
L-10	190.78	4.76	(1-α) ^{1/3}	0.99997
L-12	187.30	4.66	(1-α) ^{1/3}	0.99990
L-13	189.57	4.69	(1-α) ^{1/3}	0.99986
L-14	196.61	4.89	(1-α) ^{1/3}	0.99972
L-16	173.69	4.33	(1-α) ^{1/3}	0.99990
L-17	193.59	4.66	2(1-α) ^{1/2}	0.99992
L-18	132.98	3.36	(1-α) ⁰⁼¹	0.99889
L-19	141.34	3.53	(1-α) ⁰⁼¹	0.99931
L-21	186.76	4.62	(1-α) ^{1/3}	0.99976
L-23	139.07	3.50	(1-α) ⁰⁼¹	0.99952
L-24	188.52	4.66	(1-α) ^{1/3}	0.99993
L-26	192.15	4.73	(1-α) ^{1/3}	0.99964
L-27	198.12	4.75	2(1-α) ^{1/2}	0.99979
L-30	191.98	4.74	(1-α) ^{1/3}	0.99997
L-36	178.74	4.42	(1-α) ^{1/3}	0.99959

Tablo 5.8 Kireçtaşlarının Kuru Hava + Karbon Dioksit Atmosferindeki Kalsinasyon Tepkimesi için Coats-Redfern Yöntemine Göre Hesaplanan Kinetik Değişkenler

Numune Kodu	Aktivasyon Enerjisi (kJ·mol ⁻¹)	Frekans Çarpanı (s ⁻¹)	Kinetik Model [f(α)]	Korelasyon Kats. (r)
Saf CaCO ₃	602.06	13.47	(1-α)	0.99604
L-01	471.61	10.46	(1-α)	0.99816
L-02	480.44	10.61	(1-α)	0.99878
L-03	548.19	11.97	(1-α)	0.99915
L-04	493.35	10.80	(1-α)	0.99917
L-07	431.43	9.69	(1-α)	0.99921
L-10	503.22	11.08	(1-α)	0.99810
L-12	457.41	10.20	(1-α)	0.99883
L-13	454.70	10.09	(1-α)	0.99902
L-14	478.14	10.53	(1-α)	0.99922
L-16	416.98	9.29	(1-α)	0.99909
L-17	421.52	9.46	(1-α)	0.99881
L-18	360.46	8.22	(1-α)	0.99989
L-19	333.37	7.58	(1-α)	0.99873
L-21	498.23	10.85	(1-α)	0.99917
L-23	390.62	8.78	(1-α)	0.99988
L-24	495.62	10.80	(1-α)	0.99876
L-26	480.59	10.57	(1-α)	0.99735
L-27	502.59	10.97	(1-α)	0.99808
L-30	434.29	9.60	(1-α) ^{2/3}	0.99848
L-36	483.88	10.78	(1-α) ²	0.99839

Tablo 5.9 Kireçtaşlarının Azot Atmosferindeki Kalsinasyon Tepkimesi için Freeman-Carroll Yöntemine Göre Hesaplanan Kinetik Değişkenler

Numune Kodu	Aktivasyon Enerjisi (kJ·mol ⁻¹)	Frekans Çarpanı (s ⁻¹)	Tepkime Mertebesi (n)	Korelasyon Kats. (r)
Saf CaCO ₃	190.48	12.91	0.62	0.97853
L-01	150.76	16.02	-0.02	0.92676
L-02	218.01	11.45	0.73	0.96841
L-03	204.64	13.02	0.63	0.95472
L-04	144.13	18.15	0.05	0.90174
L-07	135.99	19.16	-0.21	0.99498
L-10	123.58	18.03	-0.21	0.78943
L-12	178.35	14.25	0.36	0.90326
L-13	234.38	11.77	0.82	0.95235
L-14	163.62	15.18	0.05	0.76575
L-16	231.51	11.05	0.88	0.90313
L-17	228.99	10.38	1.00	0.98036
L-18	100.96	22.50	-0.46	0.79162
L-19	122.48	17.63	-0.18	0.67416
L-21	194.19	13.20	0.45	0.96027
L-23	125.19	21.75	-0.09	0.84787
L-24	123.94	20.84	-0.31	0.75967
L-26	212.77	11.63	0.60	0.97404
L-27	173.19	14.13	0.43	0.83625
L-30	168.40	14.56	0.12	0.92864
L-36	190.79	12.42	0.07	0.87697

Tablo 5.10 Kireçtaşlarının Kuru Hava + Karbon Dioksit Atmosferindeki Kalsinasyon Tepkimesi İçin Freeman-Carroll Yöntemine Göre Hesaplanan Kinetik Değişkenler

Numune Kodu	Aktivasyon Enerjisi ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	Frekans Çarpanı (s^{-1})	Tepkime Mertebesi (n)	Korelasyon Kats. (r)
Saf CaCO_3	605.39	3.39	1.40	0.99057
L-01	436.80	5.62	0.96	0.98637
L-02	438.71	6.03	0.99	0.98675
L-03	315.56	7.07	0.36	0.97547
L-04	512.54	4.49	1.27	0.97929
L-07	449.54	4.76	1.62	0.93658
L-10	413.12	6.04	0.96	0.98435
L-12	465.54	4.71	1.28	0.96696
L-13	397.77	6.06	0.95	0.99286
L-14	368.61	6.22	0.76	0.98909
L-16	399.74	5.84	1.12	0.98740
L-17	382.23	5.86	1.34	0.93422
L-18	445.38	4.68	1.87	0.87788
L-19	337.85	5.61	1.22	0.83316
L-21	379.67	6.40	0.74	0.98582
L-23	466.03	4.62	1.40	0.97946
L-24	343.71	6.76	0.68	0.99527
L-26	399.61	6.15	0.95	0.97763
L-27	310.05	6.88	0.46	0.96578
L-30	379.04	6.61	0.66	0.99341
L-36	492.62	4.25	2.58	0.79072

Tablo 5.11 Kireçtaşlarının Azot Atmosferindeki Kalsiyasyon Tepkimesi için Horowitz-Metzger Yöntemine Göre Hesaplanan Kinetik Değişkenler

Numune Kodu	Aktivasyon Enerjisi (kJ·mol ⁻¹)	Frekans Çarpanı (s ⁻¹)	Kinetik Model [f(α)]	Korelasyon Kats. (r)
Saf CaCO ₃	181.07	6.21	(1-α) ^{1/3}	0.99945
L-01	201.82	6.84	(1-α) ^{1/3}	0.99983
L-02	225.37	7.98	2(1-α) ^{1/2}	0.99930
L-03	219.17	7.60	(1-α) ^{1/3}	0.99986
L-04	240.14	8.49	2(1-α) ^{1/2}	0.99986
L-07	232.80	8.28	(1-α) ^{1/2}	0.99265
L-10	236.52	8.63	(1-α) ^{1/2}	0.99950
L-12	225.31	7.92	(1-α) ^{1/3}	0.99948
L-13	240.84	8.55	2(1-α) ^{1/2}	0.99976
L-14	231.66	8.30	(1-α) ^{1/3}	0.99969
L-16	222.38	7.71	(1-α) ^{1/2}	0.99989
L-17	228.27	8.06	2(1-α) ^{1/2}	0.99931
L-18	181.48	5.81	(1-α) ^{1/3}	0.99963
L-19	188.33	6.11	(1-α) ^{1/3}	0.99968
L-21	236.75	8.40	2(1-α) ^{1/2}	0.99978
L-23	194.29	6.30	(1-α) ^{1/3}	0.99992
L-24	237.86	8.43	(1-α) ^{1/2}	0.99988
L-26	240.34	8.57	(1-α) ^{1/2}	0.99957
L-27	234.78	8.31	2(1-α) ^{1/2}	0.99941
L-30	240.16	8.60	(1-α) ^{1/2}	0.99991
L-36	224.67	7.82	(1-α) ^{1/2}	0.99975

Tablo 5.12 Kireçtaşlarının Kuru Hava + Karbon Dioksit Atmosferindeki Kalsinasyon Tepkimesi İçin Horowitz-Metzger Yöntemine Göre Hesaplanan Kinetik Değişkenler

Numune Kodu	Aktivasyon Enerjisi ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	Frekans Çarpanı (s^{-1})	Kinetik Model [$f(\alpha)$]	Korelasyon Kats. (r)
Saf CaCO_3	634.44	27.27	$(1-\alpha)$	0.99478
L-01	509.67	20.49	$(1-\alpha)$	0.99869
L-02	521.87	20.92	$(1-\alpha)$	0.99875
L-03	580.82	23.75	$(1-\alpha)$	0.99927
L-04	527.35	21.36	$(1-\alpha)$	0.99846
L-07	461.01	18.58	$(1-\alpha)$	0.99843
L-10	544.63	22.05	$(1-\alpha)$	0.99712
L-12	490.87	19.85	$(1-\alpha)$	0.99827
L-13	491.51	19.63	$(1-\alpha)$	0.99858
L-14	512.28	20.54	$(1-\alpha)$	0.99928
L-16	451.74	17.81	$(1-\alpha)$	0.99831
L-17	453.92	18.14	$(1-\alpha)$	0.99817
L-18	388.36	15.25	$(1-\alpha)$	0.99969
L-19	439.66	17.63	$(1-\alpha)^2$	0.99879
L-21	533.37	21.25	$(1-\alpha)$	0.99927
L-23	424.96	16.75	$(1-\alpha)$	0.99979
L-24	530.31	21.17	$(1-\alpha)$	0.99861
L-26	519.02	20.73	$(1-\alpha)$	0.99758
L-27	534.23	21.49	$(1-\alpha)$	0.99833
L-30	541.46	21.92	$(1-\alpha)$	0.99831
L-36	518.53	20.89	$(1-\alpha)^2$	0.99919

Tablo 5.13 Kireçtaşlarının Azot Atmosferindeki Kalsiyasyon Tepkimesi İçin Dharwadkar-Karkhanavala Yöntemine Göre Hesaplanan Kinetik Değişkenler

Numune Kodu	Aktivasyon Enerjisi (kJ·mol ⁻¹)	Frekans Çarpanı (s ⁻¹)	Kinetik Model [f(α)]	Korelasyon Kats. (r)
Saf CaCO ₃	211.30	7.73	(1-α) ^{1/4}	0.99945
L-01	235.35	8.46	(1-α) ^{1/4}	0.99983
L-02	269.30	10.09	2(1-α) ^{1/2}	0.99930
L-03	245.48	8.86	(1-α) ^{1/4}	0.99986
L-04	256.21	9.25	2(1-α) ^{1/2}	0.99986
L-07	263.83	9.77	(1-α) ^{1/2}	0.99265
L-10	260.72	9.80	(1-α) ^{1/2}	0.99950
L-12	252.21	9.21	(1-α) ^{1/4}	0.99948
L-13	256.80	9.31	2(1-α) ^{1/2}	0.99976
L-14	244.32	8.91	(1-α) ^{1/4}	0.99969
L-16	249.29	9.00	(1-α) ^{1/2}	0.99989
L-17	241.09	8.67	2(1-α) ^{1/2}	0.99931
L-18	217.09	7.53	(1-α) ^{1/4}	0.99963
L-19	207.98	7.05	(1-α) ^{1/4}	0.99968
L-21	272.98	10.12	2(1-α) ^{1/2}	0.99978
L-23	235.58	8.26	(1-α) ^{1/4}	0.99992
L-24	255.46	9.27	(1-α) ^{1/2}	0.99988
L-26	260.06	9.51	(1-α) ^{1/2}	0.99957
L-27	267.33	9.85	2(1-α) ^{1/2}	0.99941
L-30	253.74	9.25	(1-α) ^{1/2}	0.99991
L-36	248.50	8.96	(1-α) ^{1/2}	0.99975

Tablo 5.14 Kireçtaşlarının Kuru Hava + Karbon Dioksit Atmosferindeki Kalsinasyon Tepkimesi İçin Dharwadkar-Karkhanavala Yöntemine Göre Hesaplanan Kinetik Değişkenler

Numune Kodu	Aktivasyon Enerjisi ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	Frekans Çarpanı (s^{-1})	Kinetik Model $[f(\alpha)]$	Korelasyon Kats. (r)
Saf CaCO_3	436.33	17.97	$(1-\alpha)$	0.99478
L-01	401.06	15.56	$(1-\alpha)$	0.99869
L-02	378.21	14.43	$(1-\alpha)$	0.99875
L-03	384.72	14.85	$(1-\alpha)$	0.99927
L-04	397.24	15.29	$(1-\alpha)$	0.99846
L-07	354.97	13.69	$(1-\alpha)$	0.99843
L-10	409.13	15.91	$(1-\alpha)$	0.99712
L-12	355.88	13.66	$(1-\alpha)$	0.99827
L-13	386.85	14.89	$(1-\alpha)$	0.99858
L-14	390.44	15.03	$(1-\alpha)$	0.99928
L-16	375.78	14.37	$(1-\alpha)$	0.99831
L-17	329.12	12.42	$(1-\alpha)$	0.99817
L-18	256.96	9.15	$(1-\alpha)$	0.99969
L-19	342.45	13.14	$(1-\alpha)^2$	0.99879
L-21	387.55	14.72	$(1-\alpha)$	0.99927
L-23	345.60	13.12	$(1-\alpha)$	0.99979
L-24	394.85	15.09	$(1-\alpha)$	0.99861
L-26	433.54	16.88	$(1-\alpha)$	0.99758
L-27	426.63	16.64	$(1-\alpha)$	0.99833
L-30	388.60	15.00	$(1-\alpha)$	0.99831
L-36	429.65	16.86	$(1-\alpha)^2$	0.99919

Tablo 5.15 Kireçtaşlarının Azot Atmosferindeki Kalsiyasyon Tepkimesi için Zsakó Yöntemine Göre Hesaplanan Kinetik Değişkenler

Numune Kodu	Aktivasyon Enerjisi (kJ·mol ⁻¹)	Frekans Çarpanı (s ⁻¹)	Kinetik Model [f(α)]	Standart Sapma (Dm)
Saf CaCO ₃	146.47	7.47	(1-α) ^{1/3}	0.0250
L-01	167.40	8.15	(1-α) ^{1/3}	0.0013
L-02	175.77	8.58	(1-α) ^{1/3}	0.0005
L-03	179.96	8.75	(1-α) ^{1/3}	0.0009
L-04	192.51	9.26	(1-α) ^{1/3}	0.0004
L-07	188.33	9.19	(1-α) ^{1/3}	0.0044
L-10	192.51	9.42	(1-α) ^{1/3}	0.0004
L-12	188.33	9.15	(1-α) ^{1/3}	0.0005
L-13	188.33	9.11	(1-α) ^{1/3}	0.0009
L-14	196.69	9.62	(1-α) ^{1/3}	0.0007
L-16	175.77	8.50	(1-α) ^{1/3}	0.0004
L-17	192.51	9.35	2(1-α) ^{1/2}	0.0005
L-18	133.92	6.37	(1-α) ⁰⁼¹	0.0014
L-19	142.29	6.72	(1-α) ⁰⁼¹	0.0011
L-21	188.33	9.11	(1-α) ^{1/3}	0.0006
L-23	138.11	6.56	(1-α) ⁰⁼¹	0.0011
L-24	188.33	9.09	(1-α) ^{1/3}	0.0003
L-26	192.51	9.28	(1-α) ^{1/3}	0.0008
L-27	200.88	9.42	2(1-α) ^{1/2}	0.0007
L-30	192.51	9.31	(1-α) ^{1/3}	0.0003
L-36	179.96	8.65	(1-α) ^{1/3}	0.0008

Tablo 5.16 Kireçtaşlarının Kuru Hava + Karbon Dioksit Atmosferindeki Kalsinasyon Tepkimesi İçin Zsakò Yöntemine Göre Hesaplanan Kinetik Değişkenler

Numune Kodu	Aktivasyon Enerjisi ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	Frekans Çarpanı (s^{-1})	Kinetik Model [$f(\alpha)$]	Standart Sapma (Dm)
Saf CaCO_3	606.83	28.93	$(1-\alpha)$	0.0016
L-01	472.91	21.98	$(1-\alpha)$	0.0012
L-02	481.28	22.30	$(1-\alpha)$	0.0008
L-03	548.24	25.31	$(1-\alpha)$	0.0007
L-04	493.83	22.71	$(1-\alpha)$	0.0008
L-07	431.06	20.18	$(1-\alpha)$	0.0008
L-10	506.39	23.47	$(1-\alpha)$	0.0012
L-12	460.35	21.47	$(1-\alpha)$	0.0009
L-13	456.17	21.16	$(1-\alpha)$	0.0009
L-14	481.28	22.21	$(1-\alpha)$	0.0006
L-16	418.50	19.37	$(1-\alpha)$	0.0008
L-17	422.69	19.74	$(1-\alpha)$	0.0009
L-18	359.91	16.89	$(1-\alpha)$	0.0003
L-19	334.80	15.56	$(1-\alpha)$	0.0009
L-21	498.02	22.79	$(1-\alpha)$	0.0008
L-23	389.20	18.10	$(1-\alpha)$	0.0003
L-24	498.02	22.80	$(1-\alpha)$	0.0008
L-26	485.46	22.39	$(1-\alpha)$	0.0016
L-27	506.39	23.23	$(1-\alpha)$	0.0013
L-30	435.24	20.04	$(1-\alpha)^{2/3}$	0.0010
L-36	485.46	22.71	$(1-\alpha)^2$	0.0011

Kireçtaşlarının kalsinasyon tepkimeleri için hesaplanan aktivasyon enerjisi "E" ve frekans çarpanı "log A" değerlerinin değişim aralıkları, kullanılan yöntem ve kalsinasyon atmosferine göre Tablo 5.17'de belirtilmiştir.

Tablo 5.17 Kireçtaşlarının Farklı Kalsinasyon Atmosferlerindeki Tepkimeleri için Hesaplanan Kinetik Değişkenlerin Değişim Aralıkları

Yöntem	Azot		Kuru Hava+Karbon Dioksit	
	E kJ·mol ⁻¹	log A s ⁻¹	E kJ·mol ⁻¹	log A s ⁻¹
I	133-198	3.36- 4.89	333-548	7.58-11.97
II	101-234	10.38-22.50	310-512	4.25- 7.07
III	182-241	5.81- 8.63	388-581	15.25-23.75
IV	208-273	7.05-10.12	257-434	9.15-16.88
V	134-201	6.37- 9.62	335-548	15.56-25.31

"E" ve "log A" nın farklı kalsinasyon atmosferlerindeki değişim aralıkları incelendiğinde, kuru hava + karbon dioksit atmosferi için azot atmosferine oranla daha büyük "E" değerleri elde edildiği görülmektedir. Ancak, "log A" değerinin, I., III., IV. ve V. yöntemler uygulanarak yapılan hesaplamalarda "E" değerine paralel olarak arttığı; II. yöntemin uygulanması sonucunda ise azaldığı görülmektedir.

Kalsiyum karbonat'ın kalsinasyon tepkime kinetiği konusunda yapılan çalışmalarda, kalsinasyon atmosferindeki karbon dioksit derişiminin artmasıyla, aktivasyon enerjisinin ve buna paralel olarak "log A" değerinin de arttığı saptanmıştır. Karbon dioksit derişimi farklı

gaz atmosferlerinde gerçekleştirilen kalsinasyon tepkimeleri için hesaplanan "E" ve "log A" değerleri arasında, "log A = a·E + b" şeklinde doğrusal bir ilişki olduğu da belirlenmiştir [122, 123]. Arrhenius değişkenleri olan "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" [122-125].

Kalsiyum karbonat'ın kalsinasyon tepkime kinetiği konusunda yapılan çalışmaların hemen hepsinde saf madde ile çalışılmış, kinetik değişkenlerin deney koşullarından önemli ölçüde etkilendiği ve geniş bir aralıkta değiştiği saptanmıştır [51, 56, 60, 122, 123, 126-129].

Bu çalışmada da, doğal sorbent numunelerinin yanı sıra, saf kalsiyum karbonat'ın ayrışma tepkimesi TG kalsinasyon koşullarında gerçekleştirilmiş ve elde edilen TG eğrilerinden yararlanılarak kinetik değişkenler hesaplanmıştır; bu değişkenler Tablo 5.7-5.16'da görülmektedir. Saf kalsiyum karbonat'ın azot atmosferindeki ayrışma tepkimesi için hesaplanan "E" ve "log A" değerlerinin, doğal kireçtaşları için hesaplanan değerlerin değişim aralığında olduğu; kuru hava + karbon dioksit atmosferinde ise doğal kireçtaşları için hesaplanan değerlerden biraz daha büyük olduğu belirlenmiştir.

Dolomit numunelerinin kalsinasyon kinetiği incelenirken, magnezyum karbonat ve kalsiyum karbonat bileşenleri için ayrı ayrı kinetik hesaplamalar yapılmış ve bulunan sonuçlar Tablo 5.18-5.37'de özetlenmiştir. Sonuçlar incelendiğinde, kireçtaşlarında olduğu gibi, kinetik sonuçların, numuneden numuneye ve kullanılan hesaplama yöntemi ile kalsinasyon gaz atmosferine bağlı olarak

değiştiği görülmektedir. Bu değişimlerin kireçtaşlarına kıyasla daha karmaşık olduğu; özellikle, hesaplanan kinetik sonuçların numuneden numuneye çok farklılıklar gösterdiği de gözlenmiştir. Bununla beraber, magnezyum karbonat ve kalsiyum karbonat bileşenleri için bulunan kinetik sonuçlar ayrı ayrı şu şekilde özetlenebilir:

1) Numunelerin magnezyum karbonat bileşenlerinin azot atmosferinde gerçekleştirilen ayrışma tepkimeleri için, I, III, IV ve V yöntemlerinin uygulanması ile saptanan kinetik modeller, bütün yöntemlerde, numuneden numuneye aynı değişimi göstermiştir; ancak, D05 numunesi için I ve V ile III ve IV yöntemlerinin uygulanması sonucunda saptanan uygun kinetik modeller aynıdır; fakat, I ve V yöntemleri için uygun olan model III ve IV yöntemleri için uygun olandan farklıdır.

Magnezyum karbonat'ın azot atmosferindeki ayrışma tepkimesi için uygun kinetik modeller; $f(\alpha)=(1-\alpha)^n$ ($n=0;2$) ve $f(\alpha) = [-\ln(1-\alpha)]^{-1}$ olarak saptanmıştır.

Numunelerin, kuru hava + karbon dioksit kalsinasyon atmosferinde gerçekleştirilen tepkimeleri için ise, I, III, IV ve V yöntemlerinin uygulanması sonucunda, D03 numunesi dışındaki bütün numuneler için uygun kinetik modelin aynı olduğu $[f(\alpha)=(1-\alpha)^n]$; D03 numunesi için saptanan modelin de $[f(\alpha)=(1-\alpha)^0 = 1]$ uygulanan hesaplama yöntemine göre değişmediği sonucuna varılmıştır.

"E" ve "log A" kinetik değişkenlerinin değerleri, kalsinasyon atmosferine bağlı olarak değişmiş; kuru hava + karbon dioksit atmosferinde daha büyük değerler elde edilmiştir. Ancak I ve V yöntemlerinin uygulanması sonucunda, D05 numunesinin "E" ve "log A" değerlerinde

bir azalma olmuştur. D05 numunesinin diğer numunelerden farklı sonuçlar göstermesinin nedeni, numunenin TG eğrisinin Bölüm 5.5.1.2.1.'de açıklandığı gibi diğerlerinden çok farklı olmasıdır.

2) Numunelerin kalsiyum karbonat bileşenlerinin a-zot atmosferinde gerçekleştirilen kalsinasyon tepkimesi için, uygun kinetik modeller I ve V ile III ve IV yöntemlerine göre ve numuneden numuneye farklılık göstermiştir. $f(\alpha)=(1-\alpha)^n$ ($n=1/2;0$); $f(\alpha)= [-\ln(1-\alpha)]^{-1}$ ve $f(\alpha)=(3/2) \cdot [(1-\alpha)^{-1/3} - 1]^{-1}$ fonksiyonları uygun kinetik modeller olarak belirlenmiştir.

Kuru hava + karbon dioksit kalsinasyon atmosferinde gerçekleştirilen tepkimeler için ise, I, III, IV ve V yöntemlerinin uygulanması sonucunda, uygunluğu belirlenen modellerin aynı olduğu; ancak, numuneden numuneye değiştiği görülmektedir. Uygun modeller $f(\alpha)=(1-\alpha)^n$ ($n=2;0$) ve $f(\alpha)= [-\ln(1-\alpha)]^{-1}$ fonksiyonları ile ifade edilmektedir.

Farklı hesaplama yöntemlerinin uygulanması ile saptanan "E" ve "log A" değişkenleri genellikle, kuru hava + karbon dioksit atmosferinde daha büyük değerlere sahiptir; fakat, bu değişkenlerin değerlerindeki artış D01 ve D03 numunelerinde çok azdır. Ayrıca, I ve V yöntemlerinin uygulanması sonucunda D06 numunesi için, daha küçük değerler elde edilmiştir.

Dolomitlerin magnezyum karbonat ve kalsiyum karbonat bileşenleri için, II. yöntemin uygulanması sonucu bulunan kinetik değişkenlerin bazıları anlamsız olduğu için yorumlanamamış ve bu hesaplama yönteminin uygun olmadığı sonucuna varılmıştır.

Dolomit numunelerinin magnezyum karbonat bileşeni ile kireçtaşları için saptanan kinetik modeller incelen-
diğinde, kimyasal kinetik modellerinin; dolomitlerin
kalsiyum karbonat bileşeni için ise, kimyasal kinetik ve
difüzyon modellerinin uygun olduğu belirlenmiştir. Do-
lomitlerde, kalsiyum karbonat'tan önce ayrılan magnezyum
karbonat'ın yapıda meydana getirdiği değişim difüzyon
modellerinin uygun olduğu sonucunu getirmiştir.

Özellikle kuru hava + karbon dioksit atmosferinde,
magnezyum karbonat için, kalsiyum karbonat'a kıyasla,
daha büyük aktivasyon enerjisi değerleri hesaplanmıştır;
bunun, ters yöne olan tepkimenin kuvvetli etkisi nede-
niyle olduğu sonucuna varılmıştır [130].

Kireçtaşı ve dolomit numunelerinin kuru hava + kar-
bon dioksit atmosferinde gerçekleştirilen kalsinasyon
tepkimelerine ait TG eğrilerinin, azot atmosferindekile-
re göre daha düzgün bir sekile sahip olması, saptanan uy-
gun kinetik modellerin, numuneden numuneye ve uygulanan
hesaplama yöntemine göre daha az değişim göstermesini
sağlamıştır.

Tablo 5.18 Dolomitlerin Magnezyum Karbonat Bileseninin Azot Atmosferindeki Kalsinasyon Tepkimesi için Coats-Redfern Yöntemine Göre Hesaplanan Kinetik Değişkenler

Numune Kodu	Aktivasyon Enerjisi (kJ.mol ⁻¹)	Frekans Çarpanı (s ⁻¹)	Kinetik Model [f(α)]	Korelasyon Kats. (r)
D-01	139.65	3.53	(1-α) ⁰ =1	0.98700
D-02	252.55	6.28	(1-α) ⁰ =1	0.99080
D-03	171.29	4.35	(1-α) ⁰ =1	0.96595
D-04	316.42	7.99	(1-α) ²	0.99028
D-05	127.45	3.17	D2	0.97601
D-06	214.69	5.37	(1-α) ⁰	0.98604

Tablo 5.19 Dolomitlerin Magnezyum Karbonat Bileseninin Kuru Hava + Karbon Dioksit Atmosferindeki Kalsinasyon Tepkimesi için Coats-Redfern Yöntemine Göre Hesaplanan Kinetik Değişkenler

Numune Kodu	Aktivasyon Enerjisi (kJ.mol ⁻¹)	Frekans Çarpanı (s ⁻¹)	Kinetik Model [f(α)]	Korelasyon Kats. (r)
D-01	276.48	7.07	(1-α) ²	0.98842
D-02	347.04	8.71	(1-α) ²	0.95368
D-03	327.61	8.23	(1-α) ⁰ =1	0.99058
D-04	408.54	14.25	(1-α) ²	0.96752
D-05	99.41	2.81	(1-α) ²	0.91216
D-06	435.03	10.68	(1-α) ²	0.95282

Tablo 5.20 Dolomitlerin Kalsiyum Karbonat Bileşeninin Azot Atmosferindeki Kalsinasyon Tepkimesi İçin Coats-Redfern Yöntemine Göre Hesaplanan Kinetik Değişkenler

Numune Kodu	Aktivasyon Enerjisi ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	Frekans Çarpanı (s^{-1})	Kinetik Model [$f(\alpha)$]	Korelasyon Kats. (r)
D-01	122.59	3.12	$(1-\alpha)^0=1$	0.99931
D-02	156.32	4.00	$(1-\alpha)^{1/2}$	0.99958
D-03	276.63	6.55	D2	0.99856
D-04	254.54	6.10	D2	0.99900
D-05	197.35	4.60	D4	0.99937
D-06	361.52	8.10	D4	0.99917

Tablo 5.21 Dolomitlerin Kalsiyum Karbonat Bileşeninin Kuru Hava + Karbon Dioksit Atmosferindeki Kalsinasyon Tepkimesi İçin Coats-Redfern Yöntemine Göre Hesaplanan Kinetik Değişkenler

Numune Kodu	Aktivasyon Enerjisi ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	Frekans Çarpanı (s^{-1})	Kinetik Model [$f(\alpha)$]	Korelasyon Kats. (r)
D-01	137.55	3.43	$(1-\alpha)^0=1$	0.99684
D-02	283.51	6.49	D2	0.99705
D-03	278.47	6.45	D2	0.99574
D-04	295.75	6.80	D2	0.99544
D-05	236.88	5.99	$(1-\alpha)^2$	0.99153
D-06	309.70	7.10	D2	0.99683

Tablo 5.22 Dolomitlerin Magnezyum Karbonat Bileseninin Azot Atmosferindeki Kalsinasyon Tepkimesi için Freeman-Carroll Yöntemine Göre Hesaplanan Kinetik Değişkenler

Numune Kodu	Aktivasyon Enerjisi ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	Frekans Çarpanı (s^{-1})	Tepkime Mertebesi (n)	Korelasyon Kats. (r)
D-01	93.76	20.18	-3.40	0.76910
D-02	240.79	7.37	1.49	0.92693
D-03	72.14	24.77	-6.91	0.46565
D-04	750.78	2.33	15.66	0.81363
D-05	105.18	15.37	1.37	0.82068
D-06	196.46	9.06	-0.14	0.93201

Tablo 5.23 Dolomitlerin Magnezyum Karbonat Bileseninin Kuru Hava + Karbon Dioksit Atmosferindeki Kalsinasyon Tepkimesi için Freeman-Carroll Yöntemine Göre Hesaplanan Kinetik Değişkenler

Numune Kodu	Aktivasyon Enerjisi ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	Frekans Çarpanı (s^{-1})	Tepkime Mertebesi (n)	Korelasyon Kats. (r)
D-01	310.59	5.82	9.12	0.76441
D-02	-116.92	-17.09	-2.21	-0.12613
D-03	158.08	11.26	-4.85	0.66724
D-04	519.58	3.41	8.47	0.42788
D-05	18.57	86.47	-1.80	0.39165
D-06	-317.74	-5.79	-4.16	-0.25257

Tablo 5.24 Dolomitlerin Kalsiyum Karbonat Bileseninin Azot Atmosferindeki Kalsinasyon Tepkimesi için Freeman-Carroll Yöntemine Göre Hesaplanan Kinetik Değişkenler

Numune Kodu	Aktivasyon Enerjisi ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	Frekans Çarpanı (s^{-1})	Tepkime Mertebesi (n)	Korelasyon Kats. (r)
D-01	221.65	10.16	0.54	0.91798
D-02	237.51	8.48	0.83	0.46639
D-03	425.87	6.23	1.00	0.89724
D-04	273.28	9.14	0.75	0.93819
D-05	389.21	6.22	1.92	0.92230
D-06	370.89	6.33	0.88	0.97771

Tablo 5.25 Dolomitlerin Kalsiyum Karbonat Bileseninin Kuru Hava + Karbon Dioksit Atmosferindeki Kalsinasyon Tepkimesi için Freeman-Carroll Yöntemine Göre Hesaplanan Kinetik Değişkenler

Numune Kodu	Aktivasyon Enerjisi ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	Frekans Çarpanı (s^{-1})	Tepkime Mertebesi (n)	Korelasyon Kats. (r)
D-01	659.40	4.04	2.08	0.98570
D-02	408.63	5.68	1.42	0.98998
D-03	475.94	5.45	1.60	0.94795
D-04	500.49	4.85	1.35	0.97871
D-05	-129.57	-17.41	0.24	-0.09531
D-06	444.12	5.91	1.06	0.98791

Tablo 5.26 Dolomitlerin Magnezyum Karbonat Bileşeninin Azot Atmosferindeki Kalsinasyon Tepkimesi için Horowitz-Metzger Yöntemine Göre Hesaplanan Kinetik Değişkenler

Numune Kodu	Aktivasyon Enerjisi ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	Frekans Çarpanı (s^{-1})	Kinetik Model [$f(\alpha)$]	Korelasyon Kats. (r)
D-01	172.73	6.16	$(1-\alpha)^0=1$	0.99360
D-02	285.34	12.02	$(1-\alpha)^0=1$	0.99263
D-03	202.40	7.88	$(1-\alpha)^0=1$	0.97818
D-04	338.67	15.21	$(1-\alpha)^2$	0.99039
D-05	77.92	1.24	$(1-\alpha)^0=1$	0.99099
D-06	251.22	10.20	$(1-\alpha)^0=1$	0.99184

Tablo 5.27 Dolomitlerin Magnezyum Karbonat Bileşeninin Kuru Hava + Karbon Dioksit Atmosferindeki Kalsinasyon Tepkimesi için Horowitz-Metzger Yöntemine Göre Hesaplanan Kinetik Değişkenler

Numune Kodu	Aktivasyon Enerjisi ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	Frekans Çarpanı (s^{-1})	Kinetik Model [$f(\alpha)$]	Korelasyon Kats. (r)
D-01	302.64	13.51	$(1-\alpha)^2$	0.98978
D-02	353.32	16.38	$(1-\alpha)^2$	0.95182
D-03	361.07	16.51	$(1-\alpha)^0=1$	0.99260
D-04	423.36	24.04	$(1-\alpha)^2$	0.96526
D-05	119.09	3.66	$(1-\alpha)^2$	0.93615
D-06	446.41	20.84	$(1-\alpha)^2$	0.95145

Tablo 5.28 Dolomitlerin Kalsiyum Karbonat Bileşeninin Azot Atmosferindeki Kalsinasyon Tepkimesi İçin Horowitz-Metzger Yöntemine Göre Hesaplanan Kinetik Değişkenler

Numune Kodu	Aktivasyon Enerjisi (kJ·mol ⁻¹)	Frekans Çarpanı (s ⁻¹)	Kinetik Model [f(α)]	Korelasyon Kats. (r)
D-01	145.49	4.08	(1-α) ⁰ =1	0.99938
D-02	172.86	5.62	(1-α) ^{1/2}	0.99982
D-03	304.75	11.83	D2	0.99942
D-04	281.55	10.87	D2	0.99968
D-05	219.40	7.97	D4	0.99971
D-06	202.36	6.96	(1-α) ^{1/2}	0.99933

Tablo 5.29 Dolomitlerin Kalsiyum Karbonat Bileşeninin Kuru Hava + Karbon Dioksit Atmosferindeki Kalsinasyon Tepkimesi İçin Horowitz-Metzger Yöntemine Göre Hesaplanan Kinetik Değişkenler

Numune Kodu	Aktivasyon Enerjisi (kJ·mol ⁻¹)	Frekans Çarpanı (s ⁻¹)	Kinetik Model [f(α)]	Korelasyon Kats. (r)
D-01	163.62	4.78	(1-α) ⁰ =1	0.99800
D-02	311.56	11.85	D2	0.99793
D-03	307.18	11.66	D2	0.99752
D-04	321.93	12.39	D2	0.99693
D-05	253.87	9.46	(1-α) ²	0.99276
D-06	338.73	13.10	D2	0.99788

Tablo 5.30 Dolomitlerin Magnezyum Karbonat Bileşeninin Azot Atmosferindeki Kalsinasyon Tepkimesi İçin Dharwadkar-Karkhanavala Yöntemine Göre Hesaplanan Kinetik Değişkenler

Numune Kodu	Aktivasyon Enerjisi ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	Frekans Çarpanı (s^{-1})	Kinetik Model [$f(\alpha)$]	Korelasyon Kats. (r)
D-01	194.74	7.32	$(1-\alpha)^0=1$	0.99360
D-02	252.93	10.35	$(1-\alpha)^0=1$	0.99263
D-03	223.30	8.98	$(1-\alpha)^0=1$	0.97818
D-04	245.96	10.31	$(1-\alpha)^2$	0.99039
D-05	116.74	3.43	$(1-\alpha)^0=1$	0.99099
D-06	260.85	10.69	$(1-\alpha)^0=1$	0.99184

Tablo 5.31 Dolomitlerin Magnezyum Karbonat Bileşeninin Kuru Hava + Karbon Dioksit Atmosferindeki Kalsinasyon Tepkimesi İçin Dharwadkar-Karkhanavala Yöntemine Göre Hesaplanan Kinetik Değişkenler

Numune Kodu	Aktivasyon Enerjisi ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	Frekans Çarpanı (s^{-1})	Kinetik Model [$f(\alpha)$]	Korelasyon Kats. (r)
D-01	237.47	10.02	$(1-\alpha)^2$	0.98978
D-02	269.20	11.85	$(1-\alpha)^2$	0.95182
D-03	323.93	14.54	$(1-\alpha)^0=1$	0.99260
D-04	285.62	16.68	$(1-\alpha)^2$	0.96526
D-05	194.89	7.87	$(1-\alpha)^2$	0.93615
D-06	272.39	11.70	$(1-\alpha)^2$	0.95145

Tablo 5.32 Dolomitlerin Kalsiyum Karbonat Bileşeninin Azot Atmosferindeki Kalsinasyon Tepkimesi İçin Dharwadkar-Karkhanavala Yöntemine Göre Hesaplanan Kinetik Değişkenler

Numune Kodu	Aktivasyon Enerjisi ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	Frekans Çarpanı (s^{-1})	Kinetik Model [$f(\alpha)$]	Korelasyon Kats. (r)
D-01	110.40	2.34	$(1-\alpha)^0=1$	0.99938
D-02	130.40	3.49	$(1-\alpha)^{1/2}$	0.99982
D-03	220.13	7.76	D2	0.99942
D-04	213.30	7.55	D2	0.99968
D-05	130.40	3.52	D4	0.99971
D-06	143.00	4.04	$(1-\alpha)^{1/2}$	0.99933

Tablo 5.33 Dolomitlerin Kalsiyum Karbonat Bileşeninin Kuru Hava + Karbon Dioksit Atmosferindeki Kalsinasyon Tepkimesi İçin Dharwadkar-Karkhanavala Yöntemine Göre Hesaplanan Kinetik Değişkenler

Numune Kodu	Aktivasyon Enerjisi ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	Frekans Çarpanı (s^{-1})	Kinetik Model [$f(\alpha)$]	Korelasyon Kats. (r)
D-01	116.82	2.52	$(1-\alpha)^0=1$	0.99800
D-02	236.80	8.33	D2	0.99793
D-03	216.77	7.39	D2	0.99752
D-04	230.48	8.07	D2	0.99693
D-05	155.58	4.66	$(1-\alpha)^2$	0.99276
D-06	231.60	8.06	D2	0.99788

Tablo 5.34 Dolomitlerin Magnezyum Karbonat Bileşeninin Azot Atmosferindeki Kalsinasyon Tepkimesi İçin Zsakò Yöntemine Göre Hesaplanan Kinetik Değişkenler

Numune Kodu	Aktivasyon Enerjisi ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	Frekans Çarpanı (s^{-1})	Kinetik Model [$f(\alpha)$]	Standart Sapma (D_m)
D-01	142.29	6.83	$(1-\alpha)^0=1$	0.0062
D-02	259.47	13.03	$(1-\alpha)^0=1$	0.0037
D-03	184.14	9.16	$(1-\alpha)^0=1$	0.0092
D-04	322.25	16.77	$(1-\alpha)^2$	0.0028
D-05	133.92	6.27	D2	0.0131
D-06	221.81	11.03	$(1-\alpha)^0=1$	0.0054

Tablo 5.35 Dolomitlerin Magnezyum Karbonat Bileşeninin Kuru Hava + Karbon Dioksit Atmosferindeki Kalsinasyon Tepkimesi İçin Zsakò Yöntemine Göre Hesaplanan Kinetik Değişkenler

Numune Kodu	Aktivasyon Enerjisi ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	Frekans Çarpanı (s^{-1})	Kinetik Model [$f(\alpha)$]	Standart Sapma (D_m)
D-01	284.58	14.87	$(1-\alpha)^2$	0.0033
D-02	380.84	19.86	$(1-\alpha)^2$	0.0061
D-03	334.80	17.38	$(1-\alpha)^0=1$	0.0035
D-04	435.24	26.95	$(1-\alpha)^2$	0.0047
D-05	117.18	6.24	$(1-\alpha)^2$	0.0169
D-06	477.09	24.67	$(1-\alpha)^2$	0.0049

Tablo 5.36 Dolomitlerin Kalsiyum Karbonat Bileşeninin Azot Atmosferindeki Kalsinasyon Tepkimesi için Zsakò Yöntemine Göre Hesaplanan Kinetik Değişkenler

Numune Kodu	Aktivasyon Enerjisi ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	Frekans Çarpanı (s^{-1})	Kinetik Model [$f(\alpha)$]	Standart Sapma (Dm)
D-01	125.55	5.98	$(1-\alpha)^{\infty}=1$	0.0006
D-02	159.03	7.83	$(1-\alpha)^{1/\infty}$	0.0005
D-03	276.21	13.20	D2	0.0010
D-04	255.29	12.28	D2	0.0008
D-05	196.69	8.92	D4	0.0005
D-06	364.10	16.76	D4	0.0008

Tablo 5.37 Dolomitlerin Kalsiyum Karbonat Bileşeninin Kuru Hava + Karbon Dioksit Atmosferindeki Kalsinasyon Tepkimesi için Zsakò Yöntemine Göre Hesaplanan Kinetik Değişkenler

Numune Kodu	Aktivasyon Enerjisi ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	Frekans Çarpanı (s^{-1})	Kinetik Model [$f(\alpha)$]	Standart Sapma (Dm)
D-01	138.11	6.50	$(1-\alpha)^{\infty}=1$	0.0013
D-02	284.58	13.13	D2	0.0015
D-03	280.40	13.08	D2	0.0017
D-04	297.14	13.83	D2	0.0017
D-05	242.73	12.32	$(1-\alpha)^2$	0.0016
D-06	313.88	14.62	D2	0.0014

5.5.2. Sülfatasyon Sonuçlarının Değerlendirilmesi

5.5.2.1. Boru Fırın Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Bu çalışmada kullanılan tüm kireçtaşı ve dolomit numunelerinin boru fırında yapılan sülfatasyon işleminin sonuçları Tablo 5.5 de görülmektedir.

