

45555

GAZİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TRONA - KÜKÜRTDİOKSİT REAKSİYONUNUN KİNETİĞİ VE  
MEKANİZMASI

Fatma Çiğdem (Uçar) GÜLDÜR

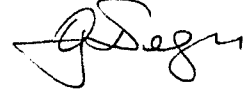
DOKTORA TEZİ  
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ARALIK 1995

ANKARA

GAZİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI  
TEZ YERİ

Bu tezin Doktora Tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.



Tez Yöneticisi  
Prof.Dr. Gülşen DOĞU

Bu çalışma, jürimiz tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında  
Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

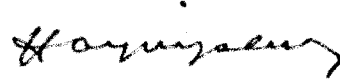
Başkan : Prof.Dr. Tunçer Özdamar



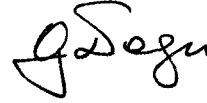
Üye : Prof.Dr. Tülay Özbelge



Üye : Prof.Dr. Hayri Yalçın



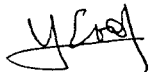
Üye : Prof.Dr. Gülşen Doğu



Üye : Doç.Dr. Müjgan Çulfaz



Bu tez Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygundur.



# TRONA-KÜKÜRT DİOKSİT REAKSİYONUNUN KİNETİĞİ VE MEKANİZMASI

(Doktora Tezi)

Fatma Çiğdem (Uçar) Güldür

Gazi Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Aralık, 1995

ÖZ

Kuru sistemde aktif soda-SO<sub>2</sub> reaksiyonu ile baca gazlarından kükürt dioksitin artırılması basit ve en etkin yöntemlerden birisidir. Trona, NaHCO<sub>3</sub>.Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.2H<sub>2</sub>O yapısında bulunan doğal sodaya verilen addır. Dünyanın en büyük trona yataklarından biri Ankara- Beypazarında bulunmaktadır. SO<sub>2</sub> tutunmasında, aktif sodanın hazırlama yöntemi önemli yer teşkil etmektedir. Çalışmanın ilk aşamasında, aktif soda bozunum reaksiyonunun üzerine sıcaklık, gaz akış hızı ve ısıtma hızı gibi sistem parametrelerinin etkileri ve reaksiyon kinetiği incelenmiştir. Termogravimetri (TGA) cihazında yürütülen deneylerde sıcaklığın ve ısıtma hızının artması ile reaksiyonda ısı transfer etkilerinin önem kazandığı gözlenmiştir. Aktivasyon reaksiyonu sırasında öncelikle tronanın kristal suyunun yapıdan uzaklaştığı, sodyum bikarbonatın sodyum karbonata dönüşümünün ise 105°C den sonra başladığı belirlenmiştir. Büzülen çekirdek modeline göre reaksiyonun görünür aktivasyon enerjisi 105°C'nin üzerinde 61 kJ/mol olarak belirlenmiştir.

Üç değişik aktif soda ( Püskürtmeli kurutucudan elde edilen aktif soda, tronanın aktivasyonu ile elde edilen aktif trona ve trona çözeltisinin kurutulması ile elde edilen soda) ile SO<sub>2</sub> reaksiyonu üzerine sistem parametrelerinin etkileri TGA cihazında araştırılmış, reaksiyon kinetiği ve mekanizması hakkında bilgi edinilmiştir. Aktif trona ile yapılan çalışmalarda reaktanın oldukça gözenekli olduğu belirlenmiştir. Aktif tronanın %100 sodyum sülfite dönüştüğü ve ürünün

SO<sub>2</sub> 'yi adsorplayarak dönüşüm oranının birin üzerine çıktığı belirlenmiştir. Bunun yanısıra trona çözeltilisinden elde edilen sodanın gözeneksiz olduğu ve dönüşümün %50 civarında kaldığı gözlenmiştir. Düşük sıcaklıklarda reaksiyon mekanizmasında bir değişikliğin olduğu ve reaksiyonun iki paralel reaksiyondan oluştuğu belirlenmiştir. Bu mekanizma aktif sodanın doğrudan SO<sub>2</sub> ile reaksiyonu ve Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>'ün SO<sub>2</sub>'yi adsoplaması; CO<sub>2</sub> desorpsiyonu şeklindedir. Modelleme çalışmaları sonucunda gözlenen reaksiyon hız sabitinin sıcaklıkla değişmediği ve görünür aktivasyon enerjisinin oldukça düşük olduğu belirlenmiştir. Deaktivasyon modelinin reaksiyonu en iyi tanımlayan model olduğu sonucuna varılmıştır. Yürütülen çalışmalar sonucu elde edilen kinetik veriler kullanılarak sabit yataklı filtre sistemi kurulmuş ve bu sistemde SO<sub>2</sub> tutma verimliliği sistem parametreleri cinsinden incelenmiştir. Kuru filtredeki çalışmalar, kinetik çalışmalarla uyum sağlamış ve elde edilen sonuçlar mekanizmanın geçerli olduğunu göstermiştir. En uygun reaksiyon sıcaklığının 100°C olduğu ve kuru sistemde tronanın, SO<sub>2</sub>'nin baca gazından tutunmasında etkin bir biçimde kullanılabileceği belirlenmiştir.

Bilim Kodu : 603.02.01

Anahtar Kelimeler : Trona, SO<sub>2</sub>, Tronanın Aktivasyonu, Trona-SO<sub>2</sub> Reaksiyonu, Termogravimetrik Analiz, Sabit Yataklı Kuru Filtre

Sayfa Adedi : 303

Tez Yöneticisi : Prof.Dr. Gülşen DOĞU

**THE KINETICS AND MECHANISM OF TRONA-SULFURDIOKSIDE REACTION****(PhD. Thesis)****Fatma ıgdem (Uçar) Güldür****Gazi University****Institute of Science and Technology****December,1995****ABSTRACT**

Active soda-SO<sub>2</sub> reaction in dry system is simple and the most efficient method for the desulfurization of flue gases. Trona is natural soda with a chemical composition of NaHCO<sub>3</sub>.Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.2H<sub>2</sub>O. One of the largest trona reserves of the world is in Ankara-Beypazari. The preparation method of the active soda is very important for the SO<sub>2</sub> removal. In the first group of the studies, effect of system parameters such as temperature, heating rate and gas flow rate on the kinetics of the decomposition of trona were investigated. Experimental studies in termogravimetric analysis system showed that the heat transfer effect became significant as the temperature and heating rate were increased. It was obtained that during the activation reaction, firstly crystalline water of trona was removed from the structure and then the conversion of sodium bicarbonate to sodium carbonate was observed after the temperature of 105°C. Kinetic data obtained from the experiments agreed well with the unreacted core model and the observed activation energy of the reaction was found as 61 kJ/mol at above 105°C.

Effects of the system parameters were investigated on the reaction of SO<sub>2</sub> with three different active soda ( activated soda that is obtained in the spray drier, activated trona in TGA directly and soda that was obtained by the drying of trona solution in TGA) and kinetics and mechanism of this reaction were searched. It was observed that active trona was very porous and its conversion to sodium sulfite was 100 percent. By the adsorption of SO<sub>2</sub> on product, conversion was increased over one. On the other hand, soda which was obtained by drying of

trona solution was nonporous and the conversion to sodium sulfite was only 50 percent during the reaction. The data indicated that mechanism changed at low temperatures and sodium sulfite was formed in two paths. This mechanism was; the direct reaction of  $\text{SO}_2$  with active soda, adsorption of  $\text{SO}_2$  on sodium carbonate and finally desorption of  $\text{CO}_2$ . The modelling studies indicated that the observed reaction rate did not change with the temperature and the observed activation energy was very low. It was observed that the deactivation model gave good agreement with the experimental data. Fixed-bed dry filter was developed using kinetic data obtained. Effects of system parameters on the  $\text{SO}_2$  removal efficiency were investigated in the dry filter. The results of these studies well agreed with the kinetic studies and it was shown that mechanism of the active soda- $\text{SO}_2$  reaction was as proposed. The best reaction temperature in the dry filter was found to be  $100^\circ\text{C}$  and trona can be successfully applied for the effective removal of  $\text{SO}_2$  from flue gases in dry system.

Science Code : 603.02.01

Key Words : Trona,  $\text{SO}_2$ , Trona Activation, Trona- $\text{SO}_2$  Reaction,  
Termogravimetric Analysis, Fixed Bed Dry Filter

Page : 303

Supervisor : Prof.Dr. Gülşen DOĞU

## TEŞEKKÜR

Çalışmalarım enasında engin bilgi ve tecrübeleri ile bana yol gösteren ve yardımcı olan hocalarım Sayın Prof.Dr. Gülşen DOĞU'ya ve Sayın Prof.Dr. Timur DOĞU'ya sonsuz teşekkür ederim.

Beni sabırla destekleyen, hoşgörüsü ile her konuda her zaman benimle bir olan, yazım aşamasında benimle birlikte çalışan değerli eşim İlhan GÜLDÜR'e anlayışından dolayı kızım Hazal GÜLDÜR'e ve aileme sonsuz teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalarım esnasında yardımlarından dolayı Araştırma Görevlisi Göksel Özkan'a ve Meltem Ünal'a, her türlü konuda yardımlarını esirgemeyen Doç.Dr. Müjgan ÇULFAZ'a, Doç. Dr. Suna BALCI'ya ve Yrd. Doç. Dr. Kırali Mürtezaoğlu' na teşekkürü bir borç bilirim. X- Işınımı desenlerini sağlayan Sayın Prof. Dr. Ali ÇULFAZ'a teşekkür ederim. Desteklerini her zaman hissettiğim tüm bölüm arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Ayrıca bu çalışmanın yürütülmesinde maddi destek sağlayan Air Pollut NATO-TU sfs ve TUBİTAK' a teşekkür ederim.

## SİMGELER

Tez metni içinde kullanılmış fakat açıklanmamış bazı simgeler, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklama
$a$	: Isıtma Hızı, K/dk
$a'$	: Deaktivasyon Modelinde aktivite
$A$	: Pik Alanı, $\text{mm}^2$
$C$	: Konsantrasyon, $\text{mol/cm}^3$
$E_a$	: Tronanın Bozunum Reaksiyonunda Görünür Aktivasyon Enerjisi, $\text{kJ/mol}$
$D_e$	: Gözenekli kati içinde $\text{CO}_2$ 'in etkin difüzyon sabiti, $\text{cm}^2/\text{s}$
$k_0$	: Arrhenius Faktörü, $1/\text{dk}$
$k$	: Bozunum Modellerinde Görünür reaksiyon hız sabiti
$k_1$	: Aktif Soda- $\text{SO}_2$ reaksiyonda direkt reaksiyonun hız sabiti
$k_m$	: Kütle transfer katsayısı, $\text{cm/s}$
$k'$	: $k_1 \cdot C_{\text{H}_2\text{O}}$ terimini ifade eden parametre
$kd$	: Katı reaktanın deaktivasyon hız sabiti
$k_s$	: Yüzey Reaksiyon Hız Sabiti, $\text{m/s}$
$k_s^0$	: Başlangıçtaki Yüzey Reaksiyon Hız Sabiti, $\text{m/s}$
$k^*$	: Denklem 3.32 İle Tanımlanan İfade
$M$	: Molekül ağırlığı, $\text{g/mol}$

$N_0$	: Katının Başlangıçtaki Mol Sayısı, mol
$P_{SO}$	: Kükürt Dioksidin kısmi buhar basıncı, atm
$r$	: Radyal yönde değişen çap, cm
$r_c$	: Büzülen çekirdek modelinde merkezden reaksiyona girmemiş tabakanın, reaksiyona girmiş tabakaya kadar olan yarıçapı, cm
$r_s$	: Tronanın Başlangıçtaki tanecik çapı, cm
$r_p$	: Aktif Sodanın Başlangıçtaki tanecik çapı, cm
$R$	: İdeal Gaz Sabiti, kJ/mol.K
$S_g^o$	: Reaktanın Başlangıçtaki Yüzey Alanı, $cm^2/g$
$t$	: Bozunma reaksiyonunun herhangi bir anı, dk
$T$	: Reaksiyonun olduğu sıcaklık, K
$W_0$	: Tronanın Başlangıçtaki Ağırlığı, mg
$W_t$	: Tronanın Herhangi Bir Andaki Ağırlığı, mg
$W_\infty$	: Tronanın Aktivasyonu Sonucu Oluşan Maksimum Katı Ağırlığı, mg
$X$	: Dönüşüm oranı
$\rho$	: Yoğunluk, $g/cm^3$

#### İndisler

A	: Trona
B	: $Na_2CO_3$
C	: $Na_2SO_3$
i	: $SO_2$

j	: CO <sub>2</sub>
o	: Başlangıç Değeri
s	: Yüzey
p	: Parçacık
g	: Giriş
c	: Kalibrasyon



## ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>ŞEKİL</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 1.1 İnsan Yapımı Aktiviteler Sonucu Oluşan SO <sub>2</sub> Yayınımı.....	3
Şekil 1.2 Global Bazda Atmosfere Yayılan SO <sub>2</sub> 'in kaynaklara Göre Dağılımı.....	3
Şekil 4.1 Termogravimetri Analiz Cihazının Fotoğrafi.....	51
Şekil 4.2 TGA Deney Sisteminin Şematik Görünümü.....	52
Şekil 4.3 Sabit Yataklı Kuru Filtre Sisteminin Fotoğrafi.....	59
Şekil 4.4 Sabit Yataklı Kuru Filtre Sisteminin Şematik Görünümü.....	60
Şekil 4.5 Cam Kolonun Detaylı Akım Şeması.....	62
Şekil 5.1 Tronanın Aktivasyonunda Ağırlık Kaybının Sıcaklığa Göre Değişimi.....	69
Şekil 5.2 Tronanın Aktivasyonunda Ağırlık Değişim Oranının Sıcaklığa Göre Değişimi.....	70
Şekil 5.3 Tronanın Aktivasyonunda Dönüşüm Oranının Sıcaklığa Göre Değişimi.....	71
Şekil 5.4 Tronanın Aktivasyonunda İnerit Gaz Akış Hızı Etkisi	73
Şekil 5.5 Tronanın Aktivasyonunda İnerit Gaz Akış Hızının Dönüşüme Etkisi.....	74

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 5.6 Tronanın Aktivasyonunda Isıtma Hızının Etkisi.....	76
Şekil 5.7 Tronanın Aktivasyonunda Isıtma Hızının Dönüşüme Etkisi.....	77
Şekil 5.8 Tronanın Aktivasyonunda Numune Ağırlığının Etkisi	79
Şekil 5.9 Tronanın Aktivasyonunda Numune Ağırlığının Dönüşüme Etkisi.....	80
Şekil 5.10 Tronanın Aktivasyonunda Tane Boyutunun Etkisi.....	82
Şekil 5.11 Tronanın Aktivasyonunda Tane Boyutunun Etkisi.....	83
Şekil 5.12 Tronanın Aktivasyonunda Tane Boyutunun Etkisi.....	84
Şekil 5.13 Tronanın Sabit Sıcaklıkta Aktivasyonu.....	86
Şekil 5.14 Tronanın Sabit Sıcaklıkta Aktivasyonunda Dönüşümün Zamana Göre Değişimi.....	87
Şekil 5.15 Birinci Mertebe Bozunum Modeline Göre Görünür Reaksiyon Hız Sabitinin Sıcaklıkla Değişimi.....	90
Şekil 5.16 Birinci Mertebe Bozunum Modelinde Isıtma Hızı Dikkate Alındığında Görünür Reaksiyon Hız Sabitinin Sıcaklıkla Değişimi.....	91
Şekil 5.17 Büzülen Çekirdek Modeline Göre Görünür Reaksiyon Hız Sabitinin Sıcaklıkla Değişimi.....	93
Şekil 5.18 Tronanın Sabit Sıcaklıkta Aktivasyonunda Birinci Mertebe Modeline Göre Reaksiyon Hız Sabitinin Zamana Göre Değişimi.....	96

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 5.19 Tronanın Sabit Sıcaklıkta Aktivasyonunda Büzülen Cekirdek Modeli Reaksiyon Hız Sabitinin Zamana Göre Değişimi.....	99
Şekil 5.20 Aktif Soda - SO <sub>2</sub> Reaksiyonunda Sodyum Sülfite Dönüşümün Zamana Göre Değişimi (Taşıyıcı gaz; Helyum, %SO <sub>2</sub> :0.35, 90 mg).....	104
Şekil 5.21 Aktif Trona-SO <sub>2</sub> Reaksiyonunda Sodyum Sülfite Dönüşümün Zamana Göre Değişimi (Taşıyıcı gaz; Helyum, %SO <sub>2</sub> :0.35, 90 mg).....	105
Şekil 5.22 Değişik Sıcaklıklarda Aktif Trona-SO <sub>2</sub> Reaksiyonunda Sodyum Sülfite Dönüşümün Zamana Göre Değişimi (Taşıyıcı gaz; Helyum, %SO <sub>2</sub> :0.35)...	107
Şekil 5.23 Aktif Soda ve Aktif Tronanın Sodyum Sülfite Dönüşümün Zamana Göre Değişimi (Taşıyıcı gaz; Helyum, %SO <sub>2</sub> :0.35).....	109
Şekil 5.24 Aktif Soda ve Aktif Tronanın Sodyum Sülfite Dönüşümün Zamana Göre Değişimi (Taşıyıcı gaz; Helyum, %SO <sub>2</sub> :0.35).....	110
Şekil 5.25 Aktif Trona-SO <sub>2</sub> Reaksiyonunda Reaksiyon Sıcaklığı İle Ağırlık Değişimi Oranının Zamana Göre Değişimi.....	112

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 5.26 Farklı Ağırlıklardaki Aktif Trona İle SO <sub>2</sub> Reaksiyonunda Ağırlık Değişimi Oranının Zamana Göre Değişimi.....	114
Şekil 5.27 Farklı Ağırlıklardaki Aktif Trona İle SO <sub>2</sub> Reaksiyonunda Ağırlık Değişimi Oranının Zamana Göre Değişimi.....	115
Şekil 5.28 Aktif Trona- SO <sub>2</sub> Reaksiyonunda Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> , Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ' a Dönüşüm ve Toplam Dönüşümün Zaman Göre Değişimi.....	117
Şekil 5.29 Düşük Sıcaklıkta İnert ve Hava Ortamında Aktif Trona SO <sub>2</sub> Reaksiyonunda Ağırlık Değişim Oranlarının Zamana Göre Değişimi.....	119
Şekil 5.30 Yüksek Sıcaklıkta İnert ve Hava Ortamında Aktif Trona-SO <sub>2</sub> Reaksiyonunda Ağırlık Değişim Oranlarının Zamana Göre Değişimi.....	120
Şekil 5.31 Trona Çözeltisinden Elde Edilen Soda İle SO <sub>2</sub> Reaksiyonunda Sodyum Sülfite Dönüşümün Zamana Göre Değişimi (Aktivasyon Sıcaklığı:150°C,%SO <sub>2</sub> :1)	123
Şekil 5.32 Trona Çözeltisinden Elde Edilen Soda İle Hava Ortamında SO <sub>2</sub> Reaksiyonunda Ağırlık Oranının Zamana Göre Değişimi (Aktivasyon Sıcaklığı:150°C, %SO <sub>2</sub> :1).....	127

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 5.33 İner t ve Hava Ortamında Trona Çözeltisinden Elde Edilen Soda İle SO <sub>2</sub> Reaksiyonunda Ağırlık Değişim Oranının Zamana Göre Değişimi (Aktivasyon Sıcaklığı:150°C, Reaksiyon Sıcaklığı:90°C, %SO <sub>2</sub> :1).	128
Şekil 5.34 İner t ve Hava Ortamında Trona Çözeltisinden Elde Edilen Soda İle SO <sub>2</sub> Reaksiyonunda Ağırlık Değişim Oranının Zamana Göre Değişimi (Aktivasyon Sıcaklığı:150°C,Reaksiyon Sıcaklığı:100°C, %SO <sub>2</sub> :1)	129
Şekil 5.35 İner t ve Hava Ortamında Trona Çözeltisinden Elde Edilen Soda İle SO <sub>2</sub> Reaksiyonunda Ağırlık Değişim Oranının Zamana Göre Değişimi (Aktivasyon Sıcaklığı:150°C,Reaksiyon Sıcaklığı:120°C, %SO <sub>2</sub> :1)	130
Şekil 5.36 İner t ve Hava Ortamında Trona Çözeltisinden Elde Edilen Soda İle SO <sub>2</sub> Reaksiyonunda Ağırlık Değişim Oranının Zamana Göre Değişimi (Aktivasyon Sıcaklığı:150°C,Reaksiyon Sıcaklığı:150°C, %SO <sub>2</sub> :1)	131
Şekil 5.47 Farklı Aktivasyon Sıcaklıklarında Filtre Çıkışındaki CO <sub>2</sub> Konsantrasyonunun Zamana Göre Değişimi (%SO <sub>2</sub> :0.73, Reaksiyon Sıcaklığı:100°C, Hava Akış Hızı:22.1 ml/s, Katı Miktarı:2.5 g).....	135

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 5.38 Farklı Aktivasyon Sıcaklıklarında Filtre Çıkışındaki SO <sub>2</sub> Konsantrasyonunun Zamana Göre Değişimi (%SO <sub>2</sub> :0.73, Reaksiyon Sıcaklığı:100°C, Hava Akış Hızı:22.1 ml/s, Katı Miktarı:2.5 g).....	136
Şekil 5.39 Farklı SO <sub>2</sub> Konsantrasyonlarında Filtre Çıkışındaki CO <sub>2</sub> Konsantrasyonunun Zamana Göre Değişimi (%SO <sub>2</sub> :0.73, Reaksiyon Sıcaklığı:100°C, Hava Akış Hızı:22.1 ml/s, Katı Miktarı:5 g).....	139
Şekil 5.40 Farklı SO <sub>2</sub> Konsantrasyonlarında Filtre Çıkışındaki SO <sub>2</sub> Konsantrasyonunun Zamana Göre Değişimi (%SO <sub>2</sub> :0.73, Reaksiyon Sıcaklığı:100°C, Hava Akış Hızı:22.1 ml/s, Katı Miktarı:5 g).....	140
Şekil 5.41 Filtre Çıkışındaki CO <sub>2</sub> ve SO <sub>2</sub> Konsantrasyonlarının Zamana Göre Değişimi (%SO <sub>2</sub> :0.73, Reaksiyon Sıcaklığı:100°C, Hava Akış Hızı:22.1ml/s).....	142
Şekil 5.42 Giriş konsantrasyonlarına göre Normalize Edilen CO <sub>2</sub> ve SO <sub>2</sub> Konsantrasyonlarının Zamana Göre Değişimi (%SO <sub>2</sub> :0.73, Reaksiyon Sıcaklığı:100°C, Hava Akış Hızı:22.1 ml/s, Katı Miktarı:5 g).....	143
Şekil 5.43 Filtre Çıkışındaki CO <sub>2</sub> ve SO <sub>2</sub> Konsantrasyonlarının Zamana Göre Değişimi (%SO <sub>2</sub> :0.3, Reaksiyon Sıcaklığı:150°C, Hava Akış Hızı:8.33 ml/s,Katı Miktarı:5 g).....	145

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 5.44 Giriş konsantrasyonlarına göre Normalize Edilen CO <sub>2</sub> ve SO <sub>2</sub> Konsantrasyonlarının Zamana Göre Değişimi (%SO <sub>2</sub> :0.3, Reaksiyon Sıcaklığı:150°C, Hava Akış Hızı:8.33 ml/s, Katı Miktarı:5 g).....	146
Şekil 5.45 Aktif Soda - SO <sub>2</sub> Reaksiyonunda Modellerin Uyumu (Reaksiyon Sıcaklığı:90°C).....	149
Şekil 5.46 Aktif Soda - SO <sub>2</sub> Reaksiyonunda Modellerin Uyumu (Reaksiyon Sıcaklığı:120°C).....	150
Şekil 5.47 Aktif Soda - SO <sub>2</sub> Reaksiyonunda Modellerin Uyumu (Reaksiyon Sıcaklığı:150°C).....	151
Şekil 5.48 Aktif Soda - SO <sub>2</sub> Reaksiyonunda Modellerin Uyumu (Reaksiyon Sıcaklığı:170°C).....	152
Şekil 5.49 Aktif Soda - SO <sub>2</sub> Reaksiyonunda Modellerin Uyumu (Reaksiyon Sıcaklığı:200°C).....	153
Şekil 5.50 Aktif Soda - SO <sub>2</sub> Reaksiyonunda Modellerin Uyumu (Reaksiyon Sıcaklığı:220°C).....	154
Şekil 5.51 Aktif Trona - SO <sub>2</sub> Reaksiyonunda Modellerin Uyumu (Reaksiyon Sıcaklığı:220°C).....	155
Şekil 5.52 Aktif Soda - SO <sub>2</sub> Reaksiyonunda Büzülen Cekirdek Modelinde Reaksiyon Kinetiğinin Etkisi (Reaksiyon Sıcaklığı:170°C).....	158

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 5.53 Aktif Soda - SO <sub>2</sub> Reaksiyonunda Büzülen Cekirdek Modelinde Reaksiyon Kinetiğinin Direncinin Etkisi (Reaksiyon Sıcaklığı:220°C).....	159
Şekil 5.54 Aktif Soda - SO <sub>2</sub> Reaksiyonunda Büzülen Cekirdek Modelinde Ürün Tabakası Difüzyon Direncinin Etkisi (Reaksiyon Sıcaklığı:170°C).....	161
Şekil 5.55 Aktif Soda - SO <sub>2</sub> Reaksiyonunda Büzülen Cekirdek Modelinde Ürün Tabakası Difüzyon Direncinin Etkisi (Reaksiyon Sıcaklığı:220°C).....	162
Şekil 5.56 Aktif Soda - SO <sub>2</sub> Reaksiyonunda Deaktivasyon Modelinde Elde Edilen Kinetik Parametrelerin Uyumu (Reaksiyon Sıcaklığı:170°C).....	164
Şekil 5.57 Aktif Soda - SO <sub>2</sub> Reaksiyonunda Deaktivasyon Modelinde Elde Edilen Kinetik Parametrelerin Uyumu (Reaksiyon Sıcaklığı:220°C).....	165
Şekil 5.58 Trona Çözeltisinden Elde Edilen Soda İle SO <sub>2</sub> Reaksiyonunun Modellerle Uyumu (Aktivasyon Sıcaklığı:120°C, Reaksiyon Sıcaklığı:90°C).....	168
Şekil 5.59 Trona Çözeltisinden Elde Edilen Soda İle SO <sub>2</sub> Reaksiyonunun Modellerle Uyumu (Aktivasyon Sıcaklığı:120°C, Reaksiyon Sıcaklığı:120°C).....	169

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 5.60 Trona Çözeltisinden Elde Edilen Soda İle SO <sub>2</sub> Reaksiyonunun Modellerle Uyumu (Aktivasyon Sıcaklığı:120°C, Reaksiyon Sıcaklığı:150°C).....	170
Şekil 5.61 Trona Çözeltisinden Elde Edilen Soda İle SO <sub>2</sub> Reaksiyonunun Modellerle Uyumu (Aktivasyon Sıcaklığı:150°C, Reaksiyon Sıcaklığı: 90°C).....	171
Şekil 5.62 Trona Çözeltisinden Elde Edilen Soda İle SO <sub>2</sub> Reaksiyonunun Modellerle Uyumu (Aktivasyon Sıcaklığı:150°C, Reaksiyon Sıcaklığı:100°C).....	172
Şekil 5.63 Trona Çözeltisinden Elde Edilen Soda İle SO <sub>2</sub> Reaksiyonunun Modellerle Uyumu (Aktivasyon Sıcaklığı:150°C, Reaksiyon Sıcaklığı:120°C).....	173
Şekil 5.64 Trona Çözeltisinden Elde Edilen Soda İle SO <sub>2</sub> Reaksiyonunun Modellerle Uyumu (Aktivasyon Sıcaklığı:150°C, Reaksiyon Sıcaklığı:150°C).....	174
Şekil 5.65 Trona Çözeltisinden Elde Edilen Soda İle SO <sub>2</sub> Reaksiyonunun Modellerle Uyumu (Aktivasyon Sıcaklığı:220°C, Reaksiyon Sıcaklığı:90°C).....	175
Şekil 5.66 Trona Çözeltisinden Elde Edilen Soda İle SO <sub>2</sub> Reaksiyonunun Modellerle Uyumu (Aktivasyon Sıcaklığı:220°C, Reaksiyon Sıcaklığı:100°C).....	176

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 5.67 Trona Çözeltisinden Elde Edilen Soda İle SO <sub>2</sub> Reaksiyonunun Modellerle Uyumu (Aktivasyon Sıcaklığı:220°C, Reaksiyon Sıcaklığı:150°C).....	177
Şekil 5.68 Trona Çözeltisinden Elde Edilen Soda İle SO <sub>2</sub> Reaksiyonunun Deaktivasyon Modelinde Elde Edilen Kinetik Parametrelerin Uyumu (Reaksiyon Sıcaklığı:150°C, Aktivasyon Sıcaklığı: 120°C).....	179
Şekil 5.69 Trona Çözeltisinden Elde Edilen Soda İle SO <sub>2</sub> Reaksiyonunda Deaktivasyon Modelinde Elde Edilen Kinetik Parametrelerin Uyumu (Aktivasyon Sıcaklığı:150°C, Reaksiyon Sıcaklığı:150°C).....	180
Şekil 5.70 Trona Çözeltisinden Elde Edilen Soda İle SO <sub>2</sub> Reaksiyonunda Büzülen Çekirdek Modelinde Reaksiyon Kinetiği Direncinin Etkisi (Aktivasyon Sıcaklığı:120°C, Reaksiyon Sıcaklığı:150°C).....	182
Şekil 5.71 Trona Çözeltisinden Elde Edilen Soda İle SO <sub>2</sub> Reaksiyonunda Büzülen Çekirdek Modelinde Reaksiyon Kinetiği Direncinin Etkisi (Aktivasyon Sıcaklığı:150°C, Reaksiyon Sıcaklığı:150°C).....	183
Şekil 5.72 Trona Çözeltisinden Elde Edilen Soda İle SO <sub>2</sub> Reaksiyonunda Büzülen Çekirdek Modelinde Ürün Tabakası Difüzyon Direncinin Etkisi (Aktivasyon Sıcaklığı:120°C, Reaksiyon Sıcaklığı:150°C).....	184

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 5.73 Trona Çözeltisinden Elde Edilen Soda İle SO <sub>2</sub> Reaksiyonunda Büzülen Çekirdek Modelinde Ürün Tabakası Difüzyon Direncinin Etkisi (Aktivasyon Sıcaklığı:150°C, Reaksiyon Sıcaklığı:150°C).....	185
Şekil E2.1 Örnek Kromotogram.....	198
Şekil E3.1 TGA' da Aktivasyon Reaksiyonu İçin Alınan Örnek Ağırlık Değişim- Sıcaklık Eğrisi.....	201
Şekil E3.2 TGA' da Sülfatlama Reaksiyonu İçin Alınan Örnek Ağırlık Değişim- Zaman Eğrisi.....	201
Şekil E6.1 Trona Çözeltisinden Elde Edilen Soda İle SO <sub>2</sub> Reaksiyonunda Sodyum Sülfite Dönüşümün Zamana Göre Değişimi(Aktivasyon Sıcaklığı: 120°C,%SO <sub>2</sub> :1)	245
Şekil E6.2 Trona Çözeltisinden Elde Edilen Soda İle SO <sub>2</sub> Reaksiyonunda Sodyum Sülfite Dönüşümün Zamana Göre Değişimi (Aktivasyon Sıcaklığı:220°C,%SO <sub>2</sub> :1)	246
Şekil E7.1 İnert Ortamda Trona Çözeltisinden Elde Edilen Soda İle SO <sub>2</sub> Reaksiyonu Sonucu Elde Edilen Katı Ürünün X Işını Kırınım Desenleri (Aktivasyon Sıcaklığı:120°C, Reaksiyon Sıcaklığı:90°C).....	248
Şekil E7.2 İnert Ortamda Trona Çözeltisinden Elde Edilen Soda İle SO <sub>2</sub> Reaksiyonu Sonucu Elde Edilen Katı Ürünün X Işını Kırınım Desenleri (Aktivasyon Sıcaklığı:120°C, Reaksiyon Sıcaklığı:100°C).....	249

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil E7.3 İnerit Ortamda Trona Çözeltisinden Elde Edilen Soda İle SO <sub>2</sub> Reaksiyonu Sonucu Elde Edilen Katı Ürünün X Işını Kırınım Desenleri (Aktivasyon Sıcaklığı:150°C, Reaksiyon Sıcaklığı:100°C).....	250
Şekil E7.4 İnerit Ortamda Trona Çözeltisinden Elde Edilen Soda İle SO <sub>2</sub> Reaksiyonu Sonucu Elde Edilen Katı Ürünün X Işını Kırınım Desenleri (Aktivasyon Sıcaklığı:150°C, Reaksiyon Sıcaklığı:120°C).....	251
Şekil E7.5 Hava Ortamında Trona Çözeltisinden Elde Edilen Soda İle SO <sub>2</sub> Reaksiyonu Sonucu Elde Edilen Katı Ürünün X Işını Kırınım Desenleri (Aktivasyon Sıcaklığı:150°C, Reaksiyon Sıcaklığı:90°C).....	252
Şekil E7.6 Hava Ortamında Trona Çözeltisinden Elde Edilen Soda İle SO <sub>2</sub> Reaksiyonu Sonucu Elde Edilen Katı Ürünün X Işını Kırınım Desenleri (Aktivasyon Sıcaklığı:150°C, Reaksiyon Sıcaklığı:100°C).....	253
Şekil E7.7 Hava Ortamında Trona Çözeltisinden Elde Edilen Soda İle SO <sub>2</sub> Reaksiyonu Sonucu Elde Edilen Katı Ürünün X Işını Kırınım Desenleri (Aktivasyon Sıcaklığı:150°C, Reaksiyon Sıcaklığı:120°C).....	254

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil E7.8 Hava Ortamında Trona Çözeltisinden Elde Edilen Soda İle SO <sub>2</sub> Reaksiyonu Sonucu Elde Edilen Katı Ürünün X Işını Kırınım Desenleri (Aktivasyon Sıcaklığı:150°C, Reaksiyon Sıcaklığı:150°C).....	255
Şekil E9.1 Aktif Soda İle SO <sub>2</sub> Reaksiyonunda Deaktivasyon Modelinde Elde Edilen Kinetik Parametrelerin Uyumu (Reaksiyon Sıcaklığı:90°C).....	265
Şekil E9.2 Aktif Soda İle SO <sub>2</sub> Reaksiyonunda Deaktivasyon Modelinde Elde Edilen Kinetik Parametrelerin Uyumu (Reaksiyon Sıcaklığı:120°C).....	266
Şekil E9.3 Aktif Soda İle SO <sub>2</sub> Reaksiyonunda Deaktivasyon Modelinde Elde Edilen Kinetik Parametrelerin Uyumu (Reaksiyon Sıcaklığı:150°C).....	267
Şekil E9.4 Aktif Soda İle SO <sub>2</sub> Reaksiyonunda Deaktivasyon Modelinde Elde Edilen Kinetik Parametrelerin Uyumu (Reaksiyon Sıcaklığı:170°C).....	268
Şekil E9.5 Aktif Trona İle SO <sub>2</sub> Reaksiyonunda Deaktivasyon Modelinde Elde Edilen Kinetik Parametrelerin Uyumu (Reaksiyon Sıcaklığı:220°C).....	269
Şekil E9.6 Trona Çözeltisinden Elde Edilen Soda İle SO <sub>2</sub> Reaksiyonunda Deaktivasyon Modelinde Elde Edilen Kinetik Parametrelerin Uyumu (Reaksiyon Sıcaklığı:90°C, Aktivasyon Sıcaklığı:120°C).....	270

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil E9.7 Trona Çözeltisinden Elde Edilen Soda İle SO <sub>2</sub> Reaksiyonunda Deaktivasyon Modelinde Elde Edilen Kinetik Parametrelerin Uyumu (Reaksiyon Sıcaklığı:120°C, Aktivasyon Sıcaklığı:120°C).....	271
Şekil E9.8 Trona Çözeltisinden Elde Edilen Soda İle SO <sub>2</sub> Reaksiyonunda Deaktivasyon Modelinde Elde Edilen Kinetik Parametrelerin Uyumu (Reaksiyon Sıcaklığı:90°C, Aktivasyon Sıcaklığı:150°C).....	272
Şekil E9.9 Trona Çözeltisinden Elde Edilen Soda İle SO <sub>2</sub> Reaksiyonunda Deaktivasyon Modelinde Elde Edilen Kinetik Parametrelerin Uyumu (Reaksiyon Sıcaklığı:100°C, Aktivasyon Sıcaklığı:150°C).....	273
Şekil E9.10 Trona Çözeltisinden Elde Edilen Soda İle SO <sub>2</sub> Reaksiyonunda Deaktivasyon Modelinde Elde Edilen Kinetik Parametrelerin Uyumu (Reaksiyon Sıcaklığı:120°C, Aktivasyon Sıcaklığı:150°C).....	274
Şekil E9.11 Trona Çözeltisinden Elde Edilen Soda İle SO <sub>2</sub> Reaksiyonunda Deaktivasyon Modelinde Elde Edilen Kinetik Parametrelerin Uyumu (Reaksiyon Sıcaklığı:90°C, Aktivasyon Sıcaklığı:220°C).....	275

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil E9.12 Trona Çözeltisinden Elde Edilen Soda İle SO <sub>2</sub> Reaksiyonunda Deaktivasyon Modelinde Elde Edilen Kinetik Parametrelerin Uyumu (Reaksiyon Sıcaklığı:100°C, Aktivasyon Sıcaklığı:220°C).....	276
Şekil E9.13 Trona Çözeltisinden Elde Edilen Soda İle SO <sub>2</sub> Reaksiyonunda Deaktivasyon Modelinde Elde Edilen Kinetik Parametrelerin Uyumu (Reaksiyon Sıcaklığı:100°C, Aktivasyon Sıcaklığı:220°C).....	277
Şekil E9.14 Aktif Soda - SO <sub>2</sub> Reaksiyonunda Büzülen Cekirdek Modelinde Reaksiyon Kinetiğinin Direncinin Etkisi (Reaksiyon Sıcaklığı:90°C).....	278
Şekil E9.15 Aktif Soda - SO <sub>2</sub> Reaksiyonunda Büzülen Cekirdek Modelinde Reaksiyon Kinetiğinin Direncinin Etkisi (Reaksiyon Sıcaklığı:120°C).....	279
Şekil E9.16 Aktif Soda - SO <sub>2</sub> Reaksiyonunda Büzülen Cekirdek Modelinde Reaksiyon Kinetiğinin Direncinin Etkisi (Reaksiyon Sıcaklığı:150°C).....	280
Şekil E9.17 Aktif Soda - SO <sub>2</sub> Reaksiyonunda Büzülen Cekirdek Modelinde Reaksiyon Kinetiğinin Direncinin Etkisi (Reaksiyon Sıcaklığı:170°C).....	281
Şekil E9.18 Aktif Trona - SO <sub>2</sub> Reaksiyonunda Büzülen Cekirdek Modelinde Reaksiyon Kinetiğinin Direncinin Etkisi (Reaksiyon Sıcaklığı:220°C).....	282

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil E9.19 Trona Çözeltisinden Elde Edilen Soda İle SO <sub>2</sub> Reaksiyonunda Büzülen Çekirdek Modelinde Reaksiyon Kinetiği Direncinin Etkisi (Aktivasyon Sıcaklığı:120°C, Reaksiyon Sıcaklığı:90°C).....	283
Şekil E9.20 Trona Çözeltisinden Elde Edilen Soda İle SO <sub>2</sub> Reaksiyonunda Büzülen Çekirdek Modelinde Reaksiyon Kinetiği Direncinin Etkisi (Aktivasyon Sıcaklığı:120°C, Reaksiyon Sıcaklığı:120°C).....	284
Şekil E9.21 Trona Çözeltisinden Elde Edilen Soda İle SO <sub>2</sub> Reaksiyonunda Büzülen Çekirdek Modelinde Reaksiyon Kinetiği Direncinin Etkisi (Aktivasyon Sıcaklığı:150°C, Reaksiyon Sıcaklığı:90°C).....	285
Şekil E9.22 Trona Çözeltisinden Elde Edilen Soda İle SO <sub>2</sub> Reaksiyonunda Büzülen Çekirdek Modelinde Reaksiyon Kinetiği Direncinin Etkisi (Aktivasyon Sıcaklığı:150°C, Reaksiyon Sıcaklığı:100°C).....	286
Şekil E9.23 Trona Çözeltisinden Elde Edilen Soda İle SO <sub>2</sub> Reaksiyonunda Büzülen Çekirdek Modelinde Reaksiyon Kinetiği Direncinin Etkisi (Aktivasyon Sıcaklığı:150°C, Reaksiyon Sıcaklığı:120°C).....	287

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil E9.24 Trona Çözeltisinden Elde Edilen Soda İle SO <sub>2</sub> Reaksiyonunda Büzülen Çekirdek Modelinde Reaksiyon Kinetiği Direncinin Etkisi (Aktivasyon Sıcaklığı:220°C, Reaksiyon Sıcaklığı:90°C).....	288
Şekil E9.25 Trona Çözeltisinden Elde Edilen Soda İle SO <sub>2</sub> Reaksiyonunda Büzülen Çekirdek Modelinde Reaksiyon Kinetiği Direncinin Etkisi (Aktivasyon Sıcaklığı:220°C, Reaksiyon Sıcaklığı:100°C).....	289
Şekil E9.26 Trona Çözeltisinden Elde Edilen Soda İle SO <sub>2</sub> Reaksiyonunda Büzülen Çekirdek Modelinde Reaksiyon Kinetiği Direncinin Etkisi (Aktivasyon Sıcaklığı:220°C, Reaksiyon Sıcaklığı:150°C).....	290
Şekil E9.27 Aktif Soda - SO <sub>2</sub> Reaksiyonunda Büzülen Çekirdek Modelinde Ürün Tabakası Difüzyon Direncinin Etkisi (Reaksiyon Sıcaklığı:90°C).....	291
Şekil E9.28 Aktif Soda - SO <sub>2</sub> Reaksiyonunda Büzülen Çekirdek Modelinde Ürün Tabakası Difüzyon Direncinin Etkisi (Reaksiyon Sıcaklığı:120°C).....	292
Şekil E9.29 Aktif Soda - SO <sub>2</sub> Reaksiyonunda Büzülen Çekirdek Modelinde Ürün Tabakası Difüzyon Direncinin Etkisi (Reaksiyon Sıcaklığı:150°C).....	293

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil E9.30 Aktif Soda - SO <sub>2</sub> Reaksiyonunda Büzülen Çekirdek Modelinde Ürün Tabakası Difüzyon Direncinin Etkisi (Reaksiyon Sıcaklığı:170°C).....	294
Şekil E9.31 Aktif Trona - SO <sub>2</sub> Reaksiyonunda Büzülen Çekirdek Modelinde Ürün Tabakası Difüzyon Direncinin Etkisi (Reaksiyon Sıcaklığı:220°C).....	295
Şekil E9.32 Trona Çözeltisinden Elde Edilen Soda İle SO <sub>2</sub> Reaksiyonunda Büzülen Çekirdek Modelinde Ürün Tabakası Difüzyon Direncinin Etkisi (Aktivasyon Sıcaklığı:120°C, Reaksiyon Sıcaklığı:90°C).....	296
Şekil E9.33 Trona Çözeltisinden Elde Edilen Soda İle SO <sub>2</sub> Reaksiyonunda Büzülen Çekirdek Modelinde Ürün Tabakası Difüzyon Direncinin Etkisi (Aktivasyon Sıcaklığı:120°C, Reaksiyon Sıcaklığı:120°C).....	297
Şekil E9.34 Trona Çözeltisinden Elde Edilen Soda İle SO <sub>2</sub> Reaksiyonunda Büzülen Çekirdek Modelinde Ürün Tabakası Difüzyon Direncinin Etkisi (Aktivasyon Sıcaklığı:150°C, Reaksiyon Sıcaklığı:90°C).....	298
Şekil E9.35 Trona Çözeltisinden Elde Edilen Soda İle SO <sub>2</sub> Reaksiyonunda Büzülen Çekirdek Modelinde Ürün Tabakası Difüzyon Direncinin Etkisi (Aktivasyon Sıcaklığı:150°C, Reaksiyon Sıcaklığı:100°C).....	299

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil E9.36 Trona Çözeltisinden Elde Edilen Soda İle SO <sub>2</sub> Reaksiyonunda Büzulen Çekirdek Modelinde Ürün Tabakası Difüzyon Direncinin Etkisi (Aktivasyon Sıcaklığı:150°C, Reaksiyon Sıcaklığı:120°C).....	300
Şekil E9.37 Trona Çözeltisinden Elde Edilen Soda İle SO <sub>2</sub> Reaksiyonunda Büzulen Çekirdek Modelinde Ürün Tabakası Difüzyon Direncinin Etkisi (Aktivasyon Sıcaklığı:220°C, Reaksiyon Sıcaklığı:90°C).....	301
Şekil E9.38 Trona Çözeltisinden Elde Edilen Soda İle SO <sub>2</sub> Reaksiyonunda Büzulen Çekirdek Modelinde Ürün Tabakası Difüzyon Direncinin Etkisi (Aktivasyon Sıcaklığı:220°C, Reaksiyon Sıcaklığı:100°C).....	302
Şekil E9.39 Trona Çözeltisinden Elde Edilen Soda İle SO <sub>2</sub> Reaksiyonunda Büzulen Çekirdek Modelinde Ürün Tabakası Difüzyon Direncinin Etkisi (Aktivasyon Sıcaklığı:220°C, Reaksiyon Sıcaklığı:150°C).....	303

## ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>		<u>Sayfa</u>
Çizelge 1.1	Ülkemizde SO <sub>2</sub> İçin Hedeflenen Sınır Değerler	4
Çizelge 1.2	Değişik Konsantrasyonlardaki SO <sub>2</sub> ' nin Etkileri.....	6
Çizelge 1.3	Kireç Çözeltisi ile Trona Çözeltisinin SO <sub>2</sub> Tutunmasında Karşılaştırılması.....	12
Çizelge 1.4	Soda Külünün Kullanım Alanlarına Göre Dağılımı	14
Çizelge 1.5	Çeşitli Ülkelerdeki Doğal Soda Rezervleri.....	14
Çizelge 1.6	Ankara Beypazarı Yoresinde Trona ile Birlikte Bulunan Mineraller.....	15
Çizelge 1.7	Trona Numunelerinin Ayrıntılı Kimyasal Analizi..	16
Çizelge 4.1	Çalışmada Kullanılan Tronanın Kimyasal Analizi..	49
Çizelge 4.2	Katı Tronanın Aktivasyonunun Deneysel Şartları...	53
Çizelge 4.3	Püskürtmeli Kurutucudan Elde Edilen Aktif Sodanın Bileşimi.....	54
Çizelge 4.4	Püskürtmeli Kurutucunun Teknik Özellikleri.....	54
Çizelge 4.5	Aktif Soda-SO <sub>2</sub> Reaksiyonunun Deneysel Şartları..	55
Çizelge 4.6	Katı Tronadan Elde Edilen Aktif Tronanın SO <sub>2</sub> İle Reaksiyonunun Deneysel Şartları .....	56

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
Çizelge 4.7 Trona Çözeltisinden Elde Edilen Aktif Tronanın SO <sub>2</sub> İle Reaksiyonunun Deneysel Şartları.....	58
Çizelge 4.8 Kullanılan Teçhizatın Boyutları.....	61
Çizelge 4.9 Sabit Yataklı Filtrede Deneysel Çalışma Şartları...	64
Çizelge 5.1 Değişken Sıcaklık Veri Analizinde Kullanılan Modellerin Karşılaştırılması.....	92
Çizelge 5.2 Literatürde Elde Edilen Bozunma Reaksiyonunun Görünür Aktivasyon Enerjileri.....	94
Çizelge 5.3 Tronanın Aktivasyonunda Kullanılan I. Mertebe Bozunum Modeline Göre Reaksiyon Hız Sabiti Değerleri.....	97
Çizelge 5.4 Tronanın Aktivasyonunda Kullanılan Büzülen Çekirdek Modeline Göre Reaksiyon Hız Sabiti Değerleri.....	100
Çizelge 5.5 Katı Ürün İçindeki Toplam Kükürt(%SO <sub>2</sub> :0.73 gaz içinde).....	138
Çizelge 5.6 Farklı Sıcaklıklarda Yürütülen Deneylerde Elde Edilen Numunelerin Katı Ürün ve Toplam Kükürt Analizleri.....	144
Çizelge 5.7a Büzülen Çekirdek Modelinde Elde Edilen Gözlenen Reaksiyon Hız Sabiti Değerleri (C <sub>is</sub> :1.3.10 <sup>-7</sup> mol/cm <sup>3</sup> , Reaktant: Aktif soda).....	156

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
Çizelge 5.7b Büzülen Çekirdek Modelinde Elde Edilen Gözlenen Reaksiyon Hız Sabiti Değerleri ( $C_{is}:1.3.10^{-7}$ mol/cm <sup>3</sup> , Reaktant: Aktif Trona).....	156
Çizelge 5.8a Değişik Sıcaklıklardaki Gözlenen Reaksiyon Hız Sabiti Değerleri ( $C_{is}:1.3.10^{-7}$ mol/cm <sup>3</sup> , Reaktant: Aktif Soda).....	166
Çizelge 5.8b Değişik Sıcaklıklardaki Deneysel Verilerin Modellerle Uyumu Sonucu Elde Edilen Kinetik Parametreler ( $C_{is}:1.3.10^{-7}$ mol/cm <sup>3</sup> , Aktif Trona)	166
Çizelge 5.9 Değişik Sıcaklıklardaki Deneysel Verilerin Modellerle Uyumu Sonucu Elde Edilen Kinetik Parametreler ( $C_{is}:3.72.10^{-7}$ mol/cm <sup>3</sup> , Aktif Soda).....	178
Çizelge 5.10 Büzülen Çekirdek Modelinde Elde Edilen Gözlenen Reaksiyon Hız Sabiti Değerleri ( $C_{is}:3.72.10^{-7}$ mol/cm <sup>3</sup> ).....	185
Çizelge E2.1 Örnek Kromotogram İçin Deney Şartları.....	197
Çizelge E3.1 Trona- SO <sub>2</sub> Reaksiyonu İçin TGA Sisteminde Girilen Parametrelerin Çıktısı.....	200
Çizelge E3.2 TGA Sisteminde Elde edilen Ağırlık Değişim Çıktısı.....	200
Çizelge E3.3 TGA Sisteminden Belirli Zaman Aralıklarında Alınan Veri Çıktısı.....	202

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
Çizelge E3.4 170° C Sıcaklıkta Elde Edilen Aktif Sodanın Dönüşüm Değerleri (İsıtma Hızı:10 K/dk, Partikül Boyutu:d< 0.315 mm, W <sub>o</sub> :85 mg).....	204
Çizelge E3.5 150° C Sıcaklıkta Elde Edilen Aktif Sodanın Dönüşüm Değerleri (İsıtma Hızı:10 K/dk, Partikül Boyutu:d< 0.315 mm, W <sub>o</sub> :85 mg).....	205
Çizelge E3.6 250° C Sıcaklıkta Elde Edilen Aktif Sodanın Dönüşüm Değerleri (İsıtma Hızı:10 K/dk, Partikül Boyutu:d< 0.315 mm, W <sub>o</sub> :85 mg).....	206
Çizelge E4.1 170° C Sıcaklıkta Elde Edilen Deneysel Verilerin Modele Uygulanması.....	209
Çizelge E4.2 150° C Sıcaklıkta Elde Edilen Deneysel Verilerin Modele Uygulanması.....	210
Çizelge E4.3 200° C Sıcaklıkta Elde Edilen Deneysel Verilerin Modele Uygulanması.....	211
Çizelge E4.4 250° C Sıcaklıkta Elde Edilen Deneysel Verilerin Modele Uygulanması.....	212
Çizelge E4.5 270° C Sıcaklıkta Elde Edilen Deneysel Verilerin Modele Uygulanması.....	213
Çizelge E4.6 170° C Sıcaklıkta Elde Edilen Deneysel Verilerin Modele Uygulanması.....	215

<u>Çizelge</u>		<u>Sayfa</u>
Çizelge E4.8	200° C Sıcaklıkta Elde Edilen Deneysel Verilerin Modele Uygulanması.....	217
Çizelge E4.9	250° C Sıcaklıkta Elde Edilen Deneysel Verilerin Modele Uygulanması.....	218
Çizelge E4.10	270° C Sıcaklıkta Elde Edilen Deneysel Verilerin Modele Uygulanması.....	219
Çizelge E4.11	170° C Sıcaklıkta Elde Edilen Deneysel Verilerin Modele Uygulanması.....	221
Çizelge E4.12	150° C Sıcaklıkta Elde Edilen Deneysel Verilerin Modele Uygulanması.....	222
Çizelge E4.13	200° C Sıcaklıkta Elde Edilen Deneysel Verilerin Modele Uygulanması.....	223
Çizelge E4.14	250° C Sıcaklıkta Elde Edilen Deneysel Verilerin Modele Uygulanması.....	224
Çizelge E4.15	270° C Sıcaklıkta Elde Edilen Deneysel Verilerin Modele Uygulanması.....	225
Çizelge E5.1	220° C Sıcaklıkta Yürütülen Reaksiyon İçin Zaman Dönüşüm Değerleri( $W_o=90$ mg,%SO <sub>2</sub> :0.35)	228
Çizelge E5.2	Püskürtmeli Kurutucuda Elde Edilen Aktif Soda- SO <sub>2</sub> Reaksiyonunun Değişik Sıcaklıklardaki Zaman Dönüşüm Değerleri( $W_o=90$ mg,%SO <sub>2</sub> :0.35)	229

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
Çizelge E5.3 Aktif Trona ile SO <sub>2</sub> Reaksiyonunun Değişik Sıcaklıklardaki Zaman-Dönüşüm Değerleri (W <sub>o</sub> =90mg, %SO <sub>2</sub> :0.35).....	230
Çizelge E5.4 Aktif Trona ile SO <sub>2</sub> Reaksiyonunun Hava Ortamında Değişik Sıcaklıklardaki Zaman - Dönüşüm Değerleri(W <sub>o</sub> =515 mg,%SO <sub>2</sub> :0.35).....	233
Çizelge E6.1 90° C Sıcaklıkta Yürütülen Reaksiyon İçin Zaman- Dönüşüm Değerleri(W <sub>o</sub> =126 mg, SO <sub>2</sub> =1, Aktivasyon Sıcaklığı=120°C).....	235
Çizelge E6.2 120°C Sıcaklıkta Yürütülen Reaksiyon İçin Zaman Dönüşüm Değerleri(W <sub>o</sub> =115 mg,%SO <sub>2</sub> =1, Aktivasyon Sıcaklığı=120°C).....	236
Çizelge E6.3 150°C Sıcaklıkta Yürütülen Reaksiyon İçin Zaman Dönüşüm Değerleri(W <sub>o</sub> =124 mg, %SO <sub>2</sub> =1, Aktivasyon Sıcaklığı=120°C).....	237
Çizelge E6.4 90°C Sıcaklıkta Yürütülen Reaksiyon İçin Zaman Dönüşüm Değerleri(W <sub>o</sub> =114 mg, %SO <sub>2</sub> =1, Aktivasyon Sıcaklığı=150°C).....	238
Çizelge E6.5 100°C Sıcaklıkta Yürütülen Reaksiyon İçin Zaman Dönüşüm Değerleri(W <sub>o</sub> =135 mg, %SO <sub>2</sub> =1, Aktivasyon Sıcaklığı=150°C).....	239

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
Çizelge E6.6 120°C Sıcaklıkta Yürütülen Reaksiyon İçin Zaman Dönüşüm Değerleri( $W_o = 123$ mg, %SO <sub>2</sub> =1, Aktivasyon Sıcaklığı=150°C).....	240
Çizelge E6.7 150°C Sıcaklıkta Yürütülen Reaksiyon İçin Zaman Dönüşüm Değerleri( $W_o = 119$ mg, %SO <sub>2</sub> =1, Aktivasyon Sıcaklığı=150°C).....	241
Çizelge E6.8 90°C Sıcaklıkta Yürütülen Reaksiyon İçin Zaman Dönüşüm Değerleri( $W_o = 104$ mg, %SO <sub>2</sub> =1, Aktivasyon Sıcaklığı=220°C) .....	242
Çizelge E6.9 100°C Sıcaklıkta Yürütülen Reaksiyon İçin Zaman Dönüşüm Değerleri( $W_o = 104$ mg, %SO <sub>2</sub> =1, Aktivasyon Sıcaklığı=220°C) .....	243
Çizelge E6.10 150°C Sıcaklıkta Yürütülen Reaksiyon İçin Zaman Dönüşüm Değerleri( $W_o = 109$ mg, %SO <sub>2</sub> =1, Aktivasyon Sıcaklığı=220°C) .....	244
Çizelge E8.1 Kuru Filtre Çıkışında SO <sub>2</sub> ,CO <sub>2</sub> Konsantrasyonlarının Zamana Göre Değerleri(%SO <sub>2</sub> :0.72, Reaksiyon Sıcaklığı:100°C, $W_o=5$ g, Gaz Akış Hızı:21.2 ml/s ).....	258
Çizelge E8.2 Kuru Filtre Çıkışında SO <sub>2</sub> ,CO <sub>2</sub> Konsantrasyonlarının Zamana Göre Değerleri (%SO <sub>2</sub> :0.3, Reaksiyon Sıcaklığı:150°C, $W_o=5$ g, Gaz Akış Hızı:8.33 ml/s ).....	259

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
Çizelge E8.3 Kuru Filtre Çıkışında SO <sub>2</sub> ,CO <sub>2</sub> Konsantrasyonlarının Zamana Göre Değerleri (Reaksiyon Sıcaklığı:100°C, W <sub>o</sub> =5 g, Gaz Akış Hızı:21.2 ml/s).....	261
Çizelge E8.4 Kuru Filtre Çıkışında SO <sub>2</sub> ,CO <sub>2</sub> Konsantrasyonlarının Zamana Göre Değerleri (Reaksiyon Sıcaklığı:100°C, W <sub>o</sub> =2.5 g,Gaz Akış Hızı:22.1ml/s)	262



## İÇİNDEKİLER DİZİNİ

<u>İÇİNDEKİLER</u>	<u>SAYFA</u>
ÖZ.....	iii
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vii
SİMGELER.....	viii
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xi
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xxx
İÇİNDEKİLER.....	xxxviii
1. GİRİŞ.....	
1.1 Kirlenici Olarak Kükürt Dioksit.....	1
1.1.1. SO <sub>2</sub> 'nin Kaynakları ve Zararlı Etkileri.....	1
1.1.2. SO <sub>2</sub> Tutma Yöntemleri.....	5
1.1.3. Tutma Proseslerinde Kullanılan Alkaliler ve Karşılaştırılması.....	9
1.2. Tutucu Olarak Trona.....	12
1.2.1. Tronanın Tanımı ve Özellikleri.....	13
1.2.2 Tronanın Dünyadaki ve Türkiyedeki Durumu.....	13

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI.....	
2.1. Aktif Soda Üretimine Yönelik Çalışmalar.....	17
2.1.1. NaHCO <sub>3</sub> 'ün Aktivasyonuna Yönelik Çalışmalar.....	18
2.1.2. Doğal Sodanın Aktivasyonu.....	22
2.2 Aktif Soda - SO <sub>2</sub> Reaksiyonu.....	24
2.2.1. Doğal Soda - SO <sub>2</sub> Reaksiyonuna Yönelik Çalışmalar.....	30
2.3. Çalışmanın Amaçları.....	32
3. TEORİ.....	
3.1. Tronanın Aktivasyonu.....	35
3.1.1. Birinci Mertebe Hacimsel Bozunum Modeli.....	36
3.1.2. Büzülen Çekirdek Modeli.....	38
3.2. Trona - SO <sub>2</sub> Reaksiyonu.....	41
3.2.1. Büzülen Çekirdek Modeli.....	42
3.2.2. Deaktivasyon Modeli.....	45
4. DENEYSEL ÇALIŞMA.....	
4.1. Tronanın Hazırlanması.....	49
4.2. Termogravimetrik Deneyler.....	49
4.2.1. Tronanın Aktivasyonu Deneyleri.....	50
4.2.2. Aktif Trona -SO <sub>2</sub> Reaksiyonu Deneyleri.....	53

	<u>Sayfa</u>
4.3. Sabit Yataklı Filtrede Trona-SO <sub>2</sub> Reaksiyonu	
Deneyleri.....	57
4.3.1. Sabit Yataklı Filtre Sistemi.....	57
4.3.2. Sabit Filtre Deneyleri.....	63
4.3.3. Katı Ürünlerin Kimyasal Analizi.....	64
5. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ VE TARTIŞMA.....	
5.1. Tronanın Aktivasyonu Deneylerin Değerlendirilmesi....	67
5.1.1. Sıcaklığın Etkisi.....	68
5.1.2. Gaz Akış Hızının Etkisi.....	72
5.1.3. Isıtma Hızının Etkisi.....	75
5.1.4. Numune Miktarının Etkisi.....	78
5.1.5. Tane İriliğinin Etkisi.....	81
5.1.6. Sabit Sıcaklıkta Aktivasyon.....	81
5.2. Bozunma Reaksiyonunun Modellenmesi.....	85
5.2.1. Değişken Sıcaklık Veri Analizi.....	85
5.2.1.1. Birinci Mertebe Bozunum Modeli.....	85
5.2.1.2. Büzülen Çekirdek Modeli.....	89
5.2.2. Sabit Sıcaklık Veri Analizi.....	95
5.2.2.1. Birinci Mertebe Bozunum Modeli.....	95
5.2.2.2. Büzülen Çekirdek Modeli.....	98

5.3. Trona -SO <sub>2</sub> Reaksiyonu Sonuçlarının	
Değerlendirilmesi.....	101
5.3.1. Aktif Soda - SO <sub>2</sub> Reaksiyonu ile İlgili	
Termogravimetrik Deneyle.....	101
5.3.1.1. Trona - SO <sub>2</sub> Reaksiyonunda Havanın Etkisi	111
5.3.2. Trona Çözeltisinden Elde Edilen Aktif Trona-SO <sub>2</sub>	
Reaksiyonun Deneysel Sonuçlarının	
Değerlendirilmesi.....	121
5.3.2.1. Reaksiyon Sıcaklığının Etkisi.....	122
5.3.2.2. Oksijenin Etkisi.....	125
5.4. Sabit Yataklı Kuru Filtre Sistemi.....	133
5.4.1. Aktivasyon Sıcaklığının Etkisi.....	134
5.4.2. SO <sub>2</sub> Derişiminin Etkisi.....	138
5.5. Kinetik Modellerin Deney Verilerine Uyumunun	
İncelenmesi.....	147
5.5.1. Aktif Soda - SO <sub>2</sub> Reaksiyonu.....	147
5.5.2. Trona Çözeltisinden Elde Edilen Aktif Soda İle	
SO <sub>2</sub> Reaksiyonu.....	166
KAYNAKLAR.....	198

EKLER	
EK.1	
KULLANILAN TRONA ÖRNEĞİNİN VE AKTİVASYON SONUCU OLUŞAN ÜRÜNÜN KİMYASAL ANALİZİ.....	194
EK.2	
SABİT YATAKLI FİLTREDE ELDE EDİLEN KROMOTOGRAM.....	197
EK.3	
TRONANIN AKTİVASYONUNDA TRONA DÖNÜŞÜMÜNÜN HESAPLANMASI.....	199
3.1. Örnek Bir TGA Çıktısı ve Ham Veri.....	199
3.2. Örnek Hesaplama.....	203
EK.4	
TRONANIN AKTİVASYONUNA BOZUNUM MODELLERİNİN UYGULANMASI.....	207
4.1. I. Mertebe Hacimsel Bozunum Modeli.....	207
4.2. Isıtma Hızı Dikkate Alınarak I. Mertebe Bozunum modeli.....	214
4.3. Büzülen Çekirdek Modeli.....	220
EK.5	
TRONA-SO <sub>2</sub> REAKSİYONUNDA KATI AKTİF SODANIN DÖNÜŞÜMÜNÜN HESAPLANMASI.....	226

	<u>Sayfa</u>
5.1. Inert Ortamda Yürütülen Deneylerde Sodyum Sülfite	
Dönüşümün Hesaplanması.....	226
5.2. Hava Ortamında Yürütülen Deneylerde Dönüşümün	
Hesaplanması.....	231
EK.6	
TRONA - SO <sub>2</sub> REAKSİYONUNDA TRONA ÇÖZELTİSİNDEN	
ELDE EDİLEN AKTİF SODANIN DÖNÜŞÜMÜNÜN	
HESAPLANMASI.....	234
EK.7	
X-IŞINIMI KİRİNİM DESENLERİ.....	247
EK.8	
SABİT YATAKLI KURU FİLTREDE CO <sub>2</sub> VE SO <sub>2</sub>	
KONSANTRASYONLARININ BELİRLENMESİ.....	256
EK.9	
TRONA -SO <sub>2</sub> REAKSİYONUNUN MODELLERLE UYUMU..	263

## 1. GİRİŞ

Kükürt oranı yüksek yakıtların yanması sonucu atmosfere yayılan kirleticiler arasında  $SO_2$  ciddi bir şekilde çevre problemi oluşturmaktadır. Bu yüzden kükürt dioksidin yayılması ve zararları ile ilgili araştırmalar yapılmış ve giderilmesi için değişik prosesler geliştirilmiştir. Bu konuda yapılan çalışmalar son yıllarda daha da önem kazanmıştır.

### 1.1 Kirletici Olarak Kükürt Dioksit

#### 1.1.1 $SO_2$ 'nin Kaynakları ve Zararlı Etkileri

$SO_x$  kirleticileri doğal kaynaklardan ve endüstriyel proseslerden kaynaklanmaktadır. Atmosfere gönderilen kirleticilerin 1/3 'ü fabrika, domestik alanlar gibi kaynaklardan oluşmakta ve bunun büyük bir kısmı ise  $SO_2$  halinde bulunmaktadır. Geriye kalan kısmını ise volkanik yapılar oluşturmaktadır.  $SO_2$ ' nin ana kaynakları aşağıdaki başlıklar halinde toplanabilir.

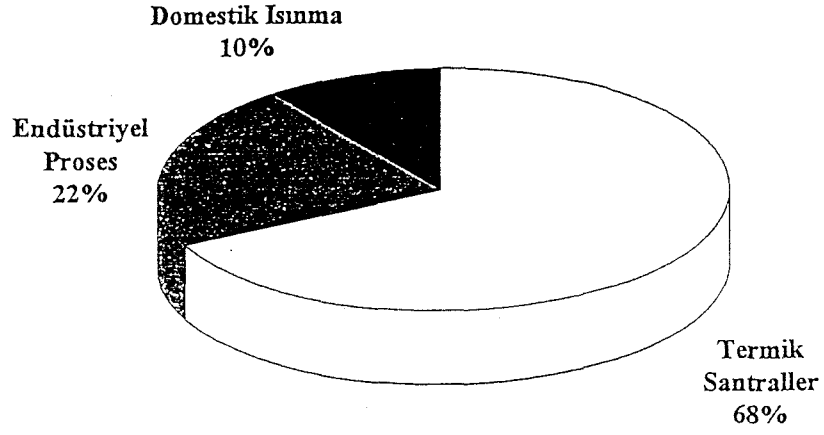
- a. Termik santraller
- b. Endüstriyel prosesler
- c. Evsel ısıtma
- d. Ulaşım

Ulaşım  $\text{SO}_2$ 'nin önemli kaynaklarından biri değildir. Diğer yandan  $\text{SO}_2$ 'nin büyük bir kısmı yüksek kükürt içeren yakıtların yanmasından kaynaklanmaktadır (Stoker ve Seager 1972, Mahajen 1985). Diğer bir deyişle insan yapımı aktiviteler sonucu oluşan  $\text{SO}_2$  yayılımının %68'i termik santraller, %22'si endüstriyel prosesler ve %10'u domestik ısınmadan kaynaklanmaktadır (Şekil 1.1) (Stoker,1972). Global bazda atmosfere yayılan  $\text{SO}_2$ 'nin kaynaklara göre dağılımı Şekil 1.2 de verilmektedir.

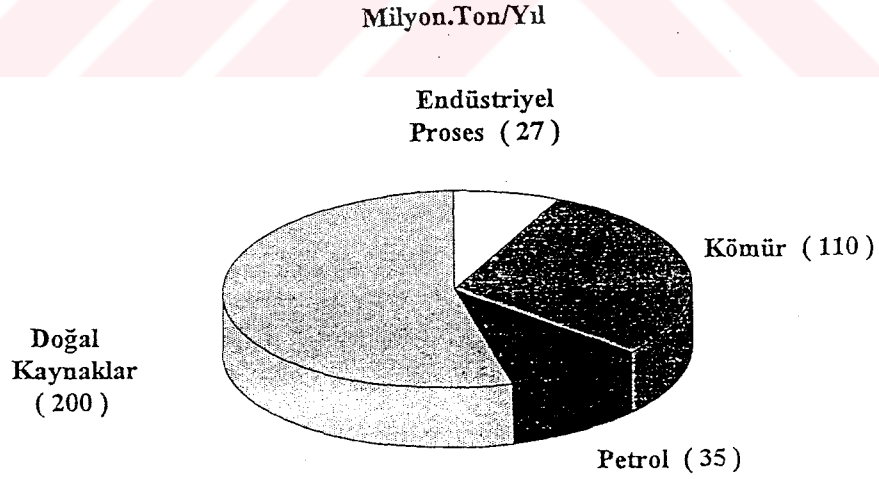
Atmosferdeki  $\text{SO}_2$ 'nin hava kalite standartı ülkeden ülkeye değişmektedir. Bu değer A.B.D.'de 0.14ppm ( $365 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), Kanada' da 0.07 ppm ( $210 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), Rusya' da 0.02 ppm ( $60 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), İsviçre'de 0.1 ppm ( $300 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), Japonya'da 0.04 ppm ( $120 \mu\text{g}/\text{m}^3$ )' dir. Fakat Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından atmosferdeki  $\text{SO}_2$  konsantrasyonu 0.05 ppm'in üzerinde olmasının insan sağlığı için çok zararlı olduğu belirlenmiştir (Doğu,1979).

Ülkemizde ise  $\text{SO}_2$  için uyulması gerekli sınır değerler uzun vadeli (UVS) ve kısa vadeli (KVS) sınır değerler olarak belirlenmiştir. Bu sınır değerler  $\text{SO}_2$  için uzun vadede genel olarak  $150 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , kısa vadede  $400 \mu\text{g}/\text{m}^3$  dür. Hava kalitesi koruması yönetmeliğince hedeflenmiş değerler Çizelge 1.1' de sunulmuştur.

Zehirli ve korozif bir gaz olan  $\text{SO}_2$ , havanın nemi ile birleştiği ve oksitlendiği zaman sülfürik aside dönüşmektedir. 0.3 ile 1.0 ppm konsantrasyonlarında iken tadı ile, 3.0 ppm de ise farkedilir bir koku ile kendini belli etmektedir. 6-12 ppm konsantrasyonlarında iken burun - boğaz ve gözü



Şekil 1.1. İnsan Yapımı Aktiviteler Sonucu Oluşan SO<sub>2</sub> yayılımını



Şekil 1.2. Global Bazda Atmosfere Yayılan SO<sub>2</sub>'in kaynaklara Göre Dağılımı

tahriş ederken, 400-500 ppm'de yaşamı tehlikeye sokmaktadır (Sax,1975).

Çizelge 1.1. Ülkemizde SO<sub>2</sub> İçin Hedeflenen Sınır Değerler (Hava Kalitesi Yön., 1986)

Hedef Sınır Değerler	SO <sub>2</sub> (µg/m <sup>3</sup> )	Partikül Madde (µg/m <sup>3</sup> )
Yıllık Aritmetik Ortalama	60	60
Kış Sezonu (Ekim-Kasım) Ortalama	120	120
Maksimum 24 Saatlik Değer	150	150
1 Saatlik Değer	450	---

Kükürt dioksitin yaşayan organizmalar ve materyaller üzerinde de çok önemli etkileri vardır. Bitkiler uzun süre düşük SO<sub>2</sub> konsantrasyonuna maruz bırakıldığında yaprakları sararır. Diğer yandan SO<sub>2</sub>'nin yüksek konsantrasyonuna kısa sürede maruz kalırsa bitkiler ölmektedir. Kükürt dioksit metal korozyonuna da sebep olmaktadır. SO<sub>2</sub> atmosferde ya da metal yüzeyinde öncelikle H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oluşturarak metal korozyonunu artırmaktadır (Pryde 1973, Doğu 1979).

Kükürt dioksidin insanlar ve hayvanlar üzerinde de çok fazla zararlı etkileri vardır. SO<sub>2</sub> genelde solunum rahatsızlıklarına sebep olmaktadır. Eğer 24 saat içinde atmosferdeki SO<sub>2</sub> miktarı 286 µg/m<sup>3</sup> (0.1 ppm)'ü geçerse ve yıllık ortalaması 114.4 µg/m<sup>3</sup> (0.04 ppm)'ü geçerse insan sağlığı tehlikeli boyutlara ulaşmaktadır. Değişik konsantrasyondaki kükürt dioksidin yaşayan organizmalar üzerine etkileri Çizelge 1.2' de sunulmaktadır.

### 1.1.2. SO<sub>2</sub> Tutma Yöntemleri

SO<sub>2</sub> emisyonunun kontrolü için değişik yaklaşımlarla prosesler geliştirilmiştir. Bunlar üç başlık altında toplanabilir.

- a. Yanmadan önce
- a. Yanma sırasında
- c. Yanmadan sonra

a) Yanmadan önce yakıt içindeki kükürt değişik yöntemlerle azaltılmaktadır. En yaygın olan yöntem kömürün yıkanarak mineral madde içeriğinin azaltılmasıdır. Kömürde bulunan mineral maddeler saf kömürden oldukça yüksek yoğunluğa sahiptir. Kırma ile kömür parçalanarak bu parçaların yüzdürülmesi ile saf kömürce zengin hafif ürünün, külce zengin ağır atıkların ayrılması bugün kullanılmakta olan kömür yıkama tekniğinin esasını oluşturmaktadır. Ayrıca bu işlem fiziksel ayırma olarak adlandırılır (Çulfaz,1991).

Bu yöntemle kükürtün giderilmesinde pirit tane iriliğinin önemli bir faktör olduğu ifade edilmektedir. Fiziksel olarak bu metodun yanı sıra en yaygın kullanılan yöntemler hidrolik ayırma ve ağır ortamda ayırma yöntemleridir (Doğu,1979). Fiziksel ayırma dışında biyokimyasal ve kimyasal yöntemler de bulunmaktadır. Kimyasal yöntem olarak kimyasal ufalama, koklaştırma ve kostik çözeltilerle giderme yöntemleri sayılabilir (Çulfaz, M.,1991).

Çizelge 1.2. Değişik Konsantrasyonlardaki SO<sub>2</sub>'nin Etkileri

<u>Konsantrasyon</u>	<u>Etkisi</u>
0.03 ppm, yıllık ortalama	Bitkilerin hasar görmesi
0.037-0.092 ppm, yıllık ortalama	185µg/m <sup>3</sup> partikül konsantrasyonunda, solunum septumları ve akciğer hastalıklarında artış
0.11-0.19 ppm, 24 saat ortalama	Düşük partikül seviyesinde, yaşlı insanlarda solunum hastalıklarında artış
0.19 ppm, 24 saat ortalama	Düşük partikül seviyesinde ölüm sayısında artış
0.25 ppm, 24 saat ortalama	750 µg/m <sup>3</sup> duman konsantrasyonunda günlük ölüm oranlarında artış, hastalık oranında artış
0.3 ppm, 8 saat	Bazı ağaçların zarar görmesi
0.52 ppm, 24 saat ortalama	Ölüm oranında artış

Son yıllarda bakteriler kullanılarak kömürdeki kükürtün özütlenerek çözeltiye alınmasının mümkün olduğu ortaya çıkmıştır. Piritik kömürün  $Fe_2SO_3$  ve  $H_2SO_4$ 'e yükselmesi için katalizör görevi gören Thiobacillus ferroxidas ve Ferrobacillus ferroxidas bakterileri denenmiş ve uzun bir işleme süreci sonunda pirit kükürtünün %90'ı alınmıştır. Ancak işlem uzunluğu bu tür yöntemin uygulanabilirliğini engellemektedir (Çulfaz,1991).

b) Yanma sırasında kontrol, kömürün yanması esnasında oluşan  $SO_2$ 'nin yanma odasına kireçtaşı yada dolomit gibi alkali maddelerin enjekte edilerek uzaklaştırılması prensibine dayanır (Stoker 1972, Kohl 1974). Bu işlem ayrıca kömürün alkali madde ile beraber yakılması ya da CaO ile biriktelenmesi şeklinde sınıflandırılır. Bu yöntemin dezavantajı partiküllerin içine difüzyonunun zor olması ve temas süresinin kısa olması sonucu dönüşümün düşük olmasıdır. Yapılan araştırmalar sonucunda her iki yöntem için de  $SO_2$  dönüşümü %70'lerde kalmaktadır.

c.)  $SO_2$  kontrolü için üçüncü metot da, değişik katı ve sıvı maddeler kullanılarak ve katalitik oksidasyon ile gaz akımındaki  $SO_2$ 'nin  $SO_3$ 'e dönüşüm yöntemleriyle baca gazından  $SO_2$  tutulmasıdır. Bu yöntemler en fazla kullanılan yöntemlerdir. Katalitik oksidasyon oldukça pahalı bir yöntemdir. Elde edilen ürün ( $SO_3$ ),  $H_2SO_4$  üretimi için kullanılmaktadır. Bu proses genellikle baca gazındaki  $SO_2$  konsantrasyonunun yüksek olduğu durumlarda tercih edilmektedir. Fakat ekonomik olmadığı belirlenmiştir (Uçar, 1990).

İkinci yöntem olan baca gazında  $\text{SO}_2$ 'nin alkalilerle tutulması en fazla kullanılan yöntemdir. Bu yöntemde değişik  $\text{NaHCO}_3$ , soda, magnezyum bileşikleri, kireç, dolomit, kireçtaşı gibi malzemeler kullanılmaktadır. Baca gazından  $\text{SO}_2$  tutma prosesleri ıslak ve kuru sistemler olarak iki grupta sınıflandırılmaktadır.

Islak sistemlerde baca gazı su buharı ile temas ettirilmekte ve doymuş halde çıkmaktadır. Proseste genellikle kireçtaşı ağırlıklı olarak kullanılmaktadır. Su ile absorblanan  $\text{SO}_2$ ,  $\text{HSO}_3^-$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$  ve  $\text{SO}_4^{2-}$  iyonları halinde bulunmakta ve kireçtaşı ile reaksiyonu sonucu  $\text{CaSO}_3$  ya da  $\text{CaSO}_4$  oluşmaktadır. Kireçtaşının yanısıra magnezyum, sodyum bileşikleri, amonyak, potasyum bileşikleri ve organik maddeler de absorbent olarak kullanılmaktadır (Doğu, 1991). Islak sistemin en önemli avantajı sıvı akısının olmasıdır. Bu sebeple sıvı akısı ile reaksiyon yüzeyinin yenilenmesi ve geri kazanılması mümkündür. Diğer taraftan bu sistemin çok önemli dezavantajları vardır. Bunlardan bazıları çamur halindeki atık, korozyon, ekipmanda kristal birikimidir. Ayrıca pompalama, süzme ve çok fazla ürün artığı yüzünden yatırım maliyeti de fazladır (Patkar ve ark.,1981).

Kuru sistem, kuru ürün üretimi ile yaş sistemden ayrılır. Kuru sistemler de kendi içlerinde kullanılan reaktife göre ikiye ayrılır. Bunlar kuru reaktant ve yaş reaktant kullanılan ve kuru ürün elde edilen sistemlerdir. Kuru reaktan kullanılan sistemler alkali enjeksiyon sistemleridir. Kuru reaktantlı sistemlerde genellikle kireçtaşı ya da soda kullanılmaktadır. Bu sistemde su tüketimi olmamakla beraber kullanılan enerji de minimum boyuttadır. Yatırım maliyeti ve katı/gaz oranı da oldukça düşüktür. Bununla beraber torba filtre ve yatakta oluşan yüksek basınç

düşüşü önemli dezavantajlardan birisidir. Ayrıca katı reaktant beslemesi işletme şartlarını zorlaştırmaktadır.

Yaş reaktantlı sistemler ise püskürtmeli kurutma sistemleridir. Bu proseste kalsiyum veya sodyum karbonat çözeltileri sisteme püskürtülür ve sıcak gaz akımı ile temas ettirilir. Reaksiyon,  $\text{SO}_2$  gazı ile alkali arasında gerçekleşir. Bu sistemin avantajlarından bazıları, minimum pompalama ihtiyacı, basit sistem, ıslak sistemden daha düşük korozyon problemleri, kuru ürün, yatırım maliyetinin az olması şeklindedir. Dezavantajları ise, suyun sürekli kullanılması gerekli olması ve torba filtrede tıkanmaların olmasıdır (Patkar 1981, Kaplan 1980, EPRI-RP 1984-86).

### 1.1.3. Tutma Proseslerinde Kullanılan Alkaliler ve Karşılaştırılması

Bölüm 1.1.2' de  $\text{SO}_2$  tutma proseslerinden baca gazından  $\text{SO}_2$  emisyonlarını kontrol etmek amacıyla bazı alkali maddelerin kullanıldığı belirtilmişti. Bu alkali maddeler içerisinde en çok kullanılanları katı karbonatlardır. Katı karbonatların kullanılması daha basit olduğundan ve bunların içinde de özellikle  $\text{CaCO}_3$ 'ün çok kolay elde edilmesi ve ucuz olması  $\text{SO}_2$  arıtma çalışmalarını bu yönde geliştirmiştir.  $\text{SO}_2$ -kireçtaşı reaksiyonu ile ilgili oldukça önemli çalışmalar yapılmıştır. Bu reaksiyon genellikle önce kireçtaşının kalsinasyonu ve oluşan ürün ile  $\text{SO}_2$  reaksiyonu olmak üzere iki basamakta olmaktadır. Reaksiyon sonucu oluşan ürünler  $\text{CaSO}_3$  ve/veya  $\text{CaSO}_4$  olmaktadır.

Sodanın kireçtaşına göre  $\text{SO}_2$ 'ye karşı çok daha yüksek aktivite göstermesi bu konudaki çalışmaları hızlandırmıştır. Çalışmalar kuru sistemde, içinde %50  $\text{NaHCO}_3$  bulunan trona ve %70 ve %90  $\text{NaHCO}_3$  içeren nalkolit'in  $\text{SO}_2$  ile etkin bir şekilde reaksiyona girdiğini ve  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ve  $\text{NaHCO}_3$ 'ün  $\text{SO}_2$  arıtımı için yüksek kapasiteye sahip olduğunu göstermiştir (Samuel ve ark 1981, Patkar ve Samir 1981). Bu reaksiyon  $\text{NaHCO}_3$ 'ün aktivasyonu sonucu oluşan ürün ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) ile  $\text{SO}_2$  arasında gerçekleşir. Reaksiyon sonucu  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  oluşmaktadır. Hava ile temas sonucu  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , kısmen  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 'e dönüşmektedir (Doğu, G., 1991).

Hartman (1978) baca gazından  $\text{SO}_2$  tutulması için kullanılan karbonat türü adsorbentleri karşılaştırmıştır. Kireçtaşının en yüksek dönüşümünün yaklaşık %40, fakat sodanın maksimum dönüşümünün %100 olduğunu göstermiştir. Kireçtaşının reaksiyon hızı dönüşümün artmasıyla hızlı bir şekilde düşmektedir. Aktif soda ise  $\text{SO}_2$ 'ye karşı oldukça reaktif bir madde olduğu ve dönüşümle reaktivitenin hızlı bir şekilde düşmediği gözlenmiştir (Uçar 1990, Doğu 1984).

$\text{CaO}$ 'ün  $\text{SO}_2$  ile reaksiyonunda elde edilen ürün  $\text{Ca}_2\text{SO}_4$ 'ün molal hacmi kalsiyum oksidin molal hacminden 3 kez daha büyüktür. Bu da difüzyon limitasyonunu artıran gözenek tıkanmasına neden olmaktadır. Bu yüzden bütün  $\text{CaO}$ ,  $\text{CaSO}_4$ 'a dönüşmeden önce reaksiyon durmaktadır. Ancak sodada durum böyle olmamakta ve  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  ve  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 'ün molal hacimleri  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 'ün molal hacminden sırasıyla 1.14 ve 1.27 kat daha büyüktür. Ayrıca aktif yüzey üzerinde oluşan ürün gözeneksiz değildir. Özellikle  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  oluşumu reaksiyonunun devamı için büyük bir direnç yaratmadığı,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 'ün ise difüzyon direnci yarattığı

belirtilmiştir (Doğu ve ark.,1988).

İki karbonat arasındaki diğer başka önemli farklılık ta, aktif sodanın düşük sıcaklıklarda (100-200°C) SO<sub>2</sub> ile reaksiyona girmesidir. Bunun yanı sıra kuru sistemde kireçtaşı ile SO<sub>2</sub> reaksiyon sıcaklığı 700-900°C arasındadır. Dönüşüm seviyesi kullanılan kireçtaşının bileşimi ve kaynağına bağlı olmaktadır (Doğu 1986, Orbey 1982, Keskin 1986).

Doğu ve arkadaşları (1992), tarafından yapılan çalışmada püskürtmeli kurutucuda doğal soda (trona) ile kireç çözeltisinin SO<sub>2</sub>'ye karşı reaktivitelerini karşılaştırılmıştır. Tronanın düşük relatif nemlerde yaklaşık %100'ü Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> ve Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'a dönüşürken CaO'in CaSO<sub>3</sub> ve CaSO<sub>4</sub>'a dönüşümü %50'lerin altında olmaktadır. Püskürtmeli kurutucuda kireç çözeltisi ve trona çözeltisi ile SO<sub>2</sub> tutunmasının stokiometrik oranlara göre değişimi Çizelge 1.3 de sunulmuştur. Tablo 1.3.' de görüldüğü gibi, yapılan deneylerde en düşük nem oranı olan %9 da kireç çözeltisi ile 1.9 stokiometrik oran kullanılarak SO<sub>2</sub> tutunması %18.2 de kalmaktadır, bunun yanı sıra trona %3'lük nem ile %99'lük dönüşüme ulaşmaktadır.

Baca gazlarından SO<sub>2</sub>' nin giderilmesinde kireçtaşı ve dolomit kullanımının yaygın olmasının nedeni bu maddelerin dünyanın her tarafında bol ve ucuz olarak temin edilmesidir. Ancak yukarıda da belirtildiği gibi soda kireçtaşından daha aktiftir. Desulfürizasyon çalışmalarında soda kullanımını sınırlayan tek faktör sodanın daha pahalı bir arıtıcı madde olmasından kaynaklanmaktadır. Doğal soda

bulunması halinde desulfürizasyon proseslerinde soda kullanımı ekonomik olmaktadır (NATO sfs AIR- POLLUT Projesi 1993, TUBİTAK prj. 1993, EPRI,1986).

Çizelge 1.3. Kireç Çözeltilisi ile Trona Çözeltilisinin SO<sub>2</sub> Tutunmasında Karşılaştırılması

Alkali/Kükürt Oranı	Kireç Çözeltilisi		Trona Çözeltilisi	
	% Relatif Nem	% SO <sub>2</sub> Tutunması	%Relatif Nem	% SO <sub>2</sub> Tutunması
0.37	9	6.2	3	22
1.39	9	11.7	3	93
1.90	9	18.2	3	99
1.94	35	35	-	-
2.00	65	76.0	3	100

### 1.2. Tutucu Olarak Trona

Trona tabiatta doğal olarak bulunan soda minerallerinin en yaygın olanıdır. Trona yatakları bir alkali mineral cevherleşmeleridir. Fakat tronayı diğer alkalilerden ayıran özellik, alkali mineral ve sülfat derişiminin aşırı düşük olmasıdır. Sodyum karbonat minerallerinden biri olan trona, doğal kaynaklardan yapılan soda külünün üretiminde giderek artan bir hızla önem kazanmaktadır.

### 1.2.1 Tronanın Tanımı ve Özellikleri

Trona, sodyum karbonat minerallerinin doğal şekli olup kimyasal literatürde  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  formülüyle tanımlanmaktadır. Trona içerdiği organik maddelerin dağılımına göre, kahverengiden sarıya kadar değişen renklerde olabilir. Saf numuneler genellikle beyaz renkli, şeffaf kristal yığılımları halinde bulunabilir. Monoklinik sistemde kristallenen tronanın, sertliği 2.5-3, yoğunluğu  $2.1 \text{ g/cm}^3$  'dür. Suda kolaylıkla çözünen tronanın ısı bozunması sonucu  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  elde edilir (Tenekeci 1986 , Ataman 1985).

Trona soda üretiminde kullanılan temel hammaddedir. Bu ürünün kullanım alanları başında ise yaklaşık %50'ye ulaşan miktarlarda cam sanayi gelmektedir. Fosfat ve silikatlar da dahil olmak üzere çeşitli inorganik kimyasallarda tüketim % 30 civarındadır. Diğer kullanım alanları ise deterjan, sabun, kağıt, organik kimyasallar ve kostik soda , temizleyiciler, petrol rafineri, aliminyum üretimi ve tekstil sanayiidir. Sodanın kullanım alanlarına göre dağılımı Çizelge 1.4'de verilmiştir. Burada hafif soda kalsine edildikten sonra elde edilen monohidrat kristaller, ağır soda ise kalsine edildikten sonra monohidrat suyunun da alınmış susuz maddedir.

### 1.2.2 Tronanın Dünyadaki ve Türkiyedeki Durumu

Dünya üzerinde en büyük trona yatağı A.B.D.'de Wyoming Green River da bulunmuştur. Bunun dışında en büyük kaynak Kenya Mogadi gölü ve Meksika

da Teksas yeraltı salamura yatağıdır. Tanzanya, Boltswana, Etopya, Çad, Nijarya, Uğanda, Çin, Kanada, Rusya'da da bazı doğal soda kaynakları bulunmaktadır. Çeşitli ülkelerdeki doğal soda külü üretimine elverişli rezervler Çizelge 1.5'de sunulmaktadır.

Çizelge 1.4 Soda Külünün Kullanım Alanlarına Göre Dağılımı (Arit, 1994)

Kullanım Alanı	Ağır Soda %	Hafif Soda %
Cam Kab	58	-
Düz Cam	29	-
Deterjan	4	15
Kimyasallar	7	50
Metal Rafinasyonu	-	25
Diğer	2	10

Çizelge 1.5 Çeşitli Ülkelerdeki Doğal Soda Rezervleri (Arit, 1994)

Ülke	Rezerv(milyonton)
ABD	23.300
Türkiye	196
Meksika	180
Botswana	363
Çin	210

Amerika'dan sonra diğer büyük trona yataklarından biri Türkiye'de Ankara, Beypazarında bulunmaktadır. Türkiye - Beypazarı havzasında yapılan 60 sondaj

neticesine göre yapılan rezerv çalışmalarında jeolojik bazda 196 milyon ton, işlenebilirlik bazında 161 milyon ton trona cevheri tespit edilmiştir (Arıt 1994, Etibank Gl. Md.,1994).

Beypazarı trona rezervinin M.T.A. tarafından analizi yapılarak trona ile birlikte bulunan maddeler belirlenmiştir ve bu bileşikler Çizelge 1.6'da sunulmaktadır.

Bu çalışmada kullanılan trona Beypazarı havzasından alınmış ve M.T.A tarafından temin edilmiştir. Bu rezervden alınan tronanın kimyasal analizi yapılmış ve hacimsel titrasyon metodu kullanılmıştır. Değişik bölgelerden alınan trona numunelerinin kimyasal analizleri Çizelge 1.7' de verilmiştir (Uçar, 1990).

Çizelge 1.6 Ankara Beypazarı Yöresinde Trona ile Birlikte Bulunan Mineraller  
(Ataman,1986).

<u>Mineral</u>	<u>Formül</u>
Trona	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Pirsonit	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Gaylisit	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Nalkolit	$\text{NaHCO}_3$
Termonatrit	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Brugnatalit	$\text{Mg}_6\text{FeCO}_3(\text{OH})_{10} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Natron	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
Mirabilit	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
Tenardit	$\text{Na}_2\text{SO}_4$
Globerit	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4$
Dolomit	$\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$

Çizelge 1.7 Trona Numunelerinin Ayrıntılı Kimyasal Analizi

<u>Bileşim %</u>	<u>1. Trona</u>	<u>2.Trona</u>
Toplam Alkalinite		
Na <sub>2</sub> O olarak	40.15	38.52
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> olarak	68.64	65.85
Safsızlık	3.09	3.04
NaHCO <sub>3</sub>	36.15	35.80
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	45.83	43.27
Cl <sup>-</sup>	0.004	0.005
SO <sub>4</sub> <sup>=</sup>	0.965	1.16
CaCO <sub>3</sub>	0.25	0.125
MgCO <sub>3</sub>	0.31	0.53

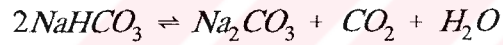
Geriye kalan kısım kristal su halindedir.

## 2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

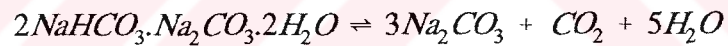
### 2.1 Aktif Soda Üretimine Yönelik Çalışmalar

Aktif soda  $\text{NaHCO}_3$ , ya da doğal sodanın  $100^\circ\text{C}$  in üzerinde bozunmasıyla elde edilen katı ürüne verilen addır. Bu şekilde elde edilen aktif soda oldukça yüksek yüzey alanına sahip ve mikro gözeneklidir.

Saf  $\text{NaHCO}_3$  kullanılması halinde;



Doğal soda (Trona) kullanılması halinde;



reaksiyonları ile aktif soda elde edilir.

Aktif soda üretimine yönelik çalışmalar bu iki başlık altında toplanmaktadır. Her iki tür çalışmalar aşağıdaki bölümlerde detaylı olarak anlatılmaktadır.

### 2.1.1 NaHCO<sub>3</sub>'ün Aktivasyonuna Yönelik Çalışmalar

Aktif sodanın baca gazı desülfürizasyon prosesinde SO<sub>2</sub> tutunmasında oldukça yüksek reaktiviteye sahip olması, aktif soda üretimine yönelik çalışmaların hızlı bir şekilde artmasına neden olmuştur.

Bu konuda ilk çalışmalardan biri Borchard ve Daniels (1957) tarafından yapılmış ve NaHCO<sub>3</sub> çözeltisinin bozunum reaksiyonu diferansiyel termal analiz yöntemiyle incelenmiştir. Kullandıkları modelde hız sabitleri ve aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. Çalışmalarında ısıtma hızı ve tane boyutunun etkisini incelemişlerdir. Partikül boyutunun ve ısıtma hızının çok fazla etkisinin olmadığı, ancak ısıtma hızının artmasıyla aktivasyon enerjisinde çok az da olsa bir düşmenin olduğu gözlenmiştir. Farklı tane boyutlarında ve ısıtma hızlarında yapılan çalışmalar sonunda aktivasyon enerjisinin 83.6 - 100.5 kJ/mol olarak değiştiği belirlenmiştir.

Subramanian ve arkadaşları (1972), 14-350 µm boyutlarında alimona ile karıştırılmış pulvarize sodyum bikarbonat partiküllerinin bozunma reaksiyonunu diferansiyel termal analiz yöntemi ile araştırmışlardır. Tane boyutu, seyreltme, ısıtma hızı ve numune kabı hacminin reaksiyon üzerine etkisini incelemiş, elde edilen kinetik verileri I. mertebe kinetik modeline uygulamışlardır. Tane boyutu ve ısıtma hızının, bozunma reaksiyonun kinetiği üzerinde önemli bir etkisinin olmadığı görülmüştür. Kullanılan modele göre hesaplanan aktivasyon enerjisi 84-96 kJ/mol değerleri arasında değişmektedir.

Bares ve arkadaşları (1970), tarafından yapılan çalışmada %17 (wt)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  çözeltisi üzerinden  $\text{CO}_2$  geçirilerek çözelti doymun hale getirilmiş ve bu çözeltiden ayrılan katı kısım  $\text{NaHCO}_3$  halinde elde edilmiştir. Ayrılan  $\text{NaHCO}_3$  oda sıcaklığında  $\text{CO}_2$  ile kurutulmuştur. Bu şekilde elde edilen üründe %99.4  $\text{NaHCO}_3$ , %0.6  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  bulunmaktadır. Hazırlanan numune azot akımı geçirilerek  $150^\circ\text{C}$ 'ta  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 'a dönüştürülmüştür. Yapılan çalışmalar sonucunda  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  hazırlama yönteminin  $\text{SO}_2$ 'ye karşı reaktivitesi üzerinde çok önemli etkisi olduğu görülmüştür. Bu şekilde elde edilen aktif sodanın sadece katı karbonatın bozunması ile oluşandan daha yüksek hız sabiti verdiği gözlenmiştir.

$\text{NaHCO}_3$  bozunma reaksiyonu üzerinde başlangıç  $\text{NaHCO}_3$  partiküllerinin tane boyutunun etkisi ve reaksiyon hızında gaz akımının sirkülasyon hızının etkisi Calistru ve Ifrim (1974) tarafından incelenmiştir.  $120^\circ\text{C}$ 'den düşük sıcaklıklarda sirkülasyon hızı değişiminin reaksiyon hızı üzerinde etkisinin olmadığı, ancak yüksek sıcaklıklarda gaz hızı artışı ile reaksiyon hızının arttığı belirlenmiştir. Bu davranışı reaksiyonun ısı ve kütle transfer hızına bağlı olduğu şeklinde açıklamışlardır. Ayrıca gazdaki  $\text{CO}_2$ 'in reaksiyon hızına etkisinin önemli olmadığı gözlenmiştir. Bozunma reaksiyonunun aktivasyon enerjisi 34-64 kJ/mol değerleri arasında belirlenmiştir.

Ağca (1981) tarafından aktif soda ile  $\text{SO}_2$  reaksiyonunda aktivasyon sıcaklığının gözenek yapısı üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Aktivasyon sıcaklığı arttıkça sodanın reaktivitesinin azaldığı ve optimum aktivasyon sıcaklığının  $200^\circ\text{C}$  civarında olduğu gözlenmiştir.  $\text{NaHCO}_3$  pelletlerinin  $150$ - $350^\circ\text{C}$  arasında farklı

sıcaklıklarda aktivasyonu çalışılmıştır. Sodanın aktif yüzey alanı aktivasyon sıcaklığına bağlı olduğu ve aktivasyon sıcaklığının artmasıyla katının mikro gözenekliliğinin azaldığı fakat gözenek yarıçapının arttığı bulunmuştur. Buna bağlı olarak  $SO_2$  - soda reaksiyonu için soda aktivitesinin aktivasyon sıcaklığının artmasıyla azalmakta olduğu belirlenmiştir (Doğu,1984).  $NaHCO_3$  ve aktif soda gözenek dağılım eğrilerinden aktifleştirilmemiş sodanın tek dağılımlı gözenek yapısına, buna karşılık aktifleştirilmiş soda ise oldukça gözenekli ve iki dağılımlı gözenek yapısına sahip olduğu görülmüştür. Aktivasyon sıcaklığının artması ile mikro gözeneklilik azalmakta, makro gözeneklilik ise artmaktadır. Bunun sebebinin de sinterlenme nedeniyle, oluşan gözenekler arası bağlantıların tıkanması ve mikro gözeneklerin dolmasıdır. Fakat bunun yanısıra toplam porozitesinin değiştiği gözlenmiştir (Doğu 1984, Ağca 1981).

Keener ve arkadaşları (1985), 51-140  $\mu m$  arasında değişen sodyum bikarbonat partiküllerinin ısı bozunma reaksiyonunu ince bir diferansiyel reaktörde çalışmıştır. Reaksiyonun birinci merteye kinetiğine uygun olduğu ve büzülen çekirdek modeli ile tanımlandığı sonucuna varılmıştır. Aktivasyon enerjisi 85.8 kJ/mol olarak bulunmuştur.

Ball ve arkadaşları (1986) tarafından yapılan çalışmada 40 g sodyum bikarbonat kullanılarak üzerinden  $CO_2$  ve  $N_2$  gazları geçirilerek bozunma reaksiyonu incelenmiştir. Çalışmalar 360-500K sıcaklık aralığında yürütülerek kütle kaybının zamana göre değişimi ölçülmüştür.  $N_2$  gazı kullanılarak yapılan deneylerde 390K'den düşük sıcaklıklarda reaksiyonun birinci merteye bozunum

modeline uyduğu, bunun yanı sıra daha yüksek sıcaklıklarda ( $T > 440\text{K}$ ) kinetik ifadenin  $[1 - (1 - X)^{1/3} = kt]$  şeklinde olduğu belirtilmiştir.  $\text{CO}_2$  gazı için de aynı ifadelerin geçerli olduğu, fakat düşük sıcaklıklarda reaksiyon hızının azotunkine oranla daha az olduğu gözlenmiştir. 390-440K sıcaklıkları arasında ise her iki gaz akımında da film direncinin önem kazandığı belirlenmiştir. 390K'den düşük sıcaklıklarda aktivasyon enerjisi azot ortamında 64 kJ/mol, karbondioksit ortamında ise 130 kJ/mol olarak bulunmuştur. Yüksek sıcaklıklarda her iki akım için de 32 kJ/mol olarak bulunmuştur. Ayrıca bozunma reaksiyonu sonucu oluşan ürünlerin yüzey alanları BET metoduyla incelenmiş, başlangıçta  $0.1 \text{ m}^2/\text{g}$  iken 393K de aktivasyon sonucu ürün yüzey alanı  $3.70 \text{ m}^2/\text{g}$  olarak ölçülmüştür.

Wang Hu ve arkadaşları (1986), 373-473K sıcaklıklar arasında saf sodyum bikarbonatın bozunma reaksiyon hızını termogravimetrik analiz yöntemi kullanarak incelemiştir. Elde edilen kinetik veriler yüksek dönüşümlere kadar reaksiyon kinetiğinin  $\text{NaHCO}_3$ ' a göre birinci mertebeden olduğu ve  $\text{NaHCO}_3$ 'ün tamamının  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 'a dönüştüğü belirtilmiştir. Yüksek dönüşüm seviyesinde bile bozunma hızının yüksek olduğu ve bozunma sıcaklığı arttıkça hızında arttığı gözlenmiştir. Bunun yanı sıra partiküllerin yüzey alanının bozunma sıcaklığı arttıkça azaldığı bulunmuştur. Gözenek hacmi reaksiyondan önce ve sonra  $3 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{kg}$  ve  $0.39 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$  olarak belirlenmiştir. Bu sonuç sodyum bikarbonatın bozunması sonucu oluşan  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 'ün oldukça gözenekli bir yapıya sahip olduğunu göstermiştir.

Saf sodyum bikarbonatın  $\text{SO}_2$  ile reaksiyonunda daha etkin olabilmesi için sodyum karbonat hazırlama yönteminin önemli olduğu yapılan çalışmalarda

belirtildi. Bu amaçla Mocek (1992) tarafından yapılan çalışmada dört farklı tipte  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  hazırlanarak bu karbonatların  $\text{SO}_2$  ile reaksiyonundaki reaktivitesi araştırılmıştır. Hazırlanan  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  tipleri,  $\text{NaHCO}_3$ 'ün termal bozunması, susuz  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 'nun vakumla dehidrasyonu ve oda sıcaklığında harmanlanması ve  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  çözeltisinden  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  eldesi şeklindedir. Çalışma sonunda vakum ile elde edilen  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ile termal bozunma sonucu elde edilen  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 'ün yüzey alanlarının yaklaşık aynı olduğu ve oldukça gözenekli ve aynı derecede aktif oldukları gözlenmiştir.

### 2.1.2 Doğal Soda'nın Aktivasyonu

Genco ve Rosenberg (1975) yaptıkları çalışmada doğal soda olan Nalkolit'in  $\text{SO}_2$  ile reaksiyonunda işlenmemiş ve  $600^\circ\text{F}$  da kalsine edilmiş Nalkolit kullanılarak elde edilen soda'nın reaktivitesini incelemişlerdir. Çalışma sonucunda kalsine edilen Nalkolit ile  $\text{SO}_2$  reaksiyonu sonucu ortamda ürünler arasında  $\text{NaHCO}_3$  oluştuğu gözlenmiştir. Bu sonuç düşük sıcaklıklardaki baca gazı şartlarında karbonat-bikarbonat reaksiyonunun tersinir olduğunu göstermiştir.

Uçar (1990) püskürtmeli kurutucuda trona çözeltisinden aktif soda eldesini incelemiştir. Giriş sıcaklığı  $100-240^\circ\text{C}$  arasında değiştirilerek ulaşılan farklı çıkış sıcaklıklarında yapılan deneylerde, gaz akış hızı, çözelti besleme hızı ve kompresör hızının reaksiyon üzerine etkisi incelenmiştir. Çıkış sıcaklığı arttıkça dönüşüm oranında artma gözlenmiş ve %50 mertebesine ulaşmıştır. Yüzey alanlarında da azalma gözlenmiştir. Besleme hızının artması ve kompresör hızının artması ile

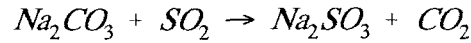
çıkış sıcaklığı düşmekte, bu yüzden de dönüşüm oranı azalmaktadır. Bu çalışmada elde edilen kinetik verilere birinci mertebe bozunum modeli uygulanmıştır. İki bölge bir ilişkinin olduğu bulunmuştur.  $106^{\circ}\text{C}$  ye kadar reaksiyonun birinci mertebe modeline uyduğu gözlenmiştir. Düşük sıcaklıklar için püskürtmeli kurutucuda bozunma reaksiyonunun aktivasyon enerjisi  $65\text{ kJ/mol}$  olarak bulunmuştur. Fakat daha yüksek sıcaklıklarda ısı ve kütle transfer limitasyonundan dolayı aktivasyon enerjisinde düşme gözlenmiştir.

Ünal (1994) tarafından püskürtmeli kurutucuda trona çözeltisinden aktif soda üretimi ve reaksiyon parametrelerinin belirlenmesi çalışmaları yapılmıştır. İki ayrı boyutta püskürtmeli kurutucu kullanılmış ve sıcaklık ve alıkonuş süresi gibi sistem parametreleri incelenmiştir. Elde edilen veriler ile karakterizasyon ve modelleme çalışmaları yürütülmüştür. Çalışma sonucunda aktivasyon reaksiyonunun tersinir olduğu ve kurutucu çıkışındaki relatif nemin önemli olduğu ve sıcaklığın artmasıyla yüzey alan değerlerinin azaldığı belirtilmiştir.

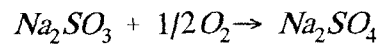
Elde edilen kinetik verilere birinci mertebe bozunum modeli ve büzülen çekirdek modelini uygulamış ve her iki modelde de aktivasyon enerjisinin ikili ilişki verdiği gözlenmiştir. Birinci mertebe modelinin tane iriliğinin etkisini açıklamada yetersiz kaldığı, büzülen çekirdek modelinin ise bu reaksiyonu tanımladığı belirtilmiştir. Bu modele göre  $140^{\circ}\text{C}$  in altında aktivasyon enerjisi  $52\text{ kJ/mol}$  olarak belirlenmiştir. Ayrıca  $140^{\circ}\text{C}$  in üzerindeki sıcaklıklarda kurutucu içindeki ısı transfer etkilerinin önemli bir rol oynadığı tesbit edilmiştir.

## 2.2. Aktif Soda SO<sub>2</sub> Reaksiyonu

Trona SO<sub>2</sub> reaksiyonu katalitik olmayan heterojen gaz katı reaksiyonudur. Reaksiyon iki kademedeki gerçekteşmektedir.



Sistemde oksijen bulunması durumunda Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>'ün bir kısmı sodyum sülfata dönüşmektedir.



Bares ve arkadaşları (1970) tarafından katı Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ve SO<sub>2</sub> arasındaki reaksiyon kinetiği incelenmiştir. Sabit yataklı reaktör çalışmaları yürüterek  $r = P_{SO_2} X^{1/2} (1-X)^{1/2}$  formunda bir hız denklemini önermişlerdir. Bu hız ifadesinde dönüşüm (X) sıfıra gittiğinde reaksiyon hız değeri sıfır olmaktadır. Bu gerçekteşmesi mümkün olmayan bir durumdur.

