

**CO₂ EMİSYONUNUN BORLU ÇÖZELTİLER İLE TUTULMASI
VE EKONOMİK ÜRÜNLERE DÖNÜŞTÜRÜLMESİ**

Orhan YILMAZ

**DOKTORA TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**Şubat 2012
ANKARA**

Orhan YILMAZ tarafından hazırlanan ‘CO₂ EMİSYONUNUN BORLU ÇÖZELTİLER İLE TUTULMASI VE EKONOMİK ÜRÜNLERE DÖNÜŞTÜRÜLMESİ’ adlı bu tezin Doktora tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Metin GÜRÜ

.....

Tez Danışmanı, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Metin GÜRÜ

.....

Kimya Müh. Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Prof. Dr. Ali Y. BİLGESU

.....

Kimya Müh. Anabilim Dalı, Ankara Üniversitesi

Prof. Dr. Atilla MURATHAN

.....

Kimya Müh. Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Prof. Dr. İrfan AR

.....

Kimya Müh. Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Prof. Dr. Ali KARADUMAN

.....

Kimya Anabilim Dalı, Ankara Üniversitesi

Tarih: 09 /02 / 2012

Bu tez ile G.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Doktora derecesini onamıştır.

Prof. Dr. Bilal TOKLU

.....

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Orhan YILMAZ

**CO₂ EMİSYONUNUN BORLU ÇÖZELTİLER İLE TUTULMASI
VE EKONOMİK ÜRÜNLERE DÖNÜŞTÜRÜLMESİ
(Doktora Tezi)**

Orhan YILMAZ

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Şubat 2012**

ÖZET

Son yıllarda iyice kendini hissettiren ve küresel ısınmaya neden olan sera gazlarının en önemlisi olan CO₂'in çevreye verdiği etkilerini azaltılması ve CO₂'nin emisyonunun düşürülmesi için bir hammadde girdisi olarak kullanılması ülkemiz ve dünya sanayi açısından oldukça önemlidir. Bunun yanı sıra özellikle Ülkemizdeki en yüksek rezerve sahip olan bor cevherinin, bor ürünlerinin yanı sıra bor çözeltilerinin ve bor atık çözeltilerinin de ekonomiye kazandırılması ülkemiz ve sanayi açısında önem arz etmektedir. Yapılan çalışmada günümüz gelişen ülkelerinin en önemli sorunu olan ve CO₂ gazının salınımının azaltılarak sera gazı etkisinin çevreye olan zararlarının asgari düzeye indirilmesi amaçlanmıştır.

Çalışma esnasında hem CO₂'nin absorpsiyonu hem de özellikle cam sanayi hammaddesi olan NaHCO₃ ve bor içeriğinin bir arada bulunduğu ürün karışımının üretilmesi amaçlanmıştır. Laboratuvar, pilot ve endüstriyel ölçekte deneylerin gerçekleştirildiği bu çalışmada saf CO₂ ve Bandırma Bor İşletme Müdürlüğü, Buhar Santrali baca gazı kullanılmıştır. Laboratuvar ölçekte 4

farklı deney düzeneğinde CO₂ absorpsiyonu incelenmiş ve NaHCO₃ içerikli Sodyum borat bileşikleri üretilmiştir. Elde edilen ürünlerin karakterizasyonu kimyasal analizlerle ve XRD incelemeleri ile tespit edilmiştir. Laboratuvar çalışmalarında Maksimum % 92,4 saflaştırma sonucu ise % 98-99 NaHCO₃ içerikli borat bileşikleri elde edilmiştir. Endüstriyel çalışmada ise Bor İşletme Müdürlüğü atık arıtma çözeltilerinden buha santralinin 100.000 m³/h'lik baca gazı farklı oranlarda geçirilerek CO₂'nin tutulmasıyla % 99 CaCO₃ içerikli katılar çöktürülmüştür. Geliştirilen endüstriyel çalışmada % 60, atık arıtma çözeltisi ile yapılan laboratuvar çalışmalarında ise % 97,6 CO₂ tutma kapasitesine ulaşılmıştır. Daha sonra atık arıtma çözeltilerinden geçirilen gaz farklı oranlarda bor içeren çözeltiden geçirilerek % 99,5 CO₂ tutma kapasitesine ulaşılmıştır.

Bilim Kodu : 912.1.079.
Anahtar Kelimeler : CO₂ absorpsiyon, NaHCO₃, Boraks dekahidrat.
Sayfa Adedi : 159
Tez Yöneticisi : Prof. Dr. Metin GÜRÜ

RECOVERY OF CO₂ EMISSION BY BORON SOLUTIONS AND CONVERSION TO ECONOMICALLY VALUABLE PRODUCTS

(Ph.D. Thesis)

Orhan YILMAZ

**GAZI UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY**

February 2012

ABSTRACT

It is very important for Turkish and World industry to use CO₂, one of the major greenhouse gases causing global warming, as an ingredient to decrease CO₂ emission level and so its hazardous effects on the environment. Besides, though Turkey has great boron reserves, it is also quite important to recover boron products from boron solutions and waste solutions for our economy and industry. In this study, the main purpose was to decrease emission of CO₂ and lower the greenhouse gases effect on environment, which is the biggest problem of the developed countries nowadays.

During this study, not only maximum CO₂ absorption but also production of a mixture which can be used as ingredient in glass industry containing NaHCO₃ and boron together were aimed. Flue gas taken from Bandırma Boron and Acid Plant and pure CO₂ gas were used during laboratory, pilot and industrial scale works. CO₂ absorption was investigated and sodium-borate solutions containing NaHCO₃ were produced in four different systems in laboratory scale works. Products were characterized by XRD and chemical analysis. In laboratory scale works, borate solutions with 92,4 % NaHCO₃ content was obtained and after purification this ratio was increased up to 98-99%. In industrial scale works, flue gas obtained from the steam station with flow rate of 100.000 m³/h was

passed through the waste treatment solutions of the Eti Mine Boron Plant Works and solids containing 99 % CaCO_3 was precipitated by absorbing CO_2 . In studies in which waste treatment solutions were used, 60% and 97,6 % CO_2 absorption capacity was reached in the industrial scale and laboratory scale works respectively. Gas passed through the waste treatment solutions was than treated with the boron solutions and finally 99,5 % CO_3 absorption capacity was reached.

Science Code	: 912.1.079.
Keywords	: CO_2 absorption, NaHCO_3, Borax dekahydrate
Page Number	: 159
Adviser	: Prof. Dr. Metin GÜRÜ

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca her konuda kıymetli yardım ve desteklerini esirgemeyen değerli hocam Prof. Dr. Metin GÜRÜ'ye,

Bandırma Bor ve Asit Fabrikaları İşletme Müdürlüğünde İşletme Müdürü Recep ŞEKERCİ'ye, Başmühendis Nuray DEMİREL'e,

Teknoloji Geliştirme Dairesi Başkanlığı'nın tamamına özellikle Proses ve Laboratuvar Müsürlüklerine,

Çalışmalarımın her safhasında emeğini esirgemeyen Murat BİLEN'e,

Sevgileri ve kıymetli destekleriyle bana çalışma azmi ve huzurunu temin eden değerli eşim ve çocuklarıma,

Gazi Üniversitesi Mühendislik Fakültesi ile yaptığımız ortak çalışmada Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü ve Gazi Üniversitesi'ne,

teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT	vi
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER	ix
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİ ve LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	4
2.1. Bor ve Bor Bileşikleri	4
2.1.1. Bor elementi	4
2.1.2. Bor mineralleri	6
2.1.3. Önemli rafine bor bileşikleri	8
2.1.4. Bor üretimi ve kullanım alanları	9
2.1.5. Dünyada bor yatakları ve rezervi	10
2.2. Sera Gazları ve Kaynakları	12
2.2.1. Sera gazı etkisi ve küresel ısınma	14
2.2.2. Kyoto Protokolü	15
2.2.3. Dünyada CO ₂ salınımı, CO ₂ 'nin tutulması ve depolanması	16
2.2.4. Sodyum bikarbonat	27
2.3. Karbon Dioksitin Absorpsiyonu, Tutulması ve Depolaması İle İlgili Literatür Çalışmaları	29
2.4. NaHCO ₃ Üretimiyle İlgili Literatür Araştırması	43
3. MATERYAL ve METOT	51
3.1. Deneysel Çalışmalarında Kullanılan Cihaz ve Malzemeler, Metotlar	53