Kalsine sorbentlerin fiziksel özelliklerinin sülfatasyon tepkimesindeki önemi gözönünde bulundurularak, sülfatasyon sıcaklığı 1173 K olarak seçilmiştir.

Kireçtaşı numunelerinin sülfatasyon yüzdeleri yaklaşık % 50-90 arasında değişmektedir. Bu değerler hesaplanırken, numunelerin kalsiyum oksit içerikleri temel alınmıştır.

Dolomit'in kalsinasyonu sonucu oluşan magnezyum oksit'in kükürt dioksit ile olan tepkimesi konusunda farklı bulgular söz konusudur. Wickert [131], magnezyum oksitin kükürt dioksit ile 1113 K'den düşük sıcaklıklarda; Bertrand ve çalışma arkadaşları [132] ise, 703-973 K sıcaklık aralığında tepkimeye girdiği; Ciurova ve çalışma arkadaşları da [133] magnezyum sülfat'ın 1273 K'in üzerinde bozunduğu sonucuna varmışlardır. Bu çalışma çerçevesinde, boru fırında sülfatlanmış dolomit numunelerinin X-ışınları difraksiyonu analizi yapılmış ve 1173 K'de sülfatlanmış dolomit numunelerinde magnezyum sülfat'ın varlığı saptanmıştır. Bu nedenle, dolomit numunelerinin sülfatasyon yüzdeleri, kalsiyum oksit ve magnezyum oksit içerikleri temel alınarak hesaplanmıştır. Dolomitlerin sülfatasyon yüzdeleri % 40-60 aralığında değişmektedir. Dolomitlerde, CaO içeriği D05 numunesinden yüksek olan D06 numunesi, toplam gözenek hacmi ve ortalama gözenek yarıçapı küçük olduğu için, daha düşük bir sülfatasyon yüzdesine sahip olmuştur.

Sorbent numunelerinin bir miligram'ının tuttuğu kükürt trioksit'in ağırlığı da belirlenmiştir (Tablo 5.5). Bu değer kireçtaşları için 0.381-0.689 (mg SO₃/mg sorbent); dolomitler için ise, 0.321-0.498 (mg SO₃/mg sorbent) arasında değişmektedir.

Tablo 5.5'deki sonuçlar incelendiğinde, doğal sorbentlerin sülfatasyon oranlarının oldukça yüksek olduğu görülmektedir. Deneylerde kullanılan sorbent boyutunun küçük seçilmiş (<250 µm) olmasının sülfatasyon oranlarının yüksek olmasında önemli etkisi vardır. Sorbent tanecik boyutunun büyümesi ile sülfatasyon oranının azaldığı bilinmektedir [79, 82, 85, 89-93].

Akışkan yataklı yakıcılarda da serbest bölgeye taşınan küçük boyuttaki sorbent taneciklerinin, yanma sırasında oluşan kükürt dioksit'i önemli ölçüde tuttuğu; tanecik boyutunun küçülmesiyle tutulan kükürt dioksit miktarının arttığı, bu konuda yapılan çalışmalarda kanıtlanmıştır [134, 135].

Tüm kireçtaşı ve dolomit numunelerinin 1173 K'de kalsinasyonu sonucu oluşan kalsine sorbentlerin toplam gözenek hacimleri (Tablo 5.3) ile tuttukları kükürt trioksit miktarları (mg SO₃/mg sorbent) arasındaki ilişki araştırılmıştır. Şekil 5.23'de görüldüğü gibi, sorbent'in bir miligram'ının tuttuğu kükürt trioksit miktarı, toplam gözenek hacminin büyümesi ile artmaktadır.

Şekil 5.24 incelendiğinde, 1173 K'de kalsine edilmiş sorbentlerin, gözenek hacim dağılımları için "en geçerli gözenek yarıçapı" ile tuttukları kükürt trioksit miktarı arasında daha kuvvetli ve doğru orantılı bir ilişki olduğu sonucuna varılmıştır. Gözenek hacim dağılımı için "en geçerli gözenek yarıçapı", ölçüm

aralığında, gözeneklere en fazla civanın girdiği aralıkta hesaplanan ortalama hacim değerine karşılık gelen gözenek yarıçapıdır.

Kalsiyum sülfat'ın molar hacmi kalsiyum oksit'inkinin üç katı kadardır; bu nedenle kalsinasyon sonucu oluşan küçük gözenekler kalsiyum sülfat ile tıkanmaktadır. Gözenek yarıçapı küçük olan numunelerde, tıkanma olayı daha hızlı gerçekleştiğinden, sülfatasyon oranı daha düşük olmuştur.

Görüldüğü gibi, kalsine sorbentlerin fiziksel özellikleri kükürt dioksit tutma kapasitesini önemli ölçüde etkilemektedir. Sorbentlerin kalsinasyon koşulları, oluşan kalsine ürünün fiziksel özelliklerini belirleyici rol oynadığından, sülfatasyon verimini de etkilemektedir. Genellikle, kalsinasyon sıcaklığının yüksek ve süresinin uzun olması, sinterleşmeye neden olduğundan, sorbentin sülfatasyon verimi düşmektedir. Ayrıca, kalsinasyon atmosferindeki karbon dioksit derişimi de kalsinasyon sırasında oluşan gözenek yapısını önemli ölçüde etkilediğinden sülfatasyon kinetiğini de dolaylı olarak etkilemektedir.

Kireçtaşı numunelerinin sülfatasyonu ($\text{mg SO}_2/\text{mg}$ sorbent) ile toplam gözenek hacmi ve geçerli gözenek yarıçapı arasında, korelasyon katsayısı $r=0.68$ olan, ampirik bir eşitlik elde edilmiştir.

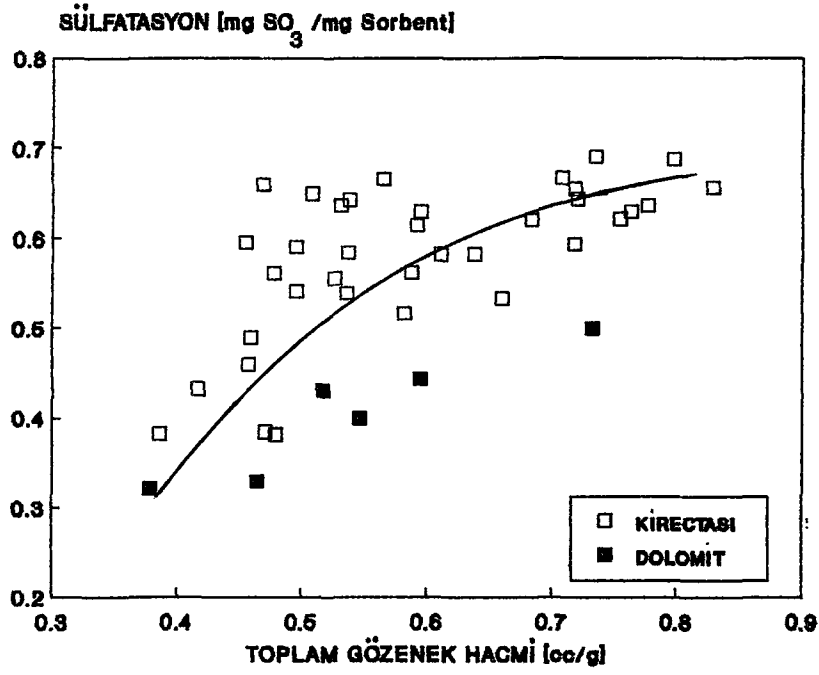
$$S = 0.43 \cdot V \cdot \log R - 0.08 \cdot (V \cdot \log R)^2 + 0.23 \quad (5.2)$$

S : Numunenin sülfatasyonu ($\text{mg SO}_2/\text{mg}$ sorbent)

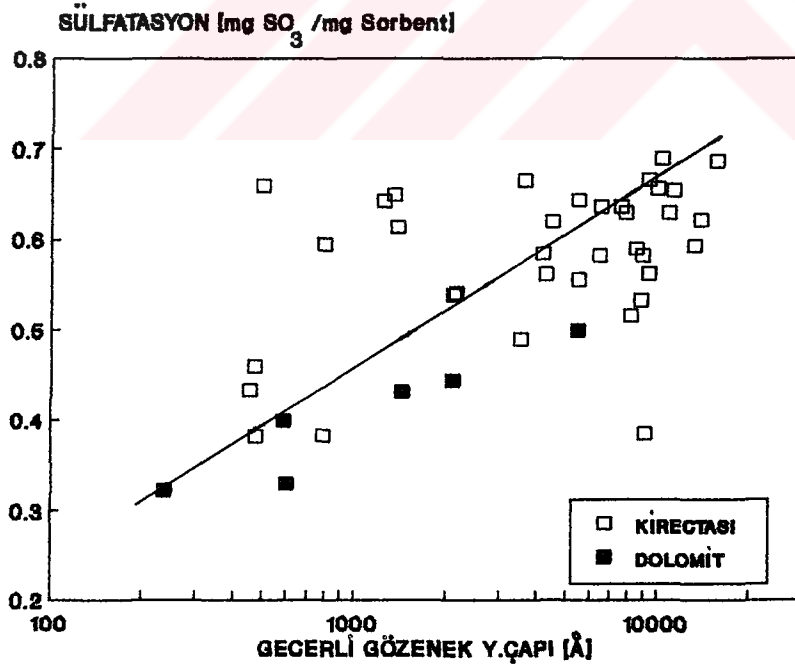
V : Toplam gözenek hacmi (cc/g)

R : Geçerli gözenek yarıçapı ($\text{\AA}$)

(5.2) eşitliği kullanılarak hesaplanan sülfatasyon değerleri ile deneysel sülfatasyon verileri kıyaslandığında ortalama hatanın % 8.26 olduğu belirlenmiştir.



Sekil 5.23 Sorbentlerin Sülfatasyonunun Toplam Gözenek Hacmi ile Değişimi



Sekil 5.24 Sorbentlerin Sülfatasyonunun Geçerli Gözenek Yarıçapı ile Değişimi

5.5.2.2. TG Sülfatasyon Sonuçlarının Değerlendirilmesi

5.5.2.2.1. TG Eğrilerinin Değerlendirilmesi

Boru fırın kullanılarak saptanmış olan sülfatasyon yüzdeleri birbirinden çok farklı olan L13 ve L36 kireçtaşı numunelerinin ve D04 dolomit numunesinin üç farklı sıcaklıktaki (1073, 1173 ve 1273 K); ayrıca, L26 ve L19 kireçtaşı numunelerinin 1173 K sıcaklığındaki sülfatasyonu termogravimetrik analiz cihazı kullanılarak da gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sülfatasyon TG eğrileri EK C'de görülmektedir. TG eğrileri değerlendirildiğinde sülfatasyon hızlarının, kalsinasyon tamamlandıktan hemen sonra en yüksek değerde olduğu; numunelerin özelliklerine bağlı olarak, değişen farklı süreler sonunda azaldığı ve sıfıra ulaştığı görülmektedir.

TG eğrilerinden saptanan dönüşüm-zaman ilişkileri Şekil 5.25-5.28'de görülmektedir; şekiller incelendiğinde 1173 K'de sülfatlanmış bes farklı numunenin CaO dönüşüm-zaman grafiğinde, sülfatasyon hızının ve yüzdesinin numuneden numuneye değiştiği açıkça görülmektedir (Şekil 5.25). Numunelerin farklı sıcaklıklardaki CaO dönüşüm-zaman grafikleri incelendiğinde ise, kireçtaşı numuneleri için, tepkime sıcaklığının yükselmesiyle sülfatasyon başlangıç hızının arttığı (Şekil 5.26 ve 5.27); dolomit numunesi için ise bunun tersinin gerçekleştiği görülmektedir (Şekil 5.28). Bunun nedeni, düşük sülfatasyon sıcaklığında (1073 K), dolomit'in magnezyum oksit bileşenin ortamda bulunan kükürt dioksit ile daha hızlı tepkimeye girmesidir.

Şekil 5.25, bes farklı numunenin 1173 K'de gerçekleştirilen sülfatasyonları için, CaO dönüşüm-zaman ilişkisini göstermektedir. Şekilde görülen eğriler incelendiğinde, L19, L26, L36 ve D04 numunelerinin başlangıç tepkime hızlarının birbirine çok yakın olduğu; ancak, L13 numunesinin diğerlerinden daha büyük bir başlangıç

tepkime hızına sahip olduğu görülmektedir. Sülfatasyon tepkime hızının azalmaya başladığı zaman numuneden numuneye farklılıklar göstermiştir. Bu süre, L36 numunesi için ≈ 11 dakika, D04 numunesi için ≈ 12 dakika, L19 numunesi için ≈ 6 dakika, L26 numunesi için ≈ 5 dakika ve L13 numunesi için ise ≈ 3 dakika olarak belirlenmiştir. Tepkime hızları daha yavaş azalan L36 ve D04 numunelerinin CaO dönüşüm değerleri diğerlerinden daha büyük olmuştur.

Sekil 5.26'da, L36 numunesinin üç farklı sülfatasyon sıcaklığındaki CaO dönüşümü-zaman eğrileri görülmektedir. Eğriler incelendiğinde, tepkime sıcaklığındaki artışın eğrilerin şeklini, özellikle de tepkime başlangıç hızını, önemli ölçüde etkilediği görülmektedir. Tepkime hızının azalmaya başladığı ≈ 50 'lik CaO dönüşüm noktasına, sülfatasyon sıcaklığı 1073 K iken ≈ 14 dakika, 1173 K iken ≈ 7 dakika ve 1273 K iken ≈ 2.5 dakika sonra ulaşılmıştır. Bu değerler, tepkime hızının sıcaklığın artmasına paralel olarak arttığını göstermektedir. Tepkime başlangıcındaki hızın yüksek olması, zamanla hızın çok belirgin bir şekilde azalmasına ve eğrilerin daha keskin bir içbükey şekil almasına neden olmuştur. Bunun nedeni, katı reaktan gözeneklerinin tepkimeye oluşan ürün tarafından daha hızlı tıkanması ve ürün tabakasının daha kısa sürede oluşması sonucu, difüzyon direncinin artmasıdır.

L13 numunesinin üç farklı sülfatasyon sıcaklığındaki CaO dönüşümü-zaman eğrilerinin yer aldığı Sekil 5.27 incelendiğinde, sıcaklığın etkisinin, L36 numunesinin aksine, ihmal edilebilecek kadar az olduğu görülmektedir. Tepkime sıcaklığındaki artışa bağlı olarak kireçtaşlarının gösterdiği bu farklı davranım, numunelerin ortalama ve en geçerli gözenek yarıçaplarının birbirinden çok farklı olmasına dayanılarak açıklanabilir. Bu değerler sırasıyla, L36 için $0.137 \mu\text{m}$ ve $0.550 \mu\text{m}$; L13 için ise

0.0462 μm ve 0.0474 μm 'dir. L13 numunesinin gözenek boyutunun, L36 numunesininkine oranla çok küçük olduğu görülmektedir. Gözenek boyutunun küçük olması, sülfatasyon sırasında difüzyonun kimyasal tepkimeye oranla daha etkin olmasına neden olmaktadır.

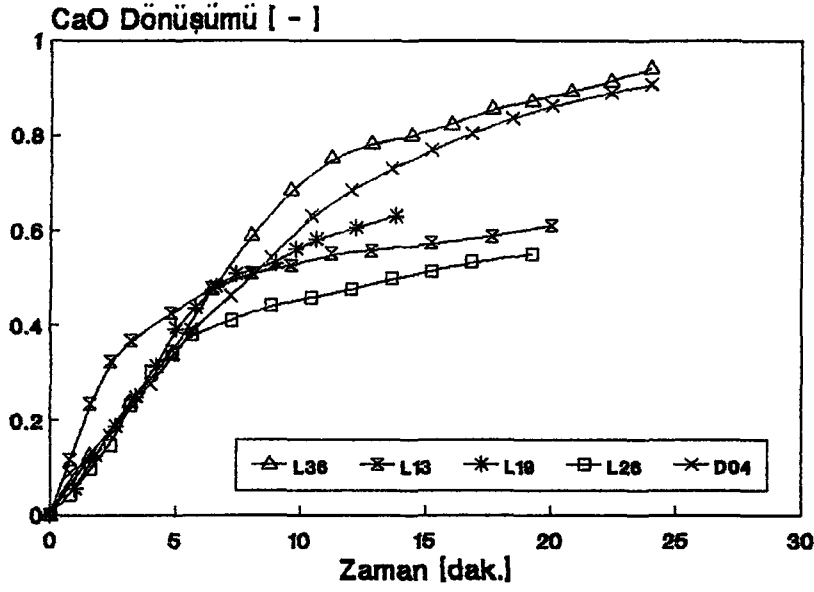
Bilindiği gibi, sıcaklık artışı kimyasal tepkime hız sabitini, Arrhenius denklemi uyarınca artırmaktadır. Daha büyük gözeneklere sahip olan L36 numunesinin sülfatasyon tepkime başlangıcındaki difüzyon direnci, L13'e oranla daha azdır. Bu nedenle, ürün tabakası oluşmadan önce kimyasal tepkime hızının sülfatasyona önemli bir etkisi söz konusudur ve bu durum, sıcaklığın etkisinin daha belirgin olmasına neden olmuştur. Ayrıca, tepkime sıcaklığındaki artışın difüzyon hızını da artırması nedeniyle [111, 136] L13 numunesinde de, çok az olmakla beraber, sıcaklık artışı sonucu tepkime hızının da arttığı gözlenmiştir.

5.5.2.2.2. T6 Eğrilerinden Elde Edilen Kinetik Sonuçlar ve Tepkimenin Modellenmesi

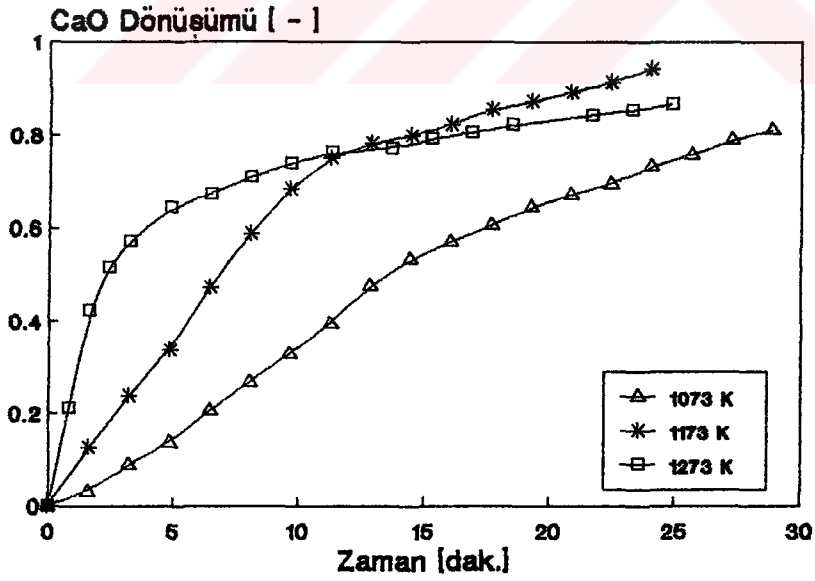
Bu çalışmada, kalsiyum oksit tanecikleri ile kükürt dioksit gazı arasındaki katalitik olmayan katı-gaz tepkimesini modellemek amacıyla, Szekely ve çalışma arkadaşları [108] tarafından geliştirilen "Tepkimeye Girmemiş Büzülen Çekirdek Modeli", kullanılmıştır. Bu model aşağıdaki varsayımlara dayanmaktadır:

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

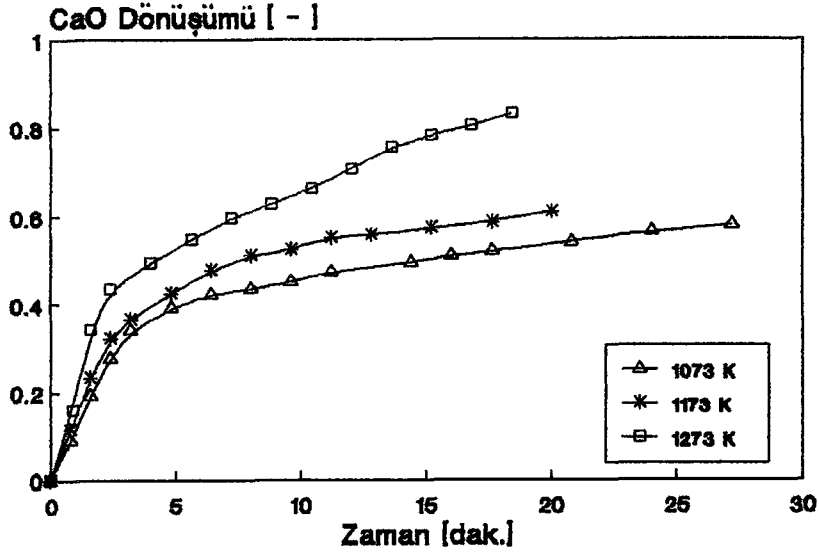
Farklı kükürt dioksit derişimlerinde gerçekleştirilen sülfatasyon deneyleri sonucunda, tepkimenin kükürt



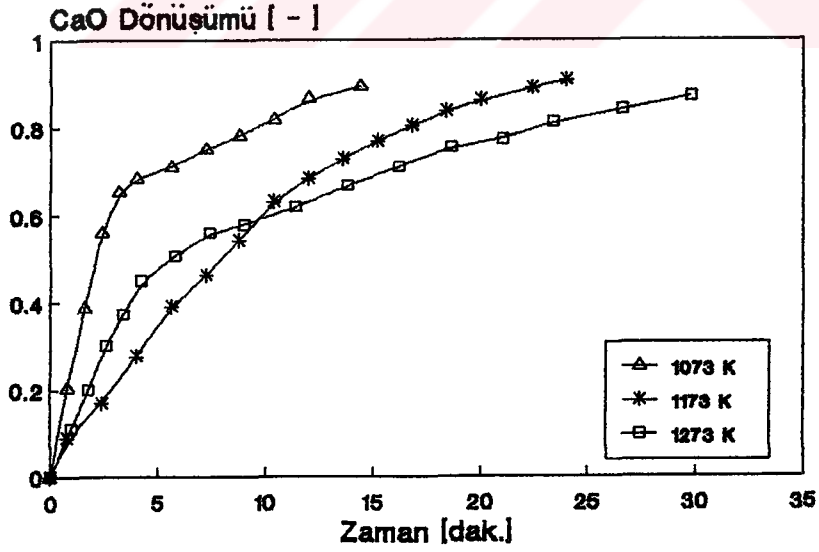
Şekil 5.25 Sorbent Numunelerinin 1173 K Sülfatasyon Sıcaklığındaki Dönüşüm-Zaman Eğrileri



Şekil 5.26 L-36 Numunesinin Farklı Sülfatasyon Sıcaklıklarındaki Dönüşüm-Zaman Eğrileri



Şekil 5.27 L-13 Numunesinin Farklı Sülfatasyon Sıcaklıklarındaki Dönüşüm-Zaman Egrileri



Şekil 5.28 D-04 Numunesinin Farklı Sülfatasyon Sıcaklıklarındaki Dönüşüm-Zaman Egrileri

dioksit derişimine göre birinci mertebeden [80, 95, 111, 137, 138]; oksijen derişimine göre ise, sıfırcı mertebeden olduğu saptanmıştır [137, 138].

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

$$t = \frac{\rho_s R_s}{|b| M_s k_s C_{A,g}} \left[1 - (1-X)^{1/\beta} + \frac{k_s}{3\beta} \cdot X + \frac{k_s R_s}{6De} [3 - 3 \cdot (1-X)^{2/\beta} - 2X] \right] \quad (5.3)$$

- ρ_s : Katı reaktanın yoğunluğu ($g \cdot cc^{-1}$),
 R_s : Katı reaktanın başlangıç yarıçapı (cm),
 M_s : Katı reaktanın mol ağırlığı ($g \cdot mol^{-1}$),
 k_s : Tepkime hız sabiti ($cm \cdot s^{-1}$),
 $C_{A,g}$: Reaktan gazın ortamdaki derişimi ($mol \cdot cc^{-1}$),
 X : Kalsiyum oksit dönüşümü,
 β : Kütle transfer katsayısı ($cm \cdot s^{-1}$),
 De : Etkin difüzyon katsayısı ($cm^2 \cdot s^{-1}$),
 b : Katı reaktanın tepkimedeki stokiometrik katsayısı.

Hız kontrol edici adım, kimyasal tepkime ise, $\beta \gg k_s$ ve $De \gg k_s R_s$ olduğundan; (5.3) eşitliğı (5.4) eşitliğine dönüştürölür.

$$t = \frac{\rho_s R_s}{|b| M_s k_s C_{A,g}} \left[1 - (1-X)^{1/\beta} \right] \quad (5.4)$$

Hız kontrol edici adım ürün tabakasından difüzyon ise $k_s R_s \gg De$ ve $\beta \gg k_s$ olur, (5.5) eşitliğı elde edilir.

$$t = \frac{\rho_m R_m^2}{6 |b| M_m D_e C_{A, \infty}} \left[3 - 3(1-X)^{2/3} - 2X \right] \quad (5.5)$$

Hız kontrol edici adım gaz filminden kütle transferi ise, $k_m \gg \beta$ ve $k_m R_m \ll D_e$ olur ve böylece (5.6) eşitliği elde edilir.

$$t = \frac{\rho_m R_m}{3 |b| M_m \beta C_{A, \infty}} X \quad (5.6)$$

(5.3) ve (5.5) numaralı eşitliklerdeki etkin difüzyon katsayısının, sabit bir sayı yerine, dönüşüm ile değişen bir büyüklük olarak kabul edilmesi halinde, model sonuçları ile deneysel verilerin daha iyi bir uyum gösterdiği saptanmıştır. Difüzyon katsayısı ile dönüşüm arasındaki ilişki aşağıdaki ampirik denklemle verilmiştir [111]:

$$D_e = D_0 \exp(-kX) \quad (5.7)$$

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

Kükürt dioksit derişiminin düşük tutulduğu (≈ 330 ppm) sülfatasyon tepkimelerinde, hız kontrol edici adımın gaz filminden kütle transferi olduğu ve oldukça yatay bir dönüşüm-zaman eğrisinin elde edildiği; kimyasal tepkimenin sadece tepkime başlangıcında (ürün tabakasının henüz oluşmadığı durumda) hız kontrol edici adım olduğu; keskin bir içbükey şeklinde olan dönüşüm-zaman eğrilerinin ise, hız kontrol edici adımın ürün tabakasından difüzyonun olması halinde elde edildiği saptanmıştır [111].

Bu çalışmada elde edilen sülfatasyon TG eğrilerinden hazırlanan dönüşüm-zaman grafikleri incelendiğinde (Şekil 5.25-5.28), eğrilerin şeklinin içbükey olduğu görülmektedir. Ancak, sülfatasyonun başlangıcında kimyasal tepkimenin hız kontrol edici olduğu da gözönünde bulundurularak aşağıdaki model eşitlikleri kullanılmıştır:

1) Sadece ürün tabakasından difüzyonun hız kontrol edici olduğu durumda elde edilen (5.5) numaralı eşitlik (Model 1),

2) Ürün tabakasından difüzyon ve kimyasal tepkimenin birlikte hız kontrol edici olduğu durumda elde edilen (5.4) ve (5.5) numaralı eşitlikler (Model 2),

3) Sadece kimyasal tepkimenin hız kontrol edici olduğu durumda elde edilen (5.4) numaralı eşitlik (Model 3).

Bu eşitlikler kullanılarak hesaplanan dönüşüm-zaman değerleri ile deneysel verilerin uyumu Şekil 5.29-5.39'da görülmektedir. (5.4) numaralı denklem kullanılarak hesaplanan dönüşüm-zaman değerlerinin deneysel değerlere hiç uymadığı; (5.5) numaralı eşitlik kullanılarak bulunan sonuçların deneysel verilere oldukça yakın olduğu; ancak, bazılarında (Şekil 5.29, 5.30, 5.38, 5.39) tepkime başlangıcındaki deneysel sonuçlardan saptığı görülmektedir. Bu sapmanın, tepkime başlangıcında kimyasal tepkimenin hız kontrol edici olmasından kaynaklandığı düşünülmüş ve (5.4) ve (5.5) numaralı eşitlikler birlikte kullanılmıştır; ancak, (5.4) numaralı eşitliğin model sonuçları önemli ölçüde etkilemediği görülmüştür.

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

Sıcaklığın tepkime hızına olan etkisi de incelenmiş ve Arrhenius denkleminde yararlanılarak, tepkime aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır.

Bunun için, farklı sıcaklıklardaki tepkime hız sabiti (5.8) numaralı denklemden yararlanılarak hesaplanmıştır.

$$k_s = \frac{g_{ss} R_{ss}}{3M_{ss} C_{A,ss}} \cdot \left| \frac{\partial X}{\partial t} \right|_{t=0} \quad (5.8)$$

(5.8) numaralı denklem, ürün tabakasının henüz oluşmadığı tepkime başlangıcında, yani, kimyasal tepkimenin hız kontrol edici olduğu durumdaki (5.4) numaralı eşitlik kullanılarak elde edilmiştir.

Arrhenius denklemine göre, $1/T$ ile k_s arasındaki doğrusal ilişkiden yararlanılarak aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. Bulunan değerler aşağıda verilmiştir:

L-13'ün sülfatasyon tepkimesi için: $51.58 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

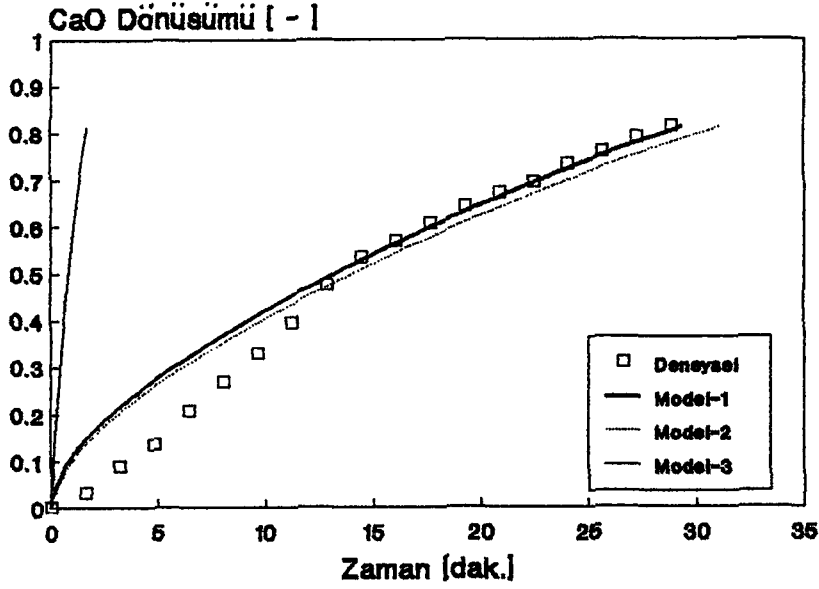
L-36'nın sülfatasyon tepkimesi için: $145.20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

D-04'ün sülfatasyon tepkimesi için: $-37.79 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

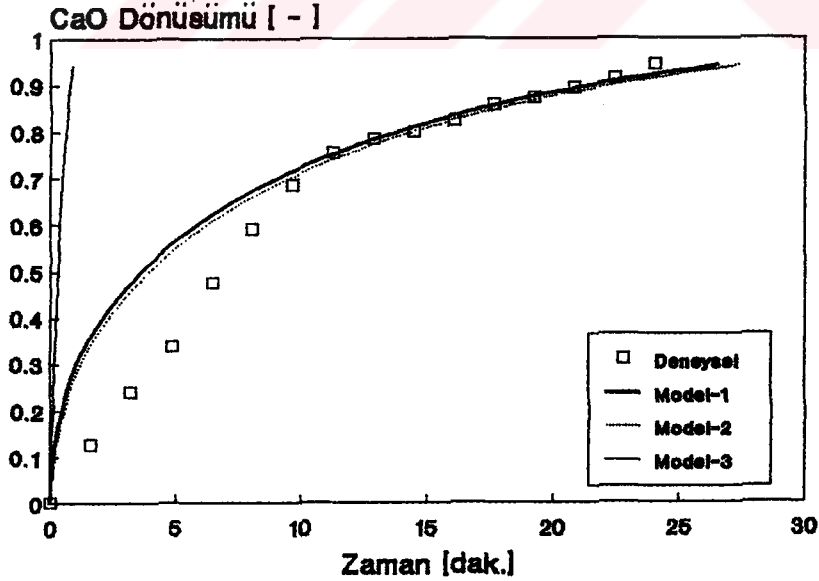
Hesaplanan aktivasyon enerjilerinin birbirinden çok farklı olduğu, dolomit'in sülfatasyon tepkimesi için bu değerlerin negatif işaretli olduğu görülmektedir. Stouffer ve Yoon [139], da yaptıkları çalışmada kullandıkları dolomit numuneleri için negatif aktivasyon enerjileri elde etmişlerdir.

Aktivasyon enerjisinin dolomit numunesi için negatif olmasının nedeninin, dolomitteki magnezyum oksit bileşeninin kükürt dioksit ile tepkimeye girme hızının sıcaklıkla azalması olduğu sonucuna varılmıştır.

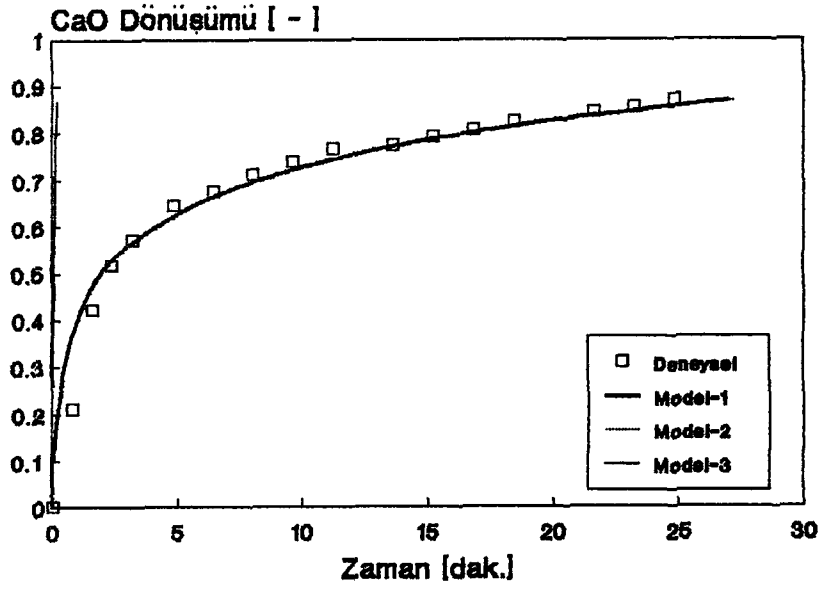
Sıcaklığın L36 numunesinin sülfatasyon tepkimesini daha fazla etkilemesi nedeniyle, bu numune için hesaplanan aktivasyon enerjisi değeri, L13 için hesaplanandan daha büyük olmuştur.