Marecek ve arkadaşları (1970), Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ile SO<sub>2</sub> reaksiyonunu çalışmış ve Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>'ün reaktivitesinin hazırlanma metoduna bağlı olduğunu bulmuşlardır. Gazdaki su buharının reaksiyon hızı üzerinde etkisinin olduğu belirlenmiştir. Su buharı varlığında %98 dönüşüme ulaşırken kuru gaz ortamında sodyum karbonatın dönüşümünün düştüğü belirtilmiştir. Aynı zamanda tutma reaksiyonunda gaz fazındaki CO<sub>2</sub> ve O<sub>2</sub>'nin etkisini de çalışmışlardır. Gaz fazında oksijenin bulunmasının, reaksiyonu oldukça ciddi bir şekilde etkilediğini belirtmişlerdir.

160°C den düşük sıcaklıklarda bile oksijenin reaksiyon hızını azalttığı öngörülmüştür. Sıcaklık arttıkça  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ 'ün bir kısmı ortamdaki  $\text{O}_2$  ile reaksiyona girerek  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 'ü oluşturmaktadır.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 'ün daha fazla tutunmayı engellediğini söylemişlerdir. Bununla beraber, Ağca (1981) ve Uçar (1990) tarafından yapılan çalışmada yaklaşık 120°C da bile ortamda  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  bulunduğu gösterilmiştir.

Marece k ve arkadaşları (1970)  $\text{CO}_2$ 'ün reaksiyon üzerinde etkisinin olmadığını gözlemişler ve bunu reaksiyonun tersinmez olmasına bağlı olduğu şeklinde açıklamışlardır.

Neuzil ve arkadaşları (1987) tarafından baca gazı desülfürizasyon verimliliği,  $\text{NaHCO}_3$  kullanılarak akışkan yatak reaktörde incelenmiştir.  $\text{NaHCO}_3$  reaktöre yüklenerek termal bozunması sonucu aktif soda oluşturulmuştur. Hem yüksek proses verimliliği (%95'in üzerinde) ve yüksek dönüşüme (yaklaşık %95) ulaşabilmek için iki bölgeyi ters akımlı ve geri dönüşlü şartlarda bir reaktör tasarlanmıştır. Bu amaçla, Kato ve Wen modeli kimyasal prosesin kinetiğini ve entalpi denkleğini içeren katı fazda kesikli proses için uygulanmıştır. Procesteki değişik parametrelerin etkileri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar, bu reaktörün kontrolü için uygulanabilir olduğunu göstermiştir. Neuzil ve Prochaska (1976),  $\text{SO}_2$ -aktif soda reaksiyonunu akışkan yatakta incelemişler ve akışkan yatak kullanımının %95'in üzerinde kükürt tutulmasını sağladığını göstermişlerdir. Çalışmalarında, sıcaklık, partikül boyutu ve buhar içeriğinin reaksiyon üzerine etkisini incelemişlerdir.

Blyakher (1962), bir akışkan yatak reaktörde kuru sistem ile  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ile  $\text{SO}_2$  reaksiyonunu çalışmış ve  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  ve  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  üretimini araştırmıştır. Optimum reaktör tasarımı için gerekli olan reaksiyon bölgesinin hacmi ve şekli, dağıtıcı delikleri gibi parametreler test edilmiştir. Aynı zamanda reaksiyon hızını etkileyen sodanın nem içeriği, gaz konsantrasyonu ve nemi, reaktör sıcaklığı ve gaz hızı gibi parametreleri incelemiştir. Sodanın nem içeriği %1-22 arasında değiştirildiğinde  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  ve  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  oluşum hızlarında artma gözlenmiş ve  $\text{SO}_2$  konsantrasyonun %7'nin üzerinde olması, reaksiyon hızını etkilememekle beraber, %4'ün altına inildiğinde reaksiyon hızında hızlı bir düşme görülmektedir.  $\text{SO}_2$  konsantrasyonunun son ürünün bileşimini de etkilediği belirtilmiştir.

Cyran ve arkadaşları (1986) tarafından yapılan çalışmada 100-175°C sıcaklıklarda %0.5-10 ağırlıkça su içeren baca gazı içerisine kuru soda külü püskürtülerek yapılan kuru sistem desülfürizasyon prosesinde  $\text{SO}_2$  tutunması gerçekleştirilmiştir. Bu enjeksiyon sisteme torba filtrede eklenmiştir.  $\text{NaHCO}_3$  bileşiğinin aktivasyonu ile elde edilen gözenekli sodyum karbonat kullanılmıştır. Proseste stokiyometrik oranının 1 olduğu durumda desülfürizasyon reaksiyonunda en az sodyum bileşiğinin %40'ı reaksiyona girmiştir.

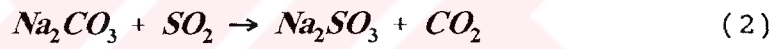
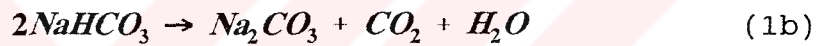
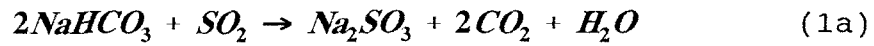
Doğu (1984) tarafından yapılan çalışmada aktif sodanın,  $\text{SO}_2$  ile reaksiyonunda reaksiyon mekanizması üzerinde gözenek yapısının etkileri incelenmiştir.  $\text{SO}_2$  tutma reaksiyonunun başlarında, 150°C'in altında  $\text{NaHCO}_3$  oluştuğu belirtilmiştir.  $\text{NaHCO}_3$ 'ün oluşması başlangıçta sodanın aktivitesini azaltmaktadır.  $\text{SO}_2$  tutunmasından sonra yapılan karakterizasyon çalışmalarında

katının gözenek yapısının önemli boyutta değiştiğini ve mikro gözenekliliğin ve ortalama mikro gözenek yarıçapının azaldığı gözlenmiştir. Bunun yanı sıra makro gözenek kısmının gözenek yapısında hiç bir değişiklik olmadığını gözlemişlerdir. Bu sonuçlar bütün reaksiyonun mikro gözenekli partiküllerde olduğunu ve mikro gözenek yapısının  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  ve  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 'ün molal hacimlerindeki farklılık nedeniyle değiştiğini göstermiştir.

Erdos (1989), aktif soda-kükürt dioksit desülfürizasyon prosesini kuru sisteme uygulamıştır. Çalışmalarında tamburlu kurutucu çıkışındaki gaz akımına ufalanmış ve ufalanmamış  $\text{NaHCO}_3$  enjekte ederek sistemin verimliliğini sistem parametreleri cinsinden incelemiştir. Ulaşılan desülfürizasyon derecesinin baca gazı sıcaklığı, ufalanma etkisi ve en fazla da stokiyometrik orana bağlı olduğunu gözlemiştir. Ulaşılan maksimum desülfürizasyon derecesi %74 olarak belirlenmiştir.

Keener ve Biswas (1989) tarafından yapılan çalışmada,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ile  $\text{SO}_2$  reaksiyonu pilot boyuttaki torba filtreli kuru sistemde baca gazı içerisine katı enjekte ederek yürütülmüştür. Sistem parametrelerinin bir fonksiyonu olarak  $\text{SO}_2$ 'nin tutunma verimliliğini belirleyen geliştirilmiş bir modeli tartışmışlardır. Bu modelde katı ile gaz arasındaki reaksiyonun iki kısımda gerçekleştiğini kabul etmişlerdir. Bu bölümler katının enjekte edildiği ve baca gazı ile karıştığı bölüm, diğeri ise torba filtrede oluşan kek bölümüdür. Modelin geliştirilmesinde izotermal şartlar kabul edilmiştir. Çalışmalar sonucunda karışma bölümünde kalma süresinin ve filtre bölümünde ise partikül yüzey alanının, tutma verimliliğini önemli şekilde

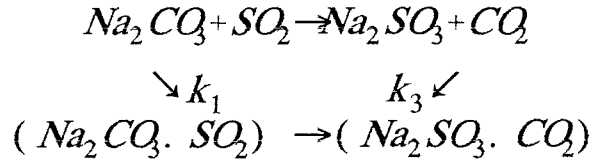
etkilediği görülmüştür. Keener ve Khang (1993)  $\text{NaHCO}_3$  ile  $\text{SO}_2$ 'nin direkt reaksiyonunu incelemişlerdir ve bu reaksiyon için paralel bir reaksiyon modeli geliştirmişlerdir.  $\text{NaHCO}_3$  ile  $\text{SO}_2$  reaksiyonunun iki farklı reaksiyon yolu izleyebileceği ve direkt  $\text{NaHCO}_3$ 'ün de  $\text{SO}_2$  ile reaksiyona girebileceğini göstermişlerdir. Modelleme çalışmalarında büzülen çekirdek modelini kullanmışlardır. Reaksiyon mekanizmasını ilk olarak  $\text{NaHCO}_3$ 'ün  $\text{SO}_2$  ile reaksiyonu sürerken bu sırada bir kısım  $\text{NaHCO}_3$ 'ün da bozunduğu ve ikinci yolda ise aktivasyon sonucu oluşan  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 'ün  $\text{SO}_2$  ile reaksiyona girmesi şeklinde tanımlamışlardır.



Bu çalışmaların yanısıra  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ve  $\text{NaHCO}_3$  çözeltileri ile de  $\text{SO}_2$  absorpsiyonu çalışmaları Hikita ve arkadaşları (1983) tarafından yürütülmüştür.  $\text{SO}_2$ 'nin absorpsiyon hızı ve  $\text{CO}_2$  desorpsiyon hızı kesikli çalışan bir karıştırmalı reaktörde  $25^\circ\text{C}$  da ölçülmüştür. Ölçülen adsorpsiyon ve desorpsiyon hızlarının teorik ifadelerle çok iyi uyum sağladığı belirtilmiştir.

Kimura ve arkadaşları (1987), termogravimetrik analiz cihazında atmosferik basınçta  $353\text{--}453\text{K}$  sıcaklıklar arasında  $\text{SO}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3$  reaksiyonunun kinetiğini

çalışmışlardır. Yüzey reaksiyon hızları ve CO<sub>2</sub> desorpsiyon hızları ve her basamak için reaksiyon hız denklemlerini belirlemişlerdir. Sıcaklık, SO<sub>2</sub> konsantrasyonu, numune ağırlığı, partikül boyutu ve reaktant gaz akış hızı değiştirilerek transfer etkileri araştırılmıştır. Reaksiyonun iki paralel basamakta oluştuğunu gözlemişlerdir.



İlk basamak soda ile SO<sub>2</sub>'nin direkt reaksiyonu, ikinci ise ayrıca üç basamaktan oluşmakta, sırasıyla SO<sub>2</sub>'nin adsorpsiyonu, adsorblanan SO<sub>2</sub>'nin aktif soda ile reaksiyonu ve CO<sub>2</sub>'nin desorpsiyonu şeklindedir. İkinci basamağın SO<sub>2</sub> konsantrasyonundan bağımsız olduğunu belirtmişlerdir.

Keskin ve arkadaşları (1986,1988), SO<sub>2</sub> ile aktif soda reaksiyonunda, adsorpsiyon parametreleri, ürün ve reaktant etkin difüzyon sabitleri, reaksiyon hız sabitlerinin ölçümleri için orjinal olarak Doğu ve Smith (1975,1976) ve Doğu (1974) tarafından geliştirilen tek tablet moment tekniğinin kullanılabilirliğini göstermişlerdir. SO<sub>2</sub>'nin katı ürün (Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>) içerisinde etkin difüzyon katsayısının aktif sodanınkinden 3 kez daha küçük olduğunu ve Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> üzerinde SO<sub>2</sub>'nin adsorpsiyon sabiti Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> üzerindeki değerinin yarısı kadar olduğu belirlenmiştir. Reaksiyon ürünlerinden biri olan Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>'ün gözenek boyutunun, aktif sodanın gözenek boyutu ile karşılaştırıldığında daha küçük olduğu bulunmuştur. Ayrıca Keskin ve arkadaşları (1986), çalışmalarında SO<sub>2</sub>'nin katı ürün üzerinde tersinir

olarak adsorblandığını gözlemiş ve gaz ürün olan  $\text{CO}_2$ 'ın katı ürün üzerinde adsorblanmazken, aktif soda üzerinde az da olsa adsorblanmakta olduğunu gözlemişlerdir.

### 2.2.1. Doğal Soda - $\text{SO}_2$ Reaksiyonuna Yönelik Çalışmalar

Genco ve Rosenberg (1976) tarafından yapılan çalışmada, bir akışkan yataklı reaktörde doğal soda olarak bulunan nalkolit ile  $\text{SO}_2$  reaksiyonu incelenmiştir. Akışkan yatağın alt ve üst noktalarından alınan gaz numunesinin analizi yapılarak  $\text{SO}_2$  konsantrasyonu, partikül boyutunun, aktifleştirilmiş ve aktifleştirilmemiş  $\text{NaHCO}_3$ 'ün reaktivitesinin sistem üzerinde etkileri araştırılmıştır.  $\text{SO}_2$  konsantrasyonu 2550 ppm'den 34600 ppm'e artırıldığında  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ 'e dönüşüm  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 'e olan dönüşümden daha fazla olmaktadır. Partikül boyutu büyüdükçe nalkolitin tutma verimliliği de artmaktadır. Genco ve Rosenberg (1975) bunun yanısıra baca gazlarından uçucu kül ve  $\text{SO}_x$  lerin nalkolit enjeksiyon prosesi ile giderilmesi ve torba filtrenin kullanımını incelemişlerdir. %70-80  $\text{NaHCO}_3$  içeren doğal nalkolit cevheri kullanılarak baca gazından  $\text{SO}_2$ 'nin %70'den fazlasının ve partikül maddenin de %99'dan fazlasının giderildiği belirtilmiştir.

Samuel ve arkadaşları (1981),  $\text{SO}_2$  yayılımını kontrol amacıyla kuru sodyum bileşikleri kullanarak bir proses geliştirmişlerdir. Bu proseste bir torba filtrede baca gazına katı enjekte edilmektedir. Çalışmada tutucu olarak nalkolit, trona ve iyileştirilmiş trona kullanılmıştır. Sonuçlar sıcaklık ve stokiyometrik oranın (S.R.) fonksiyonu olarak sunulmuştur. Nalkolit ile yapılan çalışmada torba

filtre sıcaklığı 163°C ve S.R.=1.0 iken SO<sub>2</sub> tutma verimliliği %67, aynı oranda 260°C sıcaklığa çıkarıldığında %38'e düşmüştür. Trona (%26.43 NaHCO<sub>3</sub>, %41.39 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) ile yürütülen çalışmalarda ise 163°C ve S.R.=1.0 iken tutma verimliliği %23, 260°C sıcaklığa çıkarıldığında %32'ye yükselmiştir. İyileştirilmiş trona (%59.32 NaHCO<sub>3</sub>, %14.32 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) ise sırasıyla %45 ve %41 SO<sub>2</sub> tutma verimliliği göstermiştir. İçerdikleri NaHCO<sub>3</sub> oranlarının daha çok olmasından dolayı nalkolit ve iyileştirilmiş tronanın SO<sub>2</sub> adsorpsiyonunda daha etkili olduğu sonucuna varılmıştır.

Uçar (1990) tarafından yapılan çalışmada trona çözeltisi ile baca gazından SO<sub>2</sub>'yi uzaklaştırmak amacıyla bir püskürtmeli kurutucunun kullanılabilirliğini göstermiş ve sistem parametrelerinin reaksiyon üzerine etkilerini incelemiştir. Bileşimi, (%44.55 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, %35.98 NaHCO<sub>3</sub>, %16.41 H<sub>2</sub>O) bileşimli trona kullanılarak birbirinden bağımsız olarak aktivasyon ve SO<sub>2</sub> tutma basamakları çalışılmıştır. Sıcaklık, hava akış hızı, kompresör hızı, sıvı besleme hızı gibi sistem parametrelerinin ve SO<sub>2</sub> konsantrasyonu ve Na/S oranının SO<sub>2</sub> tutma verimliliği üzerine etkileri incelenmiştir. Püskürtmeli kurutucuda partikül toplama verimliliğinin düşük olduğu bu nedenle kurutucu çıkışında bir torba filtrenin yer alması gerektiği belirtilmiştir. Çıkış sıcaklığının artması ile toplam sodyumun Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> ve Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'e toplam dönüşümü azalmakta ancak 110°C'tan sonra Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'a dönüşümde artış gözlenmiştir. SO<sub>2</sub> konsantrasyonu %0.067-0.27 aralığında değiştirildiğinde Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>'ün Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'e oksidasyonunun arttığı gözlenmiştir.

Doğu ve arkadaşları (1992) ve Uçar ve Doğu (1990) kükürt dioksidin tutulmasını etkileyen en önemli parametrelerden birisinin sisteme beslenen Na/S

oranı olduğunu belirtmişlerdir. Bu oranın 0.4 den 3.5'e artmasıyla SO<sub>2</sub> tutma verimliliği %18'den %100'e artmaktadır. Na/S =2 (stokiyometrik oran) olduğunda ise SO<sub>2</sub> tutma verimliliği %89'e ulaşmaktadır.

Kopaç (1992), SO<sub>2</sub>-aktif trona arasındaki reaksiyon kinetiğini tek tablet reaktör sistemi kullanarak incelemiştir. Bu amaçla tek puls-iki respons metodu adı verilen model geliştirilmiştir. Aktif soda tabletleri ve çeşitli dönüşüm seviyelerindeki tabletlerin gözenek dağılımları analizi SO<sub>2</sub>'nin aktif soda ile reaksiyonunda önemli ölçüde yapısal değişiklikler meydana geldiğini göstermiştir. Bu değişiklikler sonucu, reaksiyonun hız parametresi ve etkin difüzyon katsayılarında önemli değişimler olmuştur. Bu durumda yapısal değişikliklerin etkilerini göz önüne alan "yarıçapı artan ve gözenek boyutu azalan bir üniform gözenek modeli" geliştirilmiştir. Önerilen model deneysel verilerle iyi uyum sağlamıştır.

### 2.3. Çalışmanın Amaçları

Yukarıdaki bölümlerde de belirtildiği üzere bu konuda yapılan çalışmalar aktif sodanın SO<sub>2</sub>'e karşı reaktivitesinin oldukça fazla olduğunu ve özellikle sodyum bazlı bileşiklerin baca gazından SO<sub>2</sub> 'i tutmak amacıyla çok etkin olduğunu göstermektedir. Ayrıca aktif sodanın hazırlanış biçiminin SO<sub>2</sub> reaksiyonunda oldukça önemli olduğu belirtilmiştir.

Trona, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. NaHCO<sub>3</sub>.2H<sub>2</sub>O yapısındaki doğal sodaya verilen addır. Dünyanın en zengin trona yataklarından biri Ankara - Beypazarında

bulunmaktadır. Doğal sodanın oldukça fazla bulunması hem aktif soda eldesi hem de baca gazı desülfirizasyon çalışmasında oldukça bol ve kolay kullanılması açısından çok önemlidir.

Bunun yanı sıra tronanın bozunması ve aktif trona - SO<sub>2</sub> reaksiyonlarının kinetiği ve mekanizması hakkında literatürde yeterince çalışma bulunmamaktadır. Tronanın baca gazından SO<sub>2</sub> tutunmasında kullanılabilmesi için en iyi aktif tronanın ve aktif trona ile SO<sub>2</sub> reaksiyonunun kinetiğinin ve mekanizmasının belirlenmesi gerekmektedir.

Bu nedenle, literatürde olan bu boşluğu kapatacak kinetik verileri sağlamak ve bir filtre tasarımı yapmak için bu çalışma aşağıdaki amaçlara yönelik olarak yürütülmüştür.

- Tronadan aktif soda eldesi reaksiyonunun kinetiğinin ve reaksiyon şartlarının sistematik olarak incelenmesi. Sıcaklık, gaz akış hızı ve ısıtma hızı gibi parametrelerin ürün bileşimine etkilerinin belirlenmesi

- Trona - kükürtdioksit reaksiyon kinetiğinin ve mekanizmasının sistematik olarak incelenmesi, farklı şekillerde hazırlanan aktif tronanın SO<sub>2</sub>'e karşı reaktivitesinin sistem parametrelerinin etkisi de göz önüne alınarak belirlenmesi. Ayrıca SO<sub>2</sub> konsantrasyonu, sıcaklık, reaksiyon ortamında Oksijen bulunması gibi parametrelerin reaksiyon hızı ve ürün bileşimine etkilerinin belirlenmesi

- Elde edilen kinetik verilerin ışığında kurulan bir sabit yataklı kuru filtrede trona-SO<sub>2</sub> reaksiyonunun incelenmesi, filtre etkinliğinin belirlenmesi ve sürekli gaz derişimleri incelenerek daha önce belirlenen kinetik bilgilerle karşılaştırarak mekanizmanın açığa kavuşturulması

-Trona - SO<sub>2</sub> reaksiyonunun mekanizmasına yönelik model çalışmalarının yürütülmesi.



### 3. TEORİ

Heterojen gaz - katı reaksiyonlarının modellenmesi reaksiyonun tek bir tanecikte ifade edilmesi ile başlar. Bu amaçla çok sayıda model geliştirilmiştir. Katalizörsüz ortamda gaz - katı reaksiyonları hacımsal reaksiyon modelleri, büzülen çekirdek modelleri ve yapısal değişiklikleri göz önüne alan modeller olarak sınıflandırılabilir. Yapısal modeller, tanecik modelleri, gözenek modelleri ve deaktivasyon modelleri olarak sınıflandırılır. Bu modellerin bir kısmı bu çalışmada hem tronanın aktivasyonunun hem de aktif trona - SO<sub>2</sub> reaksiyonunun modellenmesinde kullanılmıştır. Bu modeller aşağıdaki bölümlerde ayrıntılı olarak anlatılmıştır.

#### 3.1. Tronanın Aktivasyonu

Trona ısıtıldığında yapısında bulunan su ayrılarak, içindeki NaHCO<sub>3</sub> sodyum karbonata dönüşmektedir. Daha önce yürütülen çalışmalarda saf NaHCO<sub>3</sub> kullanılarak aktif soda üretimi incelenmiş, oluşan sodyum karbonatın mikro gözenekli ve yüzey alanı oldukça yüksek bir yapıya sahip olduğu gösterilmiştir. Bu çalışmalarda reaksiyonun mertebesinin bir olduğu ve bunun dönüşüm oranı ile azaldığı gözlenmiştir (Ağca 1981, Wang Hu 1986, Doğu 1984) .

Bu çalışmada tronanın aktivasyonunun mekanizması ve kinetiğinin incelenmesi için bazı katı-gaz reaksiyon modelleri kullanılarak bu reaksiyonu en

iyi tanımlayan modeller belirlenmiştir. Çalışmada bu modellerin trona- aktif soda dönüşümü için geliştirilmiş modeller ve deneysel çalışmalar sonucu elde edilen veriler kullanılarak üç değişik model için reaksiyonun kinetik parametreleri belirlenmiştir.

### 3.1.1. Birinci Mertebe Hacimsel Bozunum Modeli

Bozunum reaksiyonunun mertebesi daha önceki çalışmalara dayanılarak bir olarak alınmıştır. Buna göre dönüşümün zamana göre değişimi aşağıdaki şekilde ifade edilir:

$$\frac{dX_A}{dt} = k (1 - X_A) \quad (3.1)$$

Burada  $X_A$ , tronanın dönüşümünü,  $k$  ise reaksiyon hız sabitini göstermektedir. Sabit sıcaklıkta integral alındığı zaman aşağıdaki bağıntı elde edilir.

$$-\ln(1 - X_A) = kt \quad (3.2)$$

Diğer taraftan deneylerin bir kısmı belli bir ısıtma hızında yürütüldüğünde reaksiyon süresince sıcaklık değiştiğinden Denklem 3.1 diferansiyel yöntem ile kullanılabilir. Bu verilere göre her bir noktadaki  $k$  değerleri hesaplanarak, daha sonra bu  $k$  değerleri Arrhenius bağıntısına göre analiz edilebilmektedir. Isıtma hızı dikkate alınmadan elde edilen sonuçlar 5.2.1.1'de sunulmuştur.

Deneyle belirlir bir ısıtma hızında yürütüldüğünde sıcaklığın zaman ile değişimi ( $a=dT/dt$ ) tanımlanarak Birinci Mertebe Hacımsal Bozunum Modeli tekrar düzenlendiği zaman denklem (3.1) aşağıdaki şekli alır.

$$\frac{dX_A}{dT} = \frac{k}{a}(1-X_A) \quad (3.3)$$

Arrhenius bağıntısı bu denklemde yerine yerleştirilip integral alındığında aşağıdaki ifade elde edilir:

$$\int_0^{X_A} \frac{dX_A}{(1-X_A)} = \frac{k_0}{a} \int_0^T e^{-(E_a/RT)} dT \quad (3.4)$$

Denklem (3.4)' ün sağ tarafının tam bir çözümü olmamakla beraber asıl integral  $u=E_a/RT$  şeklinde düzenleme yapıp aşağıdaki ilişki kullanılarak ;

$$\int_u^\infty e^{-u} u^{-b} du \approx u^{1-b} e^{-u} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n b^n}{u^{n+1}} \quad (3.5)$$

integral bir seri şeklinde ifade edilebilmektedir. Denklem (3.4), Denklem (3.5)'e göre integre edildiğinde ve  $E_a/RT > 20$  olması durumunda aşağıdaki ifade elde edilmektedir.

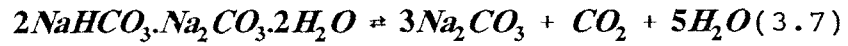
$$-\frac{\ln(1-X_A)}{T^2} = \frac{k_0 R}{a E_a} \left[ 1 - \frac{2RT}{E_a} \right] e^{-(E_a/RT)} \quad (3.6)$$

Bu modelin her iki yaklaşımında da değişken sıcaklık verileri kullanılmıştır. Dene sonuçları Bölüm 5.2.1.1' de sunulmuştur.

### 3.1.2. Büzülen Çekirdek Modeli

Bu model tane çapını dikkate alan modellerin en basitidir. Büzülen çekirdek modelinde reaktanın gözeneksiz olduğu ve reaksiyonun katı reaktanın dış yüzeyinde gerçekleştiği kabul edilir. Reaksiyon ilerledikçe bu yüzey içeriye doğru küçülmekte ve yüzey etrafında ürün tabakası oluşmaktadır. Reaksiyon daima ara yüzeyde olmaktadır.

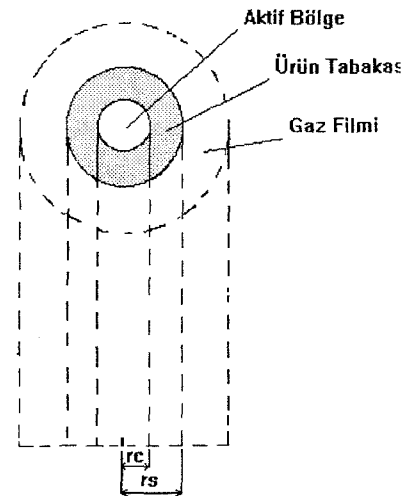
Tronanın aktif soda dönüşüm reaksiyonu aşağıdaki gibi yürütülmektedir.



Bu reaksiyon iki basamakta düşünülebilir. İlk basamak tronanın bağlı suyunu atması, diğeri ise  $\text{NaHCO}_3$ 'ün bozunarak aktif sodayı oluşturması şeklinde alınabilir.

Büzülen çekirdek modelinde gözenekli  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  içinde karbondioksit gazının difüzyonla dışarıya taşınması için denklem 3.8'deki ifade yazılabilir.

$$\frac{d}{dr} \left( r^2 D_e \frac{dC_j}{dr} \right) = 0 \quad (3.8)$$



Ünal(1994) tarafından yapılan çalışmada  $\text{NaHCO}_3$ 'ün bozunması reaksiyonu tersinir olarak incelenmiş ve büzülen çekirdek modeli püskürtmeli kurutucudan elde edilen aktif soda kinetik verilerine uygulanmıştır. Bu çalışmada tersinir reaksiyon ve reaksiyon kinetiği, difüzyon ve film kütle transfer dirençleri göz önüne alınarak yukarıdaki denklem çözülmüştür. Modelde sınır şartları olarak  $r=r_c$  'de tersinir reaksiyon , film kütle transfer direnci ve gözeneklerdeki difüzyon direnci göz önüne alınmıştır. Ancak tronanın sodyum karbonata dönüşümü yönünde reaksiyon sıfırıncı mertebeden alındığı için kütle transfer ve difüzyon etkileri reaksiyonun tersinmez alınması halinde etkin olmamaktadır. Fakat model öncelikle bütün etkileri içerecek şekilde oluşturulmuştur. Buna göre sınır şartları;

$$r=r_s' \text{ de} \quad C_j = C_{js} \quad \text{ya da} \quad (3.9)$$

$$k_m (C_j - C_{jo})|_{r=r_s} = -D_e \frac{dC_j}{dr}|_{r=r_s}$$

$$r=r_c' \text{ de} \quad (k_1 - k_1 C_j C_{H_2O})|_{r=r_c} = -D_e \frac{dC_j}{dr}|_{r=r_c} \quad (3.10)$$

Tronanın dönüşümü

$$1 - \left(\frac{r_c}{r_s}\right)^3 = X_A \quad (3.11)$$

olarak tanımlandığında dönüşüm oranı - zaman ilişkisi aşağıdaki gibi bulunmuştur.

$$\frac{2M_A(k_1 - k' C_{jd})}{\rho_A r_s} t = [1 - (1 - X_A)^{1/3}] + \frac{k'}{3k_m} X_A + \frac{r_s k'}{6D_e} [1 - 3(1 - X_A)^{2/3} + 2(1 - X_A)] \quad (3.12)$$

Bu denklemin sağ tarafı sırası ile reaksiyon kinetiği , film kütle transferi, ve ürün tabakasında difüzyonu kontrol eden basamak olarak dirençlerin toplamından oluşmaktadır.

Katı üzerinden sürekli gaz geçişi ile gaz ürünlerinin sistemden sürekli olarak uzaklaşması sağlandığından reaksiyon bu çalışmada tersinmez alınmış ve film kütle transfer direncinin etkin olmadığı göz önüne alınmıştır. Bu durumda çekirdek yarıçapının zamana göre değişimi aşağıdaki şekilde ifade edilebilir.

$$-\frac{\rho_A}{2 M_A} \frac{dr_c}{dt} = k \quad (3.13)$$

Denklem 3.13, 3.11 ile birleştirilirse aşağıdaki ifade elde edilir.

$$\frac{dX_A}{dt} = \frac{6 M_A k}{\rho_A r_s} (1 - X_A)^{2/3} \quad (3.14)$$

şeklini almaktadır. Daha önce birinci mertebe hacimsel bozunum modelinde değişken sıcaklık veri analizi için ısıtma hızını dikkate alarak yapılan işlemler burada da parametre olarak denkleme yerleştirildiğinde (a=dT/dt) dönüşümün sıcaklığa göre değişim ifadesi elde edilmektedir

$$\frac{dX_A}{dT} = \frac{6 M_A k_o}{\rho_A r_s a} (1-X_A)^{2/3} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (3.15)$$

Bu denklemin integrali birinci merteye bozunum modelinde olduğu gibi sağ tarafı Denklem 3.5 ' e göre alınıp ve  $E_a/RT > 20$  şartı için yeniden düzenlenirse;

$$1-(1-X)^{1/3} = \frac{\beta RT^2}{3E_a} \left(1 - \frac{2RT}{E_a}\right) \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (3.16)$$

ifadesi elde edilir. Burada  $\beta$  aşağıdaki gibi tanımlanmıştır.

$$\beta = \frac{6 M_A k_o}{r_s \rho_A a} \quad (3.17)$$

Bu modelle termogravimetri cihazından elde edilen verilerin analizi ve detaylı sonuçları Bölüm 5.2.1.2'de verilmiştir.

### 3.2 Trona - SO<sub>2</sub> Reaksiyonu

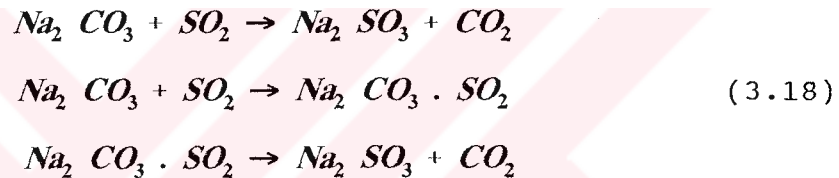
Bölüm 2.2 de tartışılan aktif soda - SO<sub>2</sub> reaksiyonu için literatürde reaksiyon mekanizması hakkında detaylı bilgi bulunmamaktadır. Bunun yanı sıra düşük reaksiyon sıcaklıklarında katı reaktanın SO<sub>2</sub>' i adsorpladığını belirten çalışmalar görülmüştür. Bu çalışmalarda aktif yüzey alanının sürekli değiştiği ve reaksiyon hız sabitinin dönüşüm arttıkça oldukça azaldığı belirtilmiştir (Kopaç 1992, Kimura 1987, Keskin 1987). Bu durumda hem adsorpsiyon hem de

reaksiyonu içeren ve yapısal değişiklikleri de göz önüne alan bir model gerekmektedir.

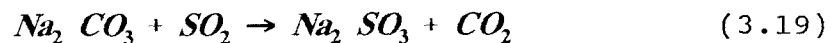
Bu bölümde bütün model denklikleri ayrıntılı olarak çıkartılmış ve deneysel veriler ile uyumu Bölüm 5.5. de tartışılmıştır.

### 3.2.1 Büzülen Çekirdek Modeli

Aktif trona-  $SO_2$  reaksiyonunun kinetiği incelenirken aşağıdaki mekanizma Kimura (1987) tarafından önerilmiştir.



Bu mekanizmada hem doğrudan  $SO_2$  ile  $Na_2CO_3$  reaksiyonu hem de  $SO_2$  adsorblandıktan sonra yüzey reaksiyonu ile oluşan  $Na_2SO_3$  yer almaktadır. Modelleme çalışmaları önerilen bu mekanizma baz alınarak, ancak toplam reaksiyon yazılarak bir tek hız ifadesi kullanılarak yürütülmüştür. Bu durumda reaksiyon aşağıdaki gibi tanımlanmıştır.



Büzülen çekirdek modelinde  $SO_2$  -  $Na_2CO_3$  reaksiyonu çekirdeği oluşturan

$\text{Na}_2\text{CO}_3$  dış yüzeyinde olmaktadır. Bu durumda  $\text{SO}_2$  'nin difüzyonla  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  kabuk tabakası içinde taşınması;

$$\frac{d}{dr} \left( r^2 D_e \frac{dC_i}{dr} \right) = 0 \quad (3.20)$$

taşınım denklemi ile gösterilir.

Modelde sınır şartları olarak aktif bölge yüzeyinde  $r=r_c$  'de tersinmez reaksiyon göz önüne alınmıştır. Sınır şartları;

$$r=r_p \quad C_i = C_{is} \quad (3.21)$$

$$r=r_c \quad k_1 C_i|_{r=r_c} = D_i \frac{dC_i}{dr}|_{r=r_c} \quad (3.22)$$

şeklindedir. Denklem 3.22' nin yazılmasında arayüzeydeki tüm reaksiyon tek bir hız sabiti,  $k_1$  ile gösterilmiştir. Doğrudan reaksiyon ile adsorpsiyon+ reaksiyon mekanizmalarının paralel olma durumunda bu hız sabiti iki mekanizmanın net etkisini ifade etmektedir. Denklem 3.20 yukarıdaki sınır şartlarıyla çözüldüğünde  $\text{SO}_2$  konsantrasyonunun zamana göre değişimi elde edilir;

$$C_i = C_{is} \left[ 1 + \frac{k_1}{\frac{D_e}{r_c^2} - k_1 \left( \frac{1}{r_p} - \frac{1}{r_c} \right)} \left( \frac{1}{r_p} - \frac{1}{r} \right) \right] \quad (3.23)$$

Çekirdek yarıçapının ( $r_c$ ) zamana göre değişimi aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$-\frac{\rho_B}{M_B} 4 \pi r_c^2 \frac{dr_c}{dt} = 4 \pi r_c^2 k_1 C_i|_{r=r_c} \quad (3.24)$$

SO<sub>2</sub> konsantrasyonunun,  $C_i$ , değişimi (Denklik 3.23) Denklem 3.24' de yerine yerleştirilip integre edildiğinde yarıçapın zamana göre değişimi aşağıdaki şekilde bulunur.

$$t = \frac{\rho_B}{k_1 M_B C_{is}} \left[ r_p - r_c + \frac{k_1}{6 D_e} (r_p^2 - 3 r_c^2) + \frac{k_1}{r_p D_e} \frac{r_c^3}{3} \right] \quad (3.25)$$

Herhangi bir andaki numunenin sodyum sülfite dönüşümü, Denklem 3.11' deki gibi tanımlanırsa ve Denklem 3.25 yeniden dönüşüm cinsinden düzenlendiğinde aşağıdaki ifade elde edilmiştir.

$$\frac{M_B k_1 C_{is}}{\rho_B r_p} t = [1 - (1 - X_B)^{1/3}] + \frac{r_p k_1}{6 D_e} [1 - 3(1 - X_B)^{2/3} + 2(1 - X_B)] \quad (3.26)$$

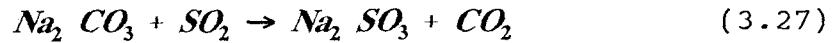
Bu ifadede dönüşümün zamana göre değişimi sırasıyla reaksiyon kinetiği ve ürün tabakası difüzyonu dirençlerinin toplamından oluşmaktadır. Bu denklemin deneysel verilerle uyumu ve reaksiyonun hız sabitinin belirlenmesi Bölüm 5.5' de sunulmuştur.

### 3.2.2. Deaktivasyon Modeli

Aktif soda - SO<sub>2</sub> reaksiyonunun Bölüm 2.2 de tartışıldığı üzere yüksek sıcaklıklarda mekanizmada katı reaktanın SO<sub>2</sub> yi adsorplamadan direkt olarak SO<sub>2</sub> ile reaksiyona girerek Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> verdiği literatürde belirtilmiştir. Bu tartışmayı açığa kavuşturmak amacıyla deaktivasyon modeli sadece tek bir reaksiyonun yürüdüğü kabulü ile reaksiyona uyarlanmıştır. Doğu (1981) tarafından CaO - SO<sub>2</sub> reaksiyonu için geliştirilen bu modelde gözenek yapısı için bir modelin varsayılması ve taneciklerdeki veya gözeneklerdeki ürün tabakasından difüzyon denkleminin yazılması yerine, reaksiyon terimi bir aktiflik faktörü ile tanımlanmaktadır. Aktivite terimi , aktif yüzey alanı ve reaksiyon hız sabitinin değişimini göze almaktadır.

Aktif trona - SO<sub>2</sub> reaksiyonu deaktivasyon modeli uygulanırken aşağıdaki yaklaşımlar yapılmıştır.

- Yüksek sıcaklıkta sadece aşağıdaki reaksiyon gerçekleşmektedir.



- Reaksiyon tersinmezdir.

Buna göre katı reaktanın (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), SO<sub>2</sub>'ye göre aktivitesinin zamana göre değişimi, aşağıdaki şekilde vermek mümkündür (Doğu,1981):

$$-\frac{da'}{dt} = k_d a' \quad (3.28)$$

Başlangıç şartı;  $t = 0$  ,  $a' = 1$  olduğundan aktivitenin zamana göre değişimi için aşağıdaki ifade bulunur.

$$a' = e^{-k_d t} \quad (3.29)$$

Burada  $k_d$  katı reaktanın deaktivasyon sabitidir. Gözlenen reaksiyon hız sabitini aktif yüzey alanının sürekli değişimi göz önüne alınarak aktivite cinsinden aşağıdaki şekilde yazmak mümkündür:

$$k_1 = \rho_p S_g k_s = \rho_p^o S_g^o k_s^o a' \quad (3.30)$$

$\text{Na}_2\text{CO}_3$  'ın  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  'e dönüşüm hızı aşağıdaki şekildedir.

$$-\frac{dC_B}{dt} = \frac{dC_C}{dt} = \frac{\rho_p}{M_B} \frac{dX_B}{dt} = k_1 C_i \quad (3.31)$$

Denklem 3.29 ve 3.30, Denklem 3.31' de yerine yerleştirildiğinde katı reaktanın reaksiyon hız ifadesi aşağıdaki şekli alır.

$$\frac{dX_B}{dt} = k_s^o S_g^o M_B C_i e^{-k_d t} \quad (3.32)$$

Denklem 3.32 'in integrasyonu sonucu katı reaktanın zamana göre değişimini

bulmak mümkündür:

$$X_B = \frac{k^*}{k_d} (1 - e^{-k_d t}) \quad (3.33)$$

$$-\ln\left(1 - X_B \frac{k_d}{k^*}\right) = k_d t \quad (3.34)$$

Burada

$$k^* = k_s^o S_g^o M_B C_i \quad (3.35)$$

şeklindedir.

Bu modelde dönüşüm oranının %100'e ulaşması için geçen süre,  $\tau$ , Denklem 3.33'den

$$\tau = \frac{-\ln\left(1 - \frac{k_d}{k^*}\right)}{k_d} \quad (3.36)$$

olarak ifade edilebilir. Bu durumda Denklem 3.34 ile 3.36'nın birleştirilmesi ile boyutsuz reaksiyon süresi  $t/\tau$  için aşağıdaki ifade yazılabilir.

$$\ln\left(1 - \frac{k_d}{k^*} X_B\right) = \frac{t}{\tau} \ln\left(1 - \frac{k_d}{k^*}\right) \quad (3.37)$$

Modelin deneysel verilere uygunluğu Bölüm 5.5' de sunulmuştur.

#### 4. DENEYSEL ÇALIŞMA

Bu çalışmada tronanın aktivasyonu ve aktif tronanın SO<sub>2</sub> ile reaksiyonu iki farklı sistemde, termogravimetrik analiz ve sabit yataklı kuru filtre sisteminde yürütülmüştür. Deneyler birbirinden bağımsız olarak iki aşamada gerçekleştirilmiştir.

Çalışmanın ilk bölümünde termogravimetri cihazında katı tronanın aktivasyonu sistem parametreleri cinsinden incelenmiş ve elde edilen verilerle aktif tronanın reaksiyon kinetiği araştırılmıştır. Aynı cihazda her iki türde elde edilen aktif trona ile SO<sub>2</sub> reaksiyonu da yürütülmüştür. Sıcaklık ve sistem parametrelerinin etkisi incelenerek reaksiyon kinetiği hakkında bilgi edinilmiştir.

Termogravimetri cihazında yürütülen çalışmalar ışığında bir sabit yataklı filtre sistemi kurulmuş ve bu sistemde aktif trona-SO<sub>2</sub> reaksiyonu incelenmiş ve tutma verimliliği araştırılmıştır. Reaktantların ve ürünlerin bileşimi kimyasal analiz yapılarak belirlenmiştir.

Deney sistemleri ve deneysel çalışmalar aşağıdaki bölümlerde daha detaylı olarak anlatılmaktadır.

#### 4.1 Tronanın Hazırlanması

Beypazarı tronasından alınan numunenin analizi ASTM D501-67 standardı kullanılarak belirlenmiş ve Çizelge 4.1' de sunulmuştur. Analiz yöntemi Ek.1' de verilmiştir. Trona numunesi öğütülüp elendikten sonra tanecik boyutuna göre sınıflandırılmıştır. Numune 40° C da 24 saat kurutularak nemden arındırılmıştır.

Çizelge 4.1 Çalışmada Kullanılan Tronanın Kimyasal Analizi

<u>Madde</u>	<u>Ağırlık Yüzdesi</u>
NaHCO <sub>3</sub>	30.1
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	48.8
H <sub>2</sub> O	17.9
Safsızlık	3.2

#### 4.2 Termogravimetrik Deneyle

Tronanın aktivasyonu ve aktif trona - SO<sub>2</sub> reaksiyonu deneysel çalışmaları Linseis L81 termogravimetrik analiz cihazında incelenmiştir. Termogravimetri katı veya sıvı reaktantın ağırlık değişimini sıcaklığın ve/veya zamanın bir fonksiyonu olarak kaydeden bir tekniktir. Cihazın fotoğrafı ve şematik görünümü Şekil 4.1 ve 4.2' de verilmiştir. Bu çalışmada, yapılan deneysel işlemler tronanın aktivasyonu ve kükürt dioksitle reaksiyonu şeklinde iki ana grupta toplanabilir. Bu gruplar

aşağıdaki bölümlerde detaylı olarak anlatılmıştır.

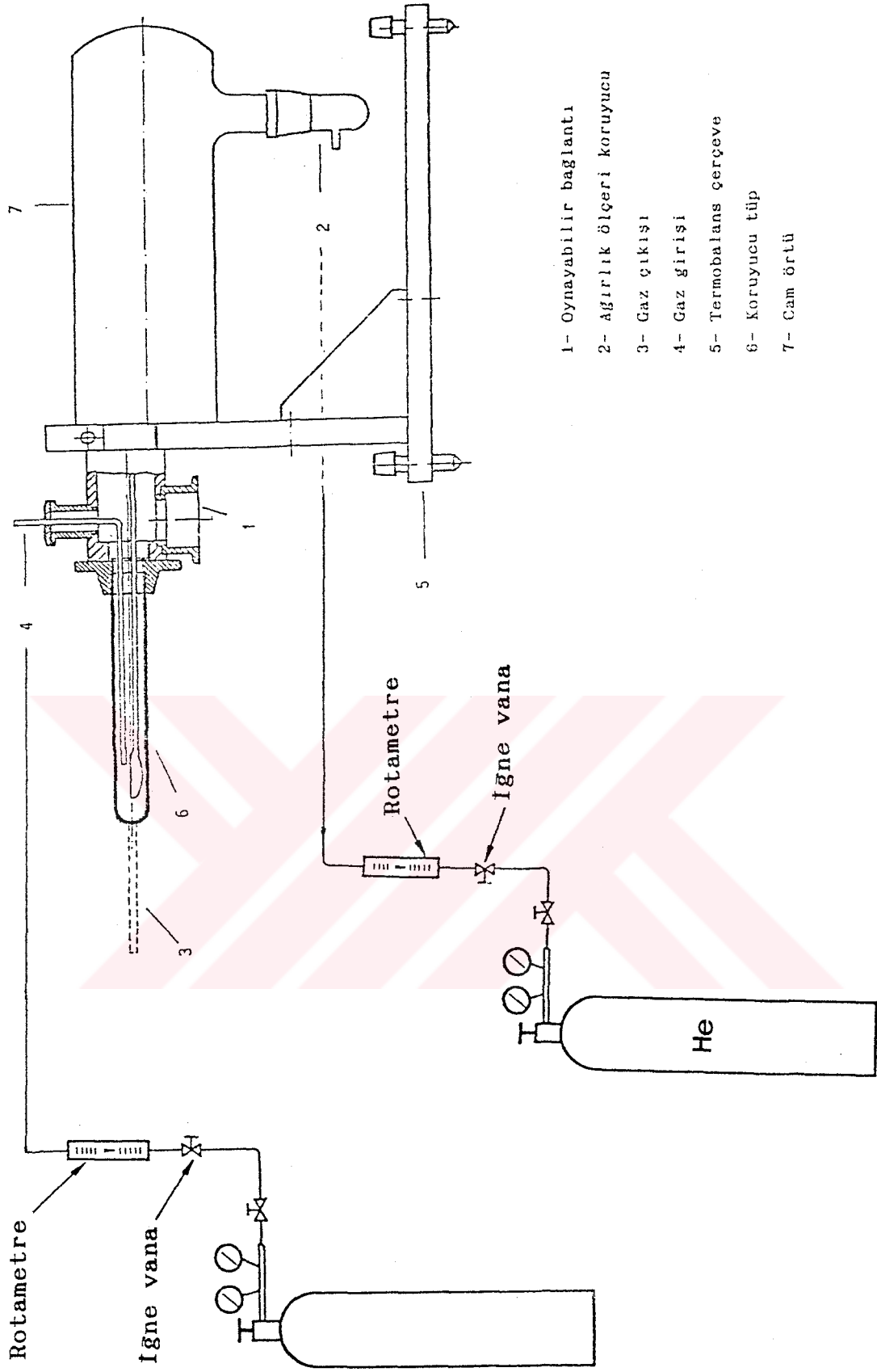
#### 4.2.1. Tronanın Aktivasyonu Deneyleri

Tronanın aktivasyonu sonucu oluşan aktif trona  $SO_2$  ile reaksiyonunda onun reaktivitesi açısından oldukça önemlidir. Bu yüzden tronanın aktivasyonunun derecesi ve kinetiği de tutunma reaksiyonu üzerinde ayrı bir önem taşımaktadır. Bu amaçla iki farklı yöntemle aktivasyon çalışmaları yürütülmüştür. Bunlar sırasıyla doğrudan katı tronanın aktivasyonu ve trona çözeltisinin kurutulması sonucu elde edilen aktif sodadır. Trona çözeltisi kurutularak elde edilen aktif soda ile yapılan reaksiyon çalışmaları püskürtmeli kurutucuda daha önce yürütülmüş olan ve bundan sonra yürütülmesi planlanan çalışmalara ışık tutması amacıyla incelenmiştir.

Numune  $40^\circ C$ ' de 24 saat kurutularak nemden arındırıldıktan sonra belirli ağırlıktaki katı trona termogravimetri cihazında numune kabına yerleştirilmiş ve üzerinden sürekli olarak inert gaz (Helyum) geçirilerek ısıtılmıştır. Sıcaklık ve zamana karşı ağırlık değişimi eğrileri elde edilmiştir. Deneyler öncelikle numune içinde olabilecek ısı ve kütle transfer etkilerinin bulunup bulunmadığını belirlemek amacıyla farklı numune miktarları, ısıtma hızı, inert gaz akış hızı ve tanecik boyutlarında yürütülmüştür. Elde edilen verilerin reaksiyon kinetiğine ve sistem parametrelerinin aktivasyona etkisi Bölüm 5.1'de tartışılmıştır. Katı trona aktivasyonunun deneysel şartları Çizelge 4.2'de sunulmuştur.



Şekil 4.1. Deneylerde Kullanılan Termogravimetri Cihazının Fotoğrafi



Şekil 4.2. TGA Denei Sisteminin Şematik Görünümü

Çizelge 4.2 Katı Tronanın Aktivasyonunun Deneysel Şartları

Deney No	Sıcaklık (C)	Isıtma Hızı K/dk	Parçacık Boyutu (mm)	Gaz Akış Hızı (lt/s)	Numune Miktarı (mg)
1	90	10	d<0.315	12	85
2	120	10	d<0.315	12	85
3	150	10	d<0.315	12	85
4	170	10	d<0.315	12	85
5	200	10	d<0.315	12	85
6	250	10	d<0.315	12	85
7	270	10	d<0.315	12	85
8	170	2	d<0.315	12	85
9	170	5	d<0.315	12	85
10	170	20	d<0.315	12	85
11	170	5	0.315<d<0.63	12	85
12	170	10	0.315<d<0.63	12	85
13	170	20	0.315<d<0.63	12	85
14	170	10	d<0.315	7	85
15	170	10	d<0.315	15	85
16	170	10	d<0.315	12	14
17	170	10	d<0.315	12	255

#### 4.2.2. Aktif Trona -SO<sub>2</sub> Reaksiyonu Deneyleri

Tronanın ve aktif sodanın SO<sub>2</sub> tutma kapasitelerini ve reaksiyon mekanizmalarını belirlemek amacıyla hem katı trona ve %10'luk trona çözeltisinden elde edilen aktif trona kullanılarak, hem de %10'luk trona

çözeltilisinden püskürtmeli kurutucuda elde edilen aktif soda kullanılarak deneyler yürütülmüştür. Bu deneylerde değişik sıcaklıklarda taşıyıcı gaz azot kullanılarak ürünün tamamının  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  olması sağlanmıştır. Aynı deneyler taşıyıcı gaz olarak hava kullanılarak da yürütülerek  $\text{Na}_2\text{SO}_3/\text{Na}_2\text{SO}_4$  oranı belirlenmiştir. Bu durumda aktif trona- $\text{SO}_2$  reaksiyon deneyleri 3 ana grupta toplanabilir:

a) Ağırlıkça %10'luk trona çözeltisi hazırlanmış ve süzülerek Lab-Plant SD.04 Model bir püskürtmeli kurutucuda  $200^\circ\text{C}$ 'da kurutulmuştur. Elde edilen aktif sodanın bileşimi ve püskürtmeli kurutucunun teknik özellikleri sırasıyla Çizelge 4.3 ve 4.4'de sunulmuştur.

Çizelge 4.3 Püskürtmeli Kurutucudan Elde Edilen Aktif Sodanın Bileşimi

Bileşen	Ağırlık Yüzdesi
$\text{NaHCO}_3$	13.47
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	85.85
$\text{H}_2\text{O}$	0.68

Tablo 4.4. Püskürtmeli Kurutucunun Teknik Özellikleri

Maksimum Hava Hızı	11.32 m <sup>3</sup> /saat
Maksimum Kompresör Hızı	1.81 m <sup>3</sup> /saat
Maksimum Sıvı Besleme Hızı	1.53 ml/s
Maksimum Giriş Sıcaklığı	250° C
Maksimum Çıkış Sıcaklığı	250° C
İsı Kapasitesi	2800 W

Elde edilen aktif soda TGA'a yerleştirilerek sisteme SO<sub>2</sub> verilmeden önce üzerinden 10 K/dk ısıtma hızı ve 12 lt/saat akış hızında azot geçirilerek değişik reaksiyon sıcaklıklarına kadar ısıtılarak aktifleşmemiş NaHCO<sub>3</sub>'ün Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>'e dönüşümü sağlanmıştır.

Sıcaklık sabit kaldıktan sonra ve aktivasyon işleminin tamamen bittiği ağırlık değişiminden belirlendikten sonra üzerinden içinde % 0.35 SO<sub>2</sub> bulunan azot gazı geçirilmiştir. Ağırlık değişim eğrilerinden aktif sodanın Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>'e dönüşüm oranının zamana göre değişim eğrileri elde edilmiştir. Bu kısımda yapılan TGA deneylerinin deneysel şartları Çizelge 4.5'da sunulmuştur. Deneysel sonuçların değerlendirilmesi Bölüm 5.3.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.5. Aktif Soda-SO<sub>2</sub> Reaksiyonunun Deneysel Şartları

Deney No	Aktivasyon	Reaksiyon	Numune	Reaksiyon Süresi
	Sıcaklığı (C)	Sıcaklığı (C)	Miktarı (mg)	(dk)
1	90	90	89.3	130
2	120	120	89.1	60
3	120	120	90.0	210
4	150	150	84.8	60
5	150	150	89.8	180
6	170	170	89.8	60
7	200	200	90.7	60
8	220	220	89.2	120
9	220	220	90.1	300

b) Trona-SO<sub>2</sub> reaksiyonu deneylerinde katı trona termogravimetri cihazında öncelikle reaksiyon sıcaklığına kadar 10 K/dk ısıtma hızında üzerinden 12 lt/saat akış hızında inert gaz geçirilerek aktifleştirilmiş ve aynen (a) şıkında olduğu gibi sıcaklık sabit kaldıktan sonra sisteme içinde %0.35 SO<sub>2</sub> içeren gaz karışımı gönderilmiştir. Bu deneylerde taşıyıcı gaz olarak azot ve hava kullanılmıştır. Hava ile yapılan deneylerde amaç ürünlerdeki Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> / Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oranının belirlenmesidir. Deneyler ve şartları Çizelge 4.6'da gösterilmiş ve elde edilen kinetik verilerin değerlendirilmesi Bölüm 5.3.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.6. Katı Tronadan Elde Edilen Aktif Tronanın SO<sub>2</sub> İle Reaksiyonunun Deneysel Şartları

Deney No	Aktivasyon Sıcaklığı(C)	Reaksiyon Sıcaklığı(C)	Gaz Türü	Numune Miktarı(mg)	Reaksiyon Süresi(dk)
1	150	150	Azot	89.7	210
2	220	220	Azot	89.9	420
3	150	150	Hava	89.8	360
4	220	220	Hava	89.1	360
5	150	150	Hava	501	390
6	220	220	Hava	515	390

c) Trona-SO<sub>2</sub> reaksiyonu bu bölümde %10 luk trona çözeltisinin kurumasi ile elde edilen aktif tronanın üzerinden gaz karışımı geçirilerek yürütülmüştür. uyum sağlaması amacıyla içindeki katı miktarı aynı olacak şekilde numune miktarı

ayarlanmıştır. TGA cihazının numune kabına 850 mg çözelti yerleştirilerek ve 12 lt/saat akış hızında üzerinden Helyum gazı geçirilerek 2 K/dk ısıtma hızında iki farklı son sıcaklıkta aktivasyon gerçekleştirilmiştir. Öncelikle %10 luk trona çözeltisi hazırlanmıştır. Bu çözeltilerden elde edilen aktif trona ile diğer katı deneylerde olduğu gibi farklı sıcaklıklarda üzerinden %1 SO<sub>2</sub> içeren helyum gazı geçirilerek farklı reaksiyon sürelerinde sülfatlama reaksiyonu yürütülmüştür.

Benzer deneylerde inert gaz yerine hava kullanılarak oksijenin etkisi de incelenmiştir. Elde edilen ağırlık değişimi - zaman eğrileri reaksiyon kinetiğinin belirlenmesinde kullanılmış ve bu sonuçlar Bölüm 5.3.1.1'de sunulmuştur. Deneysel şartların ayrıntıları Çizelge 4.7 'de sunulmuştur.

#### 4.3. Sabit Yataklı Filtrede Trona-SO<sub>2</sub> Reaksiyonu Deneyleri

Bu bölümde, termogravimetri cihazında yürütülen deneylerde elde edilen kinetik veriler ışığında kurulmuş olan bir sabit yataklı kuru filtre sistemi ve bu sistemde yapılan deneyler anlatılmıştır.

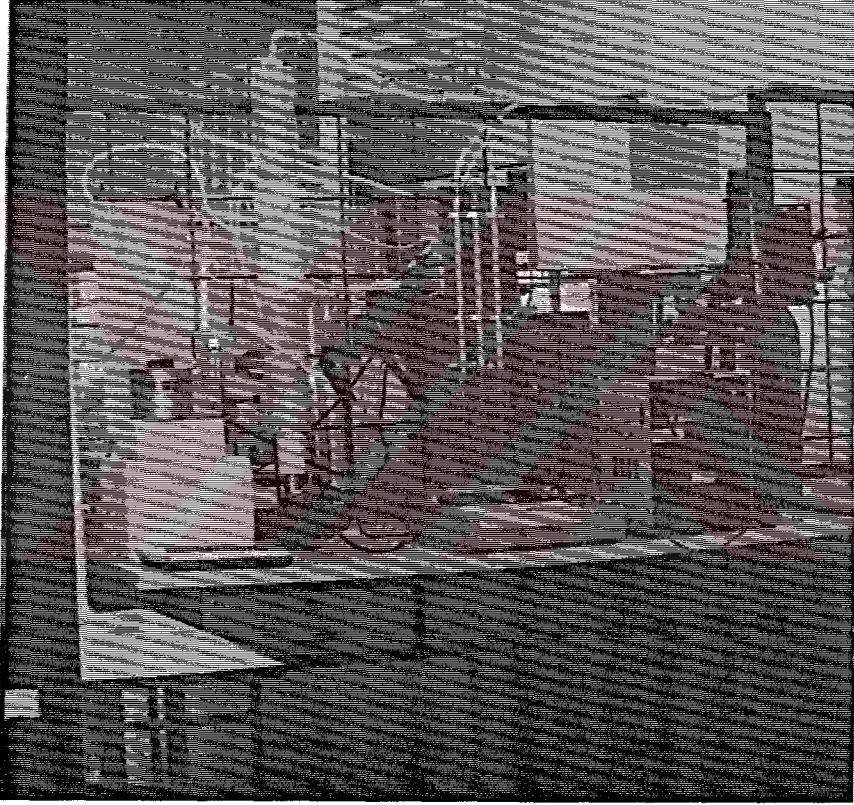
##### 4.3.1. Sabit Yataklı Filtre Sistemi

Sabit yataklı sistemde Trona-SO<sub>2</sub> reaksiyonunun incelenmesi için kurulan deney sisteminin fotoğrafı ve şematik diyagramı Şekil 4.3 ve 4.4 'de sunulmuştur. Sistem temel olarak sabit yataklı filtre ve kromatografik analiz cihazından oluşmaktadır. Sabit yataklı filtre iki bölüm halinde bir cam kolondan oluşmaktadır.

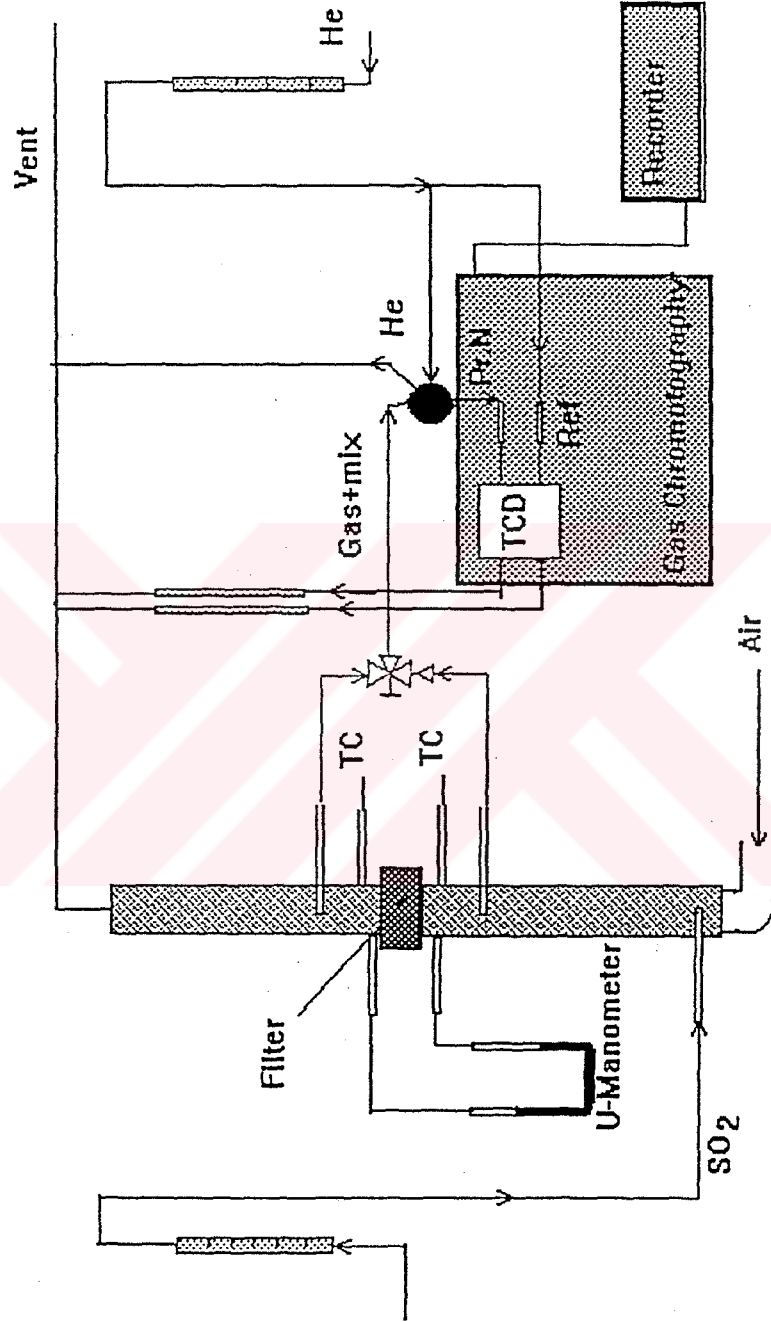
Çizelge 4.7. Trona Çözeltisinden Elde Edilen Aktif Tronanın SO<sub>2</sub> İle

## Reaksiyonunun Deneysel Şartları

Deney No	Aktivasyon Sıcaklığı (C)	Reaksiyon Sıcaklığı (C)	% SO <sub>2</sub>	Gaz Türü	Çözelti Miktarı (mg)	Reaksiyon Süresi (dk)
1	100	100	1	He	849	275
2	120	120	1	He	850	240
3	120	120	0.70	He	850	240
4	120	120	0.55	He	850	240
5	120	90	1	He	850	150
6	120	100	1	He	850	210
7	120	150	1	He	849	180
8	150	90	1	He	850	150
9	150	100	1	He	851	210
10	150	120	1	He	850	150
11	150	150	1	He	850	210
12	220	90	1	He	855	240
13	220	100	1	He	849	240
14	220	150	1	He	851	240
15	150	90	1	Hava	859	240
16	150	100	1	Hava	850	240
17	150	120	1	Hava	850	240
18	150	150	1	Hava	849	240



Şekil 4.3. Sabit Yataklı Filtre Sisteminin Fotoğrafi



Şekil 4.4. Sabit Yataklı Kuru Filtre Sisteminin Şematik Görünümü

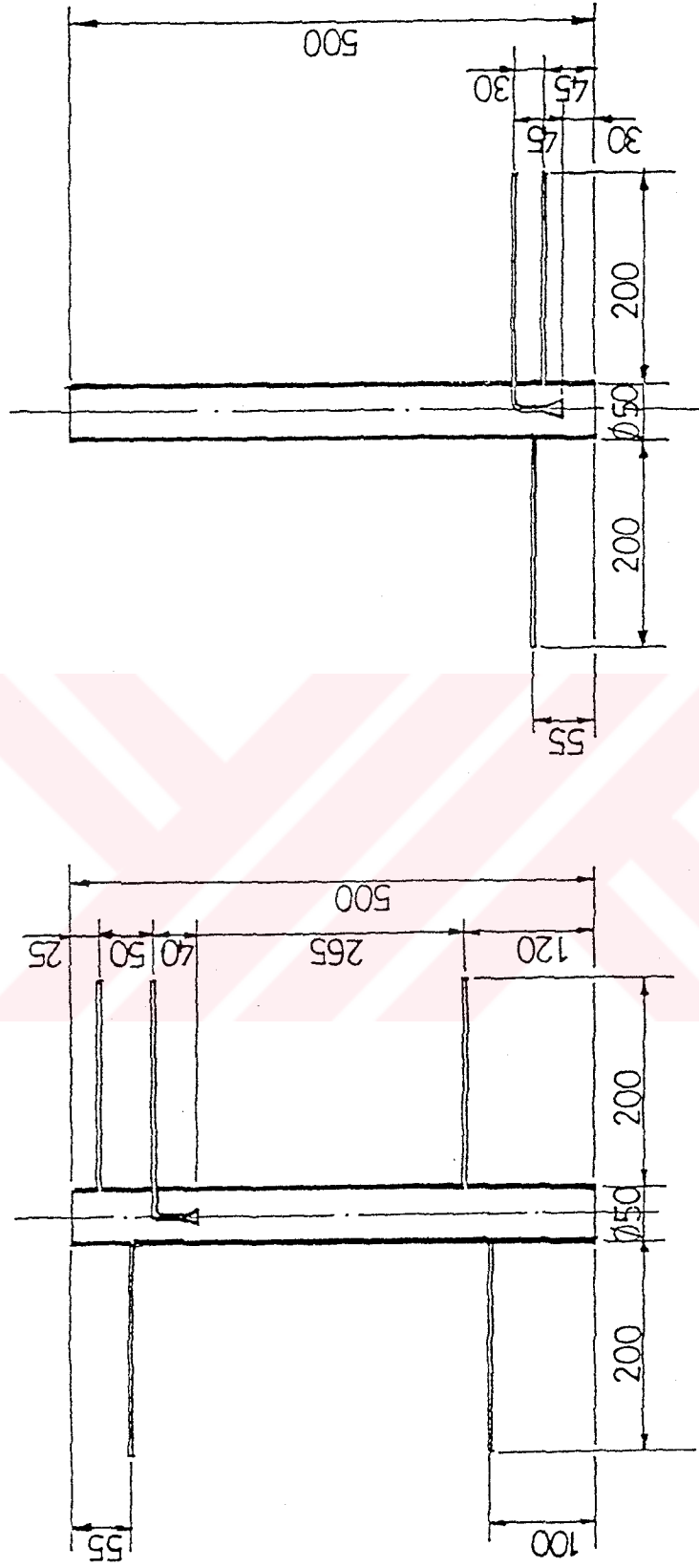
Cam kolonun detaylı şeması Şekil 4.5’de verilmektedir. Cam kolonda, SO<sub>2</sub> besleme yeri, U manometre bağlantısı, gaz numune alma yerleri ve sıcaklık ölçer bağlantıları yapılmıştır. SO<sub>2</sub> besleme borusu kolonun altına tam dağılımı sağlamak amacıyla spiral halde bağlanmıştır. İki kolonun bağlantı yerine filtre yerleştirilmiştir. Filtre teflondan yapılmış olup içine elek vazifesini görecek 4cm çapında gözenekli cam filtre konulmuştur.

Aynı şekilde numune kolona yerleştirildikten sonra gözenekliliği daha sıkı bir cam filtre ile üzeri kapatılmıştır. Filtrenin altı ve üstü arasındaki basınç farkı manometre ile ölçülmüştür. Sıcaklıklar ise Fe-Constantan ısı çiftleriyle ölçülmüştür. Aynı yerde bulunan numune alma çıkışlarından alttakinden sisteme verilen gaz karışımı gaz kromotografa gönderilerek karışımın kalibrasyonu ve üst çıkıştan ise reaksiyon sonucu oluşan ve reaksiyona girmeyen gazlar yine kromotografa gönderilerek analizi yapılmıştır. Hava+SO<sub>2</sub> karışımı baca gazı özelliklerini sağlamak amacıyla havaya istenilen yüzde saf SO<sub>2</sub> eklenerek elde edilmiştir. Kolonun ve filtrenin boyutları Çizelge 4.8’de verilmiştir.

Çizelge 4.8. Kullanılan Teçhizatın Boyutları

Teçhizat	En (cm)	Boy (cm)	Kalınlık (cm)
Cam Kolon	5	50	0.25
Filtre	4	4	0.2

İkinci bölümde ise gaz analizi için gaz kromotograf cihazı bulunmaktadır. Referans ve taşıyıcı gaz olarak helyum gazı kullanılmıştır. Gazın akış hızları iğne



Şekil 4.5. Cam Kolonun Detaylı Akım Şeması

vana ile ayarlanarak sabun akış ölçerlerle belirlenmiştir. Akış hızı her ikisi için de filamentin bir özelliği olarak 50 ml/dk alınmıştır. Gaz analizlerinde kullanılan kolon dolgu maddesi olarak Propak N kullanılmıştır. Gaz analizine yetecek derecede Propak N 1.20 m boyunda 1/8"lik çelik boruya doldurularak bir kolon elde edilmiştir. Deneylein yapıışı bundan sonraki bölümde daha detaylı olarak açıklanmıştır.

#### 4.3.2. Sabit Filtre Deneyleri

Deneyleerde kullanılan trona daha önce Bölüm 4.1'de anlatıldığı gibi hazırlanmıştır. Trona numunesi filtreye doldurulduktan sonra üstü gözenekli cam filtre ile desteklenmiştir. Daha sonra kolona yerleştirilerek istenilen aktivasyon sıcaklığına kadar üzerinden hava geçirilerek ısıtılmakta, trona aktivasyonu sürerken gaz kromatograf açılarak ısıl iletkenlik detektörü (TCD) hazır hale getirilmektedir. Ön deneyler sonunda gazları ayırmadaki en iyi koşul kolon sıcaklığı için 60°C ve detektör sıcaklığı da 130°C olarak belirlenmiştir. Gaz kromatografda, filtrenin giriş ve çıkış gaz karışım analizi yapılarak CO<sub>2</sub> çıkışının sona ermesiyle aktivasyonun bittiği gözleendiği zaman sıcaklık istenen reaksiyon sıcaklığına ayarlanmıştır. İstenilen reaksiyon sıcaklığına ulaşıldığında belirlenen derişimde SO<sub>2</sub> sisteme beslenmiştir. Belirli zaman aralıklarında çıkış gazındaki SO<sub>2</sub> ve CO<sub>2</sub> gazı konsantrasyonları analiz edilmiştir. Giriş SO<sub>2</sub> konsantrasyonunu kontrol etmek amacıyla da giriş gaz karışımı gaz kromatografda gönderilerk analiz edilmiştir. Miktarı bilinen saf CO<sub>2</sub> ve SO<sub>2</sub> gazı gönderilerek kromatografin kalibrasyonu her deneyden önce ve sonra kontrol edilmiştir.

Aktifleştirilmiş trona tabakasının giriş ve çıkışından alınan gaz numunelerinin analizi kromatograf ile yapılarak "breakthrough" eğrileri elde edilmiştir. Deneyler üst numune alma yerinden alınan gaz karışımında gaz kromatografadan alınan pikler arasında CO<sub>2</sub> piki görülmeyinceye kadar devam edilmiştir. Örnek bir kromatogram Ek.2'de verilmiştir. Reaksiyon sonunda katı ürünlerin analizi yapılmıştır. Deney sonuçlarının değerlendirilmesi Bölüm 5.4'de anlatılmış ve yapılan deneylerin şartları Çizelge 4.9'da sunulmuştur.

Çizelge 4.9. Sabit Yataklı Filtrede Deneysel Çalışma Şartları

Deney No	Aktivasyon Sıcaklığı (°C)	Reaksiyon Sıcaklığı (°C)	Hava Akış Hızı (ml/s)	SO <sub>2</sub> (%)	Numune Miktarı (mg)
1	150	150	8.33	0.3	5.02
2	150	100	21.15	0.73	4.88
3	150	100	21.1	0.70	5.00
4	150	100	21.1	0.55	5.00
5	150	100	22.1	0.73	2.5
6	200	100	22.1	0.73	2.5

#### 4.3.3. Katı Ürünlerin Kimyasal Analizi

SO<sub>2</sub> ile trona reaksiyonu sonunda katı fazda dört bileşik bulunmaktadır. Bunlar Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaHCO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> ve Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dir. Reaksiyon bitiminde oluşan katı ürün filtreden alınarak öncelikle kimyasal analizi yapılmış, daha sonra LECO

Enstrümental Analiz Cihazı ile toplam kükürt yüzdesi kontrol edilmiştir. Analiz sonuçları, deneysel sonuçların değerlendirilmesi Bölüm 5.4'de tartışılmıştır.

Öncelikle  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ve  $\text{NaHCO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_3$  analizi için 1 g numune alınmış ve 100 ml'de çözülmüştür. Bu çözeltilerden 50 ml alınarak 0.1 N HCl ile fenolftaleyn indikatörü ile titre edilmiştir. Çözeltinin rengi pembeden renksiz hale değiştiğinde bütün karbonatlar bikarbonata dönüşür. Bu titrasyon numunedeki  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  miktarını vermektedir. Aynı numune bu sefer bromokresol yeşili indikatörü eşliğinde tekrar titre edilmiştir. Çözelti mavi renkten ilk yeşil renk görünene kadar titre edilmiştir. Çözelti  $\text{CO}_2$ 'in uzaklaşması için kaynatılmıştır. Kaynama esnasında çözelti başlangıçtaki mavi renge dönmüştür. Tekrar titre edilerek yeşil renk görüldüğünde titrasyona son verilmiştir. Bu iki analiz ile  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ve  $\text{NaHCO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_3$  miktarları belirlenmiştir.

$\text{Na}_2\text{SO}_3$  ve  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  miktarlarını belirlemek amacıyla gravimetrik yöntem kullanılmıştır. Her iki analiz için 1'er g numune alınmış ve 100 ml suda çözülmüştür.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  analizi için çözelti derişik HCl ile metiloranj indikatörü eşliğinde nötrale edilmiştir. Nötralizasyon esnasında çözelti kaynatılmıştır. Kaynamadan sonra çözelti hala asidik olmalıdır. Sonra çözelti 250 ml'ye seyreltilmiş ve kaynatılmıştır. Kaynayan çözeltiliye %10 ağırlıkça  $\text{BaCl}_2$  damla damla eklenmiştir.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{BaCl}_2$  ile reaksiyona girerek baryum sülfatı oluşturur. Buradan sodyum sülfat belirlenmiştir.  $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4$  analizi aynen sodyum sülfat analizi gibidir. Analizde önemli farklılık  $\text{H}_2\text{O}_2$  kullanılarak bütün  $\text{SO}_3^-$  iyonları  $\text{SO}_4^-$  iyonuna yükseltgenmiştir. İşlem daha sonra aynı şekilde tamamlanarak

toplam sülfat belirlenmiştir.

Her iki analiz farkından  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  miktarı ve ikinci titrasyon basamağında da  $\text{NaHCO}_3$  belirlenmiştir.



## 5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmanın amacı Bölüm 2.3' de belirtildiği gibi aktif trona -SO<sub>2</sub> reaksiyonunun kinetiği ve mekanizmasının belirlenmesidir. Bu amaçla öncelikle aktif tronanın elde edilmesi ve mekanizmasının anlaşılması gerekmektedir. Literatürde aktif sodanın hazırlanış şeklinin, sodanın kükürt dioksit karşı reaktivitesini etkilediği belirtilmiştir. Bu çalışmada ilk olarak tronadan aktif soda eldesi kinetik açıdan incelenmiş ve değişik şekillerde hazırlanan aktif tronanın SO<sub>2</sub>'ye karşı reaktivitesi belirlenmiştir. Ayrıca aktif trona-SO<sub>2</sub> reaksiyonunun reaksiyon mekanizması ve kinetiği sistem parametrelerinin etkisi de göz önüne alınarak belirlenmiştir. Elde edilen bu kinetik veriler ile reaksiyon modellenmesi her iki reaksiyon için yapılmıştır.

Bu bölümde tronanın bozunma reaksiyonu ve aktif trona kükürtdioksit reaksiyonu üzerinde sistem parametrelerinin etkisi ayrı ayrı irdelenmiştir. Her iki reaksiyon için önerilen modellerin sonuçları detayları ile verilmiştir.

### 5.1. Tronanın Aktivasyonu Deneilerinin Değerlendirilmesi

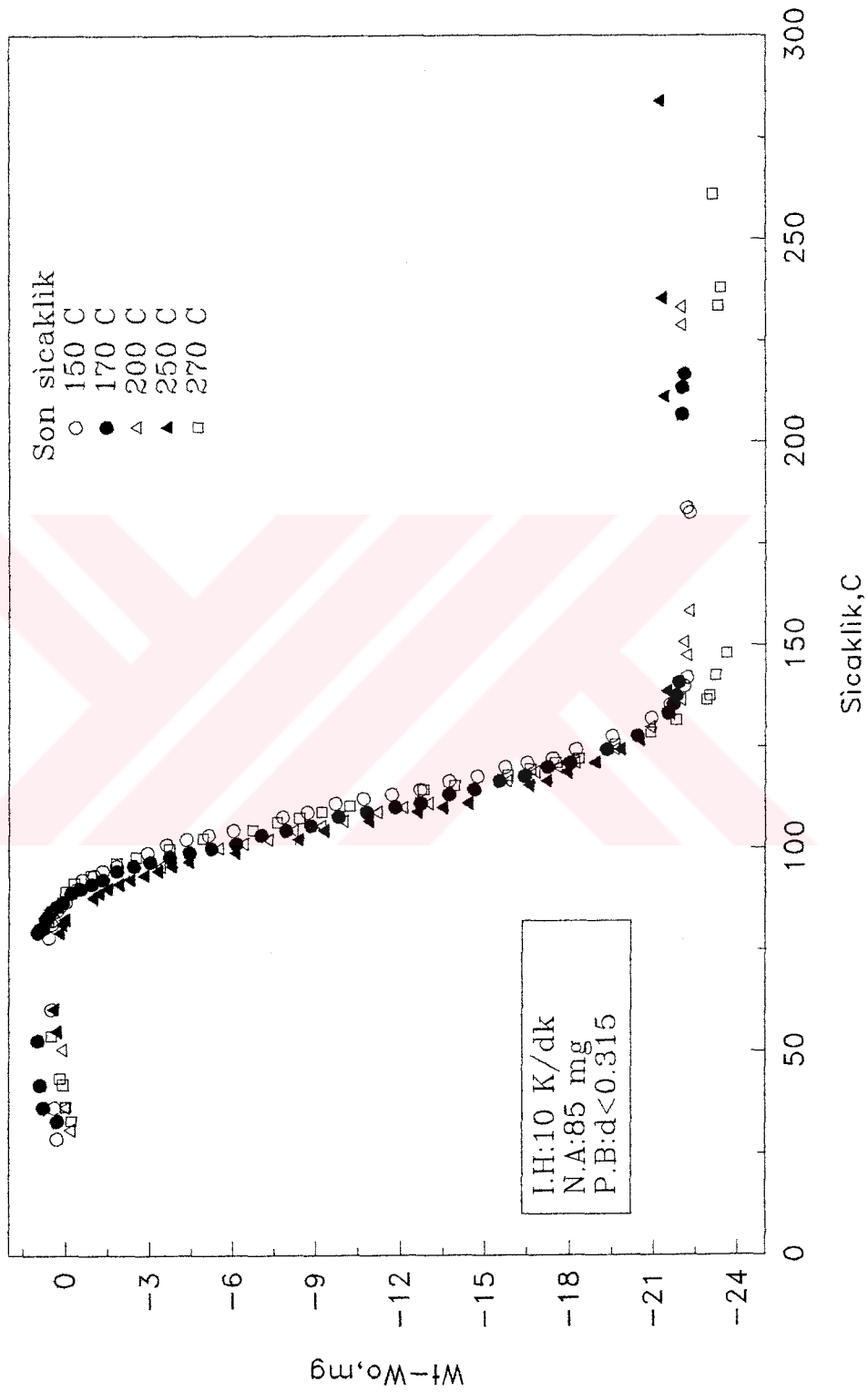
Tronanın ısıtılmasıyla içindeki kristal suyu ayrılmakta ve sodyum bikarbonat Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>'a dönüşmektedir. Tronanın aktif sodaya dönüşüm reaksiyonu

termogravimetrik deneylerle yürütülmüştür. Deneyler öncelikle numune içinde olabilecek ısı ve kütle transfer etkilerinin bulunup bulunmadığını etüd edebilmek amacıyla yapılmıştır. Bu deneylerin şartları ve özellikleri Bölüm 4.2.1'de verilmiştir. Deney sistemi ve işletme koşullarının aktivasyon üzerinde etkisi araştırılmıştır. Bu sonuçlara bağlı olarak en iyi aktif sodayı elde etmek mümkün olmaktadır.

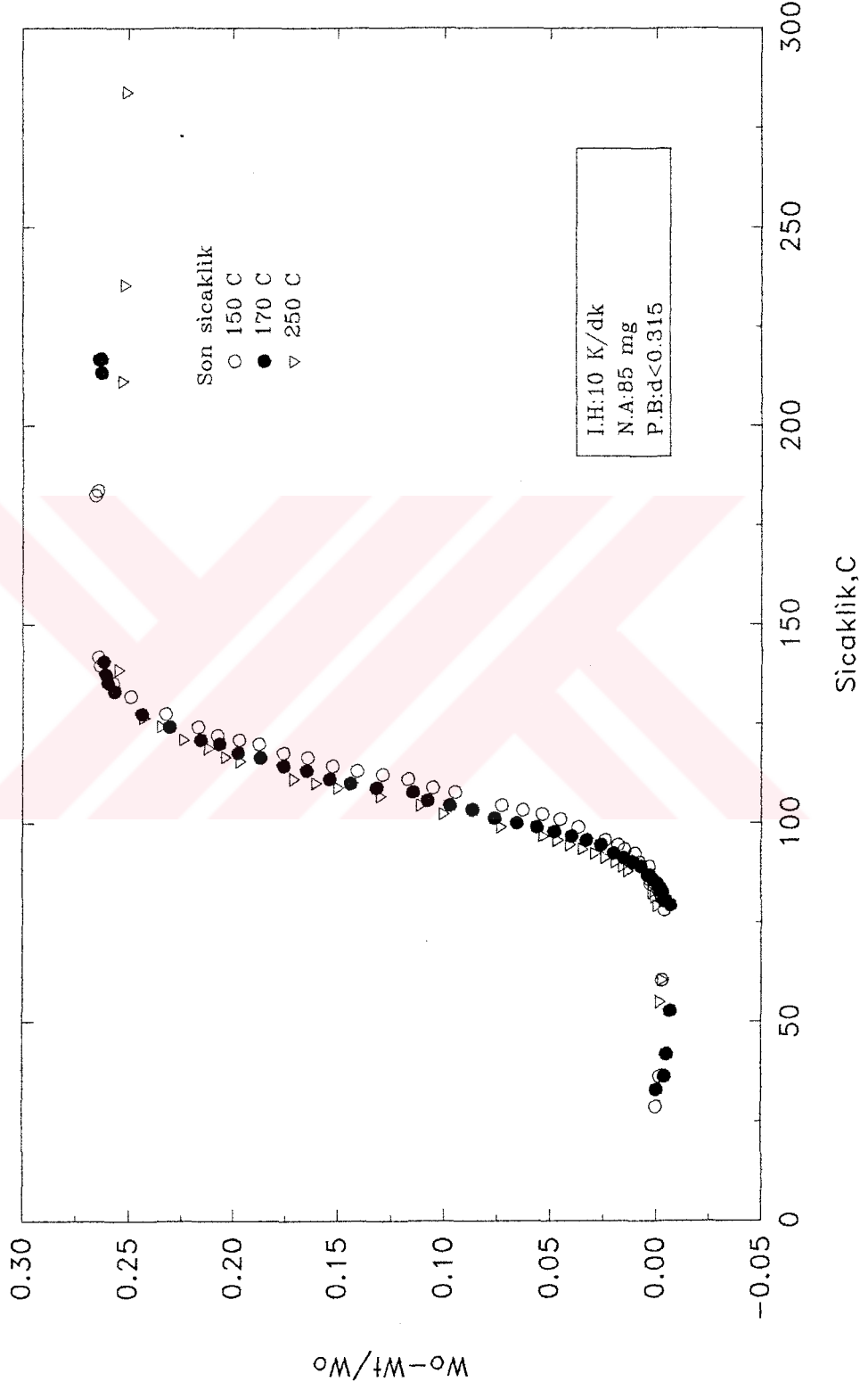
### 5.1.1. Sıcaklığın Etkisi

Termogravimetrik deneyler yürütülerek değişken sıcaklıkta ve sabit sıcaklıkta, ağırlığın sıcaklığa ve/veya zamana karşılık değişim değerleri elde edilmiştir. Bozunma reaksiyonu olduğunda sistemde bir ağırlık kaybı olmaktadır.

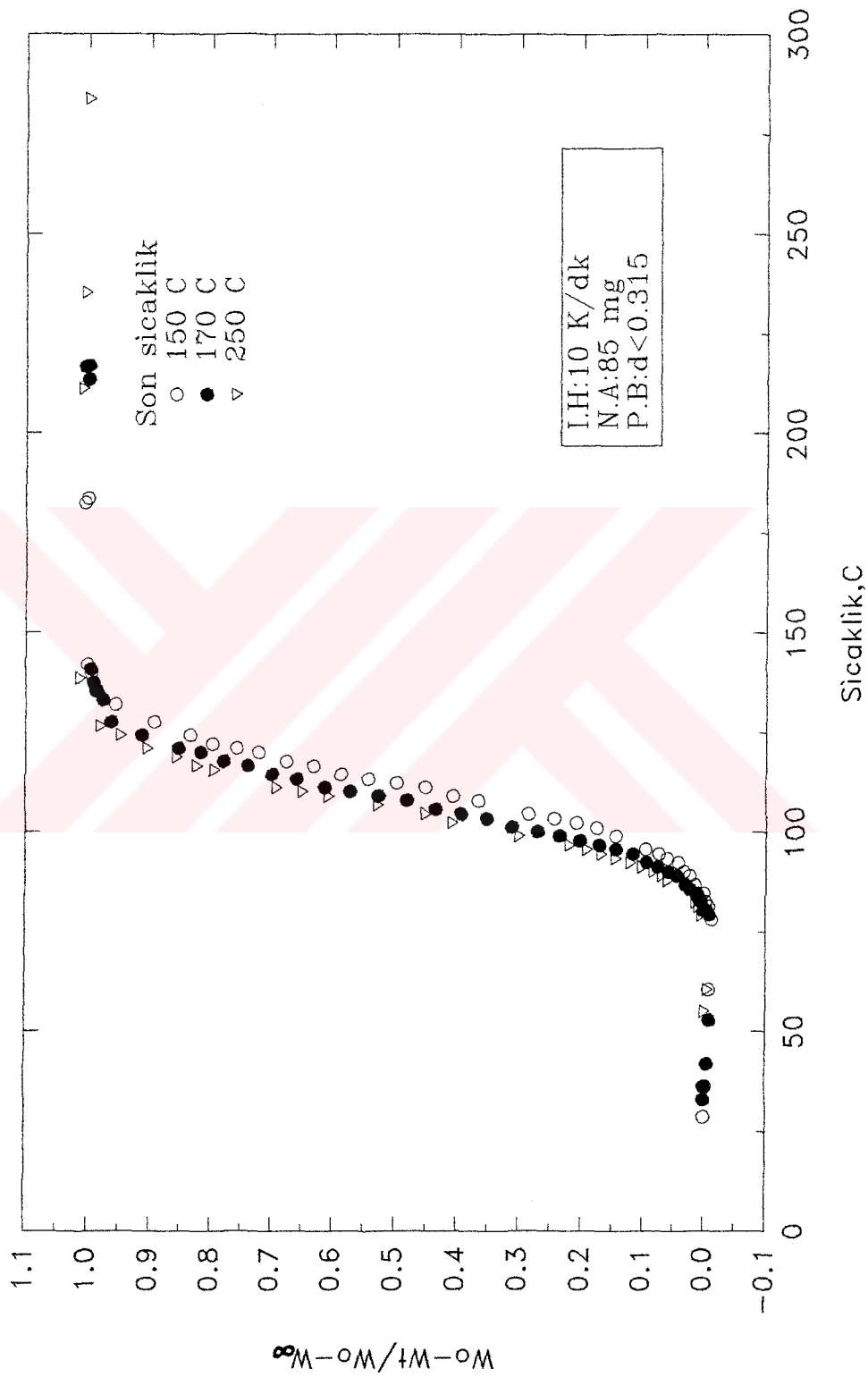
Bu ağırlık değişim verileri kullanılarak reaksiyon sırasında ağırlık kaybı değişiminin ( $W_o - W_t$ ), ilk ağırlığa oranı ( $W_o - W_t / W_o$ ) ve tronanın dönüşümü ( $X_A = (W_o - W_t) / (W_o - W_\infty)$ ) değerleri hesaplanmıştır. Dönüşüm tümüyle tronanın dönüşümü olarak tanımlanmıştır. Dönüşüm değerleri için örnek hesaplama Ek 3.2' de verilmiştir. Son sıcaklığı farklı olarak seçilerek yürütülmüş olan deneylerde sıcaklığa göre ağırlık değişimi gösteren bir örnek Şekil 5.1. de verilmiştir. Trona aktif soda dönüşüm reaksiyonu görüldüğü gibi 80° C civarında başlamakta ve 125° C de bitmektedir. Deney sonucunda tronanın yapısında bulunan kristal suyu öncelikle ayrılmakta daha sonra  $\text{NaHCO}_3, \text{Na}_2\text{CO}_3$ ' a dönüşmektedir. Ağırlık değişiminden yararlanarak hesaplanan ağırlık kaybı oranı ve tronanın dönüşümü eğrileri Şekil 5.2. ve 5.3' de sunulmuştur. Ağırlık oranı değişimine



Şekil 5.1. Tronanın Aktivasyonunda Ağırlık Kaybının Sıcaklığa Göre Değişimi



Şekil 5.2. Tronanın Aktivasyonunda Ağırlık Değişim Oranının Sıcaklığa Göre Değişimi



Şekil 5.3. Tronanın Aktivasyonunda Dönüşüm Oranının Sıcaklığa Göre Değişimi

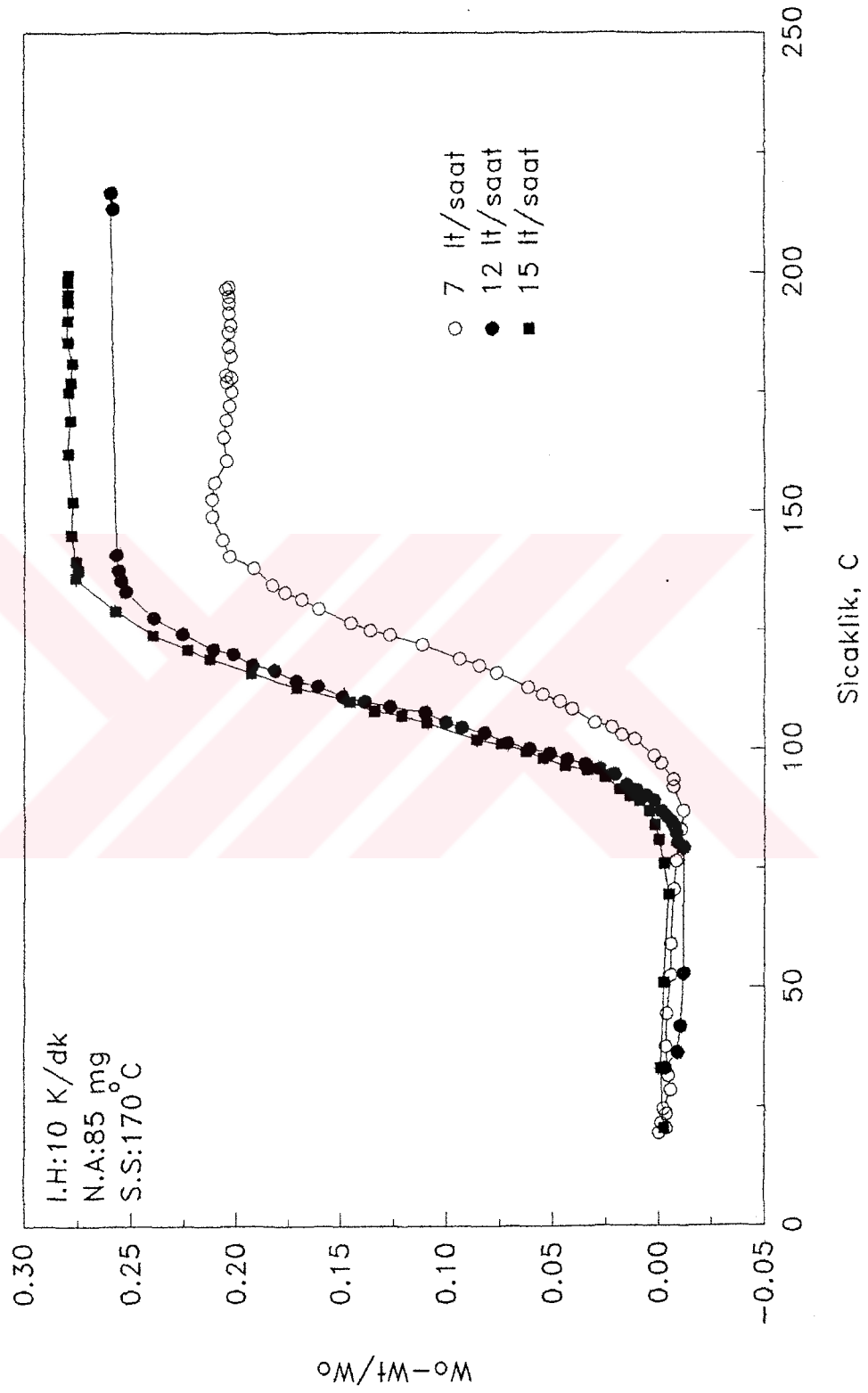
bakılacak olursa 80-125 °C 'de 0.27 değerine ulaşıldığında reaksiyon tamamlanmakta olup aynı şekilde dönüşüm oranı da 1.0' a ulaşmaktadır. Termogravimetri cihazından alınan ham veri Ek 3.1 de ve değişik son sıcaklıklardaki dönüşüm - sıcaklık verileri Ek 3.2' de sunulmuştur.

Bu veriler ışığında 170° C son sıcaklık ve 10 K/dk ısıtma hızı baz alınarak sistem parametreleri olan gaz akış hızı , ısıtma hızı, numune ağırlığı ve partikül boyutlarının reaksiyon üzerine etkileri araştırılmıştır. Bu etkiler aşağıdaki bölümlerde daha detaylı olarak açıklanmıştır.

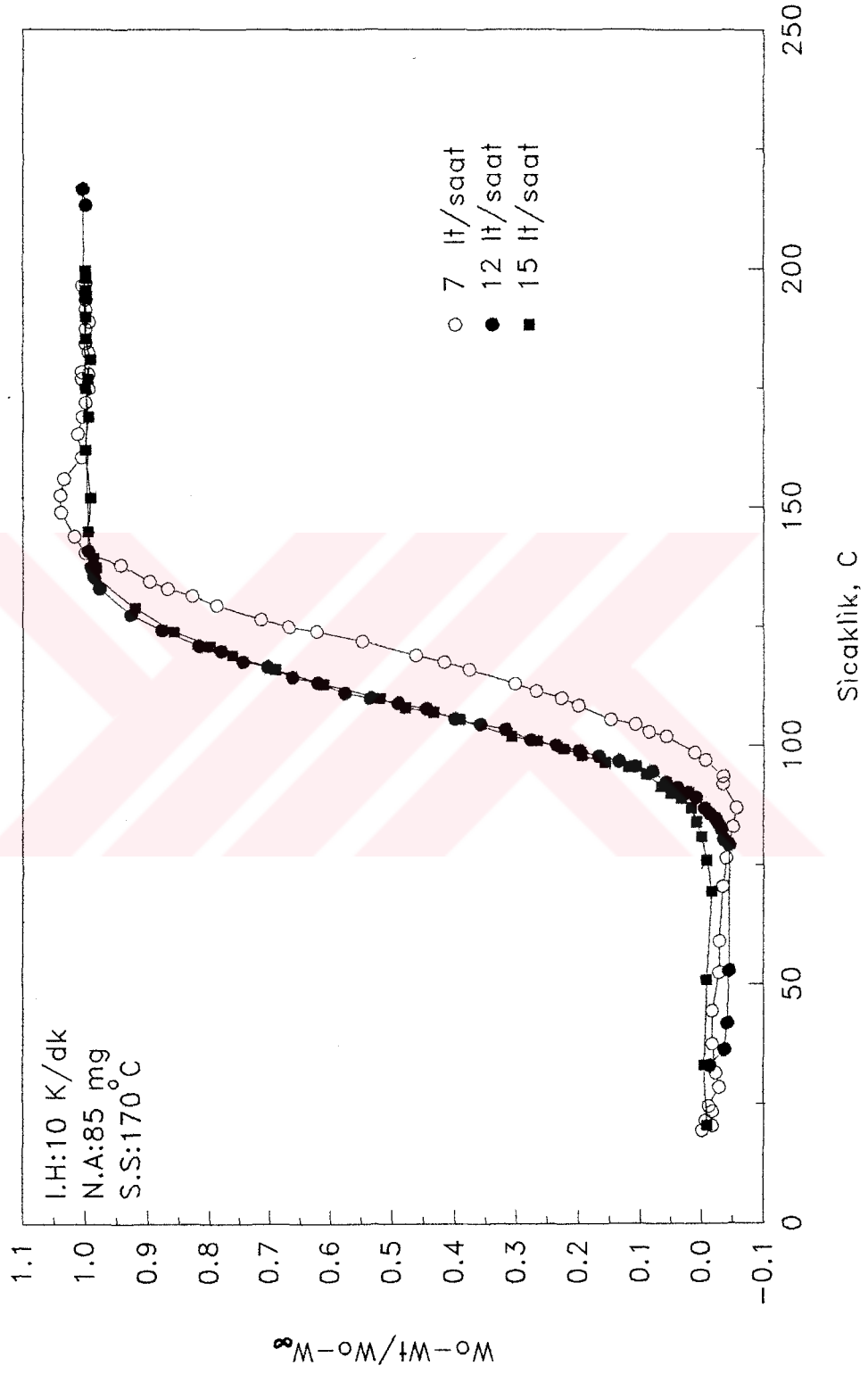
#### 5.1.2. Gaz Akış Hızının Etkisi

Trona - aktif soda dönüşüm reaksiyonunda inert gaz akış hızını üç değişik akış hızında değiştirilerek (7, 12, 15 lt/saat) sistemde film kütle transfer etkilerinin olup olmadığı incelenmiştir. Bu deneylerde elde edilen sonuçlar Şekil 5.4 ve 5.5' de sunulmuştur.

Şekillerden de görüldüğü üzere gaz akış hızı arttıkça dönüşüm reaksiyonunun başlama sıcaklığı düşmektedir. Düşük akış hızında (7 lt/saat) reaksiyon 90-150° C aralığında gerçekleşirken, yüksek akış hızında (15 lt/saat) 80 -125° C arasında olmaktadır. Bu da akış hızı azaldıkça film ısı transfer direncinin önem kazandığını göstermektedir. Bunun yanısıra 12 lt/saat ve 15 lt/saat akış hızlarında elde edilen sonuçların çakışması bu değerlerde film transfer etkilerinin ihmal edilecek boyuta indiğini göstermektedir. Bu nedenle diğer deneylerde gaz



Şekil 5.4. Tronanın Aktivasyonunda İnert Gaz Akış Hızının Etkisi



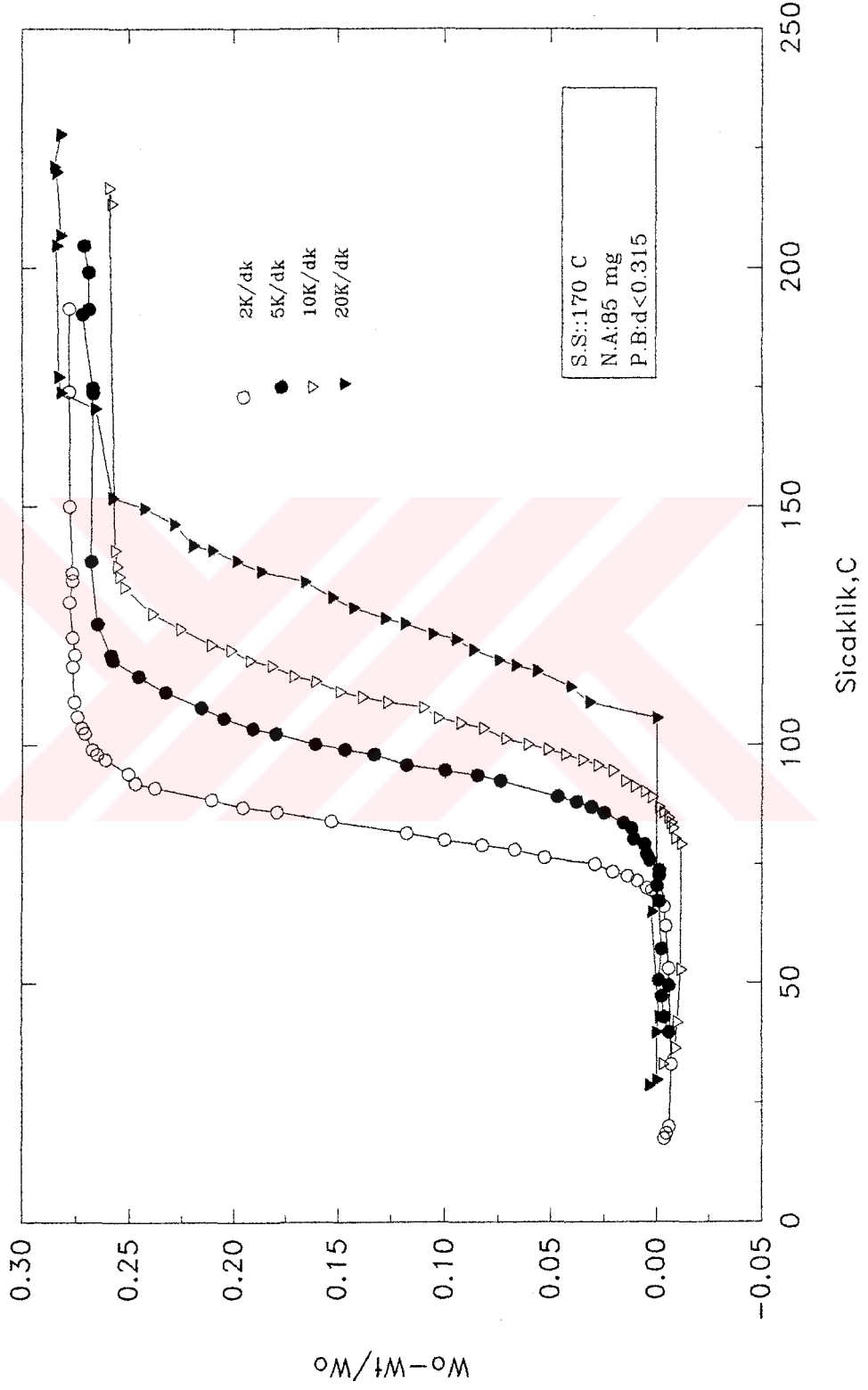
Şekil 5.5. Tronanın Aktivasyonunda İnert Gaz Akış Hızının Dönüşüme Etkisi

akış hızı 12 lt/saat olarak alınmıştır.

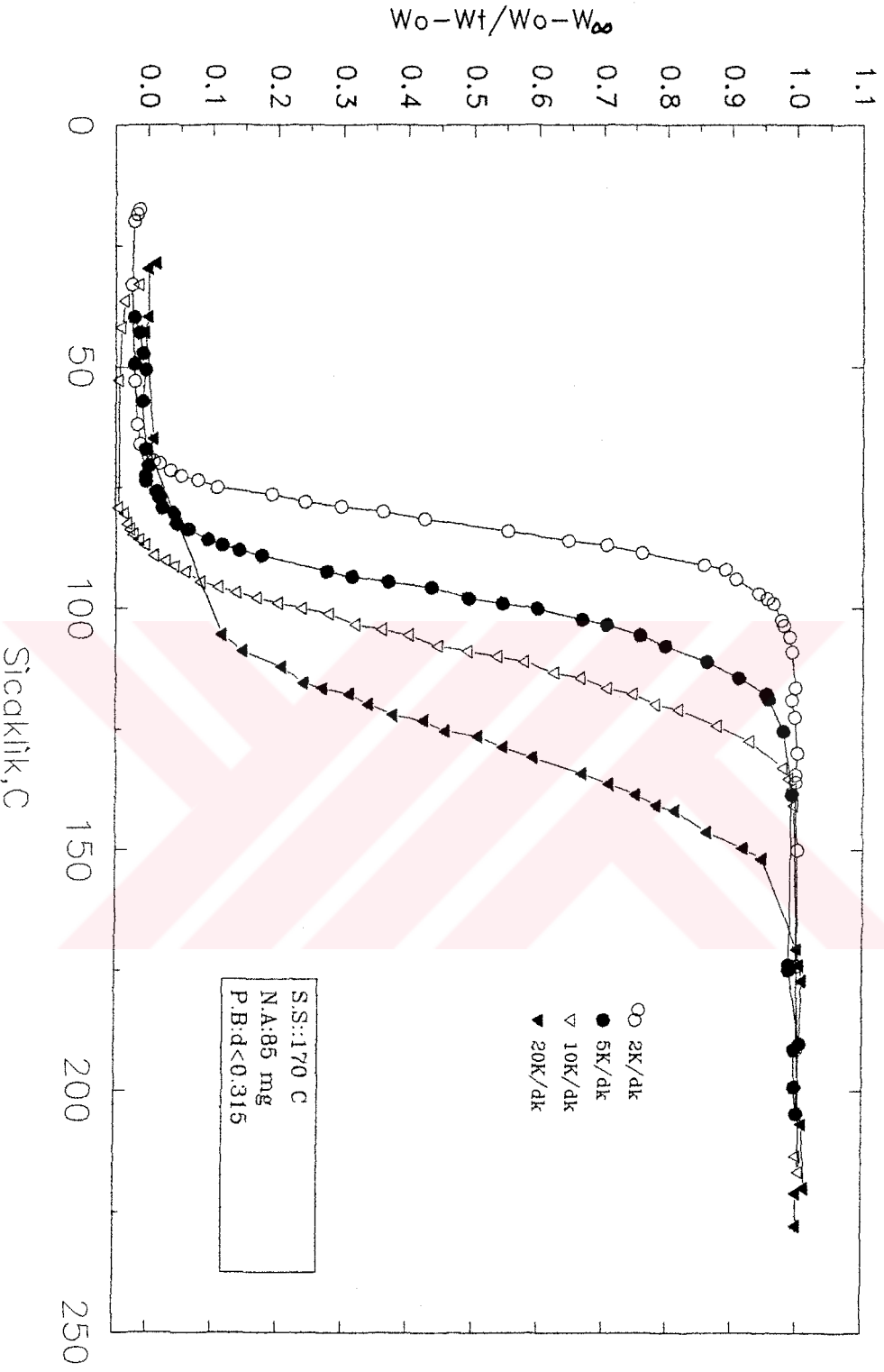
### 5.1.3. Isıtma Hızının Etkisi

Tronanın aktif sodaya dönüşümünde ısıtma hızının etkisini belirlemek amacıyla 12 lt/saat gaz akış hızında ve 170°C de yapılan deneylerin sonuçları Şekil 5.6 ve 5.7 de verilmektedir. Tronanın bozunması 2 K/dk da 70°C 'da başlayıp 110°C da sona ermektedir. Fakat 5K/dk da ise reaksiyon 75 -125°C aralığında gerçekleşmektedir. Isıtma hızı arttıkça reaksiyon daha yüksek sıcaklıklarda başlayıp bitmektedir. Wang Hu (1986) tarafından yapılmış olan çalışmada saf NaHCO<sub>3</sub> 'ın bozunmasında ısıtma hızı 6K/dk da reaksiyonun yaklaşık 100° C da başladığı ve 140° C dolayında tamamlandığı ifade edilmektedir. Düşük ısıtma hızlarında, ısı aktarım etkileri azalmakta, tronanın daha düşük sıcaklıkta bozunmasında muhtemelen önce kristal suyunu kaybetmekte daha sonra reaksiyon olmaktadır. Isıtma hızı arttıkça, 110° C 'de, hem kristal suyunu kaybetmekte hem de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>' a dönüşümün tamamlandığı belirlenmiştir.