Sayfa

3.2. Pilot Tesis Çalışmalarında Kullanılan Cihaz ve Meteryaller,.....	58
3.3. Metotlar	69
4. SONUÇLAR ve TARTIŞMA	79
4.1. Laboratuvar Çalışmalarında Elde Edilen Sonuçlar	79
4.1.1. Otoklav (yüksek basınç ve sıcaklık reaktörü) sisteminde borlu karbonat üretimi ve optimum parametrelerin belirlenmesi	79
4.1.2. Ceketli reaktör sisteminde borlu karbonat üretimi sonuçları	96
4.1.3. Gaz absorpsiyon kolonu sisteminde borlu karbonat üretimi sonuçları	98
4.1.4. Normal atmosfer-otoklav sistemi birleştirilerek borlu karbonat üretimi sonuçları	100
4.1.5. Sodyum borat ve sodyum bikarbonat karışım ürününden saf sodyum bikarbonat elde edilmesi	108
4.2. Pilot Tesis Çalışmaları	109
4.2.1. I. Pilot tesis sonuçları	109
4.2.2. Atık arıtma pilot tesis çalışma sonuçları	110
5. ÖNERİLER	138
EKLER	150
Ek-1. Normal atmosfer Çalışmaları Dekahidrattan Elde Edilen Borlu Karbonat XRD'leri	151
Ek-1. (Devamı) Normal atmosfer Çalışmaları Dekahidrattan Elde Edilen Borlu Karbonat XRD'leri	152
Ek-1. (Devamı) Normal atmosfer Çalışmaları Dekahidrattan Elde Edilen Borlu Karbonat XRD'leri	153
Ek-2. Otoklav Çalışmalarında Elde Edilen Borlu Karbonat XRD'leri	154
Ek-2. (Devamı) Otoklav Çalışmalarında Elde Edilen Borlu Karbonat XRD'leri....	155
Ek-2. (Devamı) Otoklav Çalışmalarında Elde Edilen Borlu Karbonat XRD'leri....	156
ÖZGEÇMİŞ	158

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Bor elementinin fiziksel özellikleri.....	5
Çizelge 2.2. Ticari öneme sahip bor mineralleri	7
Çizelge 2.3. Başlıca rafine bor bileşikleri	9
Çizelge 2.4. Dünya bor rezervleri	11
Çizelge 2.5. Eti Maden mineral bazında rezerv miktarları	12
Çizelge 2.6. Karbon dioksit emisyonu	18
Çizelge 2.7. Mg-OMC'in yapısal özellikleri	37
Çizelge 2.8. Mg-OMC absorpsiyon, desorpsiyon sıcaklık ve kons. değişikliği	37
Çizelge 2.9. Farklı sorberntlerin fiziksel özellikleri.....	38
Çizelge 2.10. Bazı katı sorbentlerin CO ₂ absorpsiyon kapasitesi	39
Çizelge 2.11. K-tabanlı sorbentler absorbent özellikleri.....	40
Çizelge 2.12. Deney sonuçları	48
Çizelge 3.1. Boraks dekahidrat (Na ₂ B ₄ O ₇ .10H ₂ O) kimyasal özellikleri.....	54
Çizelge 3.2. Boraks dekahisrat elek analizi	54
Çizelge 3.3. Na ₂ B ₄ O ₇ 'nin sudaki çözünürlüğü (g madde/100 g çözelti).....	54
Çizelge 3.4. Karbon dioksitin Özellikleri	54
Çizelge 3.5. Atık arıtma borlu çözelti kimyasal analizi	63
Çizelge 3.6. Kullanılan baca gazının özellikleri	63
Çizelge 4.1. Optimum Na ₂ O/Çözelti oranının tespiti için yapılan çalışmalarında reaksiyon parametrelerine göre oluşan borlu karbonat ürün içerikleri.	80
Çizelge.4.2. 12,72 Katı/sıvı oranında ve 2 saatte Yapılan çalışma parametreleri.....	87
Çizelge.4.3. 12,72 Katı/sıvı ve 600 psi basınçta yapılan çalışmalar	89

Çizelge	Sayfa
Çizelge 4.4. Reaksiyon parametrelerine göre oluşan borlu karbonat ürün içerikleri.	97
Çizelge.4.5. Gaz Absorpsiyon Kolonu Çalışma Sonuçları	98
Çizelge 4.6. Farklı basınç ve sıcaklıkta oluşan % CO_3 , B_2O_3 , Na Değerleri	101
Çizelge 4.7. 600 psi oluşan ürün % bileşimi	105
Çizelge 4.8. Deneysel çalışmalarda elde edilen ürün miktarları ve % Na Dönüşüm	105
Çizelge 4.9. Farklı basınç ve sıcaklıkta oluşan NaHCO_3 miktarı	106
Çizelge 4.10. Pilot tesis	109
Çizelge 4.11. Baca gazı besleme oranları ve saatlik debileri	110
Çizelge 4.12. Çözelti analizleri	111
Çizelge 4.13. Baca Gazı Analizleri	111
Çizelge 4.14. Katı ürüne ait XRF analiz sonucu	113
Çizelge 4.15. Baca Gazı Analizleri	114
Çizelge 4.16. Baca Gazı Analizleri	114
Çizelge 4.17. Katı ürün XRF analizi	116
Çizelge 4.18. Çözelti analizleri	118
Çizelge 4.19. Baca Gazı Analizleri	118
Çizelge 4.20. Katı ürün XRF Analizi	119
Çizelge 4.21. Çözelti analizleri	120
Çizelge 4.22. Baca gazı analizleri	121
Çizelge 4.23. Katı ürün XRF Analizi	121
Çizelge 4.24. Çözelti analizleri	124
Çizelge 4.25. Baca Gazı Analizleri	124
Çizelge 4.26. Katı ürün XRF analizi	125

Çizelge	Sayfa
Çizelge 4.27. Çözelti analizleri	126
Çizelge 4.28. Baca Gazı Analizleri	126
Çizelge 4.29. Katı ürün XRF analizi	127
Çizelge 4.30. Atık arıtma tüm sonuçları	129
Çizelge 4.31. Atık Arıtma çözeltisinin kimyasal analizi.....	133

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Bor ürünlerinin kullanım alanları.....	10
Şekil 2.2. İklim değişikliği 1979-2001 dönemi dönüm noktaları ve gelişmeler.....	16
Şekil 2.3. Dünyada yakıtlar tarafından oluşturulan sera gazı emisyonları.....	18
Şekil 3.1 Çalışma bölümleri.....	51
Şekil 3.2. Laboratuvar çalışma kısımları.....	52
Şekil 3.3. Pilot çalışma kısımları	53
Şekil 3.4. Atık arıtma tesis akım şeması	64
Şekil 3.5. Otoklav deneysel çalışma düzeneği	70
Şekil 3.6. Ceketli reaktör deneysel çalışma düzeneği	74
Şekil 3.7. Absorpsiyon kolonu deneysel çalışma düzeneği	75
Şekil 3.8 Normal atmosfer ve otoklav çalışmalarının birleştirilmiş akım şeması.....	77
Şekil 4.1. Oluşan % CO ₃ grafiği	81
Şekil 4.2. Oluşan % Na grafiği.....	81
Şekil 4.3. Oluşan % B ₂ O ₃ grafiği.....	82
Şekil 4.4. Oluşan tüm ürün % grafiği.....	82
Şekil 4.5. İstenilen karışım oranlar grafiği.....	83
Şekil 4.6. Oluşan % CO ₃ grafiği	87
Şekil 4.7. Oluşan % Na grafiği.....	87
Şekil 4.8. Oluşan % B ₂ O ₃ grafiği.....	87
Şekil 4.9. Oluşan tüm ürün % grafiği.....	88
Şekil 4.10. İstenilen karışım oranlar grafiği.....	88

