

**MARDİN-MAZIDAĞI FOSFAT KAYASI İLE BACA
GAZI DESÜLFÜRİZASYONUNDA ELDE EDİLEN
ÜRÜNÜN ZENGİNLEŞTİRİLMESİ VE SÜLFÜRİK
ASİTTE ÇÖZÜNÜRLÜĞÜNÜN İNCELENMESİ**

Melike SINIRKAYA

**DOKTORA TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

Doç. Dr. A. Kadir ÖZER

**2008
Her Hakkı Saklıdır**

**ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

**MARDİN-MAZIDAĞI FOSFAT KAYASI İLE BACA GAZI
DESÜLFÜRİZASYONUNDA ELDE EDİLEN ÜRÜNÜN
ZENGİNLEŞTİRİLMESİ VE SÜLFÜRİK ASİTTE
ÇÖZÜNÜRLÜĞÜNÜN İNCELENMESİ**

Melike SINIRKAYA

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ERZURUM

2008

Her hakkı saklıdır

Doç. Dr. A. Kadir ÖZER'in danışmanlığında, **Melike SINIRKAYA** tarafından hazırlanan bu çalışma 26/06/2008 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan	: Prof. Dr. Mahmut BAYRAMOĞLU	İmza : 
Üye	: Prof. Dr. M. Sakin GULABOĞLU	İmza : 
Üye	: Doç. Dr. Kenan YAKUT	İmza : 
Üye	: Doç. Dr. A. Kadir ÖZER	İmza : 
Üye	: Doç. Dr. Taner Tekin	İmza : 

Yukarıdaki sonucu onaylarım

(İmza)

Prof. Dr. Mehmet ERTUĞRUL

Enstitü Müdürü

ÖZET

Doktora Tezi

MARDİN-MAZIDAĞI FOSFAT KAYASI İLE BACA GAZI DESÜLFÜRİZASYONUNDA ELDE EDİLEN ÜRÜNÜN ZENGİNLEŞTİRİLMESİ VE SÜLFÜRİK ASİTTE ÇÖZÜNÜRLÜĞÜNÜN İNCELENMESİ

Melike SINIRKAYA

Atatürk Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Danışman: Doç.Dr. A. Kadir ÖZER

Bu çalışmada, Mardin-Mazıdağı fosfat kayasının akışkan yatakta baca gazı bileşimine benzer model bir gaz karışımı (%0-20 CO₂, %0,3 SO₂, %4 O₂ ve geri kalanı N₂) ile eş zamanlı kalsinasyon ve sülfatlanma üzerine sıcaklık, CO₂ konsantrasyonu ve tane boyutunun etkisi incelendi. Sıcaklığın artışı ile hem kalsinasyon hem de sülfatlanmada artış gözlemlendi. CO₂ konsantrasyonunun artışı ile kalsinasyonda azalma görülmesine rağmen sülfatlanmada artmalar meydana geldi. Daha sonra fosfat kayasının P₂O₅'ce zenginleştirilmesi akışkan yatakta sülfatlanma sonrası kül fırınında tam kalsine edilen ve sülfatlanma sonrası serbest CaO'ın su içerisinde Ca(OH)₂ olarak uzaklaştırılması ile elde edilen örneklerde incelendi. Ham fosfat kayasında %23,27 olan P₂O₅ bu işlemler sonucunda %35'e kadar zenginleştirildi. Son aşamada ise ham ve sülfatlanmış örneklerin H₂SO₄'de çözünürlüğü üzerine sıcaklık ve H₂SO₄ konsantrasyonunun etkisi incelendi. Sonuçta, her iki parametrenin artışı ile çözünmenin arttığı gözlemlendi. Ham fosfat kayasının çözünmesi esnasında belirli bir süreden sonra reaksiyonun durduğu görülmektedir. Fakat sülfatlı örneklerin çözünmesinde reaksiyon hızlarının başlangıçta ham örneğe göre daha yavaş olmasına rağmen ilerleyen sürelerde reaksiyonun devam ettiği tespit edildi.

2008, 107 Sayfa

Anahtar Kelimeler: Fosfat kayası, Kalsinasyon, Desülfürizasyon, Zenginleştirme, Çözünme

ABSTRACT

Ph. D. Thesis

THE UPGRADING OF THE PRODUCT THAT WAS OBTAINED BY THE DESULFURIZATION OF MARDIN-MAZIDAĞI PHOSPHATE ROCK WITH FLUE GAS AND THE INVESTIGATION OF ITS RESOLUTION IN H₂SO₄ SOLUTIONS

Melike SINIRKAYA

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

Supervisor: Doc.Dr. A. Kadir OZER

In this study, the effects of temperature, CO₂ concentration and particle size on simultaneous calcination and sulfation of Mardin-Mazıdağı phosphate rock in fluidized bed reactor using a reaction gas similar to the flue gas composition which contained (0-20%CO₂, 0,3%SO₂, 4%O₂ ve balance N₂) were examined. It was observed that both the calcination and sulfation conversion increased with increasing temperature. Although the calcination rate decreased with increasing CO₂ concentration, sulfation rate increased. After that , the thermal upgrading of Mazıdağı (Turkey) phosphate rock from the point of P₂O₅ were investigated in samples, which were obtained by being sulfated in fluidized bed, by being completely calcined in ash- furnace after the sulfation, and by removing free CaO as Ca(OH)₂ in water after sulfating. As a result of these procedures, P₂O₅ that could be 23,27%in raw ore could be enriched up to level of 35%. And in the last stage, the effects of the temperature and sulfuric acid concentration on the dissolution of the samples in sulfuric acid solution were examined. In conclusion, It was observed that the dissolution increased with the increase in both of the parameters. It was determined that the reaction finished after a time during the dissolution of the raw phosphate rock but the reaction continued as the time passed although the reaction rates were slower in the dissolution of the sulfated samples than those of the raw samples at the beginning.

2008, 107 pages

Keywords: Phosphate rock, Calcination, Desulfurization, Enrichment, Upgrading, Dissolution

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım esnasında yardımını esirgemeyen tez yöneticim Sayın Doç. Dr. A. Kadir ÖZER'e, tez çalışmalarım boyunca yardımlarından dolayı Sayın Prof. Dr. M. Şahin GÜLABOĞLU'na ve Karadeniz Teknik Üniversitesi Jeoloji Mühendisliği Bölümü öğretim üyesi Sayın Yrd. Doç. Dr. Ali VAN'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Kimya Mühendisliği Bölümü çalışanlarına ve çalışma arkadaşlarıma da yardımlarından dolayı teşekkür ederim.

Melike SINIRKAYA

Haziran 2008

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ.....	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ	20
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	28
3.1. Materyallerin Temini ve Hazırlanması.....	28
3.2. Deney Düzenegi	31
3.3. Kimyasal Analizler	34
3.3.1. Kalsinasyon oranının belirlenmesi	34
3.3.2. Sülfat analizi	34
3.3.3. Fosfat cevherinin kimyasal analizi	34
3.3.3.a. Fosfat Cevherinin Çözünmesi	34
3.3.3.b. Fosfat Cevherinde S_iO_2 Tayini	35
3.3.3.c. Fosfat Cevherinde P_2O_5 Tayini.....	35
3.3.3.d. Fosfat Cevherinde Flor Tayini	36
3.3.3.e. Fosfat Cevherinde Fe_2O_3 Tayini.....	37
3.3.3.f. Fosfat Cevherinde Al_2O_3 Tayini	37
3.3.3.g. Fosfat Cevherinde Kalsiyum Oksit ve Magnezyum Oksit Tayini	38
3.3.3.h. Fosfat Cevherinde CO_2 Tayini	38
3.3.3.i. Fosfat Cevherinde Kızdırma Kaybı.....	39
3.4. Yapı Analizleri	40
3.4.1. X-Işını Toz Kırınım Yöntemi.....	40
3.4.2 SEM Analizi	41
3.4.3. Termogravimetrik İnceleme	41

4. ARAŞTIRMA BULGULARI	42
4.1. Kalsinasyon	42
4.1.1. Hava Ortamında Kalsinasyon.....	42
4.1.2. Kalsinasyon Üzerine CO ₂ 'in Etkisi	43
4.1.3. Kalsinasyon ve Sülfatlama Üzerine Değişik Parametrelerin Etkisi	45
4.1.3.a. Desülfürizasyon Esnasında Kalsinasyon ve Sülfatlama Üzerine Sıcaklığın Etkisi.....	45
4.1.3.b. Desülfürizasyon Esnasında Kalsinasyon ve Sülfatlama Üzerine CO ₂ Konsantrasyonunun Etkisi.....	50
4.1.3.c. Tane Boyutunun Eş Zamanlı Kalsinasyon ve Sülfatlama Üzerine Etkisi	57
4.2. Baca Gazı Ortamında Sülfatlanan Fosfat Cevherinin Zenginleştirilmesi	60
4.3. Ham Cevherin ve Baca Gazı Desülfürizasyonu Sonunda Sülfatlanan Örneklerin H ₂ SO ₄ 'deki Çözünürlüğü.....	70
4.3.1. Ham Cevherin H ₂ SO ₄ 'de Çözünürlüğü Üzerine Sıcaklık ve Konsantrasyonun Etkisi	70
4.3.2. Baca Gazı Desülfürizasyonu Esnasında Sülfatlanan Örneklerin H ₂ SO ₄ 'deki Çözünürlüğü Üzerine Sıcaklığın ve H ₂ SO ₄ Konsantrasyonunun Etkisi	73
4.3.3. Baca Gazı Ortamında Sülfatlanan Örneklerin Öğütülerek Elenmesinden Sonra H ₂ SO ₄ ile Reaksiyonu	81
5. TARTIŞMA ve SONUÇ.....	86
5.1. Cevherin Kimyasal Yapısal Karakterizasyonu.....	86
5.2. Kalsinasyon Üzerine Sıcaklık ve CO ₂ Konsantrasyonunun Etkisi.....	87
5.3. Kalsinasyon ve Sülfatlama Üzerine Sıcaklığın Etkisi.....	88
5.4. Kalsinasyon ve Sülfatlama Üzerine CO ₂ Konsantrasyonunun Etkisi.	89
5.5. Kalsinasyon ve Sülfatlama Üzerine Tane Boyutunun Etkisi	90
5.6. Baca Gazı Ortamında Sülfatlanan Fosfat Kayasının P ₂ O ₅ 'ce Zenginleşmesi	91
5.7. Ham ve Sülfatlanmış Fosfat Kayasının H ₂ SO ₄ 'de Çözünürlüğünün İncelenmesi.....	93
5.7. a) Ham Fosfat Kayasının H ₂ SO ₄ 'de Çözünürlüğü Üzerine Sıcaklık ve Asit Konsantrasyonunun Etkisi.....	94
5.7. b) 4 Dakika Sülfatlanan Örneğin H ₂ SO ₄ 'de Çözünürlüğü Üzerine Sıcaklık ve Asit Konsantrasyonunun Etkisi	94

5.7. c) 15 Dakika Sülfatlanın ve Hidratlanan Örneğın H_2SO_4 'de Çözünürlüğü	
Üzerine Sıcaklık ve Asit Konsantrasyonunun Etkisi	95
5.7. d) 4 ve 15 Dakika Sülfatlanın ve Hidratlanan Örneklerin 125 μm 'nin Altına	
Öğütölmesinden Sonra H_2SO_4 'de Çözünürlüğü Üzerine Sıcaklık ve Asit	
Konsantrasyonunun Etkisi	96
KAYNAKLAR	98
EKLER	102
EK-1	102
EK-2	103
EK-3	104
EK-4	105
EK-5	106
EK-6	107
ÖZGEÇMİŞ	108

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 3.1. Fosfat Kayasının TG Analiz Sonucu	29
Şekil 3.2. Fosfat Kayasının X-Işını Toz Kırınım Spektrumu	29
Şekil 3.3.a) Ham Fosfat Kayasının Taramalı Elektron Mikroskobu Görüntüsü.....	30
Şekil 3.3.b) Ham Fosfat Kayasının Bir Başka Yönden Taramalı Elektron Mikroskobu Görüntüsü	30
Şekil 3.4. Desülfürizasyon ve Kalsinasyon İşlemlerinin Yapıldığı Deney Düzenegi	31
Şekil 3.5. Isıtma Ceketli Kesikli Reaktör	33
Şekil 4.1. Kalsinasyon Üzerine Sıcaklık ve Zamanın Etkisi	43
Şekil 4.2. 850°C’de Kalsinasyon Üzerine CO ₂ ve Zamanın Etkisi	44
Şekil 4.3. Desülfürizasyon Esnasında Kalsinasyon Dönüşümleri Üzerine Sıcaklığın Etkisi.....	46
Şekil 4.4. Desülfürizasyon Esnasında Sülfatlama Dönüşümleri Üzerine Sıcaklığın Etkisi.....	47
Şekil 4.5. 850°C’de 4 Dakika Akışkan Yatakta Sülfatlanmış Fosfat Kayasının X-Işını Toz Kırınımı Spektrumu	48
Şekil 4.6. 850°C’de 30 Dakika Akışkan Yatakta Sülfatlanmış Fosfat Kayasının X-Işını Toz Kırınımı Spektrumu	48
Şekil 4.7. 850°C’de 4 Dakika Sülfatlanmış Fosfat Kayasının Taramalı Elektron Mikroskobu Görüntüsü	49
Şekil 4.8. 850°C’de 15 Dakika Sülfatlanmış Fosfat Kayasının Taramalı Elektron Mikroskobu Görüntüsü	49
Şekil 4.9. 800°C’de Desülfürizasyon Esnasında Kalsinasyon Dönüşümleri Üzerine CO ₂ Konsantrasyonunun Etkisi.....	51
Şekil 4.10. 825°C’de Desülfürizasyon Esnasında Kalsinasyon Dönüşümleri Üzerine CO ₂ Konsantrasyonunun Etkisi	52
Şekil 4.11. 850°C’de Desülfürizasyon Esnasında Kalsinasyon Dönüşümleri Üzerine CO ₂ Konsantrasyonunun Etkisi.....	53

Şekil 4.12. 800°C’de Desülfürizasyon Esnasında Sülfatlama Dönüşümleri Üzerine CO ₂ Konsantrasyonunun Etkisi	54
Şekil 4.13. 825°C’de Desülfürizasyon Esnasında Sülfatlama Dönüşümleri Üzerine CO ₂ Konsantrasyonunun Etkisi	55
Şekil 4.14. 850°C’de Desülfürizasyon Esnasında Sülfatlama Dönüşümleri Üzerine CO ₂ Konsantrasyonunun Etkisi	56
Şekil 4.15. Desülfürizasyon Esnasında Kalsinasyon Dönüşümleri Üzerine Tane Boyutunun Etkisi	58
Şekil 4.16. Desülfürizasyon Esnasında Sülfatlama Dönüşümleri Üzerine Tane Boyutunun Etkisi	59
Şekil 4.17. Akışkan Yataktan Doğrudan Alınan Fosfat Cevherinin %P ₂ O ₅ Değerleri Üzerine Sıcaklığın Etkisi.....	61
Şekil 4.18. Akışkan Yatakta Sülfatlanan Fosfat Cevherinin 900°C’de 2 saat Kalsine Edilmesi ile Elde Edilen %P ₂ O ₅ Değerleri Üzerine Sıcaklığın Etkisi	62
Şekil 4.19. 850°C’de 4 dakika Akışkan Yatakta Sülfatlandıktan Sonra 900°C’de 2 Saat Kalsine Edilmiş Fosfat Kayasının X-Işını Toz Kırınımı Spektrumu	63
Şekil 4.20. 850°C’de 30 Dakika Akışkan Yatakta Sülfatlandıktan Sonra 900°C’de 2 Saat Kalsine Edilmiş Fosfat Kayasının X-Işını Toz Kırınımı Spektrumu	63
Şekil 4.21. Akışkan Yataktan Doğrudan Alınan Örneklerin Hidratlanması Sonucunda Elde Edilen %P ₂ O ₅ Değerleri Üzerine Sıcaklığın Etkisi.....	64
Şekil 4.22. 850°C’de 4 Dakika Akışkan Yatakta Sülfatlandıktan Sonra Hidratlanmış Fosfat Kayasının X-Işını Toz Kırınımı Spektrumu	65
Şekil 4.23. 850°C’de 30 Dakika Akışkan Yatakta Sülfatlandıktan Sonra Hidratlanmış Fosfat Kayasının X-Işını Toz Kırınımı Spektrumu	66
Şekil 4.24. Akışkan Yatakta Sülfatlanan Fosfat Cevherinin %P ₂ O ₅ Değerleri Üzerine Tane Boyutunun Etkisi.....	67
Şekil 4.25. Akışkan Yatakta Sülfatlanan ve 900°C’de 2 Saat Kalsine Edilen Fosfat Cevherinin %P ₂ O ₅ Değerleri Üzerine Tane Boyutunun Etkisi	68

Şekil 4.26. Akışkan Yataktan Doğrudan Alınan Örneklerin Hidratlanması Sonucunda Elde Edilen %P ₂ O ₅ Değerleri Üzerine Tane Boyutunun Etkisi	69
Şekil 4.27. Ham Cevherin %80 H ₂ SO ₄ 'de Çözünürlüğü Üzerine Sıcaklığın Etkisi.....	71
Şekil 4.28. Ham Cevherin 70°C'de Çözünürlüğü Üzerine Asit Konsantrasyonunun Etkisi.....	72
Şekil 4.29. 850°C'de 4 Dakika Baca Gazı Desülfürizasyonundan Sonra Hidratlanmış Örneklerin %80 H ₂ SO ₄ 'de Çözünürlüğü Üzerine Sıcaklığın Etkisi.....	75
Şekil 4.30. 850°C'de 4 Dakika Baca Gazı Desülfürizasyonundan Sonra Hidratlanmış Örneklerin 70°C'de Çözünürlüğü Üzerine Asit Konsantrasyonunun Etkisi.....	76
Şekil 4.31. 850°C'de 4 dakika Sülfatlanmış Örneğin 70°C'de %60 H ₂ SO ₄ Ortamında On Dakika Çözünmesinden Sonra Kalan Kalıntının X-ışını Toz Kırınımı Spektrumu	77
Şekil 4.32. 850°C'de 15 Dakika Baca Gazı Desülfürizasyonundan Sonra Hidratlanmış Örneklerin %80 H ₂ SO ₄ 'de Çözünürlüğü Üzerine Sıcaklığın Etkisi.....	78
Şekil 4.33. 850°C'de 15 Dakika Baca Gazı Desülfürizasyonundan Sonra Hidratlanmış Örneklerin 70°C'de Çözünürlüğü Üzerine Asit Konsantrasyonunun Etkisi.....	79
Şekil 4.34. 850°C'de 15 dakika Sülfatlanmış Örneğin 70°C'de %60 H ₂ SO ₄ Ortamında On Dakika Çözünmesinden Sonra Kalan Kalıntının X-ışını Toz Kırınımı Spektrumu	80
Şekil 4.35. 15 dakika Sülfatlanmış Örneğin 70°C'de %60 H ₂ SO ₄ Ortamında On Dakika Çözünmesinden Sonra Kalan Kalıntının Taramalı Elektron Mikroskobu Görüntüsü.....	80
Şekil 4.36. 850°C'de 4 Dakika Baca Gazı Desülfürizasyonundan Sonra Hidratlanmış ve Öğütülmüş Örneklerin %80 H ₂ SO ₄ 'de Çözünürlüğü Üzerine Sıcaklığın Etkisi.....	82

Şekil 4.37. 850°C’de 4 Dakika Baca Gazı Desülfürizasyonundan Sonra Hidratlanmış ve Öğütülmüş Örneklerin 70°C’de Çözünürlüğü Üzerine Asit Konsantrasyonunun Etkisi.....	83
Şekil 4.38. 850°C’de 15 Dakika Baca Gazı Desülfürizasyonundan Sonra Hidratlanmış ve Öğütülmüş Örneklerin %80 H ₂ SO ₄ ’de Çözünürlüğü Üzerine Sıcaklığın Etkisi.....	84
Şekil 4.39. 850°C’de 15 Dakika Baca Gazı Desülfürizasyonundan Sonra Hidratlanmış ve Öğütülmüş Örneklerin 70°C’de Çözünürlüğü Üzerine Asit Konsantrasyonunun Etkisi	85

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1.	Önemli Fosfat Minareleri	13
Çizelge 1.2.	Dünya Fosfat Rezervleri	14
Çizelge 1.3.	Türkiye Fosfat Yatakları Rezervleri.....	16
Çizelge 3.1.	Fosfat Kayasının Tane Boyutlarına Göre Kimyasal Analizi.....	28
Çizelge 4.1.	Kalsinasyon Üzerine Sıcaklık ve Zamanın Etkisi ile İlgili Veriler.....	42
Çizelge 4.2.	Kalsinasyon Üzerine CO ₂ Konsantrasyonunun Etkisi ile İlgili Veriler ..	44
Çizelge 4.3.	Desülfürizasyon Esnasında Kalsinasyon Dönüşümleri Üzerine Sıcaklığın Etkisi ile İlgili Veriler	46
Çizelge 4.4.	Desülfürizasyon Esnasında Sülfatlama Dönüşümleri Üzerine Sıcaklığın Etkisi ile İlgili Veriler	47
Çizelge 4.5.	800°C’de Desülfürizasyon Esnasında Kalsinasyon Dönüşümleri Üzerine CO ₂ Konsantrasyonunun Etkisi ile İlgili Veriler.....	51
Çizelge 4.6.	825°C’de Desülfürizasyon Esnasında Kalsinasyon Dönüşümleri Üzerine CO ₂ Konsantrasyonunun Etkisi ile İlgili Veriler.....	52
Çizelge 4.7.	850°C’de Desülfürizasyon Esnasında Kalsinasyon Dönüşümleri Üzerine CO ₂ Konsantrasyonunun Etkisi ile İlgili Veriler.....	53
Çizelge 4.8.	800°C’de Desülfürizasyon Esnasında Sülfatlama Dönüşümleri Üzerine CO ₂ Konsantrasyonunun Etkisi ile İlgili Veriler.....	54
Çizelge 4.9.	825°C’de Desülfürizasyon Esnasında Sülfatlama Dönüşümleri Üzerine CO ₂ Konsantrasyonunun Etkisi ile İlgili Veriler.....	55
Çizelge 4.10.	850°C’de Desülfürizasyon Esnasında Sülfatlama Dönüşümleri Üzerine CO ₂ Konsantrasyonunun Etkisi ile İlgili Veriler.....	56
Çizelge 4.11.	Desülfürizasyon Esnasında Kalsinasyon Dönüşümleri Üzerine Tane Boyutunun Etkisi ile İlgili Veriler.....	58
Çizelge 4.12.	Desülfürizasyon Esnasında Sülfatlama Dönüşümleri Üzerine Tane Boyutunun Etkisi ile İlgili Veriler.....	59

Çizelge 4.13. Akışkan Yataktan Doğrudan Alınan Fosfat Cevherinin %P ₂ O ₅ Değerleri Üzerine Sıcaklığın Etkisi ile İlgili Veriler	61
Çizelge 4.14. Akışkan Yatakta Sülfatlanan Fosfat Cevherinin 900°C'de 2 Saat Kalsine Edilmesi ile Elde Edilen %P ₂ O ₅ Değerleri Üzerine Sıcaklığın Etkisi ile İlgili Veriler	62
Çizelge 4.15. Akışkan Yataktan Doğrudan Alınan Örneklerin Hidratlanması Sonucunda Elde Edilen %P ₂ O ₅ Değerleri Üzerine Sıcaklığın Etkisi ile İlgili Veriler	64
Çizelge 4.16. Akışkan Yatakta Sülfatlanan Fosfat Cevherinin %P ₂ O ₅ Değerleri Üzerine Tane Boyutunun Etkisi ile İlgili Veriler	66
Çizelge 4.17. Akışkan Yatakta Sülfatlanan ve 900°C'de 2 Saat Kalsine Edilen Fosfat Cevherinin %P ₂ O ₅ Değerleri Üzerine Tane Boyutunun Etkisi ile İlgili Veriler	67
Çizelge 4.18. Akışkan Yataktan Doğrudan Alınan Örneklerin Hidratlanması Sonucunda Elde Edilen %P ₂ O ₅ Değerleri Üzerine Tane Boyutunun Etkisi ile İlgili Veriler.....	68
Çizelge 4.19. Ham Cevherin H ₂ SO ₄ 'de Çözünürlüğü Üzerine Sıcaklığın Etkisi ile İlgili Veriler	70
Çizelge 4.20. Ham Cevherin H ₂ SO ₄ 'de Çözünürlüğü Üzerine Asit Konsantrasyonunun Etkisi ile İlgili Veriler.....	72
Çizelge 4.21. 850°C'de 4 Dakika Baca Gazı Desülfürizasyonundan Sonra Hidratlanmış Örneklerin H ₂ SO ₄ 'de Çözünürlüğü Üzerine Sıcaklığın Etkisi ile İlgili Veriler	74
Çizelge 4.22. 850°C'de 4 Dakika Baca Gazı Desülfürizasyonundan Sonra Hidratlanmış Örneklerin H ₂ SO ₄ 'de Çözünürlüğü Üzerine Asit Konsantrasyonunun Etkisi ile İlgili Veriler	75
Çizelge 4.23. 850°C'de 15 Dakika Baca Gazı Desülfürizasyonundan Sonra Hidratlanmış Örneklerin H ₂ SO ₄ 'de Çözünürlüğü Üzerine Sıcaklığın Etkisi ile İlgili Veriler	77

Çizelge 4.24. 850°C’de 15 Dakika Baca Gazı Desülfürizasyonundan Sonra Hidratlanmış Örneklerin H ₂ SO ₄ ’de Çözünürlüğü Üzerine Asit Konsantrasyonunun Etkisi ile İlgili Veriler	78
Çizelge 4.25. 850°C’de 4 Dakika Baca Gazı Desülfürizasyonundan Sonra Hidratlanmış ve Öğütülmüş Örneklerin H ₂ SO ₄ ’de Çözünürlüğü Üzerine Sıcaklığın Etkisi ile İlgili Veriler	81
Çizelge 4.26. 850°C’de 4 Dakika Baca Gazı Desülfürizasyonundan Sonra Hidratlanmış ve Öğütülmüş Örneklerin H ₂ SO ₄ ’de Çözünürlüğü Üzerine Asit Konsantrasyonunun Etkisi ile İlgili Veriler	82
Çizelge 4.27. 850°C’de 15 Dakika Baca Gazı Desülfürizasyonundan Sonra Hidratlanmış ve Öğütülmüş Örneklerin H ₂ SO ₄ ’de Çözünürlüğü Üzerine Sıcaklığın Etkisi ile İlgili Veriler.....	83
Çizelge 4.28. 850°C’de 15 Dakika Baca Gazı Desülfürizasyonundan Sonra Hidratlanmış ve Öğütülmüş Örneklerin H ₂ SO ₄ ’de Çözünürlüğü Üzerine Asit Konsantrasyonunun Etkisi ile İlgili Veriler	84

1. GİRİŞ

Dünya nüfusu ve yaşam standardının artmasından dolayı enerji tüketimi de büyük ölçüde artmaktadır. Bu enerjinin büyük bir kısmı kömür, petrol ve doğal gaz gibi fosil kökenli yakıtlardan sağlanmaktadır. Bilindiği gibi fosil yakıtlardan enerji üreten santraller çevreyi iki yönde olumsuz olarak etkilemektedir. Bir taraftan karbondioksit, kükürtdioksit, azot oksitler gibi atık gazlar, yanmayan kömür parçacıkları, uçucu küller, cüruf gibi katı atıklarla çevreyi kirletirler diğer taraftan ise çevreye verilen atık ısı ile çevreyi olumsuz etkilerler. Kömürün kalitesi dikkate alındığında dünyada atmosfere atılan CO₂ miktarı 60 milyar ton ile 72 milyar ton arasında değişmektedir.

Kömürlerin yapısında bulunan ve çevre kirliliğine sebep olan en önemli bileşen olan kükürt türleri (organik ve piritik kükürt) kömürün yanması esnasında kükürtün oksitlerine (SO₂ ve SO₃) dönüşerek atmosfere yayılır. SO₂ ve SO₃ gazlarının her ikisine birden SO_x gazları adı verilmektedir. Havada bulunan tozlar ve içerdikleri metal oksitleri, azot oksitleri ve güneş ışınları SO₂'in SO₃'e dönüşümünde katalizör görevi yapmaktadırlar. Bu yüzden SO₂'in SO₃'e dönüşümü devam ederek daha tehlikeli olan SO₃ oranı artmaktadır.

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

İnsan sağlığı ve doğal denge açısından SO₂ yayınının bir üst sınırı vardır. Bunun üzerindeki değerlere çıktığında toplu ölümlere varan durumlarla karşılaşılabilir. Bu sınırı ülkeler standartlar geliştirerek ortaya koymuşlardır. Ülkemizde de 2 Kasım 1986

tarihinde yayımlanan "Hava Kalitesi Kontrolü Yönetmeliği" ile yakma sistemlerine emisyon sınırlamaları getirilmiştir.

Kükürt dioksit yayan tesislerin hemen yakınlarında uzun zaman asit yağmurlarına maruz kalan bitki örtüsü tamamen yok olmakta, ormanlar kurumakta ve yıllık tarım bitkilerinden ürün alma imkânı da büyük oranda azalmaktadır (Karpuzcu 1984; Zabunoğlu ve Haktanır 1989; Onoğur ve Çaylak 1989).

Uzun zaman asit yağmurlarına maruz kalan toprakların ve göllerin pH değerleri düşmektedir. Asitleşme etkisiyle verimli toprakların organik materyali yanarak verimsiz anorganik şekle dönüşmekte ve bu nedenle erozyonu artmaktadır. (Longhurst *et al.* 1993; Barrett and Abramoff 1986). Bitki için toksik olan Zn, Mn, Cu, Pb ve Fe metalleri, toprağın yapısında oksit veya kuvvetli kompleksler halinde bulunurlar. Bu formda bitkiler için zararlı değildirler. Fakat toprağın pH sı düşünce, bu oksit ve kompleks yapılar bozulurlar. İyon şeklinde serbest hale geçen bu metaller ya toprağın altına süzülür su kaynaklarını karışırlar veya bitki kökleri tarafından alınarak faydasız şekilde depolanırlar (Müezzinoğlu 1987).

Ayrıca asit yağışları kumaşlarda ve diğer eşyalar üzerinde lekeler meydana getirerek yüzeyi tahrip eder ve rengini değiştirir, kauçuk ve lastik malzemelerin çürümelerini hızlandırır kireçtaşı, kumtaşı ve kalsiyum karbonattan yapılmış binaların, tarihi ve antik eserlerin yüzeylerini tahrip ederek onların aşınmasına yol açarlar. Karbon çeliği, çinko, nikel, bakır, alüminyum gibi metalleri de korozyona uğratarak tonlarca metalin yok olmasına neden olurlar. Bunların sonucunda da küçümsenmeyecek kadar ekonomik kayıplar ortaya çıkar (Karpuzcu 1984; Yocam and Stankunas 1984; Kırımhan vd 1988).

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

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

Ayrıca büyük miktarda atmosfere atılan SO₂, ülkemiz için doğrudan kimyasal madde kaybına sebep olmaktadır. Kimya sanayinin en temel maddelerinden birisi olan H₂SO₄ ihtiyacını karşılamak üzere yurdumuza yılda yaklaşık 100.000 ton kükürt ithal edilmektedir (Türk Çevre Mevzuatı 1992).

Yukarıda belirtilen zararlı etkiler ve madde kaybı göz önüne alındığında, kömürde bulunan kükürdün atmosfere atılmadan önce tutulması gerekli olduğu ortaya çıkmaktadır. Çevreye yayılan kükürt dioksit miktarını azaltmak için; yakma öncesi kömürün yapısındaki kükürdün uzaklaştırılması, yakma esnasında ve baca gazlarında desülfürizasyon tekniklerine başvurulmaktadır.

Yakma öncesi kömürden kükürdün uzaklaştırılması fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemlerle başarılmaktadır.

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

1. Ağır ortam ve hidrolik ayırma; piritin ve kömürün maddesinin yoğunluklarının farklı olması.
2. Flotasyon ve yağ aglomerasyonu yöntemleri; piritin ve kömür maddesinin yüzey özelliklerinin farklı olması,
3. Magnetik ve elektrostatik ayırma; pirit ve kömürün maddesinin elektriksel ve magnetik özelliklerinin farklı olması esasına dayanır.

Kimyasal yöntemlerle ise kömürün yapısındaki piritik kükürdün yanında organik kükürt de uzaklaştırılabilmektedir. Genellikle oksitleyici reaktiflerle muamele edilen kömürün yapısındaki kükürt çözünür formlara dönüştürülmektedir. Çözünmüş hale dönüşmüş olan kükürt formları, kömürün yıkanıp süzülmesiyle giderilmektedir. Hem piritik kükürdü hem de organik kükürdü azaltabilen “Solvent Refined” çözücü ile tasfiye metodunda, organik kükürt hidrojen ile birleşip hidrojen sülfür oluşturmakta ve piritik kükürt ise çözünen kömürden filtre ünitesinde ayrılmaktadır (Boyabat 1994).

Biyolojik olarak Thio bakterilerinin katalitik etkisiyle kömür içindeki kükürtlü bileşiklerin oksitleneceği ve sülfürik asit oluşturarak kükürdün ayrılabilceği gösterilmiştir (Yurteri ve Gökçay 1982).

Çoğu kömürlerde, yakma öncesi kükürt giderilmesinde, temizleme usullerinin pahalı olması, uygulamalarda meydana gelen güçlükler ve birçok kömürde organik bileşikler halinde bulunan kükürdün yüksek oranda olması ve bu kükürdün giderilememesi gibi dezavantajlarından dolayı yanma esnasında ve sonrasında desülfürizasyonun daha ekonomik olduğu ifade edilmektedir (Stearns Catalytic Corp 1985).

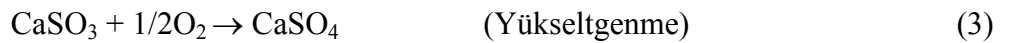
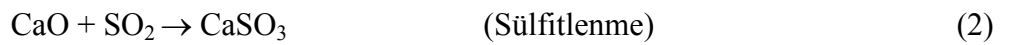
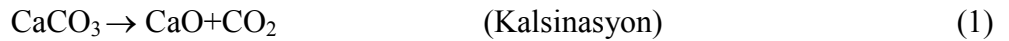
Bu desülfürizasyon metodları yaş, yarı kuru ve kuru usul olmak üzere üç’e ayrılır.

Yaş usulde gazlar, tozlardan arındırılmak için ön tutuculardan geçirilir. Toz içermeyen gazın sıcaklığı yaklaşık 65°C’ye kadar düşürülür. Daha sonra gaz, reaktör içerisinde SO₂ ile reaksiyona girebilecek bir kimyasal maddenin sulu çözeltisi veya sulu süspansiyonu ile yıkanır. Yıkama işleminden sonra temizlenmiş gaz reaktör çıkışında neme doymuş haldedir ve sıcaklığı iyice düşmüştür. Gaz bu haliyle bacadan dışarı atıldığında atmosferde su buharı aniden yoğunlaşır ve çevreyi asidik bileşiminden dolayı rahatsız eder. Bu olumsuz etkiyi minimuma indirmek için bacanın oldukça yüksek olması ve baca gazlarının şebnem noktasının üstünde atmosfere atılması için ısıtılması gerekir (Stein 1988).

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

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

Kuru usulde aşağıda verilen ve çeşit katı-gaz tepkimesi rol oynar.



SO_2 'in CaCO_3 ile tepkime hızı çok yavaş olduğu için kalsinasyon, sülfitleme tepkimesi için gerekli görülür. Bu yüzden kireçtaşı kullanıldığında ortam sıcaklığı, kalsinasyon sıcaklığının üzerinde olmasına dikkat edilir (Poersch 1979).

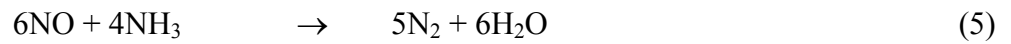
Adsorbsiyon da baca gazı desülfürizasyonu için uygun metodlardan biridir. Aktif kömür (Brown *et al.* 1972) ve zeolitler (Frank and Wolfgang 1984) ile sabit yatakta baca

gazının teması sonucu kükürt dioksit, aktif kömür ve zeolit tarafından adsorblanır. Bunlar rejenere edilebilen adsorbanlardır. Aktif kömürden rejenere edilen kükürt elementel olarak kazanılmakta, zeolitlerin rejenerasyonundan elde edilen SO₂ ise H₂SO₄ üretiminde kullanılmaktadır.

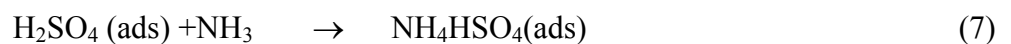
Bir diğer kuru metod olan Bergbauforschung (Heiting 1984) usulünde adsorbsiyon maddesi olarak aktif kok kullanılmaktadır. Hem adsorbsiyon, hem de katalizör görevi yapan aktif kokun 90-150°C’da baca gazı ile temasında kükürt dioksit aktif kokun iç yüzeyinde aşağıdaki reaksiyona göre H₂SO₄’e dönüşerek adsorblanır.



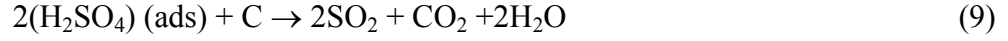
%85’lik bir kükürtsüzleşmede aktif kokun SO₂ içeriği %10-15’e ulaşır. Aynı anda baca gazında bulan NO_x’ler 120°C’de amonyağın gaz içine püskürtülmesi ile aktif kok yüzeyinde N₂’a dönüşür. Burada aktif kok, aşağıda verilen reaksiyonlarda katalizör görevi yapmaktadır.



SO₂’nin varlığında veya daha önce sülfat asidi olarak bağlanmış halde baca gazına amonyağın beslenmesiyle aktif kokun iç yüzeyinde aşağıdaki reaksiyonlarda meydana gelir.



Aktif kok kızgın kum ile rejenere edilir. Bu işlem;



reaksiyonuna göre gerçekleşir. Burada rejenere edilmiş kok, ilave kok ile tekrar sisteme geri verilir. Elde edilen kükürt dioksit ya H_2SO_4 üretiminde kullanılır ya da temizlenerek sıvılaştırılabilir.

Yanma odasında baca gazı desülfürizasyonunda genelde iki farklı yakma tekniği kullanılır.

1. Toz kömürü yakılması
2. Akışkan yatak yakılması

Toz kömürü yakılmasında, ince öğütülmüş kömür tanecikleri ve kükürt tutucu partiküller kazan içinde birkaç saniye kalırlar. Kükürt tutucu partiküller ya yakıt ile beraber reaktöre gönderilir (linyit kömürleri için tercih edilen usul) veya bir hava jet yardımı ile düşük sıcaklıktaki alev bölgesine püskürtülür (taşkömürleri için tercih edilen usul). Uygulamada stokiyometrik miktarın birkaç katı kullanılarak istenilen kükürt giderme derecesine ulaşılır. Linyit kömürü yakılmasında Ca/S oranı yaklaşık 3 alındığında kükürt giderme oranı %75 'in üzerine çıktığı halde, taşkömürü yakılması halinde %20'ye düşmektedir. Sülfatlanmış kireç serbest olarak geride kalmaktadır.

Absorbenin besleme yeri kükürt bağlaması üzerine büyük öneme sahiptir. Absorbenin kömür tozu ile karıştırılıp püskürtülmesi halinde kükürt bağlaması yarıya düşmektedir. Sıcaklığın yüksek olması durumunda CaSO_4 'ın 1200°C 'nin üzerinde bozunmasından dolayı absorbenin püskürtülmesinde uzun kalma zamanına rağmen verim artmaz. Ayrıca bu sıcaklıkta CaO partikülleri sinterlenmeye başladığından absorbenin yüzeyi inaktif olacak ve SO_2 bağlama derecesini düşürecektir.