Şekil 5.7 den çıkarılan bir önemli sonuç ısıtma hızının bozunma kinetiğini önemli ölçüde etkilemesidir. Isıtma hızının artmasıyla tronanın bozunmasının daha yüksek sıcaklıklarda başladığı gözlenmektedir. Bu sonuç reaksiyon sırasında ısı transfer direncinin önemli boyutta olduğunu göstermektedir. Reaksiyon endotermik olduğundan tanelerin dış yüzeyine veya tane içindeki ısı transfer etkileri önemli olabilmektedir. Isıtma hızı çok artınca tanelerin içindeki sıcaklık, ölçülen sıcaklıktan daha düşük değerlerde kalabilmektedir. Reaksiyonla ilgili gerçek



Şekil 5.6. Tronanın Aktivasyonunda Isıtma Hızının Etkisi

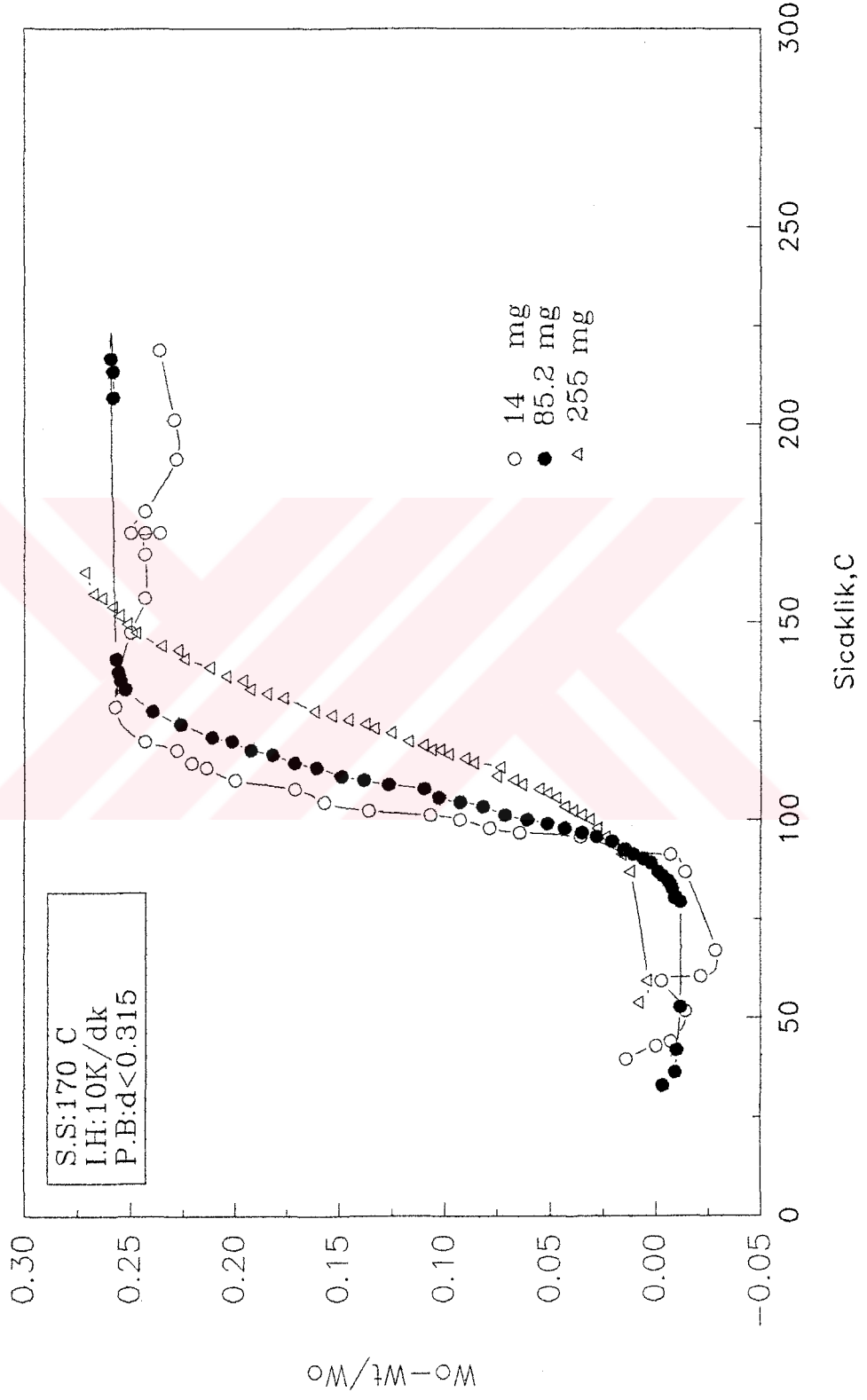


Şekil 5.7. Tronanın Aktivasyonunda Isıtma Hızının Dönüşüme Etkisi

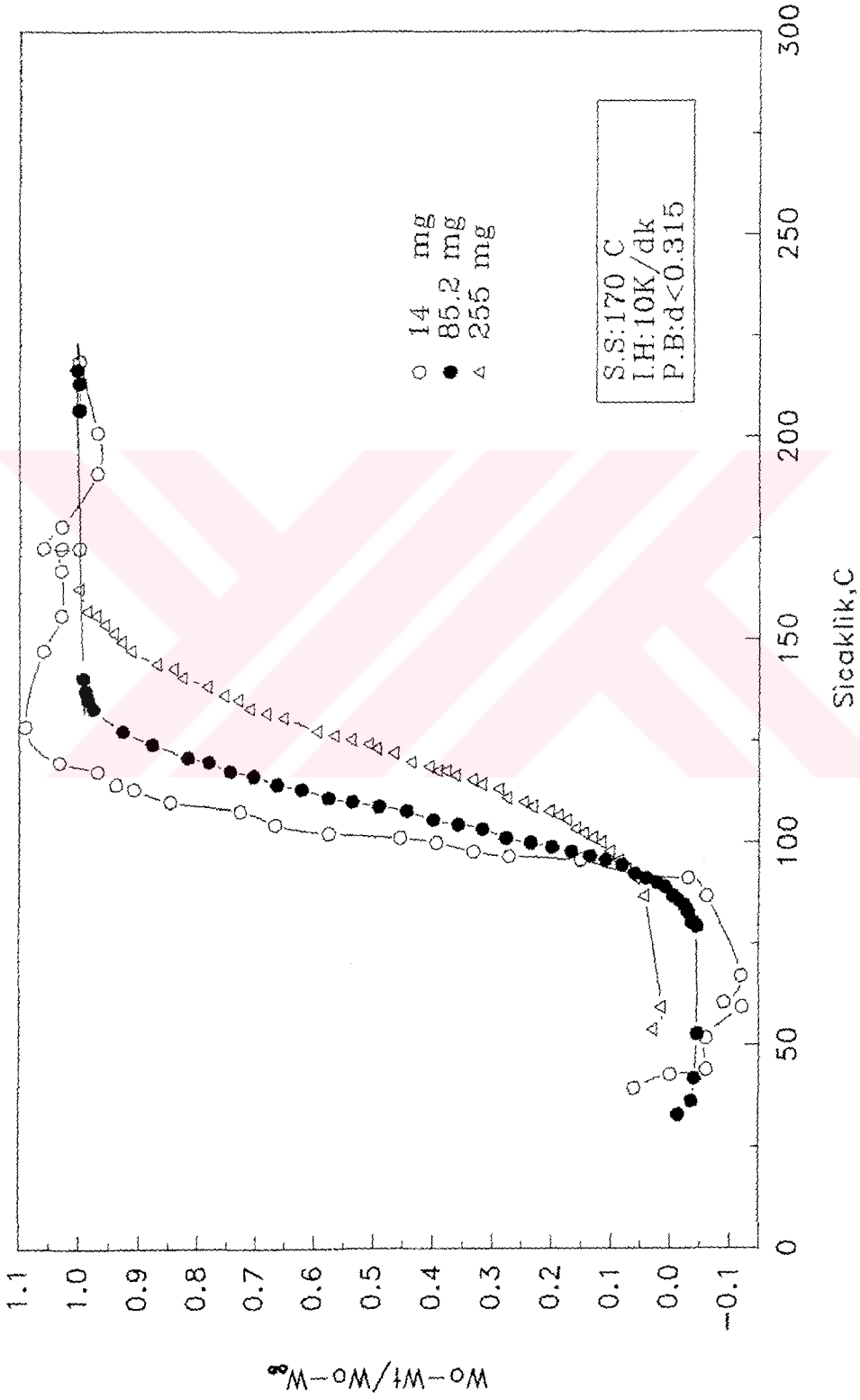
kinetik verileri elde edebilmek için reaksiyonun oldukça düşük ısıtma hızı olan 2 K/dk' da yürütülmesi gerekmektedir. Bu sıcaklıkta bile bir miktar ısı transfer direncinin etkisinin olması muhtemeldir.

#### 5.1.4. Numune Miktarının Etkisi

Numunede partiküller arasında ısı transferi ve difüzyon etkilerinin belirlenmesi için farklı numune ağırlıklarıyla deneyler yürütülmüştür. Bu deneylerle ilgili sonuçlar Şekil 5.8 ve 5.9' da sunulmuştur. Bu şekillerden de görüldüğü gibi numune ağırlığının artması bozunma hızını düşürmektedir. Bu sonuç ısıtma hızında olduğu gibi, taneler arası ısı ve kütle transferinin etkili olduğunu göstermektedir. Gerçek değerlere ulaşabilmek için düşük numune ağırlıkları ile çalışmak gerekmektedir. Ancak Şekil 5.8' den de görüldüğü üzere düşük numune ağırlığında, (14 mg) olması durumunda, TGA cihazında olan salınımlar nedeniyle ölçüm hatalarının çok fazla olduğu gözlenmiştir. 14 mg'la yapılan deneyde reaksiyon hızının fazla olduğu ve reaksiyonun 90 -110° C arasında gerçekleştiği belirlenmiştir. 255 mg da ise madde miktarı arttığından film direnci önem kazandığından reaksiyon hızı düşük olmakta ve sıcaklık aralığı 90 - 150° C dir. 14 mg ve 85 mg numune ile yapılan deneylerde çok büyük farklılıklar olmadığı dikkate alınarak en uygun numune ağırlığının 85 mg dolayında olduğuna karar verilmiştir.



Şekil 5.8. Tronanin Aktivasyonunda Numune Ağırlığının Etkisi



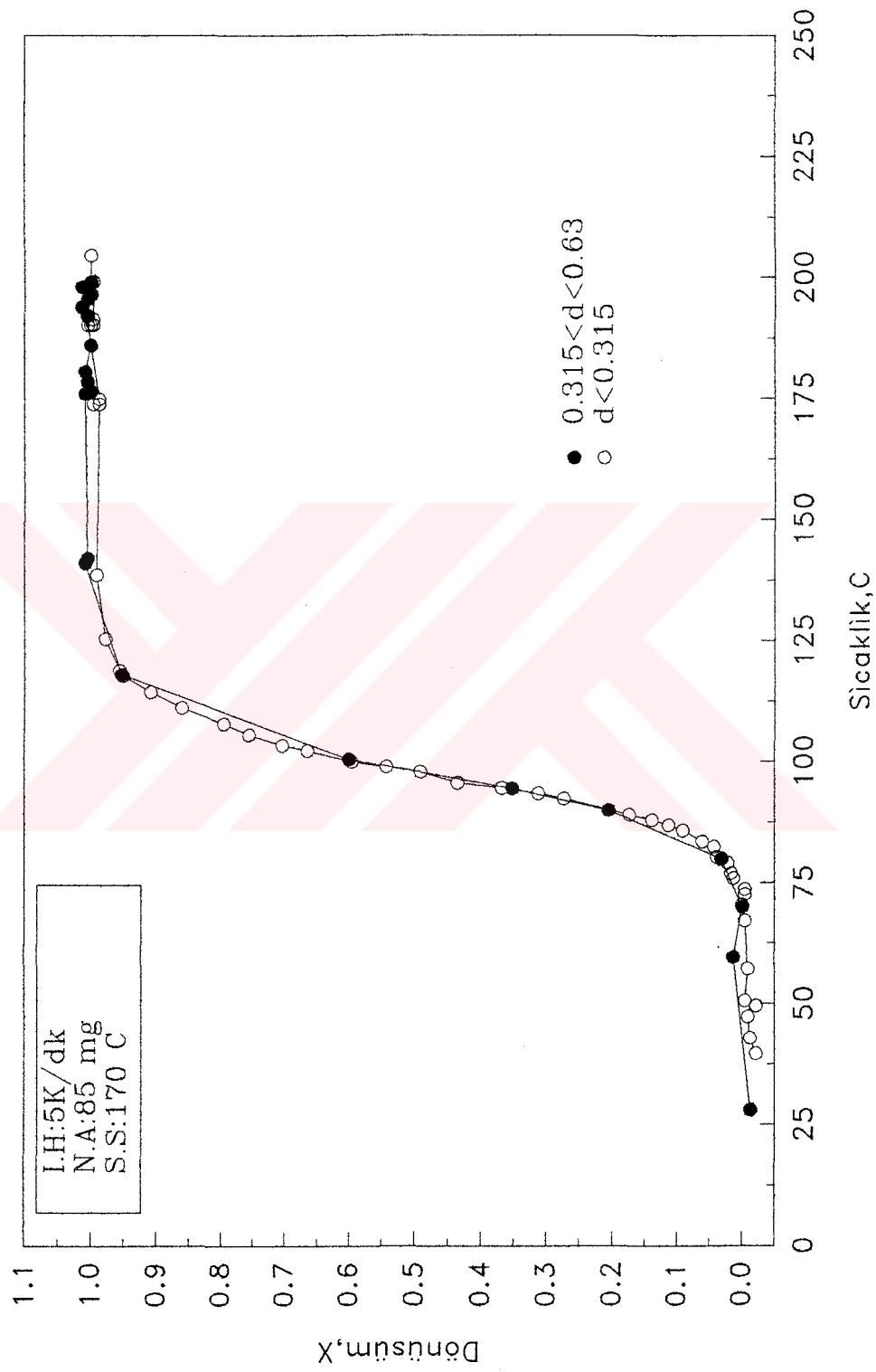
Şekil 5.9. Tronanın Aktivasyonunda Numune Ağırlığının Dönüşüme Etkisi

### 5.1.5. Tane İriliğinin Etkisi

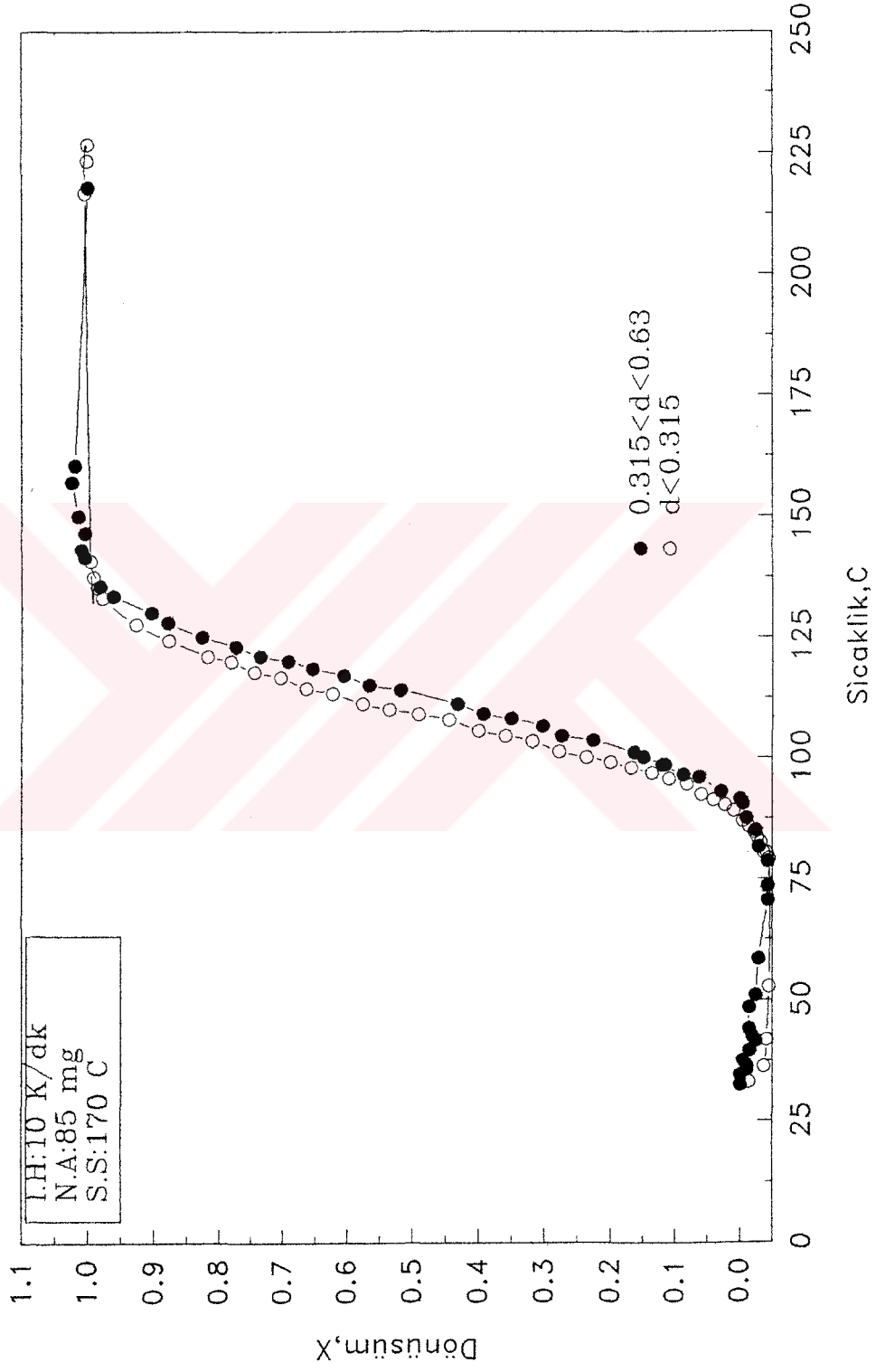
İki farklı tane iriliğinde, 12 lt/saat gaz akış hızında, 2, 5, 10, 20 K/dk ısıtma hızında yapılan deneylerde elde edilen dönüşüm - sıcaklık eğrileri Şekil 5.10, 5.11 ve 5.12 ' de verilmiştir. Şekillerden de görüldüğü gibi düşük ısıtma hızında tane iriliğinin bozunma kinetiği üzerine etkisi oldukça azdır. Tane iriliği küçüldükçe reaksiyon hızı az miktarda artmakta fakat bu etki diğer etkilere (ısıtma hızı, numune miktarı ve gaz akış hızı) göre oldukça düşüktür. Bu sonuç tane içindeki gözenek difüzyon direncinin önemli olmadığını göstermiştir. Düşük ısıtma hızlarında tane iriliğinden kaynaklanan bir etkinin olmadığı ancak ısıtma hızı arttıkça tane boyutunun ufalmasıyla reaksiyon hızının arttığı gözlenmiştir. Çok fazla bir fark elde edilmemesinin diğer bir sebebi de aktivasyon sırasında bir miktar parçalanmanın olmasıdır. Bu yüzden tane iriliğinin etkisi diğer parametrelere göre çok daha az gözlenmektedir.

### 5.1.6. Sabit Sıcaklıkta Aktivasyon

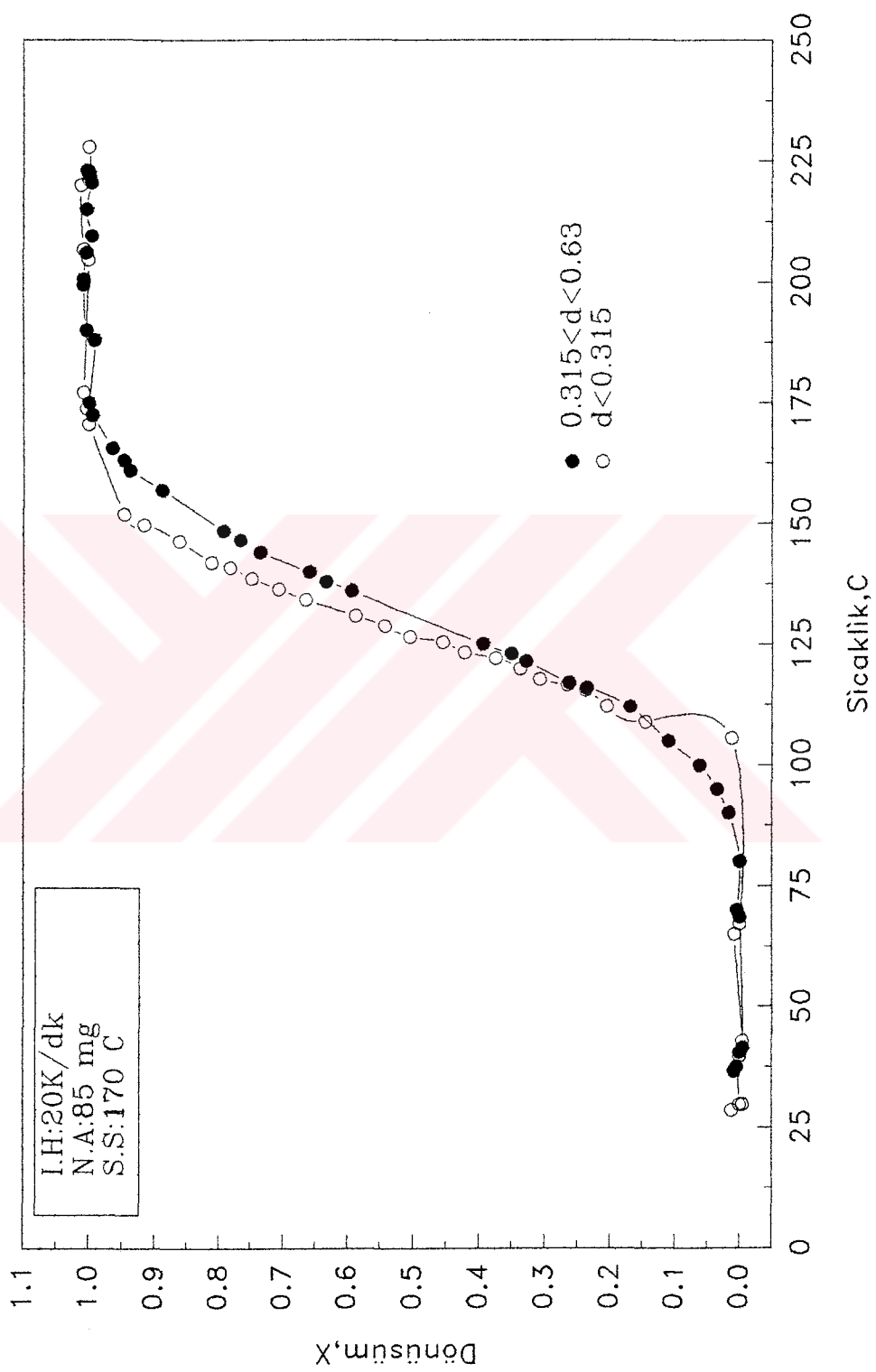
Bu bölümde önce istenilen bir sıcaklığa kadar tronanın ısıtıldığı ve daha sonra sıcaklığın sabit tutularak reaksiyonun tamamlandığı bir dizi deneyin sonuçları sunulmuştur. Bu deneylerde aktivasyon 90, 105, 125 °C lerde yapılmıştır. Isıtma hızı 10 K/dk alınarak numuneler ısıtıldıktan sonra numune sıcaklığı sabit tutularak yürütülen deney sonuçlarından elde edilen kinetik veriler Şekil 5.13' de verilmiştir. Şekilden de görüldüğü üzere sıcaklık arttıkça dönüşüm hızı artmakta ve daha kısa zamanda reaksiyon sona ermektedir. Gerçekte istenilen



Şekil 5.10. Tronanın Aktivasyonunda Tane Boyutunun Etkisi



Şekil 5.11. Tronanin Aktivasyonunda Tane Boyutunun Etkisi



Şekil 5.12. Tronanın Aktivasyonunda Tane Boyutunun Etkisi

sıcaklığa erişinceye kadar 105 ve 125° C de bozunma başlamaktadır. Bu amaçla, gerçekte sabit sıcaklık verileri elde edebilmek için sıcaklığın sabit kaldığı andan itibaren veriler alınıp yeniden düzenlenerek Şekil 5.14 elde edilmiştir. Bu grafikte  $t_1$ , termogravimetri cihazındaki sabit sıcaklığa gelme anını,  $X_1$  ise bu andaki dönüşüm oranını göstermektedir.

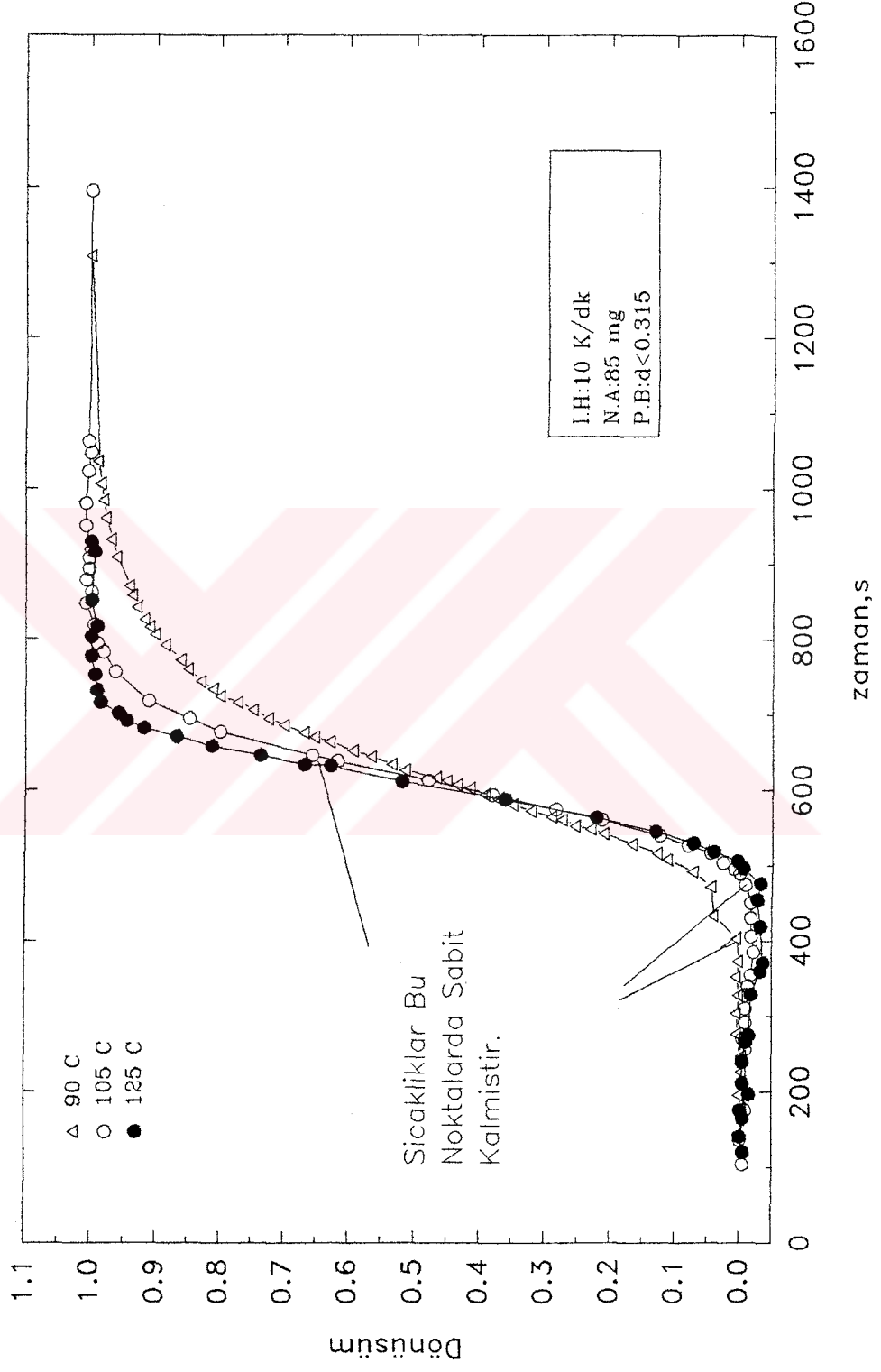
90° C de yürütülen deneyde 600. saniyeye kadar dönüşüm tamamlanamamıştır. Fakat 105° C de ise dönüşüm %100'e ulaşmıştır.  $X-X_1$  değeri sabit sıcaklıkta ulaşılan dönüşümü göstermektedir. 90° C sıcaklıkta  $X_1$  değeri 0.00395, 105° C de 0.0889 ve 125° C de ise bu değer 0.64'dür. Yani tronanın dönüşümü 125° C de 0.64 olduktan sonra sıcaklık sabit kalmıştır. Sıcaklık sabit kaldıktan sonra bu değerde dönüşüm %36, 105° C de ise %98'dir. 90° C de ise dönüşüm tamamlanamamıştır. Bu da gösterir ki, düşük sıcaklıklarda reaksiyon oldukça uzun sürmekte ve reaksiyon hızı yavaşlamaktadır.

## 5.2 Bozunma Reaksiyonunun Modellenmesi

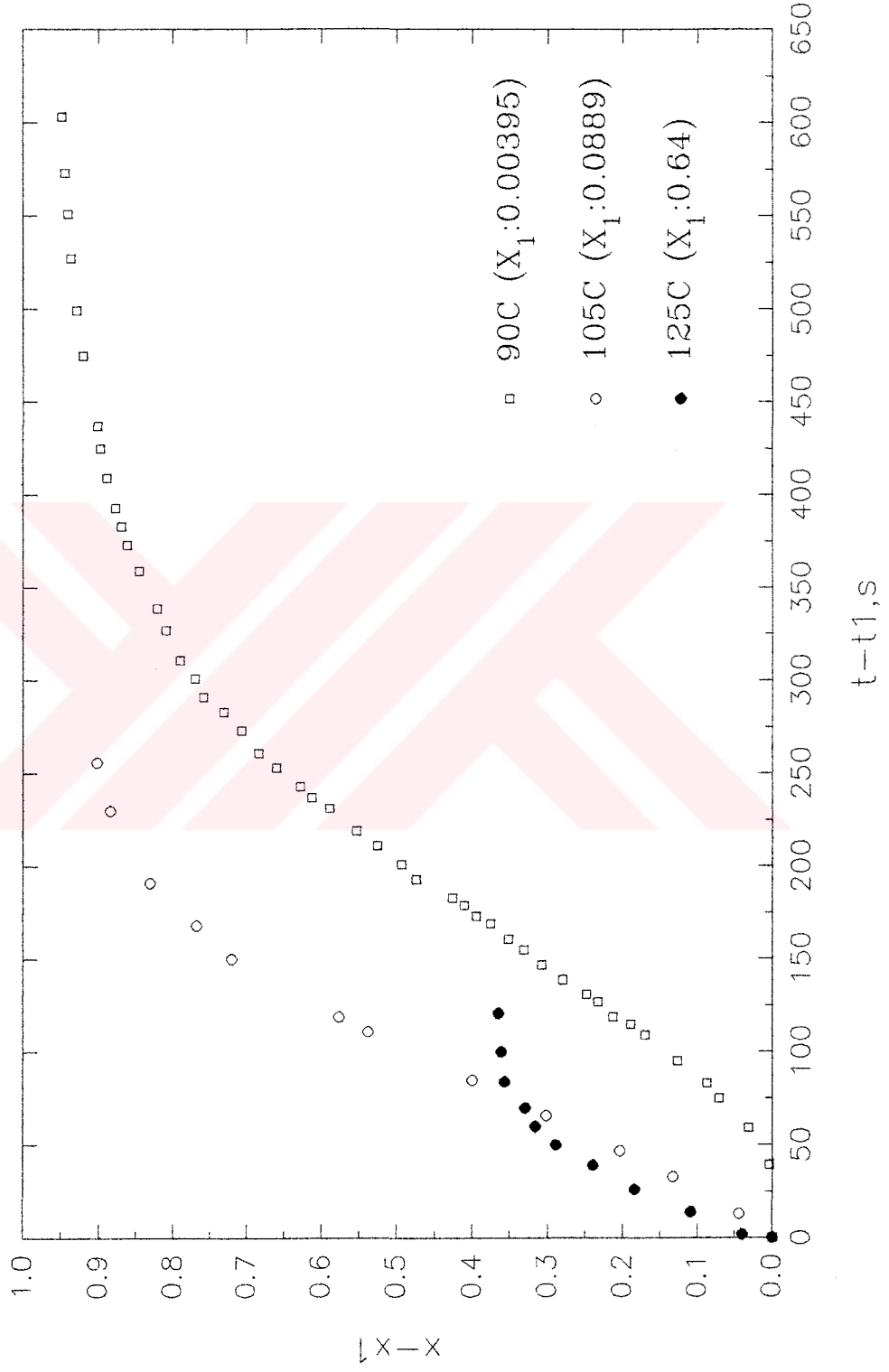
### 5.2.1. Değişken Sıcaklık Veri Analizi

#### 5.2.1.1. Birinci Mertebe Bozunum Modeli

Bu modelde, kütle transfer etkileri, yapısal değişiklikler, tane iriliğinin etkisi göz önüne alınmadan tronanın aktivasyonu verilerinin uyumu incelenmiştir. Wang Hu (1986) tarafından rapor edilen  $\text{NaHCO}_3$ 'ün bozunma reaksiyonu birinci



Şekil 5.13. Tronanın Sabit Sıcaklıkta Aktivasyonu



Şekil 5.14. Tronanın Sabit Sıcaklıkta Aktivasyonunda Dönüşümün Zamana Göre Değişimi

mertebeden bozunum modeli ile açıklanmıştır. Denklemin detaylı çözümü Bölüm 3.1 de sunulmuştur. Bu modele göre hız ifadesi Denklem 3.1 de verilmiştir.

Ancak analiz edilen veriler değişken sıcaklıkta elde edildiğinden TGA dan alınan dönüşüm zaman ve sıcaklık verilerinden diferansiyel yöntem kullanılarak farklı sıcaklıklardaki reaksiyon hız sabiti ısıtma hızı dikkate alınmadan hesaplanmış ve bu hız sabitlerinin Arrhenius bağıntısına uyup uymadığı incelenmiştir. Elde edilen k değerleri  $1/T$ 'ye karşılık grafiğe geçirilmiştir. (Şekil 5.15) . Elde edilen kinetik parametreler ve örnek hesaplama Ek.4.1 de sunulmuştur. Şekilden de görüldüğü üzere iki bölgeli bir doğrusal ilişki elde edilmiştir. Bu grafik sonucu eğimden  $105^{\circ}\text{C}$ 'nin üzerinde görünür aktivasyon enerjisi  $83.27 \text{ kJ/mol}$  olarak belirlenmiş ve frekans faktörü  $2.01 \cdot 10^{11} \text{ dk}^{-1}$  olarak,  $105^{\circ}$ 'nin altında ise bu değer  $108.56 \text{ kJ/mol}$  olarak bulunmuştur.

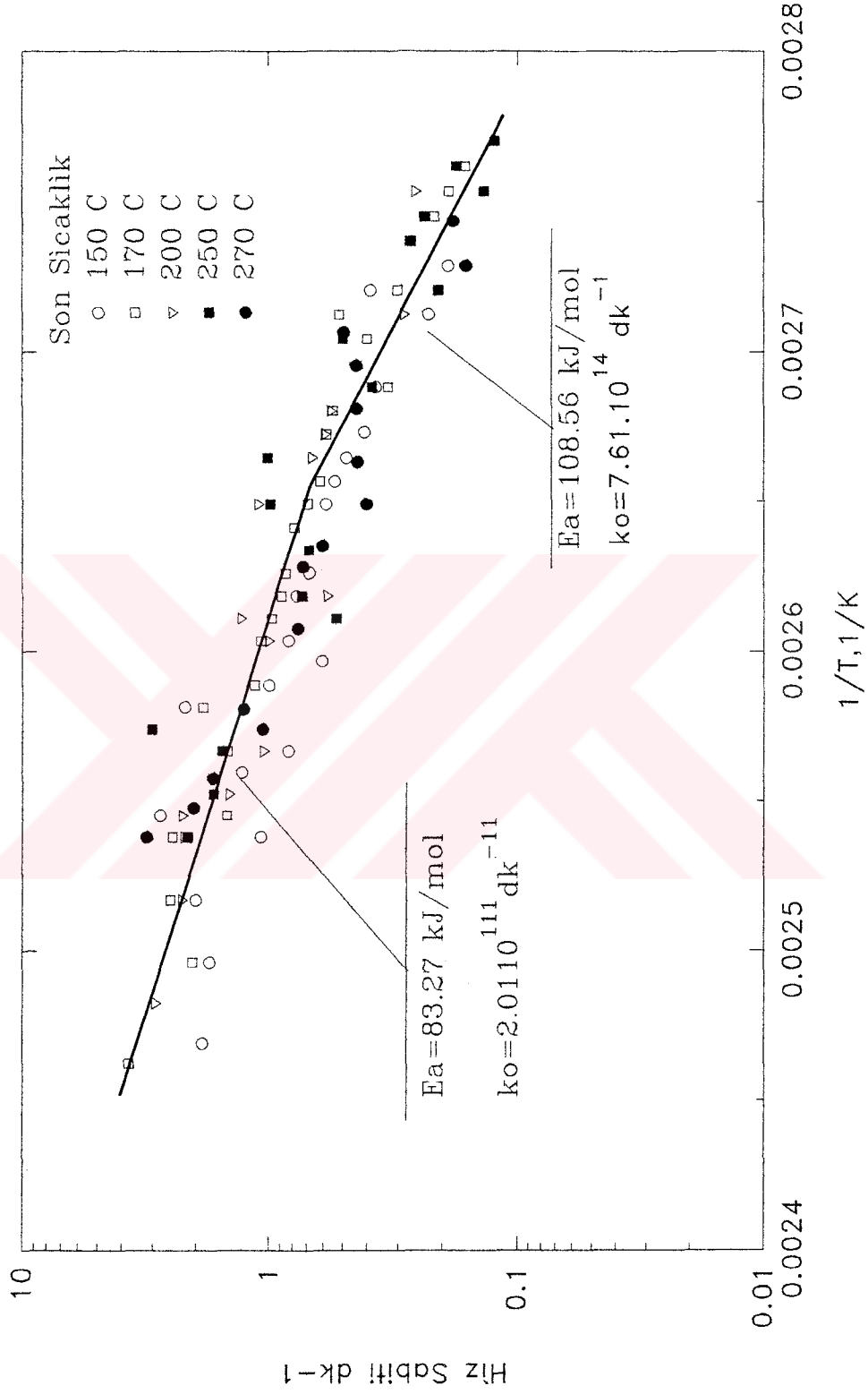
Aynı şekilde birinci mertebe bozunum modelinde ısıtma hızı dikkate alarak denklemde düzenleme yapıldığında Denklem 3.6 elde edilmiştir. Denklem (3.6) daha önce Bölüm 3.1.1 de belirtildiği gibi bir seri açılımıdır. Seri açılımında  $E_a/RT$  değeri üssel olarak ters mertebededir. Bu sebeple seri açılımının ilk iki terimi alınmıştır. Denklem  $E_a/RT$  değerinin 20'den büyük olması durumunda geçerli olmaktadır. Deneysel veriler de bunun doğruluğunu göstermektedir. Bu denklemde "a" ısıtma hızını göstermektedir. Denklem 3.6 da değişik son sıcaklıklardaki dönüşüm - sıcaklık verileri kullanılarak regrasyon tekniği ile görünür aktivasyon enerjisi,  $E_a$ , ve frekans faktörü,  $k_0$ , belirlenmiştir. Elde edilen bu değerlerden reaksiyon hız sabitleri,  $k$ , değerleri hesaplanarak  $1/T$  ye karşılık

grafiğe geçirilmiştir (Şekil 5.16). Elde edilen Arrhenius bağıntısı iki bölgeli doğrusal ilişki vermekte ve görünür aktivasyon enerjisi  $105^{\circ}\text{C}$ 'in altında  $110.22\text{ kJ/mol}$  ve üzerinde ise  $84.40\text{ kJ/mol}$  olarak belirlenmiştir.  $105^{\circ}\text{C}$ 'nin üzerinde elde edilen değer diğer yöntemle bulunan  $83.27\text{ kJ/mol}$  değeriyle oldukça yakındır. Elde edilen deneysel dönüşüm değerleri ile regrasyon sonucu belirlenen dönüşüm değerleri Ek.4.2 de verilmiştir. Ancak sistemde bir miktar ısı transferi etkilerinin olduğu belirlenmiştir.

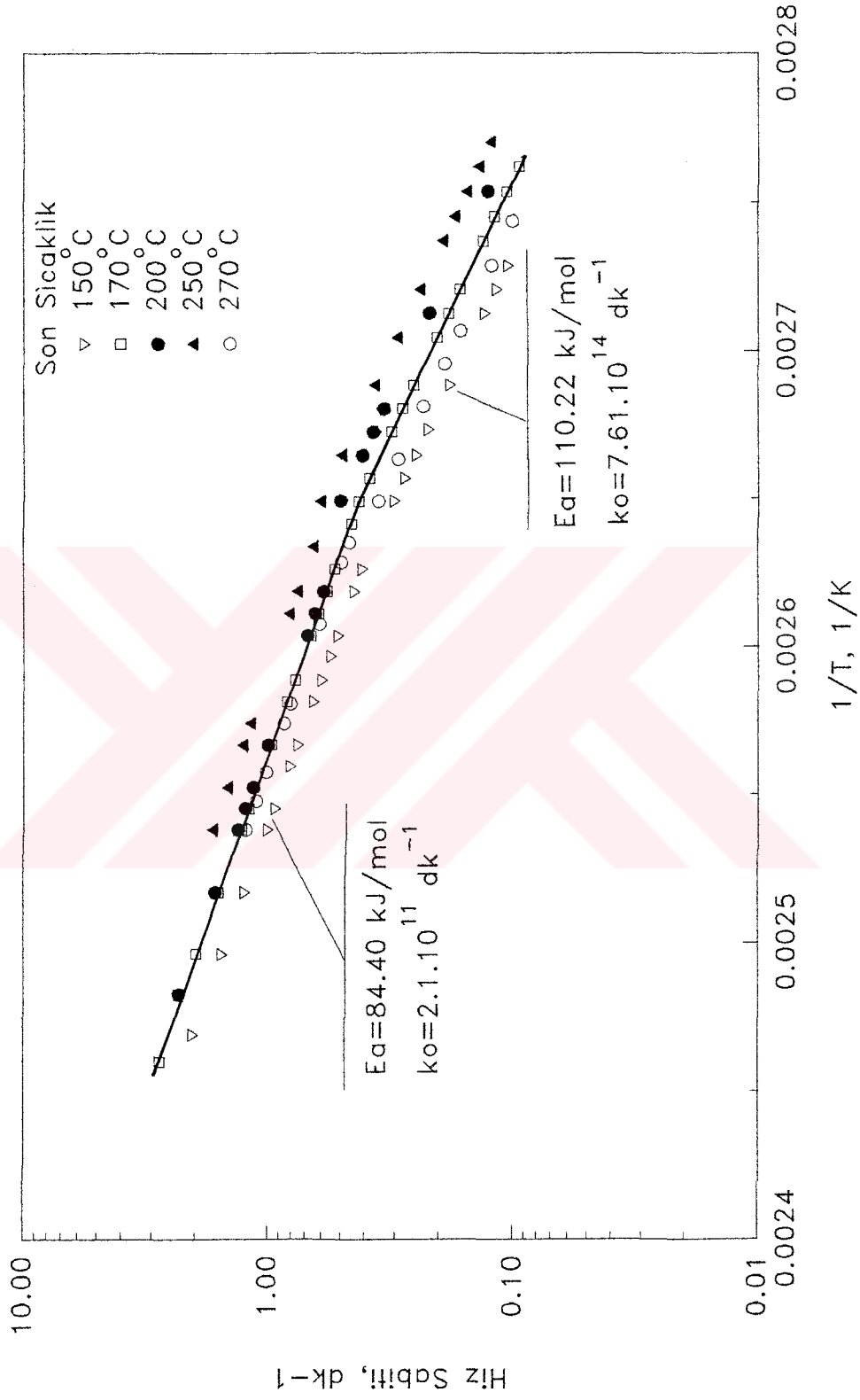
Daha önceki bölümde belirtildiği üzere ısıtma hızının etkileri incelendiğinde tanelerin dış yüzeyi ve içinde ısı transfer etkilerinin olduğu belirtilmişti. Bu sebeple ölçülen sıcaklık tanelerin gerçek sıcaklığından yüksek olabilmektedir. Aslında birinci mertebe model sonucunda tek bir doğrusal ilişki elde edilmesi beklenirken elde edilen iki bölgeli doğrusal ilişkinin sebebi düşük sıcaklıklarda kristal suyun ayrılmasının farklı bir aktivasyon enerjisinin olmasından kaynaklanabilmektedir.

#### 5.2.1.2. Büzülen Çekirdek Modeli

Bölüm 5.1. de TGA' dan elde edilen değişken sıcaklık verileri için yapısal değişiklikler de göz önüne alınarak çıkarılan denklemde sıcaklıkla beraber reaksiyon hız sabiti de değişmektedir. Bu modelde Bölüm 3.1.2' de belirtilen varsayımlar kullanılarak oluşturulan denkleme göre (Denklemler 3.16) elde edilen veriler regrasyon tekniği ile analiz edilmiş ve oluşturulan model eğrileri Şekil 5.17' de sunulmuştur.



Şekil 5.15. Birinci Mertebe Bozunum Modeline Göre Görünür Reaksiyon Hız Sabitinin Sıcaklıkla Değişimi



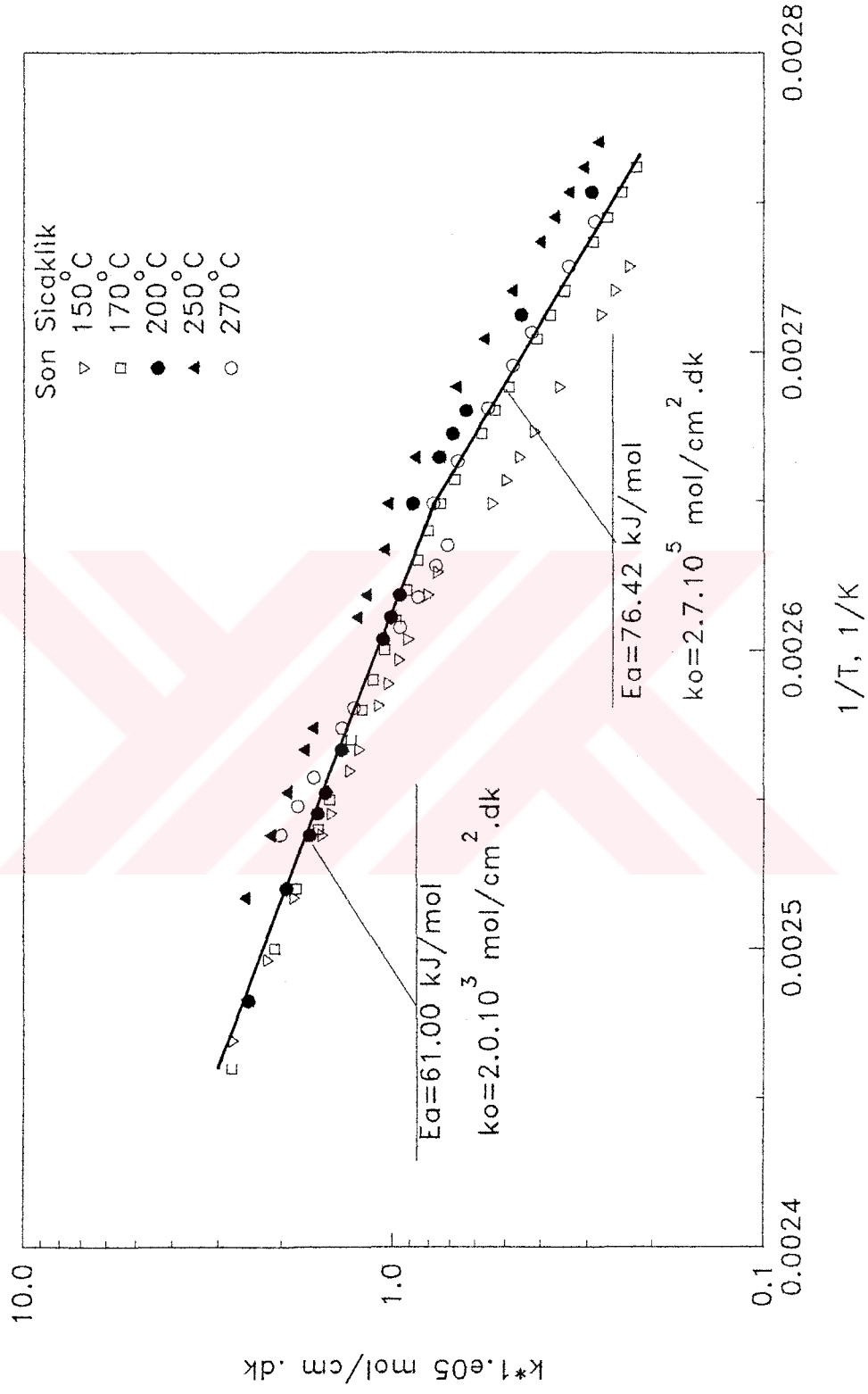
Şekil 5.16. Birinci Mertebe Bozunum Modelinde Isıtma Hızı Dikkate Alındığında Görünür Reaksiyon Hız Sabitinin Sıcaklıkla Değişimi

Şekilden de görüldüğü üzere birinci merteye bozunum modelindekinden daha belirgin bir iki bölgeli ilişki gözlenmektedir. I. bölge  $105^{\circ}\text{C}$  de son bulmaktadır. Bu sonuç da diğer yöntemde olduğu gibi bozunum reaksiyonunun  $105^{\circ}\text{C}$  nin üzerinde gerçekleştiğini göstermektedir. Her bir sıcaklıkta regradasyon sonucu elde edilen dönüşüm değerleri ve deneysel dönüşüm değerlerinin sıcaklıkla değişimi Ek 4.3 de sunulmuştur. Buna göre belirlenen görünür aktivasyon enerjisi  $61.00\text{ kJ/mol}$  olarak ve frekans faktörü de  $2.00.10^3\text{ mol/cm}^2.\text{dk}$  olarak belirlenmiştir.  $105^{\circ}\text{C}$  nin altında ise bu değer  $76.42\text{ kJ/mol}$  olarak belirlenmiştir.

Her iki yöntemle dayalı olarak bulunan değerler Çizelge 5.1 de sunulmuştur. Ayrıca literatürde bulunan değerler de Çizelge 5.2. de sunulmuştur. Her iki tablodaki değerler karşılaştırılacak olursa bu çalışmada kullanılan her iki yöntemle de bulunan aktivasyon enerjileri literatürle uyum sağlamaktadır.

Çizelge 5.1. Değişken Sıcaklık Veri Analizinde Kullanılan Modellerin Karşılaştırılması ( $T > 105^{\circ}\text{C}$  için)

Bozunma Modelleri		Değişken Sıcaklık Veri Analizi	
		$E_a$ kJ/mol	$k_0$
Birinci Merteye Hacimsel Bozunum Modeli	Isıtma Hızı Dikkate	83.27	$2.01.10^{11}\text{ dk}^{-1}$
	Alınmaksızın		
	Isıtma Hızı Dikkate	84.40	$2.01.10^{11}\text{ dk}^{-1}$
	Alınarak		
Büzülen Çekirdek Modeli		61.00	$2.06.10^3\text{ mol/cm}^2.\text{dk}$



Şekil 5.17. Büzülen Çekirdek Modeline Göre Görünür Reaksiyon Hız Sabitinin Sıcaklıkla Değişimi

Çizelge 5.2 Literatürde Elde Edilen Bozunma Reaksiyonunun Görünür Aktivasyon Enerjileri

Araştırmacı	Bozunum Modeli	$E_a$ , kJ/mol
Borchard ve Daniels(1957)	I.Mertebe	83.74 -100.5
Subraminian ve ark. (1972)	I.Mertebe	84 -96
Calistru ve Ifrim (1974)	I.Mertebe	34 - 64
Keener (1985)	Büzülen Çekirdek	85.8
Wanghu ve ark.(1986)	I.Mertebe	100.5
Uçar (1990)	I.Mertebe	65
Ünal (1994)	Büzülen Çekirdek	52;T<140°

Tablodaki değerlerde bazı farklılıkların olması ısıtma hızlarının farklı olmasından kaynaklanmaktadır. Ünal (1994) tarafından bulunan değer püskürtmeli kurutucuda bulunmuştur. Bu çalışmada elde edilen kinetik parametre değerleri literatürle oldukça iyi uyum sağlamaktadır. Ünal (1994) ve Uçar (1990) tarafından yapılan çalışmalarda elde edilen sonuçlarla da tutarlıdır. Bölüm 3.1<sup>2</sup>de ısıtma hızının etkileri incelendiğinde ısıtma hızının değişimi ile reaksiyon hızında da değişim olmakta ve ısıtma hızı azaldıkça reaksiyon çok daha kısa sürede olmakta ve daha düşük sıcaklıkta aktivasyon tamamlanmaktadır. Bu nedenle aktivasyon sırasında ısı transfer etkilerinin oldukça önemli olduğu model sonuçlarında da gözlenmiştir. Her iki modelde de 105° C' nin altında elde edilen aktivasyon enerjileri birbiri ile tutarlı olmaktadır. Bu da kristal suyun farklı bir aktivasyon enerjisine sahip olduğu savını doğrulamaktadır. Ancak yüksek sıcaklıklarda elde edilen değerlerde birinci mertebe modelde tane iriliğinin etkisi hiç göze alınmamış

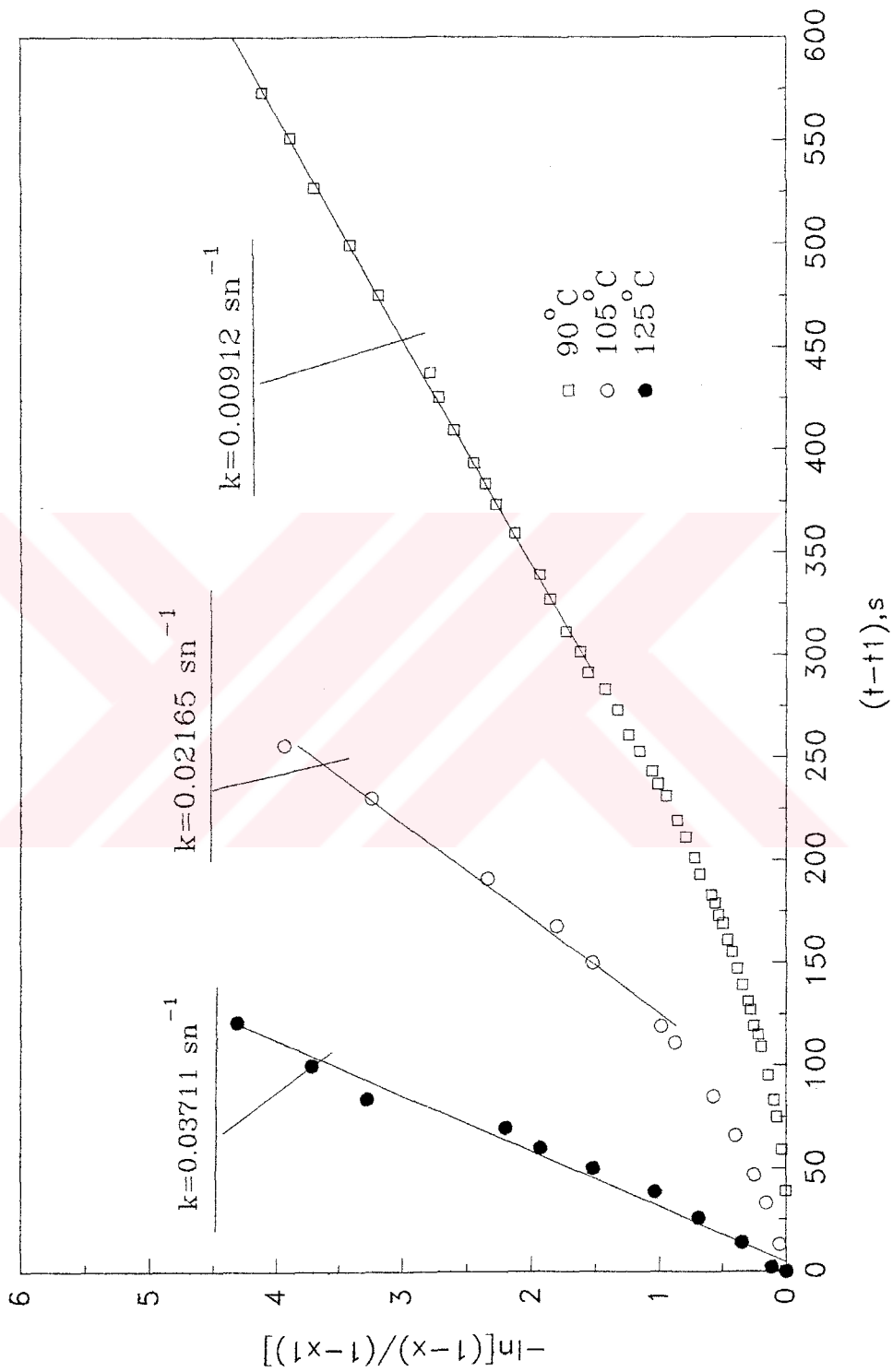
ve tanenin her noktasının aynı sıcaklıkta olduğu kabul edilmiştir. Büzülen çekirdek modelinde ise tane iriliği göz önüne alınarak modelleme çalışmaları yürütülmüştür. Bölüm 3.1 de belirtildiği üzere aktivasyon reaksiyonunda tane içinde özellikle yüksek sıcaklıklarda ve tane iriliği arttıkça ısı transfer etkilerinin oldukça önemli olduğu şeklindedir. Büzülen çekirdek modelinde tane iriliği de dikkate alındığı için bu model daha gerçekçi bir model olarak kabul edilebilir.

### 5.2.2. Sabit Sıcaklık Veri Analizi

#### 5.2.2.1. Birinci Mertebe Bozunum Modeli

TGA'da sabit sıcaklıkta 90, 105 ve 125°C de yapılan ve Şekil 5.11'de sunulan kinetik veriler birinci Mertebe Bozunum Modeline uygulanmıştır. Birinci Mertebe modelinin denklemi (Denklem 3.1) zamana karşılık integre edildiğinde ve elde edilen  $-\ln[(1-X)/(1-X_1)]$ ,  $(t-t_1)$ ' a karşılık grafiğe geçirildiğinde eğrilerin eğiminden k, hız sabiti bulunmuştur (Şekil 5.18). Bu şekilden de görüldüğü üzere düşük sıcaklıklarda reaksiyon başlangıcında doğrusallıktan sapma gözlenmekte ancak dönüşüm %50'e varduktan sonra lineer bir ilişki meydana gelmektedir. Bu sonuç birinci mertebe bozunum modelinin bu reaksiyon için çok geçerli olmadığını göstermektedir. Daha yüksek sıcaklıklarda ise doğrusal bir ilişki gözlenmektedir. Ayrıca sıcaklığın azalmasıyla reaksiyon hızının azaldığı ve böylece reaksiyon süresinin uzadığı şekilden de görülmektedir.

125°C de elde edilen doğrusal ilişki dönüşümün %64'ünden sorasına



Şekil 5.18. Tronanın Sabit Sıcaklıkta Aktivasyonunda Birinci Mertebe Modeline Göre Reaksiyon Hız Sabitinin Zamana Göre Değişimi

karşılık gelmektedir. Yani trona ,125° C'ye ısıtılıncaya kadar önce kristal suyunu atmış ve bir kısım NaHCO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 'a dönüşmüştür. Ancak diğer sıcaklıklarda ise sabit sıcaklığa vardığında henüz aktivasyon yeni başlamıştır. Tronanın büyük bir kısmını içinde bulunan kristal suyu oluşturmaktadır. Bu da suyun buharlaşmasını takiben sodyum bikarbonatın aktivasyonunu göstermektedir. 90 ve 105°C lerde sıcaklık sabit kaldıktan sonra da suyun buharlaşmasının devam ettiği Şekil 5.18' den gözlenmektedir. Bu sıcaklıklarda elde edilen hız sabitleri değişken sıcaklıktaki hız sabitleri ile karşılaştırıldığında tutarlı olmamaktadır. Değişken sıcaklık veri analizinden sıcaklıkların bölgelerine göre elde edilen E<sub>a</sub> ve k<sub>o</sub> değerleri kullanılarak hesaplanan hız sabiti değerleri strasıyla 0.209, 0.625 1/dk olarak belirlendiği halde sabit sıcaklık veri sonuçları bu değerlerin yaklaşık iki katı gibidir. 90 ve 105°C lerde sabit sıcaklıkta yürütülen bozunum reaksiyonu sonucu reaksiyon hız sabiti değerleri sırasıyla 0.547, 1.299 1/dk olarak belirlenmiştir. Ancak 125°C de doğrusal bir ilişki elde edilmiştir. Bu sıcaklıkta her iki veri analizinden elde edilen hız sabiti değerleri birbiri ile tutarlı olmaktadır. Bu değerler Çizelge 5.3' de sunulmaktadır.

Çizelge 5.3. Tronanın Aktivasyonunda Kullanılan Birinci Mertebe Bozunum

Modeline Göre Reaksiyon Hız Sabiti Değerleri

Sıcaklık (°C)	Reaksiyon Hız Sabiti, k, dk <sup>-1</sup>	
	Sabit Sıcaklık	Değişken Sıcaklık
125	2.22	2.37

Birinci mertebe modeline göre sabit sıcaklıkta elde edilen sonuçlar reaksiyonun aktivasyon enerjisinin iki bölgeden olduğunu göstermektedir. Daha önce sabit

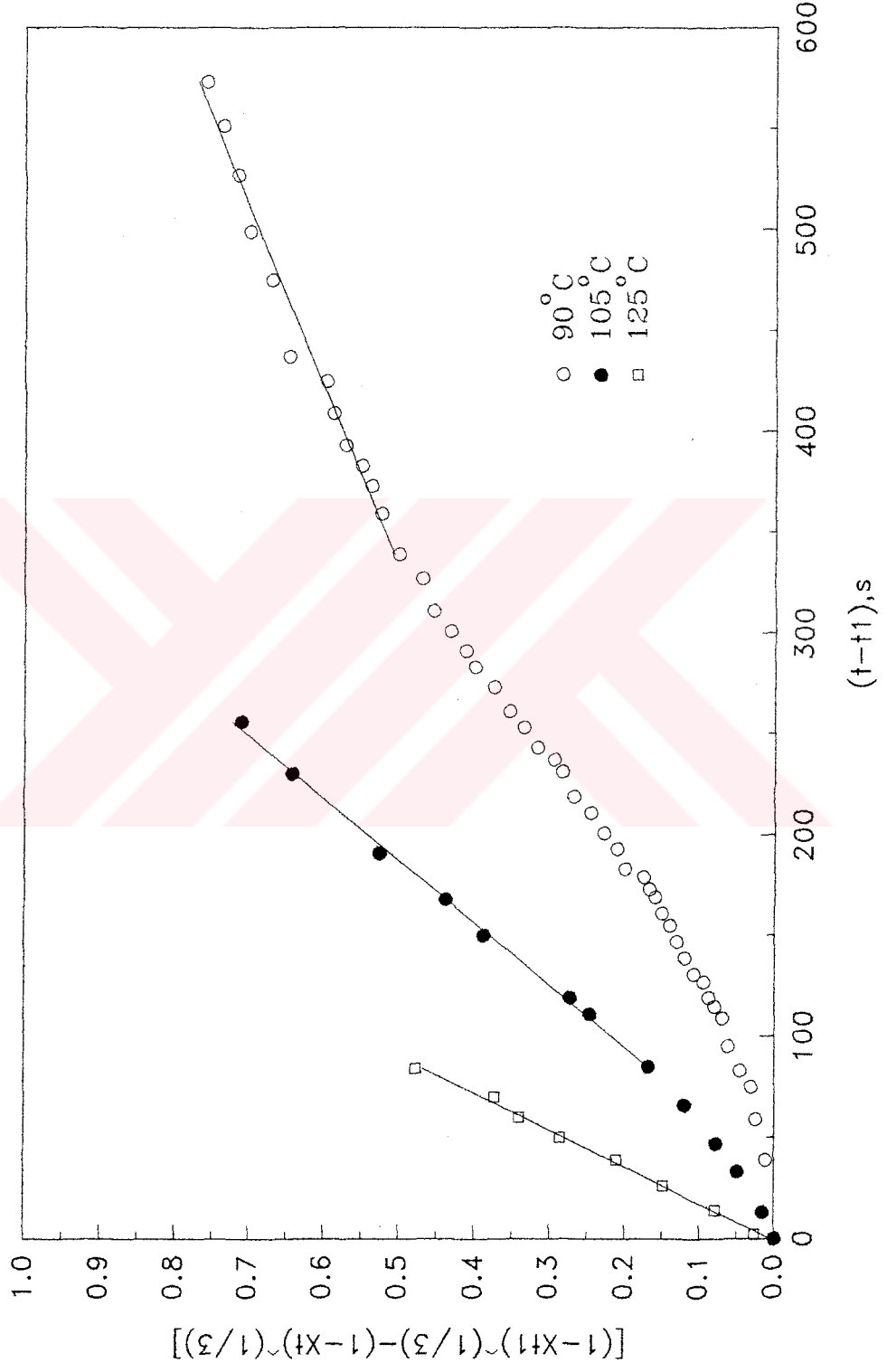
sıcaklıkta yürütülen çalışmalarda birinci merteye kullanılmış ve ikili bir ilişkinin olduğu gözlenmiştir (Ünal, 1994). Bu da tronanın aktivasyonunda iki reaksiyonun olduğunu, öncelikle içerdiği kristal suyunu attıktan sonra aktivasyon işleminin olduğunu göstermiştir.

#### 5.2.2.2. Büzülen Çekirdek Modeli

Termogravimetri cihazında 90, 105, 125°C lerde elde edilen kinetik veriler bu bölümde büzülen çekirdek modeline göre analiz edilmiştir. Bölüm 3.1.2 de sunulan Denklem (3.14) zamana göre integre edildiğinde aşağıdaki ifade elde edilir.

$$t - t_1 = \frac{\rho_A r_s}{2 M_A k_1} [(1 - X_{t1})^{1/3} - (1 - X_t)^{1/3}] \quad (5.1)$$

Bu üç sıcaklık için  $[(1 - X_{t1})^{1/3} - (1 - X_t)^{1/3}]$  bağıntısı,  $(t - t_1)$ 'e karşılık grafiğe geçirildiğinde Şekil 5.19 elde edilmiştir. Daha önce birinci merteye bozunum modelinde belirtildiği gibi düşük sıcaklıklarda lineer ilişki gözlenememiştir. Bunun da sebebi bu sıcaklıklarda aktivasyonun daha henüz başlaması ve kristal suyunun atana değin lineerlikten sapmasıdır. 90 ve 105°C lerde sıcaklık sabit kaldıktan sonra da suyun buharlaşmasının devam ettiği Şekil 5.19' den gözlenmektedir. Bu sıcaklıklarda elde edilen hız sabitleri değişken sıcaklıktaki hız sabitleri ile karşılaştırıldığında tutarlı olmamaktadır. Değişken sıcaklık veri analizinden sıcaklıkların bölgelerine göre elde edilen  $E_a$  ve  $k_0$  değerleri kullanılarak hesaplanan hız sabiti değerleri sırasıyla  $2.71-7.43 \cdot 10^{-6}$  mol/cm<sup>2</sup>.dk olarak belirlendiği halde



Şekil 5.19. Tronanın Sabit Sıcaklıkta Aktivasyonunda Büzülen Çekirdek Modeli  
Reaksiyon Hız Sabitinin Zamana Göre Değişimi

sabit sıcaklık veri sonuçları için bu değerler  $0.0402-0.492 \cdot 10^{-5}$  mol/cm<sup>2</sup>.dk olarak belirlenmiştir. Ancak 125°C de doğrusal bir ilişki elde edilmiştir. Bu sıcaklıkta her iki veri analizinden elde edilen hız sabiti değerleri birbiri ile tutarlı olmaktadır. Bu değerler Çizelge 5.4. de sunulmuştur. Aynı tabloda daha önce değişken veri analizinden elde edilen görünür aktivasyon enerjisi ve frekans faktörüne bağlı olarak hız sabiti de hesaplanarak sunulmuştur.

Çizelge 5.4. Tronanın Aktivasyonunda Kullanılan Büzülen Çekirdek Modeline Göre Reaksiyon Hız Sabiti Değerleri

Sıcaklık (°C)	Reaksiyon Hız Sabiti, $k \cdot 10^5$ , mol/cm <sup>2</sup> dk	
	Sabit Sıcaklık	Değişken Sıcaklık
125	1.42	1.97

Her iki modelle elde edilen 125°C için elde edilen değerler (Çizelge5.4) birbirleri ile tutarlıdır. Şekil 5.18 de reaksiyon sabit sıcaklıkta olmasına rağmen lineer bir ilişki gözlenmemiştir. Bu sonuçta birinci mertebeye bozunum modelinin aktivasyon reaksiyonu için geçerli olmadığını göstermiştir. Büzülen çekirdek modeline göre elde edilen sonuçlarda sabit ve değişken sıcaklık reaksiyon hız sabitleri birbiri ile tutarlıdır. 90° ve 105°C de her iki değerinde sapma görülmekte bu da değişken sıcaklıkta bu değerinde daha aktivasyonun başlamadığı belirlenmiştir.

Bütün bu çalışmalar sonucunda trona - aktif soda bozunum reaksiyonunu en iyi tanımlayan model büzülen çekirdek modelidir. Reaksiyon üzerinde tane iriliğinden kaynaklanan tanalar arası ve tane içindeki ısı transfer etkileri bu

modelde daha belirgin gözlenmektedir. Ayrıca hem sabit hem de değişken sıcaklık verilerinin analizi sonucu elde edilen reaksiyon hız sabitleri çok daha tutarlıdır.

### 5.3. Trona -SO<sub>2</sub> Reaksiyonu Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Termogravimetri cihazında tronanın SO<sub>2</sub> tutma kapasitesini ve reaksiyon mekanizmasını belirlemek amacıyla değişik sıcaklıklarda ve tronayı değişik şekillerde aktifleştirerek deneyler yürütülmüştür. Bu deneylerde taşıyıcı gaz olarak N<sub>2</sub>, He ve hava kullanılmıştır. Azot ve helyum ile ürünün tamamının Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> olması sağlanmıştır. Hava ile ise üründe hem sodyum sülfid hem de sodyum sülfat olması sağlanmıştır.

Trona öncelikle üç farklı şekilde aktifleştirilmiş ve daha sonra farklı sıcaklıklarda SO<sub>2</sub> ile reaksiyona tabii tutulmuştur. Bu bölümde bu üç değişik şekildeki reaksiyon sonucu elde edilen deneysel verilerin değerlendirilmesi yapılmıştır. Sistem parametrelerinin, sıcaklığın, reaksiyon süresinin etkisi incelenmiştir.

#### 5.3.1. Aktif Soda - SO<sub>2</sub> Reaksiyonu ile İlgili Termogravimetrik Deneyler

Bölüm 4.2.2'de belirtildiği gibi termogravimetrik sistemde tronadan iki farklı şekilde aktif soda elde edilmiştir. Hazırlanan yöntemlerden ilkinde, tronadan %10'luk trona çözeltisi hazırlanarak püskürtmeli kurutucuda kurutulmuş ve aktifleştirilmiştir (metin içerisinde aktif soda olarak yer alacaktır). Diğerinde ise

katı trona termogravimetri cihazında aktifleştirilmiştir (metin içerisinde aktif trona olarak yer alacaktır). Her iki türde elde edilen aktif soda daha sonra SO<sub>2</sub> ile aktivasyon sıcaklığında reaksiyona tabii tutulmuştur.

Püskürtmeli kurutucuda 200° C de %10 luk trona çözeltisinden elde edilen aktif soda kullanılarak sisteme SO<sub>2</sub> verilmeden önce üzerinden azot gazı geçirilerek reaksiyon sıcaklığına kadar 10 K/dk ısıtma hızı ile aktifleşmeyen NaHCO<sub>3</sub> ' ın Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 'a dönüşümü tamamlanmıştır. Daha sonra üzerinden içinde %0.35 SO<sub>2</sub> bulunan gaz karışımı geçirilmiş ve reaksiyon sabit sıcaklıkta yürütülmüştür. Bu deneyler sonucunda TGA da ağırlık değişimi - zaman eğrileri elde edilmiştir. Elde edilen bu verilerden sodyum sülfite dönüşüm - zaman eğrileri elde edilmiştir.

Aktif trona - SO<sub>2</sub> reaksiyonu çalışmaları 220° C' de ve püskürtmeli kurutucuda elde edilen aktif soda ile aynı şartlarda azot ortamında yürütülmüştür. Trona önce reaksiyon sıcaklığına kadar aktive edilmiş ve sonra sisteme gönderilen %0.35 SO<sub>2</sub> içeren gaz karışımı elde edilen aktif soda ile reaksiyona girmiştir. TGA' dan elde edilen verilerden dönüşüm - zaman eğrisi oluşturulmuş örnek hesaplama ve dönüşüm ve zaman verileri Ek 5.1' de verilmiştir. Dönüşüm tanımı Denklem 5.3' de ifade edildiği gibi belirlenmiştir.

Her hangi bir andaki numunenin ağırlığı  $W_t$  ise:

$$W_t = W_{Na_2CO_3} + W_{Na_2SO_3} \quad (5.2)$$

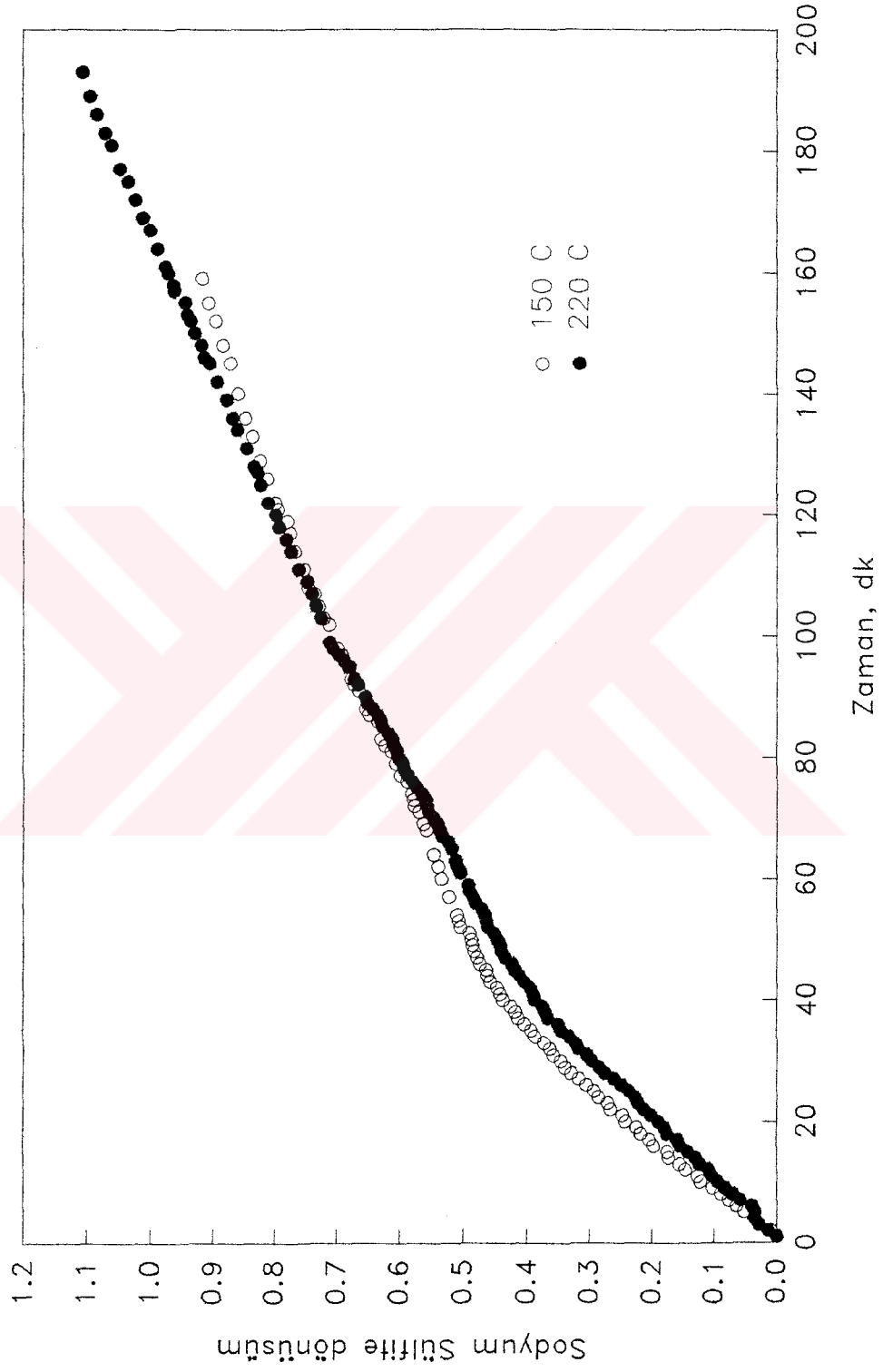
şeklindedir. Denklem dönüşüm cinsinden düzenlendiğinde aşağıdaki şekli alır.

$$W_t = N_o (1 - X_A) M_{Na_2CO_3} + N_o X_A M_{Na_2SO_3}$$

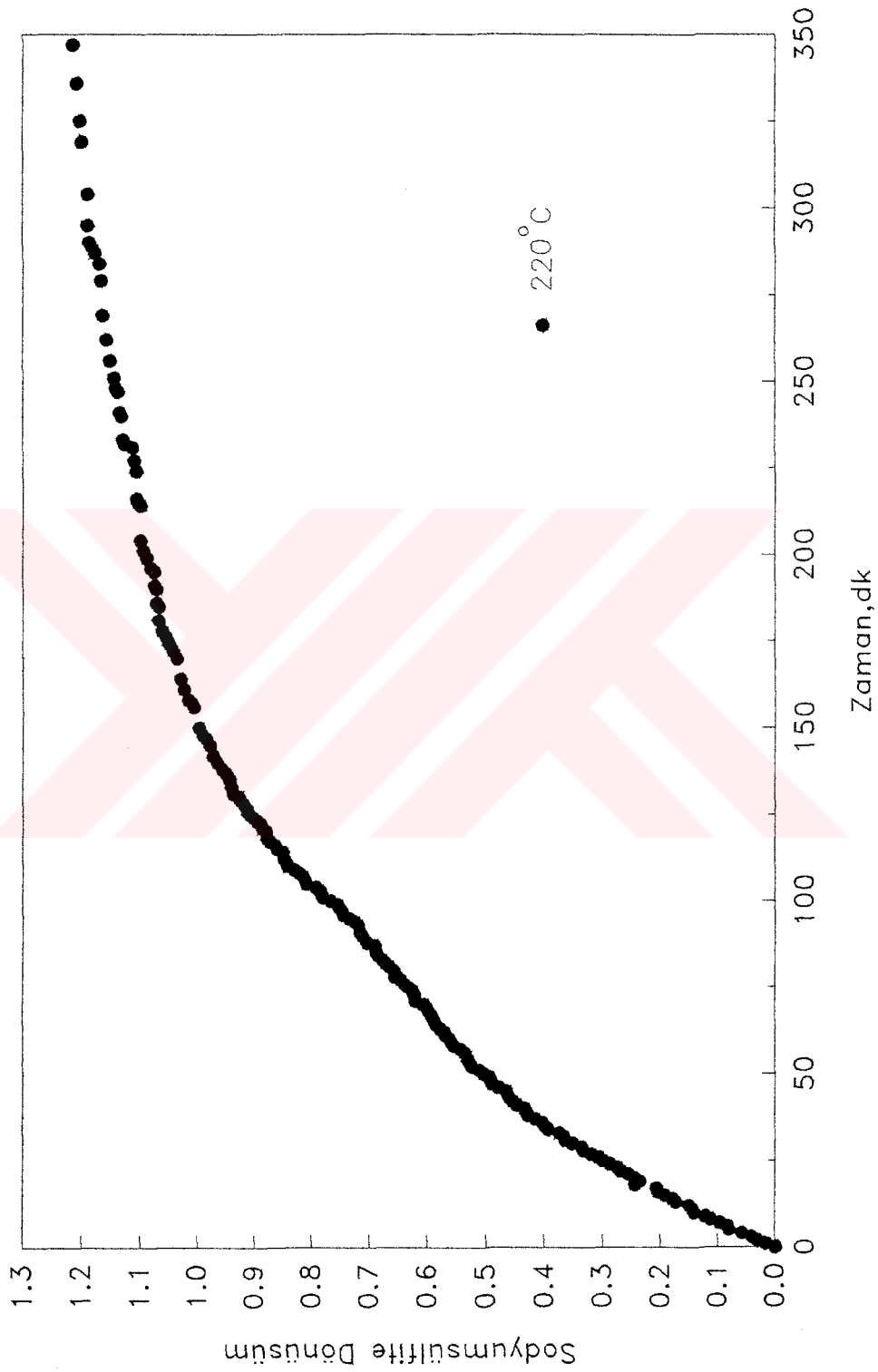
$$X_A = \frac{W_t - W_o}{W_o} \frac{1}{\left(\frac{M_{Na_2SO_3}}{M_{Na_2CO_3}} - 1\right)} \quad (5.3)$$

Burada  $N_o$ , aktifleştirilmiş sodanın mol sayısıdır.

Aktif soda ve aktif tronanın  $SO_2$  ile reaksiyonlarının farklı reaksiyon sıcaklıklarında tipik birer örneği sırasıyla Şekil 5.20 ve 5.21'de verilmiştir. Her iki şeklin en önemli sonucu her ikisinde de 200 dk reaksiyon süresi sonunda sodyum sülfite dönüşümün %100' ün üzerine çıkmasıdır. Şekil 5.20'de görüldüğü üzere dönüşüm değeri %60 olduğunda reaksiyon hızında değişiklik olmaktadır. Aktif trona -  $SO_2$  reaksiyonunda da benzer sonuç elde edilmiştir (Şekil 5.21). Şekilden de görüldüğü gibi reaksiyon hızı ilk başlarda hızlı fakat belli bir süreden sonra dönüşümün 0.6 olduğu durumda reaksiyon hızı azalmakta sonra tekrar artmaktadır. Reaksiyon süresi 200 dakika olduğunda ise dönüşüm % 100'ü geçmektedir. Bu da reaksiyon bittiği halde ürünün  $SO_2$  tutmaya devam ettiğini ve ürün  $Na_2SO_3$  'ün  $SO_2$  adsorbladığını göstermektedir. Bu sonuç daha önce yürütülen çalışmalarda da gözlenmiştir. Ayrıca %60 dönüşüme ulaşıldığında reaksiyon mekanizmasında bir değişim olabileceği sonucuna varılmıştır. Bu tür değişim Kimura (1986)' nın çalışmasında  $Na_2CO_3$ - $SO_2$  reaksiyon mekanizmasının tanımlanmasında da göz önüne alınmış ve mekanizma iki paralel reaksiyonun gerçekleşmesi şeklinde açıklanmıştır. Bu değişikliğin Şekil 5.20'den de görüldüğü gibi düşük sıcaklıklarda daha belirgin olduğu gözlenmiştir.



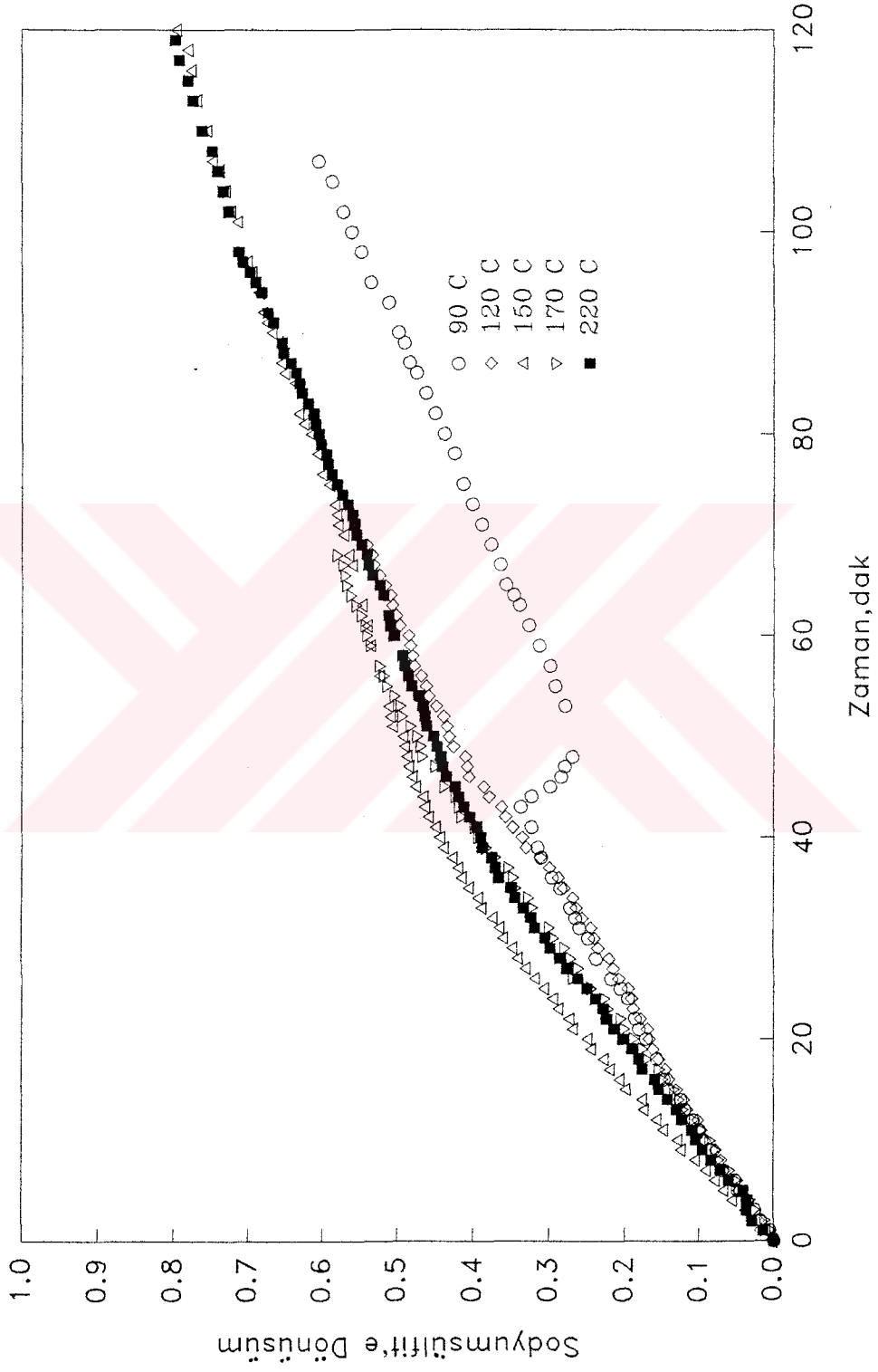
Şekil 5.20. Aktif Soda - SO<sub>2</sub> Reaksiyonunda Sodyum Sülfite Dönüşümün Zamana Göre Değişimi (Taşıyıcı gaz;Helyum, %SO<sub>2</sub> :0.35, 90 mg)



Şekil 5.21. Aktif Trona-SO<sub>2</sub> Reaksiyonunda Sodyum Sülfite Dönüşümün Zamana Göre Değişimi (Taşıyıcı gaz;Helyum, %SO<sub>2</sub> :0.35, 90 mg)

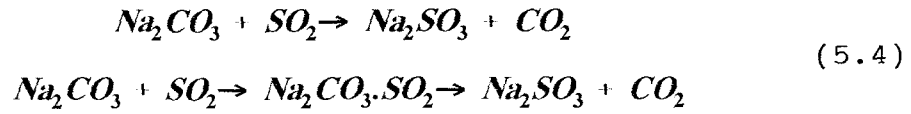
Farklı reaksiyon sıcaklıklarda yapılan deneylerden elde edilen dönüşüm zaman eğrileri Şekil 5.22 'de verilmiştir. Şekilden de görüldüğü üzere 120 dakika reaksiyon süresi sonunda dönüşüm yaklaşık %80 olmaktadır. Reaksiyon sıcaklığı arttıkça (150°C 'ye kadar) öncelikle başlangıçtaki reaksiyon hızı artmakta fakat daha sonra reaksiyon hızı yavaşlamaktadır. Bunun nedeni de daha önceki çalışmalarda belirtildiği gibi sıcaklığın 150°C' nin üzerinde artması ile sodanın aktif yüzeyinin azalması ve bu yüzden SO<sub>2</sub> ye karşı reaktivitesinin azalmasıdır (Ağca, 1981; Doğu, 1984). Daha önceki reaksiyon eğrilerinde de (Şekil 5.20) düşük sıcaklıklarda reaksiyon mekanizmasında bir değişimin olduğu belirtilmiştir. Bu durum özellikle 90° C 'de oldukça belirgindir. Dönüşüm %35 e kadar artmakta fakat daha sonra bir azalma gösterip tekrar artmaktadır. Bu artış özellikle reaksiyon süresi uzun tutulduğunda dönüşüm %100'ün üzerine çıktığı halde devam etmektedir. Bu da düşük sıcaklıklarda reaktanın tümünün ürüne dönüşümünü takiben ürün Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>'ün SO<sub>2</sub>'yi adsorplanması şeklinde açıklanabilir. Düşük sıcaklıklarda yüzey reaksiyonu yerine Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>'ün SO<sub>2</sub>'i adsorpladığı, bu sıcaklıklarda elde edilen eğrilerin başlangıçta çok hızlı bir dönüşüm artışına neden olduğu belirlenmiştir. Belli bir oranda SO<sub>2</sub> adsorplandıktan sonra yüzey reaksiyonu gerçekleşmekte ve CO<sub>2</sub> açığa çıkmaktadır. Sıcaklığın artması ile adsorpsiyon azalmakta ve yüksek sıcaklıklarda böyle bir değişim gözlenmemektedir.

Elde edilen sonuçlara göre aşağıdaki mekanizma belirlenmiştir. Bu mekanizma iki paralel reaksiyonun birlikte yürümesi ile olmaktadır. Bunlar aşağıda gösterildiği gibi, ilki direkt reaksiyon, ikincisi ise öncelikle SO<sub>2</sub>'nin Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> üzerinde adsorpsiyonu sonra CO<sub>2</sub>'nin desorpsiyonu şeklinde olabileceği üzerinde

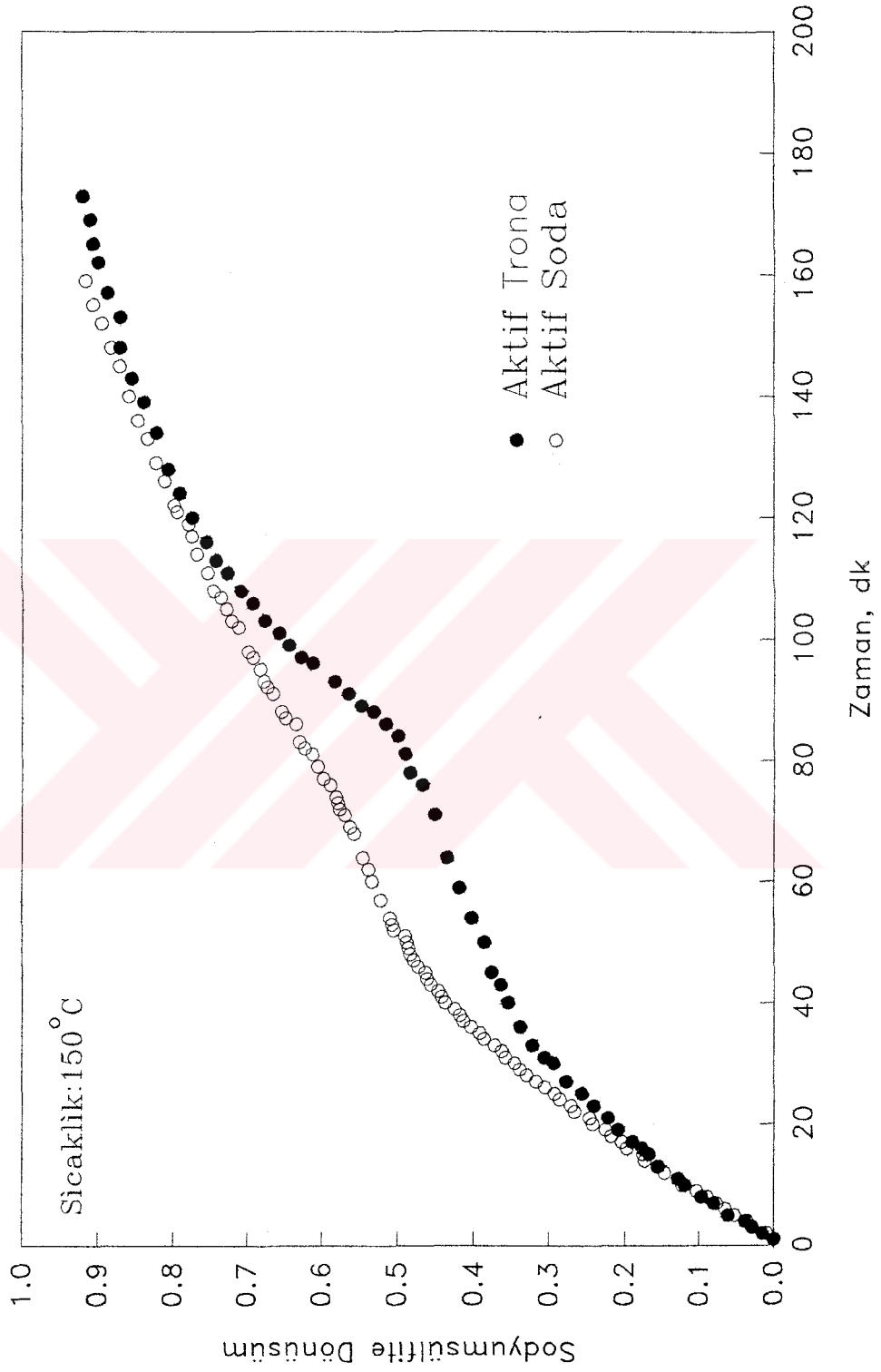


Şekil 5.22. Değişik Sıcaklıklarda Aktif Trona-SO<sub>2</sub> Reaksiyonunda Sodyum Sülfite Dönüşümün Zamana Göre Değişimi (Taşıyıcı gaz; Helyum, %SO<sub>2</sub>:0.35)

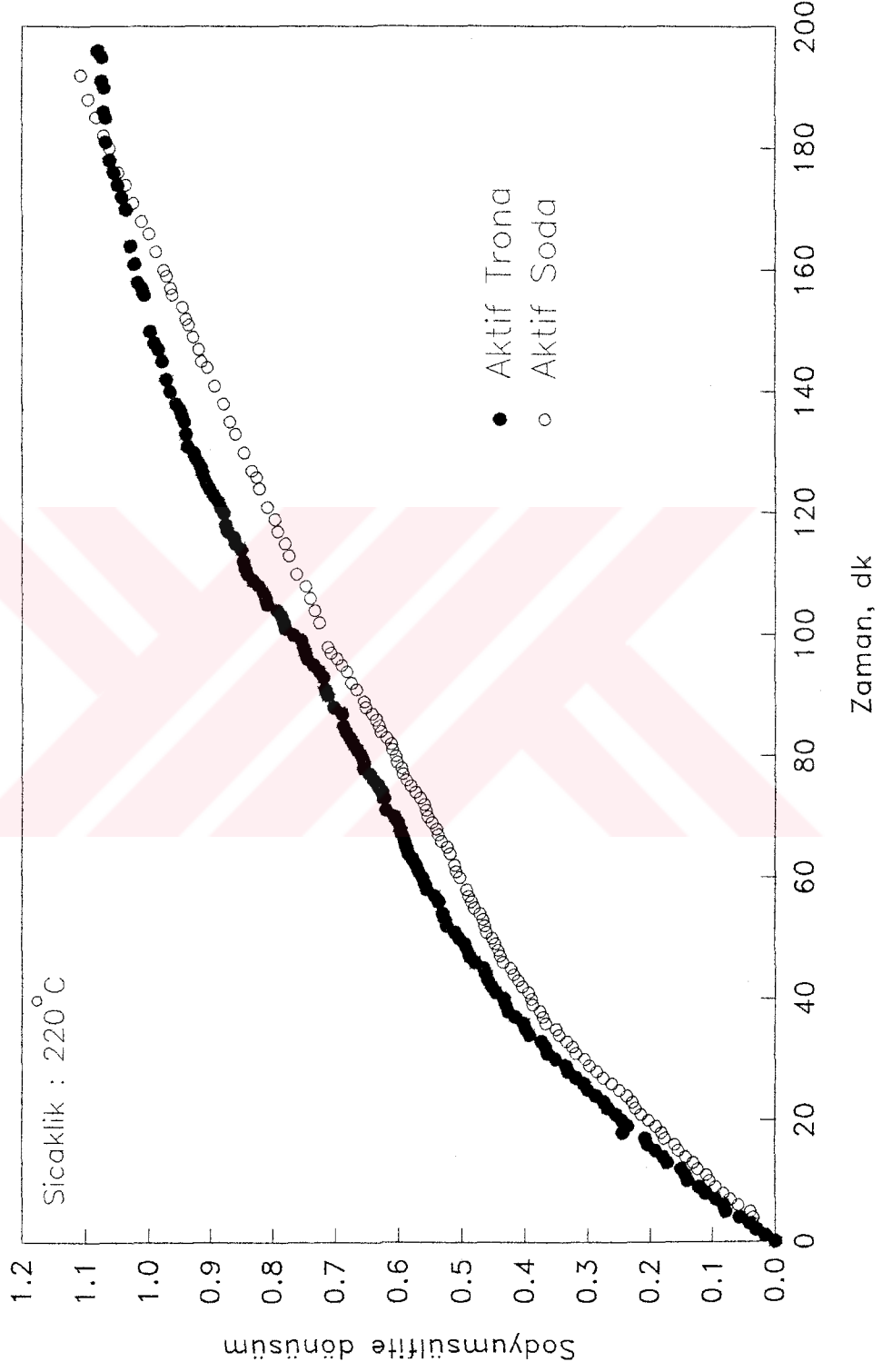
durulmuştur. Literatürde de Kimura (1987) ve Doğu ve arkadaşları (1986) tarafından bu adsorpsiyon mekanizması tartışılmış hatta adsorpsiyon denge sabiti değerleri rapor edilmiştir.



Aktif soda ve trona - SO<sub>2</sub> reaksiyonları her iki sıcaklık için sodyum sülfite dönüşüm - zaman eğrileri Şekil 5.23 ve 5.24'de karşılaştırılmıştır. 150° C' de direkt tronanın aktifleştirilmesi sonucu elde edilen aktif tronanın reaksiyon hızının başlangıçta püskürtmeli kurutucudan elde edilen aktif sodaninkine aynı (yaklaşık %20 dönüşüme kadar), fakat daha sonra hızın azaldığı gözlenmiştir. %50 dönüşümden sonra ise tekrar arttığı görülmektedir. Tronadaki bu hız değişikliğinin sebebi mekanizmadaki değişikliğin olmasıdır. Fakat aktif sodada bu değişiklik belirgin olarak gözlenmemiştir. Reaksiyon süresinin sonunda her ikisi de aynı dönüşüme ulaşmıştır. Bu farklılık aktif sodanın hazırlama yönteminin farklı olmasından kaynaklanmakta ve elde edilen sodanın gözenek yapısındaki ve aktif yüzey alanındaki değişiklikler paralel reaksiyonlardan (Denklemler 5.4) birinin daha belirgin olmasına neden olduğu düşünülebilir. Ayrıca hazırlama yönteminin SO<sub>2</sub> tutma reaksiyonunda önemli olduğunu göstermiştir. Yüksek sıcaklıkta mekanizmada herhangi bir değişim gözlenmemiştir. Bu da yüksek sıcaklıkta daha önce belirtilen Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> üzerine SO<sub>2</sub> adsorblamasının gerçekleşmediği sonucunu vermiştir.



Şekil 5.23. Aktif Soda ve Aktif Tronanın Sodyum Sülfite Dönüşümün Zamana Göre Değişimi (Taşıyıcı gaz; Helyum, %SO<sub>2</sub>:0.35)



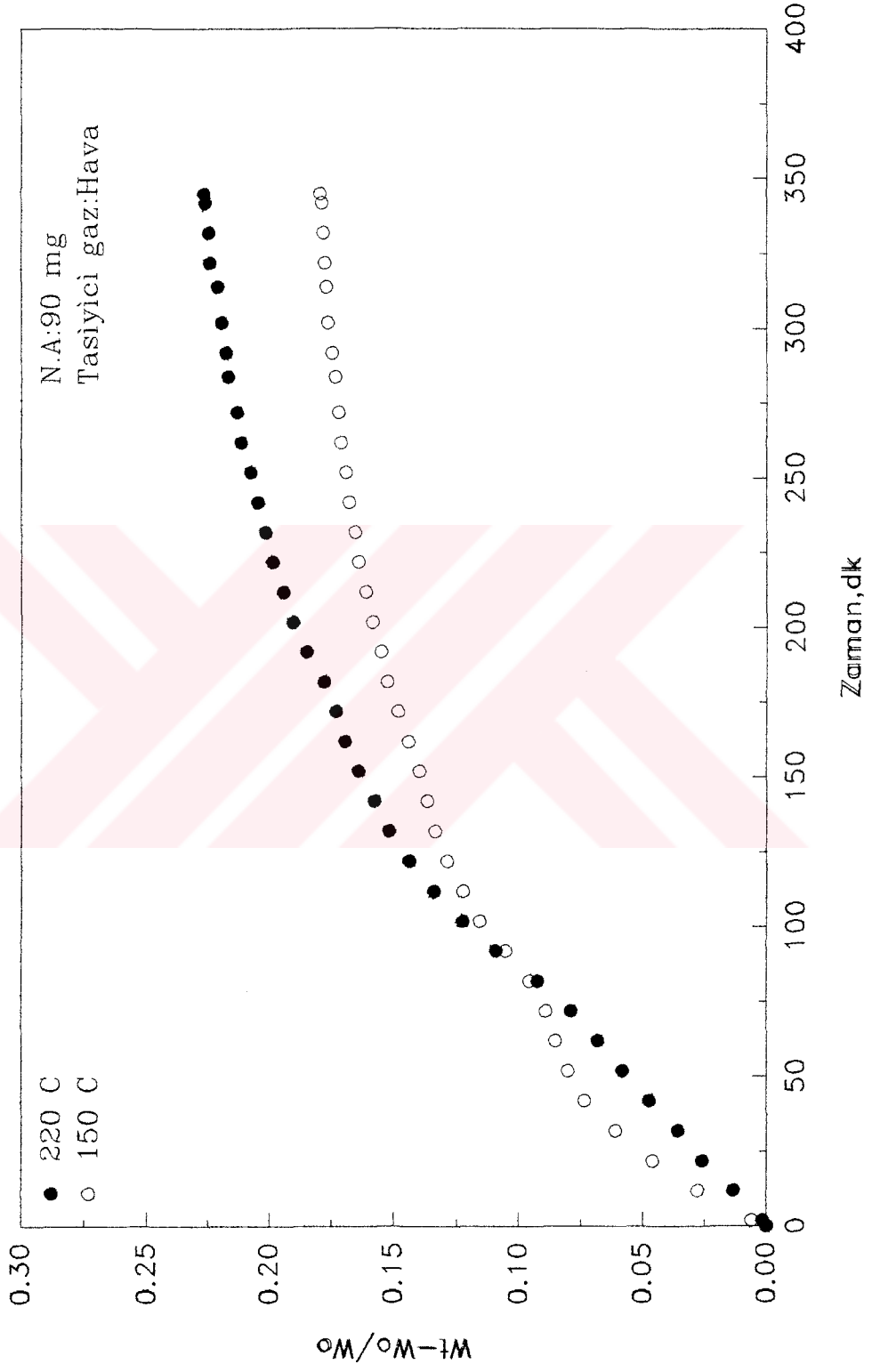
Şekil 5.24. Aktif Soda ve Aktif Tronanın Sodyum Sülfite Dönüşümün Zamana Göre Değişimi (Taşıyıcı gaz; Helyum, %SO<sub>2</sub>:0.35)

### 5.3.1.1 Trona - SO<sub>2</sub> Reaksiyonunda Havanın Etkisi

Trona-SO<sub>2</sub> reaksiyonu aynı sıcaklıklarda üründeki Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> / Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oranını belirlemek amacıyla tronanın üzerinden hava geçirilerek deneyler yürütülmüştür. Bu deneylerde trona önce reaksiyon sıcaklığına kadar aktive edilmiş daha sonra üzerinden içinde %0.35 SO<sub>2</sub> bulunan hava geçirilerek O<sub>2</sub>' nin reaksiyon üzerinde etkisi araştırılmıştır. O<sub>2</sub>' nin etkisi sıcaklık ve numune ağırlığı gibi parametreler ile birlikte incelenmiştir. Fazla miktarlarla çalışarak üründe oluşan Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> / Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oranı belirlenmiş ve buna göre reaksiyon mekanizması ile ilgili bilgiler elde edilmiştir.

Hava ile yapılan deneylerde trona -SO<sub>2</sub> reaksiyonunda sıcaklığın etkisinin olduğu daha önce yapılan çalışmalarda belirlenmişti. Literatürde O<sub>2</sub>' nin 160° C den daha yüksek sıcaklıklarda aktif olarak Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>'ü, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'a oksitlendiği belirlenmiştir. (Uçar 1990, Ağca 1981). Bu amaçla hem ürün oranını belirlemek için farklı iki numune ağırlığında hem de sıcaklığın etkisini görmek amacıyla her iki sıcaklıkta deneyler yürütülmüştür.