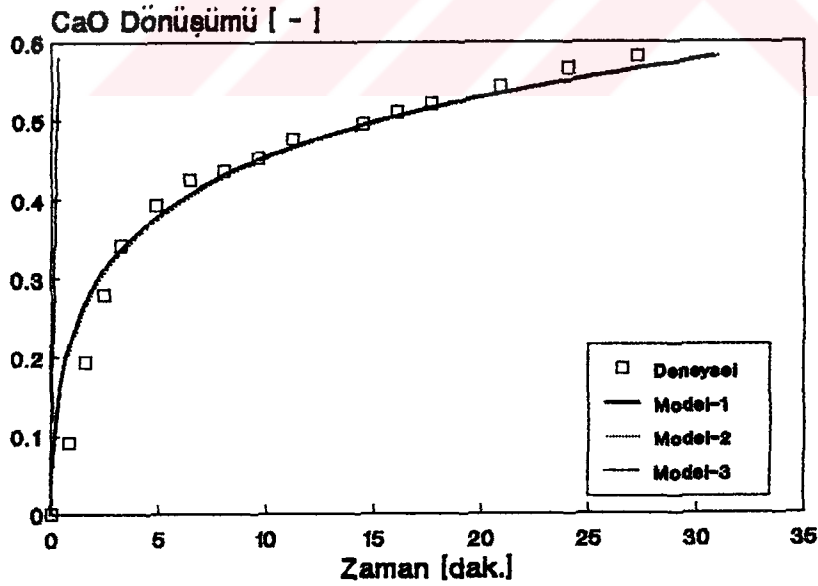
Sekil 5.29 L-36 Numunesi için 1073 K'deki Deneysel Veriler ile Hesaplanan Değerlerin Uyumu



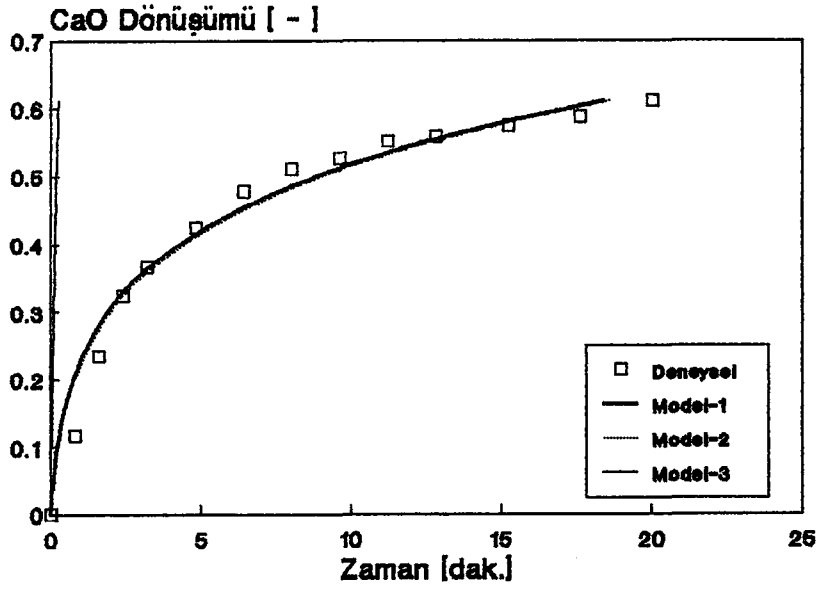
Sekil 5.30 L-36 Numunesi için 1173 K'deki Deneysel Veriler ile Hesaplanan Değerlerin Uyumu



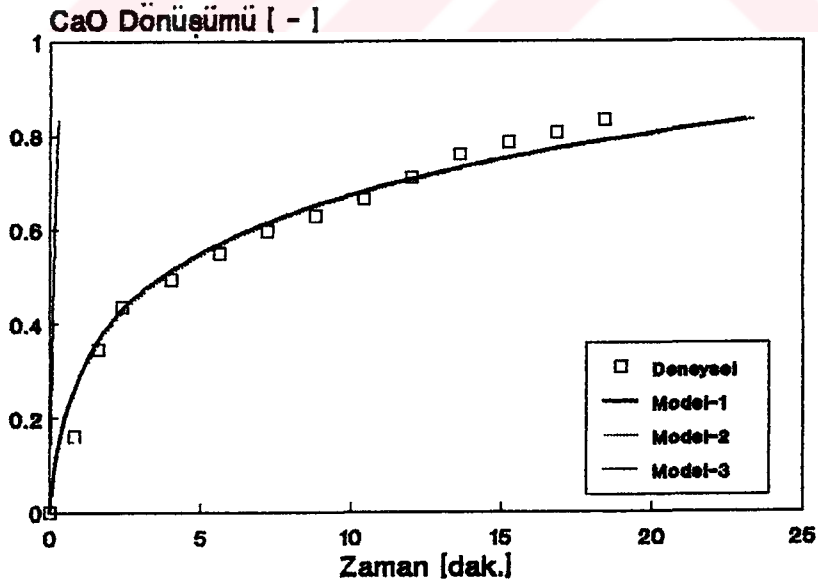
Sekil 5.31 L-36 Numunesi için 1273 K'deki Deneysel Veriler ile Hesaplanan Değerlerin Uyumu



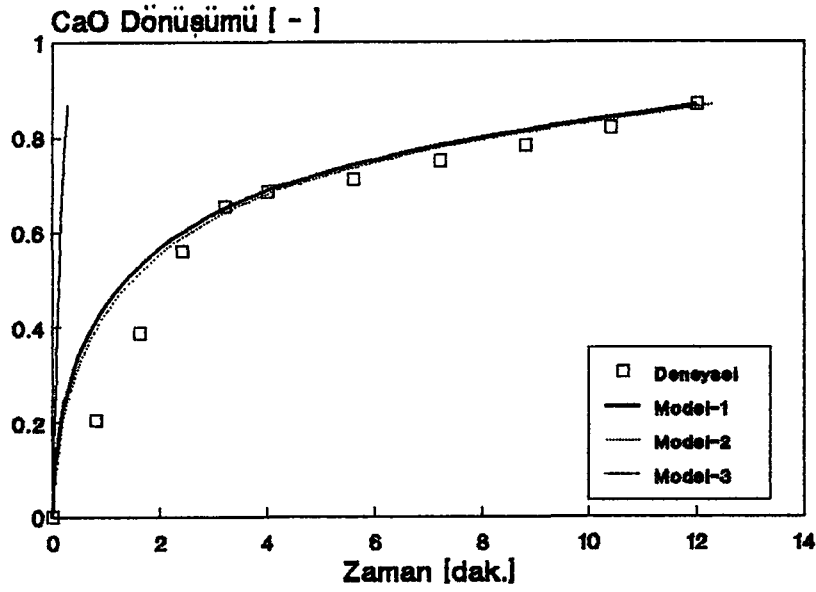
Sekil 5.32 L-13 Numunesi için 1073 K'deki Deneysel Veriler ile Hesaplanan Değerlerin Uyumu



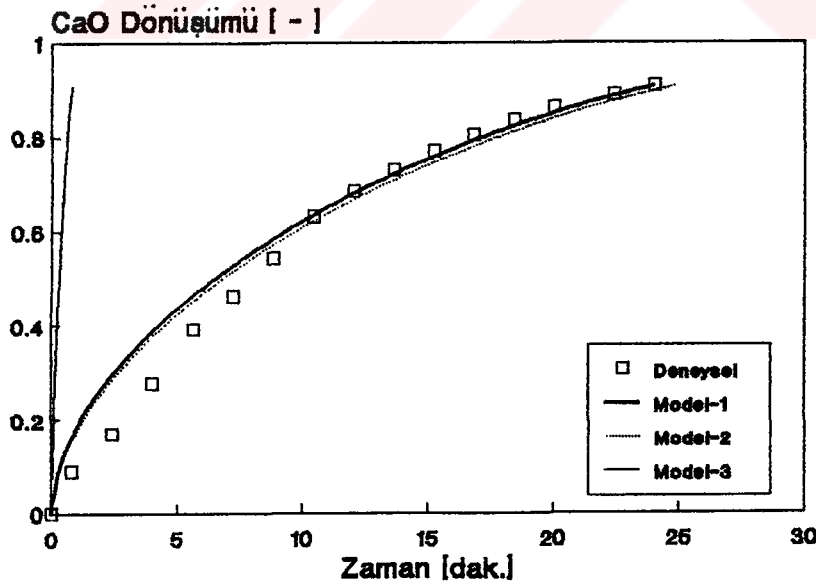
Sekil 5.33 L-13 Numunesi için 1173 K'deki DeneySEL Veriler ile Hesaplanan Değerlerin Uyumu



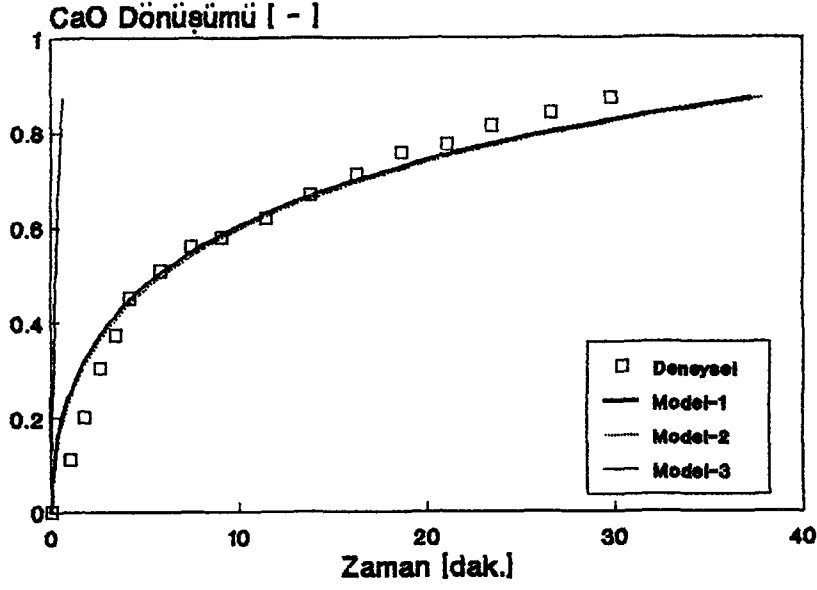
Sekil 5.34 L-13 Numunesi için 1273 K'deki DeneySEL Veriler ile Hesaplanan Değerlerin Uyumu



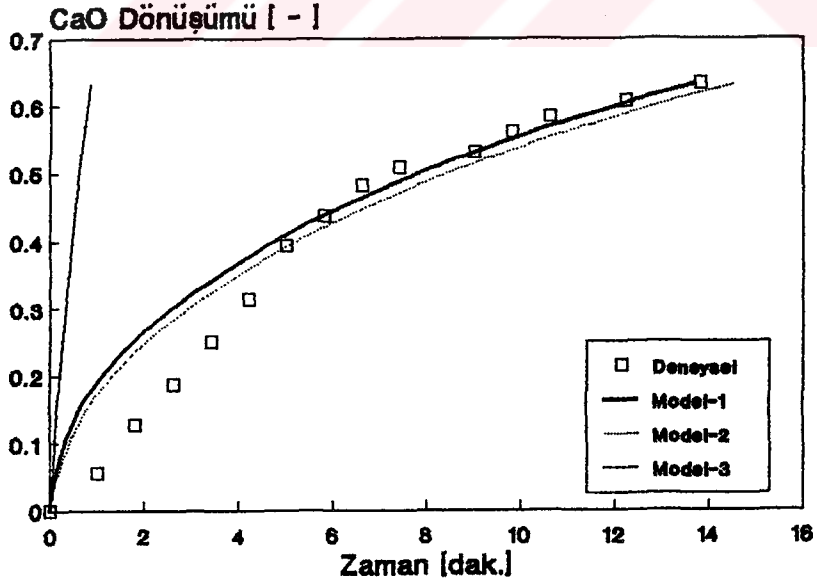
Sekil 5.35 D-04 Numunesi İçin 1073 K'deki Deneysel Veriler ile Hesaplanan Değerlerin Uyumu



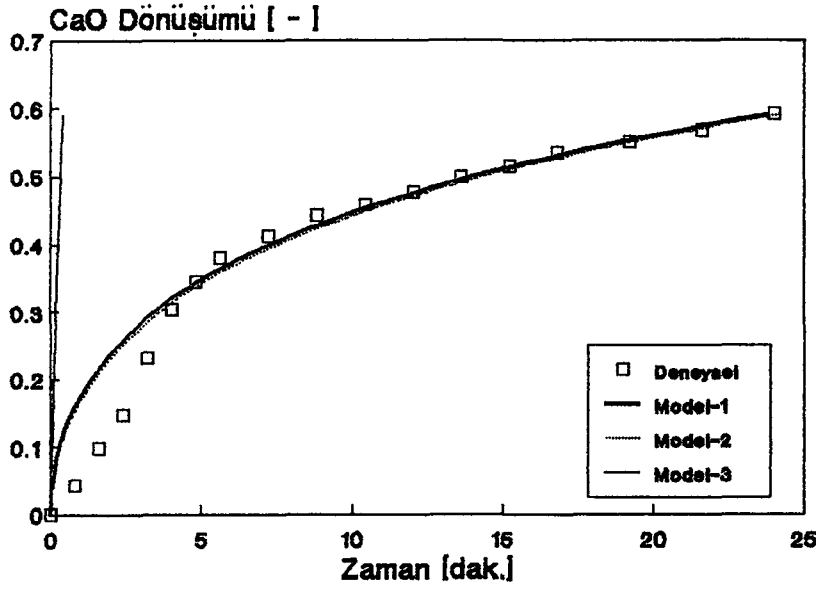
Sekil 5.36 D-04 Numunesi İçin 1173 K'deki Deneysel Veriler ile Hesaplanan Değerlerin Uyumu



Sekil 5.37 D-04 Numunesi İçin 1273 K'deki Deneysel Veriler İle Hesaplanan Değerlerin Uyumu



Sekil 5.38 L-19 Numunesi İçin 1173 K'deki Deneysel Veriler İle Hesaplanan Değerlerin Uyumu



Şekil 5.39 L-26 Numunesi için 1173 K'deki Deneysel Veriler ile Hesaplanan Değerlerin Uyumu

5.5.3. Yüksek Sıcaklık Mikroskobu Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Kalsinasyon sıcaklığının yaklaşık 1773-1923 K'e yükseltilmesi halinde, oluşan kalsine ürünün aşırı yanma sonucu çok küçüldüğü, yoğunluğunun arttığı, gözenekliliğinin ve yüzey alanının azaldığı; ayrıca, kimyasal aktifliğinin hemen hemen yok olduğu saptanmıştır. Bu durum, hem kireçtaşları hem de dolomitler için söz konusudur. Ancak, aynı sıcaklıkta sinterleşmiş olan kireçtaşı ile dolomit kıyaslandığında, kireçtaşının kimyasal aktifliğinin dolomit'e oranla biraz daha fazla olduğu belirlenmiştir [18].

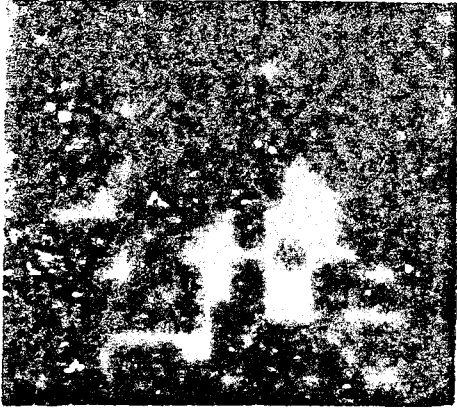
Murray [47], normal kalsinasyon sıcaklıklarından 1673 K'e kadar olan sıcaklık aralığında, sinterleşme

sonucu dolomitlerin kalsiyum içeriği yüksek kireçtaşlarından daha az küçüldüğünü belirlemiştir.

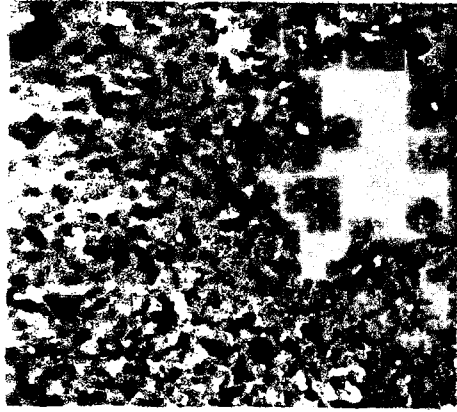
Kimyasal bileşim açısından, sinterleşme ve kalsinasyon sonucu oluşan ürünler aynıdır; ancak, sinterleşmiş ürünlerdeki kalsiyum oksit ile magnezyum oksit bileşenleri, kalsine ürüne oranla daha kararlıdır. Bu ürünlerin fiziksel özellikleri incelendiğinde ise ikisi arasında çok büyük farklılıklar olduğu açıkça görülebilmektedir.

Bu çalışmada, L10, L26 ve D04 kod numaralı numunelerin, yapılarında ısı etkisiyle oluşan mikroskopik değişimler, 5.4.'de tanıtılan yüksek sıcaklık optik mikroskopunda incelenmiştir. Numunelerin, çeşitli sıcaklıklarda çekilmiş olan fotoğrafları Şekil 5.40-5.42'de görülmektedir.

Fotoğraflar incelendiğinde, numunelerin kalsine oldukları sıcaklıklarda (1023-1173 K), gözenekli bir yapının oluştuğu; kalsinasyon sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda ise, sinterleşmenin başladığı ve gözeneklerin kapandığı açıkça gözlenebilmektedir.



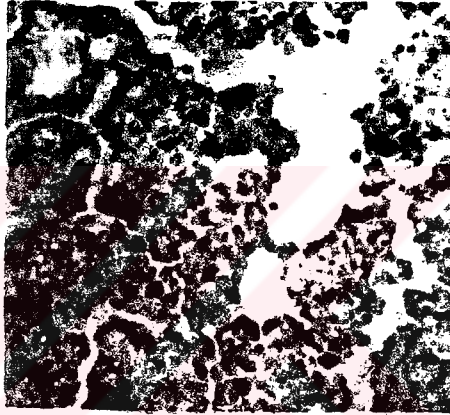
(A)



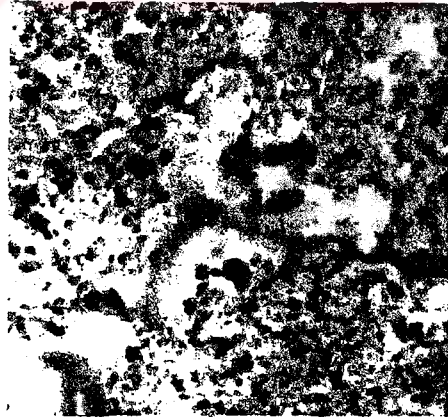
(B)



(C)



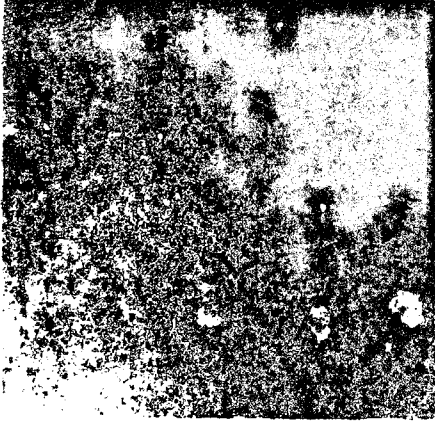
(D)



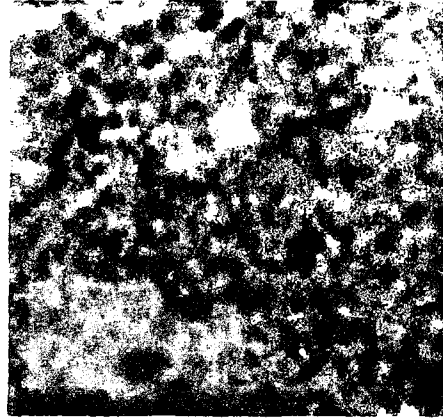
(E)

Sekil 5.40 D-04 Numunesinin Farklı Sıcaklıklarda
Çekilmiş Fotografları

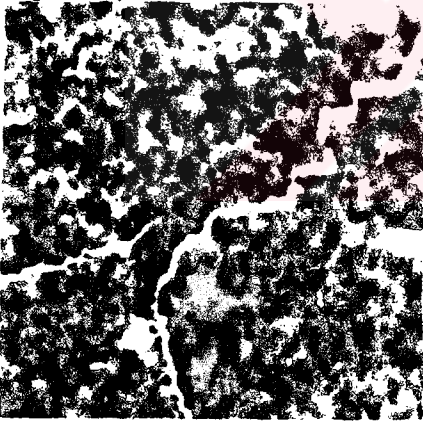
A) Orijinal Numune B) 943 K C) 1073 K
D) 1243 K E) 1543 K



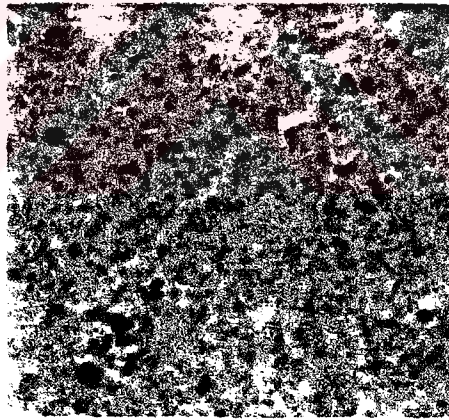
(A)



(B)



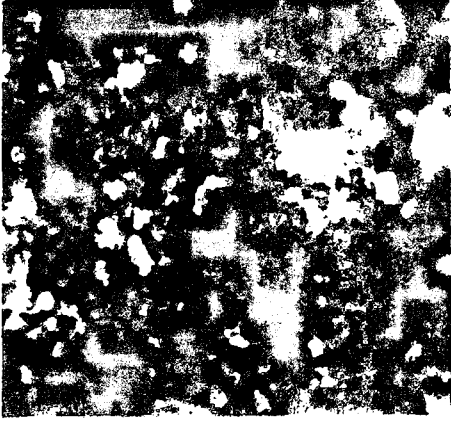
(C)



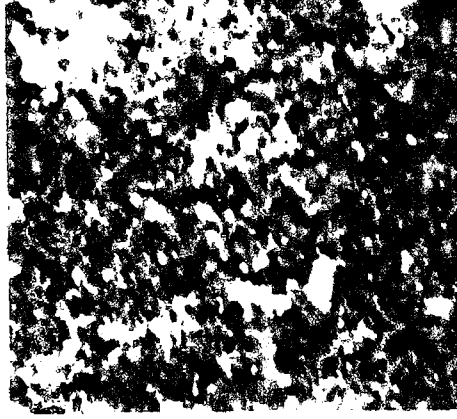
(D)

Sekil 5.41 L-26 Numunesinin Farklı Sıcaklıklarda
Çekilmiş Fotoğrafları

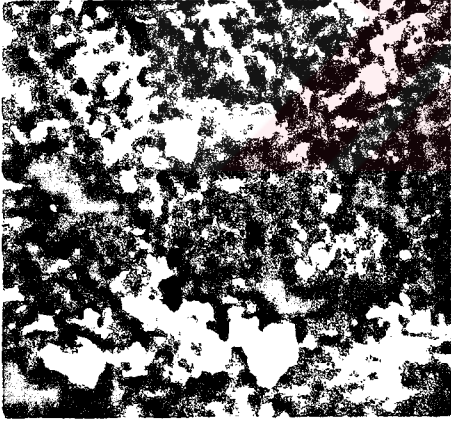
A) Orjinal Numune B) 1053 K C) 1313 K
D) 1683 K



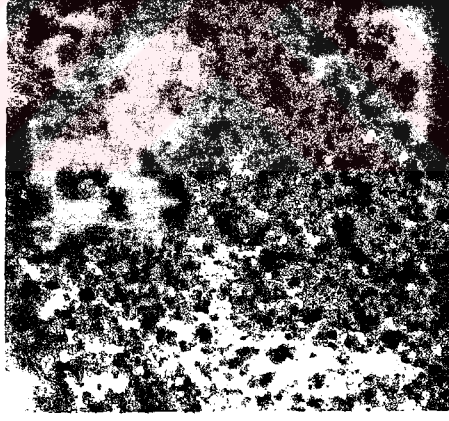
(A)



(B)



(C)



(D)

Sekil 5.42 L-10 Numunesinin Farklı Sıcaklıklarda
Çekilmiş Fotoğrafları

A) Orijinal Numune B) 1073 K C) 1223 K
D) 1693 K

SONUÇLAR

Türkiye'nin değişik yörelerinden toplanmış olan 36 kireçtaşı ve 6 dolomit numunesinin kullanıldığı bu çalışmanın genel sonuçları aşağıdaki gibi özetlenebilir:

1) Kireçtaşı ve dolomit numunelerinin yığın yoğunluğu, kalsinasyon sıcaklığının yükselmesi ile azalmakta ve bir minimumdan sonra sinterleşmenin etkisiyle tekrar artmaktadır.

2) Numunelerin toplam gözenek hacmi, kalsinasyon sıcaklığının yükselmesi ile artmakta ve bir maksimuma ulaştıktan sonra sinterleşmenin etkisiyle azalmaktadır

3) Kalsinasyon ortamındaki karbon dioksit derişiminin de kireçtaşı ve dolomit numunelerinin toplam gözenek hacmine etkisi vardır.

4) Kireçtaşı numunelerinin toplam gözenek hacminin en yüksek değerine ulaştığı sıcaklık, kuru hava atmosferinde genellikle 1123 K, kuru hava + karbon dioksit atmosferinde ise 1173 K'dir. Dolomit numunelerinin toplam gözenek hacminin en yüksek değerine ulaştığı sıcaklık, kuru hava atmosferinde genellikle 1073 K, kuru hava + karbon dioksit atmosferinde ise 1123-1173 K'dir.

5) Kireçtaşı ve dolomit numunelerinin toplam yüzey alanları ile ortalama gözenek yarıçapları da, kalsinasyon sıcaklığı ve ortamdaki karbon dioksit derişiminden önemli ölçüde etkilenmektedir; karbon dioksit'in varlığı daha büyük gözeneklerin oluşmasına neden olmaktadır.

6) Numunelerin sinterleşmesinin başladığı sıcaklıklarda, toplam yüzey alanlarında azalma olurken, ortalama gözenek yarıçaplarında artış olmaktadır.

7) Kireçtaşı ve dolomit numunelerinin kalsinasyon başlama ve bitiş sıcaklıkları numuneden numuneye değişmektedir; ayrıca, karbon dioksit'in varlığı da bu sıcaklıkları etkilemektedir.

8) Kireçtaşı numunelerinin kalsinasyon başlama sıcaklıkları, azot atmosferinde 893-965 K, kuru hava + karbon dioksit atmosferinde 1071-1109 K aralığında değişmektedir. Kalsinasyon bitiş sıcaklıkları ise azot atmosferinde 1148-1169 K, kuru hava + karbon dioksit atmosferinde 1184-1216 K sıcaklık aralığında değişmektedir.

9) Dolomit numunelerinin kalsinasyon başlama ve bitiş sıcaklıkları, azot atmosferinde 813-922 K ve 1125-1160 K; kuru hava + karbon dioksit atmosferinde ise 858-978 K ve 1158-1177 K sıcaklık aralıklarında değişmektedir.

10) Ortamda karbon dioksit bulunması, kireçtaşı ve dolomit numunelerinin kalsinasyon tepkimesinin hızlanmasına neden olmaktadır.

11) Kireçtaşı ve dolomit numuneleri için hesaplanan kinetik değişkenler, numuneden numuneye ve kullanılan hesaplama yöntemi ile kalsinasyon gaz atmosferine göre değişmektedir.

12) Kireçtaşı numunelerinin azot atmosferinde gerçekleştirilen kalsinasyon tepkimeleri için Coats-Redfern ve Zsakò yöntemlerinin uygulanması sonucunda genellikle,

$f(\alpha)=(1-\alpha)^n$ ($n=1/3; 0$) ve $f(\alpha)=2 \cdot (1-\alpha)^{1/2}$; Horowitz-Metzger ve Dharwadkar-Karkhanavala yöntemlerinin uygulanması sonucunda ise, $f(\alpha)=(1-\alpha)^n$ ($n=1/3; 1/2$) ve $f(\alpha)=2 \cdot (1-\alpha)^{1/2}$ fonksiyonları uygun kinetik modeller olarak belirlenmiştir.

13) Hemen hemen tüm kireçtaşı numunelerinin kuru hava + karbon dioksit atmosferinde gerçekleştirilen kalsinasyon tepkimeleri için, $f(\alpha)=(1-\alpha)$ fonksiyonunun uygun kinetik model olduğu görülmüştür.

14) Freeman-Carroll yönteminin kireçtaşlarının kalsinasyon tepkimelerine uygulanması sonucunda saptanan korelasyon katsayıları, bazı numuneler için, diğer dört yönteme oranla daha düşüktür.

15) Kireçtaşı ve dolomit numunelerinin kuru hava + karbon dioksit atmosferindeki kalsinasyon tepkimeleri için hesaplanan aktivasyon enerjileri, azot atmosferi için hesaplanana oranla daha büyüktür.

16) Dolomit numunelerinin magnezyum karbonat bileşeninin azot atmosferindeki ayrışma tepkimesi için en uygun kinetik modeller şunlardır: $f(\alpha)=(1-\alpha)^n$ ($n=0; 2$) ve $f(\alpha)=[-\ln(1-\alpha)]^{-1}$

17) Dolomit numunelerinin magnezyum karbonat bileşeninin kuru hava + karbon dioksit atmosferindeki ayrışma tepkimesi için en uygun model, genellikle, $f(\alpha)=(1-\alpha)^2$ şeklindedir.

18) Dolomit numunelerinin kalsiyum karbonat bileşeninin azot atmosferindeki ayrışma tepkimesi için en uygun kinetik modeller şunlardır: $f(\alpha)=(1-\alpha)^n$ ($n=1/2; 0$); $f(\alpha)=[-\ln(1-\alpha)]^{-1}$ ve $f(\alpha)=(3/2) \cdot [(1-\alpha)^{-1/3}-1]^{-1}$

19) Dolomit numunelerinin kalsiyum karbonat bileşeninin kuru hava + karbon dioksit atmosferindeki ayrışma tepkimesi için en uygun kinetik modeller, $f(\alpha)=(1-\alpha)^n$ ($n=2; 0$) ve $f(\alpha)=[-\ln(1-\alpha)]^{-1}$ şeklindedir.

20) Freeman-Carroll yöntemi, dolomitlerin magnezyum ve kalsiyum karbonat bileşenlerinin ayrışma tepkimelerinin kinetik hesaplamalarında kullanılmaya uygun değildir.

21) Kireçtaşları ile dolomit numunelerinin magnezyum karbonat bileşeninin kalsinasyonu için kimyasal kinetik modeller uygundur.

22) Dolomitlerin kalsiyum karbonat bileşeninin kalsinasyonu için kimyasal kinetik ve difüzyon modeller uygundur.

23) Kireçtaşı numunelerinin sülfatasyon yüzdeleri % 50-90, dolomit numunelerinininki ise % 40-60 arasında değişmektedir.

24) Kireçtaşı numunelerinin bir miligram'ının tuttuğu kükürt trioksit miktarı 0.381-0.680 mg; dolomit numunelerinininki ise 0.321-0.498 mg arasında değişmektedir.

25) Kireçtaşı ve dolomit numunelerinin tuttuğu kükürt trioksit miktarı, toplam gözenek hacminin büyümesi ile artmaktadır.

26) Kireçtaşı ve dolomit numunelerinin "en geçerli gözenek yarıçapı" ile tuttukları kükürt trioksit miktarı arasında doğru orantılı bir ilişki vardır.

27) Kireçtaşı numunelerinin sülfatasyon başlangıç hızı tepkime sıcaklığının yükselmesiyle artmaktadır.

28) Sorbentin gözenek boyutunun küçük olması, sülfatasyon sırasında difüzyonun kimyasal tepkimeye oranla daha etkin olmasına neden olmaktadır.

29) Kalsiyum oksit'in sülfatasyon tepkimesi, "Tepkimeye Girmemiş Büzülen Çekirdek Modeli" ile tanımlanabilmektedir.

30) Kalsiyum oksit'in sülfatasyon tepkimesinde başlangıçta kimyasal tepkime, daha sonra ise oluşan ürün tabakasından difüzyon, tepkime hızını kontrol etmektedir.



KAYNAKLAR

- [1] ARIÖGLU, E., ÖKTEN, G., Avrupa Ülkeleri Linyit Madenciliği ve Türkiye, Hacettepe Üniversitesi 20. Yıl Sempozyumu, Maden Mühendisliği Bölümü, Beytepe, Kasım 1989.
- [2] KÜÇÜKBAYRAK, S., Farklı Kükürt Giderme Yöntemlerinin Çeşitli Türk Linyitlerine Uygulanması, Doktora tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enst., (1984).
- [3] CROSS, F.L., Handbook on Air Pollution Control, Technomic Publ. Co., Conn., (1974).
- [4] TOMANY, J.P., Air Pollution: The Emissions, the Regulations and the Controls, Amer. Elsevier Co., New York. (1975).
- [5] PAINTER, D.E., Air Pollution Technology, Pitt. Technical Institute, Greenville, North Carolina, Reston Publishing Company. (1974).
- [6] O'NEILL, E.P., KEAIRNS, D.L., Selection of Calcium Based Sorbents for High-Temperature Fossil Fuel Desulfurization, A.I.Ch.E. Symposium Series, Vol.73, No.161, pp. 100-107, (1977).
- [7] SQUIRES, A.M., Cyclic Use of Calcined Dolomite, Advances in Chemistry, Fuel Gasification (ACS), Vol.69, pp. 205-229, (1967).
- [8] PERKINS, H.C., Air Pollution, Mc Graw-Hill Book Company, New York, pp.277-280, (1974).
- [9] STRAUSS, W., Air Pollution Control, John Wiley and Sons, Inc., New York, Part I., pp. 139-140, (1971).
- [10] YEBOAH, Y.D., LONGWELL, J.P., HOWARD, J.B., PETERS, W.A., Effect of Calcined Dolomite on the Fluidized Bed Pyrolysis of Coal, Ind.Eng. Chem. Process Des. Dev., Vol.19, No.4, pp. 646-653, (1980).
- [11] BROTHERS, J.A., STORZOMSKI, J.J., Reaction of Pyritic Sulfur in Coal With Lime and Calcined Dolomite During the Coking Process, Fuel, vol.55, No.4, pp.18-27, (1976).

- [12] ATSUKAWA, M., MISHIMOTO, Y., MATSUMOTO, K., Mitsubishi Heavy Industries Ltd. Technical Review, No.2, p.134, (1965).
- [13] PEARSON, J.L., NONHEBEL, G., ULANDER, P.H.N., J.Inst. Fuel, No.8, p.119, (1935).
- [14] STRAUSS, W., Industrial Gas Cleaning, Pergamon Press, New York, pp.96-103, (1966).
- [15] MUNZNER, H., BONN, B., Sulfur Capturing Effectivity of Limestones and Dolomites in Fluidized Bed Combustion, 6 th. Int. Conf. pp.997-1003, (1980).
- [16] MERİCBOYU, A.E., KÜÇÜKBAYRAK, S., DÜRÜS, B., KADIOĞLU, E., Size Reduction and Elutration Rates of Natural Sorbents During Fluidization, Int. J. Storing, Handling and Processing Powder, Vol.1, No.4, pp.373-376, (1989).
- [17] DÜRÜS, B., KÜÇÜKBAYRAK, S., MERİCBOYU, A.E., KADIOĞLU, E., Particle Size Reduction of Natural Sorbent Materials due to Thermal Shock and Calcination, Int. J. Storing, Handling and Processing Powder, Vol.2, No.1, pp.31-35, (1990).
- [18] BOYNTON, R.S., Chemistry and Technology of Lime and Limestone, John Wiley and Sons., Inc., Second Edition, New York, pp.7-190, (1980).
- [19] GROUT, F.F., Petrography and Petrology, Mc Graw-Hill Company, New York, (1932).
- [20] BETECHTIN, A.G., Deutsche Redaktion: Leutwein, H.F., SOMER, M., PRESCHER, H., TÖLLE, H., Lehrbuch der Speziellen Mineralogie, Porta-Verlag, München, pp.346-356, (1957).
- [21] OTHMER, K., Encyclopedia of Chemical Technology, Vol.14, Third Edition, John Wiley and Sons., Inc., New York, pp.343-381, (1978).
- [22] KRAUS, E.H., HUNT, W.F., RAMSDELL, L.S., Mineralogy an Introduction to the Study of Minerals and Crystals, New York, pp.325-351, (1959).
- [23] KRAUS, E.H., HUNT, W.F., Tables for the Determination of Minerals, Mc Graw-Hill Company, New York, pp.84-231, (1930).
- [24] KÖHLER, A., Das Bestimm der Minerale, Springer-Verlag, Wien, pp.93-99, (1949).

- [25] KLEBER, W., BOUVIER, H., Tabellen zum Bestimmen von Mineralien nach ausseren Kennzeichen, Co. Verlag, Bonn, pp.90-93, (1948).
- [26] NIGGLI, P., NIGGLI, E., Gesteine und Minerallagerstätten, Verlag Birk häuser, Basel, pp.440-449, (1952).
- [27] DEER, W.A., HOWIE, R.A., ZUSSMAN, J., Rock Forming Minerals, Vol.5, Non Silicates, Longman Group Ltd., London, pp.(230-238)-(279-288), (1962).
- [28] BATHURST, R.G.C., Carbonate Sediments and Their Diagenesis, Elsevier Publishing Company, Amsterdam, pp.238-239, (1971).
- [29] WILLIAMS, H., TURNER, F.J., GILBERT, C.M., Petrography, W.H., Freeman and Company, San Francisco, pp.349-356, (1955).
- [30] KLOCKMANN, F., Lehrbuch der Mineralogie, Verlag von Ferdinand Enke, Stuttgart, pp.394-399, (1903).
- [31] Türkiye Maden Envanteri M.T.A. Yayınlarından, No.179, pp.36-74, Ankara, (1980).
- [32] APAYDIN, N., ERSECEN, N., Türkiye'nin Bilinen Maden ve Mineral Kaynakları, M.T.A. Enstitüsü Plan ve Koordinasyon Dairesi Türkiye Maden Envanter Servisi, pp.24-46, Ankara, (1981).
- [33] Türkiye Madencilik Faaliyetleri ve İstatistikleri, M.T.A. Yayınlarından, No.140, pp.30-567, (1957).
- [34] ULLMANN, S., Encyklopädie der Technischen Chemie, Verlag Chemie, Weinheim, Band.13, pp.497-500, (1977).
- [35] JOHNSTON, J., J. Amer. Chem. Soc., Vol.32, p.938, (1910), (Kaynak 18).
- [36] MITCHELL, J., J. Amer. Chem. Soc., Vol.123, p.1055, (1923), (Kaynak 18).
- [37] MARC and SIMEK, Z. Anorg. Chem., Vol.82, p.17, (1913), (Kaynak 18).
- [38] AZBE, V.J., Rock Prod., p.68, (Sept. 1944), (Kaynak 18).
- [39] BOLE and SHAW, J. Amer. Ceram. Soc., Vol.5, p.817, (1922), (Kaynak 18).
- [40] AZBE, V.J., ASTM Symposium on Lime, p.15, (1939), (Kaynak 18).

- [41] HEDIN, R., Changes Occurring in the Limestone During Heating Before Calcination, Swed. Cem. Conc. Res. Inst. Bull., 23, p.34. (1954), (Kaynak 18).
- [42] FOSTER, R.S., M.I.T. Research Report to the National Lime Association, (1946), (Kaynak 18).
- [43] HEDIN, R., Investigation of the Lime Burning Processes, Swed. Cem. Conc. Res. Inst. Bull., 32, (1960). Condensation in "Structural Processes in the Dissociation of CaCO_3 " (Azbe Award No.2), Nat. Lime Ass. Bull.(1961), (Kaynak 18).
- [44] MURRAY, J., FISCHER, H., SABEAN, D., Proc. ASTM, 1263 (1950), (Kaynak 18).
- [45] MURRAY, J.A., Summary of Fundamental Research on Lime, National Lime Association, 1956, (Kaynak 18).
- [46] RAY, K.W. and MATHERS, F.C., I.E.Chem., 20, pp.415-419, (1928), (Kaynak 18).
- [47] MURRAY, J.A., et al., J. Amer. Ceram. Soc., 37, No.7, pp.323-328, (1954), (Kaynak 18).
- [48] MAYER, R., STOWE, R., Physical Characterization of Limestone and Lime (Azbe Award No.4A), National Lime Association, (1964), (Kaynak 18).
- [49] MUNZNER, H., BONN, B., SCHILLING, H.D., Reduction of Sulphur Dioxide Emission by Addition of Limestone in Fluidized Bed Combustion, Ger.Chem., Eng., No.8, pp.104-112, (1985).
- [50] KISSINGER, H.E., Reaction Kinetics in DTA, Analytical Chemistry, 29, pp.1702-1706, (1957).
- [51] WENTLANDT, W.WM., Thermal Analysis, John Wiley and Sons, Inc., Third Edition, New York, p.9, pp.57-83, (1986).
- [52] KEATTCH, C.J., DOLLIMORE, D., An Introduction to Thermogravimetry, Sec.Ed., Heyden, London, pp.41-47, (1975).
- [53] FLYNN, G.H., WALL, L.A., J. Res. Nat. Bur. Stand., A70, p.487, (1960).
- [54] DOYLE, C.D., J. Appl. Polymer Sci., 5, p.285, (1961), 6, p.639, (1962).

- [55] HOROWITZ, H.H., METZGER, G., A New Analysis of Thermogravimetric Traces, Anal. Chem., 35, pp.1464-1468, (1923).
- [56] COATS, A.W., REDFERN, J.P., Kinetic Parameters From Thermogravimetric Data, Nature, Vol.201, p.68, (1964).
- [57] OZAWA, T., Bull. Chem. Soc. Japan, 38, p.1881, (1965).
- [58] OZAWA, T., J. Thermal Anal., 2, p.301, (1970).
- [59] ARCHER, B.N.N., BRINDLEY, G.W. and SHARP, J.H., Proc. Int. Clay Conf., Vol.1, p.67, Jerusalem, (1966).
- [60] SHARP, J.H., WENTWORTH, S.A., Kinetic Analysis of Thermogravimetric Data, Anal. Chem., Vol.41, pp.2060-2062, (1969).
- [61] FREEMAN, E.S., CARROLL, B., The Application of Thermoanalytical Techniques to Reaction Kinetics. The Thermogravimetric Evaluation of the Kinetics of the Decomposition of Calcium Oxalate Monohydrate, J. Phy. Chem., Vol.62, pp.394-397, (1958).
- [62] DHARWADKAR, S.R., KARKHANAVALA, M.D., Calculation of Activation Energy of Decomposition Reactions From Thermogravimetric Analysis, Thermal Analysis, Vol.II, Academic Press, New York, pp.1049-1059, (1969) (SCHWENKER, Jr., GARN, P.D., Eds.).
- [63] ZSAKO, J., J. Therm. Anal., 8, p.593, (1975).
- [64] ZSAKO, J., ZSAKO, Jr.J., J. Therm. Anal., 19, p.333, (1980).
- [65] DOYLE, C.D., Nature, Vol.207, p.290, (1965).
- [66] SENUM, G.I., YANG, R.T., J. Therm. Anal., 11, p.445, (1977).
- [67] BONN, B., MUNZNER, H., Sulphur Capture With Limestones in Fluidized Bed Combustion, Fluidized Comb. Systems and Applications, Proceedings of the Institute of Energy's Int. Conf. in London, pp.1-7, Nov. (1980).
- [68] LEE, D.D., GEORGAKIS, C., A Single Particle Size Model for Sulfur Retention in Fluidized Bed Combustion, A.I.Ch.E. Journal, Vol.27, No.3, pp.472-481, (1981).

- [69] JOHNSON, I., SHEARER, J., SNYDER, R., VOGEL, G.J., Factors Limiting Limestone Utilization Efficiency in Fluidized Bed Combustors, 13 th. Energy Conv. Eng. Conf., Vol.1, pp. 523-528, (1978).
- [70] LALLAI, A., MURA, G., VIOLA, A., GIOGIA, F., Removal of Sulfur During the Combustion of Coal by Adding Limestone, Inter. Chem. Eng., Vol.19, No.3, pp.445-453, (1979).
- [71] REID, W.T., Basic Factors in the Capture of Sulfur Dioxide by Limestone and Dolomite, J. Eng. for Power, Trans. ASME, Ser.A, Vol.92, p.11, (1970).
- [72] FIELDS, R.B., BURDETT, N.A., DAVIDSON, J.F., Reaction of Sulfur Dioxide with Limestone Particles: The Influence of Sulfur Trioxide, Trans. I. Chem. Eng., Vol.57, pp.276-280, (1979).
- [73] HATFIELD, J.D., DIM, Y.K., MULLINS, R.C., Mc CLELLAN, G.H., Investigation of the Reactivities of Limestone to Remove Sulfur Dioxide From Flue Gas, NTIS Publication No.PB 202,407, (1970).
- [74] CHRISTMAN, P.G., EDGAR, T.F., The Kinetics and Product Distribution of the $\text{CaO}_{(s)}/\text{SO}_{2(g)}$ Reaction, Proceedings of 75 th. Annual A.I.Ch.E. Meeting, New Orleans, (1981).
- [75] INGRAHAM, T.R., MARIER, P., Mechanism of the Absorption of SO_2 by Limestone, J. Air Pollution Control Association, Vol.21, No.6, p.347, (1971).
- [76] POTTER, A.E., Sulfur Oxide Capacity of Limestones, Amer. Ceram. Soc. Bull., Vol.48, pp.855-858, (1969).
- [77] FALKENBERRY, H.L., SLACK, A.V., SO_2 Removal by Limestone Injection, Chem. Eng. Prog., Vol.65, No.12, pp.61-66, (1969).
- [78] BORGWARDT, R.H., HARVEY, R.D., Properties of Carbonate Rocks Related to SO_2 Reactivity, Environ. Sci. Tech., Vol.6, No.4, pp.350-360, (1972).
- [79] Mc CLELLAN, G.H., HUNTER, S.R., SCHEIB, R.M., X-Ray and Electron Microscope Studies of Calcined and Sulfated Limestones, In the Reaction Parameters of Lime, Spec. Tech. Publ., No.472, Amer. Soc. For Testing and Materials, pp.32-66, New York, (1970).

- [80] BORGWARDT, R.H., Kinetics of the Reaction of SO_2 with Calcined Limestone, Environ. Sci. Tech., Vol.4, pp.56-63, (1970a).
- [81] HARTMAN, M., Sulfur Dioxide Reactivity of Commercial Limestones, Collect. Czech. Chem. Commun., Vol.40, pp.1466-1477, (1975).
- [82] HARTMAN, M., PATA, J., COUGHLIN, R.W., Influence of Porosity of Calcium Carbonates on Their Reactivity with Sulfur Dioxide, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., Vol.17, No.4, (1978).
- [83] BURDETT, N.A., The Mechanism of the Sulphation of Limestone During Fluidized Bed Desulfurisation, Fluidized Combustion: Systems and Applications, Proc. of the Inst. of Energ., Int. Conf. in London, (Nov. 1980).
- [84] BHATIA, S.K., Analysis of Distributed Pore Closure in Gas-Solid Reactions, A.I.Ch.E. Journal, Vol.31, No.4, pp.642-648, 1985.
- [85] CHROSTOWSKI, J.W., GEORGAKIS, C., A Pore Plugging Model for Gas-Solid Reactions, ACS Symposium, Series, No.65, pp.225-230, (1978).
- [86] GEORGAKIS, C., CHANG, C.W., SZEKELY, J., A Changing Grain Size Model for Gas-Solid Reactions, Chem. Eng. Science, Vol.34, pp.1072-1075, (1979).
- [87] RAMACHANDRAN, P.A., SMITH, J.M., A Single-Pore Model for Gas-Solid Noncatalytic Reactions, A.I.Ch.E. Journal, Vol.23, No.3, pp.353-361, (1977).
- [88] CIAMBELLI, P., LUCARELLI, D., VALENTINO, R., Sulphur Dioxide Reactivity of Carbonate Rocks, 3. Influence of Porosity and Purity of Sorbents, Fuel, Vol.64, pp.816-820, (1985).
- [89] SOTIRCHOS, S.V., YU, H.C., Mathematical Modelling of Gas-Solid Reactions with Solid Product, Chem. Eng. Sci., Vol.40, p.2039, (1985).
- [90] YU, H.C., SOTIRCHOS, S.V., A Generalized Pore Model for Gas Solid Reactions with Pore Closure Behaviour, A.I.Ch.E. Journal, Vol.33, p.382, (1987).
- [91] PIGFORD, R.L., SLIGER, G., Rate of Diffusion Controlled Reaction Between a Gas and a Porous Solid Sphere, Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev., Vol.12, pp.85-91, (1973).

