

58475

ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**KÜÇÜK TANELİ (0,355 mm-0,250 mm) FOSFAT CEVHERİ
İLE BACA GAZI DESÜLFÜRİZASYONU**

Fatih DEMİR

ERZURUM - 1997

ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

KÜÇÜK TANELİ (0,355 mm-0,250 mm) FOSFAT CEVHERİ İLE BACA GAZI DESÜLFÜRİZASYONU

Fatih DEMİR

Yönetici : Prof. Dr. M.Şahin GÜLABOĞLU
Ortak Yönetici : Prof. Dr.Samih BAYRAKÇEKEN

Yüksek Lisans Tezi

ÖZET

Mardin-Mazıdağı fosfat yataklarından temin edilen ham fosfat cevheri -45+60 ve -60 +80 meş tane boyutlarına göre sınıflandırıldı. Seçilen bu tane boyutları akışkan yatak reaktörde baca gazı bileşimine benzer bir model gaz karışımı ile sülfatlama işlemine tabi tutuldu. SO₂ absorpsiyonu üzerine sıcaklık, akış hızı ve akışkanlaştırıcı miktarının etkileri incelendi.

Bu çalışma sonuçlarına göre sıcaklığın etkisinde, 800°C'ye kadar sıcaklığın artışı ile dönüşümün arttığı, bu sıcaklığın üzerinde sinterleşmeden dolayı azaldığı gözlemlendi. Akış hızının etkisinde, hızın artışıyla dönüşümün azaldığı ve akışkanlaştırıcının etkisinde ise akışkanlaştırıcı miktarının artmasıyla dönüşümün arttığı tesbit edildi.



SUMMARY

The raw phosphate ore obtained from the phosphate beds of Mardin-Mazıdağı was classified as -45+60 and -60+80 mesh particle sizes. Those particle sizes were sulfated with a model gas mixture simulated to flue gas composition in a fluidized-bed reactor. The effects of temperature, flow rate and amount of making fluidization on SO₂ absorption was investigated.

As the results of this study, in the influence of temperature, it seen that the conversion was increased up to 800°C with increasing temperature , but decreased because of sinterization above this temperature. In the influence of flow rate, conversion was decreased with increasing flow rate and also in the influence of making fluidization conversion was increased with increasing amount of making fluidization.

TEŞEKKÜR

Tez alıőmamın her aőamasında göstermiő olduğu yakın ilgi ve yardımlarından dolayı tez yöneticim sayın Prof. Dr. M.Şahin GÜLABOğLU' na en içten duygularımla teőekkürü bir borç bilirim.çalıőmalarım esnasında bana her yönden yardımcı olan, yakın ilgi ve desteğini gördüğüm sayın Prof. Dr. Samih BAYRAKÇEKEN ve Yrd. Doç. Dr. A. Kadir ÖZER'e en içten duygularımla teşekkür ederim.

Tezin yazımı esnasında her türlü yardım ve desteği esirgemeyen Yrd. Doç. Dr. Taner TEKİN'e ve çalıőmalarım esnasında yardımcı olan tüm bölüm elemanlarına en samimi duygularımla teşekkür ederim.Ayrıca tez çalıőmam esnasında her türlü desteğini ve ilgisini esirgemeyen aileme de en içten duygularımla teşekkür ederim.

Eylül 1997

Fatih DEMİR

İÇİNDEKİLER

| | <u>Sayfa</u> |
|---|--------------|
| ÖZET..... | i |
| SUMMARY..... | ii |
| TEŞEKKÜR..... | iii |
| 1. GİRİŞ..... | 1 |
| 2. MATERYAL VE METOT..... | 20 |
| 2.1. Materyallerin Temini ve Hazırlanması..... | 20 |
| 2.2. Deney Düzenegi ve Çalışma Şekli..... | 21 |
| 2.3. Kimyasal Analizler..... | 22 |
| 2.3.1. Sülfat Analizi..... | 22 |
| 2.3.2. Fosfat Cevherinin Kimyasal Analizi..... | 23 |
| 2.3.2.1. Fosfat Cevherinin Çözünmesi..... | 23 |
| 2.3.2.2. Fosfat Cevherinde SiO ₂ tayini..... | 23 |
| 2.3.2.3. Fosfat Cevherinde P ₂ O ₅ Tayini..... | 23 |
| 2.3.2.4. Fosfat Cevherinde Flor Tayini..... | 24 |
| 2.3.2.5. Fosfat Cevherinde Fe ₂ O ₃ Tayini..... | 24 |
| 2.3.2.6. Fosfat Cevherinde Al ₂ O ₃ Tayini..... | 24 |
| 2.3.2.7. Fosfat Cevherinde CaO ve MgO Tayini..... | 24 |
| 2.3.2.8. Fosfat Cevherinde CO ₂ Miktarı..... | 25 |
| 2.3.2.9. Fosfat Cevherinde Kızdırma Kaybı..... | 25 |
| 3. DENEL KISIM..... | 26 |
| 3.1. Sıcaklığın Etkisi..... | 26 |
| 3.1.1. -45+60 meş Tane Boyutundaki Ham Fosfat Cevheri..... | 26 |
| 3.1.2. -60+80 meş Tane Boyutundaki Ham Fosfat Cevheri..... | 28 |
| 3.2. Akış Hızının Etkisi..... | 29 |
| 3.2.1. -25+35 meş Tane Boyutundaki Ham Fosfat Cevheri..... | 29 |
| 3.2.2. -45+60 meş Tane Boyutundaki Ham Fosfat Cevheri..... | 30 |
| 3.2.3. -60+80 meş Tane Boyutundaki Ham Fosfat Cevheri..... | 31 |
| 3.3. Akışkanlaştırıcının Etkisi..... | 32 |
| 3.3.1. -25+35 meş Tane Boyutundaki Ham Fosfat Cevheri..... | 32 |
| 3.3.2. -45+60 meş Tane Boyutundaki Ham Fosfat Cevheri..... | 33 |

| | |
|---|----|
| 3.3.3.-60+80 meş Tane Boyutundaki Ham Fosfat Cevheri..... | 34 |
| 4. TARTIŞMA VE SONUÇ..... | 36 |
| KAYNAKLAR..... | 41 |



1. GİRİŞ

Teknolojinin hızla geliştiği günümüzde enerji ihtiyacı da buna paralel olarak artmaktadır. Bu enerjinin büyük miktarı fosil kökenli yakıtlardan sağlanmaktadır (kömür, petrol, doğal gaz vb.). Bunlardan kömür rezervlerinin petrole göre daha çok olması ve zaman zaman yaşanan petrole dayalı enerji krizleri Dünyada ve Türkiye’de kömüre olan ilgiyi arttırmaktadır. Ancak bazı kömür rezervlerinin yüksek nem, kül, uçucu madde ve kükürt ihtiva etmeleri kömürün doğrudan kullanımında başta çevre kirliliği olmak üzere çeşitli problemlere yol açmaktadır (1).

Çevre kirliliğine sebep olan en önemli kirleticisi, kömürlerin yapısında bulunan kükürttür. Kömürlerde bulunan kükürt, organik, sülfat ve piritik olmak üzere üç grupta toplanabilir. Bunların yanında çok az da olsa elementel kükürde de rastlanabilir. Organik kükürt, kömürün organik matriksinin bir elemanı olup, alifatik ve aromatik tiyoller, alifatik-aromatik ve karışık tiyoeterler, ditiyoeterler ve halkalı sülfürler şeklinde bulunabilmektedir. Sülfat kükürdü; demir, kalsiyum ve baryum sülfatlar halinde olup, oranları kömürün havaya maruz kalma süresi ile artmaktadır. Piritik kükürt kömür içerisinde; ince damarlar, büyük kristaller veya çok ince dağılmış küçük kristaller şeklinde bulunabilmektedir (2,3).

Kömürün yapısında bulunan kükürt türleri, yanma esnasında kükürt oksitlerine dönüşerek atmosfere yayılır. Yanma sırasında organik ve piritik kükürt türlerinin hava oksijeni ile SO₂’e dönüşüm reaksiyonu ekzotermiktir. Yine bu esnada az miktarda da olsa aşağıdaki reaksiyona göre SO₃ oluşmaktadır.



SO₂ ve SO₃ gazlarının her ikisine birden SO_x gazları adı verilmektedir. Havada bulunan tozlar ve içerdikleri metal oksitleri ve güneş ışınları yukarıdaki reaksiyonda katalizör görevi yapmaktadır (4).

Kükürt dioksit (SO₂), suda ve dolayısıyla vücut sıvısında (kanda) büyük ölçüde çözünebilir bir gazdır. Bunun en önemli tesirleri; üst solunum yolu hastalıkları, halsizlik, kansızlık, iştahsızlık, burun kanamaları, uykusuzluk, alerjik deri hastalıkları ve ruhsal gerilmelerdir. Ayrıca akciğer kanseri, astım ve anfiyen gibi kronik hastalıklara da çok rastlanmaktadır (5,6).

SO₂'nin suda çözünmesi sonucunda oldukça kuvvetli bir asit olan sülfür asidi meydana gelmektedir. Ayrıca SO₃, havanın nemi ve yağmur damlaları ile birleşerek sülfürik asit oluşturmaktadır. Kuru havada tozların SO_x ile birleşmesi sonucunda da kuru çökeltme meydana gelir. Uzun zaman asit yağışlarına maruz kalan toprakların ve su kaynaklarının pH değerleri düşmektedir. Bitki örtüsünün yok olmasına ve dolayısıyla erozyona sebep olmaktadır (7,8).

Kükürt dioksitin bitkiler üzerine kötü etkisi SO₂'in konsantrasyonuna ve bitkinin bu konsantrasyondaki SO₂ ortamında kalma süresine bağlıdır. Düşük konsantrasyonda uzun süre SO₂'e maruz kalan bitkilerde yaprak sararması ve dökülmesi görülür. Ancak SO₂'den her bitki aynı derecede etkilenmez. Bitkinin bulunduğu yerdeki sıcaklığa, toprağın nemine ve atmosfer nemine bağlı olarak etkilenir. Ayrıca içme sularına karışımları durumunda sağlık açısından tehlike arz etmektedir (9,10). SO₂'in aynı zamanda kağıt malzemeler, yağlı boyalar, deri malzemeler ve yapı maddelerine özellikle karbonatlı yapı maddeleri üzerine, korozyon (aşındırma, bozunma) etkisi de yaptığı tespit edilmiştir (11).

Büyük miktarlarda atmosfere atılan SO₂, yukarıda anlatılan zararlı etkilere ilaveten doğrudan kimsayal madde kaybına neden olmaktadır. Kimya sanayinin en önemli temel maddelerinden birisi olan H₂SO₄ ihtiyacını karşılamak üzere yurdumuzda yılda yaklaşık 100.000 ton kükürt ithal edilmektedir (12).

Yukarıda özetle tahrip edici ve yok edici etkilerinden bahsedilen bu kirletici gaz için bazı sınır değerler getirilmiştir. 02.11.1986 Tarih ve 19269 Sayılı Resmi Gazete'de yayınlanan Hava Kalitesi Koruması Yönetmeliğince verilen değerler Tablo 1.1'de verilmiştir.

Tablo 1.1. Yasal Olarak İzin Verilen SO_x Sınır Değerleri

| Geçerli Olduğu Yer | Standart (µg/m ³) | Ortalama Alma Süresi |
|----------------------------------|-------------------------------|--------------------------------------|
| Genel | 150 | Uzun Vade (en az 6 ay) |
| Endüstri Bölgelerinde | 250 | Uzun Vade |
| Genelde ve Endüstri Bölgelerinde | 400 | Kısa vade (24 Saat) |
| Kentsel Bölgelerde | 250 | Ekim-Mart arası (Kış sezonu boyunca) |

Yüksek oranda piritik kükürt ihtiva eden kömürlerin kendiliğinden yanma eğilimleri fazla olduğundan emniyetli bir şekilde depolanması zordur. Taşıma ve öğütme sistemlerinde, piritin sertliğinden dolayı, kömürle temas eden yüzeylerin aşınmasına sebep olmaktadır (13). Küçük sistemlerde yakma esnasında ve sonrasında desülfürizasyon olmamaktadır. Kömürde bulunan kükürdün atmosfere atılmadan önce, tutulmasının gereği ortaya çıkmaktadır. Çevreye atılan kükürt dioksit miktarını azaltmak için yakma öncesi veya yakma esnasında ve baca gazlarında desülfürizasyon tekniklerine uygulanabilir. Kömürden kükürdün uzaklaştırılması fiziksel kimyasal ve biyolojik olarak yapılmaktadır.

Fiziksel yöntemlerle kömürden sadece piritik kükürt ve çözünebilir sülfatlar giderilmektedir. Fiziksel yöntemlerin başlıcaları;

- 1- Ağır ortam ve hidrolik ayırma; piritin ve kömür maddesinin yoğunluklarının farklı olmasına dayanır.
- 2- Flotasyon ve yağ aglomerasyonu yöntemleri; piritin ve kömür maddesinin yüzey özelliklerinin farklı olmasına dayanır.
- 3- Magnetik ve elektrostatik ayırma; pirit ve kömür maddesinin elektriksel ve magnetik özelliklerinin farklı olmasına dayanır(14,15).

Kimyasal yöntemlerle kömürün yapısındaki piritik kükürt yanında organik kükürt de uzaklaştırılabilmektedir. Kömür, kimyasal işlemlerin çoğunda, oksitleyici reaktiflerle muamele edilmekte ve yapısındaki kükürt çözünür formlara dönüşmektedir. Çözünür formlara gelen kükürt, kömürün yıkanıp süzülmesiyle giderilebilmektedir (16). Bunun haricinde erimiş kostikle, kostik çözeltilerle, nitrik asit, bakır (II), hidrojen peroksit çözeltileriyle çözerak almak, klor gazıyla, sıvı kükürt dioksit ile çözerak almak ve termal bozunma (piroliz) gibi kimyasal yöntemler de kullanılmaktadır(4,17).

Biyolojik olarak Thio bakterilerinin katalitik etkisiyle kömür içerisindeki kükürtlü minerallerin oksitleneceği ve sülfirik asit oluşturarak piritik kükürdün ayrılabilceği de gösterilmiştir. Petrol ürünlerinde kükürt giderme işlemi ise petrolün rafinasyonu sırasında yapılmaktadır (4,18,19).

Yakma öncesi, kömürlerden kükürt gideriminde temizleme usullerinin pahalı olması, uygulamalar esnasında meydana gelen güçlükler ve birçok kömürde organik bileşikler halinde önemli oranlarda bulunan kükürdün giderilememesi gibi dezavantajlarından

dolayı yanma esnasında veya sonrasında desülfürizasyonun daha ekonomik olduğu ifade edilmektedir (20,21).

Bu desülfürizasyon metodları 3 çeşittir. Bunlar yaş, yarı kuru ve kuru usullerdir (4).

