

**KALSİNE EDİLMİŞ MARDİN-MAZIDAĞI FOSFAT
KAYASI İLE BACA GAZI DESÜLFÜRİZASYONU VE
DESÜLFÜRİZASYONA ÇEŞİTLİ TUZLARIN ETKİSİNİN
İNCELENMESİ**

Jale NAKTİYOK

**Doktora Tezi
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

Doç. Dr. A. Kadir ÖZER

**2008
Her Hakkı Saklıdır**

**ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

**KALSİNE EDİLMİŞ MARDİN-MAZIDAĞI FOSFAT KAYASI İLE
BACA GAZI DESÜLFÜRİZASYONU VE DESÜLFÜRİZASYONA
ÇEŞİTLİ TUZLARIN ETKİSİNİN İNCELENMESİ**

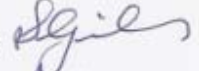


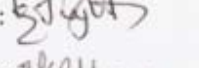
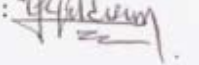
Jale NAKTİYOK

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**ERZURUM
2008**

Her hakkı saklıdır

Doç.Dr. A.Kadir Özer'in danışmanlığında, Jale NAKTİYOK tarafından hazırlanan bu çalışma 28/12/2008 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan	: Prof. Dr. M. Salim Gülaboğlu	İmza : 
Üye	: Prof. Dr. Ahmet Yarıtaş	İmza : 
Üye	: Doç. Dr. A. Kadir ÖZER	İmza : 
Üye	: Doç. Dr. Entem İsmailoğlu	İmza : 
Üye	: Doç. Dr. Yılmaz Yıldırım	İmza : 

Yukarıdaki sonucu onaylarım

İmza

Prof. Dr. Ömer AKBULUT

ÖZET

Doktora Tezi

KALSİNE EDİLMİŞ MARDİN-MAZIDAĞI FOSFAT KAYASI İLE BACA GAZI DESÜLFÜRİZASYONU VE DESÜLFÜRİZASYONA ÇEŞİTLİ TUZLARIN ETKİSİNİN İNCELENMESİ

Jale NAKTİYOK

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. A. Kadir ÖZER

Bu çalışma üç farklı aşamadan oluşmaktadır. Birinci aşamada bu cevherin fosforik asit üretiminde kullanılmasında olumsuz etkilere sebep olan cevher içindeki organik maddenin yapısının belirlenmesi için ¹³C NMR ve ¹H NMR, GC-MS ve FTIR analizleri kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlarda toplam organik maddenin ekstrakte edilebilir kısmının fosfolipitlerden oluştuğu ve C₉₋₁₁ ve C₁₂₋₃₅ den oluşan ve merkezleri C₁₀ ve C₁₄ olan bimodel dağılım göstermektedir. İkinci aşamada akışkan yatakta kalsine edilen cevherin yine akışkan yatakta baca gazı bileşimine benzer bir model gaz karışımında (%0-20 CO₂, %0,1-0,6 SO₂, %4 O₂ ve kalan kısım N₂) sülfat dönüşümleri üzerine sıcaklık, CO₂ ve SO₂ konsantrasyonları ve por yapı değişimlerinin etkileri incelendi. Sıcaklığın ve SO₂ konsantrasyonunun artışı ile sülfatlanma da artışlar ve CO₂ konsantrasyonunun artışı ile azalmaların meydana geldiği gözlemlendi. Son aşamada ise ham cevherin sülfatlanma veriminin artırılması hedeflenerek ham fosfat cevheri farklı tuzlar (NaCl, CaCl₂ ve Na₂CO₃) ve farklı tuz konsantrasyonları ile muamele edildikten sonra por yapı değişimleri ve sülfatlanma üzerine tuz konsantrasyonunun etkisi incelendi. Sonuçlarda tuz konsantrasyonlarının artışı ile sülfatlanma dönüşümlerinde artışlar meydana geldi. Sülfatlanmada ham cevhere göre en etkin tuzun CaCl₂ olduğu, NaCl'ün daha az etkin olduğu, Na₂CO₃'ün ise sülfatlanma dönüşümünü olumsuz olarak etkilediği tespit edildi.

2008, 96 Sayfa

Anahtar Kelimeler: Fosfat Kayası, Kalsinasyon, Desülfürizasyon, Aktifleştirme, Gözeneklilik

ABSTRACT

Ph.D. Thesis

FLUE GAS DESULPHURIZATION WITH CALCINED MARDIN–MAZIDAĞI PHOSPHATE ROCK AND INVESTIGATION OF THE EFFECTS OF VARIOUS GAS SALTS ON DESULPHURIZATION

Jale NAKTIYOK

Atatürk University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemical Engineering

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. A. Kadir OZER

This study consists of three stages. In the first stage, ^{13}C NMR and ^1H NMR, GC-MS and FTIR analysis were used to determine the structure of the organic material in the ore that causes negative effects on phosphoric acid production. The results showed that the part of the total organic material that can be extracted consisted of phospholipids which comprised of C_{9-11} and C_{12-35} with the centers of C_{10} and C_{14} that represents bimodal distribution. In the second stage, in a fluidized bed by using a model flue gas composition (%0-20 CO_2 , %0,1-0,6 SO_2 , %4 O_2 and balanced with N_2) the effects of temperature, the concentrations of CO_2 and SO_2 and pore structure changes on the sulphate conversion of the calcined ore were investigated. It was observed that the sulfation was increased by an increase in temperature and SO_2 concentration but it was decreased by an increase in CO_2 concentration. In the last stage, it was targeted to increase the sulfation efficiency of the raw ore. So, the raw phosphate rock was treated with different salts (NaCl , CaCl_2 and Na_2CO_3) and different salt concentrations and then the effects of these treatments on the pore structure changes and sulfation were investigated. It was seen that when the salt concentration was increased the sulfation conversion was also increased. It was determined that in sulfation with respect to the raw ore CaCl_2 was the most effective salt, NaCl was less effective and Na_2CO_3 had a negative effect on the sulphate conversion.

2008, 96 pages

Keywords: Phosphate rock, Calcination, Desulfurization, Activation, Porosity

TEŞEKKÜR

Çalıőmalarım esnasında hiçbir zaman yardımlarını esirgemeyen, sürekli yakın ilgi ve desteğini gördüğüm danışmanım Sayın Doç. Dr. A. Kadir ÖZER'e ve hocam Sayın Prof. Dr. M. Şahin GÜLABOĞLU'na teşekkür etmeyi bir borç bilirim. Ayrıca bütün imkanları sağlayarak cevherin organik yapısının incelenmesinde bana yardımcı olan Sayın Doç. Dr. Murat ÇELİK ve Fen-Edebiyat Kimya Bölümü çalışanlarına da teşekkür ederim.

Tezin her safhasında maddi, manevi desteğini gördüğüm eşim Atılhan'a, anne ve babama ve sürekli bana sabreden biricik kızım Nazlı Hilal'e; çalışma arkadaşlarıma ve her fırsatta bana yardım eden arkadaşım Sayın Arş. Gör. Hatice BAYRAKÇEKEN'e; ayrıca Kimya Mühendisliği Bölüm Başkanlığına ve çalışanlarına teşekkür ederim.

Jale NAKTİYOK

Aralık 2008

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	ix
1. GİRİŞ.....	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ.....	25
3. MATERYAL ve METOD.....	33
3.1. Materyallerin Temini ve Hazırlanması.....	33
3.2. Fosfat Cevherinin Fiziksel Yapısı.....	34
3.2.1. Termal analiz sonuçları.....	34
3.2.2. Fosfat kayasının X-ışını toz kırınımı spektrumu	36
3.2.3. Fosfat cevherinin tane boyutlarına göre por dağılımı.....	37
3.2.4. Fosfat cevherinin tane boyutlarına göre BET yüzey alanı.....	39
3.3. Deney Düzeneği ve Çalışma Şekli.....	39
3.4. Kimyasal Analizler.....	40
3.4.1. Kalsinasyon oranının belirlenmesi.....	40
3.4.2. Sülfat analizi.....	41
3.4.3. Fosfat cevherinin kimyasal analizi.....	41
3.4.3.a. Fosfat cevherinin çözünmesi.....	41
3.4.3.b. Fosfat cevherinde SiO ₂ tayini.....	41
3.4.3.c. Fosfat cevherinde P ₂ O ₅ tayini.....	42
3.4.3.d. Fosfat cevherinde flor tayini.....	43
3.4.3.e. Fosfat cevherinde Fe ₂ O ₃ tayini.....	43
3.4.3.f. Fosfat cevherinde Al ₂ O ₃ tayini.....	44
3.4.3.g. Fosfat cevherinde kalsiyum oksit ve magnezyum oksit tayini.....	44
3.4.3.h. Fosfat cevherinde CO ₂ miktarı.....	45
3.4.3.i. Fosfat cevherinde kızdırma kaybı	45
3.5. Yapı Analizleri	46

3.5.1. BET yüzey alanı.....	46
3.5.2. X – ışını toz kırınım yöntemi.....	47
3.5.3. Termogravimetrik inceleme (TG).....	48
3.5.4. İnfrared spektrometri (FTIR).....	48
3.5.5. Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi (NMR).....	49
3.5.6. Gaz kromatografi / kütle spektroskopisi (GC-MS).....	50
3.5.7.Civa porozimetresi.....	52
4. ARAŞTIRMA BULGULARI.....	53
4.1. Fosfat Kayasındaki Mevcut Organik Yapının Belirlenmesi.....	53
4.2. Kalsinasyon.....	57
4.2.1. Hava ortamında kalsinasyon.....	57
4.2.2. Kalsine edilen örneklerin sülfatlanması üzerine sıcaklığın etkisi.....	58
4.2.3. 850°C’de kalsine edilmiş örneklerin 800 ve 850°C’de sülfatlanması üzerine CO ₂ konsantrasyonunun etkisi.....	65
4.2.4. 850°C’de kalsine edilmiş örneklerin 800 ve 850°C’de sülfatlanması Üzerine SO ₂ konsantrasyonunun etkisi.....	68
4.3. Sülfatlama Üzerine Çeşitli Tuzların Etkisi.....	71
4.3.1.Sülfatlama üzerine farklı konsantrasyonlarda NaCl’ün etkisi.....	71
4.3.2. Sülfatlama üzerine farklı konsantrasyonlarda CaCl ₂ ’ün etkisi.....	74
4.3.3. Sülfatlanma üzerine %1 konsantrasyonlarında Na ₂ CO ₃ , NaCl ve CaCl ₂ ’ün etkisinin karşılaştırılması.....	77
5. SONUÇ ve ÖNERİLER.....	79
5.1. Cevherin Kimyasal ve Fiziksel Yapısının Karakterizasyonu.....	79
5.2. Fosfat Kayasındaki Mevcut Organik Yapının Belirlenmesi.....	81
5.3. Kalsinasyon Üzerine Sıcaklığın Etkisi.....	82
5.4. Kalsine Edilen Örneklerin Sülfatlanması Üzerine Sıcaklığın Etkisi.....	83
5.5. 850°C’de Kalsine Edilmiş Örneklerin 800 ve 850°C’de Sülfatlanması Üzerine CO ₂ Konsantrasyonunun Etkisi.....	84
5.6. 850°C’de Kalsine Edilmiş Örneklerin 800 ve 850°C’de Sülfatlanması Üzerine SO ₂ Konsantrasyonunun Etkisi.....	85
5.7. Sülfatlama Üzerine Çeşitli Tuzların Etkisi.....	85
5.7.1.Sülfatlama üzerine farklı konsantrasyonlarda NaCl’ün etkisi.....	85

5.7.2. Sülfatlama üzerine farklı konsantrasyonlarda CaCl_2 'ün etkisi.....	86
5.7.3. Sülfatlanma üzerine %1 konsantrasyonlarında Na_2CO_3 , NaCl ve CaCl_2 'ün etkisinin karşılaştırılması.....	86
KAYNAKLAR.....	88
EKLER.....	92
EK-1.....	92
EK-2.....	93
EK-3.....	94
EK-4.....	95
EK-5.....	96
ÖZGEÇMİŞ.....	97

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 3.1.	710-1000 µm Tane Boyutlu Fosfat Cevherinin TG Diyagramı.....	34
Şekil 3.2.	500-710 µm Tane Boyutlu Fosfat Cevherinin TG Diyagramı.....	34
Şekil 3.3.	355-500 µm Tane Boyutlu Fosfat Cevherinin TG Diyagramı.....	35
Şekil 3.4.	250-355 µm Tane Boyutlu Fosfat Cevherinin TG Analizi.....	35
Şekil 3.5.	Fosfat Cevherinin X-Ray Toz Kırınımı Spektrumu.....	36
Şekil 3.6.	710-1000 µm Tane Boyutlu Fosfat Cevherinin Por Dağılım Diyagramı.....	37
Şekil 3.7.	500-710 µm Tane Boyutlu Fosfat Cevherinin Por Dağılım Diyagramı.....	37
Şekil 3.8.	355-500 µm Tane Boyutlu Fosfat Cevherinin Por Dağılım Diyagramı.....	38
Şekil 3.9.	250-355 µm Tane Boyutlu Fosfat Cevherinin Por Dağılım Diyagramı.....	38
Şekil 3.10.	Desülfürizasyon ve Kalsinasyon İşlemlerinin Yapıldığı Deney Düzenegi...	39
Şekil 4.1	¹ H NMR Spektroskopik Analiz Sonuçları	53
Şekil 4.2.	¹³ C NMR Spektroskopik Analiz Sonuçları	54
Şekil 4.3.	Hidrokarbonların GS-MS Spektrumları.....	54
Şekil 4.4.	Fosfat Kayasından Ekstrakte Edilen Lineer Hidrokarbonların Dağılımı.....	55
Şekil 4.5.	Fosfat Kayasından Ekstrakte Edilen Hidrokarbonun IR Spektrumu.....	55
Şekil 4.6.	Fosfat Kayasından Ekst. Edilen Lineer Hidrokarbonların TG Analizi.....	56
Şekil 4.7.	Kalsinasyon Üzerine Sıcaklık ve Zamanın Etkisi.....	58
Şekil 4.8.	775°C’de 60 Dakika Kalsine Edilen Örneklerin Por Dağılım Diyagramı....	59
Şekil 4.9.	800°C’de 30 Dakika Kalsine Edilen Örneklerin Por Dağılım Diyagramı....	59
Şekil 4.10.	825°C’de 15 Dakika Kalsine Edilen Örneklerin Por Dağılım Diyagramı....	60
Şekil 4.11.	850°C’de 8 Dakika Kalsine Edilen Örneklerin Por Dağılım Diyagramı.....	60
Şekil 4.12.	775°C’de 60 Dakika Kalsine Edilen Örneklerin Desülfürizasyon Esnasında Sülfatlanma Dönüşümleri Üzerine Sıcaklığın Etkisi.....	61
Şekil 4.13.	800°C’de 30 Dakika Kalsine Edilen Örneklerin Desülfürizasyon Esnasında Sülfatlanma Dönüşümleri Üzerine Sıcaklığın Etkisi.....	62
Şekil 4.14.	825°C’de 15 Dakika Kalsine Edilen Örneklerin Desülfürizasyon Esnasında Sülfatlanma Dönüşümleri Üzerine Sıcaklığın Etkisi.....	63
Şekil 4.15.	850°C’de 8 Dakika Kalsine Edilen Örneklerin Desülfürizasyon Esnasında Sülfatlanma Dönüşümleri Üzerine Sıcaklığın Etkisi.....	64

Şekil 4.16. 850°C’de 8 Dakika Kalsine Edilen Örneklerin 800°C’de Sulfatlanması Üzerine CO ₂ Konsantrasyonunun Etkisi.....	66
Şekil 4.17. 850°C’de 8 Dakika Kalsine Edilen Örneklerin 850°C’de Sulfatlanması Üzerine CO ₂ Konsantrasyonunun Etkisi.....	67
Şekil 4.18. 850°C’de 8 Dakika Kalsine Edilen Örneklerin 850°C’de %5 CO ₂ Ortamında 4 Dakika Sulfatlanmış Örneklerin Por Dağılım Diyagramı.....	67
Şekil 4.19. 850°C’de 8 Dak. Kalsine Edilen Örneklerin 850°C’de %10 CO ₂ Ortamında 4 Dakika Sulfatlanmış Örneklerin Por Dağılım Diyagramı.....	68
Şekil 4.20. 850°C’de 8 Dakika Kalsine Edilen Örneklerin 800°C’de Sulfatlanması Üzerine SO ₂ Konsantrasyonunun Etkisi.....	69
Şekil 4.21. 850°C’de 8 Dakika Kalsine Edilen Örneklerin 850°C’de Sulfatlanması Üzerine SO ₂ Konsantrasyonunun Etkisi.....	70
Şekil 4.22. %0,2 NaCl ile Muamele edilmiş Ham Cevherin Por Dağılım Diyagramı....	72
Şekil 4.23. %0,5 NaCl ile Muamele edilmiş Ham Cevherin Por Dağılım Diyagramı...	72
Şekil 4.24. %1 NaCl ile Muamele edilmiş Ham Cevherin Por Dağılım Diyagramı.....	73
Şekil 4.25. Ham Fosfat Kayasının Sulfatlanması Üzerine NaCl Konsantrasyonunun Etkisi (850°C).....	74
Şekil 4.26. %0,5 CaCl ₂ ile Muamele edilmiş Ham Cevherin Por Dağılım Diyagramı...	75
Şekil 4.27. %1 CaCl ₂ ile Muamele edilmiş Ham Cevherin Por Dağılım Diyagramı.....	75
Şekil 4.28. Ham Fosfat Kayasının Sulfatlanması Üzerine CaCl ₂ Konsantrasyonunun Etkisi (T=850°C).....	76
Şekil 4.29. %1 Na ₂ CO ₃ ile Muamele edilmiş Ham Cevherin Por Dağılım Diyagramı.....	77
Şekil 4.30. %1 Konsantrasyonundaki Değişik Tuz Çözeltilerinin Sulfat Dönüşümüne Etkisi (T=850°C).....	78

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. 100 Megawatt Gücündeki Bir Termik Santralde Açığa Çıkan Zararlı Gazların Miktarları.....	1
Çizelge 1.2. Önemli Fosfat Mineralleri.....	12
Çizelge 1.3. Dünya Fosfat Rezervleri (Milyon Ton).....	14
Çizelge 1.4. Krumbein ve Garrels diyagramı.....	15
Çizelge 1.5. Türkiye Fosfat Yatakları Rezervleri (1000 Ton).....	19
Çizelge 3.1. Değişik Tane Boyutundaki Fosfat Cevherinin Kimyasal Analizi.....	33
Çizelge 3.2. Tane Boyutlarına Göre Fosfat Cevherinin BET yüzey analiz sonuçları...	39
Çizelge 4.1. FTIR ile Elde Edilen Bağlar.....	56
Çizelge 4.2. Kalsinasyon Üzerine Sıcaklık ve Zamanın Etkisi ile İlgili Veriler.....	57
Çizelge 4.3. Kalsine Örneklerdeki Por Yapı Değişimleri.....	61
Çizelge 4.4. 775°C’de 60 Dakika Kalsine Edilen Örneklerin Desülf. Esnasında Sülfatlanma Dönüşümleri Üzerine Sıcaklığın Etkisi ile İlgili Veriler.....	61
Çizelge 4.5. 800°C’de 30 Dakika Kalsine Edilen Örneklerin Desülf. Esnasında Sülfatlanma Dönüşümleri Üzerine Sıcaklığın Etkisi ile İlgili Veriler.....	62
Çizelge 4.6. 825°C’de 15 Dakika Kalsine Edilen Örneklerin Desülf. Esnasında Sülfatlanma Dönüşümleri Üzerine Sıcaklığın Etkisi ile İlgili Veriler.....	63
Çizelge 4.7. 850°C’de 8 Dakika Kalsine Edilen Örneklerin Desülfürizasyon Esnasında Sülfatlanma Dönüşümleri Üzerine Sıcaklığın Etkisi ile İlgili Veriler.....	64
Çizelge 4.8. 850°C’de 8 Dakika Kalsine Edilen Örneklerin 800°C’de Sülfatlanması Üzerine CO ₂ Konsantrasyonunun Etkisi ile İlgili Veriler.....	65
Çizelge 4.9. 850°C’de 8 Dakika Kalsine Edilen Örneklerin 850°C’de Sülfatlanması Üzerine CO ₂ Konsantrasyonunun Etkisi ile İlgili Veriler.....	66
Çizelge 4.10. 850°C’de 8 Dakika Kalsine Edilen Örneklerin 800°C’de Sülfatlanması Üzerine SO ₂ Konsantrasyonunun Etkisi ile İlgili Veriler.....	69
Çizelge 4.11. 850°C’de 8 Dakika Kalsine Edilen Örneklerin 850°C’de Sülfatlanması Üzerine SO ₂ Konsantrasyonunun Etkisi ile İlgili Veriler.....	70
Çizelge 4.12. Ham Fosfat Kayasının Sülfatlanması Üzerine NaCl Konsantrasyonunun	

Etkisi ile İlgili Veriler.....	73
Çizelge 4.13. Ham Fosfat Kayasının Sülfatlanması Üzerine CaCl ₂ Konsantrasyonunun Etkisi ile İlgili Veriler.....	76
Çizelge 4.14. Ham Fosfat Kayasının Sülfatlanması Üzerine %1 Konsantrasyonundaki Değişik Tuzların Konsantrasyonunun Etkisi ile İlgili Veriler.....	78

1.GİRİŞ

İnsanoğlu, doğal çevrimini tamamlayan, hem de doğal çevreyi en çok etkileyen bir varlıktır. Sağlıklı yaşam ve sağlıklı üretimin en önemli koşullarından biri, doğal çevreye zarar vermeden; onunla uyumlu olarak yaşayabilmektir.

Ekonomik faaliyetler, kıtlığa karşı yapılan bir savaştır. İnsanoğlu bu savaşta bir takım değerleri üretip tüketirken başka bir değer olan çevreyi de kirletmektedir (hava, su, yeşil ve toprak gibi). Biri kirlendiği zaman beraberinde, zincirleme olarak diğerleri ve bunlardan yararlanan insanları da etkilmektedir.

Hava, içinde yaşadığımız gaz ortamı oluşturmanın yanında yaşam için temel madde olan oksijeni de tutmaktadır. Evler, iş yerleri, sanayi kuruluşları ve otomobillerin çevreye verdikleri gaz atıklar havanın bileşimini değiştirmektedir. Havaya karışan zararlı maddelerin başlıcaları; kükürt dioksit, azot monoksit, karbon monoksit, karbon dioksit, kurşun bileşikleri, karbon partikülleri ve toz vb. kirleticilerdir. Eđer herhangi bir filtre kullanılmazsa 100 megawatt gücünde kömürle çalışan bir termik santralin kirletici etkileri aşağıda görölmektedir.

Çizelge 1.1. 100 Megawatt Gücündeki Bir Termik Santralde Açığa Çıkan Zararlı Gazların Miktarları

SO ₂	45,000 ton/yıl
NO _x	26,000 ton/yıl
CO	750 ton/yıl
Katı partiküller (PM)	32,500 ton/yıl
Hidrokarbonlar	250 ton/yıl
Kül	5,660 ton/yıl

SO_x ve NO_x gazları atmosferdeki su partikülleri ve diğer bileşenlerle tepkimeye girerek sülfürik asit ve nitrik asit gibi asit yağmurlarını oluştururlar. (Müezzinoğlu 1987;

Robinson 1984; Longhurst *et al.* 1993a) literatürde belirttiğine göre; her iki asit de, ilk defa 1852 yılında Smith tarafından ortaya atılan ve özellikle son yıllarda önem kazanan asit yağmurlarının oluşumunu sağlarlar (Longhurst 1993b). Asit yağışları, sadece kömür gibi fosil kökenli yakıtların yanması sonucu oluşmayıp, yapısında kükürt bulduran cevherlerin (FeS₂, CuS₂, ZnS, PbS v.b) işlenmesi esnasında ve diğer sanayi tesislerinin çalışması sırasında da oluşabilmektedir (Uslu 1989).

Bölgenin arazi yapısı ve hava koşullarına bağlı olarak, etki yüzlerce kilometreye yayılabilmektedir. Karbon çeliği, çinko, nikel, bakır, alüminyum gibi metalleri de korozyona uğratarak tonlarca metalin yok olmasına neden olmakta ve bunların sonucunda da küçümsenmeyecek kadar ekonomik kayıplar ortaya çıkmaktadır. Asit yağmuru yalnızca canlılar için değil, taş yapıtlar ve eski sanat eserleri içinde önemli bir tehlike oluşturmaktadır (Karpuzcu 1984; Yocam and Stankunas 1984; Kırımhan 1988). Kükürt dioksit yayan tesislerin hemen yakınlarında uzun zaman asit yağmurlarına maruz kalan bitki örtüsü tamamen yok olmakta, ormanlar kurumakta ve yıllık tarım bitkilerinden ürün alma imkanı da büyük oranda azalmaktadır (Müezzinoğlu 1987; Nuhoğlu 1993). Asit yağmurları yaprakların stomalarına girerek yaprağın su dengesini sağlayan sitoplazmanın asitleşmesine neden olmakta ve sonuçta sıvı kaybeden yaprak kısa sürede ölmektedir.

Asit yağmurunun toprağa düşmesi sonucu toprağın asiditesi artmakta ve bu kuvvetli asidik çözeltiler topraktaki Ca⁺², Mg⁺², K⁺, gibi minerallerin kaybına neden olmaktadır. Bu mineraller, ağaçların büyümesi ve kendilerini yenilemeleri için yaşamsal öneme sahiptirler. Toprağın pH'sının 5'in altına düşmesi sonucunda toprak sıvısı içinde alüminyum ve ağır metallerin konsantrasyonu artmaktadır. Asitleşme etkisiyle verimli toprakların organik materyali yanarak verimsiz anorganik şekle dönüşmekte ve bu nedenle toprak erozyonu artmaktadır (Longhurst 1993a; Barrett and Abramoff 1986).

Kurak mevsimlerde toprağın neminin azalması sonucu bu maddeler iyice yoğunlaşmakta ve bitki kökleri için öldürücü etki göstermektedir. Ayrıca SO₂ yaprağın fotosentez yapmasını engellemekte ve ayrıca tahıllar, sebzeler, meyve ağaçları, tütün,

susam, ayçiçeği, zeytin, yonca, pamuk, buğday ve elma türleri üzerindeki tahribatlar dikkati çekmektedir (Karpuzcu 1984; Zabunoğlu ve Haktanır 1989; Onoğur ve Çaylak 1989).

Bu yayılan SO_x gazı, çevrenin kirlenmesine, doğal yaşamın ve insan sağlığının tekrar onarılamayacak ölçüde zarar görmesine sebep olmaktadır. Yerleşim merkezlerindeki sağlık kuruluşlarından elde edilen bilgilere göre buralarda yaşayan insanlarda daha fazla oranda üst solunum yolu hastalıkları, halsizlik, kansızlık, iştahsızlık, burun kanamaları, ses kalınlaşmaları, uykusuzluk, alerjik deri hastalıkları ve ruhsal gerilimler görülmektedir (Uslu 1989; Türkiye'nin Çevre Sorunları 1983). Ayrıca akciğer kanseri, astım ve anfiyen gibi kronik hastalıklara da çok rastlanmaktadır (Karpuzcu 1984).

Hava kirliliği ve mortalite ilişkisini inceleyen bir çalışmada 1991-1994 yılları arasında İstanbul'da hava kirliliğinin 0-2 yaş grubunda solunum sistemi infeksiyonlarından dolayı mortalite üzerindeki etkisi incelenmiştir. Hava kirliliğinin yoğun yaşandığı kış mevsimlerinde 0-2 yaş grubundaki çocuklarda solunum sistemi hastalıklarındaki mortalitede %8'lik bir artış olduğu sonucuna varılmıştır (Onoğur ve Çaylak 1989).

Asit yağışları Kuzey Amerika ve Kuzey Avrupa gibi sanayileşme de ileri gitmiş ülkelerde oldukça fazla görülür. Bu yağışlar, sınır tanımaksızın bir ülkenin atmosferinden, hava hareketleri yoluyla başka bir ülkenin üzerine taşınarak orada yukarıda açıklanan tahribatlar yapabilmektedir (Müezzinoğlu 1987; Longhurst 1993b).

Türkiye'de başta termik santraller olmak üzere, demir çelik izabe fabrikalarından ve evsel ısıtmadan kaynaklanan hava kirliliği, 1907 yılından itibaren kendini göstermeye başlamıştır. Halen kömür ile işletilmekte olan Afşin Elbistan, Çayırhan, Yeniköy, Yatağan, Seyitömer, Soma ve Çatalağzı termik santralleri toplam 747 MW kurulu güce sahiptir. Her 100 MW güç için çevreye 45.000 ton/yıl gibi korkunç miktarda SO₂ salınmaktadır (Türkiye'nin Çevre Sorunları 1983).

SO₂, NO_x, partikül madde ve diğer kirleticiler uluslararası boyutlarda da tartışılır ölçülerde kirliliğe neden olmaktadır. Avrupa'da en fazla kükürt kirliliğine neden olan 100 termik santral arasında ülkemizden 6 santral de bulunmaktadır (Afşin-Elbistan 2. sırada, Seyitömer 32., Yatağan 35., Kangal 46., Soma 65. sırada) (Güllü 2000).

Ülkemizde özellikle 1970'li yılların başlarında Ankara'da önemli bir çevre sorunu olarak ortaya çıkan hava kirliliği 1980'lerde başta İstanbul olmak üzere diğer şehirlerimize de yayılmıştır (Yavuzdemir 1997; Güllü 2000). Bunun nedeni 1973'te tüm dünyada görülen petrol krizinin Türkiye'yi de etkilemesi ve zorunlu olarak çevreyi kirletme oran yüksek olan yerli linyit kömürü kullanımına başlanmasıdır (Tulay 1994). 1984'ten itibaren Sağlık Bakanlığı il merkezlerinde temel kirleticiler olan SO₂ ve PM ölçümlerine başlamıştır (T.C. Sağlık Bakanlığı). 1991 yılından itibaren Devlet İstatistik Enstitüsü (DİE) bu verileri yayınlamaya başlamıştır.

Türkiyede hava kirliliği kaynaklarını üç grupta toplamak mümkündür:

- 1) Isınma
- 2) Endüstrileşme
- 3) Trafik
- 4) Doğal kaynaklar
 - İklim koşulları
 - Topografik yapı (yüzey rüzgarlarının önünün kesilmesi)

1950'lerden itibaren gerçekleşen hızlı kentleşme konutların ısınması kaynaklı enerji tüketimini gittikçe artırarak hava kirliliğinin ortaya çıkışında önemli bir katkıda bulunmuştur. Isınmada kullanılan yakıtın yüksek oranda kükürt ve kül içermesi, binalarda ısı yalıtımının yetersiz olması, yakılan kömür ve fuel-oil'in alçak bacalarla atmosfere verilmesi, yakıtın tam olarak yanmaması gibi faktörlerin yanı sıra inversiyon gibi meteorolojik faktörler bir araya geldiğinde bugün büyük şehirlerimizde görülen hava kirliliğine önemli katkılarda bulunmaktadırlar (Yavuzdemir 1997). Ülkemizde 1990'lı yılların ikinci yarısından itibaren Ankara, İstanbul gibi illerde ve Marmara

bölgesinde doğal gaz kullanımına geçilmiş olması hava kirliliğinin diğer şehirlere kaymasına neden olmuştur (Kızılkaya 1995; Akça 1996). İllerin topografik özelliklerinin hava hareketlerinin gerçekleşmesine ek bir engel teşkil etmesi durumu daha da ağırlaştırmaktadır. Bu nedenle son yıllarda Bayburt, Kütahya, Erzurum, Niğde, Çanakkale, Isparta, Gaziantep gibi endüstrileşmenin yoğun olmadığı illerde hava kirliliğinde artışlar gözlemlenmektedir.

Ayrıca büyük miktarda atmosfere atılan SO_2 , ülkemiz için doğrudan kimyasal madde kaybına sebep olmaktadır. Kimya sanayinin en temel maddelerinden birisi olan H_2SO_4 ihtiyacını karşılamak üzere yurdumuza yılda yaklaşık 100.000 ton kükürt ithal edilmektedir (Türk Çevre Mevzuatı 1992).

Yukarıda belirtilen zararlı etkiler ve madde kaybı göz önüne alındığında, kömürde bulunan kükürdün atmosfere atılmadan önce tutulması gerekli olduğu ortaya çıkmaktadır. Çevreye yayılan kükürt dioksit miktarını azaltmak için; yakma öncesi kömürün yapısındaki kükürdün uzaklaştırılması, yakma esnasında ve baca gazlarında desülfürizasyon tekniklerine başvurulmaktadır. Yakma öncesi, kömürlerden kükürt gideriminde temizleme usullerinin pahalı olması, uygulamalar esnasında meydana gelen güçlükler birçok kömürde organik bileşikler halinde önemli oranlarda bulunan kükürdün giderilememesi gibi dezavantajlardan dolayı yanma esnasında veya sonrasında desülfürizasyonun daha ekonomik olduğu ifade edilmektedir (Anonymous 1984; Sterans Catalytic Corp 1985).

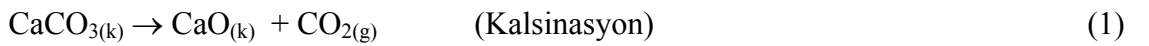
Bu desülfürizasyon metotları yaş, yarı kuru ve kuru usul olmak üzere üçe ayrılır. Yaş usulde gazlar, tozlardan arındırılmak için ön tutuculardan geçirilir. Toz içermeyen gazın sıcaklığı yaklaşık $65^{\circ}C$ 'ye kadar düşürülür. Daha sonra gaz, reaktör içerisinde SO_2 ile reaksiyona girebilecek bir kimyasal maddenin sulu çözeltisi veya sulu süspansiyonu ile yıkanır. Yıkama işleminden sonra temizlenmiş gaz reaktör çıkışında neme doymuş haldedir ve sıcaklığı iyice düşmüştür. Gaz bu haliyle bacadan dışarı atıldığında atmosferde su buharı aniden yoğunlaşır ve çevreyi asidik bileşiminden dolayı rahatsız eder. Bu olumsuz etkiyi minimuma indirmek için bacanın oldukça yüksek olması ve

baca gazlarının şebnem noktasının üstünde atmosfere atılması için ısıtılması gerekir (Stein 1988).

Desülfürizasyon usullerinden bir diğeri yarı kuru (püskürtme) usulüdür (Kaplan and Felsvang 1981). Bu usulde en yaygın olarak $\text{Ca}(\text{OH})_2$ süspansiyonu kullanılmaktadır. Yüksek katı içeriğine sahip olan bu süspansiyon, dönen bir püskürtücü yardımı ile mümkün olan en büyük reaksiyon yüzeyi oluşturacak şekilde sıcak gaz akımına püskürtülür. Yeterli bir zaman reaktör içinde kalan süspansiyon SO_2 ile reaksiyona girer ve su kısmı buharlaşır. Reaksiyona giren sorbent katı bir ürüne dönüşür ve genelde nötral olmayan CaSO_3 , jips ve uçucu küllerden oluşan tozların ağırları alttan alınır. Hava ile sürüklenen hafif tozlar ise elektrofiltre veya torbalı filtrelerde tutulur. Ürünler özel atık olarak depolanırlar. Daha ziyade çöp yakma tesislerinde uygulanan püskürtme usulü ile SO_2 'nin %60-80'i absorblanmaktadır. Yanma esnası ve sonrası desülfürizasyon işlemlerinde yaygın olarak kuru usul kullanılmaktadır. Bu yöntemde absorbent kuru olarak ya yakıt üzerine püskürtülmekte ya da yanma sonrası baca gazı üzerine püskürtülmekte veya gazın akışkan yatak ya da sabit yatakta absorban ile teması sağlanarak SO_2 tutulmaktadır.

Bu konuda yapılan birçok çalışmada asidik bir gaz olan SO_2 'in tutulmasında bazik katı maddeler kullanılmaktadır. Tabiatla bol bulunması ve ucuz elde edilmesinden dolayı bunlardan en çok kullanılanı kireçtaşıdır.

Bu sistemde aşağıda verilen üç çeşit katı-gaz tepkimesi rol oynar.



Kalsinasyon, sülfitleme tepkimesi için gereklidir. Çünkü SO_2 'in CaCO_3 ile tepkime hızı çok yavaştır. Kireçtaşı kullanıldığında ortam sıcaklığı, kalsinasyon sıcaklığının üzerinde olması gerekir. Bu konuda yapılan araştırmalar, en uygun sıcaklığın yaklaşık 980°C olduğunu göstermektedir. Bu sıcaklık, sülfitleme ve yükseltgenme tepkimeleri için de uygundur (Poersch 1979).

CaSO_4 'ın CaCO_3 ve CaO 'e nazaran daha büyük mol hacmine sahip olması, CaCO_3 ve CaO taneciklerinin etrafında CaSO_4 'dan ibaret sıkı bir tabakanın oluşmasına sebep olmaktadır. Bunun için de SO_2 ve O_2 'nin reaksiyona girmemiş çekirdeğe doğru çok yavaş difüzyonu desülfürizasyon verimini azaltmaktadır.