- [92] BHATIA, S.K., PERLMUTTER, D.D., The Effect of Pore Structure on Fluid-Solid Reactions: Application to the SO_2 -Lime Reaction, A.I.Ch.E. Journal, Vol.27, pp.226-234, (1981).
- [93] BORGWARDT, R.H., BRUCE, K.R., Effect of Specific Surface Area on the Reactivity of CaO with SO_2 , IERL-RTP Paper, Research Triangle Park, NC, (1984).
- [94] SNOW, M.J.H., LONGWELL, J.P., SAROFIM, A.F., Direct Sulfation of Calcium Carbonate, Ind. Eng. Chem. Res., Vol.27, No.2, pp.268-273, (1988).
- [95] KIM, H., PARK, D., Reactivity of Calcined Limestone and Dolomite with Sulfur Dioxide, Korean J. Chem. Eng., 4 (2), pp.143-148, (1987).
- [96] SZEKELY, J., EVANS, J.W., A Structural Model for Gas-Solid Reactions with a Moving Boundary, Chem. Eng. Sci., Vol.25, pp.1091-1107, (1970).
- [97] SZEKELY, J., EVANS, J.W., A Structural Model for Gas-Solid Reactions with a Moving boundary II. The Effect of Grain Size, Porosity and Temperature on the Reaction of Porous Pellets, Chem. Eng. Sci., Vol.20, pp.1901-1913, (1971).
- [98] BHATIA, S.K., PERLMUTTER, D.D., A Random Pore Model for Fluid-Solid Reactions: I. Isothermal, Kinetic Control A.I.Ch.E. Journal, Vol.26, pp.379-386, (1980).
- [99] BHATIA, S.K., PERLMUTTER, D.D., A Random Pore Model for Fluid-Solid Reactions: II. Diffusion and Transport Effects, A.I.Ch.E. Journal, Vol.27, pp.247-254, (1981).
- [100] BHATIA, S.K., PERLMUTTER, D.D., Effect of Product Layer on the Kinetics of the CO_2 -Lime Reaction, A.I.Ch.E. Journal, Vol.29, pp.79-86, (1983).
- [101] SIMONS, G.A., GARMAN, A.R., BONI, A.A., The Kinetic Rate of SO_2 Sorption by CaO, A.I.Ch.E. Journal, Vol.33, pp.211-217, (1987).
- [102] HARTMAN, M., TRNKA, O., Influence of Temperature on the Reactivity of Limestone Particles with Sulfur Dioxide, Chem. Eng. Sci., Vol.35, pp.1189-1194, (1980).

- [103] HARTMAN, M., HEJNA, J. and BERAN, Z., Application of the Reaction Kinetics and Dispersion Model to Gas-Solid Reactors for Removal of Sulfur Dioxide from Flue Gas, Chem. Eng. Sci., Vol.34, pp.475-483, (1979).
- [104] HARTMAN, M., Comparison of Various Carbonates as Absorbents of Sulfur Dioxide from Combustion Gases, Int. Chem. Eng., Vol.18, No.4, p.712, (1978 b).
- [105] HARTMAN, M., COUGHLIN, R.W., Reaction of Sulfur Dioxide with Limestone and the Grain Model, A.I.Ch.E. Journal, Vol.22, No.3, pp.490-497, (1976).
- [106] HARTMAN, M., COUGHLIN, R.W., Reaction of Sulfur Dioxide with Limestone and the Influence of Pore Structure, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., Vol.13, No.3, pp.248-253, (1974).
- [107] DOGU, T., The Importance of Pore Structure and Diffusion in the Kinetics of Gas-Solid Noncatalytic Reactions: Reaction of Calcined Limestone with SO_2 , Chem. Eng. J., Vol.21, pp.213-222, (1981).
- [108] SZEKELY, J., EVANS, J.W., SONN, H.Y., Gas Solid Reactions, 1st ed., Academic Press, New York, Chapters 3-4, (1976).
- [109] LEVENSPIEL, O., Chemical Reaction Engineering, John Wiley Sons, Inc., New York, (1972).
- [110] HAJALIGOL, M.R., LONGWELL, J.P., SAROFIM, A.F., Analysis and Modelling of the Direct Sulfation of CaCO_3 , Ind. Eng. Chem. Res., Vol.27, No.12, pp.2203-2210, (1988).
- [111] SHAABAN, A.F., Determination of the Kinetic Parameters of the Reaction Between SO_2 and CaO Using the Thermogravimetric Technique, Thermochim. Acta, 180, pp.9-21, (1991).
- [112] Annual Book of ASTM Standards, Part 13, Method C-25-72, (1977).
- [113] Merck Reagents, Complexometric Assay Methods with Titriplex, pp.(30-47).(72-73), (1982).
- [114] WASHBURN, E.W., Physical Review, 17, p.273, 1921.
- [115] COUTURIER, M.F., SO_2 Removal in Fluidized Bed Combustors, Ph.D. Thesis, Queen's Univ., Kingston, Canada, (1986).

- [116] CHATIKAVANIJ, P., The Effect of Sintering Conditions on the Pore Structure of Lime, M.Sc. Thesis. University of New Brunswick, Fredericton, Canada, (1986).
- [117] BAGCHI, T.P, SEN, P.K., Combined Differential and Integral Method for Analysis of Non-Isothermal Kinetic Data, *Thermochim. Acta*, 51, pp.175-189, (1981).
- [118] CRIADO, J.M., ORTEGA, A., GOTOR, F., Correlation Between the Shape of Controlled-Rate Thermal Analysis Curves and the Kinetics of Solid-State Reactions, *Thermochim. Acta*, 157, pp.171-179, (1990).
- [119] ROMERO, A., CALVO, E.G., LETON, P., ARRANZ, M.A., A Differential Method for Kinetics of Non-Isothermal Solid Decomposition, *Thermochim. Acta*, 182, pp.235-241, (1991).
- [120] POPESCU, C., ALEXANDRESCU, R., MORJAN, I., POPESCU, M., Solid Decomposition Reactions Induced by Laser: The Use of a Non-Isothermal Kinetic Model, *Thermochim. Acta*, 184, pp.73-80, (1991).
- [121] CARP, O., SEGAL, E., BASIC Program to Discriminate Among Mechanisms of Solid-Gas Decomposition, *Thermochim. Acta*, 185, pp.111-127, (1991).
- [122] GALAGHER, P.K., JOHNSON, Jr., D.W., Kinetics of the Thermal Decomposition of CaCO_3 in CO_2 and Some Observations on the Kinetic Compensation Effect, *Thermochim. Acta*, 14, pp.255-261, (1976).
- [123] ZSAKO, J., ARZ, H.E., Kinetic Analysis of Thermogravimetric Data, VII. Thermal Decomposition of Calcium Carbonate, *J. Thermal Analysis*, Vol.6, pp.651-656, (1974).
- [124] GARN, P.D., An Examination of the Kinetic Compensation Effect, *J. Thermal Analysis*, Vol.7, pp.475-478, (1975).
- [125] AGRAWAL, R.K., The Compensation Effect, a Fact or a Fiction, *J. Thermal Analysis*, Vol.35, pp.909-917, (1989).
- [126] ELDER, J.P., REDDY, V.B., The Kinetics of the Thermal Degradation of Calcium Carbonate, *J. Thermal Analysis*, Vol.31, pp.395-405, (1986).

- [127] CALDWELL, K.M., GALAGHER, P.K., JOHNSON, Jr., D.W.,
Effect of Thermal Transport Mechanisms on
the Thermal Decomposition of CaCO_3 ,
Thermochim. Acta, 18, pp.15-19, (1977).
- [128] PRICE, D., FATEMI, N., DOLLIMORE, D., WHITEHEAD, R.,
Mass Spectrometric Determination of Kinetic
Parameters for Solid-State Decomposition
Reactions, Part.2, Calcium Carbonate,
Thermochim. Acta, 94, pp. 313-322, (1985).
- [129] POWELL, E.K., SEARCY, A.W., The Rate and Activation
Enthalpy of Decomposition of CaCO_3 ,
Metallurgical Transactions Bull., pp. 427-
432, (1980).
- [130] FATU, D., DANIELA, A., SEGAL, E., Thermal
Decomposition of a Dolomitic Limestone
with Brucite Under Quasi-Isothermal
Conditions Using a Quasi-Isobaric Crucible
and Associated Non-Isothermal Kinetic
Parameters, Thermochim. Acta, 76,
pp.213-219. (1984).
- [131] WICKERT, K., Mitt. Ver. Grosskesselbes, Vol.83,
pp.74-82, (1963).
- [132] BERTRAND, R.R., FROST, A.C., SKOPP, A., Fluid Bed
Studies of the Limestone Based Flue Gas
Desulfurization Process, Progress Reports
9 and 10 by Esso Research and Engineering
Co. for Contract PH, pp.86-67-130, (1968).
- [133] CIUROWA, K.W., PAULIK, F., PAULIK, J., Influence
of Foreign Materials Upon the Thermal
Decomposition of Dolomite, Calcite and
Magnesite. Part III. The Effect of the
Thermal Dissociation and Sulphation
Conditions on the Capture Sulfur Dioxide,
Thermochim. Acta, 46, pp.1-8, (1981).
- [134] KUÇUKBAYRAK, S., BOERSMA, D., van den BERG, P.J.,
Freeboard Sulfur Capture in a Fluidized Bed
Combustor, Proceeding of the fifth
Engineering Foundation Conf. on Fluidiza-
tion, Elsinore, Denmark, May 18-23, (1986).
- [135] KUÇUKBAYRAK, S., BOERSMA, D., van den BERG, P.J.,
Sorbent Particle Entrainment and Sulfur
Dioxide Capture in the Freeboard of a
Fluidized Bed Combustor, VDI-Gesellschaft
Energietechnik, Verbrennung und Feuerungen,
VDI-Berichte. 574, pp.23-37, (1985).

- [136] ZARKANITIS, S., SOTIRCHOS, S.V., Pore Structure and Particle Size Effect on Limestone Capacity for SO_2 Removal, A.I.Ch.E. Journal, Vol.35, No.5, pp.821-830, (1989).
- [137] ZHENG, J., YATES, J.G., ROWE, P.N., A Model for Desulphurization with Limestone in a Fluidized Coal Combustor, Chem. Eng. Sci., Vol.37, No.2, pp.167-174, (1982).
- [138] O'NEILL, E.P., KEAIRNS, D.L., KITTLE, W.F., A Thermogravimetric Study of the Sulfation of Limestone and Dolomite-The Effect of Calcination Conditions, Thermochim. Acta, 14, pp.209-220, (1976).
- [139] STOUFFER, M.R., YOON, H., An Investigation of CaO Sulfation Mechanisms in Boiler Sorbent Injection, A.I.Ch.E. Journal, Vo.35, No.8, pp.1253-1262, (1989).

EK-A Sorbent Numunelerinin Yoğunluklarının
Porozimetre Verilerinden Hesaplanması

Sorbent numunelerinin yoğunlukları, porozimetre verilerinden yararlanılarak aşağıdaki şekilde hesaplanmıştır:

Numune ağırlığı : M_1 (g)

Numune kabı ağırlığı : M_2 (g)

Civa ile doldurulmuş numune kabı ağırlığı : M_3 (g)

Numune kabı + numune ağırlığı : $M_4 = M_1 + M_2$ (g)

İçinde numune bulunan ve civa ile doldurulmuş numune kabı ağırlığı : M_5 (g)

Civa'nın yoğunluğu : D_{Hg} (g/cc)

Civa'nın hacmi (numunesiz halde) : $V_1 = (M_3 - M_2) / D_{Hg}$ (cc)

Civa'nın hacmi (numuneli halde) : $V_2 = (M_5 - M_4) / D_{Hg}$ (cc)

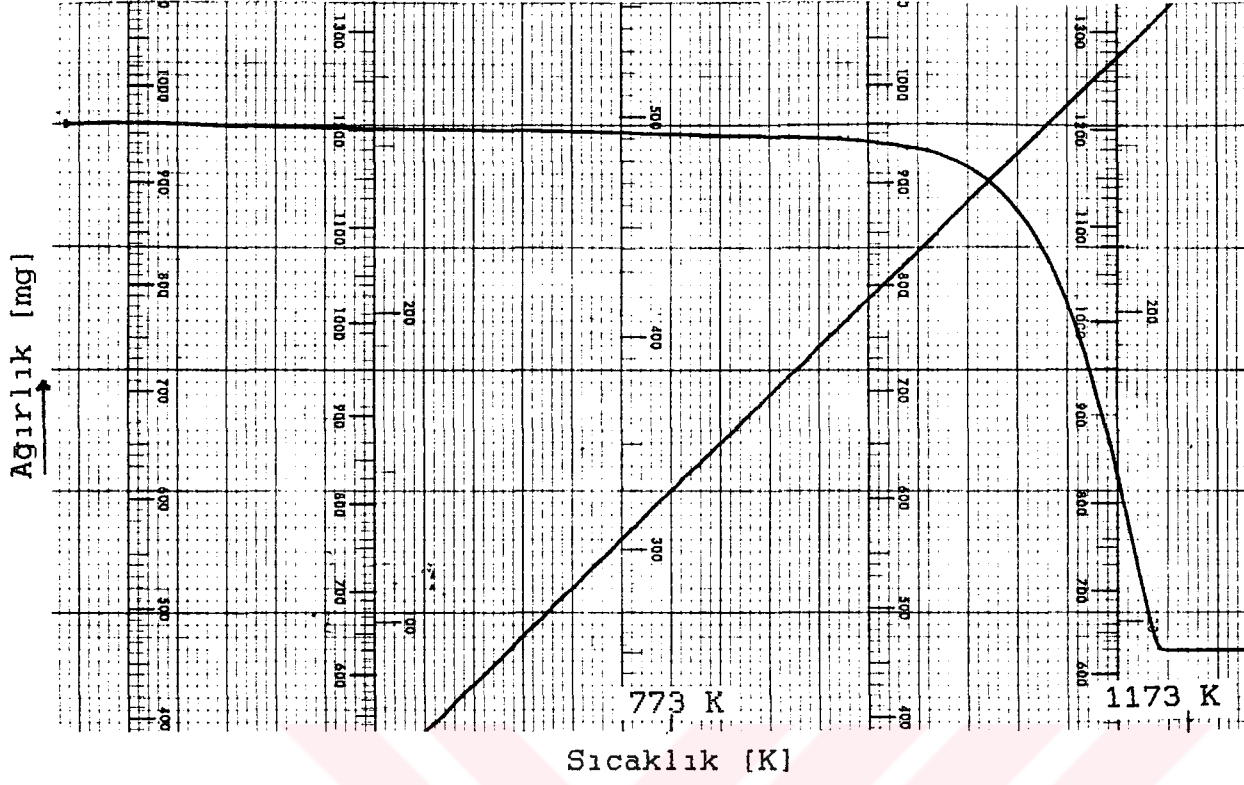
Numunenin hacmi : $V_3 = V_1 - V_2$ (cc)

Toplam gözenek hacmi : V_4 (cc)

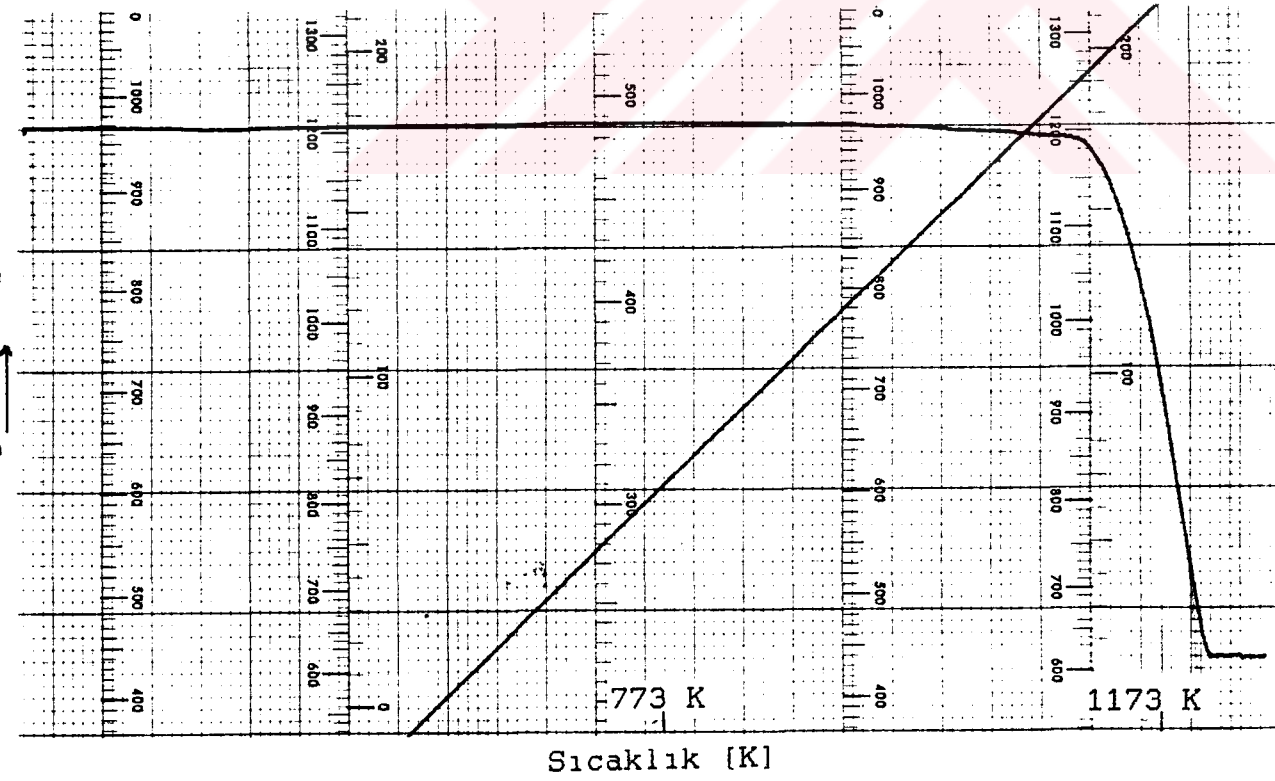
Numunenin yığın yoğunluğu = M_1 / V_3 (g/cc)

Numunenin görünür yoğunluğu = $M_1 / (V_3 - V_4)$ (g/cc)

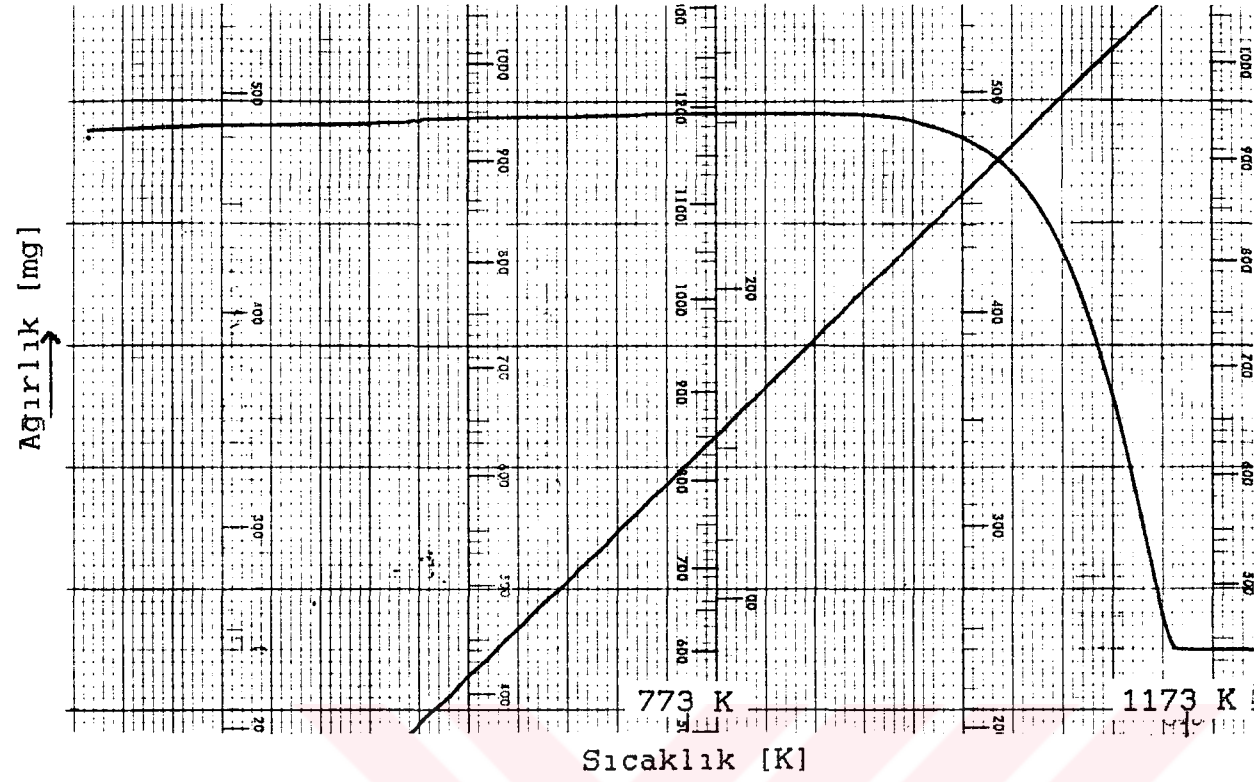
EK-B Sorbent Numunelerinin Kalsinasyon TG Egrileri
ve Kinetik Değişkenlerin Hesaplanmasında
Kullanılan Bilgisayar Programı



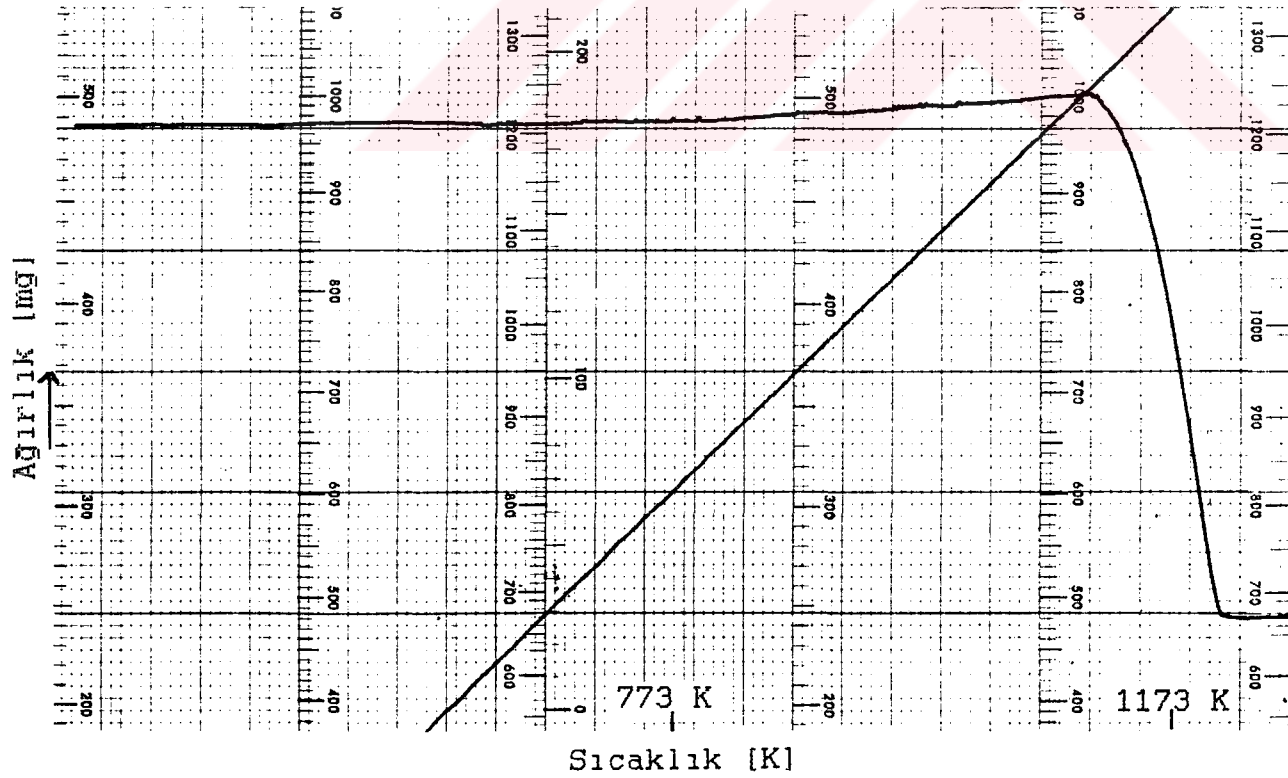
B1 L-01 Numunesinin Kalsinasyon TG Egrisi
(Azot Atmosferi)



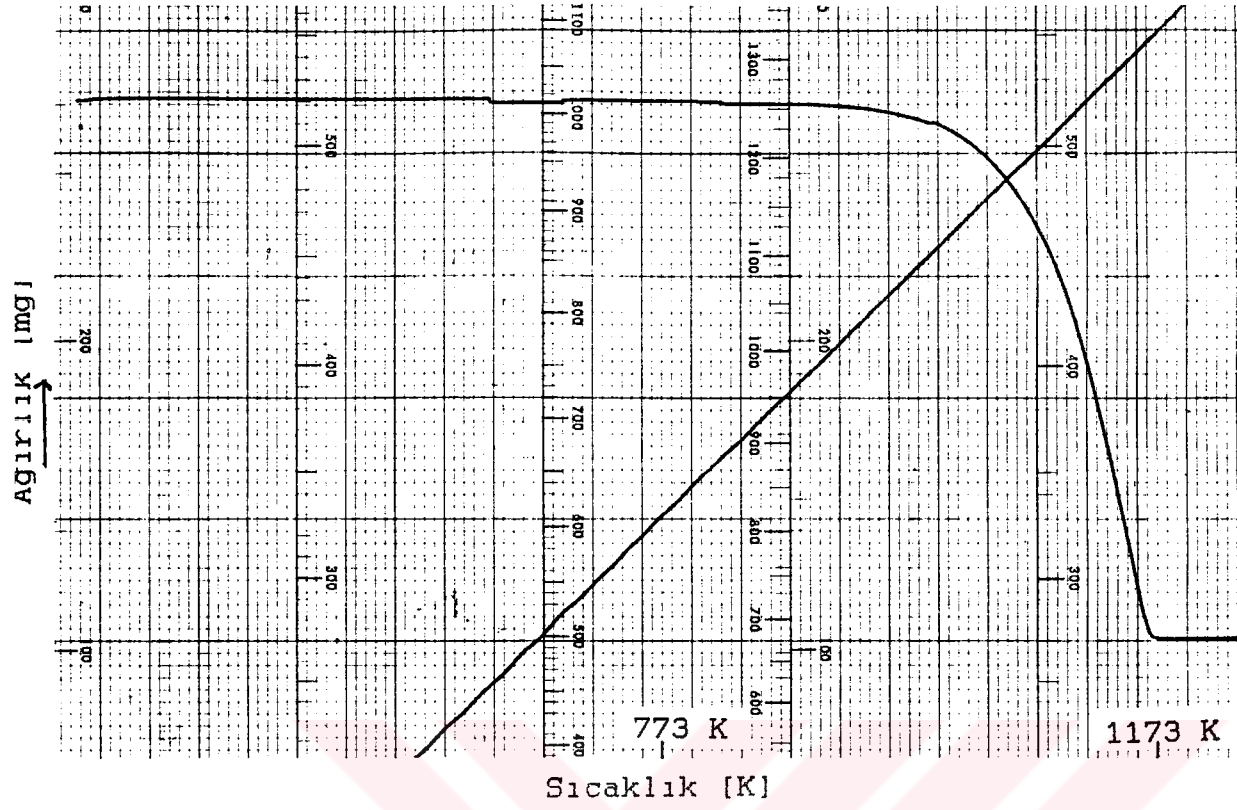
B2 L-01 Numunesinin Kalsinasyon TG Egrisi
(Kuru Hava + Karbon Dioksit Atmosferi)



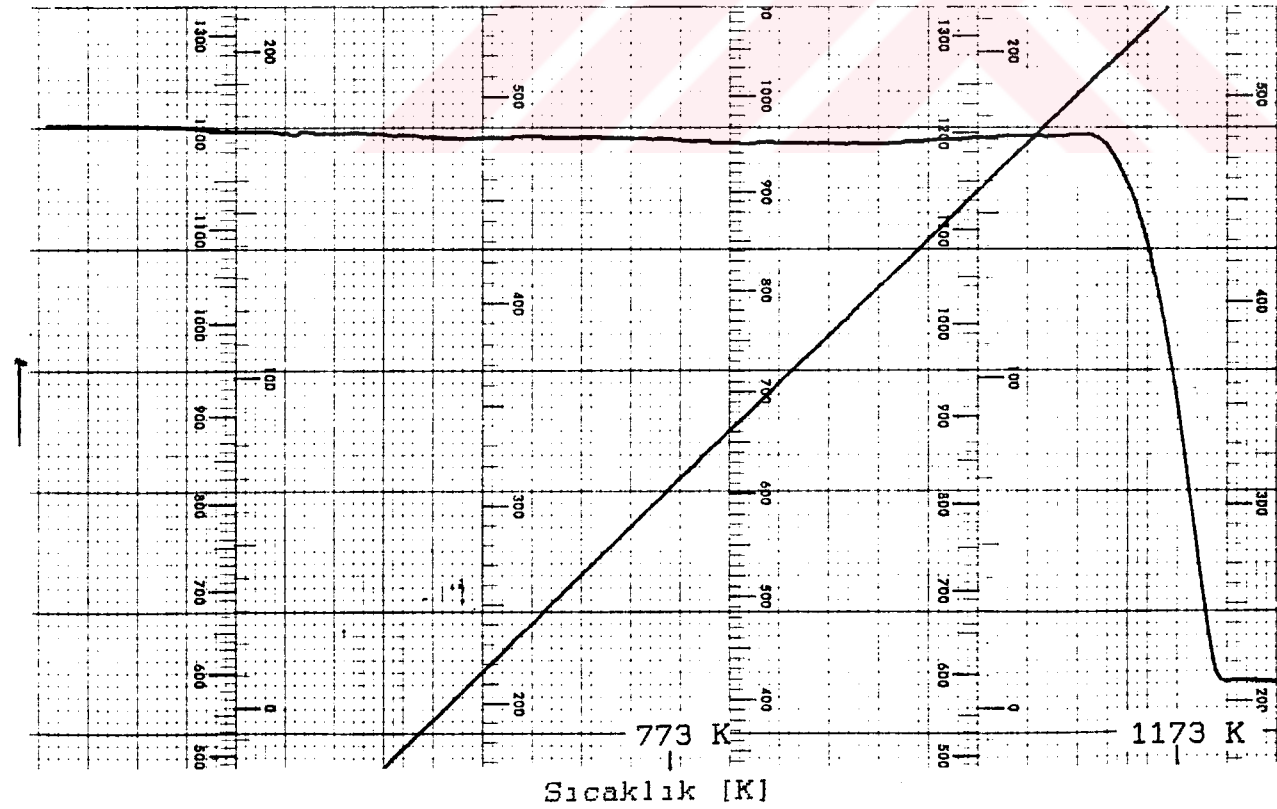
B3 L-02 Numunesinin Kalsinasyon TG Eğrisi
(Azot Atmosferi)



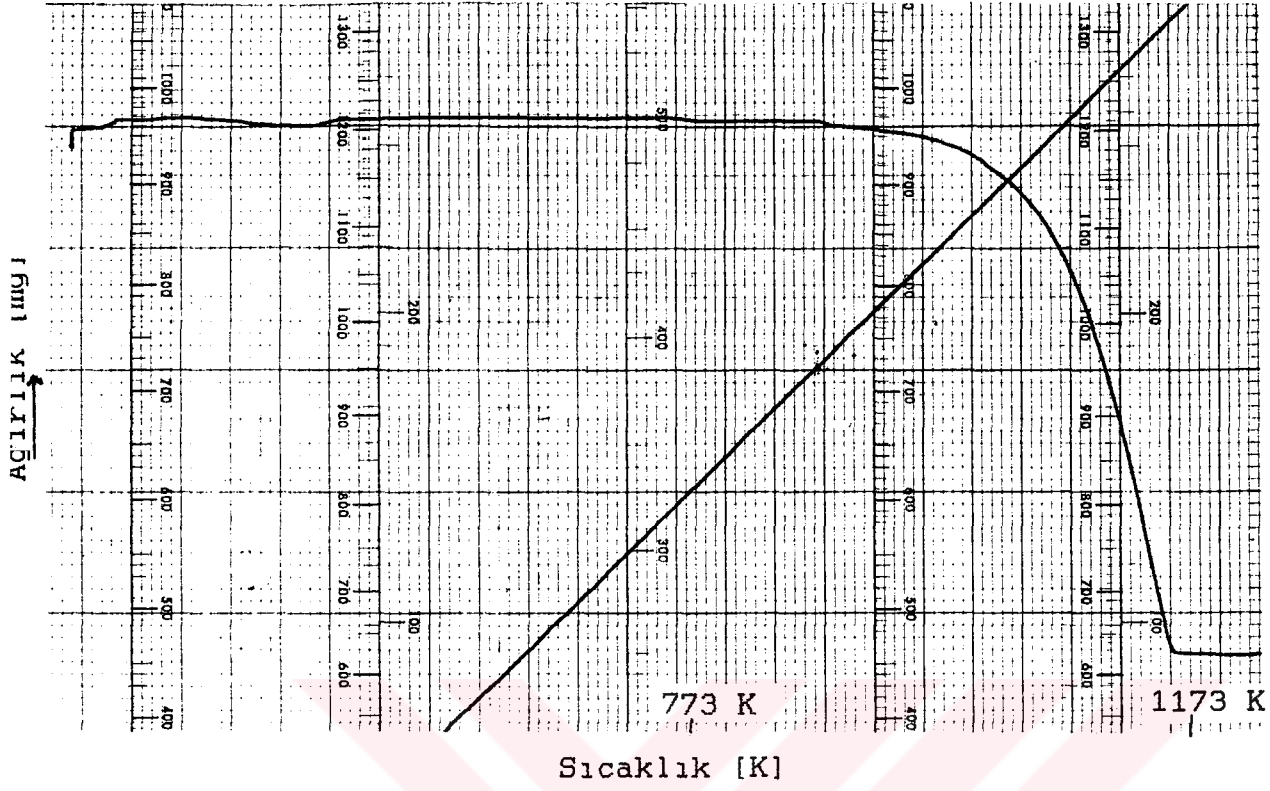
B4 L-02 Numunesinin Kalsinasyon TG Eğrisi
(Kuru Hava + Karbon Dioksit Atmosferi)



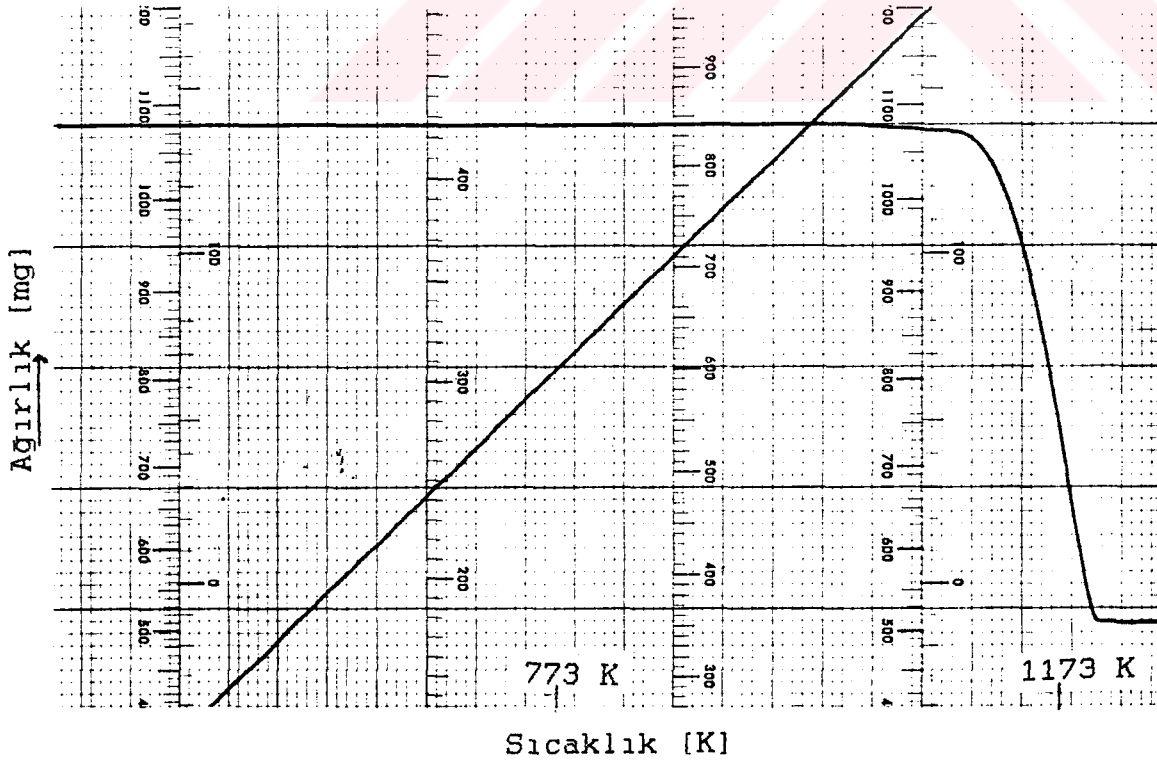
B5 L-03 Numunesinin Kalsinasyon TG Eğrisi
(Azot Atmosferi)



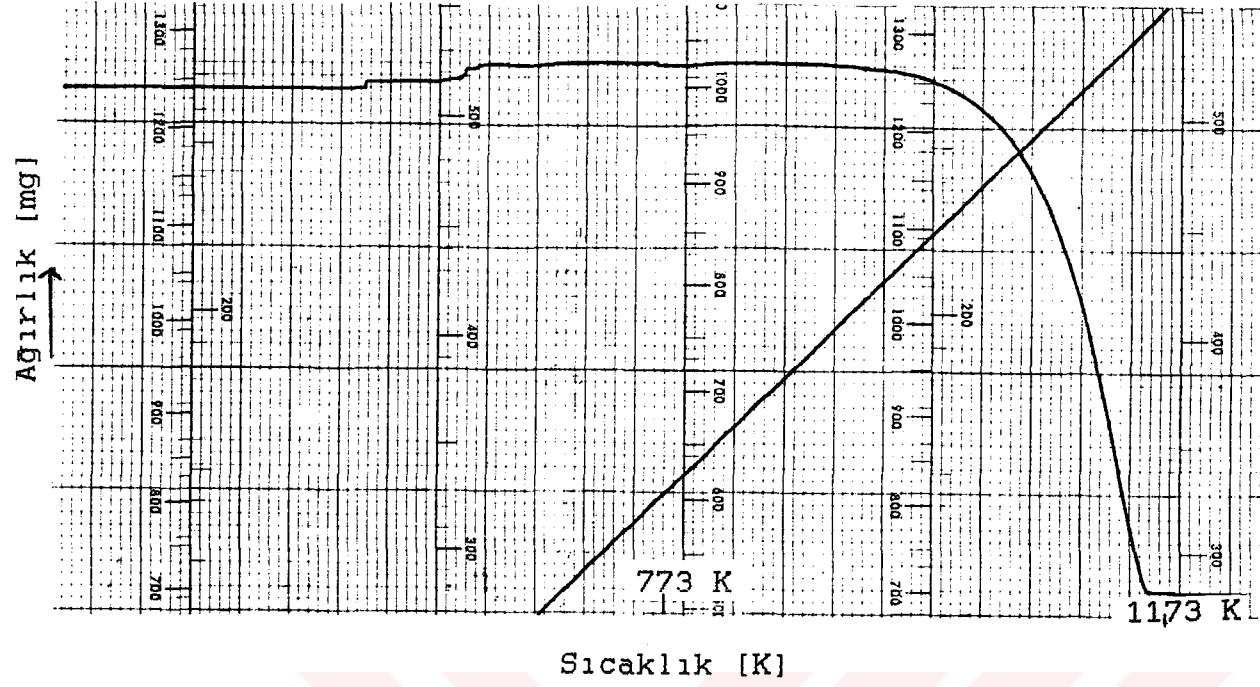
B6 L-03 Numunesinin Kalsinasyon TG Eğrisi
(Kuru Hava + Karbon Dioksit Atmosferi)