Hava ortamında trona-SO<sub>2</sub> reaksiyonunda sıcaklığın etkisi şekil 5.25'de araştırılmıştır. Şekil 5.25' da 90 mg numune ile reaksiyon gerçekleştirilmiştir. 150° C' de başlangıçta reaksiyon hızı oldukça fazla , fakat 50. dakikadan sonra yavaşlamaktadır. 75. dakikadan sonra ise tekrar artış gözlenmektedir ve bu artış başlangıçtaki hıza oranla daha düşüktür. Buna nazaran 220° C' de ağırlık oranındaki değişim lineer olarak %20 oranına kadar düzgün bir şekilde artmakta

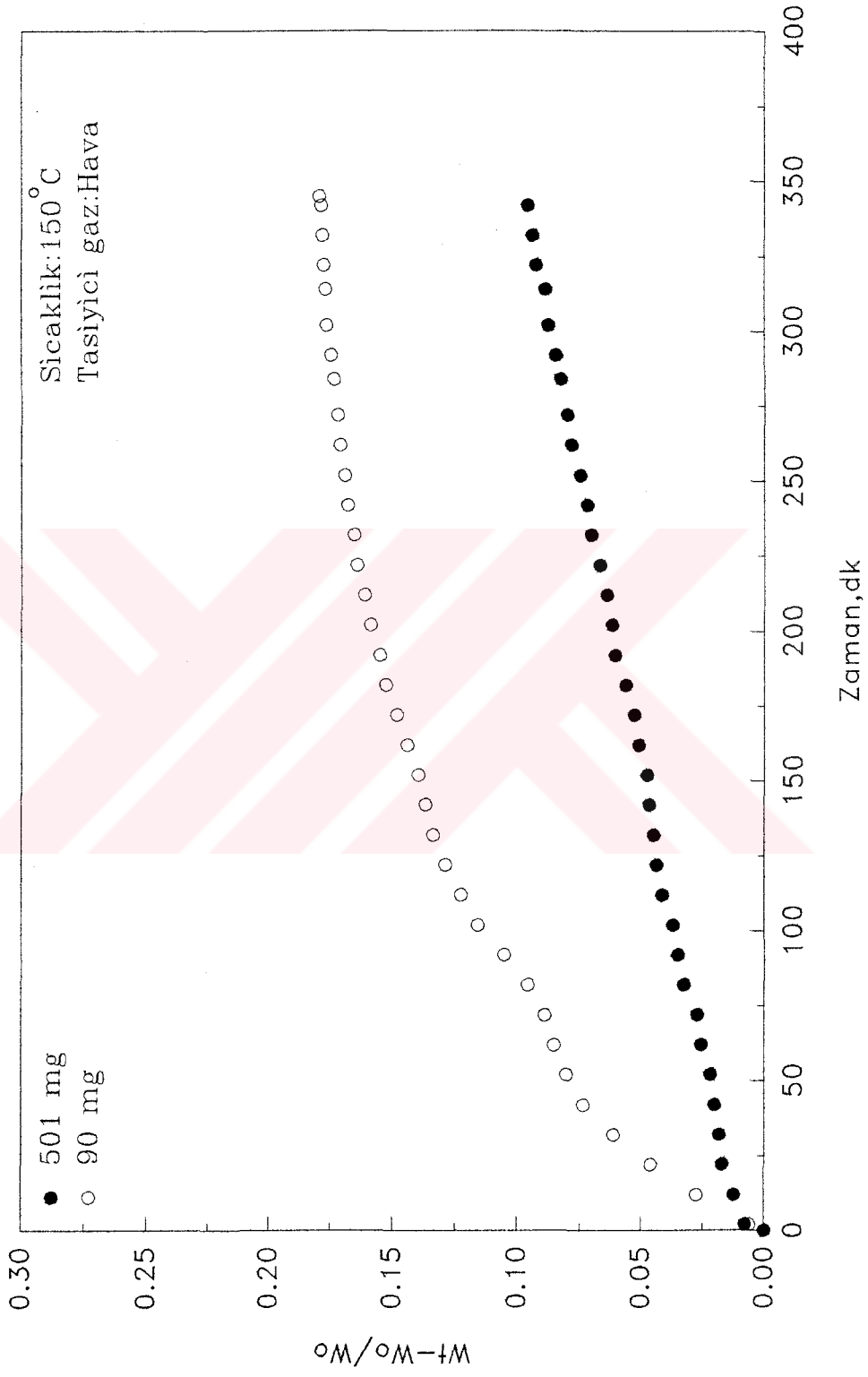


Şekil 5.25. Aktif Trona-SO<sub>2</sub> Reaksiyonunda Reaksiyon Sıcaklığı İle Ağırlık Değişimi Oranının Zamana Göre Değişimi

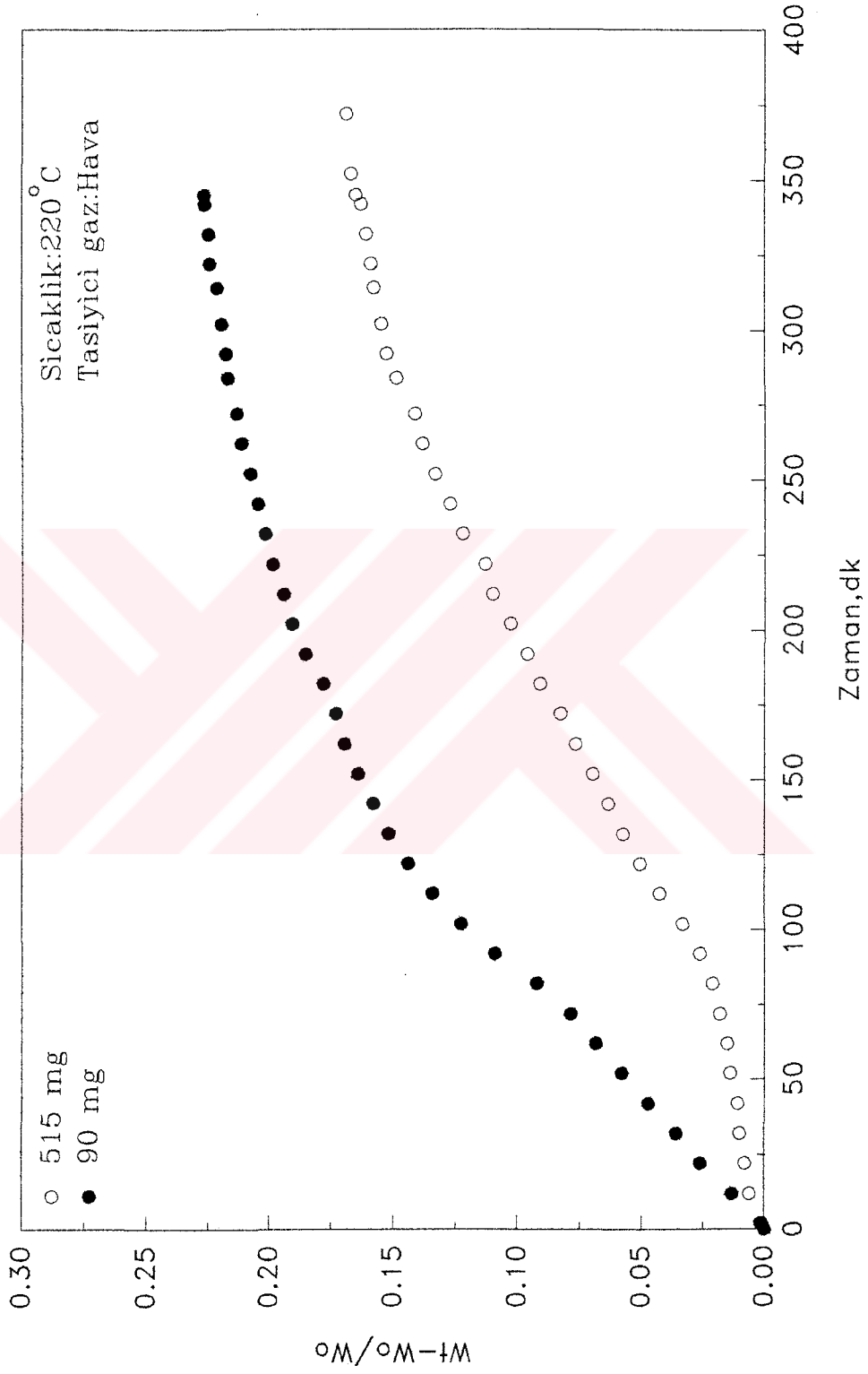
ve 350 dakika sonunda %25' e ulaşmaktadır. Düşük sıcaklıkta başlangıçtaki reaksiyon hızının hızlı artışı ve yavaşlayıp tekrar artması ,  $SO_2$ ' nin  $Na_2CO_3$  ile reaksiyona girip öncelikle belli bir miktarda  $Na_2SO_3$ ' ü oluşturması ve daha sonra oluşan  $Na_2SO_3$  oksitlenerek  $Na_2SO_4$  'a dönüşmesi şeklinde açıklanabilir. Sıcaklık arttıkça  $Na_2SO_3$ ' ün oksidasyonu beklenildiği gibi daha etkin olmaktadır.  $O_2$ 'nin bulunduğu ortamda kuru sistemde  $Na_2SO_3$ 'ün oluşumunun azaldığı literatürde belirtilmiştir (Ağca 1981, Keskin 1986).

Aynı değişim numune ağırlıkları her bir sıcaklık için karşılaştırıldığında da gözlenmiştir. Şekil 5.26'den görüldüğü üzere  $150^\circ C$  de az numune ile yapılan reaksiyon sonucunda ağırlık değişim oranı %17.5' a ulaşırken çok numune ile yapılan da ise bu oran %7.5 civarında kalmıştır. Numune miktarı arttıkça taneler arasında kütle transfer direncinin önem kazandığı gözlenmiştir. Bu nedenle  $Na_2SO_3$  oluşum reaksiyonu daha yavaş yürümekte ve oluşan sodyum sülfid yüksek sıcaklıkta ortamda oldukça fazla bulunan  $O_2$  ile reaksiyona girerek daha fazla  $Na_2SO_4$  oluşmaktadır. Sıcaklığın artmasıyla ağırlık değişim oranı (Şekil 5.27) her iki ağırlıkta da artmakta fakat çok numune ile yapılan da bu oran %15 lerde kalmıştır. Bu da ürün difüzyon direncinin reaksiyonda önemli olduğunu göstermiştir.

Elde edilen bu kinetik veriler sonucunda fazla numune ile yapılan deneylerden elde edilen ürünün ( $Na_2SO_3+Na_2SO_4$ ) içindeki her bir maddenin dağılımı ve toplam dönüşüm ve  $Na_2SO_3 / Na_2SO_4$  oranı ürünün kimyasal analiz sonucu ile belirlenmiştir. Ancak, farklı numune ağırlıkları ile elde edilen deneyler



Şekil 5.26. Farklı Ağırlıklardaki Aktif Trona İle SO<sub>2</sub> Reaksiyonunda Ağırlık Değişimi Oranının Zamana Göre Değişimi



Şekil 5.27. Farklı Ağırlıklardaki Aktif Trona İle SO<sub>2</sub> Reaksiyonunda Ağırlık Değişimi Oranının Zamana Göre Değişimi

sonucu belirlenen ürün difüzyon direncinin etkisi nedeniyle bulunan  $\text{Na}_2\text{SO}_3/\text{Na}_2\text{SO}_4$  oranı diğer sonuçları değerlendirmede kullanılamamıştır. Bu sebeple ürün dağılımı ve toplam dönüşüm yalnızca  $150\text{-}220^\circ\text{C}$ 'de 515 mg numune ile yapılan deney sonuçları için uygulanmıştır. Toplam dönüşüm için herhangi bir t anında numune ağırlığı;

$$W_t = W_{\text{Na}_2\text{SO}_3} + W_{\text{Na}_2\text{SO}_4} + W_{\text{Na}_2\text{CO}_3}^o \quad (5.5)$$

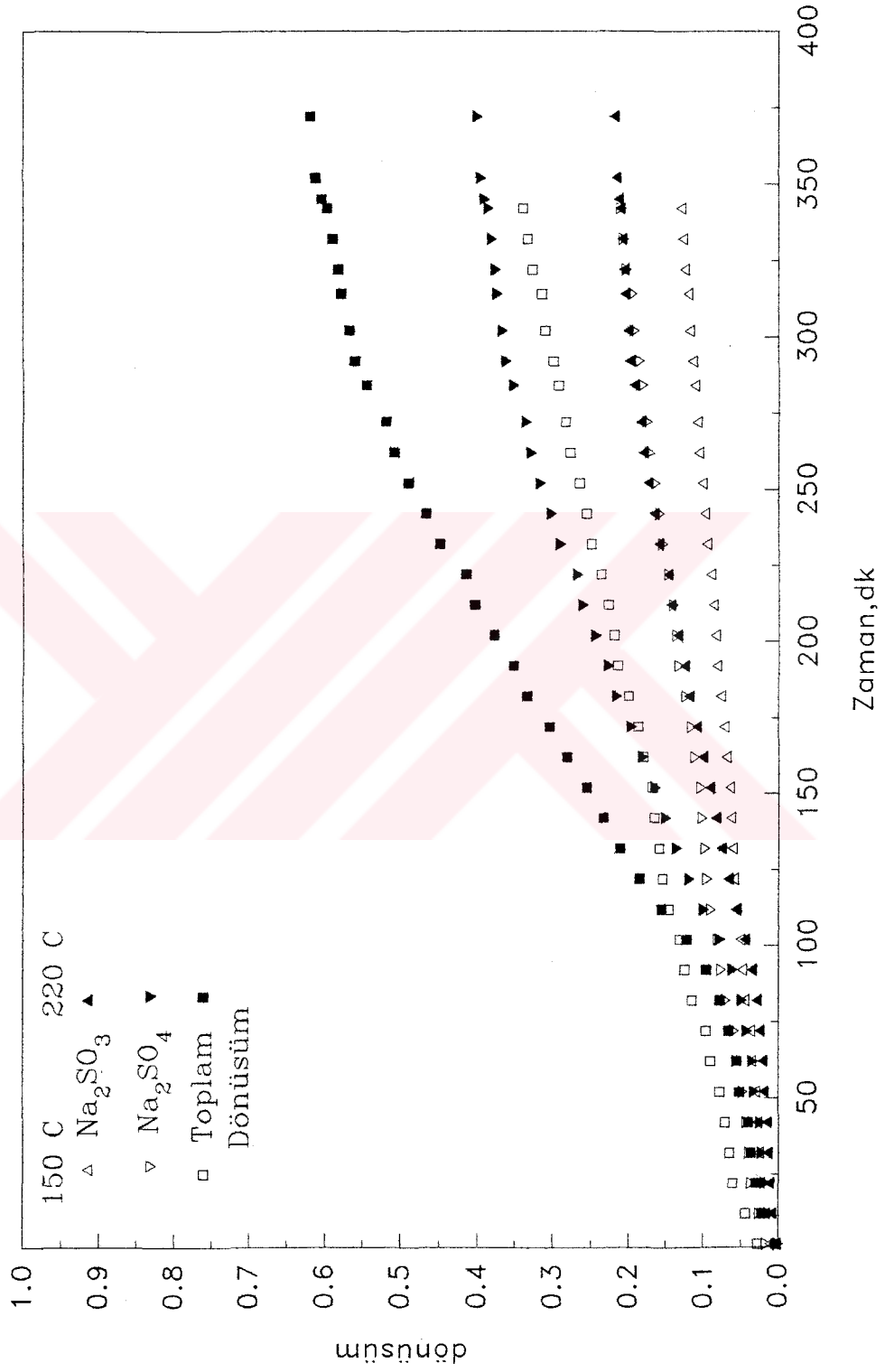
Reaksiyona girmeyen sodyum karbonatın mol sayısı

$$N_o - N_{\text{Na}_2\text{CO}_3}^o = N_{\text{Na}_2\text{SO}_3} + N_{\text{Na}_2\text{SO}_4} \quad (5.6)$$

şeklinde tanımlandığında herhangi bir andaki ağırlık artışı mol cinsinden ifade edilirse

$$\begin{aligned} W_t - W_o &= N_{\text{Na}_2\text{SO}_3} \cdot M_{\text{Na}_2\text{SO}_3} + N_{\text{Na}_2\text{SO}_4} \cdot M_{\text{Na}_2\text{SO}_4} \\ &\quad - [N_{\text{Na}_2\text{SO}_3} + N_{\text{Na}_2\text{SO}_4}] \cdot M_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \end{aligned} \quad (5.7)$$

şeklini alır. Deney sonunda elde edilen ürünün kimyasal analizi sonucu  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  ve  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  bileşimleri belirlenmiş ve  $\text{Na}_2\text{SO}_3 / \text{Na}_2\text{SO}_4$  mol oranları bulunmuştur. Bu mol oranları kullanılarak ağırlık artışı denkleminde sodyum sülfite ve sodyum

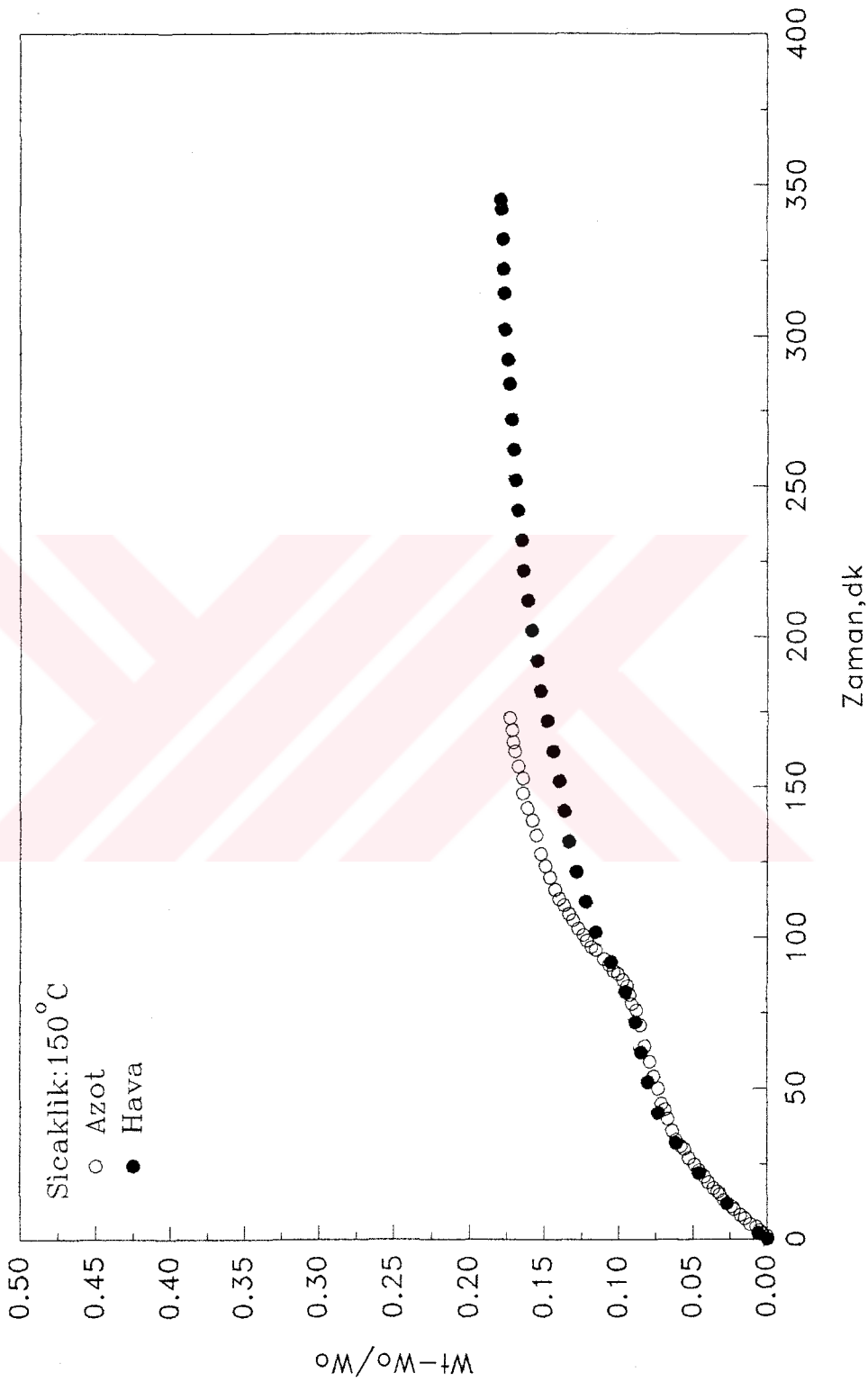


Şekil 5.28. Aktif Trona- SO<sub>2</sub> Reaksiyonunda Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>' a Dönüşüm ve Toplam Dönüşümün Zaman Göre Değişimi

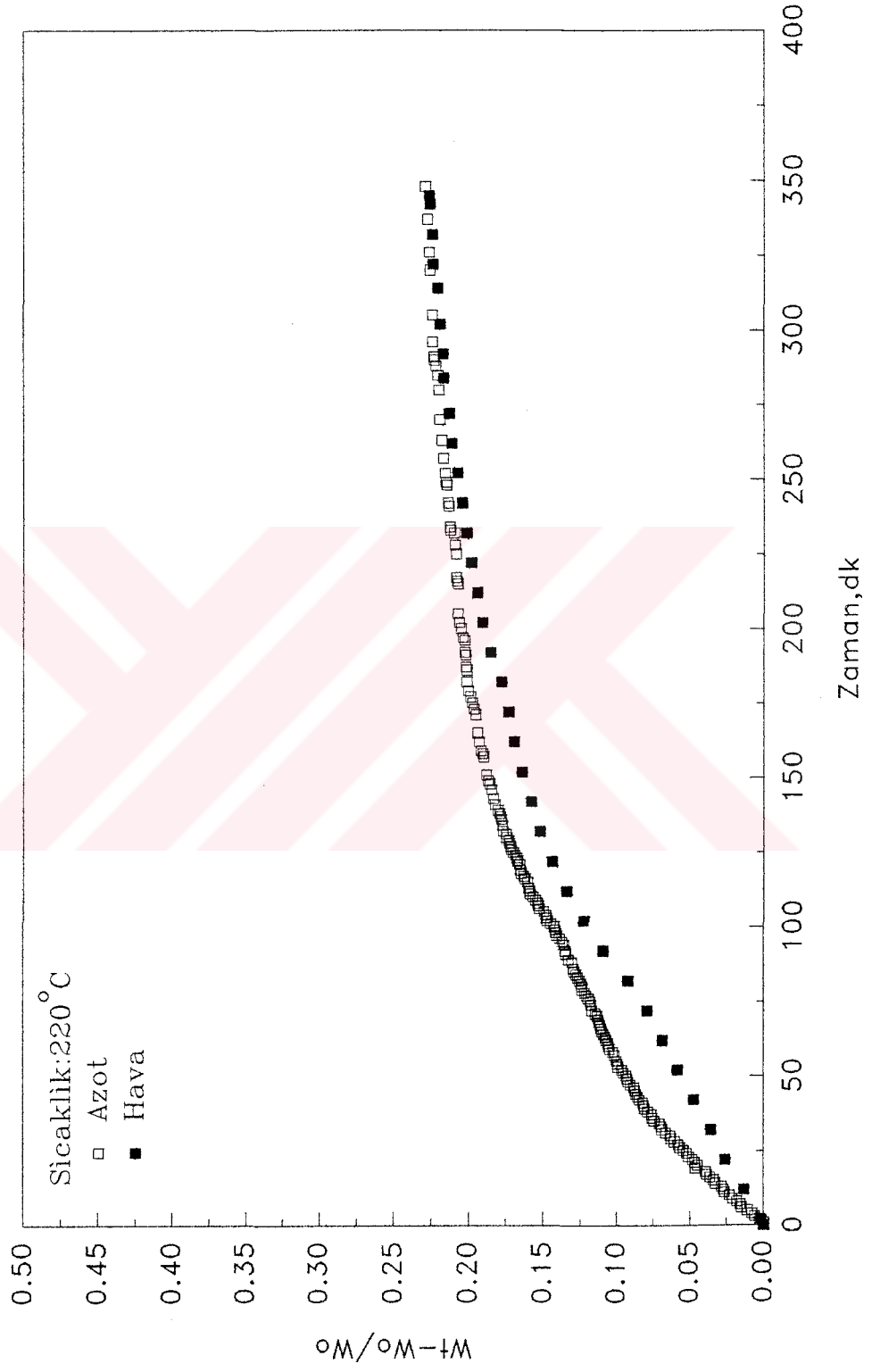
sülfata dönüşüm ve toplam dönüşüm belirlenmiştir.  $\text{Na}_2\text{SO}_3 / \text{Na}_2\text{SO}_4$  mol oranları 150 ve 220° C için sırasıyla 0.602 ve 0.540 olarak belirlenmiştir. Kimyasal analiz sonuçları , dönüşüm hesaplamaları ve değerleri Ek 5.2' de verilmiştir. Bu tipik çalışma sonucu elde edilen dönüşüm -zaman eğrileri Şekil 5.28' de sunulmuştur.

Şekilden de görüldüğü üzere düşük sıcaklıkta her iki ürün için de dönüşüm oldukça düşüktür. Bu yüzden toplam dönüşüm de düşük olmaktadır. 150° C de  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ 'e ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 'e dönüşüm ve toplam dönüşüm sırasıyla %13, %22 ve %35 olmasına karşılık 220° C' de bu değerler %22, %41 ve %63 olarak belirlenmiştir. Sıcaklığın artmasıyla toplam dönüşüm yaklaşık iki katına çıkmıştır. Ancak yüksek sıcaklıkta reaksiyonun başlangıcında reaksiyon hızınının 100. dakika' ya kadar yavaş olduğu ve daha sonra  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 'e dönüşümün artmasıyla birden artmaktadır. Bu değişim düşük sıcaklıkta gözlenmemekte ve reaksiyon hızında artış olmamaktadır.

Havali ortamda meydana gelen  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  'ın reaksiyon mekanizmasında etkilerini daha iyi anlayabilmek amacıyla 90 mg numune ile yapılan hem daha önce tartışılan (Şekil 5.21) azot ortamındaki hem de hava ortamındaki deney sonuçları karşılaştırılarak incelenmiş ve Şekil 5.29 ve 5.30'de sunulmuştur. 150° C de her iki eğri ( Şekil 5.29) 100 dakika'ya kadar aynı davranışı göstermiş ve daha sonra havali ortamda ağırlık değişim oranında azalma gözlenmiştir. Bu da hava bulunan ortamda 100 dakika'ya kadar  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  'ün oluştuğunu ve değişim oranının %10 nun üzerine çıktığında ancak  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ 'ün  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 'a dönüşümünün önem kazandığını göstermektedir. 350 dakika reaksiyon süresi boyunca oksidasyonun fazla artış göstermemesi sıcaklığın bu reaksiyon için yeterince yüksek



Şekil 5.29 Düşük Sıcaklıkta İnert ve Hava Ortamında Aktif Trona-SO<sub>2</sub> Reaksiyonunda Ağırlık Değişim Oranlarının Zamana Göre Değişimi



Şekil 5.30 Yüksek Sıcaklıkta İnert ve Hava Ortamında Aktif Trona-SO<sub>2</sub> Reaksiyonunda Ağırlık Değişim Oranlarının Zamana Göre Değişimi

olmamasından kaynaklanmaktadır.

Bunun yanısıra Şekil 5.30'daki 220° C 'deki reaksiyon sonuçlarında ise reaksiyon başlangıcında benzer sonuçlar elde edilmemiştir. Çünkü yüksek sıcaklıkta oluşan Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> oluştuğu anda oksitlenmiştir. Bu da yüksek sıcaklıkta ürün içinde Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'ın daha belirgin olduğunu ve Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oluşumunun gözenekleri tıkadığını göstermiştir. Gözeneklerin tıkanması ve sodyumsülfatın gözenekliliğinin az olmasından dolayı ürün difüzyon direncinde bir artış olmakta ve bu yüzden dönüşüm azalmaktadır.

### 5.3.2. Trona Çözeltisinden Elde Edilen Aktif Trona-SO<sub>2</sub> Reaksiyonun

#### Deneysel Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Bu bölümde %10 luk trona çözeltisinden 850 mg alınarak TGA'da kurutularak elde edilmiş aktif trona ile SO<sub>2</sub> reaksiyonunda, SO<sub>2</sub> konsantrasyonunun, reaksiyon sıcaklığının, aktivasyon sıcaklığının ve gaz karışımındaki O<sub>2</sub>'varlığının etkisi araştırılmıştır. Deney sonuçları katı tronada yapıldığı gibi iki kısımda incelenmiştir.

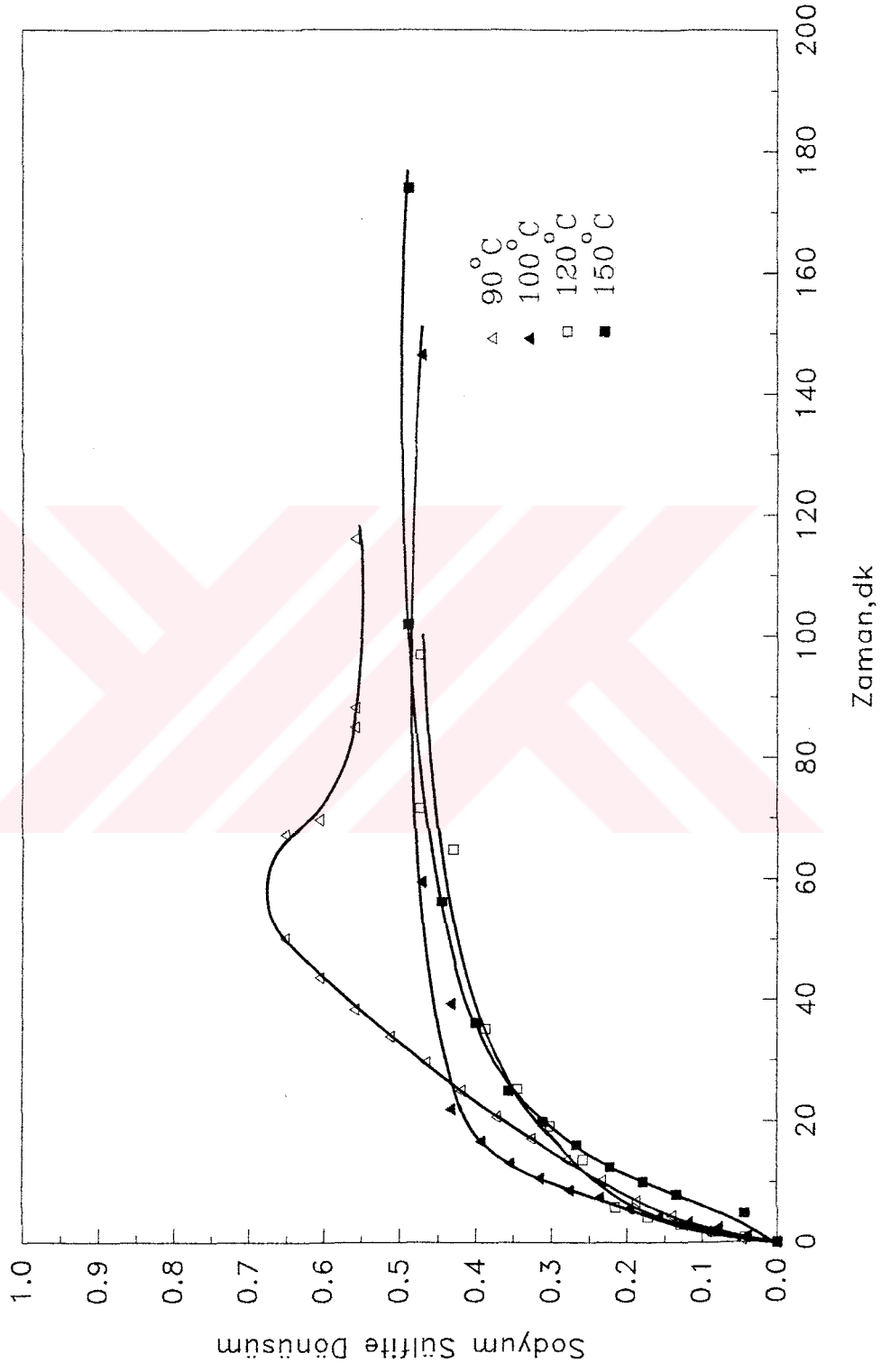
Kimyasal bileşimi Bölüm 4.1'de verilen tronadan öncelikle %10'luk çözelti hazırlanmıştır. Bu çözelti üç farklı (120, 150 ve 220° C) sıcaklıkta, 2 K/dk ısıtma hızında ve 12 l/saat gaz akış hızında inert gaz helyum kullanılarak aktifleştirilmiştir. İlk sette aktivasyon tamamlandıktan sonra farklı reaksiyon sıcaklıklarında %1 SO<sub>2</sub> konsantrasyonunda oksijensiz ortamda tüm ürünün Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>

olması amacıyla reaksiyon gerçekleştirilmiştir. İkinci bölümde aynı deneyler taşıyıcı gaz olarak hava kullanılarak yürütülmüş ve  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  oluşumu ve mekanizması araştırılmıştır. Her iki tip deneylerden elde edilen kinetik veriler aşağıdaki bölümlerde ayrıntılı olarak irdelenmiştir.

#### 5.3.2.1. Reaksiyon Sıcaklığının Etkisi

Trona çözeltisi üç farklı sıcaklıkta aktifleştirildikten sonra elde edilen aktif trona 90, 100, 120 ve 150° C lerde öncelikle reaksiyon sıcaklığına kadar 2 K/dk ısıtma hızında 12 l/saat gaz akış hızında ısıtılmıştır. Sıcaklık sabit kaldıktan sonra sisteme içinde %1  $\text{SO}_2$  bulunan gaz karışımı gönderilerek reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sıcaklığının etkisi her bir aktivasyon sıcaklığında incelenmiştir. Elde edilen kinetik verilerden sodyum sülfite dönüşüm - zaman eğrileri oluşturulmuştur. Deneylerde elde edilen verilerden hesaplanan dönüşüm değerleri Ek.6' de verilmektedir. 150°C aktivasyon sıcaklığında ve farklı reaksiyon sıcaklığında elde edilen dönüşüm oranı- zaman eğrileri Şekil 5.31' de, diğer aktivasyon sıcaklığı için oluşturulan eğriler Ek.6'da sunulmuştur.

Bu şekilde görülen en belirgin özellik dönüşüm oranlarının oldukça düşük olmasıdır. Bu sonuç da çözeltiden Katı aktif trona ve sodaya nazaran hazırlanan sodanın daha az yüzey alanına sahip ve az gözenekli olduğunu göstermektedir. Şekilden de görüldüğü üzere düşük sıcaklıklarda 90° C 'de reaksiyon hızının başlangıçta yavaş daha sonra mekanizmada meydana gelen değişiklikten dolayı tekrar artmaktadır.



şekil 5.31. Trona Çözeltisinden Elde Edilen soda ile SO<sub>2</sub> Reaksiyonunda Sodyum

Sülfite Dönüşümün Zamana Göre Değişimi

(Aktivasyon Sıcaklığı: 150°C, %SO<sub>2</sub>:1)

Diğer tipik bir sonuç da düşük sıcaklıklarda dönüşüm oranının öncelikle bir maksimumdan geçmekte ve daha sonra bir azalmanın olmasıdır. Bu inişler aynı dönüşüm oranına karşılık gelmekte fakat reaksiyon süreleri farklıdır.

Bu sonuç daha önce katı aktif sodada da (Şekil 5.22) gözlenmişti. Aynı şekilde burada da  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 'ün  $\text{SO}_2$ 'yi adsorblaması başlangıçta ağırlıkta bir artışın olmasına neden olmaktadır. Daha sonra ağırlıkta azalma gözlenmesi ise adsorblanan  $\text{SO}_2$ 'nin  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  'ü oluşturup  $\text{CO}_2$ ' nin desorplanması sonucudur. Bu sonuç diğer aktivasyon sıcaklıklarında elde edilen eğrilerde de saptanmıştır(Ek.6). Bu iniş ve tekrar artışlar reaksiyon sıcaklığı arttıkça görülmemektedir. Bu da düşük reaksiyon sıcaklıklarında dönüşümün %45'i bulunduğu zamanda mekanizmada bir değişikliğin olduğunu göstermiştir. Bunun yanı sıra reaksiyon sıcaklığı arttıkça  $120^\circ\text{C}$ 'nin üzerinde aktif tronanın  $\text{SO}_2$  'ye karşı reaktivitesinin azaldığı belirlenmiştir. Çünkü şekilden de görüldüğü üzere  $150^\circ\text{C}$  reaksiyon sıcaklığında başlangıçtaki reaksiyon hızının diğer sıcaklıklardaki hızlara oranla daha yüksek olduğu halde dönüşüm %40 larda kalmıştır.

Farklı diğer bir davranış da  $90^\circ\text{C}$  reaksiyon sıcaklığında elde edilen dönüşüm değerlerinde belli bir dönüşüme ulaşıldıktan sonra azalmanın ertesinde tekrar artış gözlenememiş ve ulaşabileceği en yüksek dönüşüme ulaşılmış olmasıdır. Ancak düşük sıcaklıkta aktifleşmiş aktif tronanın  $\text{SO}_2$  ile düşük sıcaklıktaki reaksiyonunda bu azalışın arkasında tekrar artış gözlenmişti (Şekil 5.22). Bu da çözültiden kurutulmuş elde edilen aktif tronanın gözeneksiz bir madde olduğunu bir kez daha kanıtlamıştır.

Düşük sıcaklıklarda dönüşüm oranının belli bir maksimum değerden geçmesi mekanizmanın değişmesinden kaynaklanmaktadır. Fakat sıcaklığın artmasıyla bu davranış görülmemiştir. Bu da düşük sıcaklıklarda ürün analizi yapılarak mekanizma hakkında bilgi edinilmesi gerektiğini göstermiştir.

Bu amaçla oksijensiz ortamda yürütülen reaksiyonlar sonucu elde edilen ürünler çok az miktarda olduğundan X-Ray Difraktometre de analiz edilerek içerdiği ürün cinsleri belirlenmiştir. Çünkü literatürde düşük reaksiyon sıcaklıklarında ürün içinde  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  olma olasılığının fazla olduğu belirtilmiştir (Blaykher,1976). X-Ray Difraktometrede elde edilen kırınım desenleri Ek.7.1 de sunulmuştur. X-Ray sonuçları inert gaz olarak Helyum kullanıldığında tüm reaksiyon sıcaklıklarında ürünün esas olarak  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  ve  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  dan oluştuğu belirlenmiştir.

Düşük sıcaklıklarda reaksiyonun ilk başlarda iki farklı yolda yürüdüğü düşünüldüğünde (direkt reaksiyon ve  $\text{SO}_2$ 'nin kimyasal adsorpsiyonu) ve reaksiyon hızının başlangıçta hızlı olması nedeniyle sodyum sülfite dönüşümün daha fazla olması beklenmektedir. X-Ray eğrileri de düşük sıcaklıkta üründe  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ 'ün çok fazla olduğunu fakat sodyumkarbonat miktarının az olduğunu göstermiştir.

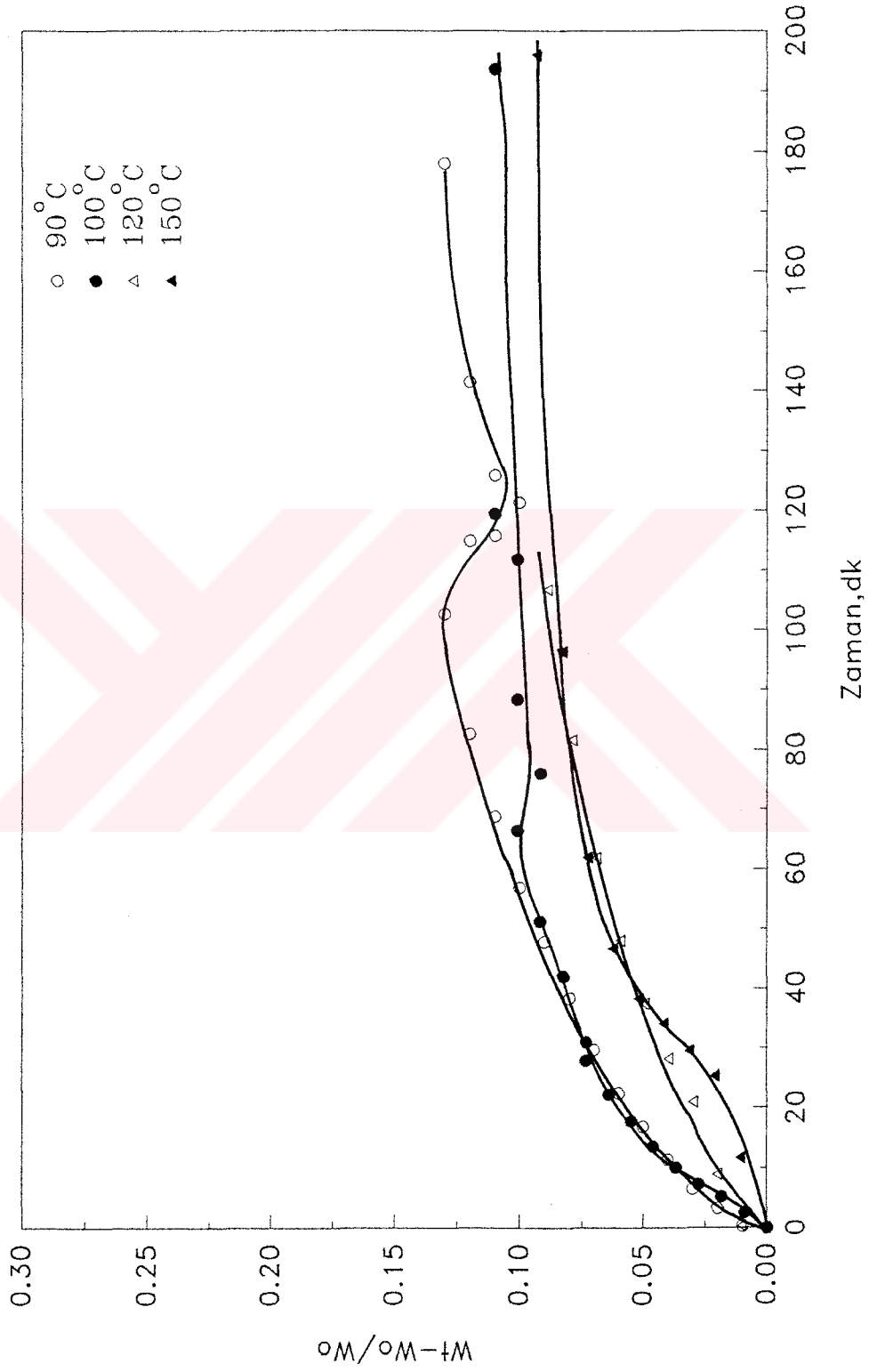
#### 5.3.2.2. Oksijenin Etkisi

Bölüm 5. .1.1'de tartışıldığı üzere ürün içindeki  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  ve  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  miktarları ve oranını belirlemek amacıyla trona çözeltisinin kurutulması ve

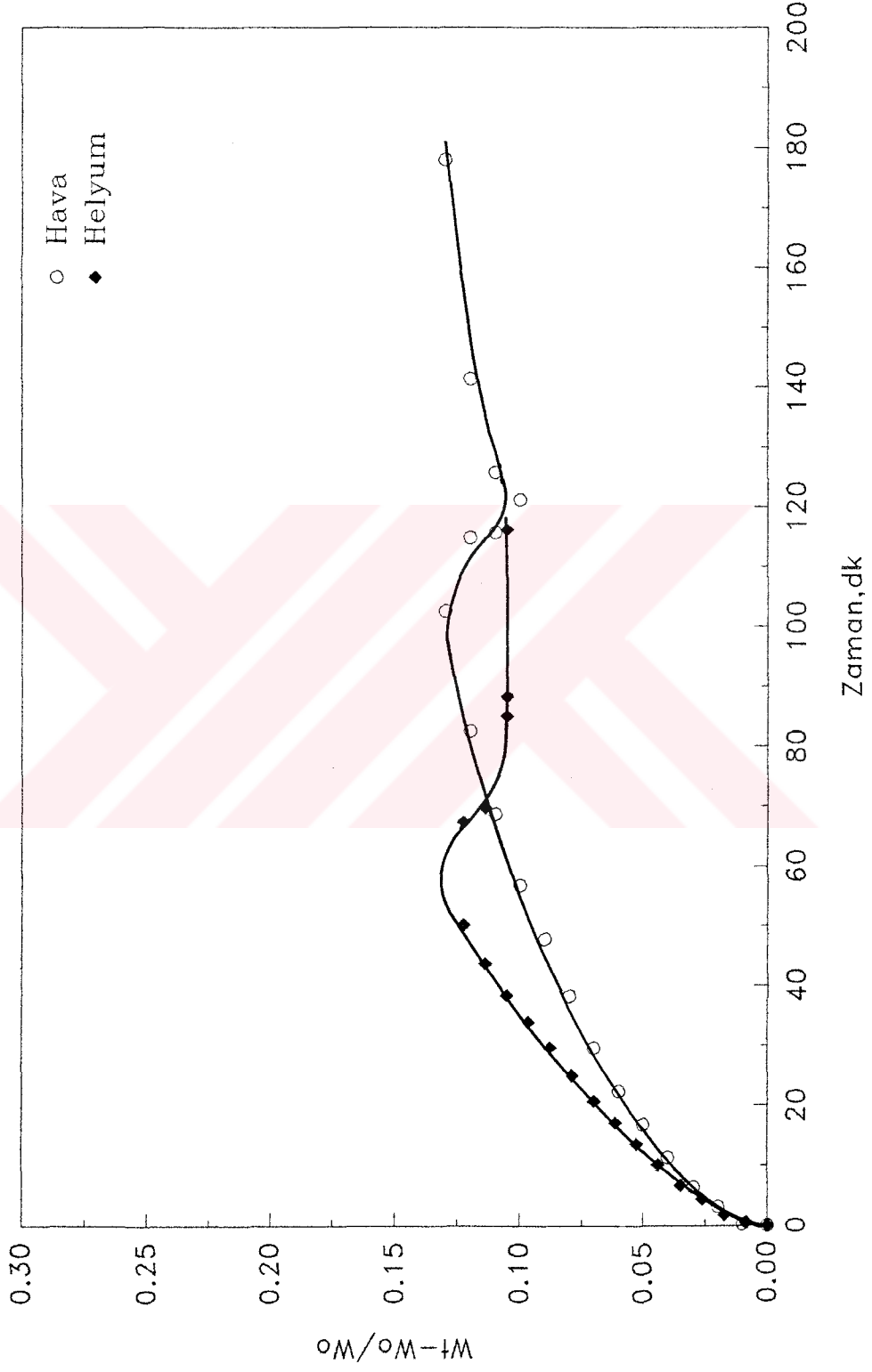
aktifleştirilmesi sonucu elde edilen aktif trona ile de taşıyıcı gaz olarak hava kullanılarak benzer çalışmalar yürütülmüştür. Bu çalışmalar sonucunda hem havalı ortamda reaksiyon mekanizması ile ilgili bilgiler elde edilmiştir.

Ürün içindeki oran çok az numune kullanıldığından kimyasal analiz sonucu belirlenemediğinden elde edilen veriler Şekil 5.32' de ağırlık oranı - zaman ilişkisi cinsinden sunulmuştur. Şekilden de görüldüğü üzere 90 ve 100°C reaksiyon sıcaklığında ağırlık değişim oranında başlangıçta hızlı bir artış sonra tekrar azalma olmaktadır. Bu sonuç daha önceki tartışmaları desteklemektedir. Bu da düşük sıcaklıklarda hava ile yürütülen deney sonuçlarında da mekanizmada bir değişikliğin olduğunu yüksek sıcaklıkta ise daha önce belirtildiği gibi Denklem 5.4 deki adsorpsiyon basamağının ihmal edilebileceğini göstermiştir. Oksijensiz ortamda yürütülen deney sonuçlarında, Şekil 5.31'de görüldüğü üzere, sıcaklık arttıkça (120°C' ye kadar ) reaksiyon hızının arttığı gözlenmişti. Halbuki oksijenli ortamda hız ve dönüşüm azalmaktadır. Bu da sıcaklık arttıkça Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oluşumunun artması sebebiyle katının reaktivitesinin azalmasından kaynaklanmaktadır. Trona çözeltilisinden elde edilen aktif trona ile SO<sub>2</sub> reaksiyonunda değişimin az olması tronanın katıda elde edilen gibi gözenekli olmadığını göstermiştir.

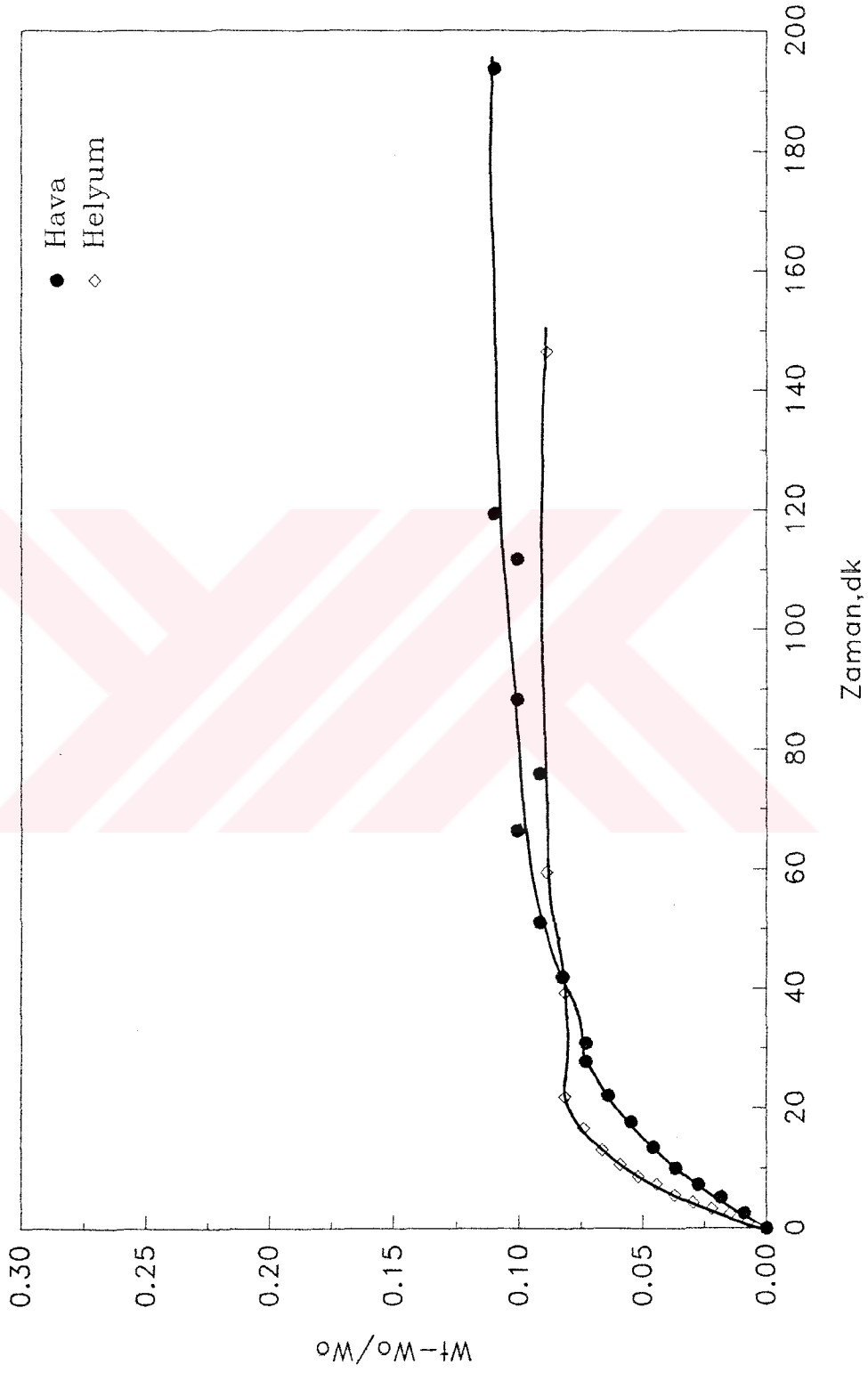
Havanın etkisini belirlemek amacıyla helyum ortamında ve hava ortamında elde edilen ağırlık değişim oranı- zaman ilişkisi her bir reaksiyon sıcaklığı için Şekil 5.33-36'da sunulmuştur. Hava ile yürütülen deneyler sonucu elde edilen veriler göre reaksiyonun başlarında diğerine nazaran reaksiyon hızının yavaş olduğu gözlenmiştir. Her ikisinde de reaksiyon süresinin sonunda aynı ağırlık



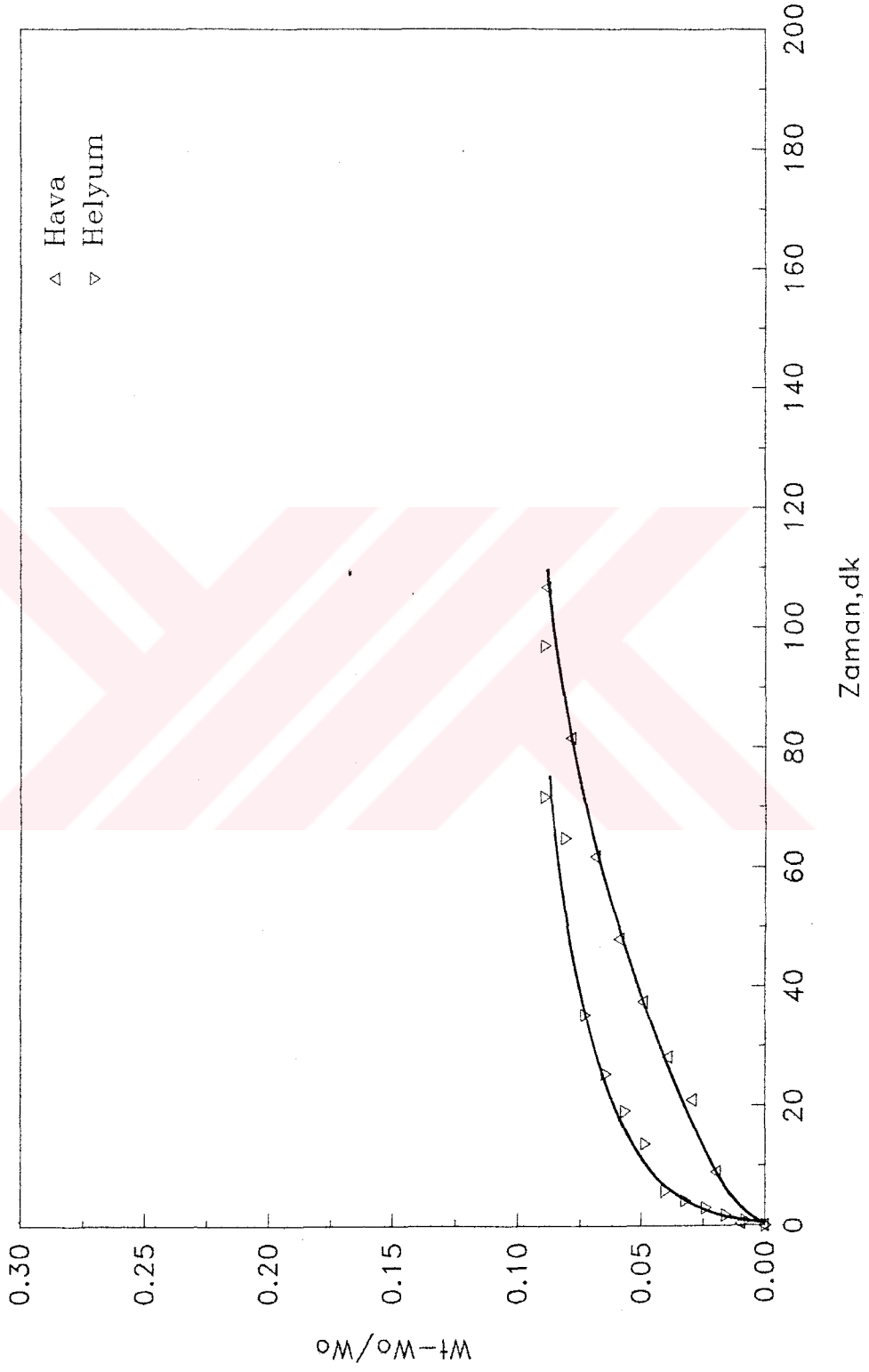
Şekil 5.32. Trona Çözeltisinden Elde Edilen Soda İle Hava Ortamında SO<sub>2</sub> Reaksiyonunda Ağırlık Oranının Zamana Göre Değişimi  
(Aktivasyon Sıcaklığı: 150°C, %SO<sub>2</sub>:1)



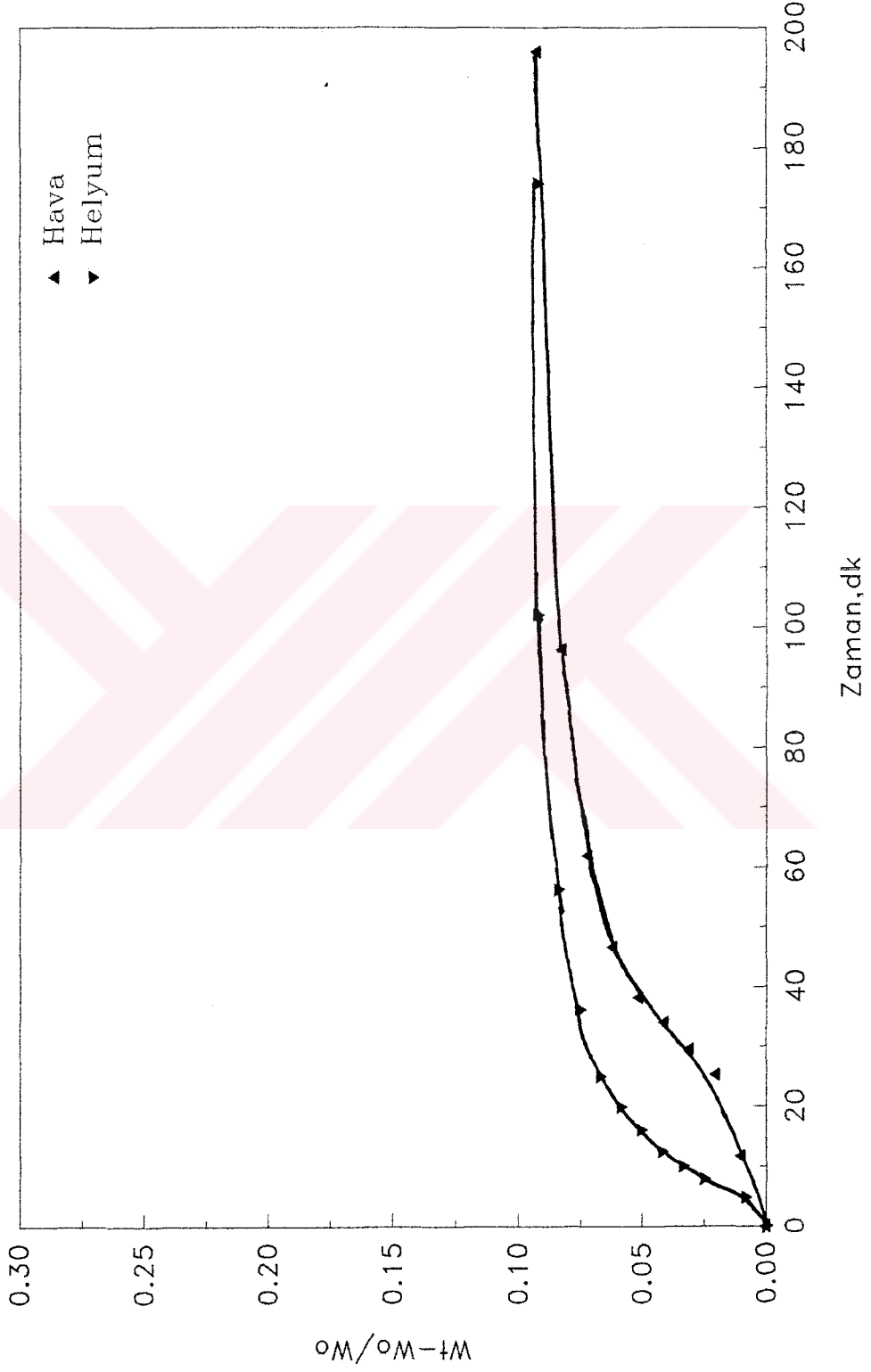
Şekil 5.33. İnert ve Hava Ortamında Trona Çözeltisinden Elde Edilen Soda İle  $SO_2$  Reaksiyonunda Ağırlık Değişim Oranının Zamana Göre Değişimi  
(Aktivasyon Sıcaklığı:150°C, Reaksiyon Sıcaklığı:90°C, % $SO_2$ :1)



Şekil 5.34. İnert ve Hava Ortamında Trona Çözeltisinden Elde Edilen Soda İle SO<sub>2</sub> Reaksiyonunda Ağırlık Değişim Oranının Zamana Göre Değişimi  
(Aktivasyon Sıcaklığı:150°C, Reaksiyon Sıcaklığı:100°C, %SO<sub>2</sub>:1)



Şekil 5.35. İnert ve Hava Ortamında Trona Çözeltisinden Elde Edilen Soda İle  $SO_2$  Reaksiyonunda Ağırlık Değişim Oranının Zamana Göre Değişimi  
(Aktivasyon Sıcaklığı:150°C, Reaksiyon Sıcaklığı:120°C, % $SO_2$ :1)



Şekil 5.36. İnert ve Hava Ortamında Trona Çözeltisinden Elde Edilen Soda İle SO<sub>2</sub> Reaksiyonunda Ağırlık Değişim Oranının Zamana Göre Değişimi  
(Aktivasyon Sıcaklığı:150°C, Reaksiyon Sıcaklığı:150°C, %SO<sub>2</sub>:1)

değişimine ulaştığı görülmektedir. Bu da başlangıçta oluşan  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ 'ün bir kısmının  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ' e dönüştüğünü göstermiştir. Düşük sıcaklıklarda görünen artış ve azalışları, ayrıca ürün dağılımlarını belirlemek amacıyla ürün analizleri X-Ray difraktometrede yapılmış ve X-Ray kırınım desenleri Ek.7.2'de sunulmaktadır.

Bu desenlere göre düşük sıcaklıklarda ürün içinde belirgin maddenin  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  olduğu ve az miktarda  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ve  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  bulunduğunu göstermiş ve özellikle  $150^\circ\text{C}$ ' de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  miktarının da  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ 'e oranla fazla olduğu belirlenmiştir.

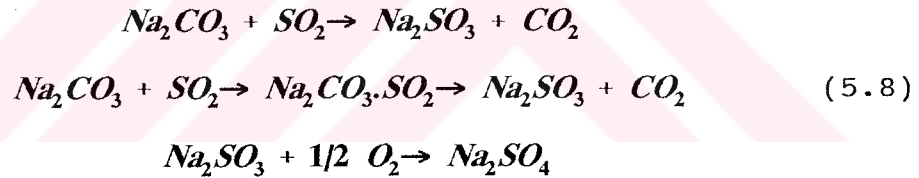
Her üç şekilde elde edilen aktif tronanın inert ortamda ve hava ortamında  $\text{SO}_2$  ile reaksiyonu sonucu elde edilen bilgiler ışığında aktif tronanın hazırlama şeklinin reaksiyon üzerinde etkisinin olduğu belirlenmiştir. Katı tronanın doğrudan aktifleştirilmesi ve püskürtmeli kurutucuda kurutulması ile elde edilen aktif tronanın gözenekli bir yapıya sahip olduğu, fakat trona çözeltisinin kurutulması sonucu elde edilen aktif tronanın ise gözeneksiz yapıda olabileceği sonucuna varılmıştır. Bu sebeble katı tronada dönüşüm oldukça yüksek olmakta hatta yüksek sıcaklıklarda %100' ü aşmaktadır. Fakat çözeltiden elde edilende ise dönüşüm %50 lerde kalmaktadır.

Trona -  $\text{SO}_2$  reaksiyonunda düşük sıcaklıkta mekanizmada bir değişikliğin meydana geldiği her üç aktif tronada gözlenmiştir. Yüksek sıcaklıkta ise mekanizmada bir değişiklik görülmemiştir. Katı aktif tronalarda  $150^\circ\text{C}$ 'de bile bu değişiklik gözlenirken çözeltiden elde edilen aktif trona da ise  $100^\circ\text{C}$ 'de ve altında

gözlenmektedir.

Hava ile yapılan deneyler sonucunda katı tronadan elde edilen aktif trona ile  $SO_2$  reaksiyonunda başlangıçta ( $150^\circ C$ ) belli bir miktar  $Na_2SO_3$  'ün oluştuğu daha sonra  $Na_2SO_4$  'ın oluştuğu belirlenmiştir. Ancak daha yüksek sıcaklıklarda ise başlangıçtan itibaren  $Na_2SO_4$  'ün oluştuğu ve reaksiyon hızının düşük olduğu gözlenmiştir. Bu da oluşan  $Na_2SO_4$  'ün bir direnç yarattığını göstermiştir. Trona çözeltisinin kurutulması ile elde edilen aktif tronada ise başlangıçtaki reaksiyon hızları oldukça düşüktür. Her üç tip soda da reaktant üzerinde kükürt dioksidin adsorpsiyonu gözlenmiştir. Fakat burada da yüksek sıcaklıklarda adsorpsiyon terimi ihmal edilebilecek kadar azdır.

Önerilen bu mekanizma aşağıdaki gibidir.



#### 5.4. Sabit Yataklı Kuru Filtre Sistemi

Çalışmanın bu bölümünde trona- $SO_2$  reaksiyonu sabit yataklı filtre sisteminde incelenmiştir. Trona flitreye yerleştirilerek aktivasyon işlemi tamamlandıktan sonra istenilen reaksiyon sıcaklığına ulaşıldığında sisteme istenen derişimde  $SO_2$  beslenmiştir. Belirli zaman aralıklarında çıkış gazındaki  $SO_2$  ve  $CO_2$

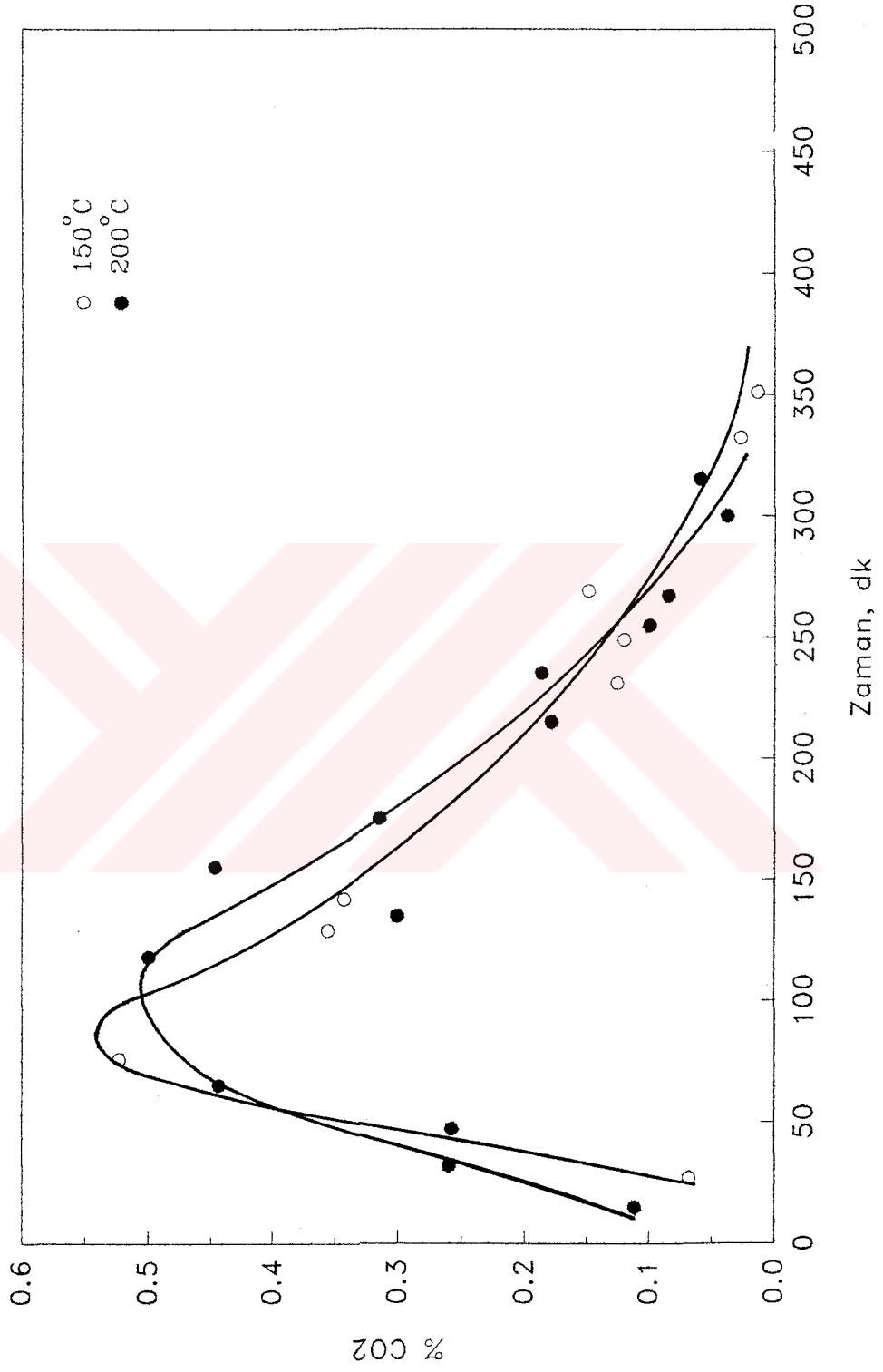
gazları konsantrasyonları gaz kromatografında analiz edilmiştir. Miktarı bilinen saf SO<sub>2</sub> ve CO<sub>2</sub> gazları gönderilerek kromatografin kalibrasyonu her deneyden önce ve sonra kontrol edilmiştir. Kalibrasyon sonunda aynı miktarda gaz için SO<sub>2</sub> ve CO<sub>2</sub> gazları piklerinin alanlarının oranının  $A_{SO_2} / A_{CO_2} = 1.147$  olduğu tesbit edilmiştir. Kalibrasyon faktörlerinin belirlenmesi yöntemi Ek 8' de verilmiştir.

Filtre çıkışında SO<sub>2</sub> ve CO<sub>2</sub> konsantrasyon yüzdeleri alan hesaplarından belirlenmiştir. Hesaplama yöntemi Ek.8' de sunulmuştur. Belirlenen yüzdeler zamana karşılık grafiğe geçirilerek "breakthrough" eğrileri elde edilmiştir. Kuru filtrede trona - SO<sub>2</sub> reaksiyonu üzerinde SO<sub>2</sub> konsantrasyonunun, numune ağırlığının, aktivasyon sıcaklığının ve reaksiyon sıcaklığının etkileri incelenmiştir.

Bu bölümde sistem parametrelerinin etkisi detaylı olarak aşağıdaki alt bölümlerde açıklanmaktadır.

#### 5.4.1. Aktivasyon Sıcaklığının Etkisi

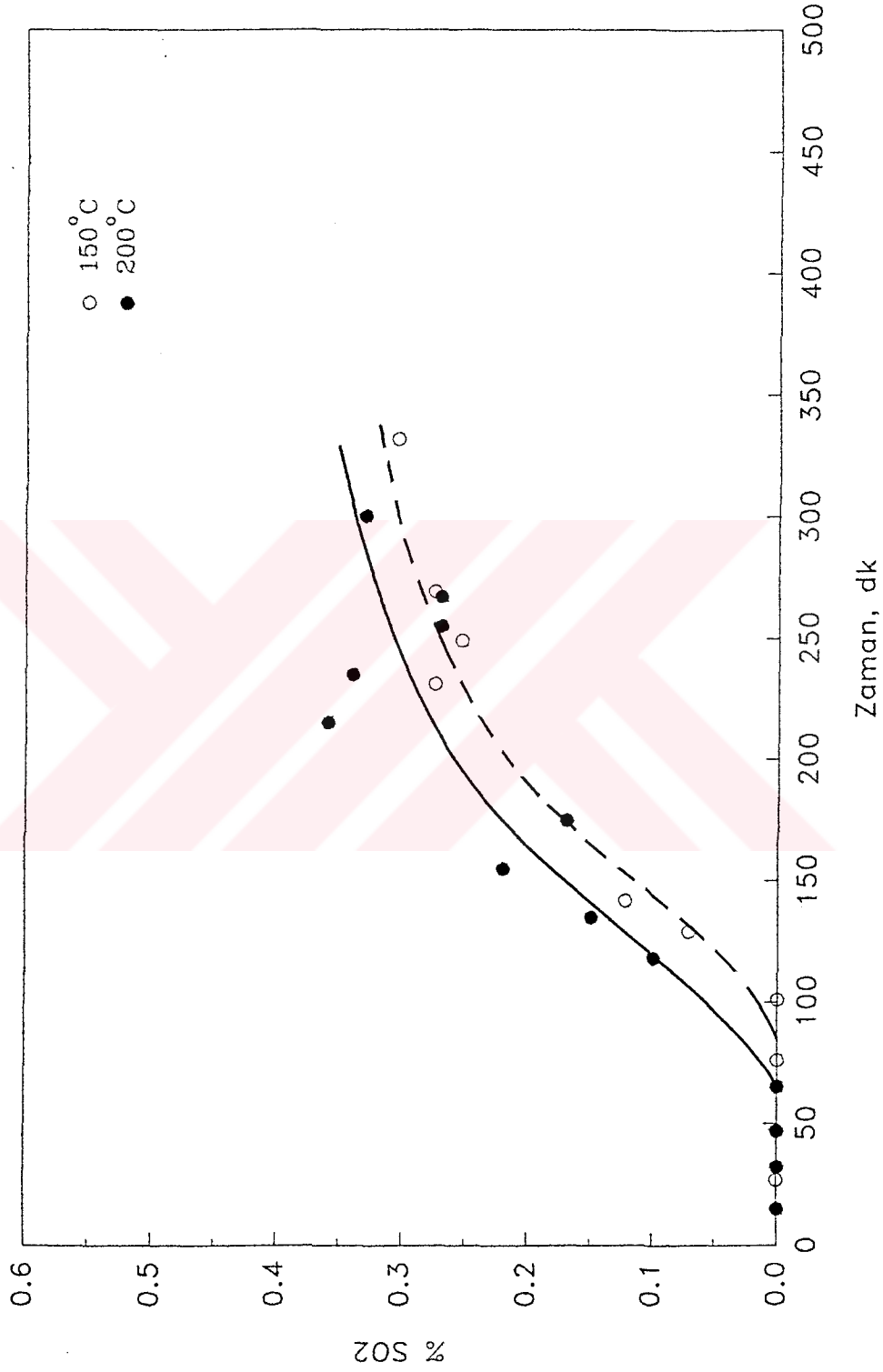
Tronanın aktivasyon sıcaklığının trona-SO<sub>2</sub> reaksiyonu üzerindeki etkilerini incelemek üzere iki ayrı (150 - 200 °C) aktivasyon sıcaklığında yapılan deneylerde elde edilen CO<sub>2</sub> ve SO<sub>2</sub> derişimlerinin zamana göre değişimi Şekil 5.37 ve 5.38'de verilmiş ve bu değerler Ek 8' de sunulmuştur. Bu deneylerde reaksiyon sıcaklığı 100°C de sabit tutulmuştur. SO<sub>2</sub> derişimi % 0.73, katı miktarı 2.5 g olarak alınmıştır.



Şekil 5.37. Farklı Aktivasyon Sıcaklıklarında Filtre Çıkışındaki CO<sub>2</sub>

Konsantrasyonun Zamana Göre Değişimi (%SO<sub>2</sub>:0.73, Reaksiyon

Sıcaklığı:100°C, Hava Akış Hızı:22.1 ml/s, Katı Miktarı:2.5 g)



Şekil 5.38. Farklı Aktivasyon Sıcaklıklarında Filtre Çıkışındaki SO<sub>2</sub>,

Konsantrasyonunun Zamana Göre Değişimi (%SO<sub>2</sub>:0.73, Reaksiyon

Sıcaklığı:100°C, Hava Akış Hızı:22.1 ml/s, Katı Miktarı:2.5 g)

Şekil 5.37'den görüldüğü üzere her iki aktivasyon sıcaklığında aktive edilmiş numuneler için filtre çıkışında CO<sub>2</sub> derişiminin zamana göre değişimi benzer eğriler vermektedir. Fakat düşük sıcaklıkta CO<sub>2</sub> derişiminin daha yüksek bir maksimumdan geçmekte ve daha önce çıkmaktadır. Aynı şekilde Şekil 5.38'de de yüksek sıcaklıkta aktive olmuş numune için SO<sub>2</sub> 'nin çıkıştaki derişiminin daha çabuk başladığı görülmüştür. Sonuçlarda çok fazla bir farklılık olmamakla beraber 200°C 'de aktifleştirilmiş numunenin aktivitesinin biraz daha az olduğu görülmüştür.

Deneyler sonucunda CO<sub>2</sub> 'in bir maksimumdan geçmesi ve SO<sub>2</sub> derişiminde meydana gelen iniş ve çıkışlar en önemli sonuçlardır. Bu da daha önce TGA da yürütülmüş deneylerin değerlendirilmesi (Bölüm 5.3) kısmında tartışıldığı üzere mekanizmanın iki basamakta olduğu sonucunu desteklemektedir. Önce SO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> yüzeyinde adsorplanmakta ve sonra SO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ile reaksiyona girerek CO<sub>2</sub> açığa çıkmaktadır. Sistem çıkışında CO<sub>2</sub> derişiminin maksimumdan geçmesi bu mekanizma ile açıklanabilir.

Adsorpsiyon nedeni ile ilk başlarda CO<sub>2</sub> çıkışı beklenenden az olmakta fakat SO<sub>2</sub>'nin tümü tutulmaktadır. Adsorplanan SO<sub>2</sub> katı ile reaksiyona girmeye başladığında CO<sub>2</sub> derişimi artmaya başlamıştır ve daha sonra ise her iki reaksiyon bir arada yürümüştür. Daha önceki bölümlerde de belirtildiği üzere reaksiyon mekanizması Denklem 5.8 deki gibi olmaktadır.

Bunun yanı sıra reaksiyon sonunda elde edilen katı ürünün içindeki toplam

kükürt "Leco" analiz cihazında ölçülmüş ve sonuçlar Çizelge 5.5'de verilmiştir.

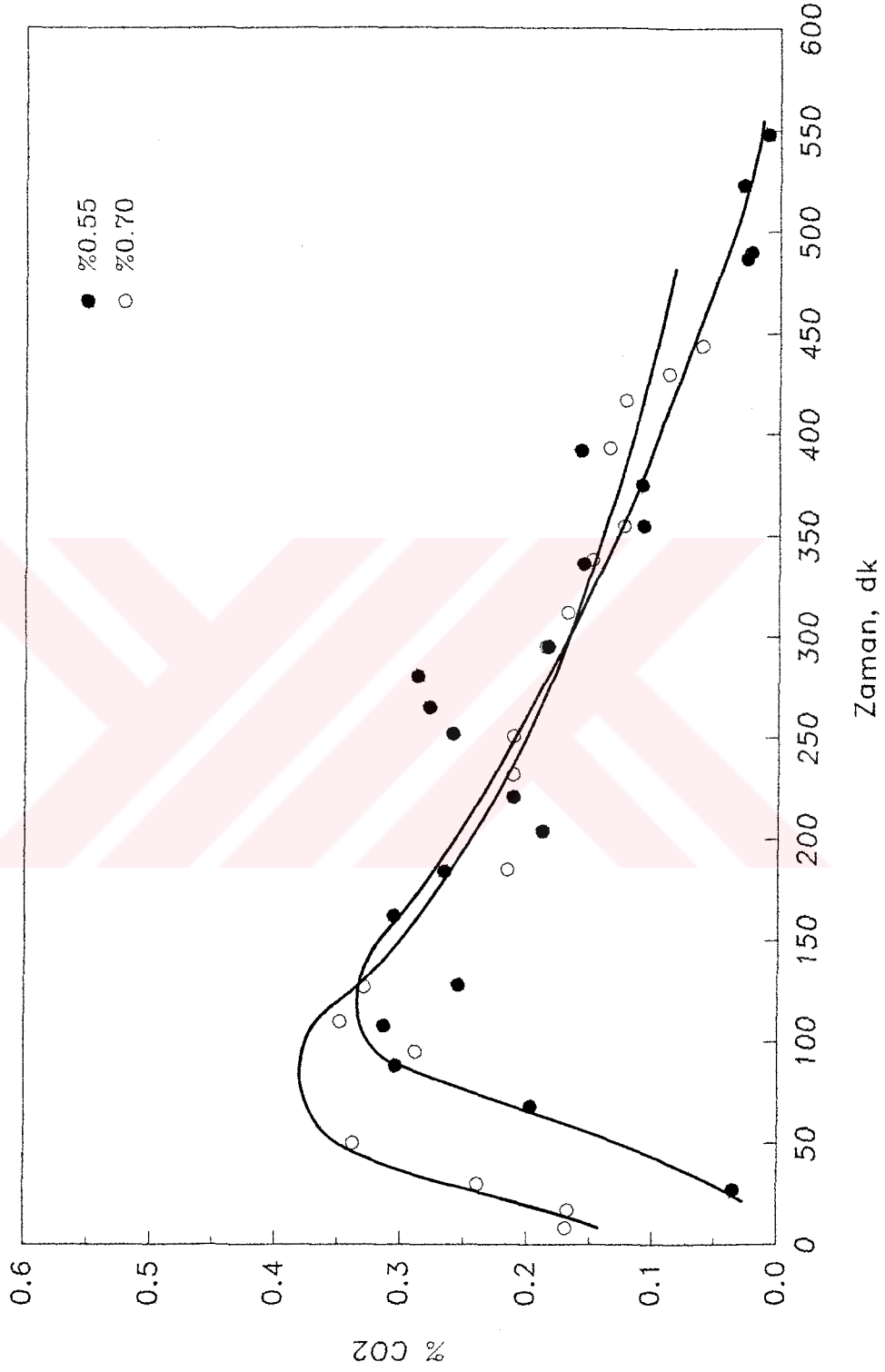
Çizelge 5.5 Katı Ürün İçindeki Toplam Kükürt (% SO<sub>2</sub>: 0.73 gaz içinde )

Aktivasyon Sıcaklığı (°C)	Reaksiyon Sıcaklığı (°C)	Toplam Kükürt Yüzdesi
150	100	18.6
200	100	15.9

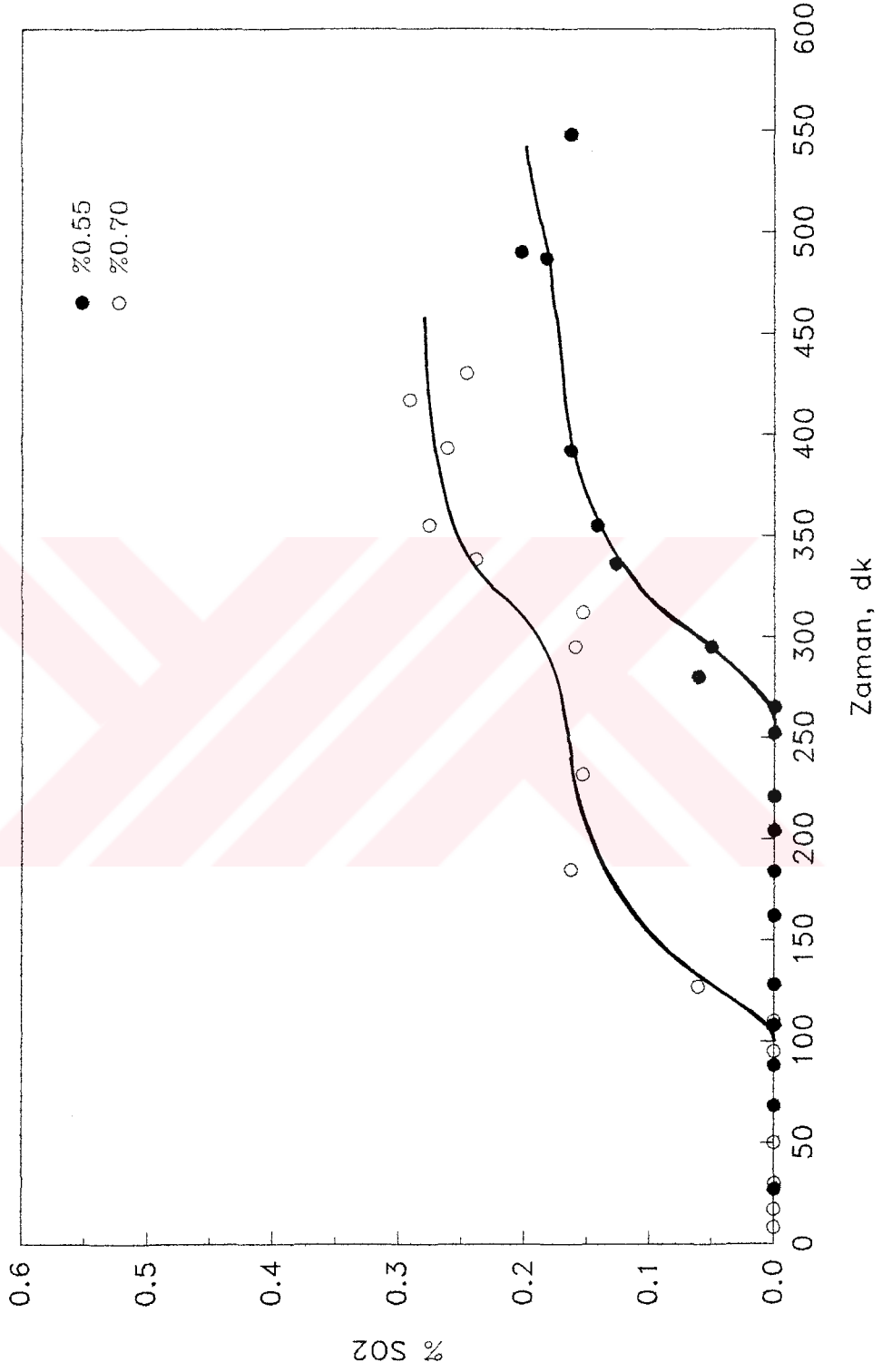
Çizelge 5.5'de verilen sonuçlar da aynı reaksiyon süresinde ve aynı reaksiyon sıcaklığında aktivasyon sıcaklığının azalması ile katı ürün içindeki toplam kükürtte artış gözlenmiştir. Bu da aktivasyon sıcaklığının artmasının reaksiyon üzerinde olumsuz etki yaptığını göstermiştir. Doğu (1984), Doğu ve arkadaşları (1988, 1992) yıllarında yaptıkları çalışmalarda NaHCO<sub>3</sub>'ün aktivasyonun da sıcaklığın önemli olduğunu ve aktivasyon sıcaklığının sodanın gözenek yapısını önemli ölçüde etkilediği ve sıcaklığın artmasıyla mikrogözenekliliğin ve yüzey alanının azaldığı gözlenmiştir. Bu durumda yüksek sıcaklıklarda aktifleştirilmiş sodanın SO<sub>2</sub> ye karşı reaktivitesinin az olduğu gözlenmiştir.

#### 5.4.2. SO<sub>2</sub> Derişiminin Etkisi

Trona-SO<sub>2</sub> reaksiyonunda SO<sub>2</sub> konsantrasyonunun etkisini belirlemek amacıyla 5 g trona, 21.1 ml/s hava akış hızı ile farklı SO<sub>2</sub> konsantrasyonlarında 100°C reaksiyon sıcaklığında SO<sub>2</sub> tutma deneyleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 5.39 ve 5.40'de sunulmuş ve bu değerler Ek.8' de verilmiştir.



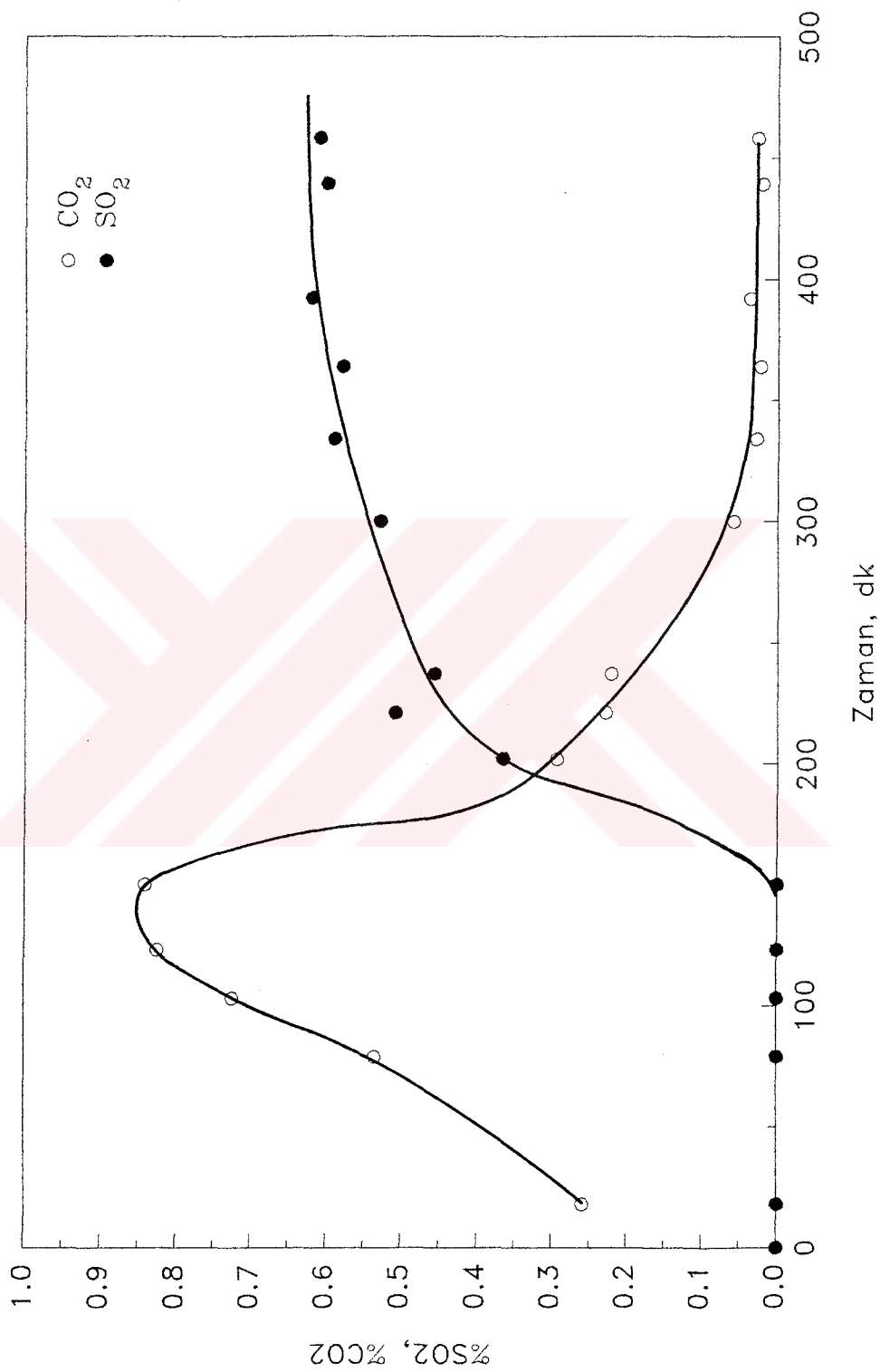
Şekil 5.39. Farklı SO<sub>2</sub> Konsantrasyonlarında Filtre Çıkışındaki CO<sub>2</sub> Konsantrasyonunun Zamana Göre Değişimi (Reaksiyon Sıcaklığı:100°C, Hava Akış Hızı:22.1 ml/s, Katı Miktarı:5 g)



Şekil 5.40. Farklı SO<sub>2</sub> Konsantrasyonlarında Filtre Çıkışındaki SO<sub>2</sub> Konsantrasyonunun Zamana Göre Değişimi (Reaksiyon Sıcaklığı:100°C, Hava Akış Hızı:22.1 ml/s, Katı Miktarı:5 g)

Şekil 5.39'den görüldüğü üzere yüksek  $\text{SO}_2$  konsantrasyonunda reaksiyon hızı başlangıçta artmakta ve daha sonra yavaşlamaktadır. Düşük konsantrasyonda ise başlangıçta diğerine nazaran daha az bir dönüşüm olmasına rağmen çıkıştaki  $\text{CO}_2$  derişiminde süre arttıkça iniş daha hızlı olmaktadır. Şekil 5.40'den görüldüğü üzere yüksek konsantrasyonda  $\text{SO}_2$  çıkışı 100. dk dan sonra başlamakta fakat diğerinde bu zaman 300. dk dan sonra olmaktadır. Başlangıçta  $\text{SO}_2$  derişiminin artması reaksiyon hızının önemli ölçüde artmasına neden olmaktadır. Ancak belli bir süreden sonra bu etkinin azaldığı gözlenmiştir. Bu sonuç reaksiyonun başlangıçta kontrol eden mekanizmanın reaksiyon (adsorpsiyon) hızı olduğu, fakat ürün oluşmaya başladıktan sonra ürün difüzyon direncinin önemli olduğunu göstermiştir.

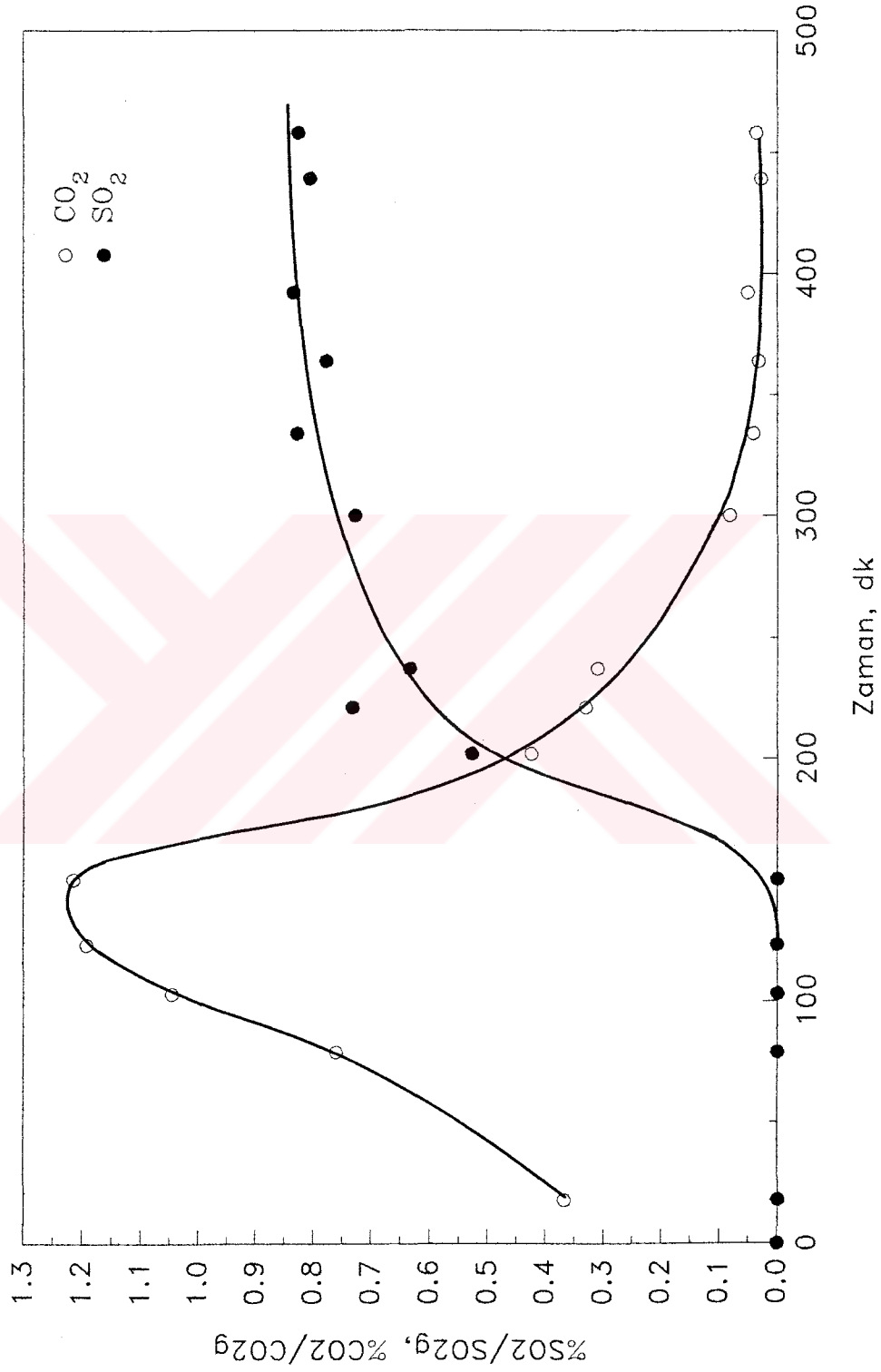
Reaksiyon sıcaklığı 100 ve 150° C seçilen iki tipik deney sonuçları Şekil 5.41 ve 5.42'de sunulmuştur. Kuru filtre çıkışında  $\text{CO}_2$  ve  $\text{SO}_2$  konsantrasyonlarının zamana göre değişiminin 100° C'deki sonuçları Şekil 5.41'de sunulmuştur. Şekilden de görüldüğü üzere  $\text{CO}_2$  derişiminin maksimumdan geçtiği bölgede hiç  $\text{SO}_2$  çıkışı olmamaktadır. Bu sırada tüm  $\text{SO}_2$  tutulmakta ve 150. dakikadan sonra  $\text{SO}_2$  çıkışının hızlı bir şekilde arttığı gözlenmektedir. Belli bir süre içinde  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  'in bir kısmı ürünlere ( $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ ) dönüşmekte ve daha sonra bu dönüşüm hızı yavaşlamaktadır. Marecek ve Erdös (1970) belli bir dönüşüm oranına kadar reaksiyon hızının arttığını belirtmişlerdir. Gazların çıkış konsantrasyonları girişteki  $\text{SO}_2$  konsantrasyonuna bağlı olarak normalize edildiğinde  $\text{CO}_2$  hiç bir zaman sifıra ulaşmamaktadır (Şekil 5.42). Bu da reaksiyonun sonuna doğru reaksiyon hızının çok fazla yavaşladığını göstermiştir.



Şekil 5.41. Filtre Çıkışındaki CO<sub>2</sub> ve SO<sub>2</sub> Konsantrasyonlarının Zamana Göre

Değişimi (%SO<sub>2</sub>:0.73, Reaksiyon Sıcaklığı:100°C, Hava Akış Hızı:22.1ml/s,

Katı Miktarı:5 g)



Şekil 5.42. Giriş konsantrasyonlarına göre Normalize Edilen CO<sub>2</sub> ve SO<sub>2</sub> Konsantrasyonlarının Zamana Göre Değişimi (%SO<sub>2</sub>:0.73, Reaksiyon Sıcaklığı:100°C, Hava Akış Hızı:22.1 ml/s, Katı Miktarı:5 g)

Kopaç(1993) tek tablet reaktöründe yürüttüğü çalışmalarda benzer sonuçlar elde etmiştir. Reaksiyon hızının dönüşümün artmasıyla azaldığını ve  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  oluşumunun difüzyon direncini artırdığını göstermiştir.

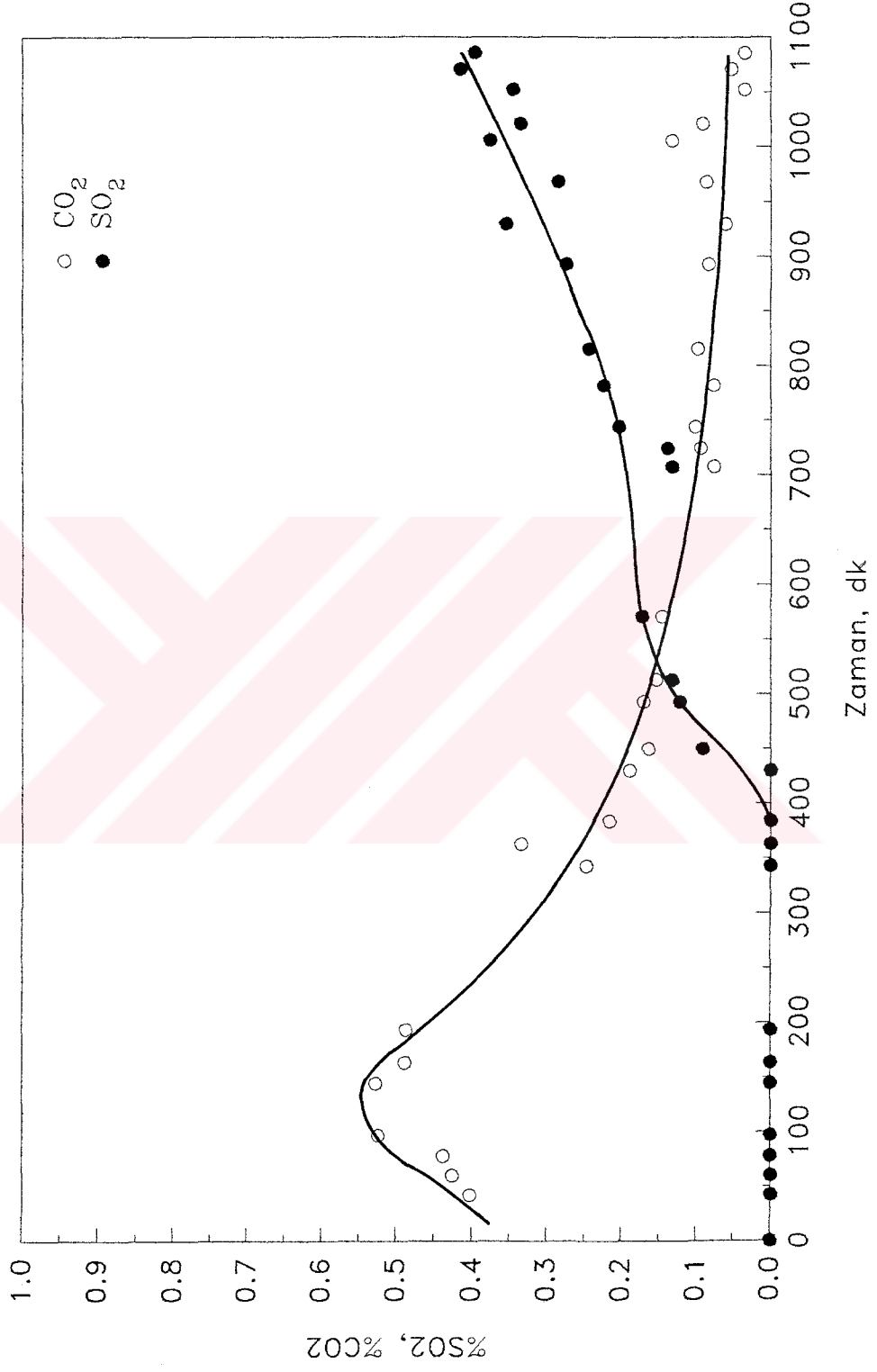
Aynı şekilde düşük  $\text{SO}_2$  konsantrasyonu ile  $150^\circ\text{C}$  de yürütülen deney sonuçları Şekil 5.43 ve 5.44'de verilmiştir. Sonuçlar diğer deneyle benzer davranış göstermiştir. 1100 dk reaksiyon süresi sonunda bile reaksiyon bitmemiştir. Bunun sebebi giriş  $\text{SO}_2$  konsantrasyonunun(% 0.3) oldukça düşük olmasıdır.

Her iki deney sonucunda elde edilen katı ürün Bölüm 4.3.3'de verildiği gibi analiz edilmiş ve toplam kükürt miktarı LECO enstrimental analiz cihazında belirlenmiş ve her iki sonuç da Çizelge 5.6 de sunulmuştur.  $\text{SO}_2$  ve  $\text{CO}_2$  çıkış derişimleri değerlerinin değişimi Ek.8' de verilmiştir.

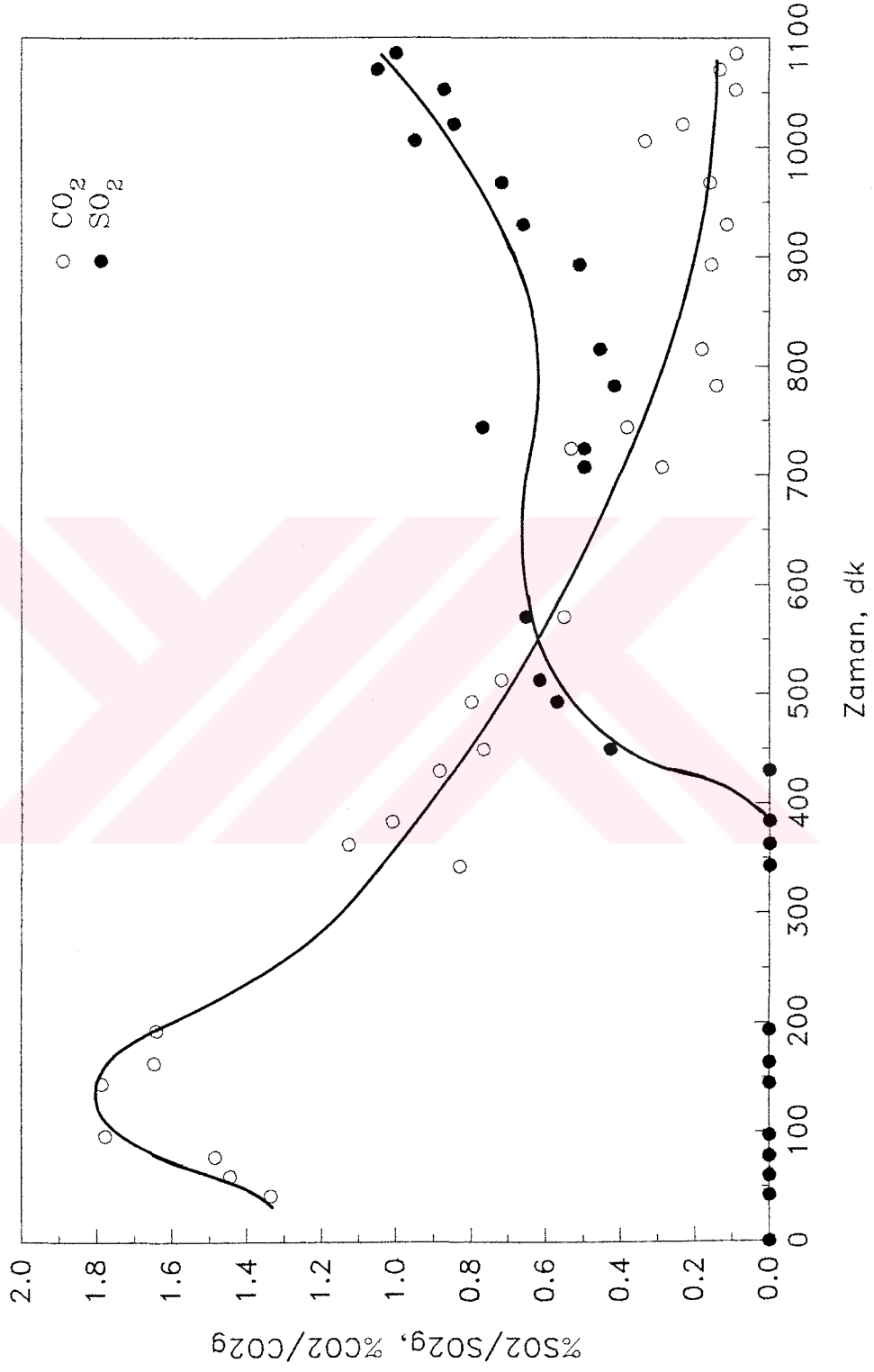
Çizelge 5.6 Farklı Sıcaklıklarda Yürütülen Deneylerde Elde Edilen Numunelerin Katı Ürün ve Toplam Kükürt Analizleri

Bileşim %	Deney 1 ( $100^\circ\text{C}$ )	Deney 2 ( $150^\circ\text{C}$ )
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	7.36	55.56
$\text{NaHCO}_3$	6.6	---
$\text{Na}_2\text{SO}_3$	55.18	8.56
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	27.8	32.82
Safsızlık	3.06	3.06
Toplam % S (LECO)	19.4	9.37

Çizelge 5.6 de görüldüğü üzere  $100^\circ\text{C}$  da yürütülen deneylerde ana ürün  $\text{Na}_2\text{SO}_3$



Şekil 5.43. Filtre Çıkışındaki CO<sub>2</sub> ve SO<sub>2</sub> Konsantrasyonlarının Zamana Göre Değişimi (%SO<sub>2</sub>:0.3, Reaksiyon Sıcaklığı:150°C, Hava Akış Hızı:8.33 ml/s, Katı Miktarı:5 g)



Şekil 5.44. Giriş konsantrasyonlarına göre Normalize Edilen CO<sub>2</sub> ve SO<sub>2</sub>,

Konsantrasyonlarının Zamana Göre Değişimi (%SO<sub>2</sub>:0.3, Reaksiyon

Sıcaklığı:150°C,Hava Akış Hızı:8.33 ml/s, Katı Miktarı:5 g)

dür ve katı reaktanın büyük bir kısmı ürünlere dönüşmüştür. Bu sıcaklıkta ürün içinde bir miktar  $\text{NaHCO}_3$  bulunmaktadır. Bunun yanı sıra  $150^\circ\text{C}$ 'da aktivasyon tamamlanmış ve aktivasyon sonucu ortamda hiç  $\text{NaHCO}_3$  kalmamış ve ürün içindeki  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  yüzdesi artmıştır. Bu sonuç yüksek sıcaklıkta  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ 'ün oksitlenerek  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  'e dönüştüğünü göstermiştir. Çizelgeden de görüldüğü üzere reaksiyona girmemiş  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  miktarı oldukça fazladır. Bu sonuç sıcaklığın artmasıyla dönüşüm oranının aktif yüzey alanının azalması ile azaldığı ve reaksiyon hızının da dönüşüm oranının artması ile olumsuz yönde etkilendiğini göstermektedir.