Şekil	Sayfa
Şekil 4.11. Oluşan % CO ₃ grafiği	89
Şekil 4.12. Oluşan % Na grafiği	90
Şekil 4.13. Oluşan % B ₂ O ₃ grafiği	90
Şekil 4.14. Oluşan tüm ürün % grafiği	91
Şekil 4.15. İstenilen karışım oranlar grafiği	91
Şekil 4.16. Cao-Ca-Zaman grafiği	93
Şekil 4.17. ln(Cao/Ca)-Zaman grafiği	94
Şekil 4.18. lnk-1/T grafiği	94
Şekil 4.19. Boraks çözeltisi pH-Zaman grafiği	101
Şekil 4.20. Farklı Basınçta Sıcaklık-% CO ₃ Garfiği	102
Şekil 4.21. Farklı Basınçta Sıcaklık-% B ₂ O ₃ Garfiği	102
Şekil.4.22. Farklı basınçta sıcaklık-% Na garfiği	103
Şekil 4.23. 500 psi oluşan tüm katı ürün % bileşimi	103
Şekil 4.24. 600 psi oluşan tüm katı ürün % bileşimi	104
Şekil 4.25. 700 psi oluşan tüm katı ürün % bileşimi	104
Şekil 4.26. Sıcaklığa bağlı olarak oluşan ürün miktarı-% CO ₃ grafiği	106
Şekil 4.27. 600 psi da ürün içinde oluşan % NaHCO ₃ -Sıcaklık grafiği	107
Şekil.4.28. Sodyum dönüşüm oranı (% Na)	107
Şekil 4.29. Geliştirilen normal atmosfer ve otoklav çalışma düzeneği	108
Şekil 4.30. CO ₂ absorpsiyon oranı (%)	130
Şekil 4.31. Geliştirilen endüstriyel çalışma diyagramı	133

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 3.1. Otoklav düzeneği	54
Resim 3.2. Ceketli reaktör düzeneği	55
Resim 3.3. Gaz absorpsiyon kolonu düzeneği	55
Resim 3.4. Pilot tesis ekipmanları (Basınçlı reaktör).....	59
Resim.3.5. Pilot tesis ekipmanları (CO ₂ tüp ünitesi ve terazi).....	59
Resim.3.6. Pilot tesis ekipmanları (Basınçlı filter)	60
Resim 3.7. Pilot tesis ekipmanları (Buhar hattı, Soğutma hattı, Sıcaklık ve basınç otomasyon kontrol sistemi)	60
Resim 3.8. Pilot tesis ekipmanları (Kompresör)	61
Resim 3.9. Atık arıtma tesisi	64
Resim 3.10. Buhar santrali	65
Resim 3.11. Endüstriyel çalışma tesisi.....	66
Resim 3.12. Baca gazı ölçüm cihazı	67
Resim.4.1. Elde edilen Ürün İçindeki Sborgit XRD Grafiği	83
Resim 4.2. Elde edilen ürün içindeki sborgit XRD grafiği	84
Resim.4.3. XRD incelemesi	84
Resim 4.4. Elde edilen saf NaHCO ₃ XRD grafiği	85
Resim.4.5. XRD İncelemesi.....	97
Resim 4.6. XRD incelemesi	98
Resim 4.7. XRD incelemesi	99
Resim 4.8. Çalışma havuzu başlangıç resimleri.....	111
Resim 4.9. Çalışma havuzu sonrası resimleri	111

Resim	Sayfa
Resim 4.10. Katı ürün XRD analizi	112
Resim 4.11. Katı ürün XRD Analizi	114
Resim 4.12. Çalışma havuzu başlangıç ve sonrası resimleri	116
Resim 4.13. Katı ürün XRD analizi	118
Resim 4.14. Çalışma havuzu başlangıç ve sonrası resimleri	119
Resim 4.15. Katı ürün XRD analizi	120
Resim 4.16. Çalışma havuzu başlangıç ve sonrası resimleri	122
Resim 4.17. Katı ürün XRD analizi	124
Resim 4.18. Katı ürün XRD analizi	126
Resim 4.19. Çalışma havuzu başlangıç ve sonrası resimleri	127

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklama
$t_{1/2}$	Yarılanma süresi
C_p	Özgül ısı, kJ/mol.K
S	Entropi, kJ/mol.K
H	Entalpi, kJ/mol.K
G	Gibbs serbest enerjisi, kJ/mol.K
K_p	Denge sabiti

1. GİRİŞ

Günümüzde en büyük küresel sorunlardan biri olarak karşımıza çıkan küresel ısınma ve iklim değişikliği, küresel çözüm arayışları ile birlikte acil önlemler almayı gerektirmektedir. İklim değişikliğinin kuraklık, kıtlık, göç gibi etkileri de dikkate alındığında sorunun sadece bir çevre sorunu olmadığı, aynı zamanda ekonomik ve uluslararası işbirliğini gerektiren önemli bir sorun olduğu görülmektedir.

Karbon dioksit gazı; kömür, petrol, doğal gaz gibi fosil yakıtların kullanılması sonucu oluşmaktadır. Ayrıca insan, hayvan ve bitkilerin solunumu ve organik maddelerin bozulması ile de meydana gelmektedir. Atmosfere eklenen karbon dioksit miktarının %80-85'inin fosil yakıtlardan, %15-20'sinin canlıların solunumu ve diğer ekolojik döngülerden kaynaklandığı bilinmektedir. Sanayinin gelişmesi ve motorlaşmanın çoğalması, havadaki karbon dioksit oranının atmosferde çok hızlı bir şekilde artmasına neden olmaktadır. Endüstri devriminden önce atmosferde bulunan toplam karbon dioksit miktarı 600 milyar ton iken, bugün bu miktarın 750 milyar tona çıktığı bildirilmektedir. Doğal yeşil örtünün, özellikle ormanların tahrip edilmesi ve okyanusların kirlenmesi ile bitkisel planktonların azalması sonucunda atmosferdeki karbon dioksit miktarı artmıştır. Günümüzde özellikle gelişen, sanayileşen toplumların endüstriyel baca gazlarının çevreye verdiği zararlarının azaltılması ve sera gazı etkisinin ortadan kaldırılması gelecek nesiller açısından önem arz etmektedir.

Türkiye'nin sahip olduğu madenler içerisinde en önemlilerinden biri bor madenidir. Bu maden rezerv büyüklüğü, üretim kapasitesi, yüksek tenörü, işletme kolaylıkları ile gerek kalite ve çeşitlilik ve gerekse üretim maliyetlerindeki rekabet üstünlükleri açısından Türkiye'nin dünyada söz sahibi olduğu bir madendir.

Ülkemizde bulunan bor cevherleri rafine ve konsantre ürün olarak çeşitli alanlarda değerlendirilmektedir. Her geçen gün gelişen dünya ile rekabet edebilmemiz için

borlarla ilgili yeni ürünlerin yeni çalışmaların ülkemize kazandırılması gerekmektedir.

Bu çalışmada; çeşitli endüstriyel amaçlar hedeflenmiştir. Öncelikle bor cevheri içinde bulunan B_2O_3 ile birlikte satılan sodyumun (Na) karbon dioksit ile bor bileşikleri içinden absorplanarak $NaHCO_3$ a dönüştürülmesi amaçlanmıştır. Özellikle CO_2 nin sodyum tarafından absorplanarak elde edilen $NaHCO_3$ ürünü; cam sanayinde önemli bir kullanım alanına sahiptir. Aynı zamanda bor bileşikleri de cam sanayinin vaz geçilmez hammaddesidir. Üretilen $NaHCO_3$ bor ile cam sanayine istenilen oranlarda hammadde olarak sunulabileceği gibi sanayinin ihtiyacına göre $NaHCO_3$ saflaştırılarak bor ile ayrı ürünler olarak sunulabilmektedir. Dünya’da borun yaklaşık olarak %54’ü, ABD’de ise %71’i cam endüstrisinde tüketilmektedir.

Diğer bir amaç ise dünyada çevresel sorunların başında gelen, sera gazı etkisi olan ve fabrika bacalarından atılan atık gazdaki CO_2 nin; borlu atık çözeltilerle tutulması ve kullanılabilir $CaCO_3$ ürününe dönüştürülmesidir. Dünya’da artış gösteren sera gazı ve çevresel etkilerin azaltılması için sıfır emisyonlu baca çıkışları elde edilmesi; borlu atık çözeltilerinin ekonomik ürünlere dönüştürülmesi ve ülke ekonomisine katkı sağlanması amaçlanmıştır.

Laboratuvar çalışmalarında 4 deney düzeneği kullanılmıştır. Pilot çalışmalarda ise İşletmede oluşturulan basınçlı otoklav imal edilmiştir. Endüstriyel çalışmada ise İşletme sahasında bulunan absorpsiyon kolonları dinlendirme havuzları ve atık arıtma çözeltisi kullanılmıştır.