Yaş usulde sisteme verilen gazlar ön tutuculardan geçirilerek tozlardan arındırılır. Tozdan ayrılan gazların sıcaklığı yaklaşık 65 °C'ye kadar düşürülür. Daha sonra gaz, reaktör içerisinde SO₂ ile reaksiyona girebilecek bir kimyasal maddenin sulu çözeltisi veya sulu süspansiyonu ile yıkanır. Yıkama işleminden sonra temizlenmiş gaz reaktör çıkışında neme doygun haldedir ve sıcaklığı iyice düşmüştür. Gaz bu haliyle bacadan dışarı atıldığında atmosferde aniden subuharı yoğunlaşır ve çevreyi asidik bileşimden dolayı rahatsız eder. Bu olumsuz etkiyi minimuma indirmek için bacanın oldukça yüksek olması ve baca gazlarının şebnem noktasının üstünde atmosfere atılması gerekir (22).

Yaş usuller kullanılan çözelti veya süspansiyonlara ve uygulama işlemlerine göre birbirlerinden farklıdır. Genel olarak yaş usulde SO₂ tutma verimi % 95-99'a kadar çıkmaktadır. Bu usullerden en çok kullanılanı jips üreten usullerdir.

Jips (CaSO₄.2H₂O) üreten usuller; kullanılan çözelti veya süspansiyon maddesinin ucuzluğu ve kolay temin edilebilirliği açısından en çok tercih edilen proseslerdir. Genellikle kireç taşı veya sönmüş kireç süspansiyonu absorbent olarak kullanılır. En uygun çalışma aralığı pH 4-7 arasındadır. Meydana gelen ana reaksiyonlar;



Oluşan Ca(HSO₃)₂ çözeltisi içinde çöken CaSO₃ çamuru ayrılır ve asidik çözelti ilavesiyle çözülerek Ca(HSO₃)₂'e dönüştürülür. Ca(HSO₃)₂ çözeltisinin bulunduğu absorpsiyon kulesinin altından veya ilave bir sistemde hava oksijeni yardımı ile CaSO₄.2H₂O elde edilir.

Oksidasyon reaksiyonu aşağıdaki şekilde toplu olarak yazılabilir :



Bu jipse baca gazı desülfürizasyon jipsi adı verilir. Bunun inşaat sektöründe kullanılması için istenen özelliklere ancak masraflı bir hazırlamadan sonra erişildiğinden dolayı, doğal jipse nazaran piyasada fazla tutulmamaktadır. Ayrıca bu jips, suda ihmal edilemeyecek kadar çözüldüğünden depolanması problemlidir (4,23,24).

WELLMAN-LORD prosesinde tozlardan iyice temizlenmiş baca gazı Na_2SO_3 çözeltisi ile muamele edilir. SO_2 , Na_2SO_3 çözeltisi içerisinde düşük sıcaklıkta kolaylıkla absorplanır. Yüksek sıcaklıkta ise desorplanır. Na_2SO_3 'e nazaran ortamda oluşan NaHSO_3 'in çözünürlüğü çok yüksektir. Bu yüzden sistemin hiç bir yerinde tıkanma söz konusu değildir.

Proseste aşağıdaki reaksiyonların meydana geldiği rapor edilmektedir :



Na_2SO_3 'in tekrar rejenere edilmesi için çözelti ısıtılır ve



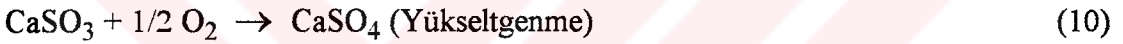
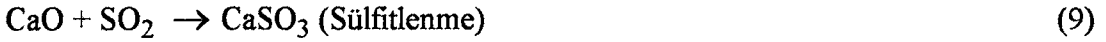
ters reaksiyonuna göre saf SO_2 elde edilir. Rejenere edilen Na_2SO_3 tekrar prosese geri gönderilirken, SO_2 'de H_2SO_4 veya elementel kükürt elde edilmesi için kullanılır (23,25,26).

Desülfürizasyon usullerinden bir diğeri yarı kuru (püskürtme) usuldür (27,29). Bu usulde genelde $\text{Ca}(\text{OH})_2$ süspansiyonu kullanılır. Yüksek katı içeriğine sahip olan süspansiyon, dönen bir püskürtücü yardımı ile mümkün olduğu kadar büyük bir reaksiyon yüzeyi oluşturacak şekilde sıcak gaz akımı içine püskürtülür. Reaktör içinde yeterli bir kalma zamanında süspansiyon SO_2 ile reaksiyona girer ve su kısmı buharlaşır. Reaksiyona giren sorbent katı bir son ürüne dönüşür. Genelde nötral olmayan CaSO_3 , jips ve uçucu küllerden oluşan tozların ağırları alttan alınır. Hava ile sürüklenen hafif tozlar ise elektro filtre veya torbalı filtrelerde tutulur. Ürünler şimdiye kadar teknik olarak kullanılamamıştır ve özel atık olarak depolanmaktadır. Püskürtme usulü daha çok çöp

yakma tesislerinde uygulanmaktadır. Bu usulde SO₂'nin absorblanma oranı % 60-80 civarındadır.

Yanma esnası ve sonrası desülfürizasyonda yaygın olarak kuru usul kullanılmaktadır. Bu usulde sorbent kuru olarak ya yanan yakıt üzerine püskürtülmekte veya ilave edilmekte, ya da yanma sonrası baca gazı üzerine püskürtülmekte veya gazın akışkan yatak veya sabit yatakta sorbent ile teması sağlanarak kükürt dioksit tutulmaktadır.

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



Kalsinasyon, sülfitleme tepkimesi için gereklidir. Çünkü SO₂' in CaCO₃ ile tepkime hızı çok yavaştır. Kireçtaşı kullanıldığında ortam sıcaklığının, 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 (4,30).

Kuru usulde adsorblama ile de desülfürizasyon yapılmaktadır. Aktif kömür ve zeolitler ile sabit yatakta baca gazının teması sonucu kükürt dioksit, aktif kömür ve zeolitin yüzeyinde adsorblanır. Daha sonra subuharı ile rejenere edildikten sonra tekrar kullanılır. Aktif kömürden rejenere edilen kükürt elementel olarak kazanılmakta, zeolitlerin rejenerasyonundan elde edilen SO₂ ise H₂SO₄ üretiminde kullanılmaktadır (4,25,26).

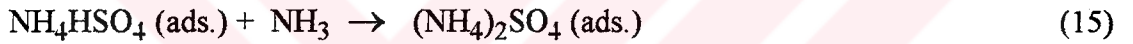
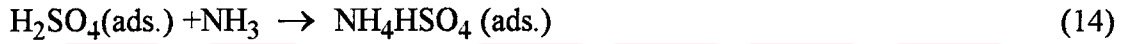
Bir diğer kuru metod olan BERGBAUFORSCHUNG usulünde adsorpsiyon maddesi olarak aktif kok kullanılmaktadır. Burada aktif kok hem adsorpsiyon aracı, hem de katalizör görevi yapmaktadır. Aktif kokun 90-150°C de baca gazı ile temasında kükürt dioksit aktif kok yüzeyinde aşağıdaki reaksiyona göre H₂SO₄' e dönüşerek adsorblanır :



%85'lik bir kükürtsüzleşmede aktif kokun SO_2 içeriği %10-15 'e ulaşır. Bundan başka baca gazında bulunan NO_x 'ler 120°C 'de amonyağın gaz içine püskürtülmesi ile N_2 'a indirgenirler. Burada aktif kok, aşağıda verilen reaksiyonlarda katalizör görevi yapmaktadır :

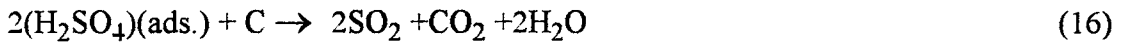


SO_2 'in varlığında veya daha önce sülfat asidi olarak bağlanmış halde baca gazına amonyağın beslenmesiyle aktif kokun iç yüzeyinde aşağıdaki reaksiyonlar meydana gelir.



Aktif kok, kızgın kum ile rejenere edilir. Rejenerasyon iki basamakta gerçekleştirilir. Birinci basamakta SO_2 'in % 60-75 'i, ikinci basamakta ise tamamı ayrılır.

Rejenerasyon,



reaksiyonuna göre gerçekleşir. Rejenere edilmiş kok ilave kok ile tekrar sisteme geri gönderilir. Elde edilen kükürtdioksit ya H_2SO_4 üretiminde kullanılır ya da temizlenerek sıvılaştırılabilir (31).

Yanma odasında baca gazı desülfürizasyonunda, bazik katı absorbentler yakıt ile karıştırılmakta veya düşük sıcaklık alev bölgesine püskürtülmektedirler. Aşağıda farklı iki yakma tekniği gösterilmiştir :

- 1- Toz kömürü yakılması
- 2- Akışkan yatak yakılması

Toz kömürü yakılmasında, ince öğütülmüş kömür tanecikleri ve kükürt tutucu partiküller kazan içinde birkaç saniye kalırlar. Kükürt tutucu partiküller ya yakıt ile beraber reaktöre

gönderilir (linyit kömürleri için tercih edilen usul) veya bir hava jeti yardımıyla düşük alev bölgesine püskürtülür (taşkömürleri için tercih edilen usul). Uygulamada stokiyometrik miktarın birkaç katı kullanılarak istenilen kükürt giderme derecesine ulaşılır. Linyit kömürü yakılmasında Ca/S oranı yaklaşık 3 alındığında kükürt giderme oranı %75 'in üzerine çıktığı halde, taşkömürü yakılması halinde %20' ye düşmektedir. Sülfatlanmamış kireç serbest olarak geride kalmaktadır .

Bir diğer kuru püskürtme prosesinde, sodanın düşük sıcaklıkta (yaklaşık 150°C) baca gazına püskürtülmesi ile SO₂, soda tarafından absorblanmaktadır. Daha sonra torba filtrelerde tozlar tutulurken bu esnada SO₂ 'nin bağlanması devam etmektedir. SO₂ tutma verimi %95 'in üzerindedir. Kükürt dioksit tutulması sonucunda oluşan sodyum sülfidin kağıt sanayiinde kullanım imkanı araştırılmaktadır (4,28).

Bir başka yakma tekniği akışkan yatakta yakmaktır. Bu teknik son yıllarda herşeyden önce ısı üretimine yönelik olarak kül ve kükürtce 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. Sorbentin 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 stokiyometrik değerin iki katı madde kullanılmak zorundadır. Çünkü kireçtaşı taneciğinin yüzeyinde sülfatlanma olmaktadır. Sorbentin ince öğütülmesi daha iyi sülfatlanmayı sağlamasına karşın akışkan yatakta daha hızlı bir taşınmaya sebep olduğundan tanecikler yataktan dışarı çıkarlar. Bu 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 absorben taneciklerinin de yeniden SO₂ ile teması sağlanır. Peletleme ve granülizasyon yardımıyla da daha küçük taneciklerden büyük tanecikler oluşturulabilir. Peletler, küçük taneciklerin büyük iç yüzeylerinden dolayı kullanımında yüksek verime ulaşır (32).

Bir yakma tesisinin planlanmasında akışkan yatak yakıcısı kükürt dioksit tutulması bakımından klasik yakmaya göre bir alternatif olarak gösterilebilir. Çünkü yukarıda tarif edilen kükürt dioksit tutulmasında uygulanan metotlardan daha avantajlı olduğu görülmektedir (22,33).

Toz kömürü yakmasına karşı 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 ve düşük 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 önemli ölçüde azaltılmış olur.
- 10- Akışkan yataklarda düşük sıcaklıklarda yanma gerçekleştirildiği için kül erimesi problemi de yoktur. Halbuki 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 (4,22).

Bu sonuçlara göre kükürt dioksit temizleme usulleri içerisinde en verimli olanı yaş usul görülmektedir. Fakat bu usulde ilk yatırım giderleri diğerlerine göre çok fazladır. En büyük giderleri, ısı değiştiriciler ve iki kademeli yakıcıların kurulması teşkil etmektedir.

Bu usulde CaO ve CaCO₃ ın absorban olarak kullanıldığı durumda en büyük problem yıkayıcı ve iletim borularında kabuklaşma ve tıkanmalardır. Bu kabuklaşmayı önlemek için uygun bir akım hızı sağlamak ve çözeltiyle temas eden yüzeylerin uygun malzemeden yapılması gerektiği belirtilmektedir. Yaş usullerde en çok kullanılan jips üreten metotlardan elde edilen ürün, doğal jipse göre çok farklıdır ve fazla kullanım alanı olmadığı için ilave bir çevre problemi ortaya çıkarmaktadır. Bunun inşaat sektöründe kullanılması için hidrotermal işlemlere maruz kalması gerekir. Depolanması sonucunda ise yağın yağmurlar ile çözünüp yeraltında kaybolmaktadır. Belirtilen problemler yaş usulün ekonomikliğini büyük ölçüde azaltmaktadır (23,24).

Yarı kuru usulde de yaş usule göre verimin daha düşük olmasına ilaveten işletme giderleri de çok fazladır. Bu usul, genelde elektrik enerjisiyle çalıştığı için elektrik ve bakım masrafları bir hayli fazladır. Büyük giderlerden bir diğeri ise püskürtücülerdir. Püskürtme esnasında eğer reaktörün duvarları pürüzlü ise absorban madde duvarlara yapışır ve gittikçe kalınlaşan bir kabuk teşekkül eder. Bu nedenle duvarların inşasında pürüzsüz malzemenin kullanılması, maddeyi absorplamaması veya absorbanın yapışmayacağı bir maddeyle sıvanması gerekmektedir. Bu işlem için son zamanlarda silikon yağı kullanılmaktadır. Yarı kuru usulde elde edilen ürün CaSO₃ ,CaSO₄ karışımıdır. Bu üründe kullanılmadığı için özel atık olarak depolanmaktadır(27,34).

Kuru usulde verim diğerlerine göre az olmasına rağmen, düşük ilk yatırım giderleri ve teknik basitliği gibi avantajlarından dolayı pratiğe uygulaması gittikçe artan bir şekilde genişlemekte ve iyileştirme çalışmaları yapılmaktadır. Bu usulün en büyük işletme gideri filtrelerdir. Çünkü meydana gelen ürünün büyük bir kısmı filtrelerde tutulduğundan çok çabuk yıpranmaktadır. Yaş ve yarı kuru usullerde görülen ve büyük sorun olan tıkanma ve kabuklaşmalar kuru usulde meydana gelmemektedir (22,31).

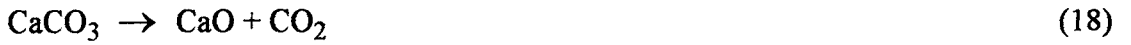
Kuru usuller içerisinde ise akışkan yataklarda yakma ve desülfürizasyon yukarıda belirtilen büyük avantajlarından dolayı diğer kuru usullere göre daha verimli ve daha ekonomiktir.