CaSO_4 'ın CaCO_3 'e ve CaO 'e nazaran büyük mol hacmine sahip olması, CaCO_3 ve CaO taneciklerinin etrafında CaSO_4 'tan ibaret sıkı bir tabakanın oluşmasına sebep olmaktadır. Bunun içinde SO_2 ve O_2 'in reaksiyona girmemiş çekirdeğe doğru çok yavaş difüzlenmesi sülfatlanma verimini azaltacaktır.

Yakıt kalitesi de SO_2 bağlanmasını etkileyen bir parametredir. Kaliteli kömürler yüksek sıcaklıkta yandıkları için püskürtme ile kükürt dioksit tutulması verimi az olacaktır. CaO ile küllerin teması sonucu oluşan ara bileşiklerin, erime hatta yumuşama noktasının düşmesi ile reaktör içinde sıvanmalar ve yüzeyde yapışmalar meydana gelmektedir. Yakma odasında külün birikmesi veya cüruflaşması, ısı dirençlerinin kirlenmesine sebep olmakta ve kazan tesisinin fonksiyonunu azaltmaktadır (Stein 1988; Schotz 1984).

Bir başka yakma tekniği akışkan yatakta yakmaktır. Akışkan yatakta yanma, kömür taneciklerinin sıcak akışkanlaştırılmış kum, kül ve/veya tutucu yatağında yanmasıdır. Dağıtıcı plakadan geçen primer hava- yatak malzemesini akışkanlaştırır ve yatağa alttan veya üstten beslenen kömürün yanmasını sağlar. Akışkan yataktan oluşmuş yanma odasında optimum sıcaklığın 850°C civarında olması çevre için en uygun şartları sağlar. Çünkü bu sıcaklığın üstünde termal NO oluşumu çok hızlı bir şekilde artar. Atmosfere NO atılması yeni çevre problemleri oluşturur. Absorbanın dakika seviyesinde ortalama kalma zamanı toz yakmadakine göre çok büyüktür. Gaz ve katı madde arasındaki kütle transferi, akışkan yatak içinde çok hızlıdır. Buna rağmen kireçtaşı için stokiometrik miktarın iki katı madde kullanmak zorundadır. Çünkü kireçtaşı taneciğinin genelde yüzeyinde sülfatlanma olmaktadır. Sorbentin yüzey alanının arttırılması için ince öğütülmesi daha iyi sülfatlanmayı sağlamasına karşın, akışkan yataktan daha hızlı taşınmasına sebep olur. Bu durumu önlemek için sirkülasyonlu akışkan yatak geliştirilmiştir. Sirkülasyonlu akışkan yatakla üstten kaçan tanecikler siklonlarda tutulur ve geri dönüş borusu ile tekrar yanma bölgesine geri gönderilirler. Bu arada reaksiyona girmeden kaçan absorben taneciklerinin de yeniden SO_2 ile teması sağlanır (Chughtai and Michelfelder 1983). Peletleme ve granülizasyon yardımıyla da daha küçük

taneciklerden büyük tanecikler oluşturulabilir. Peletleme, küçük taneciklerin büyük iç yüzeylerinden dolayı kullanımında yüksek verime ulaşır.

Toz kömürü yakma teknolojisine göre akışkan yatakta yakma teknolojisinin avantajları aşağıdaki gibi özetlenebilir;

1. Yüksek yanma verimine (%90-99) ulaşılır.
2. Yüksek ısı ve kütle transfer katsayısına ulaşılır. Bu nedenle gerekli ısı değiştirici yüzeyleri önemli ölçüde azaltılmış olur.
3. Mükemmel gaz-katı teması sağlanır.
4. Yakıt hazırlama maliyeti daha düşüktür (Kömür akışkan yatağa kaba taneli olarak beslenir. Yani toz yakıcılarına nazaran öğütme masrafları önemli ölçüde azalır).
5. Temiz Yanma sağlanır. Basamaklı hava besleme, daha yüksek sıcaklıkta çalışılmasına rağmen yüksek verim ve düşük NO_x ve CO emisyonu ve yanma odasına kireçtaşı beslemesiyle SO₂'in yanma odasında daha verimli bir şekilde tutulmasıdır.
6. Akışkan yatak yakması, kömürün kül ve kükürt içeriğinden bağımsızdır. Değerli kömürler yanında yüksek kükürt içerikli kömürler de kullanılabilir. Hatta linyit, tuba, odun hayvan atıkları, petrol koku ve diğer rafineri kalıntıları da yakılabilir. Yakıtların değiştirilmesi işletme anında da mümkündür (Selçuk *et al.* 1993).
7. Akışkan yatak yakıcılarından çıkan kül, düşük kömür içeriği ve düşük CaO kalıntısı içeriğinden dolayı inşaat sektöründe kullanılan jipse uygun bir özelliğe sahiptir. Kül sorbent, kireç içeriğinden dolayı kuvvetli baziktir. Böylece depolama sırasında yağmurların ağır metalleri çözmesi önemli ölçüde azaltılmış olur (Stein 1988).

Kuru usuller içinde akışkan yatakta yakma ve desülfürizasyon yukarıda belirtilen büyük avantajlarından dolayı diğer usuller göre daha verimli ve ekonomiktir. Bu nedenle akışkan yataklar tercih edilmektedir. Bu konuda yapılan birçok çalışmada asidik bir gaz olan SO₂'nin tutulmasında bazik katı maddeler kullanılmaktadır. Tabiatla bol bulunması ve ucuz elde edilmesinden dolayı bunlardan en çok kullanılanı kireçtaşıdır.

Kireçtaşı oksijensiz ortamda düşük sıcaklıklarda, kalsinasyon sıcaklığına kadar SO₂ ile aşağıdaki reaksiyonu verir.



Kireçtaşı 700°C'nin üzerinde ise;



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



reaksiyonunu verir. Yaklaşık 830°C'den sonra CaSO₃ disproporsionlaşmaya (CaSO₄ ve CaS'e dönüşmeye) başlar.



Daha yüksek sıcaklıklarda ise bu ürünler,



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

Oksijenli ortamda CaCO₃ ile SO₂, 450°C'ye kadar (10) reaksiyonuyla CaSO₃ ara ürününü meydana getirirler 450 ve 740°C aralığında sıcaklığın artışıyla,



reaksiyonu hızlanır. 740°C'nin üzerinde sadece

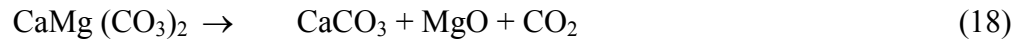


Reaksiyonu gözlenir. 1200°C'nin üzerinde ise CaSO₄,



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

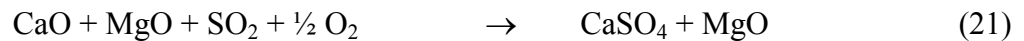
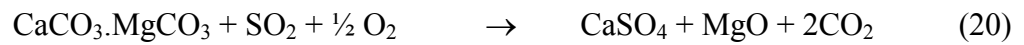
Yapısında önemli miktarda CaCO₃ ihtiva eden diğer bir bazik madde ise dolomittir. Dolomitin 750 – 850°C'de kalsinasyonu ile,



yarı kalsine dolomit elde edilir. 850 – 1000°C arasındaki sıcaklıklarda ise;



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



Reaksiyonlarda görüldüğü gibi MgO kısmi sülfatlaşma reaksiyonuna girmemektedir. Bununla beraber dolomitin içerdiği CaO'in sorpsiyon kapasitesi kireçtaşından daha yüksektir (Chan *et al.* 1970; Alvfors and Svedberg 1988; Stein 1988).

Halen kullanılmakta olan baca gazı desülfürizasyon sistemlerinde büyük bir kısmında kükürt dioksidin tutulması amaç edinilmiş, oluşan ürünlerin değerlendirilmesi geri plana atılmıştır. Halbuki ürünlerin değerlendirilebilmesi proselerin ekonomikliği açısından büyük öneme sahiptir. Kükürt dioksit tutma sistemlerinde kullanılan absorban maddelerin, kükürt dioksidi tuttuktan sonra rejenerasyonları genellikle pahalı olmaktadır. SO₂'i absorblayan maddenin proses sonunda atıldığı sistemler yatırım bakımından daha az masraflı görülmektedir. Ancak bu sistemlerde oluşan çamur veya kuru haldeki atık maddelerin kullanım alanı sınırlı olduğu için depolama güçlüğü doğurmaktadır. Bu yüzden baca gazı desülfürizasyonunda katı absorbenin reaksiyondan sonra sanayide kullanılabilir olması hem katı atık problemini çözecek hem de prosesi daha ekonomik hale getirecektir.

Bir diğer bazik madde ise fosfat kayasıdır.

Fosfat kayası deyimi bir veya birkaç fosfat mineralini içeren kayalar için kullanılan bir terimdir. Fosfat cevherleri için tenörler P₂O₅ (Fosfor Pentaoksit) olarak verilir ve 3 gruba ayrılır.

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

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

Yerkabuğundaki belli başlı fosfat mineralleri mağmatik kayalarda bulunan “Apatit”dir. Bu mineral; bileşiminde flor, klor, hidroksil veya karbonat içermesine göre isimlendirilir (Anonim 1930).

Önemli fosfat minareleri Çizelge 1.1.’de verilmiştir.

Çizelge 1.1. Önemli Fosfat Minarelleri

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

Ekonomik olarak işletilmekte olan fosfat kayası cevheri yataklarında genellikle yukarıda belirtilen minarelerden bir veya birkaçı birlikte bulunurlar. Dünya’da işletilmekte olan fosfat kayası yataklarında gerek fosfat tenörü gerekse içerdikleri diğer elementlerin oranları, türleri değişik olduğu gibi ayrıca mineralojik ve fiziksel özellikleri birbirinden farklıdır. Dünya fosfat kayası rezervleri çeşitli kaynaklardan edinilen bilgilere göre 74-192 milyar ton arasında değişmektedir. Bilinen fosfat rezervleri dünya nüfusundaki birkaç nesil yetecek durumdadır. Fosfat rezervlerinin miktarı fosfat kayası satış fiyat ve ulaşılan teknolojik düzey ile çok yakından ilgilidir. Düşük tenörlü fosfatların zenginleştirilmesi için uygun teknolojilerin geliştirilmesi durumunda rezerv konusunda dünyada hiçbir problem olmayacağı görülmektedir. Bu arada zengin tenörlü cevherlerin tüketilmesinden dolayı meydana gelen açığı kapatmak için fosfat endüstrisi %10-15 P_2O_5 tenörüne sahip yüksek karbonatlı cevherleri işlemek üzere şimdiden teknoloji geliştirme çabaları içindedir.

Dünyada bilinen en büyük fosfat yatakları Çizelge 1.2’de verilmiştir.

Çizelge 1.2. Dünya Fosfat Rezervleri (Milyon Ton)

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

Dünya fosfat üretiminin yaklaşık %75'i gübre yapımında kullanılmaktadır. Diğer kullanım alanları ise eczacılık, deterjan, seramik, plastik, boya, cam, ipek, petrokimya sanayii, metalurji, hayvan yemleri hazırlama işleri yanında öğütülerek doğrudan doğruya tarımda gübre olarak uygulanması da büyük bir yer işgal etmektedir (Alemdar 1978).

Dünya fosfatlı gübre üretiminin gelişmesine paralel olarak fosfat kayası arzı devamlı bir artış göstermiştir. Gelişmiş ve gelişmekte olan ülkeler dahil olmak üzere 1992 yılında 125 milyon ton olan gübre kullanımı, 2002 yılında dünyada toplam 142 milyon ton'a ulaşmıştır. Buna karşılık ülkemizde ise 1992 yılında 1.9 milyon ton olan gübre

kullanımı 2002 yılında 1.7 milyon ton'a gerilemiştir. Bu gerilemenin nedenleri; topraklarımızın gübre ihtiyacının az olmasından çok, doğrudan doğruya gübre fiyatlarının yüksekliği, gübrelerin taşınma imkanlarının yetersizliği ve toprak analizleri olmaksızın geleneksel bir şekilde devam eden yanlış ve bilinçsiz gübreleme sıralanabilir (DPT 2000).

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

Mardin-Mazıdağı Alt Bölgesi

Bingöl-Bitlis Alt Bölgesi

Aşağı Fırat Alt Bölgesi

Güneydoğu Anadolu Bölgesinde bulunan denizel karbonatlı, magmatik ve glaukonili olmak üzere toplam 400 milyon ton fosfat potansiyeli bulunmaktadır. Bu potansiyel ülkemizin fosfat hammaddesi ihtiyacının önemli bir bütünü karşılayabilecek düzeydedir. Mardin – Mazıdağı bölgesinde, yaklaşık 200 km²'lik bir alanda dört ayrı fosfat seviyesi saptanmıştır. Denizel tortul kökenli olan bu seviyeler, Taşıt, Kasrık, Şemikan ve Akas fosfatları olarak adlandırılmıştır. Yaklaşık 62 km²'lik alana yayılmış olan Kasrık ve özellikle Şemikan fosfatları, esas ekonomik fosfat alanını oluşturmaktadır. Bingöl – Genç (Avnik) ve Bitlis – Unadı cevherleşmesi, Bitlis masifine bağlı olarak oluşan magmatik orijinli, apatit magnetik yataklardır. Hatay Yayladağı, Kilis ve Adıyaman yöresinde oluşan düşük tenörlü glaukonili fosfatlar, doğrudan gübre olarak kullanılabilen veya günümüz teknolojisinde zenginleştirilebilen yataklardan oluşmaktadır. (Madencilik Özel İhtisas Komisyonu 1996) Fosfat rezervlerimiz yukarıda adı geçen bölgelere göre Çizelge 1-3'de verilmiştir.

Çizelge 1.3. Türkiye Fosfat Yatakları Rezervleri (1000 Ton)

Yatağın Adı	Görünür Rezerv	Muhtemel Rezerv	Mümkün Rezerv	Tenör %P ₂ O ₅	Toplam Rezerv
Mardin Mazıdağı (Kasrik Yatağı)	10.437 11.059	10.348 12.616	2.379 9.915	21,57 18,00	56.754
Mardin Mazıdağı (Şemikan Yatağı)	33.936 9.967	21.313 7.163	4.792 2.106	21,57 18,00	79.277
Mardin Mazıdağı (Taşıt Yatağı)	141.000	50.000	68.000	11,00	259.000
Mardin Mazıdağı (Akraz Yatağı)	-	2.000	-	11,00	2.000
Hatay Yayladağı Yatakları	10.000	10.000	10.000	12.50	30.000
Kilis Yatağı	2.000	-	-	10,00	2.000
Adıyaman Pembeği Tut Yatağı	6.000	-	-	10,00	15.000
Bitlis-Van (Keliktaş Yatağı)	3.000	5.000	2.000	10,00	6.000
Bitlis-Van (Meşelik Yatağı)	3.000	1.500	4.000	10,00	6.000
Bitlis-Van (Ünaldı Yatağı)	3.000	1.500	1.500	10,00	6.000
Bingöl-Muş (Mişkel Yatağı)	6.000	1.500	1.500	10,00	6.000
Bingöl-Muş (Ganaç Yatağı)	3.000	1.500	1.500	10,00	6.000
Bingöl – Muş (Haylan Yatağı)	3.000	1.500	1.500	10,00	6.000
Toplam	242.399	125.940	110.692		479.031

Ülkemizin fosfat yatakları stratejik önemi olan yeraltı zenginliklerimiz içerisinde olup yapılan araştırmaların sonucuna göre ülkemizde dünya yataklarına göre 2. derecede önemli büyük miktarda kaya fosfat yataklarının olduğu fakat bunların hiçbirisinin işletilemediği tespit edilmiştir. İşletmecilik sıkıntıları, düşük tenör, bir kısmında demir, alüminyum ve kalsiyum miktarlarının yüksek olması, kurulu sanayi tesis teknolojilerinin daha yüksek tenörlü fosfat gereksinimi, bu malzemelerin yapısı nedeni ile ihracat imkanlarının olmaması; işletilememesinin ana sebepleri olarak gözükmektedir. Ülkemize hammadde olarak kaya fosfat ve gübre ithal edilmektedir. Kullanılabilir fosfat rezervleri, minimum %5 ve maksimum %20 P₂O₅ ihtiva eden bir

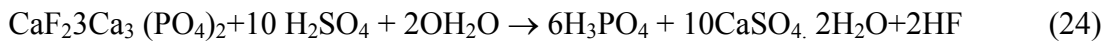
gübre olarak düşünülürse yaklaşık 15-20 milyar \$ gübre eşdeğeridir. Bu aynı zamanda minimum 17.650.000 ton P_2O_5 kazanımı anlamına da gelmektedir. Bu kaynakların değerlendirilmesi amacı ile 1978 ve 1979 yıllarında Mazıdağı fosfat yataklarının direk kullanımı amaçlı çalışma, uygulama alanı bulamamıştır. 1972 ve 2000 yılları arasında Türkiye’de bir yılda tüketilen ortalama fosforlu gübre (P_2O_5) miktarı 217.620 ton ile 784.531 ton arasında değişmiş ve yılda ortalama 540.590 ton, birim alanda 24,6 kg/saat fosforlu gübre (P_2O_5) tüketilmiştir. Fosforlu gübre tüketiminin en fazla olduğu yılda bile tüketilmesi gereken fosforlu gübre miktarının ancak %56’sı tüketilmiştir (Eyüpoğlu vd 2002).

Suni gübre, fosforik asit, fosfat tuzları ve diğer türevlerinin kullanımının son yıllarda önemli derecede artmasının başlıca nedeni milli tarım kuruluşlarının ve çeşitli üreticilerin bilinçli ve giderek artan bir şekildeki tüketimleri olmuştur. Dünyada çeşitli fosfat endüstrileri hem üretim hem de dağıtım giderlerini düşürerek hızlı bir adım atmışlar ve böylelikle fosfor, fosforik asit ve tuzlarının daha geniş bir alanda kullanılmaları sağlanmış ve yeni türevleri bulunarak piyasaya sürülmüştür. Fosforun eski ve yeni bileşikleri daha saf kimyasallar olarak üretilmeye başlanmıştır (Shreve 1977).

Gübre tüketimimizin 1/3’ü fosforlu gübrelerle aittir ve bu nedenle üretimde hammadde olarak fosfatın önemi çok açıktır. Türkiye, yılda 2 milyon ton %30 P_2O_5 ’e eşdeğer fosfat kayasını, doğrudan fosforik asit, yapay gübre veya fosfat kayası olarak ithal etmektedir. Bu dışalımın karşılığı Türkiye Limanları CIF teslimi değeri olarak yılda 100 milyon doları bulmaktadır. Batılı ülkeler düzeyine yaklaşıldığında ise yıllık gübre tüketimi 8 milyon tona, fosfat kayası gereksinimi ise 3 milyon tona çıkacaktır (DPT 2000). Yapılan cevher zenginleştirme amaçlı çalışmalarda, bu yatakların flotasyon ile zenginleştirilmesi amaçlanmış, araştırmalardan tatmin edici sonuçlar alınamamıştır. %25-30’lar civarına kadar zenginleştirme mümkün olmakla birlikte bu dünya standartlarında alt sınırdır. Ayrıca bu tür zenginleştirme çalışmaları hammadde fiyatlarını da artırmaktadır (Doğan ve Özbayoğlu 1985).

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

Fosforik asit üretiminde;



Normal süper fosfat üretiminde,



reaksiyonları geçerlidir. Bu reaksiyonlarda sülfat asidinin fonksiyonu, ortamdaki kalsiyum iyonlarını jips olarak çöktürmek ve gerekli protonları sağlayarak fosfat asidi veya monokalsiyum fosfatı oluşturmaktır. Reaksiyon tanklarındaki sıcaklık, anhidritin değil, jipsin ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) çökmesini sağlamak için yeteri derecede düşük tutulmalıdır. Anhidrit olduğu takdirde daha sonra su alarak boruların tıkanmasına sebep olmaktadır. Kullanılacak sülfat asidinin konsantrasyonu reaksiyon ürünü üzerinde büyük etki yapmaktadır. Yüksek asit konsantrasyonu fosfat taneciklerinin yüzeyinde reaksiyonun devamını önleyen çözünmez bir kalsiyum sülfat tabakasının oluşmasını sağlar. Bu nedenle sülfat asidinin yüksek konsantrasyonlarından kaçınılmalıdır.

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

Kullanılan baca gazı desülfürizasyon sistemlerinin çoğunda SO_2 'in tutulması amaç edinilmiş, elde edilen ürünlerin değerlendirilmesi geri plana atılmıştır. Oysa bunların değerlendirilmesi ekonomik açıdan büyük bir öneme sahiptir. Bu yüzden baca gazı

desülfürizasyonunda katı sorbentin reaksiyondan sonra sınaide kullanılabilir olması hem katı atık problemini çözecek hem de prosesi daha ekonomik hale getirecektir.

Bu konuda daha önce yapılan çalışmalarda, hava + %0,3 SO₂ şartlarında akışkan yatakta yapılan baca gazı desülfürizasyonunda bazik sorbent olarak fosfat kayasının kullanılabilirliği (Özer 1996) incelenmiş ve baca gazı desülfürizasyonunda bu amaçla en çok kullanılan kireçtaşı ve dolomite göre daha yüksek dönüşümler elde edilmiştir.

Mazıdağı fosfat cevherinin yüksek karbonat içeriğinin sebep olduğu yukarıda belirtilen sakıncaları, karbonatlı kısmın büyük ölçüde sülfatlanarak ortadan kalktığı için bu cevherin fosfat asidi üretiminde kullanılabilirliği şansı artmaktadır. Diğer taraftan fosfat asidi üretiminde kullanılabilmesi, baca gazı desülfürizasyon sistemlerindeki önemli bir sorun olan atık depolama problemini ortadan kaldıracaktır. Bu sonuçlar ışığında sunulan bu çalışmada, baca gazı bileşimine benzer bir model gaz ortamında (%0-20 CO₂ + %0,3SO₂+ %4O₂ + kalan kısmı N₂) akışkan yatakta yerli fosfat kayasının sülfatlanması ve sülfatlanmış fosfat kayasının fosforik asit üretiminde kullanımının araştırılması amaçlanmıştır. Akışkan yatak desülfürizasyonunda çalışılan sıcaklık aralığında (800-850°C) eş zamanlı kalsinasyon ve sülfatlanmaya sıcaklık, CO₂ konsantrasyonu tane boyutu ve sürenin etkisi incelenmiştir. Daha sonra sülfatlanmış ve sülfatlandıktan sonra hidratlanmış örneklerin P₂O₅ zenginleşmesi araştırılmıştır. Çalışmanın son bölümünde ise baca gazı desülfürizasyonundan elde edilen örneklerin H₂SO₄'de çözünürlüğü üzerine sıcaklık ve asit konsantrasyonu gibi parametrelerin etkisi incelenip ham cevherin çözünürlüğü ile mukayese edilmiştir.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

SO₂ sorpsiyonu ile eş zamanlı yürüyen (in-situ) kalsinasyona da yeteri derecede yüksek sıcaklıkta, reaktiviteye pozitif etki yapmakta ve kalsinasyon sülfatlaşmadan daha hızlı gerçekleşmektedir. İn-situ kalsinasyonda, kalsinasyon ile oluşan her yeni yüzey ve porlarda sinterleşmeye varmadan aktif CaO'in SO₂ ile temasında sülfatlaşma önemli ölçüde artmaktadır (Weisweiler and Roy 1981; Weisweiler and Kohler 1984; Stein 1988).

Kalsinasyon sıcaklığı ve süresi reaktivite üzerine önemli bir etkiye sahiptir. Uygun kalsinasyon şartlarında, absorbanın iç yüzey alanının ve spesifik por hacminin büyütülmesi ile SO₂ sorpsiyon kapasitesi büyük ölçüde artmaktadır. Kalsinasyon ile beraber sinterlenmenin de başladığı ve bu iki etkinin yarıştığı göz önüne alınarak sıcaklık ve süre tespit edilmelidir. Kireçtaşının fiziksel ve kimyasal özelliklerine göre de optimum kalsinasyon sıcaklığı ve süresi değişmektedir. Aşırı yanma ve gerekenden çok yüksek sıcaklıkta olmaktadır (Weisweiler and Roy 1981; Haji-Sulaiman and Scaroni 1991). 750-1100°C arasındaki sıcaklıklarda kalsine edilmiş kireçtaşları ile 840°C 'de yapılan SO₂ tutulması deneylerinde, 950°C'ye kadar kalsine edilen örneklerin sülfatlanma reaktiviteleri artarken, 950°C'den daha yüksek sıcaklıklarda kalsine edilen örneklerin reaktivitelerinde önemli bir azalma gözlenmiştir. Diğer bütün şartlar aynı olduğu halde 950°C'ye kadar kalsinasyonun, 950°C'den sonra ise sinterlenmenin baskın olduğunu ve bunun poroziteyi azaltarak reaktivitenin de azalmasına sebep olduğu tespit edilmiştir (Doğu 1981).

Sülfatlaşma reaksiyon sıcaklığı da reaktiviteyi önemli ölçüde etkilemektedir. CaO–SO₂ reaksiyonunun 560°C'nin altında sıfıncı dereceden olduğu ve 740°C'nin üzerinde SO₂ konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak 1. dereceden olduğu bulunmuştur (Borgwardth 1970; Hartman and Coughlin 1974, Marsh and Ulrichson 1985; Dam–Johansen and Qstergaard 1991c). Hız sabitlerinin ise tane boyutu ile değiştiği gözlenmiştir. Örneğin 0,0096 cm çapındaki değişik kireç taşları için 850°C'de bulunan

reaksiyon hız sabitleri $1,5 \cdot 10^3 - 3,5 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$ aralığında değerler almaktadır. 0,21 ve 1,1 cm çapındaki kireç taşlarının kullanılması halinde bu hız sabiti değerlerinin sırasıyla 1/10 ile 1/100 oranında azaldığı bulunmuştur (Borgwardth 1970; Marsh and Ulrichson 1985).

Kireçtaşları içindeki safsızlıklar CaO ile düşük erime noktalı ötektikler meydana getirir. Bu safsızlıklar erime noktasını ve sinterleşme sıcaklığını önemli ölçüde düşürürler. Bunun sonuca olarak da toplam yüzey alanında azalmalar olur. heterojen bir gaz-katı reaksiyonu olan, kirecin SO₂ bağlaması bu yüzden zorlaşır. Böyle olumsuz etki gösteren safsızlıkların en önemlileri SiO₂ ve Al₂O₃'dir (Weisweiler and Roy 1981).

Harrington *et al.* 1968 tarafından yapılan bir çalışmada ise kireçtaşı içinde bulunan FeO'in, SO₂'in SO₃'e dönüşümünü katalizlediğinden daha kuvvetli asidik gaz olan SO₃'in porlar içerisinde kireç ile daha hızlı reaksiyona girmesine ve bunun sonucunda da sülfata dönüşüm artması ve por tıkanmasının gecikmesine sebep olmaktadır.

Kireçtaşlarının tane boyutu, por büyüklüğü, yüzey alanı, orijinal kayanın kristal yapısı gibi morfolojik özelliklerdeki farklılıklar hem reaksiyon hızı, hem de sorpsiyon kapasitesini büyük oranda etkilemektedir. (Borgwardth and Harvey 1972; Weisweiler and Roy 1981, Dam-Johansen and Qstergaard 1991a). Katı içinde bulunan büyük kristaller kalsinasyonun gecikmesine ve sülfatlaşma oranının düşmesine sebep olurlar. Kristal kayalar içinde tane sınırları ve mevcut hataların (çatlaklar, kırıklar) reaktiviteyi artırdığı bilinmektedir. Sülfatlaşma esnasında oluşan CaSO₄'ın molar hacminin CaO'in molar hacminden yaklaşık üç kat fazla olması partikülün dış yüzeyinde düşük poroziteli CaSO₄ kabuğunun oluşumuna sebep olmaktadır. Bu durumda SO₂ kabuktan içeriye kolay difüzlenemediği için reaksiyonun çok yavaşladığı gözlenmektedir. Ayrıca küçük porların ağızları büyük parlarınkine nazaran daha hızlı şekilde tıkanmaktadır (Doğu 1979).

Tane boyutunun etkisinde boyut küçülmesi ile por difüzyonunun kolaylaşması sonucu sülfat kapasitesinin arttığı tespit edilmiştir. (Stein 1988, Hajaligol *et al.* 1988, Uysal 1991). Fakat tane boyutunun çok küçülmesi bazı olumsuzluklara da sebep olmaktadır.

Bu durumda taneciğin ısınma hızı artmakta buna bağlı olarak sinterleşme de artmaktadır. Bir diğer olumsuzluk ise bilhassa akışkan yataklarda, akış hızının etkisiyle küçük tanecikler dışarıya taşınmakta ve SO₂ ile temas süresi kısalmaktadır (Hartman and Coughlin 1974; Dam-Johansen and Qstergaard 1991b).

CaO ile SO₂'in sorpsiyonunda Ca/S oranından artırılması ile gaz fazından daha fazla SO₂ tutulmaktadır. Örneğin Ca/S oranı 1 alındığında %25 SO₂ tutulurken, bu oranın 4'e çıkarılması ile SO₂ tutulması %90'a yükselmektedir. Fakat bunun sonucunda 4 kat fazla atık ürün oluşmaktadır. (Simons *et al.* 1987; Garcia – Labiano and Adanez 1992).

Baca gazı içerisinde bulunan CO₂'in sülfatlanmayı önemli oranda etkilediği görülmektedir. Haji-Sulaiman and Scaroni 1992 tarafından yapılan bir çalışmada, CaCO₃'in akışkan yatakta %0-20 CO₂ %0,49 SO₂, %4 O₂ ve gerisi N₂' den oluşan baca gazları ile değişik sıcaklık ve değişik reaksiyon sürelerinde kalsinasyon ve sülfatlanma oranları tespit edilmiştir. Yapılan deneylerde, sülfatlanma reaksiyonu %20 CO₂ ortamında yapıldığı zaman yatak içinde sorbentlerin bir çoğunun kalsine olmadan kaldığı ve çok az miktarda sülfatlama nın gerçekleştirildiği görülmektedir. Reaksiyon gazından CO₂ olmadığı zaman özellikle reaksiyon başlangıcında kireçtaşının hızlı bir şekilde kalsine olduğu ve CaO konsantrasyonunun artışından dolayı yüksek oranda sülfatlanmanın meydana geldiği tespit edilmiştir.

Adanez *et al.* 1994 tarafından akışkan yatak ve TGA'da SO₂, CO₂ ve hava içeren gaz karşımında kireçtaşının sülfatlanması üzerine CO₂ oranının etkisi incelenmiştir. Akışkan yatakta yapılan deneylerde CO₂ oranı arttıkça sülfatlanma miktarı azalmış, TGA da yapılan deneylere ise CO₂ oranı arttıkça sülfatlanma oranı artmıştır. TGA da sülfatlanma işlemi CaO por sistemi tam olarak geliştiğinde başlamaktadır. Akışkan yatakta ise sülfatlama ve kalsinasyon eş zamanlı olarak, por sistemi tam olarak gelişmeden başlamaktadır. Yüksek CO₂ oranlarında kalsinasyonun yavaş olmasından dolayı sülfatlanma partiküllerin sadece dış kısmında meydana gelmektedir. Partikülün dış kısmında oluşan CaSO₄ tabakası SO₂'in sorbent partiküllerinin iç kısmına ilerlemesini engellemektedir. Düşük CO₂ oranlarında ise kalsinasyonun hızlı

olmasından dolayı partikülün iç kısmına SO_2 'in difüzyonu daha hızlı olmakta ve yüksek oranda sülfatlanma meydana gelmektedir.

%0,3 SO_2 , , %4 O_2 , %30-80 CO_2 ve kalan kısım N_2 'dan oluşan gaz karışımları kullanılarak TGA'da CaCO_3 ile SO_2 reaksiyonu Tullin *et al.* 1993 tarafından incelendi. Yapılan çalışmada sülfat dönüşümü sıcaklıkla artmakta ve CO_2 konsantrasyonunun artışı ile azalmaktadır. Elde edilen sonuçların modellenmesinde reaksiyonun başlangıçta kimyasal reaksiyon kontrollü olduğu ve sülfatlanma miktarının artışıyla ürün tabaka difüzyon kontrollü duruma döndüğü gözlemlenmiştir. Kimyasal reaksiyon kontrollü durum için 923-1123 K arası sıcaklıklar için %30 CO_2 ortamında aktivasyon enerjisi 95kj/mol ve %50 ve 80 CO_2 ortamında aktivasyon enerjisi 77 ve 70 kj/mol olarak bulunmuştur.

Büyük boyuttaki kireçtaşı ve SO_2 arasındaki reaksiyona CO_2 'nin kısmi basıncı ve toplam basıncın etkisi çalışıldı.(Illerup *et al.* 1993). 950°C'ye kadar olan sıcaklıklarda 10 bar toplam basınç ve 2 barlık CO_2 'nin kısmi basıncında gerçekleştirilen deneylerde, kireçtaşının kalsinasyon denge basıncını aşan CO_2 denge kısmi basıncında sülfatlanmanın 750°C'de yüksek ve 950°C'de düşük bulunmasının CaCO_3 'ün sinterlenmesinden meydana geldiğini açıklamaktadırlar.

Bir diğer çalışmada baca gazı desülfürizasyonunda kireçtaşı ve dolomite alternatif olarak Mazıdağı fosfat kayasının uygunluğu araştırılmıştır (Özer 2002). Sülfatlamayı etkileyen parametreler olarak SO_2 konsantrasyonu, sıcaklık ve sorbent partikül boyutu incelenmiştir. X-Ray analizleri ve SEM fotoğrafları sonuçlarından SO_2 'in fosfat cevherindeki kalsitli kısım ile reaksiyona girdiği fosforlu kısım ile reaksiyona girmediği görülmüştür. Elde edilen sonuçlarda, sülfatlamamanın ham fosfat kayası için %70 ve kalsine edilmiş örnekler için %90 civarında olduğu tespit edilmiştir. Bu sonuçların kireçtaşı ve dolomite göre oldukça yüksek olduğu görülmektedir.

İki kireçtaşı ve dolomitin kalsinasyon hızı termogravimetrik analizlerle çalışılarak kalsinasyon sıcaklığı (1048-1173 K), partikül boyutu(0,4-2 mm), CO_2 konsantrasyonu

(%0-80) ve toplam basınç (0,1-1,5MPa)' ın etkileri incelenmiştir.(Garcia-Labiano *et. al.* 2002). Basınçlı CO₂ deneyleri kalsinasyon hızının reaksiyon atmosferinde hiç CO₂ olmasa bile toplam basınçtan etkilendiğini göstermiştir. Kalsinasyon hızı toplam basınçtaki artışla azalmıştır. Bu azalışın sebebi ise artan basınçla beraber moleküler difüzyonunu azalması ve daha sonra etkin gaz difüzyonunun azalmasıdır.

Kireç taşının sülfatlanması üzerine periyodik olarak değişen CO₂'in kısmi basıncının etkisi tipik akışkan yatak şartlarında sabit yatakta incelenmiştir (Qiu and Steenari 2000). Burada amaç, basınçlı akışkan yataklarda CO₂'in kısmi basıncının zamanla değişmesinden dolayı değişen kalsinasyon ve yeniden karbonatlaşma şartlarının mevcut olmasından dolayıdır. CO₂'in kararlı yüksek basıncından ziyade CO₂'in periyodik olarak değişen kısmi basıncıyla sülfatlanma miktarının arttığı gözlenmiştir. Basınçlı akışkan yataklarda CO₂'in ortalama kısmi basıncı denge basıncını aşmasına rağmen kireçtaşının yüksek oranda CaSO₄'a dönüşümü görülmüştür. Değişen kalsinasyon ve kalsinasyonun olmadığı şartlar altında katı ürünlerde serbest kirecin ölçüm sonuçları gösterdiği, periyodik zamanın bir fonksiyonu olarak değişmektedir.

(Snow *et al.* 1988) poroziteyi doğrudan sülfatlama reaksiyonu ile oluşan CO₂ gaz akışının sebep olduğunu buldular. Daha yüksek dönüşümlerde dolaylı sülfatlamadan ziyade doğrudan sülfatlama reaksiyonunun ürün tabakadaki poroziteyi açıkladığı savunulmuştur. Buna rağmen gazın iç tarafa doğru net bir akışı yoktur. Böylece CO₂'in dışa doğru akışı difüzyon ile meydana gelmiştir. Bu yüzden CO₂'in difüzyonal akışının porozite oluşumundan sorumlu olup olmayacağı tartışılmaktadır.

Bir başka çalışmada baca gazının desülfürizasyonu 900°C de %5 su buharı kullanarak kireçtaşı ile laboratuvar ölçekli paslanmaz çelik akışkan reaktörde gerçekleştirilmiştir (Suyadal *et al.* 2005). Akışkan yatak reaktörde kalsine edilmiş kireç taşıyla yapılan desülfürizasyonda deaktivasyon modeli uygulanmıştır. Kalsine edilen sorbentin reaksiyon hızı akışkanlaşma ortamında artan oksijen konsantrasyonu ile arttığı tespit edilmiştir. Yapılan deneylerin sonuçlarına göre SO₂'in tutulması üzerine su buharı

konsantrasyonunun etkisi ters yönde olmuş, H₂O buhar konsantrasyonunun artması ile azalmıştır.

Akışkan yatakta yüksek oranda karbonat içeren Mardin-Mazıdağı fosfat cevherinin termal zenginleştirilmesi yapılmıştır (Özer 2003). Çalışmada proses sıcaklığı, hava akış hızı, partikül boyutu ve fosfat partiküllerinin tozlaşması gibi parametrelerin etkisi incelenmiştir. Kalsine edilen örnekler su içerisine atılarak serbest CaO'ın Ca(OH)₂ halinde dekantasyonla ortamdan uzaklaştırılması ile fosfat cevheri P₂O₅'ce zenginleştirilmiştir. Sonuçta, ham cevherde %21,37 olan P₂O₅ oranı kalsinasyon ve hidratasyon işlemleri sonucunda %34'e kadar zenginleştirildiği görülmektedir.

Mazıdağı fosfat cevherinin zenginleştirilmesi üzerine kül fırınında kalsinasyon ve daha sonra hidratlama metodu uygulanmıştır (Ayışkan 1973). Taşıt yatağı fosfat cevherinin 700-1100°C sıcaklıklarda 15-120 dakika kalsinasyonundan sonra su ile muamele edilmesi sonucunda sonra P₂O₅ miktarları analiz edilmiştir. Sonuçlarda ham cevherde %15,28 P₂O₅ mevcut iken 800°C'ye kadar zenginleşme devam etmiş ve %32,81'e kadar zenginleştirilmiştir. Ancak sıcaklığın artmasından sonra bu oran azalmış ve 900°C 'de %25,2 ve 1000°C'de %22,07'ye düşmüştür. 800°C'ye kadar CO₂, SO₃ ve F'un devamlı olarak arttığı ve daha yüksek sıcaklıklarda azaldığı gözlenmiştir.

Taşıt cevherinin zenginleştirilmesinde kalsinasyon ve yıkama tekniğinin zenginleştirme için en uygun olduğu pilot çapta tespit edilmiştir (Ayışkan 1975). Optimum kalsinasyon sıcaklığının 950°C olduğu saptanmış olup bu sıcaklığın üzerinde aglomerasyonun başladığı ve fırının tıklandığı belirtilmektedir. Pilot çaptaki deneyler iki aşamada gerçekleştirilmiş ve aşağıdaki sonuçlar bulunmuştur.

