

**ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**TC YÜKSEKÖĞRETİM KURULU  
DOKÜMANTASYON MERKEZİ**

**MARDİN-MAZIDAĞI FOSFAT KAYASININ  
KALSİNASYONU VE KARBONDİOKSİTİN ETKİSİ**

**Hayrettin EROĞLU**

96415

**Erzurum- 2000**

**JURİ ÜYELERİ**

**Prof.Dr.M.Şahin GÜLABOĞLU**

*Şahin*

**Prof.Dr.Sabri ÇOLAK**

*Çolak*

**Prof.Dr.Samih BAYRAKÇEKEN**

*Bayrakçeken*

**Prof.Dr.Hanifi SARAÇ**

*Sarac*

**Yrd.Doç.Dr Abdulkadir ÖZER**

*Özer*

**01.09.2000** tarihinde **18/161** kararla kurulan jürimiz iş bu **Y.Lisans** tezini tarihinde kabul etmiştir.

**ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**MARDİN-MAZIDAĞI FOSFAT KAYASININ  
KALSİNASYONU VE KARBONDİOKSİTİN ETKİSİ**

**Hayrettin EROĞLU**

**Yönetici : Prof. Dr. M. Şahin GÜLABOĞLU**

**Ortak Yönetici : Yrd. Doç. Dr. A. Kadir ÖZER**

**Yüksek Lisans Tezi**


## ÖZET

Mardin- Mazıdağı fosfat kayasının akışkan yatakta kalsinasyonunun incelendiği bu çalışmada bozunma hızı üzerine gaz akış hızı, sıcaklık, tane boyutu, süre, ve CO<sub>2</sub> oranının etkileri araştırıldı. Bozunma reaksiyonunun büzülen çekirdek modeliyle iyi uyum sağladığı, düşük dönüşümlerde kül tabakasından CO<sub>2</sub> 'nin dışarı doğru kütle transferinin kontrol edici basamak olduğu bulundu. Kalsinasyon bir denge reaksiyonu olduğundan, gaz ortamındaki CO<sub>2</sub> oranının artışının bozunma hızını azalttığı gözlemlendi. Ayrıca tane boyutunun küçülmesi ve gaz akış hızının artmasıyla kalsinasyon hızının arttığı saptandı. Hava ortamında yapılan deneylerde ısı ve kütle transfer kontrollü haller için aktivasyon enerjileri sırasıyla 154 kJ/mol ve 29 kJ/mol olarak hesaplandı.



## SUMMARY

In this study, on which calcification in fluid bearing of phosphate Rock in Mardin-Mazıdağı was investigated, the effects of gas flow rate, temperature, particle size, time and CO<sub>2</sub> ratio on decomposition rate were investigated. It was found out that reaction of decomposition showed a good harmony with the model of contracted nucleous, and that, in low conversion, CO<sub>2</sub> in Ash- level was a controlling stair of outward mass transfer. Because calcification was a balance- reaction, it was observed that CO<sub>2</sub> ration in gas-medium reduced the composition rate of the increase. In addition, with the contraction of particle size and the increase of gas flow, it was observed that the speed of calcification increased. In the experiments carried out in air medium, activation energies were 154 kj/mol, 29 kj/mol for both cases of heat and mass transfer control, respectively.



## TEŞEKKÜR

Tez yneticim olarak, bu araŐtırmayı planlayan ve alıŐmalarımın her aŐamasında bilgi, yakın ilgi ve desteğini hibir Şekilde esirgemeyen sayın Prof. Dr. M. Şahin GÜLABOğLU'na ve ortak yöneticim Yrd.Doç.Dr.A.Kadir ÖZER'e en derin Őükran ve minnet duygularımı sunarım.

ÇalıŐmalarım esnasında bana her yönden yardımcı olan yakın ilgi ve desteğini gördüğüm sevgili abim Sadrettin EROğLU'na yardımlarından dolayı teşekkür ederim. Ayrıca tez çalıŐmalarında bana göstermiŐ olduğu engin sabır ve hoŐgörüden dolayı Doç. Dr. Erhan VAROğLU'na ve yardımlarından dolayı Kimya Mühendisliği'nin değerli Öğretim Görevlileri'ne aynı zamanda AraŐtırma Görevlileri'ne en samimi duygularıyla teşekkür ederim.

**İÇİNDEKİLER**

|  |            |
|--|------------|
| <b>ÖZET</b> .....  | <b>i</b>   |
| <b>SUMMARY</b> .....   | <b>ii</b>  |
| <b>TEŞEKKÜR</b> .....  | <b>iii</b> |
| <b>1.GİRİŞ</b> .....   | <b>1</b>   |
| <b>2.MATERYAL VE METOT</b> .....   | <b>12</b>  |
| <b>2.1. Materyallerin Temini ve Hazırlanması</b> .....                     | <b>12</b>  |
| <b>2.2. Deney düzeneği ve Çalışma Şekli</b> .....                          | <b>13</b>  |
| <b>2.3. Kimyasal Analizler</b> .....                                       | <b>14</b>  |
| <b>2.3.1. Kalsinasyon Oranının Belirlenmesi</b> .....                      | <b>14</b>  |
| <b>2.3.2. Fosfat Cevherlerinin Kimyasal Analizi</b> .....                  | <b>14</b>  |
| <b>2.3.2.1. Fosfat Cevherinin Çözünmesi</b> .....                          | <b>14</b>  |
| <b>2.3.2.2. Fosfat Cevherinde SiO<sub>2</sub> Tayini</b> .....             | <b>15</b>  |
| <b>2.3.2.3. Fosfat Cevherinde P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Tayini</b> .....  | <b>15</b>  |
| <b>2.3.2.4. Fosfat Cevherinde Flor Tayini</b> .....                        | <b>15</b>  |
| <b>2.3.2.5. Fosfat Cevherinde F<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Tayini</b> .....  | <b>15</b>  |
| <b>2.3.2.6. Fosfat Cevherinde Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Tayini</b> ..... | <b>16</b>  |
| <b>2.3.2.7. Fosfat Cevherinde CaO ve MgO Tayini</b> .....                  | <b>16</b>  |
| <b>2.3.2.8. Fosfat Cevherinde CO<sub>2</sub> Miktarı</b> .....             | <b>16</b>  |
| <b>2.3.2.9. Fosfat Cevherinde Kızdırma Kaybı</b> .....                     | <b>17</b>  |
| <b>3. DENEL KISIM</b> .....  | <b>18</b>  |
| <b>3.1. Gaz Akış Hızının Etkisi</b> .....                                  | <b>18</b>  |
| <b>3.2. Sıcaklığın Etkisi</b> .....  | <b>18</b>  |
| <b>3.3. Tane Boyutunun Etkisi</b> .....                                    | <b>19</b>  |
| <b>3.4. Gaz Bileşiminin Etkisi</b> .....                                   | <b>19</b>  |
| <b>4. TARTIŞMA</b> .....   | <b>27</b>  |
| <b>5. KAYNAKLAR</b> .....  | <b>38</b>  |

## 1. GİRİŞ

İnsanların beslenmeleri ve tarıma dayalı ihtiyaçların karşılanması için tarım ürünlerinin artan nüfusla orantılı olarak yeterli düzeye çıkartılması sağlanmalıdır. Halen dünya nüfusunun yarıdan fazlasının yetersiz beslenme ve açlıkla karşı karşıya olması konunun önemini daha da artırmaktadır.

Tarımsal ürünlerin artırılmasında en önemli faktörün gübre olduğu bilinmektedir. Son yıllarda yüksek kaliteli gübrelere artan talep nedeniyle fosfat kayası, fosfat asiti üretiminde oldukça fazla miktarda kullanılmaktadır. Fosfatik maddelerin suni gübre olarak kullanımı, bir Alman simyacı (alkemist) olan Brand'ın 1669'da fosforu bulup ayırmasından uzun bir süre önce meydana gelmiştir. Milattan 200 yıl öncesinde Kartacalılar tarım alanlarından daha fazla ürün alabilmek için kuş gübresini kullanmayı önermişlerdir. Daha sonraki yıllarda kemiğin öğütülmesi ile gübreler elde edilmiş, kısa bir süre sonra İngiltere'de çeşitli değerlerde fosfat kayaları bulunmuştur. Önceleri fosfat kayaları öğütülerek toprağa verilirken, daha sonraları zenginleştirme yoluna gidilmiştir [1].

Fosfat cevheri için tenörler genellikle  $P_2O_5$  (Fosfor Pentoksit) olarak verilir ve üç gruba ayrılırlar.

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 % 26-35

İçerdikleri gang minerallerine göre; kalkerli, killi, silisli, glokonili ve demirli fosfat cevherleri olmak üzere beşe ayrılırlar.

Yer kabuğundaki belli başlı fosfat minerali, mağnetik kayalarda bulunan "Apatit" dir.

Bu mineral; bileşiminde flor, klor, hidroksil veya karbonat içermesine göre isimlendirilir [2].

Önemli fosfat mineralleri Tablo 1'de verilmiştir.



Tablo 1 Önemli Fosfat Mineralleri

| Mineralin Adı    | Kimyasal Formülü  |
|------------------|---|
| Flor Apatit      | $\text{CaF}_2 \cdot 3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$                    |
| Klor Apatit      | $\text{CaCl}_2 \cdot 3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$                   |
| Hidroksil Apatit | $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$          |
| Karbonat Apatit  | $\text{CaCO}_3 \cdot 3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{H}_2\text{O}$ |
| Kollofanit       | $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$          |

Fosfat kayası içerisinde bu minerallerin bir veya birkaçının bir arada bulunmasının yanında; gang minerali olarak silis, kalker ve kil mineralleri değişik oranda bulunurlar [2].

Gübreye olan talebin artmasından dolayı, birçok düşük  $\text{P}_2\text{O}_5$  içeriğine sahip fosfat yataklarının ekonomik olarak iyileştirilmesine çalışılmaktadır. Fosfat kayası prosesleri ve ürünleri Tablo 2.'de gösterilmiştir [3].

Fosfat kayası hakkında detaylı bilgi verildiğinde konu daha iyi anlaşılacaktır.

Fosfat bileşiklerinden trikalsiyum fosfat tabiatta susuz halde bulunmaz. Çok aktiftir ve su ile hidroksil apatite dönüşür. Hidroksil apatit, trikalsiyum fosfata göre daha pasiftir. Adsorpladığı suyu  $900^\circ\text{C}$ 'de bırakır. Bağlı su ise, çok daha yüksek sıcaklıklarda ayrılır. Ortamda  $\text{CaF}_2$  mevcutsa  $900^\circ\text{C}$ 'de kuru ortamda reaksiyona girerek flor apatite dönüşür. Flor apatit en pasifdir. Kimyasal olarak yapısı çok kararlı ve kuvvetlidir. Ancak  $1300\text{-}1450^\circ\text{C}$ 'de subuharı ile hidroksil apatite dönüşür [4,5].

Tablo 2 Fosfat Kayası Prosesleri, Ürünler ve Yan Ürünler

| Prosesler   | Hammaddeler ve Reaktifler  | Ana Ürünler ve Türevleri  | Yan Ürünler   |
|---|--|---|---|
| Asitlendirme  | Fosfat kayası, sülfürik asit, nitrik asit, fosforik asit, hidroklorik asit, amonyak, potasyum klorür.              | Süperfosfat, fosforik asit (yaş proses), triple süperfosfat, monoamonyum fosfat, diamonyum fosfat, monopotasyum fosfat.     | Fluor bileşikleri, vanadyum, uranyum (sınırlı)  |
| Elektrik Fırınında İndirgeme                        | Fosfat kayası, silisli bir eritken (akınkanlaştırıcı), kok (indirgeme için), elektrik enerjisi, yoğunlaştırıcı su. | Fosfor, fosforik asit, triple süperfosfat, çeşitli Na, K, NH <sub>4</sub> , Ca tuzları: fosfor pentaoksit ve halojenürleri. | Fluor bileşikleri, karbon monoksit, curuf (RR safra toprakları, dolgu maddeleri, vb.), ferrofosfor bileşikleri, vanadyum. |
| Kalsiyum metafosfat Kalsinasyon veya defluorinasyon | Fosfat kayası, fosfor, hava veya oksijen, yakıt.<br><br>Fosfat kayası, silika, su veya su buharı, yakıt.           | Kalsiyum metafosfat<br><br>Fluoru giderilmiş fosfat.  | Fluor bileşikleri<br><br>Fluor bileşikleri  |

Flor apatitin yapısı çok sağlam olmasına rağmen,  $SO_3$  ile 200-300°C arasındaki sıcaklıklardaki reaksiyonunda kararlı yapısı bozunarak kalsiyum sülfat, polifosfat ve metafosfatlara dönüşür [6,7].

Ekonomik olarak işletilmekte olan fosfat kayası cevheri yataklarında Tablo-1'de belirtilen minerallerden genellikle bir veya birkaçı birlikte bulunurlar. Dünya'da işletilmekte olan fosfat kayası yataklarında gerek fosfat tenörü, gerekse içerdikleri diğer elementlerin oranları, türleri değişik olduğu gibi, ayrıca mineralojik ve fiziksel özellikleri birbirinden farklıdır. Dünya fosfat kayası rezervleri; çeşitli kaynaklardan edinilen bilgilere göre, 74-192 milyar ton arasında değişmektedir. Bu rezervin yarısından fazlası Kuzey Afrika ülkelerinde bulunmaktadır. Dünyanın büyük fosfat yatakları A.B.D., Rusya, Fas, Tunus, Cezayir, Ürdün, İsrail, Senegal, Togo, Gabon, Güney Afrika ile Hint Adaları ve Büyük Okyanus adalarına dağılmış olarak bulunur.

Bu ülkelerden en büyük fosfat kayası rezervlerine sahip olanı Fas'dır. Fosfat cevheri Fas'ın başlıca zenginlik kaynağıdır. A.B.D., Fas'tan sonra dünyanın bilinen en büyük fosfat cevheri yataklarına sahiptir. Çoğunlukla fosforik asit üretiminde kullanılan cevherin tenörü % 29,3 - % 35,3  $P_2O_5$  arasında değişir [8].

Dünya fosfat kayası rezervleri Tablo 3'de gösterilmiştir.