Bu nedenle akışkan yataklar tercih edilmektedir. Bu konuda yapılan birçok çalışmada asidik bir gaz olan SO₂ 'in tutulmasında bazik katı maddeler kullanılmaktadır. Tabiatta bol bulunması ve ucuz elde edilmesinden dolayı bunlardan en çok kullanılanı kireçtaşıdır.

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 (36).

Oksijenli ortamda CaCO₃ ile SO₂ , 450°C 'ye kadar reaksiyonu ile CaSO₃ ara ürününü meydana getirirler (19). 450- 740°C aralığında sıcaklığın artışıyla



reaksiyonu hızlanır. 740°C 'nin üzerinde sadece



reaksiyonu gözlenir .1200°C 'nin üzerinde ise CaSO₄



reaksiyonuna göre bozunur (31).

SiO_2 ve Al_2O_3 gibi safsızlıklar CaO ile düşük erime noktalı ötektikler meydana getirdiğinden hem erime noktasını ve hem de sinterleşme sıcaklığını önemli ölçüde düşürürler. Bunun sonucunda toplam yüzey alanı azalmakta ve kirecin SO_2 'yi bağlaması zorlaşmaktadır (4,37).

Bir diğer safsızlık olan FeO ise SO_2 'in SO_3 'e dönüşümün katalizlediğinden SO_3 'in porlar içinde kireçle daha hızlı reaksiyona girmesine ve bunun sonucunda da sülfata dönüşümünün artması ve por tıkanmasının gecikmesine neden olur (38). Reaktivite üzerine bir diğer etkisi kalsinasyon sıcaklığı ve süresidir. Kalsinasyon ile beraber sinterleşmenin de başladığı ve bu iki etkinin yarıştığı gözönüne alınarak sıcaklık ve sürenin tespit edilmesi gerekmektedir. Aşırı yanma ve gerekenden çok yüksek sıcaklıkta kalsinasyon, sinterlenmeden dolayı reaktivitenin azalmasına sebep olmaktadır (4,39).

Yeteri derecede yüksek sıcaklıkta, SO_2 sorpsiyonu ile eşzamanlı yürüyen (in-situ) kalsinasyon da reaktiviteye pozitif etki yapmaktadır. Literatürde belirtildiği gibi kalsinasyon sülfatlaşmadan daha hızlı gerçekleşmektedir. İn-situ kalsinasyonda, kalsinasyon ile oluşan her yeni yüzey ve porlarda sinterleşmeye fırsat kalmadan aktif CaO 'in SO_2 ile temasında sülfatlaşma önemli ölçüde artmaktadır Sülfatlaşma reaksiyon sıcaklığı da reaktiviteyi artıran önemli bir etkendir(4,35,40,).

Kireçtaşlarının tane boyutu, por büyüklüğü, yüzey alanı, orijinal kayanın kristal yapısı gibi morfolojik özelliklerdeki farklılıklar hem reaksiyon hızı, hem de sorpsiyon kapasitesini büyük oranda etkilemektedir (29). Taşlar içinde bulunan büyük kristaller kalsinasyonun gecikmesine ve sülfatlaşma oranının düşmesine sebep olurlar. Kristal kayalar içinde tane sınırları ve mevcut hataların (çatlaklar, kırıklar) reaktiviteyi artırdığı bilinmektedir. Sülfatlaşma esnasında oluşan CaSO_4 'in molar hacminin CaO 'in molar hacminden yaklaşık üç kat fazla olması partikülün dış yüzeyinde düşük poroziteli CaSO_4 ürün kabuğunun oluşumuna sebep olmaktadır. Bu durumda SO_2 kabuktan içeriye kolay difüzenemediği için reaksiyonun çok yavaşladığı gözlenmektedir. Ayrıca küçük porların ağzları büyük porlarınkine nazaran daha hızlı bir şekilde tıkanmaktadır (41).

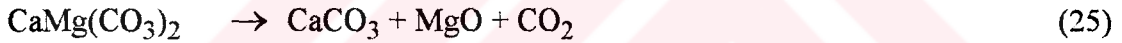
Tane boyutunun etkisinde, boyut küçülmesi ile por difüzyonunun kolaylaşması sonucu sülfat kapasitesinin arttığı tesbit edilmiştir (40). Fakat tane boyutunun çok küçültülmesi

bazı olumsuzluklara da sebep olmaktadır. Bu durumda taneciğin ısınma hızı artmakta buna bağlı olarak sinterleşme de artmaktadır. Bir diğer olumsuzluk ise bilhassa akışkan yataklarda, akış hızının etkisiyle küçük tanecikler dışarıya taşınmakta ve SO₂ ile temas süresi kısalmaktadır (42).

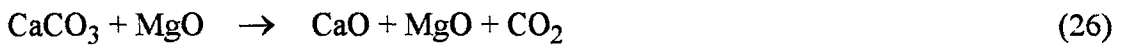
CaO ile SO₂ 'in sorpsiyonunda Ca/S oranının artırılması ile gaz fazından daha fazla SO₂ tutulmaktadır. Örneğin, Ca/S oranı 1 alındığında % 25 SO₂ desülfürizasyon olmakta, bu oranın 4'e çıkarılması ile desülfürizasyon %90 'a yükselmektedir. Fakat bunun sonucunda da 4 kat daha fazla atık ürün oluşmaktadır (43).

Daha bazik madde olan soda ve tabii sodanın düşük sıcaklıklarda (150-200°C) absorben olarak kullanılmasında hem sorpsiyon hızı hem de kapasite bakımından iyi sonuçlara ulaşıldığı bildirilmektedir (44). Fakat bu ürünlerin pahalı olması kullanımı önemli oranda sınırlandırmaktadır.

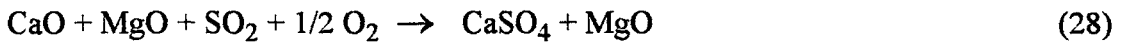
Yapısında önemli miktarda CaCO₃ ihtiva eden bir diğer bazik madde ise dolomittir. Dolomitin 750-850°C de kalsinasyonu ile,



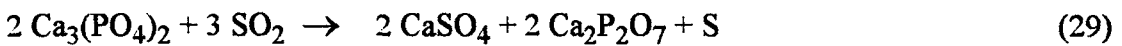
yarı kalsine dolomit elde edilir. 850-1000°C arasındaki sıcaklıklarda ise,



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

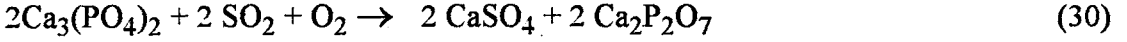


Bir diğer bazik madde ise fosfat kayasıdır. 90°C 'nin üzerinde sıcaklığın artışıyla fosfat ile SO₂ arasındaki reaksiyon,



şeklinde verilmektedir (46). 65-450°C aralığında gaz SO₂, fosfatın içerdiği P₂O₅ 'in % 0,67' sini suda çözünür şekle dönüştürür. Bu ortamda S, CaSO₄, CaSO₃, CaS meydana gelir (47).

800°C de SO₂ ve O₂ 'in etkisiyle ham fosfat aşağıdaki reaksiyona göre CaSO₄ ve Ca₂P₂O₇ 'a dönüşür.



Bunun sonucunda fosfatın tamamen çözünmesi sırasında daha az sülfat asidi harcanmasına yol açtığı belirtilmektedir (48).

Trikalsiyum fosfat ile SO₃ 'in reaksiyonu 450°C 'de maksimum dönüşüme ulaşır. SO₂ 'den ziyade SO₃ 'in dönüşümde daha etkili olduğu gözlenmiştir (49).

Halen kullanılmakta olan sistemlerin büyük bir kısmında (%90'ın üzerinde) kükürt dioksitin tutulması amaç edinilmiş, oluşan ürünlerin değerlendirilmesi geri plana atılmıştır. Halbuki ürünlerin değerlendirilebilmesi proseslerin ekonomikliği açısından büyük öneme sahiptir. Kükürt dioksit tutma sistemlerinde kullanılan absorban maddelerin, kükürt dioksidi tuttuktan sonra rejenerasyonları genellikle pahalı olmaktadır. SO₂ 'i absorplayan 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.

Bu amaca yönelik olarak yapılan daha önceki çalışmada baca gazından SO_x tutucu olarak fosfat kayasının kullanılmasının mümkün olduğu görülmektedir (4).

Fosfat cevherinin SO₂ sorpsiyonundan önce yapısını inceleyecek olursak fosfat kayası deyimi bir veya birkaç fosfat mineralini içeren kayalar için kullanılan bir terim olduğu anlaşılır. Fosfat cevherleri için tenörler genellikle P₂O₅ (Fosfor Pentoksit) olarak verilir ve 3 gruba ayırmak mümkündür.

- 1- Düşük tenörlü cevherler; P₂O₅ miktarı %12-16
- 2- Orta tenörlü cevherler; P₂O₅ miktarı % 17-25
- 3- Yüksek tenörlü cevherler; P₂O₅ miktarı % 26-34

Mineralojik bileşimine göre ise; Kalkerli, killi, silisli, glokonili ve demirli fosfat cevherleri olmak üzere 5'e ayrılır.

Yerkabuğundaki belli başlı fosfat minerali mağnetik kayalarda bulunan " Apatit " tir. Bu mineral bileşiminde flor, klor, hidroksil veya karbonat içermesine göre isimlendirilir (50). Önemli fosfat mineralleri Tablo 1.2'de verilmiştir.

Tablo 1.2. 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 | $\text{CaCO}_3 \cdot 3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ |
| Kollofanit | $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ |

Ekonomik olarak işletilmekte olan fosfat kayası cevheri yataklarında genellikle yukarıda belirtilen minerallerden 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 (51). Dünya fosfat kayası rezervleri Tablo1.3 de gösterilmiştir.

Dünya fosfat kayası üretimi son yıllarda % 1 - 7 arasında artış göstermekte olup , cevher olarak yıllık üretim 100 milyon tonu aşmıştır.

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.

Tablo 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 | - | 54 |
| İsrail | 36 | - | 36 |
| Ürdün | 90 | - | 90 |
| Kuzey Vietnam | 63 | - | 63 |
| Suriye | 50 | - | 50 |
| Diğerleri | 18 | - | 18 |
| OKYANUSYA | | | |
| Avustralya | 900 | 1.800 | 2.700 |
| Pasifik Adaları | 108 | 27 | 135 |

Gübre sanayinde kullanılan fosfat kayasının % 60 ' ı süper fosfat üretiminde , % 20' si %16 - 20 P_2O_5 içeren normal veya % 46 P_2O_5 içeren triple süperfosfatlı gübre üretiminde, % 10'u fosforik asit üretiminde, % 10 kadarı da kompoze gübre üretiminde kullanılmaktadır .

Fosfat kayasından fosforik asit üretimi sırasında yan ürün olarak uranyum üretilmesi son yıllarda birçok ülke tarafından uygulanmaktadır. Ayrıca yan ürün olarak florit de üretilmektedir (52).

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 (53).

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. Bunların dışında birçok yerde halen ekonomik olmayan fosfat kaynakları bulunmaktadır (50).

Günümüze kadar yapılan çalışmalar sonucu, önemli bulunan ve üzerinde ayrıntılı çalışmalar yapılması gerekli olan fosfat yatakları başlıca 3 bölgede toplanmıştır.

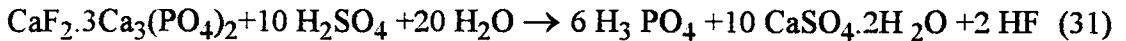
- 1 - Mardin - Mazıdağı Bölgesi
- 2 - Aşağı Fırat Bölgesi
- 3 - Bitlis - Bingöl Bölgesi

Türkiye fosfat kayası rezervleri Tablo 1.4' de verilmiştir.

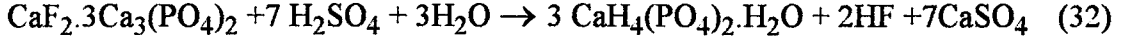
Tablo 1.4. Türkiye Fosfat Yatakları Rezervleri (1000 Ton)

| Yatağın Adı | Görünür Rezerv | Muhtemel Rezerv | Mümkün Rezerv | Tenör % P ₂ O ₅ | Toplam Rezerv |
|--------------------------------|----------------|-----------------|----------------|---------------------------------------|----------------|
| Mardin Mazıdağı Kasık Yatağı | 10.437 | 10.348 | 2.379 | 21,57 | 56.754 |
| Mardin Mazıdağı Şemikan Yatağı | 11.059 | 12.616 | 9.915 | 18,00 | |
| Mardin Mazıdağı Şemikan Yatağı | 33.936 | 21.313 | 4.792 | 21,57 | 79.277 |
| Mardin Mazıdağı Taşıt Yatağı | 9.967 | 7.163 | 2.106 | 18,00 | |
| Mardin Mazıdağı Taşıt Yatağı | 141.000 | 50.000 | 68.000 | 11,00 | 259.000 |
| Mardin Mazıdağı Akraz Yatağı | - | 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 Tut Yatağı | 6.000 | - | - | 10,00 | 15.000 |
| Bitlis-Van Keliktaş Yatağı | 3.000 | 5.000 | 2.000 | 10,00 | 6.000 |
| Bitlis-Van Meşelik Yatağı | 3.000 | 1.500 | 4.000 | 10,00 | 6.000 |
| Bitlis-Van Ünalı Yatağı | 3.000 | 1.500 | 1.500 | 10,00 | 6.000 |
| Bingöl-Muş Mişkel Yatağı | 6.000 | 1.500 | 1.500 | 10,00 | 9.000 |
| Bingöl-Muş Ganaç Yatağı | 3.000 | 1.500 | 1.500 | 10,00 | 6.000 |
| Bingöl-Muş Haylan Yatağı | 3.000 | 1.500 | 1.500 | 10,00 | 6.000 |
| Toplam: | 242.399 | 125.940 | 110.692 | | 479.031 |

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. Bu reaksiyonlarda sülfat asidinin fonksiyonu, ortamdaki kalsiyum iyonlarını jips olarak çöktürmek ve gerekli protonları sağlayarak fosfat asidi ve mono kalsiyumfosfatı oluşturmaktır. Reaksiyon tanklarındaki sıcaklık, anhidritin değil, jipsin ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) çökmesini sağlamak için yeteri derecede düşük tutulmalıdır. Anhidrit olduğu takdirde, daha sonra su alarak boruların tıkanmasına sebep olmaktadır. Kullanılacak sülfat asidinin 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 asidinin yüksek konsantrasyonlarından kaçınılmaktadır.

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.

Yukarıda da belirtildiği gibi daha önce yapılan çalışmada Mardin Mazıdağı'ndan temin edilen fosfat kayasının, baca gazı desülfürizasyonunda kullanılabilirliği incelenmiştir. Bu amaçla baca gazı bileşimine yakın bir model gaz karışımı ile fosfat kayasının akışkan yataktaki reaksiyonu incelenmiş ve SO_x gazlarının tutucu olarak kullanılan diğer absorbenlere göre çok yüksek dönüşümlere ulaştığı görülmektedir(4). Buna ilaveten bu cevherin desülfürizasyon amacıyla kullanılmasının hem atık problemini ortadan kaldıracığı hem de gübre üretimine daha elverişli bir hammadde oluşturacağı düşünülmüştür.