### 5.5. Kinetik Modellerin Deney Verilerine Uyumunun İncelenmesi

Bölüm 3' de çıkarılan modeller, Bölüm 4' de anlatıldığı gibi yürütülen deneysel verilere uygulanarak kinetik parametreler her iki model için belirlenmiştir. Bu bölümde inert ortamda her iki türde aktivasyon ile elde edilen aktif sodanın  $\text{SO}_2$  ile reaksiyonu sonucu elde edilen dönüşüm zaman ilişkileri, çıkarılan büzülen çekirdek ve deaktivasyon modelleri kullanılarak deneysel verilere uyumu incelenmiştir. Her iki aktivasyon türü ayrı ayrı incelenip kinetik parametreler belirlenmiştir.

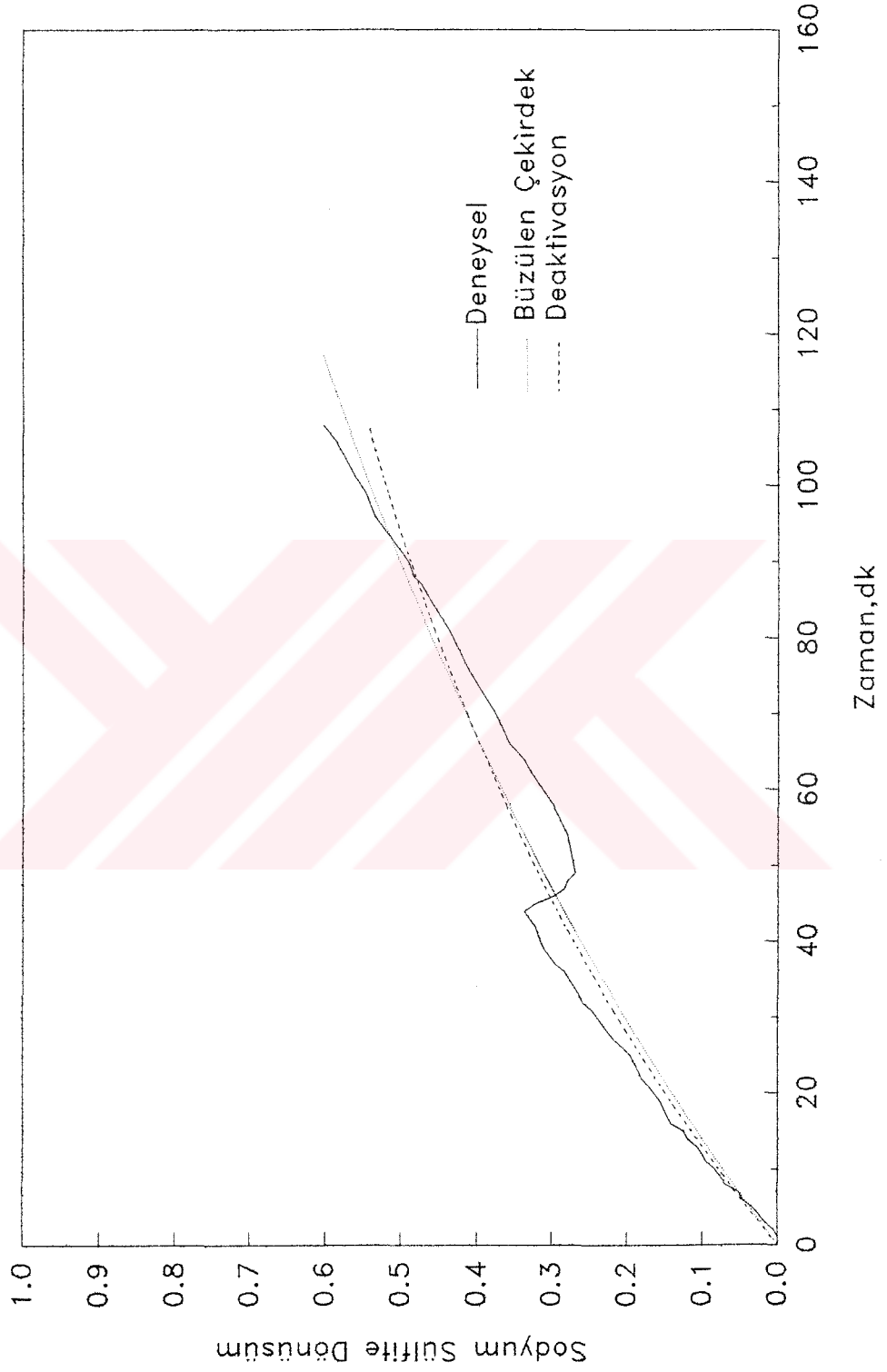
#### 5.5.1 Aktif Soda - $\text{SO}_2$ Reaksiyonu

İnert ortamda püskürtmeli kurutucudan elde edilen aktif soda ve katı tronanın direkt aktivasyonu ile elde edilen aktif soda ile  $\text{SO}_2$  reaksiyon sonuçları

Bölüm 5.3.1' de sunulmuştur. Bölüm 3.2.1' de verilen hem kinetik hemde ürün tabakası difüzyon direncini göz önüne alan büzülen çekirdek modelinde Denklem 3.26 kullanılarak Sigmaplot50 programı ile deneysel verilere eniyi uyum sağlayan parametreler bulunarak reaksiyon hız sabiti ( $k/\rho_p$ ) belirlenmiştir. Aynı şekilde deaktivasyon modeli için de Denklem 3.33 kullanılarak  $k^*$  değeri belirlenmiştir. Her iki model için elde edilen sonuçlar Şekil 5.45 - 5.51' de sunulmuştur.

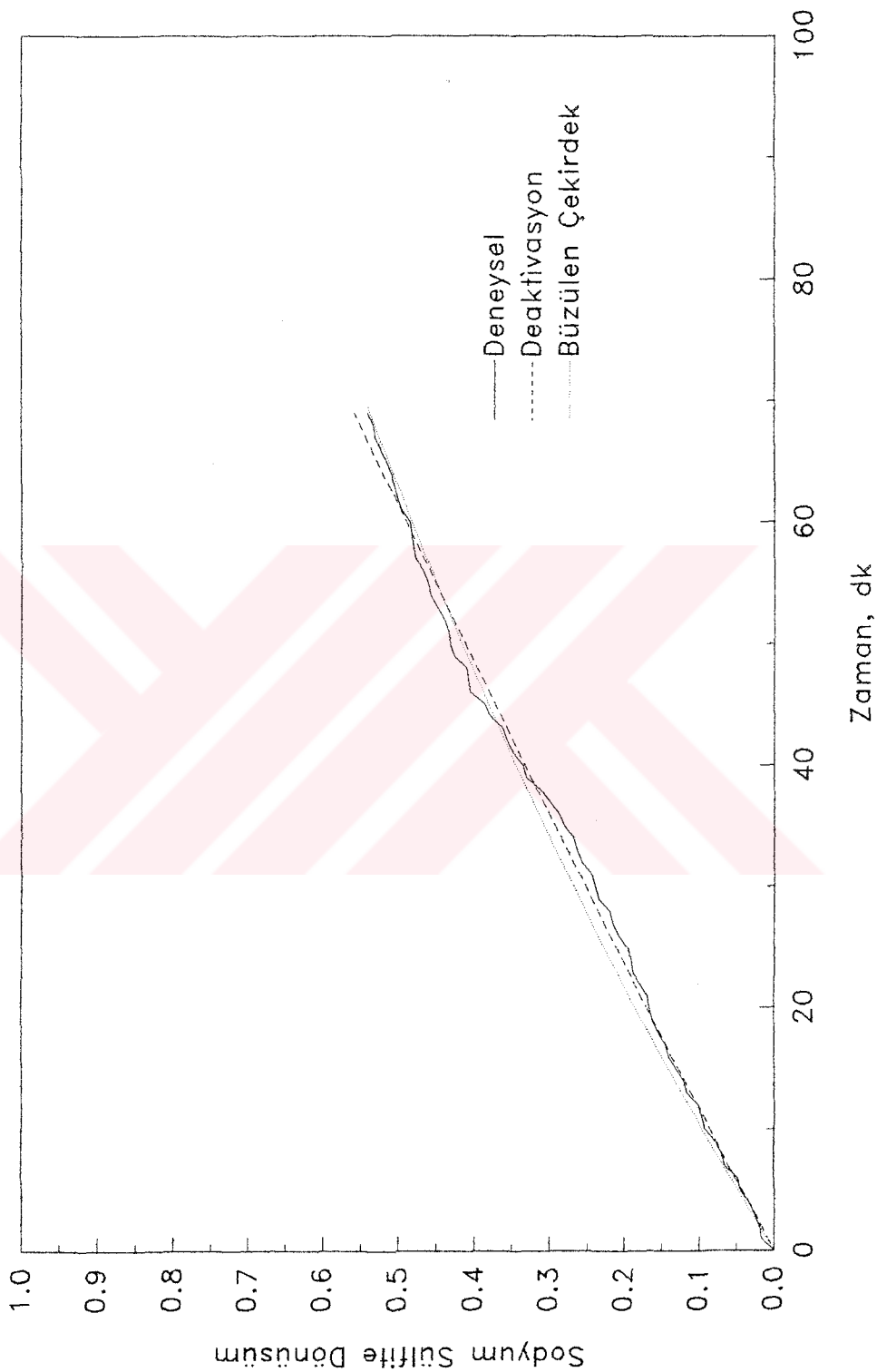
Elde edilen sonuçlardan her iki modelin de reaksiyon süresinin kısa olduğu reaksiyonları tanımladığı görülmüştür (Şekil 5.45, 46, 48, 49). Ancak reaksiyon süresi uzun olduğunda ise (Şekil 5.47, 50, 51) her iki modelde de sapmalar gözlenmiştir. Ancak yüksek sıcaklıklarda deaktivasyon modeli reaksiyon süresi uzun olduğunda bile oldukça iyi uyum sağlamıştır. Reaksiyon süresinin artması ile dönüşümün 1' in üzerine çıkmasından dolayı büzülen çekirdek modeli bu bölgede sapmalar göstermiştir.

Çünkü her iki modelde de daha önce Bölüm 3' de belirtilen Denklem 3.18'deki mekanizmadaki adsorpsiyon basamağı yer almamaktadır. Düşük sıcaklıklarda başlangıçta reaksiyon hızı oldukça yavaş ve mekanizmadaki değişiklik daha geç gözlenmektedir. Bu yüzden reaksiyon süresi kısa olan düşük sıcaklıklarda yürütülen deneylerde uyum daha iyi olmaktadır. Ancak reaksiyon süresi arttıkça dönüşüm oranının artmasıyla büzülen çekirdek modeli sapmalar göstermiştir. Bu da reaksiyon başlarında mekanizmada herhangi bir değişimin olmadığı ve büzülen çekirdek modeli için yapılan varsayımların sadece %40 dönüşüme varıldığı bölgede geçerli olduğunu göstermektedir.

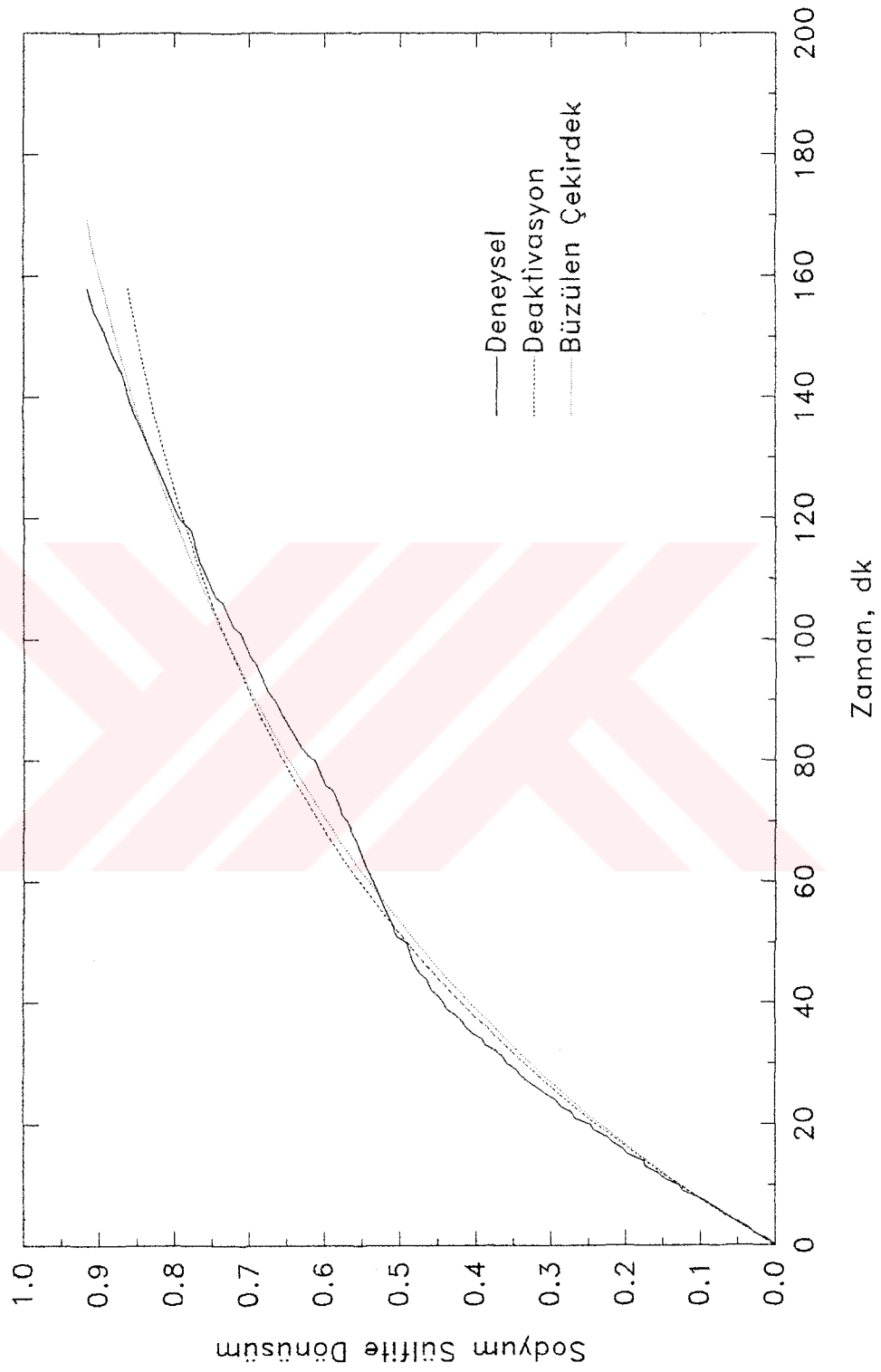


Sekil 5.45. Aktif Soda - SO<sub>2</sub> Reaksiyonunda Modellerin Uyumu

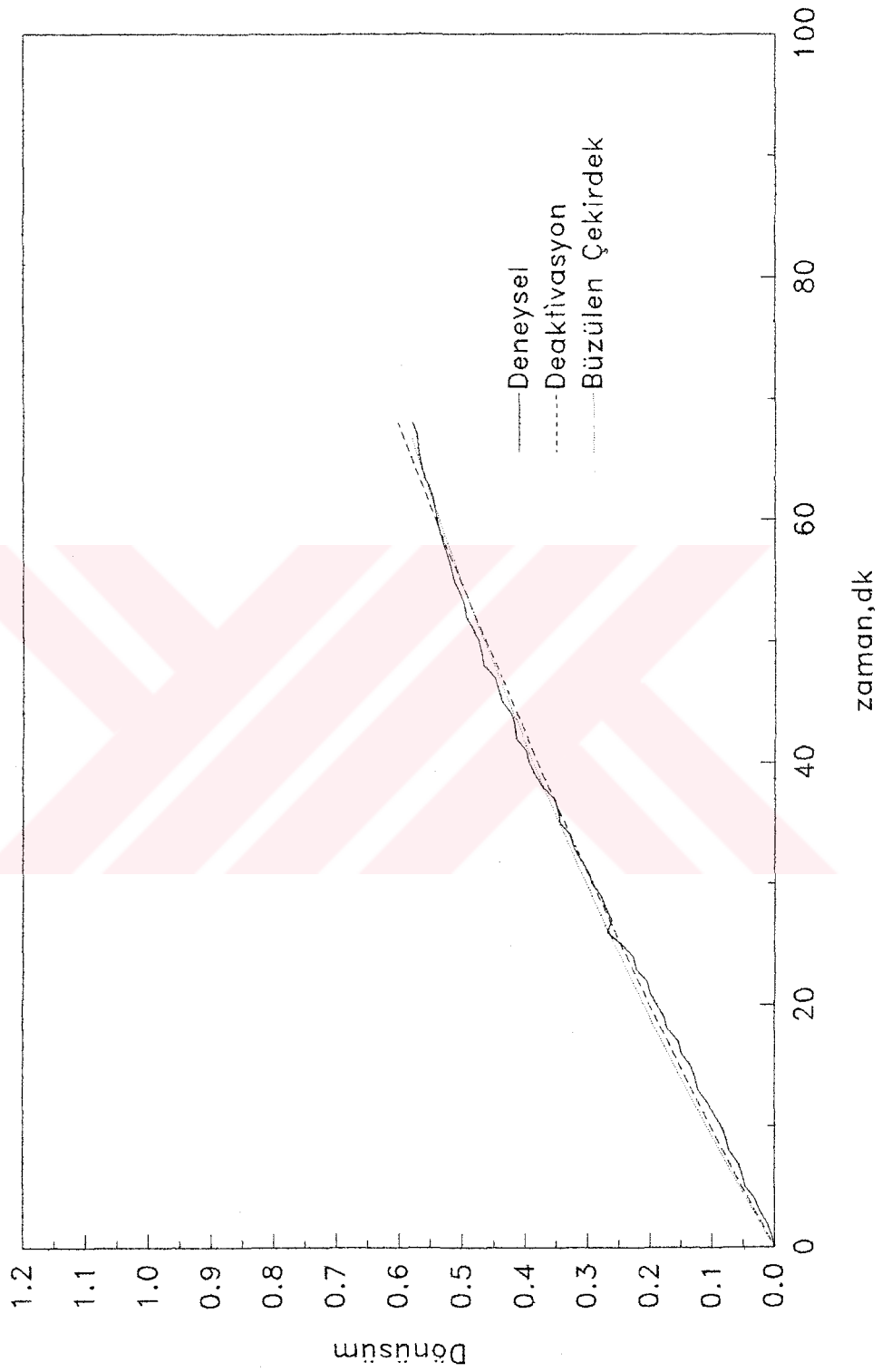
(Reaksiyon Sıcaklığı: 90°C)



Sekil 5.46. Aktif Soda - SO<sub>2</sub> Reaksiyonunda Modellerin Uyumu  
(Reaksiyon Sıcaklığı: 120°C)

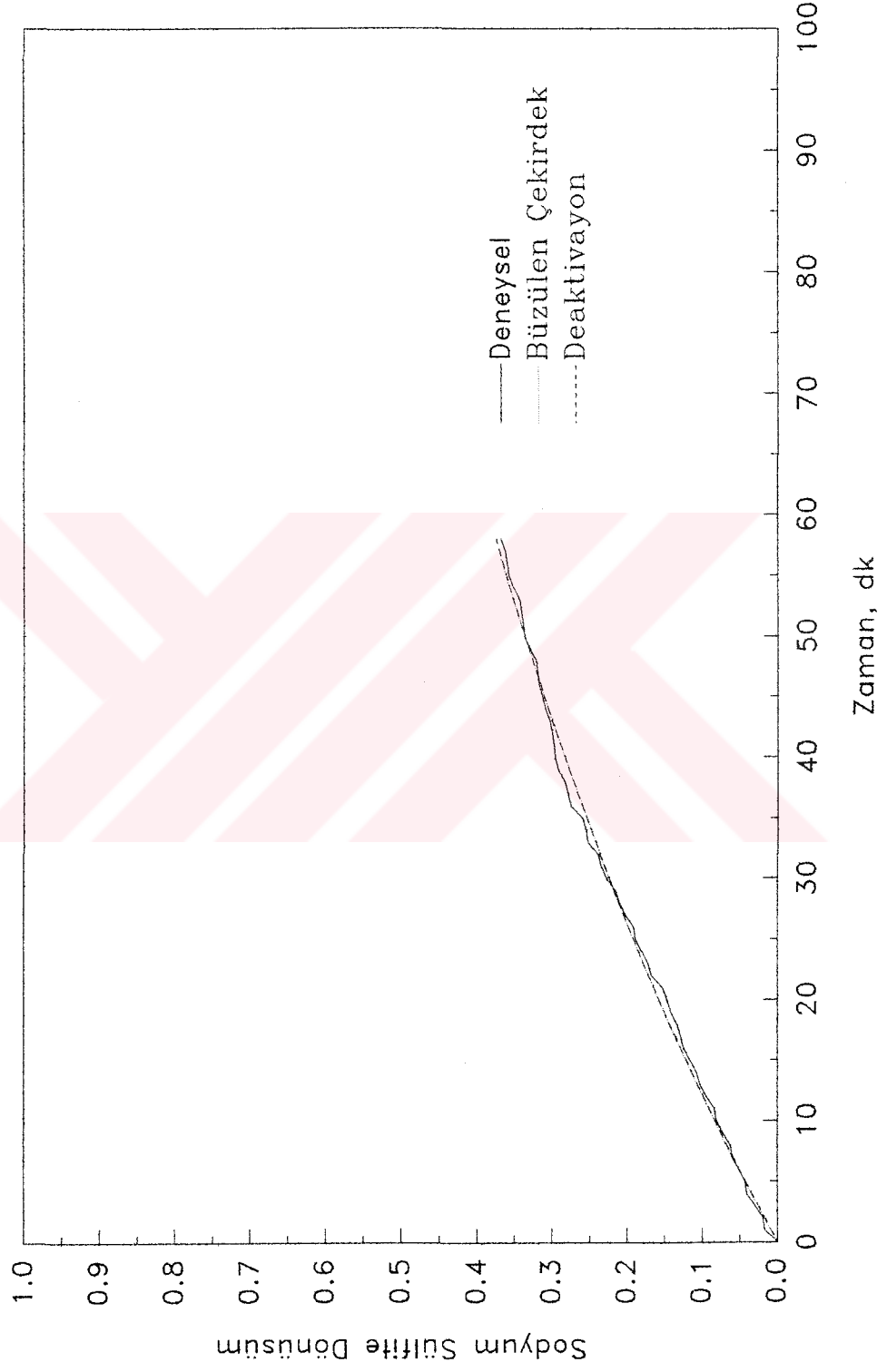


Sekil 5.47. Aktif Soda - SO<sub>2</sub> Reaksiyonunda Modellerin Uyumu  
(Reaksiyon Sıcaklığı:150°C)

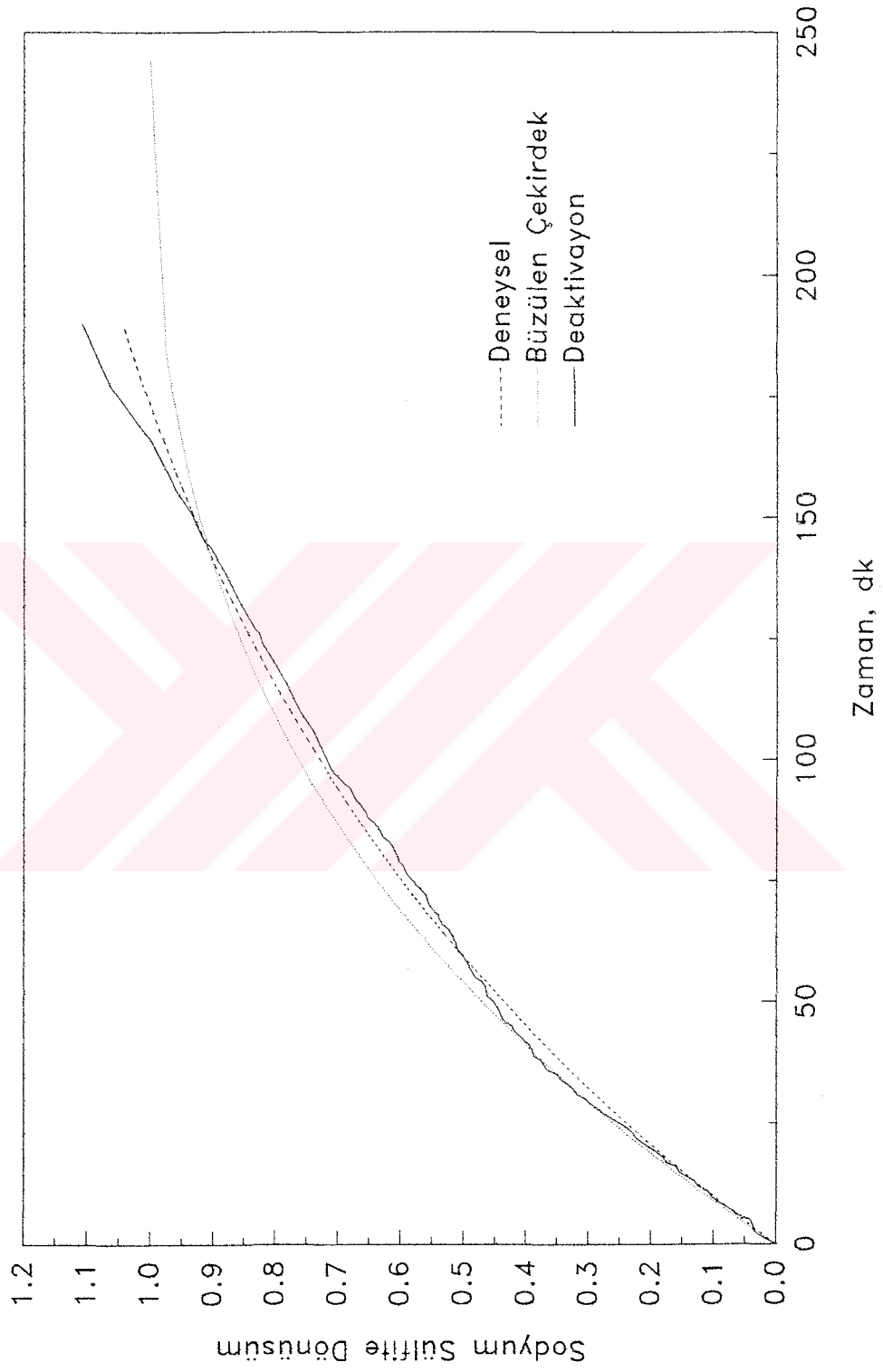


Sekil 5.48. Aktif Soda - SO<sub>2</sub> Reaksiyonunda Modellerin Uyumu

(Reaksiyon Sıcaklığı: 170°C)

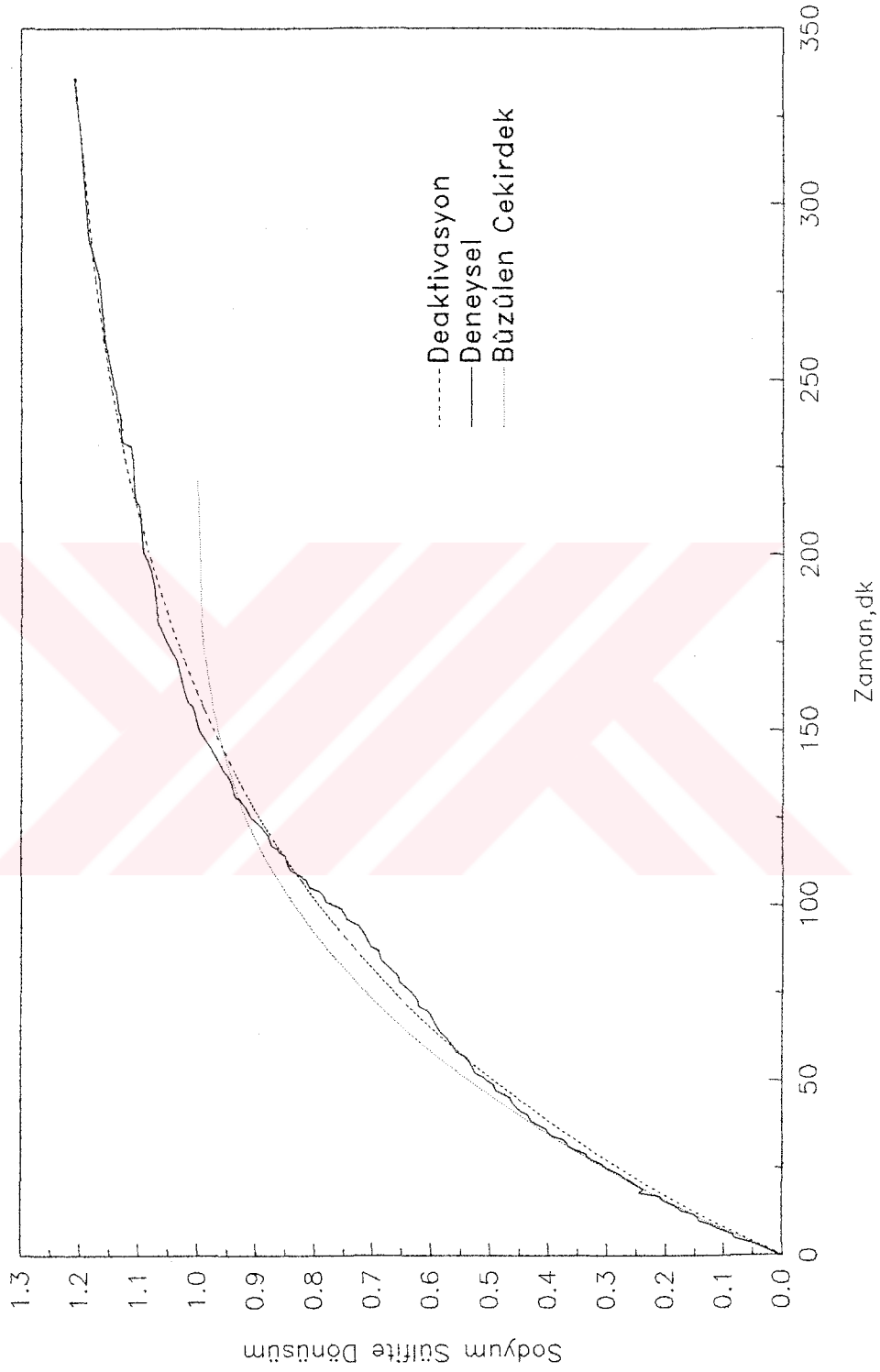


Sekil 5.49. Aktif Soda - SO<sub>2</sub> Reaksiyonunda Modellerin Uyumu  
(Reaksiyon Sıcaklığı: 200°C)



Sekil 5.50. Aktif Soda - SO<sub>2</sub> Reaksiyonunda Modellerin Uyumu

(Reaksiyon Sıcaklığı: 220°C)



Sekil 5.51. Aktif Trona - SO<sub>2</sub> Reaksiyonunda Modellerin Uyumu  
(Reaksiyon Sıcaklığı: 220°C)

Belirlenen parametrelerden hesaplanan reaksiyon hız sabiti değerleri Çizelge 5.7a ve Çizelge 5.7b'de verilmiştir. Bu Çizelgedeki değerler bilgisayar programı sonucu elde edilen en iyi eğrinin verdiği parametreler ve buna göre belirlenen reaksiyon hız sabiti değerleridir. Reaksiyon hız sabiti değerleri tronanın aktivasyonu sonucunda elde edilen aktif sodanın yoğunluğunun değişebileceği göz önüne alınarak  $k_1/\rho_p$  şeklinde sunulmuştur.

Çizelge 5.7a Büzülen Çekirdek Modelinde Elde Edilen Gözlenen Reaksiyon Hız Sabiti Değerleri ( $C_{is}:1.3.10^{-7}$  mol/cm<sup>3</sup>, Reaktant: Aktif Soda )

Reaksiyon Sıcaklığı °C	Büzülen Çekirdek Modeli
	$k_1/\rho_p$
90	0.0844
120	0.1107
150	0.1100
170	0.1157
200	0.1010
220	0.1289

Çizelge 5.7b Büzülen Çekirdek Modelinde Elde Edilen Gözlenen Reaksiyon Hız Sabiti Değerleri ( $C_{is}:1.3.10^{-7}$  mol/cm<sup>3</sup>, Reaktant: Aktif Trona )

Reaksiyon Sıcaklığı °C	Büzülen Çekirdek Modeli
	$k_1/\rho_p$
150 (trona)	0.0806
220 (trona)	0.1438

Bölüm 3' de elde edilen model denkliği reaksiyonda kinetik kontrol ve ürün difüzyon direnci etkilerinin olduğu kabul edilerek türetilmişti. Bu amaçla öncelikle reaksiyonda her iki direncin etkisini belirlemek üzere Denklem 3.26 ayrı ayrı düzenlenmiştir. Denklem 3.26 sadece reaksiyon kinetiği direnci olduğu kabul edildiğinde aşağıdaki ifade elde edilir.

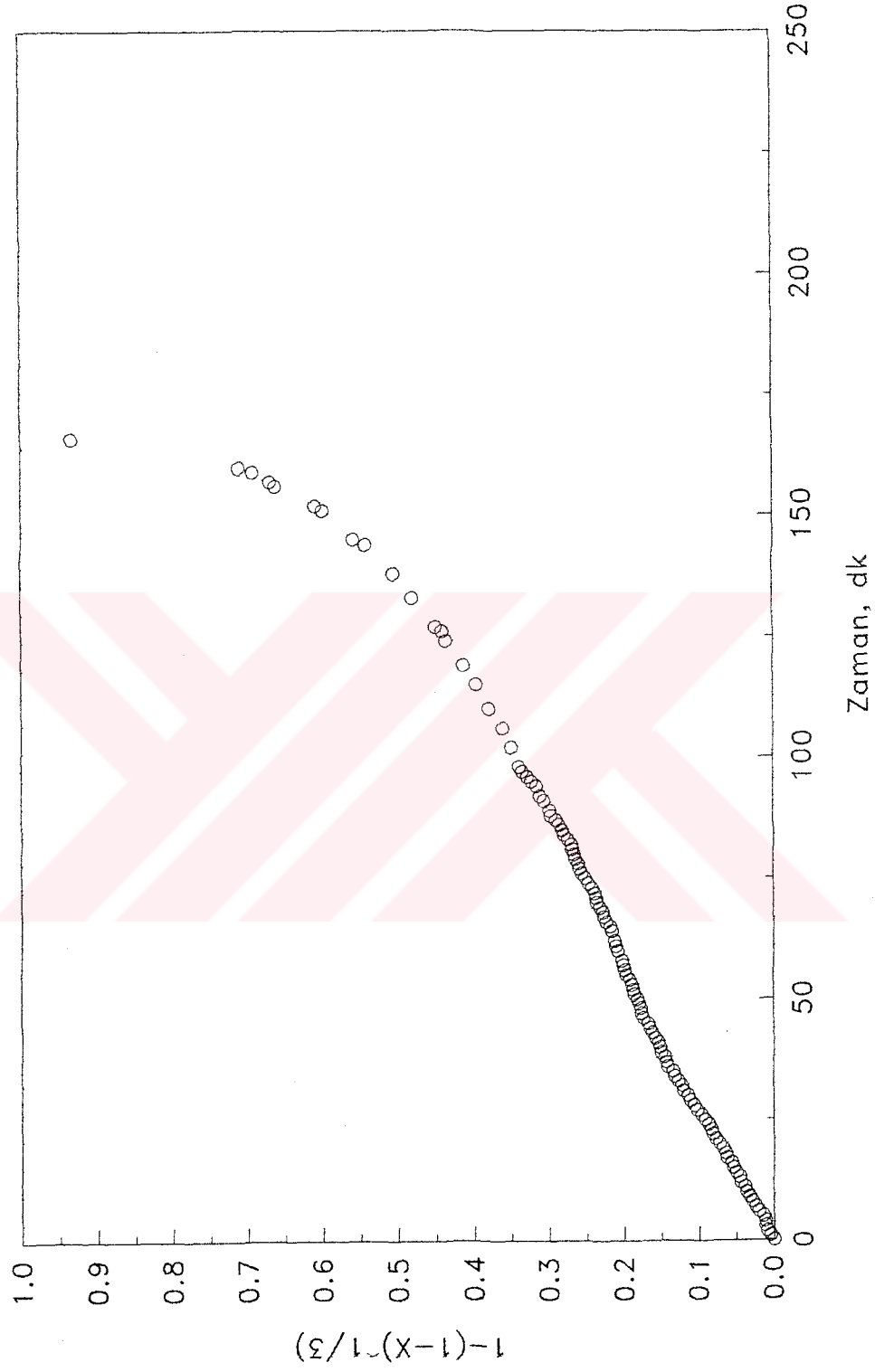
$$t = \frac{\rho_B r_p}{M_B k C_{is}} [1 - (1 - X_B)^{1/3}] \quad (5.9)$$

Bu ifade de Bölüm 5.3.1'de tartışılan kinetik veriler kullanılarak  $[1 - (1 - X)^{1/3}]$ ,  $t$  ye karşılık grafiğe geçirildiğinde bir doğrusallık elde edildiğinde reaksiyonda kinetik kontrolün önemli olduğu belirlenmektedir.

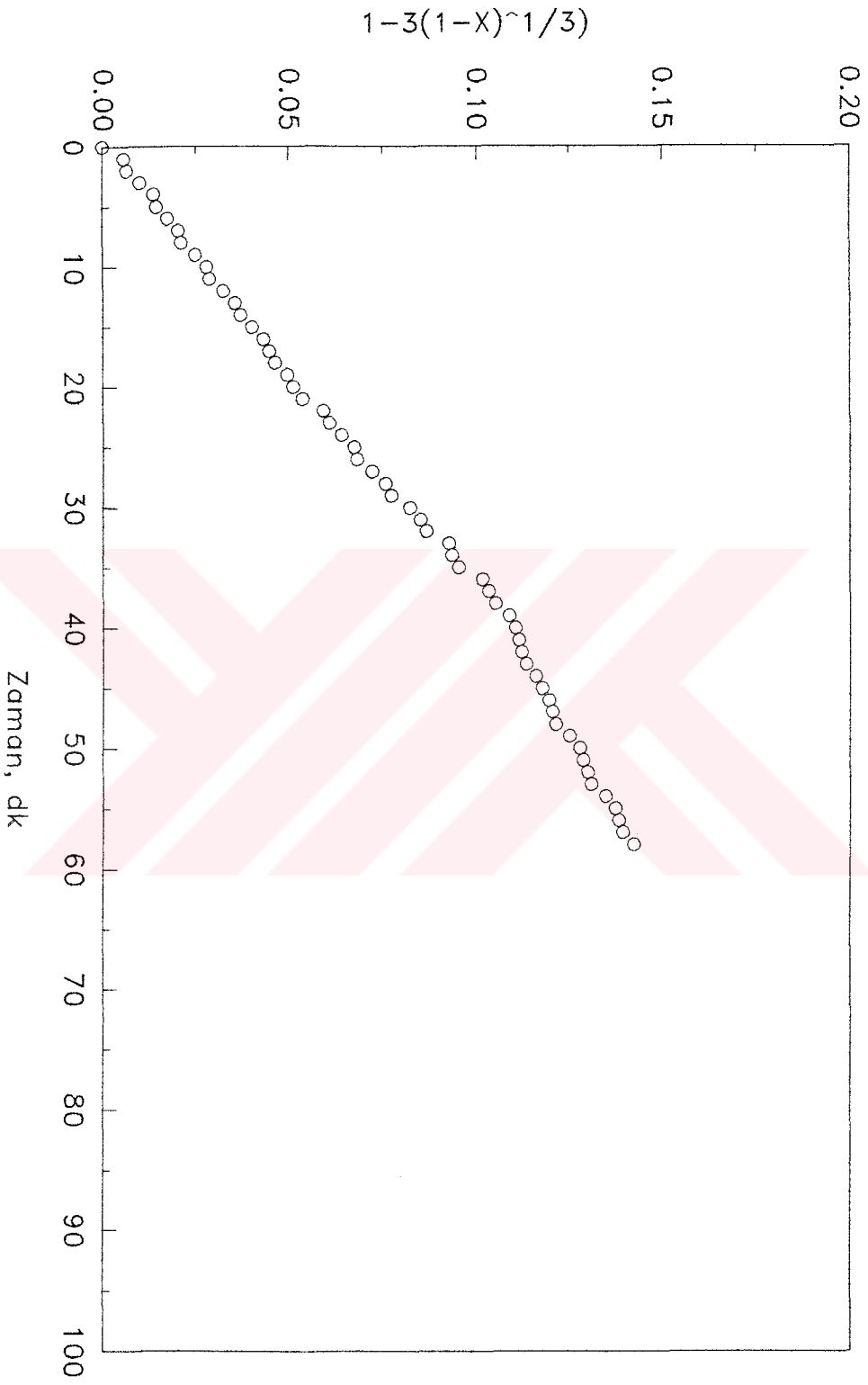
Aynı şekilde ürün difüzyon direncinin etkisi ise Denklem (3.26) nın sağ tarafının ikinci terimi ile tanımlanmaktadır. Bu ifade;

$$t = \frac{\rho_B r_p^2}{6 D_e M_B C_{is}} [1 - 3(1 - X_B)^{2/3} + 2(1 - X_B)] \quad (5.10)$$

şekindedir. Kinetik kontrolün etkisinin incelenmesindeki gibi kinetik veriler grafiğe geçirildiğinde eğrinin davranışına göre ürün difüzyon direncinin etkisinin olup olmadığı belirlenebilmektedir. Reaksiyonun sadece kinetik kontrollü kabul edilerek elde edilen iki tipik sonuç Şekil 5.52 ve 5.53'de sunulmaktadır. Diğer sonuçlar Ek.9'da sunulmuştur. Şekillerden de görüldüğü üzere 200°C'de yürütülen



Şekil 5.53. Aktif Soda - SO<sub>2</sub> Reaksiyonunda Büzülen Çekirdek Modelinde Reaksiyon Kinetiğinin Direncinin Etkisi (Reaksiyon Sıcaklığı: 220°C)



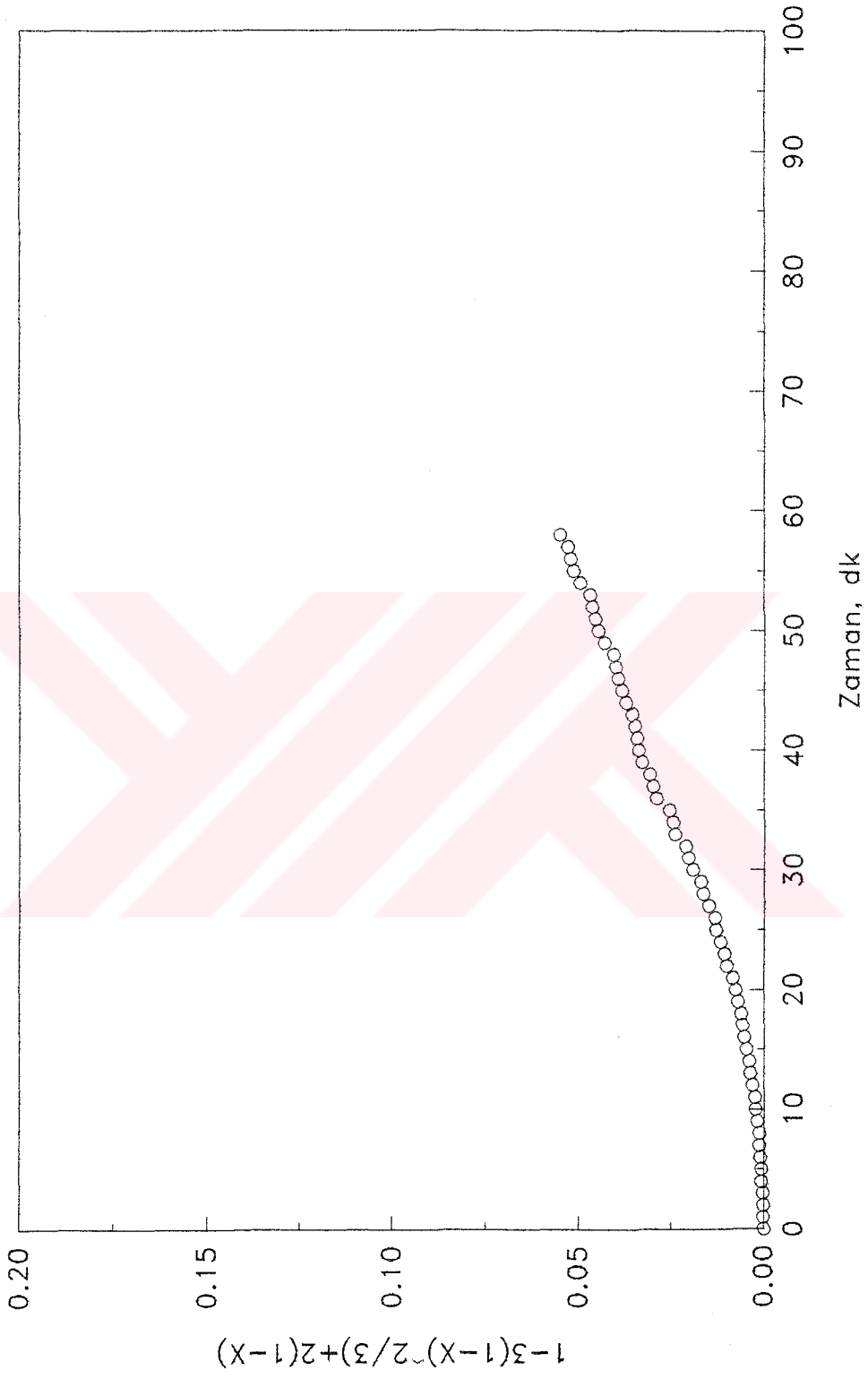
Sekil 5.52. Aktif Soda - SO<sub>2</sub> Reaksiyonunda Büzülen Çekirdek Modelinde Reaksiyon Kinetiğinin Etkisi (Reaksiyon Sıcaklığı:200°C)

reaksiyonda reaksiyon süresi kısa olan kinetik veriler (Şekil 5.52) doğrusala yakın bir ilişki vermektedir. Bu da 60 dk reaksiyon süresince reaksiyon kinetiğinin önemli olduğunu göstermiştir. Bunun yanısıra reaksiyon süresi uzatıldığında (Şekil 5.53) başlangıçta reaksiyon kinetiğinin etkisi görülmekte ancak dönüşümün artmasıyla sapmalar meydana gelmektedir.

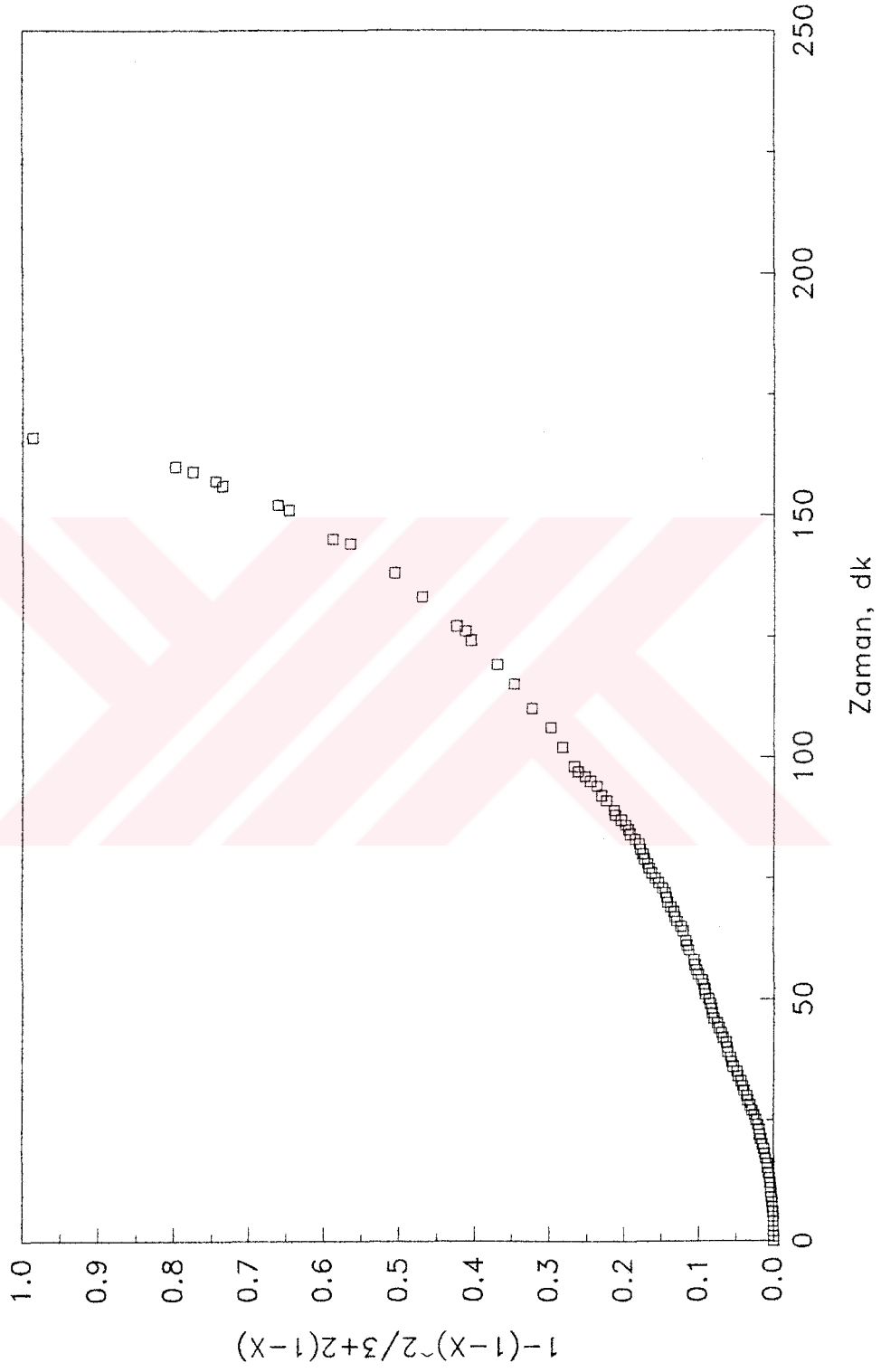
Ürün difüzyon direncinin olup olmadığı ise aynı kinetik veriler ile çalışılarak belirlenmiş ve Şekil 5.54 ve 5.55'de sunulmuştur. Diğer sıcaklıklar için bu veriler Ek.9'da sunulmuştur. Şekillerden de görüldüğü üzere doğrusal bir ilişki her iki reaksiyon için elde edilememiştir.

Çizelge 5.7a-b' den de görüldüğü üzere reaksiyon hız sabiti değerlerinde sıcaklıkla çok farklı bir değişim gözlenmemiştir. Bu da reaksiyon hız sabitinin reaksiyon sıcaklığı ile değişmediğini ve görünür aktivasyon enerjisinin oldukça düşük olduğunu göstermektedir. Ancak bu durumun sebebinin reaksiyon mekanizmasındaki değişimden kaynaklanan etkilerin olduğu düşünülebilir.

Deaktivasyon modeli ise yüksek sıcaklıkta da iyi uyum göstermektedir. Bu da modelin sadece katının aktivitesine bağlı olmasından ve reaksiyon boyunca meydana gelen değişimlerin aktif yüzey alanın değişimi ile tanımlanmasından kaynaklanmaktadır. Reaksiyon sırasındaki dönüşüm arttıkça aktif yüzey alanında değişim meydana gelmektedir. Dönüşümün %100'ün üzerine çıktığı durumlarda bile model çok iyi uyum sağlamıştır. Deaktivasyon modeli için Denklem 3.35' de tanımlanan  $k^*$  değeri belirlenmiştir. Bu değer  $k^* = k_s^0 S_s M_b C_{is}$  şeklindedir. Bu



Sekil 5.54. Aktif Soda - SO<sub>2</sub> Reaksiyonunda Büzülen Çekirdek Modelinde Ürün Tabakası Difüzyon Direncinin Etkisi (Reaksiyon Sıcaklığı: 200°C)

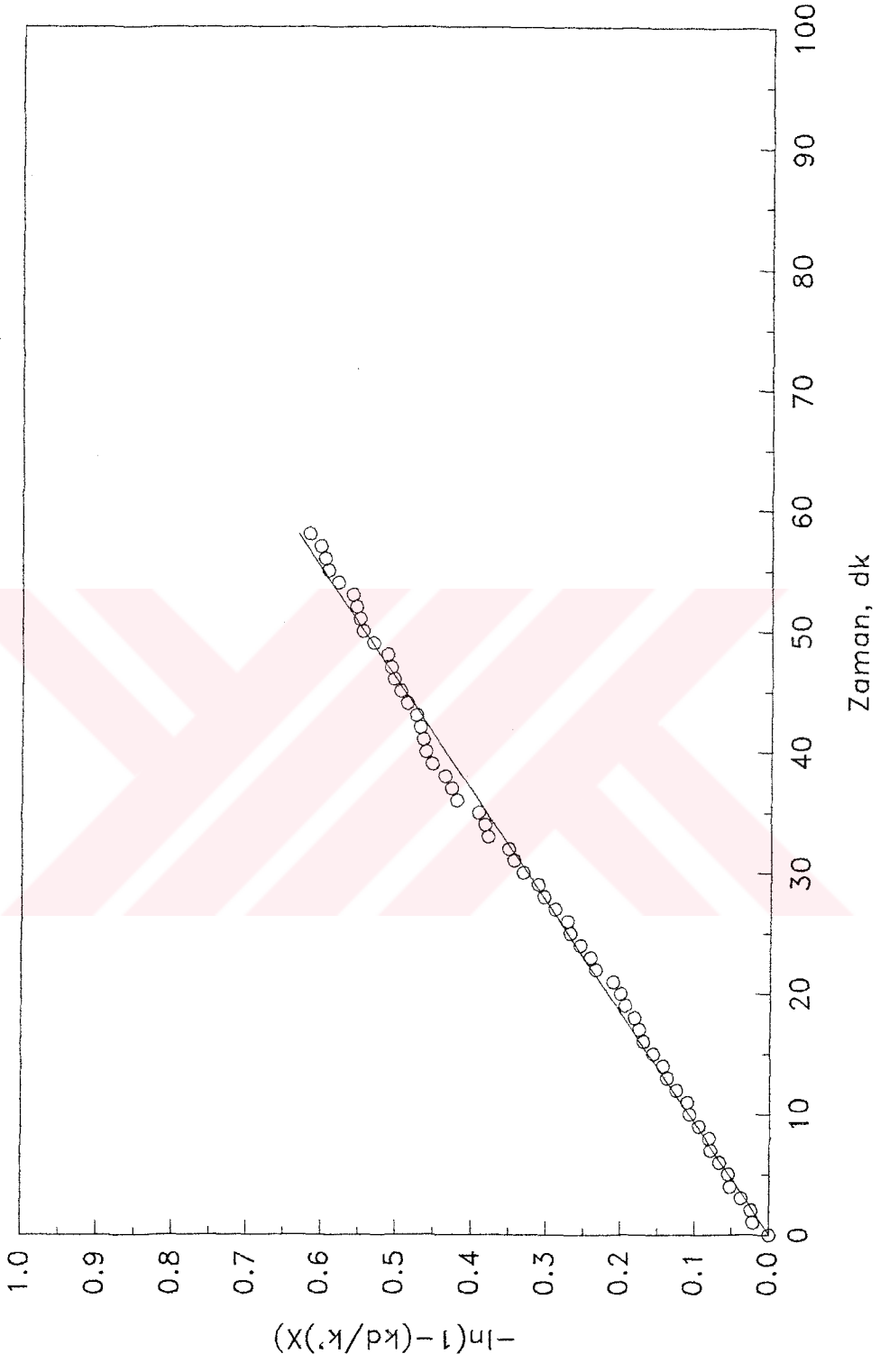


Sekil 5.55. Aktif Soda - SO<sub>2</sub> Reaksiyonunda Büzülen Çekirdek Modelinde Ürün Tabakası Difüzyon Direncinin Etkisi (Reaksiyon Sıcaklığı: 220°C)

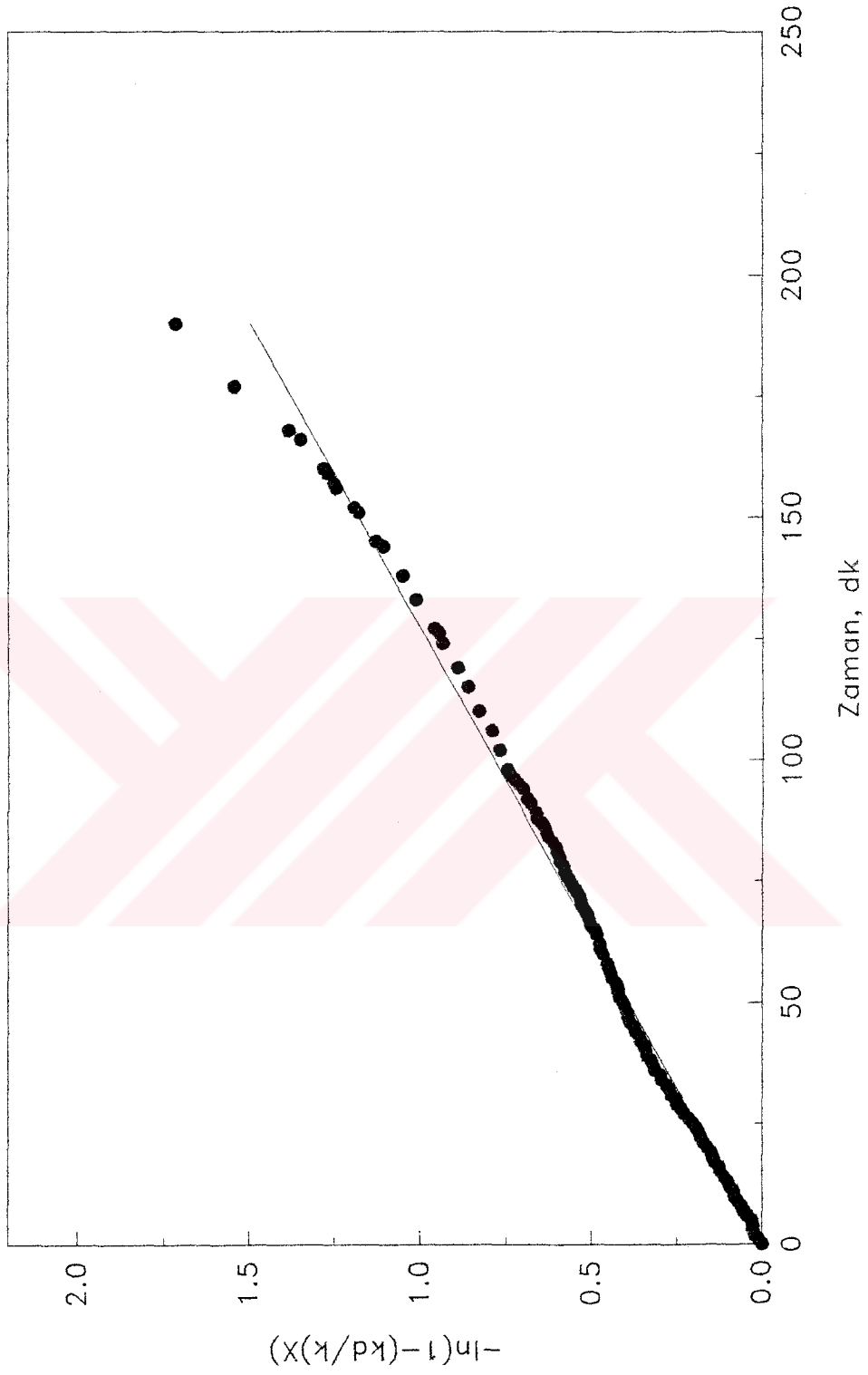
ifadeden yüzey reaksiyon hız sabiti ve aktif yüzey alanı değişimini ( $k_s^o S_g^o$ ) belirlemek mümkündür.

Deaktivasyon modelinden elde edilen kinetik parametrelerin ( $k^*$  ve  $k_d$ ) doğruluğu Bölüm 3.2.2' de verilen Denklem 3.34 kullanılarak kontrol edilmiş ve iki tipik örnek burada da sunulmuştur. Diğer sonuçlar Ek.9 da verilmiştir. Şekil 5.56 ve 5.57'dan da görüldüğü üzere doğrusal bir bağıntı elde edilmiş ve elde edilen  $k^*$  ve  $k_d$  değerlerinin reaksiyon için geçerli olduğu gösterilmiştir.

Deaktivasyon modeli sonucu deneysel verilere en iyi uyum gösteren kinetik parametreler Çizelge 5.8a ve Çizelge 5.8b'de sunulmuştur. Çizelgelere de görüldüğü üzere reaksiyon sıcaklığının artmasıyla  $k_s^o S_g^o$  değerinde çok fazla bir değişim gözlenmemekte ve birbirine çok yakın değerler elde edilmiştir. Bu sonuç Çizelge 5.7 ile karşılaştırıldığında aynı eğilim göze çarpmaktadır. Her iki modelde de elde edilen reaksiyon hız sabiti değerleri reaksiyonda gerçekleşen bütün mekanizma basamakları kapsamaktadır. Model denklikleri çıkarılırken mekanizmanın ikinci basamağı dikkate alınmamıştır. Ancak deneysel sonuçlar değerlendirilirken düşük sıcaklıklarda adsorpsiyon basamağının önemli olduğu ve yüksek sıcaklıklarda ise bu basamağın diğer direkt reaksiyona göre daha az gerçekleştiği belirtilmiştir. Bu değerlerin fazla değişmemesi sıcaklık arttıkça, adsorpsiyon exotermik bir olay olduğundan adsorpsiyon denge sabiti azalmakta fakat bunun yanı sıra doğrudan reaksiyonun hız sabitinin artmasına bağlanabilir. Bu durumda genel modelden elde edilen gözlenen reaksiyon hız sabiti her iki mekanizmadan dolayı dengelenmektedir. Ayrıca bu sonuç reaksiyonun görünür



Sekil 5.56. Aktif Soda - SO<sub>2</sub> Reaksiyonunda Deaktivasyon Modelinde Elde Edilen Kinetik Parametrelerin Uyumu (Reaksiyon Sıcaklığı: 170°C)



Sekil 5.57. Aktif Soda - SO<sub>2</sub> Reaksiyonunda Deaktivasyon Modelinde Elde Edilen Kinetik Parametrelerin Uyumu (Reaksiyon Sıcaklığı:220°C)

aktivasyon enerjisinin oldukça düşük olduğunu göstermektedir.

Çizelge 5.8a Değişik Sıcaklıklardaki Deneysel Verilerin Modellerle Uyumu

Sonucu Elde Edilen Kinetik Parametreler ( $C_{is}:1.3.10^{-7}$  mol/cm<sup>3</sup>,

Reaktant: Aktif Soda )

Reaksiyon Sıcaklığı °C	Deaktivasyon Modeli		
	$k^*(1/dk)$	$k_d (1/dk)$	$k_s^o S_g^o$
90	0.00820	0.00903	595.06
120	0.00864	0.00184	626.99
150	0.01371	0.01422	994.92
170	0.01056	0.00538	766.33
200	0.00873	0.01091	633.53
220	0.01052	0.00786	763.40

Çizelge 5.8b Değişik Sıcaklıklardaki Deneysel Verilerin Modellerle Uyumu

Sonucu Elde Edilen Kinetik Parametreler ( $C_{is}:1.3.10^{-7}$  mol/cm<sup>3</sup>,

Reaktant: Aktif Trona)

Reaksiyon Sıcaklığı °C	Deaktivasyon Modeli		
	$k^*(1/dk)$	$k_d (1/dk)$	$k_s^o S_g^o$
150(trona)	0.00687	0.00539	498.55
220(trona)	0.01251	0.01006	907.84

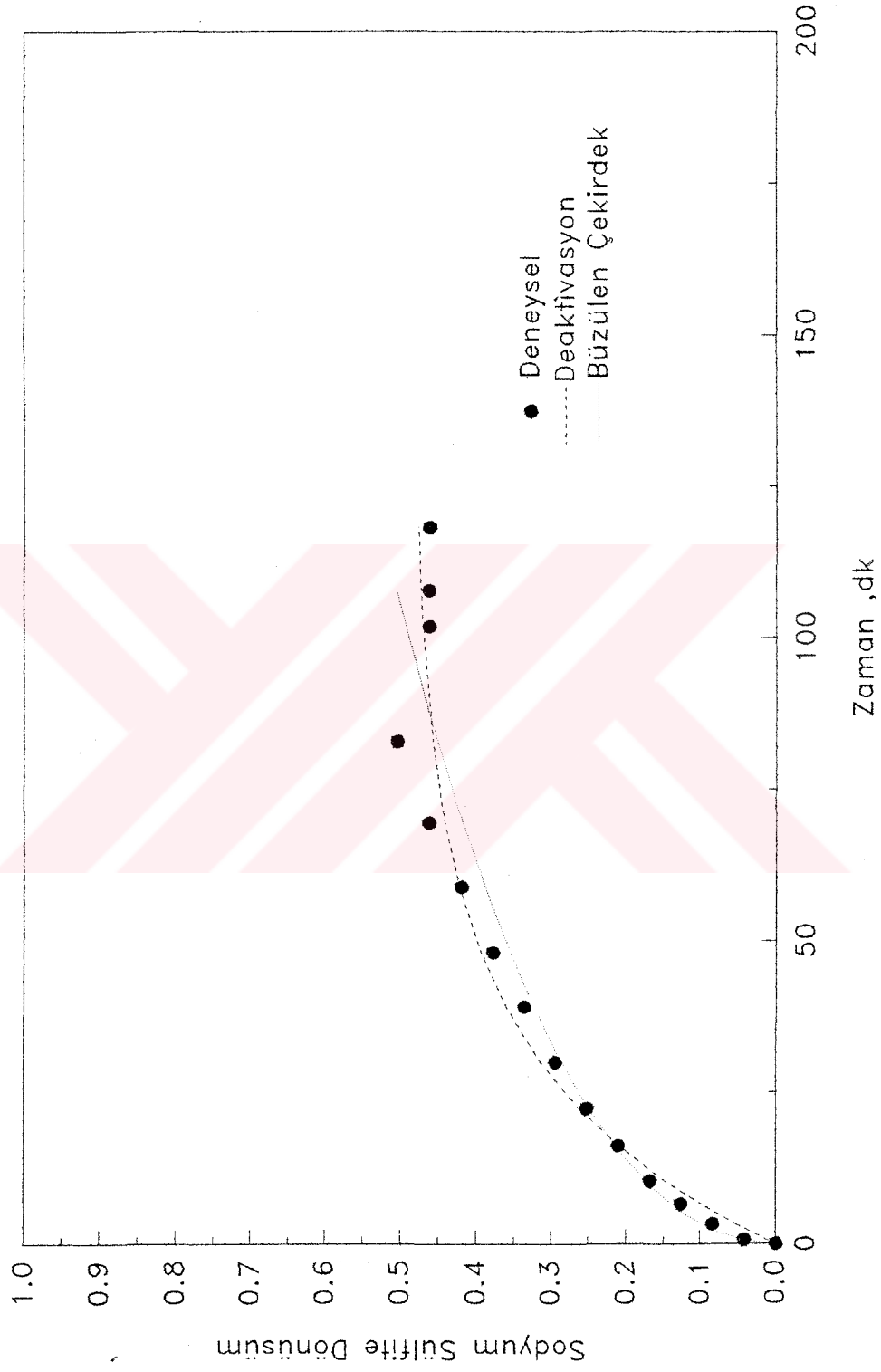
### 5.5.2. Trona Çözeltisinden Elde Edilen Aktif Soda İle SO<sub>2</sub> Reaksiyonu

Trona çözeltisinden elde edilen aktif soda ile SO<sub>2</sub> 'nin reaksiyonu sonucu elde edilen dönüşüm zaman ilişkileri, tıpkı katı tronanın modellenmesinde olduğu

gibi büzülen çekirdek ve deaktivasyon modelleri kullanılarak kinetik parametreler belirlenmiştir. Deneysel verilerle en iyi uyumu sağlayan model eğrileri Şekil 5.58-5.67'de sunulmuştur.

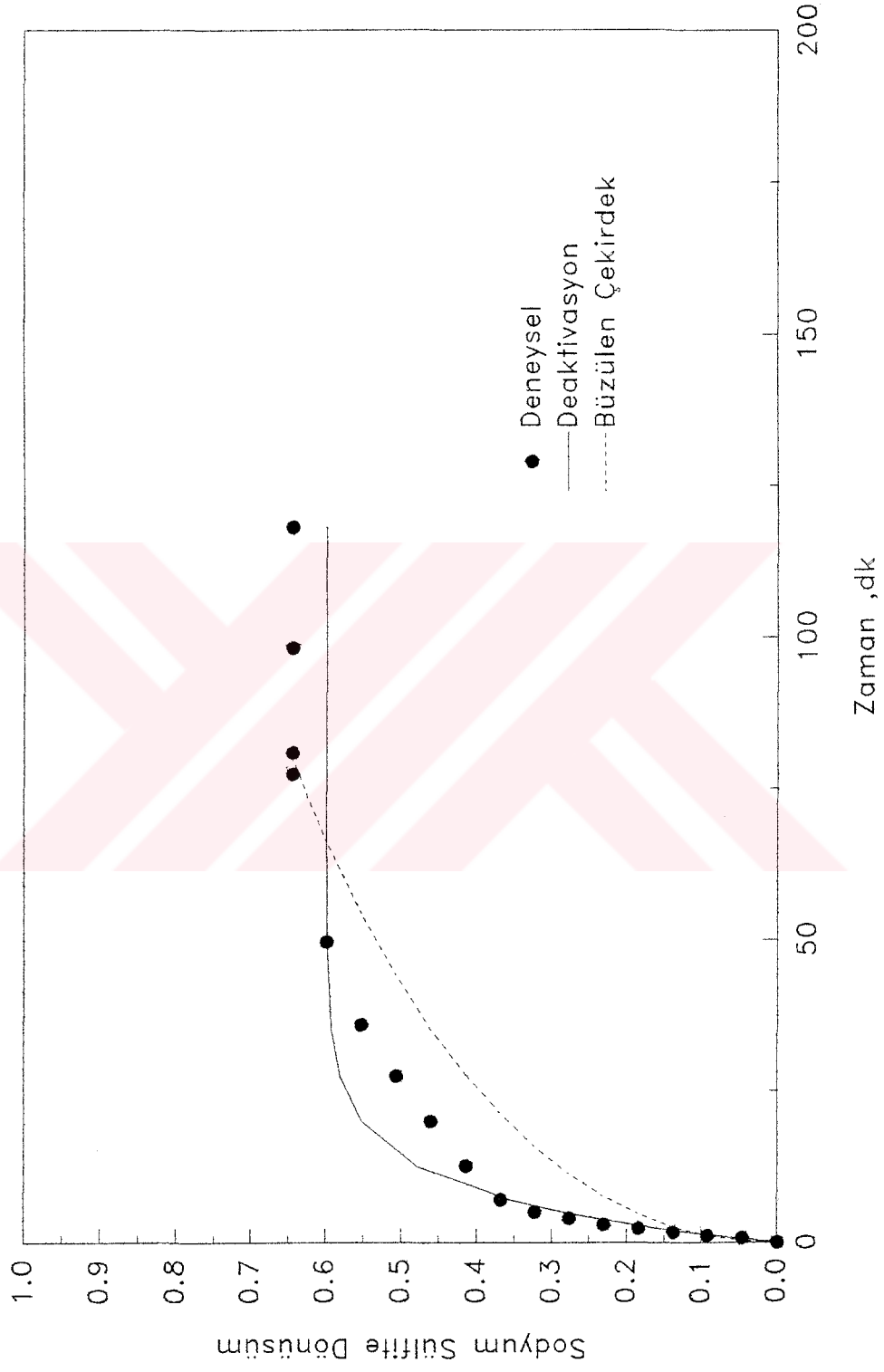
Şekillerden de görüldüğü üzere deaktivasyon modeli büzülen çekirdek modeline göre oldukça iyi uyum sağlamıştır. Ancak düşük sıcaklıklarda mekanizmadaki adsorpsiyon basamağının modelde yer almamasından dolayı bu bölgelerde yani dönüşümün %45 lere vardığı noktadan sonra sapmalar gözlenmiştir. Bu modelden elde edilen kinetik parametreler Çizelge 5.9 'da sunulmuştur. Çizelgeden de görüldüğü üzere deaktivasyon ve reaksiyon hız sabiti yaklaşık aynı kalmakta ve düzgün bir dağılım göstermemektedir. Bu sonuç daha önce tartışılan katı sodanın modellenmesinde de elde edilmiş ve orada tartışılan adsorpsiyon denge sabitinin reaksiyon hız sabiti ile birbirlerini dengelediği savını doğrulamıştır. Ayrıca trona çözeltilisinden elde edilen tronanın gözeneksiz ve yüzey alanının düşük olduğu bu sonuçlardan görülmektedir. Çizelge 5.9 'daki değerler Çizelge 5.8 'deki değerlerle kıyaslanacak olursa yüzey reaksiyon hız sabiti ve aktif yüzey alanı değişimi ( $k_s S_p^0$ ) mertebeye olarak aynı bulunmuştur. Bu da modelin uygulanabilirliğini bir kez daha göstermiştir.

Elde edilen kinetik verilerin güvenilirliğini kontrol etmek amacıyla dönüşüm-zaman değerleri modelden elde edilen parametrelerle birlikte Denklem 3.34 göre  $-\ln[1-(k_d/k')X]$  zamana karşılık grafiğe geçirilmiş ve eğimden elde edilen  $k_d$  değerlerinin modelden elde edilen değerlerle tutarlı olup olmadığı araştırılmıştır. Elde edilen iki tipik sonuç Şekil 5.68 ve 5.69'da sunulmuştur. Diğer sonuçlar

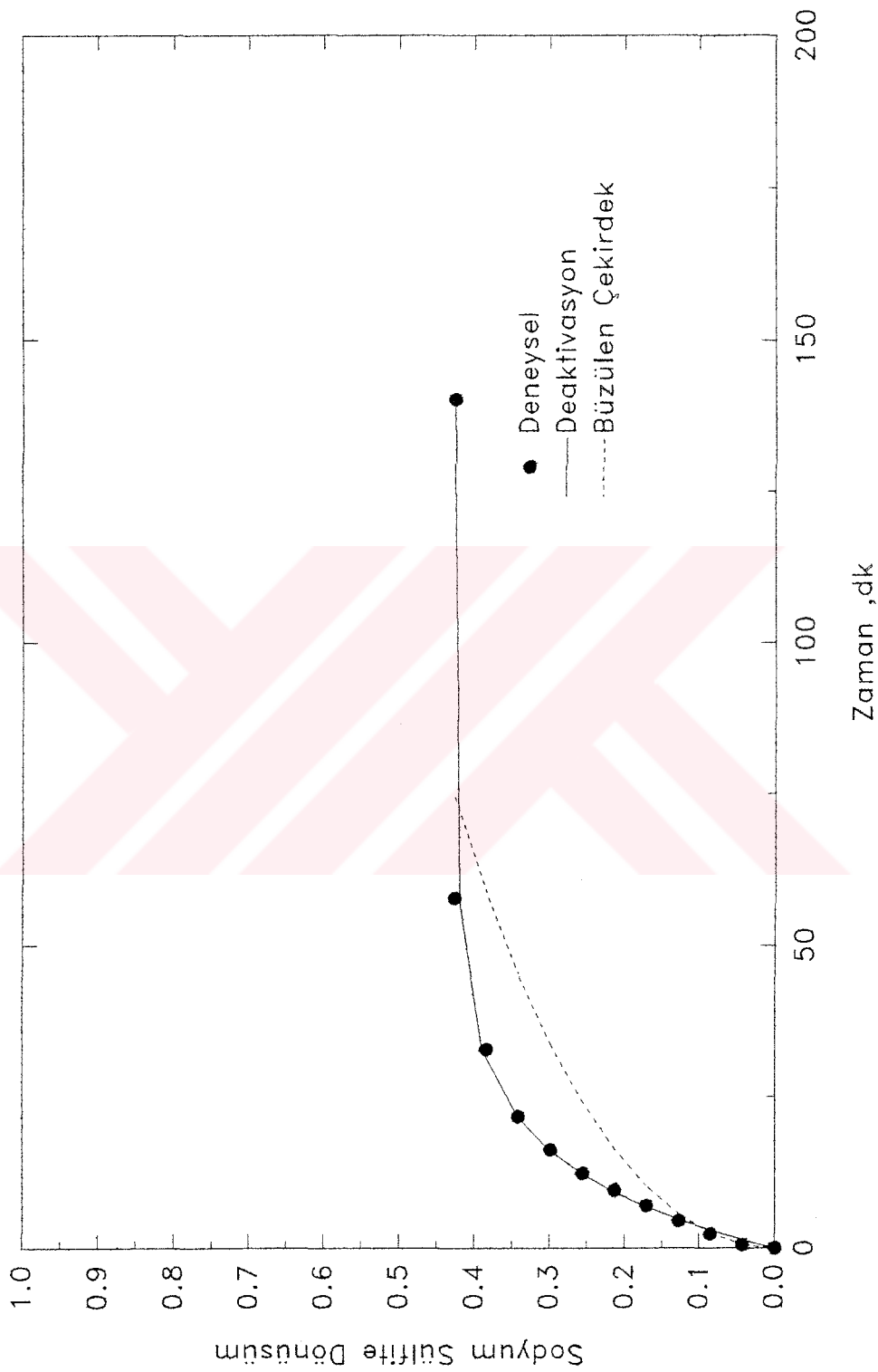


Şekil 5.58. Trona Çözeltisinden Elde Edilen Soda İle SO<sub>2</sub> Reaksiyonunun Modellerle

Uyumu (Aktivasyon Sıcaklığı:120°C, Reaksiyon Sıcaklığı:90°C)

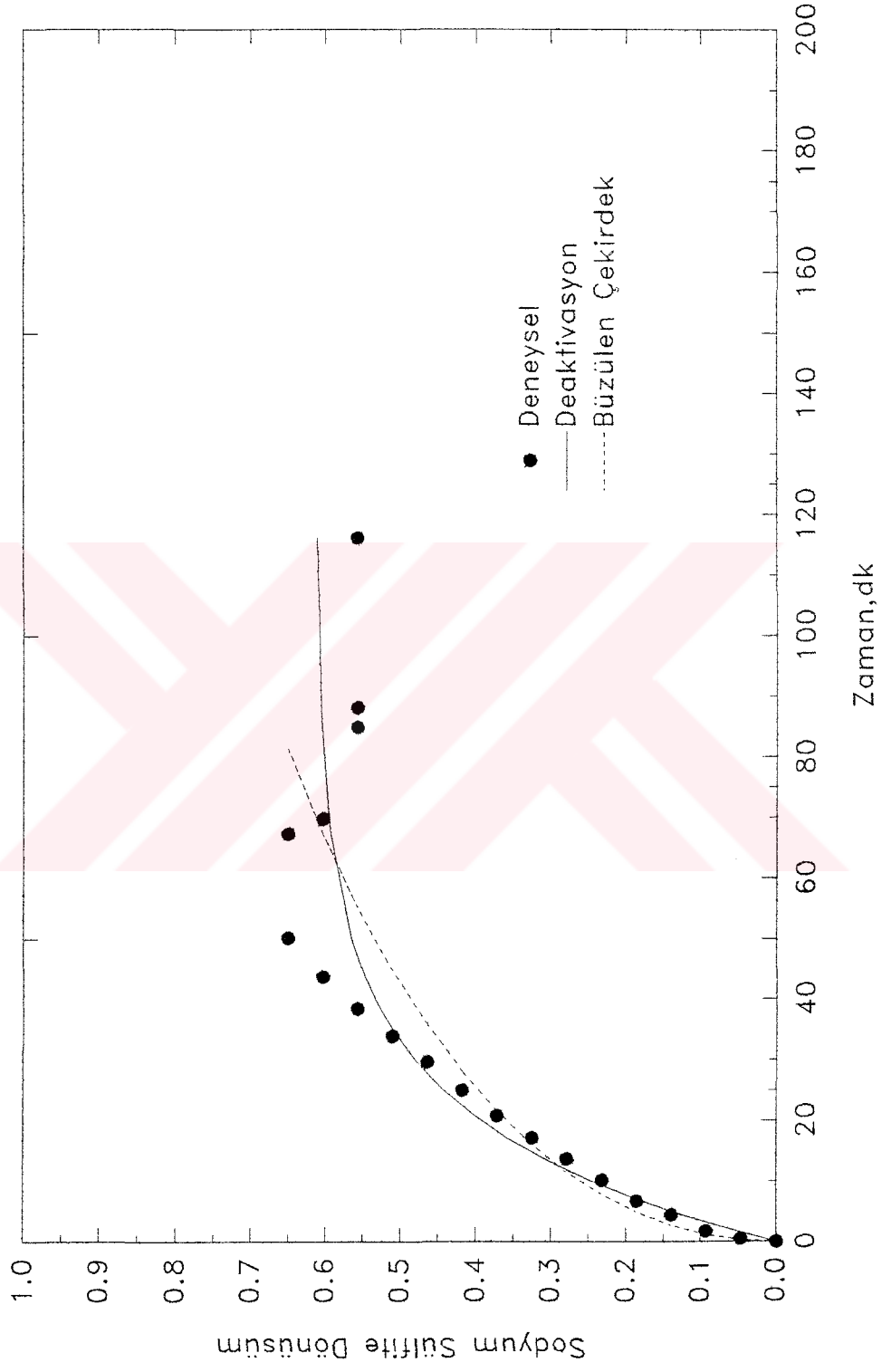


Şekil 5.59. Trona çözeltisinden Elde Edilen Soda İle SO<sub>2</sub> Reaksiyonunun Modellerle Uyumu (Aktivasyon Sıcaklığı:120°C, Reaksiyon Sıcaklığı:120°C)



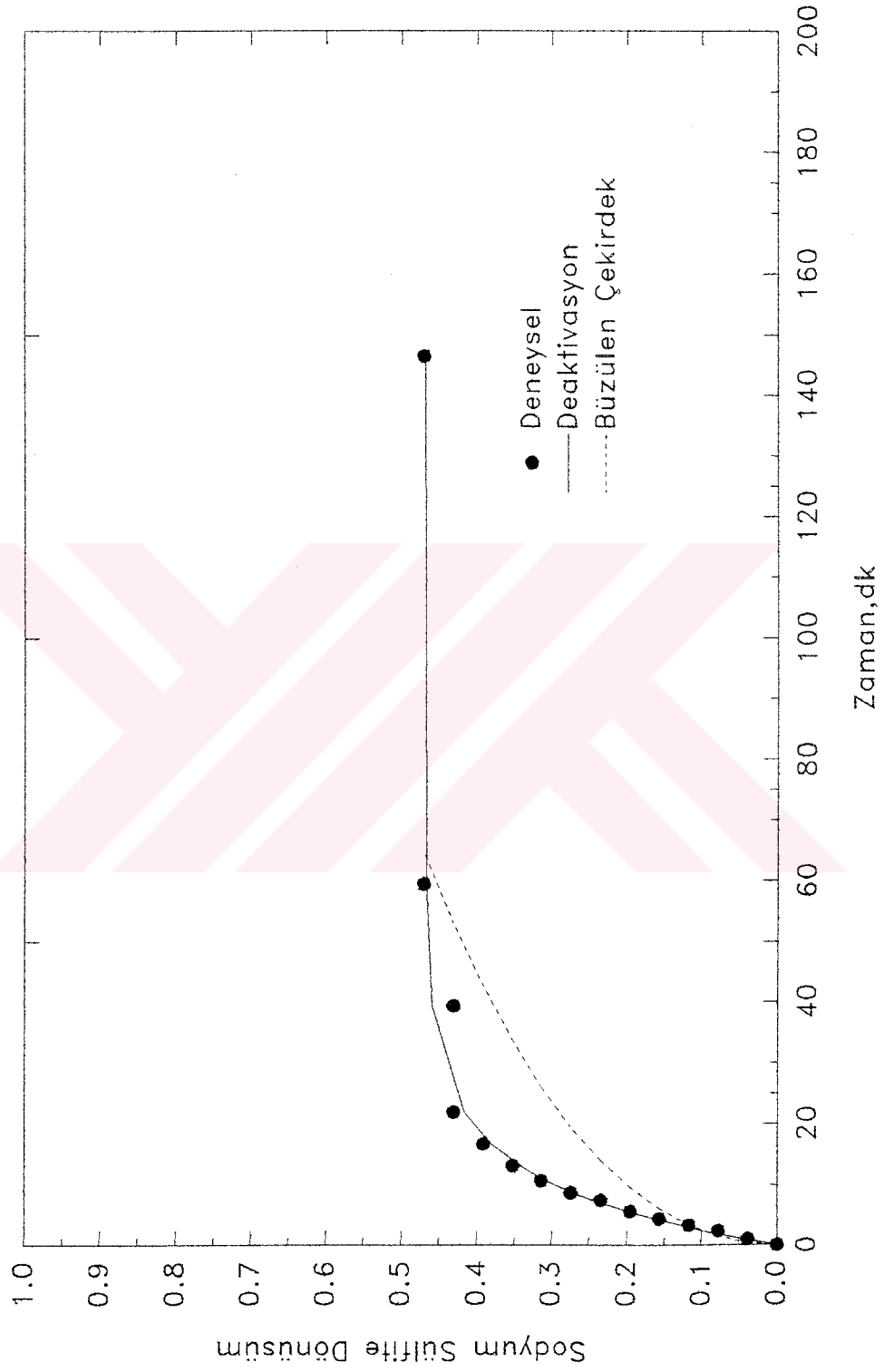
Şekil 5.60. Trona Çözeltisinden Elde Edilen Soda İle SO<sub>2</sub> Reaksiyonunun Modellerle

Uyumu (Aktivasyon Sıcaklığı:120°C, Reaksiyon Sıcaklığı:150°C)

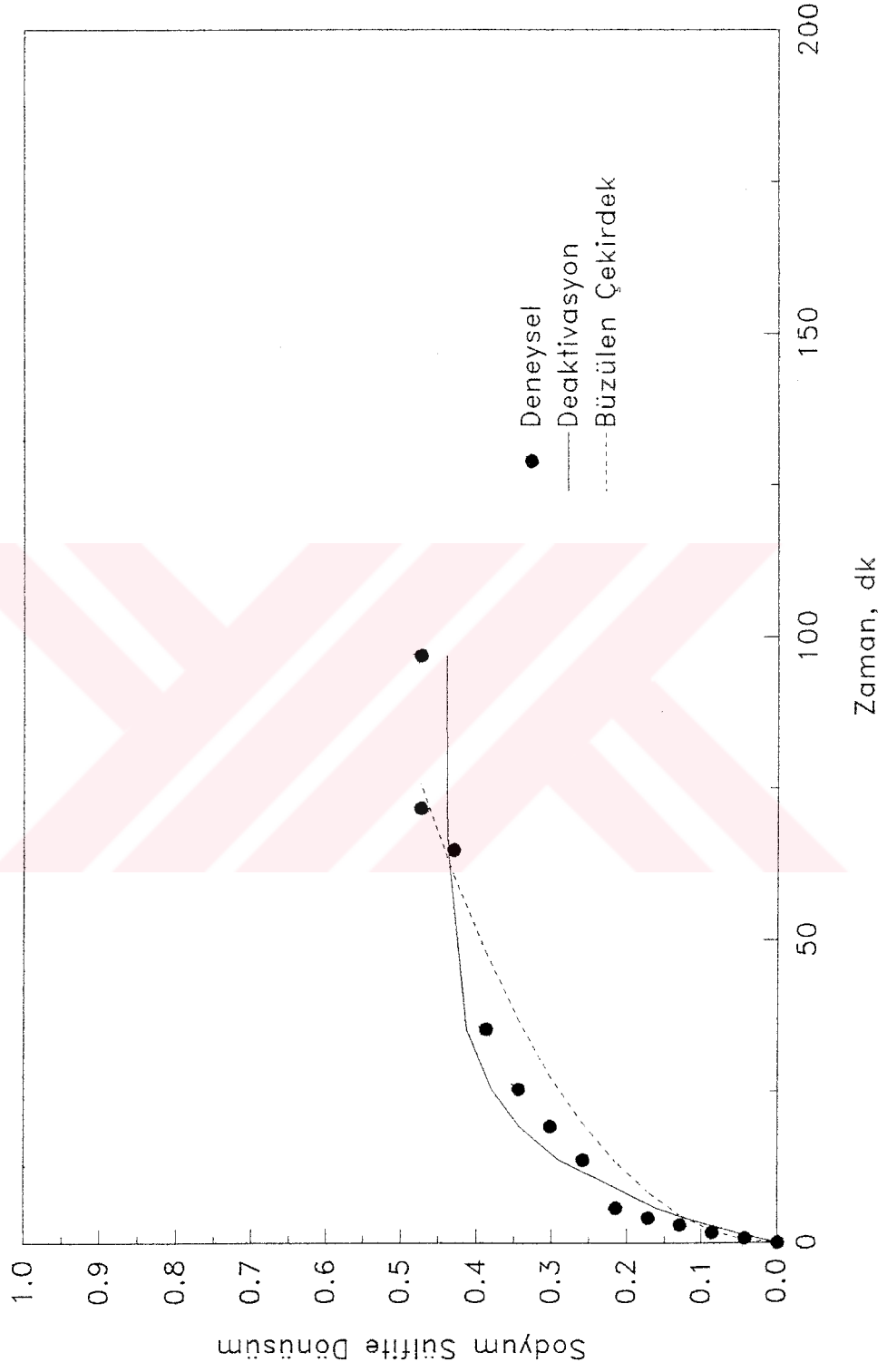


Şekil 5.61. Trona Çözeltisinden Elde Edilen Soda İle SO<sub>2</sub> Reaksiyonunun Modellerle

Uyumu (Aktivasyon Sıcaklığı:150°C, Reaksiyon Sıcaklığı:90°C)

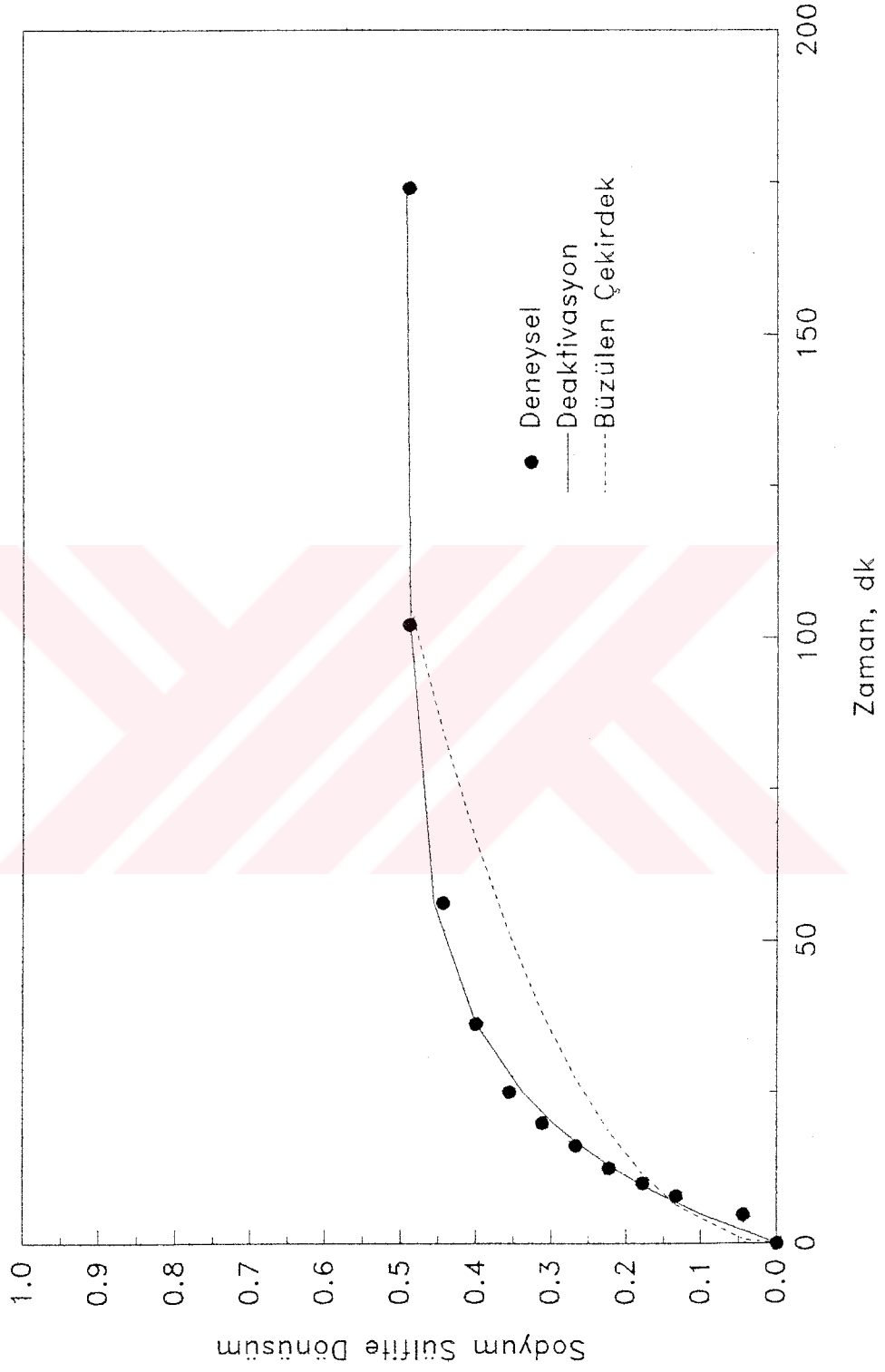


Şekil 5.62. Trona Çözeltisinden Elde Edilen Soda İle SO<sub>2</sub> Reaksiyonunun Modellerle Uyumu (Aktivasyon Sıcaklığı:150°C, Reaksiyon Sıcaklığı:100°C)

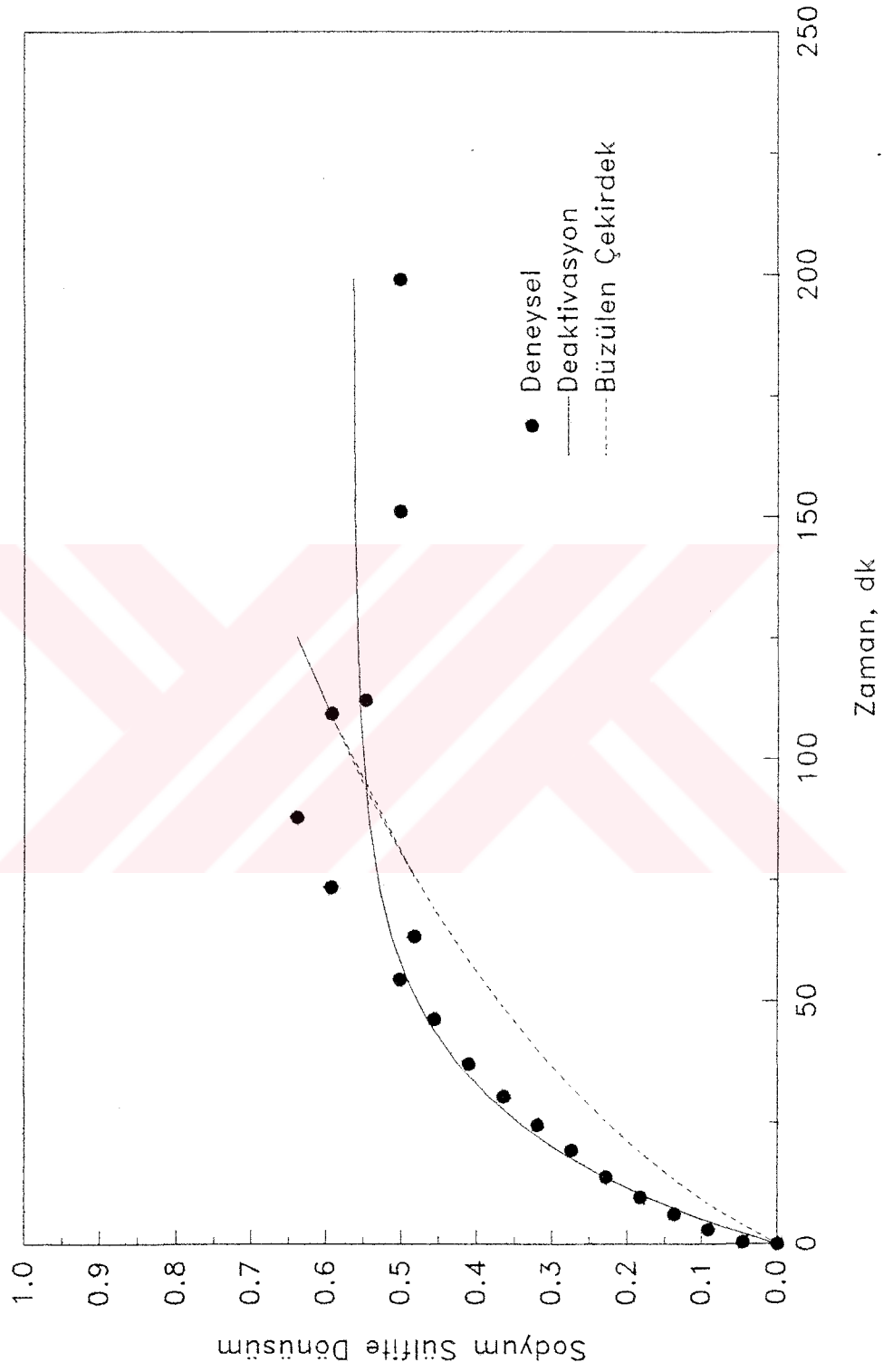


Şekil 5.63. Trona çözeltisinden Elde Edilen Soda İle SO<sub>2</sub> Reaksiyonunun Modellerle

Uyumu (Aktivasyon Sıcaklığı:150°C, Reaksiyon Sıcaklığı:120°C)

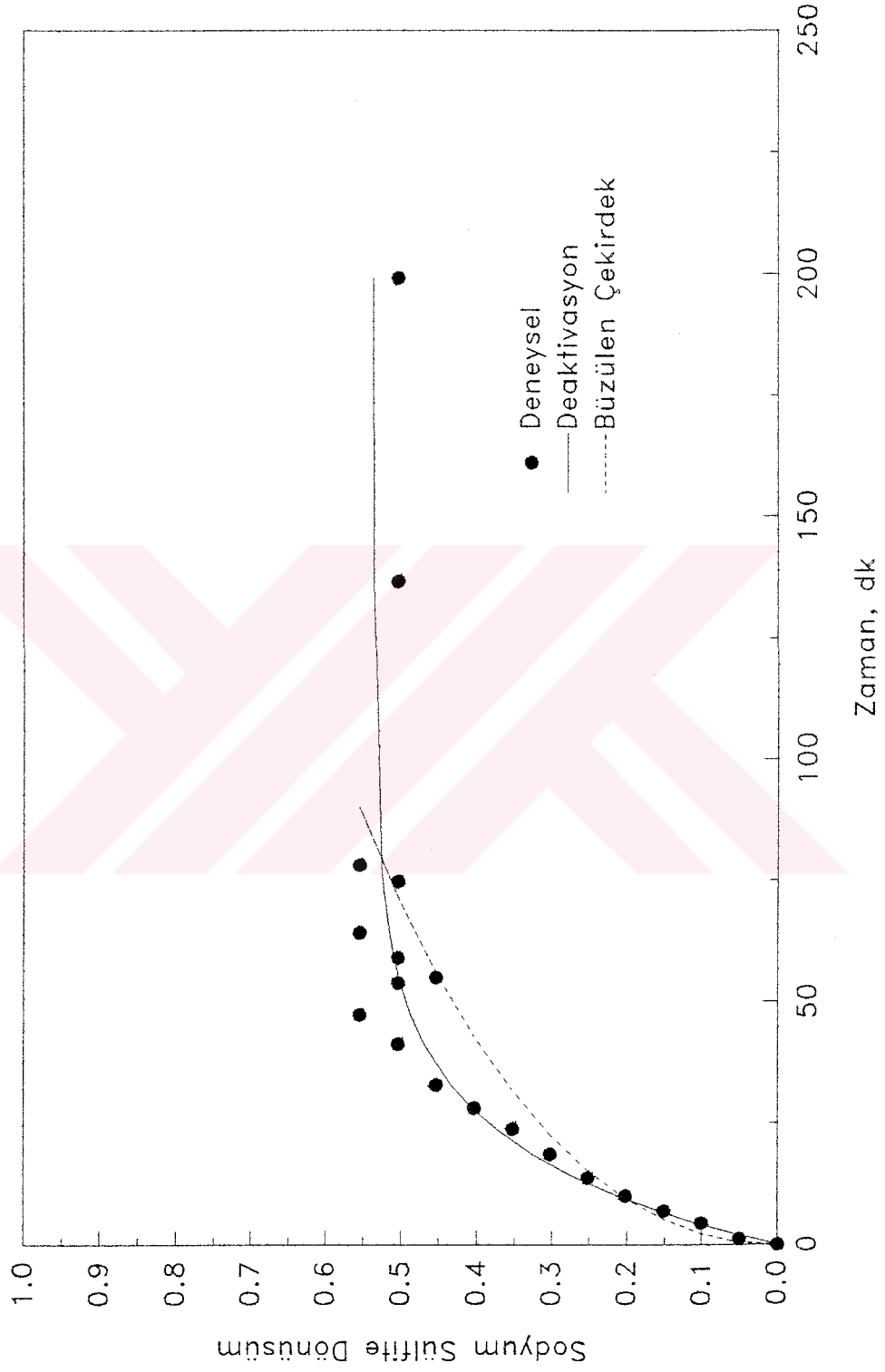


Şekil 5.64. Trona Çözeltisinden Elde Edilen Soda ile SO<sub>2</sub> Reaksiyonunun Modellerle Uyumu (Aktivasyon Sıcaklığı:150°C, Reaksiyon Sıcaklığı:150°C)



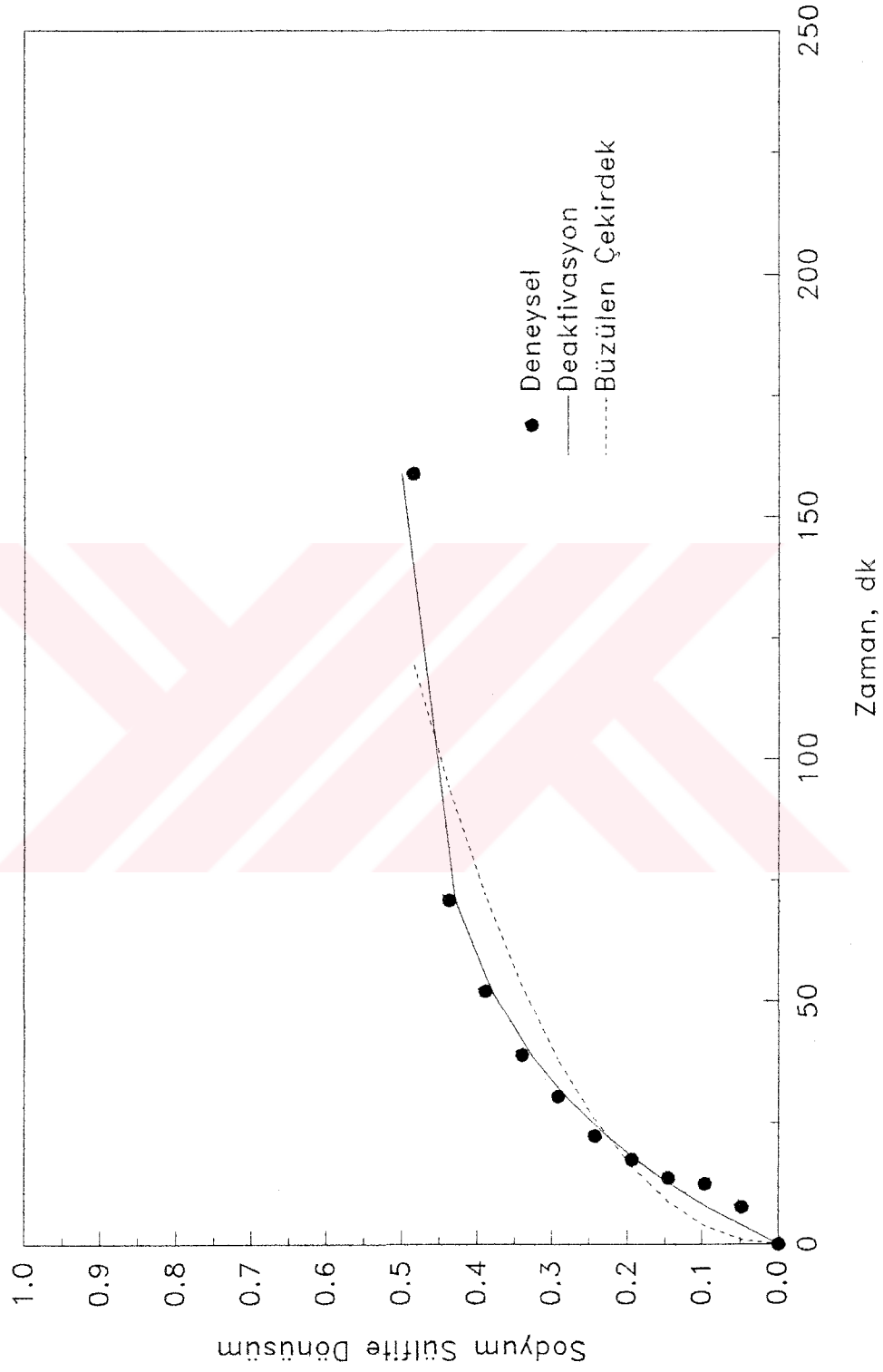
Şekil 5.65. Trona Çözeltisinden Elde Edilen Soda İle SO<sub>2</sub> Reaksiyonunun Modellerle

Uyumu (Aktivasyon Sıcaklığı:220°C, Reaksiyon Sıcaklığı:90°C)



Şekil 5.66. Trona çözeltisinden elde edilen soda ile SO<sub>2</sub> reaksiyonunun modellerle

uyumu (Aktivasyon Sıcaklığı:220°C, Reaksiyon Sıcaklığı:100°C)



şekil 5.67. Trona çözeltisinden Elde Edilen Soda İle SO<sub>2</sub> Reaksiyonunun Modellerle

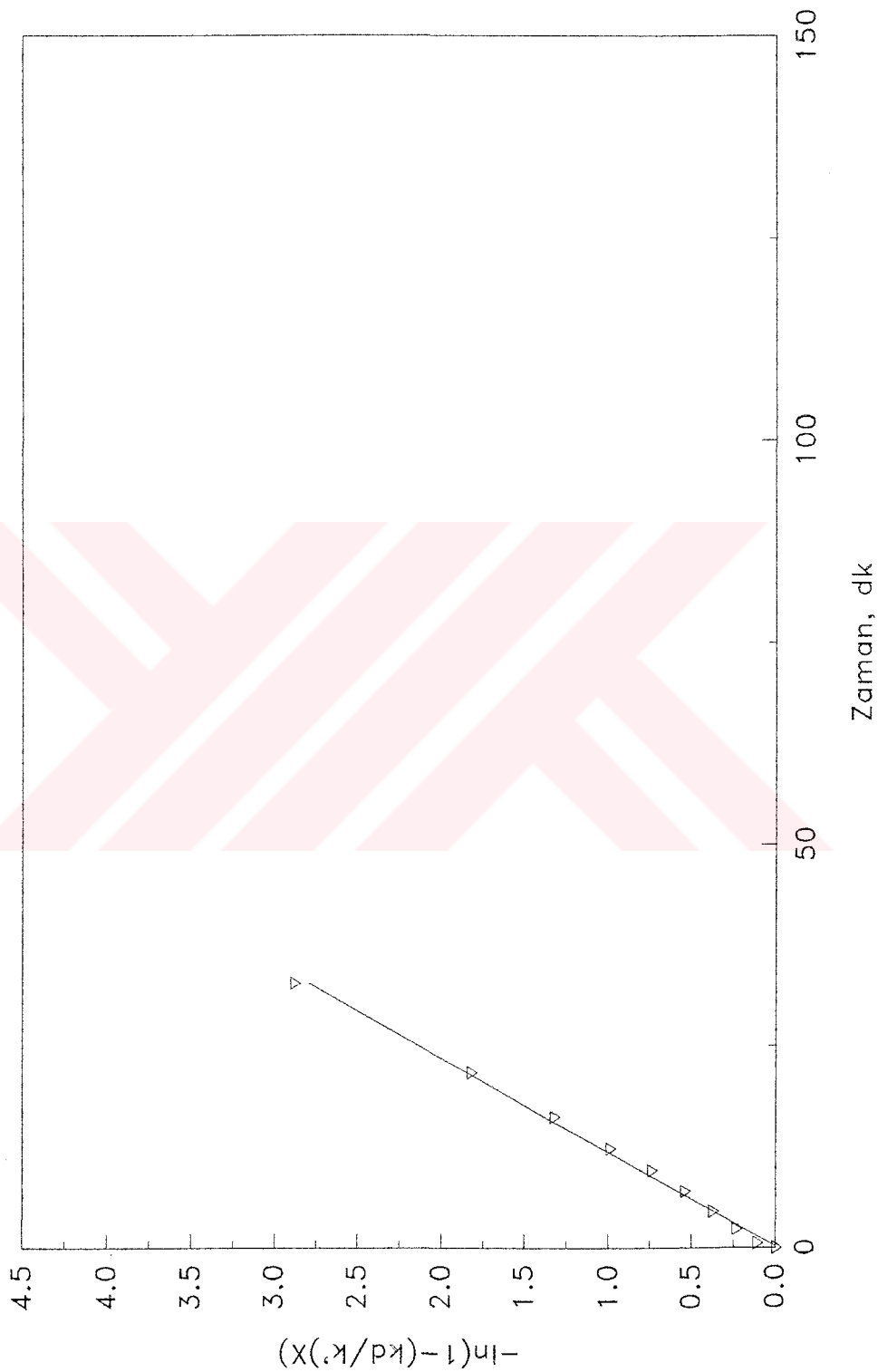
Uyumu (Aktivasyon Sıcaklığı:220°C, Reaksiyon Sıcaklığı:150°C)

Ek.9'da sunulmuştur. Şekillerden de görüldüğü üzere her iki verilerden de doğrusal bir bağıntı elde edilmiş ve modelin iyi uyum sağladığı gösterilmiştir.