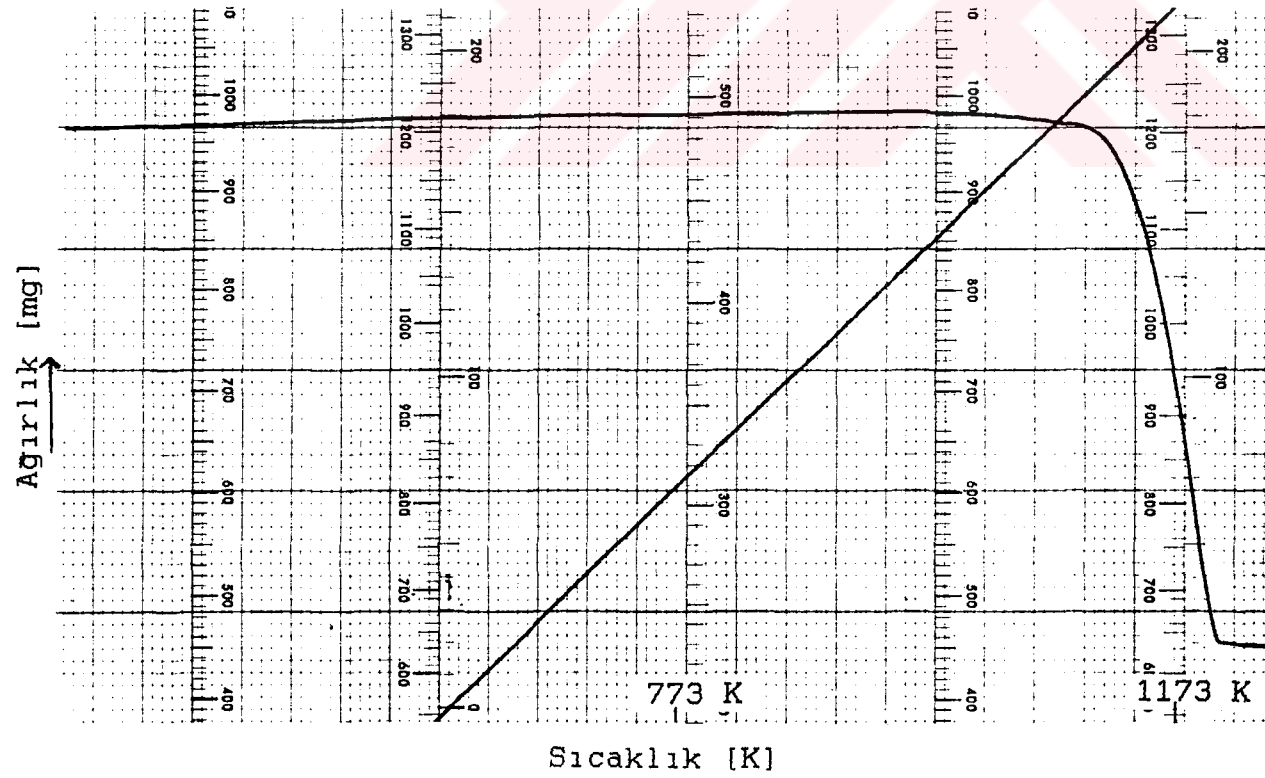
B7 L-07 Numunesinin Kalsinasyon TG Egrisi
(Azot Atmosferi)



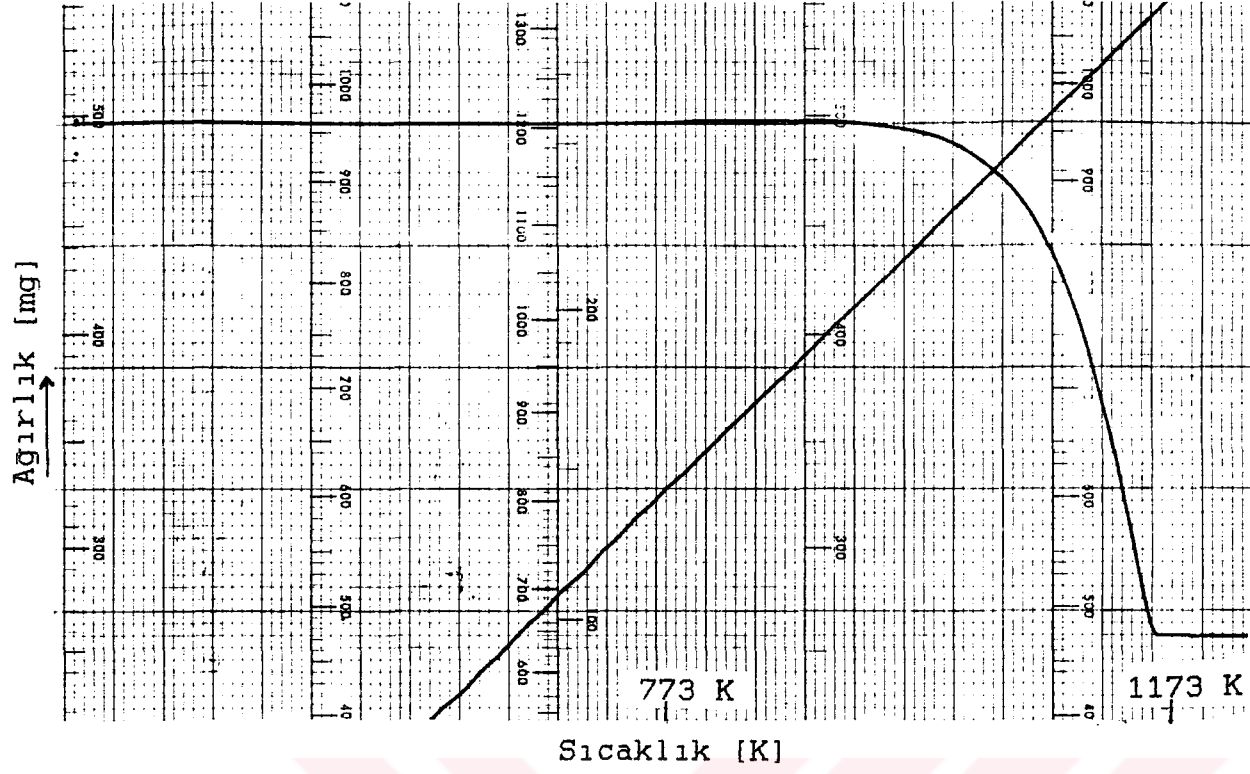
B8 L-07 Numunesinin Kalsinasyon TG Egrisi
(Kuru Hava + Karbon Dioksit Atmosferi)



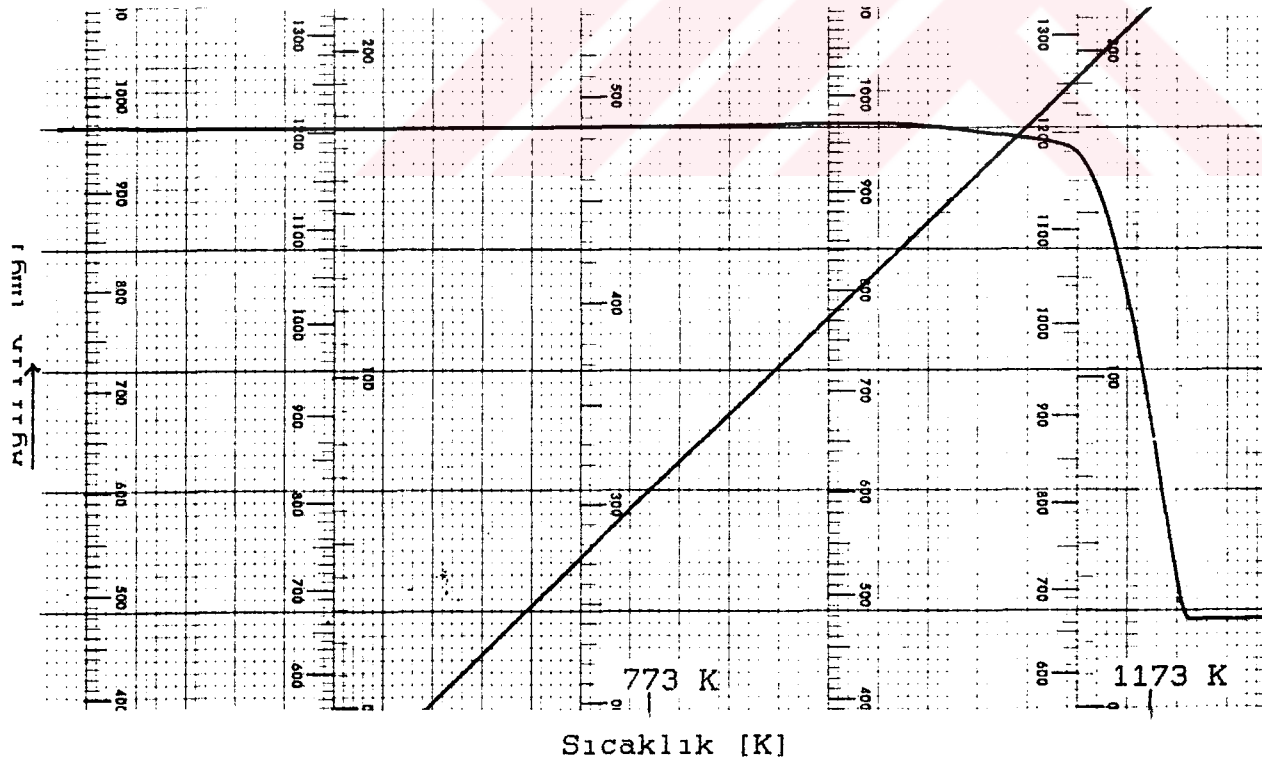
B9 L-10 Numunesinin Kalsinasyon TG Egrisi
(Azot Atmosferi)



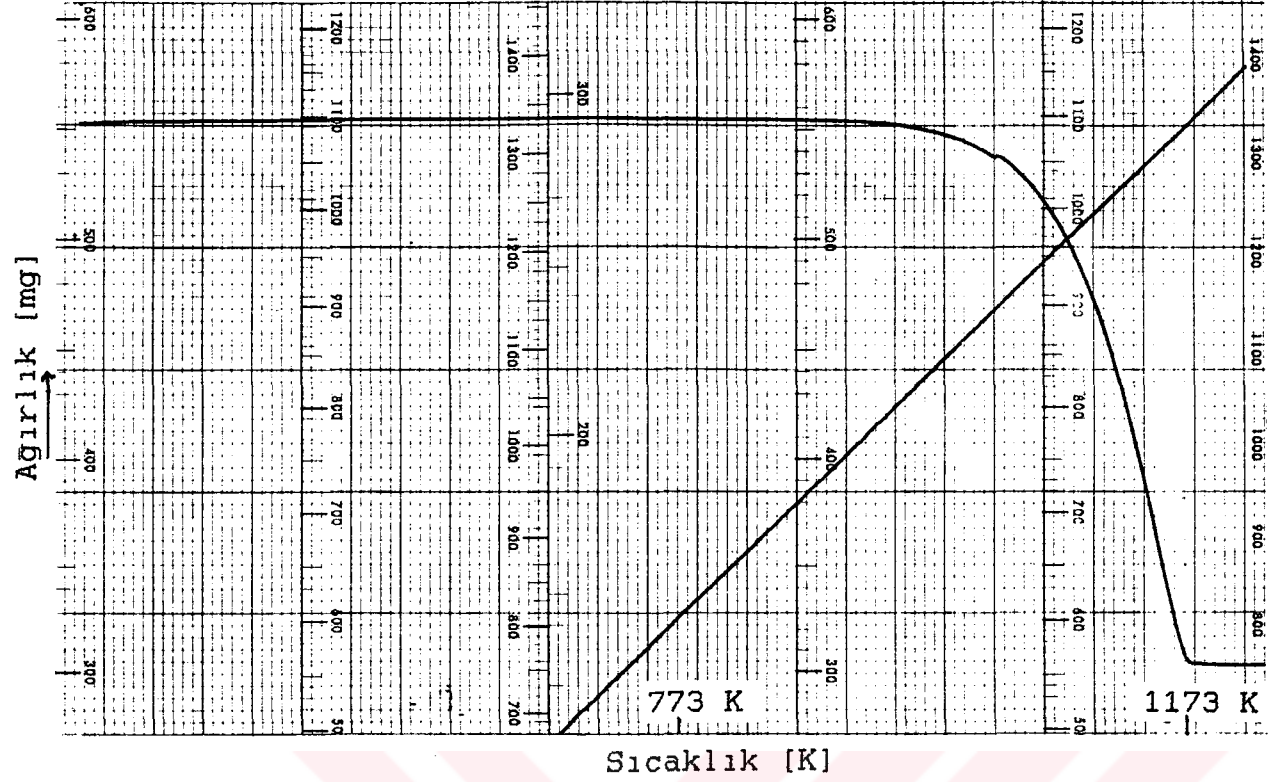
B10 L-10 Numunesinin Kalsinasyon TG Egrisi
(Kuru Hava + Karbon Dioksit Atmosferi)



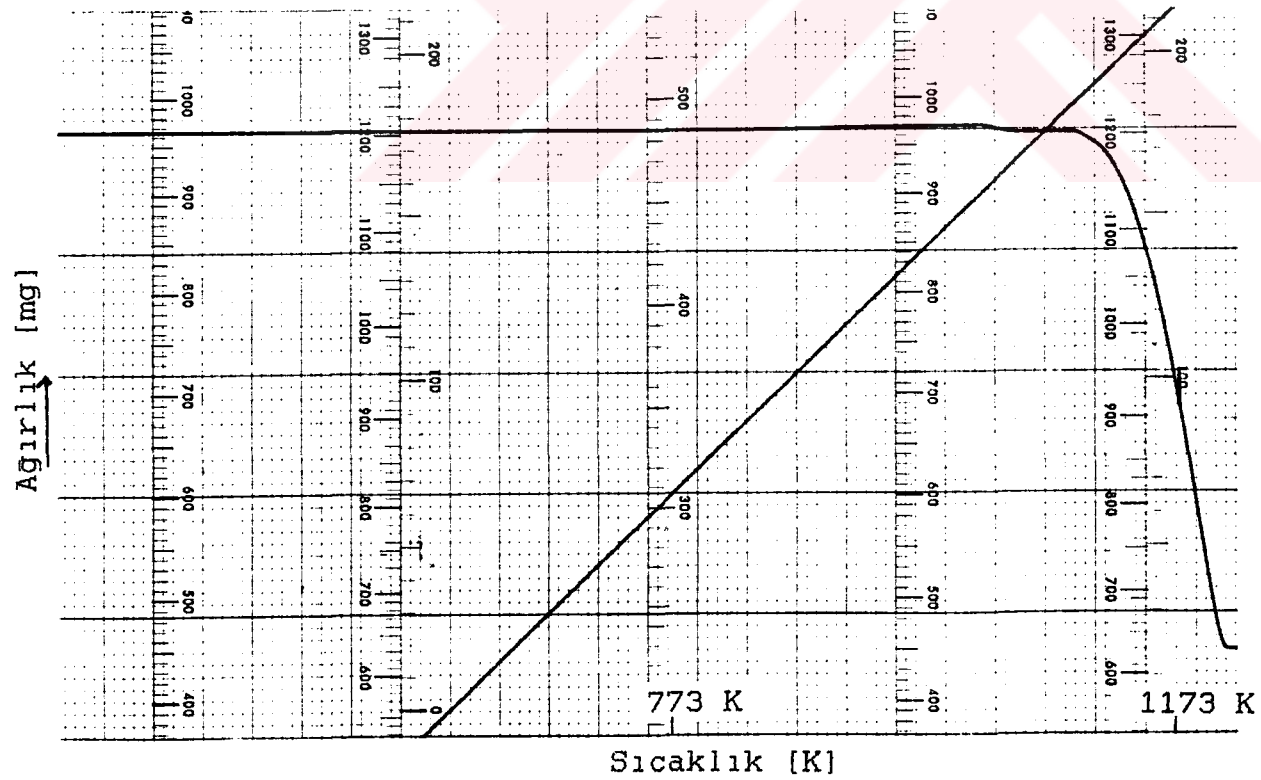
B11 L-12 Numunesinin Kalsinasyon TG Eğrisi
(Azot Atmosferi)



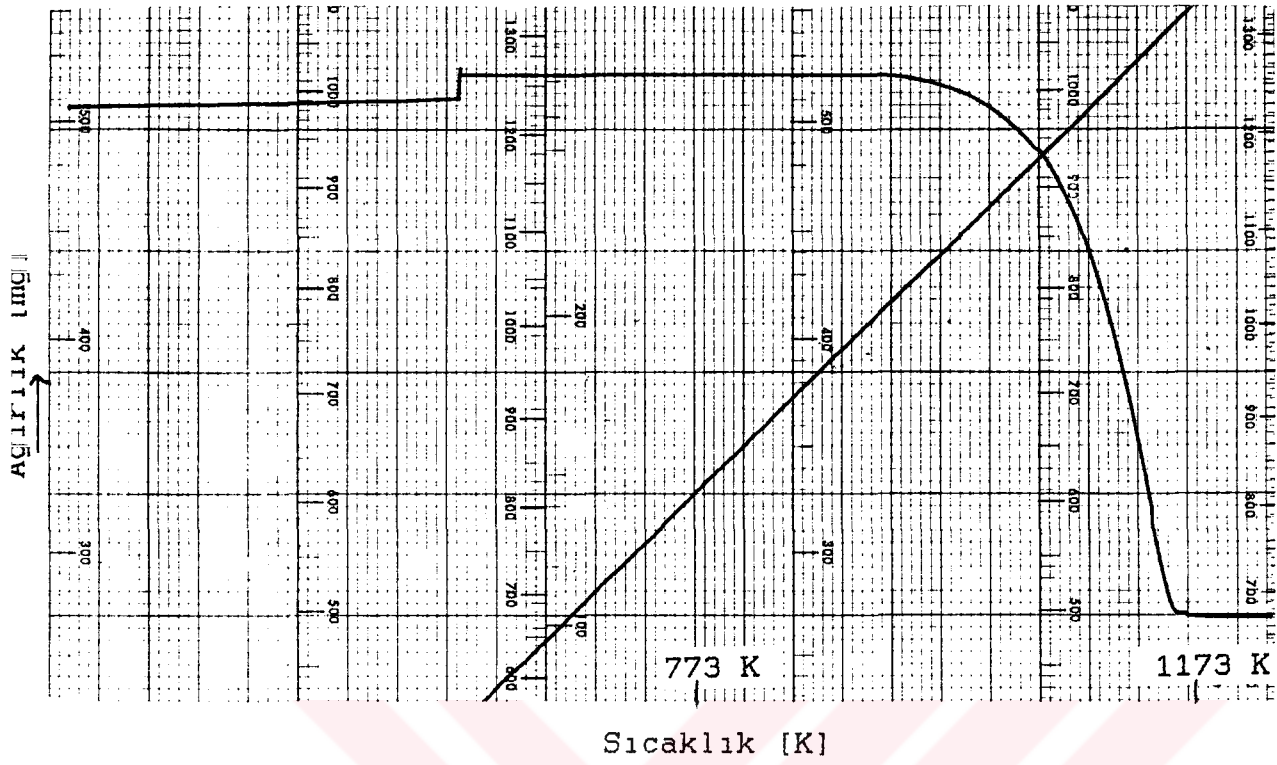
B12 L-12 Numunesinin Kalsinasyon TG Eğrisi
(Kuru Hava + Karbon Dioksit Atmosferi)



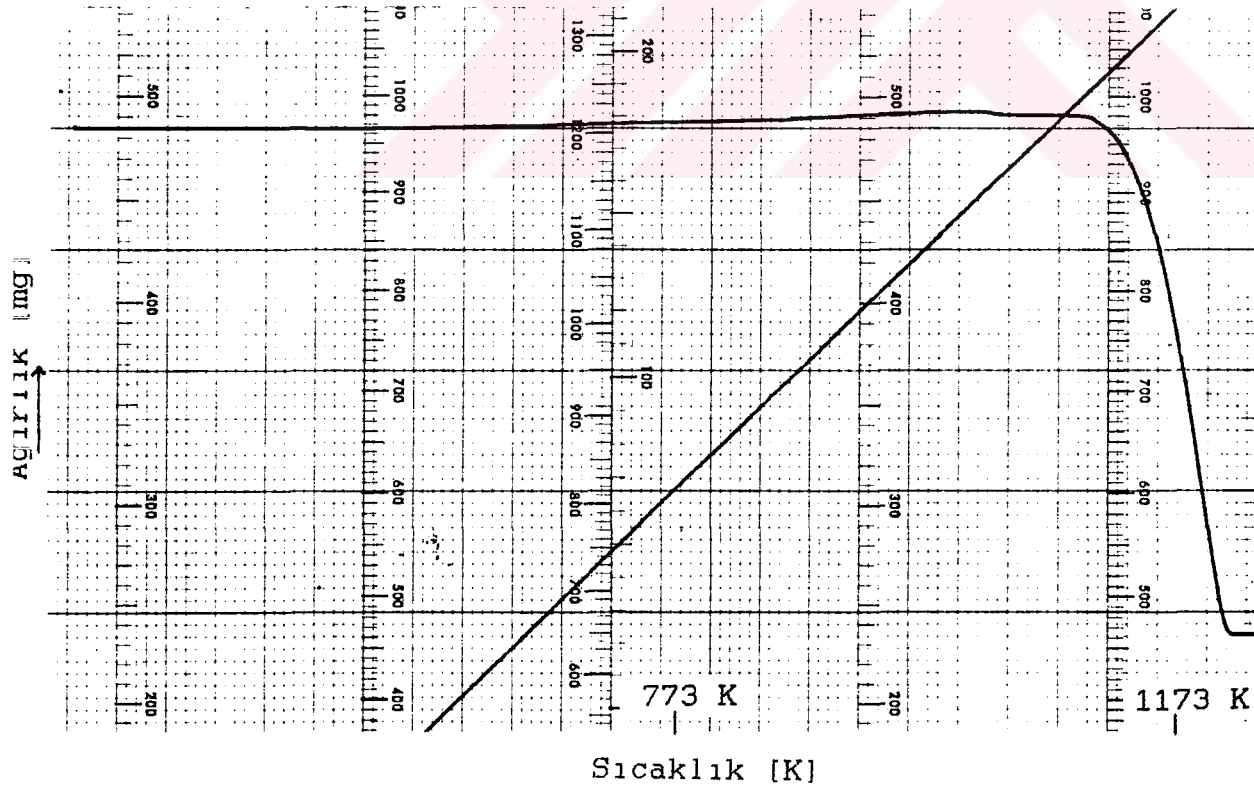
B13 L-13 Numunesinin Kalsinasyon TG Egrisi
(Azot Atmosferi)



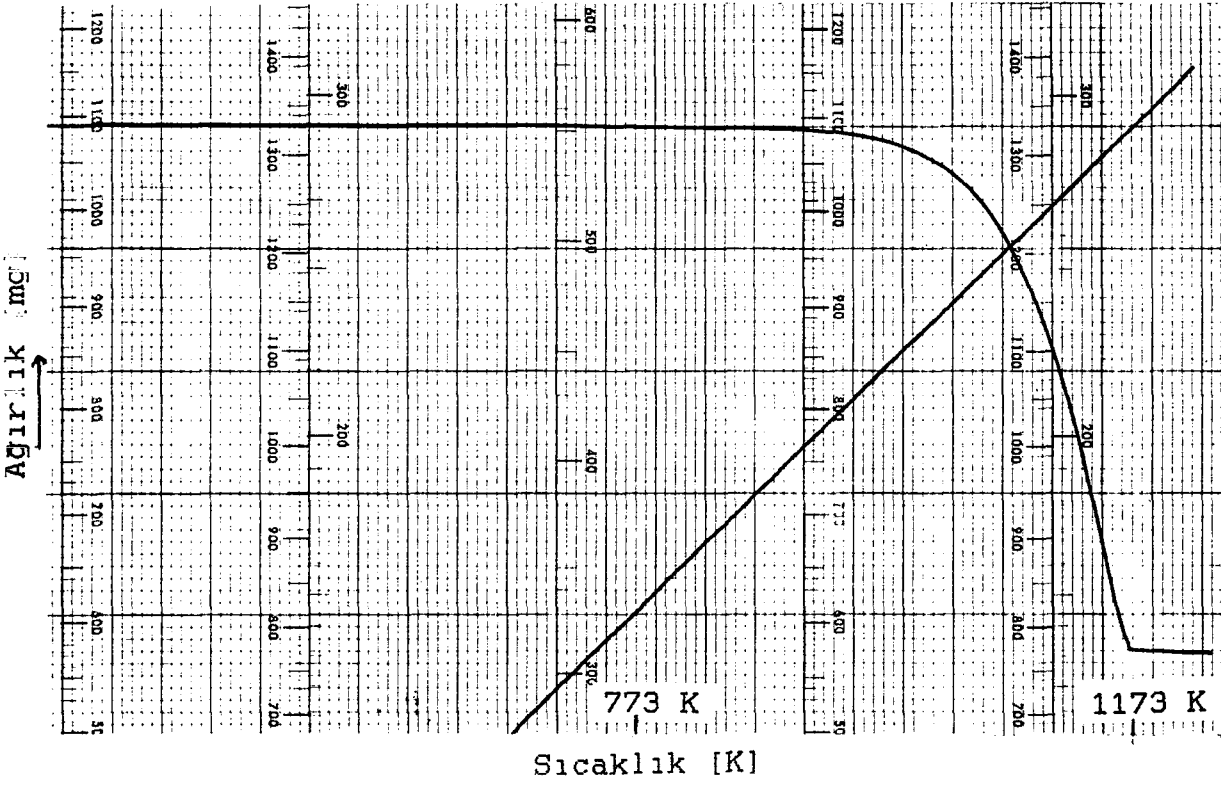
B14 L-13 Numunesinin Kalsinasyon TG Egrisi
(Kuru Hava + Karbon Dioksit Atmosferi)



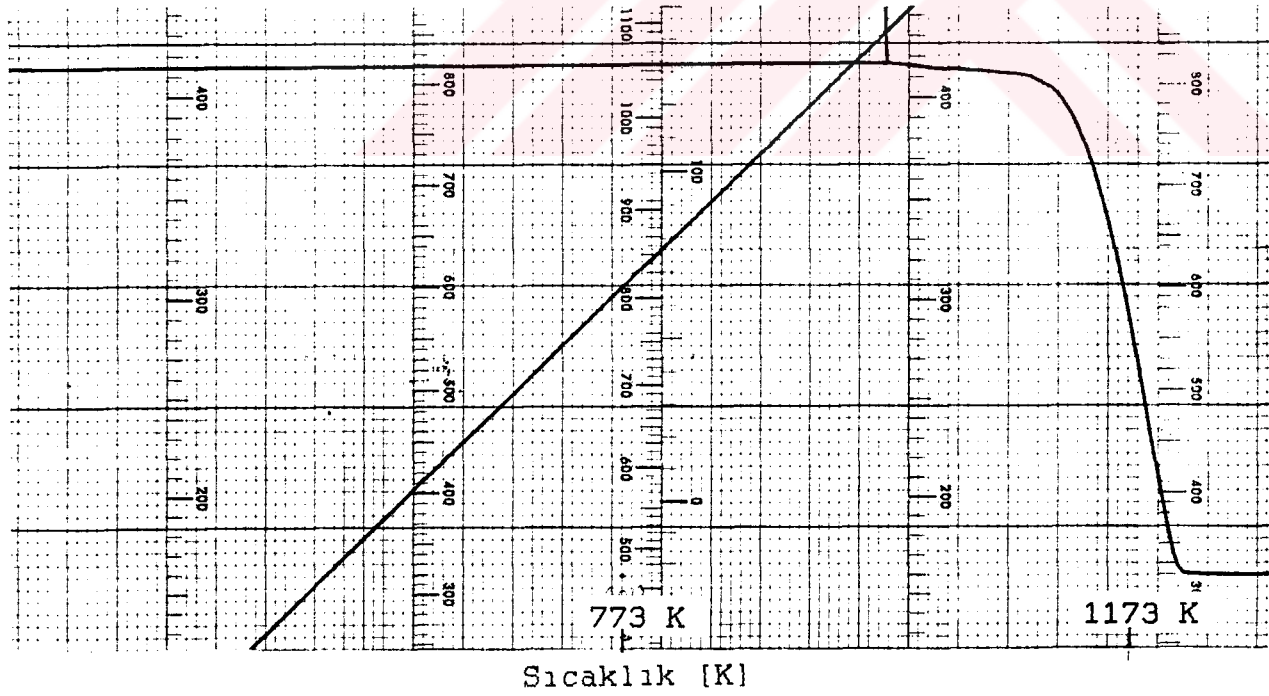
B15 L-14 Numunesinin Kalsinasyon TG Eğrisi
(Azot Atmosferi)



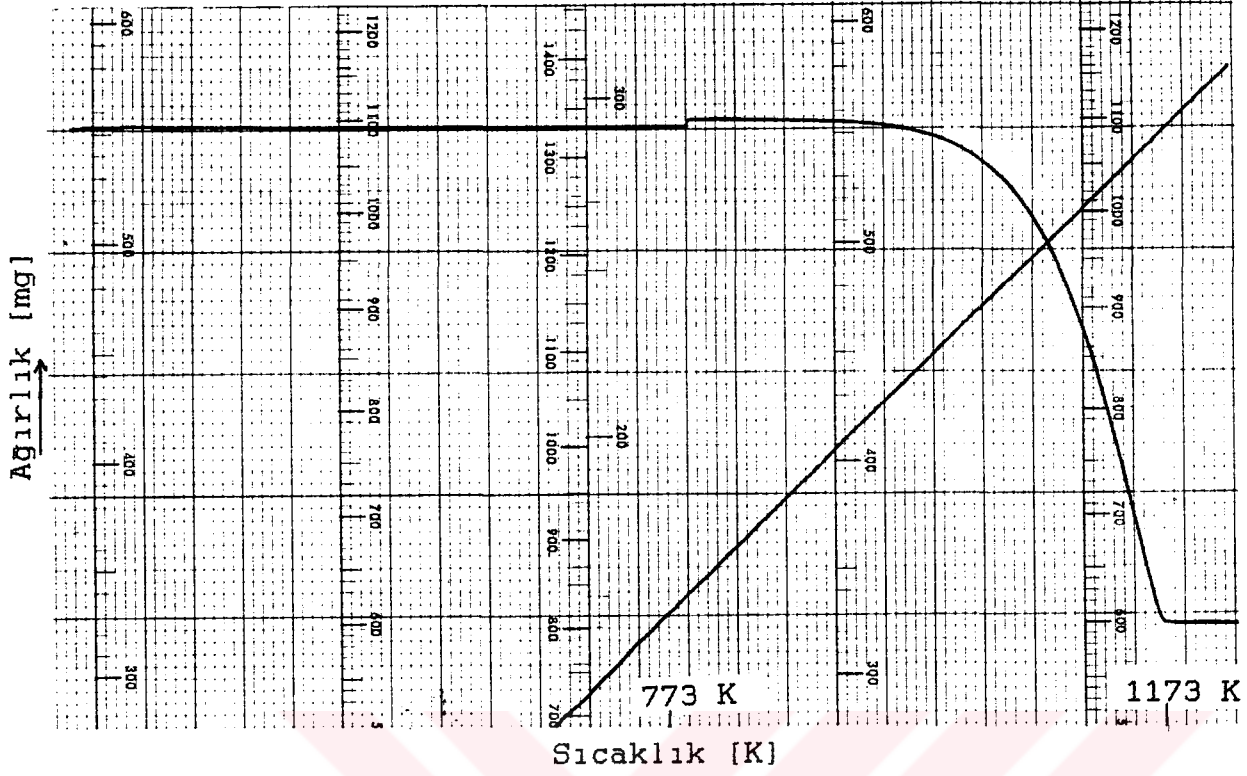
B16 L-14 Numunesinin Kalsinasyon TG Eğrisi
(Kuru Hava + Karbon Dioksit Atmosferi)



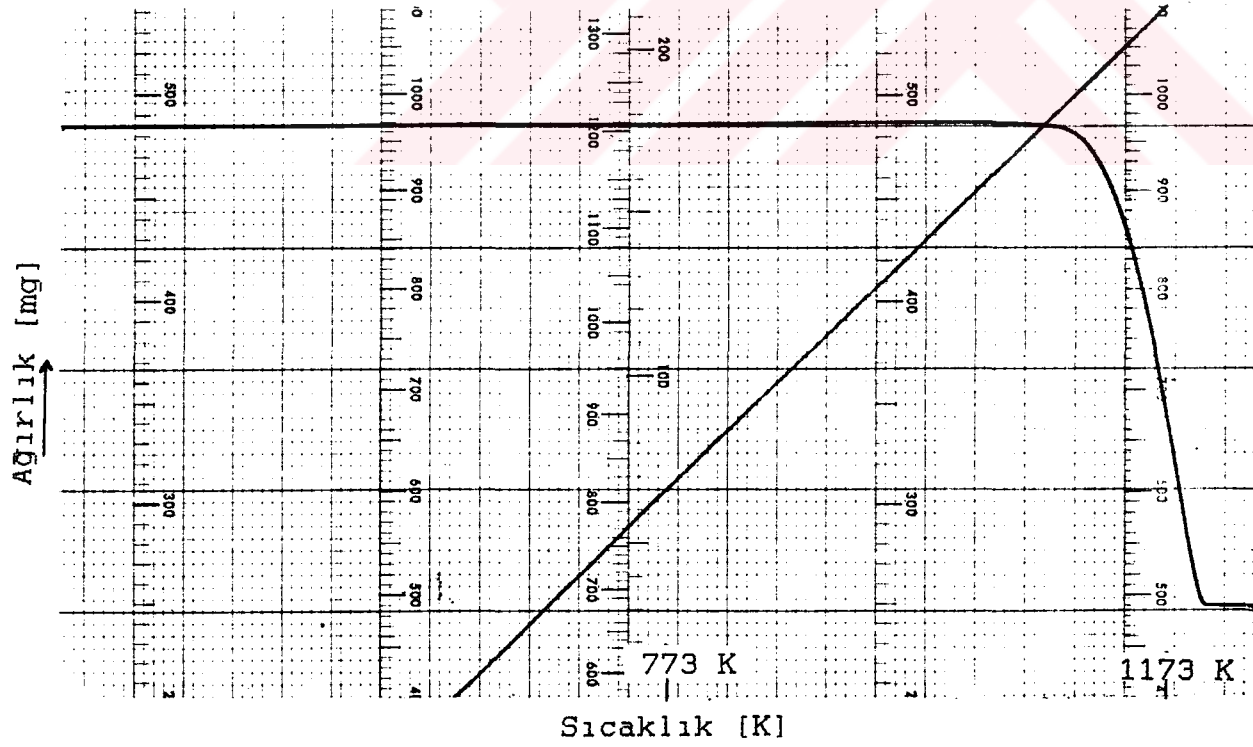
B17 L-16 Numunesinin Kalsinasyon TG Egrisi
(Azot Atmosferi)



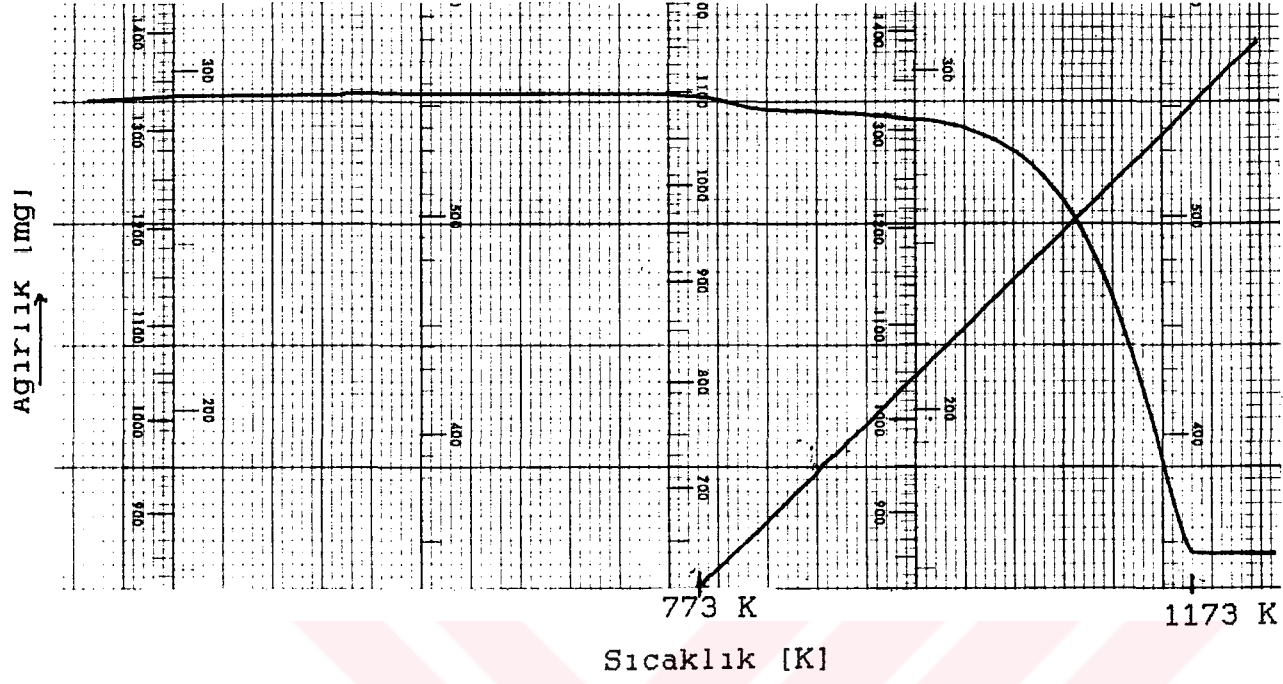
B18 L-16 Numunesinin Kalsinasyon TG Egrisi
(Kuru Hava + Karbon Dioksit Atmosferi)



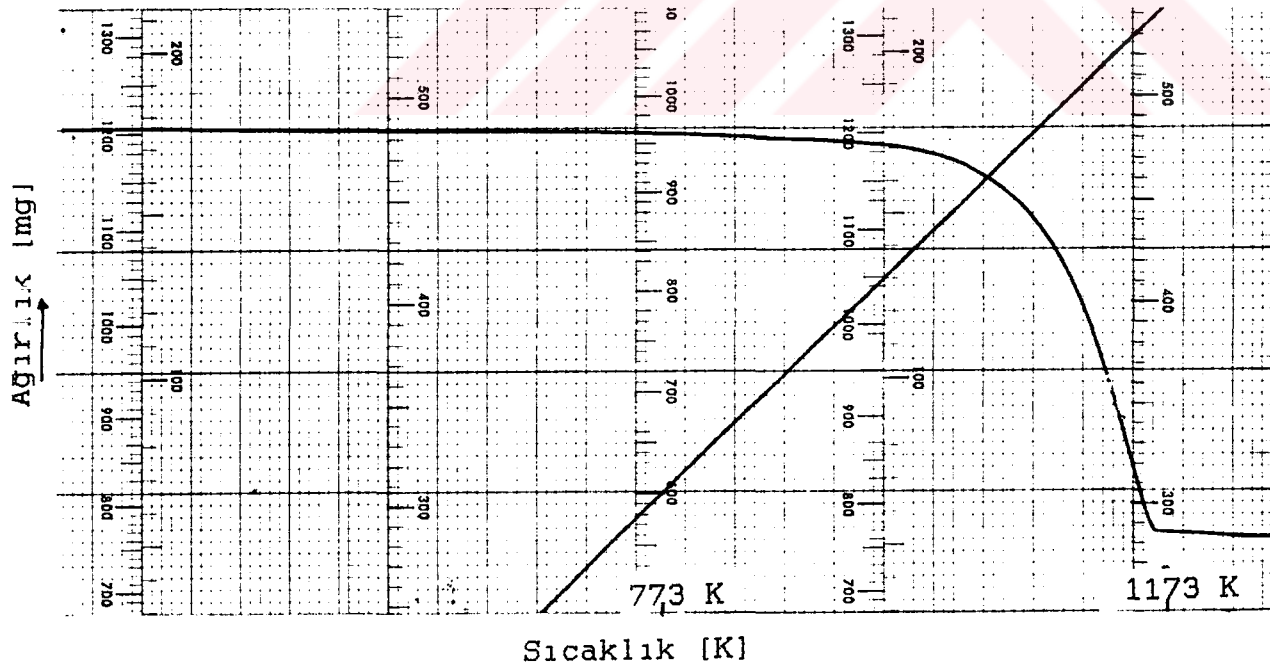
B19 L-17 Numunesinin Kalsinasyon TG Eğrisi
(Azot Atmosferi)



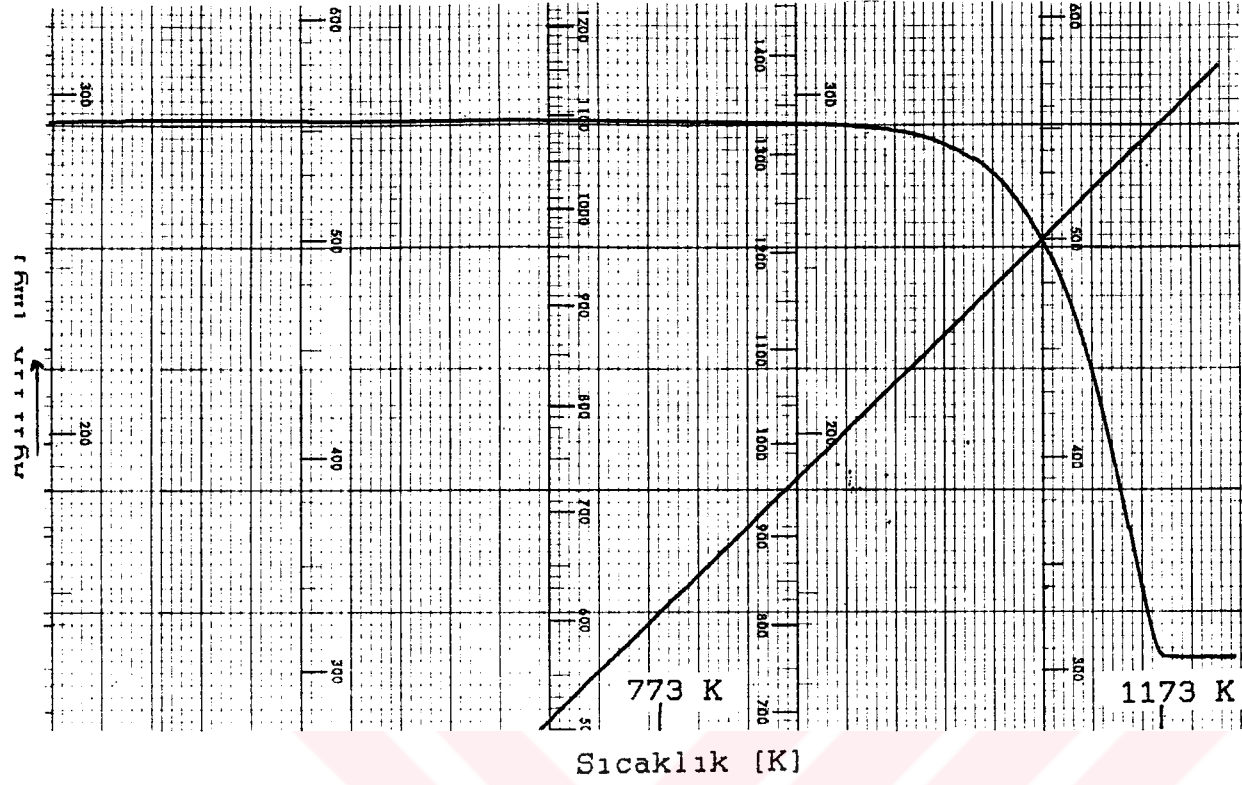
B20 L-17 Numunesinin Kalsinasyon TG Eğrisi
(Kuru Hava + Karbon Dioksit Atmosferi)