Bu çalışma ışığında Mardin-Mazıdağı'ndan temin edilen fosfat kayasının SO_x tutucu olarak kullanılmasında değişik tane boyutları üzerine sıcaklığın, akış hızının ve akışkanlaştırıcının etkileri incelenmiştir.

2. MATERYAL VE METOD

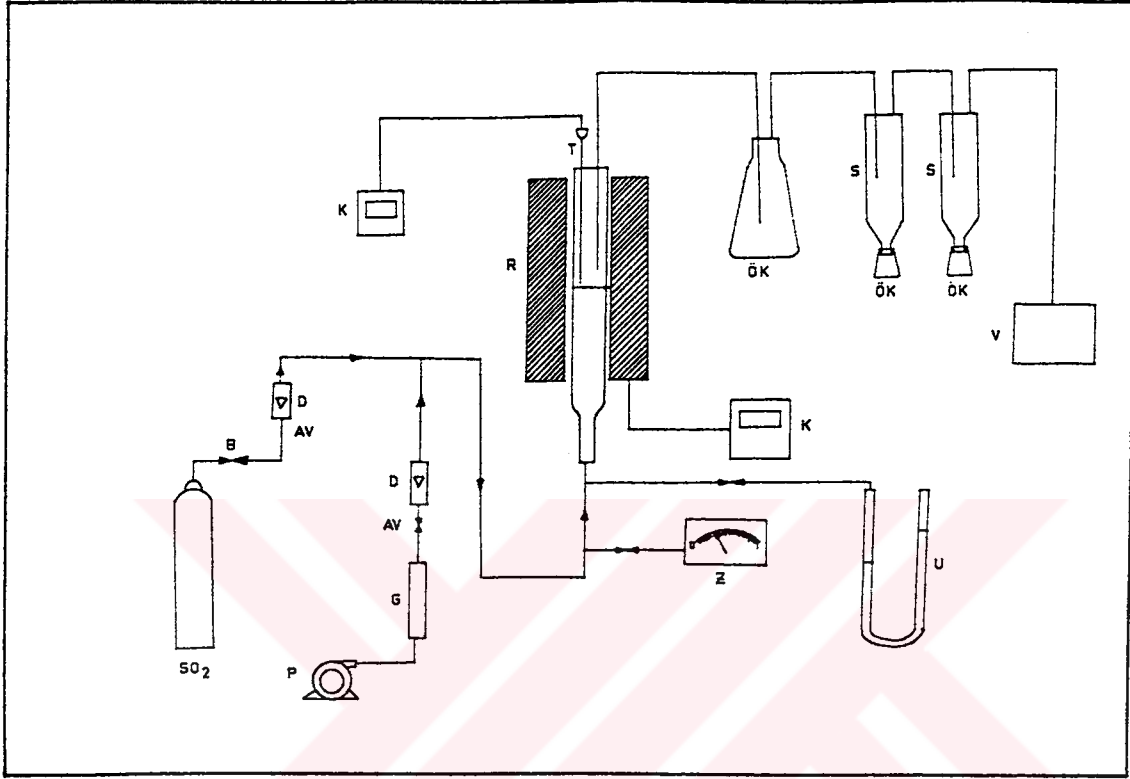
2.1. Materyallerin Temini ve Hazırlanması

Mardin-Mazıdağı fosfat yataklarından alınan cevher laboratuvar tipi kırıcıdan ve bilyalı değirmenden geçirilerek öğütülmüş ve tane boyutlarına göre sınıflandırılmıştır. İncelenen tane boyutlarına göre elementel analizi aşağıda verilmiştir.

Tablo 2.1. -45 + 60 ve -60 + 80 meş tane boyutu için yaş metoduyla yapılan kimyasal analiz sonuçları.

| Bileşen | -45 + 60 meş (%) | -60 + 80 meş (%) |
|--------------------------------------|---------------------|---------------------|
| CaO | 50,81 | 50,87 |
| P ₂ O ₅ | 20,94 | 21,45 |
| MgO | 1,58 | 1,61 |
| Al ₂ O ₃ | 1,25 | 1,12 |
| Fe ₂ O ₃ | 0,47 | 0,35 |
| SiO ₂ | 0,93 | 0,98 |
| F ₂ | 2,58 | 2,57 |
| Kızdırma Kaybı (CO ₂) | 20,61 (16,81) | 20,21 (17,14) |
| Tayin Edilemeyenler | 0,83 | 0,84 |

2.2. Deney Düzeneği ve Çalışma Şekli



Şekil 2.1. Desülfürizasyon İşlemlerinin Yapıldığı Deney Düzeneği

| | |
|-----------------------------|-------------------------|
| AV : Ayar vanası | P : Pompa |
| B : Basınç ayarlayıcı | R : Reaktör |
| D : Debimetre | S : Siklon |
| G : Gaz kurutma kolonu | T : (NiCr/Ni) ısı çifti |
| K : Ölçüm ve kontrol cihazı | U : U-Manometresi |
| M : Musluk | V : Vakum pompası |
| ÖK : Örnek toplama kabı | Z : SO_2 Analizatör |

Desülfürizasyon işlemlerinin yapıldığı düzenek Şekil 2.1'de gösterilmiştir. Kullanılan akışkan yatak reaktör 30 mm iç çapında kuvarsdan yapılmıştır. Kuvars reaktör, yüksek sıcaklıklarda herhangi bir katalitik etkiden korunmak amacıyla kullanıldı. Isıtma işlemi reaktörü çevreleyen boru fırın ile gerçekleştirildi ve bir ısı çifti ile sıcaklık kontrol edildi. Reaktör sıcaklığı da üstten reaktör içine bırakılan bir NiCr/Ni ısı çifti ile ölçüldü. Basınçlı tüpten alınan SO_2 gazı ile istenilen akış hızlarında pompadan alınan hava karıştırıcıdan

geçirilip homojen hale getirildikten sonra bir SO₂ analizörü yardımıyla baca gazı bileşimine uygun model gaz elde edilerek reaktörün altından beslendi. Reaktöre tek başına fosfat cevherinin ilavesinde iyi bir akışkanlaşma ve izotermal şartlar oluşmadığı için, fosfat cevherinin ilavesinden önce, asitde yıkanıp temizlenmiş belli bir miktar kum reaktör içine bırakıldı. İyi bir akışkanlaşma ve izotermal şartlar sağlandıktan sonra fosfat cevheri üstten akışkan yatak reaktör içine beslendi. İstenilen sürelerde bekletilen kum+fosfat cevheri karışımı süre sonunda üstten vakumla çekilerek bir cam kupta toplandı. Vakumlama esnasında toplama kabından kaçan toz ve tanecikler toplama kabına bağlantılı iki siklon vasıtasıyla tutuldu. Kum, reaksiyon esnasında inert davrandığından sonuçlara tesiri olmadığı kabul edildi. Alınan katı örneklerin analizleri yapılarak dönüşümler belirlendi.(4)

2.3 KİMYASAL ANALİZLER

2.3.1 Sülfat Analizi

Reaksiyon sonrası elde edilen kum + örnek elekten geçirilerek kum miktarı azaltıldı ve tartıldıktan sonra porselen kroze konularak tam kalsine olması için (850°C'de 2 saat) kül fırınında bekletildi. Bu sırada sülfatin yüksek sıcaklıkta sülfata dönüştüğü literatürde belirlenmiştir (22). Fırından çıkarılan örnek tekrar tartılarak bir beher içerisine alındı. Cevheri çözebilecek miktarda seyreltik HCl ilave edildi ve kaynatılarak çözüldü. G4 cam krozeden süzüldü ve kumdan ayrıldı. Kum kurutulduktan sonra tartıldı ve önceki tartımdan çıkarılarak cevher miktarı bulundu. Çözelti 100 ml'lik balon jöjelere konuldu. U.V. spektrofotometresinin tayin edebileceği aralığa kadar seyreltilen çözeltiye sülfat reaktifi ve bir spatül BaCl₂ ilave edilip manyetik karıştırıcıda bir dakika karıştırıldıktan sonra kalibre edilmiş spektrofotometrenin hücrelerine konulup SO₄⁻² miktarı bulundu (48). SO₄⁻²'ı bağlayan CaO dönüşüm yüzdesi aşağıdaki şekilde hesaplandı.

$$\% \text{CaO} = \frac{\text{CaSO}_4 \text{ olarak bağlanan CaO miktarı}}{\text{Toplam CaO miktarı}} \cdot 100 \quad (33)$$

2.3.2. Fosfat Cevherinin Kimyasal Analizi

2.3.2.1. Fosfat Cevherinin Çözünmesi

Çok ince toz haline getirilen fosfat cevheri 105°C'de 1 saat kurtulduktan sonra yaklaşık 1 g. hassas şekilde tartıldı. Bir beher içine alınan cevher % 10'luk HCl ile kaynatılarak çözüldü. G4 krozeden süzülen çözelti nötrleştirildi ve katyon iyon değiştirici (Amberlit 120) ile dolu olan bir cam kolondan geçirildi. Katyonlardan arınmış olan çözeltide fosfat ve flor analizleri yapıldı. Katyon değiştiricide bağlanan katyonlar seyreltik HCl ile yıkanarak çözeltiliye alındı. Bu çözeltide de Fe, Al, Ca ve Mg analizleri yapıldı (4).

2.3.2.2. Fosfat Cevherinde SiO₂ Tayini

Toz haline getirildikten sonra kurutulmuş cevherden yaklaşık 1 g. hassas olarak tartıldı. Bir behere alarak 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 sabit tartıma getirilen bir platin krozedede 900°C'de iyice yakıldı ve tekrar tartıldı. Üzerine HF ilave edilip kum banyosunda yavaş yavaş buharlaştırıldı. Kroze tekrar 900°C'de kızdırıldı ve tartım alındı. İki tartım arasındaki farktan SiO₂ miktarı bulundu (55).

2.3.2.3. Fosfat Cevherinde P₂O₅ Tayini

Bunun için gravimetri kullanıldı. 2.3.2.1.den elde edilen çözeltiden belli hacimde örnek alınıp üzerine bir miktar HNO₃ ilave edilerek az miktarda derişik NH₃ ile nötrleştirildi. Daha sonra 50°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 çözeltisiyle yıkandı. Çökelek daha sonra 20-1 sitrik asit çözeltisiyle muamele edildi. İyice yıkanan çökelek HCl çözeltisi ile çözöndüröldükten sonra çözeltiye 10-1 magnezya çözeltisi ve bazik oluncaya kadar NH₃ ilave edildi. Meydana gelen çökelek 1 gece olgunlaşmaya bırakıldıktan sonra kantitatif süzgeç kağıdından süzöldü, seyreltik amonyak çözeltisi ile yıkandı ve bir porselen krozedede 1000°C'de yakılarak Mg₂P₂O₇ şeklinde sabit tartıma getirildi ve bunun miktarından P₂O₅ hesaplandı (55).

2.3.2.4. Fosfat Cevherinde Flor Tayini

Çözeltiden belirli hacimde alınarak üzerine özel kapsül içinde hazırlanmış flor reaktifi ilave edildikten sonra U.V. spektrofotometresinde flor miktarı tayin edildi (54).

2.3.2.5. Fosfat Cevherinde Fe₂O₃ Tayini

İyon değiştiricinin rejenerasyonu sonucu elde edilen çözeltiden belirli hacimde alındı ve çözeltinin pH'sı 2-2,5'a ayarlandı. İndikatör olarak 1 ml sülfosalisilik asidi kondu. Renk kırmızıdan sarıya dönene kadar 0,01 M Titriplex III ile titre edildi ve Fe₂O₃ miktarı hesaplandı (55).

$$1 \text{ ml } 0,01 \text{ M titriplex III çözeltisi} = 7,984 \text{ mg Fe}_2\text{O}_3$$

2.3.2.6. Fosfat Cevherinde Al₂O₃ Tayini

İyon değiştiricinin rejenerasyonundan elde edilen çözeltiden belli bir hacimde örnek alındı. Üzerine 5-8 ml derişik HCl ilave edildi ve 200 ml'ye seyreltildi. Kaynatılarak NH₃ ile çöktürüldü. Çökmenin tam olabilmesi için çözeltiliye 2damla % 2'lik alkollü metilkırmızısı ilave edilip renk sarıya dönünceye kadar NH₃ ilave edildi ve sıcak sıcak süzöldü. Çökelekamonyum nitrat ile yıkandı. Sıcak su ile de bir kaç kez yıkanan çökelek süzgeç kağıdı ile beraber bir porselen krozede kül oluncaya kadar yakıldı. Daha sonra fırında 10 dakika kadar kızdırıldı ve sabit tartıma getirilerek tartıldı. Bulunan miktar Al₂O₃ + Fe₂O₃ miktarını vermektedir. Bu miktardan yukarıda elde ettiğimiz Fe₂O₃ miktarı çıkarıldığında Al₂O₃ miktarı bulundu (55).

2.3.2.7. Fosfat Cevherinde CaO ve MgO Tayini

İyon değiştiricinin rejenerasyonu ile elde edilen çözeltiden bir miktar alındı, pH 12'ye ayarlanıp üzerine mürexid indikatörü katılıp manyetik karıştırıcı ile devamlı karıştırılarak 0,01 M Titriplex III çözeltisi ile renk kırmızıdan eflatun moruna dönünceye kadar titre edildi ve CaO miktarı hesaplandı.

$$1 \text{ ml } 0,1 \text{ M titriplex III çözeltisi} = 5,608 \text{ mg CaO}$$

Yine iyon değiştiricinin rejenerasyonu ile elde edilen çözeltilerden belirli bir miktar alınıp pH 10'a ayarlanarak üzerine eriochrom schwarz T indikatörü katıldı. Renk şarap kırmızısından maviye dönünceye kadar titre edildi. Toplam $Ca^{+2} + Mg^{+2}$ miktarı tayin edildi. Magnezyum oksit farktan hesaplandı (55).

$$1 \text{ ml } 0,1 \text{ M titriplex III çözeltisi} = 4,032 \text{ mg MgO}$$

2.3.2.8. 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 içerisine süpürmesi için azot gazı beslendi. Çıkış borusuna, seri olarak bağlanmış içerisinde konsantrasyonu belli NaOH çözeltilerinden belirli hacimlerde doldurulmuş iki gaz yıkama şişesi bağlandı. Deneye başlamadan önce azot gazı sistemden sürekli geçirildi. Balon ısıtıcı üzerine balon konulup, alttan ısıtılırken ayırma hunisinden damla damla HCl ilave edilerek fosfat cevheri çözüldü. Cevher çözüldürken çıkan CO₂ gazı azot gazı ile beraber gaz 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 hacime tamamlandı. Ondan alınan bir miktar çözeltiler üzerine 1-2 damla metil oranę ilave edilerek renk kırmızı oluncaya kadar 0.1 N. HCl ile titre edildi. Aynı şekilde ikinci bir numune alındı, üzerine bu defa 1-2 damla fenolftalein indikatörü konuldu. Çözeltinin rengi kayboluncaya kadar numune iyice karıştırılarak 0.1 N. HCl ile titre edildi. Hesapla NaHCO₃ ve Na₂CO₃ miktarı üzerinden CO₂ miktarı bulundu (56).