Laboratuvar çalışmalarında saf CO_2 kullanılmış cam sanayinde doğrudan kullanılabilecek $NaHCO_3$ ve Na-Borat içerikli ürünler birlikte üretilmiştir. Elde edilen bu ürün birlikte olması sebebiyle cam sanayi için önemli avantajlar sağlamaktadır. Ayrıca pilot çalışmada basınçlı otoklav ve saf CO_2 kullanılarak $NaHCO_3$ içeren borlu bileşikler üretilmiştir.

Endüstriyel çalışmada ise 100.000 m³/h Bandırma Bor İşletme Müdürlüğü baca gazı yine Bandırma Bor İşletme Müdürlüğü atık arıtma tesisinin denize deşarj edilen çözeltileri ile temas ettirilip CO₂ absorplanarak CaCO₃ üretilmiştir. Laboratuvar şartlarında atık arıtma çözeltileri ile CO₂ absorplanıp CaCO₃ üretilirken % 97,6 luk CO₂ absorpsiyonu gerçekleştirilmiştir. Endüstriyel çalışmalarda bu oran % 60 olarak gerçekleşmiştir. CO₂ absorpsiyon döngüsünde hazırlanan bor içeren sentetik çözeltiden son aşamada geçirilen baca gazında ise laboratuvar şartlarında % 99,5 lik CO₂ absorpsiyonu değerine ulaşılmıştır.

Sonuç olarak; laboratuvar ölçekte saf CO₂ ve boraks çözeltileri ile yapılan çalışmalar sonucunda NaHCO₃ ve NaHCO₃ içerikli Na-borat birlikte ve ayrı ayrı olarak üretilmiştir. Endüstriyel çalışmada ise, denize deşarj edilen borlu atık çözeltilerle, tüm fabrikaların buhar ve elektrik ihtiyacının karşılandığı buhar santralinin baca gazlarındaki CO₂, CaCO₃ ile birlikte çöktürülerek atmosfere salınımı çok büyük oranda düşürülmüştür.

2. GENEL BİLGİ ve LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

2.1. Bor ve Bor Bileşikleri

2.1.1. Bor elementi

Bor, yeryüzünde toprakta, kayalarda ve suda yaygın olarak bulunan bir elementtir. Toprağın bor içeriği genelde ortalama 10-20 ppm olmakla birlikte ABD'nin Batı bölgeleri ve Akdeniz'den Kazakistan'a kadar uzanan yörede yüksek konsantrasyonlarda bulunur. Deniz suyunda 0,5-9,6 ppm, tatlı sularda ise 0,01–1,5 ppm aralığındadır. Yüksek konsantrasyonda ve ekonomik boyutlardaki bor yatakları, borun oksijen ile bağlanmış bileşikler olarak daha çok Türkiye, ABD, Arjantin, Şili, Bolivya, Peru, Rusya ve Çin'in kurak, volkanik ve hidrotermal aktivitesi olan bölgelerinde bulunmaktadır [Woods, 1994].

Tarihte ilk olarak 4000 yıl önce Babiller Uzak Doğu'dan boraks ithal etmiş ve bunu altın işlemede kullanmışlardır. Mısırlıların da boru mumyalamada, tıpta ve metalurji uygulamalarında kullandıkları bildirilmektedir. İlk boraks kaynağının Tibet Göllerinde bulunduğu inanılmaktadır. Boraks, koyunlara bağlanan torbalarda Himalayalar'dan Hindistan'a getirilmiştir. Eski Yunanlılar ve Romalılar boratları temizlik maddesi olarak kullanmış, ilaç olarak ilk kez Arap doktorları tarafından M.S. 875 yılında kullanılmıştır. Borik asit 1700'lü yılların başında borakstan üretilmiş, 1800'lü yılların başında ise elementel bor elde edilmiştir (Moseman, 1994).

Elementel bor 1808 yılında Fransız Kimyacı Gay-Lussac ile Baron Louis Thenard ve bağımsız olarak İngiliz kimyacı Sir Humphry Davy tarafından bulunmuştur. Periyodik sistemin üçüncü grubunun başında bulunan bor elementinin atom numarası 5'tir. Bor elementinin atom ağırlığı 10 ve 11 olan iki kararlı izotopu (^{10}B ve ^{11}B) bulunmaktadır. Metalle ametal arası yarı iletken özelliğe sahip bir elementtir. Bu izotopların tabiatta bulunma oranları sırasıyla % 19,1-20,3 ve % 79,7-80,9'dir. B^{10} izotopu; çok çeşitli bileşik yapma kapasitesine ve çok yüksek termal nötron tutma

özelliği sahiptir. Bu özelliklerinden dolayı nükleer malzemeler ve nükleer enerji santrallerinde kullanılabilir. Bu özelliklerinden dolayı nükleer malzemeler ve nükleer enerji santrallerinde kullanılabilir.

Tüm boratlar, üç (üçgen) veya 4 (tetragonal: negatif yüklü) B-O kombinasyonunu içerirler. Bor, biri amorf ve altısı kristalin polimorf olmak üzere, çeşitli allotropik formlarda bulunur. Alfa ve beta rombohedral formlar en çok çalışılmış olan kristalin polimorflarıdır. Alfa rombohedral yapı 1200 °C'nin üzerinde bozulur ve 1500 °C'de beta rombohedral form oluşur. Amorf form yaklaşık 1000 °C'nin üzerinde beta rombohedrale dönüşür ve her türlü saf bor ergime noktasının üzerinde ısıtılıp tekrar kristalleştirildiğinde beta rombohedral forma dönüşür.

Bor elementinin kimyasal özellikleri, morfolojisine ve tane büyüklüğüne bağlıdır. Mikron ebadındaki amorf bor kolaylıkla ve bazen şiddetli olarak reaksiyona girerken kristalin bor kolay reaksiyon vermez. Bor yüksek sıcaklıkta su ile reaksiyona girerek borik asit ve bazı diğer ürünleri oluşturur. Mineral asitleri ile reaksiyonu, konsantrasyona ve sıcaklığa bağlı olarak yavaş veya patlayıcı olabilir ve ana ürün olarak borik asit oluşur. Çizelge 2.1.'de bor elementinin fiziksel özellikleri verilmektedir [DPT, 2000].

Çizelge 2.1. Bor elementinin fiziksel özellikleri [Roskil, 2002].

Özellik	Değeri
Atom Numarası	5
Atom ağırlığı	10,811±0,005 veya 0,007
Yoğunluk (kgm ⁻³)	2,46
Molar Hacim (cm ³)	4,39
Ergime noktası	2190+20 °C
Kaynama noktası	3660 °C
Isıl genleşme katsayısı (25-1050 °C arası, 1 °C için)	5x10 ⁻⁶ -7x10 ⁻⁶
Knoop sertliği	2100-2580 HK
Mohs sertliği (elmas-15)	11
Vickers sertliği	5000 HV

2.1.2. Bor mineralleri

Bor mineralleri, yapılarında farklı oranlarda bor oksit (B_2O_3) içeren doğal bileşiklerdir. Doğada yaklaşık 230'dan fazla bor minerali mevcuttur (Garrett, 1998).

Ticari bor mineralleri

Bor mineralleri, yapılarında farklı oranlarda dibortrioksit (B_2O_3) içeren doğal bileşiklerdir. Doğada yaklaşık 230'dan fazla bor minerali mevcut olup, Çizelge 2.2.'de ticari öneme sahip bor mineralleri listelenmiştir [Roskil 2002]. Bunların içinde başlıcaları; tinkal, kolemanit, kernit, üleksit, pandermite, borasit, szaybelit ve hidroborasit'tir [Borates and Garret, 1998]

Boraks (Tinkal) ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$)

Tabiatta genellikle renksiz ve saydam olarak bulunur. Ancak içindeki bazı maddeler nedeniyle pembe, sarımsı, gri renklerde de bulunabilir. Sertliği 2-2,5 özgül ağırlığı $1,7 \text{ gr/cm}^3$ dür. Tinkal suyunu kaybederek kolaylıkla tinkalkonite dönüşebilir. Kille ara katkılı tinkalkonit ve üleksit ile birlikte bulunur. Ülkemizde Eskişehir-Kırka yataklarından üretilmektedir. ABD'de Kaliforniya'daki Boron yatağından, Arjantin'de ise birkaç yataktan üretilmektedir.