Türkiye'de 1977 yılına kadar tesbit edilmiş görünür, muhtemel ve mümkün rezervler olarak 479 milyon ton fosfat cevheri bulunmaktadır. Bunlar düşük ve orta tenörlü cevherler olup, 242 milyon ton olan görünür rezervin 177 milyon tonunu düşük tenörlü (% 11  $P_2O_5$ ) yataklar oluşturmaktadır [8, 9].

Türkiye'nin fosfat kayası ana rezervleri Etibank'a göre % 20,7  $P_2O_5$  içeren cevher olarak toplam 37,5 milyon ton, Maden Tetkik ve Arama Enstitüsü'ne göre ortalama % 18  $P_2O_5$  içeren cevher olarak 136 milyon tondur.

Türkiye'nin günümüzde bilinen önemli fosfat cevheri yatakları Mardin, Gaziantep, Antakya, Bingöl-Muş ve Bitlis illeri sınırları içinde bulunmaktadır [2,10].

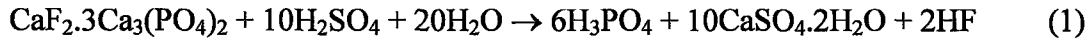
Tablo 3 Dünya Fosfat Rezervleri (Milyon Ton)

| Ülkeler              | Ekonomik Rezerv. | Diğer Kaynaklar | Toplam |
|----------------------|------------------|-----------------|--------|
| <b>KUZEY AMERİKA</b> |                  |                 |        |
| A.B.D                | 2270             | 4080            | 6350   |
| Diğerleri            | 2                | 2               | 4      |
| <b>GÜNEY AMERİKA</b> |                  |                 |        |
| Peru-Brezilya        | 73               | 381             | 454    |
| <b>AVRUPA</b>        |                  |                 |        |
| S.S.C.B              | 726              | 2900            | 3626   |
| Diğerleri            | 27               | 64              | 91     |
| <b>AFRİKA</b>        |                  |                 |        |
| Cezayir              | 100              | 36              | 136    |
| Mısır                | 180              | 1               | 181    |
| Fas                  | 9070             | 45360           | 54430  |
| Senegal              | 118              | 63              | 181    |
| Güney Afrika         | 90               | 45              | 135    |
| Batı Sahra           | 1540             | 1800            | 3340   |
| Tunus                | 450              | 1350            | 1800   |
| Diğerleri            | 90               | 90              | 180    |
| <b>ASYA</b>          |                  |                 |        |
| Çin                  | 54               | Bilgi yok       | 54     |
| İsrail               | 36               | Bilgi yok       | 36     |
| Ürdün                | 90               | Bilgi yok       | 90     |
| K.Vietnam            | 63               | Bilgi yok       | 63     |
| Suriye               | 50               | Bilgi yok       | 50     |
| Diğerleri            | 18               | Bilgi yok       | 18     |
| <b>OKYANUSYA</b>     |                  |                 |        |
| Avustralya           | 900              | 1800            | 2700   |
| Pasifik Adaları      | 108              | 27              | 135    |

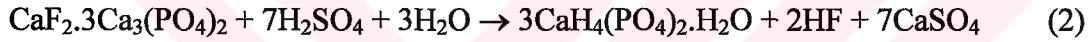
Türkiye fosfat kayası rezervleri Tablo 4’de verilmiştir.

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

Fosforik asit üretiminde,



Normal süper fosfat üretiminde,



reaksiyonları geçerlidir. Bu reaksiyonlarda sülfat asitinin fonksiyonu, ortamdaki kalsiyum iyonlarını jips olarak çöktürmek ve gerekli protonları sağlayarak fosfat asiti veya monokalsiyum fosfatı oluşturmaktır. Reaksiyon tanklarındaki sıcaklık, anhidritin değil, jipsin ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) çökmesini sağlamak için yeterli derecede düşük tutulmalıdır. Anhidrit oluştuğu takdirde, daha sonra su alarak boruların tıkanmasına sebep olmaktadır. Kullanılacak sülfat asitinin konsantrasyonu reaksiyon ürünü üzerinde büyük etki yapmaktadır. Yüksek asit konsantrasyonu, fosfat taneciklerinin yüzeyinde reaksiyonun devamını önleyen çözünmez bir kalsiyum sülfat tabakasının oluşmasını sağlar. Bu nedenle sülfat asitinin yüksek konsantrasyonlarından kaçınılmaktadır. Bunun yanında cevherde asit sarfiyatını arttıracak gang minerallerinin mümkün olduğunca az olması gerekir. Ayrıca, köpürmeye sebep olduğundan karbonatlı cevherler de istenilmez [11].

Fosforik asit üretiminde kullanılması için fosfat kayasının  $\text{P}_2\text{O}_5$  içeriğinin %28-38 arasında olması gerekli görülmektedir. Bunun için genelde fosfat kayası fosforik asit üretiminde kullanılmadan önce zenginleştirme işlemine tabi tutulur. Bu amaçla kırma, gravitasyon metotları, flotasyon gibi usuller kullanılabilir. Fosfat kayası içinde bulunan önemli gang bileşikleri genelde killer, kuartz ve kalkerlerdir.

Tablo 4 Türkiye Fosfat Yatakları Rezervleri (1000 Ton)

| Yatağın Adı      | Görünür<br>Rezerv. | Muhtemel<br>Rezerv. | Mümkün<br>Rezerv. | Tenör<br>% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | Toplam<br>Rezerv. |
|------------------|--------------------|---------------------|-------------------|--|-------------------|
| Mardin-Mazıdağı  | 10.437             | 10.348              | 2.379             | 21,57                                    | 56.754            |
| Kasrik 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           |
| Taşıt Yatağı     |                    |                     |                   |  |                   |
| Mardin-Mazıdağı  | -                  | 2.000               | -                 | 11,00                                    | 2.000             |
| Akraz Yatağı     |                    |                     |                   |  |                   |
| Hatay Yayladağı  | 10.000             | 10.000              | 10.000            | 12,50                                    | 30.000            |
| Yatakları        |                    |                     |                   |  |                   |
| Kilis Yatağı     | 2.000              | -                   | -                 | 12,00                                    | 2.000             |
| Adıyaman Pembeği | 6.000              | -                   | -                 | 10,00                                    | 15.000            |
| Tut Yatağı       |                    |                     |                   |  |                   |
| Bitlis-Van       | 3.000              | 5.000               | 2.000             | 10,00                                    | 6.000             |
| Keliktaş Yatağı  |                    |                     |                   |  |                   |
| Bitlis-Van       | 3.000              | 1.500               | 4.000             | 10,00                                    | 6.000             |
| Meşelik Yatağı   |                    |                     |                   |  |                   |
| Bitlis-Van       | 3.000              | 1.500               | 1.500             | 10,00                                    | 6.000             |
| Ünaldı Yatağı    |                    |                     |                   |  |                   |
| Bitlis-Van       | 6.000              | 1.500               | 1.500             | 10,00                                    | 9.000             |
| Mişkel Yatağı    |                    |                     |                   |  |                   |
| Bingöl-Muş       | 3.000              | 1.500               | 1.500             | 10,00                                    | 6.000             |
| Ganaç Yatağı     |                    |                     |                   |  |                   |
| Bingöl-Muş       | 3.000              | 1.500               | 1.500             | 10,00                                    | 6.000             |
| Haylan Yatağı    |                    |                     |                   |  |                   |
| Toplam:          | 242.399            | 125.940             | 110.692           |  | 479.031           |

Killer fosfat kayasının yıkanmasıyla kolaylıkla uzaklaştırılabilirler. Diğer gang bileşikleri için gravitasyon metotları, elektrostatik ayırma ve flotasyon uygulanabilir. Fakat bu metotların uygulanabilmesi için öncelikle minerallerin serbest tanecik haline gelecek şekilde cevhere boyut küçültme işleminin uygulanması gerekir. Karbonatlı fosfatlarda karbonatlar ortama oldukça homojen ve faz boyutu çok küçük olacak bir şekilde dağılım gösterirler. Hatta bazen fosfatlar ile ara bileşik yapmış haldedirler. Karbonat minerallerinin serbestleştirilmesi bu yüzden ya çok masraflı ya da zordur veyahut günümüz teknolojisinde ekonomik olarak mümkün değildir. Bu yüzden yukarıda anlatılan fiziksel zenginleştirme metotları iyi bir verimle uygulanamaz.

Bu şekildeki cevherlere zenginleştirme amacıyla kalsinasyon işlemi uygulanır.

Kalsinasyonun kimyası ve termodinamiği çok karmaşıktır ve çeşitli basamaklara ayrılır; sıcaklık yükseldiğinde ilk meydana gelen olay kurumadır. Bunu organik maddelerin yanması, karbonatların ayrışması (disiasasyonu) ve CO<sub>2</sub>'nin eliminasyonu takip eder. Dolomit, magnesit ve kalsit gibi karbonatların ayrışması basit şekilde aşağıdaki gibi gösterilmiştir:



Karbonatların ayrışması 500-600 °C 'de başlar ve sıcaklığın artması ile hızlanır.

Dekarbonizasyon 900 °C'de tamamlanır, ki bu sıcaklık sinterlenme sıcaklığının 50 °C altındadır. Kalsinasyonun bağlı olan parametreler; partikül boyutu, zaman, gaz fazı, kalsinasyonun gerçekleştirildiği fırının tipi, silikat oranıdır. Kalsinasyon prosesi mevcut karbonat miktarı ne olursa olsun yüksek oranlarda gerçekleştirilir.

Kalsinasyon işleminde;

a.Karbonatların dekompozisyonu ve CO<sub>2</sub>'nin eliminasyonu

b.Organik materyallerin yok edilmesi ve kristalize suyun ayrılması,

sağlanır.

Kalsinasyon işlemiyle zenginleştirme üç basamakta uygulanır. Ön işlem, kalsinasyon, son işlem.

Ön işlemde, genelde gang minerallerinin yukarda açıklanan zenginleştirme metotlarından biri veya birkaçıyla uzaklaştırılması sağlanır. Kalsinasyon bir yüksek sıcaklık işlemi olduğundan ısı ekonomisi dikkat edilmesi gereken en önemli husustur. Bu gang minerallerinin önceden uzaklaştırılması ile bunların ısıtılması, bozunması ve sıcaklığa bağlı kimyasal reaksiyonları için gereken ısıdan tasarruf edilmiş olunur. Kalsinasyon sıcaklığında bu gang minerallerinin kimyasal reaksiyonları ile meydana gelen camsı maddelerin önemli miktarda fosfat kaybına sebep olması ve kristalleri birbirine bağlaması amaçlanan zenginleştirmeyi önler. Bu sebepten dolayı çoğu fosfat cevherlerinde ön işlem gereklidir.

Kalsinasyon, 500<sup>0</sup>C ile 900<sup>0</sup>C sıcaklıklar arasında değişik tip fırınlarda yapılır. Bunlardan çimento fırınına benzeyen döner fırınlar ve akışkan yatak fırınlar en çok kullanılan iki fırın tipidir. Kalsinasyon; sıcaklık, partikül boyutu, zaman, gaz bileşimi ve fırın tipine bağlıdır.Genelde, uygulanan metotta kalsinasyon yüksek oranda gerçekleştirilir. Kalsinasyonda en büyük güçlük cevherde bulunabilen alkalilerin buharlaşmasıdır. Fırın içinde buharlaşma ve değişik yerlerdeki süblimleşme fırının tahribatına sebep olur.

Son işlemde, kalsine edilmiş cevherden mevcut kalsiyum oksit ve magnezyum oksitin uzaklaştırılması amaçlanır. Bunun için kalsine ürün kuru veya yaş metotla hidratlanır.

Kuru metotta, uygun bir sıcaklıkta sulu faz meydana gelmeyecek şekilde bir miktar su ile toprakalkali hidroksitlerin oluşumu sağlanır. Kalsiyum hidroksit ve magnezyum



hidroksit partikül boyutunun diğer faz boyutlarından çok küçük olması sonucu hava ile kolayca uzaklaştırılır .

Yaş metotda, kalsine edilmiş kütle su ile karıştırılır; oluşan kalsiyum hidroksit ve magnezyum hidroksit yıkama ile uzaklaştırılır. Yıkama sonunda kalan kalsiyum hidroksit ve magnezyum hidroksitin tamamen uzaklaştırılması için son bir defa da kimyasal içeren çözeltilerle yıkama yapılabilir [12].

Kalsinasyon iyi bir zenginleştirme metodu olarak görülmesine karşın, fosfat kayasının reaktivitesi üzerine önemli etkileri olduğu belirtilmektedir. Kalsinasyon sıcaklığının artması ile kalsine edilen fosfatın reaktivitesinin azaldığı görülmüştür. 500°C altında kayanın reaktivitesindeki azalma önemli değildir. Bununla beraber, 600°C'nin üstünde reaktivite önemli olarak azalmış ve kalsinasyon 950°C'de yapıldığı zaman çok düşük değerlere erişilmiştir. Fosfat reaktivitesindeki bu düşmenin önemli sebepleri olarak şunlar gösterilmiştir:

a. Flor apatitin kararlı formuna karşı, karbonat apatitin faz dönüşümü olmuş ve kristalografik boyutlar içindeki değişmeler gözlenmiştir.

b. Serbest ve bağlı  $\text{CaCO}_3$ 'ün kısmi veya tam bozunmasının bir sonucu olarak, serbest  $\text{CaO}$ 'ün reaktif çözeltileri tüketmesi sonucunda önemli miktarda pasiflik etkisi ortaya çıkmıştır.

c. Yüksek sıcaklıklarda, kristal büyümesinin artmasından dolayı kimyasal reaksiyon için kullanabilecek yüzey alanının azalması gözlenmiştir. Yüzey alanının azalması, reaktivitede azalmaya sebep olmuştur [13].

Bu araştırmadaki sonuçlara dayanarak, aynı sıcaklıklarda kalsine edilen orjinal fosfat kayası ile sentetik karışımın kimyasal reaktivitesinin aynı olduğu ileri sürülmüştür [13].

Özer'in [11] ve Hoffmann'ın [14] çalışmalarına göre kalsinasyon sıcaklığının ve süresinin artmasıyla yüzey alanı azalır ve por çapı artar.