1. Cevherin 3 mm kalınlığına kırılıp direk kalsinasyon ve hidratasyonu ile %10'luk P₂O₅'in 4,3 tonundan %27-28 P₂O₅ zenginliğinde 1 ton konsantre üretilmiştir.
2. Aynı iriliğe kırma sırasında selektif kırma ve eleme tekniği tatbik edilerek kalsinasyon öncesi cevherin %40 kısmının atılarak %10,91 P₂O₅'e sahip ham cevherin

%14-15 P_2O_5 seviyesine zenginleştirilebileceğini göstermiştir. Bu ön konsantrenin kalsinasyonu sonucunda 4,6 ton ham cevherden 1 ton %30 P_2O_5 lik konsantre üretilmiştir ve hidratasyon ile 4,6 ton ham cevherden 1 ton %30'a yakın P_2O_5 elde edilmiştir.

Düşük dereceli dolomitik fosfat kayası doğrudan kullanılamadığından dolayı termal zenginleştirme ile bu cevherin sıcaklık, zaman ve partikül boyutunun etkisi çalışılmıştır.(Zafar *et al.* 1995) Çeşitli parametre şartlarında %16 P_2O_5 içeren cevherden kalsinasyon metoduyla %31-34 P_2O_5 içeren bir verime zenginleştirilmiştir.

Yapılan bir çalışmada değişik sülfürik asit ve fosforik asit karışımıyla beç reaktörde fosfat kayasının çözünmesinde sıcaklık, zaman ve asit konsantrasyonları gibi parametrelerin etkisi incelenmiştir. Kayanın asitle reaksiyonları esnasında fosfat taneciklerinin etrafında jips ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) ve hemihidrat ($CaSO_4 \cdot \frac{1}{2} H_2O$) kristallerinin oluştuğu ve kullanılan asit konsantrasyonu arttıkça taneciklerin yüzeyinde kalsiyum sülfat yığılmasının fazlaştığı gözlenmiştir (Elnashaie *et al.* 1990). Asit konsantrasyonu arttıkça yüzeyde jipsin kaplanmasının arttığı ve etkin difüzyon katsayısı De'nin ilave kütle transfer direncinden dolayı başlangıçtaki reaksiyon hızına göre farklı değerler aldığı gözlenmiştir. Ayrıca sıcaklık artışıyla viskozitedeki azalmadan dolayı difüzyon katsayısının arttığı bulunmuştur. Kaya partikül boyutundaki artışın tane yüzeylerinde daha fazla jips kaplanmasına sebep olduğu ve ince partikül boyutunda çalışıldığında optimum değerlerin elde edildiği gözlenmiştir.

Süper fosfat elde etmek için fosfat kayasının H_2SO_4 ile reaksiyonunda değişik parametrelerin etkisi incelenmiştir (Hatfield *et al.* 1959). Yapılan deneylerde asit konsantrasyonu arttıkça P_2O_5 'in dönüşüm oranı maksimuma yükseldikten sonra sabit kalmıştır. Bu durum, kullanılan asit konsantrasyonu arttıkça taneciklerin yüzeyinde kalsiyum sülfat dihidratın yığılmasının artması ile meydana gelmektedir.

Fosfat kayasının fosforik asit üretmek için H_2SO_4 ile reaksiyonunda kalsiyum sülfat dehidrat (jips) in çökertilmesiyle ilgili liçing prosesi Abu-Eishah *et al.* 2001 tarafından

incelenmiştir. Doğrudan H_2SO_4 'in beslendiği sistemde sıcaklık, kalsiyum sülfatın dehidrat olarak kristallendiği 70-80°C arasında seçilmiştir. Kalsiyum sülfat dihidratın oluşum hızı üzerine sıcaklığın etkisi başlangıçta yüksek olmuş daha sonra sıcaklık artıkça kararlı bir hal almıştır. Bu muhtemelen fosfat partiküllerinin dış yüzeyinde oluşan jips tabakasının reaksiyon hızını engellemesinden kaynaklanmıştır. Diğer yandan H_2SO_4 muhtevası yaygın iyon etkisinden dolayı jips kristallerinin çözünmesini azaltmıştır.

Endüstride yaş-proses metodu ile fosforik asit üretimine benzer şartlar altında doğal fosfat kayasının çözünmesi incelenmiştir (Dorozhkin 1996). Deneylerde doğal Khibin kristalleri kullanılmış ve kristallerde herhangi bir bozulma olmaksızın çözülmenin yüzeyde başladığı ve florapatit kristallerinin farklı yerel kısımlarında farklı çözünme hızları tespit edilmiştir. Oluşan kristaller çok küçük olduğundan dolayı hem çözünme mekanizmasının düzensizliğini hem de çözünme hızını komplike yapmıştır.

Mardin-Mazıdağı bölgesinden elde edilen fosfat cevherinin çözünme kinetikleri incelenmiştir (Sevim *et al.* 2003). Deneylerde partikül boyutu, katı-sıvı oranı, reaksiyon sıcaklığı parametre olarak seçilmiş ve çözünme hızının reaksiyon sıcaklığı, asit konsantrasyonu ve karıştırma hızıyla arttığı ancak katı-sıvı oranı ve partikül boyutunun artması ile azaldığı bulunmuştur. Bunun ise mineral yüzeyine çöken $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ve $CaSO_4$ 'in reaksiyona girmemiş mineral yüzeyine H_3O^+ iyonunun difüzlenmesini zorlaştırdığından ileri geldiği düşünülmüştür.

3. MATERYAL VE METOD

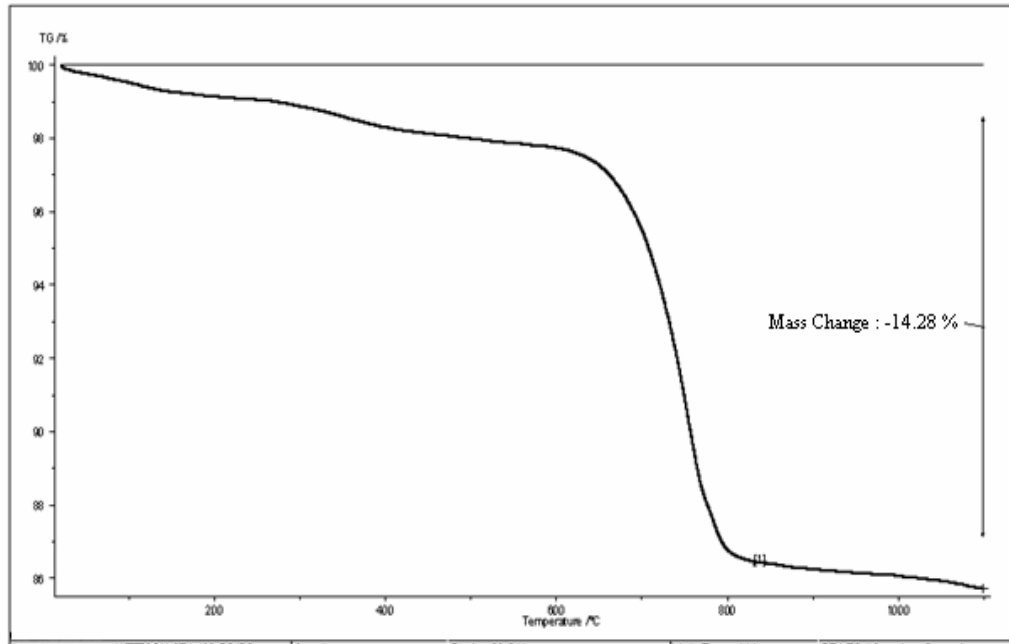
3.1. Materyallerin Temini ve Hazırlanması

Mardin-Mazıdağı fosfat yataklarından temin edilen fosfat cevheri laboratuvar tipi bir çeneli kırıcıda kırıldıktan sonra ASTM standart eleklerinde elenerek tane boyutlarına göre sınıflandırıldı. Fosfat cevherinin yaş usulle kimyasal analizi Bölüm 2.3.3.'de anlatıldığı gibi yapıldı. Farklı tane boyutlarına ait kimyasal analizler de belirgin farklar görüldü. Elde edilen sonuçlar Çizelge 3.1.'de verilmiştir.

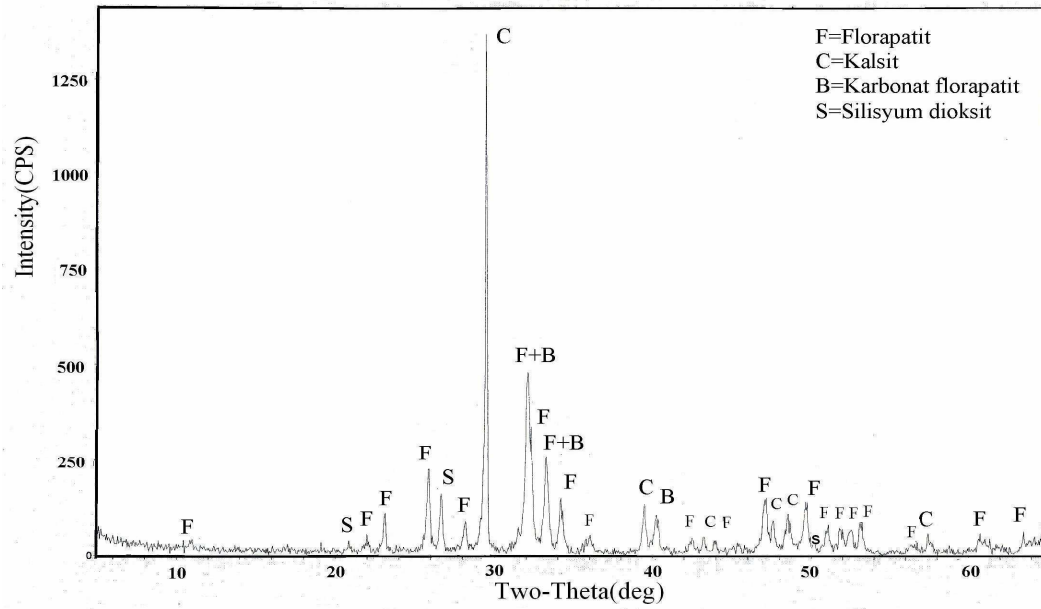
Çizelge 3.1. Fosfat Kayasının Tane Boyutlarına Göre Kimyasal Analizi

Bileşikler	710-1000 μm %	500-710 μm %	355-500 μm %	250-355 μm %
CaO	50.50	50.27	50.18	50.36
P ₂ O ₅	22.34	23.27	24.53	25.09
MgO	1.59	1.60	1.59	1.62
Fe ₂ O ₃	0.01	0.03	0.04	0.06
Al ₂ O ₃	1.14	1.13	1.13	1.14
SiO ₂	4.26	4.05	3.34	2.86
F ₂	3.28	3.60	3.77	3.85
Kızdırma Kaybı	15.41	14.85	13.86	13.09
(CO ₂)	(12.06)	(11.23)	(8.57)	(6.98)

Ham fosfat cevherinin TG analiz sonucu Şekil 3.1'de, X-ışını toz kırınımı analiz yöntemiyle bulunan spektrumu Şekil 3.2'de ve taramalı elektron mikroskopu (SEM) fotoğrafları ise Şekil 3.3 a ve b'de verilmiştir.



Şekil 3.1. Fosfat Kayasının TG Analiz Sonucu



Şekil 3.2. Fosfat Kayasının X-Işını Toz Kırınım Spektrumu

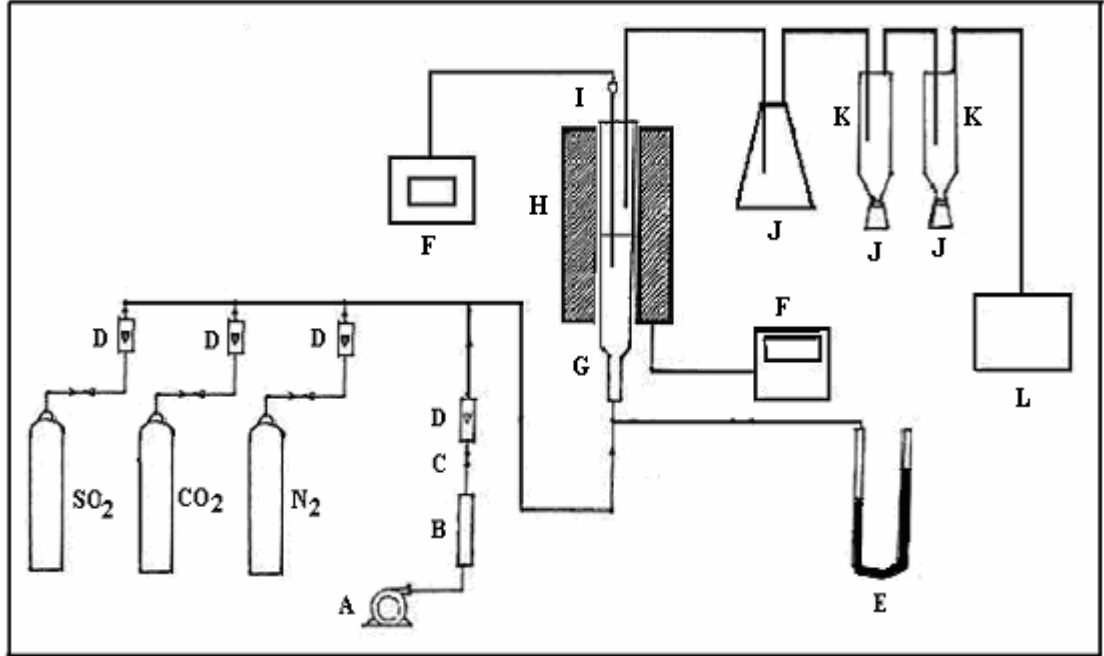


Şekil 3.3.a) Ham Fosfat Kayasının Taramalı Elektron Mikroskobu Görüntüsü



Şekil 3.3.b) Ham Fosfat Kayasının Bir Başka Yönden Taramalı Elektron Mikroskobu Görüntüsü

3.2. Deney Düzenegi ve Çalışma Şekli



Şekil 3.4. Desülfürizasyon ve Kalsinasyon İşlemlerinin Yapıldığı Deney Düzenegi

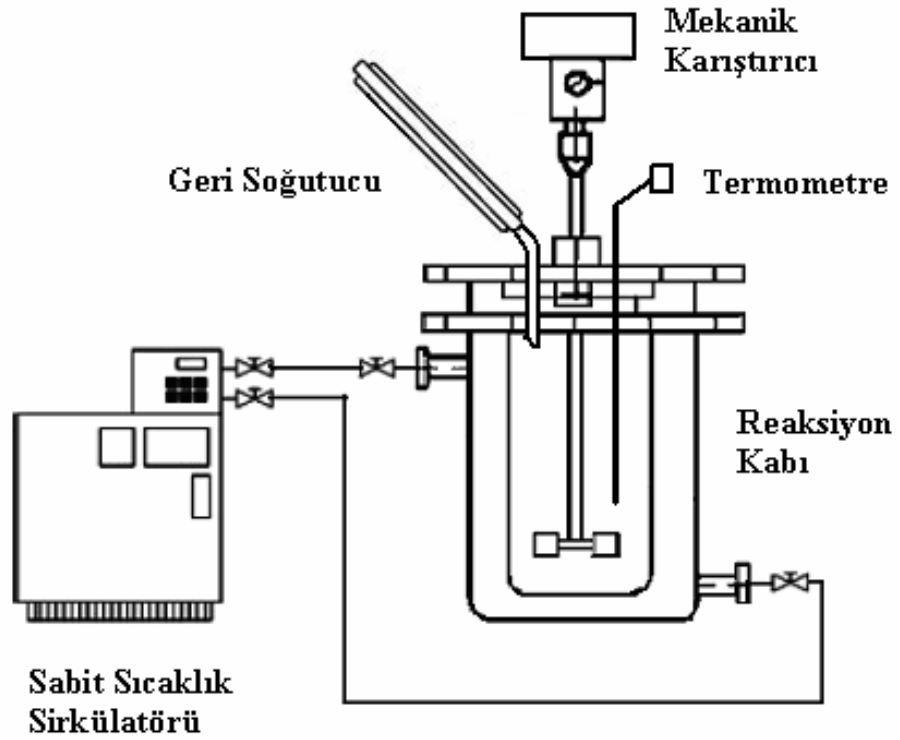
- | | |
|-----------------------------|----------------------------|
| A : Kompresör | G : Ön ısıtma bölümü |
| B : Gaz kurutma kolonu | H : Akışkan yatak reaktör |
| C : Kontrol valfi | I : (NiCr/Ni) ısıtma çifti |
| D : Debimetre | J : Örnek toplama kabı |
| E : Manometre | K : Siklon |
| F : Sıcaklık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

Desülfürizasyon ve kalsinasyon işlemlerinin yapıldığı düzenek Şekil 3.4’de gösterilmiştir. Kullanılan akışkan yatak reaktör 30 mm çapında kuvarsdan yapılmıştır. Kuvars reaktör, yüksek sıcaklıklarda herhangi bir katalitik etkiden korunmak amacıyla kullanılmıştır. Isıtma işlemi reaktörü çevreleyen boru fırın ile gerçekleştirildi ve bir ısıtma çifti ile sıcaklık kontrol edildi. Reaksiyon ortamının sıcaklığı da reaktör içine üstten yerleştirilen bir NiCr/Ni ısıtma çifti ile ölçüldü.

Daha önceki çalışmaların ışığında tüm deneylerde minimum akışkanlaşma hızının iki katında çalışıldı. Hava ortamında kalsinasyon dönüşümünün tespit edildiği deneylerde

kompresörden sağlanan hava ile, karbon dioksidin kalsinasyon üzerine etkisinin incelendiği deneylerde basınçlı tüpten alınan CO_2 ve kompresörden alınan hava yardımıyla yapıldı. Sülfatlanma etkisinin incelendiği deneylerde ise baca gazı bileşimine benzer model gaz karışımı oluşturmak için basınçlı tüplerden SO_2 , CO_2 ve N_2 gazları ve kompresörden alınan hava, debimetreler yardımıyla istenilen oranlarda alınıp karıştırıldıktan sonra akışkan yatak reaktörün altından beslendi. İstenilen sıcaklığa gelinmesinden sonra reaktörün üstünden yaklaşık 1 gram fosfat cevheri ilave edildi. İstenilen kalsinasyon ve sülfatlanma sürelerinin sonunda akışkan yatak içinden örnekler vakumla ile çekilerek toplama kabında toplandı. Vakumlama esnasında toplama kabından kaçan toz ve tanecikler toplama kabına bağlantılı iki siklon vasıtasıyla tutuldu. Elde edilen katı örneklerin analizleri Bölüm 3.3.1 ve 3.3.2’de belirtilen şekilde yapılarak kalsinasyon ve sülfatlama dönüşümleri hesaplandı.

Ayrıca pratikte kuru usulle baca gazından kükürt giderme işlemlerinde akışkan yataklarda 850°C en uygun sıcaklık olarak tespit edildiği için bu sıcaklıkta fosfat kayası ile yapılan baca gazı desülfürizasyonu sonucunda elde edilen örneklerin P_2O_5 ’ce zenginleştirilmesi üzerine deneyler yapıldı. Bu amaçla, a) desülfürizasyon sonucunda elde edilen örneklerin P_2O_5 miktarları analiz edildi. b) Desülfürizasyon sonunda örneklerin vakumlama ile çekilmesi esnasında toplama kabına bir miktar su konularak örneklerin su içinde toplanması sağlandı. Bir süre elle karıştırılan toplama kabında kalsine olmuş fakat sülfatlanmamış CaO ’li kısımların su ile reaksiyona girerek $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ’e dönüşmesi sağlandı. Daha sonra $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ’li kısım dekantasyonla kalıntıdan ayrıldı. Dekantasyon işlemi birkaç kez yapıldıktan sonra katı kalıntı 105°C ’de etüvde tamamen kurutulduktan sonra P_2O_5 miktarları analizi yapıldı. c) Desülfürizasyon sonucunda elde edilen örnekler 900°C ’de kül fırınında 2 saat bekletilerek tam kalsine olması sağlandı. Daha sonra kül fırınından alınan tam kalsine olmuş örneklerin P_2O_5 miktarları analiz edildi. Çalışmanın son bölümünde ise ham fosfat kayasının ve baca gazı desülfürizasyonu sonucunda elde edilen örneklerin H_2SO_4 ’de çözünürlüğü üzerine çeşitli parametrelerin etkisi Şekil 3.5’de gösterilen deney düzeneğinde gerçekleştirildi.



Şekil 3.5. Isıtma Ceketli Kesikli Reaktör

Deneyler ısı kontrollü bir sürkülátöre bağlı 500 ml hacimli ceketli tip karıştırıcılı kesikli bir reaktörde yapıldı. İstenilen konsantrasyonda hazırlanmış sülfürik asit çözeltisinden 500 ml reaktöre konuldu. Sabit sıcaklık su sirkülatörü ve mekanik karıştırıcı yardımıyla reaktör sıcaklığı istenilen sıcaklıkta sabit tutuldu. Her bir deney için yaklaşık 20 g fosfat cevheri reaktöre ilave edilerek reaksiyonun başlatılmasından sonra 0,5-90 dakika arasındaki sürelerde süspansiyondan 3 ml çekilip süzgeç kağıdından süzöldükten sonra süzöntü 250 ml'ye tamamlanarak (3.3.3.3.)'de tarif edildiği gibi P_2O_5 analizi yapılıp çözönen $\%P_2O_5$ hesaplanmıştır.

3.3. Kimyasal Analizler

3.3.1. Kalsinasyon Oranının Belirlenmesi

Akışkan yatakta havada, CO₂ konsantrasyonunun etkisinde ve sülfatlanmış örneklerin kalsinasyon oranını belirlemek için, akışkan yataktan elde edilen örnekler alınıp sabit tartıma getirilmiş krozelerde tartıldıktan sonra kül fırınında 900°C’de iki saat tam kalsine edildi ve tartıldı. Ham örneklerin kızdırma kaybı bilindiği için kül fırınında tam kalsinasyonla elde edilen miktar ile örneğin kızdırma kaybı arasındaki farktan akışkan yatakta kalsinasyon oranı hesaplandı.

3.3.2. Sülfat Analizi

Akışkan yatakta sülfatlanmış örnekler tartıldıktan sonra tam kalsine oluncaya kadar (900°C’de 2 saat) kül fırınında bekletildi. Fırından çıkarılan örnekler tekrar tartılarak bir beher içerisine alındı. Cevheri çözebilecek miktarda seyreltik HCl ilave edilerek kaynatıldıktan sonra süzgeç kağıdından süzüldü. Alta geçen çözeltinin PH’sı 2’ye getirildikten sonra %10’luk BaCl₂ çözeltisinden damla damla ilave edildi. Beherdeki bu çözelti yaklaşık olarak su banyosunda 3-4 saat bekletildikten sonra süzgeç kağıdından süzüldü. Daha sonra bu süzgeç kağıdı sabit tartıma getirilmiş krozeye yerleştirilerek kül fırınına konuldu. Sıcaklık 900°C’ye vardıldıktan sonra 2 saat bekletildi. Kül fırınından çıkarılan kroze tartıldı ve sülfat miktarı hesaplandı (Furman 1963).

3.3.3. Fosfat Cevherinin Kimyasal Analizi

3.3.3.a. Fosfat Cevherinin Çözünmesi

Çok ince toz haline getirilen fosfat cevheri 105°C’de 1 saat kurutulduktan sonra yaklaşık 1 g tartıldı ve bir beher içerisine konuldu. Üzerine bir miktar %10’luk HCl ve derişik HNO₃ ilave edildikten sonra kuruyuncaya kadar buharlaştırıldı. Daha sonra bir

miktar seyreltik HCl ve derişik HNO₃ ilave edilerek kahverengi dumanlar uzaklaşıncaya kadar ısıtıldı. Bir miktar saf su ilave edildikten sonra oda sıcaklığına kadar soğutuldu, mavi bant süzgeç kağıdından süzöldü ve süzöntü belli bir hacme tamamlandı. Süzgeç kağıdı üzerinde kalan kalıntıda SiO₂ ve süzöntüde Fe₂O₃, Al₂O₃, CaO, MgO, P₂O₅ ve F₂ tayinleri yapıldı.

3.3.3.b. Fosfat Cevherinde SiO₂ Tayini

Süzgeç kağıdı üzerinde kalan kalıntılar, süzgeç kağıdı ile birlikte sabit tartıma getirilmiş bir platin kroze de 900°C’de iyice yakıldı ve tartım alındı. Daha sonra üzerine HF ilave edilip kum banyosunda yavaş yavaş buharlaştırıldı. Kroze tekrar 900°C’de kızdırıldı ve tartım alındı. İki tartım arasındaki farktan SiO₂ miktarı bulundu (Furman 1963).

3.3.3.c. Fosfat Cevherinde P₂O₅ Tayini

Bu tayin için gravimetrik metod kullanıldı. Tayinin gerçekteştirilmesi için aşağıdaki çözeltiler önceden hazırlandı.

Amonyum Molibdat Çözeltisi: 118 gr amonyum molibdat 400 ml su ve 80 ml’lık NH₃ karışımında iyice çözüldü. Kuvvetli bir şekilde karıştırdıktan sonra içine 400 ml derişik HNO₃ ve 600 ml suyun karışımı ilave edilerek yeniden bu karışım tam olarak çözüünönceye ve hiçbir katı madde ilave etmeyinceye kadar kuvvetli bir şekilde çalkalandı ve yaklaşık 0,05g Na₂HPO₄’ün az bir suda çözüünmesiyle elde edilen çözeltilen ilave edilerek yeniden karıştırdı. 24 saat bekletildikten sonra üstteki berrak çözelti alındı.

Magnezya Karışımı: 110 gr magnezyum klorun (MgCl₂ . 6H₂O) az miktar suda çözüündükten sonra bu süspansiyona 280 gr amonyum klorür ve 700 ml amonyak ilave edildi. Daha sonra çözelti distile suyla 2 litreye seyreltildikten sonra birkaç saatliğine dinlenmeye bırakıldı.

3.3.3.1'den elde edilen çözeltiden 50 mL'lik bir hacim alınıp, 100 mL'ye seyreltilmiş ve %0,1'lik metiloranj indikatöründen bir damla ilave edilip ve hemen derişik NH_3 ile asitin fazlası nötralize edildi. 5-8 gram NH_4NO_3 kristali ilave edildi. NH_4NO_3 çözelti içinde çözünürken karıştırılarak oda sıcaklığına soğutuldu. Karıştırılırken 60 mL amonyummolibdat çözeltisinden eklendi. Birkaç dakika daha karıştırılıp, kısa bir sürede içinde süzöldü.

Beherde kalan kalıntılar 25 mL %1'lik KNO_3 ile çalkalandı ve kalıntılar süzgeç kağıdından süzöldü. Çalkalama işlemi birkaç kez tekrarlandı. Amonyum fosfomolibdat olarak çöktürölen çökelek %1'lik HNO_3 ile dört beş kez yıkandı. Çökelek (1:1) seyreltilmiş sıcak amonyak çözeltisi ile süzgeç kağıdından çözöldü. Çözeltinin son hacmi 100-150 mL'den fazla olmamalıdır. Soğutulan çözeltinin nötralizasyonu için HCl ilave edildi. Soğuk çözeltiye karıştırarak damla damla magnezya çözeltisi ilave edildi. Daha sonra çözeltiye amonyak çözeltisi ilave edilerek, karıştırıldı ve iki saat bekletildi. Çökelek süzgeç kağıdından süzöldü ve amonyak çözeltisi ile yıkandı. Yeniden çöktürme işleminde seyreltik asitle çökeleğin çözünmesi ve daha sonra magnezya ve amonyak çözeltilerinin ilavesiyle yapıldı. Süzölen çökelek porselen krozeeye konuldu. NH_4NO_3 'ın doygun çözeltisinden birkaç damla çökeleğin üzerine konuldu ve 100°C 'deki etövde kurutuldu. Kroze içeriğı soğuk bir fırına konulup 1100°C 'ye kadar yavaşça ısıtıldı. $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ halinde sabit tartıma getirilen miktar 0,6373 ile çarpılarak P_2O_5 miktarı bulundu (Furman 1963).

3.3.3.d. Fosfat Cevherinde Flor Tayini

3.3.3.1.'den elde edilen çözeltiden belli bir miktar alındı. Bu çözeltinin asidik olmasından dolayı 2N'lik sodyum karbonat çözeltisinden birkaç ml ilave edildi. Daha sonra CaCl_2 çözeltisi ile flor ve karbonat, kalsyum flörür ve kalsyum karbonat şeklinde çöktüröldü. Çökelek süzölüp, sıcak su ile yıkandı. Kalsiyum florür ve karbonat'dan oluşun çökelek kurutulup sabit tartıma getirilmiş krozeeye konularak kül fırınında 900°C 'de 2 saat kalsine edildi. Soğutulan krozeeye seyreltik asetik asitin aşırısı ilave edildi. Kalsyum florür etkilenmeden kalırken kireç, kalsiyum asetat haline

dönüştürülmüştür. Daha sonra kroze su banyosunda çözeltinin tamamı buharlaşmaya kadar bekletildi. Çökelek az miktardaki su ile muamele edilip süzöldükten sonra sıcak su ile yıkandı. Kalsiyum asetatın uzaklaştırılması ile kalsiyum florür süzgeç kağıdı üzerinde kaldı. Kalan atık kurutulduktan sonra 900°C’de 2 saat kül fırınında sabit tartıma getirildi ve CaF_2 miktarından F miktarı hesaplandı (Furman 1963).

3.3.3.e. Fosfat Cevherinde Fe_2O_3 Tayini

Demir genellikle Fe_2O_3 olarak tayin edilir. 3.3.3.1’de elde edilen çözeltiden belirli hacimden alındı ve çözeltinin pH’sı yaklaşık 2-2,5’a ayarlandı. İndikatör olarak 1 ml sülfosalisilik asidi kondu. Renk kırmızıdan sarıya dönünceye kadar 0,1 M Titripleks III ile titre edildi ve Fe_2O_3 miktarı hesaplandı (Gülensoy 1984).

1 ml 0,1 M titripleks III çözeltisi = 7,984 mg Fe_2O_3

3.3.3.f. Fosfat Cevherinde Al_2O_3 Tayini

3.3.3.1’den elde edilen çözeltiden 50 ml alındı. Üzerine 5-8 ml derişik HCl ilave edildi ve 200 ml ye seyreltildi. Kaynatılarak NH_3 ile çöktüröldü. Çökmenin tam olabilmesi için çözeltiye 2 damla %2’lik alkollü metil kırmızısı ilave edilerek renk sarıya dönünceye kadar NH_3 ilave edildi. Sıcak halde süzöldü. Çökelek NH_4NO_3 ile yıkandı. Sıcak su ile birkaç kez yıkanan çökelek süzgeç kağıdı ile beraber bir porselen kroze de kül oluncaya kadar yakıldı. Daha sonra fırında 10 dakika kadar kızdırıldı ve sabit tartıma getirilerek tartım alındı. Bulunan miktar $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ miktarını vermektedir. Bu miktarda yukarıda elde ettiğimiz Fe_2O_3 miktarı çıkarıldığında Al_2O_3 miktarı bulundu (Gülensoy 1984).

3.3.3.g. Fosfat Cevherinde Kalsiyum Oksit ve Magnezyum Oksit Tayini

3.3.3.1'den elde edilen çözeltiden 50 ml alındı. EDTA ile yapılan titrimetrik tayinde meydana gelebilecek negatif hataları ortadan kaldırmak için ortamda bulunan fosfat anyonları amonyum fosfomolibdat ile çöktürölüp süzgeç kağıdından süzölerek uzaklaştırıldı. Çözelti belli bir hacme tamamlandıktan sonra bu çözeltide Ca^{+2} ve Mg^{+2} tayinleri yapıldı.

Ca^{+2} tayini için, elde edilen çözeltiden belli bir miktar alınarak pH'sı 12'ye getirildikten sonra müreksit indikatörü ilavesiyle renk kırmızıdan menekşeye dönünceye kadar EDTA ile titrasyon yapıldı.

1 ml 0,1 M titripleks III çözeltisi = 5,608 mg CaO

Mg^{+2} ve Ca^{+2} iyonlarının beraber tayini için yine elde edilen çözeltiden belli bir miktar alınarak pH'sı 10–11 arasına getirilip Eriochromschwarz T indikatörü ile renk şarap kırmızısından yeşile dönünceye kadar titripleks III çözeltisi ile toplam kalsiyum ve magnezyum miktarı tayin edildi. Bu miktardan kalsiyum için harcanan miktar çıkarılarak magnezyum miktarı hesaplandı (Gülensoy 1984).

1 ml 0,1 M titripleks III çözeltisi 4,032 mg MgO

3.3.3.h. Fosfat Cevherinde CO_2 Tayini

İçinde %10 HCl ihtiva eden ayırma hunisi bir balon üzerine lastik tıpa ile yerleştirildi. Balona cam borular ile giriş ve çıkış konuldu. Giriş borusuna oluşacak CO_2 gazını NaOH içerisinde süpürmesi için azot gazı beslendi. Çıkış borusuna, seri olarak bağlanmış içerisinde konsantrasyonu belli NaOH çözeltisinden belirli hacimlerde doldurulmuş iki gaz yıkama şişesi bağlandı. Deneye başlamadan önce azot gazı sistemden sürekli geçirildi. Balon ısıtıcısı üzerine konulup, alttan ısıtılırken ayırma hunisinden damla

damla HCl ilave edilerek fosfat cevheri çözüldü. Cevher çözülürken çıkan CO₂ gazı asit gazı ile beraber yıkama şişeleri içinden geçirilerek NaOH çözeltisi içerisinde Na₂CO₃ ve NaHCO₃ şeklinde tutulması sağlandı. Cevher tamamen çözündükten sonra gaz yıkama şişeleri içinde bulunan çözeltiler alınıp belli bir hacme tamamlandı. Ondan alınan bir miktar çözelti üzerine 1-2 damla metil oranı ilave edilerek renk kırmızı oluncaya kadar 0,1 N HCl ile titre edildi. Aynı şekilde ikinci bir numune alındı, üzerine 1-2 damla fenolftalein indikatörü konuldu. Çözeltinin rengi kayboluncaya kadar numune iyice karıştırılarak 0,1 N HCl ile titre edildi. Hesapla NaOH, NaHCO₃ ve Na₂CO₃ miktarı üzerinden CO₂ miktarı bulundu (Furman 1963).

3.3.3.i. Fosfat Cevherinde Kızdırma Kaybı

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

3.4. Yapı Analizleri

3.4.1. X-Işını Toz Kırınım Yöntemi

X-Işınları, katod ışını tüpünde kadottan çıkan ve elektrostatik alan yardımı ile hızlandırılan elektronlar demetinin antikatod adı verilen yüksek atom numaralı element tarafından engelde ani olarak durdurulmasından elde edilir. Katot ışını tüpünde hızlandırılmış elektrondan bazıları antikatot elementinin K; L; M yörüngelerinden elektron koparabilirler. Bunlardan boşalan yerlere üst tabakalardan elektron sıçrar ve bu sırada karakteristik X-ışınları yayarlar. Bu ışınlar her elementte değişik dalga boyundadır ve özeldir. Bunların eldesi için tüpte gerilimin belli bir değer üzerine çıkması gerekir. Kırınım (K) radyasyonları kullanılır ve bunların dalga boyları $0,5-2,5 \text{ \AA}$ arasındadır.

Saf bir kristal üzerine monokromatik (tek bir dalga boylu) paralel bir X-ışını demeti θ açısı altında geldiğinde n bir tam sayı olmak üzere,

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (24)$$

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

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

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

Bu çalışmada Rikagu DMAX-3C marka cihaz kullanılmıştır.

3.4.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

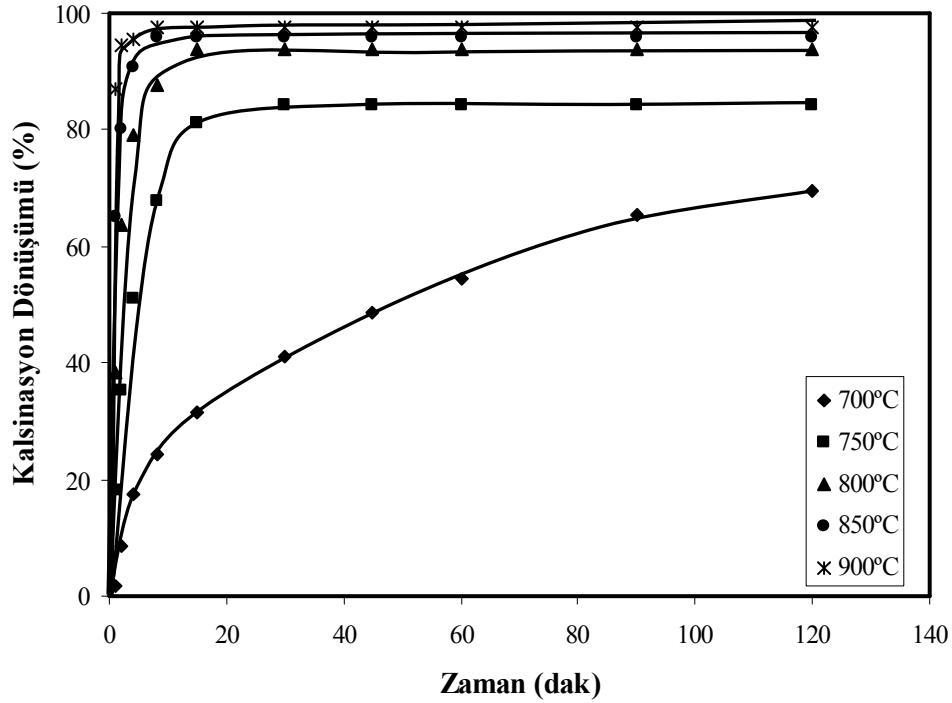
Taramalı Elektron Mikroskobunda (SEM) görüntü, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanması, bu elektron demetinin numune yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve numune atomları arasında oluşan çeşitli girişimler sonucunda meydana gelen etkilerin uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bir katot ışınları tüpünün ekranına aktarılması ile elde edilir.

Bu çalışmada SEM Jeol 6400 marka cihaz kullanılmıştır.

3.4.3. Termogravimetrik İnceleme (TG)

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

Yapılan çalışmada Netzsch STA 409 PCLuxx marka cihaz kullanılmıştır.