Akışkan yatakta yakma tekniği, son yıllarda her şeyden önce ısı üretimine yönelik olarak kül ve kükürtçe zengin kömürlerin yanması alanında gittikçe artan bir ilgi ile karşılanmıştır. Daha 1980'li yılların başlarında araştırma laboratuvarında pilot ölçekte test edilmekte olan bu yöntem günümüzde pek çok orta boy hatta büyük termik santral ve endüstriyel buhar üretim merkezlerinde enerji üretim amacıyla kullanılmaktadır.

Akışkan yataktan oluşmuş yanma odasında optimum sıcaklığın 850°C 'de olması desülfürizasyon için en uygun şartları sağlar. Absorbanın dakika seviyesinde ortalama kalma zamanı toz yakmadakine göre çok büyüktür. Gaz ve katı madde arasındaki kütle transferi, akışkan yatak içinde gaz ve partiküller arasındaki yüksek gaz hızından ve yüzey alanından dolayı çok hızlıdır. Buna rağmen kireçtaşı için stokimetric değerin iki katı madde kullanılmak zorundadır. Çünkü kireçtaşı taneciğinin yüzeyinde sülfatlanma olmaktadır. Sorbentin ince öğütülmesi daha iyi sülfatlanmayı sağlamasına karşın akışkan durumu önlemek için sirkülasyonlu akışkan yatak kullanılması gereklidir. Sirkülasyonlu akışkan yataklarda üstten kaçan tanecikler siklonlarda tutulur ve geri dönüş borusu ile tekrar yanma bölgesine geri gönderilirler. Bu arada reaksiyona girmeden kaçan absorban taneciklerinin de yeniden SO_2 ile teması sağlanır (Chughtai and Michelfelder 1983). Peletleme ve granülizasyon yardımıyla da daha küçük taneciklerden büyük tanecikler oluşturulabilir. Peletler, küçük taneciklerin büyük iç yüzeylerinden dolayı kullanımında yüksek verime ulaşır.

Bir yakma tesisinin planlamasında akışkan yatak yakıcısı kükürt dioksit tutulması bakımından klasik yakmaya göre bir alternatif olarak gösterilebilir. Çünkü kükürt dioksit tutulmasında uygulanan metotlardan daha avantajlı olduğu görülmektedir (Stein 1988; Uysal 1991).

Akışkan yatak yakmasının önemli avantajları aşağıda özetlenmiştir.

1. Akışkan yatak içinde yüksek ısı ve kütle transferi katsayılarına ulaşılır. Bu nedenle gerekli ısı değiştirici yüzeyleri önemli ölçüde azaltılmış olur.
2. Akışkan yataklarda basınçlı çalışma mümkündür. Bu da toplam hacim azalmasına sebep olur.
3. Teşekkül eden SO₂ miktarının %60'ı alkali kül tarafından bağlanmaktadır.
4. 850-900°C'lik ölçülü yanma sıcaklığı, daha düşük NO_x emisyonuna, korozyon ve kabuklanma problemlerinin önemli miktarda azalmasına sebep olur.
5. Çevre dostu olan bu metod da daha az kireçtaşı miktarının ilavesi ile yüksek oranda desülfürizasyona ulaşılır.
6. Flor ve klor kül içinde bağlanır.
7. Akışkan yatak yakması, kömürün kül ve kükürt içeriğinden bağımsızdır. Değerli kömürler yanında yüksek kükürt içerikli kömürler de kullanılabilir. Hatta linyit, turba, odun, hayvan atıkları, petrol koku ve diğer rafineri kalıntıları da yakılabilir. Yakıtların değiştirilmesi işletme anında da mümkündür.
8. Kömür akışkan yatağa kaba taneli olarak beslenebilir. Yani, toz yakıcılarına nazaran öğütme masrafları önemli ölçüde azalır.
9. Akışkan yatak yakıcılarından çıkan kül, düşük kömür içeriği CaO kalıntısı içeriğinden dolayı inşaat sektöründe kullanılan jipse uygun bir dönüşüme sahiptir. Kül sorbent, kireç içeriğinden dolayı kuvvetli baziktir. Böylece depolama sırasında yağmurların ağır metalleri çözmesi ölçüde azaltılmış olur (Stein 1988).
10. Akışkan yataklarında düşük sıcaklıklarda yanma gerçekleştirildiği için kül erimesi problemi de yoktur. Hâlbuki günümüzde termik santrallerin büyük bir kısmında kullanılan pulverize kazanlarda 1500°C'deki alev sıcaklığında oluşan sinterleşmiş kül taneciklerinin sebep olduğu aşınma çok önemli bir problemdir.

Kuru usuller içerisinde akışkan yataklarda yakma ve desülfürizasyon yukarıda belirtilen büyük avantajlarından dolayı diğer kuru usullere göre daha verimli ve daha ekonomiktir.

Kireçtaşı oksijensiz ortamda düşük sıcaklıklarda, yaklaşık 560°C'ye kadar SO₂ ile aşağıdaki reaksiyonu verir.



Kireçtaşı, 700°C'nin üzerinde;



reaksiyonuna göre kalsine olmaktadır. CaO, CaCO₃'a göre daha bazik olduğundan SO₂'i bağlaması daha hızlı olmaktadır. Bu sıcaklıktan sonra meydana gelen CaO, SO₂ ile



reaksiyonunu verir. Yaklaşık 830°C'den sonra CaSO₃ disproporsionlaşmaya (CaSO₄ ve CaS'e dönüşmeye) başlar. Meydana gelen reaksiyon aşağıdaki şekilde verilmektedir:



Daha yüksek sıcaklıklarda ise bu ürünler,



reaksiyonuna göre bozunurlar (Lyngfelt and Leckner 1989; Dam-Johansen and Qstergaard 1991).

Oksijenli ortamda CaCO_3 ile SO_2 , 450°C 'ye kadar (4) reaksiyonu ile CaSO_3 ara ürününü meydana getirirler. $450\text{--}740^\circ\text{C}$ aralığında sıcaklığın artışıyla



reaksiyonu hızlanır. 740°C 'in üzerinde sadece

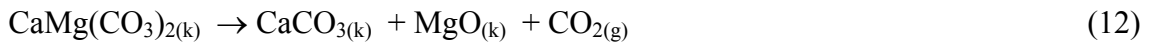


reaksiyonu gözlenir. 1200°C 'nin üzerinde ise CaSO_4

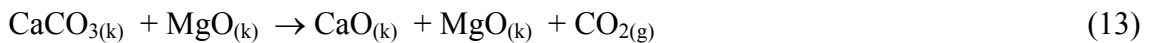


reaksiyonuna göre bozunur (Marsh and Ulrichson 1985; Simons *et al.* 1987; Hartman and Trnka 1980).

Yapısında önemli miktarda CaCO_3 ihtiva eden bir diğer bazik madde ise dolomittir. Dolomitin $750\text{--}850^\circ\text{C}$ 'de kalsinasyonu ile



yarı kalsine dolomit elde edilir. $850\text{--}1000^\circ\text{C}$ arasındaki sıcaklıklarda



reaksiyonuna göre kalsine dolomit meydana gelir. Dolomit ve kalsine dolomitin sülfatlaşma reaksiyonları ise aşağıdaki gibidir.





reaksiyonlarda görüldüğü gibi MgO kısmı sülfatlaşma reaksiyonuna girmemektedir. Bunun yanında dolomitin içerdiği CaO'in sorpsiyon kapasitesi kireçtaşından daha yüksektir (Stein 1988; Alvfors and Svedberg 1988; Chan *et al.* 1970). Dolomit içinde CaCO₃ ve MgCO₃ homojen olarak dağılmıştır. MgO'nun yüksek sinterlenme özelliği, ortam sıcaklığı ve reaksiyon ısısı gibi etkileyici faktörler sebebiyle MgO büzülmektedir. Onun komşusu CaO veya CaCO₃'ün CaSO₄'a dönüşümü sonrası hem CaSO₄ tarafından oluşturulan hacim artışı kompanse edilir, hem de MgO'nun hızlı sinterleşmesi sonucu aktif CaO'in pasifleşmesi önlenir. Bu sayede ortalama porozite, işlem sırasında optimum ölçüde kalır. Buna bağlı olarak SO₂'in difüzyonu ve reaksiyonu hemen hemen bütün kütlede gerçekleşir. Kalsine ve yarı kalsine dolomit kireci kullanılması ile 800-1000°C optimum sıcaklıkta reaktivite maksimum olmaktadır (Stein 1988). Sorbentlerin kapasite ve aktivitesinin iyileştirilmesine, dolomit ve dolomit kireci yerine sönmüş dolomit kirecinin (Ca(OH)₂+Mg(OH)₂) veya yarı sönmüş dolomit kirecinin (Ca(OH)₂+MgO) kullanılması ile ulaşılmıştır (Doğu 1981; Newton *et al.* 1986).

Kükürt dioksit tutma sistemlerinde kullanılan absorban maddelerin, kükürt dioksidi tuttuktan sonra rejenerasyonları genellikle pahalı olmaktadır. SO₂'i absorblayan maddenin proses sonunda atıldığı sistemler yatırım bakımından daha az masraflı görülmektedir. Ancak bu sistemlerde oluşan çamur veya kuru haldeki atık maddelerin kullanım alanı sınırlı olduğu için depolama güçlüğü doğurmaktadır. Bu yüzden baca gazı desülfürizasyonunda katı absorbenin reaksiyondan sonra sanayide kullanılabilir olması hem katı atık problemini çözecek hem de prosesi daha ekonomik hale getirecektir.

Kireçtaşı ve dolomite alternatif bir diğer bazik madde ise fosfat kayasıdır.

Fosfat kayası deyimi bir veya birkaç fosfat mineralini içeren kayalar için kullanılan bir terim olduğu anlaşılır. Fosfat cevherleri için tenörler genellikle P₂O₅ (Fosfor Penta oksit) olarak verilir ve 3 gruba ayırmak mümkündür:

1. Düşük tenörlü cevherler; P_2O_5 miktarı %12–16
2. Orta tenörlü cevherler; P_2O_5 miktarı %17–25
3. Yüksek tenörlü cevherler; P_2O_5 miktarı %26–34

Mineralojik bileşime göre; kalkerli, killi, silisli, glokonili ve demirli fosfat cevherleri olmak üzere 5'e ayrılır. Yerkabuğunda belli başlı fosfat minerali mağnetik kayalarda bulunan 'apatit' tir. Bu mineralin bileşiminde flor, klor, hidroksil veya karbonat içermesine göre isimlendirilir.

Önemli fosfat mineralleri aşağıdaki tabloda verilmektedir:

Çizelge 1.2. Önemli Fosfat Mineralleri

Mineralin Adı	Kimyasal Formülü
Flor apatit	$9CaO.3P_2O_5.CaF_2$
Klor apatit	$9CaO.3P_2O_5.CaCl_2$
Hidroksi apatit	$9CaO.3P_2O_5.Ca(OH)_2$
Karbonat apatit	$9CaO.3P_2O_5.CaCO_3$
Kallofanit	$Ca_3P_2O_8.H_2O$

Fosfat cevheri içerdiği gang minerallerine göre de üçe ayrılmaktadır: Bunlar killi, silisli ve kalkerli cevherlerdir. Killi ve silisli bileşiklerin gravitasyon metotları, flotasyon ya da elektrostatik ayırma gibi kolay ve basit ayırma yollarıyla ayırmak mümkündür. Fakat kalsiyum karbonatı, fosfatlı kısımdan bu tekniklerle ayırmak zordur. Hem karbonat fosfatın fiziksel özellikler bakımından birbirlerine benzemeleri hem de kimyasal olarak bağ yapmış olmaları buna sebep olmaktadır. Bu yüzden fiziksel metotlar, bütün teknik, ekonomik ve ticari istekleri karşılayacak sonuçları vermekte genellikle başarısız olmaktadır (El-Jallad *et al.* 1980).

Dünya fosfat kayası üretiminin %80-85 'i gübre sanayinde, %10'u kimya sanayinde, %5-10'u diğer amaçlar için kullanılmaktadır. Fosfat kayasının çok sınırlı bir kısmı öğütülerek direk toprağa verilmektedir. Gübre sanayinde kullanılan fosfat kayasının

%60'ı süper fosfat üretiminde, %20'si %16-20 P₂O₅ içeren normal veya %46 P₂O₅ içeren triple süper fosfatlı gübre üretiminde, %10'u fosforik asit üretiminde, %10 kadarı da kompoze gübre üretiminde kullanılmaktadır.

Dünya fosfat yataklarının en büyükleri ABD, Rusya, Fas, Tunus, Cezayir, Ürdün, İsrail, Senegal, Toga, Gabon, Güney Afrika, Hint Adaları ve Pasifik adalarına dağılmış bulunurlar.

Dünya fosfat kayası üretiminin %77'si Fas, ABD ve Rusya tarafından gerçekleştirilmektedir. Bu ülkelerden en büyük fosfat kayası rezervlerine sahip olanı Fas'tır. Fosfat cevheri Fas'ın başlıca zenginlik kaynağıdır. Fas tek başına dünya fosfat ihracatının %35'ini elinde bulundurmaktadır. A.B.D, Fas'tan sonra dünyanın bilinen en büyük fosfat cevheri yataklarına sahiptir (Sanıgök 1987).

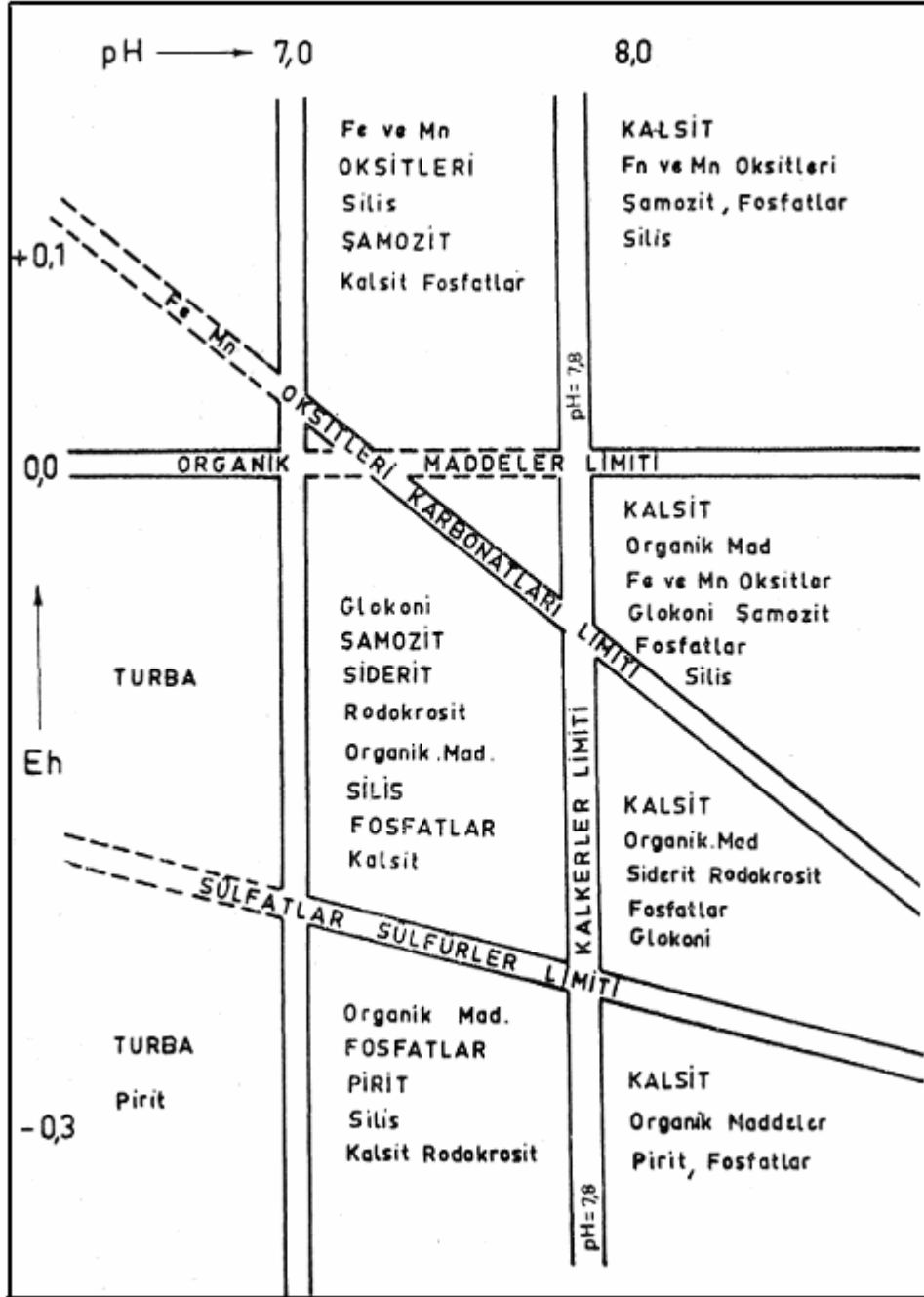
Dünya fosfat kayası rezervleri Çizelge 1.3'de gösterilmiştir.

Çizelge 1.3. Dünya Fosfat Rezervleri (Milyon Ton)

Ülkeler	Ekonomik Rezervler	Diğer Kaynaklar	Toplam
KUZEY AMERİKA			
A.B.D.	2.270	4.080	6.350
Diğerleri	2	2	4
GÜNEY AMERİKA			
Peru-Brezilya	73	381	454
AVRUPA			
S.S.C.B	726	2.900	3.626
Diğerleri	27	64	91
AFRİKA			
Cezayir	100	36	136
Mısır	180	1	181
Fas	9.070	45.360	54.430
Senegal	118	63	181
Güney Afrika	90	45	135
Batı Sahra	1.540	1.800	3.340
Tunus	450	1.350	1.800
Diğerleri	90	90	180
ASYA			
Çin	54	Bilgi Yok	54
İsrail	36	Bilgi Yok	36
Ürdün	90	Bilgi Yok	90
Kuzey Vietnam	63	Bilgi Yok	63
Suriye	50	Bilgi Yok	50
Diğerleri	18	Bilgi Yok	18
OKYANUSYA			
Avusturalya	900	1.800	2.700
Pasifik Adaları	108	27	135

Fosfat kayasının oluşumu ile ilgili Krumbein ve Garrels diyagramı aşağıda gösterilmiştir.

Çizelge1.4. Krumbein ve Garrels Diyagramı



Fosforit olarak isimlendirilen fosfat kayası okyanuslarda meydana gelir. Bunlar binlerce metre kareye uzanan tabakalar halindedir. Fosfor elementi genellikle kayadan çözülür. Fosforun birazı bitkiler tarafından absorplandığı toprağa geçer. Birazı da rüzgar ile okyanuslara taşınır. Okyanuslarda fosfor organizmalar ve bazı kimyasal reaksiyonlar tarafından çökeler. Fosforca zengin sedimentler diğer sedimentlerle yer değiştirirler. Genellikle fosforca zengin yataklar fosil birikintilerinden özellikle deniz fosillerinden meydana gelmiştir. Bazı jeolojistler fosfat tabakalarının oluşumunun anaerobik çevre olarak isimlendirilen oksijensiz su yataklarında meydana geldiklerine inanırlar. Çoğu teoriye göre fosfor ölmüş deniz bitkileri tarafından absorplandığı yönündedir. Bunlar bozunurken fosfor çoğalır ve birikir. Fakat fosfat oluşumu hakkındaki teoriler devam etmektedir. Sedimenter fosfat birikintilerine ilave olarak volkanik kayaçlarda önemli miktarda bulunmaktadır. Yine de sedimenter kayaçlar daha fazla yer almaktadır.

(Mineral Information Institute)

Ekonomik anlamda genellikle sedimenter yataklarda fosfat kayası, magmatik yataklarda ise apatit terimleri kullanılmaktadır.

Fosfatın kalsiyum fosfat kalitesini belirtmek için dünyanın değişik yerlerinde aşağıdaki terimlerden biri kullanılmaktadır.

BPL (Bone Phosphate of Lime) = Kirecin kemik fosfatı

TPL (Triphosphate of Lime) = Kirecin trifosfatı

P₂O₅ (Phosphorus Pentaoxide) = Fosfat pentaoksit

Denizlerin kıyı kesiminde 0-200 m arasında değişen derinliklerde, fizikokimyasal koşulların fosfat çökeline uygun olduğu ortamlarda, seçici çökeltme ile oluşan sedimenter fosfat yatakları ekonomik olarak işletilebilen ve büyük rezervi olan yatakları oluşturmaktadır. Genellikle dünyada işletilmekte olan büyük yatakların tümü bu şekilde oluşan yataklardır. Hem denizel hem magmatik fosfatlar çoğu zaman demir cevherleri ile birlikte teşekkül eder ve işletilirler. Fosfat kayasının değerlendirilmesi ve fosforik asit üretimi sonrası fosfojips atık meydana gelmekte bu da önemli bir çevre sorunu

olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu nedenle Batı Avrupa'daki gelişmiş ülkeler giderek ham cevher olan fosfat kayası yerine mamul gübre veya fosforik asit kullanma yoluna gitmektedirler.

Ülkemizde, 1961 yılından itibaren hızlanan fosfat arama çalışmaları ile önemli sayılabilecek fosfat potansiyeli bulunmuştur. Ülkemizin bilinen fosfat potansiyelinin hemen hepsi, Güney Doğu Anadolu Bölgesinde olmak üzere başlıca 3 alt bölgede toplanmaktadır.

Mardin-Mazıdağı Alt Bölgesi

Bingöl-Bitlis Alt Bölgesi

Aşağı Fırat Alt Bölgesi

Güneydoğu Anadolu bölgesinde bulunan denizel karbonatlı, magmatik ve glaukonili olmak üzere toplam 400 milyon ton fosfat potansiyeli bulunmaktadır.

Mardin- Mazıdağı bölgesinde yaklaşık 200 km²'lik bir alana yayılmıştır. Denizel tortul kökenli olan bu seviyeler, Taşıt, Kasrık, Şemikan, ve Akras fosfatları olarak adlandırılmıştır. Bingöl- Bitlis bölgesinde ise apatitli magmatik yataklardır. Diğer bölgelerde (Hatay-Yayladağı) ise glaukonili fosfatlar, doğrudan gübre olarak kullanılabilen yataklardan oluşmaktadır (Madencilik ÖİK Raporu, 2001).

Ülkemizin bilinen fosfat potansiyelinin hemen hepsi, Güneydoğu Anadolu'daki üç bölgede yer almaktadır. Bu bölgeler ve fosfat rezervleri aşağıda verilmektedir.

Bölgeler itibariyle Türkiye fosfat rezervleri:

Türkiye'nin toplam fosfat rezervi 493 milyon ton olup, bunun 220 milyon tonu görünür rezerv kategorisinde yer almaktadır. Bu rezervlerin değerlendirilmesi amacıyla, Eti Maden, Mardin-Mazıdağı bölgesinde bulunan Batı Kasrık yatağında işletme

faaliyetinde bulunurken, Türkiye Demir-Çelik işletmeleri de Bingöl-Bitlis bölgesinde yer alan Avnik demir-fosfat yatağında işletme faaliyetinde bulunmuştur.

Yaklaşık olarak 80 km uzunluk ve 30 km genişlikte bir sahayı kaplayan fosfat havzasında ve bu havzanın yakın çevresinde yarım milyona yaklaşan bir nüfus yaşamaktadır. Mazıdağı fosfat havzası batıda Karacadağ volkanının bazaltları doğuda Diyarbakır-Mardin asfaltı, kuzeyde Diyarbakır-Cizre çukurluğu, güneyde Mardin eşiği ile genel olarak sınırlanır. Bu sınırlar içinde bulunan fosfat yataklarının büyük bir kısmı Derik antiklinalinin kuzey kanadında, küçük bir kısmı da antiklinal ekseninin güneyinde yer alır. Havzanın içinde ve yakın çevresinde Diyarbakır, Mardin illeri bu illere bağlı Mazıdağı, Çınar, Derik, Kızıltepe ilçeleri ve bu ilçelere bağlı köyler bulunur.

Türkiye fosfat kayası rezervleri Çizelge 1.5.'de verilmiştir.

Çizelge 1.5. Türkiye Fosfat Yatakları Rezervleri (1000 Ton)

Yatağın Adı	Görünür Rezerv	Muhtemel Rezerv	Mümkün Rezerv	Tenör %P ₂ O ₅	Toplam Rezerv
Mardin Mazıdağı	10.437	10.438	2.379	21.57	56.754
Kasrık Yatağı	11.059	12.616	9.915	18.00	
Mardin Mazıdağı	33.936	21.313	4.792	21.57	79.277
Şemikan Yatağı	9.967	7.163	2.106	18.00	
Mardin Mazıdağı	141.000	50.000	68.000	11.00	259.000
Mardin Mazıdağı	-	2.000	-	11.00	2.000
Hatay Yayladağı Yatakları	10.000	10.000	10.000	12.50	30.000
Kilis Yatağı	2.000	-	-	12.00	2.000
Adıyaman Pembeği	6.000	-	-	10.00	15.000
Bitlis - Van	3.000	5.000	2.000	10.00	6.000
Keliktaş Yatağı	3.000	1.500	4.000	10.00	6.000
Bitlis – Van	3.000	1.500	1.500	10.00	6.000
Meşelik Yatağı	3.000	1.500	1.500	10.00	6.000
Bitlis – Van	3.000	1.500	1.500	10.00	6.000
Ünaldı Yatağı	3.000	1.500	1.500	10.00	6.000
Bingöl – Muş	6.000	1.500	1.500	10.00	9.000
Mışkel Yatağı	3.000	1.500	1.500	10.00	6.000
Bingöl – Muş	3.000	1.500	1.500	10.00	6.000
Ganaç Yatağı	3.000	1.500	1.500	10.00	6.000
Bingöl – Muş	3.000	1.500	1.500	10.00	6.000
Haylan Yatağı	3.000	1.500	1.500	10.00	6.000
TOPLAM	242.399	125.940	110.692		479.031

Şemikan Fosfat Cevheri

Karbonatlı-silisli fosforitik kumtaşı olarak adlandırılan bu cevher tipinin başlıca minerali kollofan olup, cevher kütlesinin yaklaşık %50'sini teşkil eder. Düzensiz dağılmış çoğunlukla amorf kriptokristalin modüller şeklinde bulunur. Karbonat çimentosu kriptokristalin olup, cevherin %25'ini oluşturur.

Mineralojik bileşim oranları ise;

Kolofan	%45.53-52.00
Frankolit	%4.15-5.72
Karbonat	%23.50-25.71
Silis	%20.35-23.04

şeklinde. Bu seviyenin beyaz kısımlarında yukarıdaki mineralojik bileşim haricinde, kalsit ve apatit görülmektedir.

Kasrık Fosfat Cevheri

Karbonatlı fosforitik kumtaşı gri, kahverengi, beyaz renklere olup diri kollofan oolitleri içeren daha sert bir bağlayıcı çimentoya sahiptir. Frankoller çıplak gözle görülebilecek boyutta balık kılçığı ve dişleri şeklinde görülmektedir (Çetin 1996)

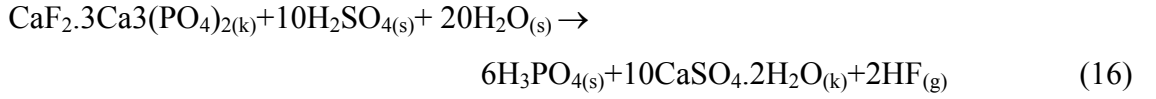
Mineralojik bileşimi ise;

Kolofan	%34.41–40.45
Frankolit	%16.25–18.95
Karbonat	%41.60–43.69
Silis	%1.70–2.95

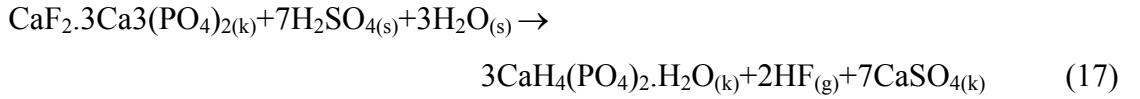
Fosfat kayasından fosforik asit üretimi sırasında yan ürün olarak uranyum üretilmesi son yıllarda birçok ülke tarafından uygulanmaktadır. Ayrıca yan ürün olarak florit de üretilmektedir.

Son yıllarda yüksek kaliteli gübrelere gittikçe artan talep nedeniyle fosfat asidi üretiminde hızlı bir artış meydana gelmiştir. Fosfat asidi, fosfat kayasının kuvvetli bir asit ile muamelesiyle elde edilir. Ucuzluğu sebebiyle genelde sülfat asidi kullanılmaktadır.

Fosforik asit üretiminde,



Normal süper fosfat üretiminde,



reaksiyonları geçerlidir (Sanıgök 1987).

Türkiye fosfatlarının karbonat içeriğinin çok fazla olmasından dolayı fosfat asidi ve süper fosfat üretiminde, hem fazla miktarda sülfat asidi harcandığı hem de sistemde köpürme, tıkanma gibi çeşitli problemlerin ortaya çıktığı bilinmektedir. Hem karbonatlı kısmın SO₂ gazı ile CaSO₄ halinde tutulması, hem de desülfürizasyonu sonucunda elde edilen katının fosforik asit üretiminde kullanılmasında daha az sülfat asidi harcanacağı düşünülerek Özer (1996) tarafından fosfat kayasının baca gazı desülfürizasyonunda kullanılabilirliği incelenmiştir. Elde edilen sonuçlardan, fosfat kayası ile baca gazı desülfürizasyonu sonucunda kullanılan diğer absorbanlara göre (kireçtaşı, dolomit ve Ca(OH)₂ gibi) oldukça yüksek bir dönüşüme ulaşıldığı ve iyi bir absorban olduğu belirlenmiştir.

Fosfat kayasında bulunan organik madde fosforik asit üretiminde çevreyi kirleten zararlı gazların yayılmasını sağlar ve üretimin son adımı olan filtrasyon işleminde istenmeyen köpürmelerin oluşmasına neden olur. Organik yapının yaş proseste aside karşı cevherin reaktivitesini azalttığı ve kirliliğe sebep olduğu ayrıca cevhere ekşi bir koku verdiği bilinmektedir. Buna engel olmak için cevher 700°C'de kalsine edilerek satılmaktadır (Bilali *et al.* 2005). Fosfat cevheri içerisindeki mevcut organik yapının özellikle doğrudan toprağın zenginleştirilmesi işleminde biyolojik proseslerde ortama gerekli karbonu sağlaması gibi faydası vardır.

Cevher içerisinde bulunan organik madde 3 kısımdan oluşmaktadır.

- 1- Kerojen; organik ve alkali çözeltilerde çözünmeyen kısım
- 2- Bitümen; organik çözeltilerde çözünen kısım
- 3- Hümik asit; alkali çözeltilerde çözünen fakat asit ve organik çözeltilerde çözünmeyen kısım.

Bu üç komponent fosfat kayası içinde farklı şekillerde bulunmaktadır. Organik madde, oldukça karmaşık ve kompleks bir yapıya sahiptir. Bu yüzden bunları tanımlamak oldukça zordur. Fakat araştırmacıların çoğu organik yapıyı tanımlarken gaz kromatogramı, ¹H NMR, ¹³C NMR, TG ve FTIR analizleri ve elementel analizler gerçekleştirerek bu yapıyı açıklamaya çalışmışlardır (Pratt 2001).

Çözünür organik maddelerin oluşumu (lipitler); iklim, bitki örtüsü ve biyolojik aktivitenin bir sonucudur. Çoğu araştırmacı bunun bitkisel birikinti ve mikrobiyolojik dönüşümün sebep olduğunu belirtmektedirler.

Beloyouni *et al.* (1989), organik madde yapısı için aşağıdaki sonuçları ortaya koymuşlardır:

- 1- Organik maddenin deniz planktonlardan oluştuğu
- 2- Organik maddenin yüksek lipidik fraksiyon içerdiği
- 3- Fosfat materyalinin temelinde organik madde birikiminin olduğu
- 4- Organik bileşimindeki farklılıklar dönüşümlü oksidasyon ve redüksiyon şartlarına bağlıdır.
- 5- Fosforitler, sedimenter kayalarla karşılaştırıldığında yüksek oranda hümik asit içermektedir.

Lipitler, genellikle toprakta ve tortullarda iki şekilde bulunmaktadır. Serbest lipitler (bitümen), organik bir çözeltiliyle sedimentten (tortul) ekstrakte edilebilen, bağlı lipitler ise yalnızca mineral maddenin asitle uzaklaştırılmasından sonra elde edilen kısmıdır. Asit muamelesi bağlı lipitlere (kerojen) zarar vermemektedir (Khaddor *et al.* 1997).

Uygun fiziksel şartlar altında organik maddenin çoğu bitümen ve kerojene dönüşürler. Toplam organik madde Mazıdağı fosfat kayasının yaklaşık olarak %2'sini oluşturmaktadır.

Kerojen, yeryüzünde meydana gelen sedimenter organik maddenin ana yapısını oluşturmaktadır. Kerojenin heterojen ve kompleks yapısından dolayı çoğu analitik teknikler; yapının özelliklerini korelasyon yaparak ve önceden tahmin ederek gerçekleştirilmektedirler. Bu amaçla Fourier dönüşüm infrared spektroskopisi alışıla gelmiş moleküler yapının tayini için kullanılır. Kerojenin kalitatif yapısı oksidasyon ve piroliz prosesi boyunca fonksiyonel grupların gelişimi ve kimyasal yapısı hakkında bilgi vermektedir.

Türkiye fosfatlarının karbonat içeriğinin çok fazla olmasından dolayı fosfat asidi ve süperfosfat üretiminde, hem fazla miktarda sülfat asidi harcandığı hem de sistemde köpürme, tıkanma gibi çeşitli problemlerin ortaya çıktığı bilinmektedir.

Kullanılan baca gazı desülfürizasyon sistemlerinin çoğunda SO₂'in tutulması amaç edinilmiş, elde edilen ürünlerin değerlendirilmesi geri plana atılmıştır. Oysa bunların

değerlendirilmesi ekonomik açıdan büyük bir öneme sahiptir. Bu yüzden baca gazı desülfürizasyonunda katı sorbentin reaksiyondan sonra sınıfta kullanılabilir olması hem katı atık problemini çözecek hem de prosesi daha ekonomik hale getirecektir.

Bu konuda daha önce yapılan çalışmalarda, akışkan yatakta yapılan baca gazı desülfürizasyonunda bazik sorbent olarak fosfat kayasının kullanılabilirliği (Özer *et al.* 2002) ve ham fosfat kayasının baca gazı desülfürizasyonuna maruz kalması esnasında eş zamanlı kalsinasyon ve sülfatlanma dönüşümü üzerine CO₂ konsantrasyonunun etkisi (Sınırkaya *et al.* 2008) incelenmiştir. Elde edilen sonuçlarda baca gazı desülfürizasyonunda bu amaçla en çok kullanılan kireçtaşı ve dolomite göre alternatif bir sorbent olduğu ve daha yüksek dönüşümlere ulaşıldığı görülmektedir.

Daha önceki çalışmalar ışığında yapılan bu çalışmada;

- a) Fosfat cevheri içerisinde bulunan organik maddenin yaş proseste aside karşı cevherin reaktivitesini azalttığı ve kirliliğe sebep olmasından dolayı bu organik yapının belirlenmesi,
- b) Sülfat veriminin artırılması hedeflenerek kalsine edilen cevherlerin baca gazı desülfürizasyonunda sülfat giderimi üzerine sıcaklık, CO₂ ve SO₂ konsantrasyonlarının etkilerinin,
- c) Ham cevherin çeşitli tuzlar ile muamele edilmesi ile sülfat giderimi üzerine etkilerinin,
- d) Ham, kalsine, sülfatlanmış ve çeşitli tuzların (NaCl, CaCl₂, NaCO₃) katıyla muamelesi sonucunda por yapısında meydana gelecek olumlu veya olumsuz etkilerinin incelenmesi amaçlanmıştır.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

Fosfat kayasındaki organik maddenin belirlenmesi yönünde Khaddor *et al.* (1997) tarafından bir çalışmada Youssoufia fosfat kayasından mevcut olan serbest ve bağlı lipitleri araştırılmıştır. Çalışmada ağırlıkça %4 organik madde içeriğine sahip fosfat cevheri içinde serbest ve bağlı lipitlerin tayin edilmesi için Soxhlet cihazında önce metanol/toluen (1/2; v/v) karışımıyla 48 saat ekstrakte edilmiştir. Kalan katı çözeltiye pH=2 oluncaya kadar HCl çözeltisi ilave edilip santrifüjlendikten sonra kalıntıda bağlı lipitleri ekstrakte etmek için Soklet cihazında kloroform ile muamele edilmiştir. Daha sonra bağlı ve serbest lipitler kurutulup tartılmaktadır. Sonuçta ekstrakte edilebilir lipitler (serbest ve bağlı) toplam organik maddenin yalnızca %12'sini oluşturduğu tespit edilmiştir. Serbest lipitler oldukça büyük zincirli lipitlerdir ve ekstrakte edilebilir organik maddenin büyük bir kısmını oluşturmaktadır. Bağlı lipitler ise ekstrakte edilebilir organik maddenin yalnızca %12'sine karşılık gelmektedir.