Vakumda düşük sıcaklıkta yapılan kalsinasyonda yüzey alanı  $108 \text{ m}^2/\text{g}$ 'lik değerlere ulaşırken ticari kireç taşı cinslerinde bu değer  $1,8 \text{ m}^2/\text{g}$  civarında kalmaktadır [15].

Yukarıdaki literatür bilgilerinden, karbonatlı cevherlerin kalsinasyonu sonucunda fosfatın aktivitesinde büyük bir azalmanın olduğu anlaşılmaktadır. Fakat karbonatlı cevherlerin zenginleştirilmesi için başka bir yolun olmadığı da yine yukarıdaki literatürlerde bildirilmiştir.

Yukarıdaki kısımlarda belirtildiği gibi Türkiye'nin en büyük fosfat rezervleri Mardin-Mazıdağı bölgesinde bulunmaktadır. Bu bölgede içerik bakımından birbirinden farklı yataklar mevcuttur. Fakat genel özellikleri, kalkerli çok ve diğer gang minerallerini ise az içermesidir. Cevher üzerine yapılan bir çalışma kalsinasyon ile zenginleştirmenin uygun olduğunu göstermektedir [11].

Bu çalışmada Mardin-Mazıdağı fosfat cevherinin akışkan yatak şartlarında kalsinasyonu üzerine fırın atmosferinin etkisinin araştırılması amaçlanmıştır. Bunun için, değişik oranlarda CO<sub>2</sub> içeren hava kullanılmıştır. Karşılaştırma amacı ile ilk önce CO<sub>2</sub>'siz ortamda deneyler yapılmış ve sonuçlar buna göre yorumlanmıştır.

## 2.MATERYAL VE METOT

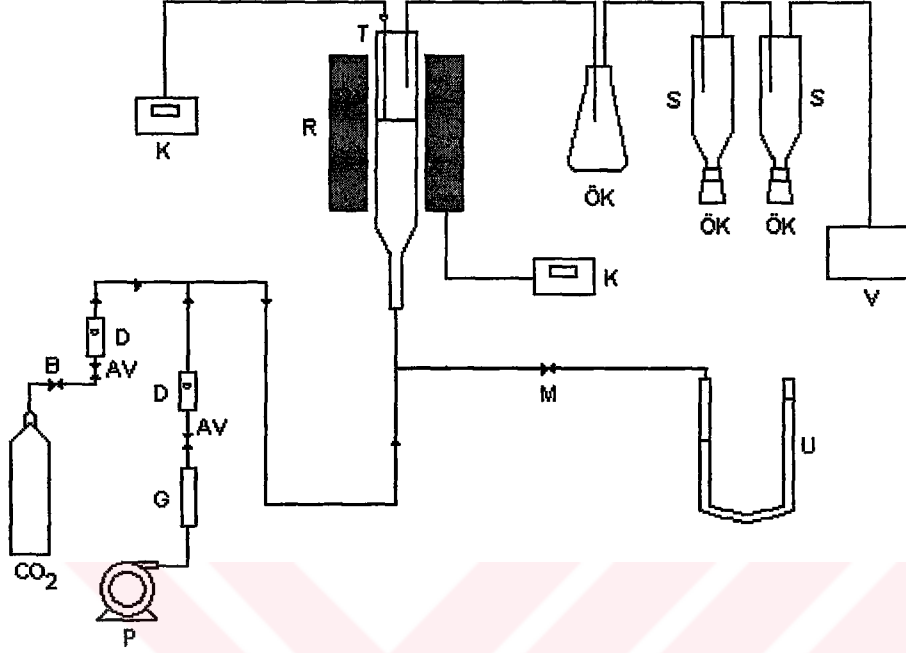
### 2.1.Materyallerin Temini ve Hazırlanması

Bu araştırmada kullanılan fosfat cevheri, Mardin-Mazıdağı fosfat yataklarından temin edildi. Laboratuvar tipi bir çeneli kırıcıda kırıldı. Daha sonra ASTM standart elekleri ile tane boyutuna göre sınıflandırıldı. Bu çalışmada kullanılan tane boyutlarının analizleri arasında fazla fark bulunamadı. Bu yüzden en çok kullanılan örnek (-35+45 meş) için analiz sonuçları aşağıda verilmiştir.-35+45 meş tane boyutundaki fosfat cevheri fraksiyonunun yaş yöntemle analizleri bölüm (2.3) de anlatılan şekilde yapıldı. Elde edilen sonuçlar Tablo 5' de gösterildi.

Tablo 5 –35+45 Meş Tane Boyutlu Fosfat Kayasının Yaş Metotla Kimyasal Analiz Sonuçları

| Bileşen                           | %             |
|-----------------------------------|---------------|
| CaO                               | 51,10         |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>     | 21,48         |
| MgO                               | 1,49          |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>    | 0,40          |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>    | 1,21          |
| SiO <sub>2</sub>                  | 0,85          |
| F <sub>2</sub>                    | 2,59          |
| Kızdırma Kaybı (CO <sub>2</sub> ) | 20,75 (17,58) |
| Tayin Edilemeyenler               | 0,13          |

## 2.2.Deney Düzeneği ve Çalışma Şekli



Şekil 2.2.1. Kalsinasyon İşlemlerinin Yapıldığı Deney Düzeneği

- AV : Ayar Vanası  
 B : Basınç Ayarlayıcısı  
 D : Debimetre  
 G : Gaz Kurutma Kolonu  
 K : Ölçüm ve Kontrol Cihazı  
 M : Musluk  
 ÖK : Örnek Toplama Kabı  
 P : Pompa  
 R : Reaktör  
 S : Siklon  
 T : Isıl Çifti (NiCr/Ni)  
 U : U Manometresi  
 V : Vakum Pompası

Kalsinasyon işlemlerinin yapıldığı düzenek Şekil 2.2.1’de gösterildiği gibidir. Kullanılan akışkan yatak reaktör 30 mm iç çapında kuvarsdan yapılmıştır. Bu sayede

yüksek sıcaklıklarda herhangi bir katalitik etkiden reaksiyon korunmuş oldu. Isıl çifti ile kontrol edilen ısıtma, reaktörü çevreleyen boru fırın ile gerçekleştirildi. Reaksiyon ortamının sıcaklığı da reaktör içine alttan daldırılan bir NiCr / Ni çifti ile ölçüldü.

Kalsinasyon işlemlerinde pompadan beslenen hava uygun hızda reaktörün altından içeri verildi. Reaktörün üstünden akışkanlaştırma ortamı olan -50 +60 meşlik kum (15 g) ilave edildi. Akışkanlaştırma ortamının istenilen sıcaklığa gelmesinden sonra fosfat cevheri (1 g) ilave edildi ve istenilen kalsinasyon sürelerinden sonra reaktörden vakumla çekilerek siklonlarda toplandı. Kum elenerek ayrıldı. Kalan katı örneklerin kalsinasyon oranı Bölüm 2.3.1’de belirtilen şekilde belirlendi.

Karbondiyoksitinin etkisini incelemek için havaya değişik oranlarda CO<sub>2</sub> ilave edilerek reaktöre beslendi. Akışkanlaştırma ortamı olarak kullanılan -50 +60 meş kum önceden HCl çözeltisi ile kaynatıldı, yıkandı ve 900<sup>0</sup> C’ de iki saat bekletildi.

## **2.3.Kimyasal Analizler**

### **2.3.1.Kalsinasyon oranının belirlenmesi**

Kalsine olmuş örneklerden alınan 0,5000 g’lık tartımlar bir kroze içerisinde 900<sup>0</sup>C’de iki saat kızdırıldı. Ham örneklerin kızdırma kaybı ile bu kalsine örneklerin kızdırma kaybı arasındaki farktan faydalanarak kalsinasyon kesri x olarak gösterildi.

### **2.3.2.Fosfat Cevherinin Kimyasal Analizi**

#### **2.3.2.1.Fosfat Cevherinin Çözünmesi**

Çok ince toz haline getirilen fosfat cevheri, 105<sup>0</sup>C’de 1 saat kurutulduktan sonra yaklaşık 1 g hassas şekilde tartıldı. Bir beher içerisine alınıp üzerine katyon iyon değiştirici (Amberlit 120) ilave edildi ve kaynatıldı. Daha sonra G4 krozeden süzüldü. Katyonlardan arınmış bu çözeltide fosfat ve flor analizleri yapıldı. Katyon değiştiricide bağlanan katyonlar, seyreltik HCl ile yıkanarak çözeltilmeye alındı. Bu çözeltildede Fe<sup>+3</sup>, Al<sup>+3</sup>, Ca<sup>-2</sup>, Mg<sup>-2</sup> analizleri yapıldı.

### 2.3.2.2.Fosfat Cevherinde SiO<sub>2</sub> tayini

Toz haline getirilip kurutulmuş cevherden yaklaşık 1 g hassas şekilde tartıldı. Bir beher içerisine alınıp üzerine derişik HCl ilave edildi ve kaynatıldı. Çözelti kuruluğa kadar buharlaştırıldıktan sonra üzerine tekrar bir miktar derişik HCl ilave edilip iyice çözünmesi için kaynatıldı. Çözelti süzgeç kağıdından süzöldükten sonra; süzgeç kağıdı üzerinde kalan kalıntılar, süzgeç kağıdı ile birlikte alınıp sabit bir tartıma getirilmiş bir platin krozede 900<sup>0</sup>C 'de kızdırıldı ve tartım alındı. İki tartım arasındaki farktan SiO<sub>2</sub> miktarı bulundu [16].

### 2.3.2.3.Fosfat Cevherinde P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> tayini

Bu tayin için gravimetik yöntem kullanıldı. Bölüm 2.3.3.1'den elde edilen çözeltiden belli hacimde alınıp, üzerine bir miktar HNO<sub>3</sub> ilave edilerek az miktarda derişik NH<sub>3</sub> ile nötralleştirildi. Daha sonra 50<sup>0</sup>C'ye kadar ısıtılan çözeltiye 120 mL molibdat çözeltisi konuldu. 1 saat süreyle bu sıcaklıkta bekletilen karışım 4 saat dinlenmeye bırakıldı. Amonyum fosfomolibdat şeklindeki çökelek bir süzgeç kağıdından süzöldükten sonra 4-5 defa %5'lik amonyum nitrat çözeltisi ile yıkandı. Çökelek daha sonra 20 mL sitrik asit çözeltisi ile muamele edildi. İyice yıkanan çökelek HCl çözeltisi ile çözöndüröldükten sonra, çözeltiye 10 ml magnezya çözeltisi ve bazik oluncaya kadar NH<sub>3</sub> ilave edildi. Meydana gelen çökelek 1 gece olgunlaşmaya bırakıldıktan sonra kantitatif süzgeç kağıdından süzöldü, seyreltik amonyak çözeltisi ile yıkandı ve bir porselen krozede 1000<sup>0</sup>C'de yakılarak Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> halinde sabit tartıma getirildi ve bunun miktarından P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> hesaplandı [16].

### Fosfat Cevherinde Flor Tayini

Çözeltiden belirli hacimde alınıp üzerine özel kapsül içinde hazırlanmış flor reaktifi ilave edildikten sonra U.V. Spektrofotometresi ile flor miktarı tayin edildi [17].

### 2.3.2.4.Fosfat Cevherinde Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Tayini

Demir genellikle Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> olarak tayin edilir. İyon değiştiricinin rejenerasyonu ile elde edilen çözeltiden belli hacimde alındı ve çözeltinin pH'sı 2-2,5'a ayarlandı. İndikatör olarak 1 ml sülfosalisilik asiti kondu. Renk kırmızıdan sarıya dönene kadar 0,1 M Titriplex III ile titre edildi ve Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> miktarı hesaplandı [18].

1 mL 0,1 M Titriplex III = 7,984 mg Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

### 2.3.2.5.Fosfat Cevherinde Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Tayini

İyon değiştiricinin rejenerasyonu ile elde edilen çözeltiden belirli hacimde alındı. Üzerine 5-8 mL derişik HCl ilave edildi ve 200 mL'ye seyreltildi. Kaynatılarak NH<sub>3</sub> ile çöktürüldü. Çökmenin tam olabilmesi için çözeltiye 2 damla % 2'lik alkollü metil kırmızısı ilave edilip renk sarıya dönünceye kadar NH<sub>3</sub> ilave edildi. Sıcak halde süzöldü. Çökelek amonyum nitrat ile yıkandı. Sıcak su ile bir kaç kez yikanan çökelek süzgeç kağıdı ile beraber bir porselen krozede kül oluncaya kadar yakıldı. Daha sonra fırında 10 dakika kadar kızdırıldı ve sabit ağırlığa getirilerek tartım alındı. Bulunan miktar Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> miktarını vermektedir. Bu miktardan yukarıda elde ettiğimiz Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> miktarı çıkarılarak Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> miktarı bulundu [18].

### 2.3.2.6.Fosfat Cevherinde CaO ve MgO Tayini

İyon değiştiricinin rejenerasyonu ile elde edilen çözeltiden bir miktar alındı, üzerine 2 ml % 15'lik NaOH çözeltisi ve 0,2 mL de kalkon karboksilik asitin % 4'lük sulu çözeltisinden eklenip magnetik karıştırıcı ile devamlı karıştırılarak, 0,1 M Titripleks III çözeltisi ile renk pembe (menekşe) den maviye dönünceye kadar titre edildi ve CaO miktarı hesaplandı.

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

Titrasyondan sonra çözeltiye 1 ml perhidrol ilave edildi ve çözeltinin rengi tamamen kayboluncaya kadar buhar banyosu üzerinde ısıtıldı. Teşekköl eden magnezyum hidroksit çökeltisi klorür asiti ilavesi ile çözüldü. 1 adet indikatör puffer tableti ve 1-2 mL'de amonyak çözeltisi ilave ettikten sonra Titripleks III çözeltisi ile renk kırmızıdan yeşile dönünceye kadar titre edildi ve MgO miktarı hesaplandı [18].