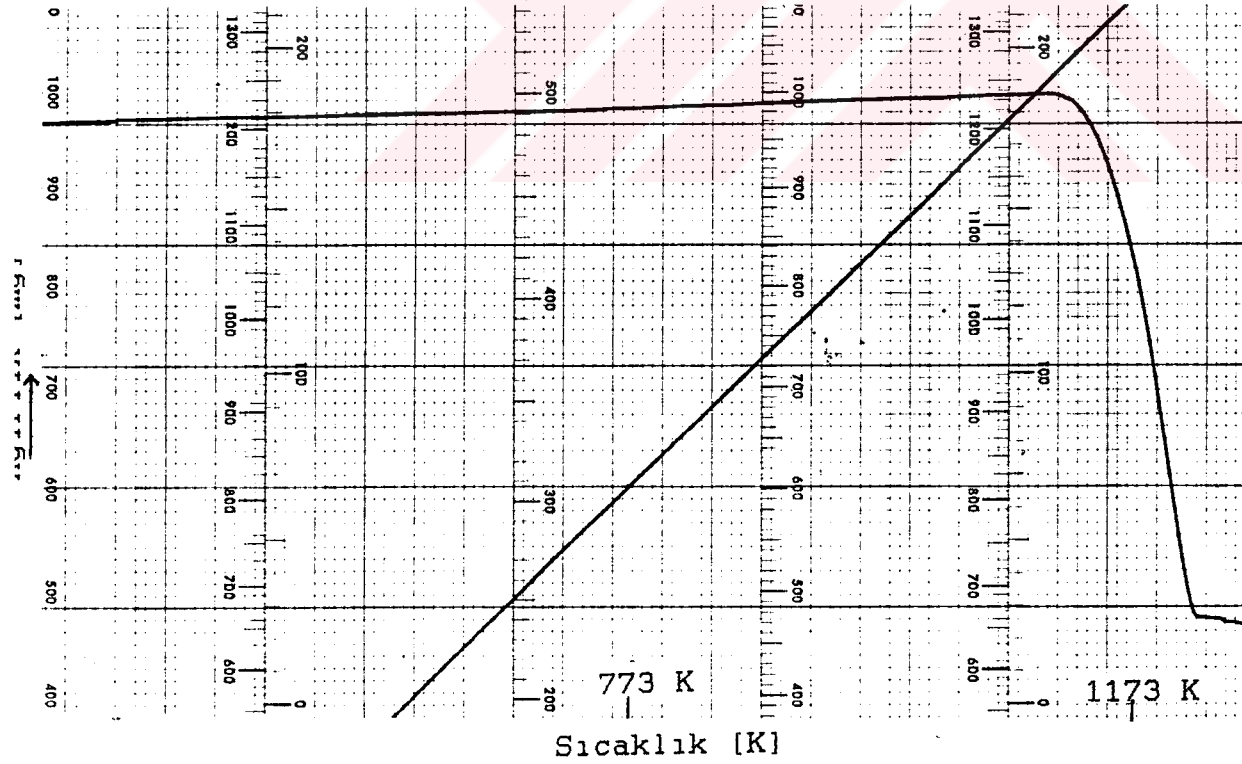
B21 L-18 Numunesinin Kalsinasyon TG Egrisi
(Azot Atmosferi)



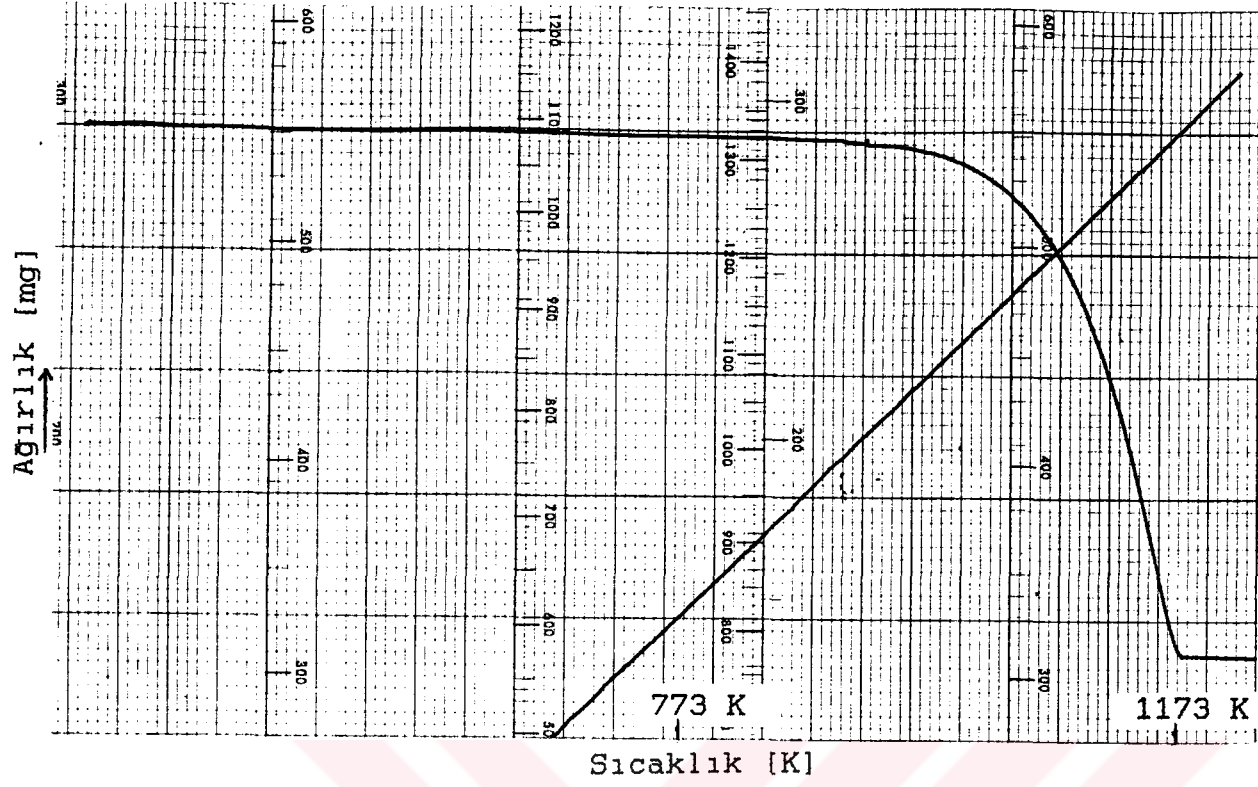
B22 L-19 Numunesinin Kalsinasyon TG Egrisi
(Azot Atmosferi)



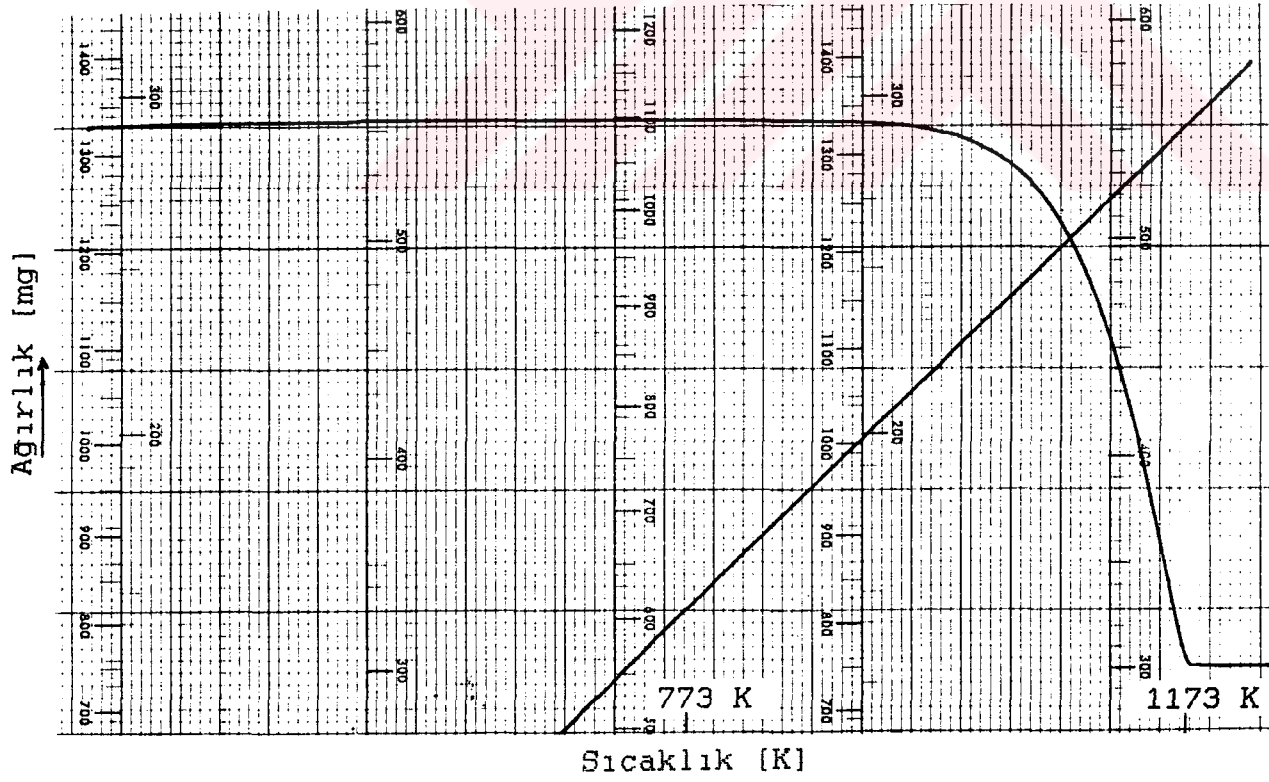
B23 L-21 Numunesinin Kalsinasyon TG Eğrisi
(Azot Atmosferi)



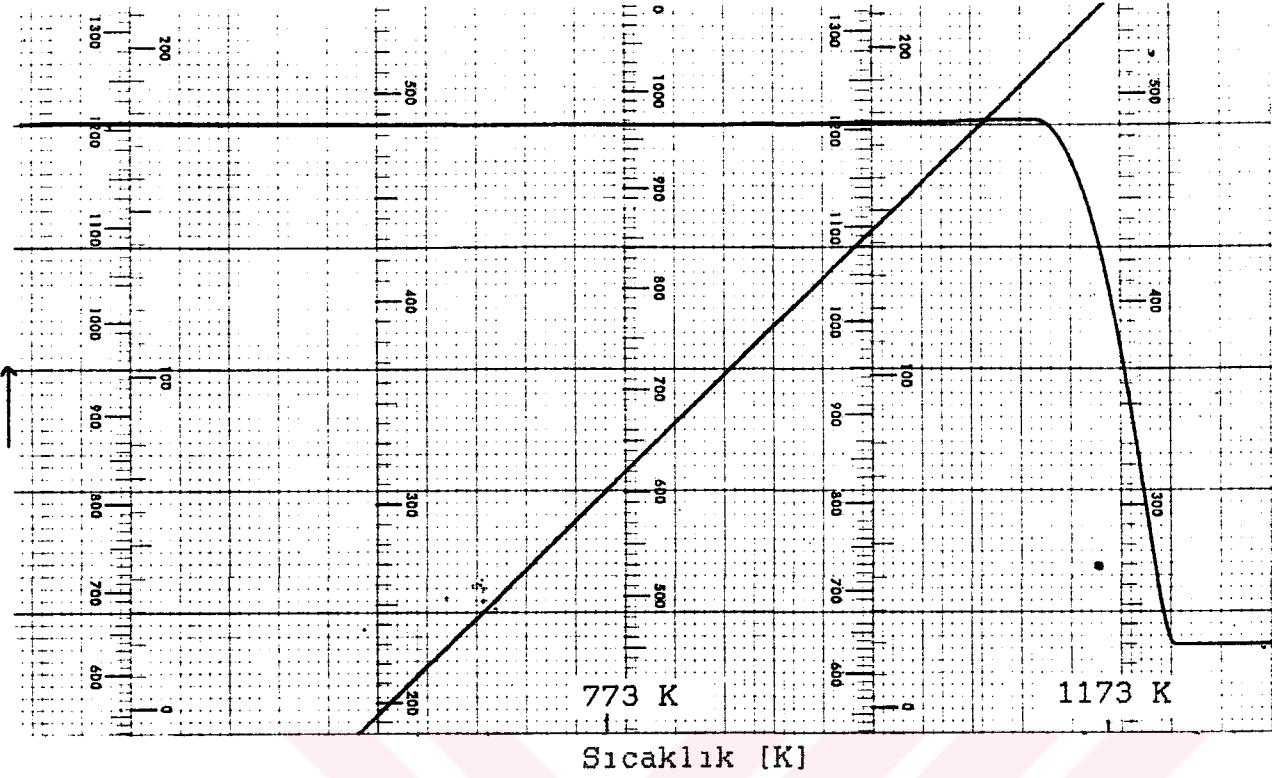
B24 L-21 Numunesinin Kalsinasyon TG Eğrisi
(Kuru Hava + Karbon Dioksit Atmosferi)



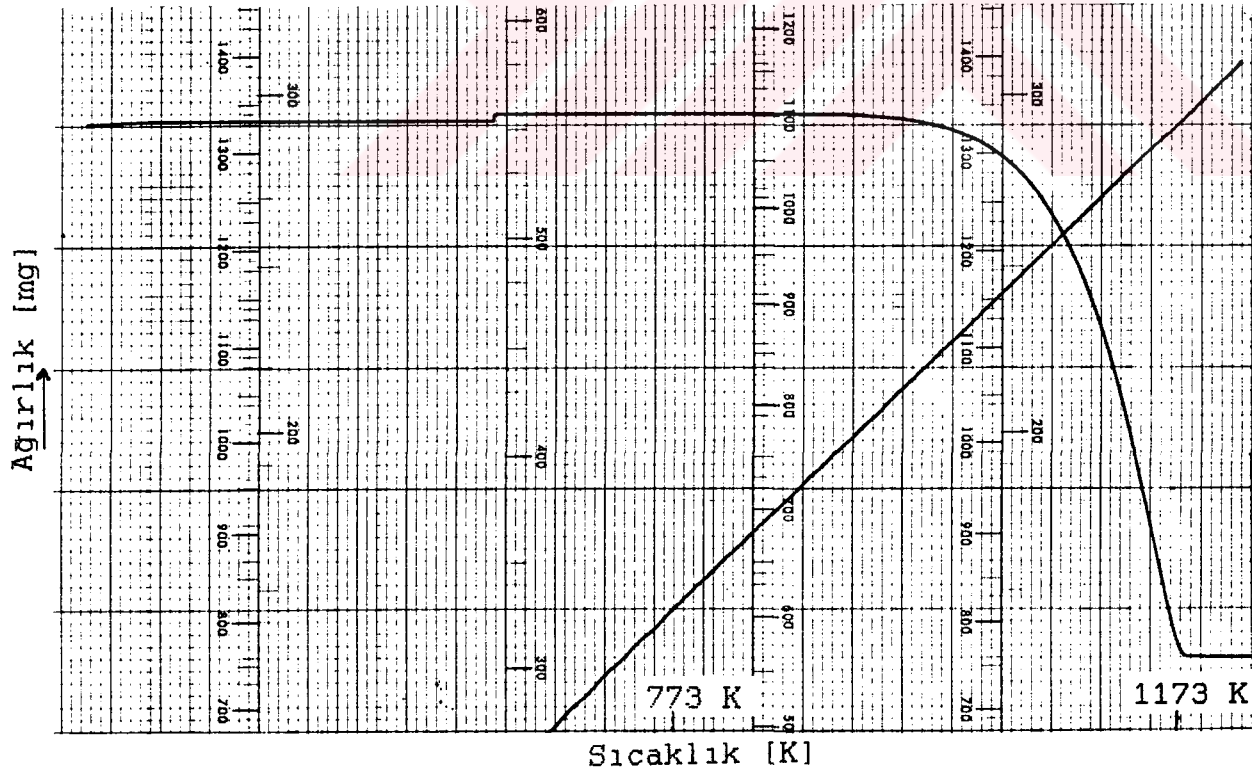
B25 L-23 Numunesinin Kalsinasyon TG Egrisi
(Azot Atmosferi)



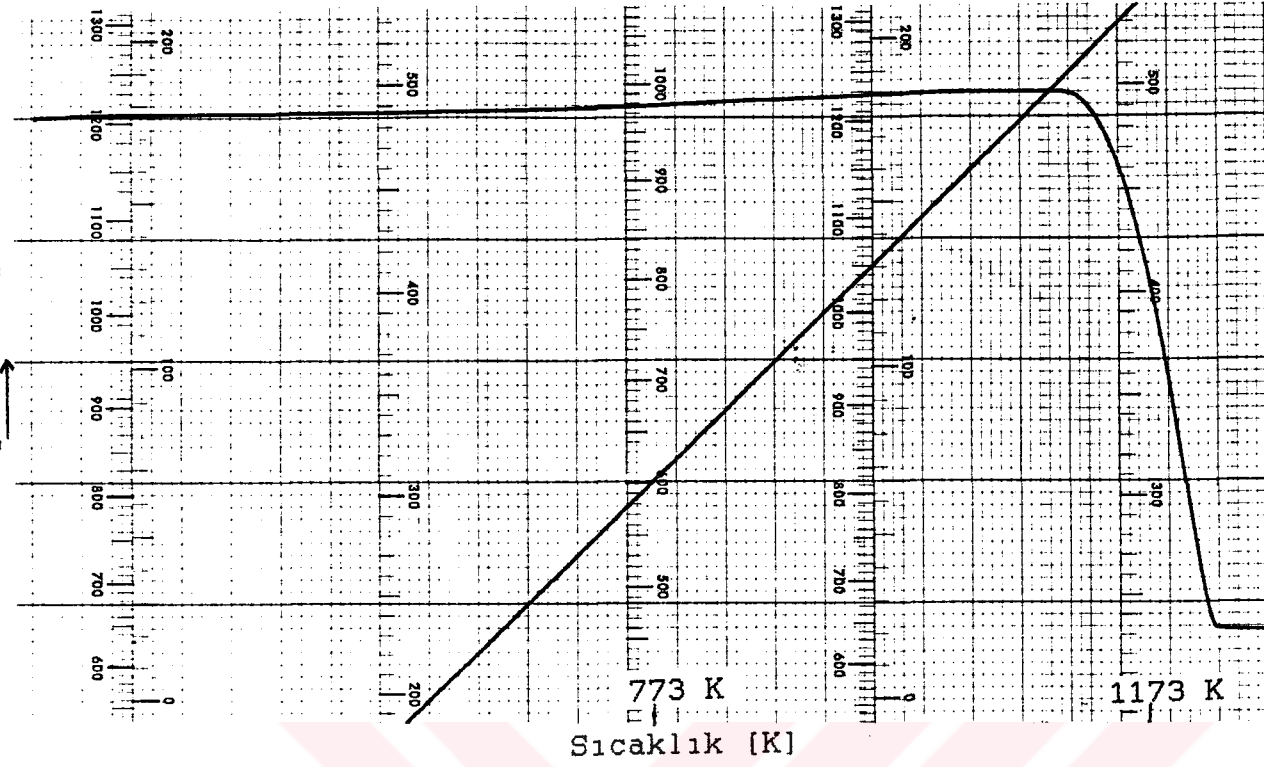
B26 L-24 Numunesinin Kalsinasyon TG Egrisi
(Azot Atmosferi)



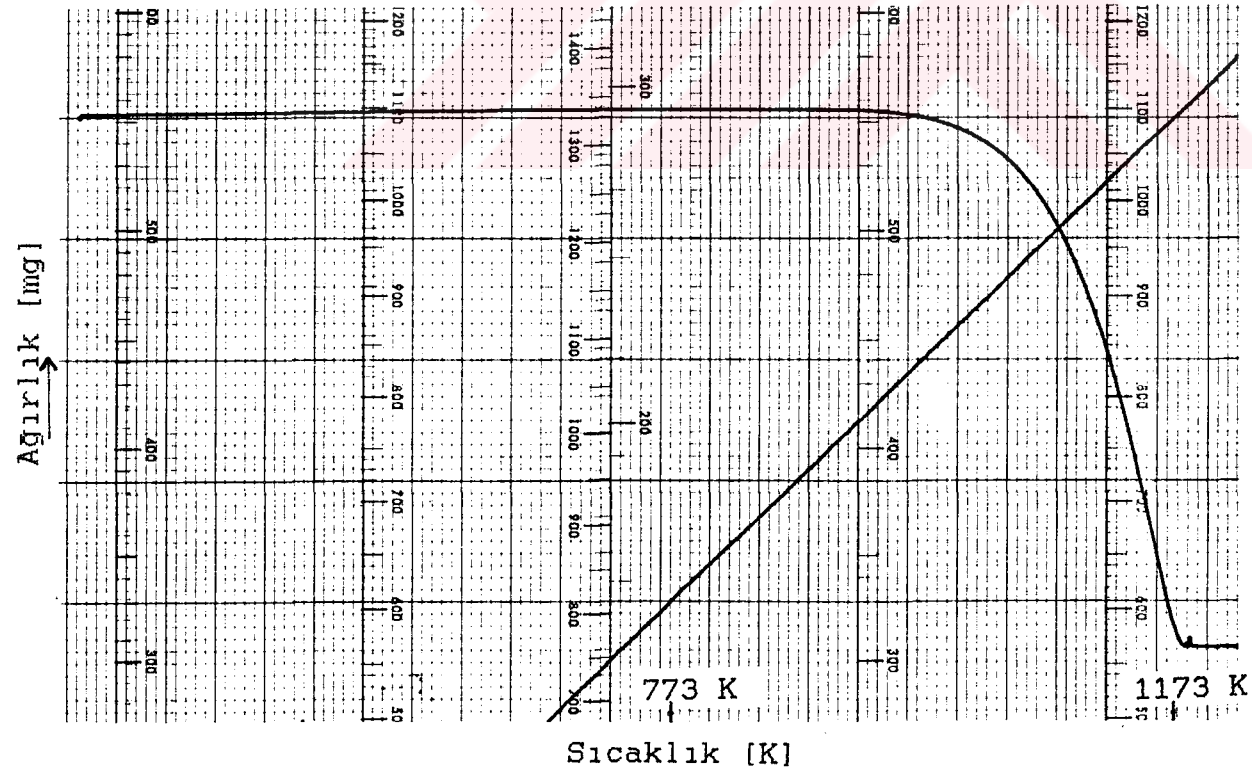
B27 L-24 Numunesinin Kalsinasyon TG Eğrisi
(Kuru Hava + Karbon Dioksit Atmosferi)



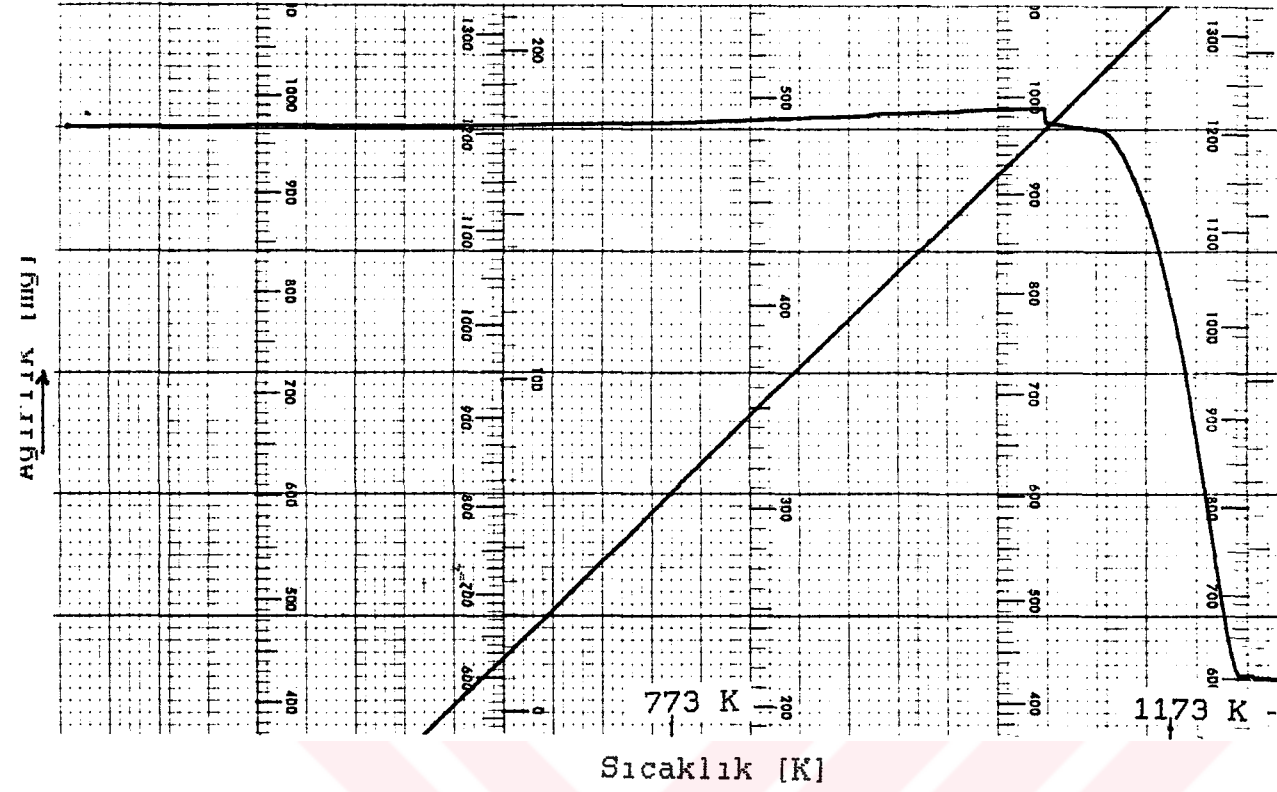
B28 L-26 Numunesinin Kalsinasyon TG Eğrisi
(Azot Atmosferi)



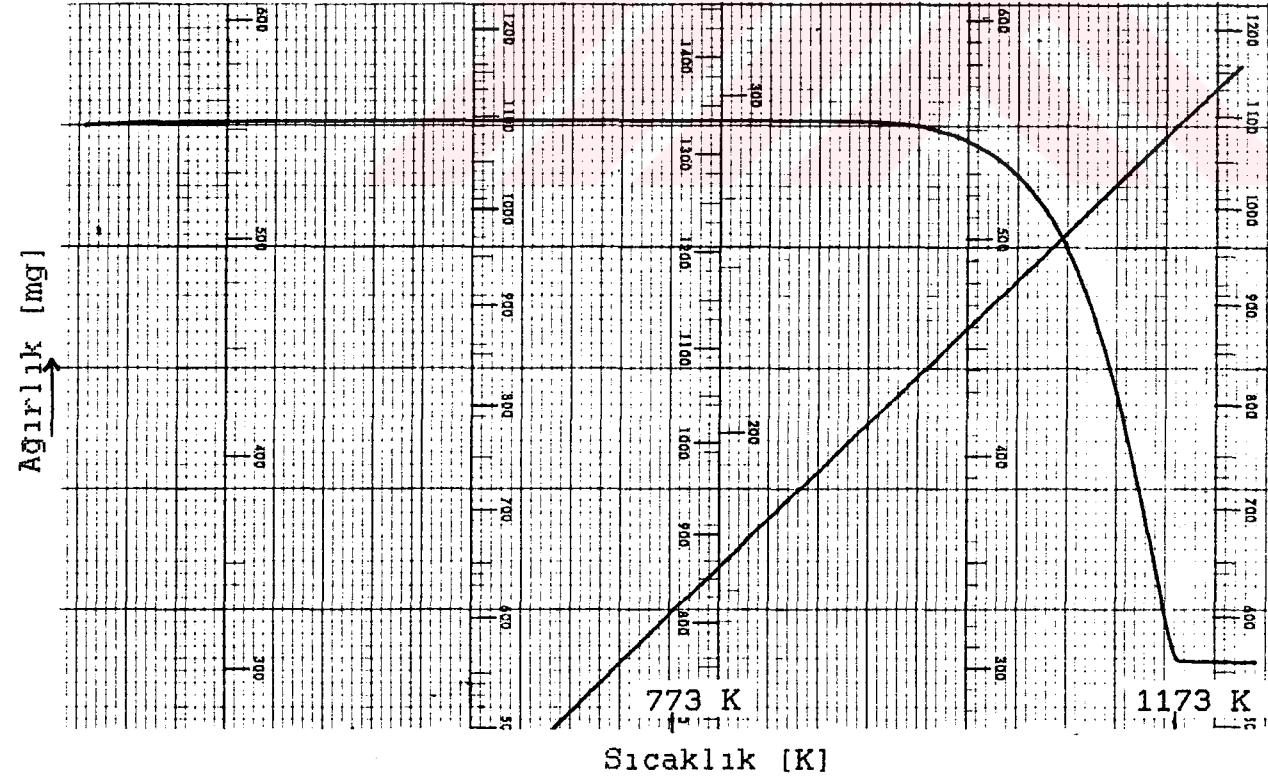
B29 L-26 Numunesinin Kalsinasyon TG Egrisi
(Kuru Hava + Karbon Dioksit Atmosferi)



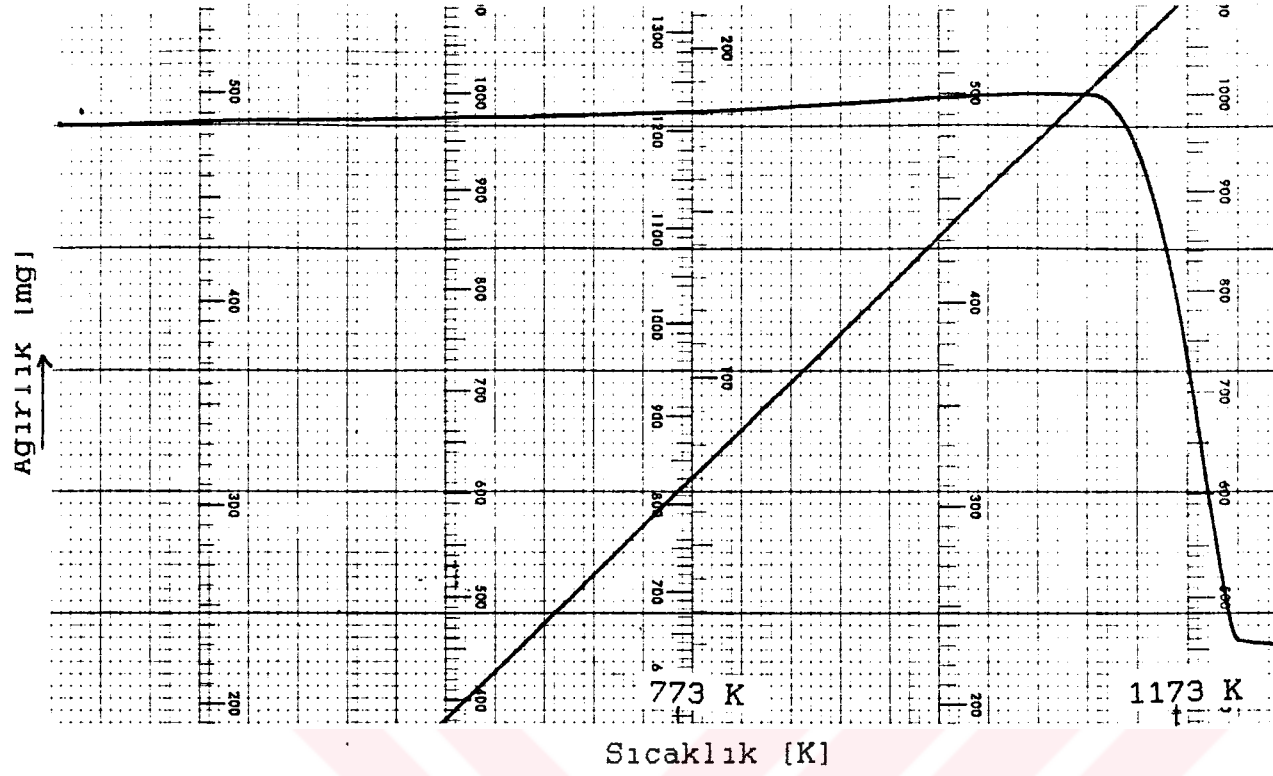
B30 L-27 Numunesinin Kalsinasyon TG Egrisi
(Azot Atmosferi)



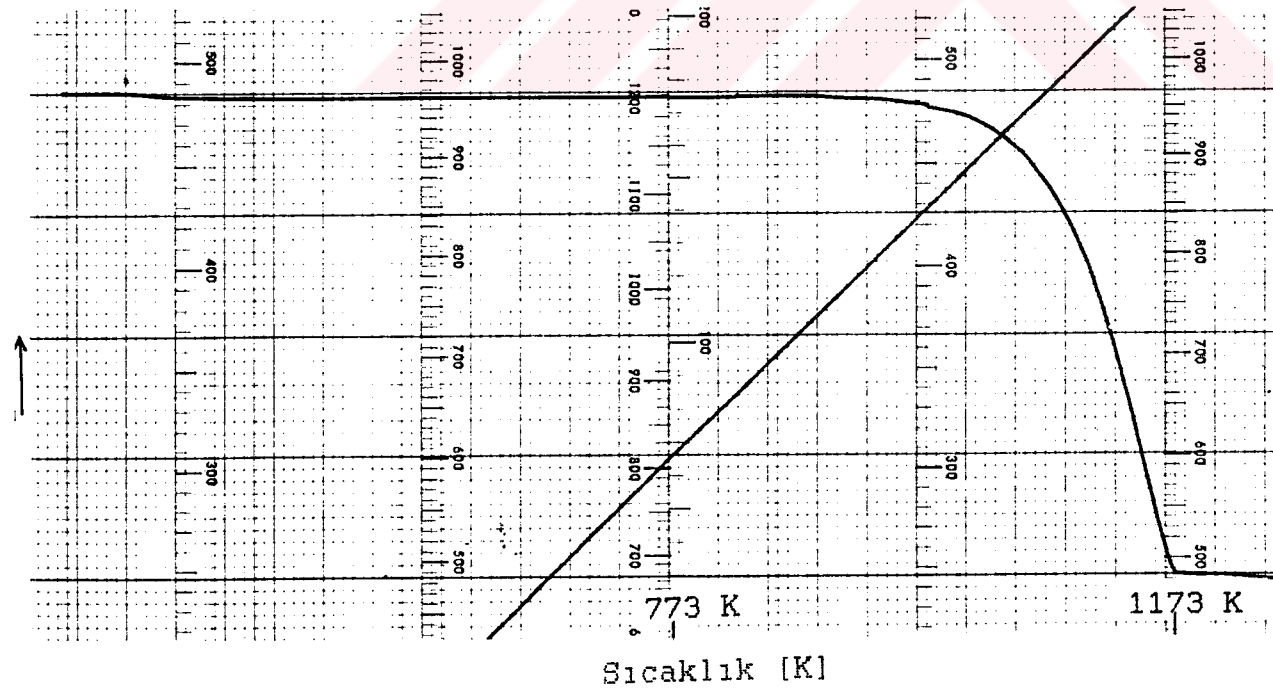
B31 L-27 Numunesinin Kalsinasyon TG Egrisi
(Kuru Hava + Karbon Dioksit Atmosferi)



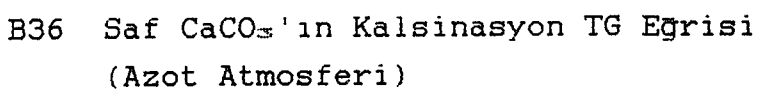
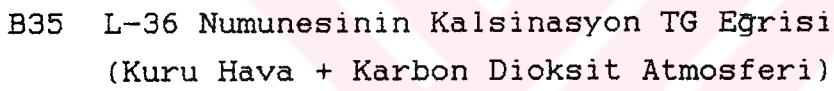
B32 L-30 Numunesinin Kalsinasyon TG Egrisi
(Azot Atmosferi)

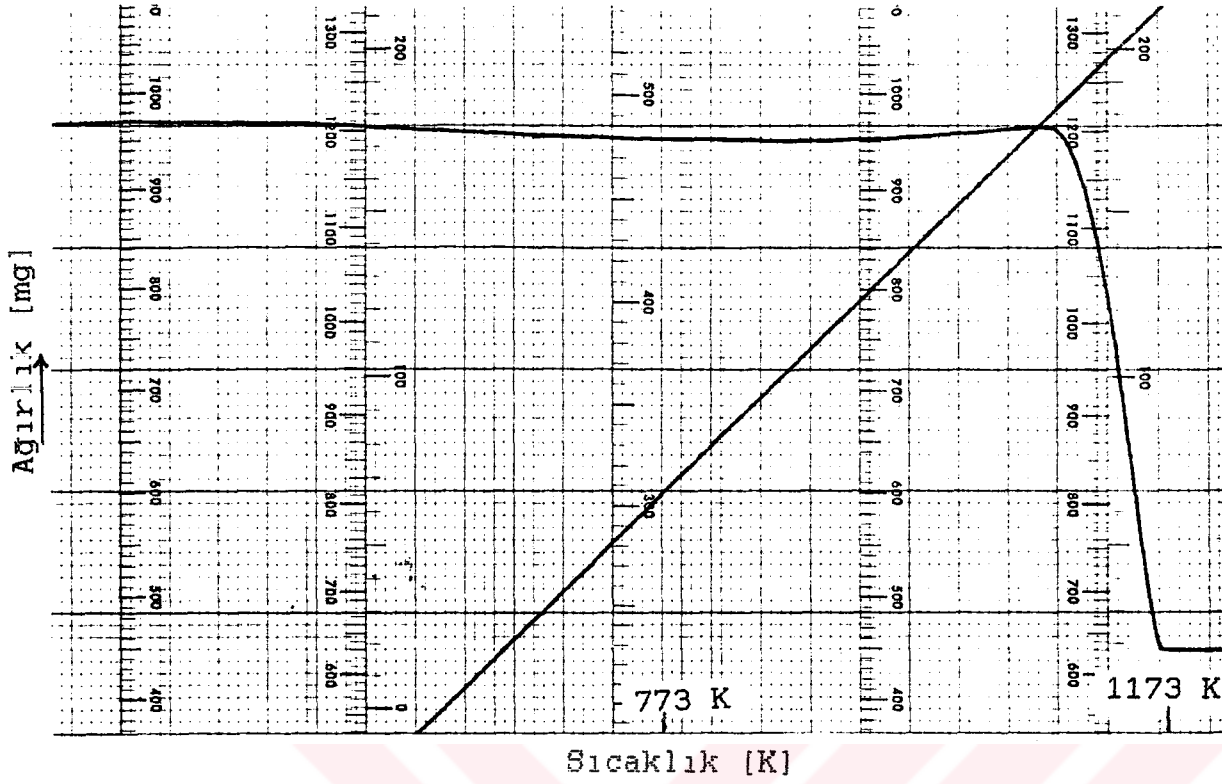


B33 L-30 Numunesinin Kalsinasyon TG Egrisi
(Kuru Hava + Karbon Dioksit Atmosferi)

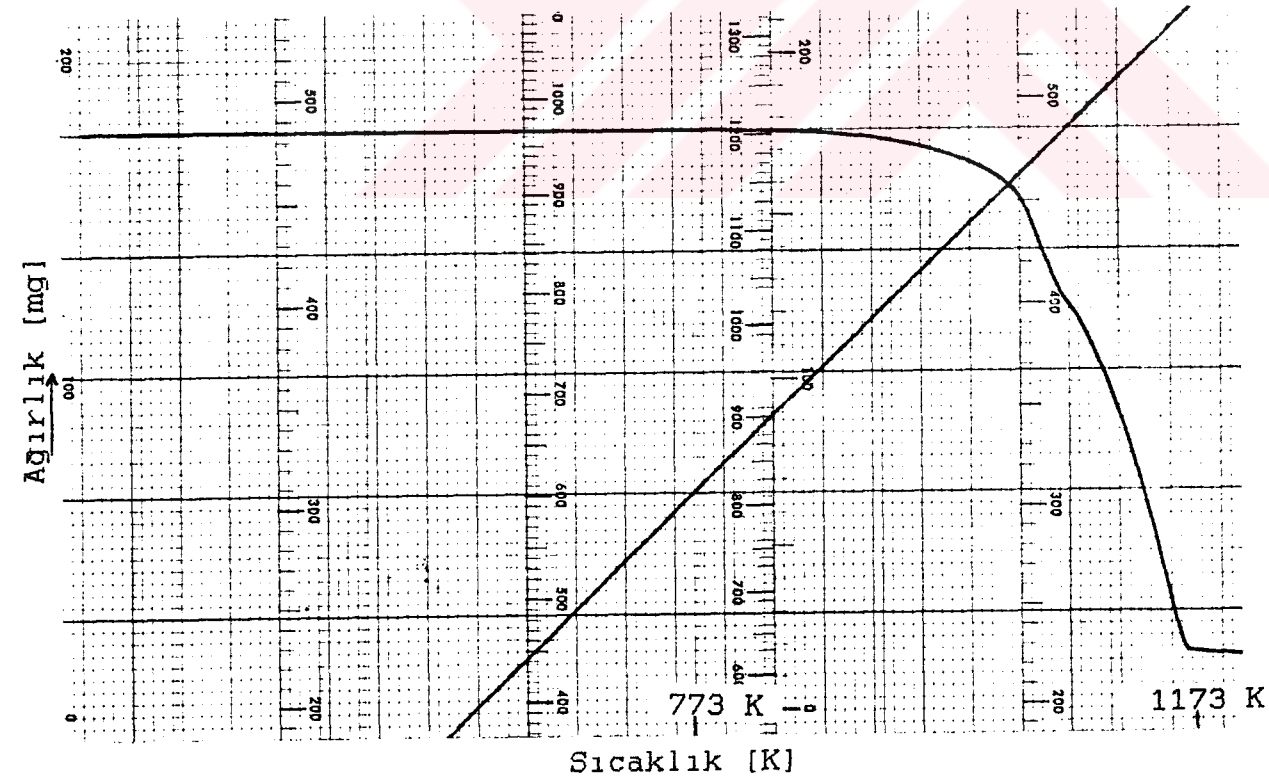


B34 L-36 Numunesinin Kalsinasyon TG Egrisi
(Azot Atmosferi)