Mair (1985) yaptığı bir çalışmada Kuzey Carolina ve Idaho bölgesinden temin edilen fosforitlerin organik yapısının açıklanması için organik kısım hümik asit, kerojen ve bitümen fraksiyonlarına ekstrakte edilmiştir. Termal olarak muamele edilen kayadan elde edilen ekstraktlardan şu sonuç çıkarılmıştır. İki farklı kayaktan elde edilen organik madde ısı muameleye karşı farklı özellikler göstermektedir. Çalışmada farklı bölgelerden temin edilen fosforitler kullanılmadan önce 100 mesh in altına öğütüldü. Organik maddeyi elde etmek için organikler 3 farklı yöntemle ekstrakte edildi. Bunlar; bitümen, kerojen ve hümik asit fraksiyonları. Bitümen oda sıcaklığında iki saat boyunca ultrasonik muamele kullanılarak azotrop, benzen–metanol ile ekstrakte edildi. Bunu elde etmek için 96 saat boyunca soklet ekstraksiyonuyla çalışıldı. Kerojen elde etmek için kayadan ekstrakte edilen solvent mineral maddenin çoğunu uzaklaştırmak amacıyla seyreltik HCl ile yıkandı ve daha sonra HF/HCl karışımıyla silikatların uzaklaşması sağlandı. Çözülemeyen floridler kalıntı kül içeriğini artıran HF ile karışmış hidroklorik asit kullanılmasına rağmen çökeldiği görüldü. Hümik asit fraksiyonları 16 saat boyunca azot ortamında oda sıcaklığında 0,1M sodyum pirofosfat–0,1M sodyum hidroksit

çözeltisi ile ham cevherden uzaklaştırıldı. Sonuç olarak hümik asidin organik maddenin büyük bir bölümünü oluşturduğu ve kolaylıkla elde edilebileceği gözlemlendi.

Aouad *et al.* (2002) göre kerojen dünyadaki sedimenter organik maddenin temelini oluşturmaktadır. Kerojenin kimyasal yapısını anlamak; organik maddenin, doğası, oluşumu ve dönüşüm süreci hakkında bize bilgi vermektedir. Kerojenin heterojenliği ve kompleksliğinden dolayı birçok analitik yöntemler, kerojenin özelliklerini tahmin etmek ve ilişkilendirmek için kullanılmaktadır. Özellikle FTIR, kerojenin moleküler özelliklerini ortaya koymak için kullanılan önemli tekniklerden biridir. Konsantre kerojen elde etmek amacıyla doğal fosfattan mineral maddelerin uzaklaştırılmasındaki her bir adımından sonra işlem FTIR'la kontrol edildi. Doğal fosfatın oksidasyon prosesi ve kerojen konsantrasyonunun TG analizi göstermiştir ki 160°C ile 540°C arasındaki kütle kaybının olduğu tek basamaklı termal oksidasyon hidrokarbonlardan kaynaklanmaktadır.

Powell *et al.* (1975) yaptıkları bir çalışmada farklı 20 fosforit örneğinden organik madde elde edilmektedir. Örnekler 200 mesh'den daha düşük tane boyutuna öğütüldü ve benzen/metanol (1.1) ile 3 gün boyunca Soklet cihazında ekstrakte edildi. Elde edilen kahverengi ekstrakt kloroform ile çözüldükten sonra, asfaltitlerin çökmesi için petrol eteri ilave edilmektedir. Kalan çözelti kromatografi ile analiz edildi. Kromatografi analizi ile elde edilen sonuçlara göre hidrokarbonların karmaşık bir yapıya sahip olduğu, normal alkanların n-C₁₇'den n-C₂₂'ye kadar bir dağılıma gösterdiği anlaşıldı. Pristane ve phytan'ın çözünebilir organik maddenin içinde yer aldığı görülmektedir. Ayrıca karbonatlar HCl ile ve silikatlar HF ile uzaklaştırarak kerojen ayrıldı. Daha sonra bunların içinde C, S, H, O içeriği analiz edildi. Fosforitlerden elde edilen kerojenin C, H, O, S içeriğinin sedimentar kayalardan elde edilen kerojenin C, H, O ve S içeriğinden fazla olduğu tespit edildi. Daha genç fosforitlerin H/C oranının yaşlı fosforitlere göre daha yüksek oranda olduğu tespit edilmiştir.

Belayouni *et al.* (1989) tarafından yapılan çalışmada ise fosfat kayası içerisindeki organik madde %10'luk kloroform kullanılarak ekstrakte edilmektedir. Hidrokarbonlar

GC ve GC-MS ile analiz edilerek bitümen ve kerojen elde edildi. Bitümen ekstraktının aromatik olmayan hidrokarbon fraksiyonu, gaz kromatografisinde analiz edildi. Hem fosfatik hem de fosfatik olmayan katmanlarda n-C₁₇'den n-C₂₂'ye kadar maksimum bir dağılıma sahip olduğu görülmektedir. Aynı zamanda fosfatik katmanların çok düşük miktarda kerojen içerdiği, fosfatik olmayan katmanların ise yüksek miktarda kerojen içerdiği tespit edilmiştir.

Doğal olarak kireçtaşı ve dolomit %1'den %20'ye kadar değişen safsızlıklardan meydana gelmektedir. Bu safsızlıkların çoğu kuartz, kil ve iz elementleri olarak bilinen mangan, bakır ve titanyumdur. Sorbent performansı üzerine araştırmaların çoğunda safsızlıkların etkisini ihmal ederek fiziksel yapının önemi üzerinde yoğunlaşmışlardır. Son zamanlarda araştırmacılar kimyasal bileşimden ziyade iç fiziksel özelliklerin etkili olduğu sonucuna vardılar. Yang *et al.* (1978) yaptıkları çalışmada sülfatlama verimi üzerinde safsızlıkların etkisinde, 850°C'de %4'lük Fe₂O₃ ilavesiyle sülfatlama hızının 2 kat arttığı tespit edilmiştir. Desai and Young (1983) denemelerinde Fe₂O₃ ilavesiyle hem SO₂ yakalama hızı hem de en iyi sorpsiyon kapasitesinde artış olduğunu ve Fe₂O₃'ün katalitik etkiye sahip olduğunu bulmuşlardır.

Bir diğer çalışmada Haji-Sulaiman and Scaroni (1991), akışkan yatakta sülfatlanmış örneklerin yapısı üzerinde sorbent safsızlıklarının ve kalsinasyon gazları içindeki CO₂'in kısmi basıncının etkilerini incelemişlerdir. Sülfatlama boyunca cevher içindeki safsızlıkların CaSO₄ oluşumuna bağlı olarak por kapanmasını geciktirdiği görülmektedir. Böylece daha düşük saflıktaki cevherden daha yüksek oranda sülfat verimine ulaşıldığı görülmektedir. Kalsine edilen örneklerin sülfatlanmasında sinterlenmenin bir sonucu olarak ortalama por boyutunda artış, yüzey alanının da ise azalma gözlemlendi. Hem CO₂'in konsantrasyonu hem de safsızlıkların bazıları sülfatlama için gerekli poroz CaO yapısının oluşumuna sebep olmuş ve yüksek sülfat verimlerine ulaşılmıştır.

Başka bir çalışmada ise SO₂ ile reaksiyona giren taneciklerin kapasitelerini düzenlemek için partiküllerin gözeneklerinde oluşan azalmayı dikkate alan genişletilmiş tanecik

teorisi üzerinde duruldu (Hartman *et al.* 1978). Bu yaklaşımın deneysel sonuçlarla daha uyumlu olduğu görülmektedir. Doğal gözeneklilik kalsinasyon işlemi boyunca devam etmektedir ve kalsinasyondan önce porozlu yapıya sahip olan karbonatlı kayaların amorf kireçtaşlarına göre sülfatlama reaksiyonu için daha uygun olduğu deneysel sonuçlarla anlaşılmıştır.

Por boyut dağılımı, yüzey alanı, tanecik boyutu, reaksiyon veren partiküllerin por hacmi gibi yapısal özellikler SO₂ sorpsiyonunda çok güçlü etkilere sahiptir.(Potter 1969; Borgwardt and Harvey 1972). Yapılan çalışmalarda hem reaksiyon hızı hem de ulaşılabilir dönüşüm ya da SO₂ sorpsiyon kapasitesi kireçtaşı partiküllerinin iç gözenekliliğiyle ilgili olduğu görülmektedir. Kalsine ürün içindeki CaO taneciklerinin kimyasal aktivitesi mevcut kayanın yapısına ve kalsinasyon şartlarına bağlı olduğu tespit edilmiştir.

Doğu (1981) tarafından yapılan çalışmada ise CaO partiküllerini por yapısının kalsinasyon sıcaklığıyla önemli ölçüde etkilendiği ve 950°C'de kalsine olmuş örneklerin SO₂'nin uzaklaştırılması için en yüksek aktiviteye ve en düşük difüzyon direncine sahip olduğu görülmektedir.

Hartman and Coughlin (1974), tarafından yüksek sıcaklıkta kireçtaşının SO₂ ve O₂ ile reaksiyonunun deneysel sonuçlarıyla temel yapısal bir model geliştirildi. Bu model, ham maddenin gözenekliliğini ve gerçek yoğunluğunu dikkate almaktadır. 3980°A'dan daha büyük çapa sahip olan porların SO₂ ile reaksiyon vermek için daha yüksek kapasiteye sahip olduğu görüldü. CaO'in tamamlanmamış dönüşümünün, reaksiyon ilerledikçe gözenekliliğin azalmasına ve bundan dolayı partiküllerin içinde difüzyon direncine bağlı olduğu görüldü. Yani poroz bir katıyla gaz reaktantın arasındaki reaksiyon sonucunda oluşan por yapısındaki değişim sülfatlama reaksiyonlarının kinetik analizinde önemli rol oynamaktadır. Por duvarlarının ürün tabakası ile kaplanmasında aktif yüzey alanı azalmakta ve por ağzının kapanmasına bağlı olarak reaksiyonun durmasına ve hatta gaz reaktantın aktif yüzeye ulaşmak için ilave bir difüzyon direncinin oluşmasına neden olmaktadır

Leon (1982) tarafından yapılan patent çalışmasında sülfür içeren atmosferik kirlilik akışkan yatakta kireçtaşı ve dolomit gibi materyaller kullanılarak etkili bir şekilde ortamdan uzaklaştırılmaktadır. Karşıt akımda sülfür içeren yanma gazları yukarı doğru hareket ederken kireçtaşı da yukarıdan aşağıya doğru inmektedir. Kireçtaşı reaktörün daha yukarı bölümlerinde kalsine olurken aşağıda yani SO₂ içeren hava akımıyla karşılaşarak sülfatlanmaktadır.

Tetard *et al.* (1999) tarafından kireçtaşının sinterlenmesi üzerine yapılan çalışmada kireçtaşı partiküllerinin büyüklüğünün CO₂ kısmi basıncının artışıyla azaldığı görülmektedir. CO₂ kısmi basıncının kireçtaşının kristal kafesindeki CO₃⁻² boşlukları üzerinde etkisinin olduğu ve kısmi basıncın artışı CO₃⁻² boşluk sayısını azalttığı tespit edilmiştir.

Kireçtaşı partikülleri üzerine adsorplanan sodyum klorür, kalsinasyon prosesiyle elde edilen CaO'in belirli yüzey özelliklerini ve akışkan-gaz desülfürizasyonu için kabiliyetini etkilemektedir. Bunun için Davini *et al.* (1991) yaptıkları bir çalışmada yaklaşık olarak ağırlıkça %2'lik NaCl'ün, sorbentin poroz bir yapı ve daha iyi boyut dağılımına sahip CaO'e dönüşmesine sebep olduğu ve bunun sonucunda da CaO'in CaSO₄'a daha yüksek oranda dönüştüğü gözlemlenmiştir. Bu etki, yaklaşık olarak 850°C'de maksimum aktiviteye ulaştığı, sorbent partikül boyutunun artmasıyla da önemli derecede azaldığı belirlenmiştir.

Shearer *et al.* (1979a) yaptıkları bir çalışmada ise kireçtaşı ve dolomitin eş zamanlı kalsinasyonu ve desülfürizasyonu boyunca NaCl'ün etkisi incelenmiştir. Sonuçlar göstermiştir ki tuzun varlığı SO₂/O₂ varlığında gerçekleşen reaksiyonlarda cevherde optimum bir por boyutuna yol açarak yeni yapısal düzenlemelere sebep olmuştur. Bu etkileşim, dekarbonizasyonu ve CaO' in CaSO₄'a dönüşümünü artırmakta, ayrıca gaz difüzyonuna müsaade edecek gözenekli bir yapı oluşturmaktadır. Kimyasal maddelerin ilavesi (özellikle NaCl), akışkan yatakta kireçtaşının SO₂ reaktivitesini artırmak için kullanılmaktadır.

Shearer *et al.* (1979b) yaptıkları bir diğer çalışmada karbonatlı kayaların SO_2/O_2 reaksiyonu üzerinde $CaCl_2$ 'ün etkisini incelemişlerdir. Elde edilen sonuçlardan klorürün az bir miktarında bile kalsinasyon boyunca elde edilen kirecin por yapısını etkilediği görülmektedir.

Yapılan bu iki çalışmada eş zamanlı SO_2/O_2 reaksiyonunda ise tuz etkisinin por kapanmasına müsaade etmediği için sülfatlanma reaksiyonunun daha fazla ilerleyeceğini ortaya koymuşlardır. Yani baca gazı desülfürizasyonu şartları altında $NaCl$ ve $CaCl_2$, SO_2/O_2 verimini artıran hızlandırıcılarıdır. Fakat bunun için optimum tuz konsantrasyonunda çalışmak gerekliliğini ortaya koymuşlardır.

Laursen *et al.* (2001) yaptıkları bir çalışmada ise kireçtaşının sülfür yakalama kapasitesini artırmak için Na_2CO_3 ve $NaCl$ kullanmışlardır. Kalsinasyon ve sülfatlama işlemlerini sabit yatakta gerçekleştirmişlerdir. Sulu veya toz halindeki Na_2CO_3 'ün cevhere ilavesiyle sülfatlama verimi artmıştır. Çünkü Na_2CO_3 , partiküllerin hepsinin uniform bir şekilde sülfatlamaya yol açarak makroporların sayısını artırmıştır. Na_2CO_3 'ün etkisi, iyonik difüzyonu artıran ve CaO 'ün yeniden yapılanmasını hızlandıran ötektik eriyiğin dönüşümüyle birleştiği kabul edilmektedir. Sulu $NaCl$ 'ün ilavesi ise ötektik eriyiğin çok büyük miktarlarda oluşmasına bağlı olarak porların tıkanmasına ve büyük taneciklerin oluşmasına sebep olduğu için sülfatlama oranında azalma görülmüştür. Na_2CO_3 , $NaCl$ 'e göre elde edilen sülfatlama oranları, yanma şartları (sıcaklık ve gaz bileşimi) ayrıca ilave edilen tuz miktarına karşı daha az bağlıdır. İlave olarak Na_2CO_3 , ne korozyonu hızlandırır ne de klorinizasyona yol açar. Böylelikle Na_2CO_3 'ün, akışkan yatakta sülfür yakalama kapasitesinin artırılması için $NaCl$ 'ün üzerinde daha fazla avantajlara sahip olduğu görülmektedir.

Fuertes and Fernandez (1996) kalsiyum karbonatın doğrudan sülfatlanması üzerine farklı metalik tuzların (Na_2CO_3 , Li_2CO_3 , K_2CO_3 , Na_2SO_4 , NaF , $NaCl$, $ZnSO_4$, $Ca(NO_3)_2$, Cs_2CO_3 ve $Al_2(SO_4)_3$) etkilerini incelediler. Bunun için $700-875^\circ C$ arasında farklı sıcaklık aralıklarında termogravimetrik analiz yaptılar. Ortalama por boyutu $17\mu m$ ve spesifik yüzey alanı $0.43m^2/g$ olan ultra saflıkta kalsiyum karbonatla çalıştılar.

Katkısız örneklere göre sülfatlama kapasitesi ve sülfatlama hızının arttığını gördüler. Bu katkı maddelerini hepsi alkali bileşiklerdir. Ayrıca sülfatlanmış örneklerdeki CaSO_4 'ın bozunması üzerine ilave maddelerin etkisini araştırdılar. Isıtma hızı 4K/dak'lık ısıtma hızlarında ve CO_2 atmosferinde çalışıldı. Ca/metalik madde oranı ağırlıkça 15 olarak sabit tutuldu. Tuzun CaCO_3 üzerinde homojen olarak dağılması için devamlı olarak karıştırıldı. Bazı katkı maddelerinin özellikle de Na_2CO_3 'ün sülfat bozunması üzerine katalitik bir etkiye sahip olduğu gözlemlendi. Bunun sebebinin de saf CaCO_3 'ün bozunması için sahip olduğu E_a enerjisinin, katkı maddeli CaCO_3 'ün bozunmasında oluşan E_a 'dan daha fazla olduğu belirtildi.

Wang *et al.* (2002) yaptıkları bir çalışmada ise katkı maddeleriyle modifiye edilmiş CaO (M-CaO) ve kalsine CaO (N-CaO) ile sülfatlama hızını incelediler. Sülfür yakalama kapasitesinin orijinal durumdan oldukça fazla olduğunu gördüler. Bu durumun değişen por yapısının ve kristal yapısının açıklanması gerekliliğini savundular. Deneylere ve katı hal iyon difüzyonuna bağlı olarak yeni sülfatlama mekanizması açıkladılar. M-CaO (modifiye edilmiş kireçtaşı) içindeki kafes kusurları yüksek kalsiyum dönüşümüne yol açtığını ileri sürülmektedir. Özellikle %2'lik NaCl ilavesiyle CaO kafes yapısının yeniden düzenlenmesini hızlandırdığı ve böylece sülfatlama özelliklerini geliştirdiği gözlemlendi. M-CaO, N-CaO'e göre daha fazla kristal hatalara sahiptir. Bu da N-CaO'e göre daha çok hatalarla oluşmuş CaSO_4 ürün tabakasına dönüşür. Böylece iyon difüzyonu, daha yüksek difüzyon hızına sahip olacaktır. Çünkü CaO dönüşümüne yol açmaktadır.

Salvador *et al.* (2003) ise TGA ve akışkan yatakta NaCl ve Na_2CO_3 ile doyurulmuş kireçtaşını önce 850°C 'de N_2 ortamında kalsine ettiler. Örneğin CO_2 yakalama verimi 20 dak'lık periyotlarla ağırlıktaki artışla tayin edildi. Hem akışkan yatakta hem de TGA da yapılan denemeler karşılaştırıldı. Arada bir fark olmadığı gözlemlendi.

Hem doğrudan hem de dolaylı olarak yapılan sülfatlama reaksiyonları çeşitli ilavelerle zenginleştirilebilmektedir. Bunun için en çok kullanılan tuzlar alkali metaller(Li, Na, K) ve klorürlerdir. Bu durumun açıklanması için yazarlar üç konuyu üzerinde

durmaktadır. Bunlar; ötektik oluşumu, por genişlemesi ve kristal kafes nokta hatalarının oluşumudur. Ötektik oluşumu (HCl, CaCl₂) ilaveleriyle Matsukata (1996, 1997), Xie (1999) ve Zhao(2003) çalıştılar. CaCl₂; sırasıyla 593, 622, 708°C erime noktalarına sahip CaO, CaCO₃ veya CaSO₄ ile ötektikler oluşturmaktadır. 593°C'den daha yüksek sıcaklıklarda CaCl₂ ve gaz HCl'in zenginleştirme etkisini ötektik oluşumuna bağladılar.

Adanez *et al.* (1997) yaptıkları bir çalışmada SO₂ tutma verimini artırmak için NaCl, KCl ve başka promotörler kullanarak modifiye edilmiş Ca(OH)₂ler hazırlandı. Özellikle alkali promotörlere ürün tabakası difüzitesinde başlıca rolü oynadıklarını gözlediler. Bazı yazarlara göre sodyum ve potasyum tuzlarının ilavesinin ürün tabakası (CaSO₄) içinde reaktant gaz difüzitesini artırdığı yönündedir. Sülfür yakalama prosesinde NaCl ve KCl etkisi iki zıt etkiye sahip olabilir. Birisi kalsine olmuş örneklerin BET yüzey alanlarındaki düşüş diğeri ise ürün tabaka difüzitesinin artışıdır. Bu etkilerin önemine göre NaCl ile sülfür yakalama da artış KCl'de ise azalışa yol açmaktadır. İlave tuzlar sülfatlanma prosesi üzerinde farklı yollarla etkinleştirilebilir, Bunlar;

- 1-Modifiye edilmiş sorbentin partikül boyutunu artırmak.
- 2-Ham ve kalsine olmuş örneklerin gözenek yapısını değiştirmek.
- 3-Ürün tabakasındaki SO₂ difüzitesini değiştirmek.

3. MATERYAL ve METOD

3.1. Materyallerin Temini ve Hazırlanması

Araştırmamızda kullanılan fosfat cevheri, Mardin-Mazıdağı Şemikan yataklarından temin edilmiştir. Cevher, laboratuvar tipi çeneli kırıcılarda kırıldı. Daha sonra ASTM standart elekleri ile 710-1000, 500-710, 355-500 ve 250-355 µm tane boyutlarına göre sınıflandırıldı. Fosfat cevherinin yaş usulle kimyasal analizi Çizelge 3.1’de gösterilmiştir.

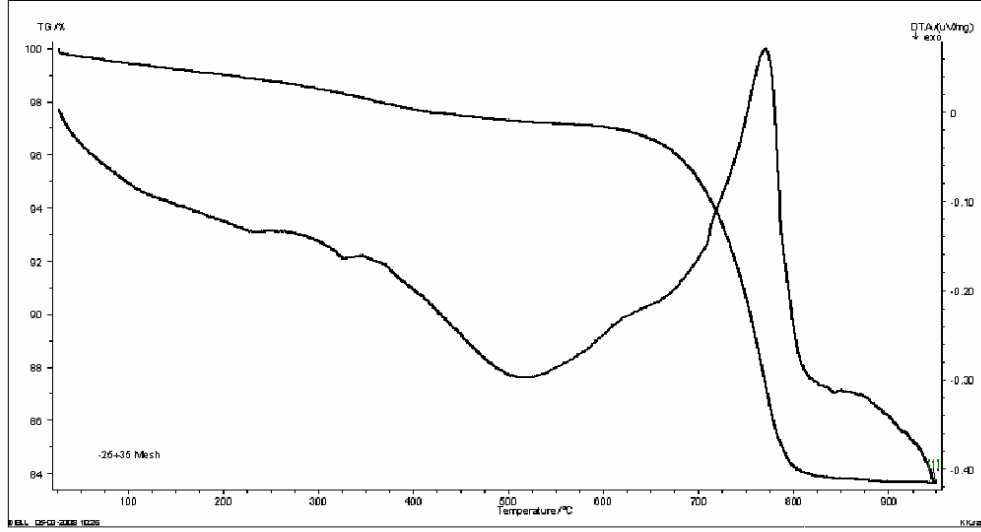
Çizelge 3.1. Değişik Tane Boyutundaki Fosfat Cevherinin Kimyasal Analizi

Bileşenler	Tane Boyutu (µm)			
	710-1000	500-710	355-500	250-355
CaO	50,5	50,27	50,18	59,36
P₂O₅	22,36	23,6	24,53	25,09
MgO	1,59	1,6	1,59	1,62
Fe₂O₃	0,01	0,03	0,04	0,06
Al₂O₃	1,14	1,13	1,13	1,14
SiO₂	4,26	4,05	3,34	2,86
F₂	3,28	3,6	2,77	3,85
Kızdırma Kaybı (CO₂)	15,41 (12,06)	14,85 (11,23)	13,86 (8,57)	13,09 (6,98)

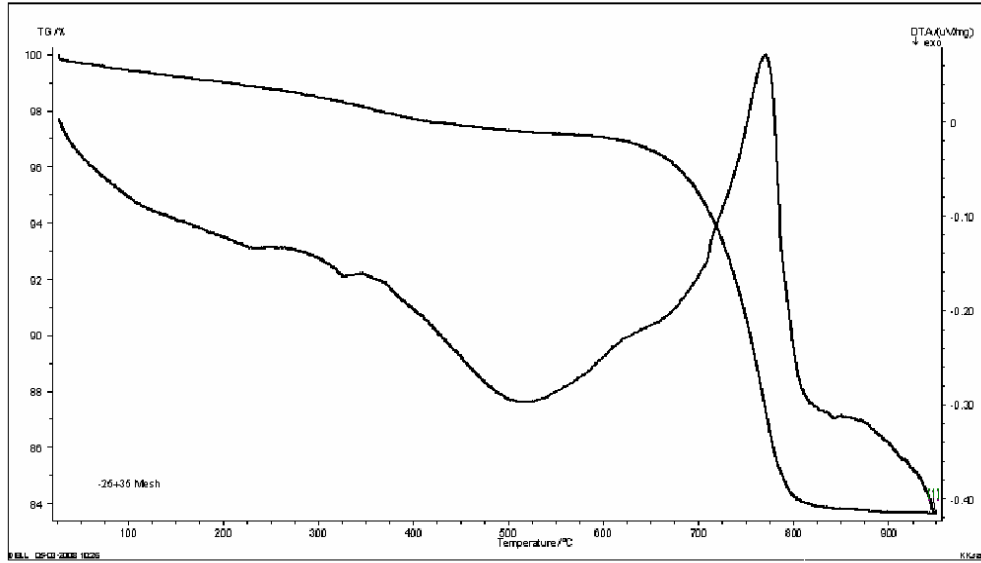
Fosfat cevherinin fiziksel yapısını belirlemek amacıyla X-ışını toz kırınımı ve Termal Analiz (TG) ayrıca BET yüzey alanı ve Civa Porozimetresi ile por yapı tayin metotları incelenmiştir. Termal analiz sonucu Şekil 3.1-3.4’de ve X-ray toz kırınımı spektrumları Şekil 3.5’de, BET yüzey alanı sonuçları Çizelge 3.2’de ve Civa porozimetresi sonuçları Şekil 3.6-3.9’da ve Çizelge 3.3’de görülmektedir.

3.2. Fosfat Cevherinin Fiziksel Yapısı

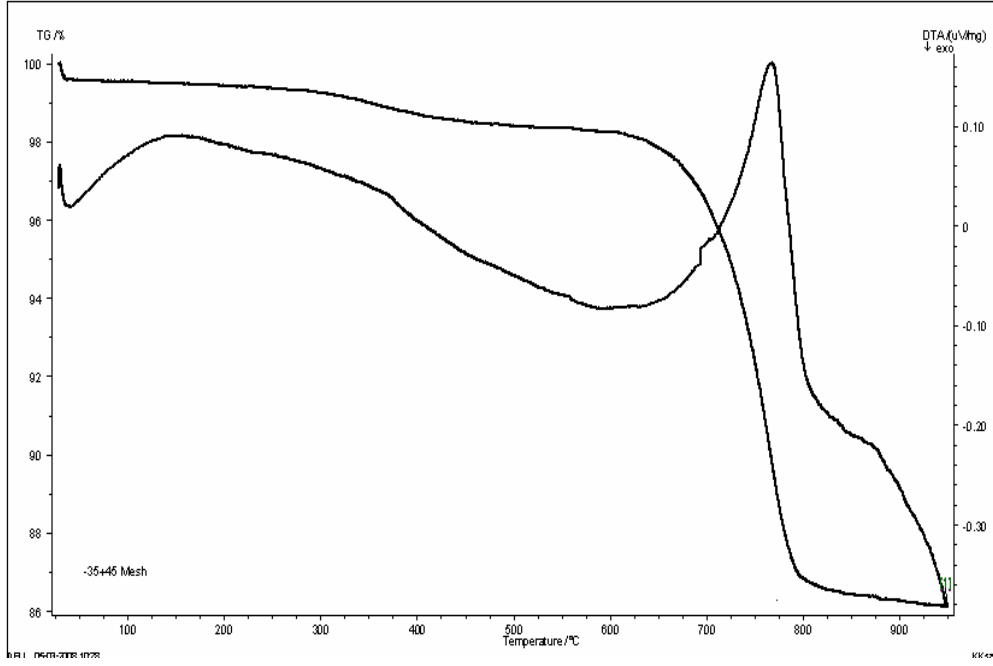
3.2.1. Termal analiz sonuçları



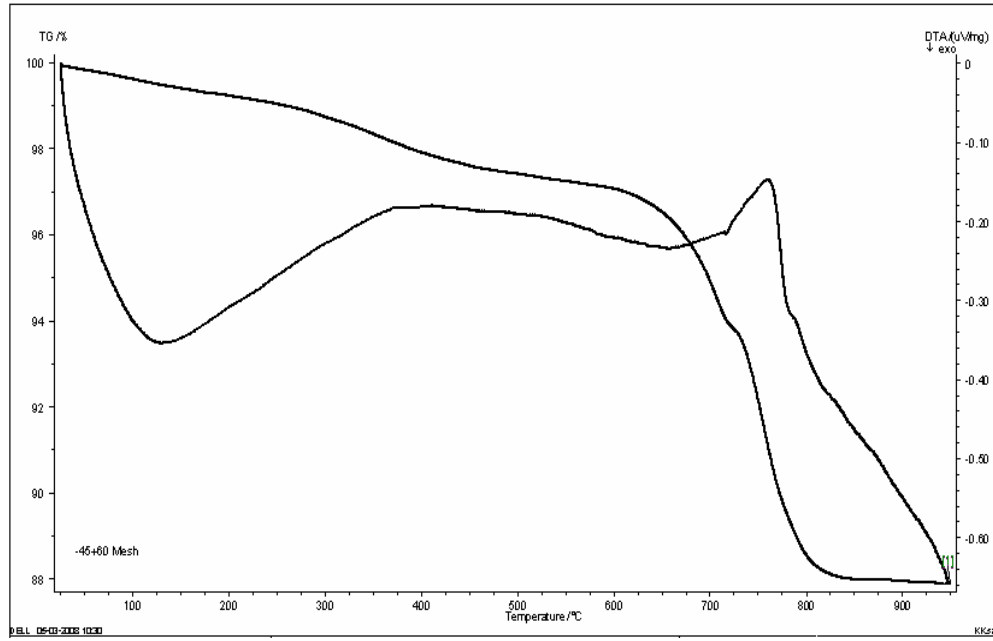
Şekil 3.1. 710-1000 µm Tane Boyutlu Fosfat Cevherinin TG Diyagramı



Şekil 3.2. 500-710 µm Tane Boyutlu Fosfat Cevherinin TG Diyagramı



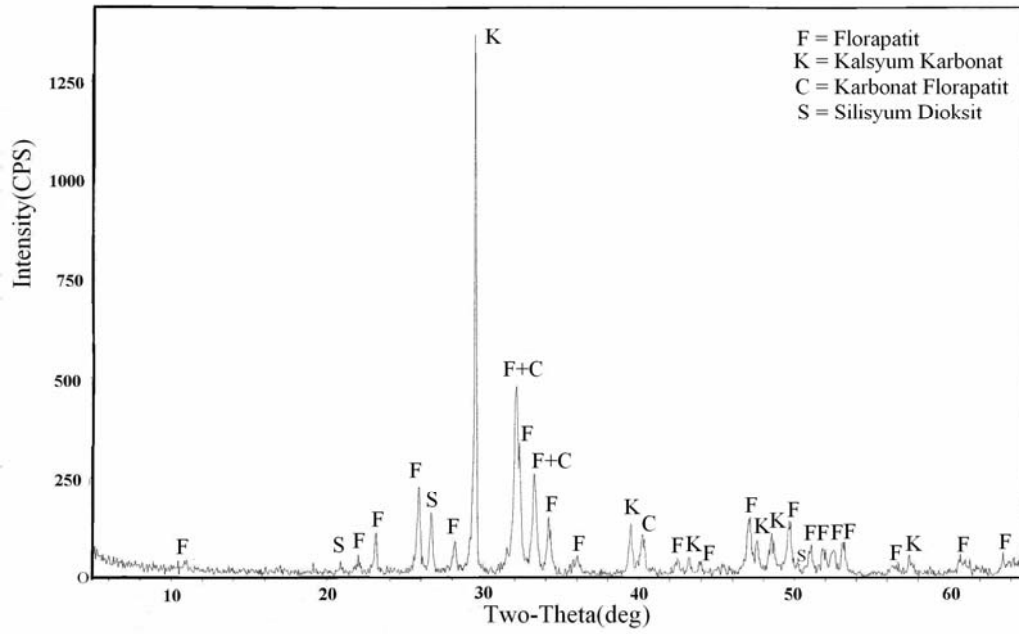
Şekil 3.3. 355-500 µm Tane Boyutlu Fosfat Cevherinin TG Diyagramı



Şekil 3.4. 250-355 µm Tane Boyutlu Fosfat Cevherinin TG Analizi

Şekillerden görüldüğü gibi 20-600°C sıcaklıklar arasındaki ağırlık azalması cevherin yapısına bağlı olan su ve organik maddelerin bozunmasından dolayıdır. 600-950°C sıcaklıklar arasındaki ağırlık azalması ise cevherde bulunan karbonatların bozunması sonucunda meydana gelen ağırlık azalmasıdır. Şekillere göre tane boyutunun küçülmesi ile karbonatlı kısmın azaldığı görülmektedir.

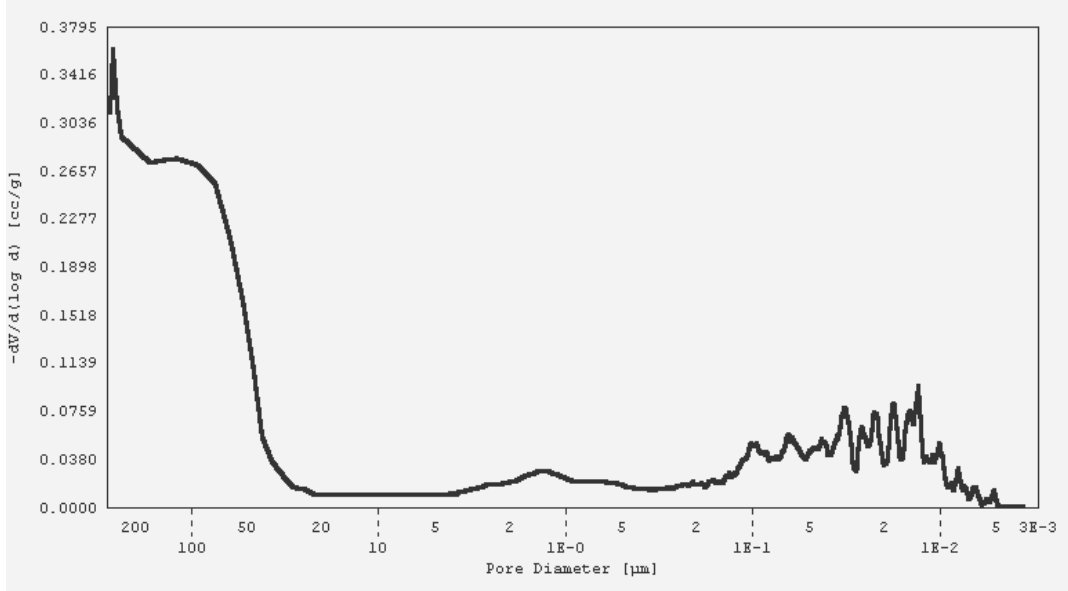
3.2.2. Fosfat kayasının X-Işını toz kırınımı spektrumu



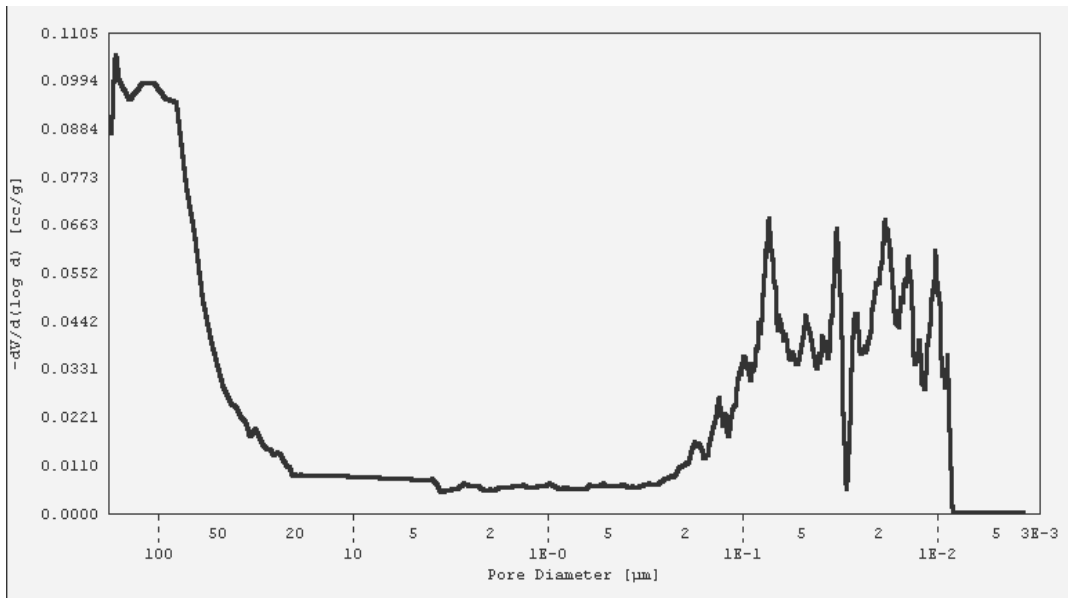
Şekil 3.5. Fosfat Cevherinin X-Ray Toz Kırınımı Spektrumu

Ham cevherin X-Ray analizi incelenecek olursa yapıda ana mineraller olarak CaCO_3 , florapatit ve karbonat florapatit ve çok az miktarda silisyum dioksit olduğu görülmektedir. Bu spekturumun açıklanması için gereken kartlar EKLER bölümünde verilmiştir.