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

### 2.3.2.7.Fosfat Cevherinde CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub> gazını NaOH içerisine süpürmesi için azot gazı beslendi. Çıkış borusuna, seri olarak bağlanmış içerisinde konsantrasyonu belli NaOH çözeltisinden belirli hacimlerde doldurulmuş iki

gaz yıkama şisesi bağlandı. Deneye başlamadan önce azot gazı sistemden sürekli geçirildi. Balon ısıtıcı üzerine konulup, alttan ısıtılırken ayırma hunisinden damla damla HCl ilave edilerek fosfat cevheri çözüldü. Cevher çözülürken çıkan CO<sub>2</sub> gazı azot gazı ile beraber gaz yıkama şişeleri içinden geçirilerek NaOH çözeltisi içerisinde Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ve NaHCO<sub>3</sub> şeklinde tutulması sağlandı. Cevher tamamen çözüldükten sonra gaz yıkama şişeleri içinde bulunan çözeltiler alınıp belli bir hacime tamamlandı. Ondan alınan bir miktar çözelti üzerine 1-2 damla metil oranj ilave edilerek renk kırmızı oluncaya kadar 0,1 N HCl ile titre edildi. Hesapla NaHCO<sub>3</sub> ve Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> miktarı üzerinden CO<sub>2</sub> miktarı bulundu [17].

#### **2.3.2.8.Fosfat Cevherinde Kızdırma Kaybı**

Toz haline getirilip kurutulan fosfat cevherinden yaklaşık 1 g hassas şekilde tartılıp bir porselen kroze konuldu. Porselen kroze kül fırını içine yerleştirildi ve fırın 900<sup>0</sup>C'ye ısıtıldı. 900<sup>0</sup>C'ye geldikten sonra yaklaşık 2 saat bekletildi ve fırından çıkarılıp tartım alındı. İlk ve son tartım farkından kızdırma kaybı hesaplandı [17].



### 3.DENEL KISIM

Sunulan bu çalışmada gaz akış hızı, sıcaklık, tane boyutu, kalsinasyon süresi ve gaz bileşimi parametrelerinin kalkerli fosfat kayasının kalsinasyonu üzerine olan etkileri araştırıldı.

#### 3.1.Gaz Akış Hızının Etkisi

Karbonatlı fosfat cevherinin, sabit sıcaklıkta, kalsinasyonu üzerine gaz akış hızının etkisini belirlemek amacı ile 800°C’de –35 +45 meş aralığındaki örnekler işleme tabi tutuldu. Burada genelde direkt ısıtmada kullanılan fırınlardaki gaz atmosferine uygun %15 CO<sub>2</sub> içeren sentetik CO<sub>2</sub>-hava karışımı kullanıldı. İlk önce deneysel olarak minimum akışkanlaşma hızı için deneyler yapıldı ve 8,25 cm/s minimum akışkanlaşma hızı olarak tayin edildi. Deneylerde bu minimum akışkanlaşma hızının 1, 2, 4, 6, 8 ve 10 katı olan 8,25 cm/s, 16,5 cm/s, 33 cm/s, 49,5 cm/s, 66 cm/s, 82,5 cm/s’lik hızlar kullanıldığı deneylerde farklı reaksiyon süreleri sonunda elde edilen veriler Tablo – 3.1’de gösterilerek Şekil 3.1’de grafik edildi. Şekilden görüldüğü gibi 33 cm/s’lik hızda dahil olmak üzere düşük hızlarda dönüşüm yavaş olmaktadır. 49,5 cm/s’lik ve daha yüksek hızlarda dönüşüm hem daha fazladır ve hem de süre geçtikçe birbirleri arasındaki fark azalarak 4 dakikalık süre civarında aynı değere ulaşmaktadır. Elde edilen bu sonuçlara göre daha sonraki denemelerde 49,5 cm/s’lik sabit akış hızında çalışmaya karar verildi.

#### 3.2.Sıcaklığın Etkisi

Sabit 49,5 cm/s’lik hava akış hızında karbonatlı fosfat cevherinin kalsinasyonu üzerine sıcaklığın etkisini görmek amacıyla –35 +45 meş aralığındaki tanecikler 700, 750, 800, 850 °C’lik sıcaklıklarda değişik zamanlarda işleme sokuldu. Kalsinasyon sonuçları Tablo 3.2’de verilip, Şekil 3.2’de grafik edildi. Şekildeki eğriler incelendiğinde kalsinasyon hızının sıcaklığa karşı duyarlı olduğu ve artan sıcaklıkla hem bozunma hızının ve hem de erişilebilen maksimum dönüşüm oranının arttığı gözlemlendi. Hemen hemen bütün sıcaklıklarda artan sıcaklıkla keskinleşen ve kısa zaman aralıklarına kayan büküm noktaları göze çarpılmaktadır. Büküm noktalarına kadar hızlı ve sıcaklığa karşı daha duyarlı olan bozunma olayı, büküm noktalarından sonra hem yavaşlamakta ve hem

de sıcaklığa karşı daha az duyarlı olmaktadır. Deney de kullanılan en yüksek sıcaklık olan 850°C'de bozunma olayı yaklaşık 8. dakikadan sonra tamamlanmakta ve %100 dönüşüme ulaşılmaktadır.

### 3.3.Tane Boyutunun Etkisi

750 °C'lik sabit sıcaklıkta ve 49,5 cm/s'lik sabit hava hızında cevherin kalsinasyonu üzerine tane boyutunun etkisini belirleyebilmek için -18 +25, -25 +35, -35 +45, -45 +60 meş aralığında sınıflandırılmış örneklerde deneyler yapıldı. Sonuçlar Tablo 3.3.'de gösterildi ve Şekil 3.3.'de grafik edildi. Grafikten kalsinasyon hızının tane boyutuna bağımlı olduğu ve tane boyutunun küçülmesi ile bozunma hızının ve erişilen maksimum dönüşüm oranının arttıkları görülmektedir. Yine burda da bir önceki deneylerde görülen büküm bölgeleri göze çarpmaktadır. Bu bölgelere kadar hızla ilerleyen reaksiyon bu bölgede yavaşlamakta ve daha sonra paralel sayılabilecek doğrular oluşturmaktadır.

### 3.4.Gaz Bileşiminin Etkisi

Fırın gazlarında bulunan yanma ürünü CO<sub>2</sub>'nin etkisini gözlemek amacı ile iki sıcaklıkta (750 ve 800 °C) -35 +45 meş aralığındaki örnekleri değişik oranlarda CO<sub>2</sub> içeren 49,5 cm/s'lik hava akış hızında kalsinasyonu zamana karşı incelendi. CO<sub>2</sub> oranı % 2, 4, 8, 15 içerecek şekilde düzenlendi. Tablo 3.4 ve Şekil 3.4. 750 °C'deki Tablo 3.5. ve Şekil 3.5.'de 800 °C'deki CO<sub>2</sub> konsantrasyonunun etkilerini göstermektedir.

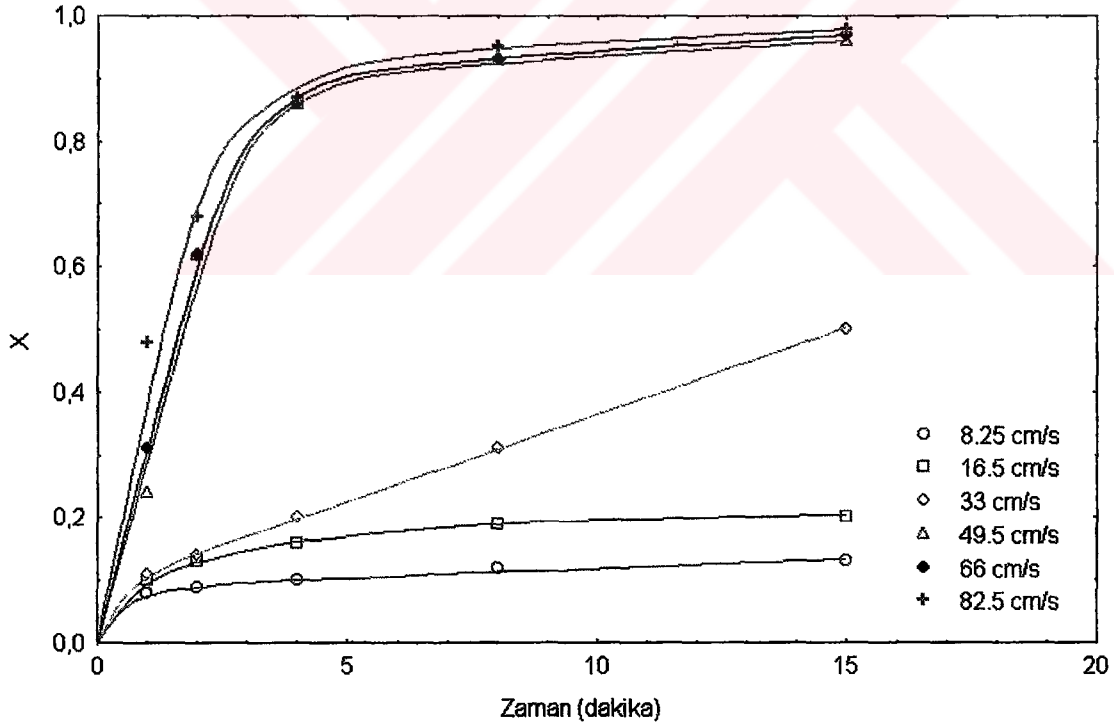
Şekil 3.4.'de CO<sub>2</sub> oranının artması ile dönüşüm hızlarının azaldığı görülmektedir. %0, %2, %4 CO<sub>2</sub> içeren ortamlardaki kalsinasyonlarda başlangıçta bozunma hızlı ve farklı olmasına rağmen ilerleyen sürelerde hem yavaşlamakta ve hem de birbirlerine yaklaşmaktadırlar. %8 ve %15 CO<sub>2</sub> içeren ortamlardaki kalsinasyon çok yavaş yürümekte ve elde edilen maksimum dönüşüm oranları, diğer gruba nazaran çok düşük olmaktadır. 800°C'deki gidiş (Şekil 3.5.) 750°C'dekinden oldukça farklı görünmektedir. Başlangıçta, CO<sub>2</sub> konsantrasyonunun artması ile azalan dönüşümler sürenin ilerlemesi ile birbirine yaklaşmakta ve 8 dakikadan sonra fazla bir farklılık göstermemektedirler. 750 °C'de görülen dönüşümdeki farklılık %8 ve daha fazla CO<sub>2</sub> içeren ortamdaki farklı bozunma burada ortaya çıkmamıştır. Bu farkı açıklamak amacı ile %8 CO<sub>2</sub> içeren ortamda değişik sıcaklıklarda deneyler yapılmış ve sonuçlar Tablo 3.6.'da sunulmuş ve

Şekil 3.6.'da grafik haline getirilmiştir. İlgili şekilden görüldüğü gibi %8 CO<sub>2</sub>'li ortamda 700 °C'de dönüşümün başladığı ve devam ettiği imajı mevcuttur. Fakat 800 ve 850°C'de, hem dönüşüm hızı ve hem de ulaşılabilen maksimum dönüşüm artmıştır. 750°C ile 800°C arasında dönüşüm hızı ve miktarı bakımından önemli farklar görülmektedir.



Tablo 3.1 Değişik Gaz Akış Hızlarının Kalsinasyon Üzerine Etkisi (800 °C Sıcaklık ve -35 +45 meş Cevher Tane Boyutu)

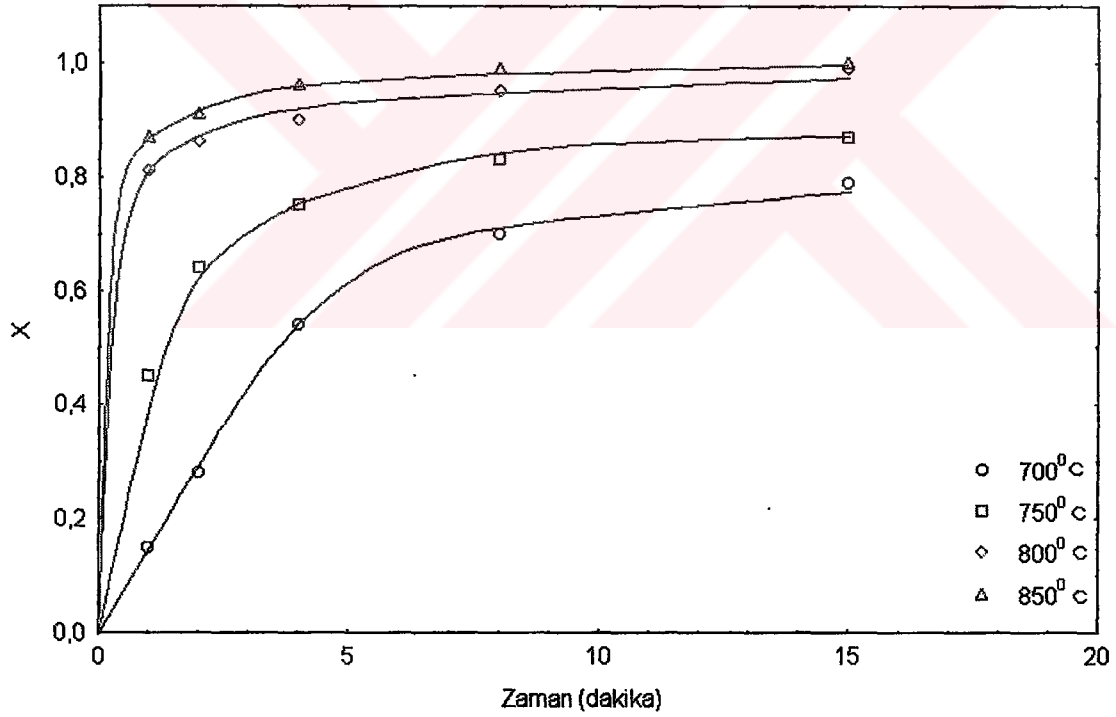
| Zaman (Dakika) ⇒<br>Akış Hızı (cm/s) ↓ | Dönüşüm (x) |      |      |      |      |
|--|-------------|------|------|------|------|
|  | 1           | 2    | 4    | 8    | 15   |
| 8,25                                   | 0,08        | 0,09 | 0,10 | 0,12 | 0,13 |
| 16,50                                  | 0,10        | 0,13 | 0,16 | 0,19 | 0,20 |
| 33,00                                  | 0,11        | 0,14 | 0,20 | 0,31 | 0,50 |
| 49,50                                  | 0,24        | 0,62 | 0,86 | 0,93 | 0,96 |
| 66,00                                  | 0,31        | 0,62 | 0,86 | 0,93 | 0,97 |
| 82,50                                  | 0,48        | 0,68 | 0,87 | 0,95 | 0,98 |



Şekil 3.1.800 °C sıcaklığında -35 +45 meş Aralığındaki Taneciklerin Kalsinasyonu Üzerine Sürenin Bir Fonksiyonu olarak Gaz Akış Hızının Etkisi .