Şekil 4.1. Kalsinasyon Üzerine Sıcaklık ve Zamanın Etkisi

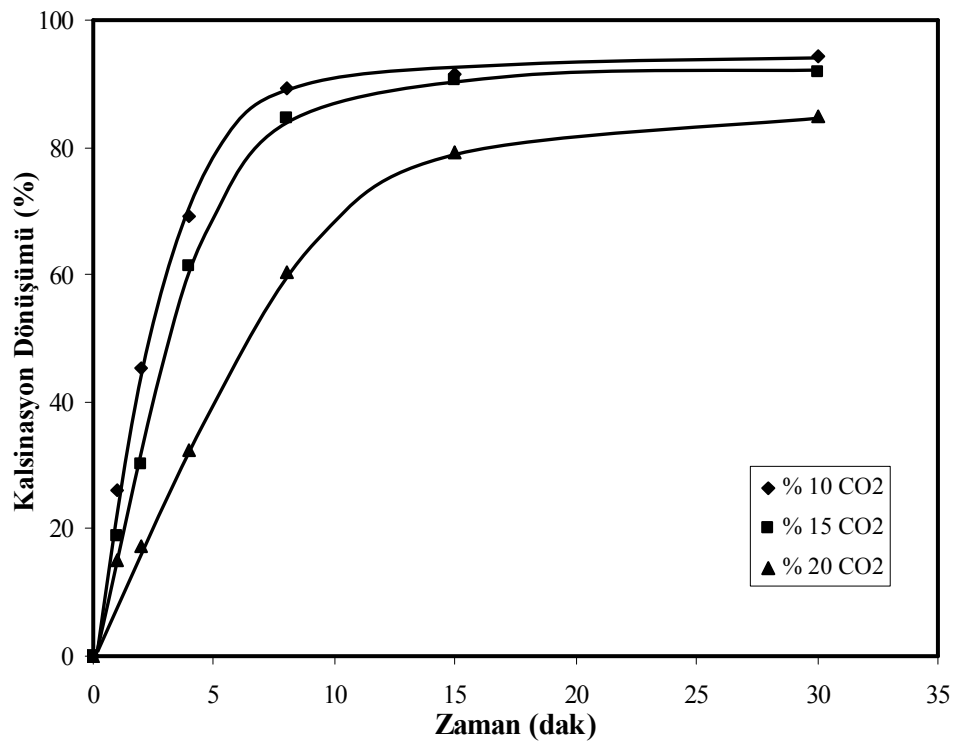
Beklenildiği gibi sıcaklığın ve zamanın artışı ile bozunma hızı da artmaktadır. CaCO_3 'ün bozunması 700°C 'nin üzerinde hızlanmasından dolayı bu sıcaklığın altında pratik açıdan bir anlam ifade etmemektedir.

4.1.2. Kalsinasyon Üzerine CO_2 'in Etkisi

Deneyler $500\text{--}710\ \mu\text{m}$ pratikül boyutuyla 850°C 'de (%10-20 CO_2 + %4 O_2 ve kalan kısmı N_2)dan oluşan gaz karışımlarıyla yapıldı. 1-30 dakikalık reaksiyon sürelerinde kalsine edilen fosfat cevherinin kalsinasyon dönüşüm oranları tespit edildi. Bu sonuçlara göre CO_2 oranındaki artış kalsinasyon oranında azalmaya sebep olmaktadır. Sonuçlar Çizelge 4.2 ve Şekil 4.2'de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Kalsinasyon Üzerine CO₂ Konsantrasyonunun Etkisi ile İlgili Veriler
(Tane Boyutu : 500-710 µm, Sıcaklık : 850°C, Akış Hızı : $U_f/U_{mf} = 2$, O₂ Konsantrasyonu : %4)

CO ₂ Konst.↓	Kalsinasyon Dönüşümü(%)					
Zaman(dak)⇒	1	2	4	8	15	30
%10 CO ₂	26,1	45,4	69,2	89,3	91,4	94,3
%15 CO ₂	19,0	30,1	61,3	84,7	90,4	91,8
%20 CO ₂	15,3	17,3	32,4	60,4	79,2	85,1



Şekil 4.2. 850°C’de Kalsinasyon Üzerine CO₂ ve Zamanın Etkisi

CaCO₃’ın bozunması bir denge reaksiyonu olmasından dolayı, kalsinasyon ortamında bulunan CO₂ gazının cevherin bozunmasında önemli etkisi vardır. Bu nedenle CO₂ oranının artması daha düşük oranda kalsinasyona sebep olmaktadır.

4.1.3. Kalsinasyon ve Sülfatlama Üzerine Değişik Parametrelerin Etkisi

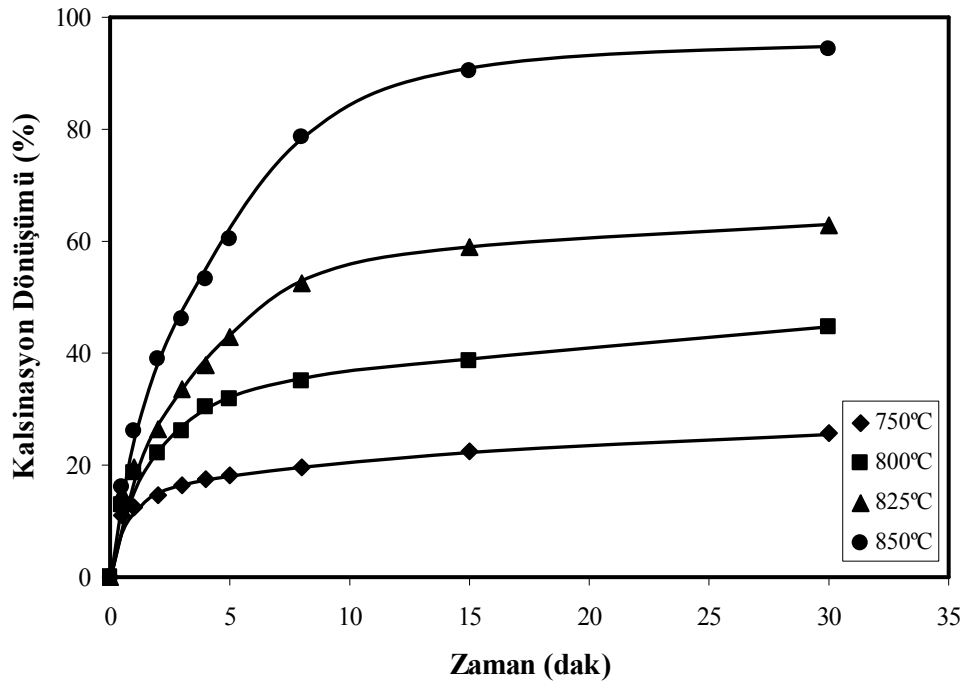
Fosfat kayasının baca gazı desülfürizasyonuna maruz kalması esnasında eş zamanlı kalsinasyon ve sülfatlanma dönüşümü üzerine sıcaklık, zaman, CO₂ konsantrasyonu ve tane boyutunun etkisi incelenmiştir. Tane boyutunun etkisinin incelendiği deneyler haricinde 500-710 µm tane boyutunda örnekler kullanılmıştır. Bu tane boyutunun seçilmesinin sebebi; hem daha önce yapılan araştırmalarda kullanılan tane boyutu olması ve bu nedenle sonuçların karşılaştırılabilmesi, hem de akışkan yataklarda kullanılan en uygun tane boyutu olmasıdır. Tüm deneylerde akış hızı $U_f/U_{mf} = 2$ olarak alınmıştır. Baca gazı bileşimine benzer model gaz oluşturularak (%0-20 CO₂, %4 O₂, %0,3 SO₂ ve kalan kısmı N₂) akışkan yataklarda desülfürizasyon işlemi için en uygun olan 750-850°C sıcaklık aralıklarında kalsinasyon ve sülfatlama işlemleri yapılmıştır.

4.1.3.a. Desülfürizasyon Esnasında Kalsinasyon ve Sülfatlama Üzerine Sıcaklığın Etkisi

500-710 µm tane boyutunda fosfat örnekleri akışkan yatakta $U_f/U_{mf} = 2$ akış hızında 750-850°C arasında sıcaklıklarda %15 CO₂, %4 O₂, %0,3 SO₂ ve kalan kısmı N₂ ihtiva eden model baca gazına maruz bırakılarak kalsinasyon ve sülfatlama üzerine sıcaklığın etkisi incelenmiştir. Kalsinasyon dönüşümleri Çizelge 4.3 ve Şekil 4.3’de sülfatlama dönüşümleri ise Çizelge 4.4 ve Şekil 4.4’de verilmektedir.

Çizelge 4.3. Desülfürizasyon Esnasında Kalsinasyon Dönüşümleri Üzerine Sıcaklığın Etkisi ile İlgili Veriler (Tane Boyutu : 500-710 μm , Akış Hızı : $U_f/U_{mf} = 2$, Gaz Bileşimi : %15 CO_2 , %4 O_2 , %0,3 SO_2 ve kalan kısmı N_2)

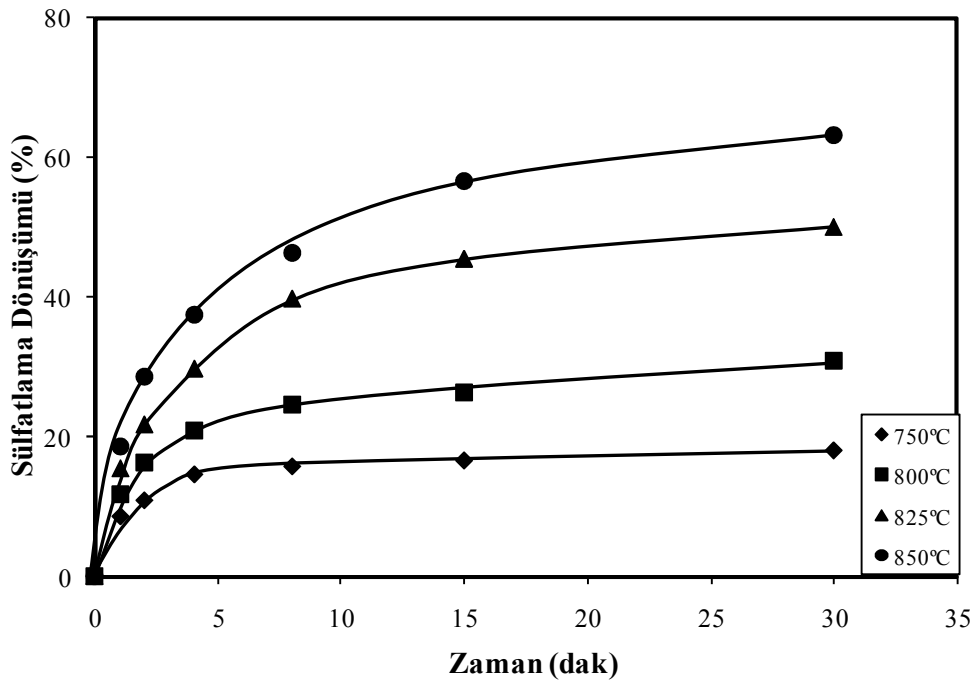
Zaman(dak) ↓	Kalsinasyon Dönüşümü(%)			
Sıcaklık($^{\circ}\text{C}$) ⇒	750 $^{\circ}\text{C}$	800 $^{\circ}\text{C}$	825 $^{\circ}\text{C}$	850 $^{\circ}\text{C}$
1		12,6	18,5	19,8
2		14,7	22,3	26,5
3		16,5	26,2	33,5
4		17,6	30,3	37,7
8		19,5	34,9	52,5
15		22,5	38,5	59,0
30		25,7	44,8	63,0



Şekil 4.3. Desülfürizasyon Esnasında Kalsinasyon Dönüşümleri Üzerine Sıcaklığın Etkisi

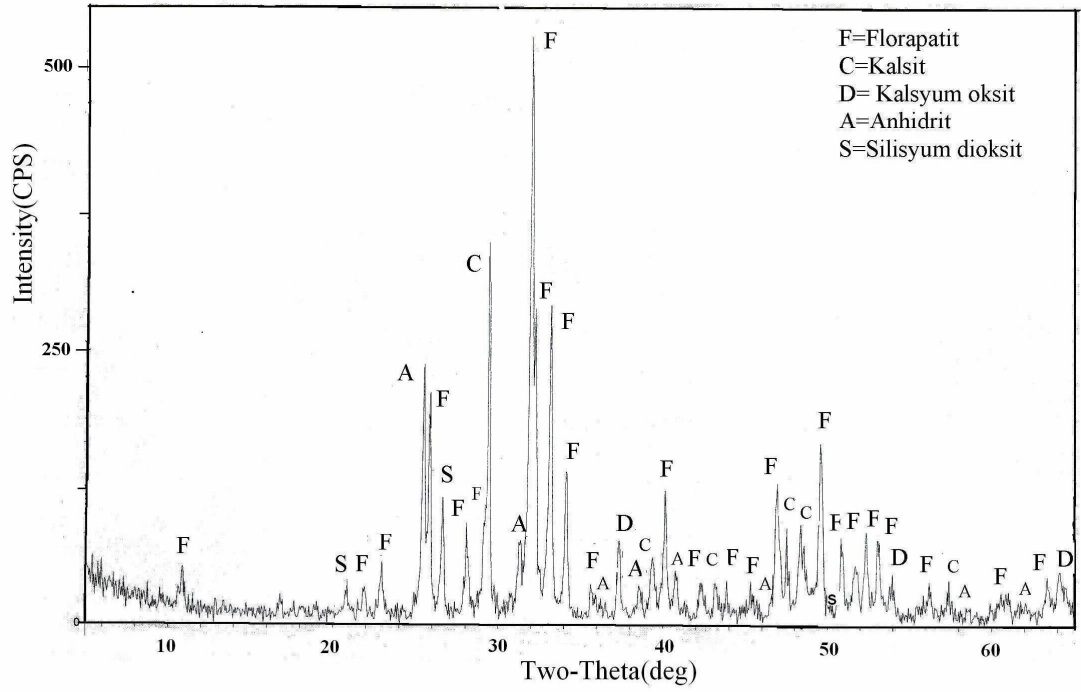
Çizelge 4.4. Desülfürizasyon Esnasında Sülfatlama Dönüşümleri Üzerine Sıcaklığın Etkisi ile İlgili Veriler (Tane Boyutu : 500-710 μm , Akış Hızı : $U_f/U_{mf} = 2$, Gaz Bileşimi : %15 CO_2 , %4 O_2 , %0,3 SO_2 ve kalan kısmı N_2)

Zaman(dak) ↓	Sülfatlama Dönüşümü(%)			
Sıcaklık($^{\circ}\text{C}$) ⇒	750 $^{\circ}\text{C}$	800 $^{\circ}\text{C}$	825 $^{\circ}\text{C}$	850 $^{\circ}\text{C}$
1	8,5	11,8	15,5	18,5
2	11,0	16,3	21,9	28,5
4	14,5	20,8	29,8	37,6
8	15,9	24,6	39,8	46,3
15	16,7	26,4	45,4	56,7
30	18,0	30,9	50,1	63,2

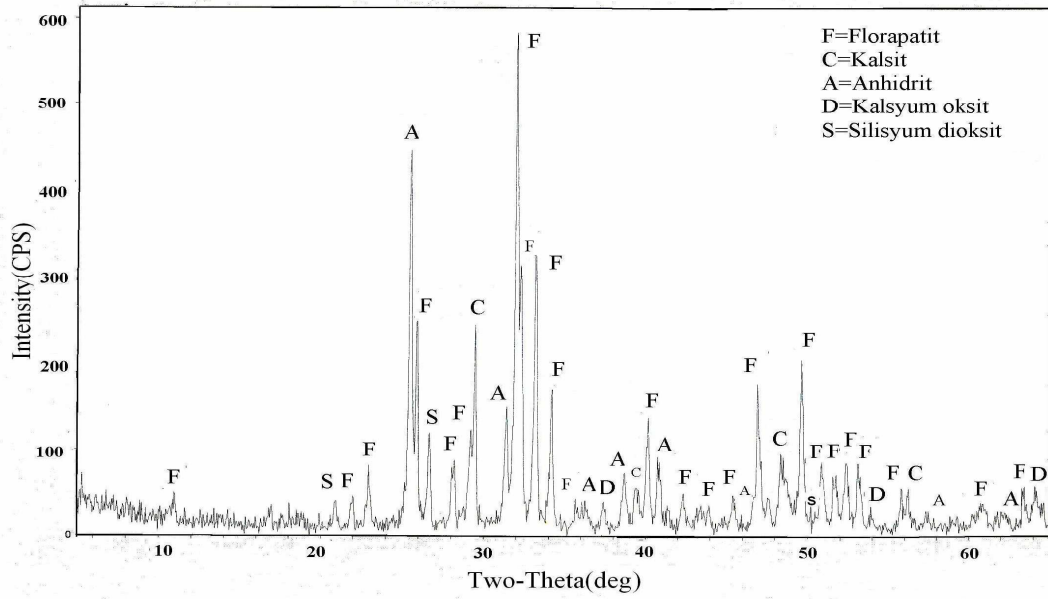


Şekil 4.4. Desülfürizasyon Esnasında Sülfatlama Dönüşümleri Üzerine Sıcaklığın Etkisi

Desülfürizasyon olayında kalsinasyon ve sülfatlanma eşzamanlı olarak yarışmaktadır. Bu yarışta, kalsinasyon sülfatlanmaya göre daha hızlı olmasından dolayı Şekil 4.3 ve 4.4'den görüldüğü gibi kalsinasyon dönüşümleri sülfat dönüşümlerine göre daha yüksektir. Sıcaklığın artışı bu durumu daha da hızlandırmaktadır.



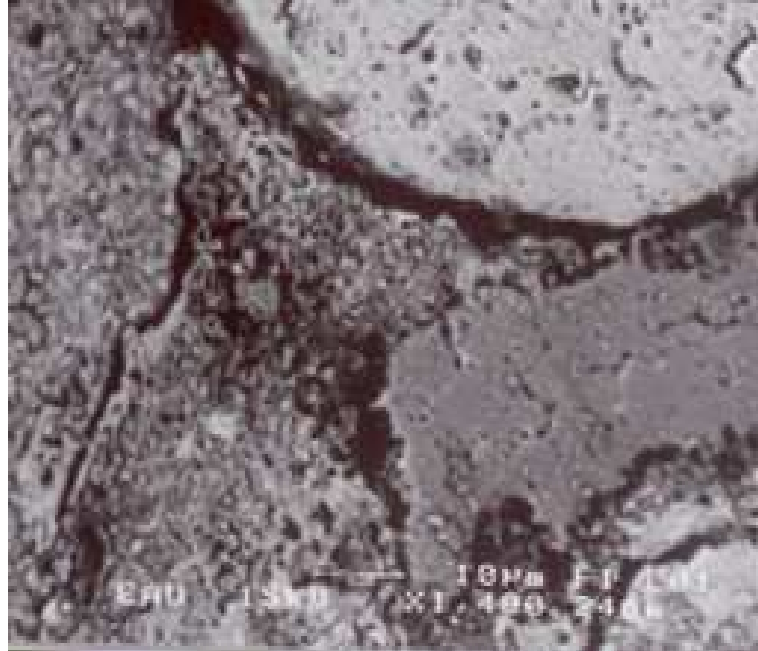
Şekil 4.5. 850°C’de 4 Dakika Akışkan Yataкта Sulfatlanmış Fosfat Kayasının X-Işını Toz Kırınımı Spektrumu



Şekil 4.6. 850°C’de 30 Dakika Akışkan Yataкта Sulfatlanmış Fosfat Kayasının X-Işını Toz Kırınımı Spektrumu



Şekil 4.7. 850°C’de 4 Dakika Sülfatlanmış Fosfat Kayasının Taramalı Elektron Mikroskobu Görüntüsü



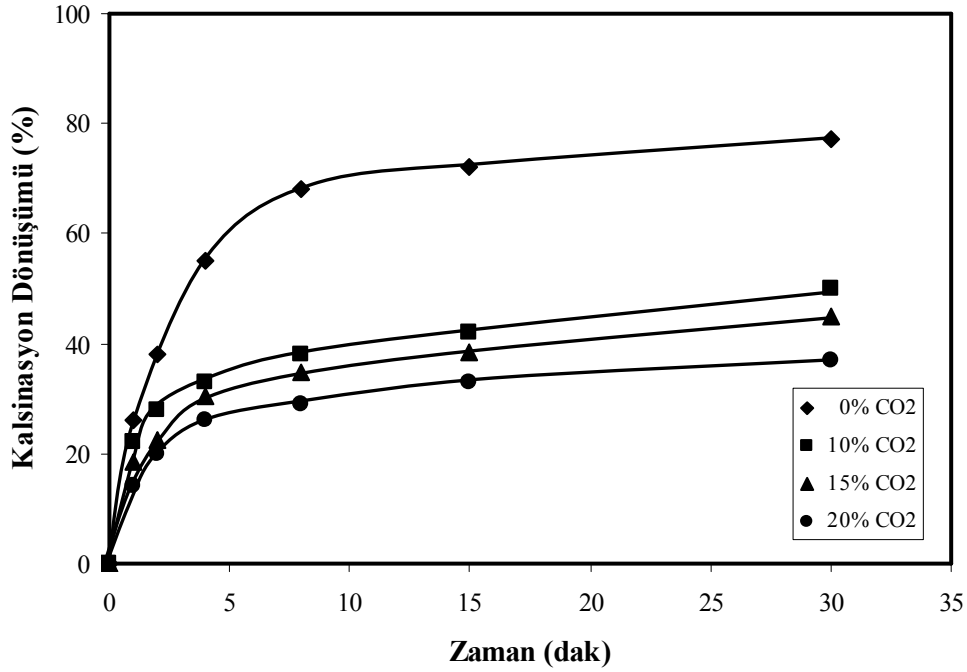
Şekil 4.8. 850°C’de 15 Dakika Sülfatlanmış Fosfat Kayasının Taramalı Elektron Mikroskobu Görüntüsü

4.1.3.b. Desülfürizasyon Esnasında Kalsinasyon ve Sülfatlama Üzerine CO₂ Konsantrasyonunun Etkisi

500-710 µm tane boyutunda fosfat örnekleri akışkan yatakta $U_f/U_{mf} = 2$ akış hızında 800, 825 ve 850°C sıcaklıklarda %0-20 CO₂, %4 O₂, %0,3 SO₂ ve kalan kısmı N₂ ihtiva eden model baca gazına maruz bırakılarak desülfürizasyon esnasında kalsinasyon ve sülfatlama üzerine CO₂ konsantrasyonlarının etkisi incelenmiştir. Kalsinasyon dönüşümlerine ait sonuçlar 800°C için Çizelge 4.5 ve Şekil 4.9, 825°C için Çizelge 4.6 ve Şekil 4.10 ve 850°C için Çizelge 4.7 ve Şekil 4.11’de görülmektedir. Sülfatlama dönüşümlerine ait sonuçlar ise 800°C için Çizelge 4.8 ve Şekil 4.12, 825°C için Çizelge 4.9 ve Şekil 4.13 ve 850°C için Çizelge 4.10 ve Şekil 4.14’de verilmiştir.

Çizelge 4.5. 800°C’de Desülfürizasyon Esnasında Kalsinasyon Dönüşümleri Üzerine CO₂ Konsantrasyonunun Etkisi ile İlgili Veriler (Tane Boyutu : 500-710 µm, Akış Hızı : $U_f/U_{mf} = 2$, Gaz Bileşimi : %0-20 CO₂, %4 O₂, %0,3 SO₂ ve kalan kısmı N₂)

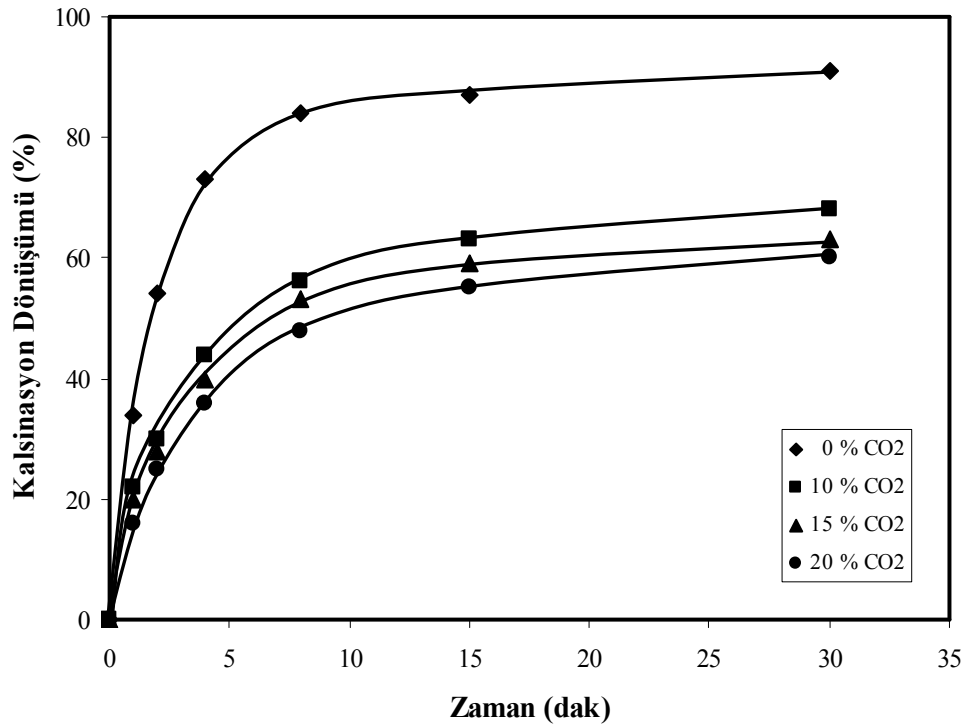
Zaman(dak) ↓	Kalsinasyon Dönüşümü(%)			
CO ₂ Oranı⇒	%0 CO ₂	%10 CO ₂	%15 CO ₂	%20 CO ₂
1	26,0	22,0	18,5	14,0
2	38,0	28,0	22,3	20,0
4	55,0	33,0	30,3	26,0
8	68,0	38,0	34,9	29,0
15	72,0	42,0	38,5	33,0
30	77,0	50,0	44,8	37,0



Şekil 4.9. 800°C’de Desülfürizasyon Esnasında Kalsinasyon Dönüşümleri Üzerine CO₂ Konsantrasyonunun Etkisi

Çizelge 4.6. 825°C’de Desülfürizasyon Esnasında Kalsinasyon Dönüşümleri Üzerine CO₂ Konsantrasyonunun Etkisi ile İlgili Veriler (Tane Boyutu : 500-710 µm, Akış Hızı : $U_f/U_{mf} = 2$, Gaz Bileşimi : %0-20 CO₂, %4 O₂, %0,3 SO₂ ve kalan kısmı N₂)

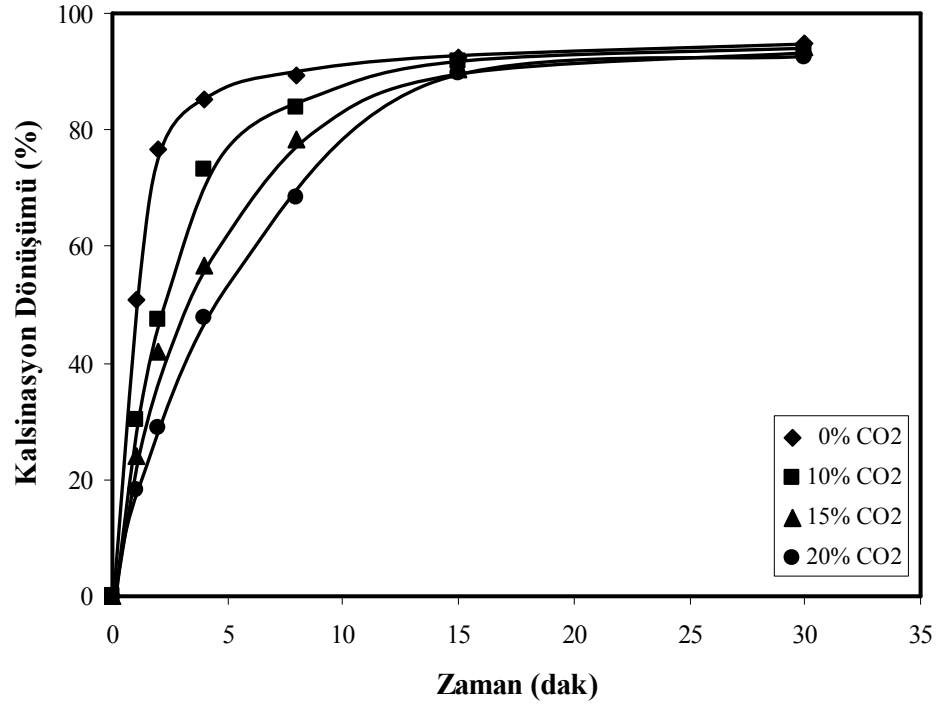
Zaman(dak) ↓	Kalsinasyon Dönüşümü(%)			
CO ₂ Oranı⇒	%0 CO ₂	%10 CO ₂	%15 CO ₂	%20 CO ₂
1	34,0	22,0	19,8	16,0
2	54,0	30,0	26,5	25,0
4	73,0	44,0	37,7	36,0
8	84,0	56,0	52,5	48,0
15	87,0	63,0	59,0	55,0
30	91,0	68,0	63,0	60,0



Şekil 4.10. 825°C’de Desülfürizasyon Esnasında Kalsinasyon Dönüşümleri Üzerine CO₂ Konsantrasyonunun Etkisi

Çizelge 4.7. 850°C’de Desülfürizasyon Esnasında Kalsinasyon Dönüşümleri Üzerine CO₂ Konsantrasyonunun Etkisi ile İlgili Veriler (Tane Boyutu : 500-710 µm, Akış Hızı : $U_f/U_{mf} = 2$, Gaz Bileşimi : %0-20 CO₂, %4 O₂, %0,3 SO₂ ve kalan kısmı N₂)

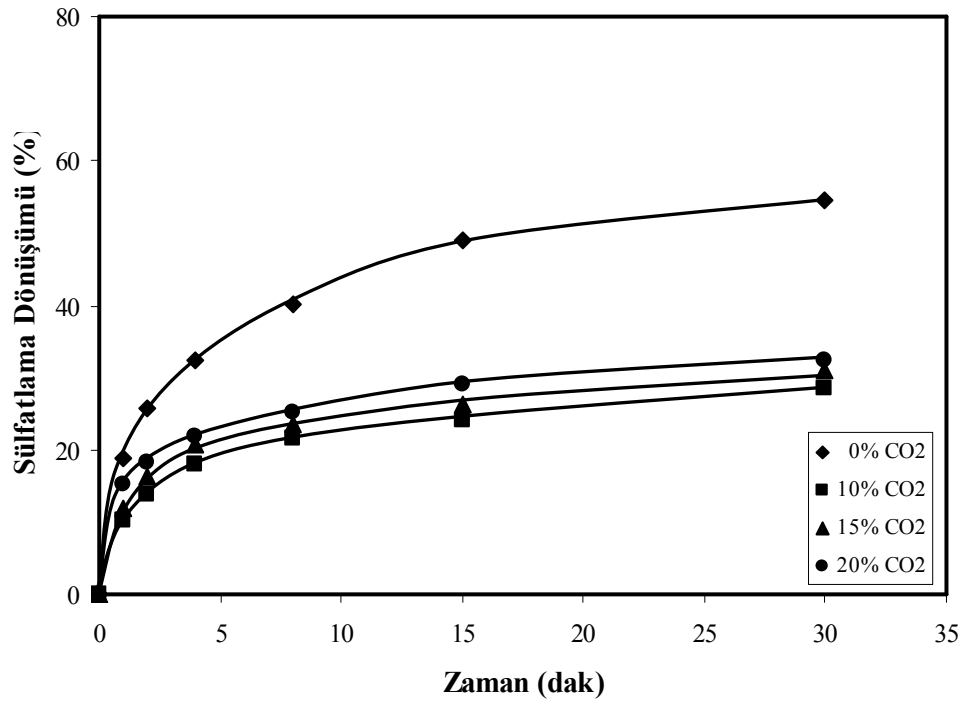
Zaman(dak) ↓	Kalsinasyon Dönüşümü(%)			
CO ₂ Oranı⇒	%0 CO ₂	%10 CO ₂	%15 CO ₂	%20 CO ₂
1	50,9	30,3	26,0	18,3
2	76,5	47,3	39,1	28,9
4	85,3	73,2	53,2	47,9
8	89,2	84,0	78,5	68,3
15	92,5	91,9	90,3	89,7
30	94,9	93,6	94,2	92,3



Şekil 4.11. 850°C’de Desülfürizasyon Esnasında Kalsinasyon Dönüşümleri Üzerine CO₂ Konsantrasyonunun Etkisi

Çizelge 4.8. 800°C’de Desülfürizasyon Esnasında Sülfatlama Dönüşümleri Üzerine CO₂ Konsantrasyonunun Etkisi ile İlgili Veriler (Tane Boyutu : 500-710 µm, Akış Hızı : $U_f/U_{mf} = 2$, Gaz Bileşimi : %0-20 CO₂, %4O₂, %0,3 SO₂ ve kalan kısmı N₂)

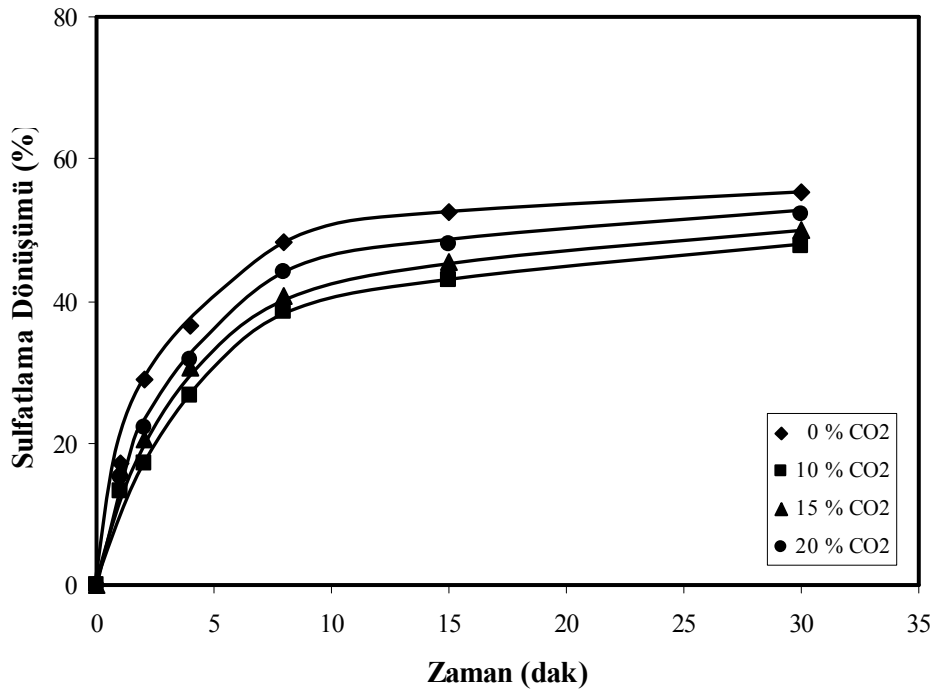
Zaman(dak) ↓	Sülfatlama Dönüşümü(%)			
CO ₂ Oranı⇒	%0 CO ₂	%10 CO ₂	%15 CO ₂	%20 CO ₂
1	18,7	10,3	11,8	15,2
2	25,8	13,8	16,3	18,2
4	32,5	18,1	20,8	22,0
8	40,2	21,7	23,6	25,3
15	49,0	24,2	26,4	29,1
30	54,5	28,4	30,9	32,4



Şekil 4.12. 800°C’de Desülfürizasyon Esnasında Sülfatlama Dönüşümleri Üzerine CO₂ Konsantrasyonunun Etkisi

Çizelge 4.9. 825°C’de Desülfürizasyon Esnasında Sülfatlama Dönüşümleri Üzerine CO₂ Konsantrasyonunun Etkisi ile İlgili Veriler (Tane Boyutu : 500-710 µm, Akış Hızı : $U_f/U_{mf} = 2$, Gaz Bileşimi : %0-20 CO₂, %4 O₂, %0,3 SO₂ ve kalan kısmı N₂)

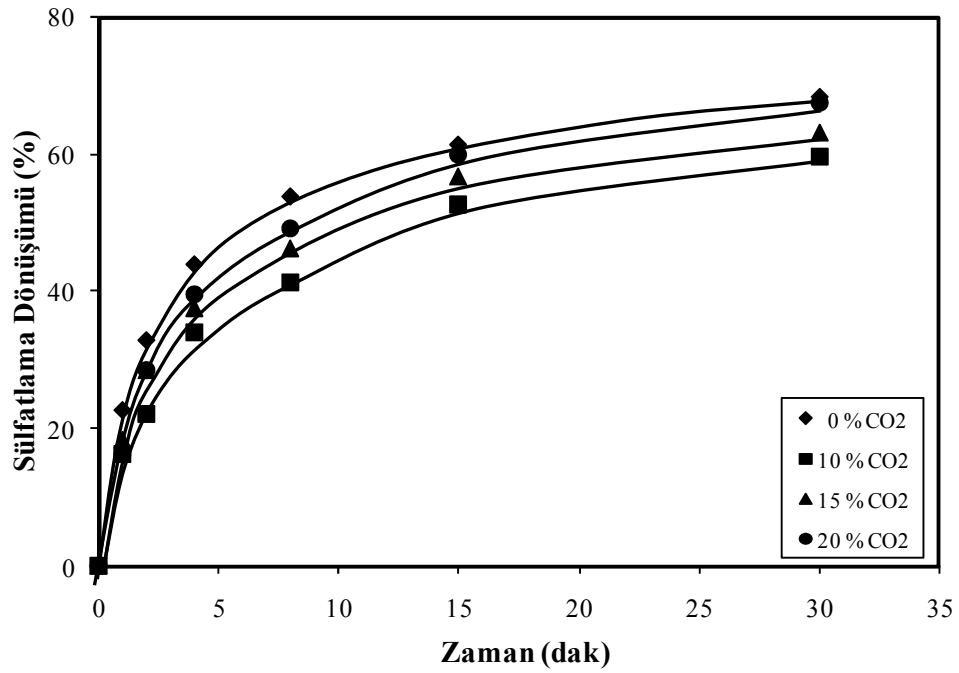
Zaman(dak) ↓	Sülfatlama Dönüşümü(%)			
CO ₂ Oranı⇒	%0 CO ₂	%10 CO ₂	%15 CO ₂	%20 CO ₂
1	17,1	13,3	15,5	15,1
2	28,9	17,0	21,9	22,2
4	36,4	26,6	29,8	31,8
8	48,4	38,4	39,8	44,2
15	52,6	42,9	45,4	48,1
30	55,2	47,8	50,1	52,1



Şekil 4.13. 825°C’de Desülfürizasyon Esnasında Sülfatlama Dönüşümleri Üzerine CO₂ Konsantrasyonunun Etkisi

Çizelge 4.10. 850°C’de Desülfürizasyon Esnasında Sülfatlama Dönüşümleri Üzerine CO₂ Konsantrasyonunun Etkisi ile İlgili Veriler (Tane Boyutu : 500-710 µm, Akış Hızı: U_f/U_{mf}=2, Gaz Bileşimi : %0-20 CO₂, %4O₂, %0,3 SO₂ ve gerisi N₂)

Zaman(dak) ↓	Sülfatlama Dönüşümü(%)			
CO ₂ Oranı⇒	%0 CO ₂	%10 CO ₂	%15 CO ₂	%20 CO ₂
1	22,7	16,4	18,5	16,3
2	33,0	22,3	28,5	28,5
4	44,1	34,2	37,6	39,5
8	53,9	41,5	46,3	49,1
15	61,3	52,7	56,7	60,1
30	68,3	59,7	63,2	67,5



Şekil 4.14. 850°C’de Desülfürizasyon Esnasında Sülfatlama Dönüşümleri Üzerine CO₂ Konsantrasyonunun Etkisi

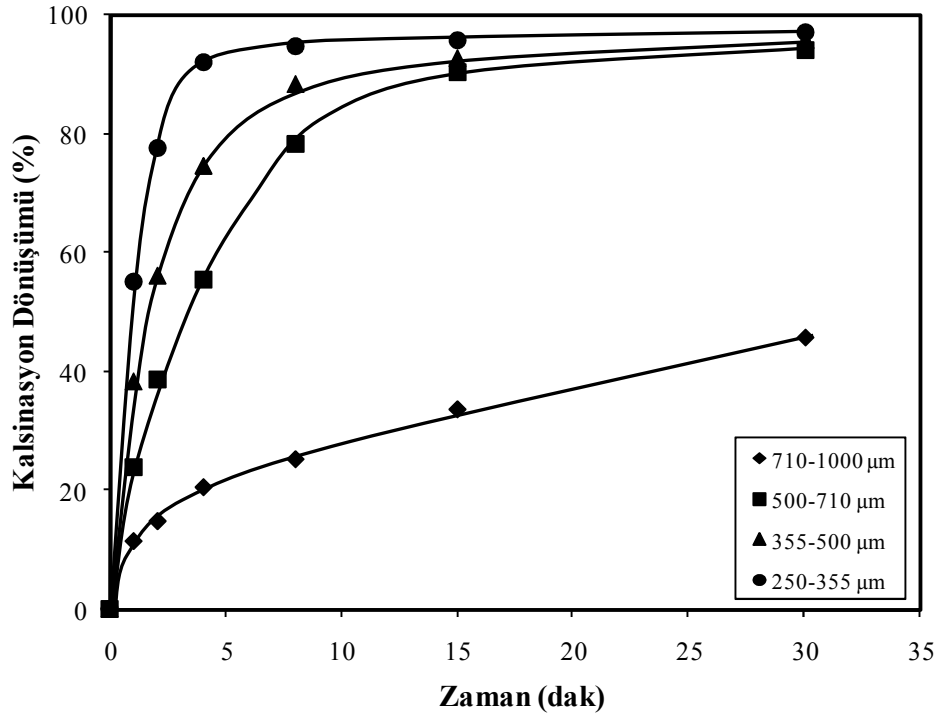
Değişik sıcaklıklarda yapılan desülfürizasyonlarda görüldüğü gibi CO₂ oranının artışı ile kalsinasyonlarda azalma fakat sülfatlamalarda artış gözlenmektedir. Bu sonuçlar, kalsinasyon sülfatlama yarışında düşük CO₂ oranlarında kalsinasyonun hızlı olmasından dolayı sinterleme olayının başladığını ve bu nedenle de sülfatlama dönüşümlerinin bu ortamlarda daha az olmasına sebep olduğunu göstermektedir.