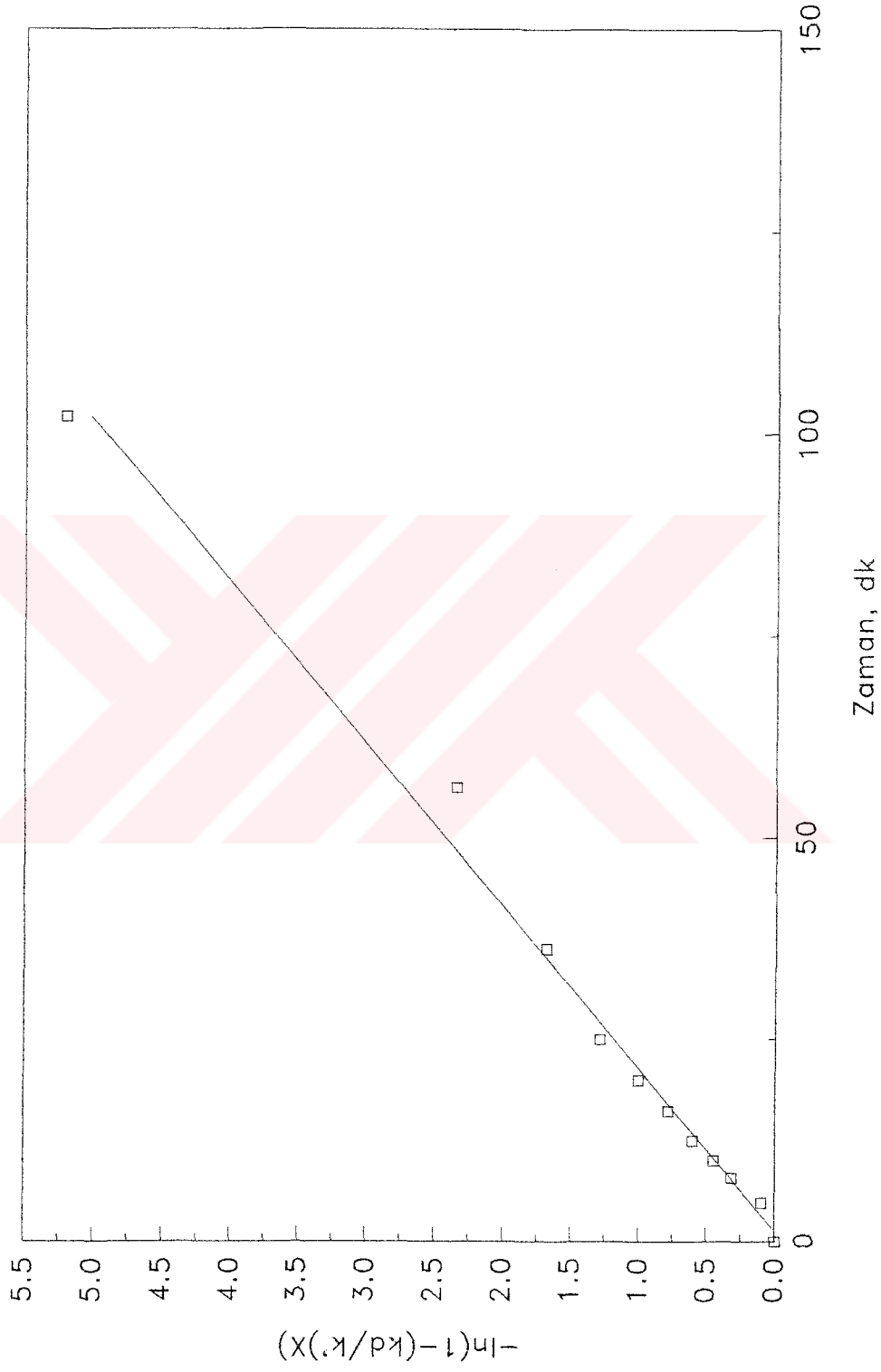
Çizelge 5.9 Değişik Sıcaklıklardaki Deneysel Verilerin Modellerle Uyumu Sonucu  
Elde Edilen Kinetik Parametreler

Aktivasyon Sıcaklığı °C	Reaksiyon Sıcaklığı °C	Deaktivasyon Modeli			
		$k^*(1/dk)$	$k_d (1/dk)$	$k/k_d$	$k^{\circ}S^{\circ}_g$
120	90	0.01691	0.03490	0.485	428.84
	120	0.07634	0.1273	0.500	1935.99
	150	0.03195	0.0748	0.427	810.25
150	90	0.03136	0.0512	0.613	795.29
	100	0.04699	0.1003	0.469	1191.67
	120	0.03452	0.0783	0.441	875.43
	150	0.02281	0.0463	0.493	578.47
220	90	0.02129	0.0377	0.565	539.92
	100	0.02696	0.05019	0.537	683.71
	150	0.01342	0.02643	0.507	340.33

Tüm sıcaklıklarda elde edilen model eğrilerinden görüldüğü üzere Büzülen çekirdek modeli bu reaksiyon için uygun görülmemektedir. Katının gözeneksiz olmasından dolayı reaksiyon yüzeyde gerçekleşmekte ve oluşan üründe difüzyon direnci yaratmaktadır. Bu da aktif yüzeylere ulaşmayı zorlaştırmakta ve dönüşüm oldukça düşük olmaktadır. Dönüşümün %45 lere vardığı 50. dakikadan sonra reaksiyon olmamakta ve dönüşüm artmamaktadır. Ancak düşük sıcaklıklarda reaksiyon mekanizmasındaki adsorpsiyon basamağının daha etkin olmasından



Şekil 5.68. Trona Çözeltisinden Elde Edilen Soda İle SO<sub>2</sub> Reaksiyonunun Deaktivasyon Modelinde Elde Edilen Kinetik Parametrelerin Uyumu (Reaksiyon Sıcaklığı:150°C,Aktivasyon Sıcaklığı:120°C)

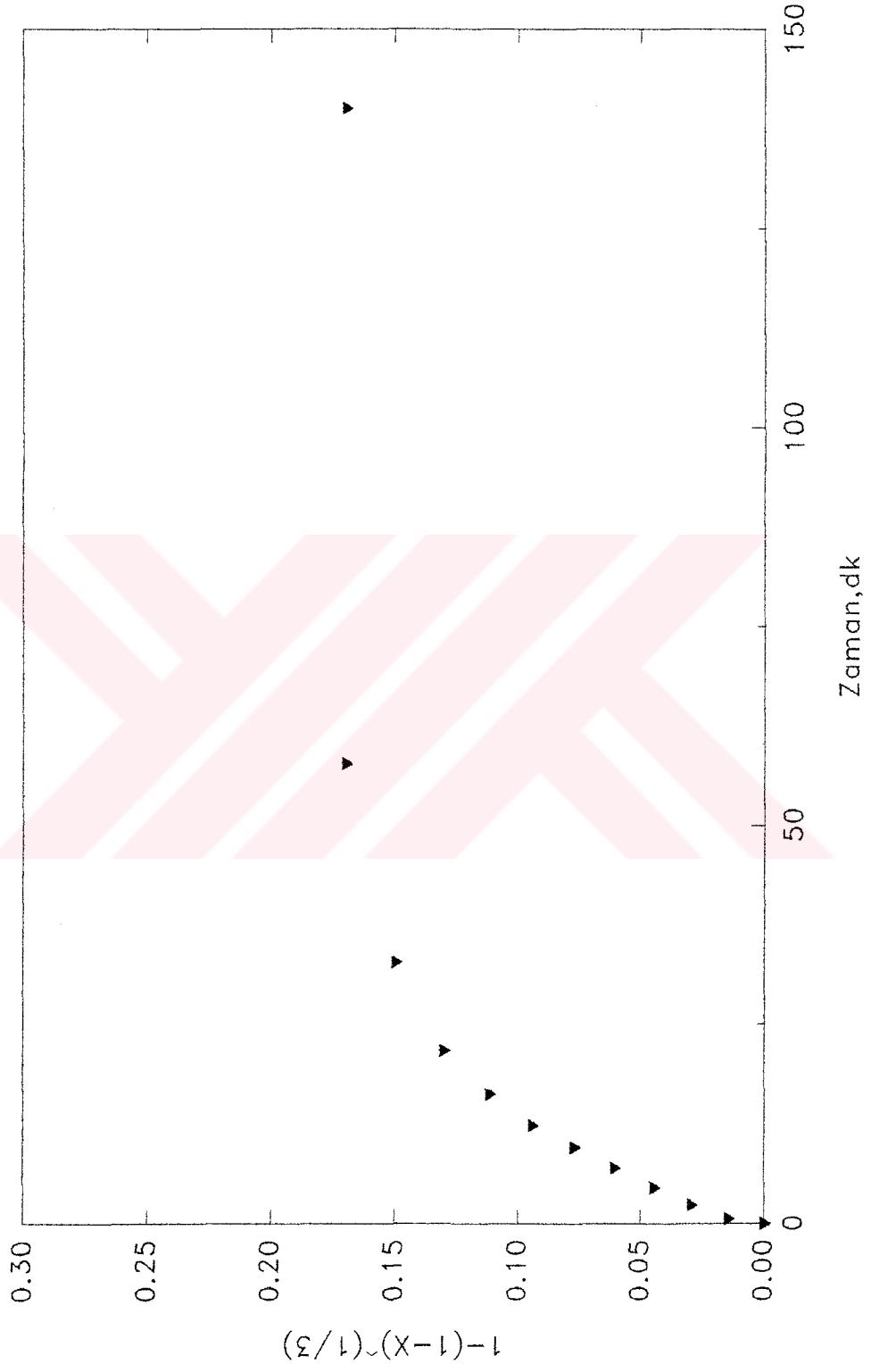


Sekil 5.69. Trona Çözeltisinden Elde Edilen Soda İle SO<sub>2</sub> Reaksiyonunda Deaktivasyon Modelinde Elde Edilen Kinetik Parametrelerin Uyumu (Aktivasyon Sıcaklığı:150°C, Reaksiyon Sıcaklığı:150°C)

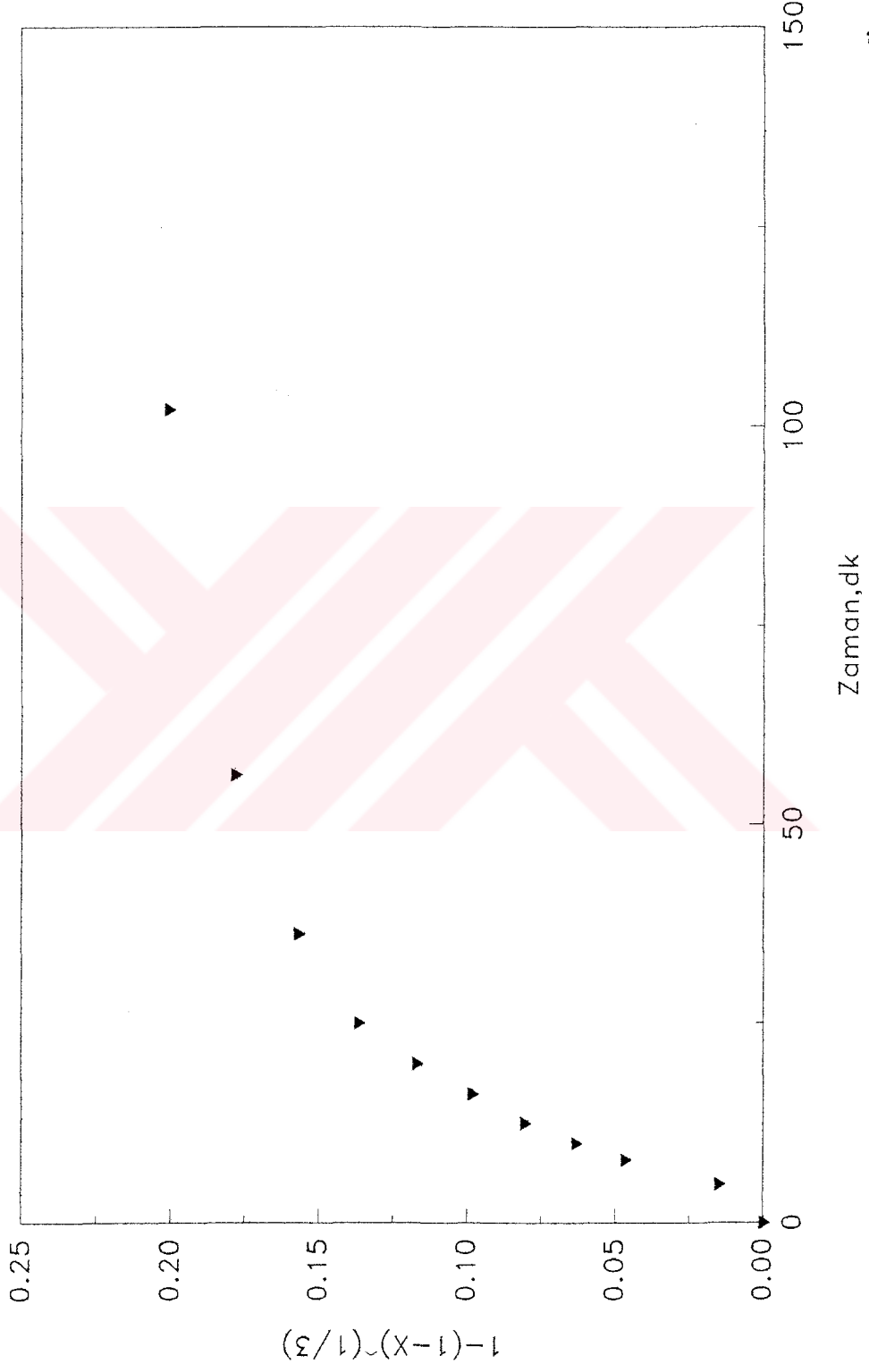
dolayı dönüşüm daha yukarıya çıkmakta, fakat desorpsiyon basamağı ile tekrar azalmaktadır. Modelde bu basamağın olmamasından dolayı her iki modelde de maximum dönüşüme ulaşıldığı noktadan itibaren sapmalar gözlenmiştir.

Büzülen çekirdek modeli, diğer katı soda daki gibi öncelikle hem reaksiyon kinetiği kontrollü hem de ürün difüzyon direncinin olduğu varsayımı göz önüne alınarak incelenmiştir. Deney sonuçlarının değerlendirilmesinde her ikisinin de etkin olduğu gözlenmiştir. Bu amaçla etkilerin hangisinin daha belirgin olduğunu anlamak amacıyla katı ile yapılan çalışmalar burada da yürütülmüş ve her iki dirence bağlı olarak elde edilen aynı deney şartları için iki örnek sırasıyla Şekil 5.70-71, 72-73' de sunulmuştur. Şekil 5.70 ve 71'den görüldüğü üzere reaksiyon kinetiğinin etkisi çok başlarda var olmakla beraber daha sonra sapmalar göstermektedir. Bunun yanı sıra ürün difüzyon direncinin daha etkin olduğu belirlenmiştir (Şekil 5.72-73). Diğer veriler için sonuçlar Ek.9 da sunulmaktadır.

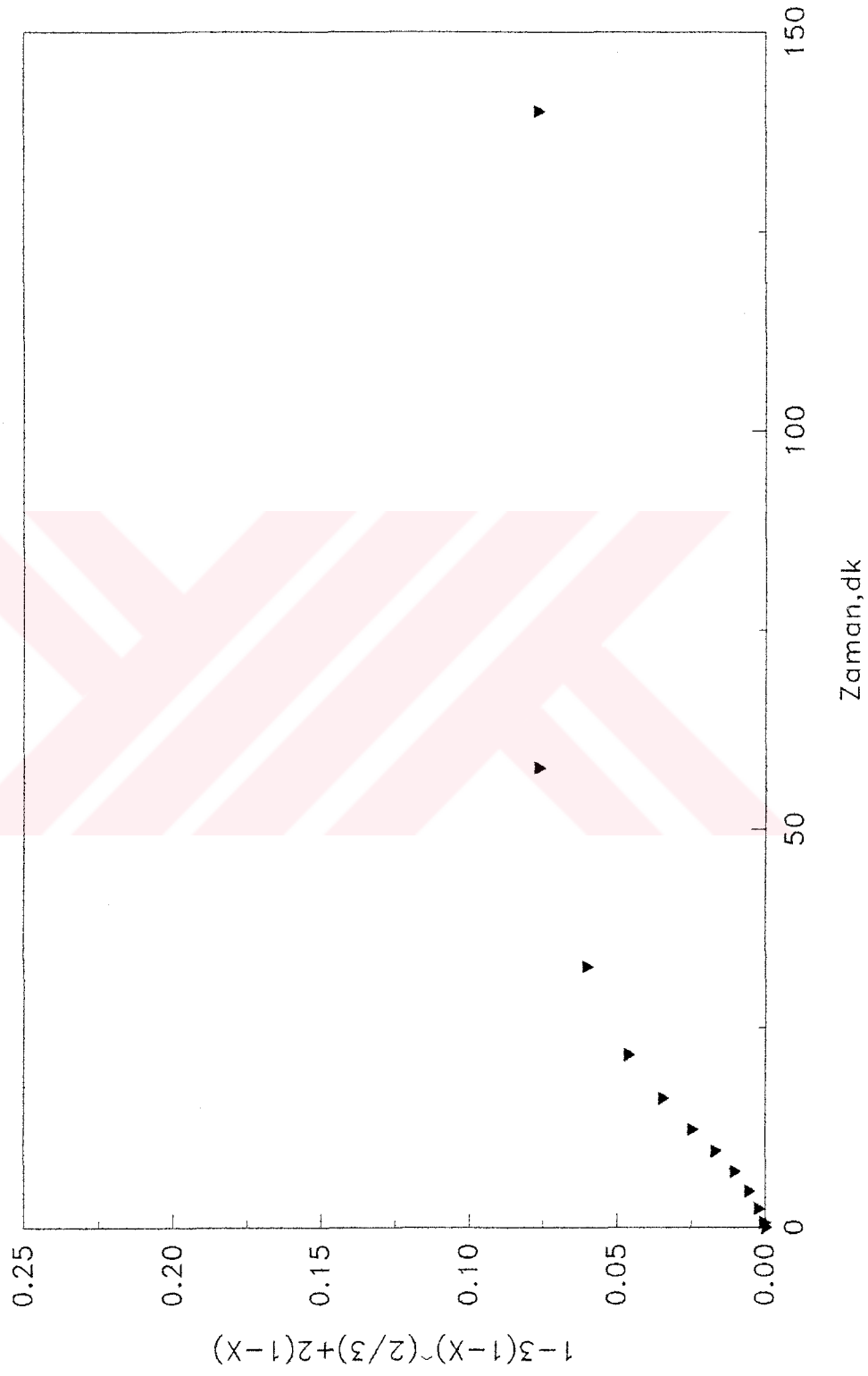
Aynı zamanda reaksiyonda gözenek difüzyon direncinin etkisi daha önce Keskin(1987) tarafından yapılan çalışmada elde edilen kükürt dioksidin difüzyon katsayısı ( $D_i=1.5.10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ ) kullanılarak katı aktif soda için belirlenmiştir. Keskin (1986) tarafından yapılan çalışmada pellet uzunluğu 3cm için, etkin difüzyon katsayısının  $0.23 \text{ cm}^2/\text{s}$ , Thiele modülü ise 8 olarak bulunmuştur. Bu veriler kullanılarak başlangıçtaki  $\rho_p k^o$  değeri  $1.63 \text{ sn}^{-1}$  olarak elde edilmiştir. Bu değerlerin kullanımı ile reaksiyon için bu çalışmada Thiele Modülü 0.16 olarak belirlenmiştir. Bu da gözenek difüzyon direncinin ihmal edilebileceğini göstermiştir.



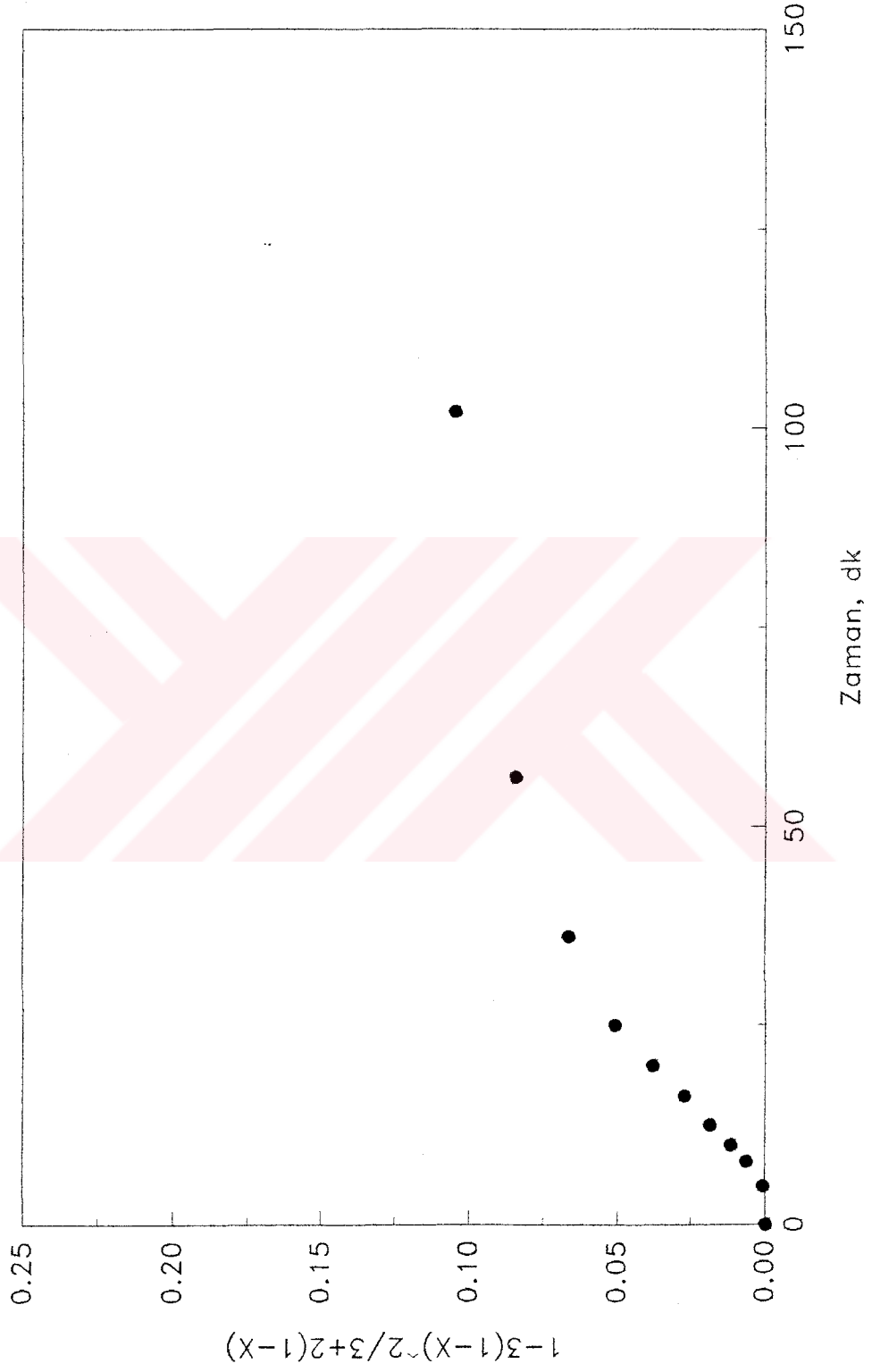
Sekil 5.70. Trona Çözeltisinden Elde Edilen Soda İle SO<sub>2</sub> Reaksiyonunda Büzülen Çekirdek Modelinde Reaksiyon Kinetiği Direncinin Etkisi (Aktivasyon Sıcaklığı:120°C, Reaksiyon Sıcaklığı:150°C)



Sekil 5.71. Trona Çözeltisinden Elde Edilen Soda İle SO<sub>2</sub> Reaksiyonunda Büzülen Çekirdek Modelinde Reaksiyon Kinetiği Direncinin Etkisi (Aktivasyon Sıcaklığı:150°C, Reaksiyon Sıcaklığı:150°C)



Sekil 5.72. Trona Çözeltisinden Elde Edilen Soda İle SO<sub>2</sub> Reaksiyonunda Büzümlen  
Çekirdek Modelinde Ürün Tabakası Difüzyon Direncinin Etkisi  
(Aktivasyon Sıcaklığı:120°C, Reaksiyon Sıcaklığı:150°C)



Sekil 5.73. Trona Çözeltisinden Elde Edilen Soda İle SO<sub>2</sub> Reaksiyonunda Büzülen Çekirdek Modelinde Ürün Tabakası Difüzyon Direncinin Etkisi (Aktivasyon Sıcaklığı:150°C, Reaksiyon Sıcaklığı:150°C)

Bu amaçla model her iki etkide göz önüne alınarak incelenmiş ve elde edilen kinetik parametreler Çizelge.10 'da sunulmuştur. Çizelgeden de görüldüğü üzere elde edilen  $k_1/\rho_p$  değerleri diğer sonuçlarda olduğu düzgün bir dağılım göstermemektedir.

Elde edilen değerler Çizelge 5.7a-6'deki değerlerle karşılaştırıldığında oldukça farklı ve düşük değerlerdedir. Bu da çözülden elde edilen sodanın gözeneksiz olması ve bu yüzden de yüzey alanının düşük olması sebebiyle bu modelin uygulanabilirliğini zorlaştırmaktadır. Büzülen çekirdek modeli trona çözültisinden elde edilen soda ile  $SO_2$  reaksiyonu için uygun olmamaktadır.

Çizelge 5.10 Büzülen Çekirdek Modelinde Elde Edilen Gözlenen Reaksiyon Hız

Sabiti Değerleri ( $C_{is}:3.72.10^{-7} \text{ mol/cm}^3$ )

Aktivasyon Sıcaklığı °C	Reaksiyon Sıcaklığı °C	Büzülen Çekirdek Modeli ( $k/\rho_p$ )
120	90	34.61
	120	60.78
	150	44.58
150	90	63.53
	100	59.41
	120	63.44
	150	50.71
220	90	106.73
	100	128.30
	150	81.50

Bu çalışmada aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

- Trona baca gazlarından  $SO_2$  tutunmasında oldukça aktiftir.
- Aktif soda bozunum reaksiyonu  $80-125^\circ C$  sıcaklık aralığında gerçekleşmektedir. Öncelikle kristal suyunu atmakta daha sonra aktivasyon başlamaktadır.
- Aktif soda bozunum reaksiyonunda ısıtma hızının etkisinin olduğu gözlenmiştir. Tane iriliğine bağlı olarak tane içinde ve teneler arasında ısı transfer etkisi önemli olmaktadır.
- Bozunum reaksiyonu büzülen çekirdek modeli ile açıklanmış ve iki bölge bir doğrusal ilişki gözlenmiştir.  $105^\circ C$ ' nin üzerinde görünür aktivasyon enerjisi  $61 \text{ kJ/mol}$  olarak belirlenmiştir.
- Aktif soda hazırlama yöntemi, aktif sodanın  $SO_2$ 'ye karşı reaktivitesini önemli ölçüde etkilemektedir. Katı tronadan elde edilen aktif soda da dönüşüm birin üzerine çıkarken, çözeltinin kurutulması ile elde edilen soda da dönüşüm %50 civarında olmaktadır.
- Her üç tip aktif sodada da düşük sıcaklıklarda mekanizmada değişiklik gözlenmiştir. Mekanizmaya göre reaksiyon iki paralel reaksiyondan oluşmaktadır. Bu mekanizma;  $Na_2CO_3$ 'ün doğrudan  $SO_2$  ile reaksiyonu,  $Na_2CO_3$ 'ün  $SO_2$ 'yi adsorplaması ve  $CO_2$  desorpsiyonu şeklindedir.

- Aktif trona ve trona çözeltilisinden elde edilen soda ile SO<sub>2</sub> reaksiyonu için en uygun modelin deaktivasyon modeli olduğu sonucuna varılmıştır. Modelleme çalışmaları sonucunda gözlenen reaksiyon hız sabitinin sıcaklıkla değişmediği ve görünür aktivasyon enerjisinin oldukça düşük olduğu belirlenmiştir.

- Sabit yataklı filtrede trona ile SO<sub>2</sub> çok etkin bir şekilde tutulmaktadır. Bu amaç için en uygun sıcaklık 100°C' dir. Sıcaklığın artması ürün bileşimini etkilemektedir. Ürün içinde sodyum sülfatın artması difüzyon direncinin artmasına neden olmaktadır.

- Kuru sistemde düşük sıcaklıkta baca gazı desülfürizasyonunda tronanın etkin bir şekilde kullanılabilceği gösterilmiştir.

**KAYNAKLAR**

- ASTM D501-67, "Standart Methods of Sampling and Chemical Analysis of Alkaline Detergents", (1980).
- Ağca, S., "The Reaction of SO<sub>2</sub> With Activated Soda", Master Tezi, ODTÜ, Kimya Müh. Böl., Ocak, 1981.
- Arıt, İ., "Dünyada Soda Külü ve Etibank için Yeni Ufuklar", Etibank Vakıf Bülteni, Ankara, No. 1, Şubat, 1992.
- Ataman, G., S. Tuncer ve N. Güngör, "Trona ve Soda Örneklerinin Analiz Yöntemlerinin İncelenmesi", M.T.A. Dergisi, 85, 1985.
- Ball, M.C., C.M. Snelling, A.N. Strachan ve R.M. Strachan, "Thermal Decomposition of Solid Sodium Bicarbonate", J. Chem. Soc., Faraday Trans. 82, 3709-3715, 1986.
- Bares, J., J. Marecek, K. Mocek, ve E. Erdös, "Kinetics of the Reaction Between the Solid Sodium Carbonate and Gaseous SO<sub>2</sub> III. Study in an Integral Fixed -Bed Reactor", Collection Czechoslov. Chem. Commun, Vol. 35, 482, 1962.
- Blyakher, I.G., ve A.G. Laryushkina, " Production of Sodyum Sulfite and Pyrosulfite by the Dry Process in Fluidized Bed Reactors", J. Appl. Chem., USSR, Vol.35, 482, 1962.
- Borchart, H.J. ve Daniels, F., "Thermal Decomposition of Sodium Bicarbonate", J. Amer. Chem. Soc., 79, 41, 1957.
- Calistru, C. ve Ifrim, L., "Macrokinetics of Sodium Bicarbonate Thermal Decomposition", Bull. Inst. Polit. Iasi., 20, 45, 1974.

- Çulfaz, A. "Kömür Hazırlama Teknolojileri", Yanma ve Hava Kirliliği Kontrolü I. Ulusal Sempozyumu, 23, Ankara, 1991.
- Çulfaz, M. "Kömürden Mineral Maddenin Kimyasal Yöntemle Giderilmesi", Yanma ve Hava Kirliliği Kontrolü I. Ulusal Sempozyumu, 44, Ankara, 1991.
- Doğu, G., ve J. M. Smith, "A dynamic Method for Catalyst Diffusivities", AIChE Journal, 21, 58, 1975.
- Doğu, G., ve J.M. Smith, "Rate Parameters from Dynamic Experiments with Single Catalyst Pellets", Chem. Eng. Sci., 31, 123, 1976.
- Doğu, G., ve J.M. Smith, "Intrapellet Rate Parameters by Single Pellet Chromatography", Doktora Tezi, University of California, Davis, 1974.
- Doğu, T., "Gözenekli Kireçtaşı ve SO<sub>2</sub> Arasındaki Heterojen Reaksiyon", Doçentlik Tezi, O.D.T.Ü. Kimya Müh. Böl. Mart, 1979.
- Doğu, G., A., Keskin, T., Doğu, "Dynamic Analysis of Changes in Diffision and Sorption Parameters in the Reaction of SO<sub>2</sub> with Activated Soda Ash", Can. J. Chem. Eng., 66, 605, 1988.
- Doğu, G., ve Ç. Uçar, "Mechanizm of SO<sub>2</sub> Scrubbing with Trona Solution in a Spray Drier", 40. Kanada Kimya Mühendisliği Kongresi, Chem. Solutions for the Third Milenium, Özet Kitabı, 148, Halifax, Kanada, Temmuz, 1990.
- Doğu, G., Ç. Uçar, T. Doğu, G. Gürüz, A. Durmaz ve Y. Ercan, "Scrubbing of SO<sub>2</sub> with Trona Solution in a Spray Drier", The Canadian J. of Chem. Eng., 70, 808-813, 1992.

- Doğu, T., G. ÖImez, G. Doğu, Ç. Uçar ve T. Yolasığmaz, "Flue Gas Desulfurization by Spray Drier Scrubbers", Workshop on Possibilities of Refurbishing Fossil - fired Power Stations Taking in to Account Enviromental Requirments, Türkiye Elektrik Kurumu, Ankara, Türkiye,Nisan, 1993.
- Doğu, T., Ç.Güldür, T. Kopaç ve G. Doğu, "Tronanın Baca Gazındaki Kükürtdioksiti Tutmadaki Etkinliği", Yanma ve Hava Kirliliği Kontrolü. Ulusal Sempozyumu, Bildiri Kitabı, 336, Ankara, 1991.
- Doğu, G., Y. Ercan, A. Durmaz ve M. Çulfaz, "Baca Gazı Desülfirizasyon Proseslerinin Genel Değerlendirilmesi", Yanma ve Hava Kirliliği Kontrolü 1. Ulusal Sempozyumu, Bildiri Kitabı, Ankara, 228, 1991.
- EPRI., "The Evaluation and Status of FGD Systems", January, 1984.
- EPRI., "Economic Evaluation of FGD Systems", Vol.5, October, 1986.
- Erdös, E., K. Mocek, E. Lippert, V. Uchytılova, N. Lubomir ve V. Bejcek, " Application of the Active Soda Process for Removing Sulphur Dioxide from Flue Gases", JAPCA, 39, 1206-1209, 1989.
- Genco, T.M., H.S. Rosenberg, M.Y.Anastas, E.C. Rosar ve J.M. Dulin, " The Use of Nahcolite Ore and Bag Filters for Sulfur Diokside Emission Control", J. Air Poll Cont. Asso., Vol. 25, No.12, 1244, 1975.
- Genco, T.M., H.S. Rosenberg," Sorption of SO<sub>2</sub> on Ground Nahcolite Ore", J. Air Poll Cont. Asso., Vol. 26, No.10, 989, 1976.
- Hartman, M., "Comparison of Various Carbonates as Absorbents of SO<sub>2</sub> from Combustion Gases", Ind. Chem. Eng., 18, 712, 1978.

- Hava Kalitesinin Korunması Yönetmeliği, T.C. Başbakanlık Çevre Genel Müdürlüğü, Kasım, 1986.
- Hikita, H., ve Y. Konishi, " The Absorption of SO<sub>2</sub> into Aqueous Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> Solutions Accompanied by the Desorption of CO<sub>2</sub> ", Chem. Eng. J., Vol. 27, 167, 1983.
- Kaplan, S.M., ve K. Felsvang, " Spray Drier Absorption of SO<sub>2</sub> From Industrial Boiler Flue Gases", AIChE Semp. Series, Vol.54, No. 201, 23, 1981.
- Keener, T.C., G.C. Frazier ve W.T. Davis, "Thermal Decomposition of Sodium Bicarbonate", Chem. Eng. Commun., 33, 93-105, 1985.
- Keener, T.C. ve P. Biswas, "A Dry Scrubbing Model for SO<sub>2</sub> Removal", Chem. Eng. Commun., 81, 97- 108, 1989.
- Keener, T.C. ve S.J. Khang, "Kinetics of the Sodium Bicarbonate - Sulfur Diokside Reaction", Chem. Eng. Sci., 48, 16, 2859-2865, 1993.
- Keskin, A., T. Doğu, G. Doğu ve J.M. Smith, " Single Pellet Moment Method for Analysis of Gas - Solid Reactions", AIChE J., Vol. 32, 743, 1986.
- Keskin, A., G. Doğu ve T. Doğu, "Macropore ve Micropore Effective Diffusion Coefficients from Dynamic Single Pellet Experiments", AIChE Journal, 33, 322, 1987.
- Kimura, L.A., ve J.M. Smith, "Kinetics of Sodium Carbonate - Sulfur Diokside Reaction", AIChE J., Vol. 33, No.9, 1522, 1987.
- Kohl, L.A. ve F.C.Piesenfeld, "Gas Purification", Gulf Publishing Company, İkinci Baskı, Houston, 1974.
- Kopaç, T., " Kükürtdioksit Aktif Soda Reaksiyonunun Dinamik Yöntemle İncelenmesi", Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi, Ankara, 1992.

- Mahajan, S.P., Pollution Control in Process Industries, Mc. Graw Hill Publishing Company, New Delhi, 1985.
- Marecek, J., ve E. Erdös, "Kinetics of the Reaction Between the  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  and  $\text{SO}_2$ . III: Mathematical Treatment of Heterojenous Counter Current and Cocurrent Reactor", Collection Czechoslov. Chem. Commun, Vol.35, 523,1970.
- Marecek, J., ve E. Erdös, "Kinetics of the Reaction Between the  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  and  $\text{SO}_2$ . III: Effect of the Gas Phase Composition and Temperature", Collection Czechoslov. Chem. Commun, Vol.35, 154, 1970.
- Mocek, K., E. Lippert ve E. Erdös, " The Reactivityof Different Active Forms of Sodium Carbonate With Respect to Sulfur Diokside", Collect. Chech. Chem. Commun., 57, 2302-2308, 1992.
- NATO-TU Air Pollut Projesi Son Raporu, "Investigation of the Causes of Air Pollution in Ankara and Measures for its Reduction", Gazi Üniversitesi Müh. Mim. Fak., Ankara, Kasım, 1993.
- Neuzil, L., ve F., Prochaska, "Fludization", Cambridge Üniversitesi Baskısı, 1978.
- Orbey, N., G. Doğu ve T. Doğu, "Breakthrough Analysis of Noncatalytic Solid - Gas Reaction", the Canadian J. of Chem. Eng. Vol. 60, 314, April 1982.
- Patkar, N.A. ve P.K. Samir, "An Evaluation of  $\text{SO}_2$  Control Systems for Steam Generators at California Oil Fields", AIChE Semp. Series, Vol.54, No.211, 27, 1981.
- Pryde, T.L., "Chemistry of the Air Environment", Cuming publishing Company, Inc., New York, 1973.

- Samuel, E.A., D.A. Furlong, T.G. Brna ve R.L. Ostop, "SO<sub>2</sub> Removal Using Dry Sodium Compounds", AIChE Semp. Series, Vol.77, no. 211, 54,1981.
- Sax, I.N., "Dangerous Properties of Industrial Materials", Dördüncü Baskı., Van Nostrand Reinhold Company., New York, 1975.
- Stoker, H.S., ve S.L. Seager, "Environmental Chemistry: Air and Water Pollution", Scot, Foreman Company, London, 1972.
- Subraminian, K.S., Radhakrishnan, T.P. ve A.K. Sundaram, "Thermal Decomposition Kinetics of Sodium Bicarbonate by Differential Thermal Analysis", J. of Thermal Anal. Vol.4, 89, 1972.
- Tenekeci, Ö., "Trona", M.T.A. Raporu, Şubat, 1986.
- TUBITAK Projesi, "Tronadan Aktif Soda ve Sodyum Sülfid Üretimi, Reaksiyon Kinetiği ve Kükürt Dioksit Tutulmasında Uygulamalar", Gülşen Doğu, T. Doğu, Ç. Güldür ve M. Ünal, Ankara, 1993.
- Uçar (Güldür), Ç., "Trona Based Scrubbing of SO<sub>2</sub> in a Spray Drier", Yüksek Lisans Tezi, O.D.T.Ü. Kim. Müh. Böl. Ankara, 1990.
- Ünal, M. "Tronadan Aktif Soda Eldesi", Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Ocak, 1994.
- Wang Hu, J.M. Smith, T. Doğu, ve G. Doğu, "Kinetics of NaHCO<sub>3</sub> Decomposition", AIChE J, Vol.32, No.9, 1483, September, 1986.

## EK.1

**KULLANILAN TRONA ÖRNEĞİNİN VE AKTİVASYON SONUCU  
OLUŞAN ÜRÜNÜN KİMYASAL ANALİZİ**

Beypazarı rezervinden elde edilen numune ve ürün analizleri ASTM D501-67 kullanılarak yapılmıştır. Kimyasal analize, toplam alkalitenin Na<sub>2</sub>O cinsinden hesaplanması ile başlanmıştır. Bu analiz içinde, 3.1 g numune 100 ml suda çözülmüş ve metil kırmızısı kullanılarak 1.0 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile titre edilmiş ve asitin 1 ml fazlası konulmuştur. Daha sonra CO<sub>2</sub> çıkmasını sağlamak üzere çözelti kaynatılmıştır. (Bu kaynatmadan sonra pembe renk kaybolmamalıdır.) Çözelti kaynatıldıktan sonra, sıcak sıcak 0.1N NaOH ile titre edilmiştir.

Toplam Alkalinite aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanmıştır.

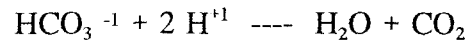
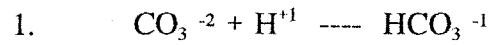
$$\% Na_2 O = A - \left( \frac{B}{10} \right)$$

A: Harcanan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> hacmi, ml

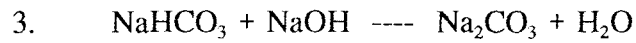
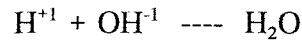
B: Harcanan NaOH hacmi, ml

Kimyasal analizin ikinci kısmında numunedeki sodyum bikarbonat yüzdesi belirlenmiştir. Bu analizde ise 8.4 g numune 100 ml suda çözülmüştür. Çözelti 1.0N NaOH ile titre edilmiştir. Bu titrasyon işlemi, alınan bir damla çözelti üzerine AgNO<sub>3</sub> eklendiğinde sabit koyu renk elde edilinceye kadar devam etmiştir.

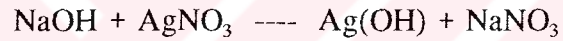
Titrasyon basamakları:



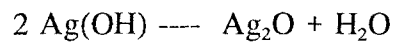
2.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  fazlası  $\text{NaOH}$  ile nütürleştirilir.



$\text{NaOH}$  fazlası  $\text{AgNO}_3$  ile reaksiyona girer.



$\text{Ag(OH)}$  aşağıdaki gibi yükseltgenir,



Numune içindeki sodyum bikarbonat yüzdesi, harcanan 1.0 N  $\text{NaOH}$  çözeltilisinin hacmine eşittir.

Yüzde sodyum karbonat aşağıdaki formül kullanılarak belirlenmiştir.

$$\% Na_2CO_3 = [ X - ( 0.369 Y ) ] 1.7097$$

X : % Na<sub>2</sub>O

Y : % NaHCO<sub>3</sub>



## EK.2

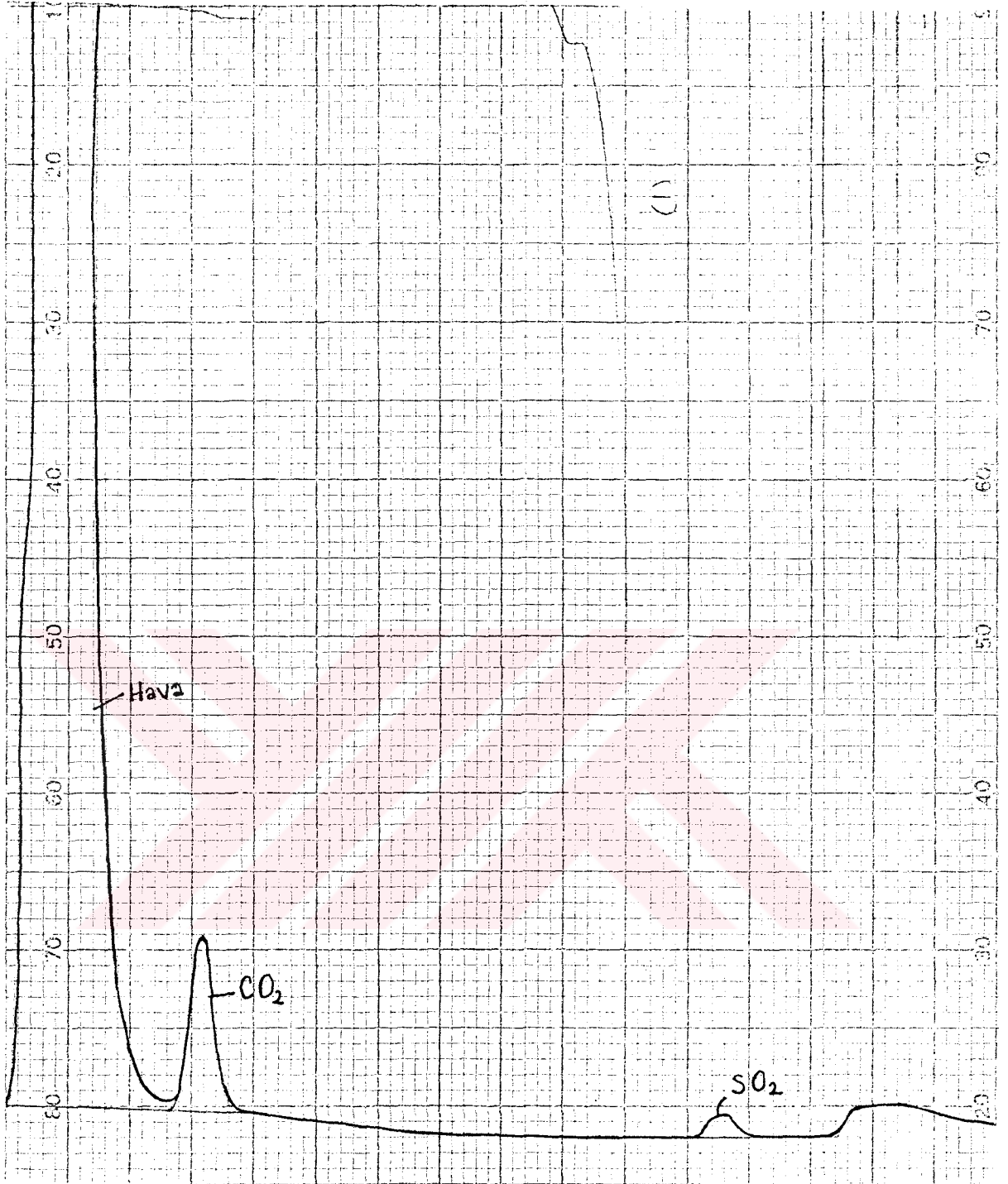
**SABİT YATAKLI FİLTREDE ELDE EDİLEN KROMOTOGRAM**

Sabit yataklı filtrede reaksiyon yürürken reaksiyon sonucu oluşan gazlar gaz kromotografda analiz edilmiştir. Analiz sonucu yazıcıdan pikler halinde alınmıştır. Her bir gazın pikinin hangisi olduğu saf gazlarla belirli yüzdelerde yapılan deneylerle belirlenmiştir.

Aşağıdaki Çizelge E.2.1 'de kromotogramı verilen deneyin şartları ve kromotograf ve yazıcının özellikleri verilmiştir.

Çizelge E.2.1. Örnek Kromotogram İçin Deney Şartları

Oda Sıcaklığı °C	17
Aktivasyon Sıcaklığı °C	150
Reaksiyon Sıcaklığı °C	100
Gaz Akış Hızı ml/s	21.15
SO <sub>2</sub> %	0.72
Numune	trona, 5g
Kolon Sıcaklığı °C	60
Detektör Sıcaklığı °C	130
Kağıt Hızı cm/dk	1
TCD Hassasiyeti mW	1
Taşıyıcı Gaz	Helyum



Şekil E2.1. Örnek Kromotogram

### EK.3

## TRONANIN AKTİVASYONUNDA TRONA DÖNÜŞÜMÜNÜN HESAPLANMASI

Tronanin aktivasyonu deneyleri termogravimetri cihazında farklı son sıcaklıklarda, numune ağırlıklarında, ısıtma hızlarında ve partikül boyutlarında yürütülmüştür. Elde edilen kinetik veriler ( sıcaklık, zaman, ağırlık kaybı ) kullanılarak dönüşüm degerleri zamana ve sıcaklığa karşılık belirlenmiştir. Bu bölümde tronanın aktif sodaya dönüşümü için bir örnek hesaplama, örnek bir TGA ham çıktısı ve her bir deneyde elde edilen sonuçlar Çizelgeler halinde sunulmuştur.

### 3.1 Örnek Bir TGA Çıktısı ve Ham Veri

Trona çözeltilsinin aktivasyonu ve sülfatlama deneylerinden birisi 150° C de son sıcaklıkta yürütülmüştür. 850 mg çözeltili 150° C'ye kadar 2K/dk ısıtma hızında ısıtılarak aktivasyon yapılmış ve elde edilen katı %1 lik SO<sub>2</sub> ile reaksiyona tabii tutulmuştur. Bu deneyin sonucunda elde edilen verilerin parametre çıktısı Çizelge E.3.1 de , ham ağırlık değişimi Çizelge E.3.2 de ve hem aktivasyon hem de sülfatlama reaksiyonu için ham ağırlık değişim grafiği Şekil E.3.1 ve Şekil E.3.2'de sunulmuştur. TGA verisi bilgisayardan 2 saniye aralıklarla Çizelge E.3.3 de verildiği gibi alınmaktadır. Tüm ham çıktı çok fazla olduğundan örnek olarak bir sayfa verilmiştir. Ham çıktılar belli bir ısıtma hızında yürütüldüğünden sıcaklık , zaman ve ağırlık kaybı olarak elde edilmektedir. Grafiği de sıcaklığa karşılık ağırlık kaybı olarak alınmaktadır.

LINSEIS Gmbh, Selb: TG / DTA Evaluation Program / V5.00 Release 02/91	
parameter display of : TS1501B	
temp. range of ch #1 : Min = 0 °C : Max = 500 °C	date : 09/07/93
max. meas. temp. : 150 °C	zeroline : 4011
meas. range TG ch. #2: 1000 mg	laboratory : KINETICS
zeroline TG channel : 90 %	operator : cigdem
range DTA channel #4 : 1000 µV	sample : trona cozeltisi
zeroline DTA channel : 90 %	sample weight : 850 mg
heating rate : 2 K/min	reference : %
dwll time : 210 min	ref. weight : 0 mg
	atmosphere : He
	flow rate : 12.0 l/h
number of periods : 2	
chart speed : 0.10 cm/m	
remarks : act 150 ,rec 150 with so2 =30	

press <PRTSCR> for hardcopy or any key to continue

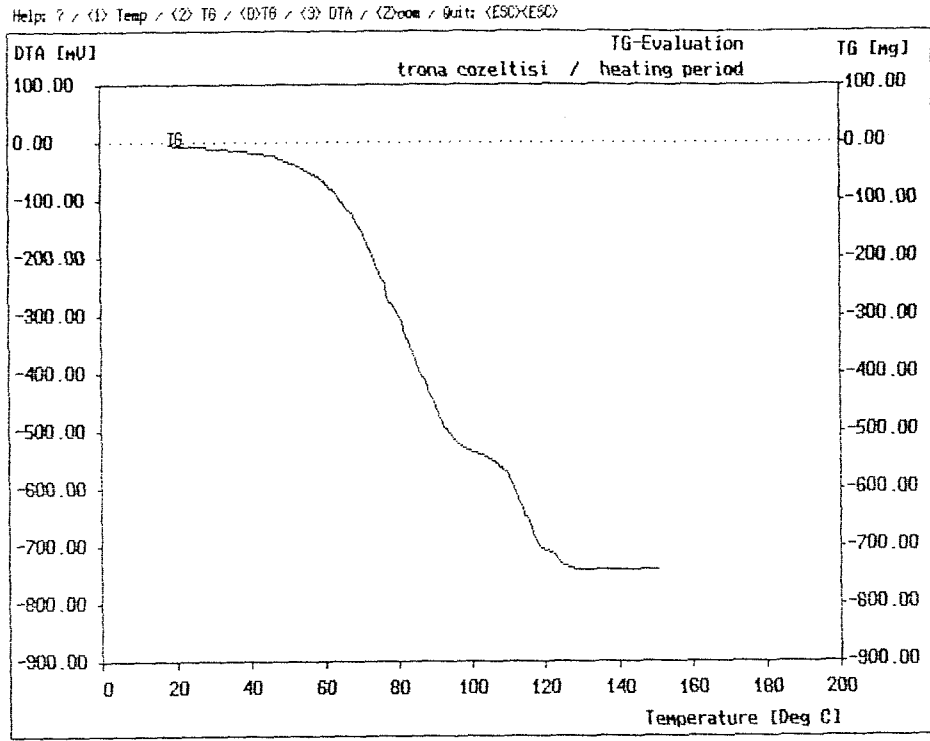
Çizelge E3.1 Trona- SO<sub>2</sub> Reaksiyonu İçin TGA Sisteminde  
Girilen Parametrelerin Çıktısı

TG - evaluation of measurement of trona cozeltisi Parameter setup during measurement			
Labor : KINETICS	Probe : trona cozeltisi	P.-Gewicht : 850 mg	
Datum : 09/07/93	Referenz : %	R.-Gewicht : 0 mg	
Bediener : cigdem	Atmosphäre : He	Strömung : 12.0 l/h	
Filename : A:0TS1501B			
Nullkurve : 4011.NTG			
Bemerkungen : act 150 ,rec 150 with so2 =30			

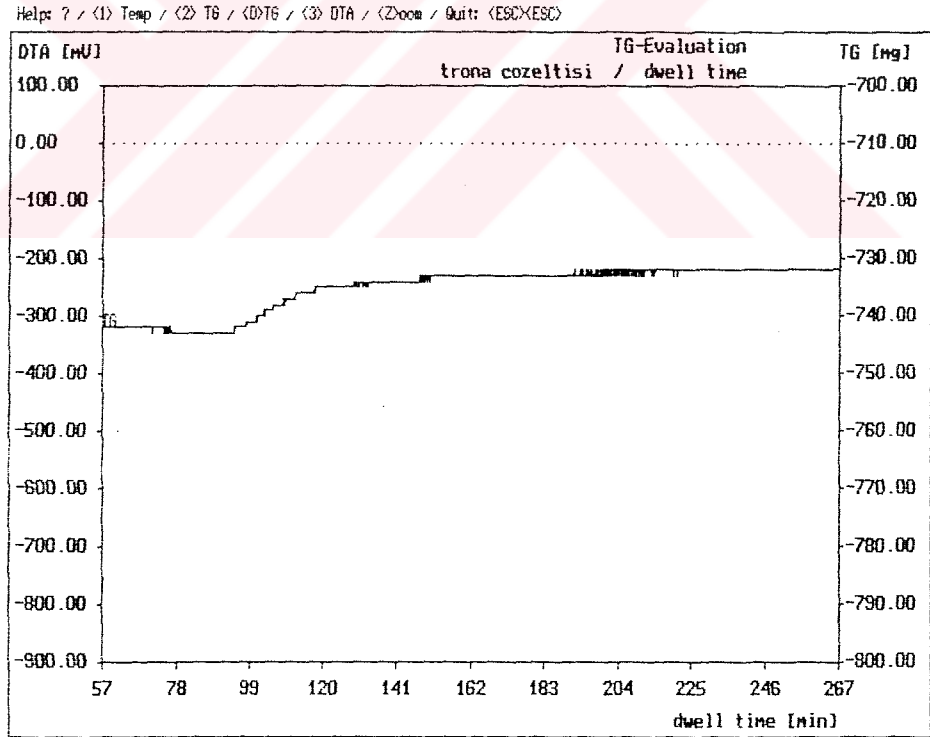
weight change:			
begin	end	weight chng. abs.	rel.
18 °C	150 °C	-737.00 mg	-86.71 %

weight change:			
begin	end	weight chng. abs.	rel.
78.80 min	223.35 min	11.00 mg	1.29 %

Çizelge E3.2 TGA Sisteminde Elde edilen Ağırlık Değişim  
Çıktısı



Şekil E3.1. TGA' da Aktivasyon Reaksiyonu İçin Alınan Ağırlık Değişim-Sıcaklık Eğrisi



Şekil E3.2. TGA' da Sülfatlama Reaksiyonu İçin Alınan Ağırlık Değişim- Zaman Eğrisi

"Value - Output of A:ÖTS1501B.WTG"

"Temperature" "TG" "DTA" "Time"  
 " Deg C" "mg" "uV" "sec"

18.0 °C	-4.000 mg	-950.00 uV	150 sec
18.5 °C	-5.000 mg	-950.00 uV	165 sec
18.5 °C	-5.000 mg	-950.00 uV	195 sec
19.0 °C	-5.000 mg	-950.00 uV	240 sec
19.0 °C	-5.000 mg	-950.00 uV	255 sec
19.5 °C	-6.000 mg	-950.00 uV	270 sec
19.5 °C	-6.000 mg	-950.00 uV	285 sec
21.0 °C	-6.000 mg	-950.00 uV	330 sec
21.0 °C	-6.000 mg	-950.00 uV	345 sec
22.0 °C	-7.000 mg	-950.00 uV	360 sec
22.0 °C	-7.000 mg	-950.00 uV	375 sec
22.5 °C	-7.000 mg	-950.00 uV	390 sec
22.5 °C	-7.000 mg	-950.00 uV	405 sec
23.5 °C	-7.000 mg	-950.00 uV	420 sec
23.5 °C	-8.000 mg	-950.00 uV	435 sec
25.5 °C	-8.000 mg	-950.00 uV	450 sec
25.5 °C	-8.000 mg	-950.00 uV	465 sec
26.5 °C	-9.000 mg	-950.00 uV	480 sec
26.5 °C	-8.000 mg	-950.00 uV	495 sec
27.5 °C	-9.000 mg	-950.00 uV	510 sec
27.5 °C	-9.000 mg	-950.00 uV	525 sec
29.5 °C	-10.000 mg	-950.00 uV	540 sec
29.5 °C	-10.000 mg	-950.00 uV	555 sec
30.5 °C	-10.000 mg	-950.00 uV	570 sec
30.5 °C	-11.000 mg	-950.00 uV	585 sec
32.0 °C	-11.000 mg	-950.00 uV	600 sec
32.0 °C	-11.000 mg	-950.00 uV	615 sec
33.5 °C	-12.000 mg	-950.00 uV	630 sec
33.5 °C	-12.000 mg	-950.00 uV	645 sec
35.0 °C	-13.000 mg	-950.00 uV	660 sec
35.0 °C	-14.000 mg	-950.00 uV	675 sec
36.5 °C	-15.000 mg	-950.00 uV	690 sec
36.5 °C	-15.000 mg	-950.00 uV	705 sec
38.5 °C	-16.000 mg	-950.00 uV	720 sec
38.5 °C	-16.000 mg	-950.00 uV	735 sec
40.5 °C	-17.000 mg	-950.00 uV	750 sec
40.5 °C	-17.000 mg	-950.00 uV	765 sec
41.5 °C	-19.000 mg	-950.00 uV	780 sec
41.5 °C	-19.000 mg	-950.00 uV	795 sec
43.0 °C	-20.000 mg	-950.00 uV	810 sec
43.0 °C	-20.000 mg	-950.00 uV	825 sec
45.0 °C	-22.000 mg	-950.00 uV	840 sec
45.0 °C	-22.000 mg	-950.00 uV	855 sec
46.5 °C	-24.000 mg	-950.00 uV	870 sec
46.5 °C	-24.000 mg	-950.00 uV	885 sec
47.5 °C	-27.000 mg	-950.00 uV	900 sec
47.5 °C	-26.000 mg	-950.00 uV	915 sec
48.5 °C	-29.000 mg	-950.00 uV	930 sec
48.5 °C	-29.000 mg	-950.00 uV	945 sec
50.0 °C	-32.000 mg	-950.00 uV	960 sec
50.0 °C	-32.000 mg	-950.00 uV	975 sec
51.5 °C	-36.000 mg	-950.00 uV	1005 sec

Çizelge E3.3 TGA Sisteminden Belirli Zaman Aralıklarında

Alınan Veri Çıktısı

### 3.2 Örnek Hesaplama

Yukarda belirtilen şartlarda yürütülen deneyde tronanın dönüşümü aşağıdaki gibi hesaplanmıştır.

$$X = \frac{W_o - W_t}{W_o - W_\infty}$$

Burada,  $W_o$  katının başlangıçtaki ağırlığı,  $W_t$  katının herhangi bir andaki kalan ağırlığını göstermektedir.  $W_\infty$  ise  $170^\circ\text{C}$  son sıcaklıkta yürütülen deneyde deney sonunda kalan katının ağırlığıdır. TGA 'dan ham veri olarak ağırlık kaybı alındığından  $(W_o - W_t)$  bu sıcaklık için :

Başlangıçtaki katının ağırlığı,  $W_o$ : 85 mg

Herhangi andaki katının ağırlık kaybı,  $(W_o - W_t)$ : 10.1 mg

Deney sonundaki ağırlık,  $W_\infty$ : 62.7            ise

Tronanın aktif sodaya dönüşümü ;

$$X = \frac{10.1}{85 - 62.7} = 0.449$$

şeklinde elde edilir. Bu şekilde hesaplanan bütün sıcaklık ve dönüşüm değerleri Çizelge E.3.4 'de sunulmuştur. Diğer bütün deneylerin sıcaklık - dönüşüm değerleri Çizelgeler halinde aşağıdaki bölümde verilmiştir.

Çizelge E.3.4 170° C Sıcaklıkta Elde Edilen Aktif Sodanın Dönüşüm Değerleri

(Isıtma Hızı:10 K/dk, Partikül Boyutu:d< 0.315 mm, W<sub>o</sub>:85 mg)

Sıcaklık (°C)	Zaman,dk	W <sub>o</sub> -W <sub>t</sub>	W <sub>o</sub> - W <sub>t</sub> / W <sub>o</sub>	Dönüşüm
33	0	0.0	0.0	0.0
85	8.8	0.0	0.0	0.0
90.2	9.1	0.8	0.010	0.036
91.3	9.1	1.2	0.015	0.054
94.6	9.3	2.1	0.025	0.094
95.7	9.4	2.7	0.032	0.121
96.8	9.5	3.3	0.039	0.148
99	9.7	4.7	0.056	0.211
100	9.8	5.5	0.066	0.247
101	9.9	6.4	0.076	0.287
103	10.0	7.3	0.087	0.327
105	10.1	8.2	0.098	0.367
106	10.2	9.1	0.108	0.408
108	10.3	10.1	0.115	0.449
109	10.4	11.1	0.132	0.497
110	10.5	12.1	0.144	0.543
113	10.7	14.0	0.165	0.628
114	10.8	14.9	0.176	0.668
117	10.9	15.8	0.187	0.709
120	11	17.5	0.207	0.781
121	11.2	18.3	0.216	0.820
124	11.4	19.6	0.231	0.879
133	12.0	21.8	0.257	0.978
213	21.9	22.3	0.263	1.00

Çizelge E.3.5 150° C Sıcaklıkta Elde Edilen Aktif Sodanın Dönüşüm Değerleri

(Isıtma Hızı:10 K/dk, Partikül Boyutu:d< 0.315 mm, W<sub>o</sub>:85 mg)

Sıcaklık (°C)	Zaman,dk	W <sub>o</sub> -W <sub>t</sub>	W <sub>o</sub> - W <sub>t</sub> / W <sub>o</sub>	Dönüşüm
28.6	0.0	0.0	0.0	0.0
84.7	8.6	0.0	0.0	0.0
90.2	9.1	0.7	0.008	0.032
92.4	9.3	0.9	0.011	0.041
94.6	9.3	1.6	0.019	0.072
95.7	9.5	2.1	0.024	0.095
99	9.7	3.2	0.038	0.142
101	9.8	3.9	0.046	0.173
102	9.9	4.6	0.054	0.204
103	10.0	5.4	0.064	0.240
105	10.1	6.3	0.074	0.280
108	10.3	8.1	0.095	0.360
109	10.4	9.0	0.106	0.400
113	10.7	12.0	0.141	0.533
114	10.8	13.0	0.153	0.577
117	10.9	14.0	0.165	0.622
120	11	16.0	0.188	0.711
121	11.2	16.8	0.198	0.747
124	11.4	18.5	0.218	0.822
128	11.6	19.8	0.233	0.882
132	11.9	21.1	0.250	0.938
142	12.5	22.5	0.265	1.000

Çizelge E.3.6 250°C Sıcaklıkta Elde Edilen Aktif Sodanın Dönüşüm Değerleri

(Isıtma Hızı:10 K/dk, Partikül Boyutu:d< 0.315 mm, W<sub>o</sub>:85 mg)

Sıcaklık (°C)	Zaman,dk	W <sub>o</sub> -W <sub>t</sub>	W <sub>o</sub> - W <sub>t</sub> / W <sub>o</sub>	Dönüşüm
79.4	0.0	0.0	0.00	0.0
82.5	8.5	0.2	0.0024	0.0093
90.2	9.1	1.7	0.020	0.079
91.3	9.1	2.1	0.025	0.098
94.6	9.3	3.5	0.041	0.163
95.7	9.4	4.0	0.470	0.187
96.8	9.5	4.6	0.054	0.214
99	9.7	6.3	0.074	0.294
103	10.0	8.6	0.101	0.400
105	10.1	9.5	0.112	0.441
107	10.2	11.1	0.131	0.516
109	10.4	12.8	0.151	0.594
110	10.5	13.7	0.161	0.637
116	10.8	16.8	0.198	0.781
117	10.9	17.4	0.205	0.809
119	11.1	18.1	0.213	0.842
121	11.2	19.1	0.225	0.888
124	11.4	20.0	0.235	0.930
127	11.6	20.7	0.244	0.963
235	19.3	21.5	0.252	1.000
284	23.5	21.5	0.252	1.000

## EK.4

### TRONANIN AKTİVASYONUNA BOZUNUM MODELLERİNİN UYGULANMASI

Tronanın aktivasyonu için termogravimetri cihazında farklı son sıcaklıklarda elde edilen kinetik veriler ( sıcaklık, zaman, ağırlık kaybı ) kullanılarak dönüşüm değerleri ve sıcaklığa karşılık geçirilmiştir. Bu değerler Bölüm 3.'de de belirtildiği üzere üç değişik modele uygulanmıştır. Bu modeller sırasıyla I. Mertebe Bozunum Modeli , Isıtma Hızı göz önüne alınarak elde edilen model ve Büzülen Çekirdek Modeli' dir. Bu bölümde tronanın aktif sodaya dönüşümüne uygulanan modeller için bir örnek hesaplama ve her bir deneyde elde edilen sonuçlar Çizelgeler halinde sunulmuştur.

#### 4.1 I. Mertebe Hacimsel Bozunum Modeli

Trona aktivasyonu deneylerinden birisi  $170^{\circ}\text{C}$ 'de son sıcaklıkta,  $10\text{ K/dk}$  ısıtma hızında,  $85\text{ mg}$  numune ağırlığında yürütülmüştür. Bu deneyin modele uygulanmış sonuçları Şekil 5.15' de sunulmuştur. Burada yalnızca  $170^{\circ}\text{C}$  son sıcaklıkta yürütülen bu deney için tek bir noktadaki sıcaklıkta örnek hesaplama yapılmış ve diğer sıcaklıklar için bu kinetik parametreler Çizelgeler halinde sunulmuştur.

Yukarıda belirtilen şartlarda yürütülen deneyde reaksiyon hız sabiti değerleri aşağıdaki gibi hesaplanmıştır.

Her hangi bir andaki sıcaklık, T°C: 99

Bu sıcaklıktaki ortalama dönüşüm , X: 0.218

Bu andaki zaman ,t,dk: 9.7

Bu modele göre dönüşümün zamana göre değişimi;

$$\frac{dX}{dt} = k (1-X)$$

olduğuna göre reaksiyon hız sabiti k, (1-X)/ (dX/dt) oranından hesaplanır. Bu değer yukarıdaki şartlarda 0.330 1/dk dır. Elde edilen bu k değeri Arrhenius bağıntısı kullanılarak;

$$k = k_0 \cdot e^{-(Ea/RT)}$$

diğer k'larla beraber 1/T' ye karşılık grafiğe geçirilerek eğimden aktivasyon enerjisi kaymadan da k<sub>0</sub> frekans faktörü belirlenmiştir. Diğer bütün sıcaklıklar için de aynı hesaplamalar yapılmış ve hepsi aynı grafik üzerine yerleştirilerek tek bir değer hesaplanmıştır. 170°C için bu değerler Çizelge E.4.1 de verilmiştir.

Bu şekilde hesaplanan bütün son sıcaklıklarda bozunum modeli sonuçları Çizelgeler halinde aşağıdaki bölümde sunulmuştur.

Çizelge E.4.1 170°C Sıcaklıkta Elde Edilen Deneysel Verilerin Modele Uygulanması

Sıcaklık (°C)	Zaman,dk	Dönüşüm	dX/dt	k,1/dk	1/T.10 <sup>3</sup> 1/K
90.2	9.0	0.032	0.182	0.188	2.76
91.3	9.1	0.050	0.205	0.215	2.75
94.6	9.3	0.095	0.273	0.301	2.72
95.7	9.4	0.123	0.455	0.518	2.71
96.8	9.5	0.168	0.333	0.401	2.70
99	9.7	0.218	0.258	0.330	2.69
100	9.8	0.257	0.409	0.550	2.69
101	9.9	0.298	0.409	0.583	2.68
103	10.0	0.339	0.409	0.619	2.67
105	10.1	0.380	0.432	0.696	2.66
106	10.2	0.423	0.455	0.788	2.65
108	10.3	0.468	0.455	0.855	2.63
109	10.4	0.514	0.432	0.888	2.61
110	10.5	0.557	0.432	0.974	2.59
113	10.7	0.643	0.409	1.147	2.58
114	10.8	0.684	0.591	1.871	2.57
117	10.9	0.743	0.378	1.475	2.56
120	11	0.8	0.298	1.492	2.55
121	11.2	0.845	0.387	2.491	2.54
124	11.4	0.903	0.248	2.546	2.52
128	11.6	0.952	0.099	2.064	2.50
133	11.9	0.981	0.068	3.75	2.46

Çizelge E.4.2 150°C Sıcaklıkta Elde Edilen Deneysel Verilerin Modele Uygulanması

Sıcaklık (°C)	Zaman,dk	Dönüşüm	dX/dt	k,l/dk	1/T.10 <sup>3</sup> 1/K
86.9	8.8	0.0005	0.09	0.09	2.78
89.1	8.9	0.0095	0.131	0.131	2.76
90.2	9.0	0.023	0.135	0.137	2.75
93.5	9.3	0.052	0.18	0.190	2.73
94.6	9.4	0.07	0.361	0.383	2.72
95.7	9.5	0.106	0.203	0.226	2.71
99	9.6	0.146	0.316	0.370	2.69
101	9.7	0.178	0.339	0.412	2.67
102	9.8	0.212	0.383	0.485	2.66
105	10	0.31	0.405	0.539	2.65
108	10.2	0.37	0.43	0.683	2.63
109	10.3	0.41	0.45	0.769	2.62
111	10.4	0.459	0.451	0.833	2.61
112	10.5	0.505	0.300	0.606	2.6
113	10.7	0.550	0.45	0.998	2.59
114	10.8	0.595	0.9	2.22	2.58
117	10.9	0.640	0.3	0.832	2.57
118	11	0.685	0.406	1.287	2.56
121	11.1	0.763	0.255	1.079	2.53
124	11.3	0.849	0.304	2.012	2.52
128	11.5	0.910	0.158	1.753	2.5
132	11.8	0.957	0.081	1.883	2.42

Çizelge E.4.3 200°C Sıcaklıkta Elde Edilen Deneysel Verilerin Modele Uygulanması

Sıcaklık (°C)	Zaman,dk	Dönüşüm	dX/dt	k,1/dk	1/T.10 <sup>3</sup> 1/K
90.2	9.0	0.111	0.227	0.256	2.75
95.7	9.4	0.202	0.227	0.285	2.71
100	9.7	0.270	0.409	0.561	2.68
101	9.8	0.311	0.409	0.594	2.67
102	9.9	0.352	0.432	0.667	2.66
105	10.0	0.395	0.670	1.109	2.65
109	10.2	0.529	0.273	0.580	2.62
110	10.3	0.570	0.561	1.305	2.61
111	10.5	0.655	0.345	0.999	2.60
117	10.8	0.741	0.273	1.053	2.57
119	10.9	0.782	0.318	1.458	2.56
120	11.0	0.814	0.423	2.268	2.55
121	11.1	0.856	0.323	2.240	2.54
124	11.3	0.920	0.182	2.286	2.52
130	11.6	0.966	0.100	2.933	2.48

Çizelge E.4.4 250°C Sıcaklıkta Elde Edilen Deneysel Verilerin Modele Uygulanması

Sıcaklık (°C)	Zaman,dk	Dönüşüm	dX/dt	k,1/dk	1/T.10 <sup>3</sup> 1/K
88	8.8	0.052	0.118	0.124	2.77
89.1	8.9	0.064	0.165	0.176	2.76
90.2	9.0	0.080	0.126	0.137	2.75
91.3	9.1	0.099	0.212	0.235	2.74
92.4	9.3	0.120	0.236	0.268	2.73
94.6	9.5	0.167	0.173	0.207	2.72
96.8	9.7	0.248	0.377	0.501	2.70
99.0	9.9	0.342	0.252	0.382	2.69
102	10.2	0.417	0.590	1.012	2.67
105	10.3	0.476	0.519	0.991	2.65
107	10.5	0.554	0.307	0.688	2.64
109	10.7	0.616	0.283	0.736	2.63
110	10.8	0.658	0.183	0.534	2.61
116	11.2	0.797	0.613	3.023	2.60
117	11.3	0.828	0.267	1.553	2.57
119	11.4	0.868	0.224	1.696	2.55
121	11.6	0.913	0.189	2.162	2.54

Çizelge E.4.5 270°C Sıcaklıkta Elde Edilen Deneysel Verilerin Modele Uygulanması

Sıcaklık (°C)	Zaman,dk	Dönüşüm	dX/dt	k,1/dk	1/T.10 <sup>3</sup> 1/K
91.5	9.2	0.028	0.178	0.182	2.75
93.5	9.4	0.064	0.150	0.161	2.73
96.5	9.6	0.101	0.448	0.498	2.71
98.0	9.7	0.146	0.377	0.442	2.70
100	9.9	0.203	0.353	0.444	2.68
103	10.1	0.274	0.319	0.438	2.67
105	10.3	0.337	0.267	0.403	2.65
107	10.4	0.377	0.377	0.606	2.64
108	10.5	0.415	0.425	0.726	2.63
111	10.7	0.543	0.349	0.763	2.60
115	11.0	0.630	0.473	1.276	2.58
116	11.1	0.701	0.318	1.063	2.57
118	11.3	0.764	0.401	1.701	2.56
120	11.4	0.804	0.401	2.048	2.55
121	11.5	0.844	0.495	3.182	2.54

#### 4.2 Isıtma Hızı Dikkate Alınarak I. Mertebe Bozunum Modeli

Termogravimetri cihazında aktivasyon çalışmaları belirli bir ısıtma hızında yürütülmüştür. Bu nedenle I. mertebe bozunum modeline ısıtma hızı da katılarak Bölüm 3' de anlatıldığı üzere denklemler yeniden düzenlenmiştir. Denklem 3.6 kullanılarak her bir son sıcaklık verileri ile Sigmaplot50 paket programında regrasyon çalışması yürütülerek en iyi uyum veren  $E_a$  ve  $k_0$  değerleri belirlenmiştir. Bu değerler arrhenius bağıntısına uyarlanarak reaksiyon hız sabitleri belirlenmiştir. Bütün son sıcaklıklarda elde edilen görünür aktivasyon enerjisini doğruluğunu kontrol amacıyla amacıyla bu reaksiyon hız sabitleri  $1/T$ 'ye karşılık grafiğe geçirilmiştir. Bu bölümde de sıcaklığa karşı dönüşüm değerleri kullanılarak yapılan regrasyon çalışmalarında elde edilen dönüşüm değerleri sunulmuştur. Bütün son sıcaklıklar için bu hesaplamalar yapılmış ve Çizelgeler halinde aşağıda sunulmuştur.

Çizelge E.4.6 170° C Sıcaklıkta Elde Edilen Deneysel Verilerin Modele Uygulanması

Sıcaklık (°C)	Hesaplanan Dönüşüm	Ortalama Dönüşüm	k,dk <sup>-1</sup>	1/T.10 <sup>3</sup> 1/K
91.3	0.106	0.050	0.119	2.75
92.4	0.118	0.070	0.133	2.74
94.6	0.146	0.095	0.165	2.72
95.7	0.163	0.123	0.183	2.71
96.8	0.180	0.168	0.205	2.70
99	0.221	0.218	0.253	2.69
100	0.243	0.257	0.281	2.68
101	0.267	0.298	0.312	2.67
103	0.320	0.339	0.384	2.66
105	0.349	0.380	0.425	2.65
106	0.445	0.423	0.453	2.64
108	0.501	0.468	0.529	2.63
109	0.530	0.514	0.571	2.62
110	0.559	0.557	0.617	2.61
111	0.589	0.6	0.665	2.60
113	0.648	0.643	0.774	2.59
114	0.677	0.684	0.833	2.58
117	0.735	0.743	0.966	2.57
120	0.813	0.8	1.203	2.55
121	0.837	0.845	1.293	2.54
124	0.898	0.903	1.602	2.52
128	0.943	0.952	1.977	2.50

Çizelge E.4.7 150°C Sıcaklıkta Elde Edilen Deneysel Verilerin Modele

## Uygulanması

Sıcaklık (°C)	Hesaplanan Dönüşüm	Deneysel Dönüşüm	k, 1/dk	1/T.10 <sup>3</sup> 1/K
93.5	0.052	0.052	0.106	2.73
94.6	0.069	0.070	0.118	2.72
95.7	0.106	0.106	0.132	2.71
99	0.146	0.146	0.182	2.69
101	0.178	0.178	0.223	2.68
102	0.212	0.212	0.250	2.67
103	0.250	0.250	0.280	2.66
105	0.311	0.311	0.307	2.65
108	0.418	0.371	0.411	2.63
109	0.445	0.414	0.444	2.61
111	0.500	0.459	0.518	2.61
112	0.526	0.504	0.555	2.60
113	0.559	0.55	0.603	2.59
114	0.588	0.595	0.650	2.58
117	0.646	0.64	0.755	2.57
118	0.675	0.685	0.813	2.56
120	0.732	0.725	0.942	2.50
121	0.759	0.763	1.013	2.54
124	0.834	0.849	1.258	2.52

Çizelge E.4.8 200° C Sıcaklıkta Elde Edilen Deneysel Verilerin Modele Uygulanması

Sıcaklık (° C)	Hesaplanan Dönüşüm	Deneysel Dönüşüm	k, 1/dk	1/T.10 <sup>3</sup> 1/K
90.2	0.113	0.111	0.128	2.75
95.7	0.192	0.202	0.219	2.71
100	0.283	0.270	0.334	2.68
101	0.310	0.311	0.371	2.67
102	0.339	0.352	0.411	2.66
105	0.401	0.395	0.505	2.65
109	0.545	0.529	0.591	2.62
110	0.604	0.570	0.638	2.61
111	0.748	0.655	0.688	2.60
117	0.801	0.741	0.999	2.57
119	0.826	0.782	1.157	2.56
121	0.848	0.856	1.336	2.54
124	0.907	0.920	1.655	2.52
130	0.968	0.966	2.345	2.48

Çizelge E.4.9 250° C Sıcaklıkta Elde Edilen Deneysel Verilerin Modele

## Uygulanması

Sıcaklık (° C)	Hesaplanan Dönüşüm	Deneysel Dönüşüm	k, 1/dk	1/T.10 <sup>3</sup> 1/K
88.0	0.109	0.052	0.124	2.78
89.1	0.122	0.064	0.138	2.77
90.2	0.136	0.080	0.154	2.76
91.3	0.151	0.099	0.172	2.75
92.4	0.168	0.120	0.192	2.74
94.6	0.206	0.167	0.237	2.72
96.8	0.250	0.248	0.294	2.70
99.0	0.302	0.342	0.362	2.69
102	0.393	0.417	0.494	2.66
105	0.461	0.476	0.606	2.65
107	0.572	0.554	0.644	2.63
109	0.632	0.616	0.749	2.62
110	0.662	0.658	0.808	2.61
116	0.801	0.797	1.172	2.58
117	0.825	0.829	1.261	2.57
119	0.870	0.868	1.457	2.55
121	0.907	0.913	1.682	2.54

Çizelge E.4.10 270° C Sıcaklıkta Elde Edilen Deneysel Verilerin Modele

## Uygulanması

Sıcaklık (° C)	Hesaplanan Dönüşüm	Deneysel Dönüşüm	k,1/dk	1/T.10 <sup>3</sup> 1/K
91.5	0.091	0.028	0.101	2.74
93.5	0.110	0.064	0.123	2.73
96.5	0.148	0.101	0.165	2.71
98.0	0.170	0.146	0.191	2.70
100	0.204	0.203	0.231	2.68
103	0.254	0.274	0.293	2.66
105	0.301	0.337	0.354	2.65
107	0.456	0.377	0.463	2.64
108	0.482	0.415	0.496	2.63
111	0.560	0.543	0.611	2.60
115	0.668	0.630	0.804	2.58
116	0.694	0.701	0.859	2.57
118	0.758	0.764	1.016	2.56
120	0.794	0.804	1.123	2.55
121	0.827	0.844	1.239	2.54

### 4.3. Büzülen Çekirdek Modeli

Bölüm 3' de anlatıldığı üzere elde edilen model için çıkarılan Denklem 3.16 kullanılarak bütün son sıcaklıklardaki dönüşüm-sıcaklık verileri kullanılarak reaksiyon hız sabitleri belirlenmiştir.

Belirlenen k değerlerinden arrhenius bağıntısı kullanılarak görünür aktivasyon enerjisi ve frekans faktörü belirlenmiştir. Bu işlem içinde her bir sıcaklıktaki k değerleri  $1/T$ 'ye karşılık grafiğe geçirilmiş ve eğimden görünür aktivasyon enerjisi kaymadan ise frekans faktörü bulunmuştur. Regrasyon sonucu elde edilen dönüşüm değerleri ve reaksiyon hız sabiti değerleri bütün son sıcaklıklar için, Çizelgeler halinde aşağıda sunulmuştur.

Çizelge E.4.11.170° C Sıcaklıkta Elde Edilen Deneysel Verilerin Modele

## Uygulanması

Sıcaklık (° C)	Hesaplanan Dönüşüm	Deneysel Dönüşüm	$k \cdot 10^5$ mol/cm <sup>2</sup> .dk	$1/T \cdot 10^3$ 1/K
91.3	0.118	0.050	0.266	2.75
92.4	0.129	0.070	0.290	2.74
94.6	0.155	0.095	0.346	2.72
95.7	0.169	0.123	0.378	2.71
96.8	0.185	0.168	0.412	2.70
99	0.219	0.218	0.489	2.69
100	0.238	0.257	0.533	2.68
101	0.256	0.298	0.581	2.67
103	0.303	0.339	0.686	2.66
105	0.328	0.380	0.747	2.65
106	0.494	0.423	0.805	2.64
108	0.523	0.468	0.862	2.63
109	0.554	0.514	0.923	2.62
110	0.558	0.557	0.988	2.61
111	0.618	0.6	1.058	2.60
113	0.652	0.643	1.133	2.59
114	0.685	0.684	1.213	2.58
117	0.719	0.743	1.299	2.57
120	0.785	0.8	1.490	2.55
121	0.817	0.845	1.595	2.54
124	0.877	0.903	1.829	2.52
128	0.929	0.952	2.097	2.50
133	0.991	0.981	2.757	2.46

Çizelge E.4.12 150° C Sıcaklıkta Elde Edilen Deneysel Verilerin Modele Uygulanması

Sıcaklık (° C)	Hesalanan Dönüşüm	Ortalama Dönüşüm	$k \cdot 10^5 \text{ mol/cm}^2 \cdot \text{dk}$	$1/T \cdot 10^3$ 1/K
93.5	0.107	0.052	0.232	2.73
94.6	0.117	0.07	0.253	2.72
95.7	0.128	0.106	0.276	2.71
99	0.166	0.146	0.358	2.69
101	0.195	0.178	0.421	2.67
102	0.214	0.212	0.461	2.66
103	0.233	0.250	0.501	2.66
105	0.252	0.31	0.545	2.65
108	0.425	0.37	0.764	2.63
109	0.448	0.41	0.812	2.62
111	0.498	0.459	0.918	2.61
112	0.523	0.505	0.970	2.60
113	0.552	0.550	1.036	2.59
114	0.579	0.595	1.100	2.58
117	0.635	0.640	1.239	2.57
118	0.663	0.685	1.314	2.56
120	0.720	0.725	1.477	2.55
121	0.747	0.763	1.565	2.54
124	0.828	0.849	1.859	2.52
128	0.899	0.91	2.201	2.50
132	0.967	0.957	2.746	2.47

Çizelge E.4.13 200° C Sıcaklıkta Elde Edilen Deneysel Verilerin Modele Uygulanması

Sıcaklık (° C)	Hesaplanan Dönüşüm	Deneysel Dönüşüm	$k \cdot 10^5$ mol/cm <sup>2</sup> . dk	$1/T \cdot 10^3$ 1/K
90.2	0.133	0.111	0.294	2.75
95.7	0.206	0.202	0.454	2.71
100	0.287	0.270	0.639	2.68
101	0.311	0.311	0.695	2.67
102	0.336	0.352	0.755	2.66
105	0.390	0.395	0.890	2.65
109	0.572	0.529	0.964	2.62
110	0.596	0.570	1.016	2.61
111	0.621	0.655	1.070	2.60
117	0.746	0.741	1.381	2.57
119	0.794	0.782	1.526	2.56
120	0.817	0.814	1.603	2.55
121	0.839	0.856	1.684	2.54
124	0.900	0.920	1.949	2.52
130	0.973	0.966	2.473	2.48

Çizelge E.4.14 250° C Sıcaklıkta Elde Edilen Deneysel Verilerin Modele Uygulanması

Sıcaklık (°C)	Hesaplanan Dönüşüm	Deneysel Dönüşüm	k, mol/cm <sup>2</sup> .dk	1/T.10 <sup>3</sup> 1/K
88.0	0.125	0.052	0.280	2.77
89.1	0.137	0.064	0.307	2.76
90.2	0.150	0.080	0.335	2.75
91.3	0.164	0.099	0.367	2.75
92.4	0.179	0.120	0.401	2.74
94.6	0.213	0.167	0.478	2.72
96.8	0.252	0.248	0.569	2.70
99.0	0.298	0.342	0.676	2.69
102	0.377	0.417	0.871	2.67
105	0.437	0.476	1.029	2.65
107	0.577	0.554	1.052	2.63
109	0.630	0.616	1.178	2.62
110	0.657	0.658	1.246	2.61
116	0.791	0.797	1.642	2.58
117	0.816	0.829	1.734	2.57
119	0.864	0.868	1.931	2.55
121	0.906	0.913	2.147	2.54
124	0.957	0.95	2.514	2.52

Çizelge E.4.15 270° C Sıcaklıkta Elde Edilen Deneysel Verilerin Modele Uygulanması

Sıcaklık (° C)	Hesaplanan Dönüşüm	Deneysel Dönüşüm	$k \cdot 10^5$ mol/cm <sup>2</sup> .dk	$1/T \cdot 10^3$ 1/K
93.5	0.121	0.064	0.337	2.73
96.5	0.154	0.101	0.426	2.71
98.0	0.173	0.146	0.478	2.70
100	0.202	0.203	0.557	2.68
103	0.243	0.274	0.673	2.66
105	0.282	0.337	0.780	2.65
107	0.401	0.377	0.715	2.64
108	0.427	0.415	0.770	2.63
109	0.470	0.458	0.860	2.62
111	0.515	0.543	0.959	2.60
115	0.643	0.630	1.28	2.58
116	0.675	0.701	1.37	2.57
118	0.758	0.764	1.639	2.56
120	0.805	0.804	1.820	2.55
121	0.850	0.844	2.019	2.54

## EK.5

### TRONA - SO<sub>2</sub> REAKSİYONUNDA KATI TRONANIN SODYUM SÜLFİTE DÖNÜŞÜMÜN HESAPLANMASI

Trona - SO<sub>2</sub> reaksiyonu deneyleri termogravimetri cihazında değişik sabit sıcaklıklarda ve numune ağırlıklarında inert ve hava ortamında yürütülmüştür. Elde edilen deneysel veriler ( sıcaklık, zaman, ağırlık kaybı ) kullanılarak dönüşüm değerleri zamana ve sıcaklığa karşılık belirlenmiştir. Bu bölümde katı aktif sodanın Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> ve Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>' a dönüşümü için bir örnek hesaplama ve her bir deneyde elde edilen dönüşüm değerleri Çizelgeler halinde sunulmuştur.

#### 5.1 Inert Ortamda Yürütülen Deneylerde Sodyum Sülfite Dönüşümün Hesaplanması

Trona - SO<sub>2</sub> Reaksiyonu deneyleri iki ayrı hazırlama yöntemi (püskürtmeli kurutucudan elde edilen aktif soda ve direkt katı trona) ile elde edilen aktif soda ile termogravimetri cihazında üzerinden Helyum gazı geçirilerek inert ortamda değişik sıcaklıkta yürütülmüştür. Bu deneyler aşağıdaki bölümlerde bir örnek hesaplama ve bütün deneylerin zaman - dönüşüm değerleri Çizelgeler halinde sunulmuştur. Yalnız her bir yöntem için açık bir Çizelge verilmiştir.

Dönüşüm tanımı aşağıdaki gibi belirlenmiştir. Her hangi bir andaki numunenin ağırlığı  $W_t$  ise:

$$W_t = W_{Na_2CO_3} + W_{Na_2SO_3}$$

şeklindedir. Denklem dönüşüm cinsinden düzenlendiğinde aşağıdaki şekli alır.

$$W_t = N_o (1-X_A) M_{Na_2CO_3} + N_o X_A M_{Na_2SO_3}$$

$$X_A = \frac{W_t - W_o}{W_o} \frac{1}{\left(\frac{M_{Na_2SO_3}}{M_{Na_2CO_3}} - 1\right)}$$

Sodyum sülfite dönüşüm için örnek hesaplama püskürtmeli kurutucudan elde edilen aktif soda ile 220° C de yürütülen deney için herhangi bir reaksiyon anında yapılmıştır.

Başlangıçtaki katının ağırlığı,  $W_o$ : 87.5 mg

Herhangi andaki katının ağırlık kaybı,  $(W_t - W_o)$ : 1.57

Reaksiyon süresi,  $t$ : 10 dk

$M_A$  : 106 g/gmol

$M_C$  : 126 g/gmol ise;

Sodyum sülfite dönüşüm,  $X = 0.095$  şeklinde elde edilir. Bu şekilde hesaplanan bütün zaman ve dönüşüm değerleri 220°C için Çizelge E.5.1' de açık bir şekilde sunulmuştur. Diğer bütün deneylerin zaman - dönüşüm değerleri Çizelgeler halinde aşağıdaki bölümde verilmiştir.

Çizelge E.5.1 220° C Sıcaklıkta Yürütülen Reaksiyon İçin Zaman - Dönüşüm

Değerleri ( $W_o=90$  mg, %SO<sub>2</sub>:0.35)

Zaman,dk	$W_t - W_o$	$W_t - W_o / W_o$	Dönüşüm
0	0.00	0.000	0.000
5	0.59	0.0067	0.036
10	1.57	0.018	0.095
15	2.36	0.027	0.143
20	3.14	0.036	0.190
30	4.91	0.056	0.298
40	6.41	0.073	0.388
50	7.39	0.084	0.448
60	8.25	0.094	0.500
70	9.04	0.103	0.548
80	9.98	0.114	0.602
90	10.81	0.124	0.655
100	11.75	0.134	0.712
120	13.17	0.151	0.797
140	14.50	0.166	0.878
160	16.03	0.183	0.971
180	17.53	0.200	1.061
200	18.71	0.214	1.133
220	19.85	0.227	1.202
240	20.83	0.238	1.261
260	21.81	0.249	1.322
280	22.68	0.259	1.374

Çizelge E.5.2 Püskürtmeli Kurutucuda Elde Edilen Aktif soda ile SO<sub>2</sub>

Reaksiyonunun Değişik Sıcaklıklardaki Zaman - Dönüşüm Değerleri

(W<sub>o</sub>=90 mg, %SO<sub>2</sub>:0.35)

Zaman,dk	Dönüşüm Değerleri			
	120°C	150°C	170°C	200°C
0	0.000	0.000	0.000	0.000
5	0.034	0.053	0.032	0.041
10	0.077	0.123	0.078	0.073
15	0.121	0.176	0.127	0.107
20	0.162	0.243	0.176	0.142
30	0.234	0.346	0.279	0.215
40	0.330	0.438	0.385	0.292
50	0.426	0.488	0.475	0.330
60	0.482	0.534	0.536	0.369
70	0.540	0.563	0.581	
80		0.606		
90		0.666		
100		0.700		
120		0.780		
140		0.859		
160		0.916		

Çizelge E.5.3 Aktif Trona ile SO<sub>2</sub> Reaksiyonunun Değişik Sıcaklıklardaki Zaman -  
Dönüşüm Değerleri (W<sub>o</sub>=90 mg, %SO<sub>2</sub>:0.35)

Zaman,dk	Dönüşüm	
	150°C	220°C
0	0.000	0.000
5	0.061	0.058
10	0.120	0.122
15	0.168	0.179
20	0.210	0.237
30	0.294	0.336
40	0.355	0.432
50	0.387	0.496
60	0.420	0.560
70	0.450	0.601
80	0.490	0.656
90	0.555	0.703
100	0.645	0.755
120	0.774	0.876
140	0.840	0.956
160	0.890	1.012
180	1.000	1.065
200		1.087
220		1.116
240		1.132
300		1.190
350		1.215

## 5.2 Hava Ortamında Yürütülen DeneYlerde Dönüşümün Hesaplanması

Termogravimetri Analiz Cihazında hava ortamında yürütülen deneYlerde reaksiyon sonucunda ürün içerisinde  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ve reaksiyona girmeyen  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  bulunmaktadır. Bölüm 4' de anlatıldığı üzere 515 mg trona kullanılarak 150 ve 220°C' de yapılan deneYlerde elde edilen kimyasal analizi yapılmış ve ürün içindeki  $\text{Na}_2\text{SO}_3/\text{Na}_2\text{SO}_4$  oranları belirlenmiştir. Bu bölümde tronanın herhangi bir andaki sodyum sülfite, sodyum sülfata dönüşümü için bir örnek hesaplama ve her iki sıcaklık için de Dönüşüm - zaman değerleri Çizelgeler halinde sunulmuştur.

Hava ortamında yürütülen trona -  $\text{SO}_2$  reaksiyonu sonucu elde edilen ürünün kimyasal analizi aşağıdaki gibidir.

<u>Bileşen (mg)</u>	<u>150°C</u>	<u>220°C</u>
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	200.4	164.7
$\text{Na}_2\text{SO}_3$	55.9	61.8
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	104.7	128.7

Bu durumda  $\text{Na}_2\text{SO}_3/\text{Na}_2\text{SO}_4$  mol oranları sırasıyla 0.602 ve 0.541 olarak belirlenmiştir.

Herhangi bir andaki ağırlık artışı mol cinsinden aşağıdaki şekilde ifade edilir.

$$W_t - W_o = N_{Na_2 SO_3} \cdot M_{Na_2 SO_3} + N_{Na_2 SO_4} \cdot M_{Na_2 SO_4} - [N_{Na_2 SO_3} + N_{Na_2 SO_4}] \cdot M_{Na_2 CO_3}$$

Eğer mol oranları bu denkleme yerleştirildiğinde sodyum sülfidin ve sodyum sülfatın mol sayıları bulunabilir ve buradan da her birinin dönüşümü hesaplanmaktadır.

Numune ağırlığı 515 mg olan trona 150°C de aktiveştirildikten sonra elde edilen aktif trona aynı sıcaklıkta SO<sub>2</sub> ile reaksiyonu yapılmış ve herhangi bir anda aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

Aktivasyon sonucu numunenin ağırlığı, W<sub>o</sub> : 369.8 mg

22 Dakika sonunda Ağırlık Artışı (W<sub>t</sub> - W<sub>o</sub>) : 3.072 mg

Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Mol Oranı: 0.602

olduğuna göre Ağırlık Değişimi İfadesi;

$$(W_t - W_o) = 79.76 \cdot N_1$$

şeklini alır. Burada N<sub>1</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>' in molsayısını göstermektedir. Yukarıdaki şart için N<sub>1</sub> = 0.0797 olarak bulunur. Bu değer mol oranında yerine konulduğunda sodyum sülfatın molsayısı(N<sub>2</sub>) 0.132 olarak belirlenir. Buna göre her birinin dönüşüm değeri ve toplam dönüşüm aşağıdaki gibidir.

$$X_1 = 0.0229$$

$$x_2 = 0.0379$$

$$X_t = 0.609$$

Çizelge E.5.4 Aktif Trona ile SO<sub>2</sub> Reaksiyonunun Hava Ortamında DeğişikSıcaklıklardaki Zaman - Dönüşüm Değerleri (W<sub>o</sub>=515 mg,%SO<sub>2</sub>:0.35)

Zaman,dk	150°C			220°C		
	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>toplam</sub>	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>toplam</sub>
0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
2	0.011	0.018	0.029	0.001	0.002	0.003
22	0.023	0.038	0.061	0.010	0.019	0.029
42	0.027	0.045	0.072	0.014	0.027	0.041
62	0.034	0.056	0.090	0.020	0.036	0.056
82	0.043	0.072	0.115	0.027	0.051	0.078
102	0.049	0.082	0.131	0.043	0.080	0.123
122	0.058	0.096	0.154	0.065	0.121	0.186
142	0.062	0.103	0.165	0.082	0.152	0.234
162	0.068	0.113	0.181	0.099	0.183	0.282
182	0.075	0.125	0.200	0.117	0.217	0.334
202	0.083	0.137	0.220	0.133	0.246	0.379
222	0.089	0.148	0.237	0.146	0.270	0.416
242	0.096	0.160	0.256	0.164	0.304	0.468
262	0.104	0.173	0.277	0.178	0.330	0.509
284	0.110	0.183	0.293	0.192	0.354	0.546
302	0.117	0.194	0.311	0.199	0.369	0.568
322	0.123	0.204	0.327	0.205	0.378	0.583
342	0.128	0.212	0.340	0.210	0.388	0.598
352				0.218	0.403	0.62

## EK.6

### TRONA - SO<sub>2</sub> REAKSİYONUNDA TRONA ÇÖZELTİSİNDEN ELDE EDİLEN AKTİF SODANIN DÖNÜŞÜMÜNÜN HESAPLANMASI

Trona - SO<sub>2</sub> reaksiyonu deneyleri termogravimetri cihazında değişik sabit sıcaklıklarda ve numune ağırlıklarında inert ve hava ortamında yürütülmüştür. Elde edilen deneysel veriler ( sıcaklık, zaman, ağırlık kaybı ) kullanılarak dönüşüm değerleri zamana ve sıcaklığa karşılık belirlenmiştir. Bu bölümde trona çözeltisinden elde edilen aktif sodanın Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 'e dönüşüm değerleri Çizelgeler halinde sunulmuş ve inert ortamındaki deneylerde elde edilen ağırlık değişim - zaman eğrileri verilmiştir.

Trona - SO<sub>2</sub> Reaksiyonu deneyleri 120 - 150 - 220° C ' lerde trona çözeltisinin kurutulması ile elde edilen aktif soda ile termogravimetri cihazında üzerinden Helyum gazı geçirilerek inert ortamda değişik sıcaklıklarda yürütülmüştür. Bu deneylerde sodyum sülfite dönüşüm için hesaplama Ek 5.1' deki gibi yapılmıştır. Bu bölümde bütün deneylerin zaman - dönüşüm değerleri Çizelgeler halinde ve 120-220°C aktivasyon sıcaklığında değişik reaksiyon sıcaklıklarında elde edilen dönüşüm- zaman egrileri Şekil E6.1 ve 2'de sunulmuştur.