Tablo 3.2. Sıcaklığın Kalsinasyon Üzerine Etkisinin İncelenmesi (-35 +45 meş Cevher Tane Boyutu 49,5 cm/s Akış Hızında)

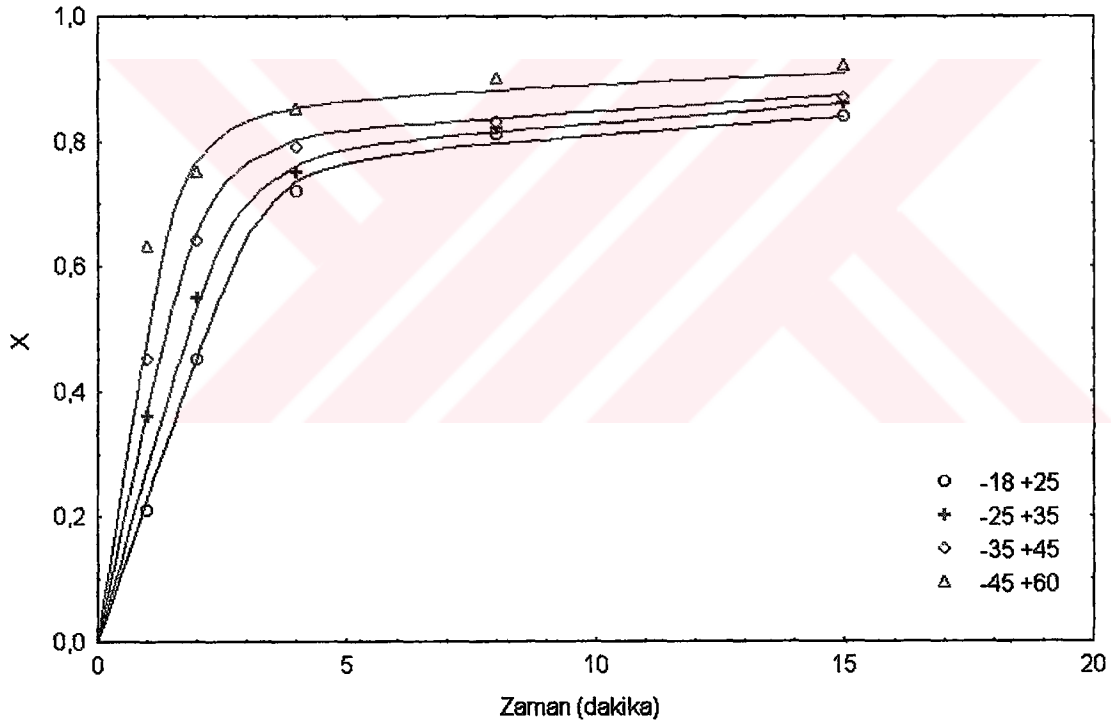
| Zaman (Dakika) ⇒<br>Sıcaklık (°C) ↓ | Dönüşüm (x) |      |      |      |      |
|-------------------------------------|-------------|------|------|------|------|
|                                     | 1           | 2    | 4    | 8    | 15   |
| 700                                 | 0,15        | 0,28 | 0,54 | 0,70 | 0,79 |
| 750                                 | 0,45        | 0,64 | 0,75 | 0,83 | 0,87 |
| 800                                 | 0,81        | 0,86 | 0,90 | 0,95 | 0,99 |
| 850                                 | 0,87        | 0,91 | 0,96 | 0,99 | 1,00 |



Şekil 3.2. -35 +45 meş Aralığındaki Taneciklerin Kalsinasyonu Üzerine Zamanın Bir Fonksiyonu Olarak Sıcaklığın Etkisi

Tablo 3.3. Tane Boyutunun Kalsinasyon Üzerine Etkisinin İncelenmesi (750 °C, 49,5 cm/s Akış Hızında)

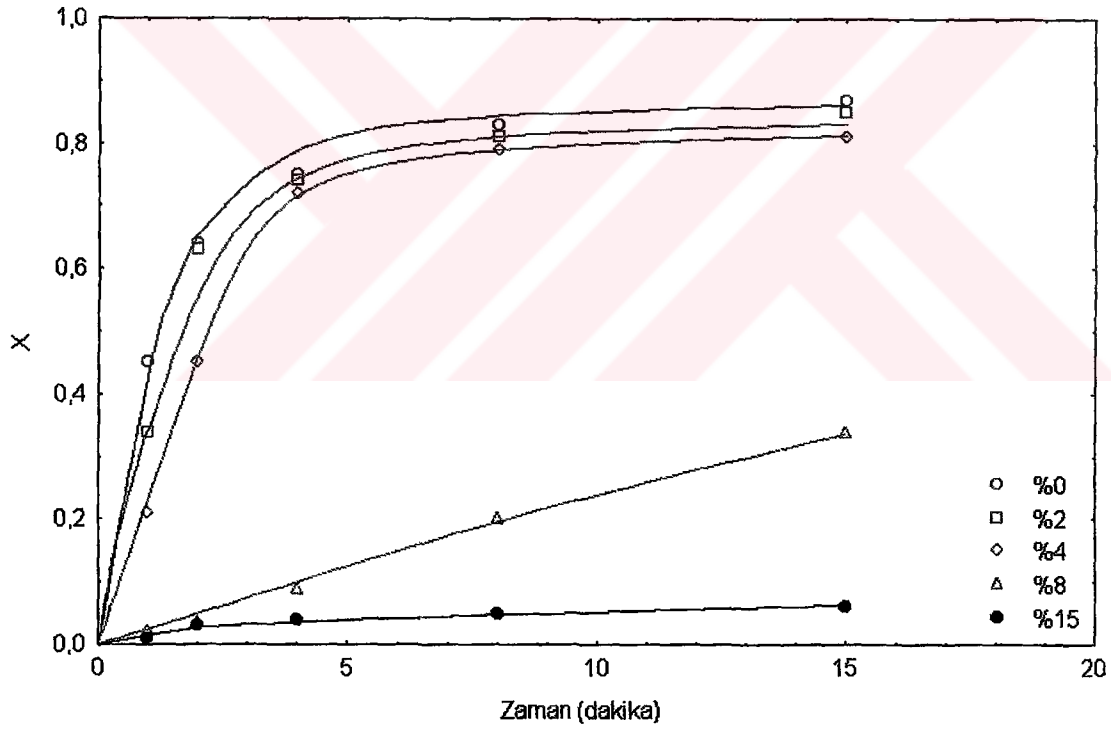
| Zaman (Dakika) ⇒    | Dönüşüm (x) |      |      |      |      |
|---------------------|-------------|------|------|------|------|
|                     | 1           | 2    | 4    | 8    | 15   |
| Tane Boyutu (Meş) ↓ |             |      |      |      |      |
| -18 +25             | 0,21        | 0,45 | 0,72 | 0,81 | 0,84 |
| -25 +35             | 0,36        | 0,55 | 0,75 | 0,82 | 0,86 |
| -35 +45             | 0,45        | 0,64 | 0,79 | 0,83 | 0,87 |
| -45 +60             | 0,63        | 0,75 | 0,85 | 0,90 | 0,92 |



Şekil 3.3. 750 °C'de 49,5 cm/s Akış Hızında Farklı Tane Boyutlarının Kalsinasyona Etkisi

Tablo 3.4. %0, 2, 4, 8, 15 CO<sub>2</sub> Oranlarının Kalsinasyon Üzerine Etkisinin İncelenmesi (750 °C'de, 49,5 cm/s Akış hızında ve -35 +45 meş Cevher Tane Boyutunda)

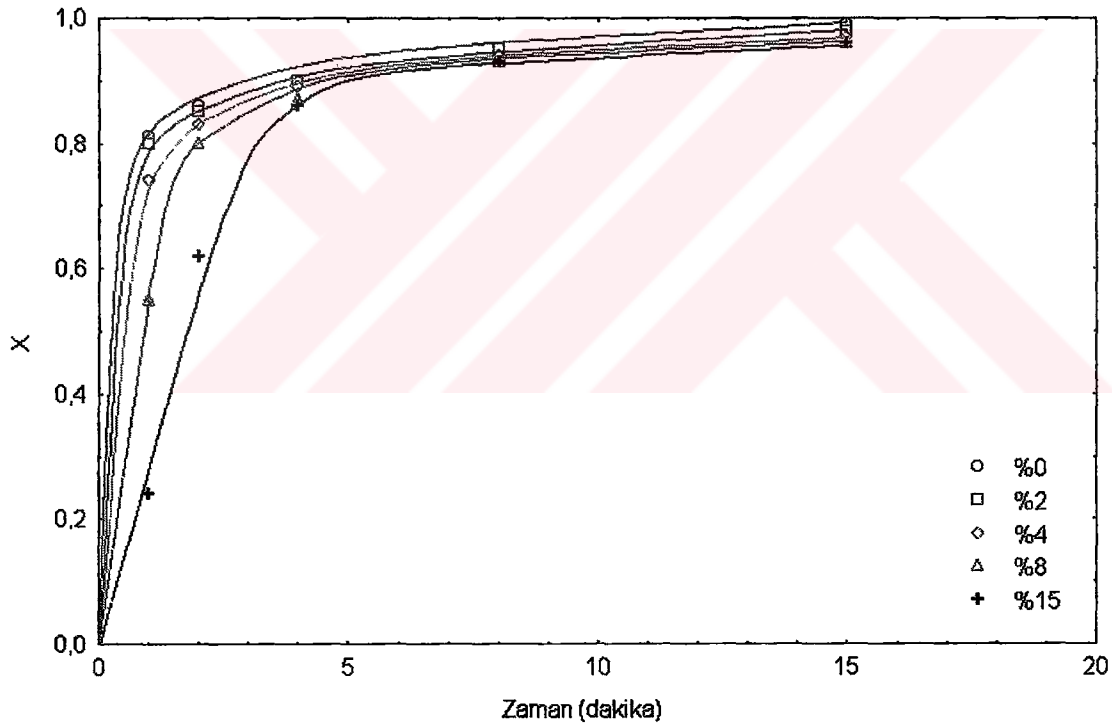
| Zaman (Dakika) ⇒<br>%CO <sub>2</sub> ↓ | Dönüşüm (x) |      |      |      |      |
|--|-------------|------|------|------|------|
|  | 1           | 2    | 4    | 8    | 15   |
| 0                                      | 0,45        | 0,64 | 0,75 | 0,83 | 0,87 |
| 2                                      | 0,34        | 0,63 | 0,74 | 0,81 | 0,85 |
| 4                                      | 0,21        | 0,45 | 0,72 | 0,79 | 0,81 |
| 8                                      | 0,02        | 0,04 | 0,09 | 0,20 | 0,34 |
| 15                                     | 0,01        | 0,03 | 0,04 | 0,05 | 0,06 |



Şekil 3.4. 750 C'de, 49,5 cm/s Akış Hızında, -35 +45 meş Cevher Tane Boyutunda CO<sub>2</sub> Konsantrasyonunun Kalsinasyona Etkisi.

Tablo 3.5. %0, 2, 4, 8, 15 CO<sub>2</sub> Oranlarının Kalsinasyon Üzerine Etkisinin İncelenmesi  
(800 °C'de 49,5 cm/s Akış Hızında, -35 +45 meş Cevher Tane Boyutunda)

| Zaman (Dakika) ⇒<br>%CO <sub>2</sub> ↓ | Dönüşüm (x) |      |      |      |      |
|--|-------------|------|------|------|------|
|  | 1           | 2    | 4    | 8    | 15   |
| 0                                      | 0,81        | 0,86 | 0,90 | 0,95 | 0,99 |
| 2                                      | 0,80        | 0,85 | 0,90 | 0,95 | 0,98 |
| 4                                      | 0,74        | 0,83 | 0,89 | 0,94 | 0,97 |
| 8                                      | 0,55        | 0,80 | 0,87 | 0,93 | 0,96 |
| 15                                     | 0,24        | 0,62 | 0,86 | 0,93 | 0,96 |

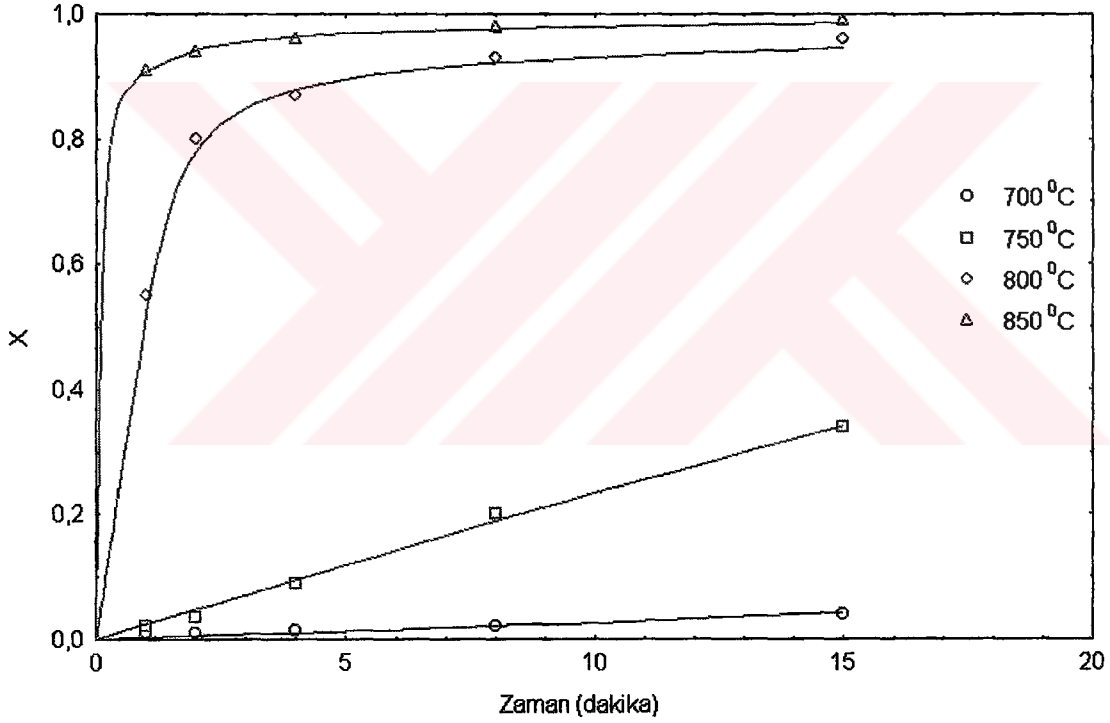


Şekil 3.5. 800 °C'de 49,5 cm/s Akış Hızında, -35 +45 meş Cevher Tane Boyutunda CO<sub>2</sub> Konsantrasyonunun Kalsinasyon Üzerine Etkisi