4.1.3.c. Tane Boyutunun Eş Zamanlı Kalsinasyon ve Sülfatlama Üzerine Etkisi

Deneylerde 710–1000 µm, 500–710 µm, 355–500 µm ve 250–355 µm tane boyutundaki fosfat cevherleri akışkan yatakta $U_f/U_{mf} = 2$ akış hızında 850°C sıcaklıkta %15 CO₂, %4O₂, %0,3 SO₂ ve kalan kısmı N₂ ihtiva eden model baca gazına maruz bırakılarak kalsinasyon ve sülfatlama üzerine tane boyutunun etkisi incelenmiştir. Kalsinasyon dönüşümleri Çizelge 4.11 ve Şekil 4.15’de sülfatlama dönüşümleri ise Çizelge 4.12 ve Şekil 4.16’de verilmektedir.

Çizelge 4.11. Desülfürizasyon Esnasında Kalsinasyon Dönüşümleri Üzerine Tane Boyutunun Etkisi ile İlgili Veriler (Akış Hızı : $U_f/U_{mf} = 2$, Sıcaklık: 850°C, Gaz Bileşimi : %15 CO₂, %4 O₂, %0,3 SO₂ ve kalan kısmı N₂)

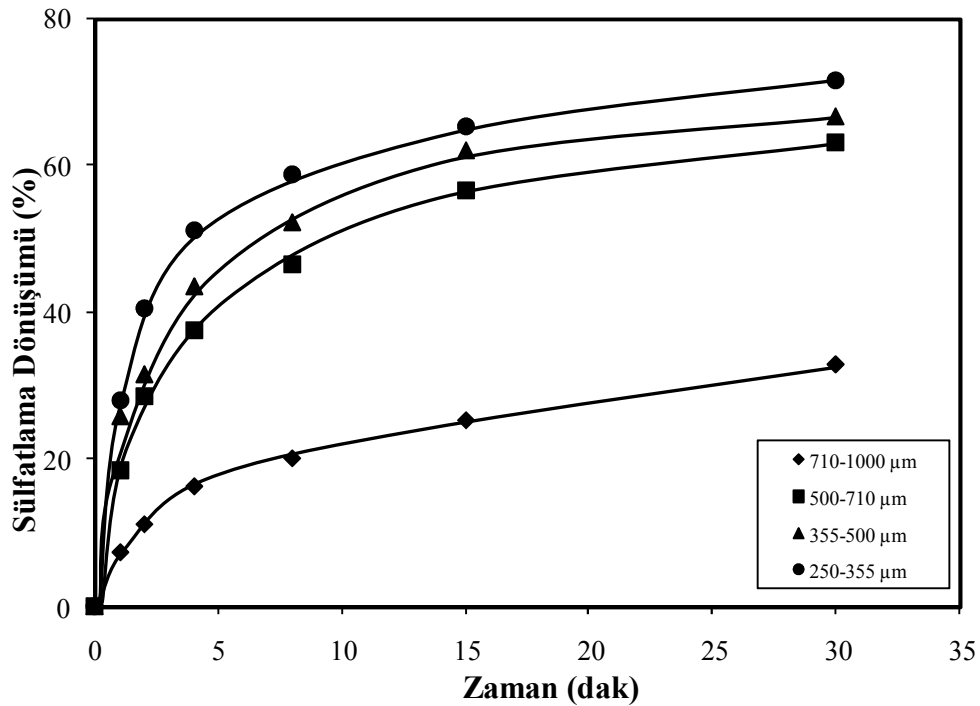
Zaman(dak) ↓	Kalsinasyon Dönüşümü(%)			
Tane Boyutu ⇒	710–1000 µm	500–710 µm	355–500 µm	250–355 µm
1	11,7	26,0	38,3	55,2
2	15,1	39,1	56,3	77,8
4	20,6	53,2	74,5	92,2
8	25,4	78,5	88,3	94,9
15	33,6	90,3	92,7	95,8
30	45,9	94,2	95,9	97,3



Şekil 4.15. Desülfürizasyon Esnasında Kalsinasyon Dönüşümleri Üzerine Tane Boyutunun Etkisi

Çizelge 4.12. Desülfürizasyon Esnasında Sülfatlama Dönüşümleri Üzerine Tane Boyutunun Etkisi ile İlgili Veriler (Akış Hızı : $U_f/U_{mf} = 2$, Sıcaklık: 850°C, Gaz Bileşimi: %15 CO₂, %4 O₂, %0,3 SO₂ ve kalan kısmı N₂)

Zaman(dak) ↓	Sülfatlama Dönüşümü(%)			
Tane Boyutu ⇒	710-1000 μm	500-710 μm	355-500 μm	250-355 μm
1	7,4	18,5	25,8	28,2
2	11,2	28,5	31,7	40,5
4	16,4	37,6	43,7	51,2
8	20,3	46,6	52,3	58,8
15	25,3	56,7	62,1	65,4
30	33,0	63,2	66,7	71,5



Şekil 4.16. Desülfürizasyon Esnasında Sülfatlama Dönüşümleri Üzerine Tane Boyutunun Etkisi

Tane boyutunun etkisinde, tane boyutunun küçülmesi ile hem kalsinasyon hem de sülfatlama artışı gözlemlenmektedir. Bu etki, büyük tane boyutlarında daha iyi görünürken küçük tane boyutlarında azalmaktadır.

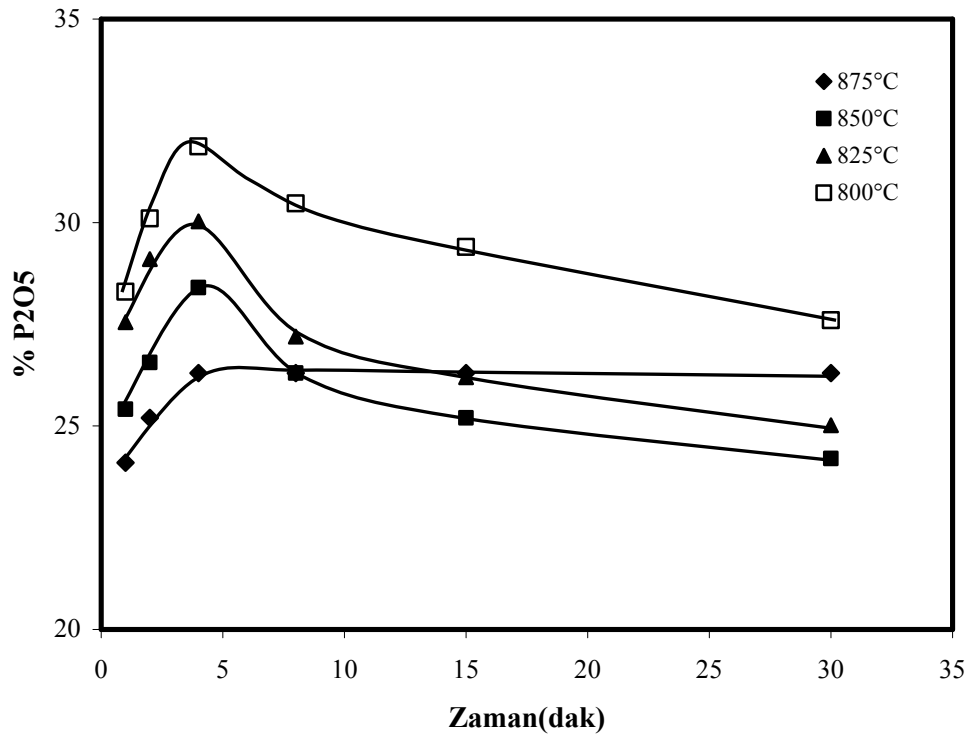
4.2 Baca Gazı Ortamında Sülfatlanan Fosfat Cevherinin Zenginleştirilmesi

Baca gazı desülfürizasyonu sonucunda elde edilen ürünlerin P_2O_5 analizleri yapılarak ham cevherle kıyaslama yapıldı. Bu amaçla 800, 825, 850 ve 875°C'lerde, %15 CO_2 , %4 O_2 , %0,3 SO_2 ve kalan kısmı N_2 ihtiva eden model gaz karışımında 1,2,4,8,15 ve 30 dakikalık sülfatlanma sürelerinde akışkan yataкта yapılan deneylerde 500-710 μm tane boyutu kullanarak 3 farklı örnek üzerinde; a) desülfürizasyon sonucunda elde edilen örneklerin P_2O_5 miktarları analiz edildi. b) Desülfürizasyon sonucunda elde edilen örnekler 900°C'de kül fırınında 2 saat bekletilerek tam kalsine olması sağlandı. Daha sonra kül fırınından alınan tam kalsine olmuş örneklerin P_2O_5 miktarları analiz edildi. c) Desülfürizasyon sonunda örneklerin vakumlama ile çekilmesi esnasında toplama kabına bir miktar su konularak örneklerin su içinde toplanması sağlandı. Bir süre karıştırılan toplama kabında kalsine olmuş fakat sülfatlanmamış CaO 'li kısımların su ile reaksiyona girerek $Ca(OH)_2$ 'e dönüşmesi sağlandı. Daha sonra $Ca(OH)_2$ 'li kısım dekantasyonla kalıntıdan ayrıldı. Dekantasyon işlemi birkaç kez yapıldıktan sonra katı kalıntı 105 °C'de etüvde tamamen kurutulduktan sonra P_2O_5 miktarları analiz edildi. Daha sonra tane boyutunun etkisini görmek için, aynı baca gazı şartlarında 850°C'de 710-1000 μm , 500-710 μm , 355-500 μm , 250-355 μm tane boyutlarındaki örnekler yukarıda belirtilen 3 farkı şekilde deneyler yapılarak % P_2O_5 miktarları tespit edilmiştir.

P_2O_5 zenginleştirilmesi için sıcaklığın etkisinin incelendiği deney sonuçları akışkan yataktan doğrudan alınan örnekler için Çizelge 4.13 ve Şekil 4.17 'de , akışkan yataktan çıktıktan sonra 900°C'de 2 saat kalsine edilenler için Çizelge 4.14 ve Şekil 4.18'de ve akışkan yataktan alınıp hidratlandıktan sonra kurutulan örnekler için Çizelge 4.15 ve Şekil 4.21'de gösterilmiştir. P_2O_5 zenginleştirilmesi için tane boyutunun etkisinin incelendiği deney sonuçları ise akışkan yataktan doğrudan alınan örnekler için Çizelge 4.16 ve Şekil 4.24'da, akışkan yataktan çıktıktan sonra 900°C'de 2 saat kalsine edilenler için Çizelge 4.17 ve Şekil 4.25'de ve akışkan yataktan alınıp hidratlandıktan sonra kurutulanlar için Çizelge 4.18 ve Şekil 4.26'da gösterilmiştir.

Çizelge 4.13. Akışkan Yataktan Doğrudan Alınan Fosfat Cevherinin %P₂O₅ Değerleri Üzerine Sıcaklığın Etkisi ile İlgili Veriler (Tane Boyutu : 500-710 µm, Gaz Bileşimi : %15 CO₂, %4 O₂, %0,3 SO₂ ve kalan kısmı N₂)

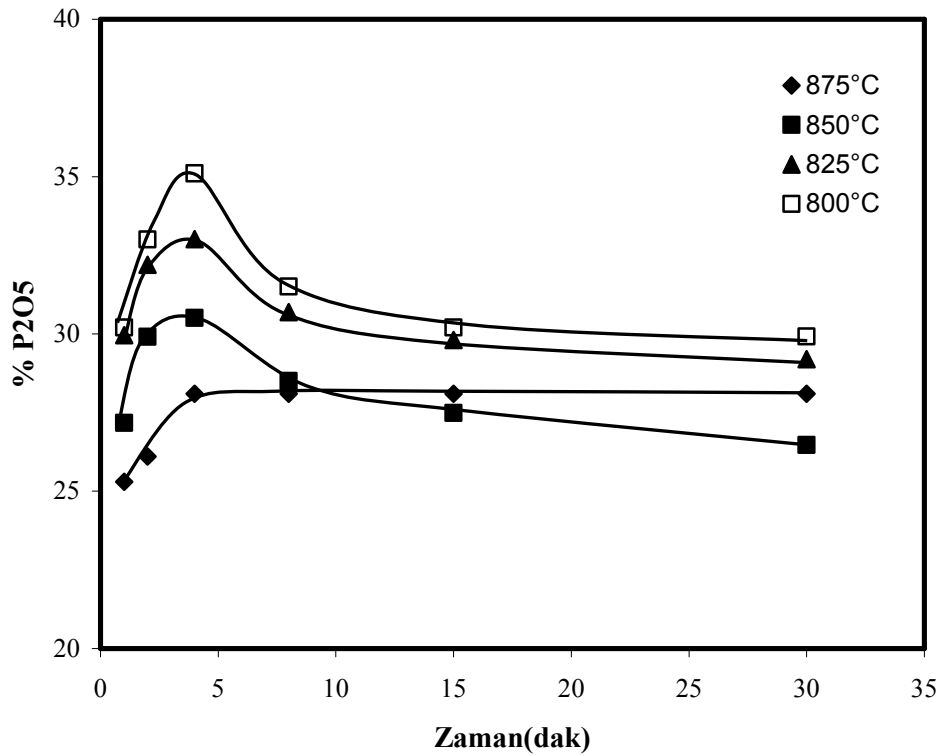
Zaman (dak) ↓	%P ₂ O ₅			
Sıcaklık(°C) ⇒	800°C	825°C	850°C	875°C
1	28,3	27,6	25,4	24,1
2	30,1	29,1	26,6	25,2
4	31,9	30,0	28,4	26,3
8	30,5	27,1	26,3	26,3
15	29,4	26,2	25,2	26,3
30	27,6	25,0	24,2	26,3



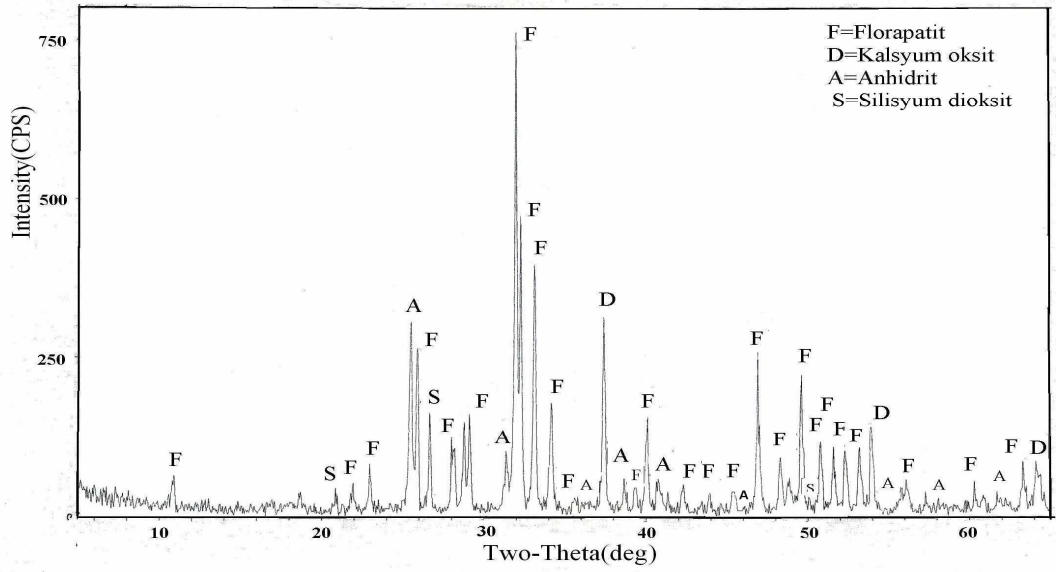
Şekil 4.17. Akışkan Yataktan Doğrudan Alınan Fosfat Cevherinin %P₂O₅ Değerleri Üzerine Sıcaklığın Etkisi

Çizelge 4.14. Akışkan Yatakta Sülfatlanan Fosfat Cevherinin 900°C’de 2 Saat Kalsine Edilmesi ile Elde Edilen %P₂O₅ Değerleri Üzerine Sıcaklığın Etkisi ile İlgili Veriler (Tane Boyutu: 500-710 µm, Gaz Bileşimi : %15 CO₂, %4 O₂, %0,3 SO₂ ve kalan kısmı N₂)

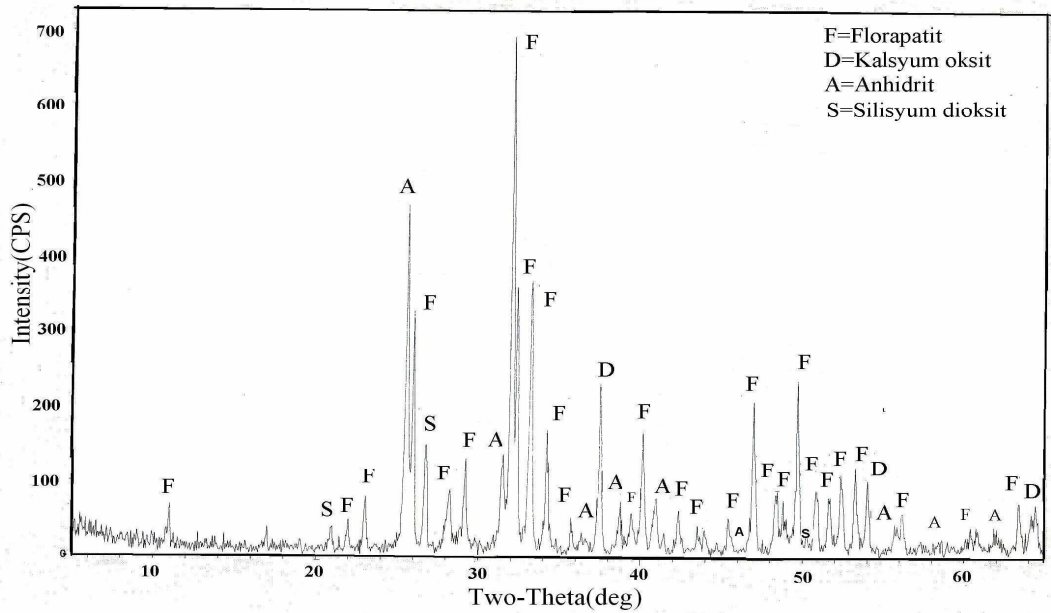
Zaman (dak) ↓	%P ₂ O ₅			
Sıcaklık(°C) ⇒	800°C	825°C	850°C	875°C
1	30,2	29,9	27,2	25,3
2	33,0	32,2	29,9	26,1
4	35,1	33,0	30,5	28,1
8	31,5	30,7	28,5	28,1
15	30,2	29,8	27,5	28,1
30	29,9	29,2	26,5	28,1



Şekil 4.18. Akışkan Yatakta Sülfatlanan Fosfat Cevherinin 900°C’de 2 saat Kalsine Edilmesi ile Elde Edilen %P₂O₅ Değerleri Üzerine Sıcaklığın Etkisi



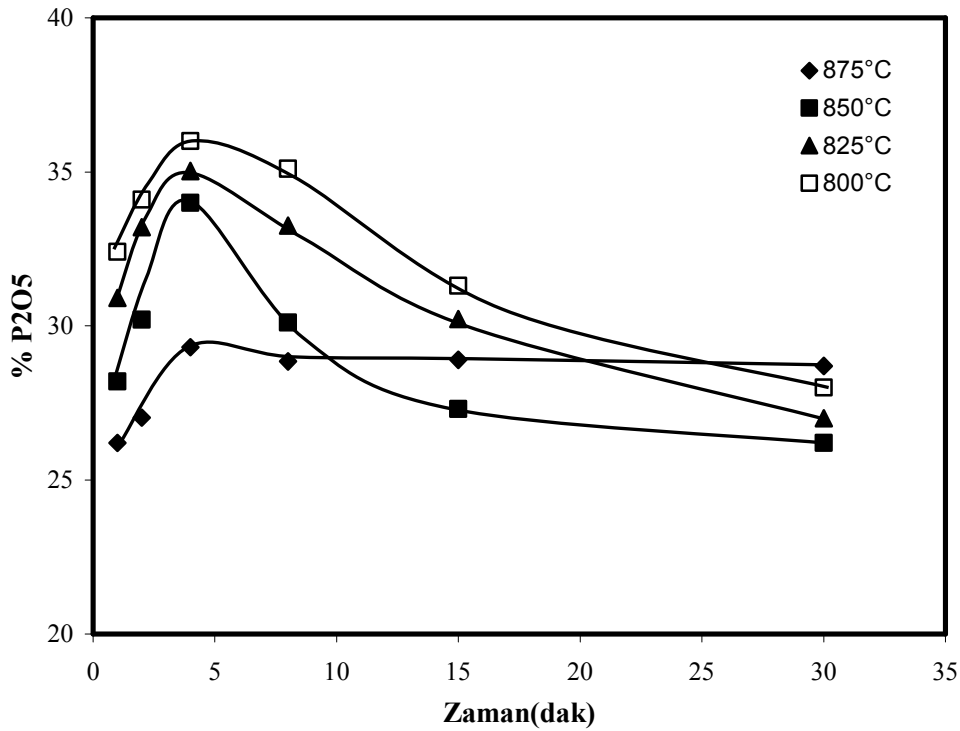
Şekil 4.19. 850°C’de 4 Dakika Akışkan Yatakta Sülfatlandıktan Sonra 900°C’de 2 Saat Kalsine Edilmiş Fosfat Kayasının X-Işını Toz Kırınımı Spektrumu



Şekil 4.20. 850°C’de 30 Dakika Akışkan Yatakta Sülfatlandıktan Sonra 900°C’de 2 Saat Kalsine Edilmiş Fosfat Kayasının X-Işını Toz Kırınımı Spektrumu

Çizelge 4.15. Akışkan Yataktan Doğrudan Alınan Örneklerin Hidratlanması Sonucunda Elde Edilen %P₂O₅ Değerleri Üzerine Sıcaklığın Etkisi ile İlgili Veriler (Tane Boyutu: 500-710 µm, Gaz Bileşimi: %15 CO₂, %4 O₂, %0,3 SO₂ ve kalan kısmı N₂)

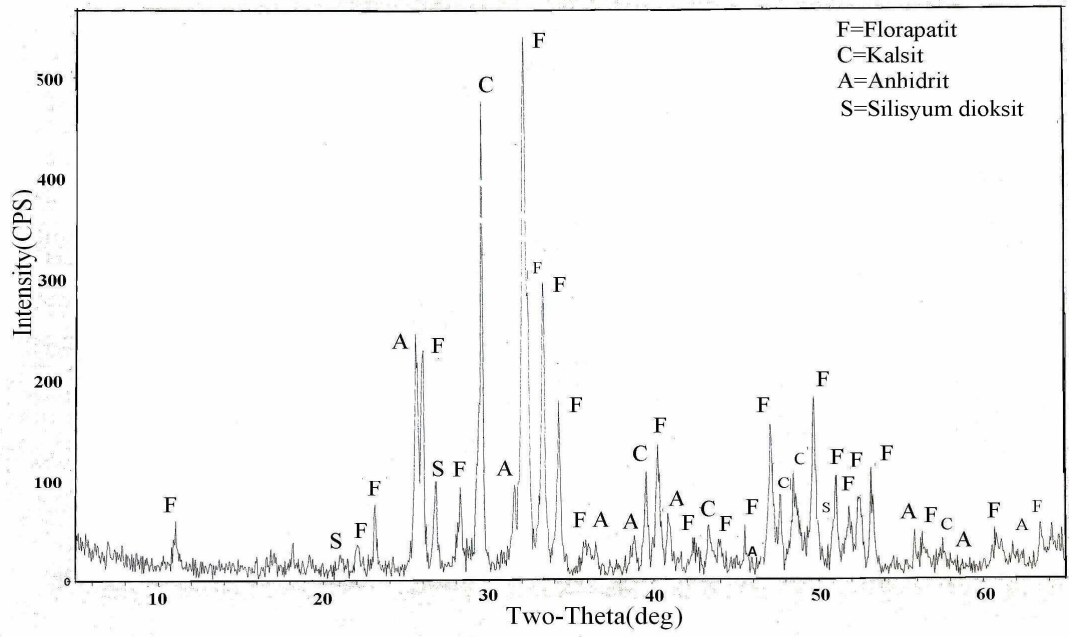
Zaman (dak) ↓	%P ₂ O ₅			
Sıcaklık(°C) ⇒	800°C	825°C	850°C	875°C
1	32,4	30,9	28,2	26,2
2	34,1	33,2	30,2	27,0
4	36,0	35,0	34,0	29,3
8	35,1	33,3	30,1	28,8
15	31,3	30,2	27,3	28,8
30	28,0	27,0	26,2	28,8



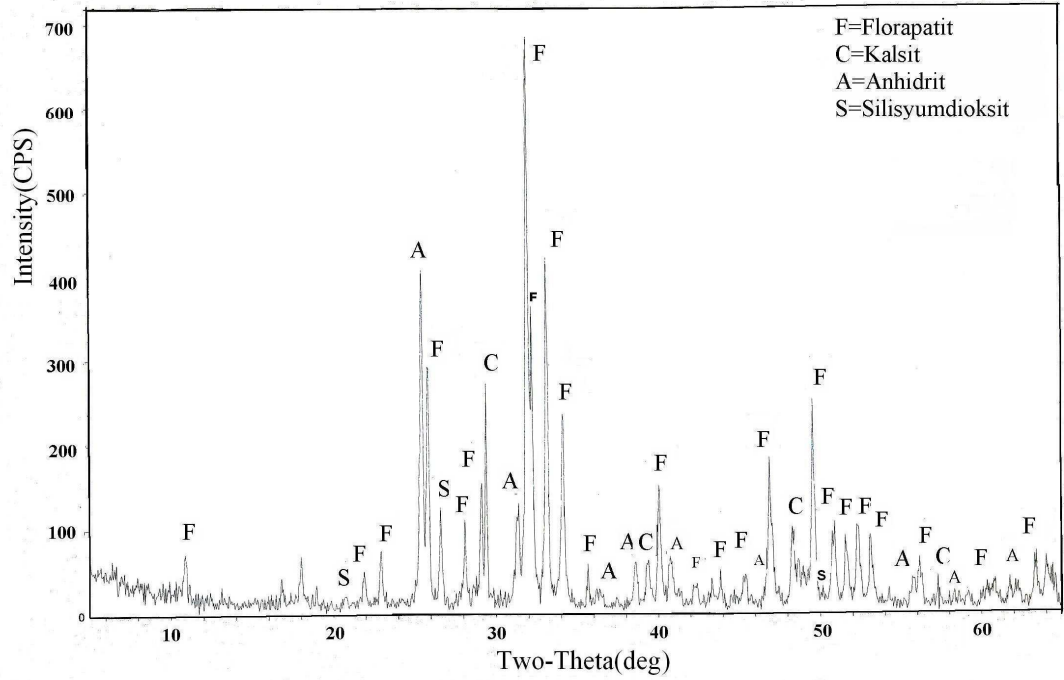
Şekil 4.21. Akışkan Yataktan Doğrudan Alınan Örneklerin Hidratlanması Sonucunda Elde Edilen %P₂O₅ Değerleri Üzerine Sıcaklığın Etkisi

Sülfatlanma deneyleri sonuçlarına göre sülfatlanmanın az olduğu 800°C’de en yüksek P₂O₅ değerleri elde edildiği Şekil 4.13, 4.14 ve 4.15’de görülmektedir. 4. dakikaya kadar kalsinasyonun hızlı olmasından dolayı P₂O₅ değerleri bu süreye kadar artmakta ve

bu süreden sonra kalsinasyonun yavaşlaması sülfat değerlerinin artmasından dolayı P_2O_5 değerlerinde bir miktar azalmalar görülmektedir. En yüksek P_2O_5 değerleri hidratlanmış örneklerde elde edilmiştir. Çünkü hidratlama sonucunda sülfatlanmayan bir miktar CaO , $Ca(OH)_2$ şeklinde uzaklaştırıldığı için örneğin kalan kısmı P_2O_5 'ce daha da zengin hale gelmiştir.



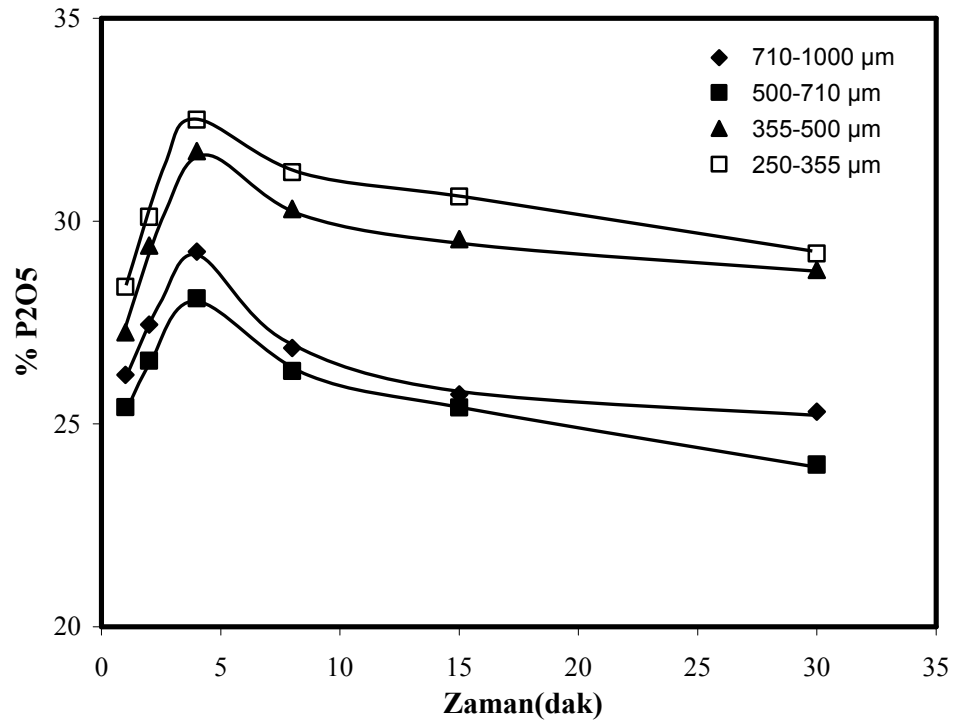
Şekil 4.22. 850°C’de 4 Dakika Akışkan Yatakta Sülfatlandıktan Sonra Hidratlanmış Fosfat Kayasının X-Işını Toz Kırınımı Spektrumu



Şekil 4.23. 850°C’de 30 Dakika Akışkan Yatakta Sülfatlandıktan Sonra Hidratlanmış Fosfat Kayasının X-Işını Toz Kırınımı Spektrumu

Çizelge 4.16. Akışkan Yatakta Sülfatlanan Fosfat Cevherinin %P₂O₅ Değerleri Üzerine Tane Boyutunun Etkisi ile İlgili Veriler (Sıcaklık : 850°C, Gaz Bileşimi: %15 CO₂, %4 O₂, %0,3 SO₂ ve kalan kısmı N₂)

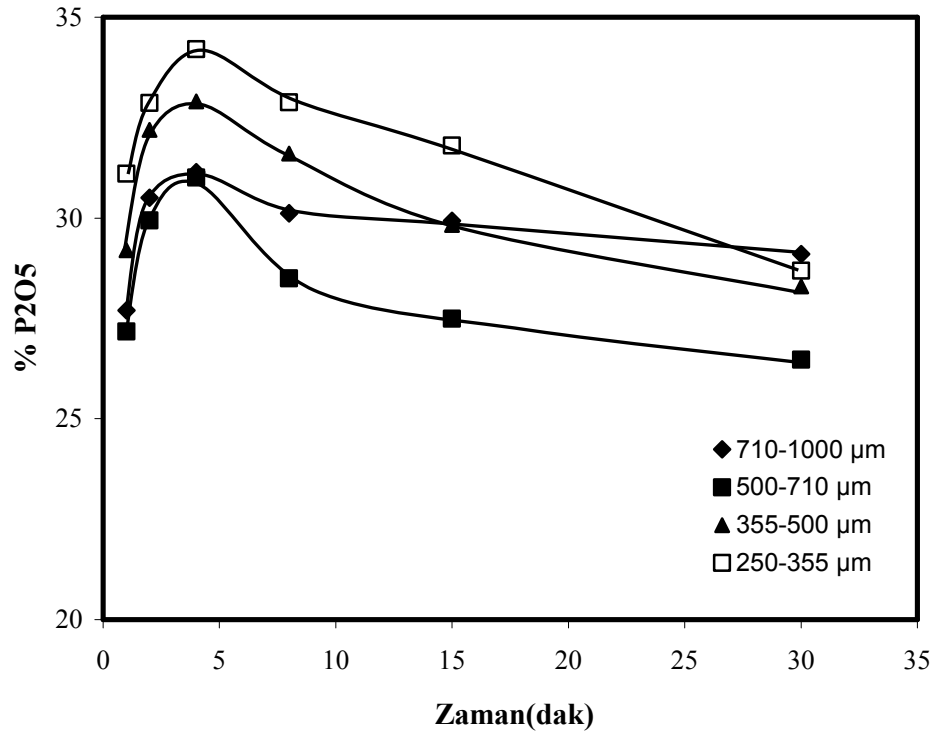
Zaman (dak) ↓	%P ₂ O ₅			
Tane Boyutu ⇒	710-1000µm	500-710 µm	355-500 µm	250-355 µm
1	26,2	25,4	27,3	28,4
2	27,5	26,6	29,4	30,1
4	29,3	28,4	31,7	32,5
8	26,9	26,3	30,3	31,2
15	25,7	25,2	29,6	30,6
30	25,3	24,2	28,8	29,2



Şekil 4.24 . Akışkan Yatakta Sülfatlanan Fosfat Cevherinin %P₂O₅ Değerleri Üzerine Tane Boyutunun Etkisi

Çizelge 4.17. Akışkan Yatakta Sülfatlanan ve 900°C’de 2 Saat Kalsine Edilen Fosfat Cevherinin %P₂O₅ Değerleri Üzerine Tane Boyutunun Etkisi ile İlgili Veriler (Sıcaklık: 850°C, Gaz Bileşimi : %15 CO₂, %4 O₂, %0,3 SO₂ ve kalan kısmı N₂)

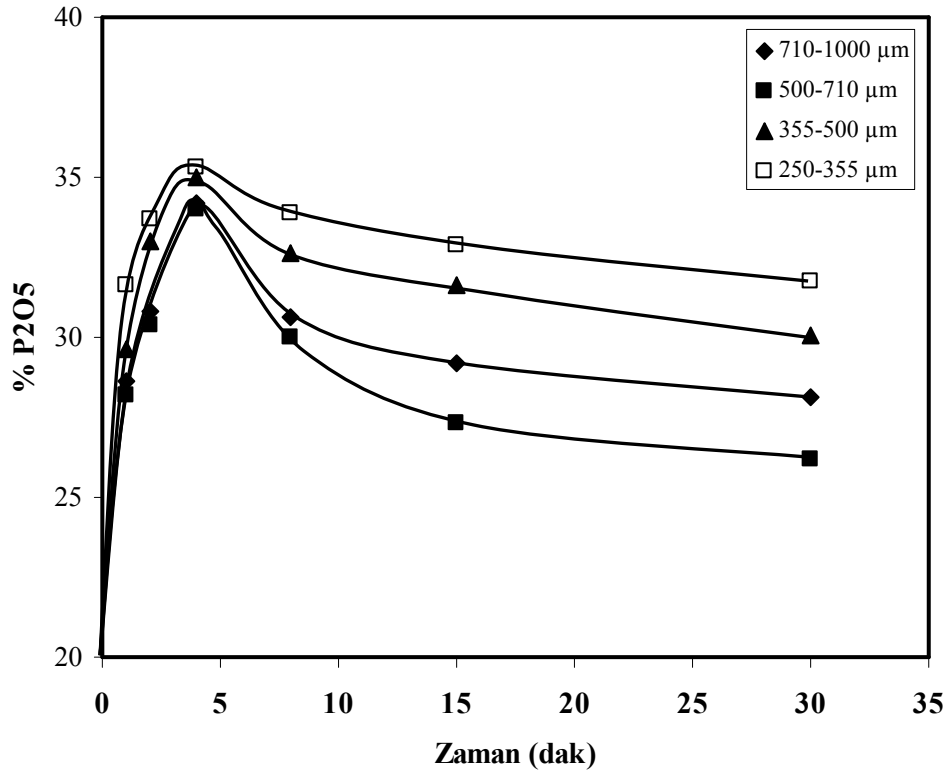
Zaman (dak) ↓	%P ₂ O ₅			
Tane Boyutu ⇒	710-1000µm	500-710µm	355-500µm	250-355µm
1	27,7	27,2	29,2	31,1
2	30,5	29,9	32,2	32,9
4	31,1	30,5	32,9	34,2
8	30,1	28,5	31,6	32,9
15	29,9	27,5	29,8	31,8
30	29,1	26,5	28,3	28,7



Şekil 4.25. Akışkan Yatakta Sülfatlanan ve 900°C’de 2 Saat Kalsine Edilen Fosfat Cevherinin %P₂O₅ Değerleri Üzerine Tane Boyutunun Etkisi

Çizelge 4.18. Akışkan Yataktan Doğrudan Alınan Örneklerin Hidratlanması Sonucunda Elde Edilen %P₂O₅ Değerleri Üzerine Tane Boyutunun Etkisi ile İlgili Veriler (Sıcaklık: 850°C, Gaz Bileşimi : %15 CO₂, %4 O₂, %0,3 SO₂ ve kalan kısmı N₂)

Zaman (dak) ↓	%P ₂ O ₅			
Tane Boyutu ⇒	710-1000µm	500-710µm	355-500µm	250-355µm
1	28,6	28,2	29,6	31,6
2	30,8	30,2	33,0	33,7
4	34,2	34,0	35,0	35,3
8	30,6	30,1	32,6	33,9
15	29,2	27,3	31,6	32,9
30	28,1	26,2	30,1	31,7



Şekil. 4.26. Akışkan Yataktan Doğrudan Alınan Örneklerin Hidratlanması Sonucunda Elde Edilen %P₂O₅ Değerleri Üzerine Tane Boyutunun Etkisi

Tane boyutunun etkisinde beklendiği gibi küçük taneciklerde kalsinasyon ve sülfatlanmanın yüksek olmasından dolayı P₂O₅ değerlerinde de artma gözlenmiştir. Sıcaklığın etkisinde gözlenen gidişe benzer bir durum tespit edilmiştir. Yine hidratlanan örneklerin P₂O₅ değerleri akışkan yatakta sülfatlanan ve 900°C’de 2 saat tam kalsine edilen örneklere göre biraz daha yükselmiştir.