Çizelge E.6.1 90° C Sıcaklıkta Yürütülen Reaksiyon İçin Zaman - Dönüşüm

Değerleri ( $W_o = 126$  mg, %SO<sub>2</sub> =1, Aktivasyon Sıcaklığı=120°C)

Zaman,dk	$W_t - W_o$	$W_t - W_o / W_o$	Dönüşüm
0.00	0	0.000	0.000
0.7	1	0.0079	0.042
3.3	2	0.016	0.084
6.7	3	0.024	0.126
10.5	4	0.032	0.168
16	5	0.040	0.210
22.3	6	0.048	0.252
30.0	7	0.056	0.294
49.1	8	0.063	0.337
48.1	9	0.071	0.379
58.9	10	0.079	0.421
69.5	11	0.087	0.463
82.9	12	0.095	0.505
102	11	0.087	0.463
103	10	0.079	0.421
108	11	0.087	0.463
118	11	0.087	0.463

Çizelge E.6.2 120°C Sıcaklıkta Yürütülen Reaksiyon İçin Zaman - Dönüşüm

Değerleri( $W_o = 115$  mg , %SO<sub>2</sub> =1 , Aktivasyon Sıcaklığı=120°C)

Zaman,dk	$W_t - W_o$	$W_t - W_o / W_o$	Dönüşüm
0.0	0	0.000	0.000
0.8	1	0.0087	0.046
1.2	2	0.017	0.092
2.3	4	0.035	0.184
3.0	5	0.043	0.230
4.0	6	0.052	0.277
5.1	7	0.061	0.323
7.1	8	0.070	0.369
12.7	9	0.078	0.415
20.0	10	0.087	0.461
27.4	11	0.096	0.507
35.9	12	0.104	0.553
50.0	13	0.113	0.600
77.3	14	0.121	0.645
81	14	0.121	0.645
98.2	14	0.121	0.645
118	14	0.121	0.645

Çizelge E.6.3 150°C Sıcaklıkta Yürütülen Reaksiyon İçin Zaman - Dönüşüm

Değerleri( $W_o = 124 \text{ mg}$  ,  $\%SO_2 = 1$  , Aktivasyon Sıcaklığı=120°C)

Zaman,dk	$W_t - W_o$	$W_t - W_o / W_o$	Dönüşüm
0.0	0	0.000	0.000
0.6	1	0.0081	0.043
2.3	2	0.016	0.085
4.5	3	0.024	0.128
7.0	4	0.032	0.171
9.6	5	0.040	0.214
12.3	6	0.048	0.256
16.3	7	0.056	0.299
21.7	8	0.065	0.342
32.8	9	0.073	0.385
57.7	10	0.081	0.427
140	10	0.081	0.427

Çizelge E.6.4 90°C Sıcaklıkta Yürütülen Reaksiyon İçin Zaman - Dönüşüm

Değerleri( $W_o = 114$  mg , %SO<sub>2</sub> =1 , Aktivasyon Sıcaklığı=150°C)

Zaman,dk	$W_t - W_o$	$W_t - W_o / W_o$	Dönüşüm
0.0	0	0.000	0.000
0.5	1	0.0088	0.046
1.8	2	0.018	0.093
4.4	3	0.026	0.139
6.8	4	0.035	0.186
10.2	5	0.044	0.232
13.7	6	0.053	0.279
17.2	7	0.061	0.325
20.8	8	0.070	0.372
25	9	0.079	0.418
30	10	0.088	0.465
34	11	0.096	0.511
38.4	12	0.105	0.558
59.5	13	0.114	0.604
50.2	14	0.123	0.651
67.3	14	0.123	0.651
69.8	13	0.114	0.604
85	12	0.105	0.558
88.3	12	0.105	0.558
116	12	0.105	0.558

Çizelge E.6.5 100°C Sıcaklıkta Yürütülen Reaksiyon İçin Zaman - Dönüşüm

Değerleri( $W_o = 135$  mg , %SO<sub>2</sub> =1 , Aktivasyon Sıcaklığı=150°C)

Zaman,dk	$W_t - W_o$	$W_t - W_o / W_o$	Dönüşüm
0.0	0	0.000	0.000
1.0	1	0.0074	0.040
2.4	2	0.015	0.079
3.2	3	0.022	0.118
4.3	4	0.030	0.157
5.6	5	0.037	0.196
7.4	6	0.044	0.236
8.6	7	0.052	0.275
10.6	8	0.059	0.314
13	9	0.067	0.353
16.7	10	0.074	0.393
22	11	0.081	0.432
39.4	11	0.081	0.432
59.5	12	0.089	0.471
146	12	0.089	0.471

Çizelge E.6.6 120°C Sıcaklıkta Yürütülen Reaksiyon İçin Zaman - Dönüşüm

Değerleri( $W_o = 123$  mg , %SO<sub>2</sub> =1 , Aktivasyon Sıcaklığı=150°C)

Zaman,dk	$W_t - W_o$	$W_t - W_o / W_o$	Dönüşüm
0.0	0	0.000	0.000
0.8	1	0.0081	0.043
1.7	2	0.016	0.086
3.0	3	0.024	0.129
4.2	4	0.033	0.172
5.8	5	0.041	0.215
13.7	6	0.049	0.259
19.2	7	0.057	0.302
25.4	8	0.065	0.345
35.3	9	0.073	0.388
64.8	10	0.081	0.431
71.7	11	0.089	0.474
97	11	0.089	0.474

Çizelge E.6.7 150°C Sıcaklıkta Yürütülen Reaksiyon İçin Zaman - Dönüşüm

Değerleri( $W_o = 119$  mg , %SO<sub>2</sub> =1 , Aktivasyon Sıcaklığı=150°C)

Zaman,dk	$W_t - W_o$	$W_t - W_o / W_o$	Dönüşüm
0.0	0	0.000	0.000
4.8	1	0.0084	0.045
7.9	3	0.025	0.134
10	4	0.034	0.178
12.5	5	0.042	0.223
16.1	6	0.050	0.267
20	7	0.059	0.312
25	8	0.067	0.356
36	9	0.076	0.401
56	10	0.084	0.445
102	11	0.092	0.490
174	11	0.092	0.490

Çizelge E.6.8 90°C Sıcaklıkta Yürütülen Reaksiyon İçin Zaman - Dönüşüm

Değerleri( $W_o = 104$  mg , %SO<sub>2</sub> =1 , Aktivasyon Sıcaklığı=220°C)

Zaman,dk	$W_t - W_o$	$W_t - W_o / W_o$	Dönüşüm
0.0	0	0.000	0.000
17.1	1	0.0086	0.046
19.7	2	0.017	0.091
22.9	3	0.026	0.137
26.3	4	0.034	0.183
30.6	5	0.043	0.228
36	6	0.052	0.274
41.2	7	0.060	0.320
47	8	0.069	0.366
53.8	9	0.078	0.411
62.9	10	0.086	0.457
71.2	11	0.095	0.503
80.1	12	0.103	0.548
90.2	13	0.112	0.594
105	14	0.121	0.640
126	13	0.112	0.594
127	12	0.103	0.548
128	11	0.095	0.503
129	12	0.103	0.548
168	11	0.095	0.503
215	11	0.095	0.503

Çizelge E.6.9 100°C Sıcaklıkta Yürütülen Reaksiyon İçin Zaman - Dönüşüm

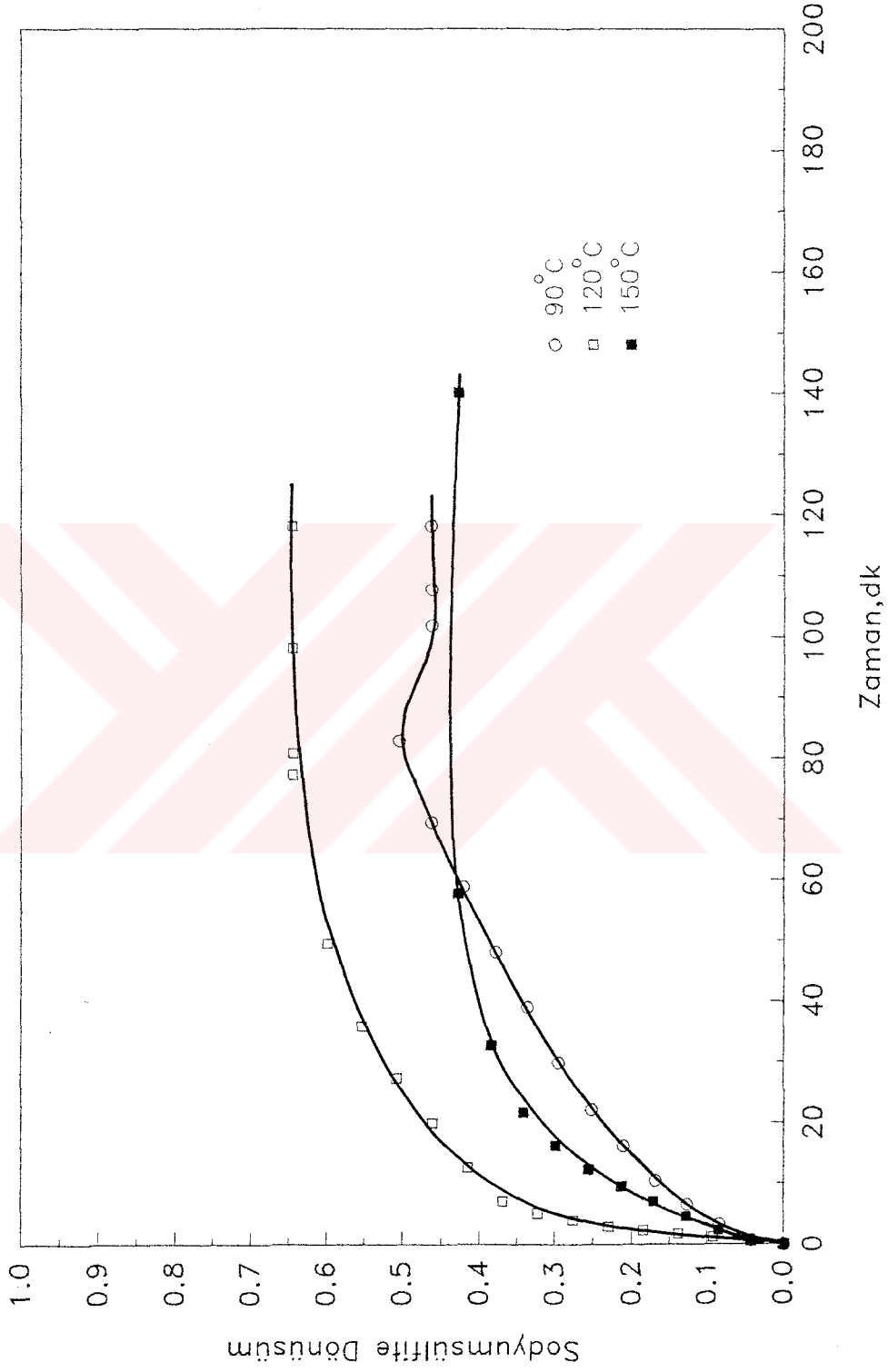
Değerleri( $W_0 = 104 \text{ mg}$  ,  $\%SO_2 = 1$  , Aktivasyon Sıcaklığı=220°C)

Zaman,dk	$W_t - W_0$	$W_t - W_0 / W_0$	Dönüşüm
0.0	0	0.000	0.000
1.2	1	0.0095	0.050
4.5	2	0.019	0.101
7.0	3	0.029	0.151
10.0	4	0.038	0.202
13.8	5	0.048	0.252
18.7	6	0.057	0.303
23.8	7	0.067	0.353
28.2	8	0.076	0.404
32.9	9	0.086	0.454
41.3	10	0.095	0.505
47.3	11	0.105	0.555
53.8	10	0.095	0.505
55.0	9	0.086	0.454
59.0	10	0.095	0.505
64.2	11	0.105	0.555
74.8	10	0.095	0.505
78.2	11	0.105	0.555
137	10	0.095	0.505
200	10	0.095	0.505

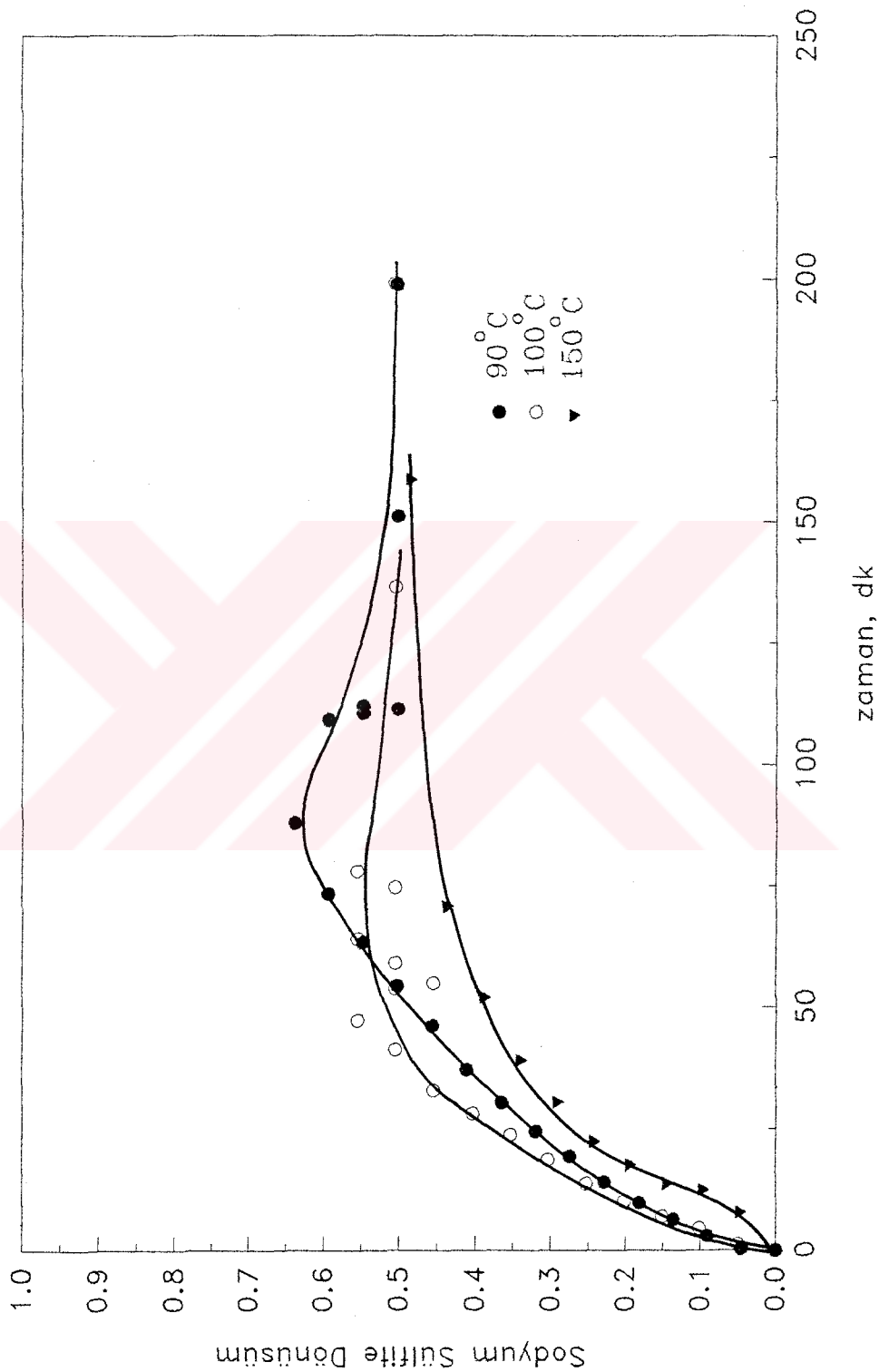
Çizelge E.6.10 150°C Sıcaklıkta Yürütülen Reaksiyon İçin Zaman - Dönüşüm

Değerleri( $W_o = 109$  mg , %SO<sub>2</sub> =1 , Aktivasyon Sıcaklığı=220°C)

Zaman,dk	$W_t - W_o$	$W_t - W_o / W_o$	Dönüşüm
0.0	0	0.000	0.000
14.0	1	0.0092	0.049
18.8	2	0.018	0.097
20	3	0.028	0.146
23.8	4	0.037	0.195
28.7	5	0.046	0.243
36.8	6	0.055	0.292
45.4	7	0.064	0.340
58.4	8	0.073	0.389
77	9	0.083	0.438
165	10	0.092	0.486



Şekil E6.1. Trona Çözeltilisinden Elde Edilen Soda İle  $\text{SO}_2$  Reaksiyonunda Sodyum Sülfite Dönüşümün Zamana Göre Değişimi (Aktivasyon Sıcaklığı:120°C, % $\text{SO}_2$ :1)



Şekil E6.2. Trona Çözeltisinden Elde Edilen Soda ile SO<sub>2</sub>, Reaksiyonunda Sodyum Sülfite Dönüşümün Zamana Göre Değişimi (Aktivasyon Sıcaklığı:220°C, %SO<sub>2</sub>:1)

## EK.7

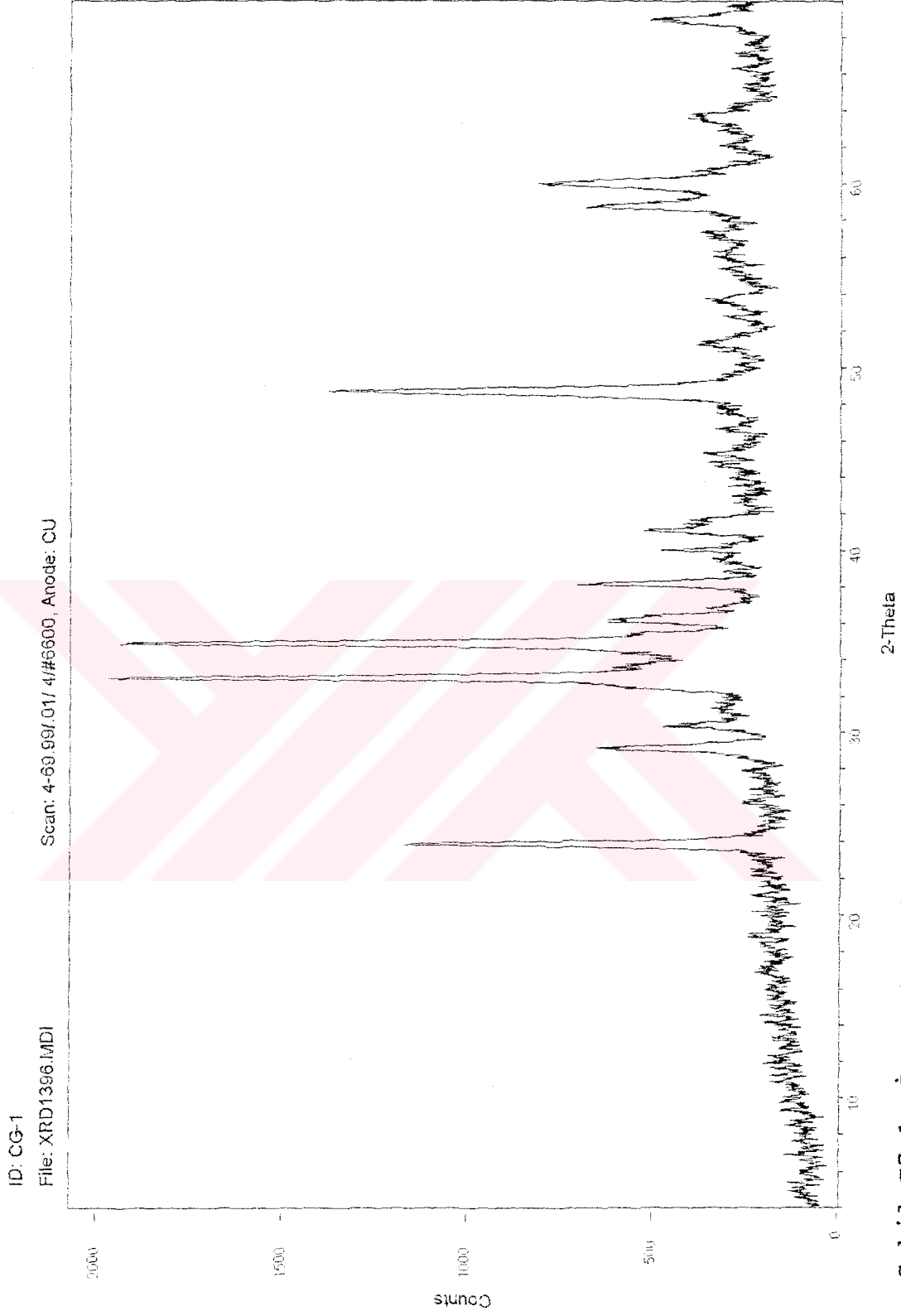
### X-IŞINIMI KIRINIM DESENLERİ

Trona çözeltisinin aktifleştirilmesi ile elde edilen aktif soda ile  $\text{SO}_2$  reaksiyonu Bölüm 5.3.2'de belirtildiği üzere hem inert ortamda hem de hava ortamında yürütülmüştür. Ancak elde edilen sonuçlara göre düşük sıcaklıklarda dönüşümde meydana gelen artış ve azalmanın reaksiyon mekanizmasında bir değişiklik sonucu oluştuğunu belirleyebilmek amacıyla ürün analizinin yapılmasına gerek duyulmuştur.

Ürün analizi ürün miktarının azlığı nedeniyle kimyasal analiz yöntemi ile belirlenememiştir. Bu amaçla inert ve hava ortamında numunelerin X-ışınımı kırınım desenleri çekilmiştir. İnert ortamda yürütülen deneylerde ürün analizi sonucu ürün içinde temel olarak  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  bulunması gerekmektedir. Fakat yan ürün olarak bazı maddelerin olup olmadığını araştırmak amacıyla bu desenler elde edilmiştir.

Aynı şekilde hava ortamında elde edilen katı ürün için de kırınım desenleri elde edilmiş ve ürün içindeki maddeler analiz edilmiştir. Analiz sonunda desenlerden ürün içinde  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  ve  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  bulunduğu belirlenmiştir.

Hem inert ortamda hem de hava ortamında yürütülen deneyler için X-Işınımı Difraktometri cihazından elde edilen kırınım desenleri bu bölümde sunulmuştur.

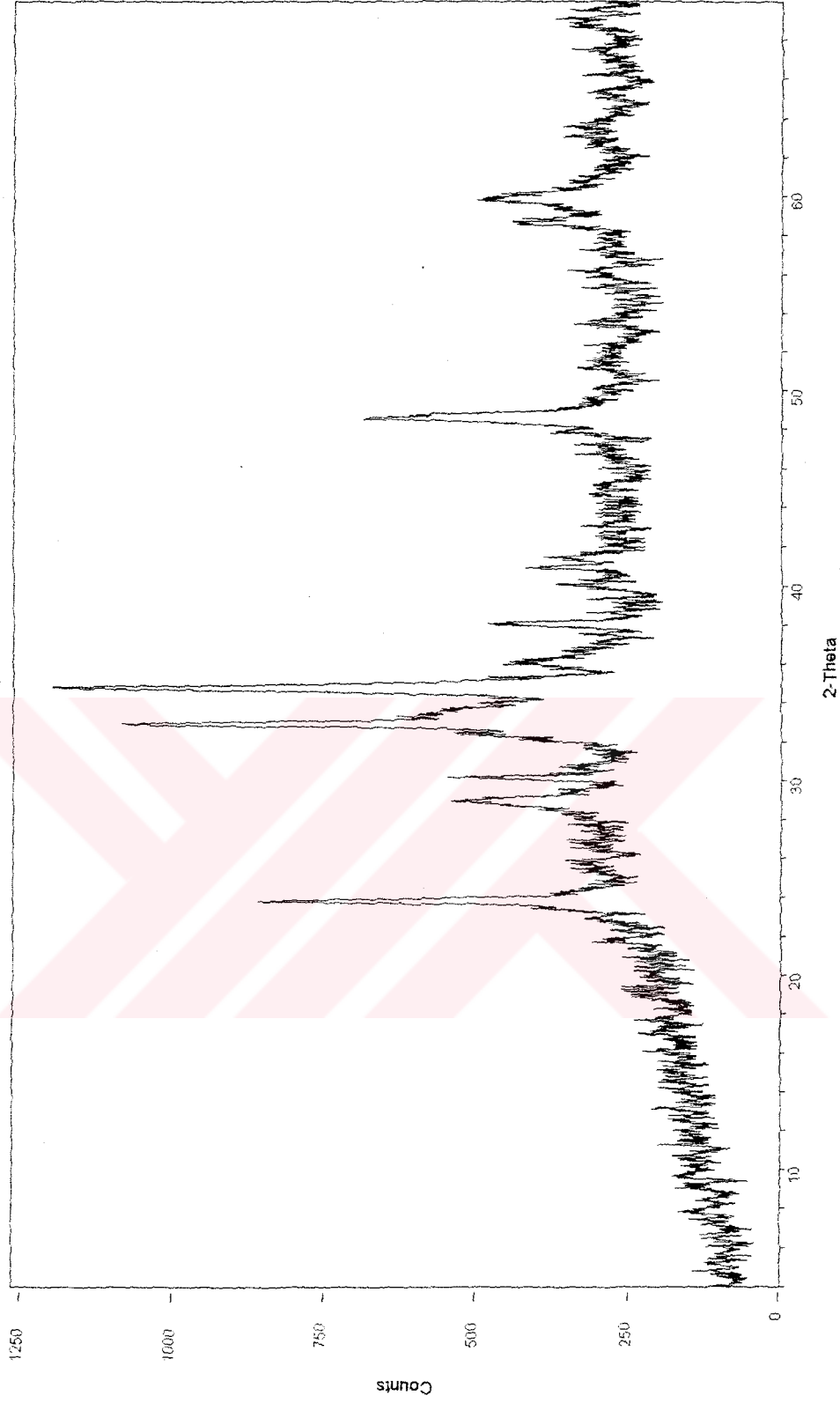


Şekil E7.1 İnert Ortamda Trona Çözeltisinden Elde Edilen Soda İle SO<sub>2</sub> Reaksiyonu  
Sonucu Elde Edilen Katı Ürünün X Işını Kırınım Desenleri (Aktivasyon  
Sıcaklığı:120°C, Reaksiyon Sıcaklığı:90°C)

ID: CG-2

File: XRD1397.MDI

Scan: 4-69.99/01/4#6600, Anode: CU



Şekil E7.2 İnert Ortamda Trona Çözeltisinden Elde Edilen Soda İle SO<sub>2</sub> Reaksiyonu

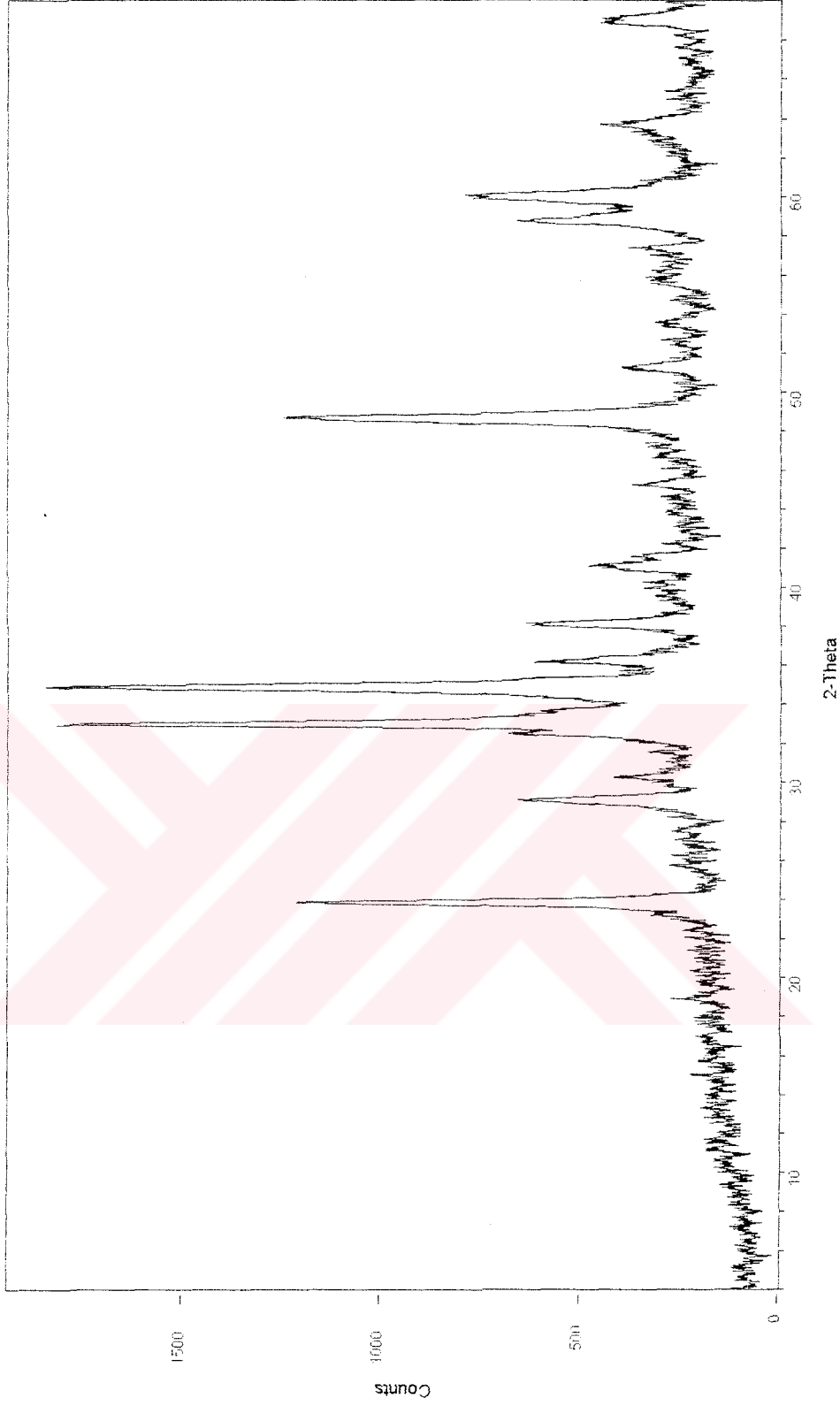
Sonucu Elde Edilen Katı Ürünün X Işını Kırınım Desenleri (Aktivasyon

Sıcaklığı:120°C, Reaksiyon Sıcaklığı:100°C)

ID: CG-4

File: XRD1399.MDI

Scan: 4-69.99/01/4#6600, Anode: CU



**Şekil E7.3 İner Ortamda Trona Çözeltilisinden Elde Edilen Soda İle SO<sub>2</sub> Reaksiyonu**

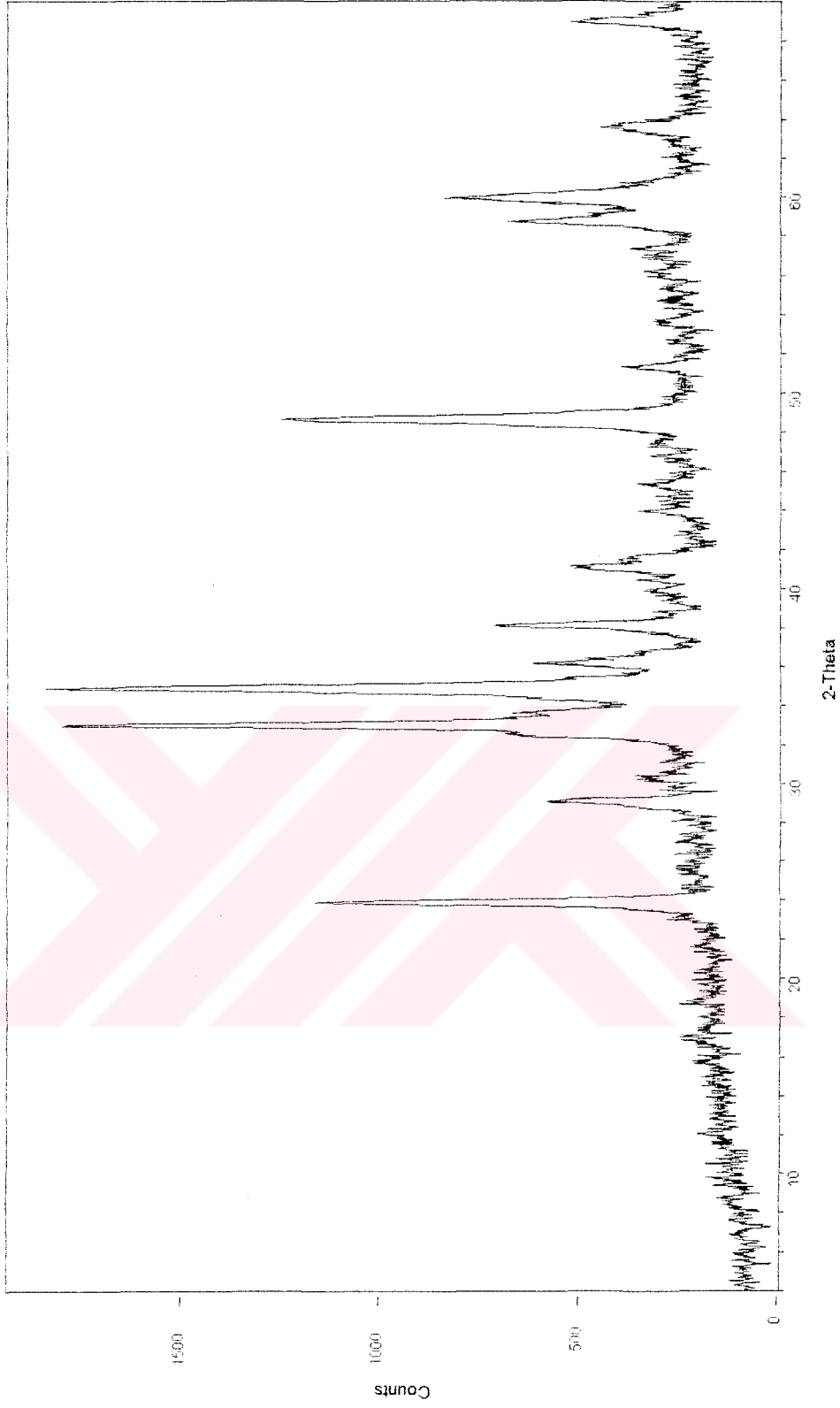
**Sonucu Elde Edilen Katı Ürünün X Işını Kırınım Desenleri (Aktivasyon**

**Sıcaklığı:150°C, Reaksiyon Sıcaklığı:100°C)**

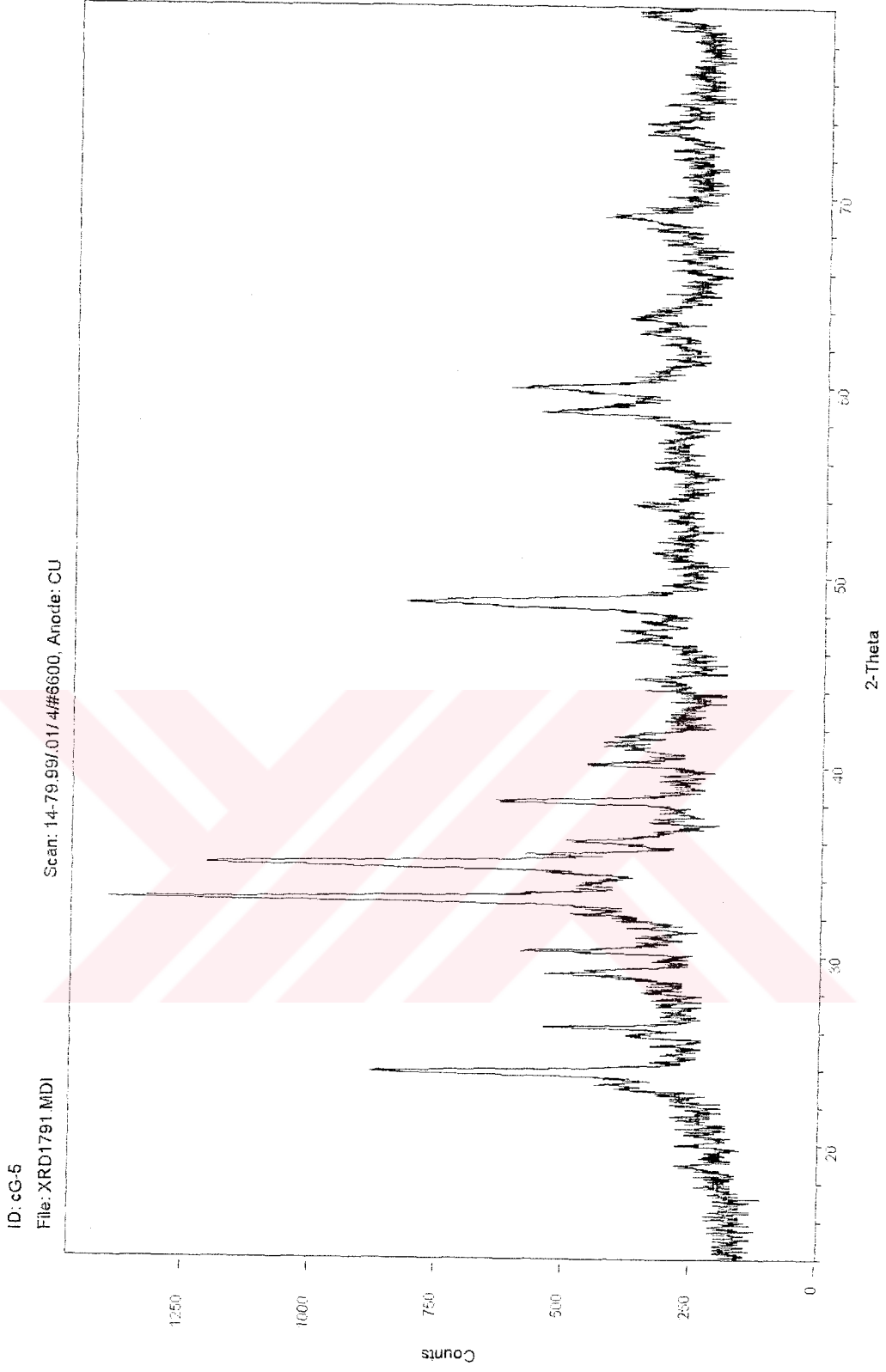
ID: CG-5

File: XRD1400.MDI

Scan: 4-69.99/01/4/#6600, Anode: CU



Şekil E7.4 İnert Ortamda Trona Çözeltisinden Elde Edilen Soda İle SO<sub>2</sub> Reaksiyonu  
Sonucu Elde Edilen Katı Ürünün X Işını Kırınım Desenleri (Aktivasyon  
Sıcaklığı:150°C, Reaksiyon Sıcaklığı:120°C)

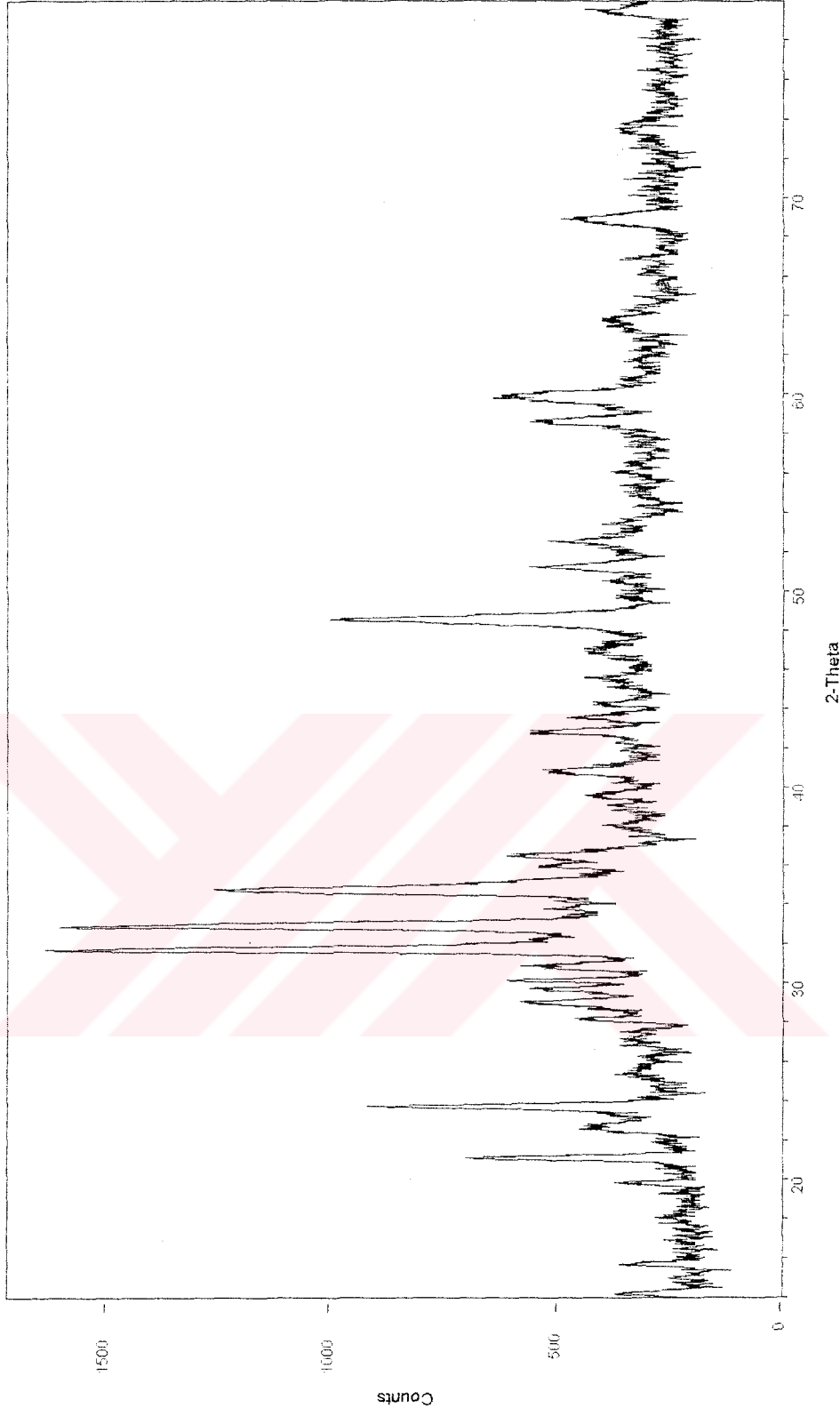


Şekil E7.5 Hava Ortamında Trona Çözeltilisinden Elde Edilen Soda İle SO<sub>2</sub> Reaksiyonu  
Sonucu Elde Edilen Katı Ürünün X Işını Kırınım Desenleri (Aktivasyon  
Sıcaklığı:150°C, Reaksiyon Sıcaklığı:90°C)

ID: CG-6

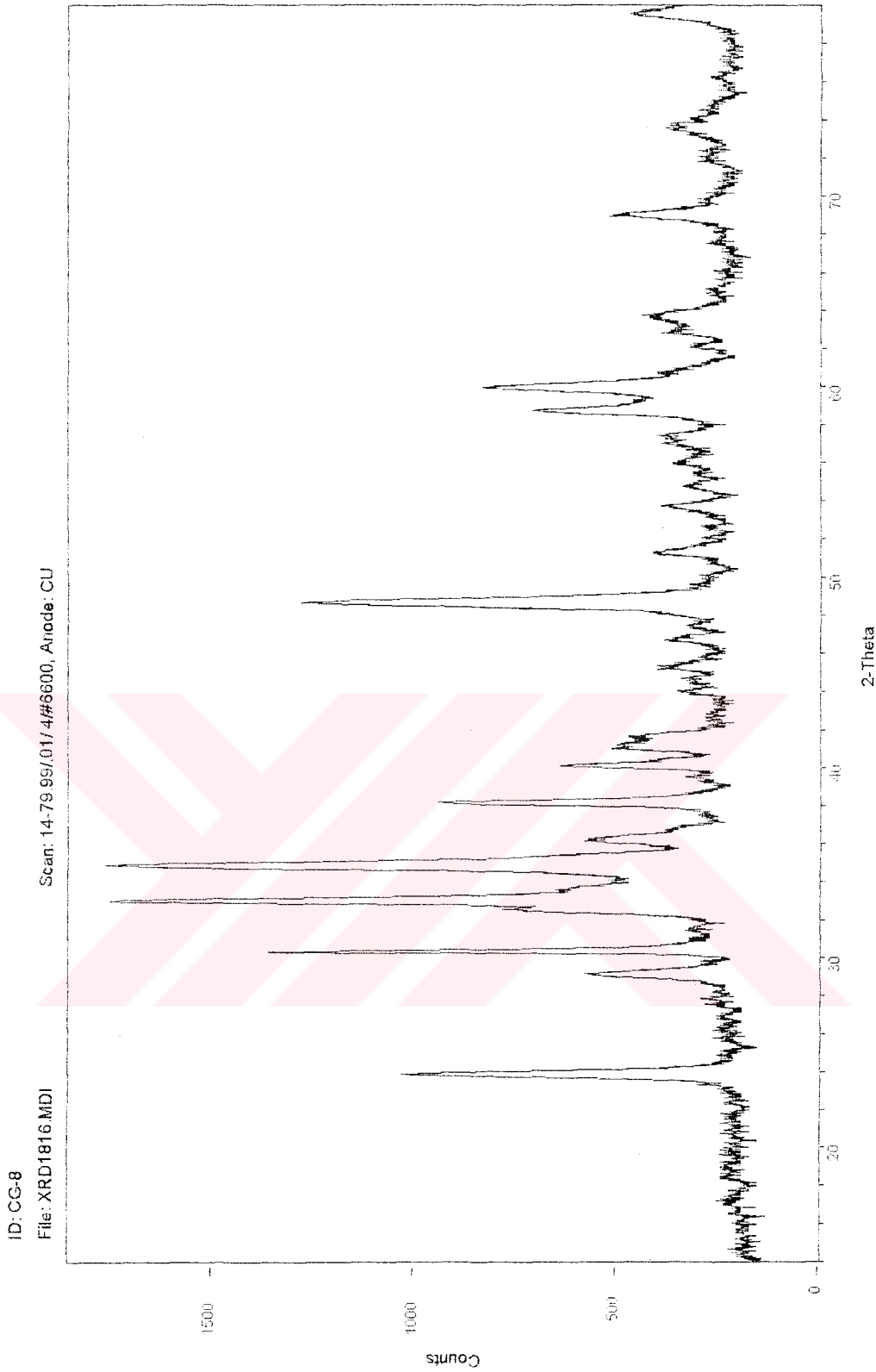
File: XRD1812.MDI

Scan: 14-79.99/01/4#6600, Anode: CU

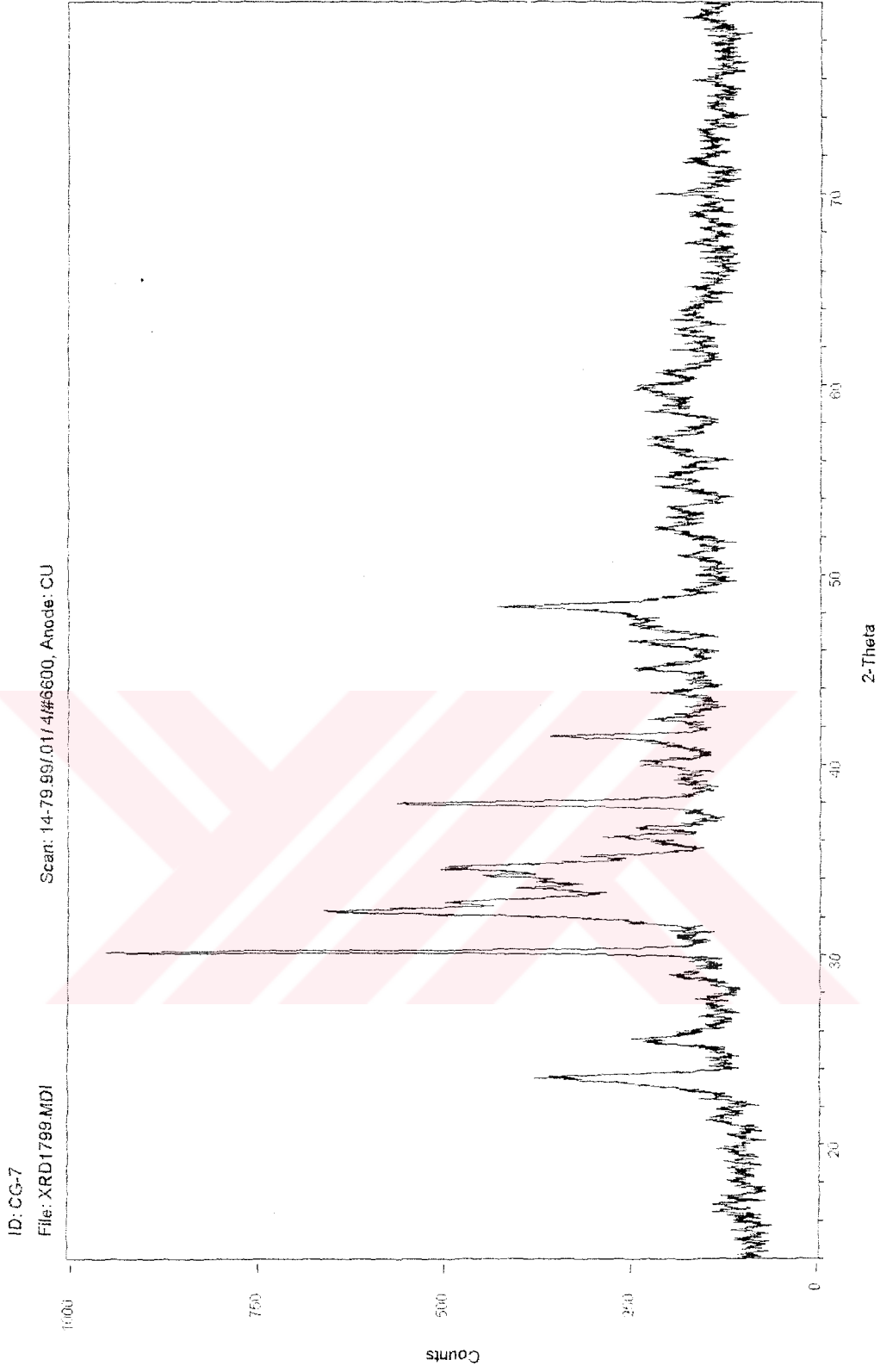


2-Theta

Şekil E7.6 Hava Ortamında Trona Çözeltilisinden Elde Edilen Soda İle SO<sub>2</sub> Reaksiyonu  
Sonucu Elde Edilen Katı Ürünün X Işını Kırınım Desenleri (Aktivasyon  
Sıcaklığı:150°C, Reaksiyon Sıcaklığı:100°C)



Şekil E7.7 Hava Ortamında Trona Çözeltilisinden Elde Edilen Soda İle SO<sub>2</sub> Reaksiyonu  
Sonucu Elde Edilen Katı Ürünün X Işını Kırınım Desenleri (Aktivasyon  
Sıcaklığı:150°C, Reaksiyon Sıcaklığı:120°C)



Şekil E7.8 Hava Ortamında Trona Çözeltilisinden Elde Edilen Soda İle SO<sub>2</sub> Reaksiyonu Sonucu Elde Edilen Katı Ürünün X Işını Kırınım Desenleri (Aktivasyon Sıcaklığı:150°C, Reaksiyon Sıcaklığı:150°C)

**EK.8****SABİT YATAKLI KURU FİLTREDE CO<sub>2</sub> VE SO<sub>2</sub>  
KONSANTRASYONLARININ BELİRLENMESİ**

Sabit yataklı kuru filtre deneylerinde sisteme içinde belirli konsantrasyonda SO<sub>2</sub> bulunan hava gönderilerek filtre içindeki aktif trona ile reaksiyonu incelenmiştir. Reaksiyona giren ve reaksiyon sonucu oluşan gazların gaz kromotografda ölçümleri yazıcıdan pikler halinde alınmıştır. Bu piklerden alan hesabı ile herbir gazın belirli zamanlardaki alanları hesaplanmıştır. Ölçülen gazların giriş ve çıkış konsantrasyonlarının belirlenmesi için her bir gaz için kalibrasyon yapılmıştır. Miktarı bilinen CO<sub>2</sub> ve SO<sub>2</sub> gazları sisteme gönderilerek alan ölçümleri yapılmıştır. Bu alan ölçümlerinden %1 'lik SO<sub>2</sub> ve CO<sub>2</sub> gazlarının kalibrasyon faktörleri oran cinsinden belirlenmiştir.

Bu bölümde kuru filtrede yürütülen deneylerde elde edilen reaksiyon sonucu oluşan gazların konsantrasyonlarının belirlenmesi amacıyla bir örnek hesaplama yapılmış ve bütün deney verileri için belirlenen konsantrasyon yüzdeleri Çizelgeler halinde sunulmuştur.

Kalibrasyon faktörleri alan ölçümlerinden %1 'lik SO<sub>2</sub> ve CO<sub>2</sub> gazlarının alanları sırasıyla 98.16 ve 85.62 olarak, oran cinsinden ise 1.147 olarak belirlenmiştir. Bu arada deney sırasında belirli zamanlarda SO<sub>2</sub> gazının giriş konsantrasyonu kalibrasyon için ölçülmüştür. Burada akış hızı 21 ml/s ve içerdiği SO<sub>2</sub> %0.7 olan bir gaz karışımı ile yürütülen deneyde herhangi bir

zamandaki alınan ölçüm için hesaplama yapılmıştır.

Numune Miktarı:5 g

Reaksiyon Sıcaklığı: 100°C

Reaksiyon süresi:202 dk

SO<sub>2</sub>' nin Giriş konsantrasyonu alan ölçümü:68 mm<sup>2</sup>

SO<sub>2</sub>' nin çıkış konsantrasyonu alan ölçümü:36 mm<sup>2</sup>

CO<sub>2</sub>' nin çıkış konsantrasyonu alan ölçümü:25.16 mm<sup>2</sup>

$$Y(\text{SO}_2)_g = (A_{\text{SO}_2g} / A_{\text{SO}_2c}) * Y_{\text{SO}_2c} = (68 / 98.16) * 1 = 0.693$$

$$\% \text{SO}_2 = (A_{\text{SO}_2} / A_{\text{SO}_2g}) * Y_{\text{SO}_2g} = (36 / 68) * 0.693$$

$$A_{\text{CO}_2g} = (A_{\text{SO}_2g} / 1.147) = 68 / 1.147 = 59.29$$

$$Y(\text{CO}_2)_g = (A_{\text{CO}_2g} / A_{\text{CO}_2c}) * Y_{\text{CO}_2c} = (59.29 / 85.62) * 1 = 0.693$$

$$\% \text{CO}_2 = (A_{\text{CO}_2} / A_{\text{CO}_2g}) * Y_{\text{CO}_2g} = (25.16 / 59.29) * 0.693 = 0.294$$

şeklinde belirlenir. Bu şekilde elde edilen SO<sub>2</sub> ve CO<sub>2</sub> yüzdeleri - zaman ilişkisi

Çizelgeler halinde aşağıdaki bölümde sunulmuştur.

Çizelge E.8.1 Kuru Filtre Çıkışında SO<sub>2</sub> ve CO<sub>2</sub> Konsantrasyonlarının Zamana Göre Değerleri ( % SO<sub>2</sub>:0.72, Reaksiyon Sıcaklığı:100°C, W<sub>o</sub>=5 g, Gaz Akış Hızı:21.2 ml/s )

Zaman dk	A <sub>CO2</sub> mm <sup>2</sup>	A <sub>SO2</sub> mm <sup>2</sup>	% CO <sub>2</sub>	% SO <sub>2</sub>	% CO <sub>2</sub> /CO <sub>2g</sub>	% SO <sub>2</sub> /SO <sub>2g</sub>
0.0	0.0	0.0	0.000	0.000	0.000	0.000
18	31.5	0.0	0.260	0.000	0.368	0.000
79	45.8	0.0	0.535	0.000	0.761	0.000
103	62	0.0	0.724	0.000	1.046	0.000
123	70.7	0.0	0.825	0.000	1.192	0.000
150	72	0.0	0.841	0.000	1.215	0.000
202	25.2	36	0.294	0.367	0.425	0.529
221	19	50	0.229	0.509	0.331	0.734
237	19	45	0.222	0.458	0.311	0.635
300	5	52	0.058	0.529	0.082	0.729
334	2.5	58	0.030	0.591	0.041	0.829
364	2	57	0.023	0.580	0.032	0.779
392	3.2	61	0.037	0.621	0.050	0.835
439	1.8	59	0.021	0.601	0.028	0.807
458	2.3	60	0.027	0.611	0.036	0.827

Çizelge E.8.2 Kuru Filtre Çıkışında SO<sub>2</sub> ve CO<sub>2</sub> Konsantrasyonlarının Zamana Göre Değerleri ( % SO<sub>2</sub>:0.3, Reaksiyon Sıcaklığı:150°C, W<sub>o</sub>=5 g, Gaz Akış Hızı:8.33 ml/s )

Zaman dk	A <sub>CO2</sub> mm <sup>2</sup>	A <sub>SO2</sub> mm <sup>2</sup>	% CO <sub>2</sub>	% SO <sub>2</sub>	% CO <sub>2</sub> /CO <sub>2g</sub>	% SO <sub>2</sub> /SO <sub>2g</sub>
0.0	0.0	0.0	0.000	0.000	0.000	0.000
42	34.5	0.0	0.403	0.000	1.336	0.000
60	36.5	0.0	0.426	0.000	1.444	0.000
78	37.5	0.0	0.438	0.000	1.485	0.000
97	44.8	0.0	0.524	0.000	1.776	0.000
144	45.2	0.0	0.527	0.000	1.786	0.000
163	41.8	0.0	0.489	0.000	1.647	0.000
193	41.7	0.0	0.487	0.000	1.640	0.000
343	21.2	0.0	0.247	0.000	0.832	0.000
363	28.7	0.0	0.335	0.000	1.127	0.000
384	18.5	0.0	0.216	0.000	1.010	0.000
430	16.2	0.0	0.189	0.000	0.884	0.000
450	14	9	0.164	0.092	0.767	0.428
493	14.7	12	0.171	0.122	0.799	0.571
513	13.2	13	0.154	0.132	0.719	0.617
571	12.5	17	0.146	0.173	0.551	0.653
708	6.5	13	0.076	0.132	0.287	0.498
725	8	13	0.093	0.138	0.532	0.498
744	8.7	20	0.101	0.204	0.382	0.77
782	6.5	22	0.076	0.224	0.141	0.416
816	8.3	24	0.097	0.245	0.180	0.454
893	7.2	27	0.084	0.275	0.155	0.51
930	5.2	35	0.060	0.356	0.112	0.66

968	7.3	28	0.086	0.285	0.158	0.718
1006	11.3	37	0.132	0.377	0.333	0.949
1021	7.8	33	0.092	0.336	0.23	0.846
1053	3	34	0.035	0.346	0.088	0.872
1071	4.5	41	0.053	0.417	0.132	1.050
1086	3	39	0.035	0.397	0.088	1.000



Çizelge E.8.3 Kuru Filtre Çıkışında SO<sub>2</sub> ve CO<sub>2</sub> Konsantrasyonlarının Zamana Göre Değerleri(Reaksiyon Sıcaklığı:100°C,W<sub>o</sub>=5 g, Gaz Akış Hızı:21.2 ml/s)

Zaman, dk	% CO <sub>2</sub>	% SO <sub>2</sub>	Zaman, dk	% CO <sub>2</sub>	% SO <sub>2</sub>
% (SO <sub>2</sub> ) <sub>g</sub> = 0.55			% (SO <sub>2</sub> ) <sub>g</sub> = 0.70		
0.0	0.000	0.000	0.0	0.000	0.000
27	0.035	0.000	8	0.169	0.000
68	0.198	0.000	17	0.167	0.000
88	0.304	0.000	30	0.239	0.000
108	0.313	0.000	50	0.338	0.000
128	0.255	0.000	95	0.288	0.000
162	0.306	0.000	110	0.248	0.000
184	0.266	0.000	127	0.329	0.061
204	0.189	0.000	185	0.216	0.163
221	0.212	0.000	232	0.212	0.154
252	0.260	0.000	295	0.187	0.160
265	0.278	0.000	312	0.169	0.154
280	0.288	0.061	338	0.150	0.239
295	0.185	0.051	355	0.125	0.276
336	0.157	0.127	393	0.136	0.262
355	0.109	0.142	417	0.123	0.291
392	0.159	0.163	430	0.089	0.247
487	0.027	0.183			
490	0.023	0.203			
548	0.010	0.163			

Çizelge E.8.4 Kuru Filtre Çıkışında SO<sub>2</sub> ve CO<sub>2</sub> Konsantrasyonlarının Zamana Göre Değerleri(Reaksiyon Sıcaklığı:100°C,W<sub>o</sub> = 2.5 g,Gaz Akış Hızı:22.1ml/s)

Zaman, dk	% CO <sub>2</sub>	% SO <sub>2</sub>	Zaman, dk	% CO <sub>2</sub>	% SO <sub>2</sub>
Akt. Sıc. : 150° C			Akt. Sıc. : 200°C		
0.0	0.000	0.000	0.0	0.000	0.000
27	0.068	0.000	15	0.112	0.000
76	0.523	0.000	32	0.260	0.000
129	0.356	0.071	47	0.258	0.000
142	0.343	0.122	65	0.444	0.000
231	0.126	0.275	118	0.500	0.100
249	0.121	0.254	135	0.301	0.150
269	0.149	0.275	155	0.447	0.220
332	0.027	0.305	175	0.315	0.170
			235	0.187	0.340
			255	0.100	0.270
			267	0.085	0.270
			300	0.038	0.330

## EK.9

### TRONA -SO<sub>2</sub> REAKSİYONUNUN MODELLERLE UYUMU

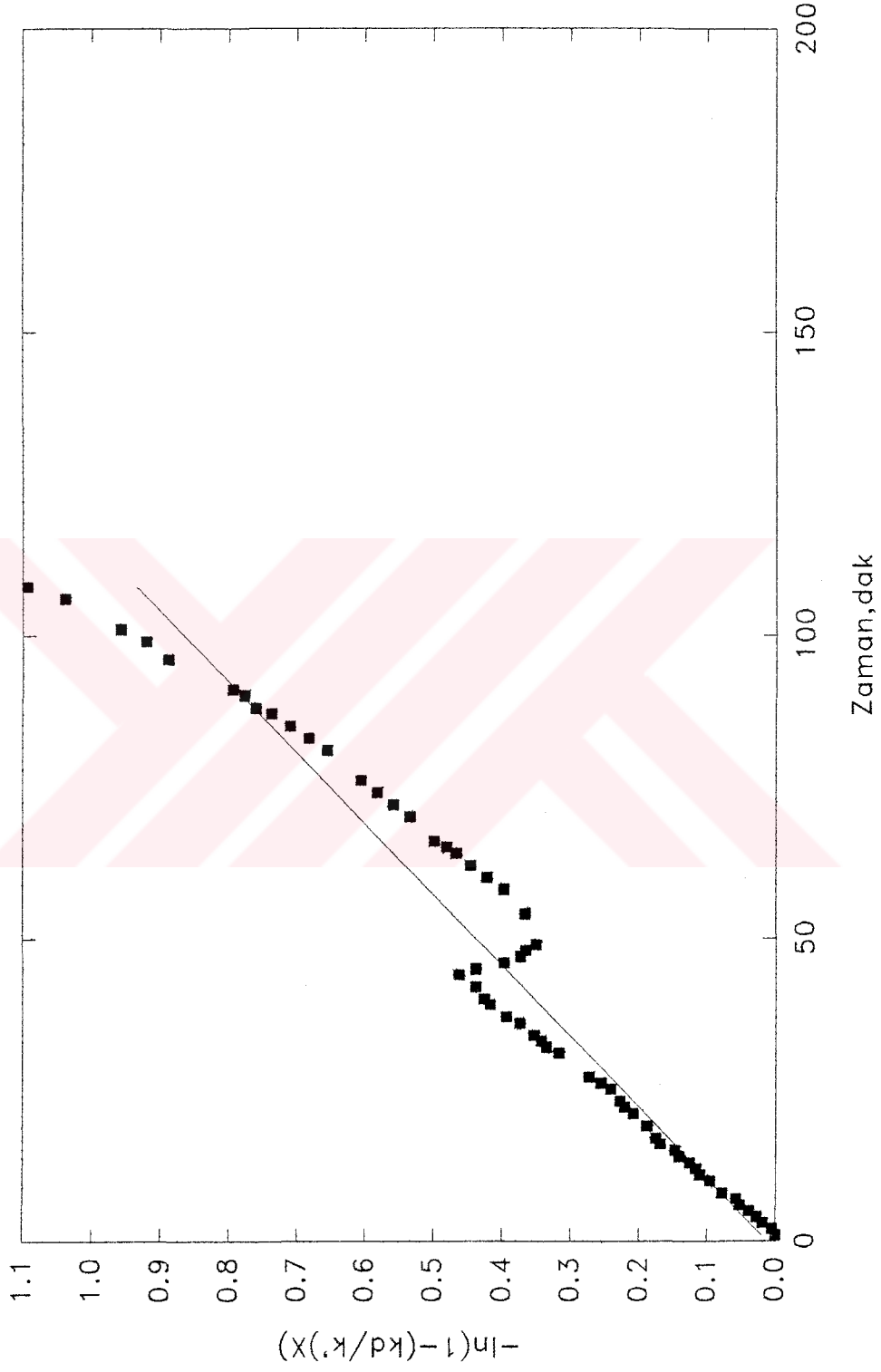
Katı trona ve trona çözeltilisinden elde edilen aktif trona ve püskürtmeli kurutucudan elde edilen aktif soda kinetik verileri Bölüm 5.5 de tartışıldığı gibi büzülen çekirdek ve deaktivasyon modeline uyumu incelenmiştir. Modelleme çalışmaları Sigmaplot50 paket programı ile yürütülmüştür. Elde edilen parametreler katı için Çizelge 5.7 ve 5.8'de, çözeltiden elde edilen soda ile yürütülen tutma reaksiyonunda elde edilen parametreler Çizelge 5.9 ve 5.10'da sunulmuştur.

Belirlenen bu parametreler model denklikleri kullanılarak kontrol edilmiş ve her bir modelde elde edilen eğriler bu bölümde sunulmuştur. Deaktivasyon modeli için Denklem 3.32 kullanılarak elde edilen doğrunun eğiminden elde edilen  $k_d$  model uyumundan elde edilen değerlerle karşılaştırılmıştır. Bu amaçla oluşturulan eğriler aktif trona ve soda için Şekil E.9.1-6 da, trona çözeltilisinden elde edilen soda ile yapılan çalışmalar Şekil E.9.7-14 de sunulmuştur.

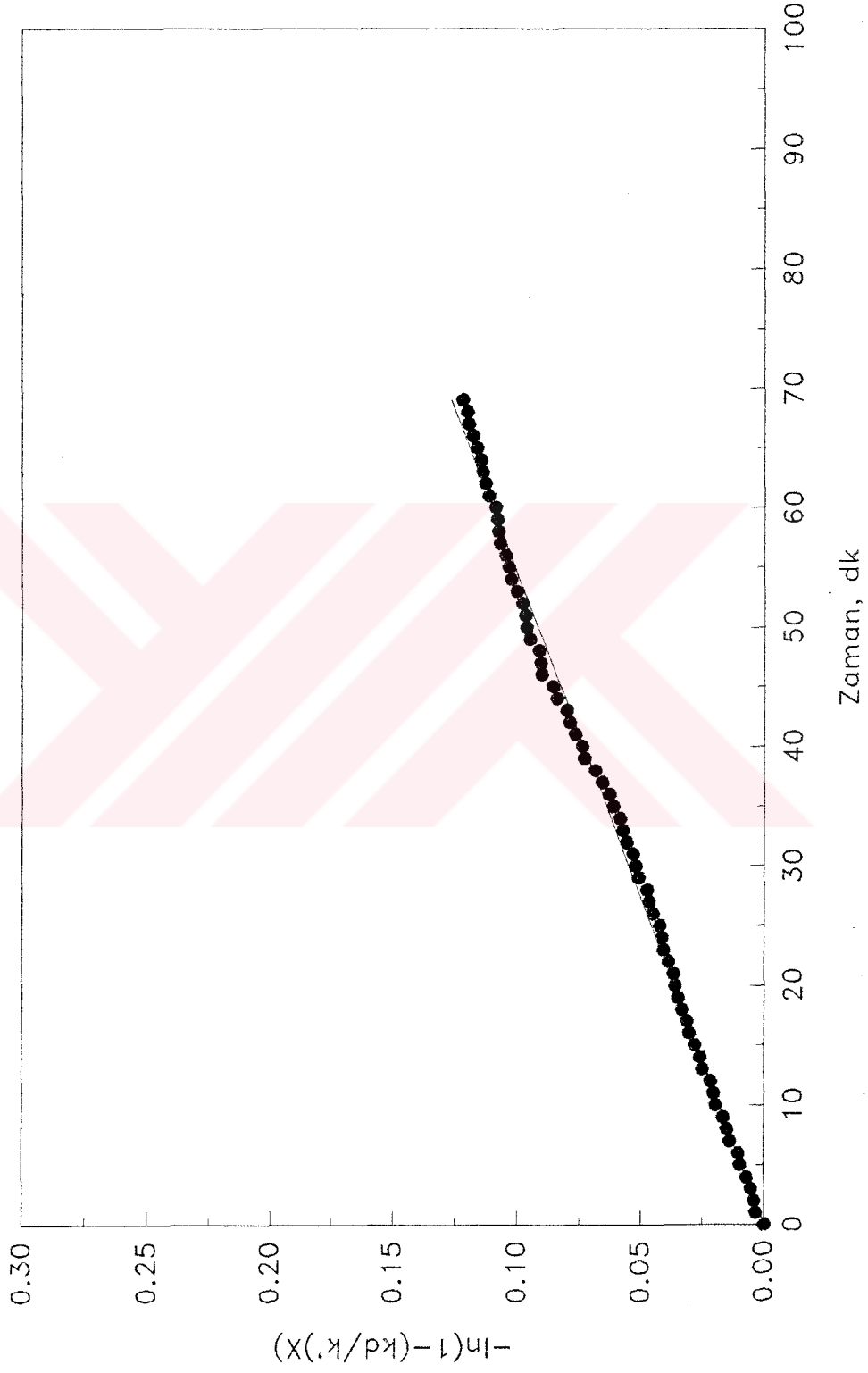
Bölüm 3'de belirtildiği üzere büzülen çekirdek modeli reaksiyon kinetiği ve ürün tabakası difüzyon direncinin toplamından oluşmaktadır. Her iki tür sodadan elde edilen sonuçlarda bu iki direncin etkisi her biri ayrı ayrı alınarak incelenmiştir. Reaksiyon kinetiği direnci için Bölüm 3'de verilen model denkleminin sağ taraftaki terimin sadece birincisi alınarak eğriler oluşturulmuştur. Bu bağıntıdan doğrusallık elde edildiğinde etkinin olduğu belirlenmiştir. Her iki tür soda için elde edilen sonuçlar Şekil E.9.15-29 da sunulmuştur. Aynı şekilde

denklemin sağtarafının ikinci terimi kullanıldığında ürün tabakası difüzyon direncinin etkisi belirlenebilmektedir. Bu kısım ile ilgili sonuçlarda Şekil E.9.30-44 de sunulmuştur.

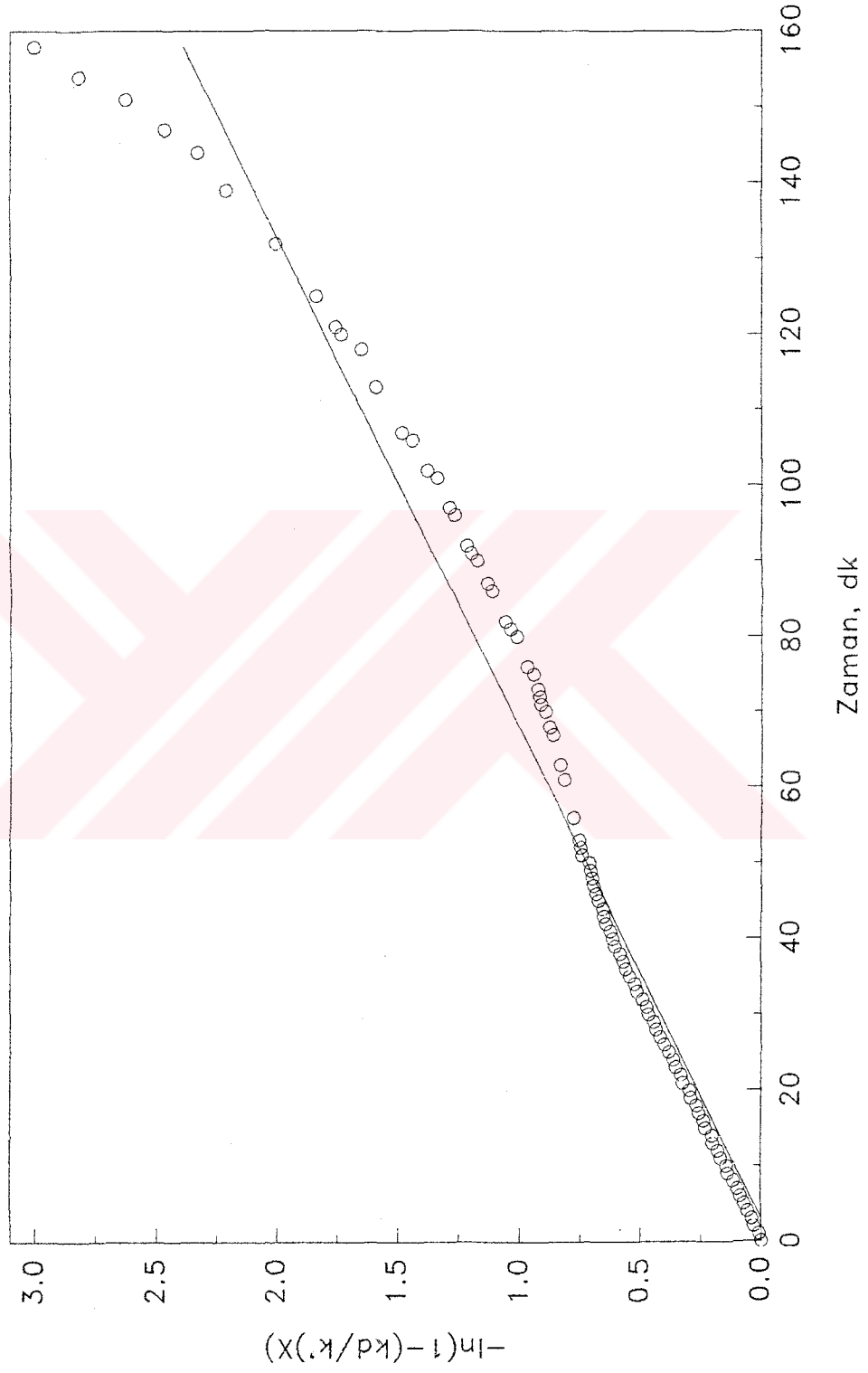




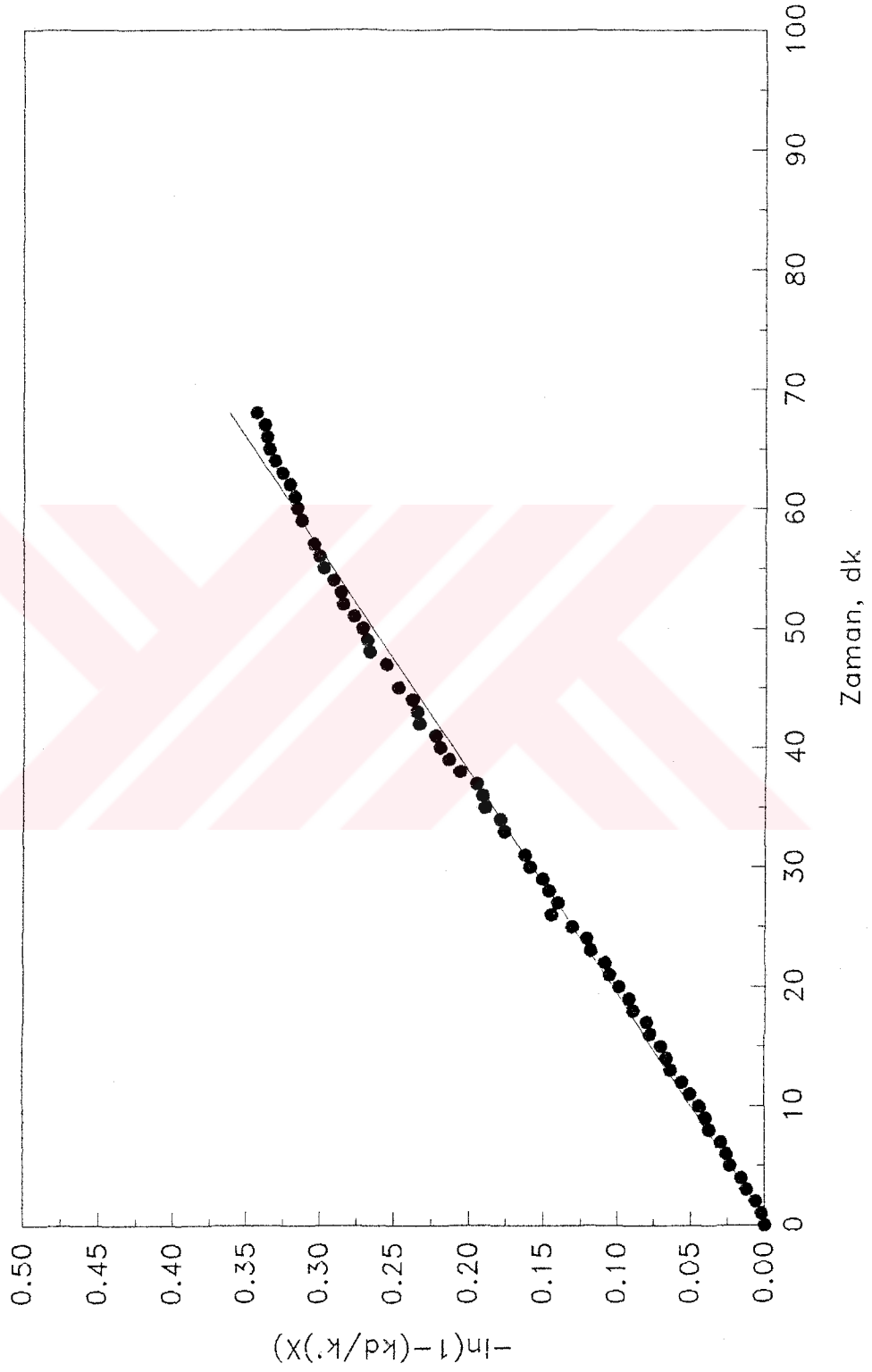
Sekil E9.1.1. Aktif Soda İle SO<sub>2</sub> Reaksiyonunda Deaktivasyon Modelinde Elde Edilen Kinetik Parametrelerin Uyumu (Reaksiyon Sıcaklığı:90°C)



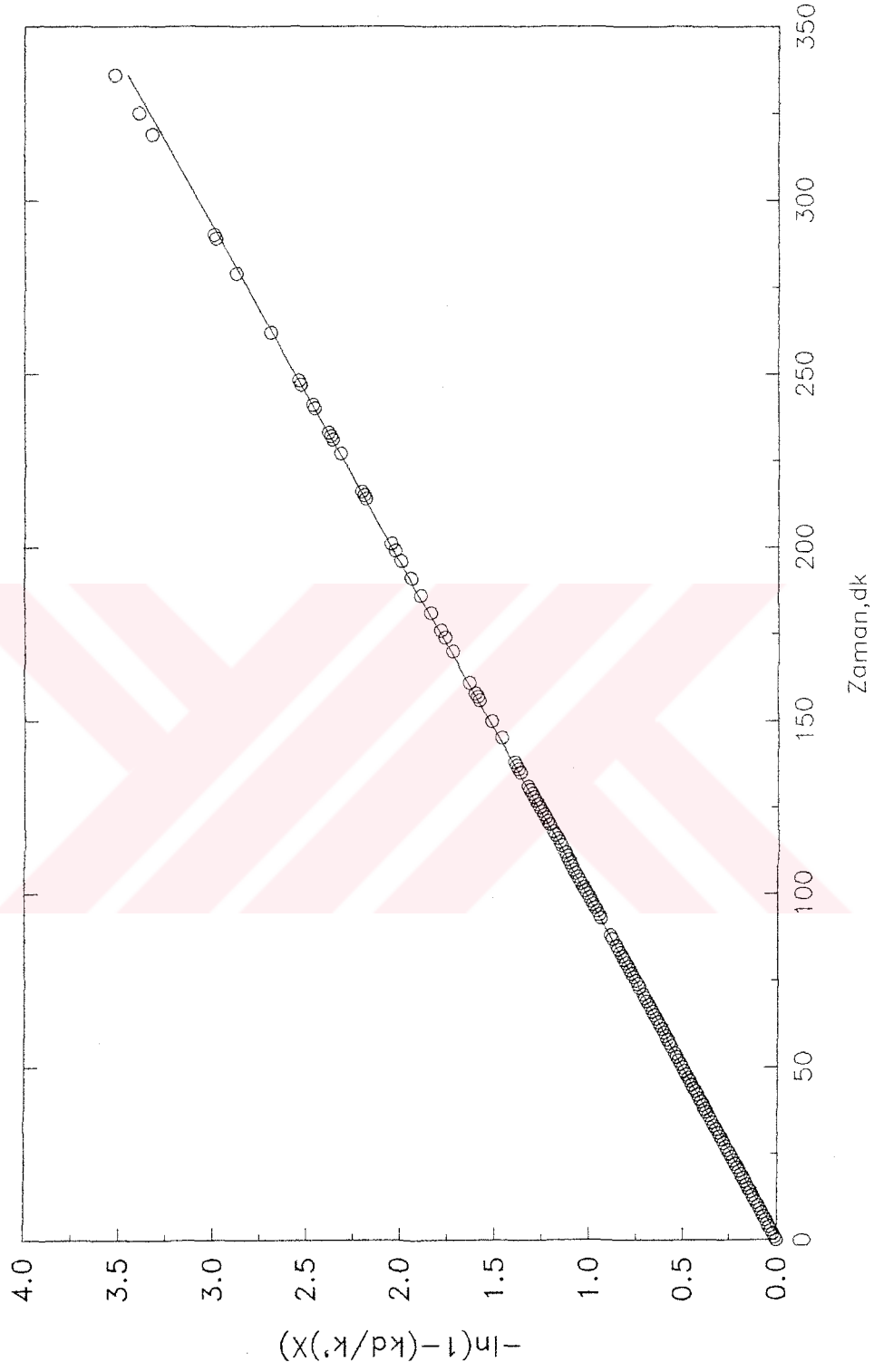
Sekil E9.2. Aktif Soda ile SO<sub>2</sub> Reaksiyonunda Deaktivasyon Modelinde Elde Edilen Kinetik Parametrelerin Uyumu (Reaksiyon Sıcaklığı: 120°C)



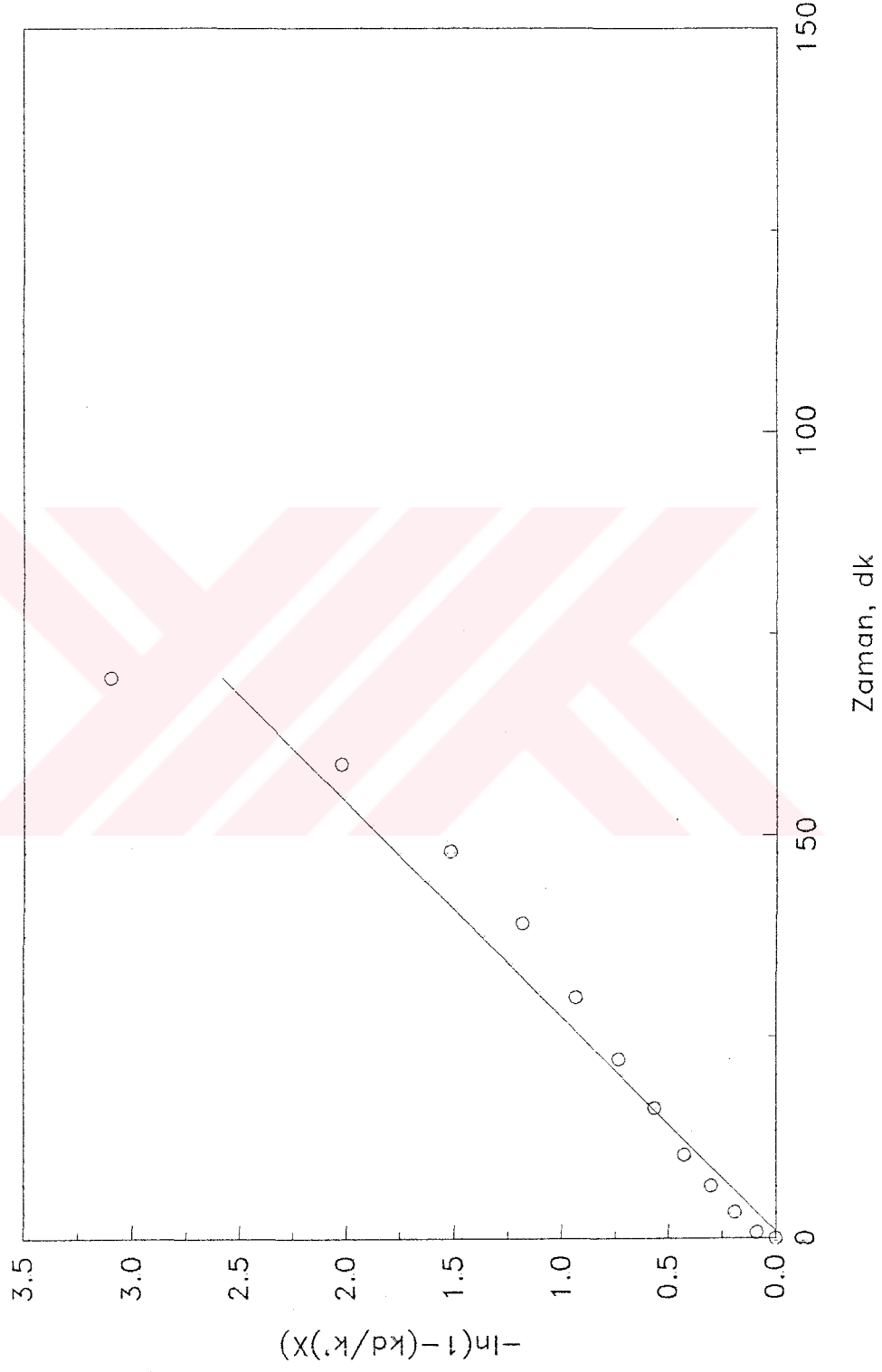
Sekil E9.3. Aktif Soda ile SO<sub>2</sub> Reaksiyonunda Deaktivasyon Modelinde Elde Edilen Kinetik Parametrelerin Uyumu (Reaksiyon Sıcaklığı: 150°C)



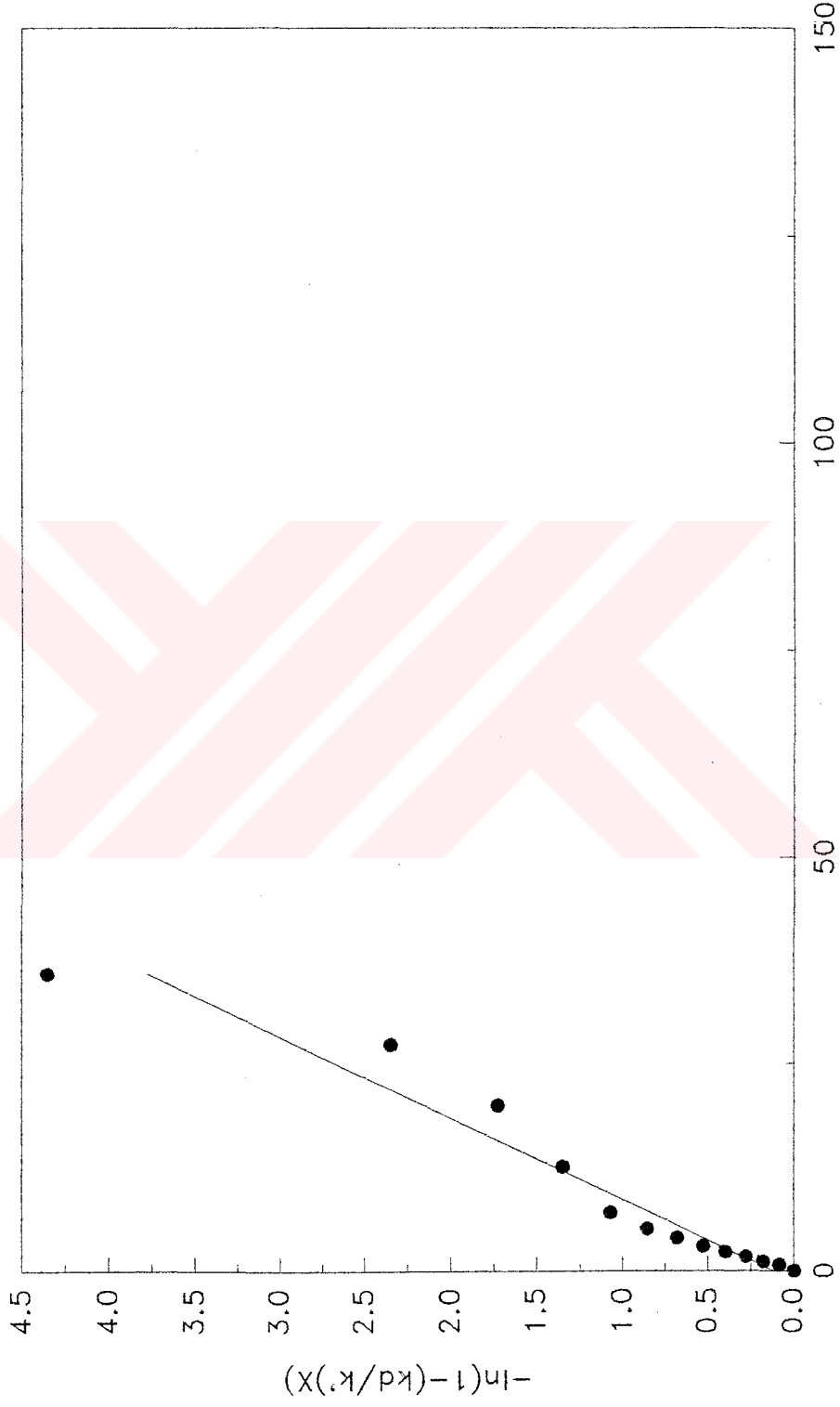
Sekil E9.4. Aktif Soda ile SO<sub>2</sub> Reaksiyonunda Deaktivasyon Modelinde Elde Edilen Kinetik Parametrelerin Uyumu (Reaksiyon Sıcaklığı: 170°C)



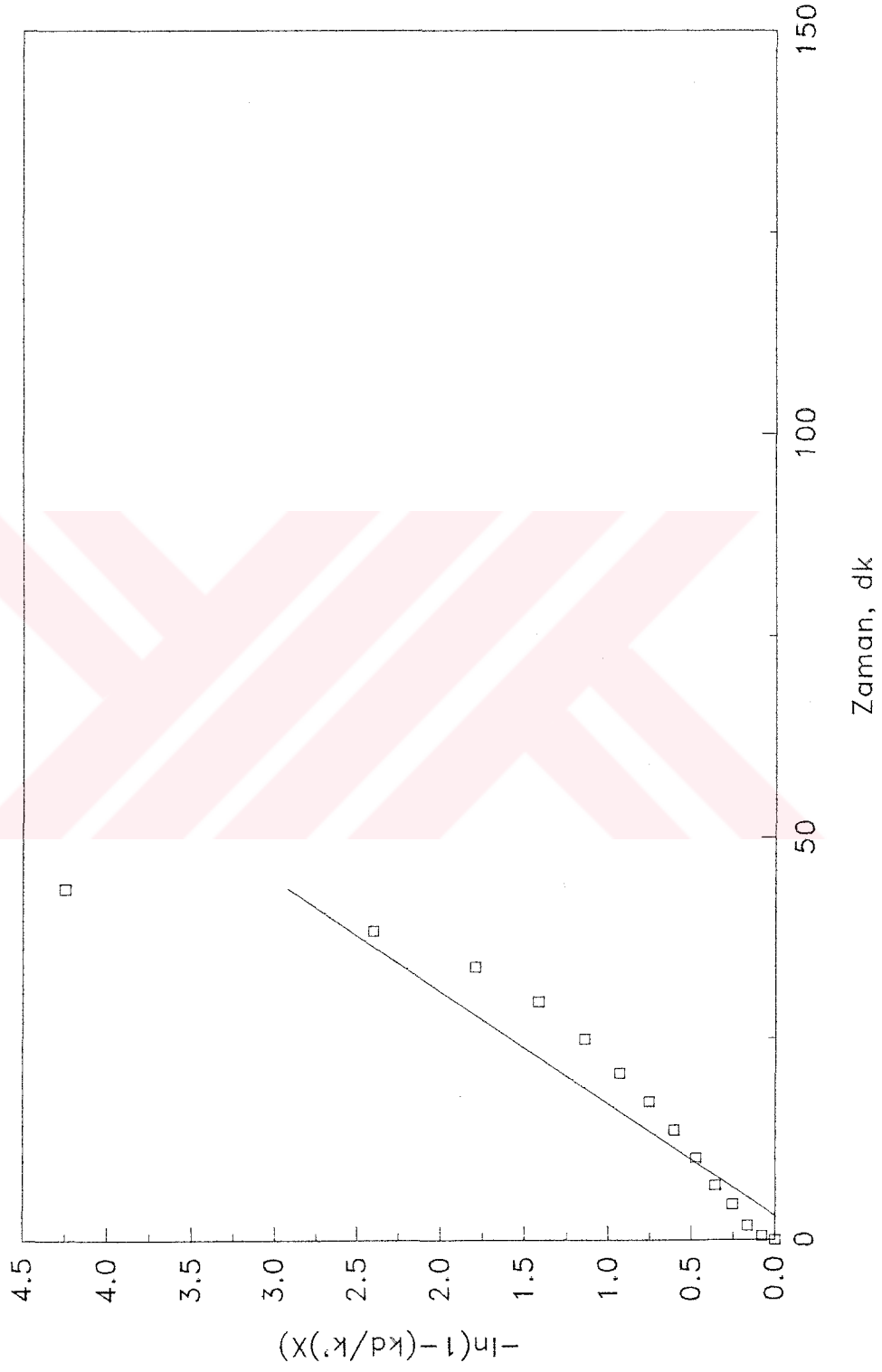
Şekil E9.5. Aktif Trona ile SO<sub>2</sub> Reaksiyonunda Deaktivasyon Modelinde Elde Edilen Kinetik Parametrelerin Uyumu (Reaksiyon Sıcaklığı: 220°C)



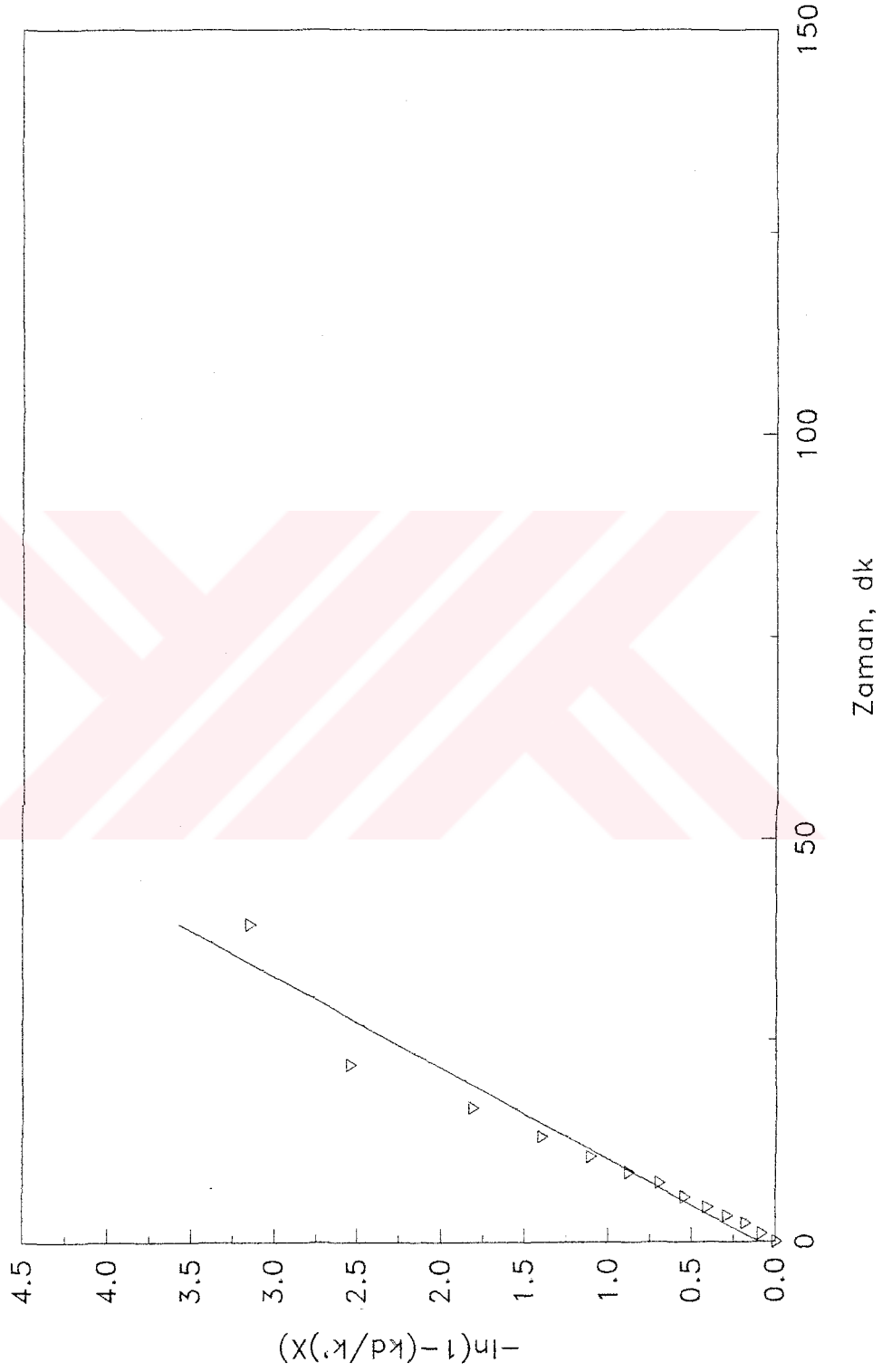
Sekil E9.6. Trona Çözeltisinden Elde Edilen Soda ile SO<sub>2</sub> Reaksiyonunda Deaktivasyon Modelinde Elde Edilen Kinetik Parametrelerin Uyumu (Reaksiyon Sıcaklığı:90°C, Aktivasyon Sıcaklığı:120°C)



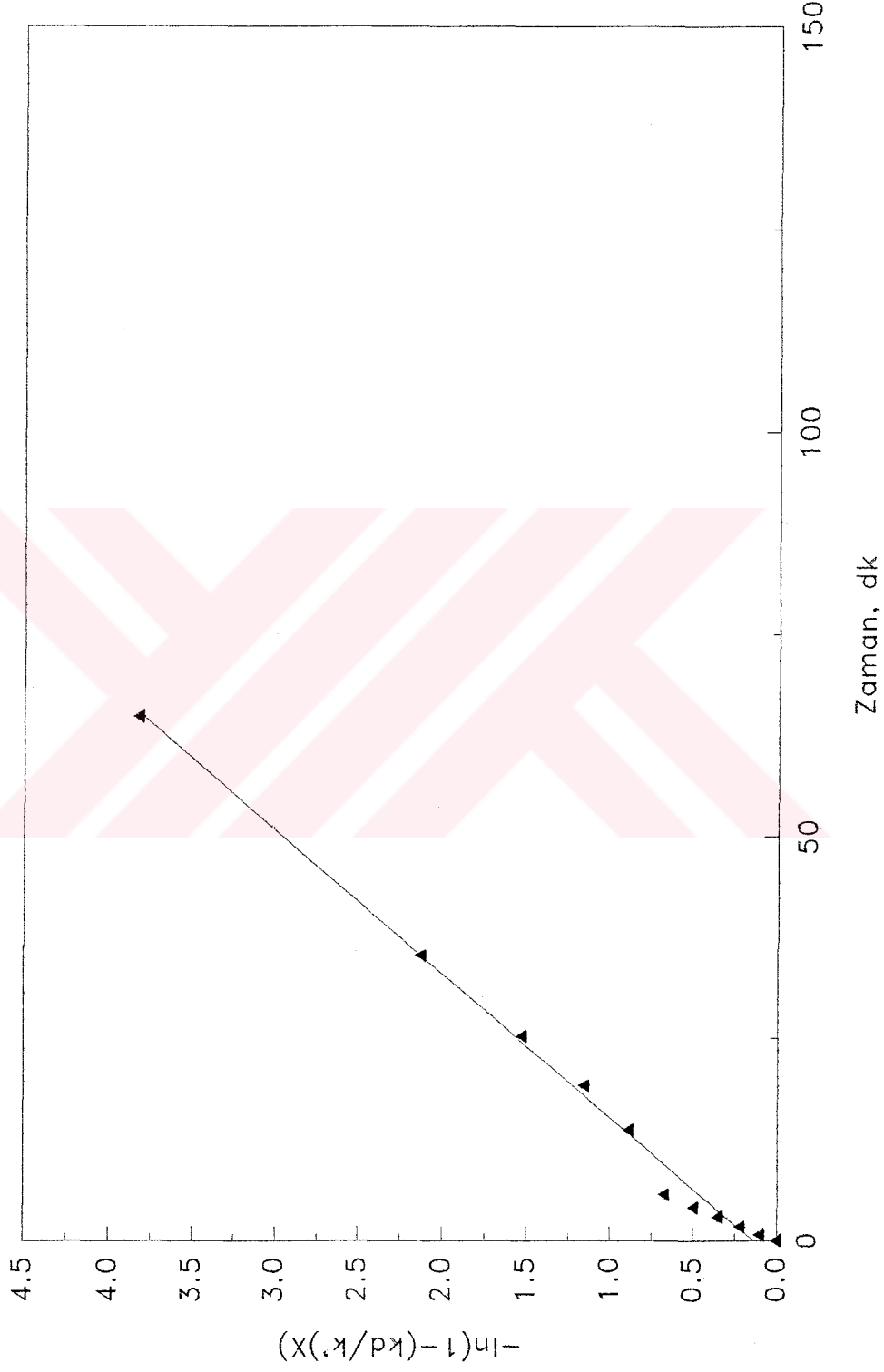
Sekil E9.7. Trona Çözeltisinden Elde Edilen Soda ile  $SO_2$  Reaksiyonunda Deaktivasyon Modelinde Elde Edilen Kinetik Parametrelerin Uyumu (Reaksiyon Sıcaklığı:  $120^\circ C$ , Aktivasyon Sıcaklığı:  $120^\circ C$ )



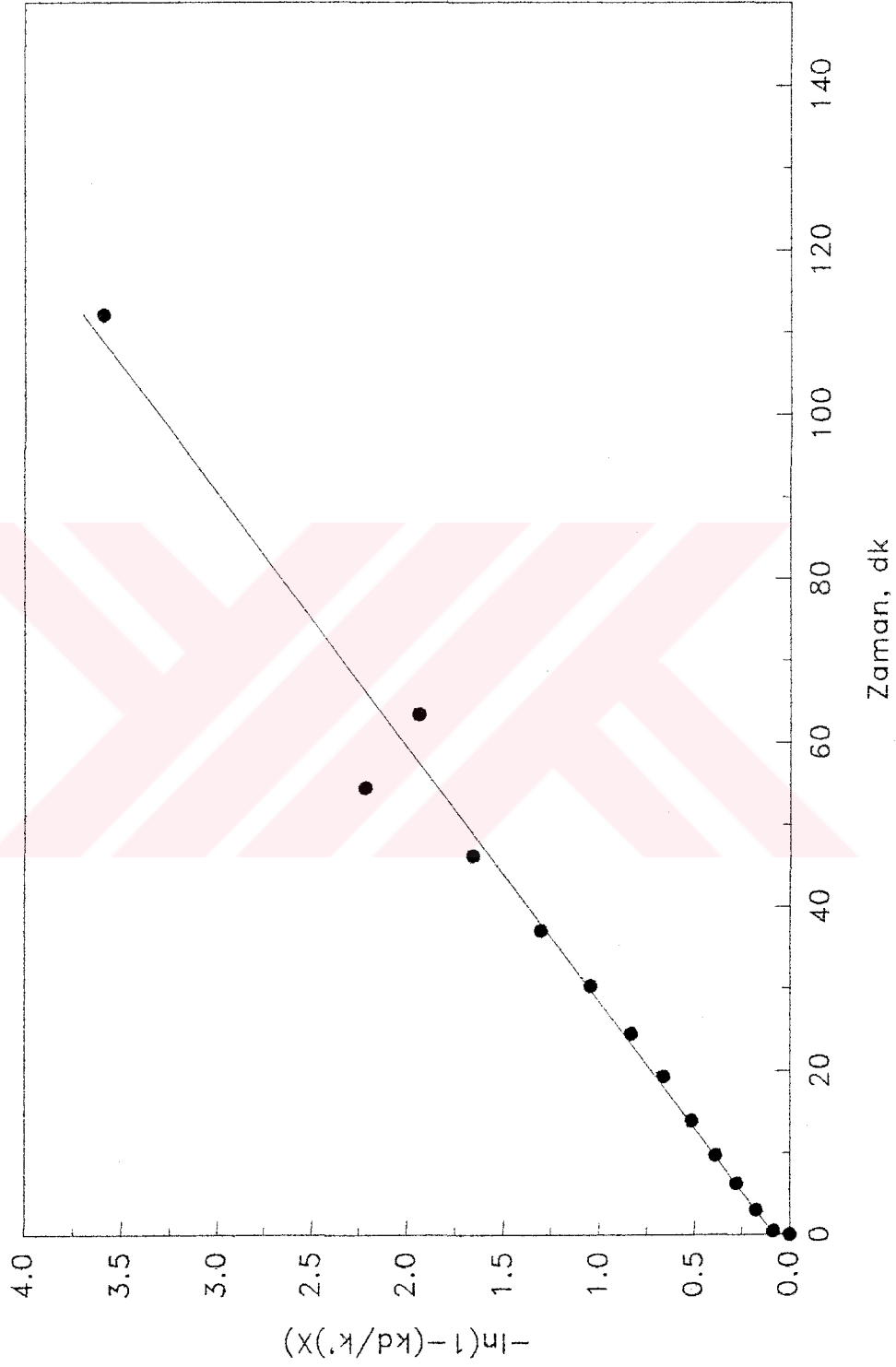
Sekil E9.8. Trona Çözeltisinden Elde Edilen Soda İle SO<sub>2</sub> Reaksiyonunda Deaktivasyon Modelinde Elde Edilen Kinetik Parametrelerin Uyumu (Reaksiyon Sıcaklığı:90°C, Aktivasyon Sıcaklığı:150°C)



Sekil E9.9. Trona Çözeltisinden Elde Edilen Soda İle SO<sub>2</sub> Reaksiyonunda Deaktivasyon Modelinde Elde Edilen Kinetik Parametrelerin Uyumu (Reaksiyon Sıcaklığı:100°C, Aktivasyon Sıcaklığı:150°C)

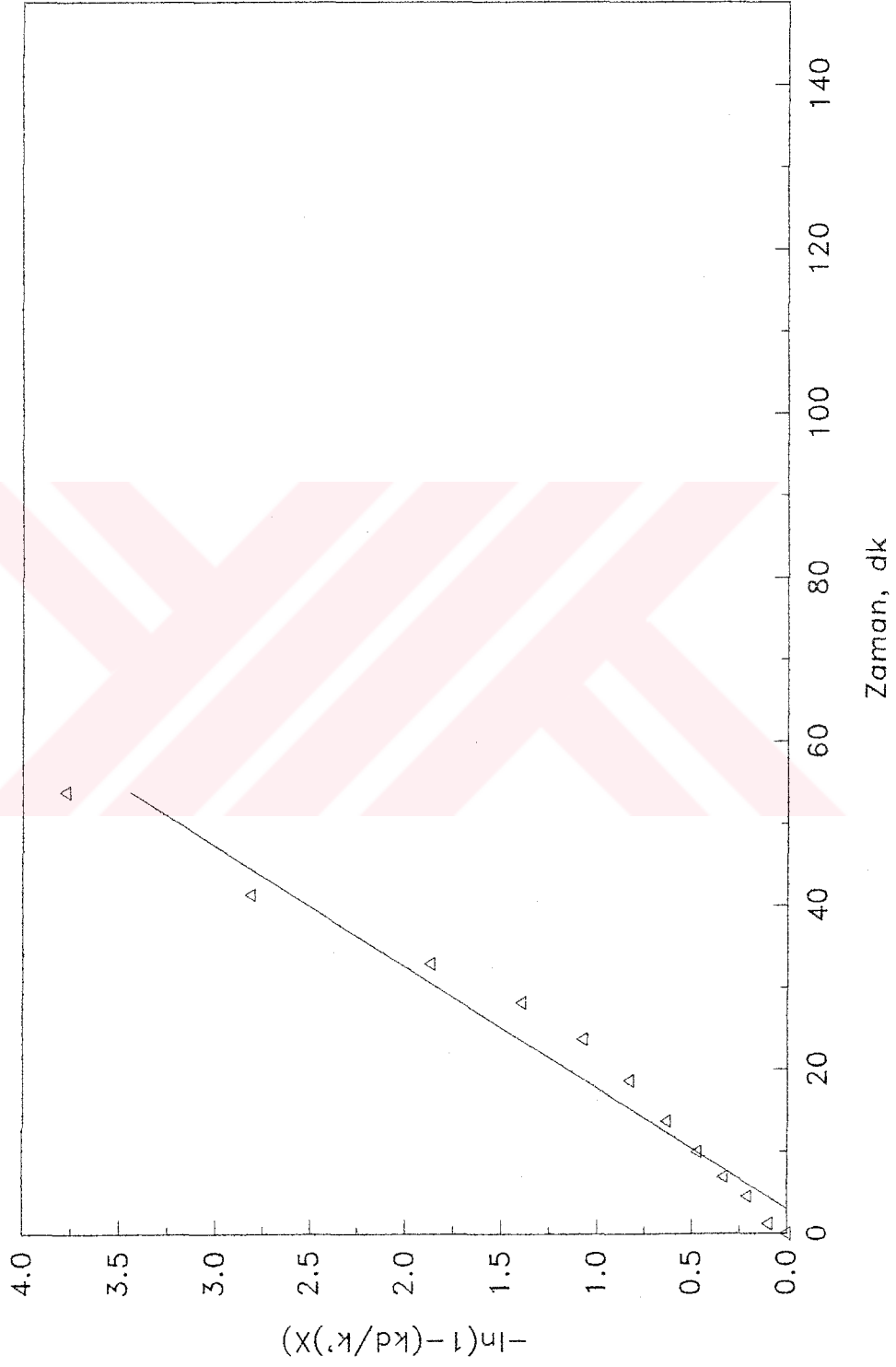


Sekil E9.10. Trona Çözeltisinden Elde Edilen Soda ile SO<sub>2</sub> Reaksiyonunda Deaktivasyon Modelinde Elde Edilen Kinetik Parametrelerin Uyumu (Reaksiyon Sıcaklığı:120°C, Aktivasyon Sıcaklığı:150°C)