Tablo 3.6. % 8 CO<sub>2</sub>'li Ortamda Kalsinasyonun Sıcaklıkla Değişimi (49,5 cm/s Akış Hızında, -35 +45 meş Cevher Tane Boyutunda)

| Zaman (Dakika) ⇒ | Dönüşüm (x) |      |      |      |      |
|------------------|-------------|------|------|------|------|
|                  | 1           | 2    | 4    | 8    | 15   |
| Sıcaklık (°C) ↓  |             |      |      |      |      |
| 700              | 0,01        | 0,01 | 0,02 | 0,02 | 0,04 |
| 750              | 0,02        | 0,04 | 0,09 | 0,20 | 0,34 |
| 800              | 0,55        | 0,80 | 0,87 | 0,93 | 0,96 |
| 850              | 0,91        | 0,94 | 0,96 | 0,98 | 0,99 |



Şekil 3.6. 49,5 cm/s Akış Hızında, -35 +45 meş Cevher Tane Boyutunda ve %8 CO<sub>2</sub>'li CO<sub>2</sub> Konsantrasyonunda Sıcaklığın Kalsinasyon Üzerine Etkisi

## 4.TARTIŞMA

### Gaz Akış Hızının Etkisi

Bir katı tanecik bir akışkan ile temasa getirildiğinde katının yüzeyi durgun akışkandan oluşmuş bir film ile örtülür. Buna Nernst sınır tabakası denilir. Bu kavram tüm gaz-katı, sıvı-katı gibi heterojen sistemlerde fazlar arasındaki transfer olaylarını ve bu fazlar arasındaki reaksiyonları açıklamada kullanılır. Taneciklerin yüzeyinde böyle bir durgun tabakanın varlığı ısı ve kütle transferi gibi taşınım olaylarını zorlaştırmakta, diğer bir ifade ile taşınımına karşı direnç oluşturmaktadır. Taşınım olaylarında bu tabakanın kalınlığı arttıkça direnç te artmaktadır. Akışkan-katı reaksiyonlarında akışkan ile katı arasındaki rölatif hız arttığında bu tabakanın kalınlığı ve direnci azalmaktadır [19].

Akış hızının kalsinasyon üzerine etkisinin gösterildiği Şekil 3.1.'de gaz akış hızının artması ile bozunma hızının arttığı görülmektedir. Reaksiyonun başlangıç aşamalarında gaz akış hızı dönüşüm hızını çok belirgin bir şekilde etkilemektedir. Bu durum, gaz akış hızının artmasıyla taşınım olayına karşı olan gaz film direncinin azalması ile açıklanabilir. Her gaz akış hızı için, ilerleyen dönüşümlerde eğriler üzerinde büküm noktaları ortaya çıkmakta bu noktalardan sonra da gaz akış hızının dönüşüm üzerine etkisi azalmaktadır. Buna göre kalsinasyon olayının bu deneyin yürütüldüğü şartlarda büküm noktalarına kadar akışkan filminden taşınım kontrollü bir mekanizmaya göre yürüdüğü söylenebilir. 49,5cm/s'lik akışkan hızından sonra dönüşüm oranları birbirine yaklaşmakta ve sürenin ilerlemesi ile bu fark ortadan kalkmaktadır. 82,5 cm/s'den daha yüksek akış hızları taneciklerin dışarı taşınmasından dolayı uygulanamamıştır. Daha sonraki deneylerde film tabakasının direncinin yaklaşık sabit değere ulaştığı ilk hız olan 49,5 cm/s'lik akış hızı sabit hız olarak kullanılmıştır.

### Sıcaklığın Etkisi

Hava atmosferinde yapılan deneylere ait Şekil 3.2.'den bütün sıcaklıklarda büküm noktalarına kadar olan aralıkta bozunmanın sıcaklığa karşı çok duyarlı olduğu görülmektedir. Fakat bu duyarlılık sıcaklığın artışı ile azalmaktadır. Bu gidişe göre başlangıçta bozunma olayının kimyasal değil taşınım kontrollü olduğunu düşünmek mümkündür [19,20].

Büküm noktalarından sonra dönüşüm çok yavaş olarak değişmektedir. Bu durum, reaksiyonun belli ölçüde ilerleyişinden sonra yeni ve daha güçlü bir direncin ortaya çıkması ile açıklanabilir. Dönüşümdeki bu yavaşlama, tanecik çevresinde oluşan katı reaksiyon ürününün kalınlaştığını ima etmektedir. Çünkü bu ürün tabakası, reaksiyon ilerledikçe kalınlaşmakta ve direnci de buna bağlı olarak artmaktadır [21].

### **Tane Boyutunun Etkisi**

Tane boyutunun etkisinin gösterildiği Şekil 3.3.'de, tane boyutunun küçülmesi ile, yani yüzey alanının artması ile, bozunma hızı da artmaktadır. Bu verilere göre, bozunma olayının ara yüzeyde gerçekleştiği yani büzülen çekirdek modeline göre yürüdüğü söylenebilir[20]. Eğer bozunma homojen reaksiyon modeline uygun şekilde yürümüş olsaydı tane boyutunun bu derecede belirgin şekilde etkili olmaması beklenirdi [22].

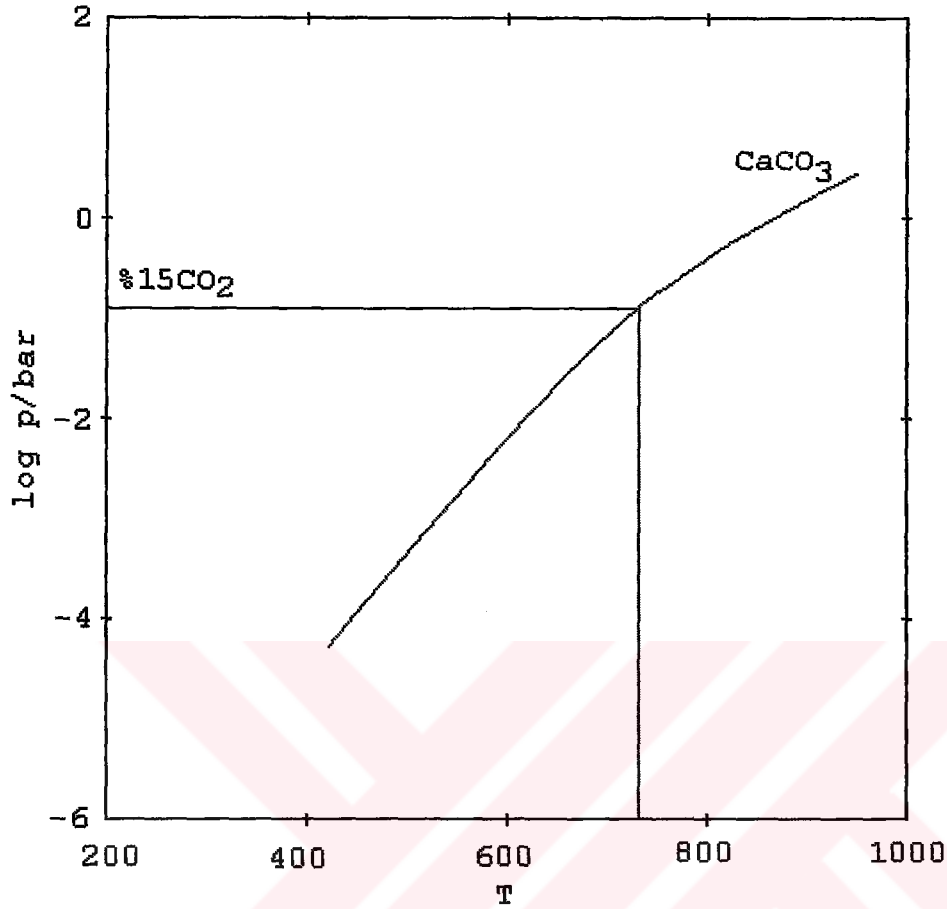
Bütün tane boyutlarında artan zamanla dönüşüm büküm noktaları göstermektedir. Büküm noktalarından sonra dönüşümler azalmaktadır. Büküm noktaları ve ulaşılan maksimum dönüşüm büyük boyutlu taneciklerde daha düşüktür. Bu da büyük boyutlu taneciklerde ürün tabakasının daha düşük dönüşüm oranlarında daha fazla kalınlaşp taşınım olaylarını yavaşlatmasına dayandırılabilir.

### **Gaz Bileşiminin Etkisi**

Teknolojik uygulamalarda kalsinasyon direkt ısıtmanın uygulandığı fırınlarda yapılır. Fırın içinde katı, doğrudan yakıtların yanması sonucunda oluşan gazlarla temastadır. Bu yanma ürünü gazlardan CO<sub>2</sub>, kalsinasyon olayını direkt etkiler. Çünkü kalsitin bozunma reaksiyonu bir denge reaksiyonudur ve gaz ürünü olarak CO<sub>2</sub> açığa çıkar.Bozunma reaksiyonu



şeklinde gösterilir. Bu reaksiyona göre, her bir sıcaklıkta, katı faz üzerinde belli bir CO<sub>2</sub> basıncı mevcut olmalıdır. Şekil 4.1 bu denge basıncını sıcaklığa bağlı olarak göstermektedir. 750<sup>0</sup> C'de değişik oranlarda CO<sub>2</sub> içeren gaz ortamlarındaki kalsinasyonun yürüyüşü incelendiğinde %15 CO<sub>2</sub> içeren ortamda kalsinasyonun



Tablo 4.1. CO<sub>2</sub> Denge Basıncının Sıcaklık ile değişimi

pratikçe yürümediği görülmektedir. Bu CO<sub>2</sub> oranı, denge eğrisindeki (Şekil 4.1) ilgili sıcaklığa ait denge basıncının yaklaşık aynıdır. Yani bu şartlarda reaksiyon dengede olup, yürümemektedir. Düşen CO<sub>2</sub> oranıyla reaksiyon hızlanmaktadır. Buna göre, reaksiyonun ilerleyişi, fazlar arasındaki CO<sub>2</sub> konsantrasyon farkının artışıyla arttığını göstermektedir. Başlangıç dönüştürmelerinde bu durum net bir şekilde görülüyor. Fakat reaksiyonun ilerlemesiyle, yani dönüştürmenin artmasıyla kalsinasyon oranları arasındaki fark azalmaktadır.

800<sup>0</sup> C deki değişik CO<sub>2</sub>'li ortamlarda yapılan deneyler (Şekil3.5) hemen hemen bütün şartlarda başlangıçta CO<sub>2</sub>'in basıncının azalmasıyla artan hızlarda ilerleyen reaksiyonu göstermektedir. Bu şartlarda çok yavaş yürüyen bir kalsinasyon ortaya çıkmamıştır. Çünkü 800<sup>0</sup>C 'deki denge CO<sub>2</sub> basıncı %15 CO<sub>2</sub> içeren havadaki CO<sub>2</sub>' nin basıncının

çok üzerindedir. Hemen hemen bütün CO<sub>2</sub> basınçlarında yine belirgin bir dönüm noktası görülmektedir. Başlangıçtan dönüm noktasına kadar olan dönüşüm hızları CO<sub>2</sub>'nin konsantrasyonunun artmasıyla azalmaktadır. Burada reaksiyonun gaz filminden transfer kontrollü basamakla yürüdüğü bir belirtisi olarak bu olay açıklanabilir. Çünkü gaz filmi içindeki transfer olayı difüzyonla yürür ve difüzyon hızı fazlar arasındaki konsantrasyon farkıyla orantılıdır [20].

Büküm noktalarından sonra hemen hemen bütün CO<sub>2</sub> basınçlarında dönüşümlerin eşit olması reaksiyonun aynı dirençle karşılaştığını göstermektedir. Buda yine diğer etkilerde gözlenen katı ürün tabakasının varlığı ile açıklanabilir. Belli bir ürün tabakası kalınlığından sonra CO<sub>2</sub>'nin dışarı doğru akışı zorlaştığından ve CO<sub>2</sub> denge basıncının bu şartlarda bütün örneklerde aynı oluşundan ve dış basıncının bu kalın tabaka içerisine etkisi olmayışından bütün örneklerde benzer dönüşüme ulaşılmıştır. Şekil 3.6 daki sonuçlar denge olayını daha da belirginleştirmektedir. 700<sup>0</sup> C' de kalsitin denge basıncı %8'lik CO<sub>2</sub>'ninkinden daha azdır. Bu yüzden, 700<sup>0</sup> C'de reaksiyon pratikçe yürümektedir. Fakat artan sıcaklıkla yüzey CO<sub>2</sub> basıncının artışı reaksiyonun yürütücü gücü olarak ortaya çıkmaktadır.