Kolemanit ($Ca_2B_6O_{11} \cdot 5H_2O$)

Monoklinik sistemde kristallenir. Sertliği 4-4,5, özgül ağırlığı $2,42 \text{ gr/cm}^3$ 'dür. Suda yavaş, HCl asitte hızlı çözünür. Bor mineralleri içinde en yaygın olanıdır. Türkiye'de Emet, Bigadiç ve Kestelek yataklarında bulunur. Ayrıca A.B.D.'de Kaliforniya eyaletindeki yataklarda bulunur. Ticari üretimi Türkiye, ABD ve Arjantin'de yapılmaktadır.

Çizelge 2.2. Ticari öneme sahip bor mineralleri

Mineral Grubu	Mineral Adı	Formülü	% B ₂ O ₃	Notlar/Üretildiği Yer
Hidrojen boratlar	Sassolit (Doğal Borik Asit)	B(OH) ₃	56,4	Doğal borik asit. İlk kez İtalya'da üretilmiştir.
Sodyum Boratlar	Boraks (Tinkal)	Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O	36,5	Türkiye, A.B.D. ve Arjantin'de üretilmektedir.
	Tinkalkonit (Mohavit)	Na ₂ B ₄ O ₇ ·5H ₂ O	48,8	Sadece intermediate veya aksesuar minerali.
	Kernit (Razorit)	Na ₂ B ₄ O ₇ ·4H ₂ O	51	A.B.D'de üretilmektedir.
Sodyum-Kalsiyum Boratlar	Üleksit (Boronatrokalsit)	NaCaB ₅ O ₉ ·8H ₂ O	43	Türkiye, Arjantin, Bolivya, Peru ve Şili'de üretilmektedir.
	Probertit(Kramerit)	NaCaB ₅ O ₉ ·5H ₂ O	49,6	Türkiye ve A.B.D'de bulunmaktadır. İkincil/aksesuar minerali
Kalsiyum Boratlar	Inyoit	Ca ₂ B ₆ O ₁₁ ·13H ₂ O	37,6	Kazakistan, Arjantin'de bulunmaktadır.
	Meyerhofferit	Ca ₂ B ₆ O ₁₁ ·7H ₂ O	46,7	
	Kolemanit	Ca ₂ B ₆ O ₁₁ ·5H ₂ O	50,8	Türkiye, A.B.D., Arjantin ve Peru'da üretilmektedir. Sırbistan ve Meksika'da ise bulunmaktadır.
	Pandermit (Priseit)	Ca ₄ B ₁₀ O ₁₉ ·7H ₂ O	49,8	Türkiye ve Peru'da bulunmaktadır.
Kalsiyum Borosilikatlar	Hovlit	Ca ₂ B ₅ SiO ₉ (OH) ₅	44,5	Meksika'da bulunmaktadır. Aksesuar minerali
	Datolit	Ca ₂ B ₂ Si ₂ O ₉ ·H ₂ O	21,8	Rusya'da üretilmektedir.
	Danburit	CaB ₂ Si ₂ O ₈	28,3	
Magnezyum Boratlar	Hidroborasit	CaMgB ₆ O ₁₁ ·6H ₂ O	50,5	Arjantin'de üretilmektedir. Türkiye ve Kazakistan'da ise bulunmaktadır.
	Inderit	2MgO 3B ₂ O ₃ 15 H ₂ O	37,3	Kazakistan'da bulunmaktadır.
	Szaybelit (Askarit)	Mg ₂ B ₂ O ₅ ·H ₂ O	41,4	Kazakistan ve Çin'de bulunmaktadır.
	Kurnakovit	Mg ₂ B ₆ O ₁₁ ·15H ₂ O	37,3	Aksesuar minerali
	Borasit	Mg ₃ B ₇ O ₁₃ Cl	62,2	Aksesuar minerali
	Suanit	Mg ₂ B ₂ O ₅	46,3	
	Kotoit	Mg ₃ B ₂ O ₆	36,5	
	Pinnoit	MgB ₂ O ₄ ·3H ₂ O	42,5	

Üleksit ($\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)

Tabiatta masif, karnıbahar şeklinde, lifsi ve sütun şeklinde bulunur. Saf olanı, beyaz rengin değişik tonlarındadır. İpek parlaklığında olanları da vardır. Genelde kolemanit, hidroborasit ve probertit ile birlikte teşekkül etmiştir. Ülkemizde; Kırka, Bigadiç ve Emet yörelerinde bulunmaktadır. Türkiye’den başka Arjantin, Şili, Bolivya ve Peru’da vardır. Cevher zenginleştirilerek konsantre haline dönüştürdükten sonra, yalıtım cam yünü ve borosilikat camlarında kullanılmak üzere hazır hale getirilmektedir. Ticari üretimi ülkemizde Bigadiç’te ve Güney Amerika’da ise 4 ülkede yapılmaktadır.

2.1.3. Önemli rafine bor bileşikleri

Bor bileşikleri B_2O_3 içeriğine göre adlandırılmaktadır. B_2O_3 içeriği arttıkça ürün değeri de artmaktadır. Çizelge 2.3 de ticari öneme sahip bazı rafine bor ürünlerinin kimyasal formülleri ile birlikte B_2O_3 içeriği verilmiştir.

Çizelge 2.3. Başlıca rafine bor bileşikleri [Roskill, 2002]

Bileşikler	Formüller	% B_2O_3
Boraks Pentahidrat	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	47,8
Boraks Dekahidrat	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	36,5
Susuz Boraks	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	69,2
Borik Asit	H_3BO_3	56,3
Susuz Borik Asit	B_2O_3	100,0

Başlıca Özel Bor Kimyasalları

- Elementel Borlar
- Bor karbürleri
- İnorganik Borlar
- Bor Halojenürleri
- Borik Asit Esterleri
- Bor Hidritleri
- Organik Bor Bileşikleri
- Bor-Nitrojen Bileşikleri
- Çinko Borat
- Metal Borürler

2.1.4. Bor üretimi ve kullanım alanları

Bor madeninin doğadan çıkarılması;

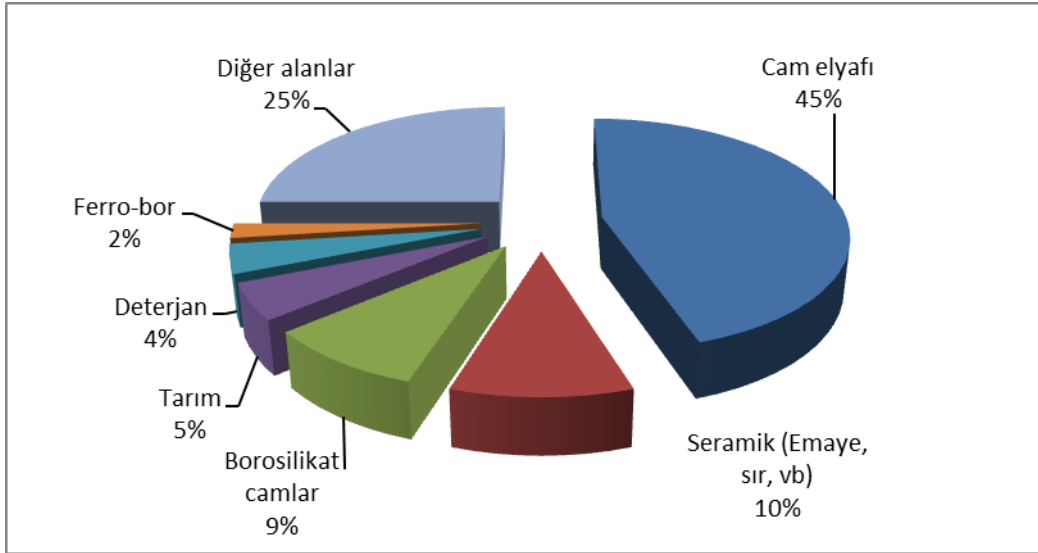
Bor mineralleri, açık ocak madenciliği (Türkiye, A.B.D., Arjantin, Bolivya, Şili, Çin ve Rusya), kapalı ocak madenciliği (A.B.D. ve Çin) ve çözelti madenciliği (A.B.D.) gibi yöntemlerle kazanılmaktadır. Açık ocak madenciliği; delme, patlatma ve yükleme işlemlerini içermektedir

Bor mineralleri, çeşitli madencilik yöntemleri kullanılarak elde edildikten sonra fiziksel işleme tabi tutularak zenginleştirilir. Daha sonra, konsantre bor denilen zenginleştirilmiş ürünler, kimyasal süreçlere tabi tutularak rafine edilir ve çeşitli bor kimyasallarına dönüştürülür. Örneğin, boraks pentahidrat sodyum bazlı tinkal mineralinden, borik asit ise kalsiyum bazlı kolemanit mineralinden elde edilir.