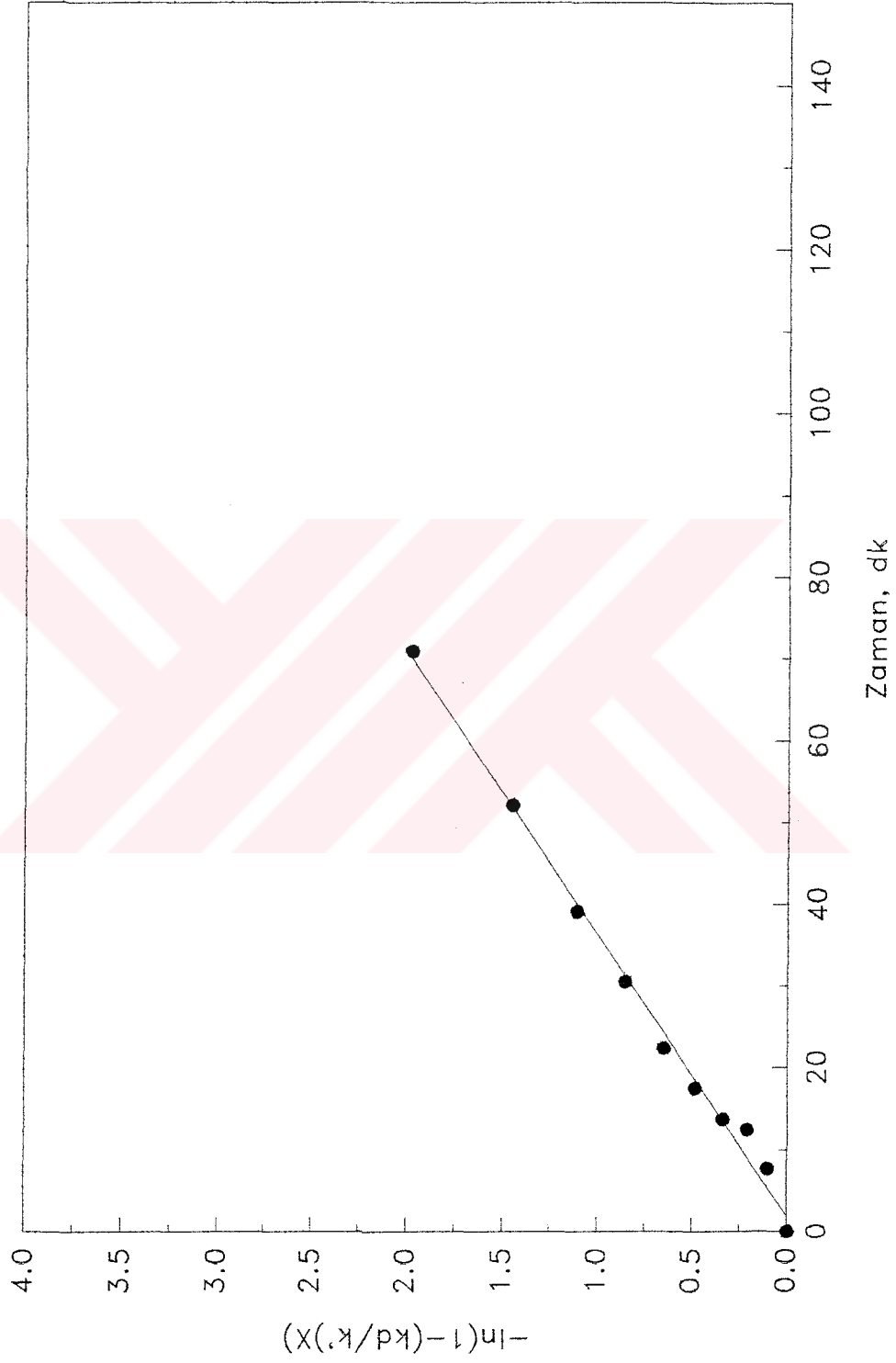


Sekil E9.11. Trona Çözeltisinden Elde Edilen Soda İle SO<sub>2</sub> Reaksiyonunda Deaktivasyon Modelinde Elde Edilen Kinetik Parametrelerin Uyumu (Reaksiyon

Sıcaklığı:90°C, Aktivasyon Sıcaklığı:220°C)



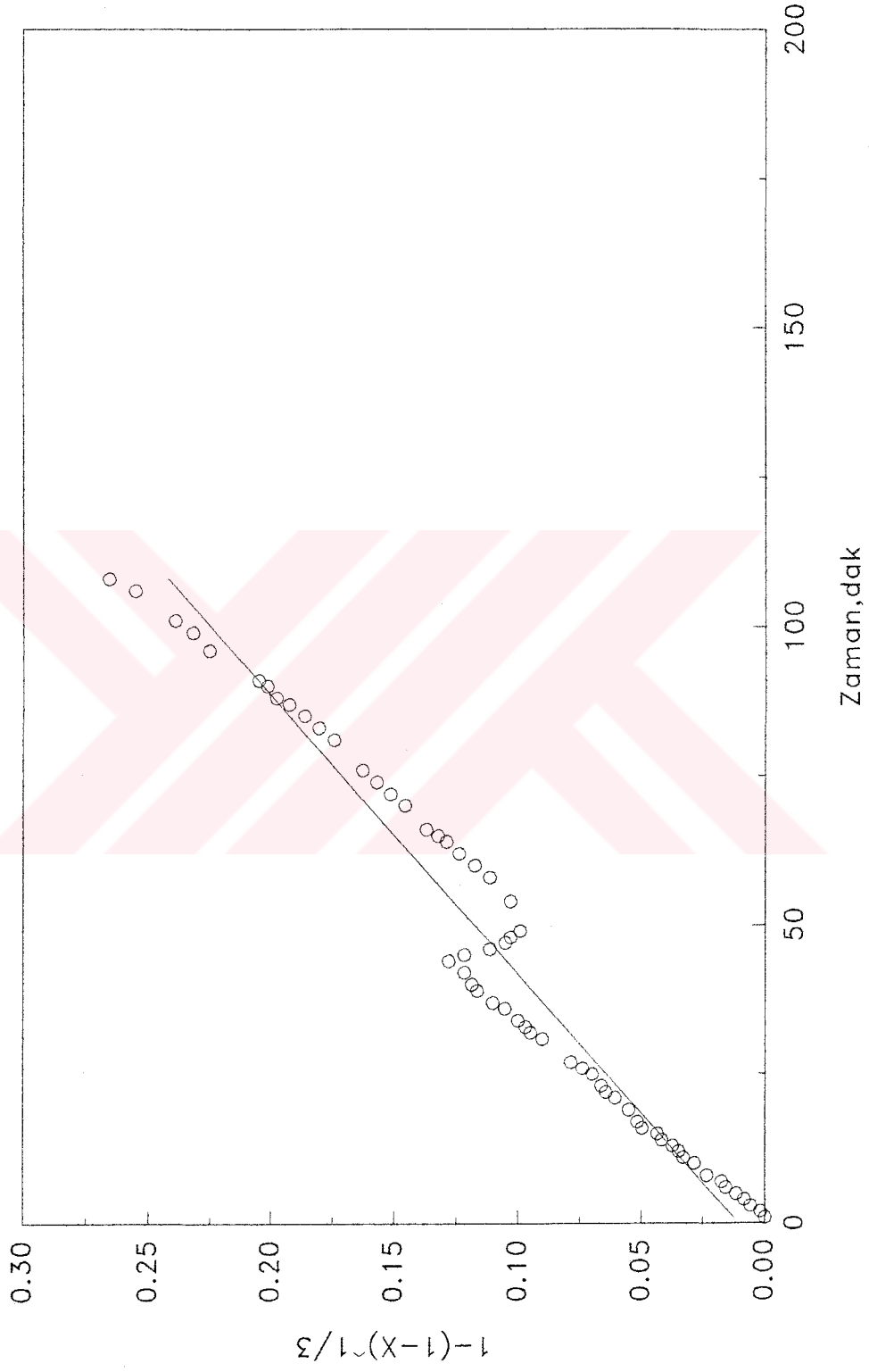
**Sekil E9.12. Trona Çözeltisinden Elde Edilen Soda İle SO<sub>2</sub> Reaksiyonunda Deaktivasyon Modelinde Elde Edilen Kinetik Parametrelerin Uyumu (Reaksiyon Sıcaklığı:100°C, Aktivasyon Sıcaklığı:220°C)**



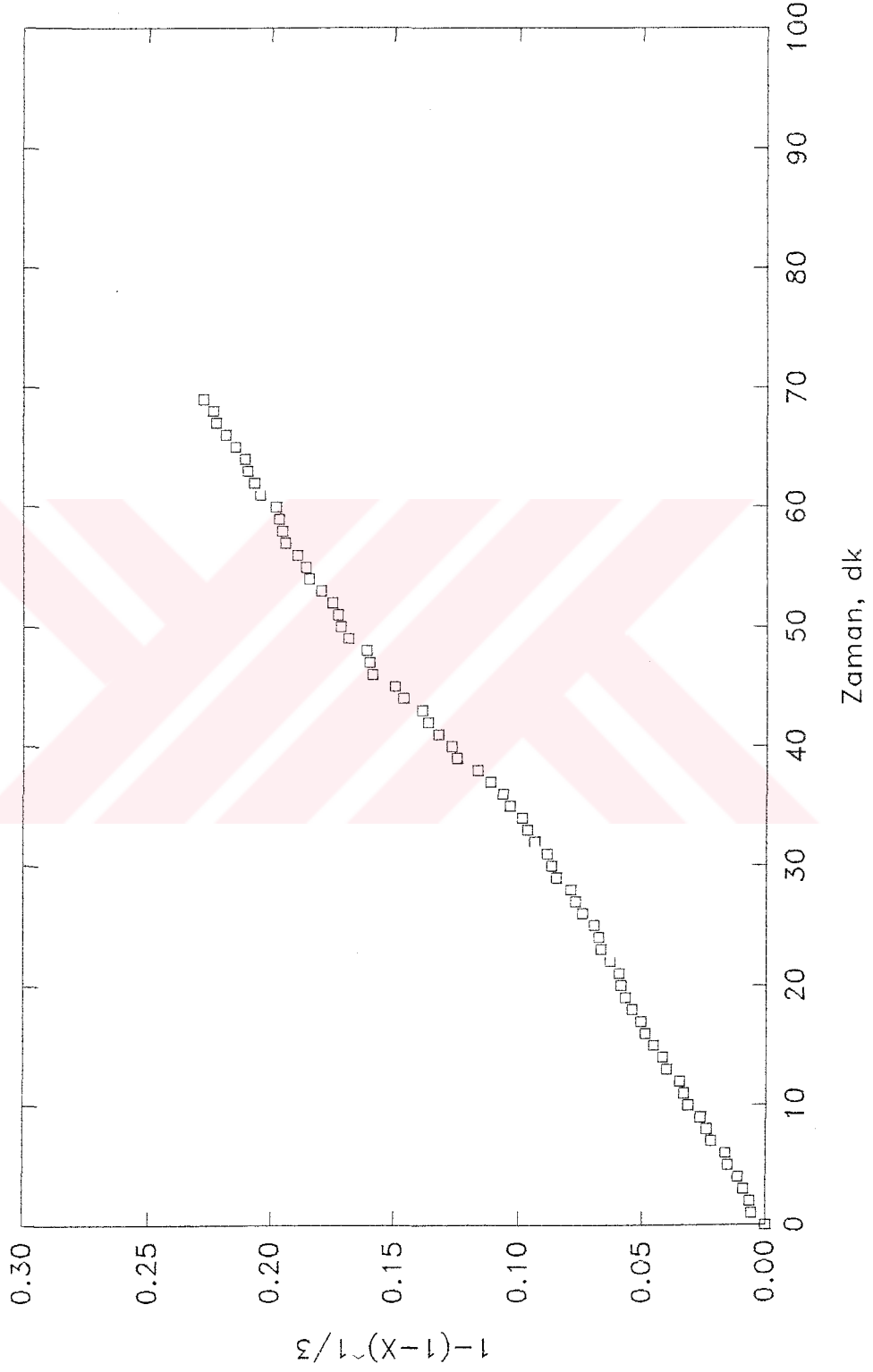
Sekil E9.13. Trona Çözeltisinden Elde Edilen Soda İle SO<sub>2</sub> Reaksiyonunda Deaktivasyon

Modelinde Elde Edilen Kinetik Parametrelerin Uyumu (Reaksiyon

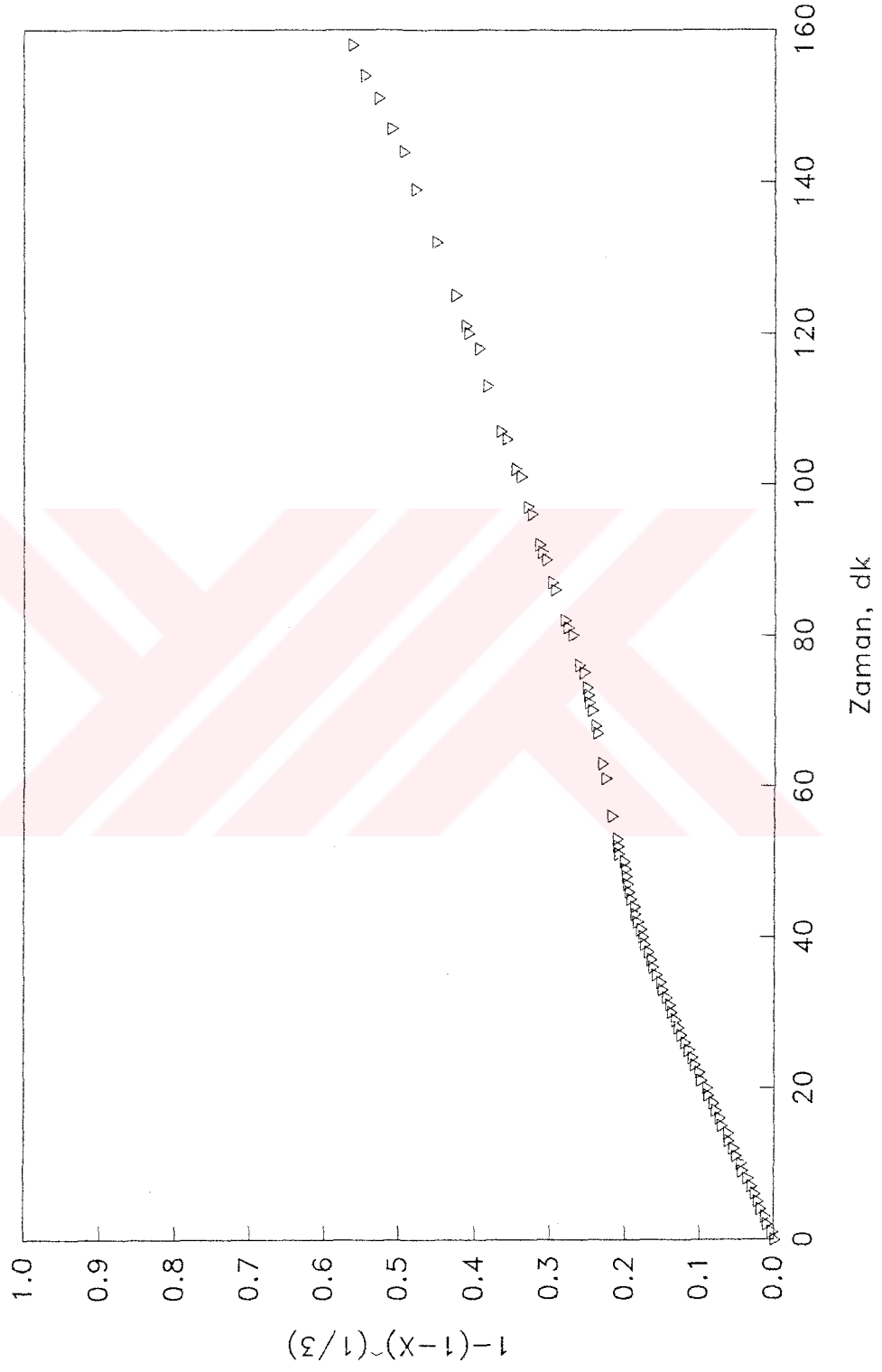
Sıcaklığı:150°C, Aktivasyon Sıcaklığı:220°C)



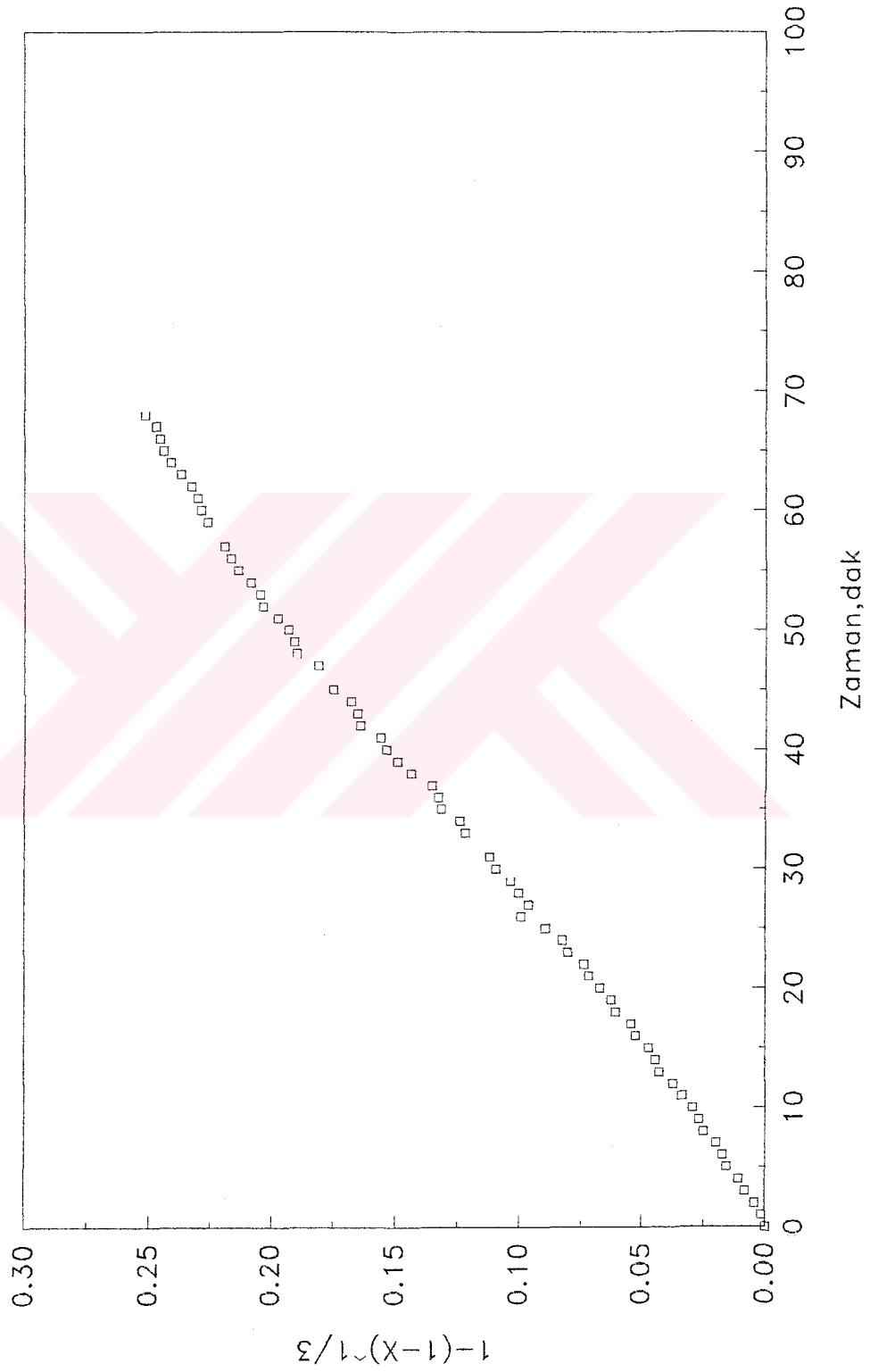
Sekil E9.14. Aktif Soda - SO<sub>2</sub> Reaksiyonunda Büzülen Çekirdek Modelinde Reaksiyon Kinetiğinin Direncinin Etkisi (Reaksiyon Sıcaklığı: 90°C)



Sekil E9.15. Aktif Soda - SO<sub>2</sub> Reaksiyonunda Büzülen Çekirdek Modelinde Reaksiyon Kinetiğinin Direncinin Etkisi (Reaksiyon Sıcaklığı:120°C)

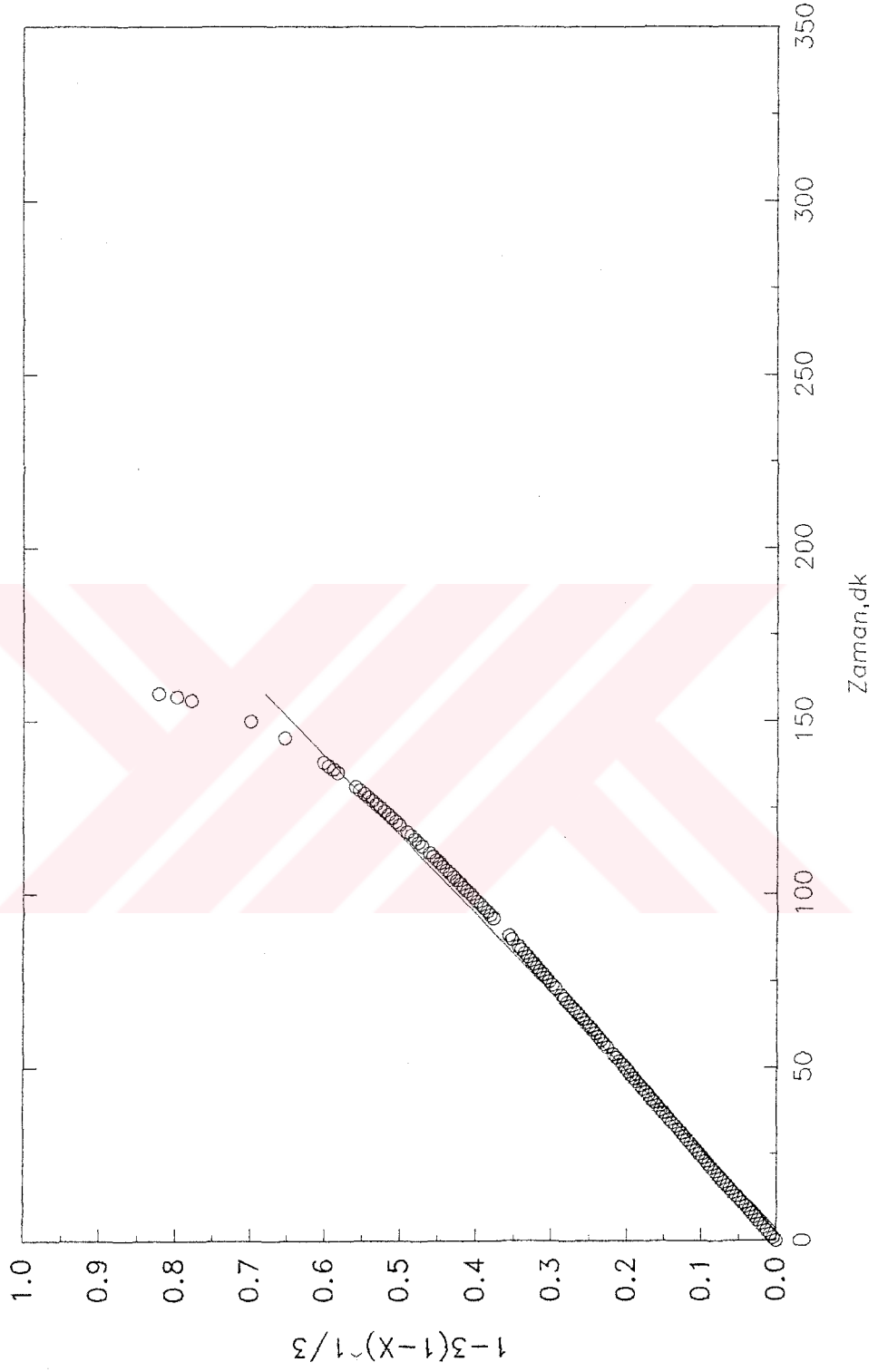


Sekil E9.16. Aktif Soda - SO<sub>2</sub> Reaksiyonunda Büzülen Çekirdek Modelinde Reaksiyon Kinetiğinin Direncinin Etkisi (Reaksiyon Sıcaklığı:150°C)

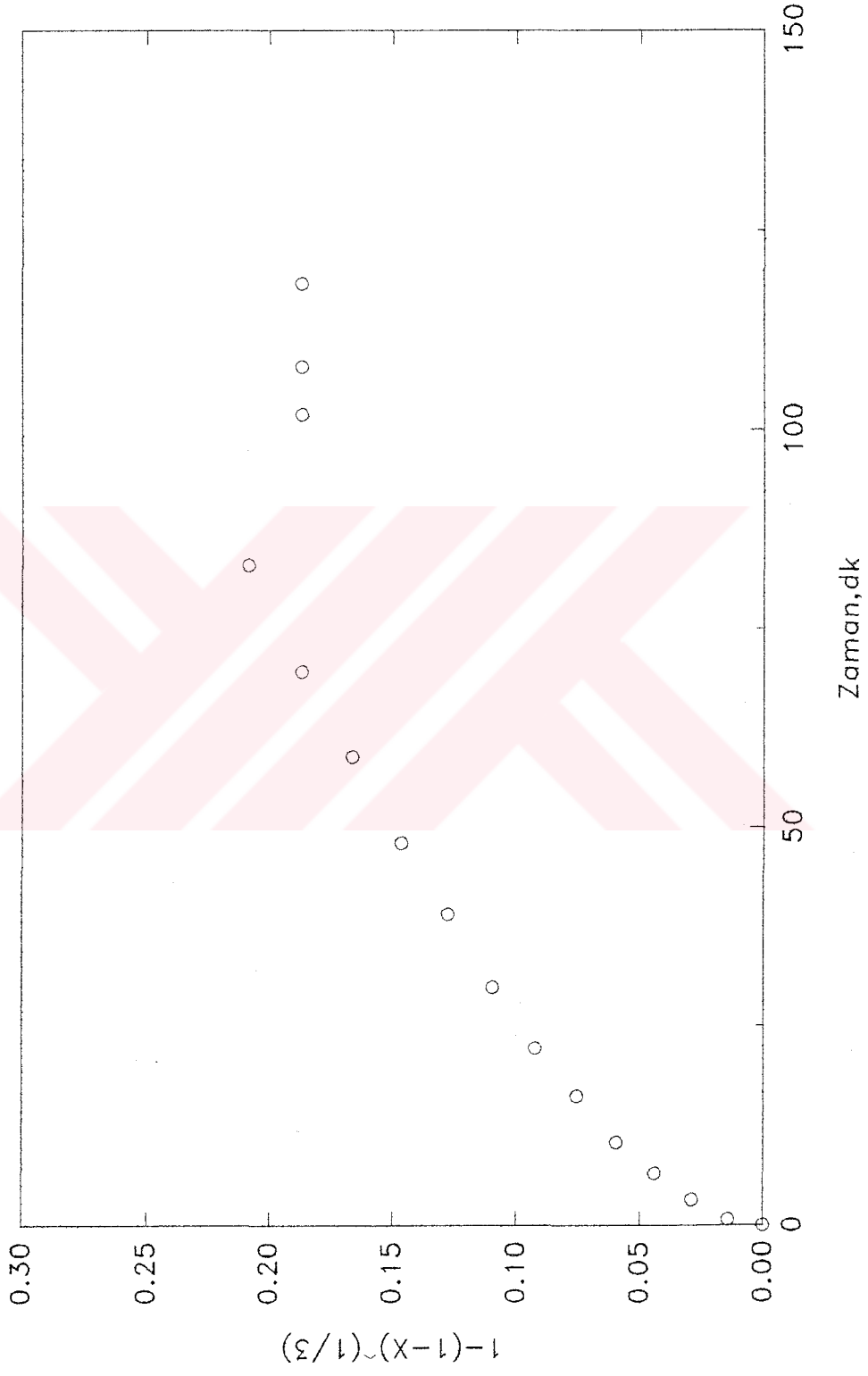


Sekil E9.17. Aktif Soda - SO<sub>2</sub> Reaksiyonunda Büzülen Çekirdek Modelinde Reaksiyon

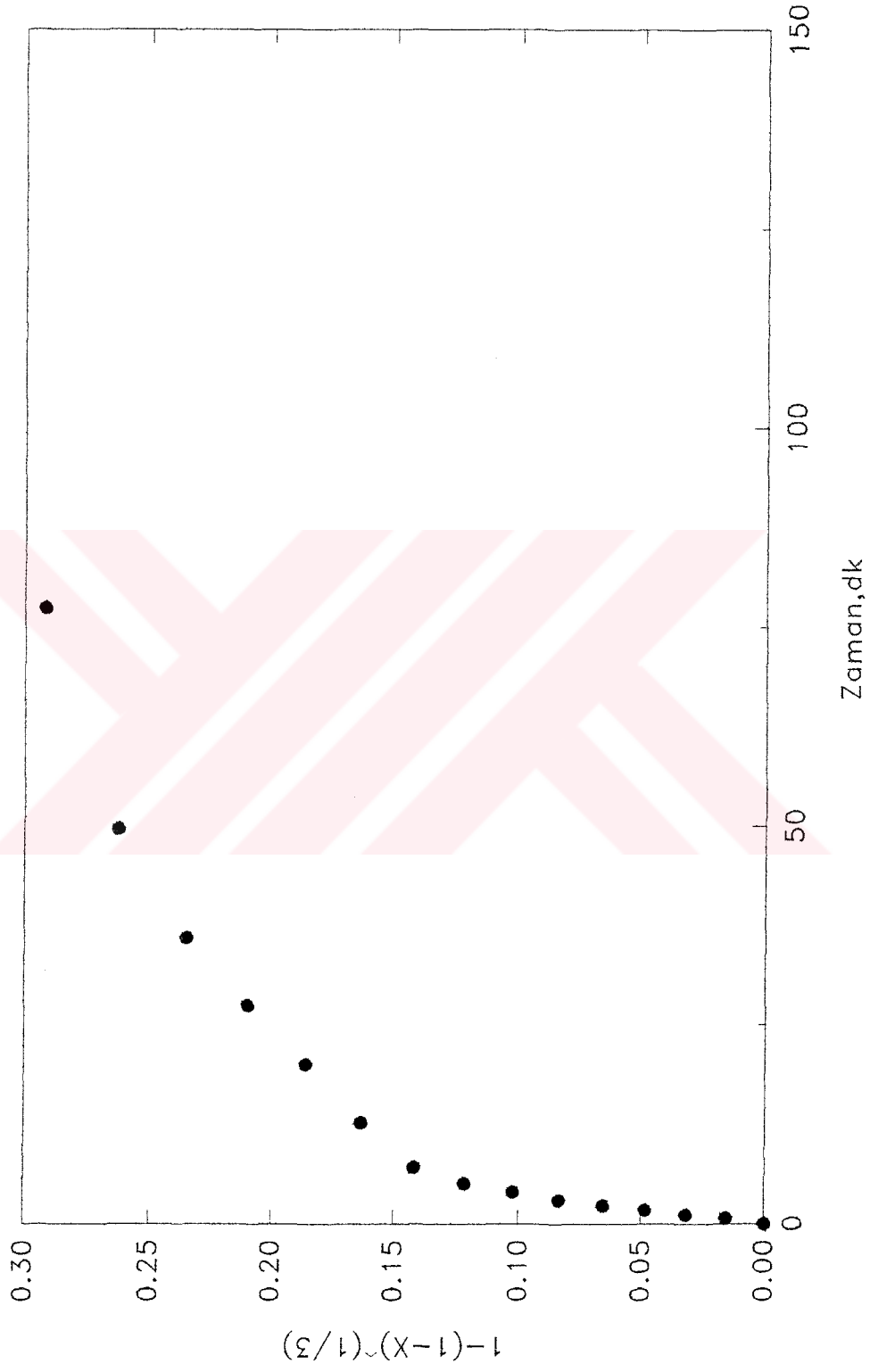
Kinetiğinin Direncinin Etkisi (Reaksiyon Sıcaklığı: 170°C)



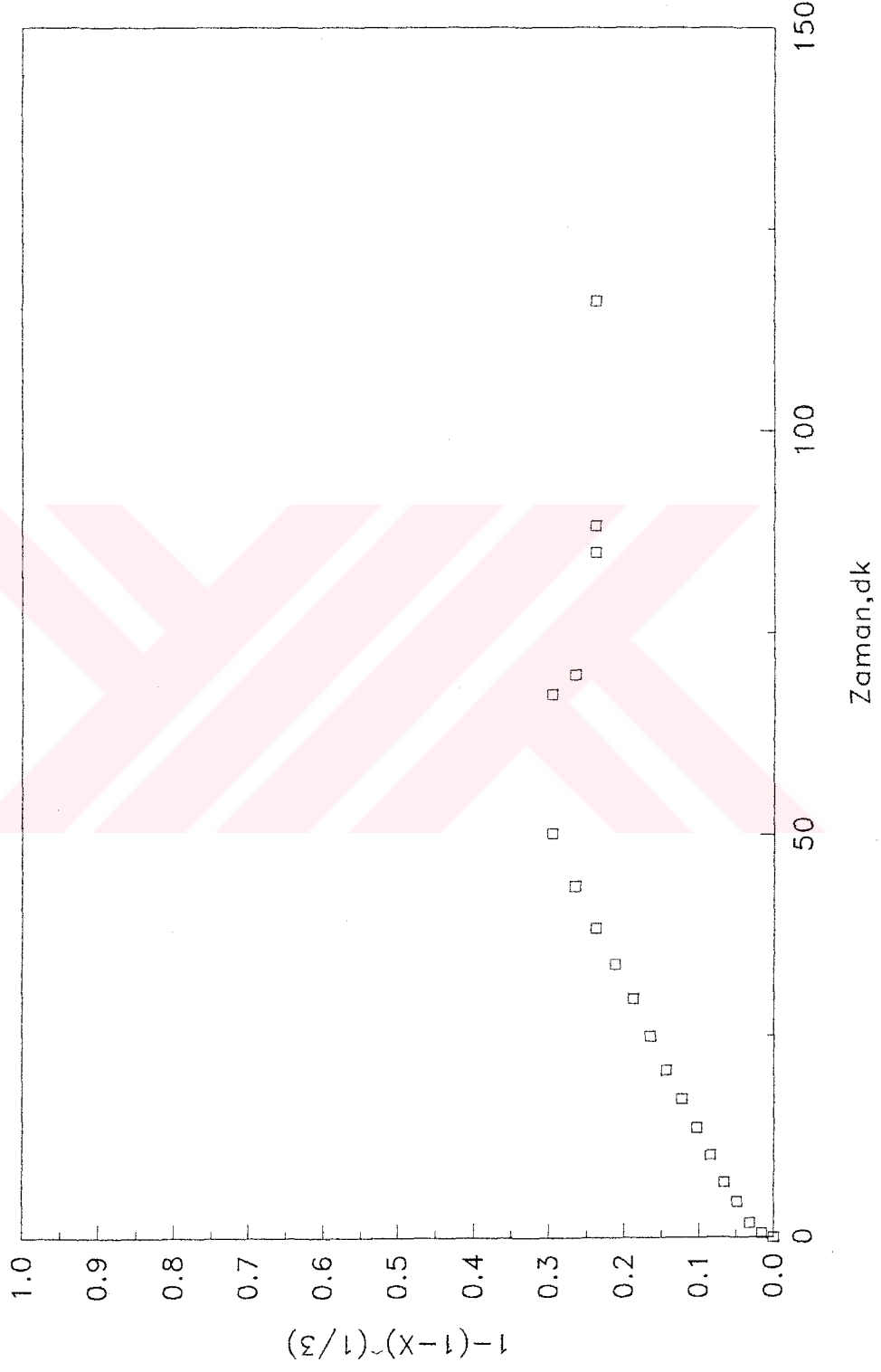
Sekil E9.18. Aktif Trona -  $SO_2$  Reaksiyonunda Büzülen Çekirdek Modelinde Reaksiyon Kinetiğinin Direncinin Etkisi (Reaksiyon Sıcaklığı:  $220^\circ C$ )



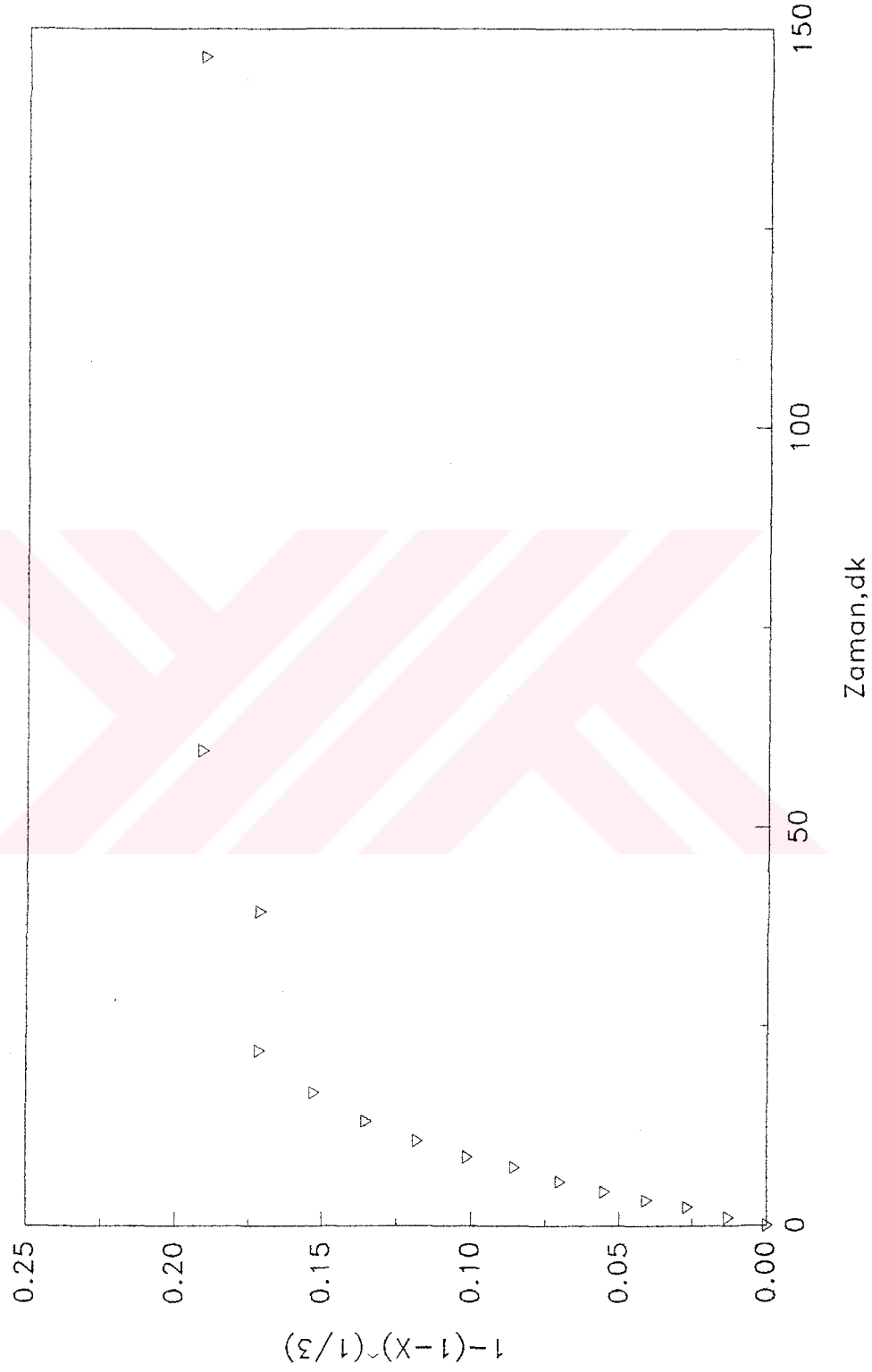
Sekil E9.19. Trona Çözeltisinden Elde Edilen Soda ile SO<sub>2</sub> Reaksiyonunda Büzülen Çekirdek Modelinde Reaksiyon Kinetiği Direncinin Etkisi (Aktivasyon Sıcaklığı:120°C, Reaksiyon Sıcaklığı:90°C)



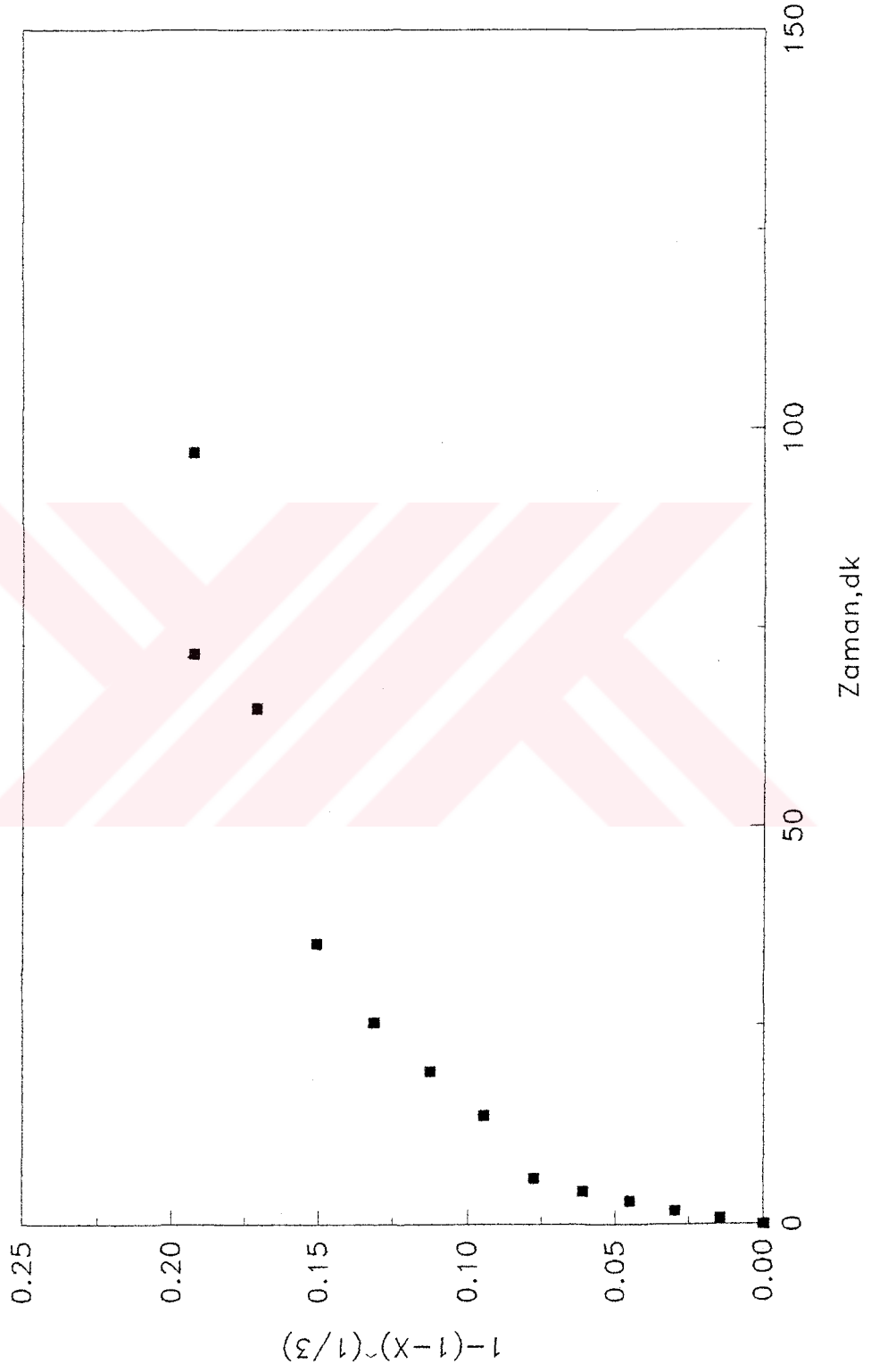
Sekil E9.20. Trona Çözeltisinden Elde Edilen Soda ile SO<sub>2</sub> Reaksiyonunda Büzülen Çekirdek Modelinde Reaksiyon Kinetiği Direncinin Etkisi (Aktivasyon Sıcaklığı:120°C, Reaksiyon Sıcaklığı:120°C)



Şekil E9.21. Trona Çözeltisinden Elde Edilen Soda İle SO<sub>2</sub> Reaksiyonunda Büzülen Çekirdek Modelinde Reaksiyon Kinetiği Direncinin Etkisi (Aktivasyon Sıcaklığı:150°C, Reaksiyon Sıcaklığı:90°C)

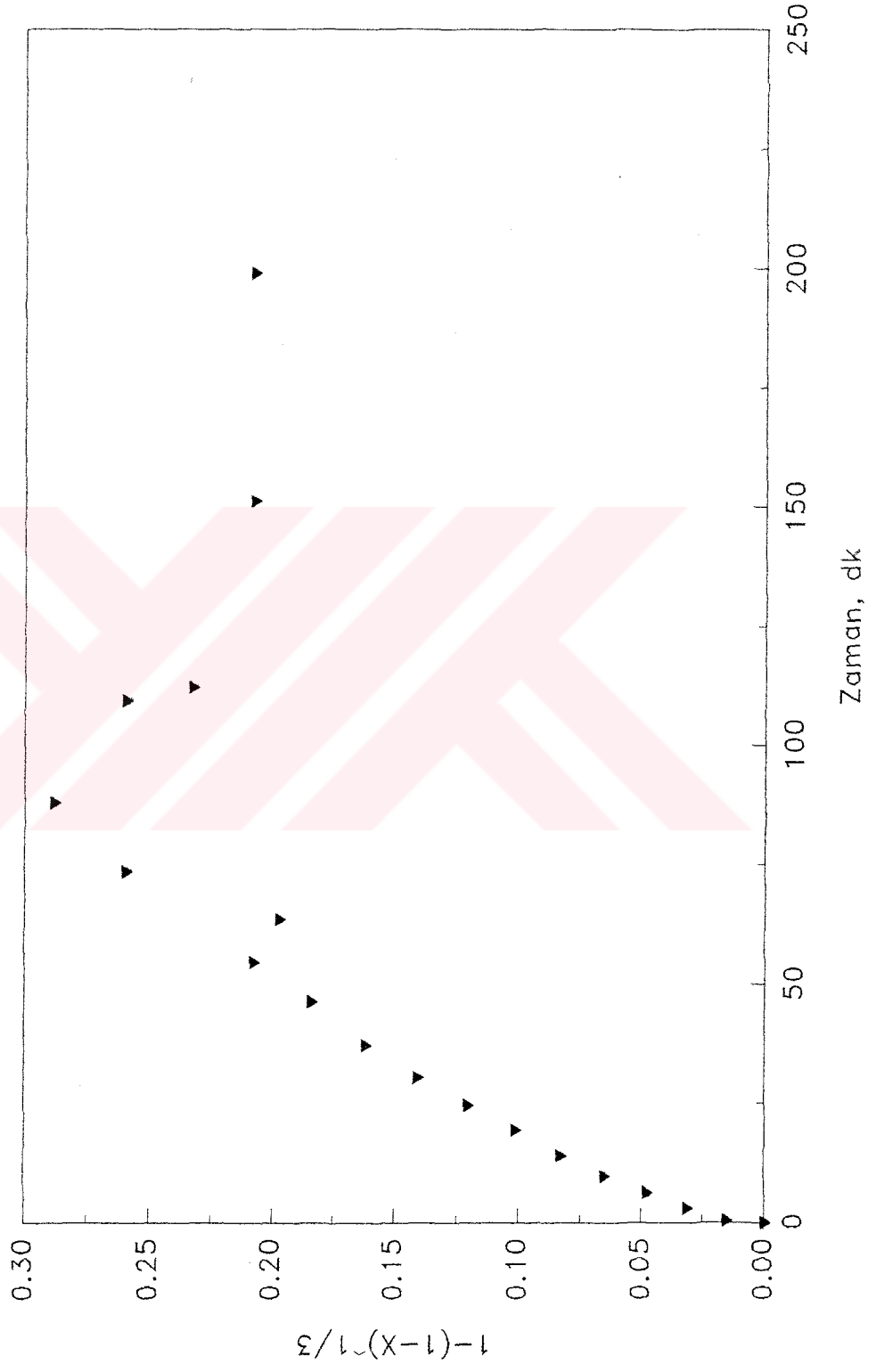


Sekil E9.22. Trona Çözeltisinden Elde Edilen Soda İle SO<sub>2</sub> Reaksiyonunda Büzülen Çekirdek Modelinde Reaksiyon Kinetiği Direncinin Etkisi (Aktivasyon Sıcaklığı:150°C, Reaksiyon Sıcaklığı:100°C)

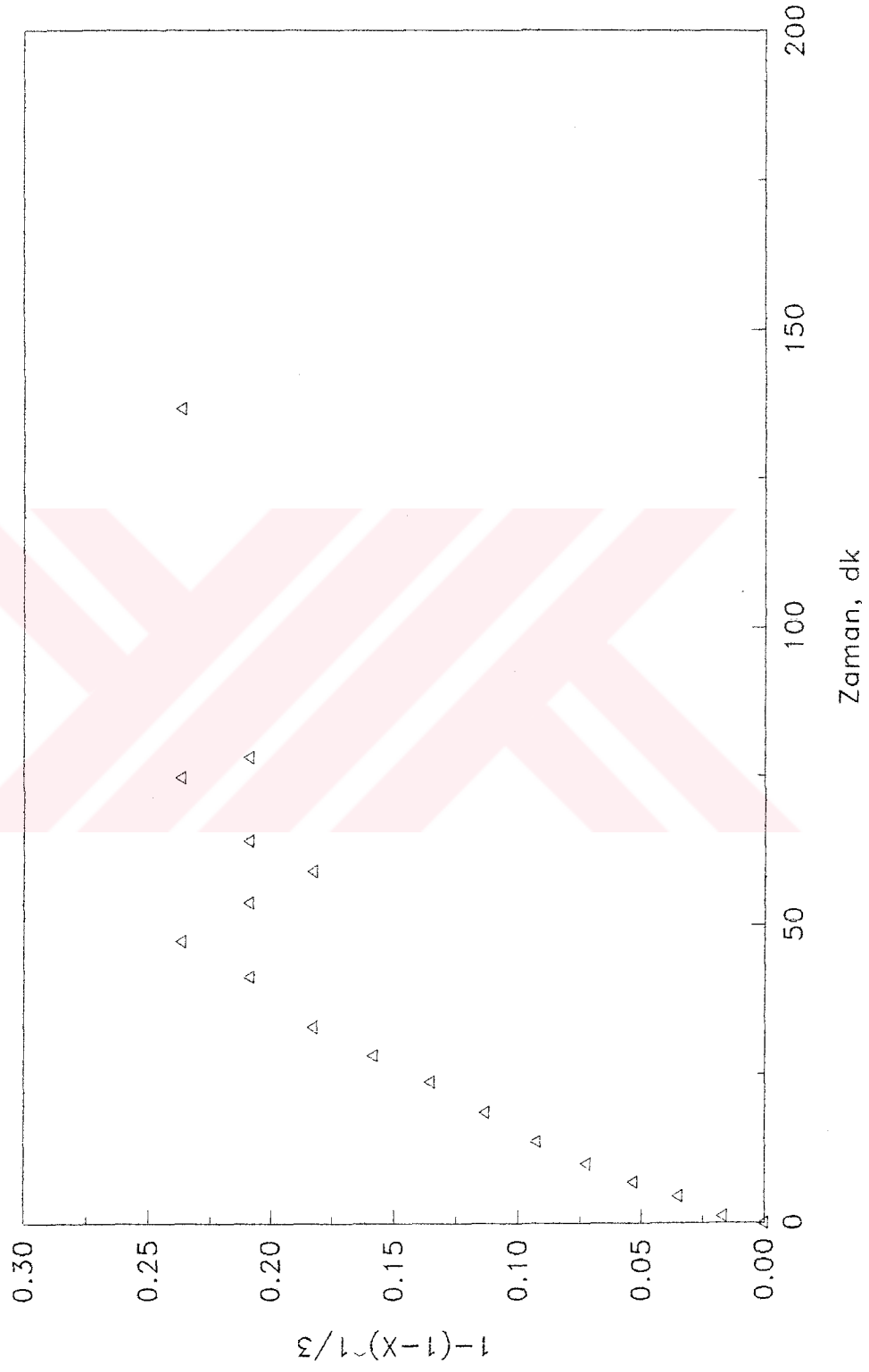


Sekil E9.23. Trona Çözeltisinden Elde Edilen Soda İle SO<sub>2</sub> Reaksiyonunda Büzülen

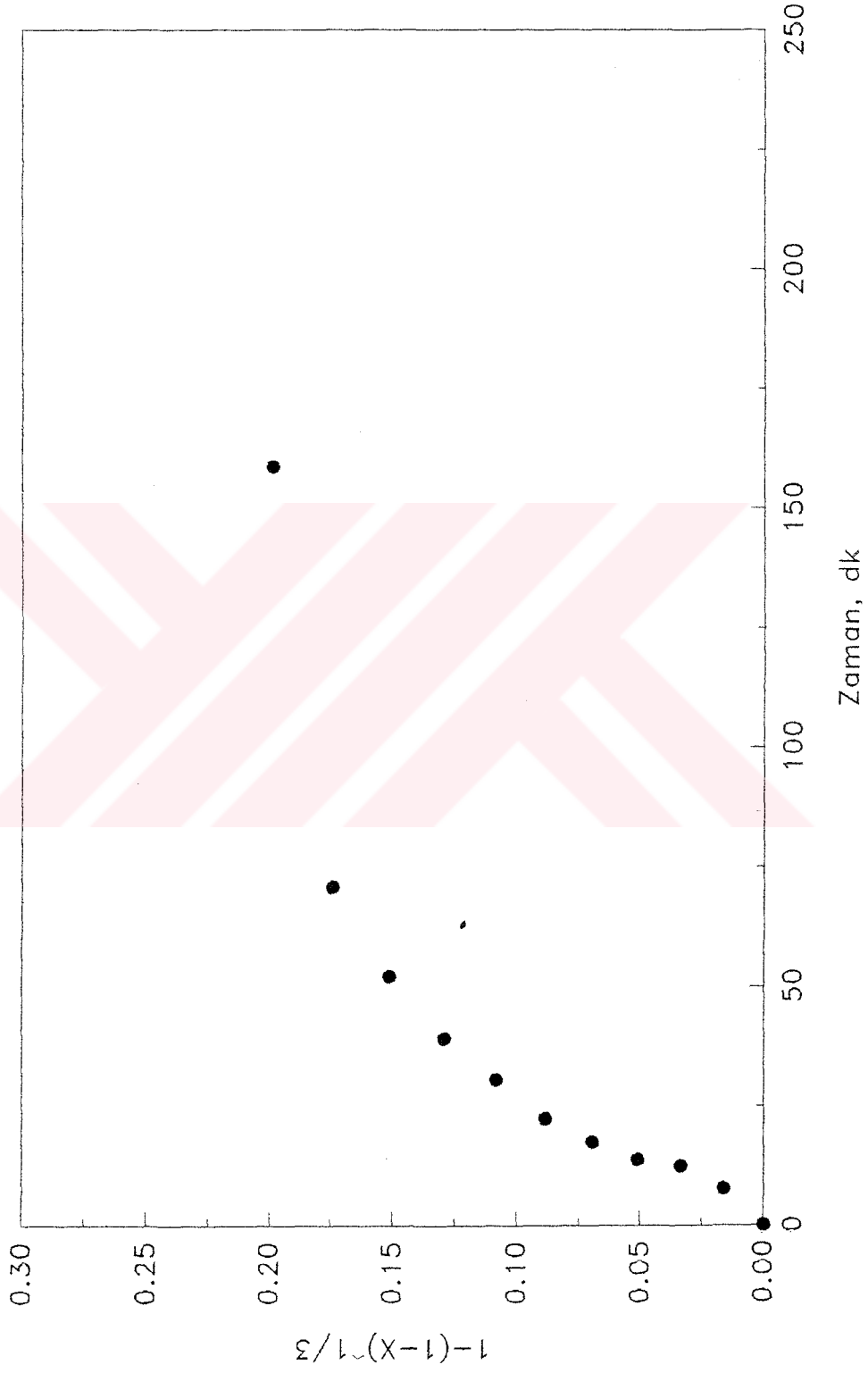
Çekirdek Modelinde Reaksiyon Kinetiği Direncinin Etkisi (Aktivasyon Sıcaklığı:150°C, Reaksiyon Sıcaklığı:120°C)



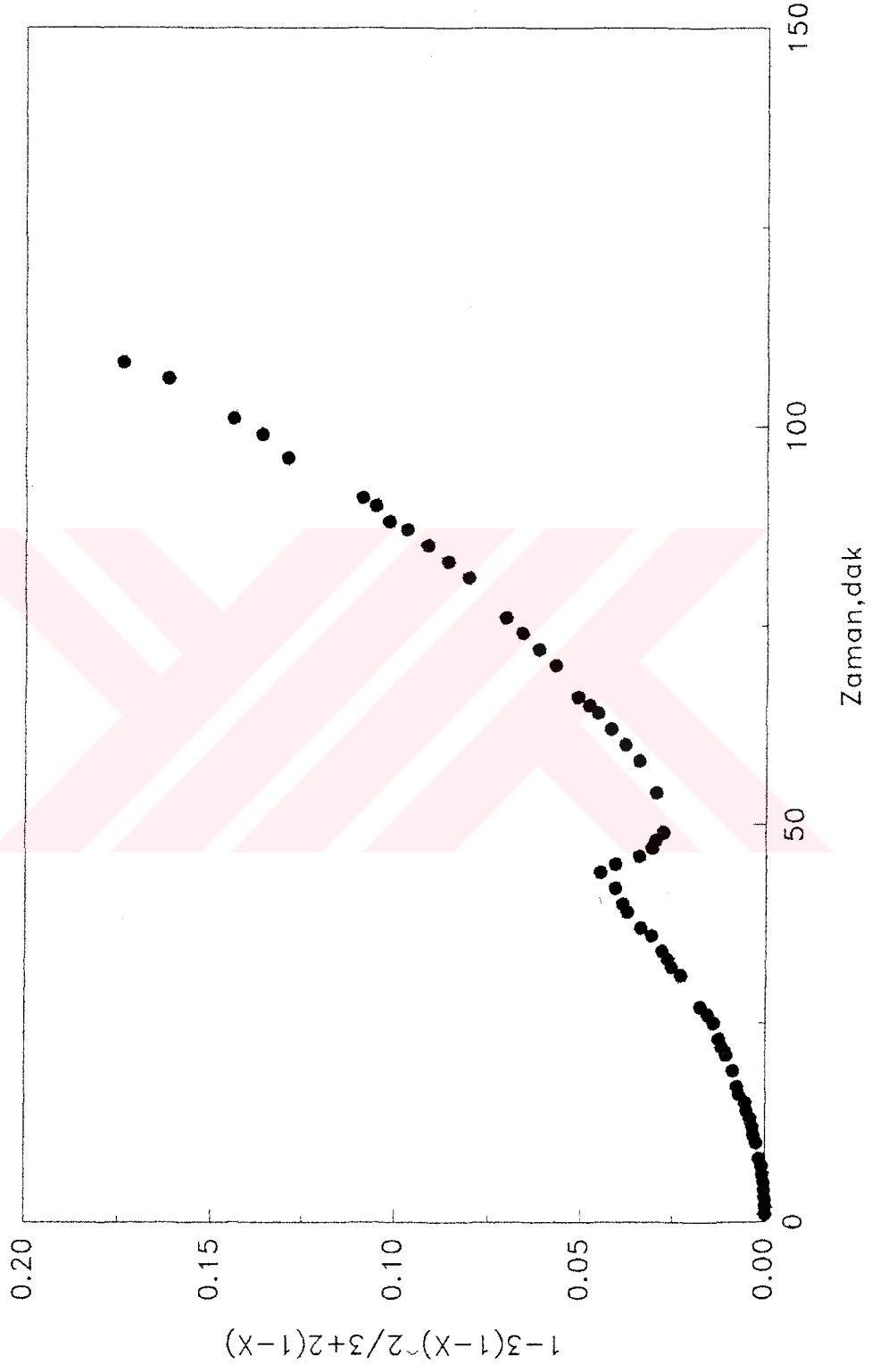
Sekil E9.24. Trona Çözeltisinden Elde Edilen Soda ile SO<sub>2</sub> Reaksiyonunda Büzülen Çekirdek Modelinde Reaksiyon Kinetiği Direncinin Etkisi (Aktivasyon



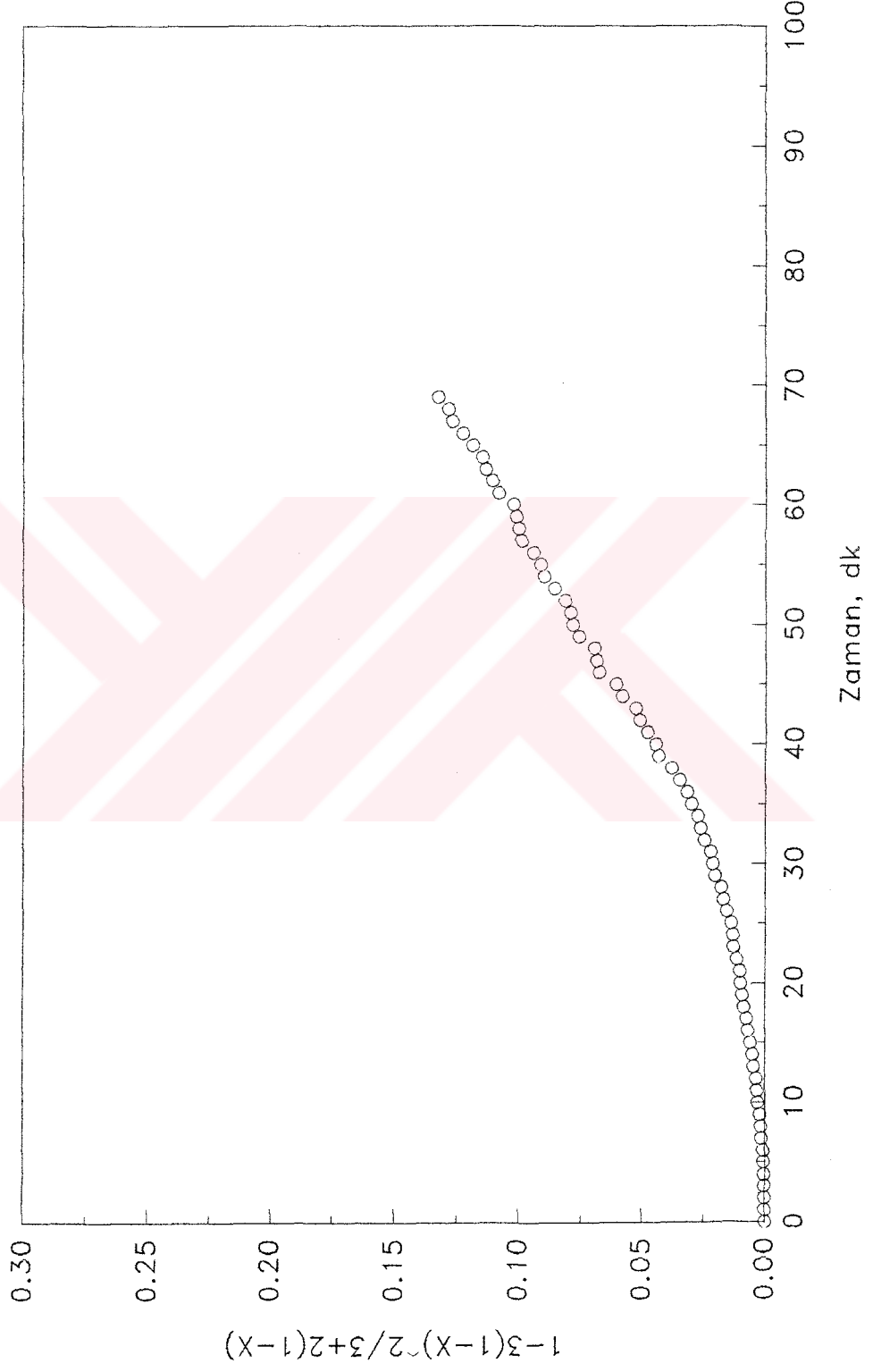
Şekil E9.25. Trona Çözeltisinden Elde Edilen Soda ile SO<sub>2</sub> Reaksiyonunda Büzülen Çekirdek Modelinde Reaksiyon Kinetiği Direncinin Etkisi (Aktivasyon Sıcaklığı:220°C, Reaksiyon Sıcaklığı:100°C)



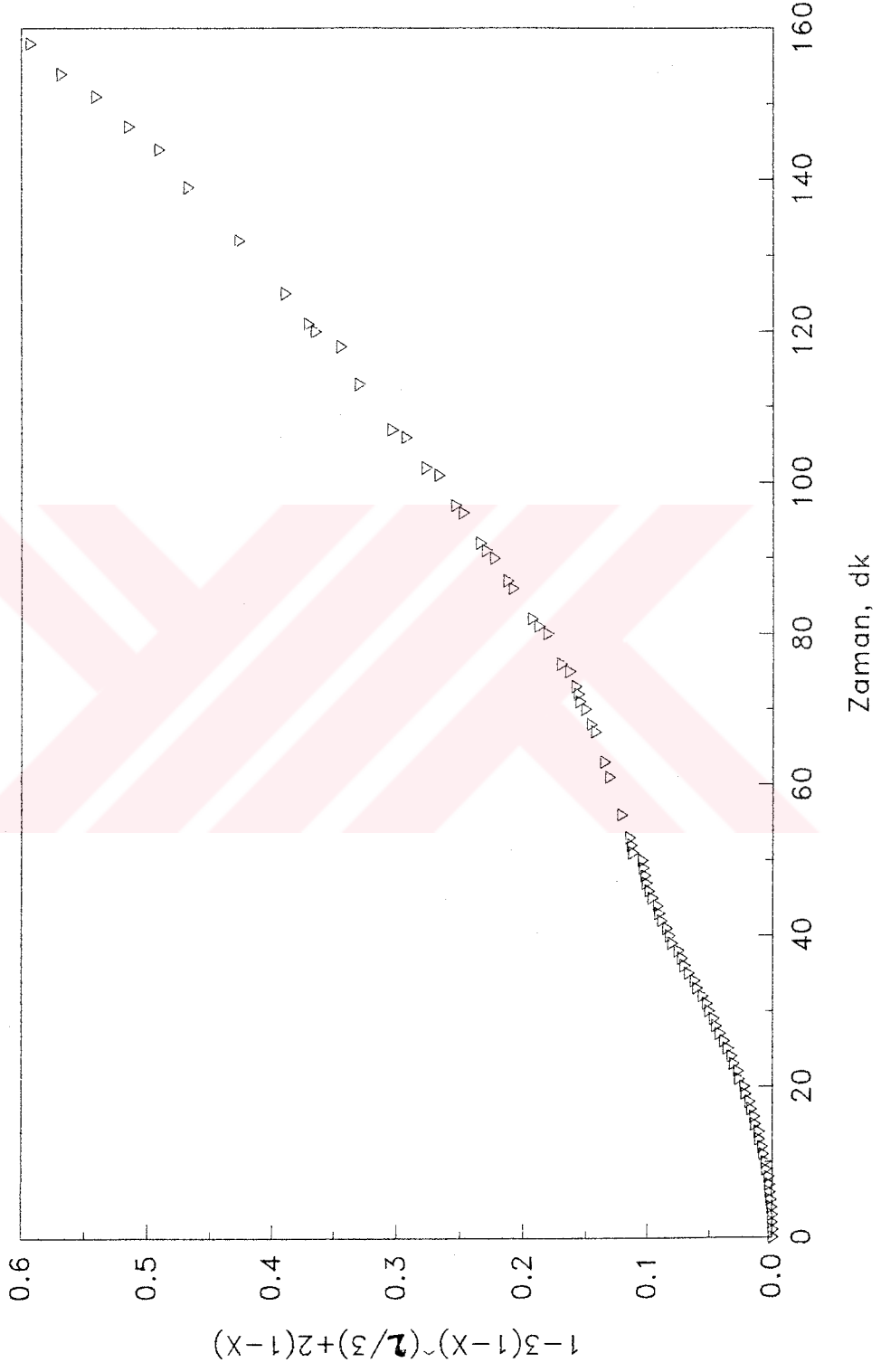
Şekil E9.26. Trona Çözeltilisinden Elde Edilen Soda İle SO<sub>2</sub> Reaksiyonunda Büzülen Çekirdek Modelinde Reaksiyon Kinetiği Direncinin Etkisi (Aktivasyon Sıcaklığı:220°C, Reaksiyon Sıcaklığı:150°C)



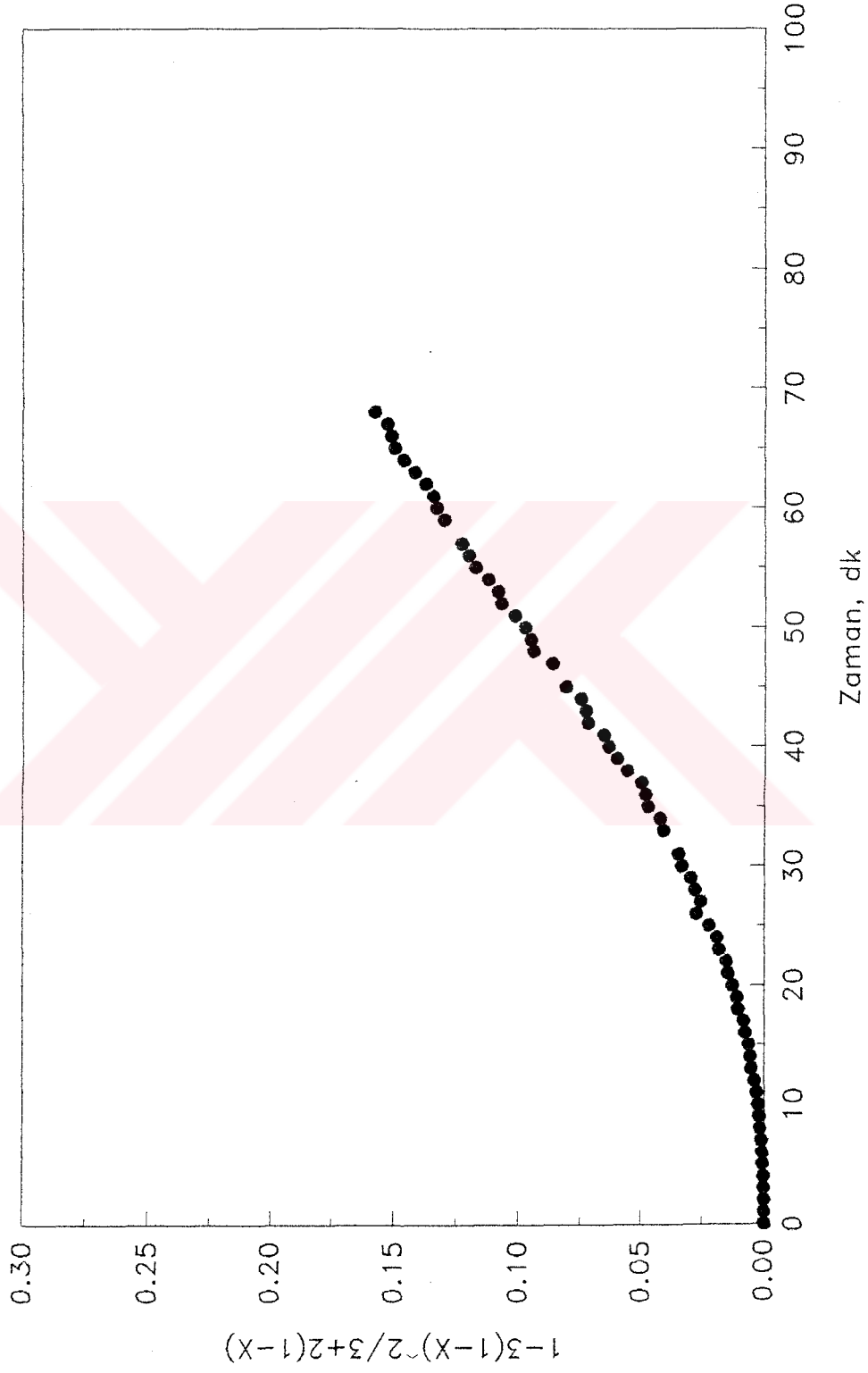
Sekil E9.27. Aktif Soda - SO<sub>2</sub> Reaksiyonunda Büzülen Çekirdek Modelinde Ürün Tabakası  
Difüzyon Direncinin Etkisi (Reaksiyon Sıcaklığı: 90°C)



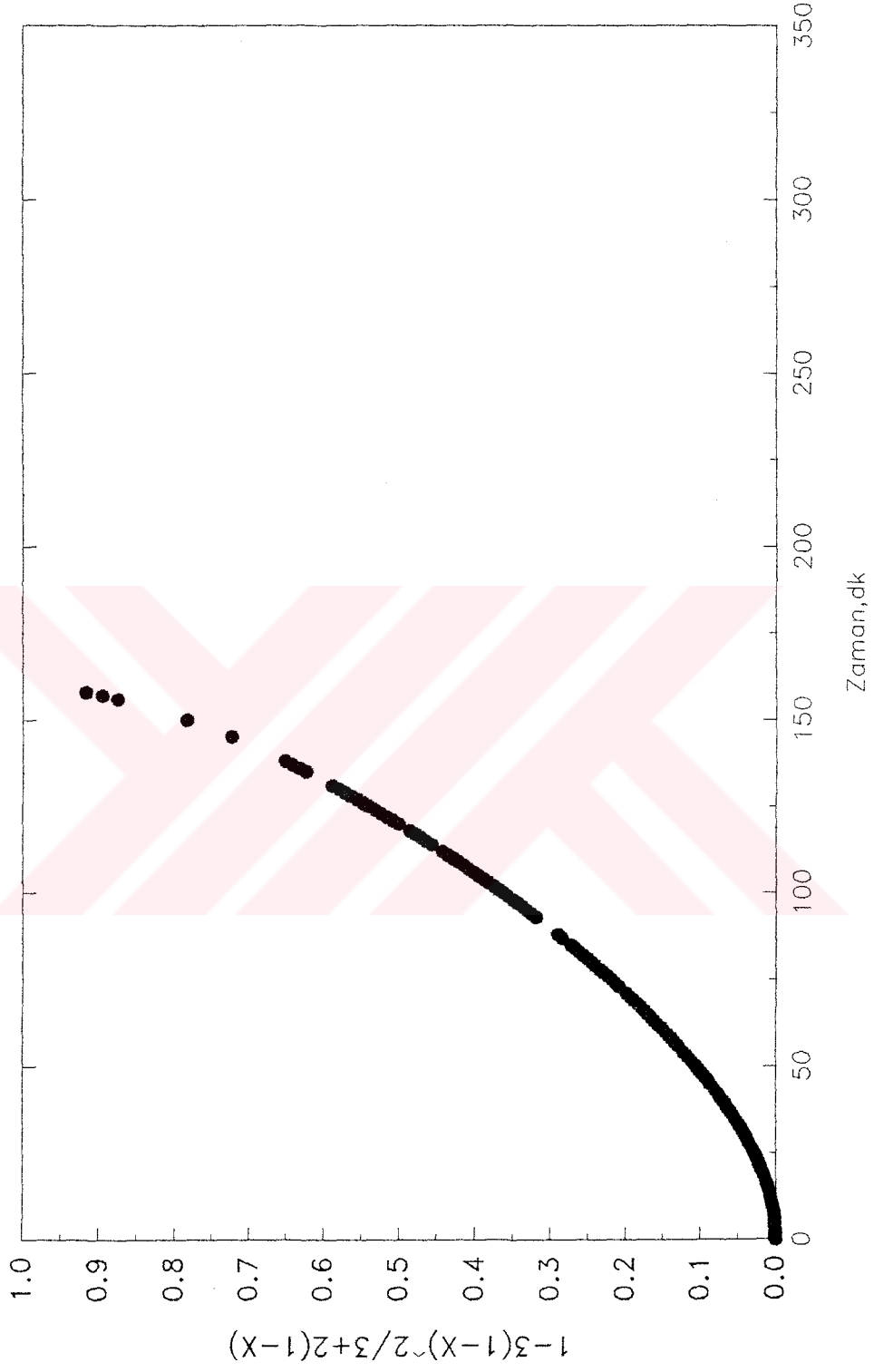
Sekil E9.28. Aktif Soda - SO<sub>2</sub> Reaksiyonunda Büzülen Çekirdek Modelinde Ürün Tabakası  
Difüzyon Direncinin Etkisi (Reaksiyon Sıcaklığı:120°C)



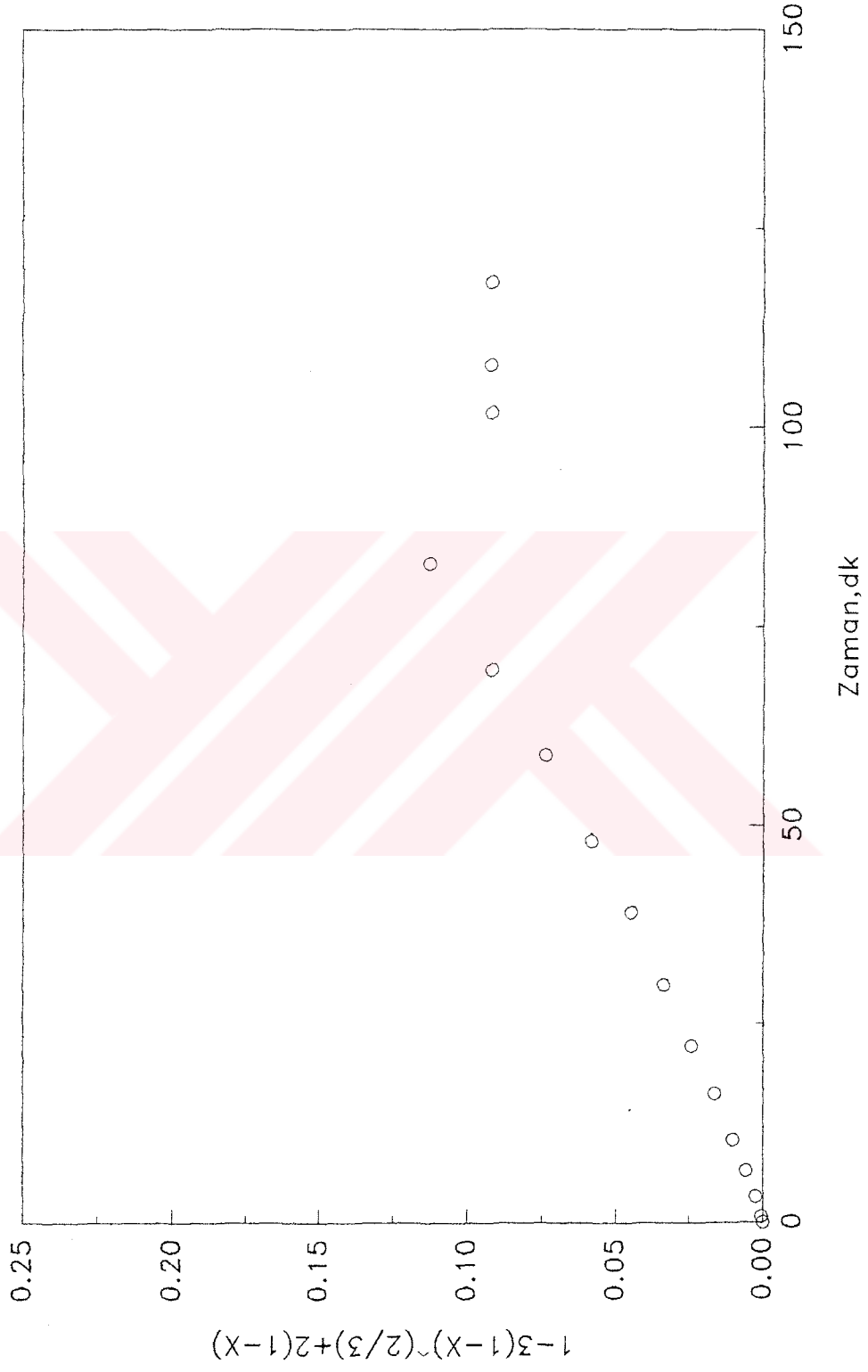
Sekil E9.29. Aktif Soda - SO<sub>2</sub> Reaksiyonunda Büzülen Çekirdek Modelinde Ürün Tabakası  
Difüzyon Direncinin Etkisi (Reaksiyon Sıcaklığı:150°C)



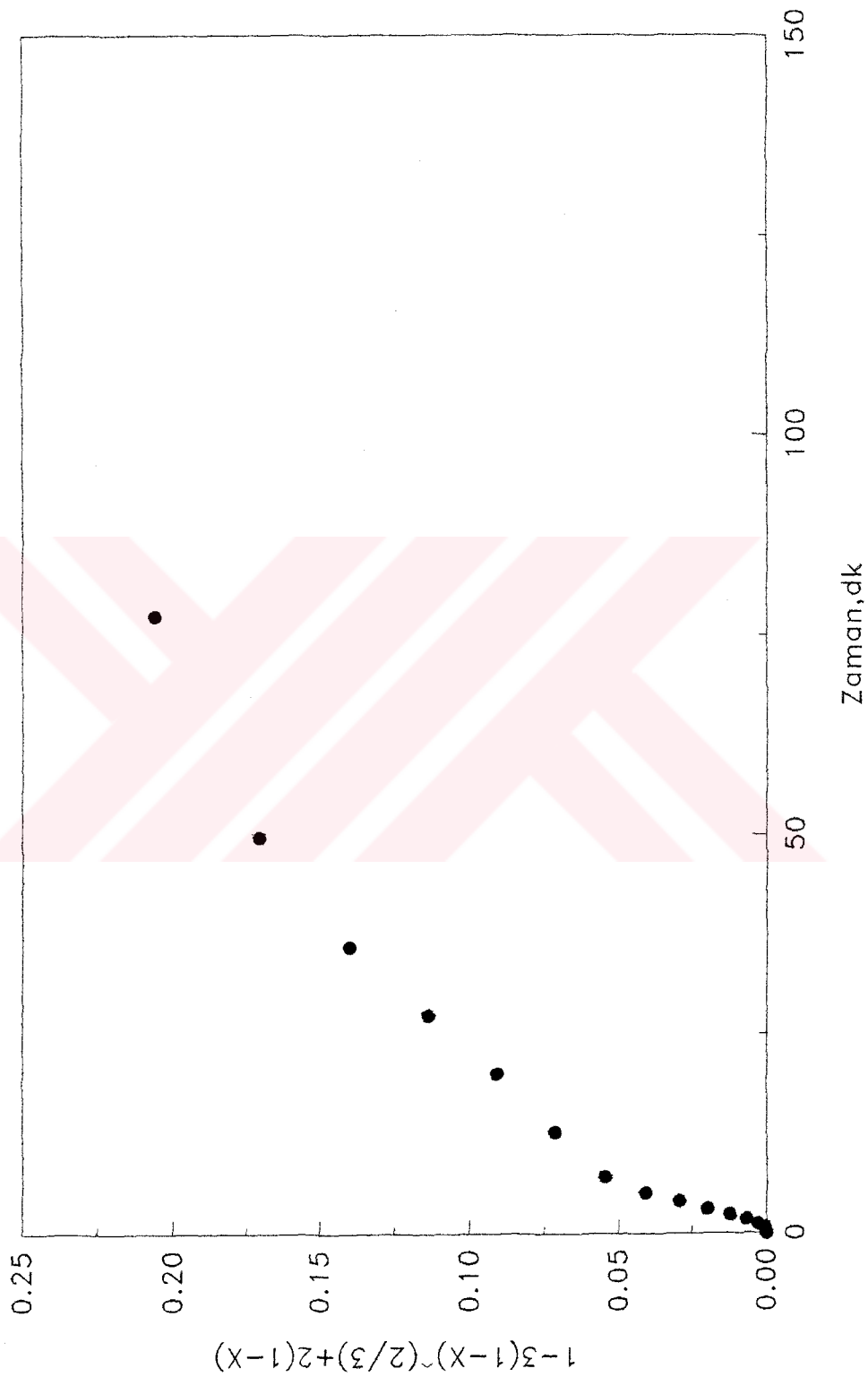
Sekil E9.30. Aktif Soda - SO<sub>2</sub> Reaksiyonunda Büzülen Çekirdek Modelinde Ürün Tabakası  
Difüzyon Direncinin Etkisi (Reaksiyon Sıcaklığı: 170°C)



Sekil E9.31. Aktif Trona - SO<sub>2</sub> Reaksiyonunda Büzülen Çekirdek Modelinde Ürün Tabakası  
Difüzyon Direncinin Etkisi (Reaksiyon Sıcaklığı: 220°C)



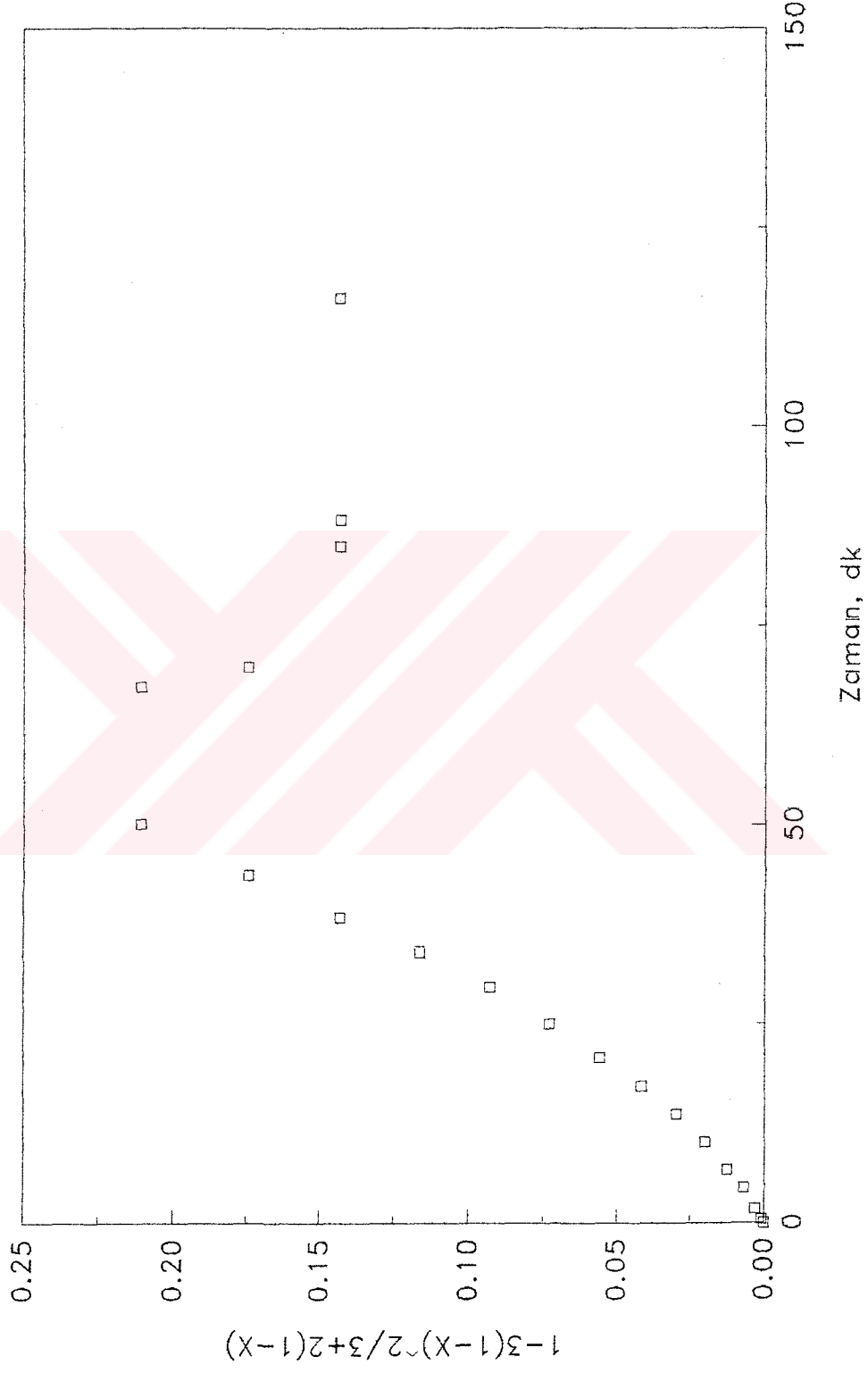
Sekil E9.32. Trona Çözeltisinden Elde Edilen Soda ile SO<sub>2</sub> Reaksiyonunda Büzülen Çekirdek Modelinde Ürün Tabakası Difüzyon Direncinin Etkisi (Aktivasyon Sıcaklığı:120°C, Reaksiyon Sıcaklığı:90°C)



Sekil E9.33. Trona çözeltilisinden elde edilen soda ile SO<sub>2</sub> reaksiyonunda büzülen

çekirdek modelinde ürün tabakası difüzyon direncinin etkisi (aktivasyon

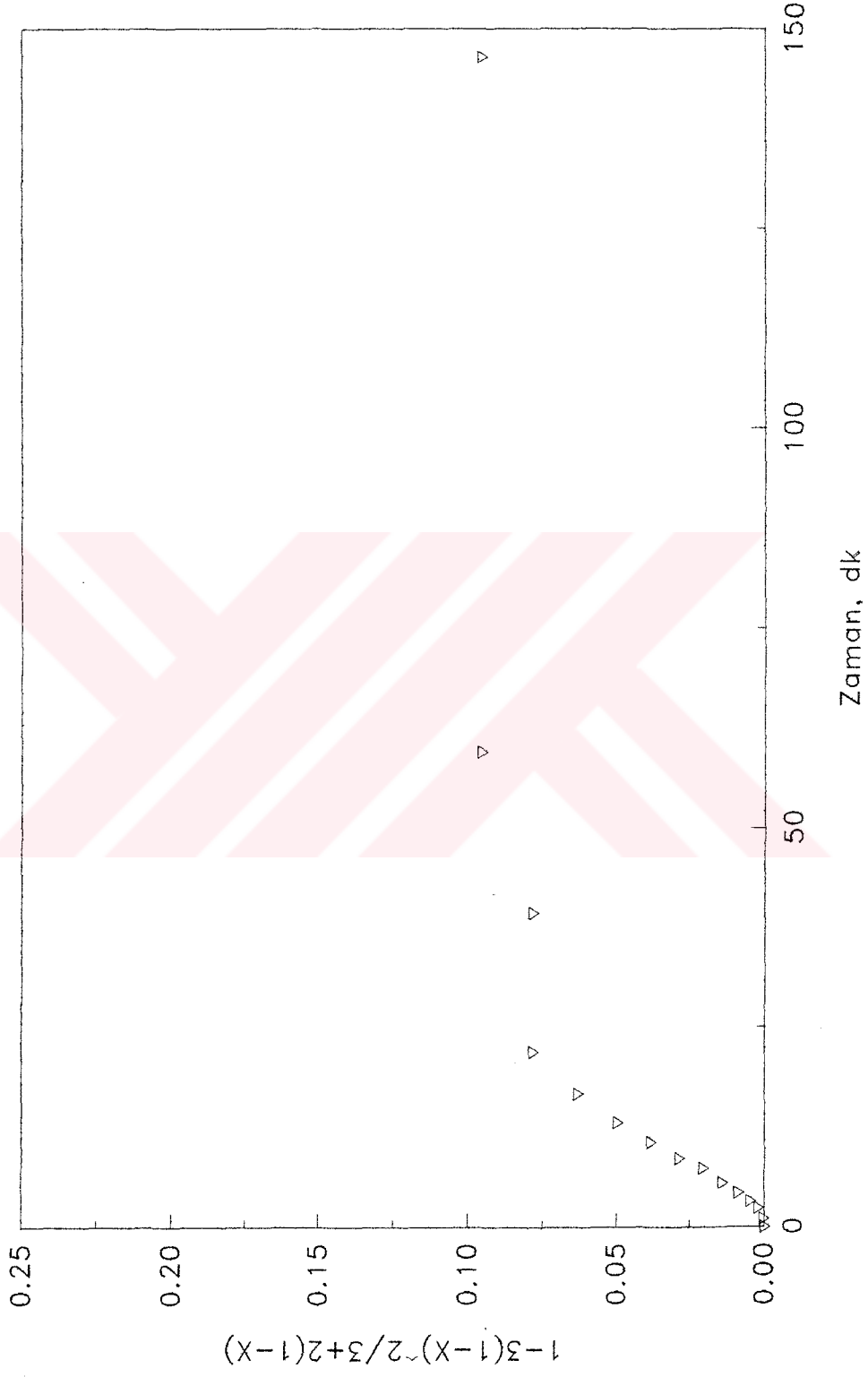
sıcaklığı:120°C, reaksiyon sıcaklığı:120°C)



Sekil E9.34. Trona Çözeltisinden Elde Edilen Soda İle SO<sub>2</sub> Reaksiyonunda Büzülen

Çekirdek Modelinde Ürün Tabakası Difüzyon Direncinin Etkisi (Aktivasyon

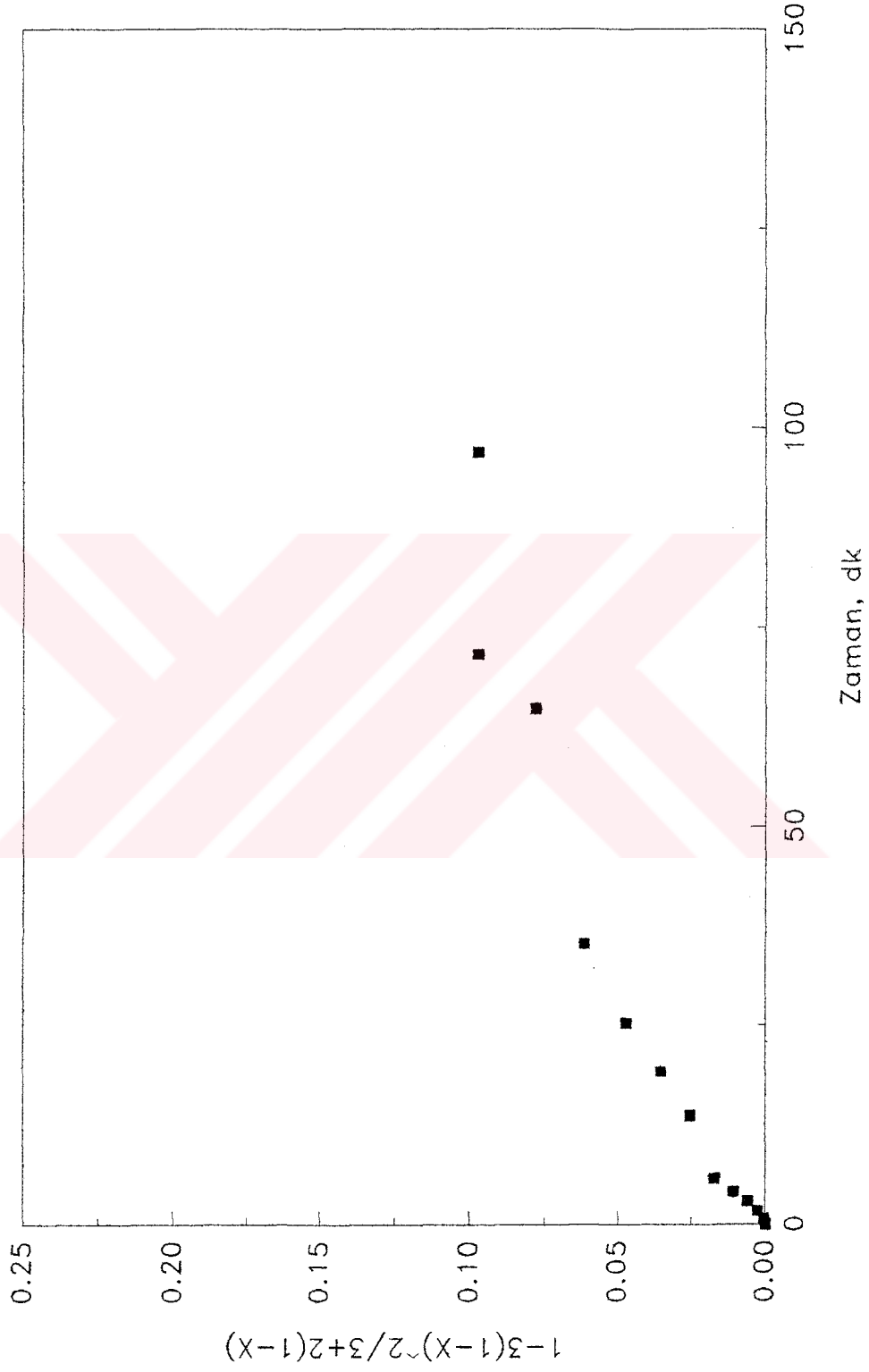
Sıcaklığı:150°C, Reaksiyon Sıcaklığı:90°C)



Sekil E9.35. Trona Çözeltisinden Elde Edilen Soda İle SO<sub>2</sub> Reaksiyonunda Büzülen

Çekirdek Modelinde Ürün Tabakası Difüzyon Direncinin Etkisi (Aktivasyon

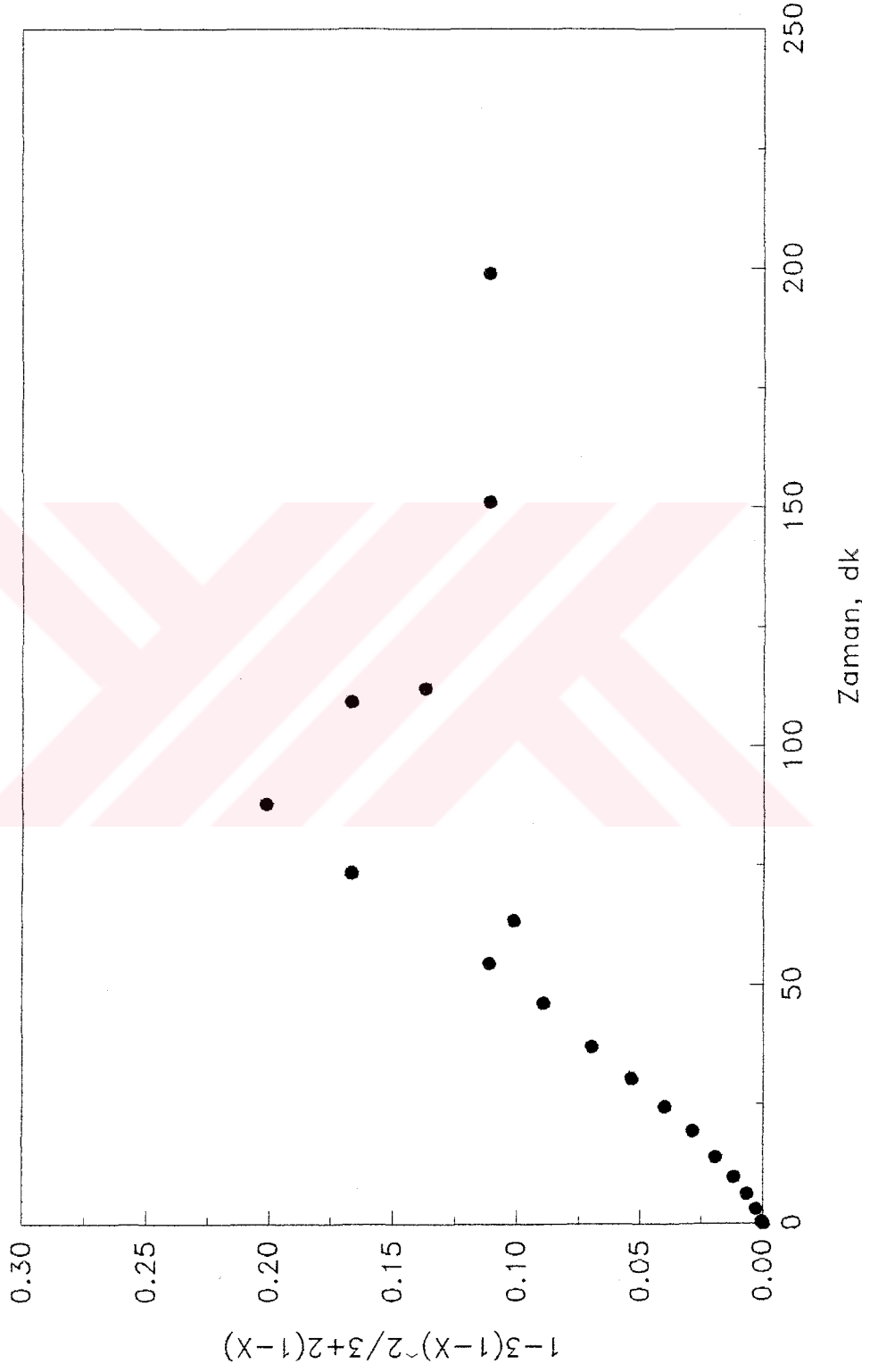
Sıcaklığı:150°C, Reaksiyon Sıcaklığı:100°C)



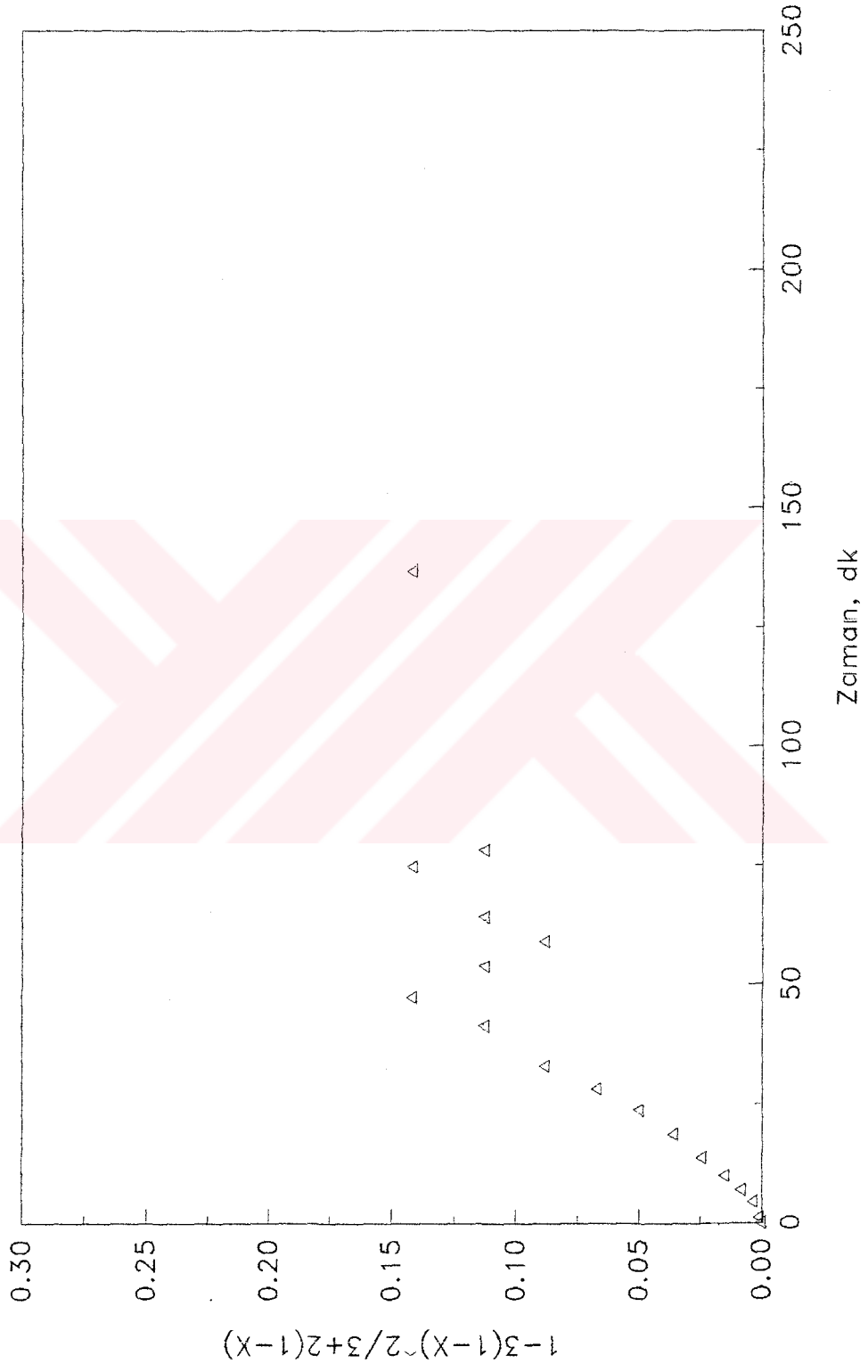
Sekil E9.36. Trona Çözeltilisinden Elde Edilen Soda İle SO<sub>2</sub> Reaksiyonunda Büzülen

Çekirdek Modelinde Ürün Tabakası Difüzyon Direncinin Etkisi (Aktivasyon

Sıcaklığı:150°C, Reaksiyon Sıcaklığı:120°C)



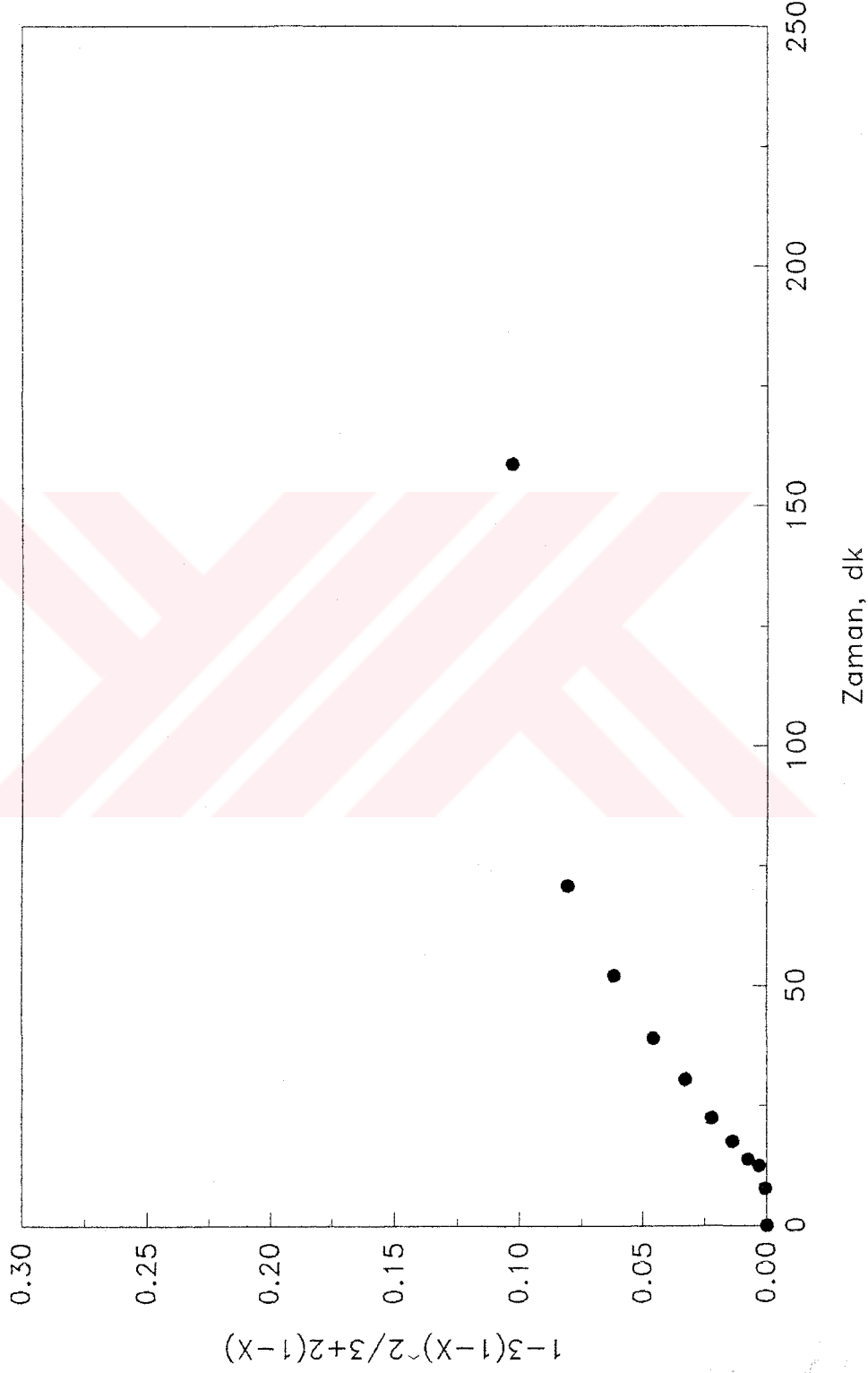
Sekil E9.37. Trona Çözeltisinden Elde Edilen Soda İle SO<sub>2</sub> Reaksiyonunda Büzülen Çekirdek Modelinde Ürün Tabakası Difüzyon Direncinin Etkisi (Aktivasyon Sıcaklığı:220°C, Reaksiyon Sıcaklığı:90°C)



Şekil E9.38. Trona Çözeltisinden Elde Edilen Soda İle SO<sub>2</sub> Reaksiyonunda Büzülen

Çekirdek Modelinde Ürün Tabakası Difüzyon Direncinin Etkisi (Aktivasyon

Sıcaklığı:220°C, Reaksiyon Sıcaklığı:100°C)



sekil E9.39. Trona Çözeltisinden Elde Edilen Soda ile SO<sub>2</sub> Reaksiyonunda Büzülen

Çekirdek Modelinde Ürün Tabakası Difüzyon Direncinin Etkisi (Aktivasyon

Sıcaklığı:220°C, Reaksiyon Sıcaklığı:150°C)