### **Reaksiyonun Modellemesi**

Kalsitin termal bozunma reaksiyonu (6) ifadesiyle verilmiştir. Bu çalışmada, kalsinasyon sonucunda katının boyutunda bir değişiklik olmamıştır. Reaksiyon sonucunda elde edilen katının gözenekliliği artmaktadır [11,14]. Bunların dışında tane boyutunda küçülmeyle dönüşümün artmış olduğunda bu çalışmada gözlenmiştir (Şekil 3.3.). Bütün bunlar kalsinasyonun büzülen çekirdek modeline göre yürümekte olduğu kanısını vermektedir [20]. Bu modelde; katı, ilerleyen reaksiyonla katı bir ürün tabakası oluşturur ve bu yüzden, iç tarafta reaksiyona girmemiş katıdan oluşan büzülen bir çekirdekten söz edilir. Katı ürün tabakası, genelde, kül filmi olarak isimlendirilir. Kalsinasyon olayında aşağıdaki adımların seri halde mevcut olduğu düşünülebilir:

1. Gaz filmi içinden ısı transferi
2. Kül filmi içinden ısı transferi
3. CaCO<sub>3</sub>, CaO ara yüzeyinde CO<sub>2</sub>'in oluşumu
4. Gözenekli kül filmi içerisinden CO<sub>2</sub>'nin geri difüzyonu

### 5. Gaz filminden CO<sub>2</sub>'nin anagaz ortamına difüzyonu

Bu adımlardan en yavaş yürüyenin tüm reaksiyon hızını kontrol ettiği kabul edilmektedir [20]. Kül filminin oluştuğu reaksiyona girmemiş çekirdek modeline göre, akışkan filminden ısı veya kütle transfer kontrollü, reaksiyona girmemiş çekirdek yüzeyinde kimyasal reaksiyon kontrollü ve kül filminden difüzyon kontrollü haller için dönüşüm zaman ilişkileri sırasıyla aşağıdaki bağıntılarla tarif edilir [20-23].

$$k.t = X \quad (7)$$

$$k.t = 1 - (1 - X)^{1/3} \quad (8)$$

$$k.t = 1 - 3 \cdot (1 - X)^{2/3} + 2 \cdot (1 - X) \quad (9)$$

Bu bağıntılarda k, t ve X, sırasıyla, görünür hız sabitini, reaksiyon süresini ve dönüşüm kesrini göstermektedir.

Kalsinasyon olayında sıcaklığın incelendiği deneylerden elde edilen veriler bu ilişkilerde kullanıldı. Tüm deneylerde elde edilen dönüşüm-zaman eğrilerinde oldukça belirgin büküm noktaları gözlenmişti. Büküm noktalarına kadar olan aralıklarda (7) bağıntısının geçerli olduğu görülmektedir. Şekil 3.2'deki herbir sıcaklığa ait eğrinin başlangıç eğimlerinden görünür hız sabitleri bulundu. (Tablo 4.1) ve elde edilen değerlerin Arrhenius ifadesine göre hesaplanmış grafiği çizildi. (Şekil 4.2)

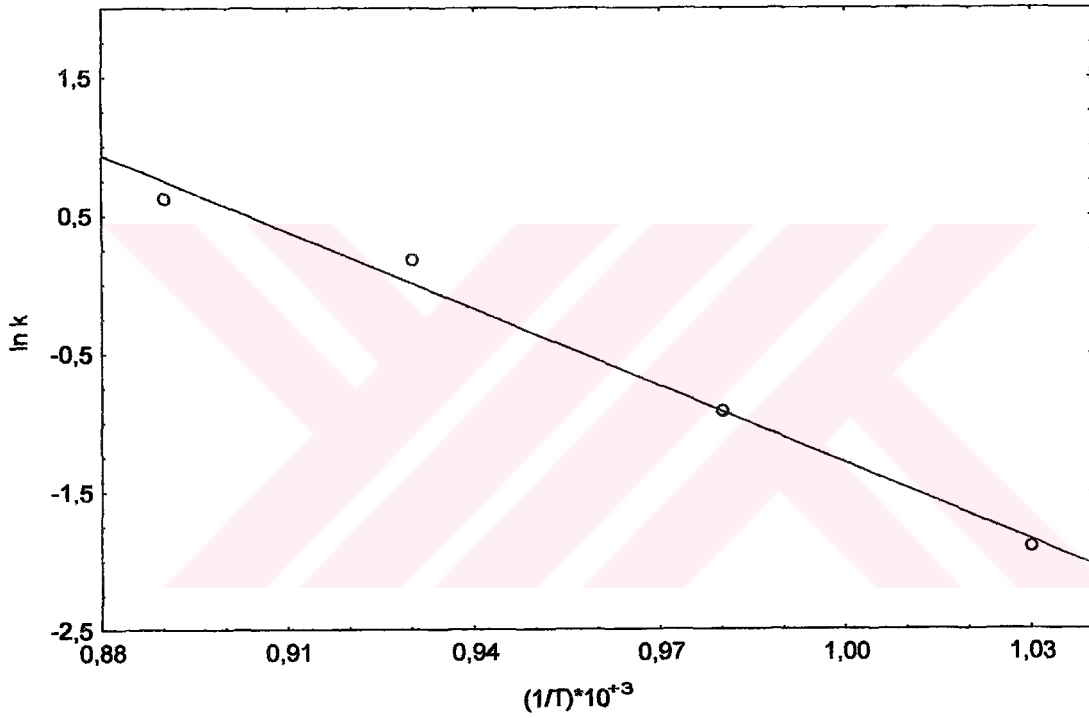
$$k = A \cdot e^{-E_a/RT} \quad (10)$$

şeklinde gösterilen Arrhenius ifadesine göre, Arrhenius sabit A ve aktivasyon enerjisi E<sub>a</sub> hesaplandı. Sonuçta A=17,28 (dak<sup>-1</sup>) E<sub>a</sub>= 154 kJ/mol olarak bulundu.

Bu aktivasyon enerjisi gaz filminden transfer kontrollü mekanizmayı doğrulamaktadır. Ancak; dönüşüm-zaman ilişkisinden, bu olayda ısı ve kütle transferlerinin hangisinin etkin olduğu anlaşılamaz. Bu çalışmada olduğu gibi, katı ürünün oluştuğu gaz-katı reaksiyonlarında katı ürün içerisinde kütle transfer direncinin gaz filminden olan kütle transfer direncinden çok daha büyük olduğu bilinmektedir (20). Bu sebeple; bu olayda gaz filminden kütle transferinin değil, gaz filminden ısı transferinin hız belirleyici basamak olması beklenir [24-25].

Tablo 4.1. Şekil 3.2.'deki Verileri Kullanarak Akışkan Filminden Isı veya Kütle Transfer Reaksiyon Kontrollü Mekanizmanın Aktivasyon Enerjisinin Bulunması İçin Gerekli Hız Sabiti Sıcaklık İlişkileri

| k    | Ln k   | T (°K)  | (1/T)*10 <sup>+3</sup> |
|------|--------|---------|------------------------|
| 0,15 | -1,900 | 973,15  | 1,03                   |
| 0,4  | -0,916 | 1023,15 | 0,98                   |
| 1,2  | 0,182  | 1073,15 | 0,93                   |
| 1,87 | 0,626  | 1123,15 | 0,89                   |



Şekil 4.2. 1/T'ye Karşı ln k Değerlerinin Çizimi

Diğer yandan Şekil 3.2' deki eğrilerin büküm noktalarından sonraki değerlerin kimyasal reaksiyon kontrollü veya kül filminden kütle transfer kontrollü mekanizmaya uyup uymadığını tespit etmek için ilgili değerlerden gerekli veriler hazırlanmış ve sırasıyla Tablo 4.2 ve Tablo 4.3' de verilmiştir. Bu tablolardan elde edilen veriler Şekil 4.3 ve 4.4'de grafik halinde verilmiştir. Eğimlerden lineer regresyon analiz yöntemiyle görünür hız sabitleri tespit edilmiş sonuçlar Tablo 4.4 ve Tablo 4.5'de gösterilmiştir. Korelasyon katsayıları her iki halde aşağı yukarı birbirine yakındır. Bu tablolardaki değerlerden Şekil 4.5 ve Şekil 4.6'daki grafikler elde edilmiştir. Arrhenius ilişkisine ait bu grafiklerden kimyasal reaksiyon kontrollü hal için;

$$A = 1,377 \text{ dak}^{-1}$$

$$E_a = 45,65 \text{ kJ/mol}$$

Kül filminde kütle transfer kontrollü mekanizma için;

$$A = 0,379 \text{ dak}^{-1}$$

$$E_a = 28,74 \text{ kJ/mol}$$

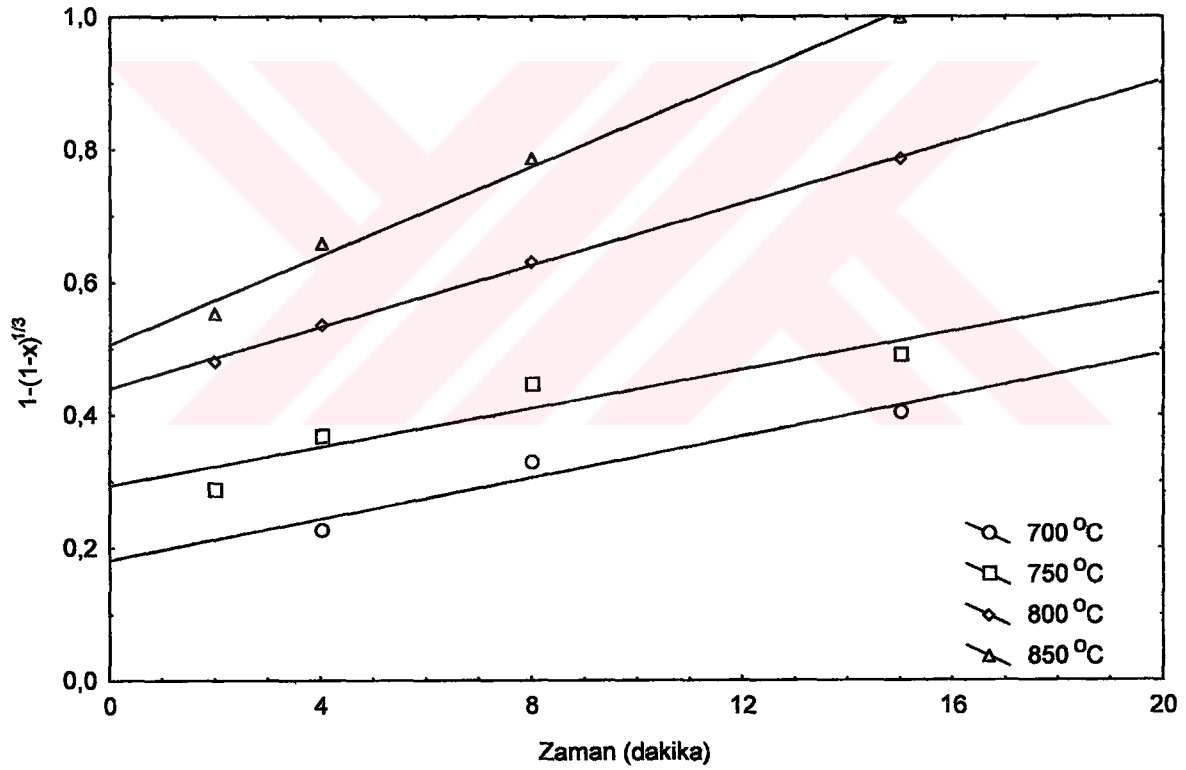
değerleri bulunmuştur. Kimyasal reaksiyon kontrollü mekanizma için bulunan aktivasyon enerjisinin çok küçük çıkması bu mekanizmayı doğrulamamaktadır. Kül filmi kütle transferi kontrollü mekanizma için bulunan aktivasyon enerjisinin uygunluğu bu mekanizmayı doğrulamaktadır.

Sonuç olarak, bu çalışmada elde edilen verilerden Mazıdağı fosfat kayası kalsinasyonunun heterojen reaksiyon modellerinden büzülen çekirdek modeline uyduğu bulunmuştur. Kalsinasyon basamağında hız belirleyici basamağın başlangıçta 154 kJ/mol aktivasyon enerjili, gaz filminden ısı transfer kontrollü, yüksek dönüşüm oranlarında ise 28,74 kJ/mol aktivasyon enerjili kül filminde CO<sub>2</sub>' nin kütle transfer kontrollü mekanizmaya uyduğu belirlenmiştir.



Tablo 4.2. Kimyasal Reaksiyon Kontrollü Mekanizma İçin Kimyasal Hız Sabitlerinin Bulunabilmesi İçin Sabit Sıcaklıklarda Zamana Karşı Dönüşüm İlişkisi

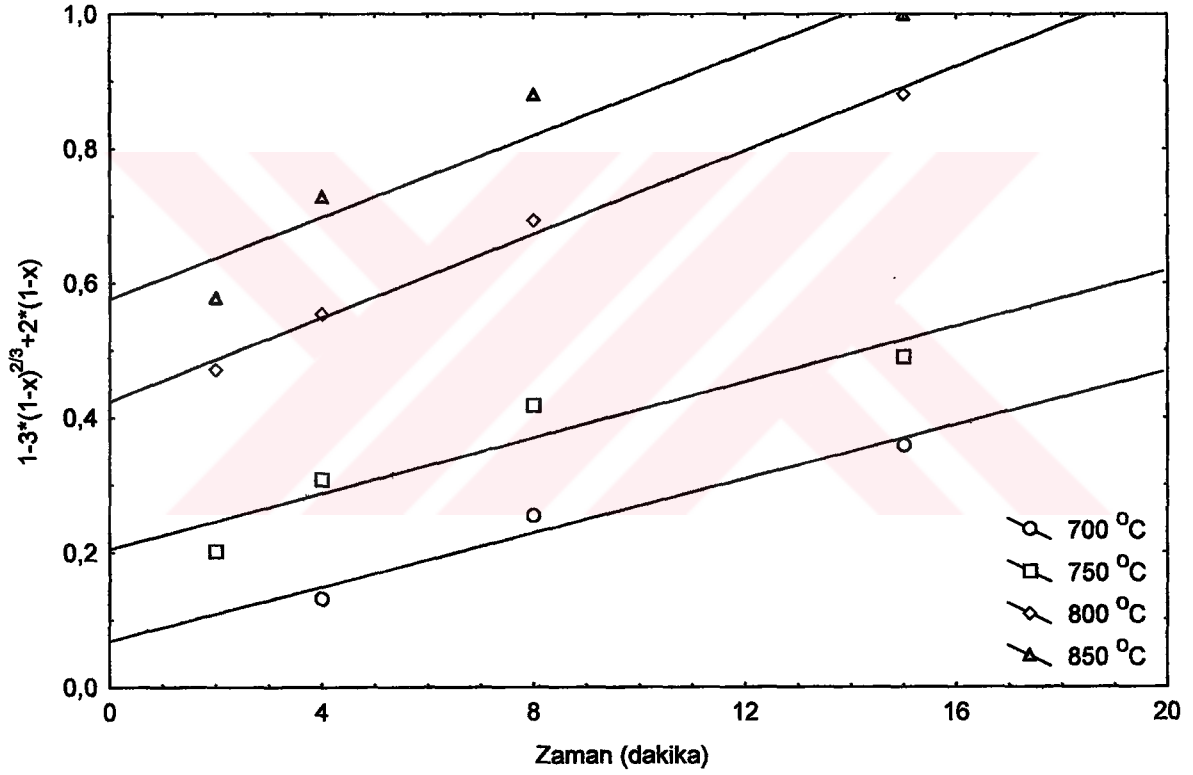
| Zaman (Dakika) ⇒<br>Sıcaklık (°C) ↓ | $1-(1-x)^{1/3}$ |       |       |       |
|-------------------------------------|-----------------|-------|-------|-------|
|                                     | 2               | 4     | 8     | 15    |
| 700                                 |                 | 0,228 | 0,331 | 0,406 |
| 750                                 | 0,289           | 0,370 | 0,446 | 0,493 |
| 800                                 | 0,481           | 0,536 | 0,632 | 0,785 |
| 850                                 | 0,552           | 0,658 | 0,785 | 1,000 |