Bor Kullanım Alanları

Bor nihai kullanım alanı olan sektörlerde çoğunlukla bor kimyasalları şeklinde tüketildiği gibi konsantre bor ürünleri olarak doğrudan da tüketilebilmektedir. Bor ürünleri; uzay ve hava araçları, nükleer uygulamalar, askeri araçlar, yakıtlar, elektronik ve iletişim sektörü, tarım, cam sanayi, kimya ve deterjan sektörü, seramik ve polimerik malzemeler, nanoteknolojiler, otomotiv ve enerji sektörü, metalurji ve inşaat gibi pek çok alanda kullanılmaktadır. Ancak, tüketilen bor ürünlerinin % 75'e

yakını cam (yalıtım tipi cam elyafı, tekstil tipi cam elyafı, borosilikat cam ve panel cam), seramik-frit, tarım ve deterjan sektörlerinde yoğunlaşmıştır (Şekil 2.1).



Şekil 2.1. Bor ürünlerinin kullanım alanları [The Economics of Boron, 2010].

2.1.5. Dünyada bor yatakları ve rezervi

Dünyadaki önemli bor yatakları Türkiye, Rusya ve A.B.D’de olup dünya ticari bor rezervleri 4 bölgede toplanmaktadır. Bunlar; ABD Kaliforniya Eyaletinin güneyinde yer alan “Mojave Çölü”, Güney Amerika’da yer alan “And Kemerı”, Türkiye’nin de yer aldığı “Güney-Orta Asya Orojenik Kemerı” ve Doğu Rusya’dır.

Çizelge 2.4. Dünya bor rezervleri [Eti Maden, Industrial Minerals 2010].

Ülkeler	Toplam Rezerv (Bin ton B ₂ O ₃)	Dağılım(2010) (%)
Türkiye	864.500	72
A.B.D	80.000	7
Rusya	100.000	8
Çin	47.000	4
Arjantin	9.000	1
Bolivya	19.000	2
Şili	41.000	3
Peru	22.000	2
Kazakistan	-	-
Sırbistan	16.200	1
İran	1.000	0
TOPLAM	1.199.700	100

Sonuç olarak, Dünya toplam bor rezervi sıralamasında Türkiye %72’lik pay ile ilk sıradadır. Dünya toplam bor rezervi ve bugünkü tüketim değerleri dikkate alındığında, dünyada çok uzun yıllar bor cevheri sıkıntısı yaşanmayacağı görülmektedir.

Türkiye Bor Rezervleri

Türkiye’de bilinen bor yatakları özellikle Kırka/Eskişehir, Bigadiç/Balıkesir, Kestelek/Bursa ve Emet/Kütahya’da bulunmaktadır. “Türkiye dünya bor rezervlerinin % 72’sine sahiptir”

Türkiye’de rezerv açısından en çok bulunan bor cevherleri tinkal (Na₂O.2B₂O₃.10H₂O) ve kolemanit (2CaO.3B₂O₃.5H₂O)’tir. Türkiye’de önemli tinkal yatakları Kırka’da kolemanit yatakları ise Emet ve Bigadiç civarında bulunmaktadır. Bunlara ilaveten, Bigadiç’te az miktarda üleksit rezervi mevcut olup Kestelek’te zaman zaman üleksit yan ürün olarak elde edilmektedir. Rezerv miktarları mineral bazında Çizelge.2.6’de verilmektedir.

Çizelge 2.5. Eti Maden mineral bazında rezerv miktarları [Etimaden, 2010]

Cevher	Toplam (Milyon ton)	Pay (%)
Kolemanit	2.257	74
Üleksit	47	2
Tinkal	739	24
TOPLAM	3.043	100

Türkiye bor üretimi Eti Maden İşletmeleri bor cevherinin sahalardan çıkarılması, işlenmesi, üretimi ve satışı konusunda Türkiye’deki devlete ait tek sorumludur. Bor zenginliğimizden daha fazla katma değer yaratabilmek için bor pazarının büyümesini beklemek yerine yeni bor ürünleri ve yeni kullanım alanlarının bulunması yönünde Ar-Ge faaliyetlerine daha fazla ağırlık verilmesi gerekmektedir.

2.2. Sera Gazları ve Kaynakları

Sera gazları, atmosferde bulunan ve sera etkisi yaratan kimyasal gaz bileşiklerini olarak tanımlanmaktadır. Bu kimyasal gazlar atmosferde sera etkisi oluşturur şekilde davranış gösterdiği için “sera gazları” ismini almıştır. Birleşmiş Milletler İklim Değişikliği Çerçeve Sözleşmesi’nde (BMİDÇS) sera gazlarının tanımı ise şu şekildedir: “Sera gazları, hem doğal, hem de insan kaynaklı olup atmosferdeki kızıl ötesi radyasyonu emen ve tekrar yayan gaz oluşumlarıdır”. Sera gazlarını doğal sera gazları ve dolaylı (diğer) sera gazları olmak üzere iki gruba ayırmak mümkündür; Su buharı (H₂O), karbon dioksit (CO₂), metan (CH₄), diazotmonoksit (N₂O) ve ozon (O₃) doğal sera gazları sınıfına girerken; endüstriyel üretim sonucu ortaya çıkan hidroflorokarbonlar (HFCs), perflorokarbonlar (PFCs) gibi florlu bileşikler ve kükürt hekza florür (SF₆) ise dolaylı sera gazları sınıfında değerlendirilmektedir.

1- Karbon dioksit (CO₂)

Karbon dioksit kömür, petrol, doğal gaz gibi fosil yakıtların kullanılması sonucu oluşmaktadır. Ayrıca insan, hayvan ve bitkilerin solunumu ve organik maddelerin ayrışması ile de meydana gelmektedir. Atmosfere eklenen karbon dioksit miktarının

%80-85'inin fosil yakıtlardan, %15-20'sinin canlıların solunumu ve diğer ekolojik döngülerden kaynaklandığı bildirilmektedir. Sanayinin gelişmesi ve motorlaşmanın çoğalması, havadaki karbon dioksit oranının atmosferde çok hızlı bir şekilde artmasına neden olmuştur. Endüstri devriminden önce atmosferde bulunan total karbon dioksit miktarı 600 milyar ton iken, bugün bu miktarın 750 milyar tona çıktığı bildirilmektedir [Çepel, 2003]. Doğal yeşil örtünün, özellikle ormanların tahrip edilmesi ve okyanusların kirlenmesi ile bitkisel planktonların azalması sonucunda atmosferdeki karbon dioksit miktarı artmıştır. Dolayısıyla bu yeşil bitkilerin fotosentezle harcadıkları karbon dioksit miktarı bu yolla azalmış bulunmaktadır.

2- N_2O (Diazot monoksit)

N_2O , azot oksit (NO) ve azot dioksit (NO_2) ile karıştırılmamalıdır. Ne NO, ne de NO_2 sera gazı değildir. Bunlar bir sera gazı olan troposferik ozonun oluşumunda yer alırlar. N_2O toprakta ve okyanuslardaki mikrobiyal aktivite sonucu üretilen doğal bir gazdır. İnsan kaynaklı N_2O ise fosil yakıtların yanması, biyokütlenin yakılması, azot oksit üretimi gibi endüstriyel süreçler, tarım ürünlerinin yetiştirilmesinde kullanılan gübrelerden kaynaklanmaktadır. N_2O , karbon dioksit ile aynı şekilde sera etkisinin artmasına neden olmaktadır. Dünya yüzeyinden yayılan infrared ışınları tutarak troposferi ısıtmaktadır.

3- Metan (CH_4)

Metan çok etkili bir sera gazıdır. Atmosferdeki konsantrasyonu karbon dioksitten daha az olmasına rağmen, karbon dioksitten 20 kat daha fazla ısı tutar. Atmosferde yaklaşık 8 yıl kalır. Organik atıkların oksijensiz ortamda ayrışması sonrasında meydana gelir. Bu gazın kaynakları termitler, çiftlik hayvanlarının bağırsak fermentasyonu, çeltik tarlaları, fosil yakıtlar ve biokütlenin yakılması, bataklıklar, çöp yığınlarından, kömür, petrol ve gazların işlenmesi sırasında çıkan emisyonlardır.