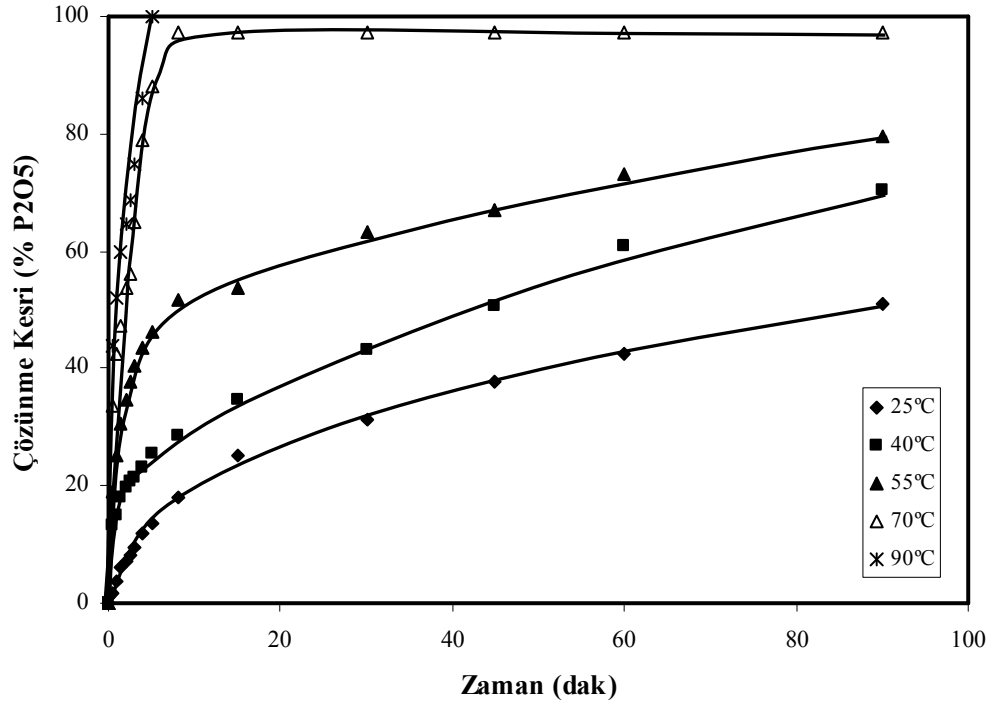
4.3. Ham Cevherin ve Baca Gazı Desülfürizasyonu Sonunda Sülfatlanan Örneklerin H_2SO_4 'deki Çözünürlüğü

4.3.1. Ham Cevherin H_2SO_4 'de Çözünürlüğü Üzerine Sıcaklık ve Konsantrasyonun Etkisi

Baca gazı desülfürizasyonu sonunda sülfatlanan örneklerle karşılaştırmak amacıyla önce ham fosfat kayasının H_2SO_4 'de çözünürlüğü üzerine sıcaklık ve asit konsantrasyonunun etkisi incelendi. Sıcaklığın çözünme üzerine etkisi 25, 40, 55, 70 ve 90°C sıcaklıklarda %80 H_2SO_4 konsantrasyonunda ve asit konsantrasyonunun etkisinde ise 70°C'de %20, %40, %60, %80 ve %98 H_2SO_4 konsantrasyonlarında yapılarak çözeltiye geçen $\%P_2O_5$ miktarları hesaplanmıştır. Deneyler Şekil 3.2'de gösterilen deney düzeneğinde gerçekleştirildi ve istenilen zaman aralığında reaktörden çekilen örneklerde P_2O_5 tayini Bölüm 3.3.3.3'de belirtilen şekilde yapıldı. Ham Cevherin H_2SO_4 'de Çözünürlüğü Üzerine Sıcaklığın Etkisi Çizelge 4.19 ve Şekil 4.27'de, konsantrasyonun etkisi Çizelge 4.20 ve Şekil 4.28'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.19. Ham Cevherin H_2SO_4 'de Çözünürlüğü Üzerine Sıcaklığın Etkisi ile İlgili Veriler (Tane Boyutu : 500-710 μm , H_2SO_4 Konsantrasyonu: %80)

Zaman (dak) ↓	Çözünme Kesri ($\%P_2O_5$)				
Reaksiyon Sıcaklığı $\Rightarrow$	25°C	40°C	55°C	70°C	90°C
0,5	1,8	13,2	19,6	33,6	43,7
1	3,6	15,0	25,2	42,5	52,1
1,5	6,0	18,0	30,5	47,6	59,9
2	7,2	19,8	34,8	53,8	68,9
2,5	8,1	20,9	37,7	56,0	74,8
3	9,6	21,6	40,6	65,1	86,0
4	12,0	23,4	43,4	78,9	100
5	13,8	25,4	46,1	88,1	
8	18,1	28,6	51,7	97,4	
15	25,2	34,9	53,8	97,4	
30	31,1	43,2	63,4	97,4	
45	37,7	50,6	67,0	97,4	
60	42,6	61,0	73,0	97,4	
90	50,9	70,3	79,6	97,4	

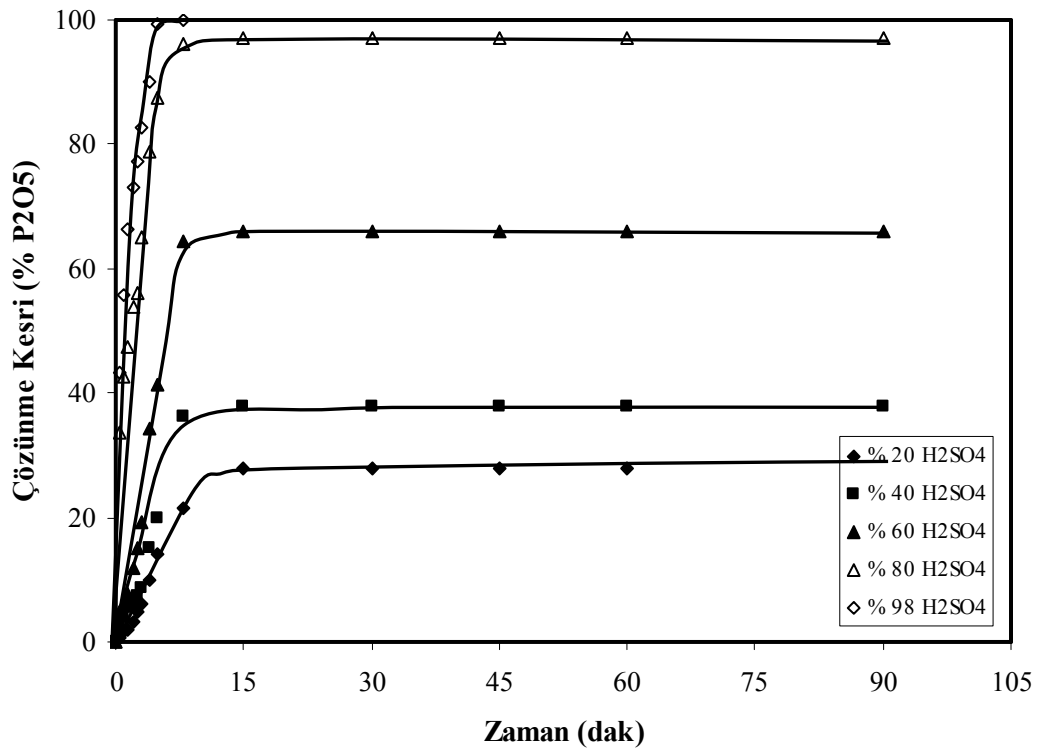


Şekil 4.27. Ham Cevherin %80 H₂SO₄'de Çözünürlüğü Üzerine Sıcaklığın Etkisi

Ham cevherin H₂SO₄'de çözünürlüğü üzerine sıcaklığın etkisinde, sıcaklık artışı ile çözünen P₂O₅ miktarında artma gözlenmiş olup bu artışın yüksek sıcaklıklarda kısa sürelerde tamamlandığı tespit edilmiştir.

Çizelge 4.20. Ham Cevherin H_2SO_4 'de Çözünürlüğü Üzerine Asit Konsantrasyonunun Etkisi ile İlgili Veriler (Tane Boyutu : 500-710 μm , Sıcaklık 70°C)

Zaman (dk) ↓	Çözünme Kesri (% P_2O_5)				
$\text{H}_2\text{SO}_4 \Rightarrow$ Konsantrasyonu	%20 H_2SO_4	%40 H_2SO_4	%60 H_2SO_4	%80 H_2SO_4	%98 H_2SO_4
0,5	0,6	2,3	4,8	33,6	43,1
1	1,7	3,8	6,1	42,4	55,7
1,5	2,1	5,4	7,8	47,3	66,5
2	3,1	5,8	12,0	53,8	73,0
2,5	4,9	7,5	15,2	56,0	77,3
3	6,2	8,7	19,2	65,1	82,7
4	9,9	15,0	34,2	78,9	90,2
5	14,9	19,9	41,3	87,5	95,2
8	21,5	36,7	65,1	96,1	99,5
15	27,8	37,7	66,1	97,1	100
30	27,8	37,7	66,1	97,1	
45	27,8	37,7	66,1	97,1	
60	27,8	37,7	66,1	97,1	
90	27,8	37,7	66,1	97,1	



Şekil 4.28. Ham Cevherin 70°C 'de Çözünürlüğü Üzerine Asit Konsantrasyonunun Etkisi

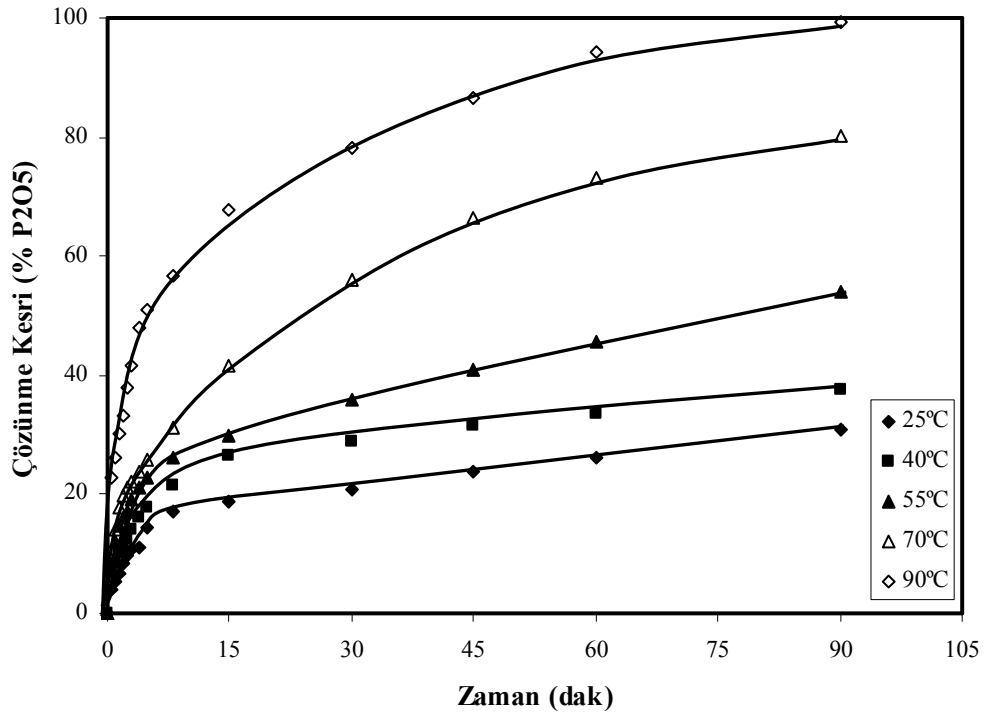
Ham cevherin çözünürlüğü üzerine sıcaklık ve asit konsantrasyonunun etkisinde, sıcaklık ve konsantrasyon artışı ile çözünmenin arttığı fakat her konsantrasyonda belirli bir süreye kadar bu artış devam ettikten sonra yüzeyde oluşan $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 'dan dolayı çözünmenin durduğu şekilden görülmektedir.

4.3.2. Baca Gazı Desülfürizasyonu Esnasında Sülfatlanmış Örneklerin H_2SO_4 'deki Çözünürlüğü Üzerine Sıcaklığın ve H_2SO_4 Konsantrasyonunun Etkisi

Bu aşamada baca gazı desülfürizasyonunda en çok kullanılan sıcaklık olan 850°C 'de %15 CO_2 , %0,3 SO_2 , %4 O_2 ve geri kalanı N_2 'den oluşan şartlarda elde edilen sülfatlanmış örneklerin hidratlanıp kurutulmasından sonra H_2SO_4 'de çözünürlüğü üzerine sıcaklık ve asit konsantrasyonunun etkisi incelenmiştir. Bir önceki bölümde yapılan sülfatlama sonunda P_2O_5 'ce en zengin olan 4 dakika sülfatlanmış örnekler ve süfatlamanın hemen hemen durma aşamasına geldiği 15 dakika sülfatlanmış örnekler seçilerek bu örneklerin çözünürlüğü üzerine çalışılmıştır. Deneylerde, sıcaklığın etkisi 25, 40, 55, 70 ve 90°C 'lerde ve %80 H_2SO_4 konsantrasyonunda ve asit konsantrasyonunun etkisi 70°C ve %20, %40, %60, %80 ve %98 H_2SO_4 konsantrasyonlarında incelenmiştir. 4 dakikalık süfatlama sonucu elde edilen ürünün çözünürlüğü üzerine sıcaklığın etkisi Çizelge 4.21 ve Şekil 4.29'de, asit konsantrasyonu ise Çizelge 4.22 ve Şekil 4.30'da, 15 dakikalık süfatlama sonucu elde edilen ürünün çözünürlüğü üzerine sıcaklığın etkisi Çizelge 4.23 ve Şekil 4.32'de, asit konsantrasyonu ise Çizelge 4.24 ve Şekil 4.33'de verilmiştir.

Çizelge 4.21. 850°C’de 4 Dakika Baca Gazı Desülfürizasyonundan Sonra Hidratlanmış Örneklerin H₂SO₄’de Çözünürlüğü Üzerine Sıcaklığın Etkisi ile İlgili Veriler (Tane Boyutu: 500-710 µm, H₂SO₄ Konsantrasyonu : %80)

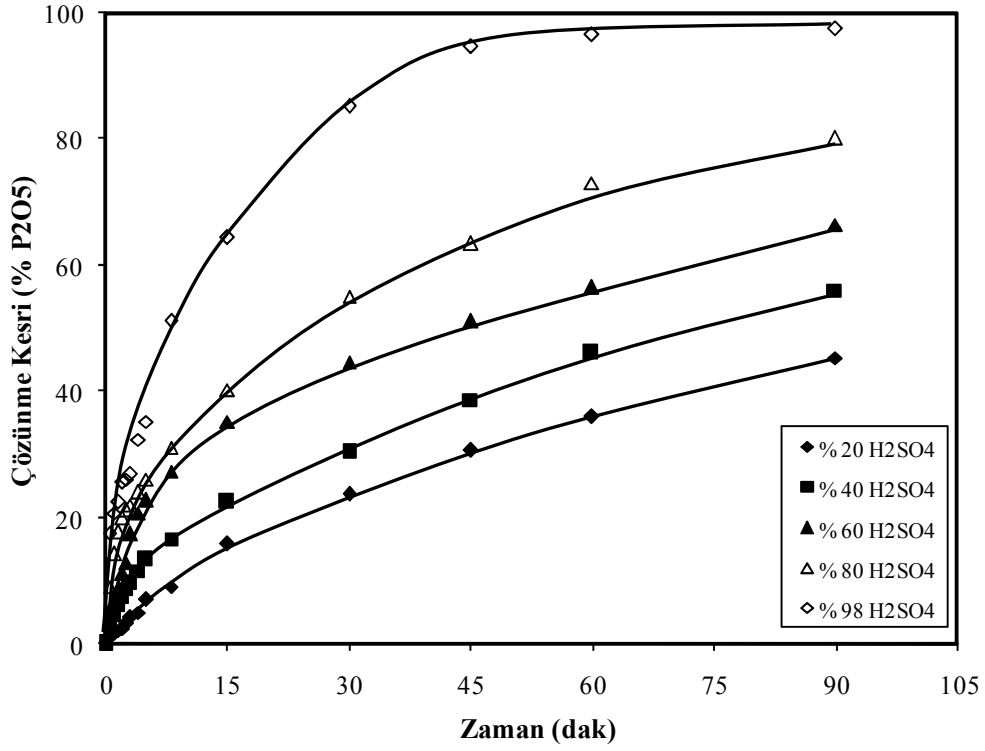
Zaman(dak) ↓	Çözünme Kesri (%P ₂ O ₅)				
Reaksiyon Sıcaklığı ⇒	25°C	40°C	55°C	70°C	90°C
0,5	3,9	6,2	7,5	9,1	22,9
1	5,3	8,3	12,1	14,1	26,2
1,5	6,8	10,2	14,7	17,9	30,3
2	8,3	11,1	16,2	19,9	33,3
2,5	9,8	12,5	17,0	21,2	37,8
3	10,6	14,1	19,1	22,0	41,5
4	11,2	16,2	21,2	23,7	47,9
5	14,6	18,0	22,9	25,7	51,0
8	17,0	21,6	26,3	31,2	56,7
15	18,9	26,3	29,9	41,6	67,7
30	20,5	28,8	35,9	56,1	78,2
45	24,0	31,7	41,1	66,5	86,6
60	26,1	33,7	45,8	73,2	94,4
90	31,0	37,7	54,0	80,2	99,4



Şekil 4.29. 850°C’de 4 Dakika Baca Gazı Desülfürizasyonundan Sonra Hidratlanmış Örneklerin %80 H₂SO₄’de Çözünürlüğü Üzerine Sıcaklığın Etkisi

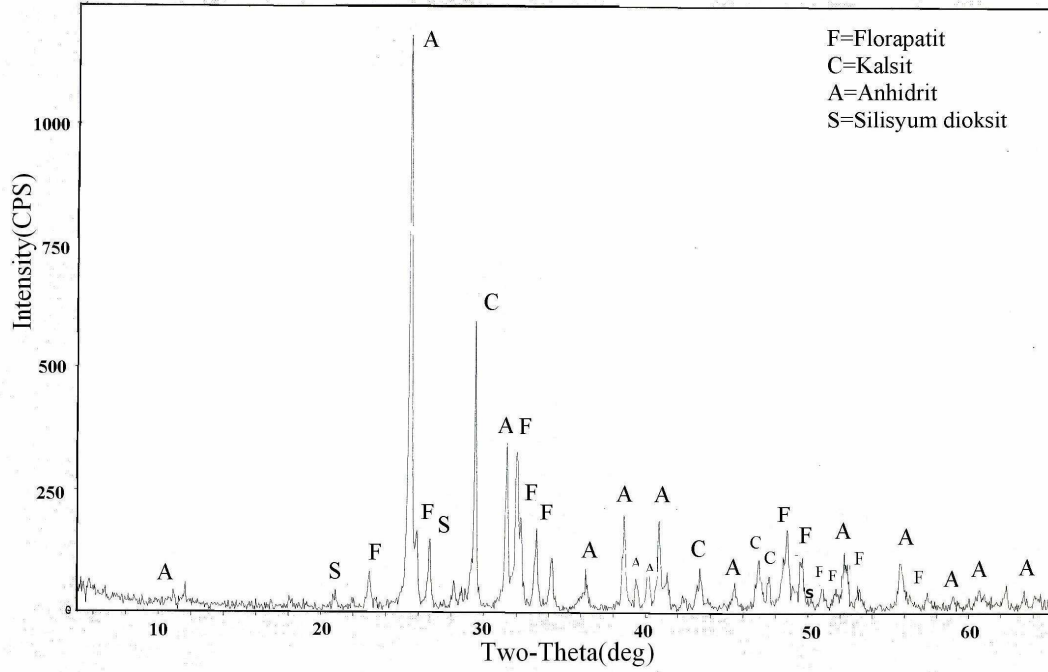
Çizelge 4.22. 850°C’de 4 Dakika Baca Gazı Desülfürizasyonundan Sonra Hidratlanmış Örneklerin H₂SO₄’de Çözünürlüğü Üzerine Asit Konsantrasyonunun Etkisi ile İlgili Veriler (Tane Boyutu : 500-710 µm, Sıcaklık 70°C)

Zaman (dak) ↓ H ₂ SO ₄ ⇒ Konsantrasyonu	Çözünme Kesri (%P ₂ O ₅)				
	%20 H ₂ SO ₄	%40 H ₂ SO ₄	%60 H ₂ SO ₄	%80 H ₂ SO ₄	%98 H ₂ SO ₄
0,5	1,2	2,3	4,6	9,1	17,4
1	1,7	4,6	6,6	14,1	20,8
1,5	2,2	6,2	8,7	17,9	22,4
2	2,4	7,5	11,2	20,0	25,6
2,5	3,3	8,7	12,9	21,2	26,2
3	4,2	9,6	17,5	22,0	27,0
4	5,0	11,6	20,8	23,7	32,4
5	7,1	13,3	22,9	26,1	35,3
8	9,1	16,6	25,3	31,2	51,1
15	15,8	22,4	35,3	40,3	64,4
30	23,7	30,3	44,8	55,2	83,2
45	30,8	38,7	51,1	63,6	94,7
60	36,2	46,1	56,5	73,2	96,7
90	45,4	56,1	66,5	80,2	97,7



Şekil 4.30. 850°C’de 4 Dakika Baca Gazı Desülfürizasyonundan Sonra Hidratlanmış Örneklerin 70°C’de Çözünürlüğü Üzerine Asit Konsantrasyonunun Etkisi

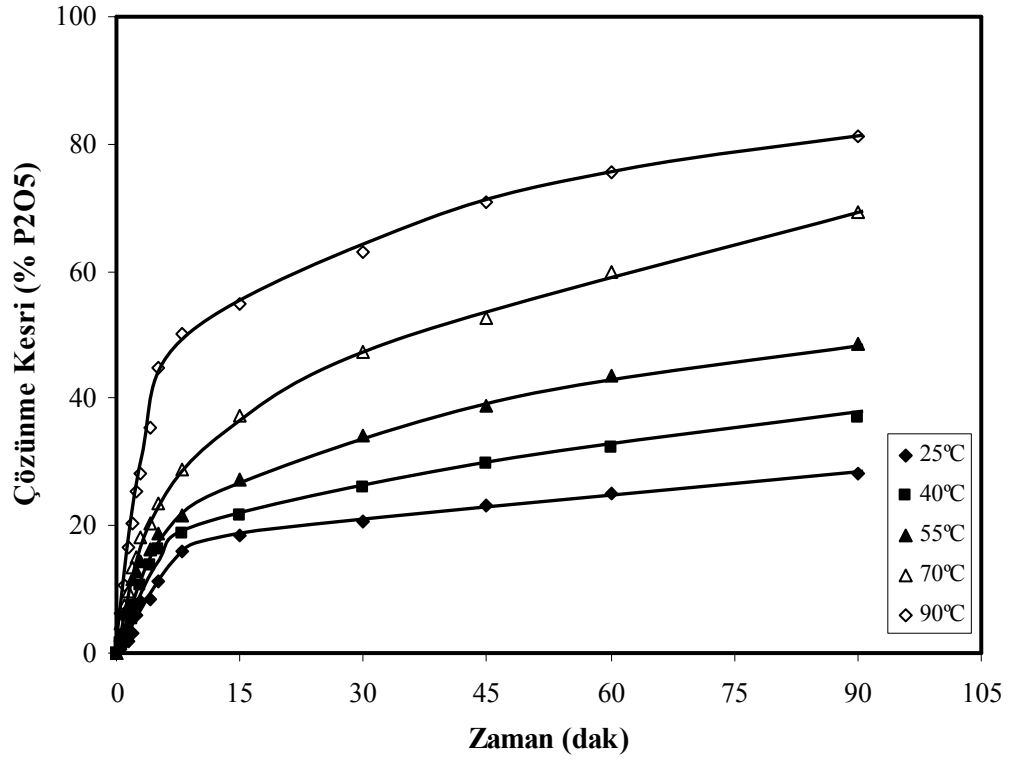
P_2O_5 ’ce en zengin olan 4 dakikada sülfatlanan örneklerin H_2SO_4 ’de çözünürlüğü üzerine sıcaklığın ve asit konsantrasyonunun etkisinde, ham cevherde konsantrasyonun etkisinde görülen belirli bir süreden sonra reaksiyonun durması olayı sülfatlanan örneklerde görülmemektedir.



Şekil 4.31. 850°C’de 4 Dakika Sülfatlanan Örneğin 70°C’de %60 H₂SO₄ Ortamında On Dakika Çözünmesinden Sonra Kalan Kalıntının X-ışını Toz Kırınımı Spektrumu

Çizelge 4.23. 850°C’de 15 Dakika Baca Gazı Desülfürizasyonundan Sonra Hidratlanmış Örneklerin H₂SO₄’de Çözünürlüğü Üzerine Sıcaklığın Etkisi ile İlgili Veriler (Tane Boyutu: 500-710 µm, H₂SO₄ Konsantrasyonu : %80)

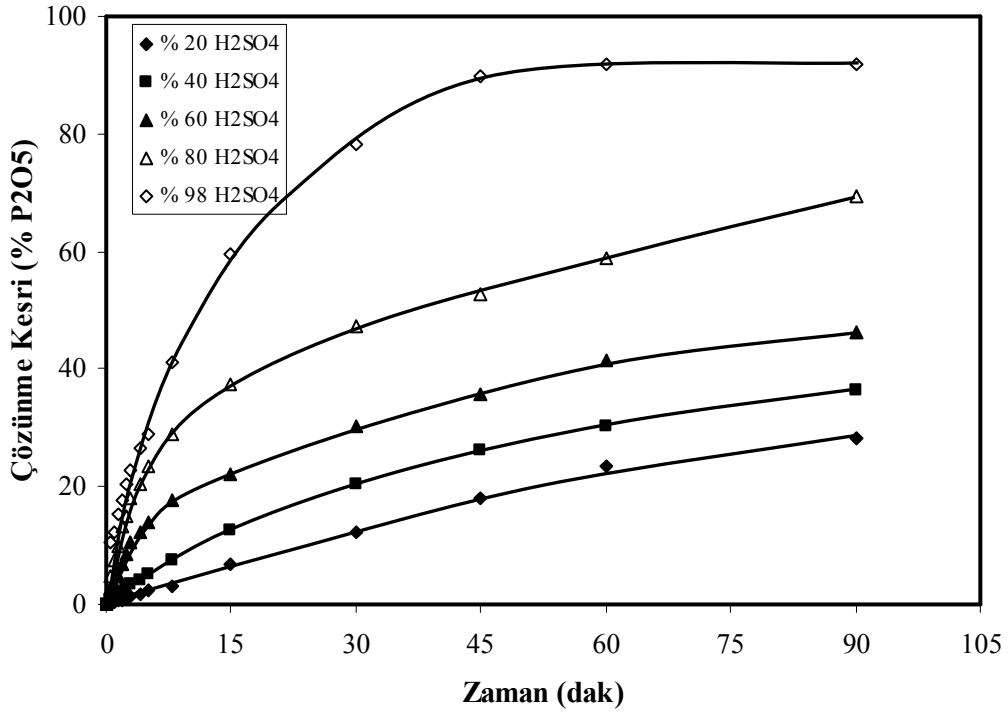
Zaman (dak) ↓	Çözünme Kesri (%P ₂ O ₅)				
Reaksiyon Sıcaklığı ⇒	25°C	40°C	55°C	70°C	90°C
0,5	0,6	1,4	2,9	4,8	6,4
1	1,6	2,6	6,1	7,5	10,7
1,5	2,0	3,4	7,5	9,9	16,5
2	3,2	5,3	11,5	13,3	20,3
2,5	5,9	7,5	12,9	14,9	25,4
3	8,3	10,7	14,4	18,1	28,1
4	8,6	13,9	16,3	20,3	35,5
5	11,3	16,2	18,7	23,5	44,7
8	16,1	18,7	21,5	28,8	50,1
15	18,4	21,6	27,2	37,3	54,9
30	20,8	25,9	34,1	47,4	62,9
45	23,2	29,9	39,0	52,8	70,9
60	25,1	32,3	44,0	59,9	75,5
90	28,3	37,1	48,5	69,3	81,3



Şekil 4.32. 850°C’de 15 Dakika Baca Gazı Desülfürizasyonundan Sonra Hidratlanmış Örneklerin %80 H₂SO₄’de Çözünürlüğü Üzerine Sıcaklığın Etkisi

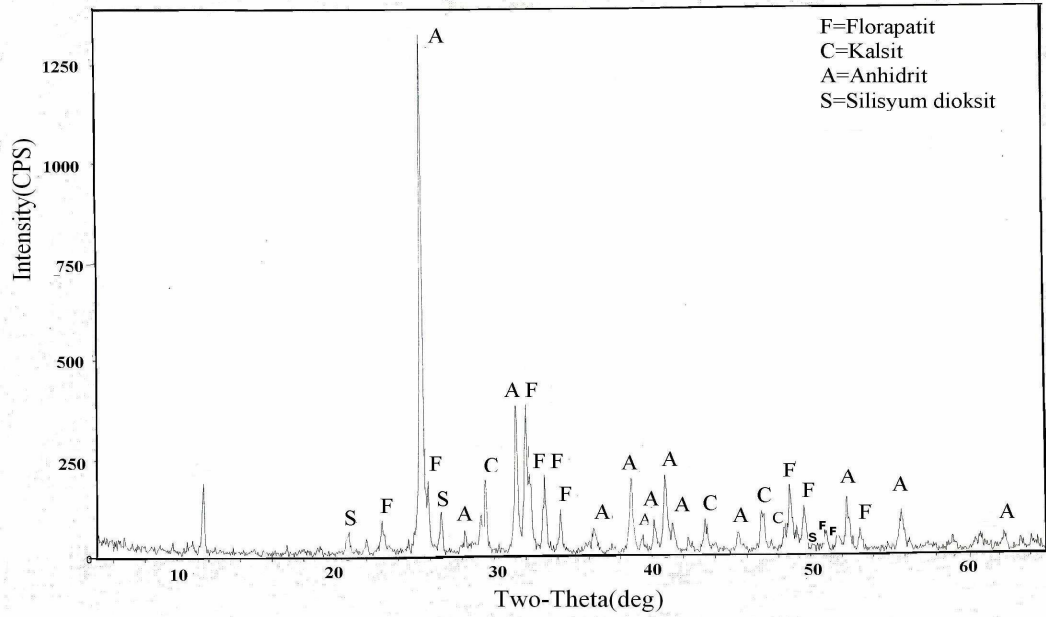
Çizelge 4.24. 850°C’de 15 Dakika Baca Gazı Desülfürizasyonundan Sonra Hidratlanmış Örneklerin H₂SO₄’de Çözünürlüğü Üzerine Asit Konsantrasyonunun Etkisi ile İlgili Veriler (Tane Boyutu: 500-710 µm, Sıcaklık 70°C)

Zaman(dak) ↓ Reaksiyon Sıcaklığı ⇒	Çözünme Kesri (%P ₂ O ₅)				
	%20 H ₂ SO ₄	%40 H ₂ SO ₄	%60 H ₂ SO ₄	%80 H ₂ SO ₄	%98 H ₂ SO ₄
0,5	0,1	0,53	0,77	4,8	10,6
1	0,27	1,07	3,52	7,46	12,3
1,5	0,53	1,54	4,51	9,86	15,5
2	0,75	2,13	6,66	13,33	17,6
2,5	1,01	2,36	8,53	16,93	20,3
3	1,22	3,45	10,56	18,1	22,0
4	1,54	4,05	12,26	20,26	26,6
5	2,24	5,1	14,03	23,46	28,8
8	3,2	7,46	17,6	28,8	40,6
15	6,72	12,53	22,1	37,3	59,3
30	10,78	20,26	30,1	47,4	78,4
45	18,13	26,18	35,13	52,8	89,7
60	23,4	30,13	41,59	58,89	91,7
90	28,3	36,3	46,3	69,31	91,7

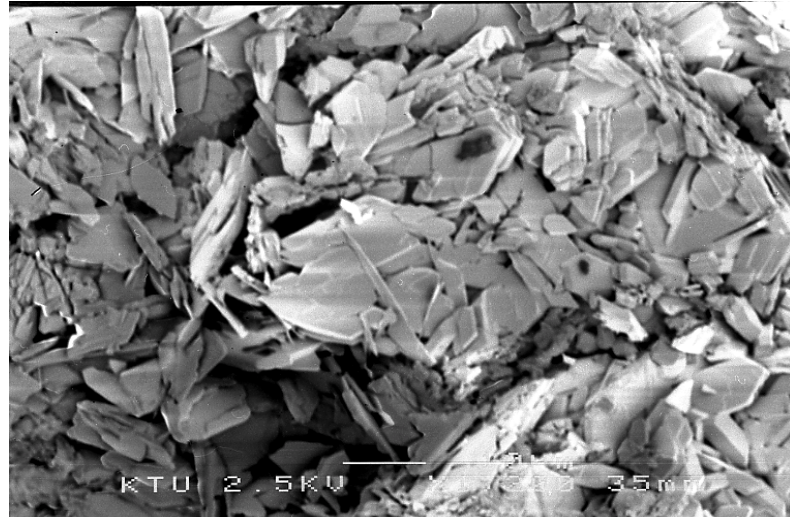


Şekil 4.33. 850°C’de 15 Dakika Baca Gazı Desülfürizasyonundan Sonra Hidratlanmış Örneklerin 70°C’de Çözünürlüğü Üzerine Asit Konsantrasyonunun Etkisi

15 dakika sülfatlanan örneklerde sıcaklık ve asit konsantrasyonunun etkisinde akışkan yatakta uzun kalma zamanına sahip örneklerde yüksek miktarda sülfatlanan örneklerin yapısının sertleşmesi ve sinterlenmenin etkisinden dolayı 4 dakika sülfatlanan örneklerle göre reaksiyonun daha yavaş olduğu görülmektedir.



Şekil 4.34. 850°C’de 15 Dakika Sülfatlanan Örneğin 70°C de %60 H₂SO₄ Ortamında On Dakika Çözünmesinden Sonra Kalan Kalıntının X-ışını Toz Kırınımı Spektrumu



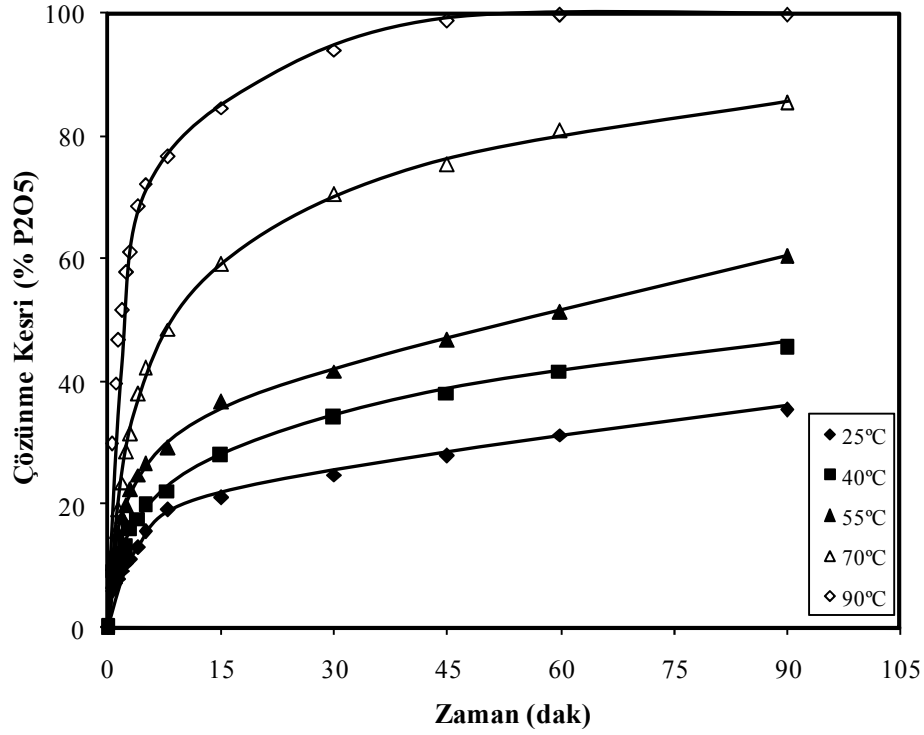
Şekil 4.35 15 Dakika Sülfatlanan Örneğin 70°C de %60 H₂SO₄ Ortamında On Dakika Çözünmesinden Sonra Kalan Kalıntının Taramalı Elektron Mikroskobu Görüntüsü

4.3.3. Baca Gazı Ortamında Sülfatlanan Örneklerin Öğütülerek Elenmesinden sonra H₂SO₄ ile Reaksiyonu

Örneklerin çözünürlüğünün artırılması için, 500-710 µm tane boyutlu fosfat cevheri aynı şartlarda (%15 CO₂ %4 O₂, %0,3SO₂ ve kalan kısmı N₂) yapılan deneylerde 4 ve 15 dakikalık sürelerde elde edilen örnekler hidratlanıp kurutulduktan sonra < 125 µm tane boyutuna öğütüldükten sonra H₂SO₄'de çözünürlüğü incelenmiştir. Öğütülmüş örneklerin H₂SO₄'de çözünürlüğü üzerine sıcaklığın etkisinin incelenmesi 25, 40, 55, 70 ve 90°C sıcaklıklarda %80 H₂SO₄ konsantrasyonunda ve konsantrasyonun etkisi ise 70°C'de %20, %40, %60, %80 ve %98 H₂SO₄ konsantrasyonlarında yapılmıştır. 4 dakikalık sülfatlama sonucu elde edilen öğütülmüş ürünün çözünürlüğü üzerine sıcaklığın etkisi Çizelge 4.25 ve Şekil 4.36'da, asit konsantrasyonu ise Çizelge 4.26 ve Şekil 4.37'de, 15 dakikalık sülfatlama sonucu elde edilen ürünün çözünürlüğü üzerine sıcaklığın etkisi Çizelge 4.27 ve Şekil 4.38'de, asit konsantrasyonu ise Çizelge 4.28 ve Şekil 4.39'da verilmiştir.