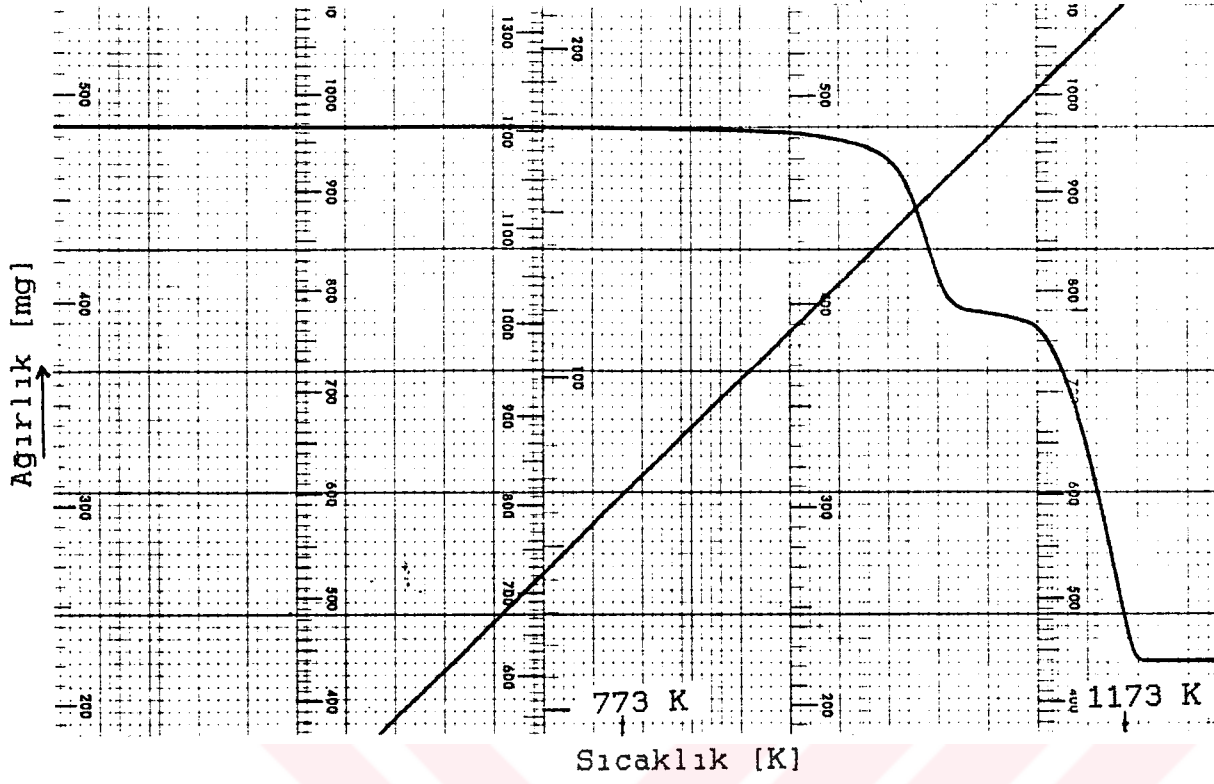


B37 Saf CaCO_3 'ün Kalsinasyon TG Egrisi
(Kuru Hava + Karbon Dioksit Atmosferi)

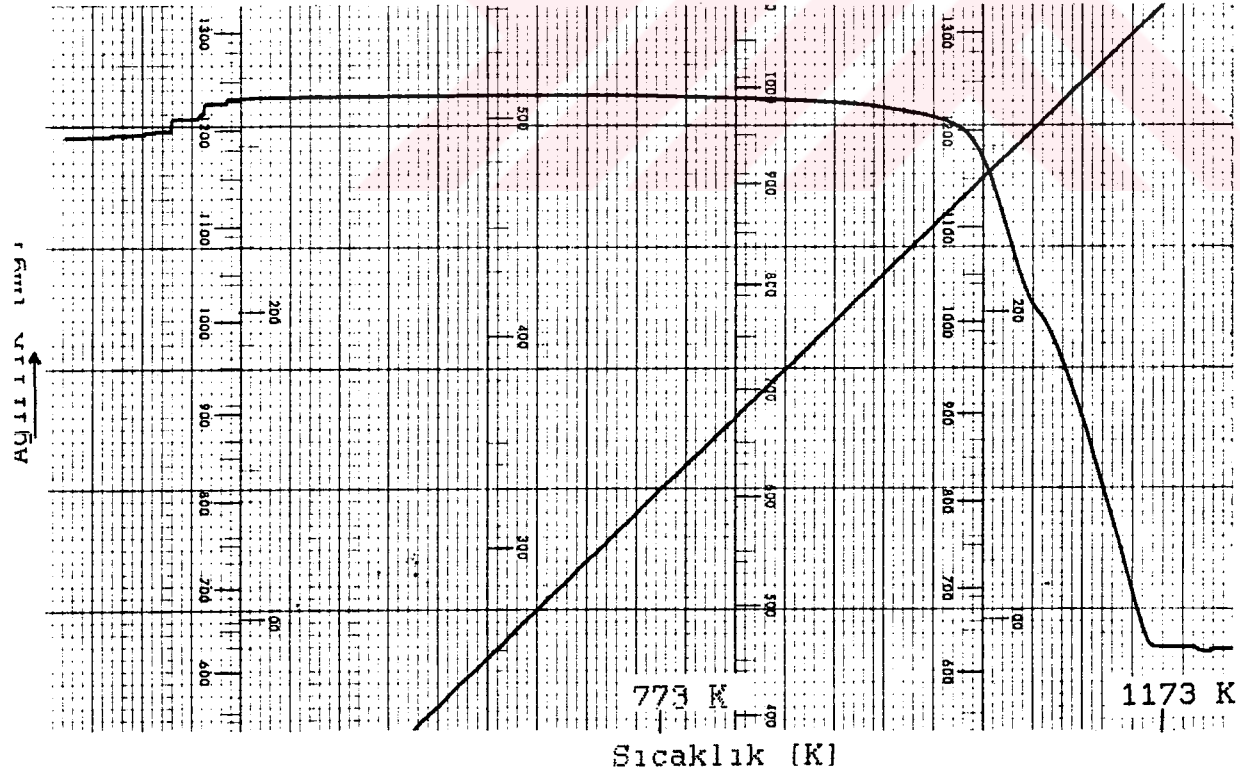


B38 D-01 Numunesinin Kalsinasyon TG Egrisi
(Azot Atmosferi)

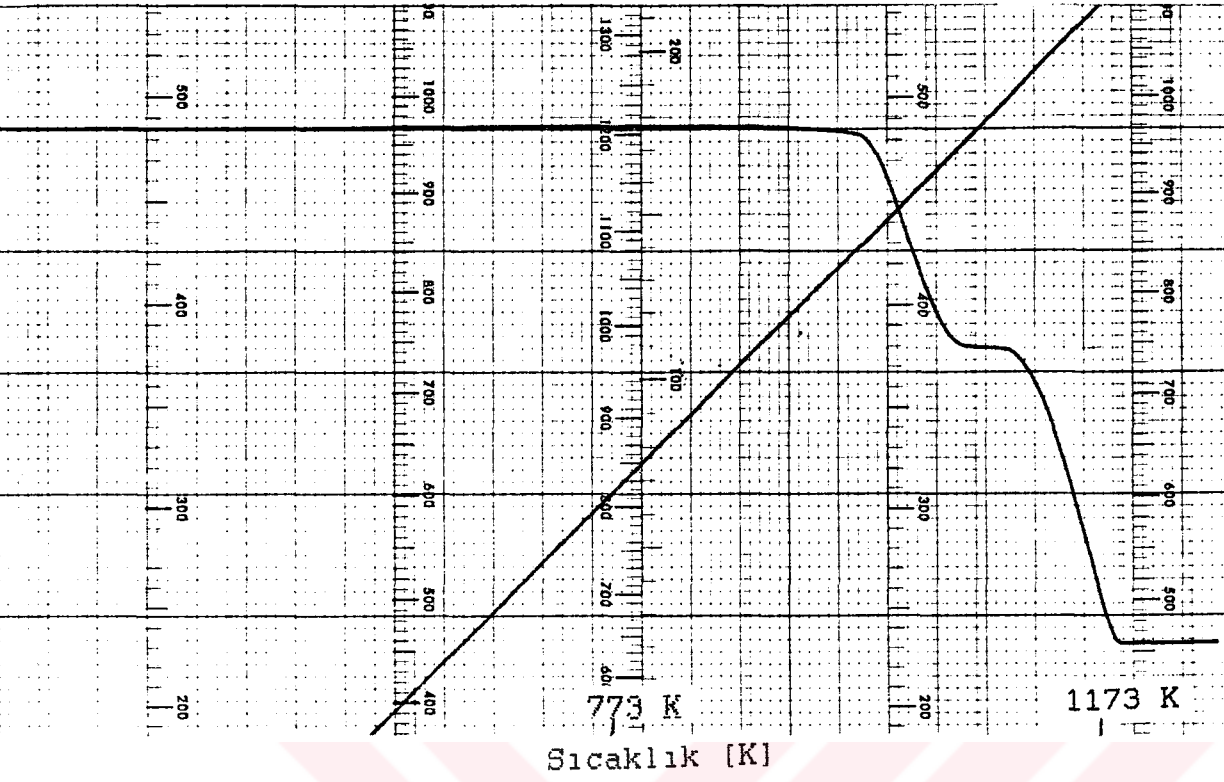
-180-



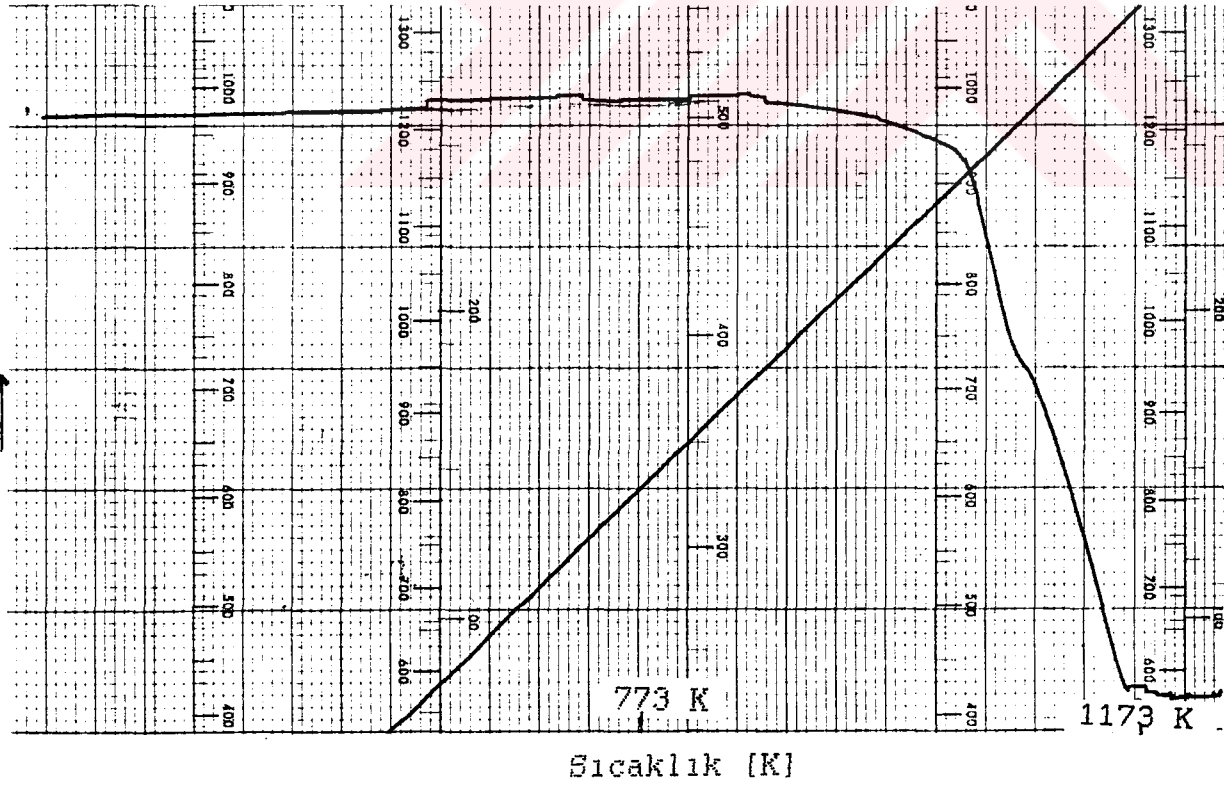
B39 D-01 Numunesinin Kalsinasyon TG Egrisi
(Kuru Hava + Karbon Dioksit Atmosferi)



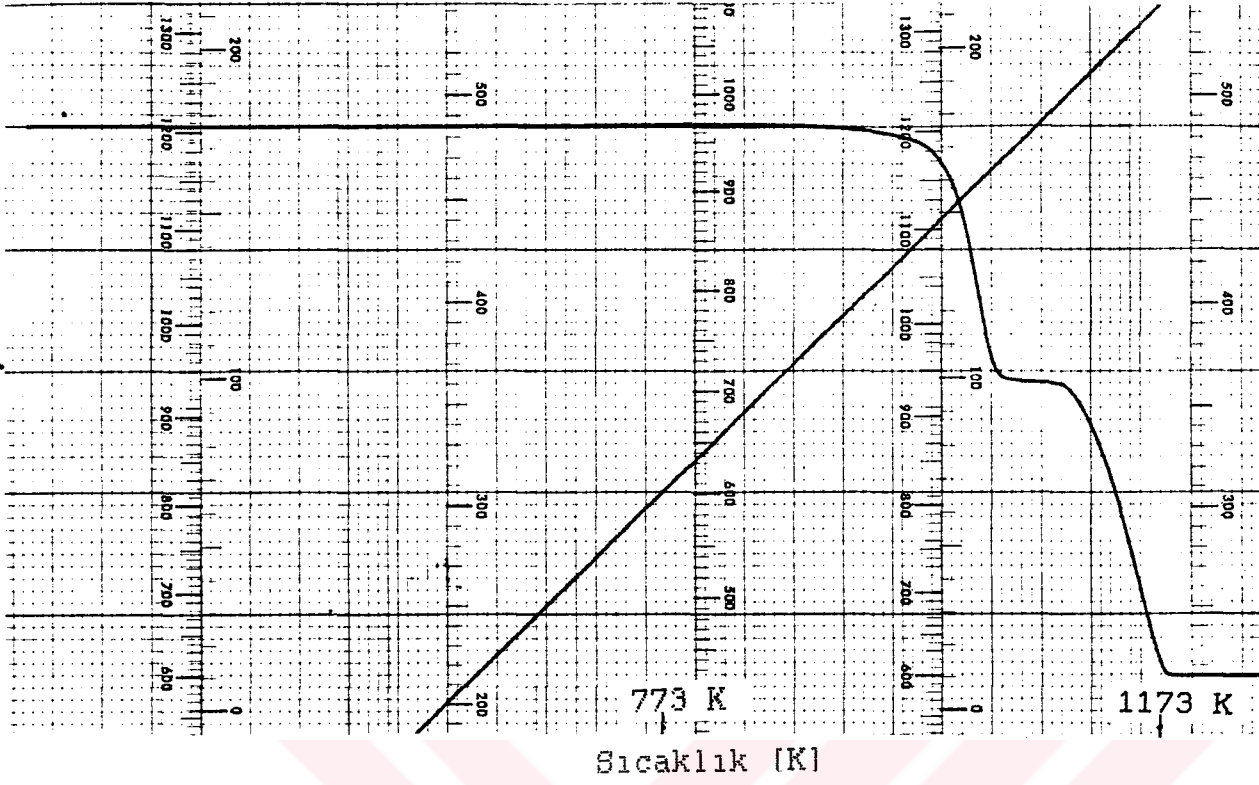
B40 D-02 Numunesinin Kalsinasyon TG Egrisi
(Azot Atmosferi)



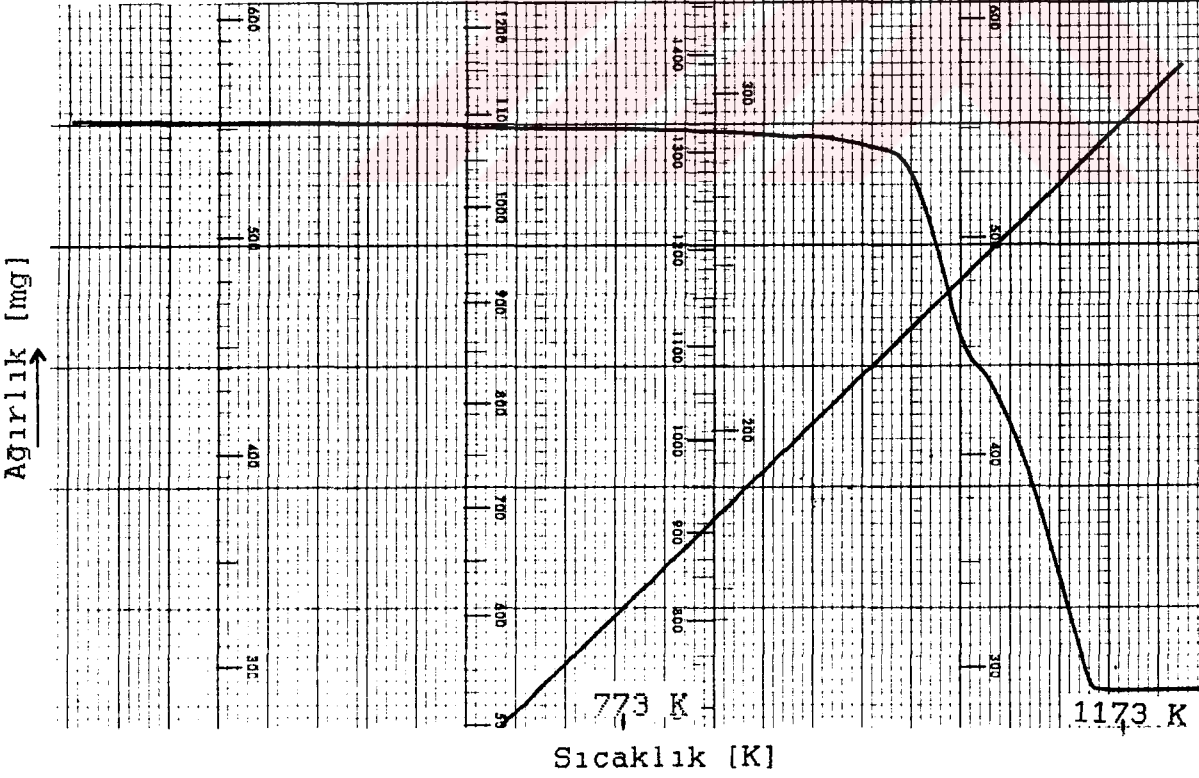
B41 D-02 Numunesinin Kalsinasyon TG Egrisi
(Kuru Hava + Karbon Dioksit Atmosferi)



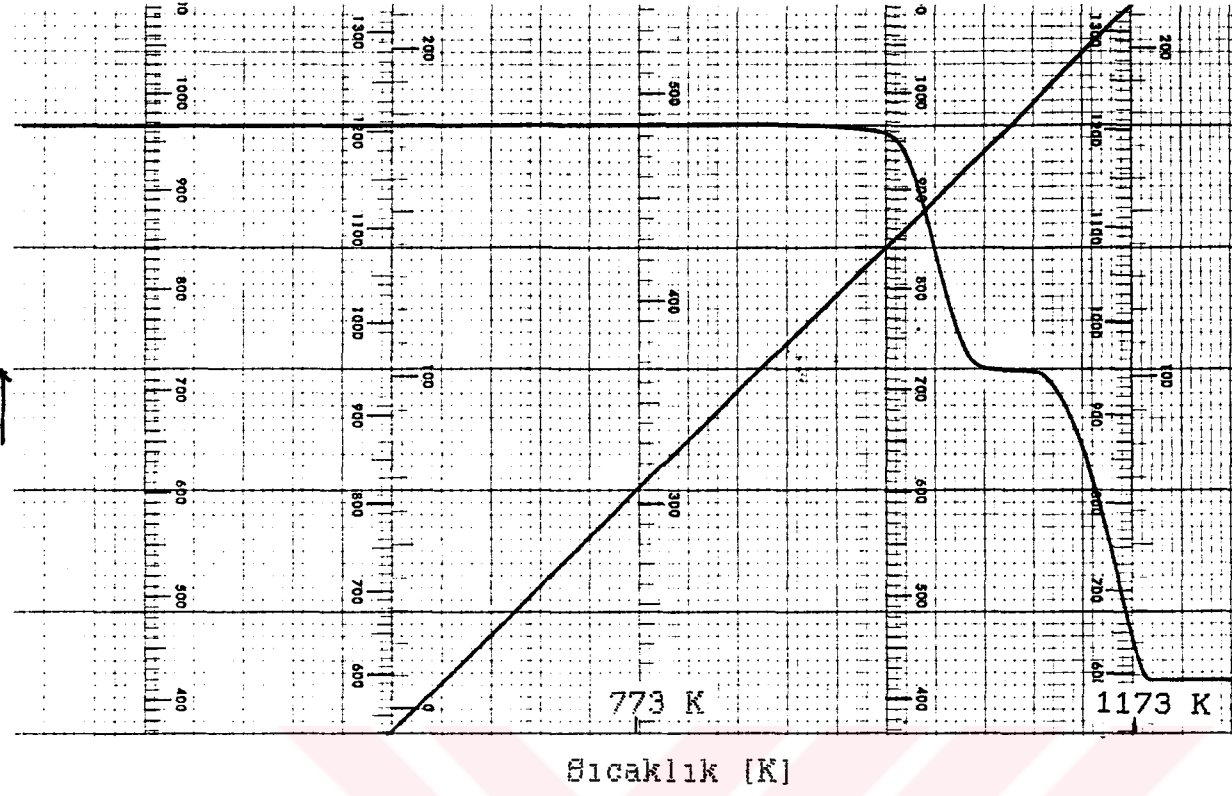
B42 D-03 Numunesinin Kalsinasyon TG Egrisi
(Azot Atmosferi)



B43 D-03 Numunesinin Kalsinasyon TG Egrisi
(Kuru Hava + Karbon Dioksit Atmosferi)



B44 D-04 Numunesinin Kalsinasyon TG Egrisi
(Azot Atmosferi)



B45 D-04 Numunesinin Kalsinasyon TG Eğrisi
(Kuru Hava + Karbon Dioksit Atmosferi)

B46 Kinetik Değişkenlerin Hesaplanmasında Kullanılan Bilgisayar Programı

```
10 REM *****
20 REM ** BU PROGRAM, IZOTERMAL OLMAYAN TG VERILERINDEN YARARLANILARAK **
30 REM ** KINETIK PARAMETRELERIN HESAPLANMASINI SAGLAR **
40 REM *****
50 KM=14:KEY OFF:CLS:LOCATE 10,10:INPUT "CALISACAGINIZ NUMUNU ADI....";DOS$
60 OPEN DOS$ FOR INPUT AS #1
70 INPUT #1,ND:CLOSE #1:CLS
80 DIM T(ND),W(ND),ALFA(ND),RATE(ND),KM$(KM),WR(ND),LGWR(ND),DLGWR(ND),LGRATE
(ND),DLGRATE(ND),X(ND),Y(ND),PX(ND),GX(ND),B(ND),ZZD(250),MPE(250),MZ(250),G (
ND),M(KM+1),E(KM),R(KM+1),Z(260),LGZ(KM+1),S(KM+1),K(250),PE(250),LZZD(KM+1)
,ZZMPE(KM),MNZZ(KM), C(KM)
90 DIM DELT(ND)
100 LOCATE 8,12:PRINT CHR$(201);STRING$(51,205);CHR$(187)
110 LOCATE 9,12:PRINT CHR$(186);TAB(30);:COLOR 8,7:PRINT " ANA MENU ";:COLOR
3:PRINT TAB(64);CHR$(186)
120 LOCATE 10,12:PRINT CHR$(204);STRING$(51,205);CHR$(185)
130 LOCATE 11,12:PRINT CHR$(186);TAB(64);CHR$(186)
140 FOR I=1 TO 7:READ A$(I):D=11+I
150 DATA "Freemann-Carroll's Treatment (1958)","Horowitz-Metzger's Treatment
(1963)","Dharwadker's Treatment (1969)","Coats-Redfern's Treatment
(1964)","Zsako-Zsako's Treatment (1958,1980)","Butun Yontemler ile
Hesaplama","Programdan Cikis"
160 IF I=1 THEN :LOCATE D,12:PRINT CHR$(186);" ";:COLOR 8,7:PRINT
STRING$(48,0):LOCATE D,14:PRINT I;"-";A$(I);:COLOR 3:LOCATE D,64:PRINT
CHR$(186):GOTO 180
170 LOCATE D,12:PRINT CHR$(186);TAB(14);I;"-";A$(I);TAB(64);CHR$(186)
180 NEXT I:LOCATE D+1,12:PRINT CHR$(186);TAB(64);CHR$(186)
190 LOCATE D+2,12:PRINT CHR$(200);STRING$(51,205);CHR$(188)
200 COLOR 8,7:LOCATE D+4,22:PRINT " YON TUSLARI ILE HAREKET EDINIZ "
210 LOCATE D+5,21:PRINT " SECIM ICIN <ENTER> TUSUNA BASINIZ ":COLOR 3
220 I=1
230 K$=INKEY$:IF K$="" THEN 230
240 IF K$=CHR$(13) THEN 310
250 IF K$=CHR$(0)+"H" THEN :IF I=1 THEN C=I:I=I+6:GOSUB 290:GOTO 230: ELSE
:C=I:I=I-1:GOSUB 290:GOTO 230
260 IF K$=CHR$(0)+"P" AND I=7 THEN :C=I:I=I-6:GOSUB 290:GOTO 230
270 IF K$=CHR$(0)+"P" THEN :C=I:I=I+1:GOSUB 290:GOTO 230
280 GOTO 230
290 COLOR 3:LOCATE 11+C,14:PRINT STRING$(49,0):LOCATE 11+C,14:PRINT C;"-";A$(C)
300 COLOR 8,7:LOCATE 11+I,14:PRINT STRING$(49,0):LOCATE 11+I,14:PRINT I;"-
";A$(I):COLOR 3:RETURN
310 REM ** YAPILMAK ISTENEN ISLEMLERE GECISI SAGLAYAN BOLUM **
320 IF I=7 THEN END
330 IF I=6 THEN DNG=5 ELSE DNG=1
340 GOSUB 1670:'VERILERIN YUKLENMESI
350 FOR K=1 TO DNG:IF I=6 THEN :RESTORE 1670:GOSUB 1670:SCN=K:CLS:LOCATE
13,20:PRINT A$(K):PRINT :PRINT TAB(18)"HESAPLAMA YAPIYORUM..BIRAZ
BEKLEYINIZ..":A$(I)=A$(K): ELSE SCN=I
360 IF SCN=1 THEN GOSUB 810
370 FOR JJ=1 TO KM:IF SCN=1 THEN 410
380 GOSUB 1500
390 ON SCN GOSUB 810,900,900,950,1010
```

```

400 IF SCN=5 THEN LZD(JJ)=LZD:E(JJ)=ZMPE:LGZ(JJ)=MNZZ:GOTO 440
410 GOSUB 1220 : 'Regresyon Analizi
420 GOSUB 1400 : 'Kinetik Parametrelerin Hesaplanması
430 IF SCN=1 THEN 470
440 NEXT JJ
450 IF SCN=5 THEN GOSUB 710 ELSE GOSUB 760
460 IF SCN=5 THEN GOSUB 710 ELSE GOSUB 760
470 REM ** SONUCLARIN EKRANDAN IZLENDIGI BOLUM **
480 CLS:PRINT TAB(25);A$(I):PRINT STRING$(80,196)
490 IF SCN=1 THEN :PRINT TAB(9)"  $\delta(1/T)$ ";TAB(25)" $\alpha$ ";TAB(30)" $\delta(1/T)/\delta\text{LOG}(1-\alpha)$ ";TAB(52);"Log( $d\alpha/dT$ )/Log( $1-\alpha$ )":PRINT STRING$(80,196):ELSE 510
500 FOR J=2 TO ND:PRINT TAB(10)USING "#.#### #.#### #.####
###.####":DELTA(J);ALFA(J);X(J);Y(J):NEXT J:PRINT STRING$(80,196)
510 IF SCN>1 AND SCN<5 THEN :PRINT "KM n";TAB(15)"Aktivasyon
Enerjisi";TAB(38)"Log A";TAB(52)"m";TAB(62)"c";TAB(74)"r":PRINT
TAB(15)"kJ/mol";TAB(24)"Kcal/mol":PRINT STRING$(80,196):ELSE 530
520 FOR J=1 TO KM:PRINT KM$(J);TAB(13)USING " ###.## ###.## ###.##
###.#### #.#### #.####":E(J);E(J)*.239;LGZ(J);M(J);C(J);R(J):NEXT J
530 IF SCN=5 THEN :PRINT TAB(10)"KM n";TAB(32)"E";TAB(46)"Log
A";TAB(64)"Dm":PRINT TAB(26)"kJ/mol";TAB(33)"kcal/mol":PRINT STRING$(80,196):ELSE
550
540 FOR J=1 TO KM:PRINT TAB(10)KM$(J);TAB(24)USING " ###.## ###.## ###.##
#.####":E(J)*4.185;E(J);LGZ(J);LZD(J):NEXT J
550 LOCATE 23,25:PRINT "DEVAM ICIN <C> TUSUNA BASINIZ"
560 K$=INKEY$:IF K$="c" OR K$="C" THEN 570 ELSE 560
570 CLS:PRINT :PRINT
580 IF SCN=1 THEN PRINT TAB(10)"Korelasyon Katsayisi r = "USING
"###.####":HV
590 IF SCN>1 AND SCN<5 THEN :PRINT TAB(10)"Maksimum Korelasyon Katsayisi r =
"USING "###.####":HV
600 IF SCN<4 THEN PRINT TAB(10)"Egim m = "USING
"###.####":HM:PRINT TAB(10)"Kayim c = "USING
"###.####":HC:PRINT
610 IF SCN<5 THEN PRINT TAB(10)"Aktivasyon Enerjisi E = ";HE;"kJ/mol
[";.239*HE;" kcal/mol "]"
620 IF SCN<5 THEN PRINT TAB(10)"Frekans Faktoru Log A = "USING
"###.####":HLGZ;:PRINT " 1/s"
630 IF SCN=1 THEN PRINT TAB(10)"Reaksiyon Mertebesi = ";USING "###.##":C
640 IF SCN>1 AND SCN<5 THEN PRINT TAB(10)"Kinetik Model = ";HKM$
650 IF SCN=5 THEN :PRINT TAB(10)"Minimum Standart Sapma Dm = "USING
"###.####":LD:PRINT TAB(10)"Frekans Faktoru Log A = ";USING
"###.####":LGA;:PRINT " 1/s";:ELSE 680
660 PRINT TAB(10)"Kinetik Model = ";HKM$:PRINT TAB(10)"Aktivasyon
Enerjisi E = ";USING "###.####":HE*4.185;
670 PRINT " kJ/mol [";HE;" kcal/mol "]"
680 LOCATE 23,25:PRINT "DEVAM ICIN <C> TUSUNA BASINIZ"
690 K$=INKEY$:IF K$="c" OR K$="C" THEN 700 ELSE 690
700 NEXT K:RUN
710 REM ** Minimum D Degerinin Hesaplandigi Bolum **
720 HD=LZD(1):LD=LZD(1)
730 FOR MNM=1 TO KM
740 IF LZD(MNM)<LD THEN LD=LZD(MNM):HE=E(MNM):LGA=LGZ(MNM):HKM$=KM$(MNM)

```

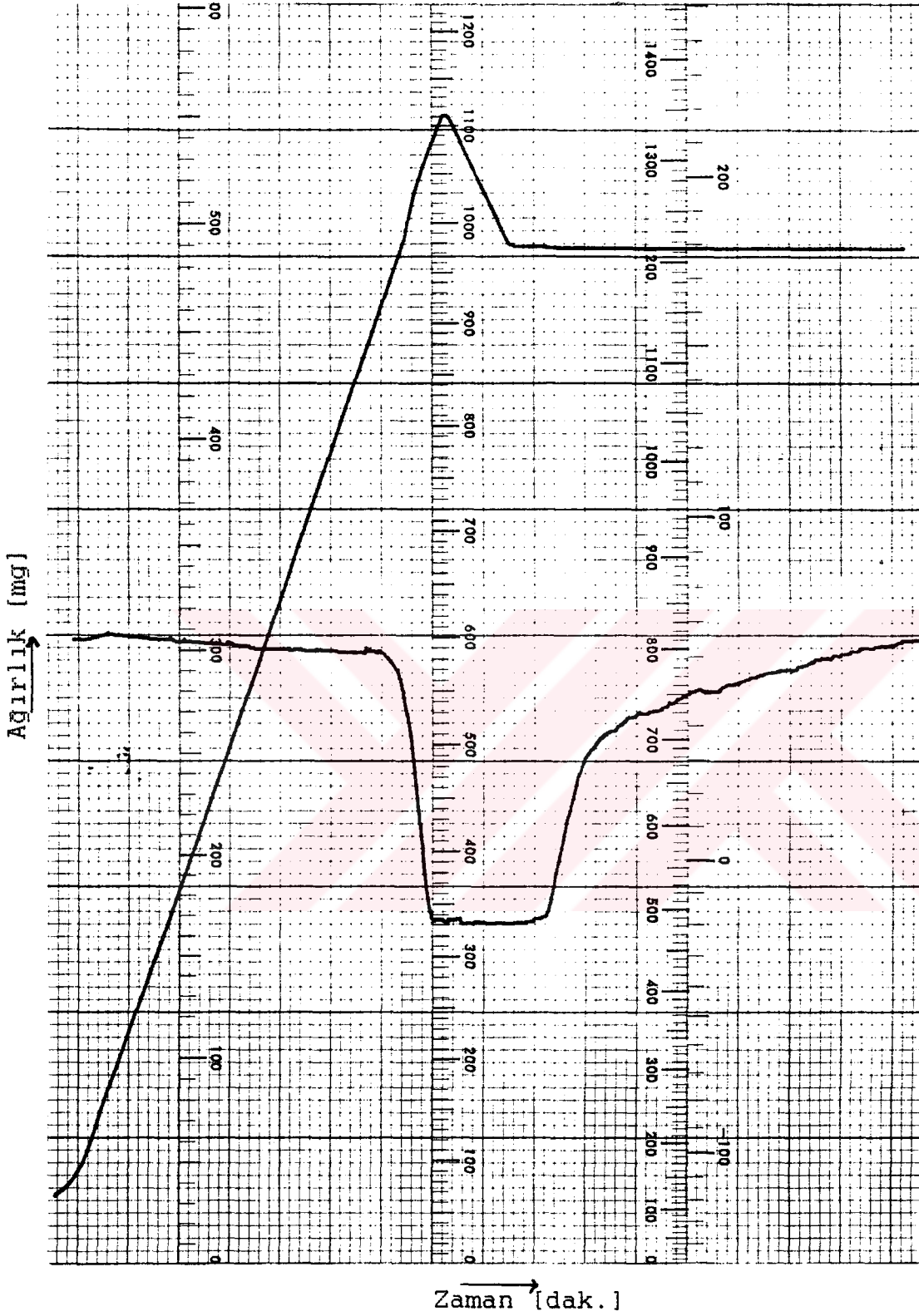
```
750 NEXT MNM:RETURN
760 REM ** Maksimum r Degerinin Saptandigi Bolum **
770 HV=0:LV=0
780 FOR MXM=1 TO KM
790 IF R(MXM)>HV THEN
:HV=R(MXM):HM=M(MXM):HC=C(MXM):HE=E(MXM):HLGZ=LGZ(MXM):HKM$=KM$(MXM)
800 NEXT MXM:RETURN
810 REM * Freemann-Carroll's Treatment (1958) *
820 FOR J=1 TO ND
830 T(J)=(1/T(J))*1000:DELT(J)=T(J-1)-T(J)
840 WR(J)=1-ALFA(J):LGWR(J)=LOG(WR(J))/LOG(10):DLGWR(J)=LGWR(J-1)-LGWR(J)
850 LGRATE(J)=LOG(RATE(J))/LOG(10):DLGRATE(J)=LGRATE(J-1)-LGRATE(J)
860 NEXT J
870 FOR J=2 TO ND
880 X(J)=DELT(J)/DLGWR(J):Y(J)=DLGRATE(J)/DLGWR(J)
890 NEXT J:RETURN
900 REM * Horowitz-Metzger's Treatment (1963) ve Dharwadker's Treatment (1969)*
910 FOR J=1 TO ND
920 X(J)=T(J)-TS
930 Y(J)=LOG(G(J))
940 NEXT J:RETURN
950 REM * Coats-Redfern's Treatment (1964) *
960 FOR J=1 TO ND
970 X(J)=(1/T(J))*1000
980 IF KM=1 THEN Y(I)=LOG(G(J)/(LOG(10)*T(J)^2))/LOG(10)
990 IF KM>1 THEN Y(J)=LOG(G(J)/T(J)^2)/LOG(10)
1000 NEXT J:RETURN
1010 REM * Zsako-Zsako's Treatment (1958,1980) *
1020 PE=19000:COLOR 8,7
1030 FOR C=1 TO 181
1040 PE=PE+1000
1050 FOR J=1 TO ND
1060 X(J)=PE/(1.9872*T(J))
1070 PX(J)=.43429*X(J)+LOG((X(J)+2)*(X(J)-16/(X(J)^2-4*X(I)+84)))/LOG(10)
1080 GX(J)=LOG(G(J))/LOG(10)
1090 B(J)=GX(J)+PX(J)
1100 NEXT J
1110 MB=0:FOR J=1 TO ND:MB=MB+B(J):NEXT J
1120 ORTB=MB/ND
1130 B1=0:FOR J=1 TO ND:B1=B1+(B(J)-ORTB)^2:NEXT J
1140 DMD=SQR(B1/(ND*ORTB^2))
1150 Z=ORTB+LOG(8.314*Q)/LOG(10)-LOG(4.184*(PE/1000))/LOG(10)
1160 ZSD(C)=DMD:MPE(C)=PE/1000:MZ(C)=Z
1170 NEXT C
1180 HZZD=100:LZZD=100
1190 FOR MNM=1 TO 181
1200 IF ZSD(MNM)<LZZD THEN :LZZD=ZSD(MNM):ZZMPE=MPE(MNM):MNZZ=MZ(MNM)
1210 NEXT MNM:COLOR 3:RETURN
1220 REM * REGRESYON ANALIZI YAPILIYOR *
1230 Z1=0:Z2=0:Z3=0:Z4=0:Z5=0
1240 IF SCN=1 THEN 1250 ELSE 1300
1250 FOR J=2 TO ND
```

```

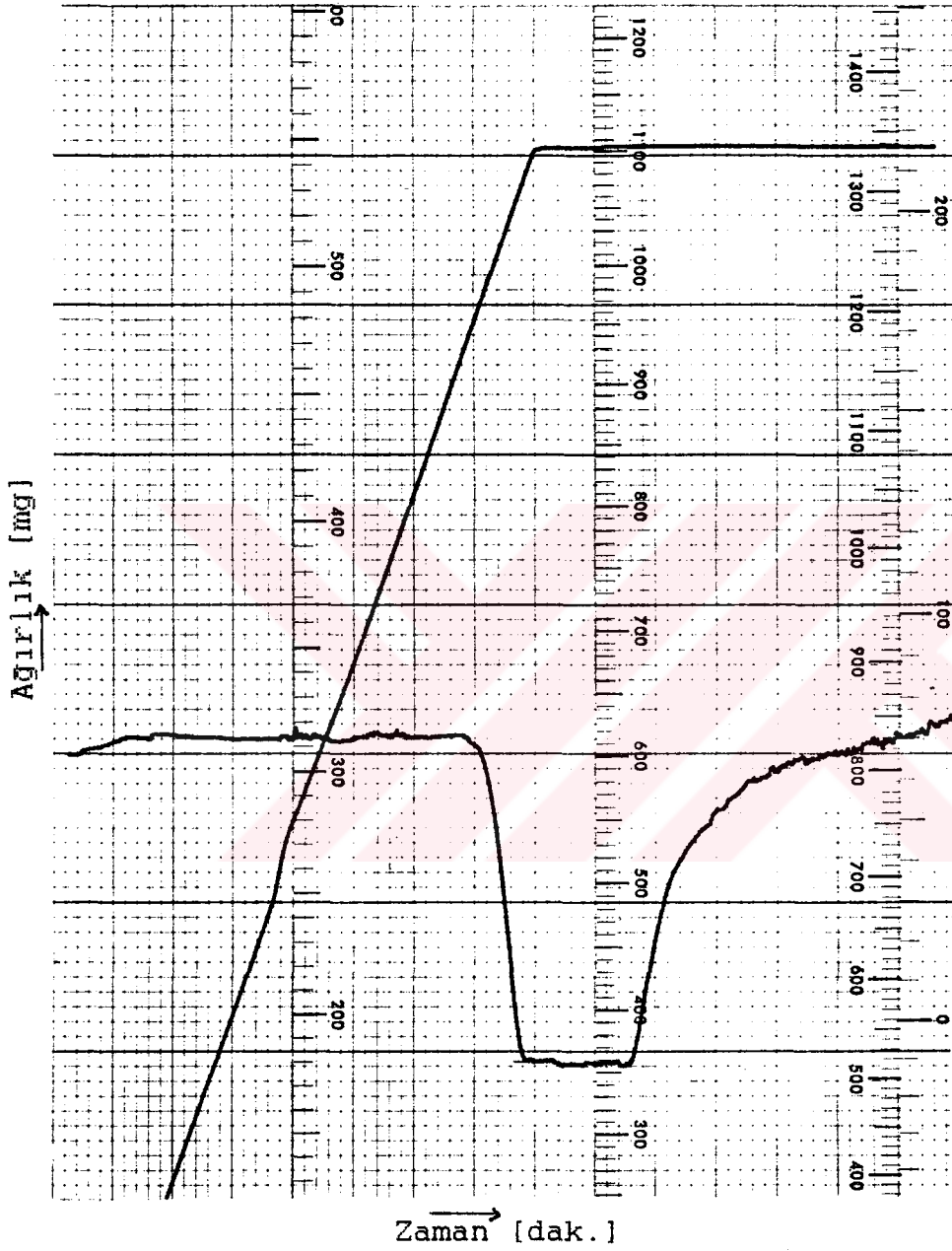
1260 Z1=Z1+X(J):Z2=Z2+Y(J):Z3=Z3+X(J)*Y(J):Z4=Z4+X(J)^2:Z5=Z5+Y(J)^2
1270 NEXT J
1280 M=((ND-1)*Z3-Z1*Z2)/((ND-1)*Z4-(Z1^2)):C=(Z2-M*Z1)/(ND-1):D=SQR((Z4-
Z1^2/(ND-1))/(Z5-(Z2^2)/(ND-1)))
1290 IF SCN=1 THEN 1350
1300 FOR J=1 TO ND
1310 Z1=Z1+X(J):Z2=Z2+Y(J):Z3=Z3+X(J)*Y(J):Z4=Z4+X(J)^2:Z5=Z5+Y(J)^2
1320 NEXT J
1330 M(JJ)=(ND*Z3-Z1*Z2)/(ND*Z4-Z1^2)
1340 C(JJ)=(Z2-M(JJ)*Z1)/ND:D=SQR((Z4-Z1^2/ND)/(Z5-Z2^2/ND))
1350 IF SCN=1 THEN R=-M*D
1360 IF SCN=4 THEN R(JJ)=-M(JJ)*D
1370 IF SCN=2 OR SCN=3 THEN R(JJ)=M(JJ)*D
1380 IF SCN=1 THEN HV=R:HM=M:HC=C
1390 RETURN
1400 REM * KINETIK PARAMETRELER HESAPLANIYOR *
1410 IF SCN=1 THEN HE=-(8.3144*2.303)*M
1420 IF SCN=2 THEN E(JJ)=8.3144*(TS^2)*M(JJ)/1000
1430 IF SCN=3 THEN E(JJ)=8.3144*(TF-IT)*(IT^2)*M(JJ)/100000!
1440 IF SCN=4 THEN E(JJ)=-(8.3144*2.303)*M(JJ)
1450 IF SCN=1 THEN HLGZ=-((8.3144*TS)/HE)*(LOG(.4435)/LOG(10)-
ALMX*(LOG(ALMX)/LOG(10)))
1460 IF SCN=2 OR SCN=3 THEN
Z(JJ)=(Q*E(JJ)*1000/(8.3144*TS^2))*EXP((E(JJ)*1000)/(8.3144*TS))
1470 IF SCN=4 THEN Z(JJ)=(Q*E(JJ)*1000)/8.3144*EXP(C(JJ))
1480 IF SCN>1 OR SCN=4 THEN LGZ(JJ)=LOG(Z(JJ))/LOG(10)
1490 RETURN
1500 REM * FARKLI KINETIK MODELLER VE g(α) 'NIN HESAPLANMASI *
1510 FOR J=1 TO ND
1520 IF JJ=1 THEN G(J)=-1*LOG(1-ALFA(J)) : 'Fn n=1
1530 IF JJ=2 THEN G(J)=ALFA(J) : 'Fn n=0
1540 IF JJ=3 THEN G(J)=(1-(1-ALFA(J))^(2/3))/(2/3) : 'Fn n=1/3
1550 IF JJ=4 THEN G(J)=(1-(1-ALFA(J))^(1/2))/(1/2) : 'Fn n=1/2
1560 IF JJ=5 THEN G(J)=(1-(1-ALFA(J))^(1/3))/(1/3) : 'Fn n=2/3
1570 IF JJ=6 THEN G(J)=(1-(1-ALFA(J))^(1/4))/(1/4) : 'Fn n=3/4
1580 IF JJ=7 THEN G(J)=(1-(1-ALFA(J))^(1/2)) : 'R2
1590 IF JJ=8 THEN G(J)=(1-(1-ALFA(J))^(1/3)) : 'R3
1600 IF JJ=9 THEN G(J)=(-1*LOG(1-ALFA(J)))^(1/2) : 'A2
1610 IF JJ=10 THEN G(J)=(-1*LOG(1-ALFA(J)))^(1/3) : 'A3
1620 IF JJ=11 THEN G(J)=(-1*LOG(1-ALFA(J)))^(1/4) : 'A4
1630 IF JJ=12 THEN G(J)=(1-ALFA(J))*(LOG(1-ALFA(J)))+ALFA(J) : 'D2
1640 IF JJ=14 THEN G(J)=(1-(1-ALFA(J))^(1/3))^2 : 'D3
1650 IF JJ=13 THEN G(J)=1-(2/3)*ALFA(J)-(1-ALFA(J))^(2/3) : 'D4
1660 NEXT J:RETURN
1670 REM ** BU PROGRAMDA KULLANILAN FARKLI YONTEMLER ICIN FARKLI KINETIK **
1680 REM ** MODELLER KULLANILARAK KINETIK PARAMETRELERIN HESAPLANMASI **
1690 REM ** ICIN GEREKLI TG VERILERININ YUKLENDIGI KISIM **
1700 OPEN DOS$ FOR INPUT AS #1
1710 INPUT #1,ND
1720 INPUT #1,Q,WO,RW,WF,IT,TS,TF,ALMX
1730 FOR J=1 TO ND
1740 INPUT #1,T(J),W(J),ALFA(J),RATE(J):NEXT J
1750 CLOSE #1
1760 KM=14:FOR J=1 TO KM:READ KM$(J):NEXT J
1770 DATA "Fn 1","Fn 0","Fn 1/3","Fn 1/2","Fn 2/3","Fn
2","R2","R3","A2","A3","A4","D2","D4","D3"
1780 RETURN