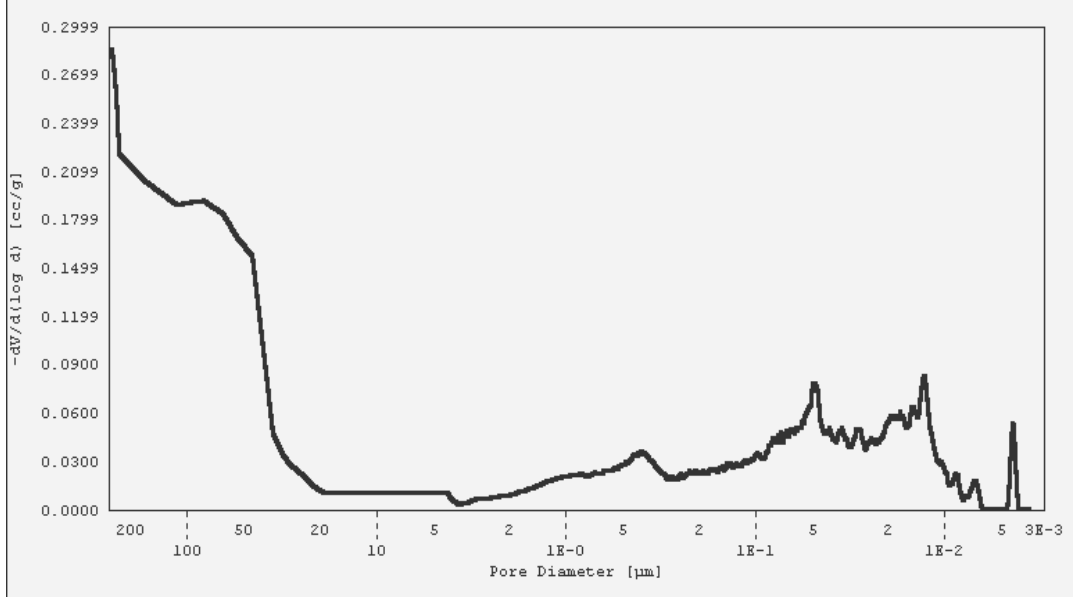
3.2.3. Fosfat cevherinin tane boyutlarına göre por dağılımı



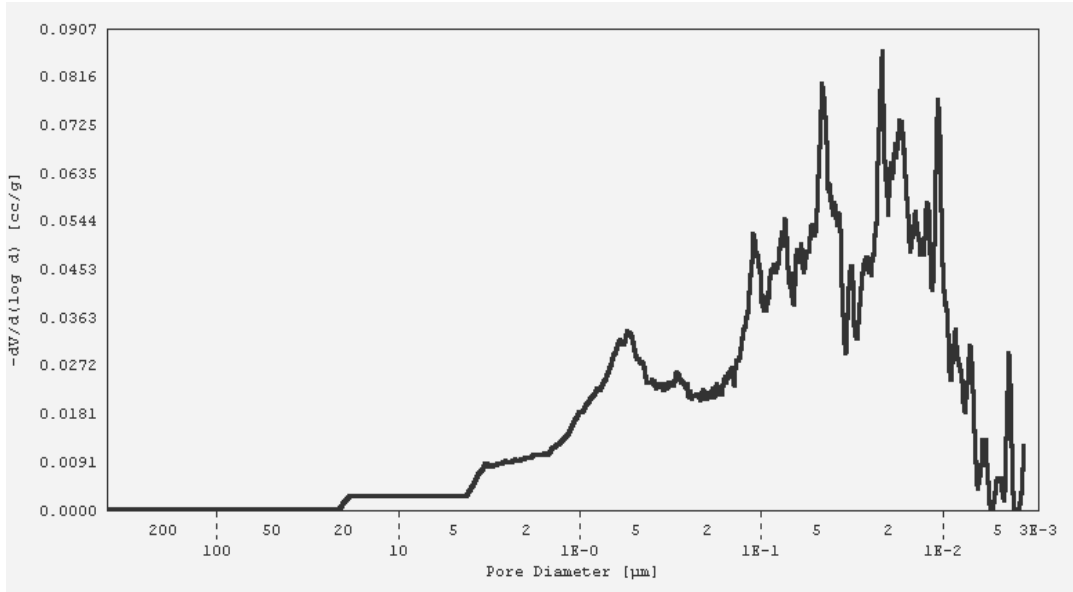
Şekil 3.6. 710-1000 µm Tane Boyutlu Fosfat Cevherinin Por Dağılım Diyagramı



Şekil 3.7. 500-710 µm Tane Boyutlu Fosfat Cevherinin Por Dağılım Diyagramı



Şekil 3.8. 355-500 μm Tane Boyutlu Fosfat Cevherinin Por Dağılım Diyagramı



Şekil 3.9. 250-355 μm Tane Boyutlu Fosfat Cevherinin Por Dağılım Diyagramı

Şekil 3.6-3.9'dan görüldüğü gibi tane boyutunun azalması ile özellikle mikroporlarda artış gözlenmektedir.

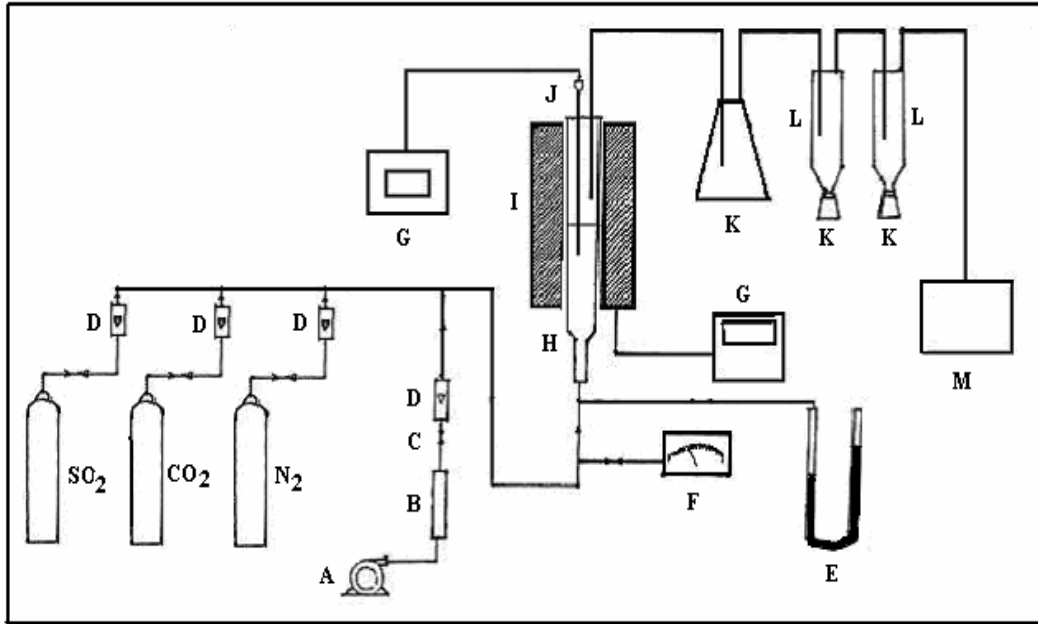
3.2.4. Fosfat cevherinin tane boyutlarına göre BET yüzey alanı

Çizelge 3.2 Tane Boyutlarına Göre Fosfat Cevherinin BET Yüzey Analiz Sonuçları

Tane Boyutu (μm)	Yüzey alanı (m^2/g)
710-1000	9,43
500-710	10,80
355-500	11,45
250-355	11,68

Çizelge 3.2'den görüldüğü gibi tane boyutunun azalması ile yüzey alanı artmaktadır. Bu da birim ağırlık başına düşen tanecik sayısının artmasının bir sonucudur.

3.3. Deney Düzeneği ve Çalışma Şekli



Şekil 3.10. Desülfürizasyon ve Kalsinasyon İşlemlerinin Yapıldığı Deney Düzeneği

- | | | | |
|----|---------------------------|---|-------------------------|
| *A | : Kompresör | G | : Ön ısıtma bölümü |
| B | : Gaz kurutma kolonu | H | : Akışkan yatak reaktör |
| C | : Kontrol valfi | I | : (NiCr/Ni) ısı çifti |
| D | : Debimetre | J | : Örnek toplama kabı |
| E | : Manometre | K | : Siklon |
| F | : Sıcaklık kontrol cihazı | L | : Vakum pompası |

Desülfürizasyon ve kalsinasyon işlemlerinin yapıldığı düzenek Şekil 3.10'da gösterilmiştir. Kullanılan akışkan yatak reaktör 30 mm çapında kuvarsdan yapılmıştır. Kuvars reaktör, yüksek sıcaklıklarda herhangi bir katalitik etkiden korunmak amacıyla kullanılmıştır. Isıtma işlemi reaktörü çevreleyen boru fırın ile gerçekleştirildi ve bir ısı çifti ile sıcaklık kontrol edildi. Reaksiyon ortamının sıcaklığı da reaktör içine üstten yerleştirilen bir NiCr/Ni ısı çifti ile ölçüldü.

Daha önceki çalışmaların ışığında tüm deneylerde minimum akışkanlaşma hızının iki katında çalışıldı. Hava ortamında kalsinasyon dönüşümünün tespit edildiği deneylerde kompresörden sağlanan hava hava yardımıyla yapıldı. Sülfatlanma etkisinin incelendiği deneylerde ise baca gazı bileşimine benzer model gaz karışımı oluşturmak için basınçlı tüplerden SO₂, CO₂ ve N₂ gazları ve kompresörden alınan hava, debimetreler yardımıyla istenilen oranlarda alınıp karıştırıldıktan sonra akışkan yatak reaktörün altından beslendi. İstenilen sıcaklığa gelinmesinden sonra reaktörün üstünden yaklaşık 1 gram fosfat cevheri ilave edildi. İstenilen kalsinasyon ve sülfatlanma sürelerinin sonunda akışkan yatak içinden örnekler vakumla ile çekilerek toplama kabında toplandı. Vakumlama esnasında toplama kabından kaçan toz ve tanecikler toplama kabına bağlantılı iki siklon vasıtasıyla tutuldu. Elde edilen katı örneklerin analizleri Bölüm 3.4.1 ve 3.4.2'de belirtilen şekilde yapılarak kalsinasyon ve sülfatlama dönüşümleri hesaplandı.

3.4. Kimyasal Analizler

3.4.1. Kalsinasyon oranının belirlenmesi

Akışkan yataktan alınan belirli miktardaki örnekler kül fırınında 900°C'de 2 saat kızdırıldı. Ham örneklerin kızdırma kaybı ile bu kalsine örneklerin kızdırma kaybı arasındaki farktan kalsinasyon oranları hesaplandı.

3.4.2. Sülfat analizi

Reaksiyon sonrası elde edilen örnek tartıldıktan sonra tam kalsine oluncaya kadar (900°C 'de 2 saat) kül fırınında bekletildi. Fırından çıkarılan örnek tekrar tartılarak bir beher içerisine alındı. Cevheri çözebilecek miktarda %10'luk HCl + HNO₃ ilave edilip kaynatıldıktan sonra süzgeç kağıdından süzüldü. Süzülen çözeltinin pH'sı 2'ye getirildikten sonra %10'luk BaCl₂ çözeltisinden damla damla ilave edildi. Çözelti yaklaşık olarak su banyosunda 1 saat bekletildikten sonra süzgeç kağıdından süzüldü. Elde edilen çökelekler kül fırınında 2 saat 900°C 'de yakıldı. Krozeler sabit tartıma getirildikten sonra tartıldı ve sülfat analizine geçildi (Furman 1963).

3.4.3. Fosfat cevherinin kimyasal analizi

3.4.3.a. Fosfat cevherinin çözünmesi

Çok ince toz haline getirilen fosfat cevheri 105°C 'de 1 saat kurutulduktan sonra yaklaşık 1g tartılıp, bir beher içerisine konulmuştur. Üzerine bir miktar %10'luk HCl ilave edilerek kuruyuncaya kadar buharlaştırılmıştır. Daha sonra bir miktar seyreltik HCl ve derişik HNO₃ ilave edilip kahverengi dumanlar uzaklaşuncaya kadar ısıtılmıştır. Bir miktar saf su ilave edildikten sonra oda sıcaklığına kadar soğutulup, süzgeç kağıdından süzülerek, süzüntü belli bir hacme tamamlanmıştır. Süzgeç kağıdı üzerinde kalan kalıntıda SiO₂, süzüntüde Fe₂O₃, Al₂O₃, CaO, MgO, P₂O₅ ve F₂ tayinleri yapılmıştır.

3.4.3.b. Fosfat cevherinde SiO₂ tayini

Süzgeç kağıdı üzerinde kalan kalıntılar kurutulduktan sonra sabit tartıma getirilmiş bir platin krozede 900°C 'de iyice yakılarak, tartım alınmıştır. Daha sonra üzerine HF ilave edilip kum banyosunda yavaş yavaş buharlaştırılmıştır. Kroze tekrar 900°C 'de

kızdırılıp, tartım alınmıştır. İki tartım arasındaki farktan SiO_2 miktarı bulunmuştur (Furman 1963).

3.4.3.c. Fosfat cevherinde P_2O_5 tayini

Bu tayin için gravimetrik metod kullanılmıştır. Tayinin gerçekleştirilmesi için aşağıdaki çözeltiler önceden hazırlanmıştır.

Amonyum Molibdat Çözeltisi: 118 g amonyum molibdat 400 mL su ve 80 mL'lık NH_3 karışımında iyice çözülmüştür. Kuvvetli bir şekilde karıştırıldıktan sonra içine 400 mL derişik HNO_3 ve 600 mL suyun karışımı ilave edilerek yeniden bu karışım tam olarak çözülmeye ve hiçbir katı madde ihtiva etmeyinceye kadar kuvvetli bir şekilde çalkalanmıştır. Yaklaşık 0,05g Na_2HPO_4 'ün az miktar suda çözümesiyle elde edilen çözeltiden ilave edilerek yeniden karıştırılmış ve 24 saat bekletildikten sonra süzlmüştür.

Magnezya Karışımı: 110 g magnezyum klorür ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) az miktarda suda çözüldükten sonra bu süspansiyona 280 g amonyum klorür ve 700 mL amonyak ilave edilmiştir. Daha sonra çözelti distile suyla 2 litreye tamamlandıktan sonra birkaç saatliğine dinlenmeye bırakılmıştır. 3.4.3.1.'dan elde edilen çözeltiden 50 mL'lik bir hacim alınıp, 100 mL'ye seyreltilmiş ve %0,1'lik metiloranj indikatöründen bir damla ilave edilip derişik NH_3 ile asitin fazlası nötrale edilmiştir. 5-8 g NH_4NO_3 kristali ilave edilmiştir. NH_4NO_3 çözelti içinde çözülmürken-öç. karıştırılarak oda sıcaklığında soğutulmuştur. Karıştırılırken 60 mL amonyum molibdat çözeltilisinden eklenmiştir. Birkaç dakika daha karıştırılıp, yaklaşık beş dakika içinde süzlmüştür.

Daha sonra; kalıntı 25 mL %1'lik KNO_3 ile yıkanmış ve süzlmüştür. Çalkalama işlemi birkaç kez tekrarlanmıştır. Amonyum fosfomolibdat olarak çöktürülen çökelek %1'lik HNO_3 ile dört beş kez yıkanmıştır. Bu çökelek (1:1) seyreltilmiş sıcak amonyak çözeltisi ile süzgeç kağıdından çözülmüş ve yıkanmıştır. Çözeltinin son hacmi 100-150 mL'den fazla olmamalıdır. Soğutulan çözeltinin nötralizasyonu için HCl ilave

edilmiştir. Soğuk çözeltiye karıştırılarak damla damla magnezya çözeltisi ilave edilmiştir. Daha sonra çözeltiye amonyak çözeltisi ilave edilerek karıştırılmış ve iki saat bekletilmiştir. Çökelek süzgeç kağıdından süzölmüş ve amonyak çözeltisi yıkanmıştır. Süzölen çökelek porselen krozeye konulmuştur. NH_4NO_3 'ın doygun çözeltisinden birkaç damla çökeleğin üzerine konulmuş ve 100°C 'deki etüvde kurutulmuştur. Kroze içeriği soğuk bir fırına konulup 1100°C 'ye kadar yavaşça ısıtılmıştır. $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ halinde sabit tartıma getirilen miktar 0,6373 ile çarpılarak miktarı bulunmuştur (Furman 1963).

3.4.3.d. Fosfat cevherinde flor tayini

3.4.3.a'dan elde edilen çözeltiden belli bir miktar alındı. Bu çözeltinin asidik olmasından dolayı 2N'lik sodyum karbonat çözeltisinden birkaç ml ilave edildi. Daha sonra CaCl_2 çözeltisi ile flor ve karbonat, kalsiyum florür ve kalsiyum karbonat şeklinde çöktüröldü. Çökelek süzölüp, sıcak su ile yıkandı. Kalsiyum florür ve karbonat'dan oluşan çökelek kurutulup sabit tartıma getirilmiş krozeye konularak kül fırınında 900°C 'de 2 saat kalsine edildi. Soğutulan krozeye seyreltik asetik asitin aşırısı ilave edildi. Kalsiyum florür etkilenmeden kalırken kireç, kalsiyum asetat haline dönüştürölmüştür. Daha sonra kroze su banyosunda çözeltinin tamamı buharlaşınca kadar bekletildi. Çökelek az miktardaki su ile muamele edilip süzöldükten sonra sıcak su ile yıkandı. Kalsiyum asetatın uzaklaştırılması ile kalsiyum florür süzgeç kağıdı üzerinde kaldı. Kalan atık kurutulduktan sonra 900°C 'de 2 saat kül fırınında sabit tartıma getirildi ve CaF_2 miktarından F miktarı hesaplandı (Furman 1963).

3.4.3.e. Fosfat cevherinde Fe_2O_3 tayini

Demir genellikle Fe_2O_3 olarak tayin edilir. İyon değıştiricinin rejenerasyonu ile elde edilen çözeltiden belli hacimde alındı ve çözeltinin pH'sı 2-2,5'a ayarlandı. İndikatör olarak 1 ml sülfosalisilik asidi kondu. Renk kırmızıdan sarıya dönene kadar 0,1 M. Titriplex III ile titre edildi ve Fe_2O_3 miktarı hesaplandı (Gülensoy 1984).

1 ml 0,1 M. Titriplex III = 7,984 mg Fe_2O_3

3.4.3.f. Fosfat cevherinde Al_2O_3 tayini

3.4.3.a'dan elde edilen çözülden 50 mL alınarak, üzerine 5-8 mL derişik HCl ilave edilmiş ve 200 mL'ye seyreltilmiştir. Kaynatılarak NH_3 ile çöktürülmüş ve çökmenin tam olabilmesi için çözüle 2 damla %2'lik alkollü metil kırmızısı ilave edilerek renk sarıya dönünceye kadar NH_3 ilave edilmiştir. Sıcak halde süzülerek, çökelek NH_4NO_3 ile yıkanmıştır. Sıcak su ile birkaç kez yıkanan çökelek süzgeç kağıdı ile beraber bir porselen krozede kül oluncaya kadar yakılmıştır. Daha sonra fırında 10 dakika kadar kızdırılıp, sabit tartıma getirilerek tartım alınmıştır. Bulunan miktar $Al_2O_3+Fe_2O_3$ miktarını vermektedir. Bu miktardan yukarıda elde edilen Fe_2O_3 miktarı çıkarıldığında Al_2O_3 miktarı bulunmuştur (Gülensoy 1984).

3.4.3.g. Fosfat cevherinde kalsiyum oksit ve magnezyum oksit tayini

3.4.3.a.'dan elde edilen çözülden 50 mL alınmış, EDTA ile yapılan titrimetrik tayinde meydana gelebilecek negatif hataları ortadan kaldırmak için ortamda bulunan fosfat anyonları amonyum fosfomolibdat halinde çöktürölüp mavi bant süzgeç kağıdından süzülerek uzaklaştırılmıştır. Çözelti belli bir hacme tamamlandıktan sonra bu çözüle Ca^{+2} ve Mg^{+2} tayinleri yapılmıştır. Ca^{+2} tayini için, elde edilen çözülden belli bir miktar alınarak pH'sı 12'ye getirildikten sonra müreksit indikatörü ilavesiyle renk kırmızıdan menekşeye dönünceye kadar EDTA ile titrasyon yapılmıştır.

1 mL 0,1M Titripleks çözüle=5,608 mg CaO

Mg tayini için yine elde edilen çözülden belli bir miktar alınarak pH'sı 10-11 arasına getirilip Eriochromschwarz T indikatörü ile renk şarap kırmızısından yeşile dönünceye kadar titripleks III çözüle ile toplam kalsiyum ve magnezyum miktarı tayin edilmiştir. Bu miktardan kalsiyum miktarı çıkarılarak magnezyum miktarı hesaplanmıştır (Gülensoy 1984).

1 mL 0,1M Titripleks çözeltisi=4,032 mg MgO

3.4.3.h. Fosfat cevherinde CO₂ miktarı

İçinde %10 HCl ihtiva eden ayırma hunisi bir balon üzerine lastik tıpa ile yerleştirildi. Balona cam borular ile giriş ve çıkış konuldu. Giriş borusuna oluşacak CO₂ gazını NaOH içerisinde süpürmesi için azot gazı beslendi. Çıkış borusuna, seri olarak bağlanmış içerisinde konsantrasyonu belli NaOH çözeltisinden belirli hacimlerde doldurulmuş iki gaz yıkama şişesi bağlandı. Deneye başlamadan önce azot gazı sistemden sürekli geçirildi. Balon ısıtıcısı üzerine konulup, alttan ısıtılırken ayırma hunisinden damla damla HCl ilave edilerek fosfat cevheri çözüldü. Cevher çözülürken çıkan CO₂ gazı asit gazı ile beraber yıkama şişeleri içinden geçirilerek NaOH çözeltisi içerisinde Na₂CO₃ ve NaHCO₃ şeklinde tutulması sağlandı. Cevher tamamen çözüldükten sonra gaz yıkama şişeleri içinde bulunan çözeltiler alınıp belli bir hacme tamamlandı. Ondan alınan bir miktar çözelti üzerine 1-2 damla metil oranı ilave edilerek renk kırmızı oluncaya kadar 0,1 N HCl ile titre edildi. Aynı şekilde ikinci bir numune alındı, üzerine 1-2 damla fenolftalein indikatörü konuldu. Çözeltinin rengi kayboluncaya kadar numune iyice karıştırılarak 0,1 N HCl ile titre edildi. Hesapla NaOH, NaHCO₃ ve Na₂CO₃ miktarı üzerinden CO₂ miktarı bulundu (Furman 1963).

3.4.3.i. Fosfat cevherinde kızdırma kaybı

Toz halinde getirilip kurutulan fosfat cevherinden yaklaşık 1 gr hassas bir şekilde tartılıp sabit tartıma getirilmiş bir porselen kroze konuldu. Porselen kroze kül fırının içine yerleştirildi ve fırın 900°C'ye kadar ısıtıldı. 900°C'ye kadar geldikten sonra yaklaşık 2 saat bekletildi ve fırından çıkarılıp tartım alındı. İlk ve son tartım farkından kızdırma kaybı hesaplandı (Furman 1963).

3.5. Yapı Analizleri

3.5.1. BET yüzey alanı

Katı maddelerin yüzey alanını ölçmek için kullanılan BET cihazında adsorben olarak çok düşük kaynama sıcaklığına sahip azot gazı kullanılır. Azot molekülleri kaynama noktası civarında katının bütün yüzeyinde tek tabaka halinde tutulur (adsorplanır). Tek bir azot molekülünün kapladığı alan bilindiğinden maddenin yüzeyinde adsorplanan azot miktarını ölçmekle yüzey alanı hesaplanabilir. Bu moleküllerin çapı küçük olduğu için çok ince kapilerlere bile girebilirler. BET yüzey alanı ölçümü için Quantachrome QS-17 marka cihaz kullanılmış ve çalışma prensibi aşağıda açıklanmıştır.

Yüzey alanı ölçülecek katı tartılıp örnek hücre sine konulduktan sonra gaz giderme işlemine tabi tutularak hücre içi ve katı yüzeyi temizlenir. Bu hücre sıvı azot içine daldırılarak hücre içinden geçen azot gazının katı yüzeyine adsorplanması sağlanır ve bir gaz kromatografi sisteminde adsorpsiyon piki elde edilir. Daha sonra hücre, sıvı azot içinden çıkarıldığında azotun kaynama noktası çok düşük olduğu için adsorplanan gaz desorbe olur ve desorpsiyon piki elde edilir. Bu piklere karşılık gelen azot hacimleri kalibrasyon yapılarak bulunur. Ayrıca ortam sıcaklığı ve basıncı, azotun kısmi basıncı ve doygunluk basıncı da tespit edildikten sonra,

$$S = \left(1 - \frac{P_a}{P_o}\right) \frac{A}{A_c} V_c \frac{N \cdot A_{cs} \cdot P}{R \cdot T \cdot W} \quad (18)$$

bağıntısından örneğin spesifik yüzey alanı hesaplanır. Bu bağıntıda:

- P_a = Azotun kısmi basıncı (atm.)
- R = İdeal gaz sabiti (82.1 ml.atm/K.mol)
- P_o = Azotun doygunluk basıncı (atm.)
- N = Avagadro sayısı ($6,02 \cdot 10^{23}$)

- P = Ortam basıncı (atm.)
 V_c = Kalibrasyon hacmi (ml.)
 A = Desorpsiyon pikinden elde edilen count sayısı
 T = Ortam sıcaklığı(K)
 A_c = Kalibrasyon pikinden elde edilen count sayısı
 W = Örnek ağırlığı (g)
 A_{cs} = Bir molekül azotun kesit alanı (16,2.10⁻²⁰m²)
 S = Spesifik yüzey alanı (m²/g)

3.5.2. X – Işını toz kırınım yöntemi

X-ışınları, katod ışını tüpünde katoddan çıkan ve elektrostatik alan yardımı ile hızlandırılan elektronlar demetinin antikatod adı verilen yüksek atom numaralı element tarafından engelde ani olarak durdurulmasından elde edilir. Katod ışını tüpünde hızlandırılmış elektronlardan bazıları antikatod elementinin K; L; M yörüngelerinden elektron koparabilirler. Bunlardan boşalan yerlere üst tabakalardan elektron sıçrar ve bu sırada karakteristik X-ışınları yayarlar. Bu ışınlar her elementte değişik dalga boyundadır ve özeldir. Bunların eldesi için tüpte gerilimin belli bir değer üzerine çıkması gerekir. Kırınımında (K) radyasyonları kullanılır ve bunların dalga boyları 0,5-2,5 Å° arasındadır. Saf bir kristal üzerine monokromatik (tek bir dalga boylu) paralel bir X-ışını demeti θ açısı altında geldiğinde n bir tam sayı olmak üzere,

$$n\lambda = 2d \cdot \sin\theta \quad (19)$$

Bragg bağıntısı şartını gerçekleştirdiğinde yansır. Aksi halde absorplanır veya örnek içinden geçip gider. Bu bağıntıdan faydalanarak bilinen dalga boylu X-ışını kullanıldığında θ açısı ölçülürse (d) aralığı hesaplanabilir. Burada d redüküler uzaklıktır. Örnek içinde atomlar birbirine paralel düzlemler üzerine dizilmişlerdir. Bunlara redüküler düzlemler denir. Bu düzlemler arasındaki uzaklığa redüküler uzaklık denir).

Verilen kristal madde ister saf olsun, isterse karışımda bulunsun özgün bir kırınım verir. Bu, kimyasal analiz kırınım yönteminin temelidir. Özel bir madde için bu cismin verilerine bakarak kalitatif analiz yapılabilir. Kantitatif analiz de mümkündür. Çünkü bir karışımın bir bileşeninin verdiği kırınım piklerinin şiddeti bu bileşenin örnek içindeki oranına bağlıdır.

En şiddetli pik veren (d) değerine sahip birden fazla madde olabileceğinden en şiddetli üç pikin d_1 , d_2 , d_3 değerleri ile maddeler tanımlanabilir. Bilinmeyen örneğin üç (d) ve I (şiddet) değerleri düzenlenmiş kartlar ile karşılaştırıldığında bilinmeyen örnek aydınlatılmış olur.

Bu çalışmada Rigaku-2200 D/MAX marka cihaz kullanılmıştır.

3.5.3. Termogravimetrik inceleme (TG)

Bir cismin ağırlık değişimini kontrollü bir ısıtma, soğutma sırasında sıcaklığın fonksiyonu veya değişmez sıcaklıkta sürenin fonksiyonu olarak belirleyen bir yöntemdir. Örnek, platin krozede hassas şekilde tartıldıktan sonra bir Pt tel ile fırının içine sarkıtılıp terazi koluna tutturulur. Otomatik olarak istenilen hızda ve düzgün bir ısıtma sağlanmaktadır. Süreye bağlı olarak sıcaklığın artışıyla elde edilen ağırlık değişimleri programlanmış bilgisayar tarafından kaydedilerek sıcaklık-ağırlık değişimi eğrilerini verir. Yapılan çalışmada Netzsch STA 409 PC/PG cihaz kullanılmıştır.

3.5.4. İnfrared spektrometri (FTIR)

Modern infrared spektrometri, her tip moleküler türün kalitatif ve kantitatif tayinlerinde kullanılabilen çok yönlü bir yöntemdir. İnfrared spektrometrinin uygulamaları, üç infrared spektral bölgeye dayanan başlıca üç gruba ayrılır. Şimdiye kadar en yaygın kullanılan bölge 670 cm^{-1} 'den 4000 cm^{-1} ($2,5\mu\text{m}$ – $14,9\mu\text{m}$)'ye kadar olan orta infrared bölgesidir. Burada absorpsiyon, yansıma, emisyon spektrumları hem kalitatif hem de

kantitatif analizlerde kullanılır. Organik ve biyokimyasal maddelerin yapılarının aydınlatılmasında oldukça önemli bir yöntemdir. Yakın infrared bölge 4000 cm^{-1} 'den 14000 cm^{-1} ($0,75\mu\text{m}$ - $2,5\mu\text{m}$) kadardır ve bu bölgede su, karbondioksit, kükürt, düşük molekül ağırlıklı hidrokarbonlar, amin azotu ve tarım ve endüstri ile ilgili birçok başka basit maddelerin rutin kantitatif tayini yapılır. Bu tayinler genellikle katı veya sıvı numunelerin yansıtma ölçümlerine veya gazların geçirgenlik ölçümlerine dayanır. Uzak infrared bölgenin en önemli kullanım alanı, absorpsiyon ölçümlerine dayanan inorganik ve metal-organik bileşiklerin yapılarının tayinidir.

Yapılan çalışmada NICOLET 510 spectrometer model cihaz kullanılmıştır.

3.5.5. Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi (NMR)

Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi (NMR), kabaca 4-900 MHz aralığındaki radyo frekansı bölgesinde yer alan elektromanyetik ışınların absorpsiyonunu ölçme esasına dayanır. Ultraviyole, görünür bölge ve infrared ışınlarının absorpsiyonunda atomların dış kabuk elektronları söz konusu iken NMR olayında atomların çekirdekleri devreye girer. Ayrıca absorpsiyon için gerekli olan farklı enerjilerde çekirdek spin hallerinin oluşması için analiti, şiddetli bir manyetik alan koymak gerekir.

Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi, kimyasal yapıların aydınlatılması için kimyacıların ve biyokimyacıların elindeki en önemli silahlardan birisidir. Bu teknik absorplayıcı türlerin kantitatif tayinleri için de yararlıdır.

NMR spektroskopinin teorik temelleri, 1924'te Pauli tarafından atılmıştır. Pauli, bazı çekirdeklerin spin özelliği taşıdığını ve manyetik momente sahip olduğunu dolayısıyla bir manyetik alan maruz kalınca spin hallerinin enerjilerinin yarılacağını öne sürdü.

Bu teoriyi izleyen on yıl içinde, Pauli'nin postülatları deneylerle doğrulandı. Fakat kuvvetli bir manyetik alanda alanın indüklediği enerji seviyesi yarılmasının bir sonucu

olarak, çekirdeklerin elektromanyetik ışınları absorpladığını ilk gösterenler, 1946'da birbirinden bağımsız çalışan Bloch ve Purcell oldu (Kılıç vd 1998).

Kimyasal yapıların incelenmesi için ilk yüksek ayırma gücüne sahip NMR cihazı, organik inorganik ve biyokimyanın gelişmesinde önemli rol oynadı.

NMR spektrometrelerin iki türü vardır: Sürekli dalga (CW) NMR spektrometreleri ve pulslu veya Fourier dönüşümlü NMR spektrometreleri (FT-NMR). Günümüzde çoğunlukla Fourier dönüşümlü NMR spektrometreleri kullanılmaktadır. Her iki cihazda da numune, şiddeti birkaç tesla olan kuvvetli bir manyetik alana konur. Sürekli dalga spektrometreleri, ışın kaynağından gelen frekans yavaş yavaş taranırken bir absorpsiyon sinyalinin ölçülmesi bakımından optik absorpsiyon cihazlarına benzer. Bazı cihazlarda manyetik alan şiddeti taranırken kaynağın frekansı sabit tutulur. Pulslu cihazlarda ise numune, manyetik alanda dik doğrultuda, periyodik radyo frekansı pulsları ile ışınlanır. Bu uyarma pulsları, bir zaman- bağımlı sinyali ortaya çıkarır ve bu sinyal, iki ardışık puls arasında geçen süre içinde azalıp sıfırlanır. Bu sinyal daha sonra Fourier dönüşüm işlemi kullanılarak frekans bağımlı sinyale dönüştürülür ve böylece sürekli dalga cihazından elde edilene benzer bir spektrum elde edilir.

Yapılan çalışmada 200 MHz Varian NMR model cihaz kullanılmıştır.

3.5.6. Gaz kromatografi / kütle spektroskopisi (GC-MS)

Gaz kromatografide (GC), numune buharlaştırılır ve kromatografik kolonun girişine enjekte edilir. İnert bir hareketli gaz fazı ile elüsyon yapılır. Diğer kromatografik yöntemlerin aksine gaz faz analitin molekülleri etkileşmez; gazın tek işlevi, analiti kolon boyunca taşımaktır. İki tür gaz kromatografisi vardır. Gaz-katı kromatografisi (GSC), gaz-sıvı kromatografisi (GLC). Genellikle gaz-sıvı kromatogramı kullanılır.

Gaz-sıvı kromatogramı analitin gaz haldeki hareketli faz ile bir katının yüzeyine tutturulmuş durgun sıvı faz arasında dağılımı üzerinde kurulmuştur. Bu kromatogramın temeli ilk kez 1941 yılında Martin ve Syngge tarafından geliştirilmiştir. GC'nin temel bileşenleri;

- 1-Taşıyıcı gaz; İnert olması gereken genellikle helyum, hidrojen ve azot kullanılır.gaz seçimi kullanılan dedektör tipine uygun olmalıdır.
- 2-Numune enjeksiyon sistemi; kolon verimi numunenin uygun miktarda ve buhar halinde bir defada verilmesi gerekir.
- 3-Kolon; dolgu ve kılcal kolon olmak üzere iki çeşittir.
- 4- Dedeksiyon sistemi; maddenin kolondan çıkışının belirlenmesini, hem de bunların teşhis ve tayinini sağlar. Alev iyonlaşma dedektörü ve termal iletkenlik dedektörü en çok bilenenleridir. Ayrıca kütle spektrometrik dedektörler GC'ye bağlanarak analizin gerçekleşmesini sağlarlar (Kılıç vd 1998).

Ham yağın analizi, SGE-BPX5MS kapiller kolon (30mx0.25µm) ile donatılmış Thermofinnigan Trace GC/ Trace DSQ/ AI 1300, (E.I Quadropole) kullanılarak yapılmıştır. GC-MS deteksiyonu için 70 eV'luk iyonizasyon enerjili elektron iyonizasyon sistemi kullanılmıştır. Taşıyıcı gaz olarak 1mL/dak'lık akış hızında He kullanılmıştır. MS transfer hattı sıcaklığı 250°C'dir. Sıcaklık programı: Başlangıç sıcaklığı 50°C, 3°C/dak'lık hızla 150°C'ye yükseltildi, 150°C'de 5 dakika bekletildi, 6°C/dak'lık hızla 270°C'ye yükseltildi, 270°'de 10 dakika bekletildi.1.0µL'lik (v/v, 1/100'lük metilen klorür) manuel olarak splitless modunda enjekte edildi. Komponentler, standartların relatif alıkonma süresi ve kütle spektralarına dayanarak tanımlandı. GC-MS sisteminin kütüphane verileri Wiley7N TRLIB'e aittir. Ayrıca sonuçlar, literatürde non-polar fazlarda relatif alıkonma indeksi ile birleşiklerin elution mertebesi karşılaştırılarak doğrulandı.