2.3.2.9. Fosfat Cevherinde Kızdırma Kaybı

Toz haline getirilip kurutulan fosfat cevherinden yaklaşık 1 gr hassas şekilde tartılıp bir porselen kroze konuldu. Porselen kroze kül fırını içine yerleştirildi ve fırın 850°C 'ye ısıtıldı. 850°C 'ye geldikten sonra yaklaşık 2 saat bekletildi ve fırından çıkarılıp tartım alındı. İlk ve son tartım farkından kızdırma kaybı hesaplandı (56).

3-DENEL KISIM

Yapılan çalışmada -45+60 ve -60+80 meş tane boyutundaki ham fosfat cevheri ile SO₂ tutulmasında sıcaklığın etkisi,-25+35,-45+60 ve -60+80 meş boyutundaki ham fosfat cevheri ile SO₂ tutulmasında ise akış hızı ve akışkanlaştırıcı miktarı gibi parametrelerin etkisi incelendi.

SO₂ tutulmasının incelendiği tüm deneylerde cevher miktarı,daha önce yapılan çalışmada tesbit edildiği gibi diferansiyel şartları sağlayan 100 mg olarak alınmıştır. Sıcaklığın etkisinin incelendiği deneyler haricindeki tüm deneylerde sülfatlama için en ideal sıcaklık olarak 800°C seçilmiştir(4).

Akış hızının incelendiği deneyler haricinde homojen bir akışkanlaşmanın sağlandığı 70 cm/s akış hızı kullanılmıştır. Akışkanlaştırıcının etkisinin incelendiği deneylerin haricinde akışkanlaştırıcı miktarı 10 g kum alınmıştır.Yine tüm deneylerde reaksiyona giren gaz içinde SO₂ konsantrasyonu % 0,3 alınmıştır.

3.1. Sıcaklığın Etkisi

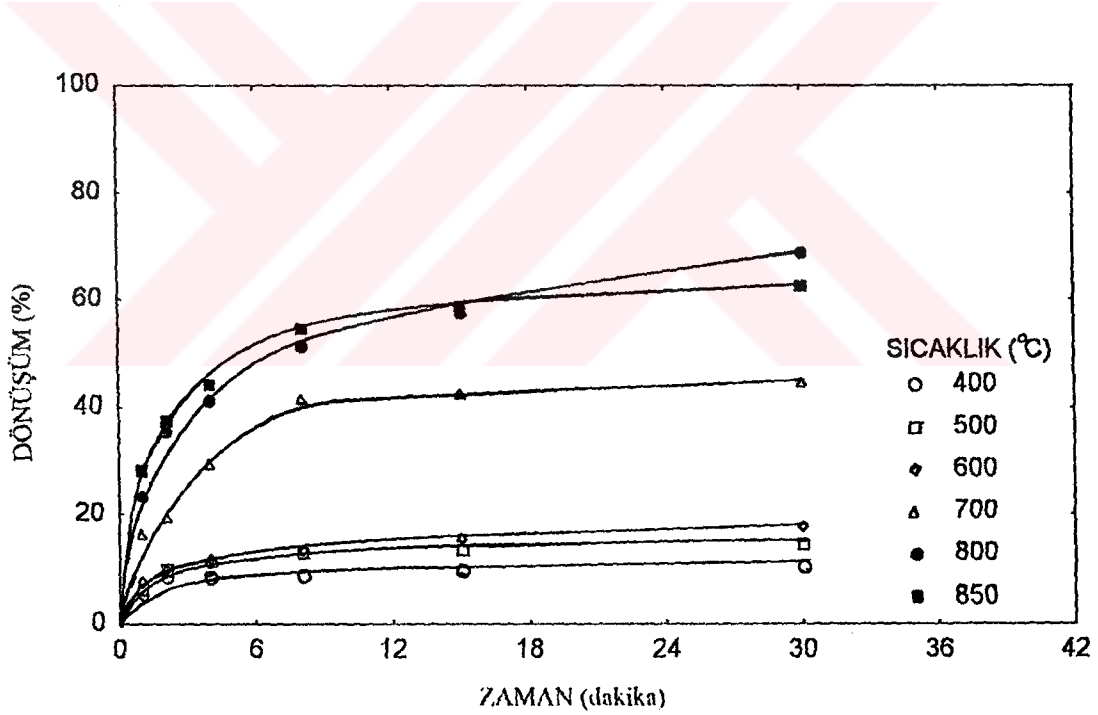
-45+60 ve -60+80 meş tane boyutlu ham fosfat cevheri ile 400-850°C sıcaklıkları arasında toplam sülfat olarak bağlanan SO₂'in üzerine sıcaklığın etkisi incelenmiş ve sonuçlar tane boyutuna göre sırası ile aşağıda gösterilmiştir.

3.1.1. -45+60 meş Tane Boyutundaki Ham Fosfat Cevheri

% 0,3 SO₂ içeren 70 cm/s hızdaki gaza maruz kalan -45+60 meş tane boyutundaki ham fosfat cevherine toplam sülfat olarak bağlanan SO₂'in tutulması üzerine sıcaklığın etkisi incelendi.Sonuçlar Tablo 3.1'de verilip Şekil 3.1'deki eğriler elde edildi.

Tablo 3.1. -45+60 meş Tane Boyutlu Ham Cevherde Toplam Sülfat Olarak Bağlanan SO₂ Üzerine Sıcaklığın Etkisine Ait Veriler
(Akış Hızı 70 cm/s, Akışkanlaştırıcı 10 g, SO₂ Konsantrasyonu % 0,3)

| Sıcaklık (°C) | Dönüşüm (%) | | | | | | |
|---------------|--------------|------|------|------|------|------|------|
| | Zaman (dak.) | 1 | 2 | 4 | 8 | 15 | 30 |
| 400 | | 5,4 | 8,2 | 8,4 | 8,7 | 9,6 | 10,5 |
| 500 | | 6,3 | 9,4 | 11,2 | 12,8 | 13,4 | 14,7 |
| 600 | | 7,6 | 9,6 | 11,8 | 13,2 | 15,4 | 17,6 |
| 700 | | 16,4 | 19,3 | 29,5 | 41,6 | 42,7 | 44,8 |
| 800 | | 23,2 | 35,6 | 41,3 | 51,2 | 57,5 | 68,8 |
| 850 | | 28,3 | 37,7 | 44,2 | 54,8 | 58,6 | 62,4 |



Şekil 3.1. -45 + 60 meş Tane Boyutlu Ham Cevherde Toplam Sülfat Olarak Bağlanan SO₂ Üzerine Sıcaklığın Etkisi

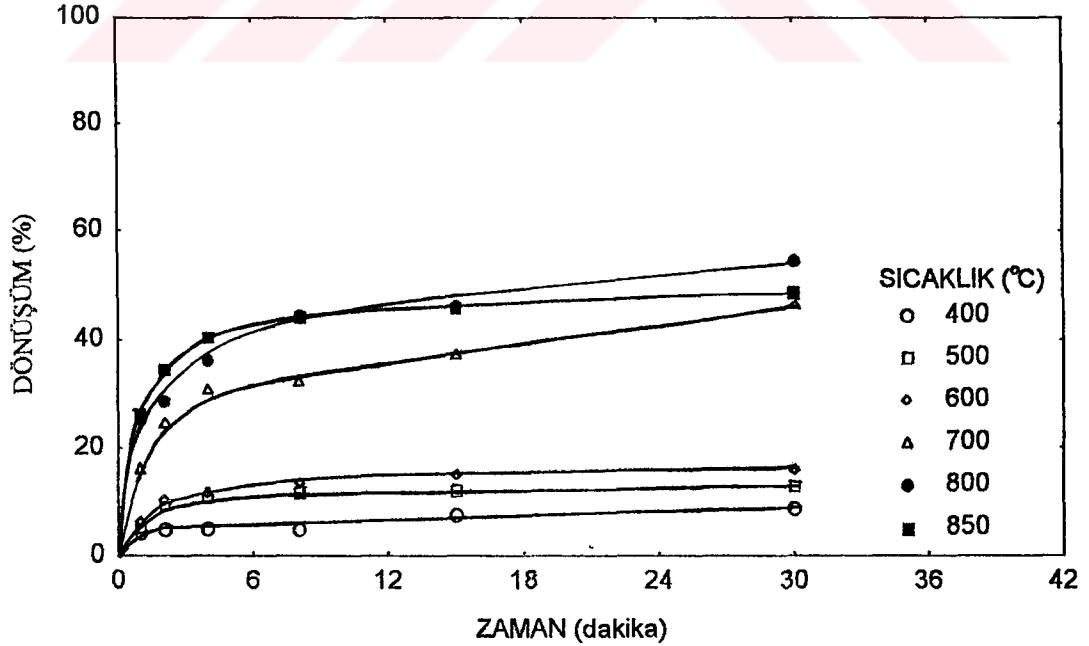
Bağlanan toplam SO₂ sonuçlarında Şekil 3.1'de görüldüğü gibi sıcaklığın artışı ile dönüşümde düzenli bir artış olmaktadır. 700°C'nin altında kalsinasyon çok düşük olduğu için bağlanan SO₂' inde düşük olduğu görülmektedir.

3.1.2. -60+80 meş Tane Boyutundaki Ham Fosfat Cevheri

% 0,3 SO₂ içeren 70 cm/s hızdaki gaza maruz kalan -60+80 meş tane boyutundaki ham fosfat cevherine toplam sülfat olarak bağlanan SO₂'in tutulması üzerine sıcaklığın etkisi incelendi. Elde edilen sonuçlar Tablo 3.2'de verilip Şekil 3.2'deki eğriler elde edildi.

Tablo 3.2. -60+80 meş Tane Boyutlu Ham Cevherde Toplam Sülfat Olarak Bağlanan SO₂ Üzerine Sıcaklığın Etkisine Ait Veriler
(Akış Hızı 70 cm/s, Akışkanlaştırıcı 10 g, SO₂ Konsantrasyonu % 0,3)

| Sıcaklık (°C) | Dönüşüm (%) | | | | | | |
|---------------|--------------|------|------|------|------|------|------|
| | Zaman (dak.) | 1 | 2 | 4 | 8 | 15 | 30 |
| 400 | | 4,2 | 4,9 | 5,1 | 5,2 | 7,4 | 8,7 |
| 500 | | 5,3 | 9,7 | 10,8 | 11,5 | 11,9 | 13,1 |
| 600 | | 6,2 | 10,4 | 11,8 | 13,5 | 15,2 | 15,8 |
| 700 | | 16,3 | 24,5 | 31,0 | 32,5 | 37,4 | 46,7 |
| 800 | | 25,4 | 28,7 | 36,3 | 44,6 | 46,3 | 54,8 |
| 850 | | 26,3 | 34,7 | 40,6 | 44,1 | 45,9 | 48,6 |



Şekil 3.2. -60 + 80 meş Tane Boyutlu Ham Cevherde Toplam Sülfat Olarak Bağlanan SO₂ Üzerine Sıcaklığın Etkisi

Bağlanan toplam SO₂ sonuçlarında Şekil 3.2'de görüldüğü gibi sıcaklığın artışı ile dönüşümde düzenli bir artış olmaktadır. 700°C'nin altında kalsinasyon çok düşük olduğu için bağlanan SO₂'ninde düşük olduğu görülmektedir.

3.2. Akış Hızının Etkisi

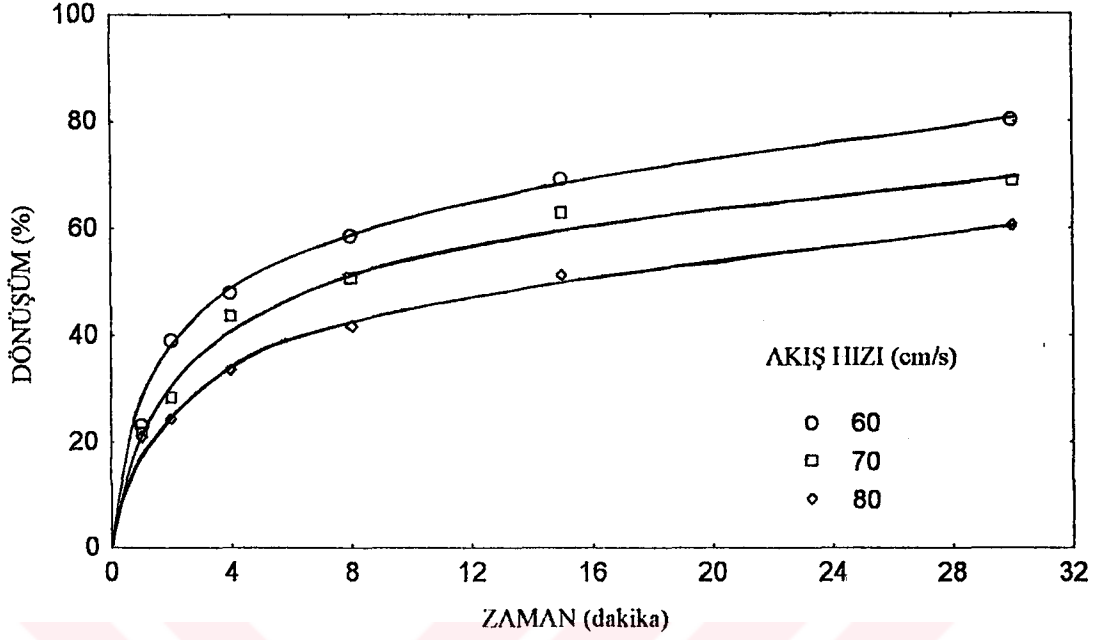
-25+35, -45+60, ve -60+80 meş tane boyutlarındaki ham fosfat cevheri ile SO₂ tutulmasında akış hızının etkisi incelendi. 800°C'de % 0,3 SO₂ içeren 60,70,80 cm/s gaz akış hızlarında çalışıldı.

3.2.1. -25+35 meş Tane Boyutundaki Ham Fosfat Cevheri

800°C'de % 0,3 SO₂ içeren 60,70,80 cm/s arasındaki gaz akış hızlarının etkisi incelendi. Sonuçlar Tablo 3.3'de verilip Şekil 3.3'deki eğriler elde edildi.