Çizelge 4.25. 850°C'de 4 Dakika Baca Gazı Desülfürizasyonundan Sonra Hidratlanmış ve Öğütülmüş Örneklerin H₂SO₄'de Çözünürlüğü Üzerine Sıcaklığın Etkisi ile İlgili Veriler (Tane Boyutu : < 125 µm, H₂SO₄ Konsantrasyonu : %80)

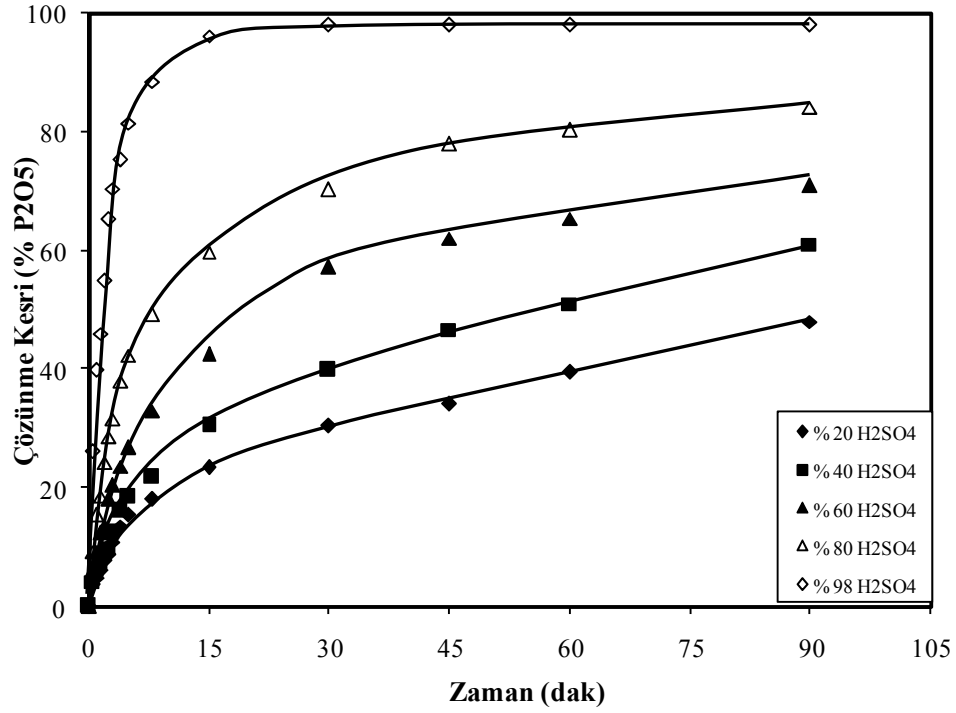
Zaman (dak) ↓	Çözünme Kesri (%P ₂ O ₅)				
Reaksiyon Sıcaklığı ⇒	25°C	40°C	55°C	70°C	90°C
0,5	6,0	9,34	10,6	7,5	29,9
1	7,2	10,7	12,2	15,6	39,9
1,5	8,1	11,1	15,3	19,3	46,8
2	9,4	11,8	18,1	23,6	51,8
2,5	10,6	13,1	19,9	28,7	58,0
3	11,2	16,0	22,6	31,7	61,1
4	13,1	17,8	24,9	38,0	71,7
5	15,6	19,9	26,8	42,4	72,4
8	19,3	22,4	29,3	48,6	76,7
15	21,2	28,1	36,8	59,2	84,7
30	24,9	34,2	41,8	70,5	94,1
45	28,1	38,3	46,8	75,4	99,8
60	32,4	41,8	51,4	81,0	99,8
90	35,6	45,5	60,5	85,4	99,8



Şekil 4.36. 850°C’de 4 Dakika Baca Gazı Desülfürizasyonundan Sonra Hidratlanmış ve Öğütülmüş Örneklerin %80 H₂SO₄’de Çözünürlüğü Üzerine Sıcaklığın Etkisi

Çizelge 4.26. 850°C’de 4 Dakika Baca Gazı Desülfürizasyonundan Sonra Hidratlanmış ve Öğütülmüş Örneklerin H₂SO₄’de Çözünürlüğü Üzerine Asit Konsantrasyonunun Etkisi ile İlgili Veriler (Tane Boyutu : < 125 µm, Sıcaklık 70°C)

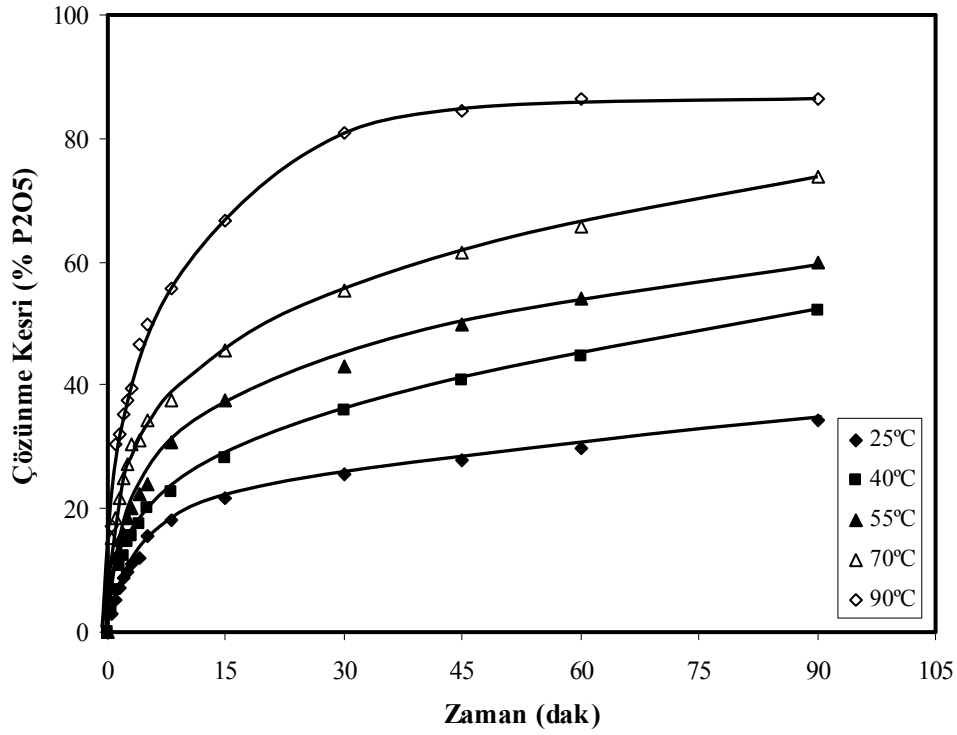
Zaman (dak) ↓	Çözünme Kesri (%P ₂ O ₅)				
Reaksiyon Sıcaklığı ⇒	%20 H ₂ SO ₄	%40 H ₂ SO ₄	%60 H ₂ SO ₄	%80 H ₂ SO ₄	%98 H ₂ SO ₄
0,5	3,71	4,3	6,23	9,35	24,2
1	5,0	6,0	9,35	15,5	39,9
1,5	6,23	7,6	12,5	18,7	46,1
2	7,79	8,7	13,6	24,3	54,9
2,5	8,72	9,9	18,1	28,7	65,4
3	11,3	12,5	20,6	31,7	70,5
4	13,6	16,2	23,7	38,0	75,4
5	15,5	18,5	26,8	42,4	81,6
8	18,1	22,0	33,0	49,3	88,5
15	23,6	30,5	42,5	59,8	96,2
30	30,5	39,9	57,4	70,5	98,2
45	34,3	46,8	62,1	78,0	98,2
60	39,5	51,1	65,5	80,4	98,2
90	48,1	61,1	71,1	84,2	98,2



Şekil 4.37. 850°C’de 4 Dakika Baca Gazı Desülfürizasyonundan Sonra Hidratlanmış ve Öğütülmüş Örneklerin 70°C’de Çözünürlüğü Üzerine Asit Konsantrasyonunun Etkisi

Çizelge 4.27. 850°C’de 15 Dakika Baca Gazı Desülfürizasyonundan Sonra Hidratlanmış ve Öğütülmüş Örneklerin H_2SO_4 ’de Çözünürlüğü Üzerine Sıcaklığın Etkisi ile İlgili Veriler (Tane Boyutu : < 125 μm , H_2SO_4 Konsantrasyonu : %80)

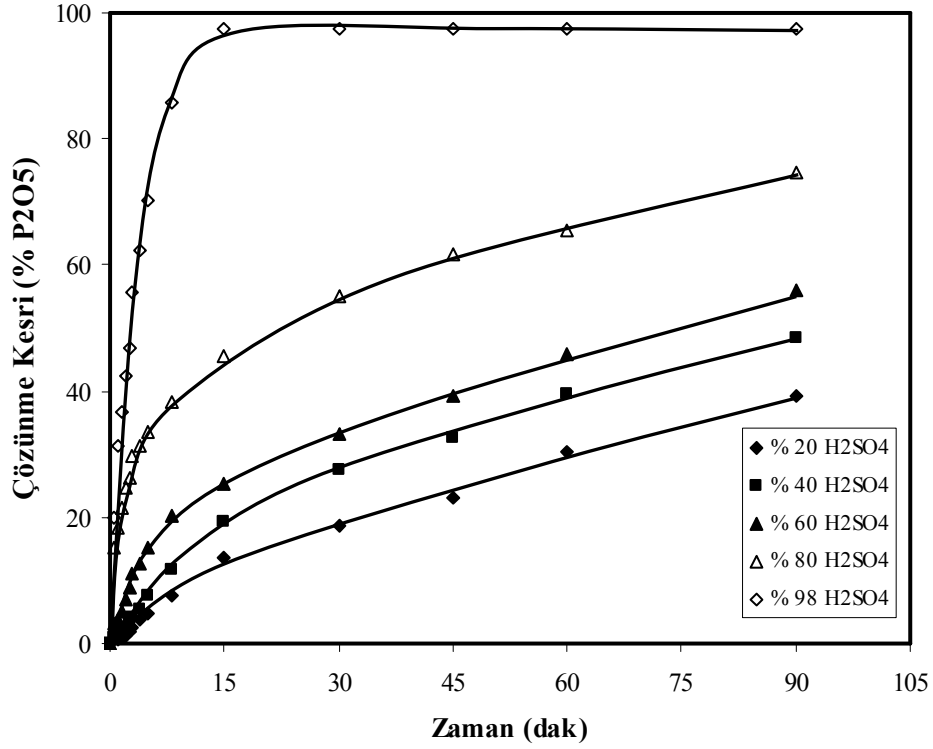
Zaman (dak) ↓	Çözünme Kesri (% P_2O_5)				
Reaksiyon Sıcaklığı ⇒	25°C	40°C	55°C	70°C	90°C
0,5	3,0	3,3	7,2	15,2	17,0
1	5,2	6,8	12,0	18,4	30,4
1,5	7,2	10,8	14,8	21,6	32,0
2	8,8	12,3	15,7	24,8	35,2
2,5	9,8	14,7	18,4	27,2	37,6
3	11	15,4	20,0	30,4	39,5
4	12,0	17,6	22,4	31,2	46,5
5	15,6	20,2	24,0	34,4	50,0
8	18,2	22,7	30,8	37,6	55,6
15	21,8	28,2	37,6	45,6	66,8
30	25,6	36,0	43,2	55,2	80,8
45	27,8	40,8	49,9	61,6	84,4
60	29,8	44,8	54,1	65,7	86,4
90	34,2	52,0	60,0	73,8	86,4



Şekil 4.38. 850°C’de 15 Dakika Baca Gazı Desülfürizasyonundan Sonra Hidratlanmış ve Öğütülmüş Örneklerin %80 H₂SO₄’de Çözünürlüğü Üzerine Sıcaklığın Etkisi

Çizelge 4.28. 850°C’de 15 Dakika Baca Gazı Desülfürizasyonundan Sonra Hidratlanmış ve Öğütülmüş Örneklerin H₂SO₄’de Çözünürlüğü Üzerine Asit Konsantrasyonunun Etkisi ile İlgili Veriler (Tane Boyutu : < 125 µm, Sıcaklık 70°C)

Zaman (dak) ↓	Çözünme Kesri (%P ₂ O ₅)				
Reaksiyon Sıcaklığı ⇒	%20 H ₂ SO ₄	%40 H ₂ SO ₄	%60 H ₂ SO ₄	%80 H ₂ SO ₄	%98 H ₂ SO ₄
0,5	0,5	1,07	3,3	15,2	20,0
1	0,6	1,5	3,8	18,4	31,2
1,5	0,8	2,06	5,0	21,6	36,8
2	1,2	2,7	7,1	24,8	42,5
2,5	2,0	3,7	8,7	26,4	47,0
3	2,6	4,3	11,1	29,6	56,0
4	3,6	5,3	12,5	31,2	62,4
5	4,6	7,5	15,2	33,6	70,4
8	7,5	11,6	20,4	38,4	85,7
15	13,7	19,3	25,2	45,6	97,6
30	18,7	27,6	33,2	55,2	97,6
45	23,2	32,7	39,3	61,6	97,6
60	30,4	39,5	45,8	65,6	97,6
90	39,2	48,5	56,0	74,8	97,6



Şekil 4.39. 850°C’de 15 Dakika Baca Gazı Desülfürizasyonundan Sonra Hidratlanmış ve Öğütülmüş Örneklerin 70°C’de Çözünürlüğü Üzerine Asit Konsantrasyonunun Etkisi

Daha önceki yapılan deneylerde sülfatlama sonucunda cevherin sertleşmesi ve yüzeyde oluşan sinterlenmeden dolayı reaksiyonun yavaş yürüyüşünü hızlandırmak için aynı deneyler bir kerede sülfatlanma sonunda elde edilen örneklerin öğütülmesi ile yapıldı. Sonuçlarda görüldüğü gibi diğerlerine göre öğütülmüş örneklerde çözünmenin biraz daha hızlandığı tespit edilmiştir.

5. TARTIŞMA ve SONUÇ

Sunulan bu çalışmada Mardin-Mazıdağı bölgesinden temin edilen fosfat cevherinin çeşitli kimyasal ve enstrümental metodlar kullanılarak kimyasal ve yapısal karakterizasyonu belirlendi. Daha sonra akışkan yatakta 500-710 μm partikül boyutundaki fosfat cevherinin baca gazı bileşimine benzer bir model gaz karışımında (%0-20 CO_2 , %0,3 SO_2 , %4 O_2 ve kalan kısım N_2) sülfatlama şartlarını belirlemek için değişik sıcaklık ve CO_2 konsantrasyonlarında kalsinasyon işlemine tabi tutularak kalsinasyon dönüşümleri bulundu. Kalsinasyon sonuçlarına göre seçilen şartlarda desülfürizasyon işlemi yapılarak sıcaklık, CO_2 konsantrasyonu ve tane boyutunun etkisi incelendi. Elde edilen desülfürizasyon sonuçlarına göre sülfatlanan örneklerde P_2O_5 zenginleşmesi ve H_2SO_4 'de çözünürlüğü üzerine sıcaklık ve asit konsantrasyonunun etkisi tespit edildi. Aşağıda bu yapılan çalışmalar ayrı ayrı tartışılmaktadır.

5.1. Cevherin Kimyasal ve Yapısal Karakterizasyonu

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

Şekil 3.1'de verilmiş olan termo gravimetrik metodla yapılan analiz sonucu, 630°C 'ye kadar yaklaşık %2,3 civarında bir ağırlık kaybının olduğunu göstermektedir. Bu ağırlık kaybı başlıca bağlı su ve ayrıca cevher yapısında bulunan başka uçucu bileşenlerden meydana gelmektedir. Bu ağırlık kaybının önemli bir kısmının 100°C 'den yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmiş olması cevherdeki suyun, serbest su şeklinde (nem) olmadığını ortaya koymaktadır. Diğer yandan 630°C 'de başlayıp 800°C 'ye kadar devam eden ağırlık kaybı kimyasal analizde bulunan CO_2 miktarı ile uyum içindedir. Bu verilere göre CO_2 'nin CaCO_3 'ün bozunmasından meydana geldiği tespit edilmiştir. 800

$^{\circ}\text{C}$ 'den 1100°C 'ye kadar olan %0,8 ağırlık azalmasının ise x-ışını toz kırınımı spektrumlarında görülen karbonat flor apatitin flor apatite dönüşümünde ortamdan uzaklaşan CO_2 'den meydana gelmektedir.

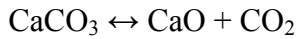
Ham fosfat kayasının X-ışını toz kırınımı analizine ait Şekil 3.2'deki verilerden cevher yapısındaki ana minerallerin kalsit (CaCO_3), flor apatit ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$) az miktarda karbonat flor apatit ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_5\text{CO}_3\text{F}_{1.5}(\text{OH})_{0.5}$) ve silisyum dioksit (SiO_2) olduğu görülmektedir (EK-1, EK-2, EK-3 ve EK-6). Kimyasal analizde görülen diğer bileşiklerin oranı az olduğundan kırınım eğrisinde bunlara ve türevlerine ait pikler saptanamamıştır.

Şekil 3.3 a ve b'de ham fosfat cevherine ait taramalı elektron mikroskop görüntüleri verilmektedir. Şekillerden de görüldüğü gibi iki farklı fazın bulunduğu, açık renkli kısımların flor apatit, koyu renkli kısımların ise kalsit minerallerinden oluştuğu görülmektedir. Fosfat mineralinin kompakt yapılı olduğu çok az gözenek ihtiva ettiği anlaşılmaktadır. Fosfatlı kısımları çevreleyen ve onları birbirine bağlayan koyu renkli kısımların taneciklerin yığılmasından oluştuğu ve buna bağlı olarak önemli oranda gözenek ihtiva ettiği açıkça bellidir.

5.2. Kalsinasyon Üzerine Sıcaklık ve CO_2 Konsantrasyonunun Etkisi

Sülfatlama işlemi kalsinasyon sıcaklığının civarındaki sıcaklıklarda gerçekleştirilmesi gerektiğinden fosfat kayası içindeki CaCO_3 'ün kalsinasyon şartlarının belirlenmesi için hava ortamında kalsinasyon deneyleri yapıldı. Şekil 4.1'de görüldüğü gibi CaCO_3 'ün kalsinasyonunun 750°C 'nin üzerindeki sıcaklıklarda belirgin bir şekilde meydana geldiği ve 850°C 'nin üzerindeki sıcaklıklarda çok kısa bir sürede yaklaşık olarak tamamlandığı görülmektedir. Bu sonuçlara göre sülfatlama işlemlerinin 800°C 'nin üzerindeki sıcaklıklarda yapılmasının uygun olacağı tespit edildi.

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



şeklinde gösterilir. Bu reaksiyona göre, her bir sıcaklıkta katı faz üzerinde belli bir CO₂ basıncı mevcuttur. Kalsinasyon esnasında bu etkiyi görmek için, akışkan yataklar için en uygun sıcaklık olan 850°C’de kalsinasyon üzerine CO₂ konsantrasyonunun etkisi incelendi. Şekil 4.2’de görüldüğü gibi kalsinasyon gazı içindeki CO₂ oranının artışı ile kalsinasyon hızı azalmaktadır.

5.3. Kalsinasyon ve Sülfatlama Üzerine Sıcaklığın Etkisi

Ham fosfat kayasının direkt sülfatlanmasında eş zamanlı kalsinasyon/sülfatlama olayı meydana geldiği için bu esnada akışkan yatakta hem kalsinasyon dönüşümlerinin hem de sülfat dönüşümlerinin tespit edilmesi gereklidir. Her iki dönüşüm üzerine sıcaklığın etkisini görmek için atmosferik basınçta model gaz karışımı ile 750-850°C sıcaklık arasında deneyler yapıldı. Desülfürizasyon olayında kalsinasyon ve sülfatlamanın eşzamanlı olarak yarışmasında kalsinasyon sülfatlanmaya göre daha hızlı olmasından dolayı kalsinasyon dönüşümleri sülfat dönüşümlerine göre daha yüksektir. Sıcaklığın artışı bu durumu daha da hızlandırmıştır. Şekil 4.3 ve Şekil 4.4’de de görüldüğü gibi Sıcaklığın 750 den 850°C’ye yükselmesi kalsinasyon oranının 30. dakikada %25’den %95’e yükselmesine sebep olmuştur. Buna karşılık sülfatlama deneylerinde 30. dakikada sülfatlanma oranı 750°C’de %18 iken 850°C’de %65 olmuştur. CaO’ın SO₂ tutma eğilimi CaCO₃’a göre daha yüksektir. Bu etkiye ilaveten, CaCO₃’ın CaO’e dönüşmesiyle katının porozitesinin artması, reaksiyon hızını artırıcı bir rol oynamaktadır. Artan sıcaklık CaCO₃’ın bozunma hızını ve CO₂’in denge basıncını

arttırdığından sonuçta kalsinasyon ve sülfatlanma hızı artmaktadır (Haji-Sulaiman and Scaroni 1992). Reaksiyon esnasında ilerleyen sürelerde sülfatlanma hızının azalması, oluşan CaSO_4 'ın molar hacminin CaO 'in molar hacmine göre üç kat daha fazla olmasından dolayı por ağzlarının tıkanmasına ve SO_2 'nin por içerisine difüzyonuna engel olmasının bir sonucudur. 850°C 'de 4 ve 30 dakika sürelerde sülfatlanma sonucu meydana gelen reaksiyon ürününe ait X-ışını toz kırınımı spektrumlarından (Şekil 4.5 ve 4.6) katının florapatit, anhidrit, kalsiyum oksit, kalsit ve silisyum dioksitten oluştuğu EK-2, EK-5, EK-4, EK-1 ve EK-6 dan görülmektedir. Katının bileşiminde florapatit dışında herhangi bir florlu bileşik bulunmadığından fosfat kayasının sülfatlanması esnasında reaksiyona giren bileşenin sadece kalsit olduğu söylenebilir. Buna ilaveten, ham cevherde az miktarda bulunan karbonat florapatit'inde florapatite dönüştüğü görülmektedir. 850°C 'de 4 ve 15 dakika sürelerde sülfatlanma sonucu meydana gelen reaksiyon ürününe ait SEM fotoğraflarında fosfat tanecikleri arasında yığılmış şekilde bulunan kalsitli kısımların sülfatlanması ve sülfatlanma esnasında sinterlenme de başladığı için fosfatlı kısımlar etrafında boşlukların oluştuğu Şekil 4.7, 4.8'de görülmektedir.

5.4. Kalsinasyon ve Sülfatlanma Üzerine CO_2 Konsantrasyonunun Etkisi

Yakıtların yanmasına göre baca gazı karışımında CO_2 konsantrasyonları değiştiği ve akışkan yataklarda yanma sıcaklığı $800\text{-}850^\circ\text{C}$ olduğu için bu çalışmada 800 , 825 ve 850°C 'lerde $\%0\text{-}20$ arası CO_2 konsantrasyonlarında yapılan deneylerde eş zamanlı kalsinasyon ve sülfatlama üzerine CO_2 konsantrasyonunun etkisi incelendi.

Yukarıda da belirtildiği gibi CaCO_3 'ün bozunması bir denge reaksiyonudur ve sıcaklığın artışı ile CO_2 denge basıncı artmakta ve bu reaksiyonun sağa kayması ile daha yüksek oranda kalsinasyon dönüşümü elde edilmektedir. Şekil 4.9, 4.10 ve 4.11'de görüldüğü gibi sıcaklık 800°C 'den 850°C 'ye arttırıldığında kalsinasyon dönüşümlerinde belirgin bir artma gözlenmektedir. Aynı sıcaklıkta CO_2 konsantrasyonları arttırıldığı zaman aynı dengeden kalsinasyon dönüşümleri azalmaktadır. Artan sıcaklıklarda (850°C) CO_2 'in

kısmi basıncına bağlı olarak başlangıç hızlarında belirgin bir fark görülmesine rağmen ilerleyen sürelerde CO₂ konsantrasyonunun etkisinin kaybolduğu tespit edilmiştir.

CO₂ konsantrasyonundaki değişme ile etkilenen kalsinasyon dönüşümü sülfatlanma dönüşümünde etkilemektedir. Kalsinasyon ve sülfatlanma yarışan reaksiyonlar olduğu için kalsinasyon dönüşümünün artışı ile oluşan CaO'lı kısımlar SO₂ ile reaksiyona girmede CaCO₃'a göre daha aktif olduğu için daha yüksek dönüşümlerin elde edildiği literatürde belirtilmektedir (Haji-Sulaiman and Scaroni 1992, Adanez *et al.* 1994). Fakat kalsinasyon ve sülfatlanmanın yarışına sinterlenme olayı da katıldığı zaman daha farklı durumlar ortaya çıkmaktadır. Kalsinasyon sonucunda oluşan poroz CaO sıcaklığın etkisiyle daha yoğun bir yapıya ulaşmak için kolayca sinterleşmektedir (Weisweiler and Roy 1981). Şekil 4.12, 4.13 ve 4.14'de görüldüğü gibi yüksek konsantrasyonda CO₂ ihtiva eden gaz karışımında yapılan deneylerde kalsinasyon dönüşümündeki azalmaya rağmen sülfatlanma dönüşümünde artma gözlemlenmektedir. Bu durum sinterlenme gecikmesinin bir sonucudur. Düşük konsantrasyonlarda CO₂ ihtiva eden ortamlarda hızlı kalsinasyon sonucunda sinterlenmenin başladığı ve mevcut mikro ve mezoporlar makro porlara dönüştüğü için sülfatlanma verimi azalmaktadır. Literatürde de belirtildiği gibi hızlı kalsinasyon, meydana gelen CaO'in sinterlenmesi için gereken zamanı da sağlayacaktır. Bu yüzden hızlı kalsinasyon hızlı sinterlenmeye sebep olacaktır.(Beruto *et al.* 1980) Yüksek CO₂ konsantrasyonları ortamlarında kalsinasyonun daha yavaş olmasından dolayı oluşan CaO'lı kısımlar yeteri kadar sinterlenemediğinden SO₂ ve O₂'in taşınımının daha kolay olması yüzünden yüksek sülfatlanma dönüşümleri elde edilmiştir.

5.5. Kalsinasyon ve Sülfatlanma Üzerine Tane Boyutunun Etkisi

Fosfat kayasının eş zamanlı kalsinasyon ve sülfatlanması esnasında kalsinasyon ve sülfatlanma üzerine tane boyutunun etkisini araştırmak için 250-355, 355-500, 500-710, ve 710-1000 µm partikül boyutları ile deneyler yapıldı. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.15 ve 4.16'de verilmiştir. Sıcaklık, zaman ve CO₂ konsantrasyonu sabit tutuldu. Partikül boyutunun azalması ile sülfatlama ve kalsinasyon dönüşümlerinde artma görülmektedir.

Bu durum, büyük tane boyutlarında daha belirgin iken tane boyutunun küçülmesi ile azalmaktadır. Örneklerin aynı miktarlarda alınmasından dolayı küçük tane boyutlarında birim ağırlık başına yüzey alanının fazla olması ve hem ısının hem de oluşan gaz fazındaki reaktan ve ürünlerin taşınımının kolaylığı reaksiyonları hızlandırmaktadır (Garcia-Labiano *et al.* 2002). Sorbentin partikül boyutu büyüdüğünde ilerleyen reaksiyon mekanizması da değişmektedir. Dönüşüm; başlangıçta por difüzyonu ve yüzey reaksiyon kontrollü iken ilerleyen dönüşüm ile ürün tabakası içinden difüzyon kontrollü olmaktadır. Aynı zamanda por tıkanması partiküllerin iç kısmının sülfatlanmasını engellemekte ve artan partikül boyutu ile sorbentin maksimum dönüşümünü azaltmaktadır (Adanez *et al.* 1994, Hartman and Coughlin 1976).

5.6. Baca Gazı Ortamında Sülfatlanan Fosfat Kayasının P_2O_5 'ce Zenginleşmesi

Bu çalışmada amacımız, sadece fosfat kayası ile baca gazında bulunan SO_2 'yi temizleme ve katının sanayide kullanılmayan bir atık olarak kalması değil, aynı zamanda bu sülfatlanan örneğin P_2O_5 'ce zenginleştirilmesi ve H_2SO_4 ile reaksiyona sokularak H_3PO_4 üretiminde kullanılan ham fosfata göre daha ekonomik bir ham madde olmasını sağlamaktır.

Çalışmanın bu aşamasında sülfatlanma sonrası elde edilen örneklerin P_2O_5 miktarları analiz edilerek ham cevherle kıyaslama yapıldı. Bu amaçla 800, 825, 850 ve 875°C sıcaklıklarda model gaz karışımında 1-30 dakika arasındaki sülfatlanma sürelerinde akışkan yatakta yapılan deneylerde 500-710 μm tane boyutu kullanarak elde edilen örneklerin 3 farklı işlem sonucu P_2O_5 oranlarındaki değişimler incelendi.

Sülfatlama esnasında kalsinasyonla ortamdan CO_2 'in ayrılması ile madde miktarında azalma oluşan $CaSO_4$ ile artış meydana gelmektedir. Sülfatlanma sonucu elde edilen örneklerin P_2O_5 tayinleri sonucunda Şekil 4.17'de görüldüğü gibi artışlar gözlenmektedir. Düşük sıcaklıklarda sülfatlanma oranı az olduğu için bu sıcaklıklarda P_2O_5 oranı daha yüksek değerlere ulaşmıştır. 800°C'de 4 dakika sülfatlanma süresinde

en yüksek P_2O_5 değerine ulaşılmıştır. Ham fosfat kayasının %23,27 olan P_2O_5 oranı sülfatlama sonucunda %31,9'a zenginleşmiştir. Sıcaklık ve sürelerin artışında P_2O_5 değerlerindeki azalma Şekil 4.17'de açıkça görülmektedir. Burada P_2O_5 oranının değişmesi iki önemli faktöre bağlıdır. Kalsinasyon sonucunda CO_2 oranının azalması P_2O_5 oranının artmasına, sülfatlanmanın artması da P_2O_5 oranının azalmasına sebep olmaktadır. Ayrıca fosfatlı kısımların dışındaki gözenekli kısımların tozlaşmasının da P_2O_5 oranının yükselmesinde etkili olduğu düşünülmektedir. $875^\circ C$ 'de 4. dakikadan sonra P_2O_5 oranının sabitlenmesi bu sıcaklıkta fosfat kayasında sinterlenmenin sonucunda hiçbir reaksiyonun oluşmamasının bir sonucudur.

Sülfatlama işlemlerinden elde edilen örneklerin kül fırınında tam kalsinasyonu sonucu elde edilen örneklerin % P_2O_5 değerleri Şekil 4.18'de verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi benzer eğriler elde edilmiştir fakat bu şartlarda CO_2 'in tamamının uzaklaşması sebebi ile P_2O_5 oranlarında biraz daha artış tespit edilmiştir. $800^\circ C$ 'de 4. Dakika sonunda akışkan yataktan çıkan örneklerdeki P_2O_5 değeri %31,9 iken tam kalsine sonunda bu değer %35,1'e yükselmiştir. $850^\circ C$ 'de 4 ve 30 dakika sülfatlanmış ve daha sonra tam kalsine edilmiş örneklerle ait X-ışını toz kırınımı spektrumlarından cevher bileşiminin EK-2, EK-5, EK-4 ve EK-6 dan da inceleneceği gibi florapatit, anhidrit, kalsiyum oksit ve silisyum dioksitten meydana geldiği Şekil 4.19 ve 4.20 'de görülmektedir.

Şekil 4.21 'de ise sülfatlama işleminden çıkan sıcak taneciklerin anında su ile söndürülmesi ile elde edilen örneklerin P_2O_5 içerikleri gösterilmiştir. Söndürme işlemi ile ortamda bulunan serbest CaO 'in hidratlanarak $Ca(OH)_2$ olarak uzaklaştırıldığı düşünülen örneklerin davranışları, söndürülmemiş örneklere benzer görülmektedir. Fakat P_2O_5 değerlerinde biraz daha artmanın olduğu tespit edilmiştir. Bu sonuçlardan da görüldüğü gibi ham fosfat kayası P_2O_5 değerinin %23,27 den %36 ya kadar zenginleştirilmesi bu çalışmanın en önemli sonuçlarından biridir. $850^\circ C$ 'de 4 ve 30 dakika sülfatlanmış ve daha sonra serbest CaO 'in $Ca(OH)_2$ halinde uzaklaştırıldıktan sonra elde edilen örneklere ait X-ışını toz kırınımı spektrumlarından cevher bileşiminin

EK-2, EK-5, EK-1 ve EK-6 dan da inceleneceği gibi florapatit, anhidrit, kalsit ve silisyum dioksitten meydana geldiği Şekil 4.22 ve 4.23’de görülmektedir.

850°C’de aynı üç farklı durum için tane boyutunun etkisinin incelendiği çalışma sonuçları Şekil 4.24, 4.25 ve 4.26 ’de verilmiştir. Tane boyutunun azalması ile P_2O_5 değerlerinde düzenli olmayan artışlar meydana gelmiştir. Yapılan deneylerin hepsinde en büyük tane boyutu olan 710-1000 μm ’deki P_2O_5 oranları 500-710 μm ’deki değerlerden yüksek olmuştur. Bu durumun, bu partikül boyutunda en az sülfatlanma olmasından kaynaklandığı düşünülmüştür.

5.7. Ham ve Sülfatlanmış Fosfat Kayasının H_2SO_4 ’de Çözünürlüğünün İncelenmesi

Çalışmanın son aşamasında ham ve sülfatlanmış-hidratlanmış örneklerin H_2SO_4 ’de çözünürlüğü incelendi ve birbirleri ile mukayese edildi. Bu amaçla akışkan yataklar için en uygun şartlarda (850°C’de 4 ve 15. dakika) sülfatlanan örnekler seçilmiştir. 4 dakika sülfatlanmış örneğin seçilmesinin amacı bir önceki bölümde de görüldüğü gibi 850°C için en yüksek P_2O_5 içeriğine sahip olmasıdır. 15 dakika sülfatlanmış örneğin seçilmesinin amacı ise sülfatlanmanın yüksek olduğu süre ve genellikle akışkan yataklar için kullanılan kalma zamanı olmasıdır. Sadece sülfatlanmış örnekler serbest CaO içerdiğinden H_2SO_4 ile muamelesinde ilave reaksiyonlara ve fazla sülfat asidi sarfiyatına sebep olmaktadır. Bu sakıncaların giderilmesi amacıyla hidratlanmış, su ile yıkanarak $Ca(OH)_2$ ’i uzaklaştırılmış örnekler bu aşamada araştırma konusu olmuştur. Çözünme işlemi hem 500-710 μm tane boyutundaki ham ve sülfatlanmış örneklerde hem de bu tane boyutunda sülfatlanan örneklerin 125 μm nin altına öğütülmesi ile elde edilen örneklerde yapıldı.

5.7. a) Ham Fosfat Kayasının H_2SO_4 'de Çözünürlüğü Üzerine Sıcaklık ve Asit Konsantrasyonunun Etkisi

Sülfatlanan örneklerle karşılaştırmak amacıyla önce ham fosfat kayasının H_2SO_4 'de çözünürlüğü üzerine sıcaklık ve asit konsantrasyonunun etkisi incelendi. Şekil 4.27'de görüldüğü gibi çözünme olayında sıcaklığın oldukça etkin olduğu ve sıcaklık artışı ile çözünmenin hızlandığı ve $70^\circ C$ 'nin üzerindeki sıcaklıklarda çok kısa sürelerde örneğin tamamen çözündüğü tespit edilmiştir. $70^\circ C$ 'de asit konsantrasyonunun incelendiği sonuçlar Şekil 4.28'de verilmiştir. Asit konsantrasyonunun artışı reaksiyonu hızlandırmakta fakat reaksiyon sonucunda oluşan jipsin ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) çözünmeyen tanecikler üzerine çökmesinden dolayı belirli zamanlardan sonra reaksiyonun durduğu görülmektedir.

5.7. b) 4 Dakika Sülfatlanan Örneğin H_2SO_4 'de Çözünürlüğü Üzerine Sıcaklık ve Asit Konsantrasyonunun Etkisi

$850^\circ C$ 'de model gaz karışımı ile 4 dakika sülfatlandıktan sonra su içerisine alınıp serbest CaO 'in $Ca(OH)_2$ halinde ortamdan ayrıldıktan sonra kurutulan örneğin H_2SO_4 'te çözünürlüğü incelendi. Sıcaklığın etkisinin incelendiği Şekil 4.29 'da görüldüğü gibi ham fosfat kayasına göre sülfatlanmış örneklerin çözünmesi daha zordur. Sülfatlanma esnasında oluşan $CaSO_4$ tabakası; çözünmemesinden dolayı, geçirimsiz bir tabaka oluşturmasına ve asitin porlardan iç kısımlara difüzyonunu zorlaştırmasına sebep olmaktadır. Fakat özellikle yüksek sıcaklıklarda çözünme oranının arttığı ve $90^\circ C$ 'de %98 asit konsantrasyonunda 90 dakikada örneğin tamamının çözündüğü görülmektedir.

Konsantrasyonun etkisinin incelendiği deneylerde ise (Şekil 4.30) ham fosfat kayasındakine göre daha yavaş başlangıç hızı açıkça görülmektedir. Fakat ham fosfat kayasında ortaya çıkan reaksiyonun durması burada sözkonusu olmamıştır. Çünkü sülfatlanma esnasında $CaCO_3$ 'ün bir kısmı $CaSO_4$ (anhidrit) formuna dönüştüğü, kalsinasyonla CaO 'e dönüşen kısımda $Ca(OH)_2$ halinde uzaklaştırıldığı için

çözünmenin büyük kısmı fosfatlı kısımlarda gerçekleşmektedir. Bu durum, reaksiyonun ilerlemesine engel teşkil etmemekte ve asit konsantrasyonunun artışı ile çözünmenin arttığı gözlemlenmektedir.

850°C’de 4 dakika sülfatlanmış ve 70°C’de %60 H₂SO₄’de 10 dakikalık çözünme işleminden kalan artığa ait X-ışını toz kırınımı spektrumlarından cevher bileşiminin EK-2, EK-5, EK-1 ve EK-6 dan da görüleceği üzere florapatit, anhidrit, kalsit ve silisyum dioksitten meydana geldiği Şekil 4.31’de görülmektedir.

5.7. c) 15 Dakika Sülfatlanan ve Hidratlanan Örneğin H₂SO₄’de Çözünürlüğü Üzerine Sıcaklık ve Asit Konsantrasyonunun Etkisi

Sülfatlamanın yüksek olduğu ve durma aşamasına geldiği 850°C’de 15 dakika sülfatlandıktan sonra hidratlanan örneğin H₂SO₄’te çözünürlüğü incelendi. Çözünürlük üzerine sıcaklığın etkisinin incelendiği sonuçlar Şekil 4.32’de verilmiştir. Şekilde de görüldüğü gibi yüksek oranda sülfatlanmadan ve sinterlenmeden dolayı 4 dakika sonuçlarına göre porlar içine asitin difüzyonunun daha da zorlaştığı ve çözünmenin azaldığı görülmektedir. Daha kısa zamanda (4 dakika) sülfatlanmış örneğin 70°C’de %98 asit konsantrasyonunda 90 dakikada tamamen çözündüğü halde bu aşamada kullanılan örneğin aynı şartlarda çözünmesi %81,3 oranında gerçekleşmiştir. Konsantrasyonun etkisinde de hissedilir oranda bir azalma trendi elde edilmiştir (Şekil 4.33).

Bu örneğin çözünme kalıntısına ait X-ışını toz kırınımı spektrumlarından cevher bileşiminin EK-2, EK-5, EK-1 ve EK-6 dan da görüleceği üzere florapatit, anhidrit, kalsit ve silisyum dioksitten meydana geldiği Şekil 4.34’de görülmektedir. Yine aynı örneğe ait SEM fotoğraflarında sülfatlanma sonucunda oluşan anhidrit kısmının çözünmeden kalıntıda kaldığı Şekil 4.35’de açıkça görülmektedir.