```

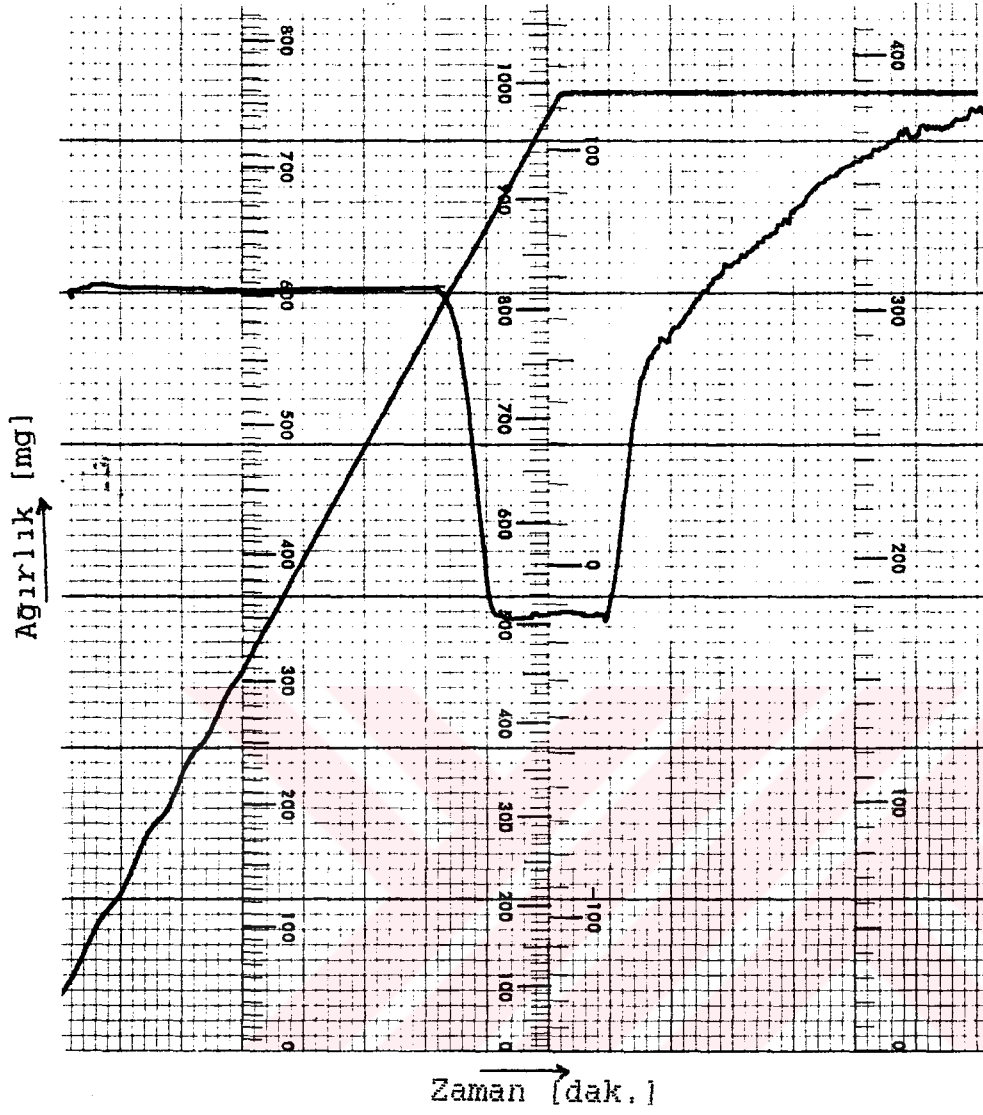
EK-C Sorbent Numunelerinin Sülfatasyon TG Egrileri



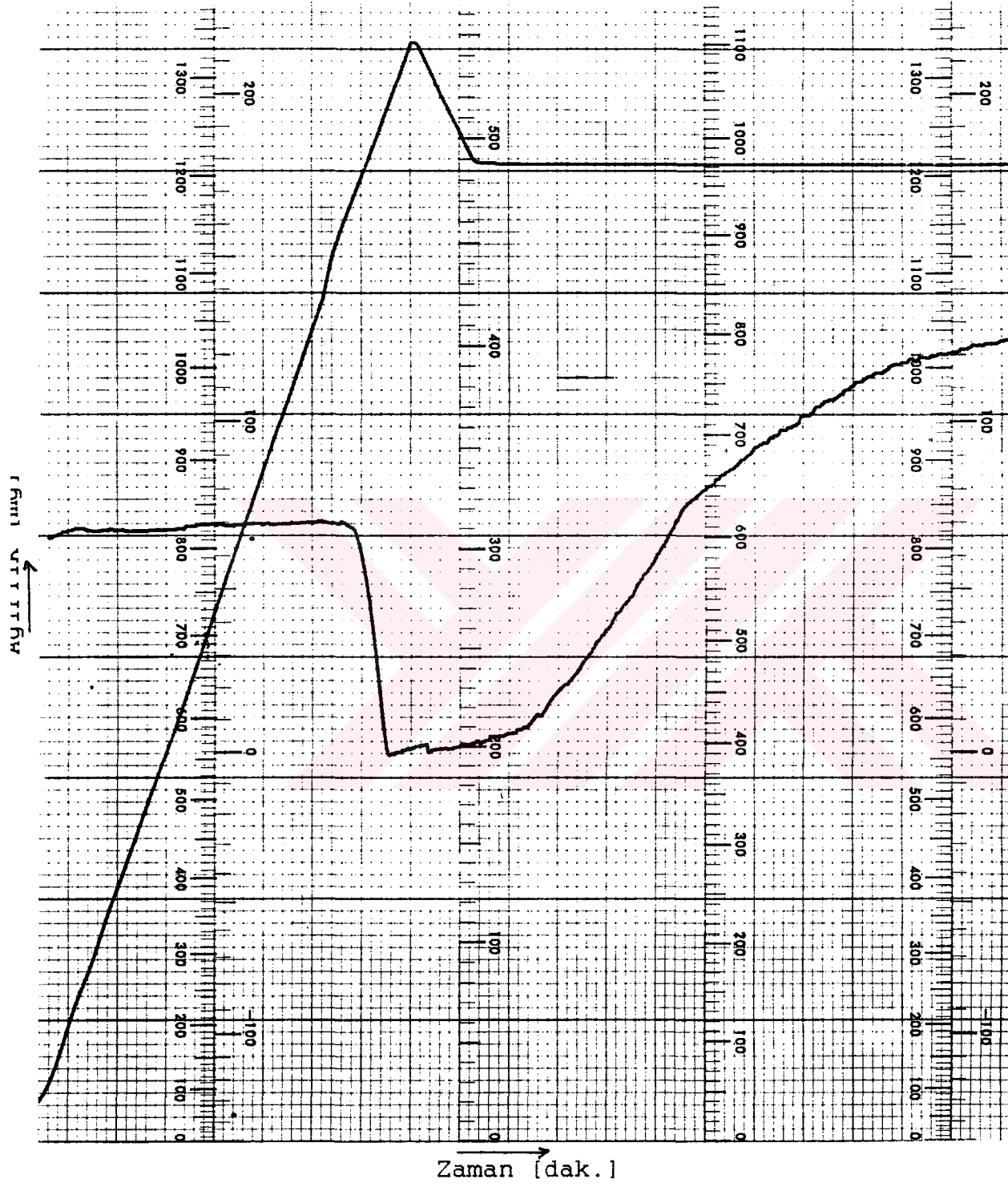
C1 L-13 Numunesinin 1073 K Sıcaklığındaki Sülfatasyon
TG Egrisi



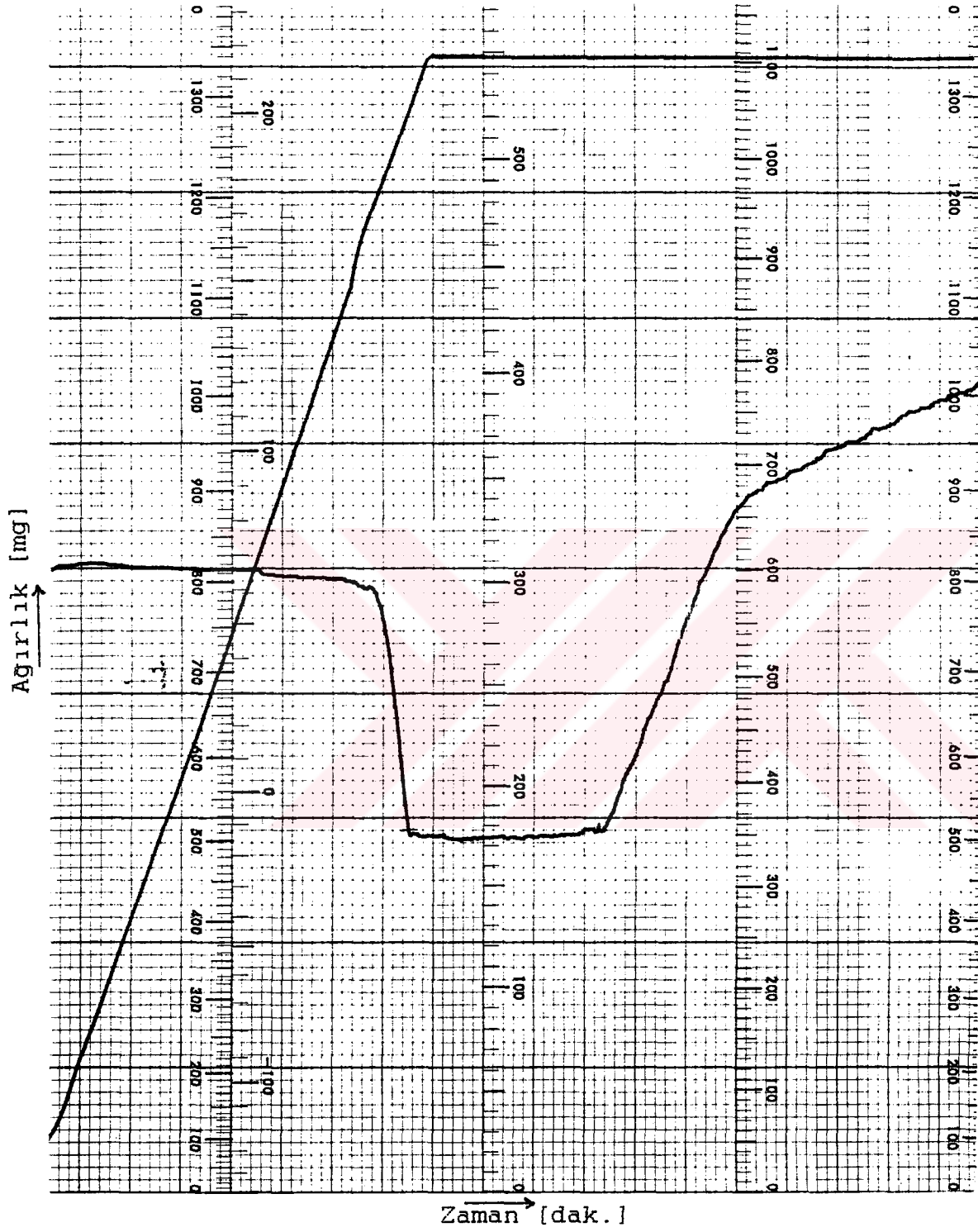
C2 L-13 Numunesinin 1173 K Sıcaklığındaki Sülfatasyon
TG Egrisi



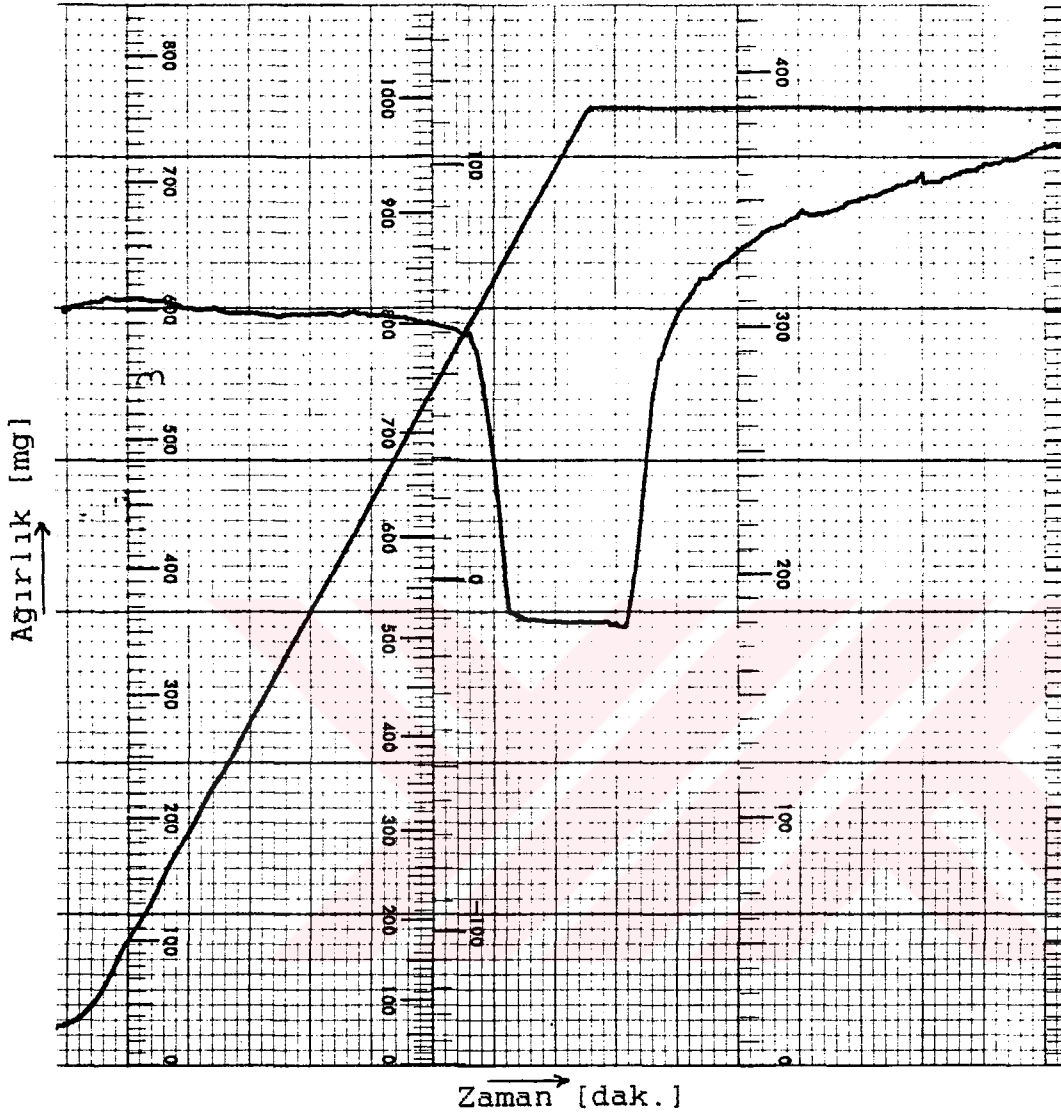
C3 L-13 Numunesinin 1273 K Sıcaklığındaki Sülfatasyon
TG Egrisi



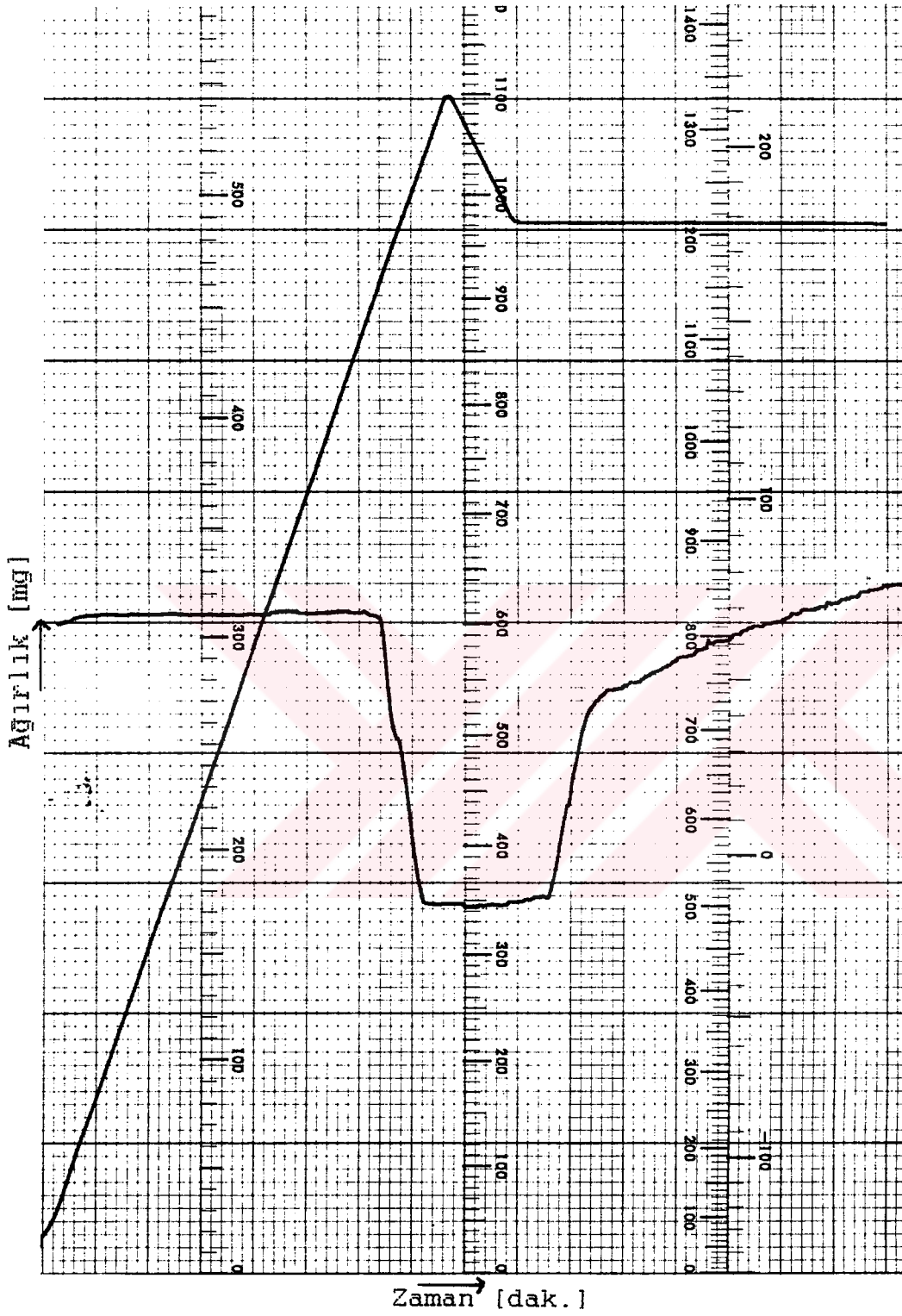
C4 L-36 Numunesinin 1073 K Sıcaklığındaki Sülfatasyon
TG Eğrisi



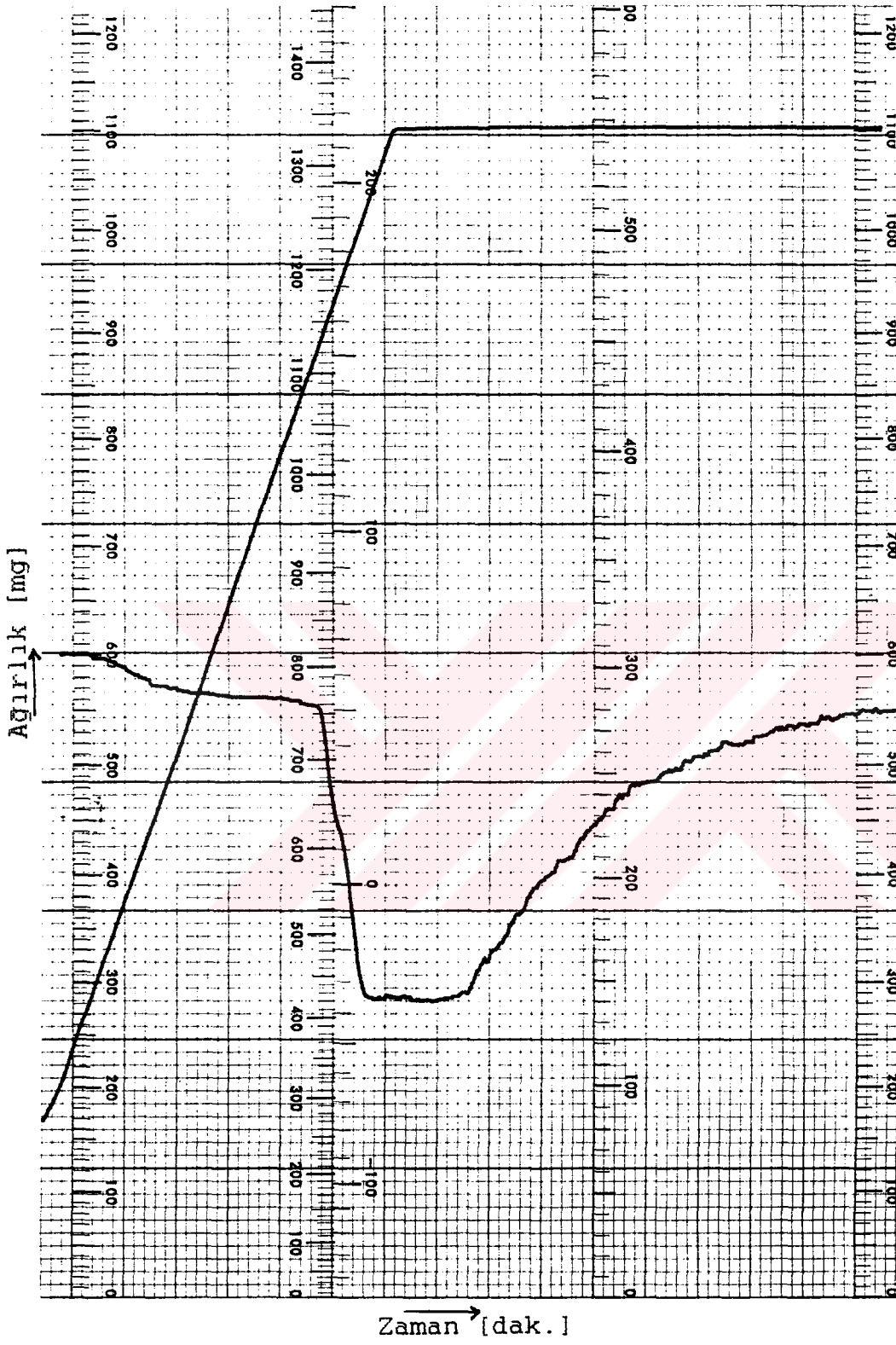
C5 L-36 Numunesinin 1173 K Sıcaklığındaki Sülfatasyon
TG Eğrisi



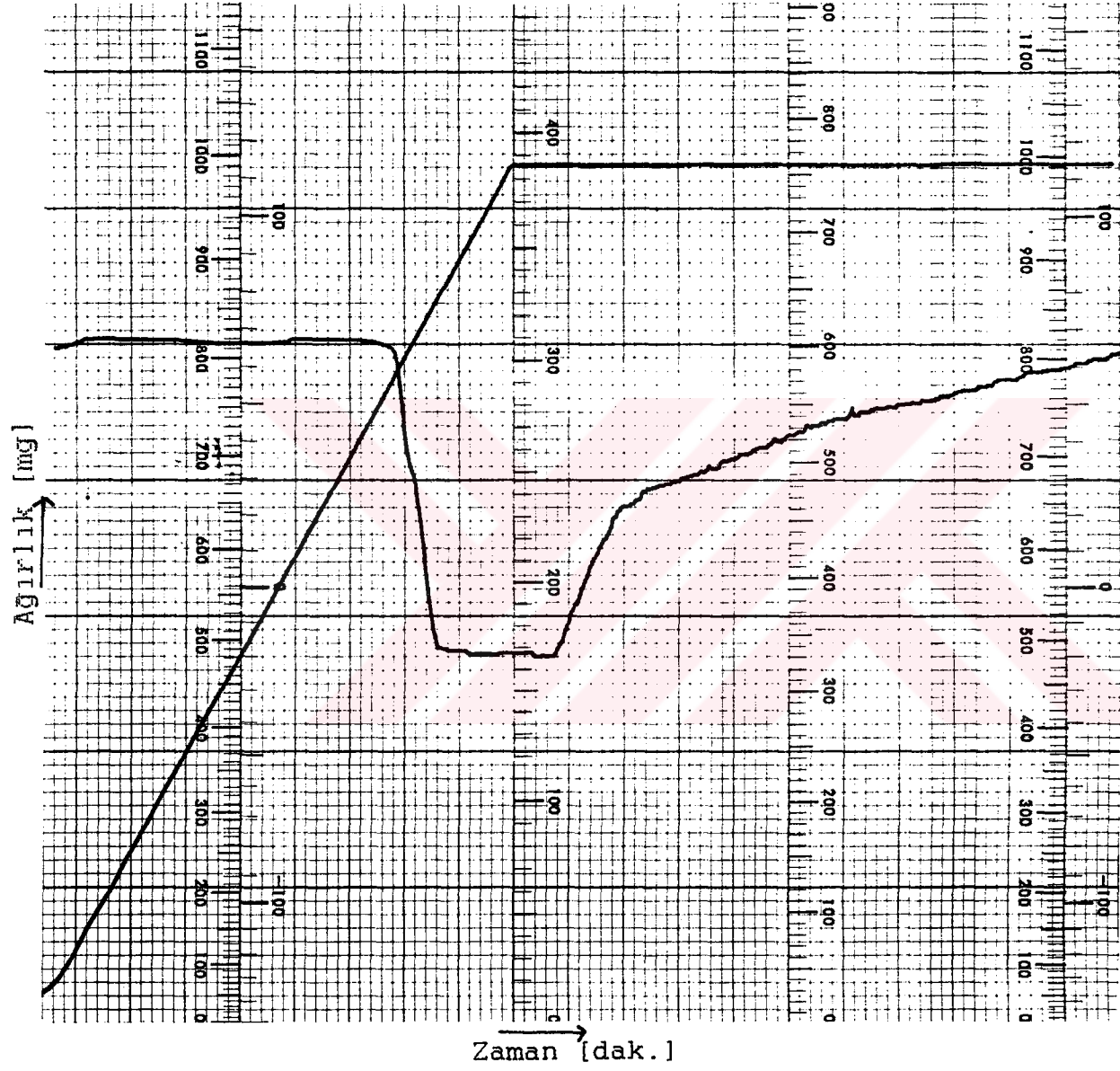
C6 L-36 Numunesinin 1273 K Sıcaklığındaki Sülfatasyon
TG Egrisi



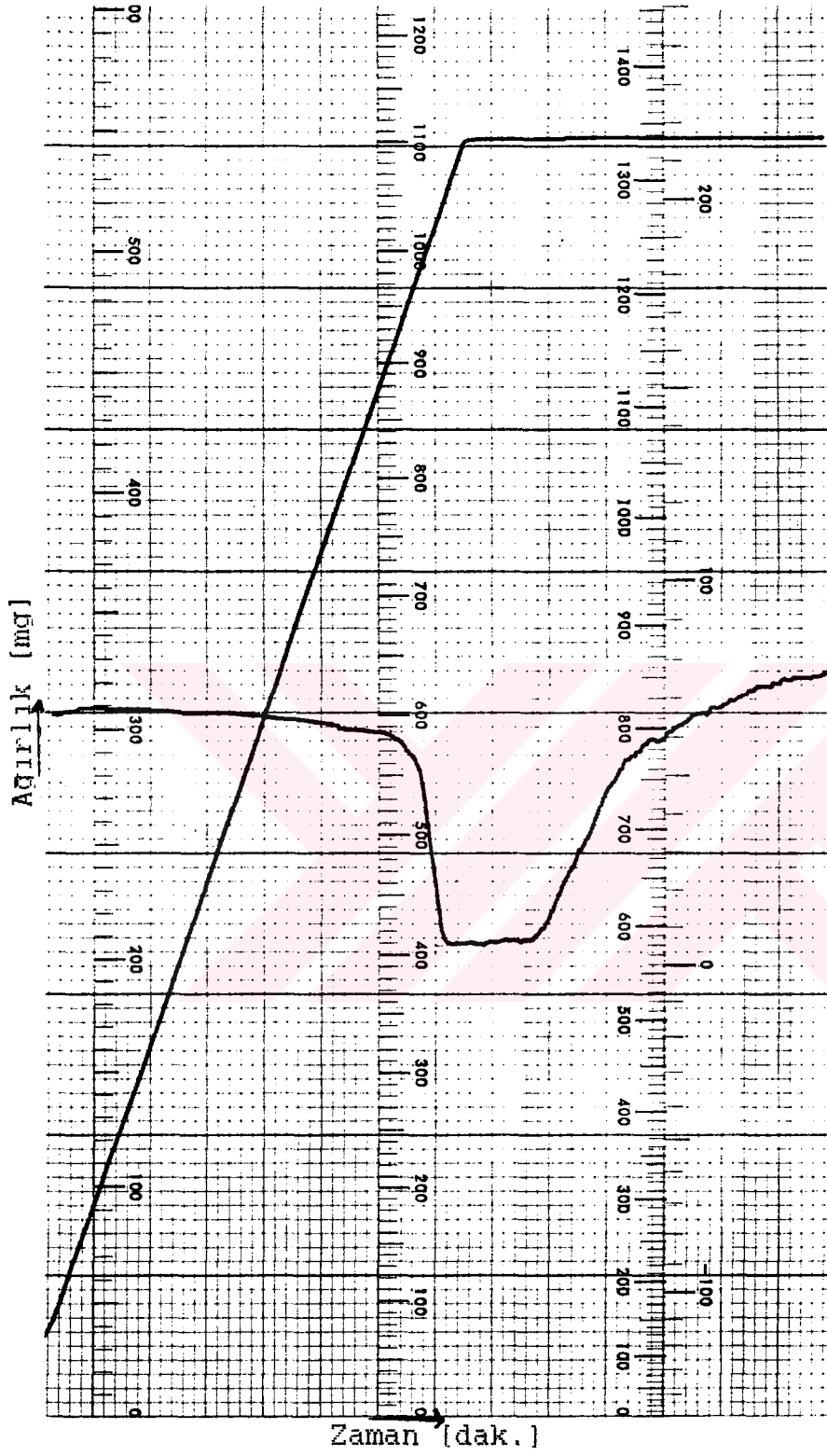
C7 D-04 Numunesinin 1073 K Sıcaklığındaki Sülfatasyon
TG Egrisi



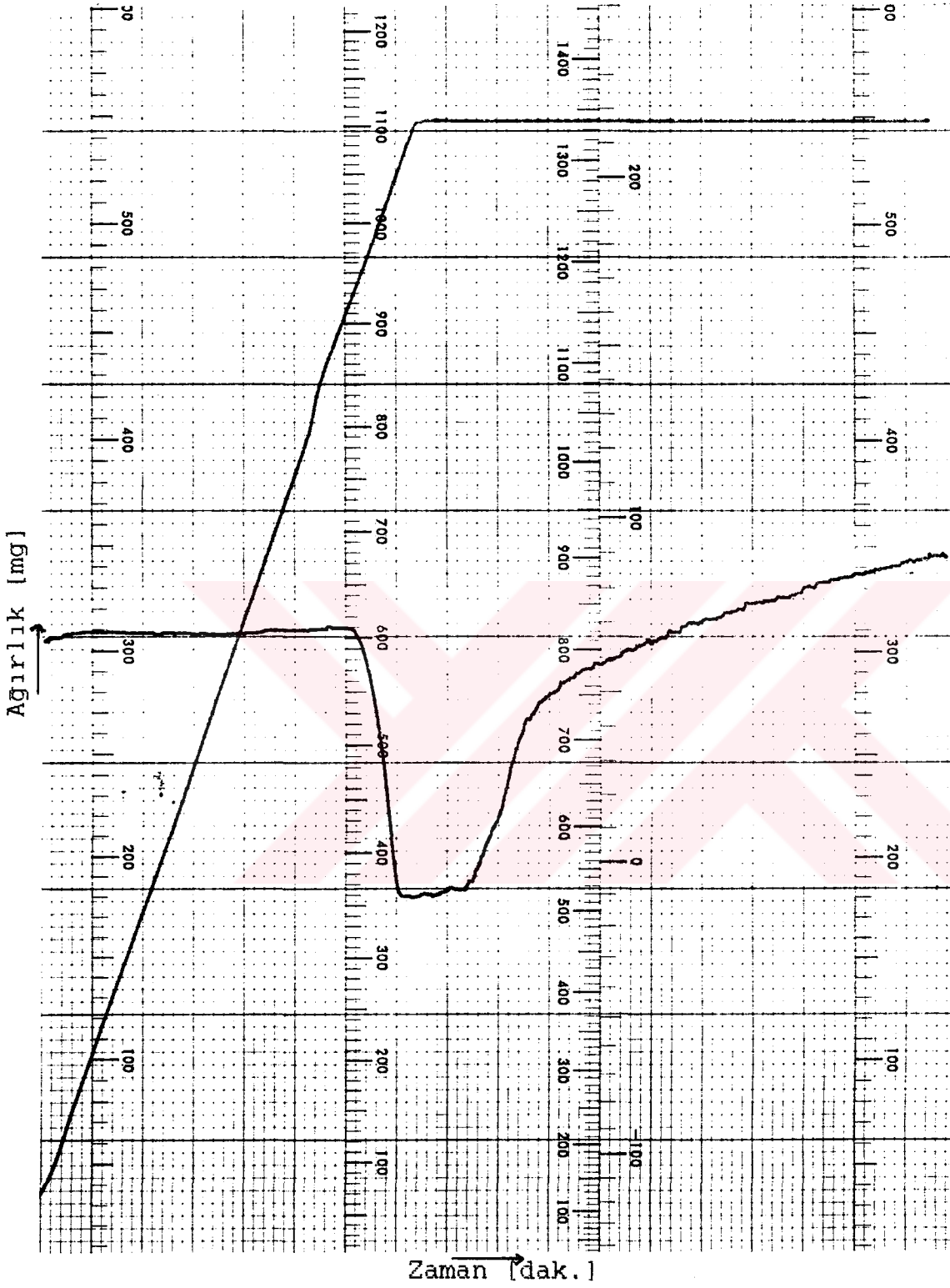
C8 D-04 Numunesinin 1173 K Sıcaklığındaki Sülfatasyon
TG Egrisi



C9 D-04 Numunesinin 1273 K Sıcaklığındaki Sülfatasyon
TG Egrisi



C10 L-19 Numunesinin 1173 K Sıcaklığındaki Sülfatasyon
TG Egrisi



C11 L-26 Numunesinin 1173 K Sıcaklığındaki Sülfatasyon
TG Egrisi

ÖZGEÇMİŞ

1964 yılında Niğde'de doğan Ayşegül ERSOY-MERİÇBOYU, 1974 yılında Yeşilburç İlkokulu'nu bitirdi. Orta öğrenimini, Atatürk Ortaokulu ve Niğde Lisesi'nde, 1980 yılında tamamladı. Aynı yıl İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya-Metalurji Fakültesi'nde başladığı yüksek öğrenimini 1984 yılında tamamlayarak Kimya Mühendisi olarak mezun oldu. 1985-1986 yılları arasında İ.T.Ü. Yabancı Diller Okulunda İngilizce Hazırlık eğitimini tamamladıktan sonra, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı'nda Yüksek Lisans öğrenimine başladı ve 1988 yılında Yüksek Mühendis ünvanını aldı. Aynı yıl doktora öğrenimine başladı. 1985 yılında İ.T.Ü. Kimya-Metalurji Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü'nde Araştırma Görevlisi olarak başladığı görevine halen devam etmektedir.