3.5.7. Civa porozimetresi

Gözenekli katıların porozitelerini ve gözenek çap dağılımlarını bulmak için kullanılan civa porozimetresi, civanın yüksek gerilimi nedeni ile katı yüzeylerini ıslatmaması prensibinden faydalanarak çalışır. Basınç uygulanarak civa gözeneklere girer. Gözenek çapı küçüldükçe uygulanması gereken basınç artar. Cıvaya uygulanan kuvvet, yüzey gerilimi kuvvetine eşitlenirse ve civa ile gözenek çapı arasındaki açı 140° alınırsa aşağıdaki ifade elde edilir:

$$\text{Gözenek yarıçapı } [A^\circ] = \frac{8.75.10^5}{P(\text{psi})} \quad (20)$$

Civa porozimetresi iki kısımda oluşmuştur:

- 1-Civa doldurma hücresi
- 2- Basınç hücresi

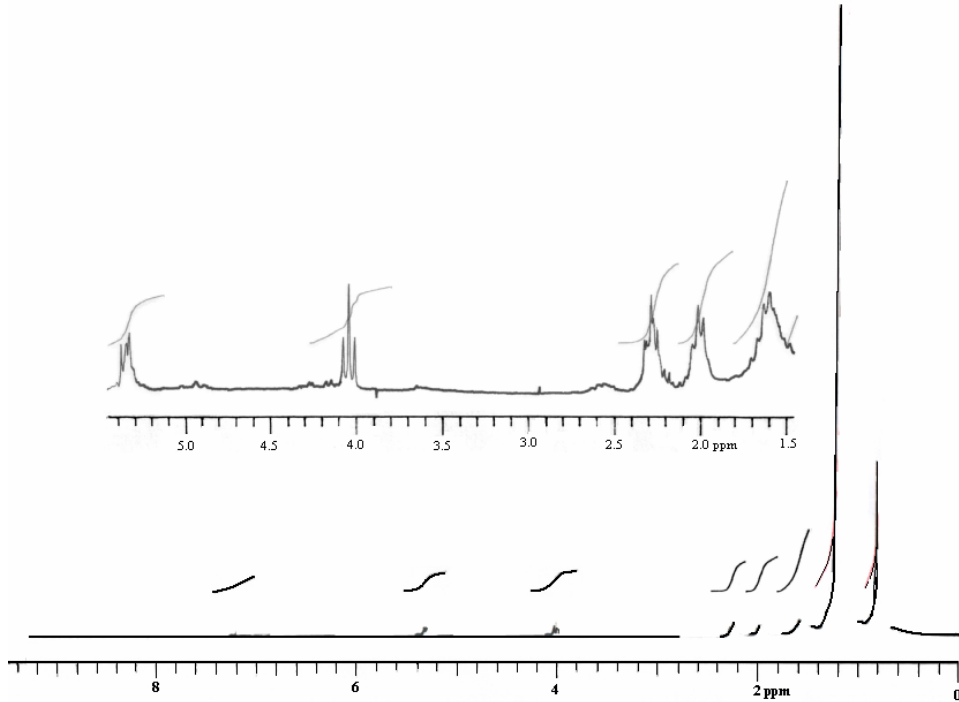
Gözenekli katı tanesi tartılıp cam numune kabına konur ve bu numune kabı civa doldurma hücresine yerleştirildikten sonra vakum uygulanır ve civanın, kılcal borudan numune kabına dolması sağlanır. Daha sonra içinde numunenin bulunduğu ve civa ile doldurulmuş olan numune kabı basınç hücresine yerleştirilip 2000 atmosfere kadar değişik basınçların uygulanmasıyla civanın gözeneklere girmesi sağlanır. Her basınca tekabül eden gözenek hacimleri eklemeli olarak porozimetrenin göstergesinden tespit edilir. Por çapının dağılım eğrileri, por çapının toplam hacimdeki kısmına karşı yarı logaritmik grafik çizilmesiyle elde edilir.

Yapılan çalışmada Quantachrome Pore Master 60 model cihaz kullanılmıştır.

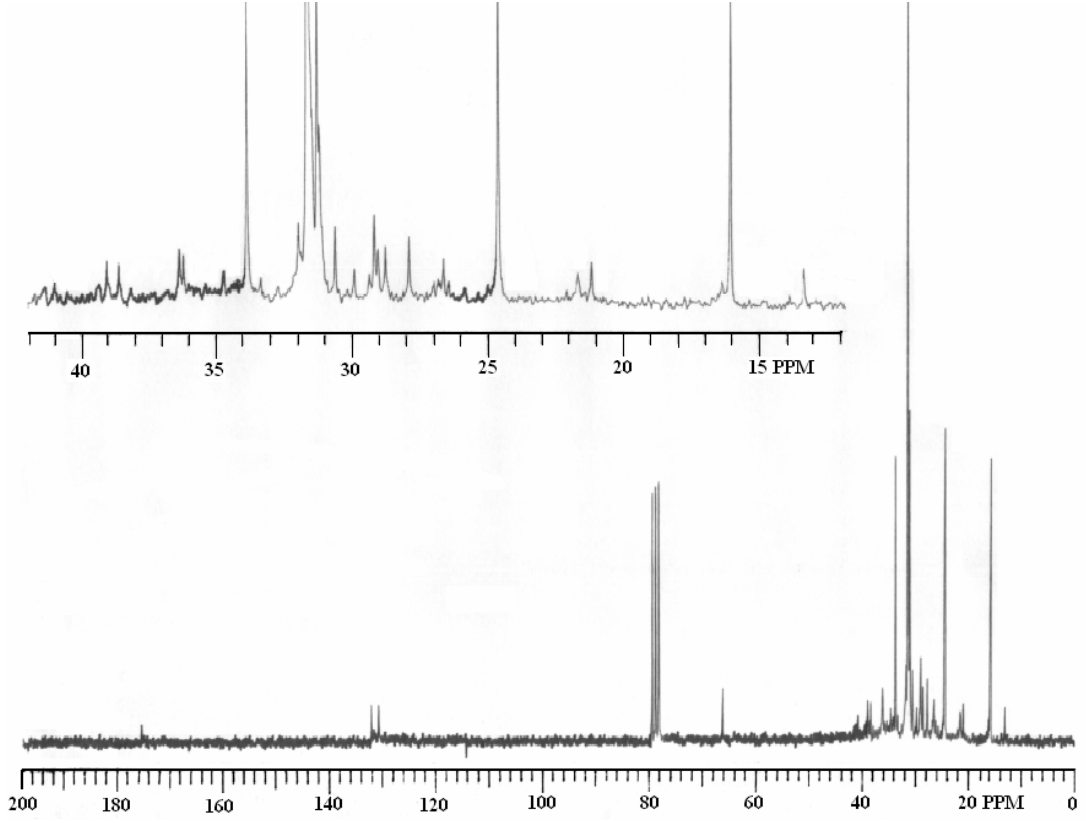
4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1. Fosfat Kayasındaki Mevcut Organik Yapının Belirlenmesi

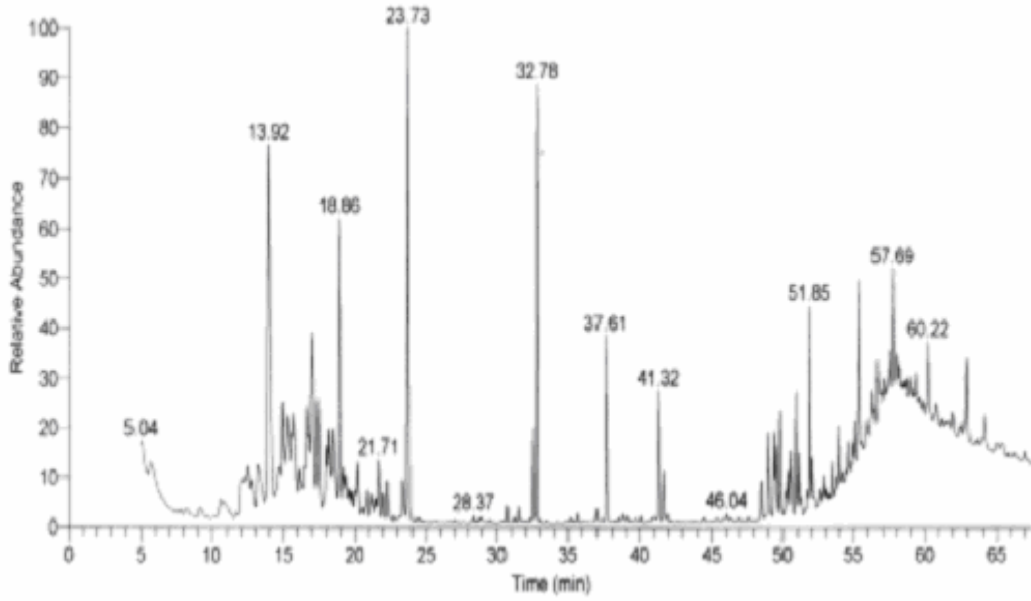
Organik yapının karmaşıklığı ve kompleks oluşundan dolayı bunları tanımlamak oldukça zordur. Organik çözücülerde çözünen (serbest lipit) ve asit muamelesinden sonra uygun çözücülerde çözünen kısımdan (bağlı lipit) oluşmaktadır. Ayrıca cevherde asit muamelesinden sonra ^1H NMR analizinde spektralar görülmediği için yalnızca serbest lipit analizi yapılmıştır. Organik yapıyı belirlemek için soklet cihazına belirli miktarda fosfat cevheri konuldu. Ekstraksiyon işlemi hegzan ve metilenklorür ile 48 saat yapıldı. Hegzan ile ekstraksiyon sonucunda çok fazla ekstrakt elde edilememesine rağmen metilenklorür ile cevherin TG analizinde tespit edilen organik maddenin tamamının ekstrakte edildiği belirlendi. Ekstrakte edilen kısım saflaştırıldıktan sonra yapının daha iyi anlaşılması için, ^1H NMR, ^{13}C NMR, GC-MS, FTIR ve TG analizleri gerçekleştirilmiştir. ^1H NMR ve ^{13}C NMR analiz sonuçları Şekil 4.1 ve 4.2’de, ekstraksiyon sonucunda elde edilen hidrokarbonlar GC-MS cihazıyla analiz edildi. Sonuçlar Şekil 4.3 ve 4.4’de ve elde edilen organik yapının FTIR analiz sonucu Şekil 4.5’de görülmektedir.



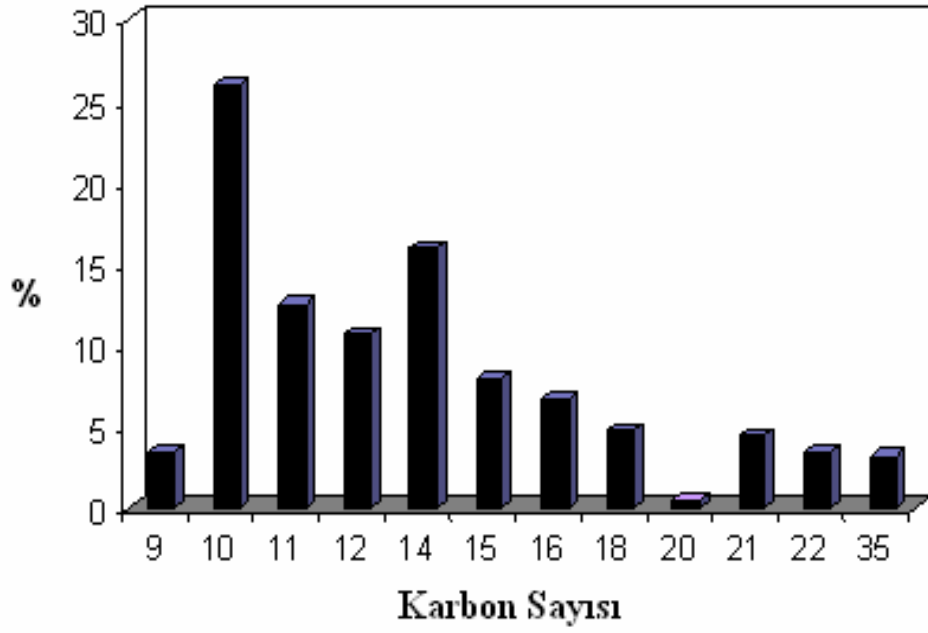
Şekil 4.1. ^1H NMR Spektroskopik Analiz Sonuçları



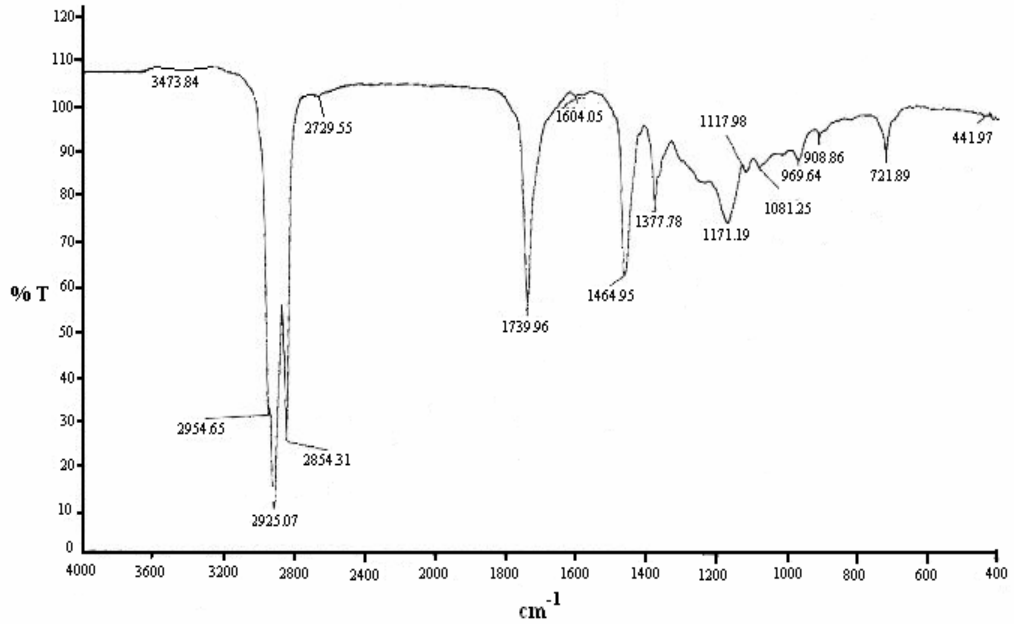
Şekil 4.2. ^{13}C NMR Spektroskopik Analiz Sonuçları



Şekil. 4.3. Hidrokarbonların GC-MS Spektrumları



Şekil 4.4. Fosfat Kayasından Ekstrakte Edilen Lineer Hidrokarbonların Dağılımı

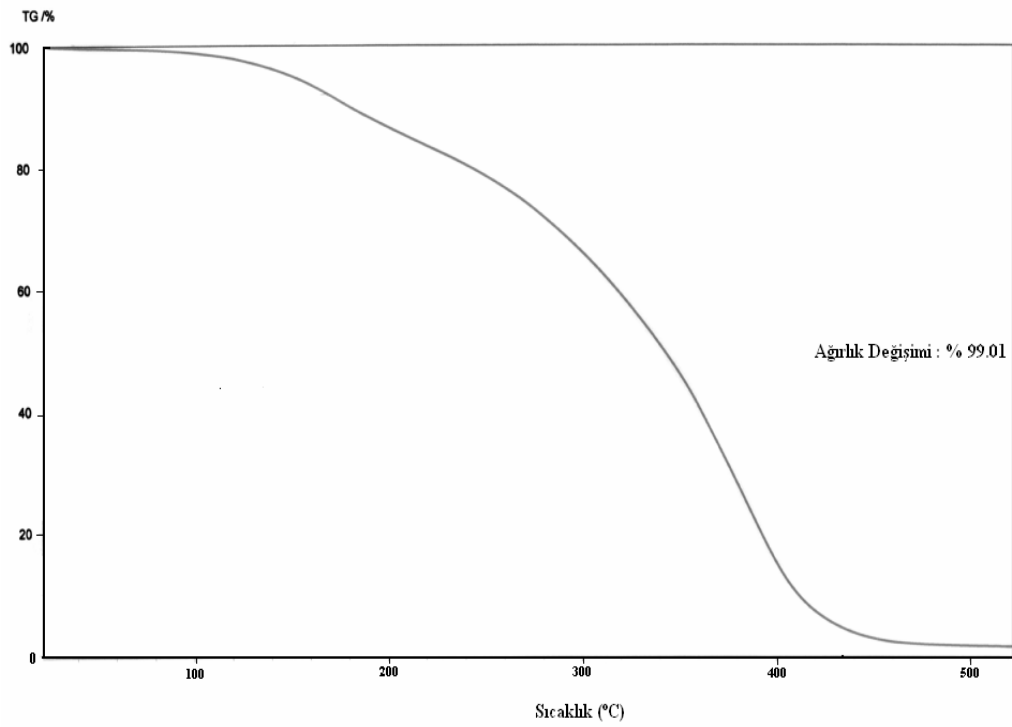


Şekil 4.5. Fosfat Kayasından Ekstrakte Edilen Hidrokarbonun IR Spektrumu

İnfrared spektroskopisi ile elde edilen bağlar Çizelge 4.1'de görülmektedir.

Çizelge 4.1. FTIR ile Elde Edilen Bağlar

Dalga Boyları	Görünüm
2954.65	CH ₃ asimetric gerilimi
2925.07	CH ₂ asimetric gerilimi
2854.31	CH ₂ simetric gerilimi
1739.96	C=O gerilim
1464.95	CH ₂ makaslama titreşimi
1377.78	CH ₃ simetric gerilimi
1171.19	CO-O-C asimetric gerilimi
1081.25	PO ₂ ⁻ simetric gerilimi
969.64	(CH ₃) ₃ N ⁺ simetric gerilimi
721.89	CH ₂ salınım

**Şekil 4.6.** Fosfat Kayasından Ekstrakte Edilen Lineer Hidrokarbonların TG Analizi

TG analizi 540°C'ye kadar elde edilen saf organik yapının yaklaşık olarak 100°C civarında bozunduğu ve saf olarak elde edildiği görülmektedir.

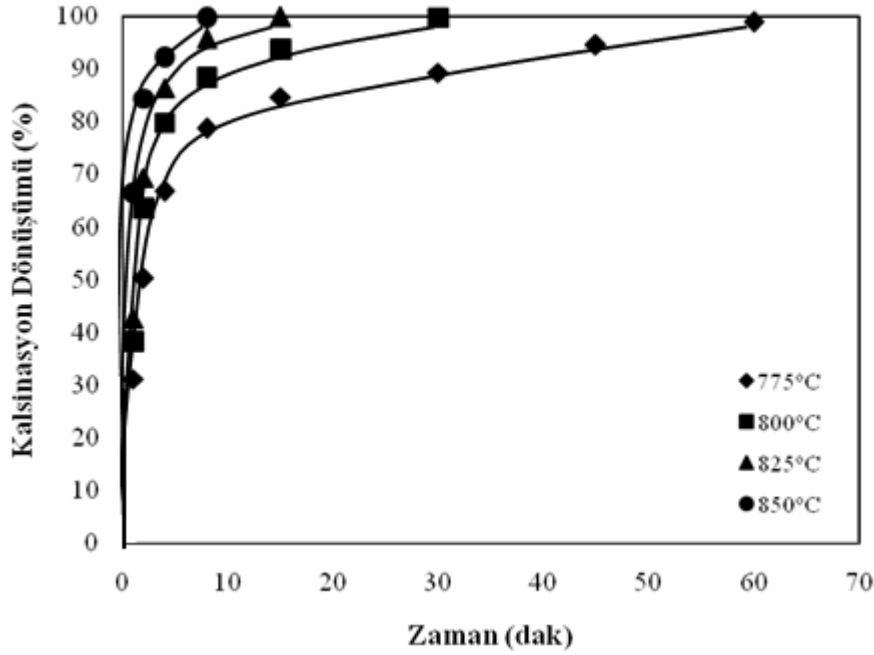
4.2. Kalsinasyon

4.2.1. Hava ortamında kalsinasyon

Kalsinasyon üzerine sıcaklığın ve zamanın etkisi 775°C, 800°C, 825°C ve 850°C'lik sıcaklıklarda ve her bir sıcaklıkta %100 kalsinasyon dönüşümlere yaklaşan sürelerle kadar incelenmiştir. Tüm deneylerde akış hızı $U_f/U_{mf} = 2$ olarak alınmıştır. Çalışmada 500-710 µm tane boyutunda fosfat örnekleri kullanılmıştır. Bu tane boyutunun seçilmesinin sebebi; hem daha önce yapılan araştırmalarda kullanılan tane boyutu olması ve bu nedenle sonuçların karşılaştırılabilmesi, hem de akışkan yataklarda kullanılan en uygun tane boyutu olmasıdır. Deneylerden elde edilen sonuçlar Çizelge 4.2 ve Şekil 4.7'de gösterilmektedir.

Çizelge 4.2. Kalsinasyon Üzerine Sıcaklık ve Zamanın Etkisi İle İlgili Veriler.
(Tane Boyutu: 500-710 µm, Akış Hızı : $(U_f/U_{mf}) = 2$)

Sıcaklık(°C)↓	Dönüşüm (%)								
	Zaman(dak)⇒	1	2	4	8	15	30	45	60
775°C		31,1	50,3	66,8	78,7	84,7	89,3	94,6	98,9
800°C		38,3	63,6	79,8	88,5	93,8	99,8		
825°C		42,6	69,3	86,4	95,7	99,9			
850°C		66,5	84,4	92,3	99,9				



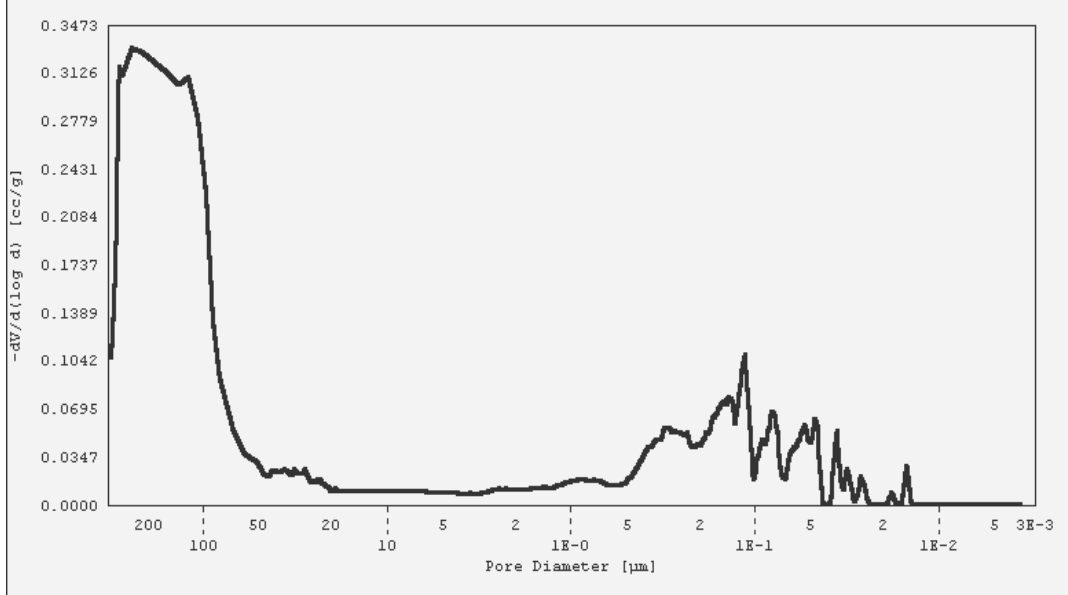
Şekil 4.7. Kalsinasyon Üzerine Sıcaklık ve Zamanın Etkisi

Beklenildiği gibi sıcaklığın ve zamanın artışı ile bozunma hızı da artmaktadır. CaCO_3 'ün bozunması 775°C 'nin üzerinde hızlanmasından dolayı bu sıcaklığın altında pratik açıdan bir anlam ifade etmemektedir.

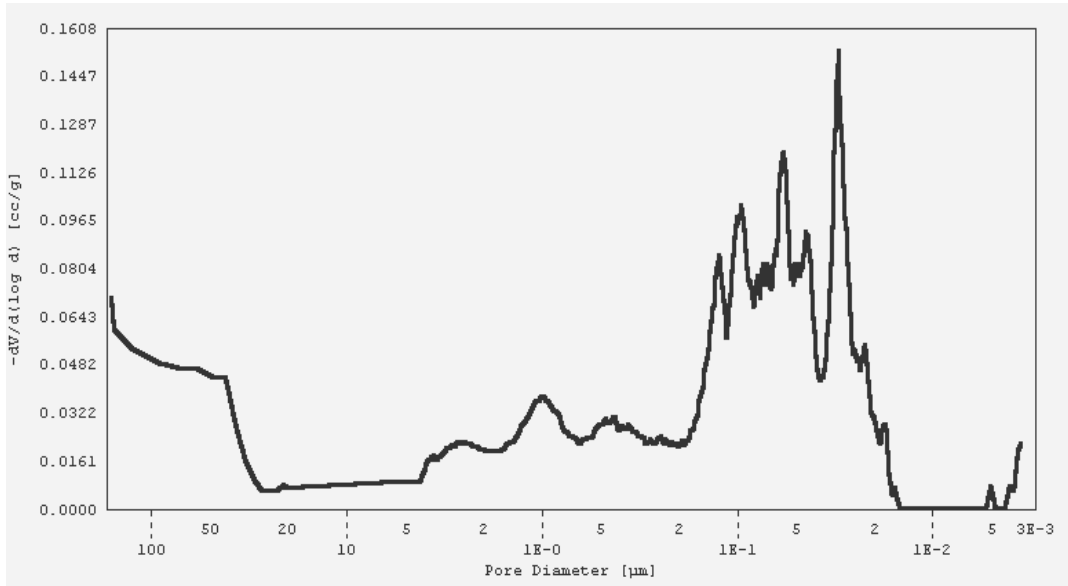
4.2.2. Kalsine edilen örneklerin sülfatlanması üzerine sıcaklığın etkisi

Akışkan yatakta yapılan kalsinasyon sonucunda her sıcaklıkta kalsinasyonun tamamlandığı sürelerde (775°C 'de 60 dak., 800°C 'de 30 dak. 825°C 'de 15 dak. ve 850°C 'de 8 dak.) fosfat cevheri kalsine edildi. Kalsine edilen örneklerin sülfatlanmadan önceki por boyut dağılımları civa porozimetresi ile elde edildi ve sonuçlar Şekil 4.8–4.11'de gösterilmektedir. Ayrıca kalsine örneklerdeki por yapı değişimleri Çizelge 4.3'de verilmiştir. Kalsine edilen örnekler yine akışkan yatakta 775 – 850°C arasında sıcaklıklarda %15 CO_2 , %4 O_2 , %0,3 SO_2 ve kalan kısmı N_2 ihtiva eden model baca gazına maruz bırakılarak sülfatlama üzerine sıcaklığın etkisi incelenmiştir. Sülfatlama dönüşümleri 775°C için Çizelge 4.4 ve Şekil 4.12'de, 800°C için Çizelge 4.5 ve Şekil

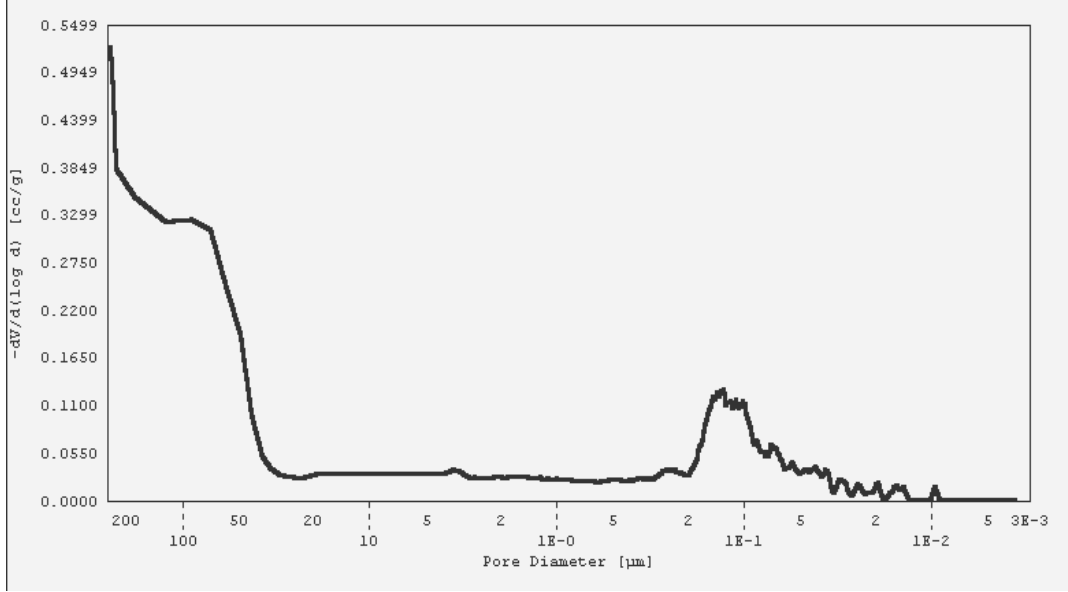
4.13'da, 825°C için Çizelge 4.6 ve Şekil 4.14'da ve 850°C için Çizelge 4.7 ve Şekil 4.15'de verilmektedir.



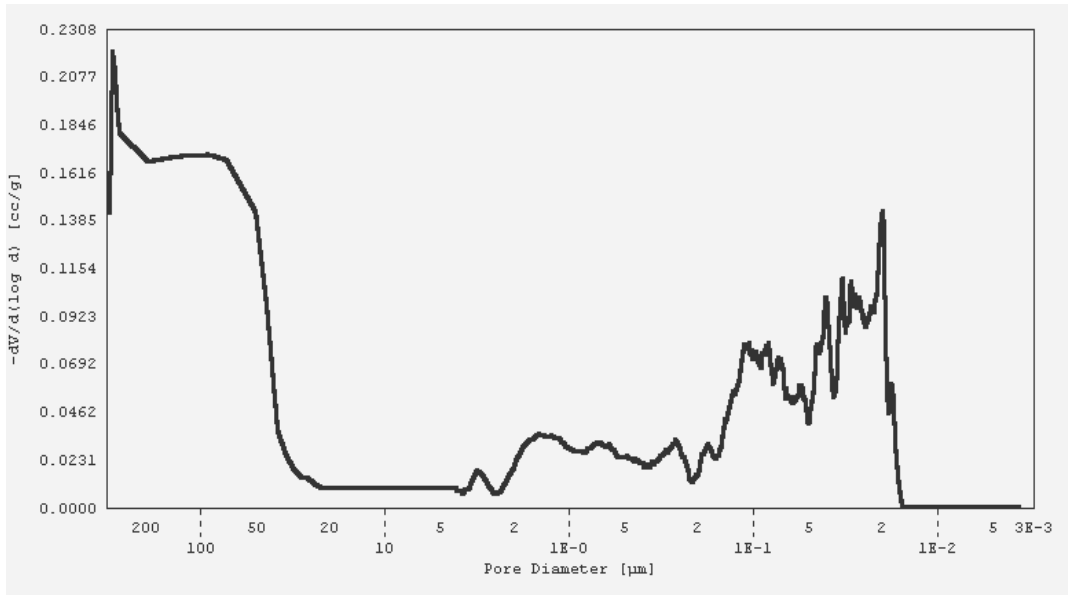
Şekil 4.8. 775°C'de 60 Dakika Kalsine Edilen Örneklerin Por Dağılım Diyagramı



Şekil 4.9. 800°C'de 30 Dakika Kalsine Edilen Örneklerin Por Dağılım Diyagramı



Şekil 4.10. 825°C'de 15 Dakika Kalsine Edilen Örneklerin Por Dağılım Diyagramı



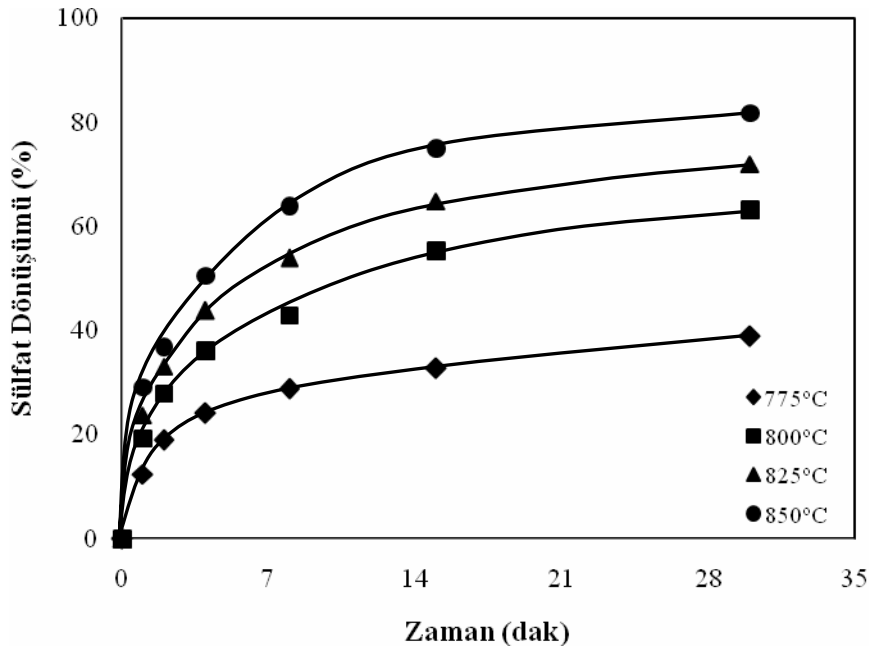
Şekil 4.11. 850°C'de 8 Dakika Kalsine Edilen Örneklerin Por Dağılım Diyagramı

Çizelge 4.3. Kalsine Örneklerdeki Por Yapı Değişimleri

Kalsine Örnek	Por içi Hacim (ml/g)	Partikül içi Gözeneklilik (%)
775°C'de 60 dak	0,0668	15,29
800°C'de 30 dak	0,0919	18,63
825°C'de 15 dak	0,0978	23,84
850°C'de 8 dak	0,1016	26,84

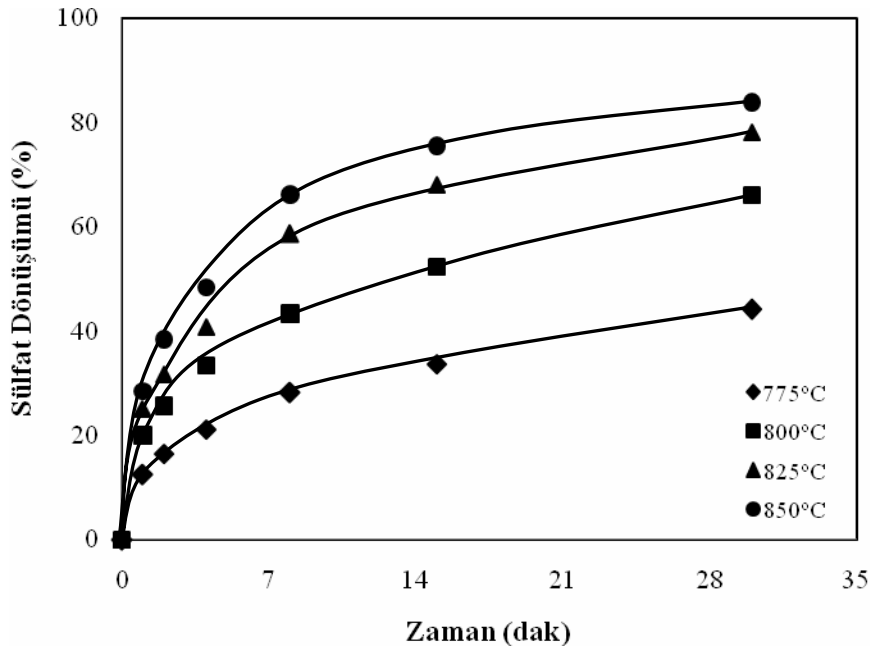
Çizelge 4.4. 775°C'de 60 Dakika Kalsine Edilen Örneklerin Desülfürizasyon Esnasında Sülfatlanma Dönüşümleri Üzerine Sıcaklığın Etkisi ile İlgili Veriler. (Tane Boyutu: 500-710 µm, Akış Hızı: $(U_f/U_{mf})=2$, Gaz Bileşimi : %15 CO₂, %4 O₂, %0,3 SO₂ ve kalan kısmı N₂)

Zaman(dak) ↓	Sülfat Dönüşümü(%)			
	775°C	800°C	825°C	850°C
Sıcaklık(°C) ⇒				
1	12,4	19,3	23,7	29,2
2	19,0	28,0	33,1	36,9
4	24,1	36,2	43,8	50,6
8	28,8	42,9	53,9	64,0
15	32,8	55,4	64,8	75,1
30	38,9	63,2	72,0	81,8

**Şekil 4.12.** 775°C'de 60 Dakika Kalsine Edilen Örneklerin Desülfürizasyon Esnasında Sülfatlanma Dönüşümleri Üzerine Sıcaklığın Etkisi

Çizelge 4.5. 800°C'de 30 Dakika Kalsine Edilen Örneklerin Desülfürizasyon Esnasında Sülfatlanma Dönüşümleri Üzerine Sıcaklığın Etkisi ile İlgili Veriler. (Tane Boyutu: 500-710 µm, Akış Hızı : $(U_f/U_{mf})=2$, Gaz Bileşimi : %15 CO₂, %4 O₂, %0,3 SO₂ ve kalan kısmı N₂)