4- Halokarbonlar

Halokarbonlar klor, flor, brom ve iyot içeren karbon temelli bileşiklerdir. Yalnızca karbon, klor ve flor içeren bileşiklere kloroflorokarbonlar denir ve CFC-11, CFC-12 freonlarını içerir. CFC'ler, halonlar (Brom içeren CFC'ler) ve hidrofloro karbonlar (HFC'ler) endüstriyel kaynaklı olup, 60 yıl öncesine kadar yoktular. Halokarbonlar stratosferik ozonun incelmelerinden sorumludur ve bileşiklerin bazıları güçlü sera gazıdır. Bu bileşiklerin halk tarafından en çok bilinenleri CFC'lerdir. CFC'ler buzdolaplarında ve klimalarda soğutucu olarak, sprey kutularında itici gaz olarak, plastik köpük yapımında, yalıtım ve roketleme sistemlerinde ve endüstriyel çözücü olarak kullanılmaktadır. CFC'ler atmosferde karbon dioksitten çok daha az bulunmasına rağmen 10.000 kez daha güçlü bir sera gazıdır ve çok uzun süre atmosferde kalabilir.

5- Troposferik Ozon (O₃)

Troposferik ozonun doğal kaynakları elektrikli fırtınalar, bitkilerin çürümesi ve orman yangınlarıdır. Troposferik ozon aşağı atmosferde, toprakta doğal mikrobiyal süreçler, fosil yakıtlar ve biyokütlenin yakılması sonucu açığa çıkan azot oksitleri ve organik bileşiklerin kompleks kimyasal reaksiyonları sonucu oluşur.

6- Su Buharı (H₂O)

En önemli atmosferik sera gazıdır. Su buharının hemen hemen tamamının bulunduğu troposferdeki su buharı konsantrasyonu, atmosferik sıcaklık ve buharlaşma-yoğunlaşma çevrimi ile kontrol edilir. Bu konsantrasyon insan faaliyetleri sonucu değişmemektedir.

2.2.1. Sera gazı etkisi ve küresel ısınma

Dünyanın sıcaklığı, güneşten gelen ışınlarla, dünyadan uzaya geri yansıtılarak giden infrared ışınların miktarının değişimi arasındaki dengeyle sağlanmakta ve devam

etmektedir. Atmosferin üzerindeki ışınların dağılımı dünyanın geometrik şekli, rotasyonu ve güneş etrafındaki eliptik yörüngesine bağlıdır. Dünya atmosferine girişinde güneş ışınları absorbe edilir ve yayılır. Absorbe edilen ışınlar dünyanın sıcaklığını sağlar. Yayılan ışınlar ise ya uzaya geri döner ya da atmosferden geçmeye devam ederek daha çok emilir ve yayılır. Atmosferik gazlar, aerosoller ve bulutlar güneş ışınlarının absorpsiyonu ve yayılmasından sorumludur [Mackenzie, 2003].

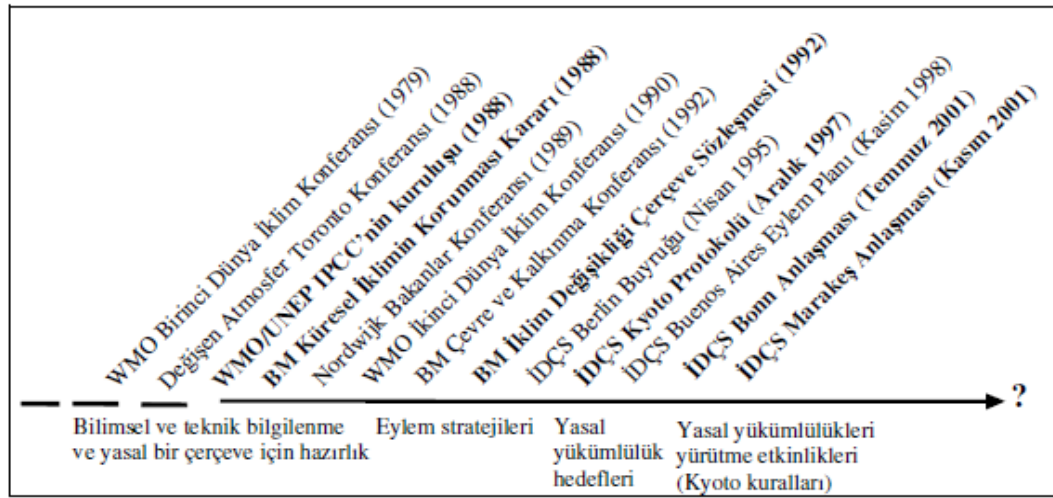
Güneş ışınları gezegenin yüzeyine geldiğinde, kısmen uzaya geri yansıtılırlar. Yansıyan ışınlar buzullar, karalar, okyanus ve vejetasyon yüzeyinin beyazlığına bağlıdır. Yansıtılmayan enerji dünya yüzeyi tarafından absorbe edilir. Güneşten gelen kısa dalga boylu ışınların yalnız bir kısmı atmosferi ısıtır. Isınmanın büyük bir kısmı absorbe edilen güneş enerjisinin uzun dalga boylu infrared ışınları olarak yeryüzü tarafından geri yayılmasıyla gerçekleşir. İnfrared ışınlar su buharı, karbon dioksit, metan, diazot monoksit, ozon ve atmosferdeki diğer gazlar tarafından absorbe edilir. Sonuç olarak atmosfer ısınır.

Sera gazları tarafından ısının tutulması, atmosferi ısıtan ve gezegeni yaşanabilen bir habitat haline getiren süreçtir. Bu “doğal” sera etkisidir. Sera gazlarının yarattığı bu etki güneş ışınlarıyla ısınan ama içindeki ısıyı dışarıya bırakmayan seralara benzer. Bu nedenle meydana gelen bu doğal olaya “sera etkisi” denir. Sera gazları olmasaydı dünya yüzeyinin ortalama sıcaklığı günümüz sıcaklığından (yani 150 °C) yaklaşık 330°C daha soğuk yani -180°C olacaktı [Mabey ve ark, 1997].

2.2.2. Kyoto Protokolü

Sera gazı salınımlarını 2000 yılı sonrasında azaltmaya yönelik yasal yükümlülükleri, Kyoto Protokolü (KP) düzenlemektedir. KP’ye göre, Ek I Tarafları (OECD, AB ve eski sosyalist doğu Avrupa ülkeleri), KP’de listelenen sera gazlarını 2008-2012 döneminde 1990 düzeylerinin en az % 5 altına indirmekle yükümlüdür (UNEP/CCS, 1998). Bazı Taraflar, bu ilkyükümlülük döneminde sera gazı salınımlarını arttırma ayrıcalığı alırken (örneğin, Avustralya % 8 arttırabilecek), Yeni Zelanda, Rusya Federasyonu ve Ukrayna’nın sera gazı salınımlarında 1990 düzeylerine göre

herhangi bir değişiklik olmayacaktır. AB, hem birlik olarak hem de üye ülkeler açısından % 8'lik bir azaltma yükümlülüğü almıştır. ABD'nin salım azaltma yükümlülüğü %7'dir. Kyoto düzenekleri (Ortak Yürütme, Temiz Kalkınma Düzenneği ve Salım Ticareti) gelişmiş ülkelere, sera gazı salınımlarını buna bağlı olarak da iklim değişikliğinin etkilerini azaltma etkinliklerini en düşük maliyetle yüklenmek için, ulusal sınırlarının dışına çıkma kolaylığı sağlamaktadır [Türkes 2010]. KP'nin ve Kyoto düzeneklerinin uygulanmasına ilişkin yasal kuralların çerçevesi, Temmuz 2001'de kabul edilen Bonn Anlaşması ile çizildi. Bonn Anlaşması'nın içerdiği ana politik uzlaşma konuları ise, Kasım 2001'de Fas'ın Marakes kentinde yapılan DÇS Taraflar Konferansı'nın 7.toplantısında (TK-7) kabul edilen Marakes Anlaşması (Sekil 2.2) ile de yasal metinlere dönüştürüldü [Türkes 2010].



Şekil 2.2. İklim değişikliği 1979-2001 dönemi dönüm noktaları ve gelişmeler [Türkes, 2001].