5.7. d) 4 ve 15 Dakika Sülfatlanmış ve Hidratlanmış Örneklerin 125 µm nin Altına Öğütülmesinden Sonra H₂SO₄'de Çözünürlüğü Üzerine Sıcaklık ve Asit Konsantrasyonunun Etkisi

Teknolojik uygulamalarda ham fosfat kayası asitle muamele edilmeden önce tane serbestleşmesini sağlamak için oldukça küçük tane boyutlarına kadar öğütülmektedir. Bu da sanayide en büyük masraflardan biri olan öğütme masraflarını ortaya çıkarmaktadır. Bu amaçla, bu masraftan kaçınılıp kaçınılamayacağını görmek için sülfatlanmış örneklerin öğütülmeden ve öğüttükten sonraki çözünürlüğünü karşılaştırmak amacı ile örnekleri 125 µm'nin altına öğütülmesi ile H₂SO₄'de çözünürlüğü üzerine sıcaklık ve asit konsantrasyonunun etkisini incelemek gerekli görüldü. H₂SO₄'de çözünürlüğü incelenen her iki örnek bu işlem için hazırlandı. 4 dakika sülfatlanmış örnek için çözünürlük üzerine sıcaklık ve asit konsantrasyonunun etkisine ait sonuçlar Şekil 4.36 ve 4.37'de, 15 dakika sülfatlanmış örnek için ise Şekil 4.38 ve 4.39'da görülmektedir. Şekillerden de görüldüğü gibi düşük sıcaklık ve konsantrasyonlarda belirgin bir artışın olmadığı fakat yüksek sıcaklık ve konsantrasyonlarda özellikle reaksiyon başlangıç hızlarında ve kısa sürelerde artışlar gözlenmektedir. Bu da tane boyutunun azalmasından dolayı yüzey alanındaki artışla asitin fosfatlı kısımlara daha kolay ulaşabilmesinin bir sonucudur.

Teknolojide ham fosfat kayasının H₂SO₄ ile çözündürülüp H₃PO₄ üretiminde cevherdeki yüksek karbonat içeriğinden dolayı daha fazla asit sarfiyatına sebep olması, sistemde köpürme ve tıkanma gibi problemlerin meydana gelmesi ve bir diğer yandan baca gazı desülfürizasyonunda kullanılan sorbentlerin desülfürizasyon sonrası kullanılmayan bir atık oluşturması ve bununla çevre problemlerine sebep olmasından dolayı bunlara alternatif bir bazik sorbent olarak fosfat kayasının uygulanabilirliği düşünülmüş ve yapılan çalışmada görüldüğü gibi hem iyi bir baca gazı sorbenti olabileceği hem de diğer sorbentler gibi atık oluşturmadan H₃PO₄ üretiminde kullanılan ham fosfat kayasına göre daha iyi bir ham maddenin olabileceği bu çalışmada ortaya konulmuştur. Oldukça fazla rezerve sahip olan fakat karbonatça zengin olmasından dolayı kullanılmayan Türkiye fosfat yataklarının bu amaçla kullanılabilir olması hem ülke

ekonomisine katkısı hem de baca gazı desülfürizasyonunda kullanılabilir alternatif bir sorbent olmasından dolayı baca gazından gelen çevre sorunlarının çözülmesine büyük katkılar sağlayacağı kanısındayız.

KAYNAKLAR

- Abu-Eishah, S.I., and Abu-Jabal, N.M., 2001. Parametric study on the production of phosphoric acid by the dihydrate process, *Chem. Eng. J.*, 81, 231-250.
- Adanez, J., Garcia Labiano, F., Abadanes, J.C. and De Diego, L.F., 1994. Methods For characterization of Sorbents Used in Fluidized Bed Boilers, *Fuel*, Volume 73 (3), 355-361.
- Alemdar, N., 1978. Mardin Mazıdağ Batı Kasrık, Hatay Yayladağ Fosfatlarının Değerlerinin Tesbiti, TOK Bakanlığı, Ankara, TGAE Yayın No: 73.
- Alvfors, P. and Svedberg, G., 1988. Modeling of the Sulfation of Calcined Limestone and Dolomite: A Gas Solid Reaction with Structural Changes in the Presence of Inert Solids. *Chem. Eng. Sci.*, 43 (5), 1183-1193.
- Anonim, 1930. Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, auflage Ed. Gmelins Institut, Frankfurt am Main, Verlag Chemie GMBH, 28, Ca(B), 253 p, Berlin.
- Ayışkan Ö., 1973. Benefication of Turkish Mazıdağı Phosphates , Cento Symposium on the Mining and Benefication of Fertilizer Minerals, İstanbul, s.151-163.
- Ayışkan Ö., 1975. Türkiye'deki Fosfat Yatakları ve Değerlendirme imkanları, 4. Kongre Kitabı, 505-516.
- Barrett, J.M., Abramoff, P. 1986. "Biology", 1054-1056 p, Prentice-Hall, New Jersey.
- Beruto, D. , Barco, L., Sipinolo, G. Searcy, A.W., 1980. Characterization of the porous CaO particles formed by decomposition of CaCO_3 and Ca(OH)_2 in Vacuum. *J.Am. Seram. Soc.* 63 (7-8), 439-443.
- Borgwardth, R.H., 1970. Kinetics of the Reaction of SO_2 with Calcined Limestone, *Environ. Sci. Technol.*, 6 (4), 59-63.
- Borgwardth, R.H., Harvey, R.D., 1972. Properties of Carbonate Rocks Related to SO_2 Reactivity, *Environ. Sci. Technol.* 6 (4), 350-360.
- Boyabat, N., 1994. Değişik Gaz Atmosferinde Pirit Minerallerinin Temel Bozunma Kinetiği, Doktora Tezi, Atatürk Üniv., Erzurum.
- Brown, G.N., Tornence, S.L., Repik, A.J., Stryker, J.L. and Ball, F.J., 1972. CEP, 68 (8), 55.
- Chan, R.K., Murthi, K.S., and Harrison, D., 1970. Thermogravimetric Analysis of Ontario Limestones and Dolomites II. Reactivity of Sulfur Dioxide with Calcined Samples, *Can. J. of Chem.*, 48, 2979-2982.
- Chugtai, M.Y. und Michelfelder, S., 1983. Untersuchungen zur Schadstoffeinbindung durch die Additiveinblasung um die Flamme VDI- Berichte 498, 39-55.
- Dam-Johansen, K. and Qstergaard, K., 1991a. High Temperature Reaction between Sulfur Dioxide and Limestone-I. Comparison of Limestone in Two Laboratory Reactors and a Pilot Plant, *Chem. Eng. Sci.*, 46 (3), 827-837.
- Dam-Johansen, K. and Qstergaard, K., 1991b. High Temperature Reaction between Sulfur Dioxide and Limestone-II. An Improved Experimental Basis for a Mathematical Model, *Chem. Eng. Sci.*, 46 (3), 839-845.
- Dam-Johansen, K. and Qstergaard, K., 1991c. High Temperature Reaction between Sulfur Dioxide and Limestone-IV. A Discussion of Chemical Reaction Mechanisms and Kinetics, *Chem. Eng. Sci.*, 46 (3), 855-859.

- Doğan, Z., Özbayoğlu, G., 1985. Mazıdağı Taşı Fosfat Cevherinin Cevher Hazırlama Yöntemleri ile Teknolojik Etüdü, ODTÜ Maden Mühendisliği Bölümü, Ankara.
- Doğu, T., 1979. Gözenekli Kireç Taşı ve Kükürt Dioksit Arasında Heterojen Reaksiyon, Doç. Tezi, ODTÜ, Ankara.
- Doğu, T., 1981 The Importance of Pore Structure and Diffusion in the Kinetics of Gas-Solid Non-Catalytic Reactions: Reaction of Calcined Limestone with SO₂, Chem. Eng. J., 21, 213-222.
- Dorozhkin, S., 1996. Fundamentals of The Wet-Process Phosphoric Acid Production 1. Kinetics and Mechanism of the Phosphate Rock Dissolution, Ind. Eng. Chem. Res., 35 (11), 4328-4335.
- DPT., 2000. VIII Beş Yıllık Kalkınma Planı. Gübre Özel İhtisas Komisyonu Raporu. DPT Yayın No: 2514 ÖİK: 531. Ankara.
- Elnashaie, S.S., Alfariss, T.F., Razik, S.M.A., Ibrahim, H.A., 1990, Investigation of Acidulation and Coating of Saudi Phosphate Rocks. 1. Batch Acidulation, Ind. Eng. Chem. Res., 29 (12), 2389-2401.
- Eyüpoğlu, F., 2002. Türkiye Gübre Gereksinimi Tüketimi ve Geleceği, T.C Tarım ve Köyişleri Bakanlığı, Köy Hizmetleri Genel Müdürlüğü, Toprak ve Gübre Araştırma Enstitüsü İşletme Müdürlüğü Teknik Yayın No: T-2, Ankara.
- Frank, A., Wolfgang, B., 1984. NO_x-Abscheidung aus Abgasen, Brennst.-Warme-Kraft, 36, 235-236.
- Furman, N.H., 1963. Standart Methods of Chemical Analysis D. Van. Nostrand Company, 6th ed 798-865 p, New Jersey.
- Garcia-Labiano, F., Adanez, J., Rubiera, F., Fuertes, A.B., Piss, J.J., 1992. Characterization of the Reactivity of Limestones with SO₂ in a Fluidized-Bed Reactor, Can. J. of Chem. Eng., 70, 734-741.
- Garcia-Labiano, F., Abad, A., De Diego, L.F, Gayan, P. and Adanez, J., 2002. Calcination of calcium-based sorbents at pressure in broad range of CO₂ concentrations, Chem. Eng. Sci., 57 (13), 2381-2393.
- Gülensoy, H., 1984. Kompleksometrinin Esasları ve Kompleksometrik Titrasyonlar, 5153, 109-154 s, Fatih Yayınevi, İstanbul.
- Hajaligol, M.R., Longwell, J.P. and Sarofim, A.F., 1988. Analysis and Modeling of the Direct Sulfation of CaCO₃, Ind. Eng. Chem. Res., 27, 2203-2210.
- Haji-Sulaiman, M.Z. and Scaroni, A.W., 1991. The Calcination and Sulfation Behaviour of Sorbents in Fluidized-Bed Combustion, Fuel, 70 (2), 169-175.
- Haji-Sulaiman, M.Z. and Scaroni, A.W., 1992. The Rate Limiting Step in the Sulfation of Natural Limestones During Fluidized-Bed Coal Combustion, Fuel Processing Tech., 31 (3), 193-208.
- Harrington, R.E., Borgwardth, R.H., Potter A.E., 1968. Reactivity of Selected Limestone and Dolomites with Sulfur Dioxide, American Industrial Hygiene Association J., 29, 152-158.
- Hartman, M. and Coughlin, R.W., 1974. Reaction of Sulfur Dioxide with Limestone and the Influence of Pore Structure, Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop., 13 (3), 248-253.
- Hartman, M. and Coughlin, R.W., 1976. Reaction of Sulfur dioxide Limestone and Grain Model, AIChE J., 22 (3), 490-498.
- Hartman, M and Trnka, O., 1980. Influence of Temperature on the Reactivity of Limestones Particles with Sulfur Dioxide, Chem. Eng. Sci. 35 (5), 1189-1194.

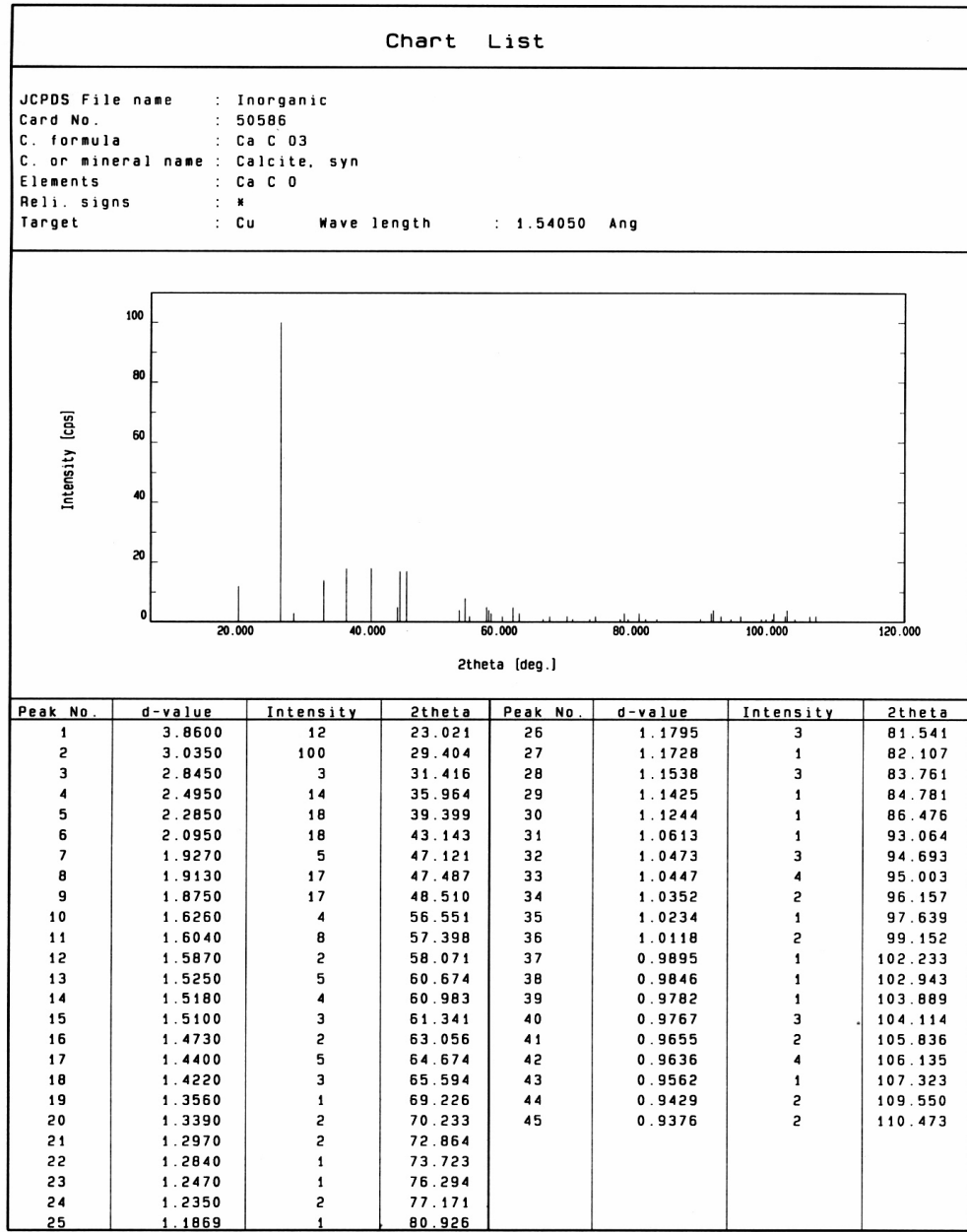
- Hatfield, J.D., Rindt, D.W. and Slack, A.V., 1959. Effect of Basis Process Variables on Phosphate Fertilizer Production, *Industrial Engineering Chemistry*, 51 (5), 677-682.
- Heiting, B., 1984, Abscheidung von NO_x und SO₂ aus Rauchgasen BKW Bd 36, 409-419.
- Illerup, J.B., Dam-Johansen, K., Lunden, K., 1993. High- Temperature Reaction Between Sulfur Dioxide and Limestone-VI. The Influence of High Pressure, *Chem. Eng. Sci.*, 48 (11), 2151-2157.
- Kaplan, S.M. and Felsvang, K., 1981, Spray Dryer Absorption of SO₂ from Industrial Boiler Flue Gases, *AIChE Symp. Ser.*, 54, 201-223.
- Karpuzcu, M., 1984. Çevre Mühendisliğine Giriş, 155-164 s, İTÜ, İstanbul.
- Kırımhan, S., Keskinler, B. ve Boyabat, N., 1988. Erzurum Kentindeki Hava Kirliliğinin Metalik Çatı Kaplamaları Üzerindeki Etkileri, Fırat Havzası 1. Çevre Semp. S. Kırımhan, B.Topkaya (Düz) Fırat Üniv., Elazığ, 237.
- Longhurst, J.W.S., Raper, D.W., Lee, D.S., Healt, B.A., Conlan, B. and King, H.J., 1993. Acid Deposition; a Select Review 1852-1990 2. Effects on materials and health; abatement strategies and programmes, *Fuel*, 72 (11), 1363-1380.
- Lyngfelt, A. and Leckner, B., 1989. SO₂ Capture Fluidised-Bed Boilers : Re- Emission of SO₂ due to Reduction of CaSO₄, *Chem. Eng. Sci.* 44 (2), 207-213.
- Madencilik Özel İhtisas Komisyonu, Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu Gübre Sanayi Hammaddeleri Çalışma Grubu Raporu, 1996. Ankara.
- Marsh, D.W. and Ulrichson, D.L., 1985, Rate and Diffusional Study of the Reaction of Calcium Oxide with Sulfur Dioxide, *Chem. Eng. Sci.* 40 (3), 423-433.
- Müezzinoğlu, A., 1987. Hava Kirliliğinin ve Kontrolünün Esasları, Dokuz Eylül Üniv. Yayınları, No 0908 .87.DK.006.042, 233-250 s, İzmir.
- Onoğur, E., Çaylak, Ö., 1989. Kükürt Dioksit Gazının Kültür Bitkilerine Etkisi Üzerinde Gözlemler, *Canlılar ve Çevre*, M.A. Öztürk, İ. Türkan (Der.), 41, Ege Üniv., İzmir.
- Özer, A.K., 1996. "Mazıdağı Fosfat Kayası ile Baca Gazı Desülfürizasyonu" Doktora Tezi, Atatürk Üniv., Erzurum.
- Özer, A.K., Gülaboğlu M.Ş., Bayrakçeken S., Weisweiler W., 2002. Flue Gas Desulfurization with Phosphate Rock in a Fluidized Bed, *Fuel*, 81 (1), 41-49.
- Özer, A.K., 2003. The Characteristics of Phosphate Rock for Upgrading in a Fluidized Bed, *Advanced Powder Technol.*, Vol 14 (1), 33-42.
- Poersch, W., 1979. Wirbelschichtverbrennung von schwierigen, ballastreichen Brennstoffen, *VID-Berichte*, 346, 305-318.
- Qiu, K. and Steenari, B.M., 2000. Influence of Periodically Changing CO₂ Partial Pressure on Sulfur Capture and Free Lime Content of Residues in PFBC, *Energy& Fuels*, 14, 973-979.
- Schotz F., 1984 Entwicklungsstand der Rauchgasreinigung, *Brennst.-Warme-Kraft*, 36, 1-2.
- Selçuk, N., Oymak, O., Barias, D., 1995. "Investigation of Sulfation Characteristics of AFBC Ashes Using SEM-EDX Technique", *Proceeding of 13. International Conference on Fluidized Bed Combustion* (ed. Heinschd K.J.), ASME, vol.1, p.351.
- Sevim, F., Saraç, H., Kocakerim M., Yartaşı A., 2003. Dissolution Kinetics of Phosphate Ore in H₂SO₄ Solutions, *Ind Eng. Chem. Res.*, 42, 2052-2057.

- Shreve, R.N., 1977. Chemical Process Industries, 4 th ed. 506-515 p. Mc Graw-Hill Companies.
- Simons, G.A., Garman A.R. Boni, A.A., 1987. The Kinetic Rate of SO₂ Sorption by CaO, *AIChEJ.*, 33 (2), 211-217.
- Snow, M.J.H, Longwell, J.P., Sarofim, A.F., 1988. Direct Sulfation of Calcium Carbonate, *Ind Eng Chem Res*, 27, 268-273.
- Stearns Catalytic Corp., 1985. Economic Evaluation of FGD Systems, V.4, EPRI Report, CS-3342.
- Stein, R.M., 1988. Trockene Schwefeldioxid Sorption mit Dolomit, Dolomitmalk und Dolomitmalkhydrat im Wirbelschicht-Reaktor Dissertation, Univ. Karlsruhe.
- Suyadal, Y., Erol, M., Oğuz, H., 2005. Deactivation Model For Dry Desulphurization of Simulated Flue Gas with Calcined Limestone in a Fluidized-Bed Reactor, *Fuel*, 84 (12-13), 1705-1712.
- Tullin, C., Nyman, G. and Ghardashkhani, S., 1993. Direct Sulfation of CaCO₃: The Influence of CO₂ Partial Pressure, *Energy&Fuels*, 7, 512-519.
- Türk Çevre Mevzuatı, 1992. Türkiye Çevre Vakfı Yayını, Cilt 2, Ankara, 763.
- Türkiye'nin Çevre Sorunları'83, 1983, Türkiye Çevre Sorunları Vakfı Yayını, Ankara, s.31.
- Uslu, T., 1989. Yatağan Termik Santrali ve Yarattığı Çevre Sorunları, *Canlılar ve Çevre, Canlılar ve Çevre*, M.A. Öztürk ve İ. Türkan (Der) Ege Üniv. İzmir, 47.
- Uysal, B.Z., 1991. Akışkan Yataklı Yakma Sistemleri, Yanma ve Hava Kirliliği Kontrolü 1. Ulusal Semp., Ankara, 100-126.
- Weisweiler, W. and Roy, G.K., 1981. Kinetics of Lime/ Limestone Sulfation : Review of Lime Reactivity and Sulfation Kinetics with Respect to Dry Limestone Desulfurization Process, *High Temp-High Pres*, 13, 333-454.
- Weisweiler, W., Kohler, R., 1984. Untersuchungen von Modellreaktionen zur trockenen Entschwefelung von Rauchgasen mittels Kalkstein und Kalk bei hohen Temperaturen, *Staub-Reinhalt*, 44 (2), 81-84.
- Yocam, J.E., Stankunas, A.R., 1984. Pollutant Effects on Materials, *Handbook of Pollution Tecnolgy*(Ed) by, S. Colvent , H. M. England , Wiley, New York, 35.
- Yurteri, R.N. ve Gökçay, F.C., 1982, Türk Linyitlerinde Bakteriyel Yöntemle Kükürt Arıtımı, Sanayileşme Sürecinde Çevresel Etkiler, CO.P.I.S.E.E. Semp. Başbakanlık Çevre Müs., Ankara, 1.
- Zabunoğlu, K. Haktanır, İ., 1989. Samsun Azot Sanayii ve Karadeniz Bakır İşletmeleri Baca Emisyonlarının Çevredeki Tarım Alanlarına ve Bitkiler Üzerine Etkilerinin Araştırılması, *Doğa Tr. J. Eng. Environ. Sci.*, 13, 140.
- Zafar I., Anwar M., Pritchard D.W., 1995. Optimization of thermal beneficiation of a low grade dolomitic phosphate rock, *International Journal of Mineral Processing* 43, (1-2), 123-131.

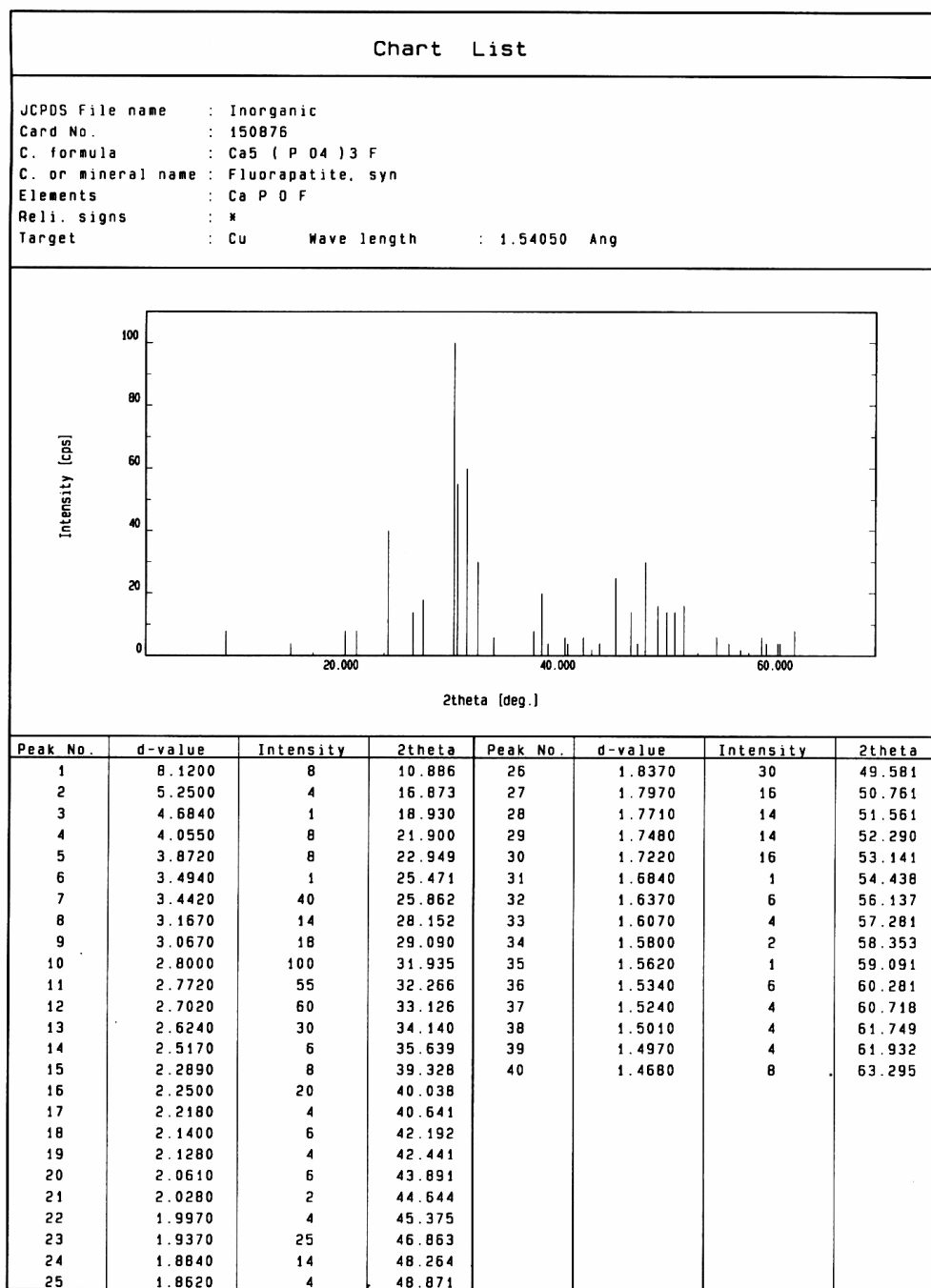
EKLER

X-ışını Toz Kırınım Analizinde Kullanılan Kartlar

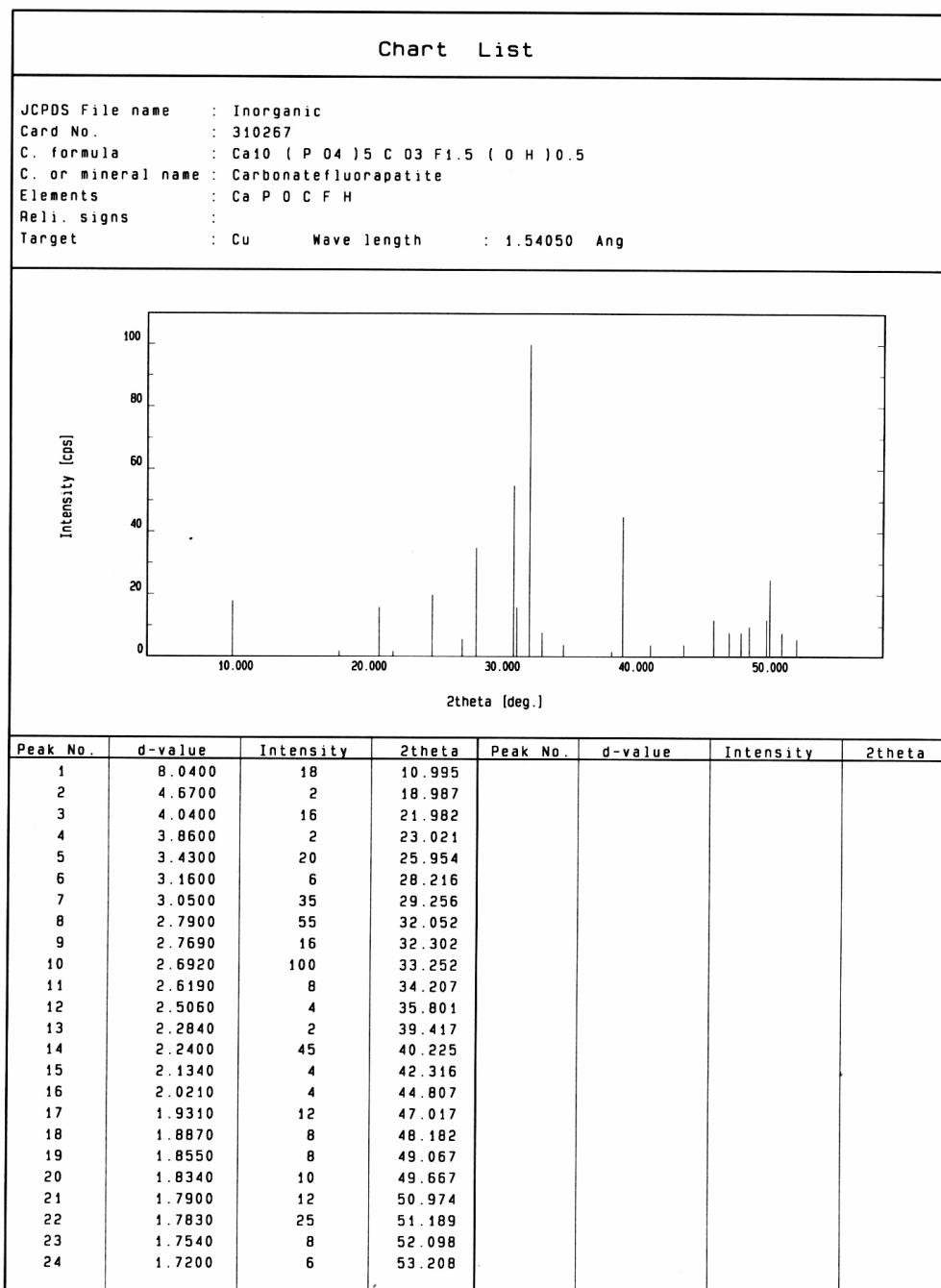
EK-1



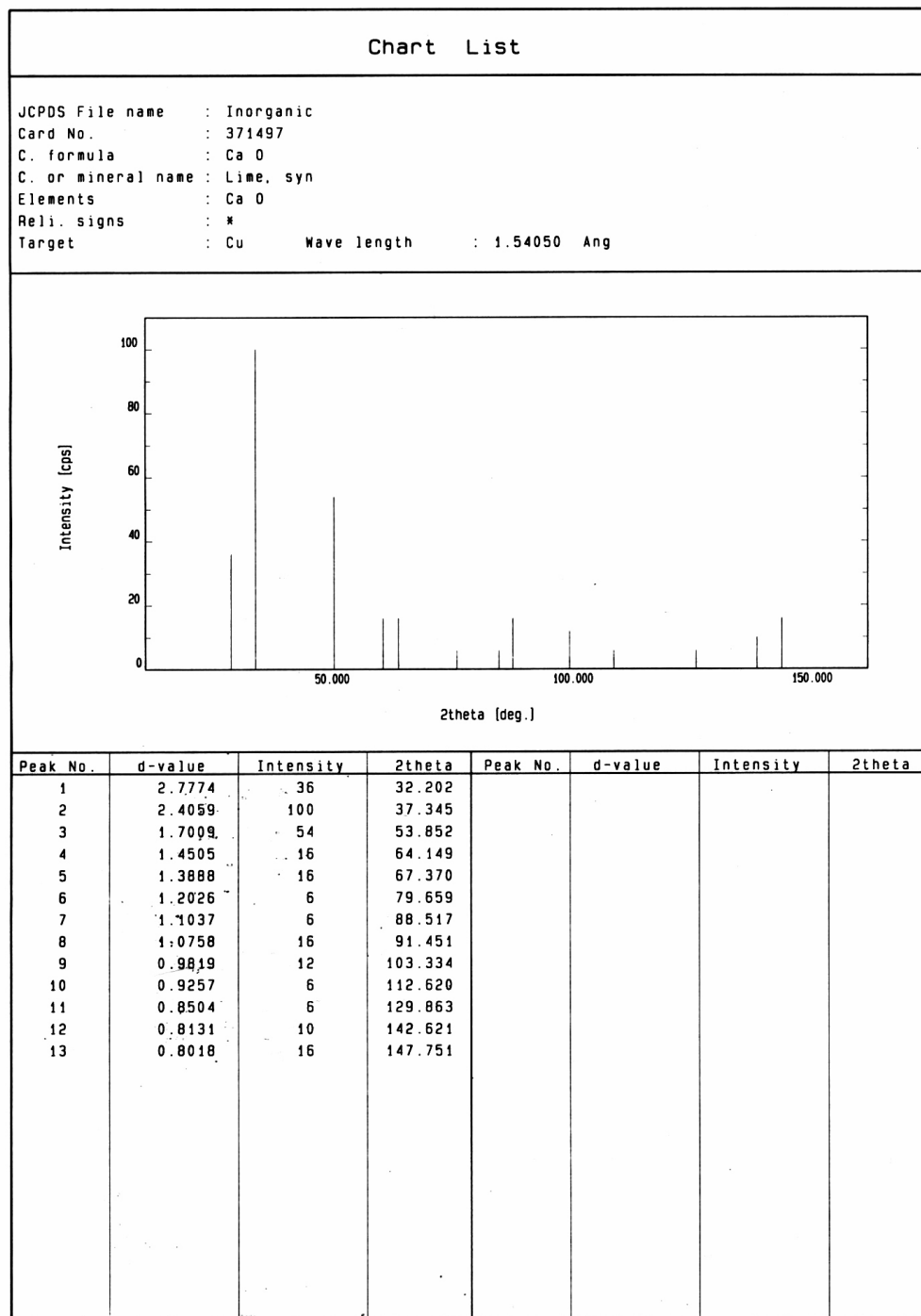
EK-2



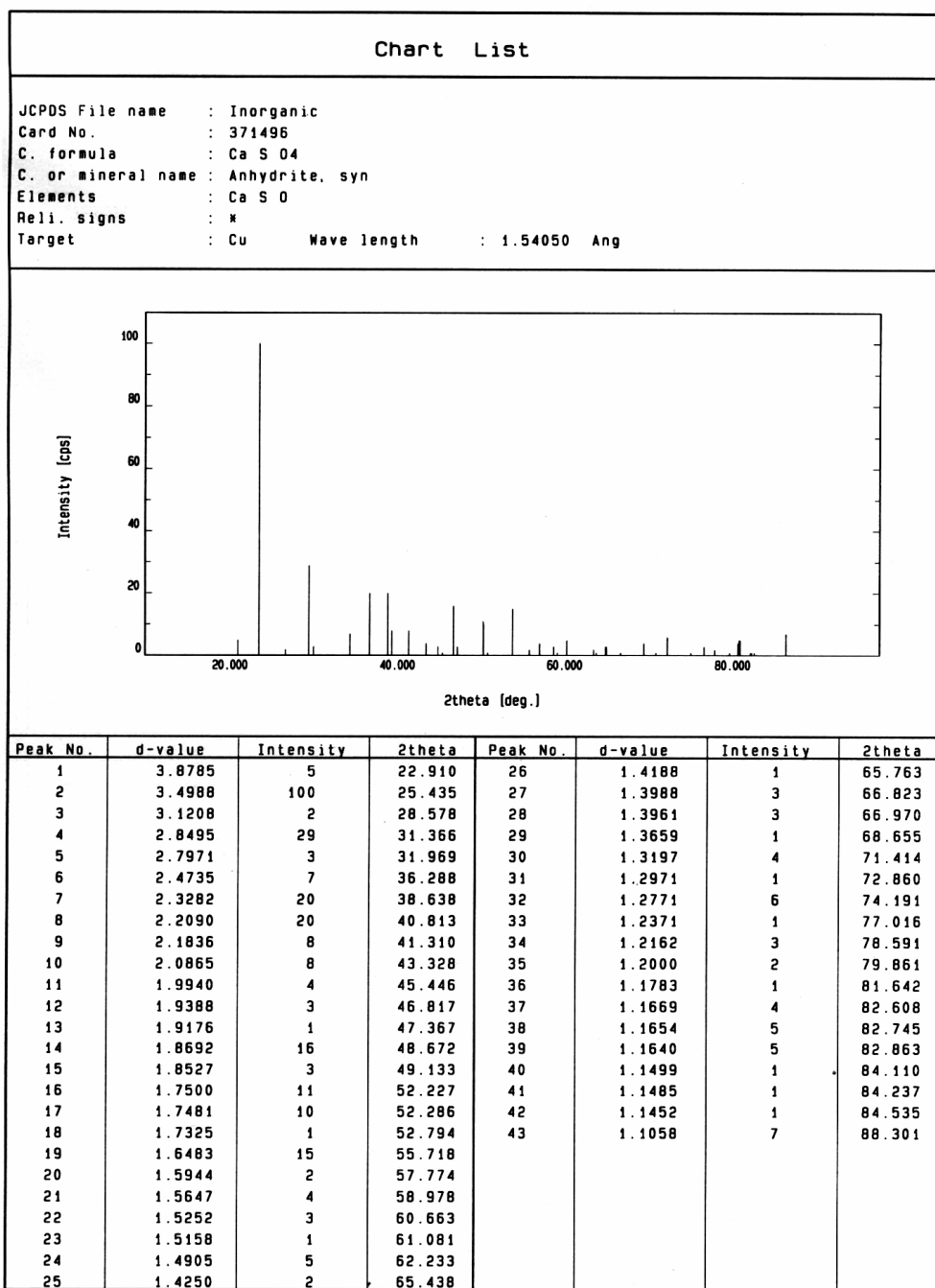
EK-3



EK-4



EK-5



EK-6

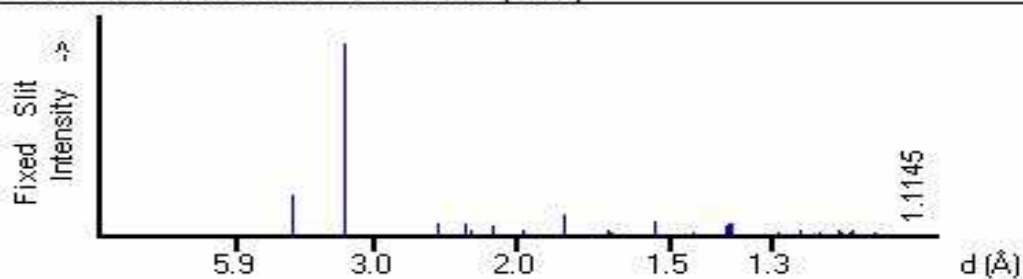
89-8934

Si O₂

Silicon Oxide

Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++

Ref: Kihara, K., Eur. J. Mineral., 2, 63 (1990)



d(Å)	Int-f	h	k	l
4.2553	212	1	0	0
3.3434	999 *	0	1	1
2.4568	66	1	1	0
2.2812	67	1	0	2
2.2366	31	1	1	1
2.1276	49	2	0	0
1.9798	26	2	0	1
1.8178	111	1	1	2
1.8015	4	0	0	3
1.6717	32	0	2	2
1.6590	15	0	1	3
1.6083	2	2	1	0
1.5415	79	1	2	1
1.4528	14	1	1	3
1.4184	3	3	0	0
1.3821	47	1	2	2
1.3749	59	2	0	3
1.3720	59	0	3	1
1.2878	18	1	0	4
1.2559	23	3	0	2
1.2284	12	2	2	0
1.1998	23	2	1	3
1.1978	13	2	2	1
1.1839	20	1	1	4
1.1802	25	3	1	0
1.1530	14	1	3	1
1.1406	2	2	0	4
1.1183	1	2	2	2
1.1144	2	3	0	3

ÖZGEÇMİŞ

Erzurum’da 1968 yılında doğdu. İlk, orta, lise ve üniversite öğrenimini Erzurum’da tamamladı. 1986 yılında girdiği Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü’nden 1991 yılında mezun oldu. 1994-1999 yılları arasında Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı’nda yüksek lisansını ve 2001-2008 yılları arasında doktorasını tamamladı.