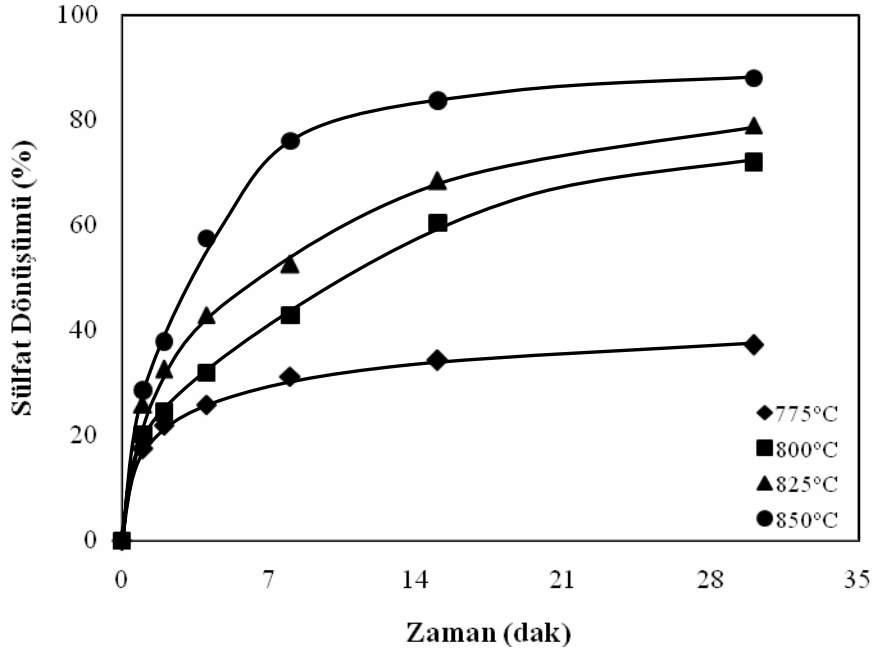
Zaman(dak) ↓	Sülfat Dönüşümü(%)			
	775°C	800°C	825°C	850°C
Sıcaklık(°C) ⇒				
1	12,4	20,1	25,1	28,6
2	16,5	25,7	31,7	38,5
4	21,2	33,5	40,8	48,5
8	28,2	43,4	58,6	66,3
15	33,7	52,4	68,1	75,6
30	44,2	66,1	78,2	83,9



Şekil 4.13. 800°C'de 30 Dakika Kalsine Edilen Örneklerin Desülfürizasyon Esnasında Sülfatlanma Dönüşümleri Üzerine Sıcaklığın Etkisi

Çizelge 4.6. 825°C'de 15 Dakika Kalsine Edilen Örneklerin Desülfürizasyon Esnasında Sülfatlanma Dönüşümleri Üzerine Sıcaklığın Etkisi ile İlgili Veriler. (Tane Boyutu: 500–710 μm , Akış Hızı : $(U_f/U_{mf})= 2$, Gaz Bileşimi : %15 CO_2 , %4 O_2 , %0,3 SO_2 ve kalan kısmı N_2)

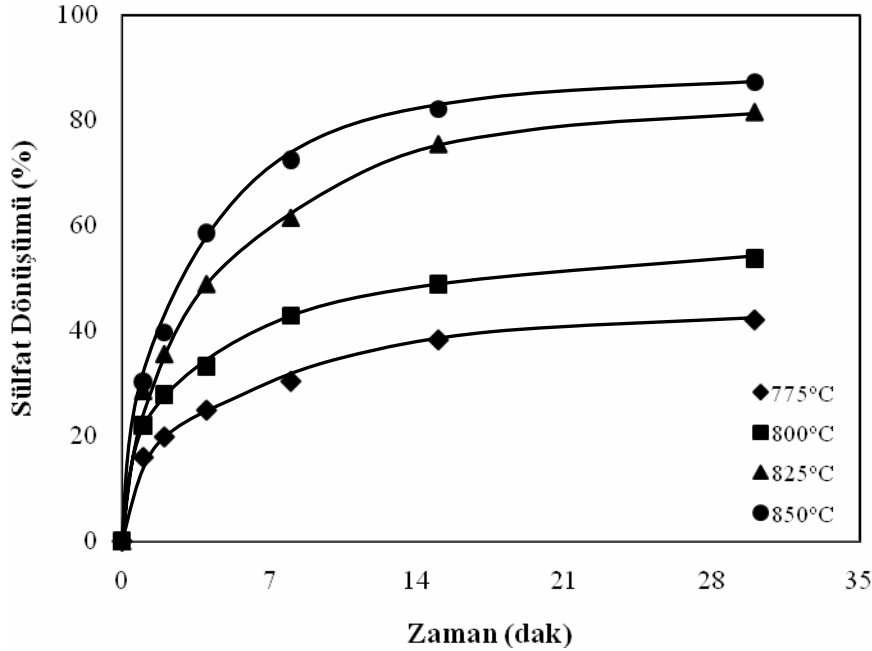
Zaman(dak) ↓	Sülfat Dönüşümü(%)			
Sıcaklık(°C) ⇒	775°C	800°C	825°C	850°C
1	17,4	20,2	25,8	28,6
2	21,9	24,5	32,5	37,9
4	25,8	31,9	42,9	57,5
8	31,2	42,9	52,5	76,0
15	34,3	60,5	68,4	83,7
30	37,2	72,0	79,0	88,0



Şekil 4.14. 825°C'de 15 Dakika Kalsine Edilen Örneklerin Desülfürizasyon Esnasında Sülfatlanma Dönüşümleri Üzerine Sıcaklığın Etkisi

Çizelge 4.7. 850°C’de 8 Dakika Kalsine Edilen Örneklerin Desülfürizasyon Esnasında Sülfatlanma Dönüşümleri Üzerine Sıcaklığın Etkisi ile İlgili Veriler. (Tane Boyutu: 500–710 µm, Akış Hızı : $(U_f/U_{mf})=2$, Gaz Bileşimi : %15 CO₂, %4 O₂, %0,3 SO₂ ve kalan kısmı N₂)

Zaman(dak) ↓	Sülfat Dönüşümü(%)			
Sıcaklık(°C) ⇒	775°C	800°C	825°C	850°C
1	16,0	22,0	28,6	30,3
2	19,9	27,9	35,6	39,8
4	25,0	33,2	48,9	58,7
8	30,5	42,9	61,5	72,6
15	38,4	48,8	75,5	82,2
30	42,2	53,8	81,6	87,3



Şekil 4.15. 850°C’de 8 Dakika Kalsine Edilen Örneklerin Desülfürizasyon Esnasında Sülfatlanma Dönüşümleri Üzerine Sıcaklığın Etkisi

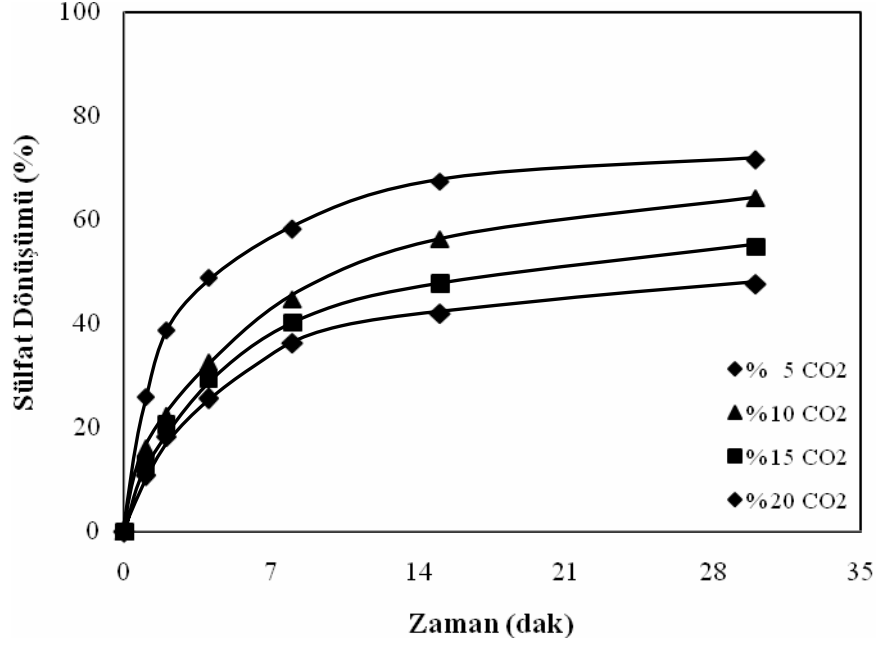
Şekil 4.8-4.11’den görüldüğü gibi tane boyutunun azalması ile özellikle mikro por boyutunda artışlar gözlenmektedir. Şekil 4.12-4.15’de farklı sıcaklıklarda kalsine edilen cevherlerin sülfatlanmasında sıcaklığın artışı ile sülfat dönüşümlerinde artmalar görülmektedir. Yüksek sıcaklıklarda kısa sürelerde kalsine edilen örneklerin sülfat dönüşümleri düşük sıcaklıkta uzun süre kalsine edilen örneklerin sülfat dönüşümlerine göre daha yüksek çıkmasının sebebi uzun süre kalsinasyona maruz kalan taneciklerde sinterlenmenin bir sonucudur.

4.2.3. 850°C’de kalsine edilmiş örneklerin 800°C ve 850°C’de sülfatlanması üzerine CO₂ konsantrasyonunun etkisi

500-710 µm tane boyutunda fosfat örnekleri akışkan yatakta $U_f/U_{mf} = 2$ akış hızında 850°C’de 8 dakika kalsine edildikten sonra 800 ve 850°C sıcaklıklarda %0-20 CO₂, %4 O₂, %0,3 SO₂ ve kalan kısmı N₂ ihtiva eden model baca gazına maruz bırakılarak desülfürizasyon esnasında sülfatlama üzerine CO₂ konsantrasyonlarının etkisi incelenmiştir. Sülfatlama dönüşümlerine ait sonuçlar ise 800°C için Çizelge 4.8 ve Şekil 4.16, 850°C için Çizelge 4.9 ve Şekil 4.17’de verilmiştir. Ayrıca %5 ve %10 CO₂ ortamında sülfatlanmış örneklere ait por boyut dağılımları Şekil 4.18 ve Şekil 4.19’da gösterilmiştir

Çizelge 4.8. 850°C’de 8 Dakika Kalsine Edilen Örneklerin 800°C’de Sülfatlanması Üzerine CO₂ Konsantrasyonunun Etkisi ile İlgili Veriler. (Tane Boyutu: 500–710 µm, Akış Hızı: $(U_f/U_{mf})=2$, Gaz Bileşimi : %5–20 CO₂, %4 O₂, %0,3 SO₂ ve kalan kısmı N₂)

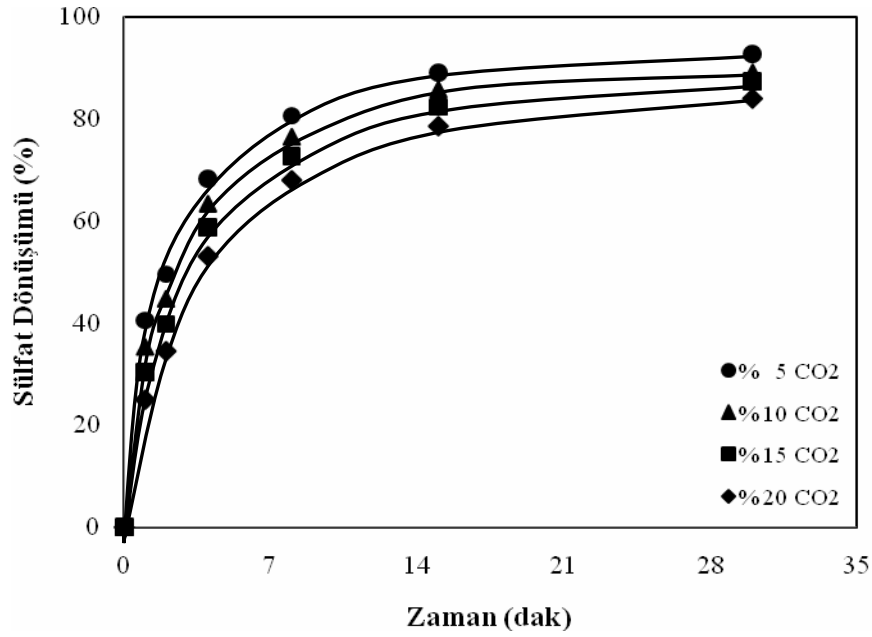
Zaman(dak) ↓	Sülfat Dönüşümü(%)				
	CO ₂ Konst. ⇒	%5 CO ₂	%10 CO ₂	%15 CO ₂	%20 CO ₂
1		26,0	16,1	13,0	10,8
2		38,8	22,2	20,7	18,3
4		48,9	32,6	29,5	25,6
8		58,2	44,7	40,3	36,3
15		67,4	56,4	47,8	42,0
30		71,5	64,2	54,8	47,7



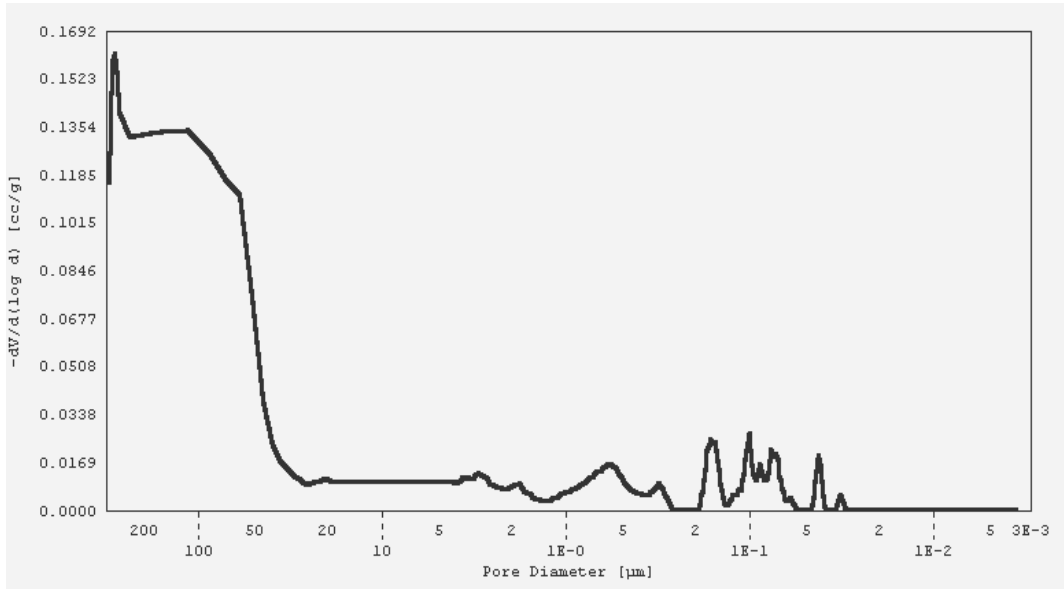
Şekil 4.16. 850°C’de 8 Dakika Kalsine Edilen Örneklerin 800°C’de Sülfatlanması Üzerine CO₂ Konsantrasyonunun Etkisi

Çizelge 4.9. 850°C’de 8 Dakika Kalsine Edilen Örneklerin 850°C’de Sülfatlanması Üzerine CO₂ Konsantrasyonunun Etkisi ile İlgili Veriler. (Tane Boyutu : 500-710 µm, Akış Hızı: (U_f/U_{mf})= 2, Gaz Bileşimi : %5-20 CO₂, %4 O₂, %0,3 SO₂ ve kalan kısmı N₂)

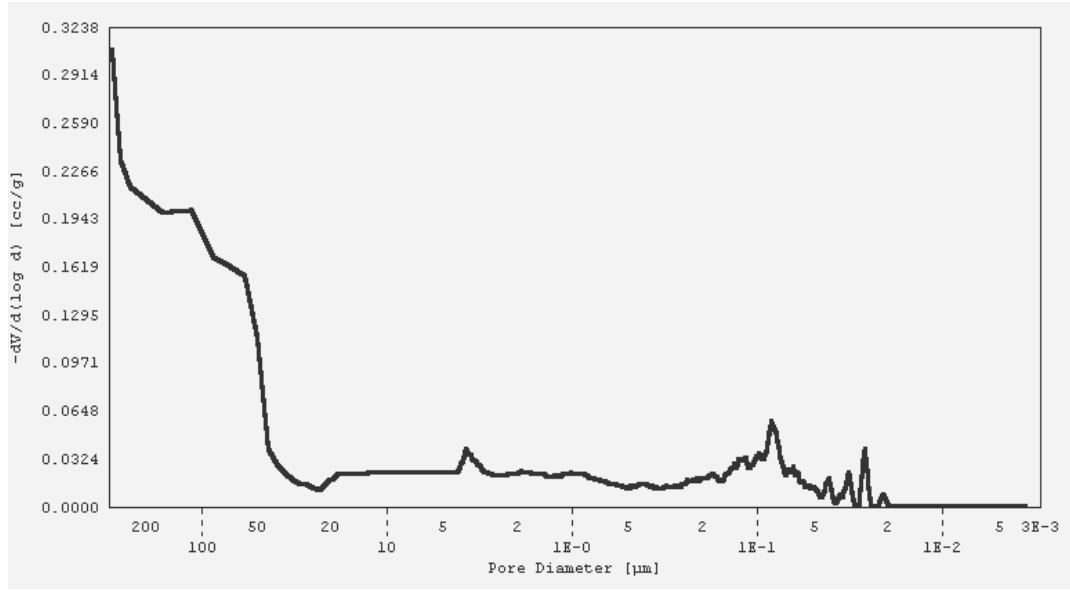
Zaman(dak) ↓	Sülfat Dönüşümü(%)				
	CO ₂ Konst. ⇒	%5 CO ₂	%10 CO ₂	%15 CO ₂	%20 CO ₂
1		40,5	35,3	30,3	25,0
2		49,5	44,7	39,8	34,5
4		68,2	63,3	58,7	53,1
8		80,6	76,4	72,6	68,0
15		89,0	85,7	82,2	78,6
30		92,7	89,0	87,3	84,0



Şekil 4.17. 850°C'de 8 Dakika Kalsine Edilen Örneklerin 850°C'de Sülfatlanması Üzerine CO₂ Konsantrasyonunun Etkisi



Şekil 4.18. 850°C'de 8 Dakika Kalsine Edilen Örneklerin 850°C'de %5 CO₂ ortamında 4 Dakika Sülfatlanmış Örneklerin Por Dağılım Diyagramı



Şekil 4.19. 850°C’de 8 Dakika Kalsine Edilen Örneklerin 850°C’de %10 CO₂ ortamında 4 Dakika Sülfatlanmış Örneklerin Por Dağılım Diyagramı

Şekil 4.16 ve Şekil 4.17’de kalsine cevherle 800-850°C’de yapılan desülfürizasyonlarda görüldüğü gibi CO₂ oranının artışı ile sülfatlamalarda azalma gözlenmektedir. 800°C’de bu etki daha belirgin ve 850°C’de ise farklı CO₂ konsantrasyonlarında sonuçlar birbirine daha yakındır. Bu durum CO₂ kısmı basıncının bir sonucudur. Şekil 4.18 ve 4.19’daki por dağılımları incelendiğinde %5 CO₂ ihtiva eden gaz ortamında sülfatlanan tanecikler %10 CO₂ içeren ortamda yapılarına göre daha yüksek oranda sülfatlandıkları için %5 CO₂’de daha az mikro porlar mevcuttur.

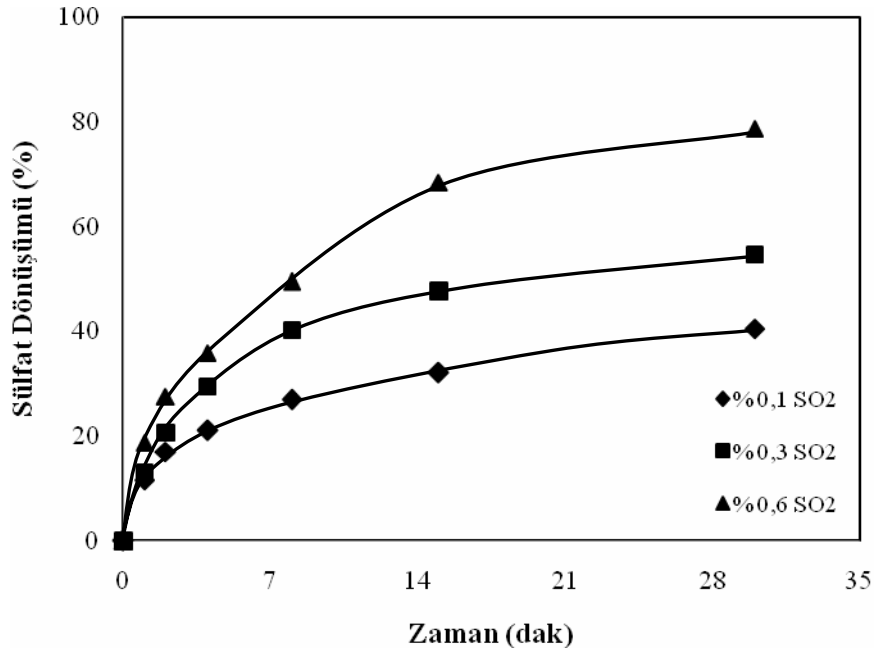
4.2.4. 850°C’de kalsine edilmiş örneklerin 800°C ve 850°C’de sülfatlanması üzerine SO₂ konsantrasyonunun etkisi

500-710 µm tane boyutunda fosfat örnekleri akışkan yatakta ($U_f/U_{mf} = 2$) akış hızında 850°C’de 8 dakika kalsine edildikten sonra 800 ve 850°C sıcaklıklarda %15 CO₂, %4 O₂, %0,1-0,6 SO₂ ve kalan kısmı N₂ ihtiva eden model baca gazına maruz bırakılarak desülfürizasyon esnasında sülfatlama üzerine SO₂ konsantrasyonlarının etkisi

incelenmiştir. Sülfatlama dönüşümlerine ait sonuçlar ise 800°C için Çizelge 4.10 ve Şekil 4.20, 850°C için Çizelge 4.11 ve Şekil 4.21’de verilmiştir.

Çizelge 4.10. 850°C’de 8 Dakika Kalsine Edilen Örneklerin 800°C’de Sülfatlanması Üzerine SO₂ Konsantrasyonunun Etkisi ile İlgili Veriler. (Tane Boyutu: 500-710 µm, Akış Hızı : (U_f/U_{mf})= 2, Gaz Bileşimi : %15 CO₂, %4 O₂, %0,1-0,6 SO₂ ve kalan kısmı N₂)

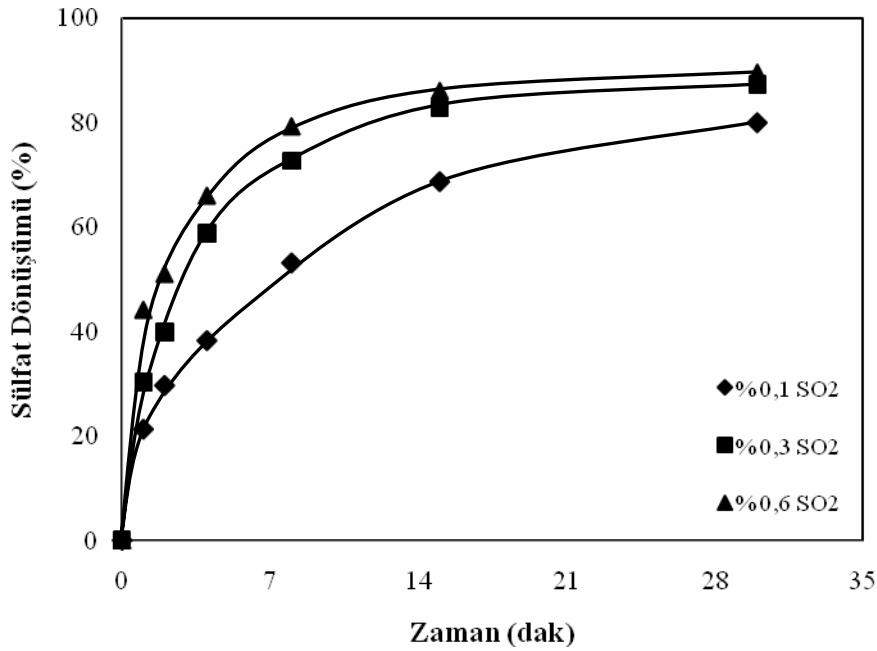
Zaman(dak) ↓	Sülfat Dönüşümü(%)			
	SO ₂ Konst. ⇒	%0,1 SO ₂	%0,3 SO ₂	%0,6 SO ₂
1		11,7	13,0	18,8
2		17,0	20,7	27,5
4		21,1	29,5	35,9
8		27,0	40,3	49,5
15		32,1	47,8	68,5
30		40,5	54,8	78,7



Şekil 4.20. 850°C’de 8 Dakika Kalsine Edilen Örneklerin 800°C’de Sülfatlanması Üzerine SO₂ Konsantrasyonunun Etkisi

Çizelge 4.11. 850°C'de 8 Dakika Kalsine Edilen Örneklerin 850°C'de Sülfatlanması Üzerine SO₂ Konsantrasyonunun Etkisi ile İlgili Veriler.(Tane Boyutu: 500-710 µm, Akış Hızı : (U_f/U_{mf})= 2, Gaz Bileşimi :%15 CO₂, %4 O₂, %0,1-0,6 SO₂ ve kalan kısmı N₂)

Zaman(dak) ↓ SO ₂ Konst. ⇒	Sülfat Dönüşümü(%)		
	%0,1 SO ₂	%0,3 SO ₂	%0,6 SO ₂
1	21,3	30,3	44,2
2	29,7	39,8	51,1
4	38,3	58,7	66,1
8	53,2	74,6	79,4
15	68,8	82,7	86,2
30	80,1	87,3	89,7



Şekil 4.21. 850°C'de 8 Dakika Kalsine Edilen Örneklerin 850°C'de Sülfatlanması Üzerine SO₂ Konsantrasyonunun Etkisi

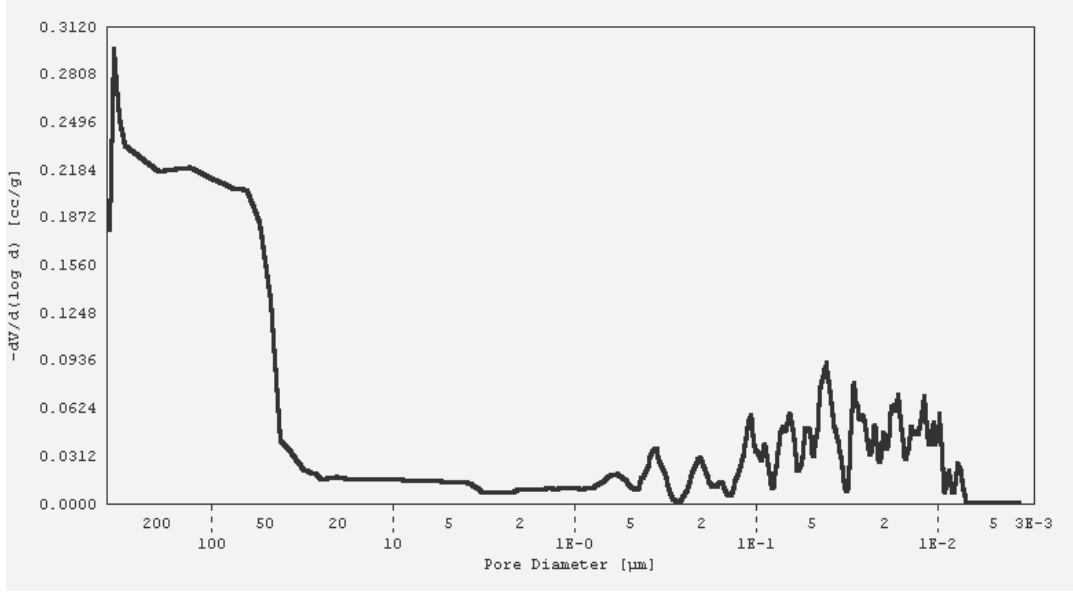
Şekil 4.20 ve 4.21'de 850°C'de kalsine edilen cevherle 800-850°C'de yapılan desülfürizasyonlarda görüldüğü gibi SO₂ oranının artışı ile sülfatlamalarda 800°C'de belirgin bir artış 850°C'de ise birbirine yakın değerler elde edilmiştir. Bu durum sıcaklığın artışı ile sülfatlanmanın daha hızlı olmasından dolayıdır.

4.3. Sülfatlama Üzerine Çeşitli Tuzların Etkisi

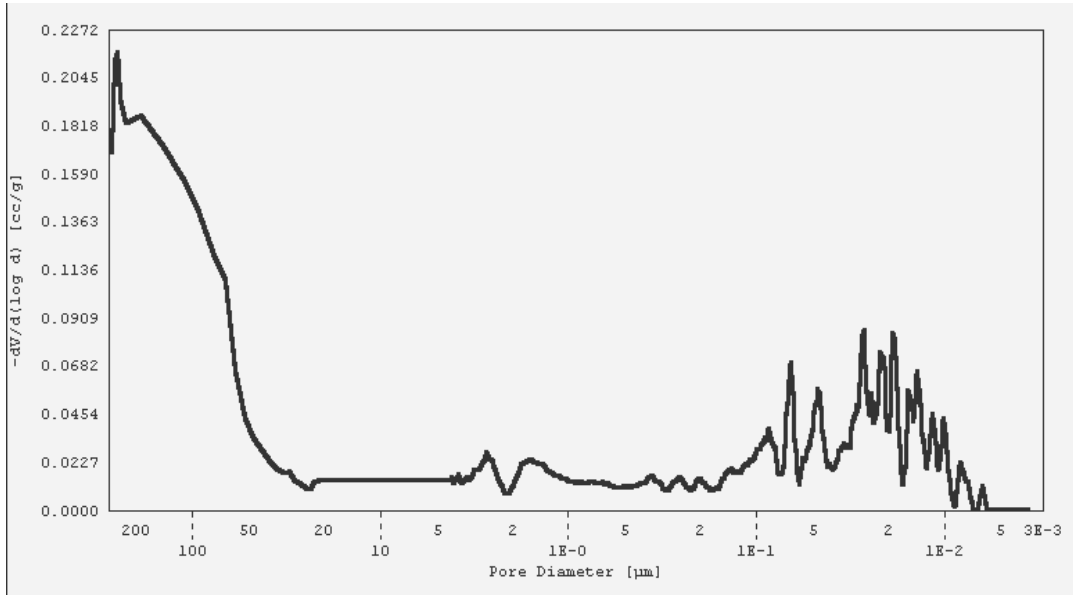
Çalışmanın bu aşamasında ise oda şartlarında ham cevherin farklı konsantrasyonlarda NaCl, CaCl₂ ve Na₂CO₃ gibi tuz çözeltileri ile muamele edilip kurutulması sonrasında 850°C sıcaklıkta %15 CO₂, %4 O₂, %0,3 SO₂ ve kalan kısmı N₂ ihtiva eden model baca gazına maruz bırakılarak desülfürizasyon esnasında tuzların sülfatlama üzerine olumlu ya da olumsuz etkileri incelenmiştir. Bu amaçla belirli miktarlarda cevher farklı konsantrasyonlarda tuz çözeltisine ilave edildikten sonra çözelti buharlaşmaya kadar karıştırılmış fakat cevherin tane boyutuna zarar vermemek için bu işlem dikkatlice yapılmıştır.

4.3.1. Sülfatlama üzerine farklı konsantrasyonlarda NaCl'ün etkisi

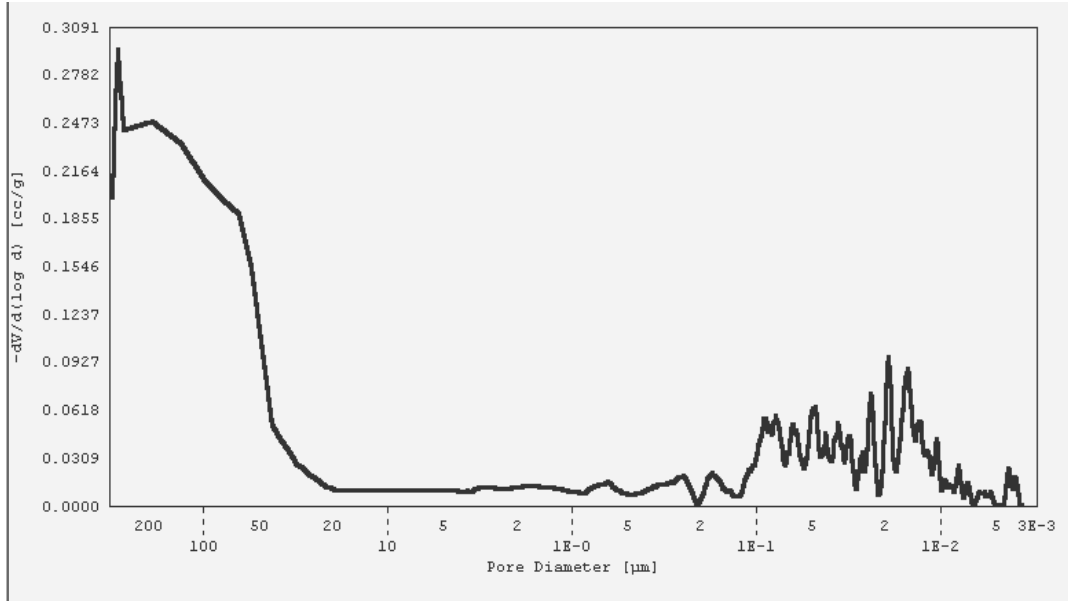
500-710 µm tane boyutunda ham fosfat cevheri %0,2, %0,5 ve %1 konsantrasyonlarda NaCl ile muamele edilip kurutulduktan sonra sülfatlanmadan önceki por boyut dağılımları elde edildi ve sonuçlar Şekil 4.22 ve Şekil 4.24'de gösterilmektedir. Daha sonra akışkan yatakta $U_f/U_{mf} = 2$ akış hızında 850°C'de sıcaklıkta %15 CO₂, %4 O₂, %0,3 SO₂ ve kalan kısmı N₂ ihtiva eden model baca gazına maruz bırakılarak desülfürizasyon esnasında sülfatlama üzerine tuz konsantrasyonlarının etkisi incelenmiştir. Sülfatlama dönüşümlerine ait sonuçlar ise Çizelge 4.12 ve Şekil 4.22'de verilmiştir.