Şekil 4.3. Zamana karşı  $1-(1-x)^{1/3}$  Grafiği

Tablo 4.3. Kül Filminden Difüzyon Kontrollü Mekanizma İçin Kimyasal Hız Sabitlerinin Bulunabilmesi İçin Sabit Sıcaklıklarda Zamana Karşı Dönüşüm İlişkisi

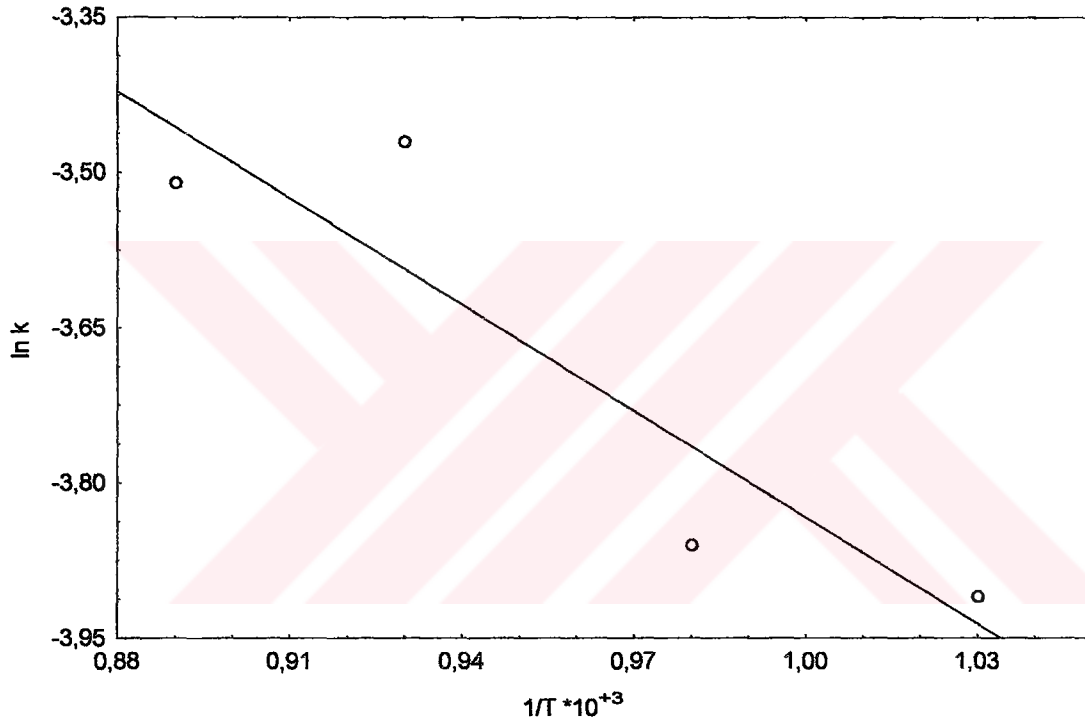
| Zaman (Dakika) ⇒<br>Sıcaklık (°C) ↓ | $1-3*(1-X)^{2/3} + 2*(1-X)$ |       |       |       |
|-------------------------------------|-----------------------------|-------|-------|-------|
|                                     | 2                           | 4     | 8     | 15    |
| 700                                 |                             | 0,132 | 0,256 | 0,360 |
| 750                                 | 0,202                       | 0,309 | 0,419 | 0,490 |
| 800                                 | 0,471                       | 0,554 | 0,693 | 0,881 |
| 850                                 | 0,578                       | 0,729 | 0,881 | 1,000 |



Şekil 4.4. Zamana karşı  $1-3*(1-x)^{2/3} + 2*(1-x)$  Grafiği

Tablo 4.4. Şekil 3.2.'deki Verileri Kullanarak Kül Filminden Difüzyon Kontrollü Mekanizmanın Aktivasyon Enerjisinin Bulunması İçin Gerekli Hız Sabiti Sıcaklık İlişkileri

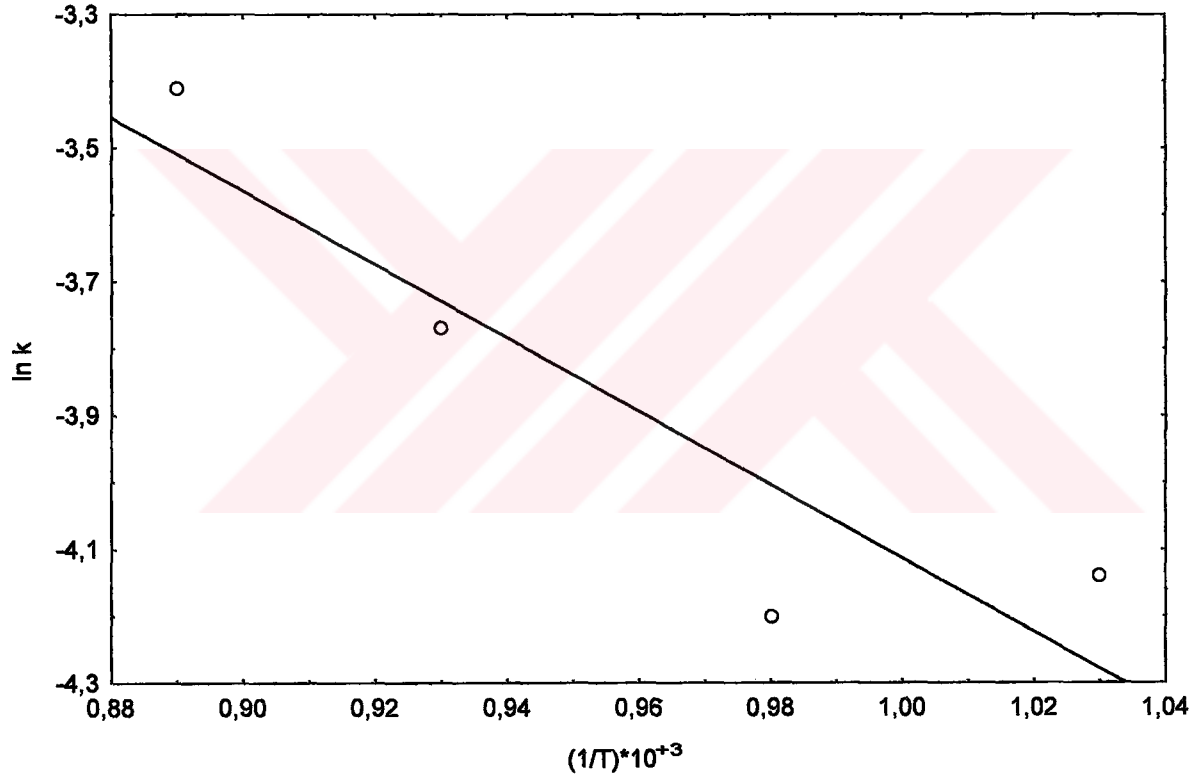
| k     | ln k   | T (°K)  | 1/T (10 <sup>-3</sup> ) | r     |
|-------|--------|---------|-------------------------|-------|
| 0,020 | -3,912 | 973,15  | 1,03                    | 0,969 |
| 0,021 | -3,863 | 1023,15 | 0,98                    | 0,942 |
| 0,031 | -3,474 | 1073,15 | 0,93                    | 0,996 |
| 0,030 | -3,507 | 1123,15 | 0,89                    | 0,953 |



Şekil 4.5. 1/T'ye Karşı ln k Grafiği

Tablo 4.5. Şekil 3.2.'deki Verileri Kullanarak Kimyasal Reaksiyon Kontrollü Mekanizmanın Aktivasyon Enerjisinin Bulunması İçin Gerekli Hız Sabiti Sıcaklık İlişkileri

| k     | ln k  | T (°K)  | 1/T (10 <sup>+3</sup> ) | r     |
|-------|-------|---------|-------------------------|-------|
| 0,016 | -4,14 | 973,15  | 1,03                    | 0,969 |
| 0,015 | -4,20 | 1023,15 | 0,98                    | 0,933 |
| 0,023 | -3,77 | 1073,15 | 0,93                    | 0,999 |
| 0,033 | -3,41 | 1123,15 | 0,89                    | 0,996 |



Şekil 4.6. 1/T 'ye Karşı ln k Grafiği

## KAYNAKLAR

- [1]Çataltaş, A.İ., 1983, Kimyasal Proses Endüstrileri, İnkilap-Aka Yayınevi, s.349.
- [2]Anonim, 1979, Kimya Sektör Araştırması: Fosfat. Türkiye Sınai Kalkınma Bankası Yayını, 17, 1-57.
- [3]Çataltaş, A.İ., 1983, Kimyasal Proses Endüstrileri, İnkilap-Aka Yayınevi, s.351.
- [4]Anonim, 1930, Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, auflage Ed. Gmelins Institut, Frankfurt am. Main, Verlag Chemie GMBH, Berlin, 28, Ca (B), p.1198.
- [5]Anonim, 1930, Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, auflage Ed. Gmelins Institut, Frankfurt am. Main, Verlag Chemie GMBH, Berlin, 28, Ca (B), p.1166.
- [6]Urbanek, Andrzej, Rudnicki, Remigiusz, Dziejulska, Barbara, Majewski, Boguslaw, 1976, Phosphorous fertilizer, (politechnika Warszawka) Pol.101, 814 (CICO5B3/10) 30 Jun 1979, Appl. 188, 587, Chem. Abst., 93, 45159v.
- [7]Urbanek, Andrzej, 1079, New Phospatic Fertilizer, Pol. Tech. Rev., 12, 13-14, Chem.
- [8]Sanıgök, Ü., 1987, Anorganik Endüstriyel Kimya, İstanbul Üniversitesi Yayını, İstanbul, 71, s.211-245.
- [9]Anonim, Türkiye Kimya Sanayi Envanteri, 1988, Gübre Alt Sektörü, cilt 6, 1-64.
- [10]Anonim, 1972, Madencilik. Maden Mühendisleri Odası Yayını, 11, 83.
- [11]Özer, A. K., 1996; "Mazıdağı Fosfat Kayası İle Bacagazı Desülfürizasyonu", Doktora Tezi, Atatürk Üniv., Erzurum.
- [12]D.Kumar, Calcination of Phosphate Rocks, Cheming-Tech.52(1980) Nr.9.S.736-740.
- [13]El-Jallad, I.S., Abouzeid, A. Z. M. and El-Sinbawi, H.A., 1980, Calcination of Phosphates: Reactiviti of Calcined Phosphate, Powder technology, 26, 187-197.
- [14]Rudiger, Hoffmann, 1980 Strukturanalytische und Reaktionskinetische Untersuchungen zur Trockensorption von Schwefeloxid mit Kalkprodukten, Dissertation., Univ. Karlsruhe.

- [15]Beruto, D., Barco, L., Spinolo, G., Searcy, A. W.: characterization of The Porous CaO Particles Formed by decompozition of  $\text{CaCO}_3$  and  $\text{Ca(OH)}_2$  in Vacuum. J. Am.Seram. Soc. 63, 7-8, 1980, 439-443.
- [16]Furman, N. H., 1963, Standart Methods of Chemical AnalYSIS. D. Van. Nostrand Company, 6<sup>th</sup> ed., NewJersey, p. 798-865.
- [17]APHA., AWWA., WPCF., 1985, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, New York. 16<sup>th</sup> ed., p. 361-468.
- [18]Gülensoy, H., 1984, Kompleksometrinin Esasları ve Kompleksometrik Titrasyonlar, Fatih Yayınevi, İstanbul, 5153, s.109-154.
- [19]Habashi, F., 1991, Exploiting the Boundary Layer, Educ. In Chemistry, 28, N. 2, p. 53-54.
- [20]Levespiel, O., 1972, Chemical Reaction Engineering, Second Edition, Wiley, New York, p. 8-40.
- [21]Szekely, J., Evans, J.W. and Sohn, H. V., 1976, Gas-Solid Reactions, Academic Press, New York, p.205-247.
- [22]Slagle, D., Shah, Y. T. and Joshi, J. B., 1980, Kinetics of Oxydesulfurization of Upper Freeport Coal, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 19, 294 .
- [23]Watkinson,A.P.,Germain,C.,1972,Termal Decompozition of Pyrite in Fluidized Beds,Can.Metal.Quart.11,535.
- [24]Monterio,J.L:F.,1981,Thermal Decomposition of Pyrite in a Fluidized Bed,The Can.J.Chem.Eng.,59,511.
- [25]Gülaboğlu,M.Ş.,Tunç,M.ve Bayrakçeken S.,1990,Piroliz Esnasında Aşkale Linyitindeki Piritin Bozunma Kinetiğinin İncelenmesi,Doğa-Tr. J. Chem., 14,89.