Tablo 3.3. -25+35 meş Tane Boyutlu Ham Cevherde SO₂ Tutulması Üzerine Akış Hızının Etkisine Ait Veriler
(Sıcaklık 800°C, Akışkanlaştırıcı 10 g, SO₂ Konsantrasyonu % 0,3)

| Akış Hızı (cm/s) Zaman (dak.) | Dönüşüm (%) | | | | | |
|----------------------------------|-------------|------|------|------|------|------|
| | 1 | 2 | 4 | 8 | 15 | 30 |
| 60 | 23,3 | 39,1 | 47,8 | 58,7 | 69,4 | 80,2 |
| 70 | 21,5 | 28,3 | 43,5 | 50,9 | 63,1 | 68,8 |
| 80 | 20,9 | 24,2 | 33,6 | 41,7 | 51,2 | 60,4 |



Şekil 3.3. -25 + 35 meş Tane Boyutlu Ham Cevherde SO₂ Tutulması Üzerine Akış Hızının Etkisi

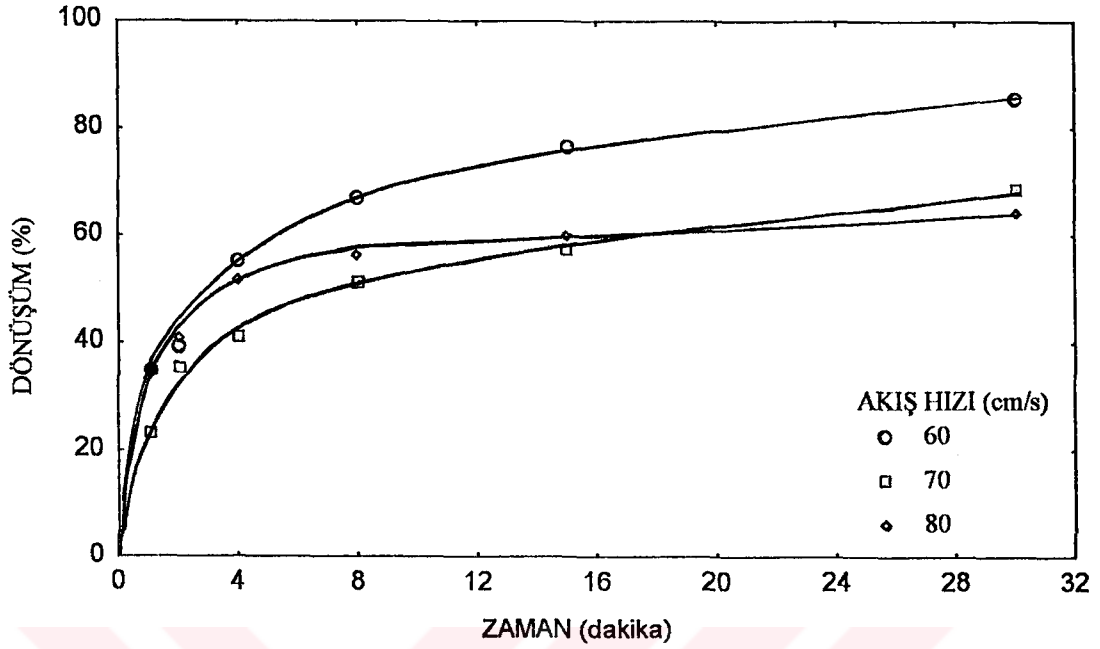
-25+35 meş tane boyutundaki ham fosfat cevheri üzerine akış hızının etkisinde, akış hızının artışı ile dönüşümde düzenli bir azalma görülmektedir.

3.2.2. -45+60 meş Tane Boyutundaki Ham Fosfat Cevheri

800°C'de % 0,3 SO₂ içeren 60,70,80 cm/s arasındaki gaz akış hızlarının etkisi incelendi. Sonuçlar Tablo 3.4'de verilip Şekil 3.4'deki eğriler elde edildi.

Tablo 3.4. -45+60 meş Tane Boyutlu Ham Cevherde SO₂ Tutulması Üzerine Akış Hızının Etkisine Ait Veriler
(Sıcaklık 800°C, Akışkanlaştırıcı 10 g, SO₂ Konsantrasyonu % 0,3)

| Akış Hızı (cm/s) | Dönüşüm (%) | | | | | | |
|------------------|--------------|------|------|------|------|------|------|
| | Zaman (dak.) | 1 | 2 | 4 | 8 | 15 | 30 |
| 60 | | 34,5 | 39,7 | 55,6 | 67,1 | 76,5 | 85,9 |
| 70 | | 23,2 | 35,6 | 41,3 | 51,2 | 57,5 | 68,8 |
| 80 | | 34,2 | 40,8 | 51,8 | 56,3 | 60,1 | 64,3 |



Şekil 3.4. -45 + 60 meş Tane Boyutlu Ham Cevherde SO₂ Tutulması Üzerine Akış Hızının Etkisi

-45+60 meş tane boyutundaki ham fosfat cevheri ile SO₂ tutulması üzerine akış hızının etkisinde, akış hızının artışıyla dönüşümde düzenli bir azalma gözlenmiştir. Buna ilaveten 80 cm/s akış hızındaki dönüşüm değerleri 70 cm/s akış hızındaki değerlere göre 15. dakikasına kadar daha yüksek bu dakikadan sonra ise daha düşüktür.

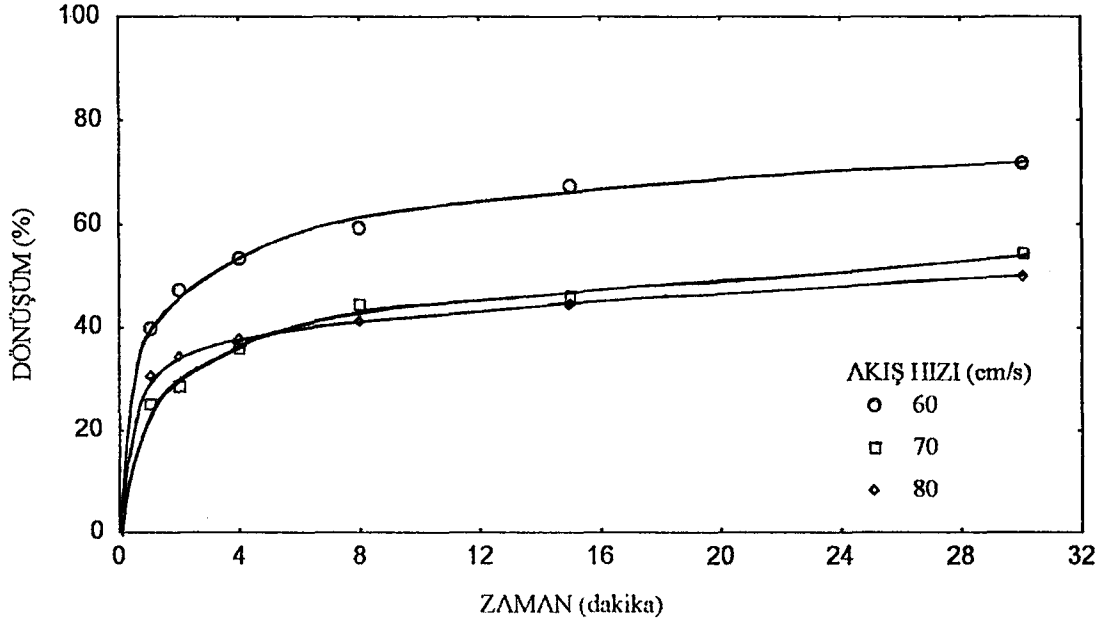
3.2.3. -60+80 meş Tane Boyutundaki Ham Fosfat Cevheri

800°C'de % 0,3 SO₂ içeren 60,70,80 cm/s arasındaki gaz akış hızlarının etkisi incelendi. Sonuçlar Tablo 3.5'de verilir Şekil 3.5'deki eğriler elde edildi.

Tablo 3.5. -60+80 meş Tane Boyutlu Ham Cevherde SO₂ Tutulması Üzerine Akış Hızının Etkisine Ait Veriler

(Sıcaklık 800°C, Akışkanlaştırıcı 10 g, SO₂ Konsantrasyonu % 0,3)

| Akış Hızı (cm/s) | Dönüşüm (%) | | | | | | |
|------------------|--------------|------|------|------|------|------|------|
| | Zaman (dak.) | 1 | 2 | 4 | 8 | 15 | 30 |
| 60 | | 39,9 | 47,4 | 53,9 | 59,6 | 67,5 | 72,3 |
| 70 | | 25,4 | 28,7 | 36,3 | 44,6 | 46,3 | 54,8 |
| 80 | | 30,8 | 34,7 | 37,8 | 41,3 | 44,5 | 50,2 |



Şekil 3.5. -60 + 80 meş Tane Boyutlu Ham Cevherde SO₂ Tutulması Üzerine Akış Hızının Etkisi

-60+80 meş tane boyutundaki ham fosfat cevheri ile SO₂ tutulması üzerine akış hızının etkisinde akış hızının artışı ile dönüşümde bir azalma görülmektedir. Buna ilaveten 80 cm/s akış hızındaki dönüşüm değerleri 70 cm/s akış hızındaki değerlere göre 8. dakikasına kadar daha yüksek bu dakikadan sonra ise daha düşüktür.

3.3. Akışkanlaştırıcının Etkisi

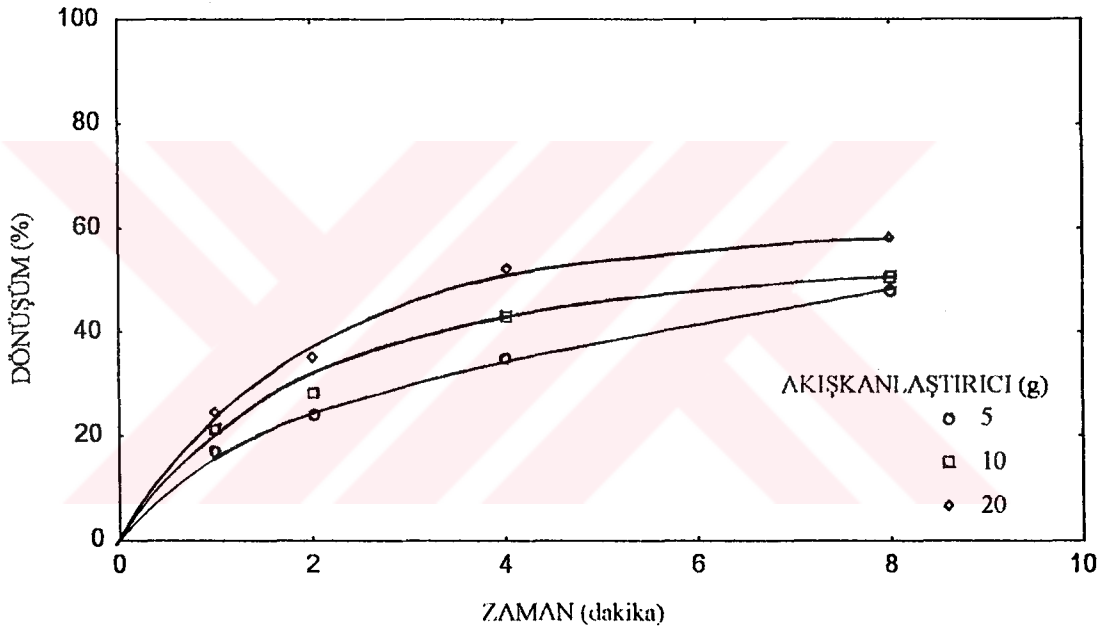
-25+35, -45+60, -60+80 meş tane boyutlarındaki ham fosfat cevheri ile SO₂ tutulmasında akışkanlaştırıcı miktarının etkisi incelendi. 800°C'de % 0,3 SO₂ içeren 70 cm/s gaz akış hızında 5,10,20 gram akışkanlaştırıcı (-60+80 meş tane boyutundaki kum) ile çalışıldı.

3.3.1. -25+35 meş Tane Boyutundaki Ham Fosfat Cevheri

800°C'de % 0,3 SO₂ içeren 70 cm/s gaz akış hızında 5,10,20 gram akışkanlaştırıcının SO₂ tutulması üzerine etkisi incelendi. Sonuçlar 3.6'da verilip Şekil 3.6'daki eğriler elde edildi.

Tablo 3.6. -25+35 meş Tane Boyutlu Ham Cevherde SO₂ Tutulması Üzerine Akışkanlaştırıcının Etkisine Ait Veriler
(Sıcaklık 800°C, Akış Hızı 70 cm/s, SO₂ Konsantrasyonu % 0,3)

| Akışkanlaştırıcı (g) | Dönüşüm (%) | | | | |
|----------------------|--------------|------|------|------|------|
| | Zaman (dak.) | 1 | 2 | 4 | 8 |
| 5 | | 17,2 | 24,2 | 35,1 | 47,8 |
| 10 | | 21,5 | 28,3 | 43,5 | 50,9 |
| 20 | | 24,4 | 35,3 | 52,3 | 58,5 |



Şekil 3.6. -25+35 meş Tane Boyutlu Ham Cevherde SO₂ Tutulması Üzerine Akışkanlaştırıcının Etkisi

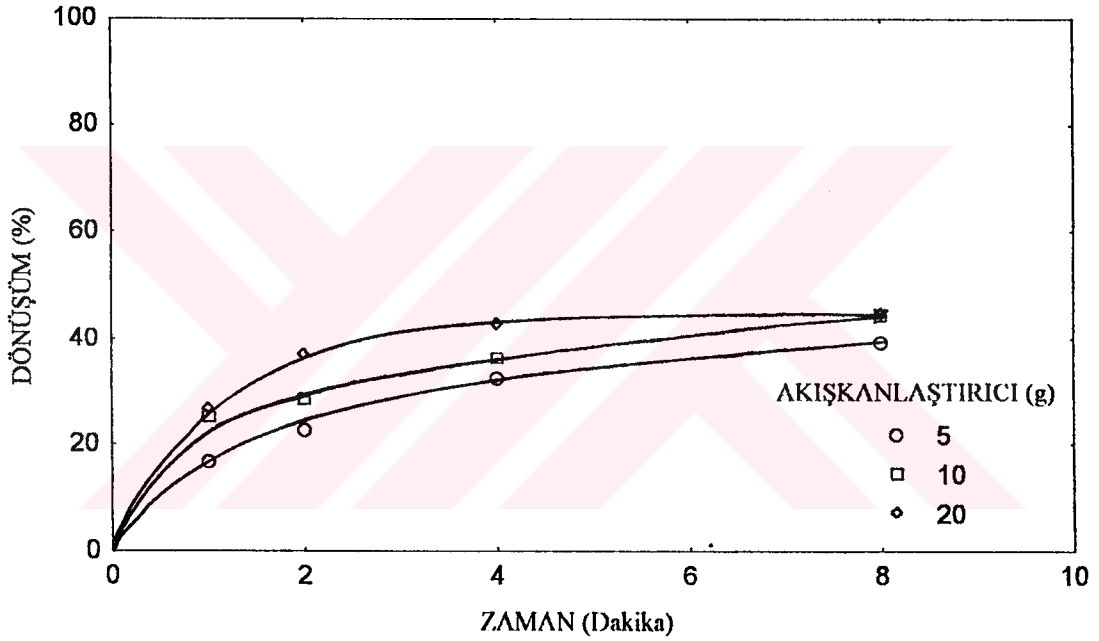
-25+35 meş tane boyutundaki ham fosfat cevheri ile SO₂ tutulması üzerine akışkanlaştırıcı miktarının etkisinde akışkanlaştırıcı miktarı arttıkça dönüşümün arttığı görüldü.