Şekil 4.22. %0,2 NaCl ile Muamele edilmiş Ham Cevherin Por Dağılım Diyagramı



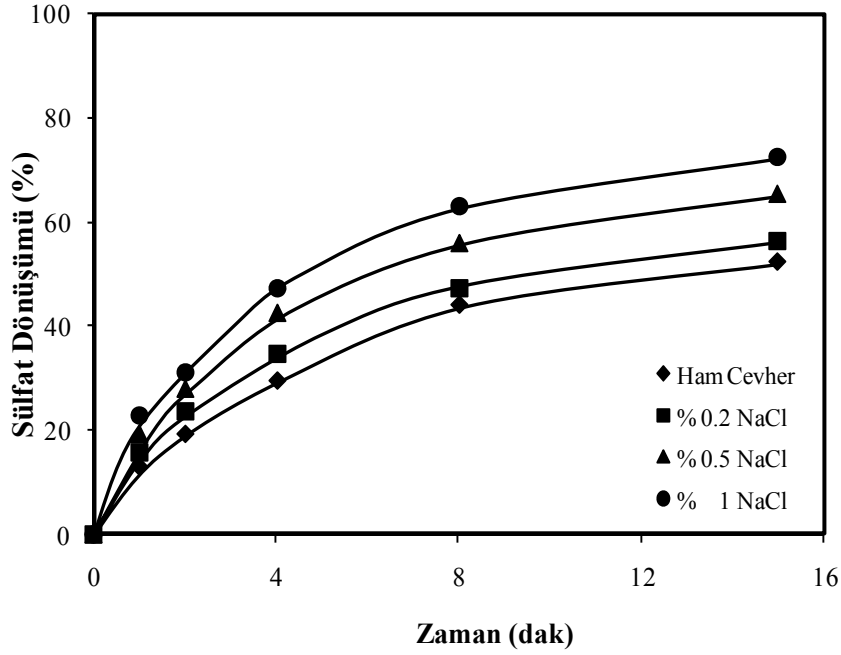
Şekil 4.23. %0,5 NaCl ile Muamele edilmiş Ham Cevherin Por Dağılım Diyagramı



Şekil 4.24. %1 NaCl ile Muamele edilmiş Ham Cevherin Por Dağılım Diyagramı

Çizelge 4.12. Ham Fosfat Kayasının Sülfatlanması Üzerine NaCl Konsantrasyonunun Etkisi ile İlgili Veriler. (Tane Boyutu: 500–710 μm , Akış Hızı : $(U_f/U_{mf})=2$, Gaz Bileşimi : %15 CO_2 , %4 O_2 , %0,3 SO_2 ve kalan kısmı N_2 , Sıcaklık= 850°C)

Zaman(dak) ↓ NaCl Konst. ⇒	Sülfat Dönüşümü(%)			
	Ham	%0,2 NaCl	%0,5 NaCl	%1 NaCl
1	12,8	15,7	19,1	22,7
2	19,2	23,4	28,0	30,9
4	29,3	34,6	42,4	47,1
8	43,9	47,2	55,9	63,1
15	52,4	56,1	65,3	72,4

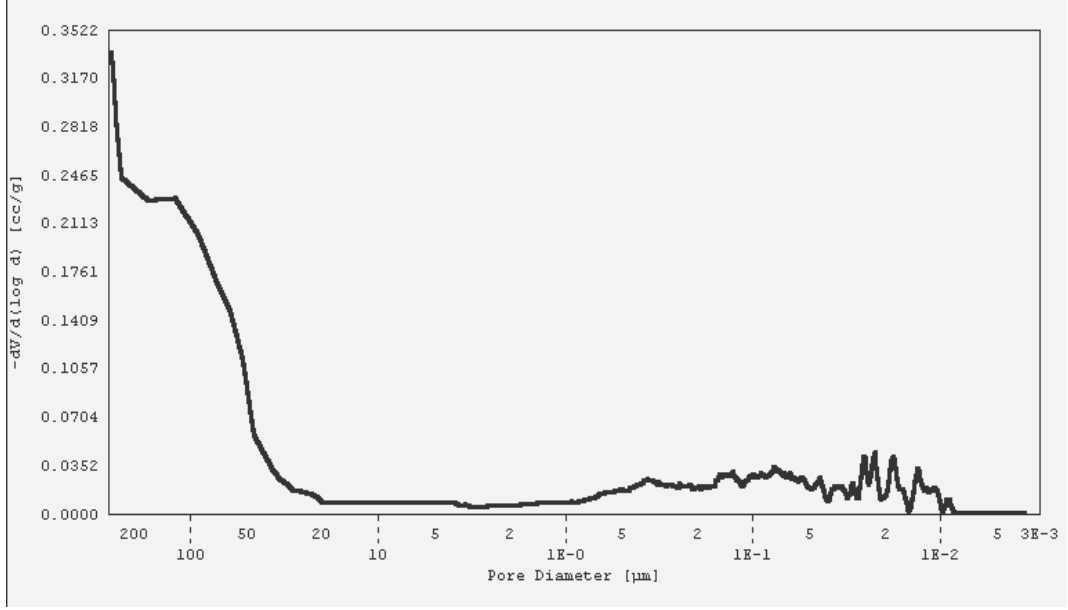


Şekil 4.25. Ham Fosfat Kayasının Sülfatlanması Üzerine NaCl Konsantrasyonunun Etkisi

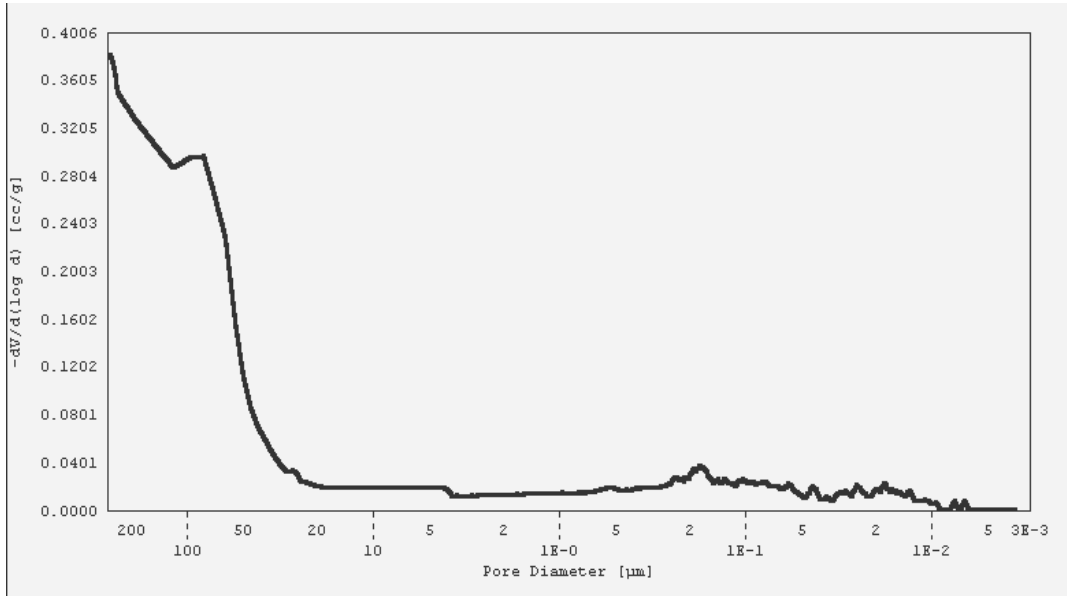
Şekil 4.22-4.24'den görüldüğü gibi tuz konsantrasyonunun artışı ile makro boyutlarda fazla değişim olmamasına rağmen mikro boyuttaki porlarda az da olsa azalma gözlenmektedir. Fakat bu durum Şekil 4.25'de de görüldüğü gibi sülfatlanma veriminde artışlara sebep olmaktadır.

4.3.2. Sülfatlama üzerine farklı konsantrasyonlarda CaCl_2 'ün etkisi

500-710 μm tane boyutunda ham fosfat cevheri %0,5 ve %1 konsantrasyonlarda CaCl_2 ile muamele edilip kurutulduktan sonra sülfatlanmadan önceki por boyut dağılımları elde edildi ve sonuçlar Şekil 4.26 ve 4.27'de gösterilmektedir. Daha sonra akışkan yataкта $U_f/U_{mf} = 2$ akış hızında 850°C sıcaklıkta %15 CO_2 , %4 O_2 , %0,3 SO_2 ve kalan kısmı N_2 ihtiva eden model baca gazına maruz bırakılarak desülfürizasyon esnasında sülfatlama üzerine tuz konsantrasyonlarının etkisi incelenmiştir. Sülfatlama dönüşümlerine ait sonuçlar ise Çizelge 4.13 ve Şekil 4.28'de verilmiştir.



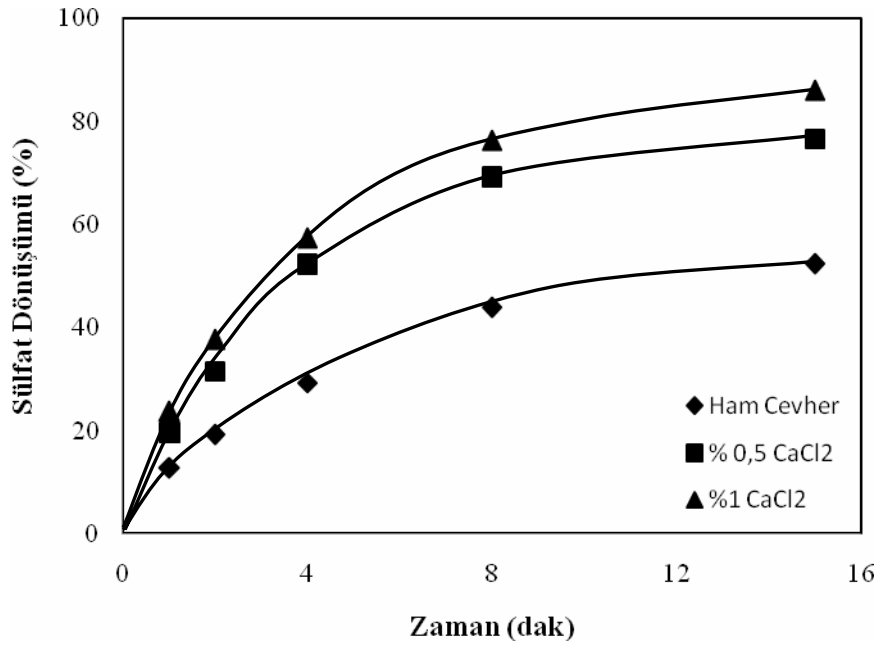
Şekil 4.26. %0,5 CaCl₂ ile Muamele edilmiş Ham Cevherin Por Dağılım Diyagramı



Şekil 4.27. %1 CaCl₂ ile Muamele edilmiş Ham Cevherin Por Dağılım Diyagramı

Çizelge 4.13. Ham Fosfat Kayasının Sülfatlanması Üzerine CaCl_2 Konsantrasyonunun Etkisi ile İlgili Veriler. (Tane Boyutu : 500-710 μm , Akış Hızı : $(U_f/U_{mf})=2$, Gaz Bileşimi : %15 CO_2 , %4 O_2 , %0,3 SO_2 ve kalan kısmı N_2 , Sıcaklık = 850°C)

Zaman(dak) ↓ CaCl ₂ Konst. ⇒	Sülfat Dönüşümü(%)		
	Ham	%0,5 CaCl ₂	%1 CaCl ₂
1	12,8	19,7	23,7
2	19,2	31,5	37,7
4	29,3	52,4	57,3
8	43,9	69,2	76,2
15	52,4	76,6	85,9

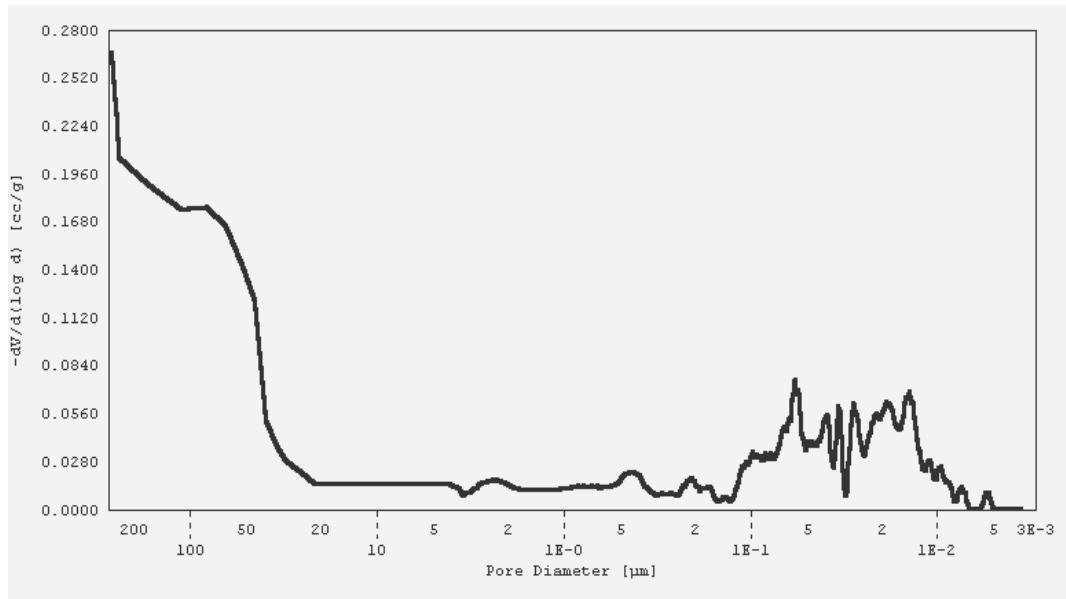


Şekil 4.28. Ham Fosfat Kayasının Sülfatlanması Üzerine CaCl_2 Konsantrasyonunun Etkisi.

Şekil 4.26–4.27’den görüldüğü gibi NaCl sonuçlarına benzer olarak tuz konsantrasyonunun artışı ile makro boyutlarda fazla değişim olmamasına rağmen mikro boyuttaki porlarda az da olsa azalma gözlenmektedir. Şekil 4.28’de de görüldüğü gibi sülfatlanma veriminde NaCl ’e göre oldukça yüksek sülfat dönüşümleri elde edilmektedir.

4.3.3. Sülfatlanma üzerine %1 konsantrasyonlarında Na_2CO_3 , NaCl ve CaCl_2 'ün etkisinin karşılaştırılması

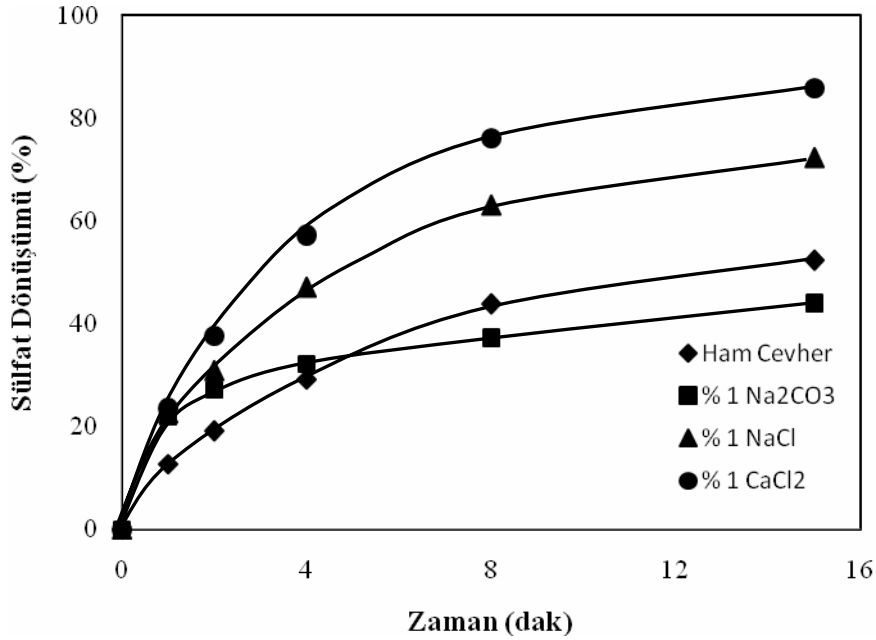
Yukarıda incelenen NaCl ve CaCl_2 'ün etkisine ilaveten yine aynı şartlarda hazırlanmış %1 konsantrasyonunda Na_2CO_3 'ün etkisi de incelenerek %1 konsantrasyonundaki üç maddenin sülfatlanma dönüşümü üzerine etkileri karşılaştırıldı. %1 konsantrasyonunda Na_2CO_3 hazırlanıp fosfat cevheri ile muamele edildikten sonra kurutulmuş örneğin sülfatlanmadan önceki por boyut dağılımları elde edildi ve sonuçlar Şekil 4.29'da gösterilmektedir. Daha sonra akışkan yatakta $U_f/U_{mf}=2$ akış hızında 850°C 'de sıcaklıkta %15 CO_2 , %4 O_2 , %0,3 SO_2 ve kalan kısmı N_2 ihtiva eden model baca gazına maruz bırakılarak desülfürizasyon esnasında sülfatlanma üzerine Na_2CO_3 'ün etkisi incelenmiştir. Ham cevher ve %1 konsantrasyonunda hazırlanıp sülfatlanmış her üç cevherin sülfatlanma sonuçları ise Çizelge 4.14 ve Şekil 4.30'da verilmiştir.



Şekil 4.29. %1 Na_2CO_3 ile Muamele edilmiş Ham Cevherin Por Dağılım Diyagramı

Çizelge 4.14. Ham Fosfat Kayasının Sülfatlanması Üzerine %1 Konsantrasyonundaki Değişik Tuzların Konsantrasyonunun Etkisi ile İlgili Veriler. (Tane Boyutu : 500-710 μm , Akış Hızı : $(U_f/U_{mf})=2$, Gaz Bileşimi : %15 CO_2 , %4 O_2 , %0,3 SO_2 ve kalan kısmı N_2 , Sıcaklık = 850°C)

Zaman(dak) ↓ Tuz Konst. ⇒	Sülfat Dönüşümü(%)		
	%1 Na_2CO_3	%1 NaCl	%1 CaCl_2
1	22,1	22,7	23,7
2	27,2	30,9	37,7
4	32,3	47,1	57,3
8	37,3	63,1	76,2
15	44,1	72,4	85,9



Şekil 4.30. %1 Konsantrasyonundaki Değişik Tuz Çözeltilerinin Sülfat Dönüşümüne Etkisi

Şekil 4.30'dan görüldüğü gibi Na_2CO_3 ile muamele edilmiş cevherde sülfatlanma dönüşümü üzerine Na_2CO_3 'ün fazla etkisinin olmadığını göstermektedir. Sülfatlanma veriminin artmasına en fazla CaCl_2 ve NaCl 'ün etkilediği, Na_2CO_3 'ün ise ham cevhere göre kısa sürelerde daha etkin olduğu fakat ilerleyen sürelerde daha düşük dönüşümler elde edildiği görülmektedir.

5. SONUÇ ve ÖNERİLER

Sunulan bu çalışmada Mardin-Mazıdağı bölgesinden temin edilen fosfat cevherinin kimyasal ve fiziksel yapısının karakterizasyonu belirlendi. Daha sonra yapılan çalışmalar üç farklı aşamadan oluşmaktadır. Birinci aşamada bu cevherin fosforik asit üretiminde kullanılmasında olumsuz etkilere sebep olan cevher içindeki organik maddenin yapısının belirlenmesi için ^{13}C NMR ve ^1H NMR, GC-MS ve FTIR analizleri kullanılmıştır. İkinci aşamada akışkan yatakta kalsine edilen cevher ile yine akışkan yatakta baca gazı bileşimine benzer bir model gaz karışımında (%0-20 CO_2 , %0,1-0,6 SO_2 , %4 O_2 ve kalan kısım N_2) ortamında sülfat dönüşümlerinin incelenmesi için cevher farklı sıcaklıklarda kalsine edilerek her sıcaklık için yaklaşık olarak tam kalsinenin elde edildiği zamanlar tespit edilip, bu sıcaklık ve sürelerde kalsine edilen cevherlerde por yapı değişimleri ve sülfatlanma üzerine sıcaklık, zaman, CO_2 ve SO_2 konsantrasyonlarının etkileri incelenmiştir. Son aşamada ise ham cevherin sülfatlanma veriminin artırılması hedeflenerek ham cevherin farklı tuzlarla muamele edildikten sonra por yapı değişimleri ve sülfatlanma verimleri elde edilip tuzların etkisi karşılaştırıldı.

5.1. Cevherin Kimyasal ve Fiziksel Yapısının Karakterizasyonu

Cevherin kimyasal ve fiziksel yapısının karakterizasyonu işleminde kimyasal, termogravimetri, X-ışını toz kırınımı ve civa porozimetresi analiz teknikleri uygulandı. Çizelge 3.1’de verilmiş olan kimyasal analiz sonuçları, cevherin ana bileşenlerinin CaO , P_2O_5 ve CO_2 olduğunu göstermektedir. Ayrıca cevherin yapısında önemli miktarda SiO_2 ve F_2 bulunmaktadır. MgO , Al_2O_3 ve Fe_2O_3 miktarlarının oldukça az olduğu görülmektedir.

Şekil 3.1–3.4’de verilmiş olan 710-1000 μm , 500-710 μm , 355-500 μm ve 250-355 μm tane boyutlarına sahip fosfat cevherlerinin termogravimetrik metotla yapılan analizler sonucunda, 20-600°C’ye kadar olan ağırlık kayıplarının başlıca nem, yapıya bağlı su ve ayrıca cevher yapısında bulunan organik bileşenlerden meydana geldiği görülmektedir.

Bu ağırlık kaybının önemli bir kısmının 100°C'den yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmiş olması cevherdeki suyun, serbest su şeklinde (nem) olmadığını ortaya koymaktadır. Diğer yandan 600°C'de başlayıp 800°C'ye kadar devam eden ağırlık kaybı kimyasal analizde bulunan CO₂ miktarı ile uyum içindedir. Bu verilere göre CO₂'nin CaCO₃'ün bozunmasından meydana geldiği tespit edilmiştir. 800°C'den 950°C'ye kadar olan ağırlık azalmasının ise X-ışını toz kırınımı spektrumlarında görülen karbonat flor apatitin flor apatite dönüşümünde ortamdan uzaklaşan CO₂'den meydana gelmektedir.

Ham fosfat kayasının X-ışını toz kırınımı analizine ait Şekil 3.5'deki verilerden cevher yapısındaki ana minerallerin flor apatit (Ca₅(PO₄)₃F), kalsit (CaCO₃) ve az miktarda karbonat flor apatit (Ca₁₀(PO₄)₅CO₃F_{1.5}(OH)_{0.5}) ve silisyum dioksit (SiO₂) olduğu görülmektedir. Kimyasal analizde görülen diğer bileşiklerin oranı az olduğundan kırınım eğrisinde bunlara ve türevlerine ait pikler saptanamamıştır.

Ayrıca farklı tane boyutlarına sahip fosfat cevherinin por boyut dağılımları incelenmiştir. Şekil 3.6–3.9'dan görüldüğü gibi tane boyutunun azalması ile özellikle mikro porlarda artış gözlenmektedir.

Tane boyutlarına göre fosfat cevherinin BET yüzey analiz sonuçları Çizelge 3.2'den görüldüğü gibi tane boyutunun azalması ile yüzey alanı artmaktadır. Bu da birim ağırlık başına düşen tanecik sayısının artmasının bir sonucudur.

Bu tane boyutlarından 500-710 µm tane boyutu hem akışkan yataklarda baca gazı desülfürizasyonunda kullanılan tane boyutu olması hem de tane boyutlarına göre ortalama yüzey alanına sahip bir tane boyutu olmasından dolayı çalışmanın devamında bu tane boyutu kullanılmıştır.

5.2. Fosfat Kayasındaki Mevcut Organik Yapının Belirlenmesi

^{13}C NMR ve ^1H NMR, analiz sonuçları Şekil 4.1 ve 4.2’de görülmektedir. Şekil 4.1’deki ^{13}C NMR spektrası incelenirse 0-40 ppm arasında karbon sayısı fazla olan hidrokarbonların, 120-140 ppm arasında alifatik ve aromatik karbonların rezonans olduğu görülmektedir. Şekil 4.2’deki ^1H NMR spektrasından da anlaşılacağı gibi 0.5-3 ppm’lik bölgeler arasında alifatik rezonanslar, 4.5-6.3 ppm arasında olefinik rezonanslar, 6-9 ppm’lik bölgede aromatik rezonansların varlığı görülmektedir. 1-4 ppm’lik bölgede ağır hidrokarbonlar mevcuttur. 5-6 ppm bölgesinde esterli karbon atomuna sahip protonun olabileceği düşünülmektedir.

Ekstraksiyon sonucunda elde edilen hidrokarbonlar GC-MS cihazıyla analiz edildi. Sonuçlar Şekil 4.3 ve 4.4’ de görülmektedir. Blok diyagramından (Şekil 4.4.) da anlaşılacağı üzere normal, zincirli ve dairesel hidrokarbonların varlığı görülmektedir. Bu sonuçları ^1H NMR verileri desteklemektedir. Toplam organik maddenin yaklaşık olarak %96,3’ü ekstrakte edilebilir lipitlerin olduğu anlaşılmaktadır. C_{9-11} ve C_{12-35} merkezleri C_{10} ve C_{14} olan bimodel dağılım görülmektedir.

Şekil 4.5’de elde edilen organik yapının FTIR sonucunu göstermektedir. Bu grupların açıklanması yapıların karışık ve kompleks olmasından dolayı kolay değildir. ($>3000\text{ cm}^{-1}$) C-H aromatik titreşimlerini, $3000-3600\text{ cm}^{-1}$ güçlü O-H titreşimlerini göstermektedir. Aslında 3000 cm^{-1} ’den daha büyük dalga boylarındaki zayıf bandlar bu organik yapıda aromatik bileşenlerin olmadığını gösterir. Alifatik hidrokarbonlarda C-H titreşim bandları $3000-2800\text{ cm}^{-1}$ yani CH_2 ve CH_3 grupları kolaylıkla fark edilir. Metilen grupları için simetrik C-H titreşimi 2850 cm^{-1} , asimetrik C-H titreşimi 2930 cm^{-1} ’de meydana gelir. Bununla beraber 2960 cm^{-1} metil simetrik C-H titreşimini göstermektedir. $1740-1720\text{ cm}^{-1}$ alifatik aldehit C=O titreşimini aslında 1730 cm^{-1} titreşim güçlü bir aldehit varlığını gösterir. $1464,95\text{ cm}^{-1}$ makaslama CH_2 gruplarını $1377,35\text{ cm}^{-1}$ titreşimi simetrik CH_3 gruplarını göstermektedir. $1300-750\text{ cm}^{-1}$ arasındaki bandların varlığı düz zincirli bir yapının varlığını göstermektedir.

İnfrared spektroskopisi ile elde edilen bağlar Çizelge 5.1'de görülmektedir. Literatürdeki (Stuard, 2004) fosfolipitlerle karşılaştırıldığında birbirlerine benzedikleri görülmektedir. Lipit sistemlerinde yoğun olarak titreşim $2800-3100\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözükmemektedir. Bu da CH_2 gerilim titreşimlerinin yoğunlukta olduğunu gösterir. CH_2 asimetrik ve simetrik bandları 2851 ve 2920 cm^{-1} aralığında çok güçlü bandlardır. Ayrıca 2950 ve 2873 cm^{-1} asimetrik ve simetrik CH_3 titreşim bandlarını göstermektedir. 1470 cm^{-1} 'in çevresi achyl zincirine bağlıdır.

Ekstraksiyon sonucunda elde edilen ürünün saflığının belirlenmesi için yapılan TG analizinden Şekil 4.6 elde edilen sonuçlarda 100°C civarında bozunmanın başladığı ve 540°C 'ye kadar yaklaşık olarak tamamının bozunması organik maddelerin ekstraksiyonda saf olarak elde edildiğini göstermektedir.

5.3. Kalsinasyon Üzerine Sıcaklığın Etkisi

Daha önce yapılan çalışmalarda (Özer *et al.* 2002; Sınırkaya *et al.* 2008) cevher içerisinde mevcut olan CaCO_3 'ün kalsinasyonunun 750°C 'nin üzerindeki sıcaklıklarda belirgin bir şekilde meydana geldiği tespit edildiğinden bu çalışmada $775-850^\circ\text{C}$ 'lerde sıcaklık ve zamanın etkisi incelenmiştir. Şekil 4.7'den de görüldüğü gibi Arrhenius ifadesinde de belirtildiği gibi reaksiyon sıcaklığı reaksiyon hızının üssel bir fonksiyonu olduğu için sıcaklık artışıyla kalsinasyon hızlanmaktadır. Kalsinasyonun incelenmesinin amacı; kalsine cevherlerin baca gazı desülfürizasyonuna maruz kalarak SO_2 'nin tutulması olduğundan, farklı sıcaklıklarda %100'e yakın kalsinasyon dönüşümlerinin elde edildiği zamanların tespit edilmesi ve bu sıcaklık ve sürelerde sülfatlanma deneylerinde kullanılması için kalsine örneklerin hazırlanmasıdır. Şekil 4.7'de elde edilen sonuçlara göre 775°C 'de 60 dak, 800°C 'de 30 dak, 825°C 'de 15 dak. ve 850°C 'de 8 dakikada örneklerin sülfatlanma için hazırlanmasının uygun olacağı tespit edildi.

5.4. Kalsine Edilen Örneklerin Sülfatlanması Üzerine Sıcaklığın Etkisi

Akışkan yatakta yapılan kalsinasyon sonucunda her sıcaklıkta kalsinasyonun tamamlandığı sürelerde (775°C’de 60 dak., 800°C’de 30 dak. 825°C’de 15 dak. ve 850°C’de 8 dak.) fosfat cevheri kalsine edildi. Kalsine edilen örneklerin sülfatlanmadan önce por boyut dağılımları incelenmiş ve Şekil 4.8–4.11’de verilmiştir. Şekillerden de görüldüğü gibi kalsinasyon süresinin uzaması sinterlenme olayını başlatmasından dolayı mikro porların makro porlara dönüşümüne sebep olmaktadır. Bu durum aynı kalsinasyon dönüşümüne sahip 775°C’de 60 dakika ve 850°C’de 8 dakikalık sonuçlar karşılaştırıldığında belirgin bir şekilde mikro porların daha geniş porlara dönüştüğü görülmektedir. Çizelge 4.2’den de görüldüğü gibi sinterlenmenin etkisi olarak kalsinasyon süresinin uzaması, por iç hacim ve gözenekliliğin azalmasına sebep olmaktadır.

Belirlenen sıcaklık ve sürelerde kalsine edilen örneklerin sülfatlanmasında sıcaklık artışı ile sülfat dönüşümlerinin arttığı görülmektedir (Şekil 4.12-4.15). Yukarıda belirtilen uzun sürelerde kalsine olan örneklerde sinterlenmeden dolayı por hacmi ve gözenekliliğin azalması sonucu sülfatlama sonuçlarını da etkilemektedir. Kalsinasyon sonunda oluşan CaO’li kısımlar SO₂ ile reaksiyona girmedi CaCO₃’a göre daha aktif olduğu için daha yüksek dönüşümlerin elde edildiği literatürde belirtilmektedir (Haji-Sulaiman and Scaroni 1991; Adanez *et al.* 1997). Fakat kalsinasyon ve sülfatlanmanın yarışına sinterlenme olayı da katıldığı zaman daha farklı durumlar ortaya çıkmaktadır. Kalsinasyon sonucunda oluşan poroz CaO sıcaklığın etkisiyle daha yoğun bir yapıya ulaşmak için kolayca sinterleşmektedir (Roy and Weisweiler, 1982). Reaksiyon esnasında ilerleyen sürelerde sülfatlanma hızının azalması, oluşan CaSO₄’ın molar hacminin CaO’in molar hacmine göre üç kat daha fazla olmasından dolayı por ağzlarının tıkanmasına ve SO₂’nin por içerisine difüzyonuna engel olmasının bir sonucudur.

5.5. 850°C'de Kalsine Edilmiş Örneklerin 800°C ve 850°C'de Sülfatlanması Üzerine CO₂ Konsantrasyonunun Etkisi

Teknolojik uygulamalarda yanma bölgesi içinde katı doğrudan yakıtların yanması sonucunda oluşan gazlarla temastadır. Bu yanma ürünü oluşan gazlarda bulunan CO₂, kalsinasyon olayını direkt etkiler. Çünkü kalsitin bozunma reaksiyonu bir denge reaksiyonudur ve gaz ürün olarak CO₂ açığa çıkmaktadır. Bozunma reaksiyonu,



ve kalsine olan katının yeniden karbonatlaşması (rekarbonizasyon) reaksiyonu,



şeklinde gösterilir. Bu reaksiyonlara göre, her bir sıcaklıkta katı faz üzerinde belli bir CO₂ basıncı mevcuttur. Yakıtların yanmasına göre baca gazı karışımında CO₂ konsantrasyonları değiştiği ve akışkan yataklarda yanma sıcaklığı 800-850°C olduğu için bu çalışmada, kalsinasyon sonuçlarına göre en yüksek por hacmi ve gözenekliliğe sahip olan 850°C'de 8 dakika kalsine edilmiş örneklerde 800°C ve 850°C'de sülfatlanması üzerine CO₂ konsantrasyonunun etkisi %5-20 arasında incelenmiş olup sonuçlar 800°C için Şekil 4.16'da ve 850°C için Şekil 4.17'de verilmiştir. Görüldüğü gibi her iki sıcaklıkta da CO₂ konsantrasyonundaki artma sülfatlanma dönüşümünde azalmalara sebep olmaktadır. Bu durum 800°C'de daha belirgin bir şekilde görülmektedir. Yüksek CO₂ konsantrasyonları ortamlarında yeniden karbonatlaşmanın daha fazla olmasından dolayı daha düşük sülfatlanma dönüşümleri elde edilmiştir. Fakat 850°C'de tüm konsantrasyonlar aynı zamanda çok farklılık görülmemektedir. Bu durum da yüksek sıcaklıklarda CO₂ kısmi basıncının reaksiyon denge basıncına yaklaşmasının bir sonucudur. Şekil 4.18 ve 4.19'daki por dağılımları incelendiğinde %5 CO₂ ihtiva eden gaz ortamına maruz kalan tanecikler %10 CO₂ içeren ortamdakilere göre daha yüksek oranda sülfatlandıkları için %5 CO₂'de bazı porların sülfatla kapanması sonucunda daha az por mevcuttur.

5.6. 850°C’de Kalsine Edilmiş Örneklerin 800°C ve 850°C’de Sülfatlanması Üzerine SO₂ Konsantrasyonunun Etkisi

Termik santrallerde yakılan yakıtların içerdiği kükürt miktarları dikkate alınarak baca gazı desülfürizasyonunda sülfatlanma üzerine SO₂ konsantrasyonunun etkisinin incelenmesinde zorunlu gözükmetedir. Yine kalsinasyon sonuçlarına göre en yüksek por hacmi ve gözenekliliğe sahip olan 850°C’de 8 dakika kalsine edilmiş örneklerde 800°C ve 850°C’de sülfatlanması üzerine SO₂ konsantrasyonunun etkisi incelenmiş olup sonuçlar 800°C için Şekil 4.20’de ve 850°C için Şekil 4.21’de verilmiştir. Şekillerden görüldüğü gibi her iki sıcaklıkta da SO₂ konsantrasyonunun artışı ile sülfatlanmanın arttığı, fakat 800°C’ye göre 850°C’de sıcaklığın etkisiyle oldukça yüksek dönüşümlere ulaşıldığı tespit edilmiştir.

5.7. Sülfatlama Üzerine Çeşitli Tuzların Etkisi

Kalsinasyon sonucunda oluşan CaO’in sulu ortamda hidratlanarak Ca(OH)₂’e dönüşüp sulu ortama geçeceği düşünülerek tuzların etkisi ham fosfat cevheri ile yapıldı. Oda şartlarında ham cevherin farklı konsantrasyonlarda NaCl, CaCl₂ ve Na₂CO₃ gibi tuz çözeltileri ile muamele edilip kurutulması sonrasında 850°C sıcaklıkta %15 CO₂, %4 O₂, %0,3 SO₂ ve kalan kısmı N₂ ihtiva eden model baca gazına maruz bırakılarak desülfürizasyon esnasında sülfatlama veriminin arttırılması hedeflenerek tuzların sülfatlama verimi üzerine etkileri incelenmiştir.

5.7.1. Sülfatlama üzerine farklı konsantrasyonlarda NaCl’ün etkisi

Ham cevher %0,2, %0,5 ve %1 konsantrasyonlarda NaCl ile muamele edilip kurutulduktan 850°C sıcaklıkta %15 CO₂, %4 O₂, %0,3 SO₂ ve kalan kısmı N₂ ihtiva eden model baca gazına maruz bırakılarak desülfürizasyon esnasında sülfatlanma dönüşümleri incelendi. Sülfatlanmadan önceki por boyut dağılım sonuçları Şekil 4.22–4.24’de görülmektedir. Şekil 4.22–4.24’den görüldüğü gibi tuz konsantrasyonunun artışı ile makro boyutlarda fazla değişim olmamasına rağmen mikro boyuttaki porlarda

az da olsa azalma gözlenmektedir. Bu da yüksek konsantrasyonlarda tuzların cevherin porları içine yerleşmesi ve cevherin eş zamanlı kalsinasyonu ve sülfatlanması esnasında por kapanmasına müsaade etmediği için daha yüksek sülfatlanma verimlerine ulaşılmasını sağlamaktadır (Şekil 4.25).

5.7.2. Sülfatlama üzerine farklı konsantrasyonlarda CaCl_2 'ün etkisi

Ham cevher %0,2, %0,5 ve %1 konsantrasyonlarda NaCl ile muamele edilip kurutulduktan 850°C sıcaklıkta %15 CO_2 , %4 O_2 , %0,3 SO_2 ve kalan kısmı N_2 ihtiva eden model baca gazına maruz bırakılarak desülfürizasyon esnasında sülfatlanma dönüşümleri incelendi. Sülfatlanmadan önceki por boyut dağılım sonuçları Şekil 4.26 ve Şekil 4.27'de görülmektedir. Şekil 4.26–4.27'den görüldüğü gibi NaCl sonuçlarına benzer olarak tuz konsantrasyonunun artışı ile makro boyutlarda fazla değişim olmamasına rağmen mikro boyuttaki porlarda az da olsa azalma gözlenmektedir. Fakat Şekil 4.28'de de görüldüğü gibi sülfatlanma veriminde NaCl'e göre oldukça yüksek sülfat dönüşümleri elde edilmektedir.