3.3.2. -45+60 meş Tane Boyutundaki Ham Fosfat Cevheri

800°C'de % 0,3 SO₂ içeren 70 cm/s gaz akış hızında 5,10,20 gram akışkanlaştırıcının SO₂ tutulması üzerine etkisi incelendi. Sonuçlar 3.7'de verilip Şekil 3.7'deki eğriler elde edildi.

Tablo 3.7. -45+60 meş Tane Boyutlu Ham Cevherde SO₂ Tutulması Üzerine Akışkanlaştırıcının Etkisine Ait Veriler
(Sıcaklık 800°C, Akış Hızı 70 cm/s, SO₂ Konsantrasyonu % 0,3)

| Akışkanlaştırıcı (g) | Dönüşüm (%) | | | |
|----------------------|-------------|------|------|------|
| | 1 | 2 | 4 | 8 |
| Zaman (dak.) | | | | |
| 5 | 19,5 | 32,1 | 37,8 | 51,2 |
| 10 | 23,2 | 35,6 | 41,3 | 51,2 |
| 20 | 23,8 | 38,6 | 51,5 | 58,6 |



Şekil 3.7. -45+60 meş Tane Boyutlu Ham Cevherde SO₂ Tutulması Üzerine Akışkanlaştırıcının Etkisi

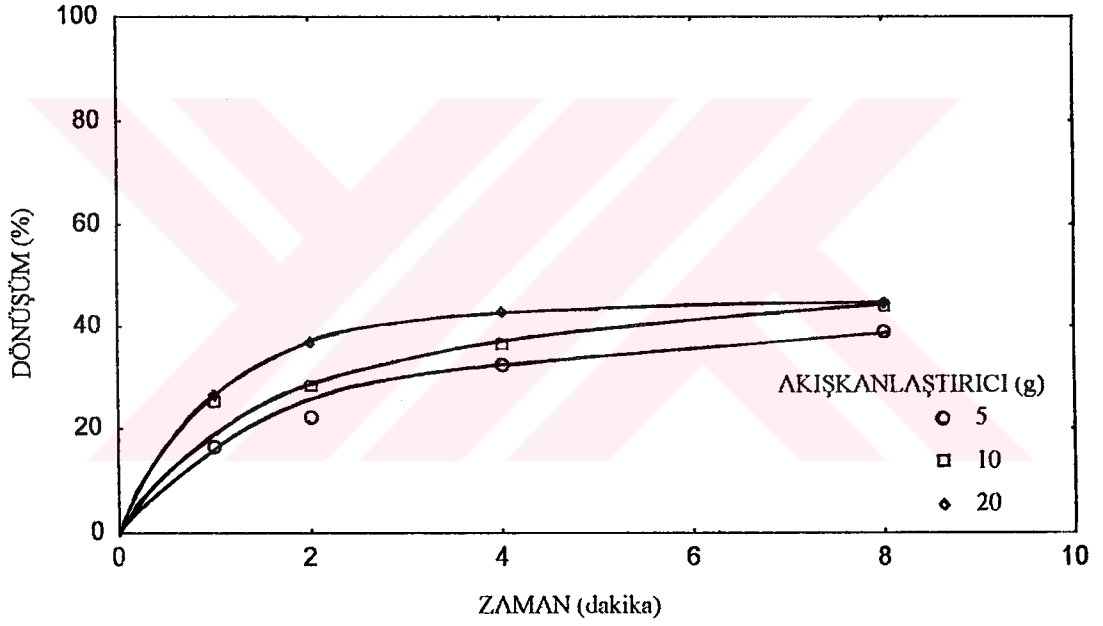
-45+60 meş tane boyutundaki ham fosfat cevheri ile SO₂ tutulması üzerine akışkanlaştırıcı miktarının etkisinde akışkanlaştırıcı miktarı arttıkça dönüşümün arttığı görüldü.

3.3.3. -60+80 meş Tane Boyutundaki Ham Fosfat Cevheri

800°C'de % 0,3 SO₂ içeren 70 cm/s gaz akış hızında 5,10,20 gram akışkanlaştırıcının SO₂ tutulması üzerine etkisi incelendi. Sonuçlar 3.8'de verilip Şekil 3.8'deki eğriler elde edildi.

Tablo 3.8. -60+80 meş Tane Boyutlu Ham Cevherde SO₂ Tutulması Üzerine Akışkanlaştırıcının Etkisine Ait Veriler
(Sıcaklık 800°C, Akış Hızı 70 cm/s, SO₂ Konsantrasyonu % 0,3)

| Akışkanlaştırıcı (g) | Dönüşüm (%) | | | | |
|----------------------|--------------|------|------|------|------|
| | Zaman (dak.) | 1 | 2 | 4 | 8 |
| 5 | | 16,8 | 22,6 | 32,5 | 39,3 |
| 10 | | 25,4 | 28,7 | 36,3 | 44,6 |
| 20 | | 26,8 | 37,2 | 43,1 | 44,7 |



Şekil 3.8. -60+80 meş Tane Boyutlu Ham Cevherde SO₂ Tutulması Üzerine Akışkanlaştırıcının Etkisi

-60+80 meş tane boyutundaki ham fosfat cevheri ile SO₂ tutulması üzerine akışkanlaştırıcı miktarının etkisinde akışkanlaştırıcı miktarı arttıkça dönüşümün arttığı görüldü.

4-TARTIŞMA VE SONUÇ

Sunulan çalışmada ; değişik tane boyutlarına ayrılmış ham fosfat cevherinin çalışmada kullandığımız -45+60 ve -60+80 meş tane boyutları için değişik kimyasal ve enstrümental metodlar kullanılarak cevherin kimyasal bileşimi belirlendi. Fosfat cevherinin ana bileşenlerinin CaO, P₂O₅ ve CO₂ olduğu görülmektedir. Ayrıca cevherin yapısında diğer bileşenlere göre daha fazla olan flor bulunmaktadır. Çoğu cevherlerin yapısında önemli miktarda bulunan SiO₂'in bu cevherde düşük oranda bulunduğu gözlenmiştir.

Daha önce yapılan çalışma ışığında değişik tane boyutları için sıcaklığın, akış hızının ve akışkanlaştırıcının etkisi incelenmiştir (4).

Sıcaklığın Etkisi

-45+60 ve -60+80 meş tane boyutlarındaki ham fosfat cevheri ile yapılan desülfürizasyon deneylerinde sıcaklığın etkisini görmek için değişik sıcaklıklarda deneyler yapıldı. -45+60 ve -60+80 meş tane boyutundaki fosfat cevherlerine ait Şekil 3.1 ve Şekil 3.2 de görüldüğü gibi her iki tane boyutunda da 400-800°C sıcaklıklar arasında, sıcaklığın artışı ile dönüşümlerin düzenli olarak arttığı görüldü. -45+60 meş tane boyutundaki ham cevherde 850°C'de 15. dakikaya kadar dönüşümün yine düzenli olarak 800C'nin üzerinde olduğu 30. dakikada ise 800C'nin altına düştüğü görülmektedir. 800C'de 15 dakikadan sonra fiziksel bir etki olan sinterleşmenin sülfatlanmaya göre daha etkili olduğu sonucuna varılmaktadır. -45+60 meş tane boyutundaki ham fosfat cevherinin en yüksek dönüşümünün 800°C'de 30.dakikada % 68,8 olduğu tesbit edildi. -60+80 meş tane boyutundaki ham cevherde ise bu etkinin 850C'de 8. dakikada başladığı görülmektedir. Bu tane boyutu -45+60 meş tane boyutuna göre daha küçük olduğu, buna bağlı olarak yüzey alanının daha büyük olmasından dolayı sinterleşmenin daha erken başladığı gözlenmektedir. -60+80 meş tane boyutundaki ham fosfat cevherinin en yüksek dönüşümünün 800°C'de 30. dakikada % 54,8 olarak tesbit edildi.

Belirgin dönüşümün 700°C'nin üzerinde gerçekleşmesi, bu sıcaklıktan sonra cevher yapısındaki CaCO₃'ün bozunarak daha bazik bileşen olan CaO'e dönüşmesiyle açıklanabilir. CaO'in SO₂ tutma eğilimi CaCO₃'a göre daha yüksek olduğundan dönüşüm artmaktadır.

Gaz Akış Hızının Etkisi

Bu etki de, -25+35, -45+60, -60+80 meş tane boyutuna sahip ham fosfat cevherleri için akış hızının etkisi incelendi. Her üç tane boyutu için genel olarak beklenenin aksine akış hızının artışı ile dönüşümün azaldığı görülmektedir. -45+60 meş ham cevherde 80 cm/s akış hızının değerleri, 70 cm/s akış hızının değerlerinden 15. dakikaya kadar daha yüksek olmasına rağmen bu değerden sonra azalmaktadır. Yine, -60+80 meş tane boyutlu ham cevherde ise 80 cm/s akış hızının dönüşümleri 4. dakikadan sonra 70 cm/s akış hızlarının dönüşümlerinin altına düşmektedir. Bu gözlem, yüksek akış hızlarında ısı transferinin fazla olmasından dolayı sinterleşmenin artmasına bağlanabilir. (Tablo 3.3, 3.4, 3.5 ve Şekil 3.3, 3.4, 3.5).

-45+60 meş tane boyutlu ham cevherde 70 ve 80 cm/s akış hızlarında 15. dakikaya kadar, -60+80 meş tane boyutlu ham cevherlerde ise 4. dakikaya kadar yarışan iki etkiden kütle transferinin daha baskın olduğu bu sürelerden sonra ısı transferinin baskın olduğu ve bunun sonucunda da sinterleşmenin etkisiyle dönüşümün azaldığı sonucu ortaya çıkmaktadır.

-60+80 meş tane boyutlu ham cevherin tane boyutunun -45+60 meş tane boyutuna göre daha küçük olmasından dolayı sinterleşmenin, tane boyutu küçük yani yüzey alanı büyük olan cevherde daha erken başlamasına sebep olduğu Şekil 3.4 ve 3.5'de görülmektedir.

Akışkanlaştırıcının Etkisi

-25+35, -45+60, -60+80 meş tane boyutundaki ham fosfat cevherinin akışkan yatak içerisinde izotermal şartların ve ideal akışkanlaşmanın oluşması için akışkan yatağa ilave edilen akışkanlaştırıcı (kum) miktarının etkisi incelendi. Deney sonuçlarından da görüldüğü gibi akışkanlaştırıcı miktarının artması ile dönüşümünde arttığı gözlemlendi. Bu da, kum miktarının artırılması ile akışkan yatak içerisinde daha ideal bir akışkanlaşma sağlanması ve buna bağlı olarakta sülfatlaşmanın artmasının bir sonucudur (Tablo 3.6, 3.7, 3.8 ve Şekil 3.6, 3.7, 3.8).

Matematiksel Modelleme

Sülfatlama işlemi için heterojen reaksiyon modelleri daha önceki bir çalışmada denenmiş, ancak cevherin son derece heterojen yapısı ve ayrıca bileşenlerin önemli ölçüde

sinterleşme eğiliminden dolayı bu modellere uyum sağlamadığı belirlenmiştir(4). Bu yüzden bu çalışmada, lineer olmayan regresyon analiz yöntemi ile matematiksel modelleme çalışmaları yapıldı.

-45+60, -60+80 meş tane boyutundaki ham fosfat cevherinin sülfatlama işlemine ait 8 dakikaya kadar olan dönüşüm aralığı için veriler kullanılıp regressyon analizi yapılarak, dönüşümü sıcaklığın ve zamanın fonksiyonu ($X=f(T,t)$) olarak veren aşağıdaki matematiksel ifadeler türetildi.

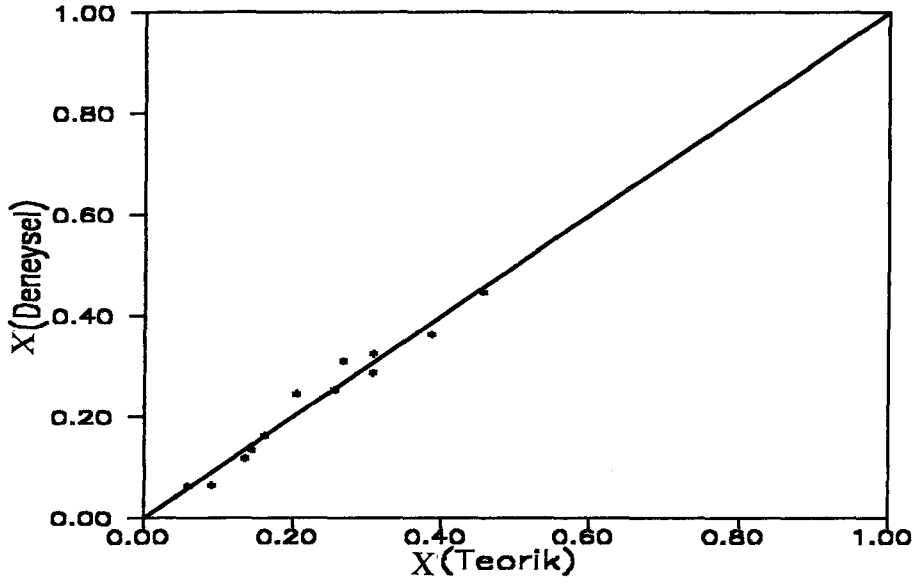
-45+60 meş tane boyutu ve 600-800°C sıcaklık aralığı için elde edilen denklem :

$$X = (-4,129906 - 1,732157 T + 8,856124 \cdot 10^{-2} T^2) + (0,6173236 + 0,2590352 T - 1,323313 \cdot 10^{-2} T^2) \ln t. \quad (4.1)$$

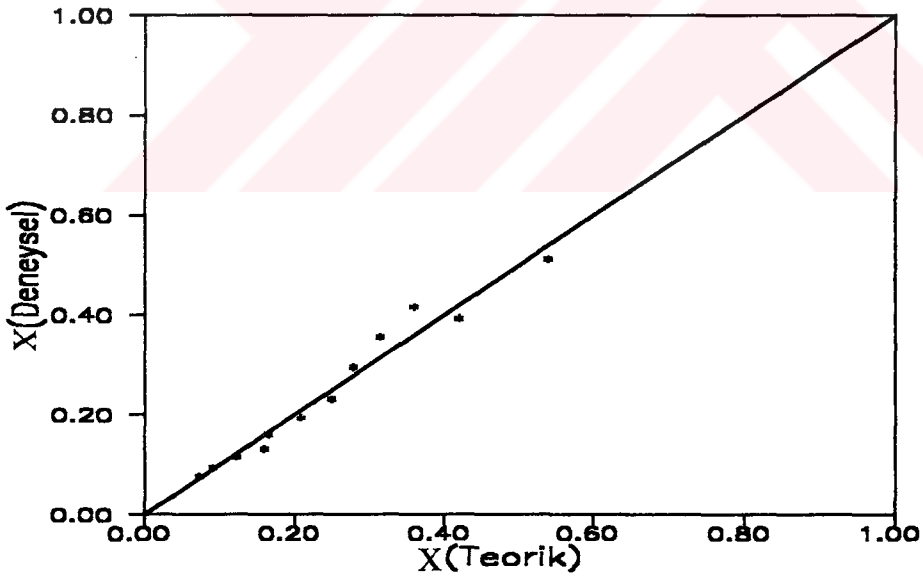
-60+80 meş tane boyutu ve 600-800 °C sıcaklık aralığı için elde edilen denklem ise:

$$X = (-5,793365 - 0,631637 T + 1,206434 \cdot 10^{-2} T^2) + (0,8584007 + 9,948029 \cdot 10^{-2} T^2 - 2,270981 \cdot 10^{-2} T^2) \ln t. \quad (4.2)$$

şeklinde elde edilmiş olup, (4.1) nolu denkleminin R^2 'si 0.965, standart sapması 0.027, (4.2) nolu denklemin ise R^2 'si 0.964 standart sapması ise 0.023 olarak hesaplandı. Türetilen bu ampirik denklemlerden elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçların uyumları Şekil 4.1.ve 4.2'de gösterildi.