5.7.3. Sülfatlanma üzerine %1 konsantrasyonlarında Na_2CO_3 , NaCl ve CaCl_2 'ün etkisinin karşılaştırılması

NaCl ve CaCl_2 'ün etkisine ilaveten yine aynı şartlarda hazırlanmış %1 konsantrasyonunda Na_2CO_3 'ün etkisi de incelenerek %1 konsantrasyonundaki üç maddenin sülfatlanma dönüşümü üzerine etkileri karşılaştırıldı. Deneyler yine aynı şartlarda yapıldı. Şekil 4.29'dan görüldüğü gibi Na_2CO_3 ile muamele edilmiş cevherde özellikle mikro porların korunması Na_2CO_3 'ün porlar içine fazla difüzenemediğini göstermektedir. Şekil 4.30'dan da görüldüğü gibi sülfatlanma veriminin artmasına en fazla CaCl_2 ve NaCl'ün etkilediği, Na_2CO_3 'ün ise ham cevhere göre kısa sürelerde daha etkin olduğu fakat ilerleyen sürelerde daha düşük dönüşümler elde edildiği görülmektedir. Shearer *et al.* (1979a,b) tarafından yapılan çalışmada da eş zamanlı SO_2/O_2 reaksiyonunda ise tuz etkisinin por kapanmasına müsaade etmediği için sülfatlanma reaksiyonunun daha fazla ilerleyeceğini ortaya koymuşlardır. Yani baca

gazı desülfürizasyonu şartları altında NaCl ve CaCl₂, SO₂/O₂ verimini artıran hızlandırıcılardır. Fakat bunun için optimum tuz konsantrasyonunda çalışmak gerekliliğini belirtmektedirler. Bizim elde ettiğimiz sonuçların aksine Laursen *et al.* (2001) yaptıkları bir çalışmada ise kireçtaşının sülfür yakalama kapasitesini artırmak için Na₂CO₃ ve NaCl kullanmışlardır. Sulu veya toz halindeki Na₂CO₃'ün cevhere ilavesiyle sülfatlama verimi artmıştır. Çünkü Na₂CO₃, partiküllerin hepsinin uniform bir şekilde sülfatlamaya yol açarak makroporların sayısını arttırmaktadır. Na₂CO₃'ün etkisi, iyonik difüzyonu artıran ve CaO'nun yeniden yapılanmasını hızlandıran ötektik eriyiğin dönüşümüyle birleştiği kabul edilmektedir. Sulu NaCl'ün ilavesi ise ötektik eriyiğin çok büyük miktarlarda oluşmasına bağlı olarak porların tıkanmasına ve büyük taneciklerin oluşmasına sebep olduğu için sülfatlama oranında azalma görülmüştür.

Teknolojide, karbonatça zengin fosfat kayası H₃PO₄ üretiminde kullanıldığında cevherdeki yüksek karbonat içeriğinden dolayı daha fazla asit sarfiyatına sebep olmaktadır. Ayrıca sistemde köpürme ve tıkanma gibi problemlerin meydana gelmesi ve bir diğer yandan baca gazı desülfürizasyonunda kullanılan sorbentlerin desülfürizasyon sonrası kullanılmayan bir atık oluşturması ve bunun da çevre problemlerine sebep olmasından dolayı bunlara alternatif bir bazik sorbent olarak fosfat kayasının düşünülmesi gerektiğini ortaya çıkarmaktadır. Oldukça fazla rezerve sahip olan fakat karbonatça zengin olmasından dolayı kullanılmayan Türkiye fosfat yataklarının bu amaçla kullanılabilir olması hem ülke ekonomisine katkısı hem de baca gazı desülfürizasyonunda kullanılabilen alternatif bir sorbent olmasından dolayı baca gazından gelen çevre sorunlarının çözülmesine büyük katkılar sağlayacağı kanısındayız.

KAYNAKLAR

- Adanez, J., Fierro, V., Garcia-Labiano, F., Palacios, J. M., 1997. Study of modified calcium hydroxides for enhancing SO₂ removal during sorbent injection in pulverized coal boilers. *Fuel*, 76 (3), 257–65.
- Akça M., 1996. Büyük Şehirlerde Hava Kirliliği Konusunda Alınan Tedbirlerin Tesirliliği (Y. Lisans Tezi), Fen Bilimleri Enst., Gazi Üniversitesi, Ankara.
- Alvfors, P., and Svedberg, G., 1988. Modeling of the sulfation of calcined limestone and dolomite: a gas-solid reaction with structural changes in the presence of inert solids. *Chem. Eng. Sci.*, 43 (5), 1183-1193.
- Anonymous, 1984. The Evaluation and Status of Gas Desulfurization. EPRI Report CS-3322.
- Aouad, M., Benchanâa, A., Mokhlisse, A. and Arafan A., 2002. Study of thermal behaviour of organic matter from natural phosphates (Yousoufia-Morocco). *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 70, 593–603.
- Barrett, J.M., Abramoff, P., 1986. *Biology*. Prentice-Hall, 1054, New Jersey.
- Belayouni, H., Slansky, M., Trichet, J., 1989. A study of the organic matter in Tunisian phosphates series: relevance to phosphorite genesis in the Gafsa Basin (Tunisia). *Org. Geochem.*, 15(1), 47-72.
- Bilali, L., Benchanaa, M., El harfi, K., Mokhlisse, A., Outzourhit, A., 2005. A detailed study of the microwave pyrolysis of the Moroccan (Yousoufia) rock phosphate. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 73, 1-15.
- Borgwardt, R. H., Harvey, R. D., 1972. Properties of carbonate rocks related to sulfur dioxide reactivity, *Environ. Sci. Technol.*, 6 (4), 350-360.
- Chan, R.K., Murthi, K.S. and Harrison, D., 1970. Thermogravimetric analysis of Ontario limestones and dolomites II. reactivity of sulfur dioxide with calcined samples. *Can. J. of Chem.*, 48, 2979-2982
- Chugtai, M.Y., Michelfelder, S., 1983. Untersuchungen zur schadstoffeinbindung durch die additiveinblasung um die flamme. *VDI-Berichte*, 498, 39-55.
- Çetin, M.F., 1996. Mazıdağı Fosfat Tesislerinin Genel Durumu ve Türkiye'nin Fosfat Talebi. *Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü, DPT Özel İhtisas Komisyonu*, 17.
- Dam-Johansen, K. and Qstergaard, K., 1991. High temperature reaction between sulfur dioxide and limestone-I. Comparison of limestone in two laboratory reactors and a pilot plant. *Chem. Eng. Sci.*, 46 (3), 827-837.
- Davini, P., De Michele, G., and Bertacchi, S., 1991. Reaction between calcium-based sorbents and sulfur dioxide: A thermogravimetric investigation. *Fuel*, 70, 201-204.
- Desai NJ, Yang RT., 1983. Catalytic fluidized-bed combustion. Enhancement of sulfation of calcium oxide by iron oxide. *Ind Eng Chem Process Des.Dev.*, 22, 119–23.
- Dogu, T., 1981. The importance of pore structure and diffusion in the kinetics of gas-solid non-catalytic reactions: Reaction of calcined limestone with SO₂. *Chem. Eng. J.*, 21, 213-222.
- El-Jallad, I.S., Abouzeid, A.Z.M. and El-Sinbawi, H.N., 1980. Calcination of phosphates reactivity of calcined phosphate. *Powder Technology*, 26, 187-197.

- Fuertes AB, Fernandez MJ., 1996. The effect of metallic salt additives on direct sulfation of calcium carbonate and on decomposition of sulfated samples. *Thermochim Acta*, 276, 257–269.
- Furman, N.H., 1963. *Standart Methods of Chemical Analysis*. D. Van. Nostrand Company, 6th ed, 798-865 p, New Jersey.
- Gülensoy, H., 1984. *Kompleksometrinin Esasları ve Kompleksometrik Titrasyonlar*. Fatih Yayınevi, İstanbul, s.259.
- Güllü G., 2000. Hava kirliliğinin Türkiye Çevre Vakfı'nın Türkiye'nin Çevre Sorunları. *Önder Matbaası*, Ankara, s.27-87.
- Haji-Sulaiman, M. Z. and Scaroni, A. W., 1991. The calcination and sulfation behaviour of sorbents in fluidized-bed combustion. *Fuel*, 70, 169–175.
- Hartman, M. and Trnka, O., 1980. Influence of temperature on the reactivity of limestone particles with sulfur dioxide. *Chem. Eng. Sci.*, 35, 1189-1194.
- Hartman, M. and Coughlin, R.W., 1974. Reaction of sulfur dioxide with limestone and the influence of pore structure. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop.*, 13 (3), 248-253.
- Hartman, M., and Coughlin, R.W., 1978. Influence of Porosity of Calcium Carbonates on Their Reactivity with Sulfur Dioxide, *Ind. & Eng. Chem. Process Des.Dev.*, 17 (4), 411-419.
- Kaplan, S.M., and Felsvang, K., 1981. Spray dryer absorption of SO₂ from industrial boiler flue gases. *AIChE Symp. Ser.*, 54, 201-223.
- Karpuzcu, M., 1984. *Çevre Mühendisliğine Giriş*. İTÜ, İstanbul, s.155–164.
- Khaddor, M., Ziyad, M., Halim, M., Joffre, J. and Ambles A., 1997. Characterization of soluble organic matter from youssoufia rock phosphate. *Fuel*, 76, 1395-1400
- Khaddor, M., Ziyad, M., Joffre, J. and Ambles, A., 2002. Pyrolysis and characterization of the kerogen from the Moroccan Youssoufia rock phosphate. *Chemical Geology*, 186, 17-30.
- Kılıç, E., Köseoğlu, F., Yılmaz, H., 1998. *Enstrümental Analiz İlkeleri*. Bilim Yayıncılık, 404-497, Ankara.
- Kırımhan, S., Keskinler, B. ve Boyabat, N., 1988. Erzurum Kentindeki Hava Kirliliğinin Metalik Çatı Kaplamaları Üzerindeki Etkileri, *Fırat Havzası 1. Çevre Semp. S. Kırımhan, B. Topkaya (Düz.)*, Fırat Üniv., Elazığ, 237.
- Kızılkaya A., 1995. *İzmir Kenti Hava Kirliliği Araştırması*. (Doktora Tezi), Ege Üniversitesi Tıp Fakültesi
- Laursen, K., Grace, J.R., Lim, C.J., 2001. Enhancement of the sulfur capture capacity of limestones by the addition of Na₂CO₃ and NaCl. *Env. Sci. and Tech.*, 35, 21.
- Leon, A.M., 1982. Decontamination of combustion gases in fluidized bed incinerators. Document Type and Number: United States Patent 4346064.
- Longhurst, J.W.S., Raper, D.W., Lee, D.S, Bridget, A.H., Conlan, B. and King, H.J., 1993a. Acid deposition: a select review 1852–1990: 1. Emissions, transport, deposition, effects on freshwater systems and forests. *Fuel*, 72, 1261-1280.
- Longhurst, J.W.S., Raper, D.W., Lee, D.S, Bridget, A.H., Conlan, B. and King, H.J., 1993b. Acid deposition; A selected review 1852–1990 2. Effects on materials and health; abatement strategies and programmes. *Fuel*, 72, 1363–1380.
- Lyngfelt, A., Leckner, B., 1989. SO₂ Capture in fluidized-bed boilers : Re-emission of SO₂ due to reduction of CaSO₄. *Chem. Eng. Sci.*, 44, 3, 423-433.
- Madencilik ÖİK Raporu, 2001. 8. Beş Yıllık Kalkınma Planı. Cilt 1, Ankara.

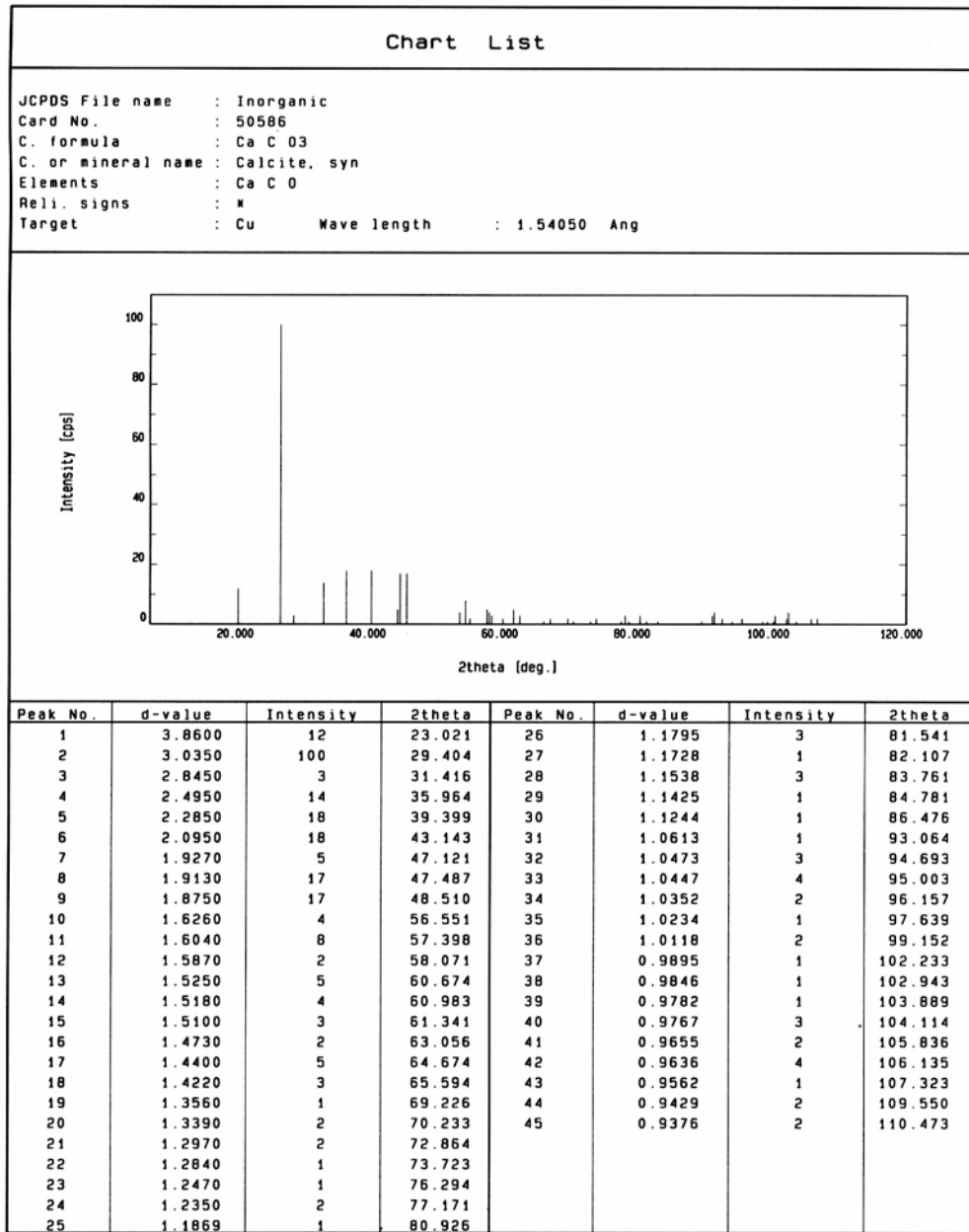
- Mair, D., 1985. Organic matter and sulphur distribution in phosphorites: Relevance to phosphate processing. *Biotechnol*, 35A, 145–156.
- Marsh, D. W. and Ulrichson, D. L., 1985. Rate and diffusional study of the reaction of calcium oxide with sulfur dioxide. *Chem. Eng. Sci.*, 40 (3), 423-433.
- Matsukata, M., Takeda, K., Miyatani, T., Ueyama, K., 1996. Simultaneous chlorination and sulphation of calcined limestone, *Chem.Eng. Sci.*, 51, 11, 2529–34.
- Mineral Information Institute, www.mii.org/stateminerals.php.
- Müezzinoğlu, A., 1987. Hava kirliliğinin ve kontrolünün esasları. Dokuz Eylül Üniv., Yayınları, No: 0908,87.DK.006.042, s. 233–250, İzmir.
- Newton, G.H., Harrison, D.J., Silcox, G.D., Pershing, D.W., 1986. Control of SO_x emissions in furnace sorbent injection. *Environ. Prog.*, 4 (2), 140-145.
- Nuhoğlu, Y., 1993. Muğla – Kemerköy Termik Santralinin Oluşturacağı Çevre Kirliliğinin Ormanlar Üzerindeki Etkileri, Doktora Tezi, İTÜ, Fen Bilimleri Enst., İstanbul.
- Olgun Ç., 1996. Hava kirliliğinin 0-2 yaş grubunda solunum sistemi enfeksiyonlarında Mortalite ve Morbidite Yönünden Etkisi (Uzmanlık Tezi), İstanbul Sağlık Bakanlığı Şişli Etfal Hastanesi.
- Onoğur, E., Çaylak, Ö., 1989. Kükürt dioksit gazının kültür bitkilerine etkisi üzerinde gözlemler. *Canlılar ve Çevre*, M.A. Öztürk, İ. Türkan (Der.), Ege Üniv., s.41.
- Özer, A. K., 1996. Fosfat Kayası ile Baca Gazı Desülfürizasyonu. Doktora Tezi, Atatürk Üniv., Fen Bilimleri Enst., Erzurum.
- Özer, A.K., Gülaboğlu, M. Ş., Bayrakçeken S., Weisweiler W., 2002. Flue gas desulfurization with phosphate rock in a fluidized bed. *Fuel*, 81 (1), 41-49.
- Poersch, W., 1979. Wirbelschichtverbrennung von schwierigen, ballastreichen Brennstoffen. *VID-Berichte*, 346, 305-318.
- Potter, A. E., 1969. Sulfur oxide capacity of limestones. *AE Potter Ceramic Bulletin*, 48, 855.
- Powell, T.G., Cook, P.J., McKirdy, D.M., 1975. Organic chemistry of phosphorites: relevance to petroleum genesis. *Am. Assoc. Pet. Geol. Bull*, 59 (4), 618-632.
- Pratt, J.W., 2001. Thermal Behaviour of Phosphate Rock. Doctor of Philosophy, The University of Utah Graduate School, Utah.
- Robinson, E., 1984. Effects of Air Pollutants on The Atmosphere. *Handbook of Air Pollution Tecnology*, (Ed.) by, S. Calvert, H.M. Englund, Wiley, New York, p.43.
- Roy, G.K., and Weisweiler, W., 1982. Absorption of sulfur dioxide by limestone in a high temperature fluidized-bed. *Chem. Eng. Division*, 62, Pt CH 2, 33–36.
- Salvador, C., Lu, D., Anthony, E.J., 2003. Enhancement of CaO for CO₂ capture in an FBC environment. *Chem. Eng. J.*, 96, 187-195.
- Sanıgök, Ü., 1987. Anorganik Endüstriyel Kimya. İstanbul Üniversitesi Yayını, İstanbul, 71, s. 211-245.
- Shearer, J. A., Johnson, I., Turner, C. B., 1979a. The effect of sodium chloride on the reaction of SO₂/O₂ mixtures with limestones and dolomites. Argonne National Laboratory, Argonne, Illinois.
- Shearer, J. A., Johnson, I., Turner, C. B., 1979b. The effect of CaCl₂ on the reaction of SO₂/O₂ mixtures with limestones and dolomites. Argonne National Laboratory, Argonne, Illinois.

- Sımrkaya, M., Bayrakçeken, H., Özer, A. K., Gülaboglu, M. Ş., 2008. The effect of carbon dioxide during the desulfurization of flue gas with Mardin–Mazıdagi phosphate rock, *Fuel*, 87, 3200–3206.
- Simons, G. A., Garman, A. R., Boni, A. A., 1987. The kinetic rate of SO₂ sorption by CaO. *AIChE J.*, 33 (2), 211-217.
- Stein, R. M., 1988. Trockene schwefeldioxid sorption mit dolomit, dolomitkalk und dolomitkalkhydrat im wirbeslschicht-reaktor. Dissertation, Univ., Karlsruhe.
- Sterans Catalytic Corp., 1985. Economic Evaluation of FGD Systems, V.4, EPRI Report, CS-3342.
- Stuard, B., 2004. Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications. John Wiley & Sons. Ltd.
- T.C. Başbakanlık Devlet İstatistik Enstitüsü (DİE), www.die.gov.tr.
- T.C. Sağlık Bakanlığı, www.saglik.gov.tr.
- Tetard, F., Bernache-Assollant, D., Champion, E., 1999. Pre-eutectic densification of calcium carbonate doped with lithium carbonate, *J. Therm Anal Calorimetry*, 56, 1461–1473.
- Tulay T., 1994. Doğalgaz’a Dönüşümün Hava Kalitesi Üzerine Etkisi. (Y. Lisans Tezi), Marmara Üniversitesi, İstanbul.
- Türkiye’nin Çevre Sorunları, 1983. Türkiye Çevre Sorunları Vakfı Yayını, s.31, Ankara.
- Türk Çevre Mevzuatı, 1992. Türkiye Çevre Vakfı Yayını, Cilt 2, Ankara, s.763.
- Uslu, T., 1989. Yatağan Termik Santrali ve Yarattığı Çevre Sorunları, *Canlılar ve Çevre*. M.A. Öztürk ve İ. Türkan Der., Ege Üniv., İzmir, s. 47.
- Uysal, B. Z., 1991. Akışkan Yataklı Yakma Sistemleri, Yanma ve Hava Kirliliği Kontrolü, 1. Ulusal Semp., Ankara, 100-126.
- Wang, C., Shen, X., Xu, Y., 2002. Investigation on sulfation of modified Ca-based sorbent. *Fuel Process Technol.*, 79, 121–133.
- Xie, W., Liu, K., Pan, W. P., Riley, J. T., 1999. Interaction between emissions of SO₂ and HCl in fluidized bed combustors. *Fuel*, 78, 1425–36.
- Yang, R.T., Shen, M. S., Steinberg, M., 1978. Enhancement of sorbent utilization in fluidized-bed combustion. *Environ Sci Technol*, 12 (8), 915–8.
- Yavuzdemir F., 1997. Air Quality Impacts of Various Heating Systems in Ankara. (Y. Lisans Tezi), Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Ankara.
- Yocam, J.E., Stankunas, A.R., 1984. Pollutant Effects on Materials, *Handbook of Pollution Techn*, (Ed.) by, S. Calvert, H.M. England, Wiley, New York, 35
- Zabunoğlu, K., Haktanır, İ., 1989. Samsun azot sanayi ve karadeniz bakır işletmeleri baca emisyonlarının çevredeki tarım alanlarına ve bitkiler üzerine etkilerinin araştırılması. *Doğa Tr. J. Eng. Environ.Sci.*, 13, 140.
- Zhao Yi, Lin W-C. J., 2003. Multi-functional sorbents for the simultaneous removal of sulfur and lead compounds from hot flue gases. *J.of Hazard. Mater*, B103, 43–63.

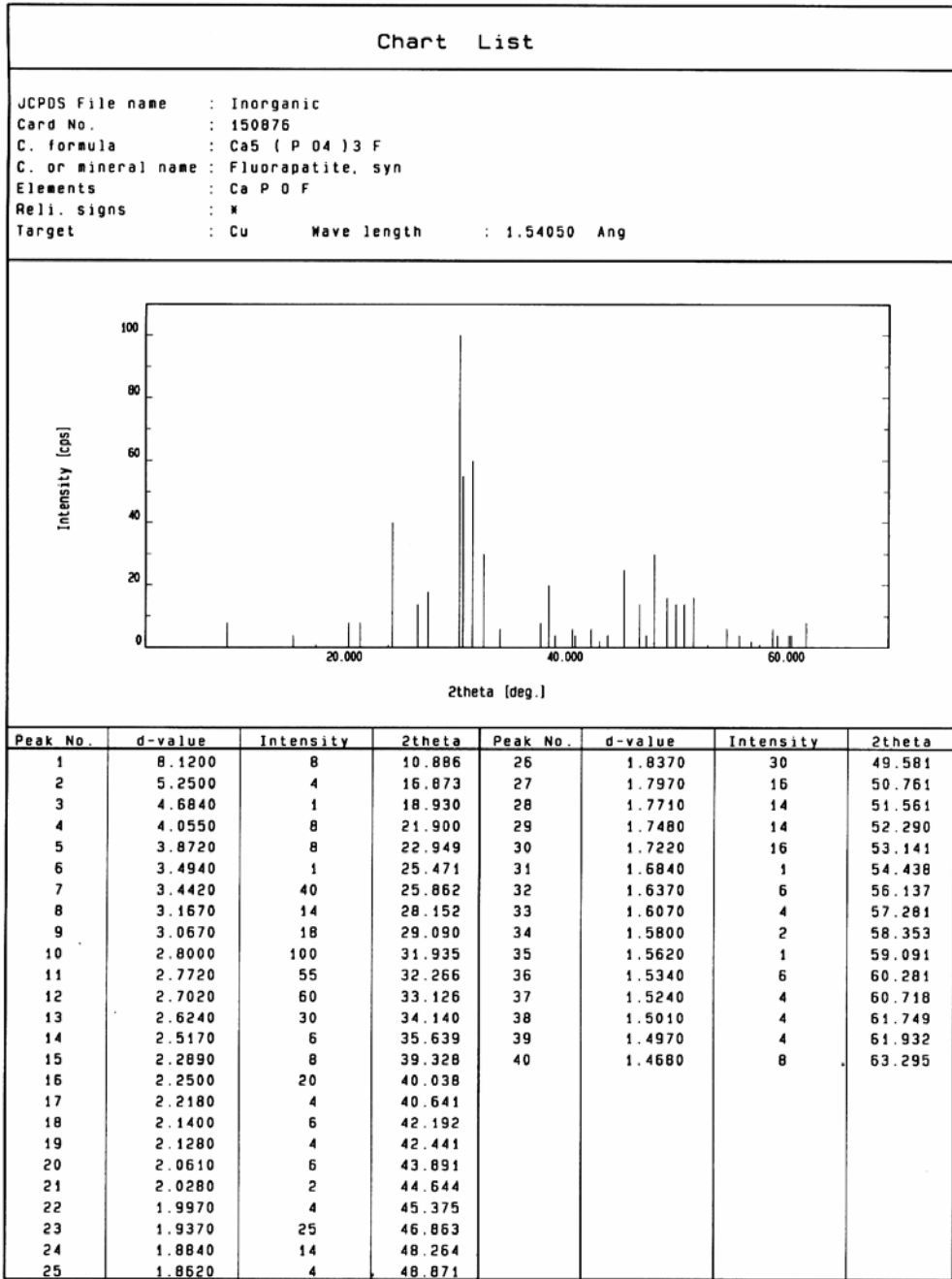
EKLER

X-ışını Toz Kırınım Analizinde Kullanılan Kartlar

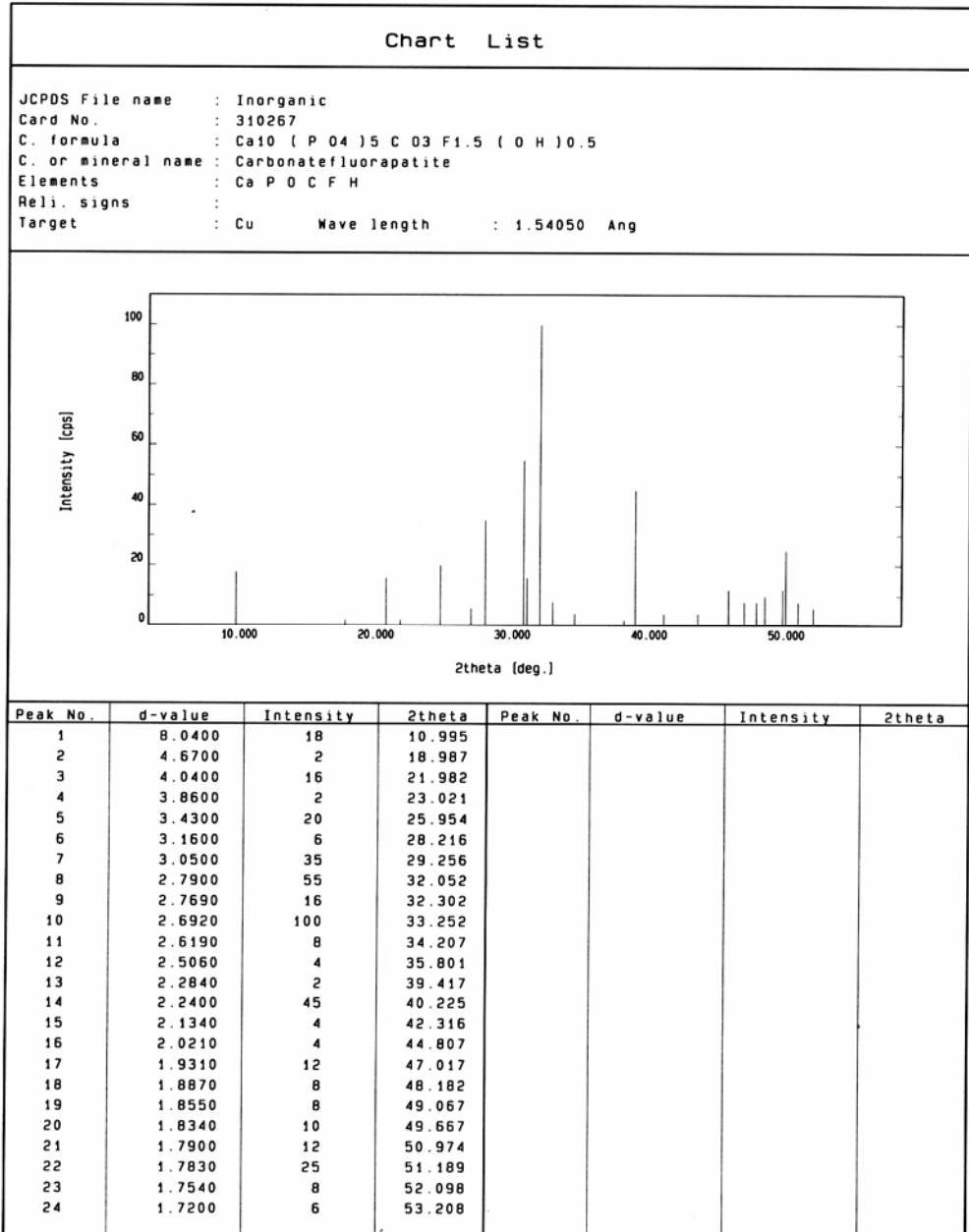
EK-1



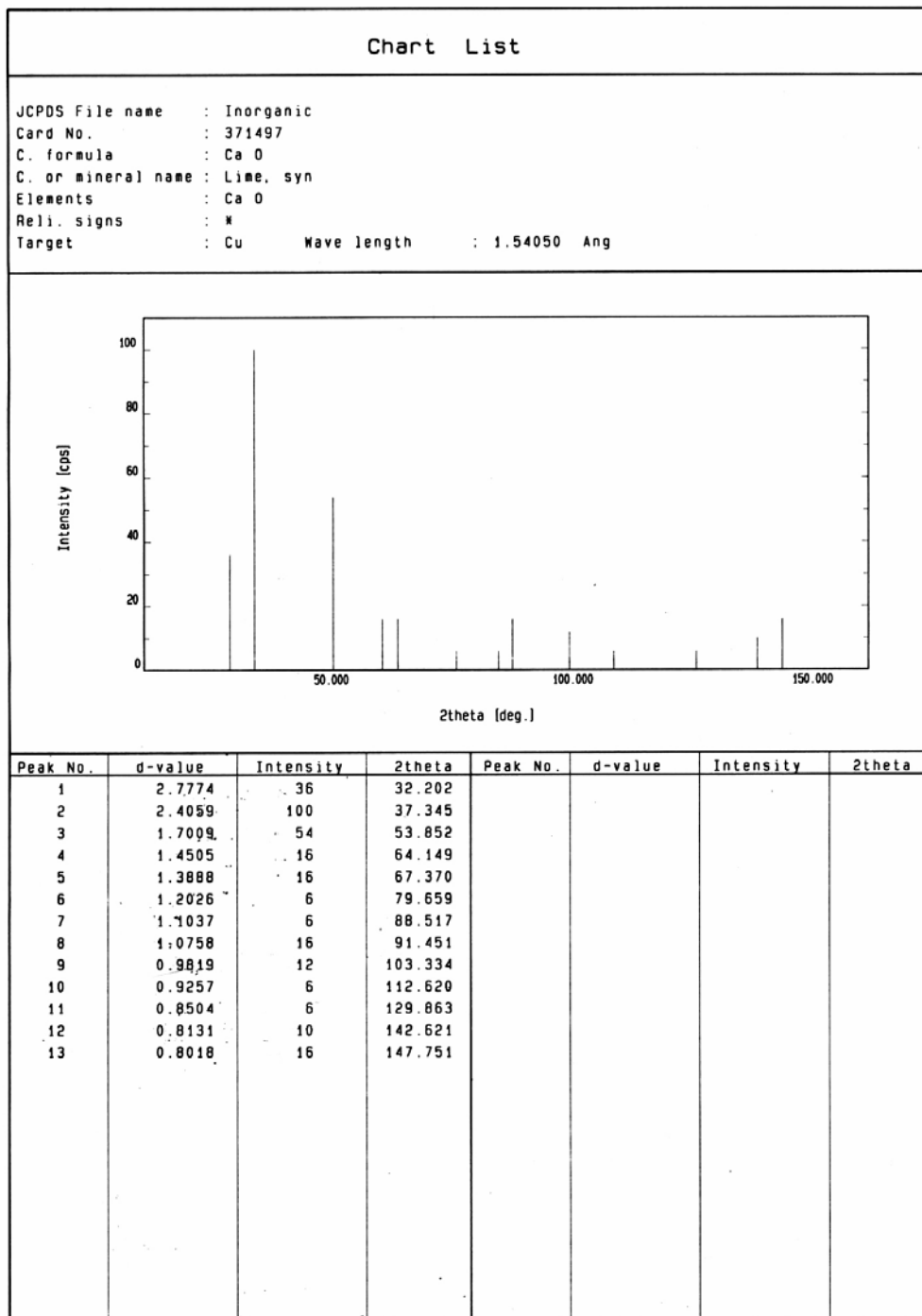
EK-2



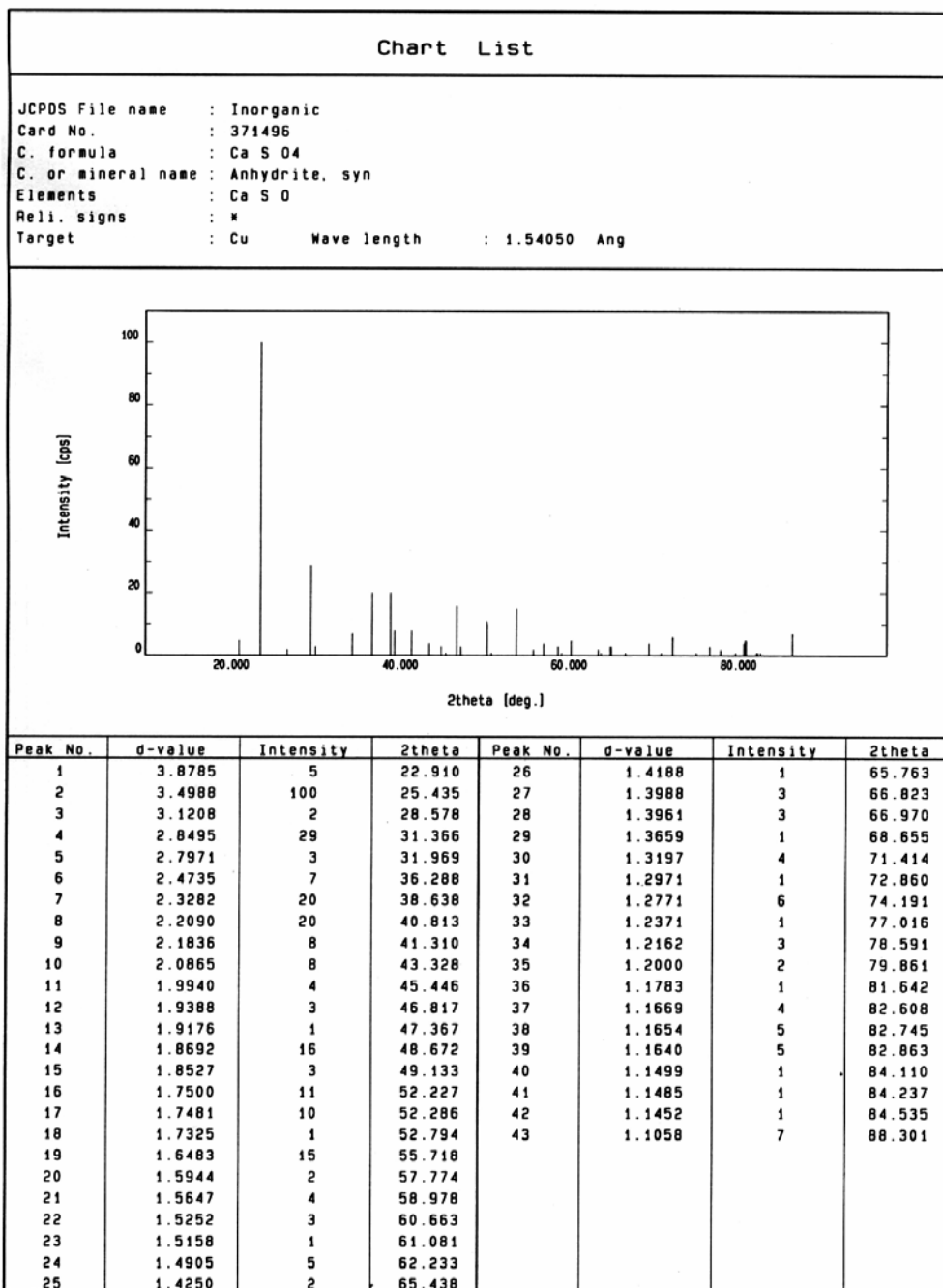
EK-3



EK-4



EK-5



ÖZGEÇMİŞ

1976 yılında Erzurum’da doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Erzurum’da bitirdi. 1993 yılında Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümünü kazandı. 1997 yılında mezun oldu. 1999–2001 yılları arasında Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde Kimya Mühendisliği Ana bilim dalında yüksek lisans yaptı. 2001 yılında doktora sınavını kazanarak çalışmalara başladı. 2008 yılında doktorayı tamamladı. Evli ve 1 kız çocuk annesidir.

Jale Naktiyok