Şekil 4.1 -45+60 meş Tane Boyutuna Ait Deneysel ve Model Sonuçlarının Karşılaştırılması

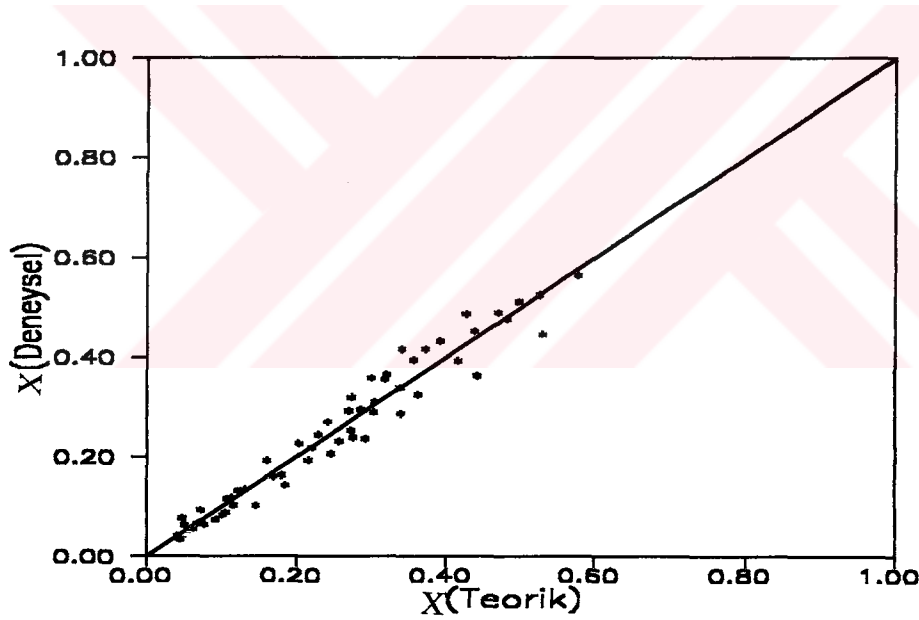


Şekil 4.2 -60+80 meş Tane Boyutuna Ait Deneysel ve Model Sonuçlarının Karşılaştırılması

Ayrıca, elde edilen tüm bu sonuçlar kullanılarak tane boyutunun (-18+25, -35+45, 45+60 ve -60+80 meş) da fonksiyonu ($X=f(T,t,D)$) olan genel matematiksel denklem 600-800 °C sıcaklık aralığında 8. dakikaya kadar olan dönüşüm değerleri için türetildi:

$$X = \frac{((-34321,06 - 10000 T + 543,0662 T^2) + (5081,394 + 1499,759 T - 81,88101 T^2)\ln t)}{(\ln(D) \cdot T)} \quad (4.3)$$

Bu ifadede D, Ortalama tane boyutunun μm olarak değeridir. (4.3) nolu denklemin R^2 'si 0.955 standart sapması ise 0.033 olarak hesaplanarak, bu denklemden elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçların uyumları şekil 4.3.'de gösterildi.



Şekil 4.3 Dönüşümün Sıcaklık, Zaman ve Tane Boyutunun Fonksiyonuna Ait Denklemden Elde Edilen Sonuçlar ile Deneysel Sonuçların Karşılaştırılması

KAYNAKLAR

- 1-Endüstri Tesislerinden Kaynaklanan Hava Kirliliği, 1991, 2000'li Yıllara Doğru Çevre, Çevre Bakanlığı, Ankara,s.133.
- 2- Elliott,M.A., Yohe, G.R.,1981, Coal Industry and Coal Research and Development in Perspective, Chemistry of Coal Utilization, John Wiley and Sons, New York, p.1-55.
- 3- Attar,A.,1978, Chemistry, Thermodynamics and Kinetics of Reactions of Sulfur in Coal-Gas Reactions: A Review, Fuel,57,201.
- 4- Özer,A.K.,1996, Fosfat Kayası ile Baca Gazı Desülfürizasyonu, Doktora Tezi, Atatürk Üniv. Fen Bilimleri Enst., Erzurum, (yayınlanmamış).
- 5- Uslu,T.,1989, Yatağan Termik Santrali ve Yarattığı Çevre Sorunları, Canlılar ve Çevre, M.A. Öztürk ve İ. Türkan (Der.), Ege Üniv., İzmir,47.
- 6-Karpuzcu, M.,1984, Çevre Mühendisliğine Giriş, İTÜ, İstanbul, s.155-164.
- 7- Effects of Harmful Effluents From Thermal Power Stations on Man and Nature,1984, Thermal Power Plants and Environmental Control, (Ed.) by, P.S. Neporozhny,Corr.Mem.USSR Acad. Sc.,18.
- 8- Müezzinoğlu, A., 1987, Hava Kirliliğinin ve Kontrolünün Esasları, Dokuz Eylül Üniv. Yayınları, No.0908.87.DK.006.042, İzmir, s.233-250.
- 9- Gündüz, T.,1994, Çevre Sorunları, A. Ü., Fen Fak.Yayınları, Ankara, s.42.
- 10-Hava Kirliliğinden Kaynaklanan Toprak Kirliliği,1991, Türkiye' de Arazi Kullanımı ve Toprak Kirliliği, 2000' li Yıllara Doğru Çevre, Çevre Bakanlığı, Ankara,s.169-170.
- 11-Yocam,J.E., Stankunas,A.R.,1984, Pollutant Effects on Materials, Handbook of Pollution Technology, (Ed.) by, S.Calvert, H.M. England, John Wiley and Sons, New York,35.
- 12-Türk Çevre Mevzuatı, 1992, Türkiye Çevre Vakfı Yayını, Cilt 2, Ankara, 763.
- 13-Wheelock,T.D.,1977,Coal Desulfurization; Chemical and Physical Methods,(Ed.) by, T.D.Wheelock, ACS Symp. Series 64,Washington D.C.,1.
- 14-Wheelock, T.D. and Markuszewski, R.,1984, Coal Preparation and Cleaning; The Science and Technology of Coal Utilization ,(Ed.) by, B.R.Cooper, A. William, John Wiley and Sons, New York, 47.
- 15-Aplan, F.F.1977, Coal Desulfurization ; Chemical and Physical Methods, (Ed.) by, T.D.Wheelock, ACS Symp. Series, 64, Washington D.C.,70.
- 16-Boyabat,N.,1994,Değişik Gaz Atmosferlerinde Pirit Mineralinin Termal Bozunma

- Kinetiği, Doktora Tezi, Atatürk Üniv. Fen Bilimleri Enst.,Erzurum.
- 17-Mayers, R.A.,1977, Coal Desulfurization; Marcel Dekker, Inc., New York.
- 18-Yurteri,R.N., Gökçay,F.C.,1982, Türk Linyitlerinde Bakteriyel Yöntemle Kükürt Artımı, Sanayileşme Sürecinde Çevresel Etkiler, CO.P.I.S.E.E.Semp. Başbakanlık Çevre Müs., Ankara,1.
- 19-Gregoli,A.A. and G.R.Hatos,1973, Pollution Control and Energy Needs, Adv. in Chem. Ser.,127,98.
- 20-The Evaluation and Status of Fuel Gas Desulfurization Systems,1984, EPRI Report CS-3322.
- 21-Stearns Catalytic Corp.,1985, Economic Evaluation of FGD Systems, V.4, EPRI Report, CS-3342.
- 22-Stein,R.M.,1988, Trockene Schwefeldioxid Sorption mit Dolomit, Dolomitkalk und Dolomitkalkhydrat im Wirbelschicht-Reaktor, Dissertation, Univ. Karlsruhe.
- 23-Kaminsky,W.,1983, Verfahren zur Entschwefelung von Rauchgas, Chem.-Ing.-Tech.,55,9,667-683.
- 24-Von,H.,1983, Gibs aus der Rauchgasentschwefelung, VGD Kraftwerkstechnik 63,Heft 4,335-344.
- 25-Brown,G.N., Torrence,S.L.,Repik,A.J.,Stryker,J.L. and all,F.J.,1972,CEP,68,8,55.
- 26-Frank,A., Wolfgang,B.,1984,NO_x-Abscheidung aus Abgasen, Brennst.-Warme-Kraft, 36,235-236.
- 27-Kaplan,S.M.and Felsvang,K.,1981, Spray Dryer Absorption of SO₂ From Industrial Boiler Flue Gases, AIChE Symp. Ser.,54,201-223.
- 28-Petersen,J.,1987, Investment and Cost of the Spray Dryer Process, Workshop on Emission Control Costs, Esslingen am Neckar.
- 29-Doğu,G., Ölmez,G., Doğu,T.,1991, Püskürtmeli Kurutucuda Kükürt Dioksit Tutulması, Yanma ve Hava Kirliliği Kontrolü I. Ulusal Sempozyumu, Ankara,296-308.
- 30-Poersch,W.,1979, Wirbelschichtverbrennung von schwierigen, ballastreichen Brennstoffen, VID-Berichte,346,305-318.
- 31-Schotz,F.,1984, Entwicklungsstand der Rauchgasreinigung, Brennst.-Warme-Kraft 36,1-2.
- 32-Chugtai,M.Y.und Michelfelder,S.,1983, Untersuchungen zur Schadstoffeinbindung durch die Additiveinblasung um die Flamme, VDI-Berichte 498, 39-55.
- 33-Uysal,B.Z.,1991, Akışkan Yataklı Yakma Sistemleri, Yanma ve Hava Kirliliği Kontrolü 1. Ulusal Semp.,Ankara,100-126.

- 34-Strömberg,A. and Karlsson,H.T.,1988, Limestone Based Spray Dry Scrubbing of SO_2 , Chem. Eng. Sci.,43,8,2095-2102.
- 35-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.
- 36-Lyngfelt,A. and Leckner,B.,1989, SO_2 Capture in Fluidized-Bed Boilers : Re-Emission of SO_2 due to Reduction of CaSO_4 , Chem. Eng. Sci.,44,207-213.
- 37-Weisweiler,W. and Roy,G.K.,1981, Kinetics of Lime/Limestone Sulfation : Review of Lime Reactivity and Sulfation Kinetics with Respect to Dry Limestone Desulfurization Processes,High Temp.- High Press.,13,333-345.
- 38-Harrington,R.E., Borgwardt,R.H., Potter,A.E.,1968, Reactivity of Selected Limestone and Dolomites with Sulfur Dioxide, American Industrial Hygiene Association J.,29,152-158.
- 39-Haji-Sulaiman,M.Z. and Scaroni,A.W.,1991, The Calcination and Sulfation Behaviour of Sorbents in Fluidized-Bed Combustion, Fuel,70,169-175.
- 40-Borgwardt,R.H.,1970, Kinetics of the Reaction of SO_2 with Calcined Limestone, Environ. Sci. Technol.,6,4,59-63.
- 41-Doğu,T.,1979, Gözenekli Kireç Taşı ve Kükürt Dioksit Arasında Heterojen Reaksiyon, Doç. Tezi, O.D.T.Ü., Ankara(yayınlanmamış).
- 42-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.
- 43-Garcia-Labiano,F. and Adanez,J.,1992, Characterization of the Reactivity of Limestones with SO_2 in a Fluidized-Bed Reactor, Can. J. of Chem. Eng.,70,734-741.
- 44-Doğu,T.,1986, Yanma Sırasında Oluşan Kükürt Dioksidin Kireçtaşı ve Aktif Soda ile Tutulması, Çevre,1,1-8.
- 46-Anonim,1930, Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, auflage Ed. Gmelins Institut, Frankfurt am Main, Verlag Chemie GMBH, Berlin, 28,Ca (B),1147.
- 47-Anonim,1930, Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, auflage Ed. Gmelins Institut, Frankfurt am Main,Verlag Chemie GMBH, Berlin, 28,Ca (B),1149.
- 48-Anonim,1930, Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, auflage Ed. Gmelins Institut, Frankfurt am Main, Verlag Chemie GMBH, Berlin, 28,Ca (B),253.
- 49-Hughes,A.E. and Cameron,F.K., 1931,Action of Sulfur Dioxide on Phosphates of Calcium, Ind. and Eng. Chem.,23,11,1263-1271.
- 50-Anonymous,1979, Kimya Sektör Araştırması : Fosfat. Türkiye Sınai Kalkınma Bankası Yayını,17,1-57.

- 51--Sanıgök,Ü.,1987, Anorganik Endüstriyel Kimya. İstanbul Üniversitesi Yayını, İstanbul,71,s.211-245.
- 52-Enüstün,V.,1972, Güneydoğu Fosfat Cevherlerinin Mikro Yapısı ve Çözünürlüklerinin Islah İmkanı, TÜBİTAK Araştırma Raporu MAG-276, Ankara.
- 53- Türkiye Kimya Sanayi Envanteri, 1988, Gübre Alt Sektörü, cilt 6,1-64.
- 54-Anonymous,1972, Madencilik. Maden Mühendisleri Odası Yayını,11, 83.
- 55-Gülensoy,H.,1984, Kompleksometrinin Esasları ve Kompleksometrik Titrasyonlar, Fatih Yayınevi, İstanbul,5153, s.109-154.
- 56-Furman,N.H.,1963, Standart Methods of Chemical Analysis. D.Van. Nostrand Company, 6th ed., New Jersey, p.798-865.