2.2.3. Dünyada CO₂ salınımı, CO₂'nin tutulması ve depolanması

Dünyada CO₂ salınımı

Küresel ısınmaya yol açan sera gazları; esas olarak, fosil yakıtların yakılması (enerji ve çevrim), sanayi (enerji ilişkili; kimyasal süreçler ve çimento üretimi, vb. enerji

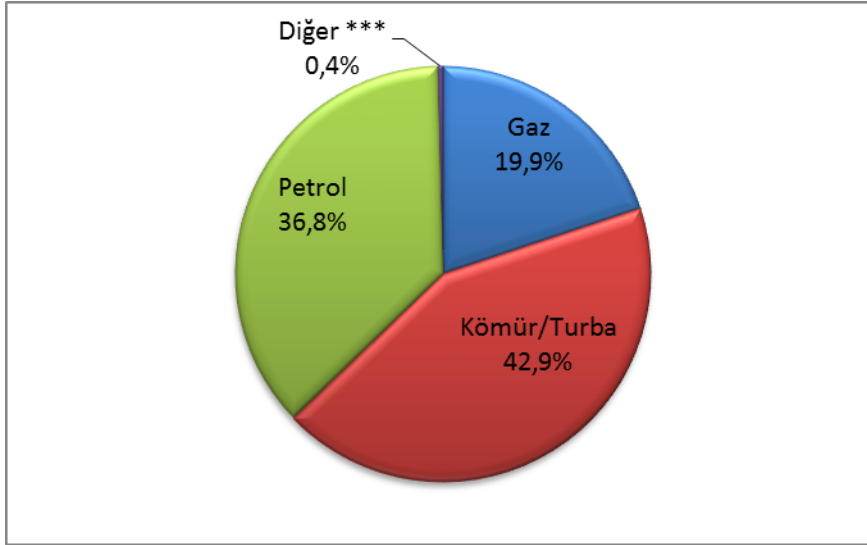
dışı), ulaştırma, arazi kullanımı değişikliği, katı atık yönetimi ve tarımsal (enerji ilişkili; anız yakma,  eltik üretimi, hayvancılık ve gübreleme vb. enerji dışı) etkinliklerden kaynaklanmaktadır.

2007 yılı Ocak ayı itibariyle, atmosferdeki karbon dioksit konsantrasyonu hacimce % 0,0383 (383 ppm) ya da ağırlıkça % 0,0582 olarak verilmektedir. Bunun anlamı ise $2,99 \times 10^{12}$ ton karbon dioksitin atmosferde bulunduğudur. 2000 yılında fosil yakıtların yanmasıyla toplam CO₂ emisyonu 23,5 Gt/yıl oluşmuş ve bunun %60'ı büyük tesislerden atmosfere salınmıştır. Yılda 0,1 milyon ton'dan fazla karbon dioksit emisyonu yaratan kaynaklar üzerinde yapılan çalışmada ( izelge 2.6) [IPCC, 2005] 10 milyar ton karbon dioksit emisyonu salınımı ile termik santraller açık ara başta gelmektedir. Elektrik  retim tesisleri kaynaklı CO₂ salınımını,  imento sanayi 900 milyon ton,  evre dostu ve emisyon azaltmak için bir tür ilaç olarak sunulan biyokütle, biyoetonal ve biyoenerji kaynakları ise 33 milyon ton ile izlemektedirler.

Çizelge 2.6. Karbon dioksit emisyonu

Sektör / Kirlik Yaratıcı Kaynak Sayısı	Milyon Ton Karbon dioksit Emisyonu
Termik Santraller / 4942 adet	10,539
Çimento Sanayi / 1175	932
Petro Kimya Sanayi / 470	379
Biyomass, Bioenerji, Biyoetanol / 303	91

2008 yılında dünyada en fazla seragazı emisyonuna % 42,9'luk oranla kömür/turba yakıtı sebep olmuştur. Bunu sırasıyla petrol (% 36,8) ve gaz (% 19,9) yakıtlar takip etmiştir (şekil 2.3) [IEA, 2010]. şekil 2.3. Dünyada yakıtlar tarafından oluşturulan sera gazı emisyonları (Mton CO₂-eř) verilmiştir [IEA, 2010].



Şekil 2.3. Dünyada yakıtlar tarafından oluşturulan sera gazı emisyonlarının dağılımı (2008) [IEA, 2010].*** Endüstriyel atıklar ve yenilenemeyen kentsel atıkları

Karbon dioksitin Sanayi de Kullanımı

Petrol zenginleştirme işlemi hariç, üre, metanol üretimi, yangın söndürücüler, soğutucular, gıda, ambalaj ve temizlik sektörlerinde kullanılmakta, toplam tüketim yaklaşık 120 milyon ton/yıl ile sınırlı kalmaktadır. Ayrıca sanayide tüketilen CO₂'yi atmosferden yalıtılmış kabul etmek ve bertaraf edildiğini saymak doğru değildir, çünkü büyük kısmı tekrar atmosfere salınmaktadır.

Karbon dioksit tutma sistemleri

Karbon dioksit üreten kaynaklarda karbon dioksiti toplamak, konsantre hale getirmek ve uygun depo sahalarına nakletmek, atmosfere yayılmasını uzun seneler boyunca önleyecek biçimde depolamak olarak tanımlanmaktadır. Özel durumlar dışında, yakma işlemi genel olarak hava ile yürütüldüğünden yanma ürünleri içinde karbon dioksit gazı yanında, azot, azot oksitler, su buharı, kükürt dioksit vb. bulunmaktadır. Tutma işlemi, karbon dioksit gazının diğer gaz ürünlerinden ayrılması işlemidir.

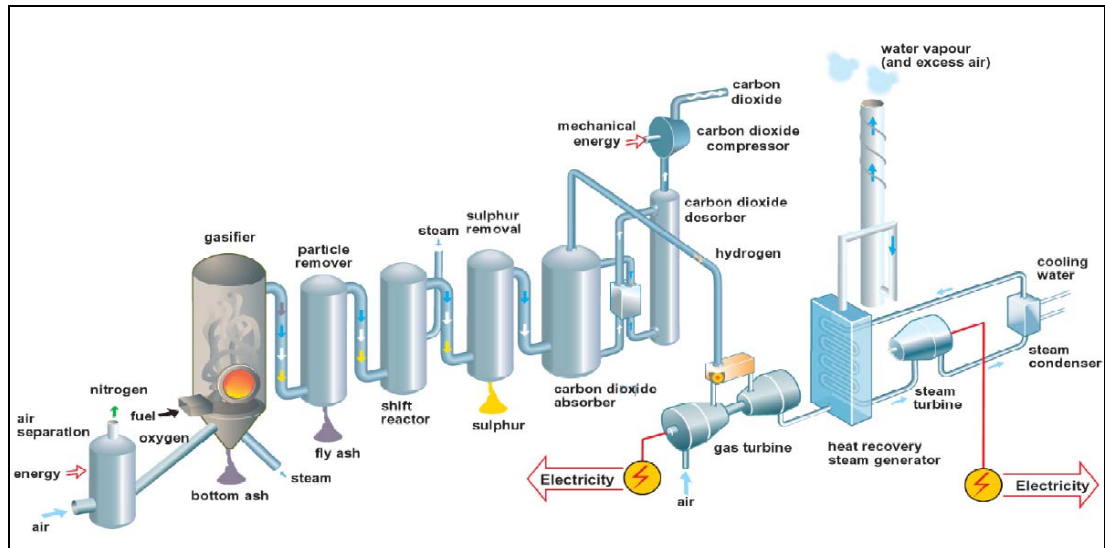
Tutulan karbon dioksit gazı basınç altında sıkıştırılarak yoğunluğu artırılır ve nakliyesi kolaylaştırılır, okyanus ve derin deniz diplerine, tuz yataklarına, petrol ve doğalgaz kömür yataklarına, yeraltında geçirgen olmayan kayalara enjeksiyonla gönderilir. Kısıtlı olsa da tutulan karbon dioksit endüstriyel kullanım alanları da bulunmaktadır.

Sanayi tesisi ya da elektrik üretim tesisinden atık olarak atmosfere salınan baca gazından karbon dioksit tutma işlemi için mevcut tesise entegre bir tutma sisteminin kurulması günümüz teknolojisiyle, enerji girdisi yüksek ve pahalı bir yöntem olarak tanınmaktadır. Sistem genel olarak, yakma öncesi, yakma sonrası ve yakıtı oksitleyerek yakma şeklinde üç ana kategori altında toplanmaktadır.

CO₂ tutma teknolojileri

1- Yakma Öncesi Karbon dioksit Tutma Sistemi

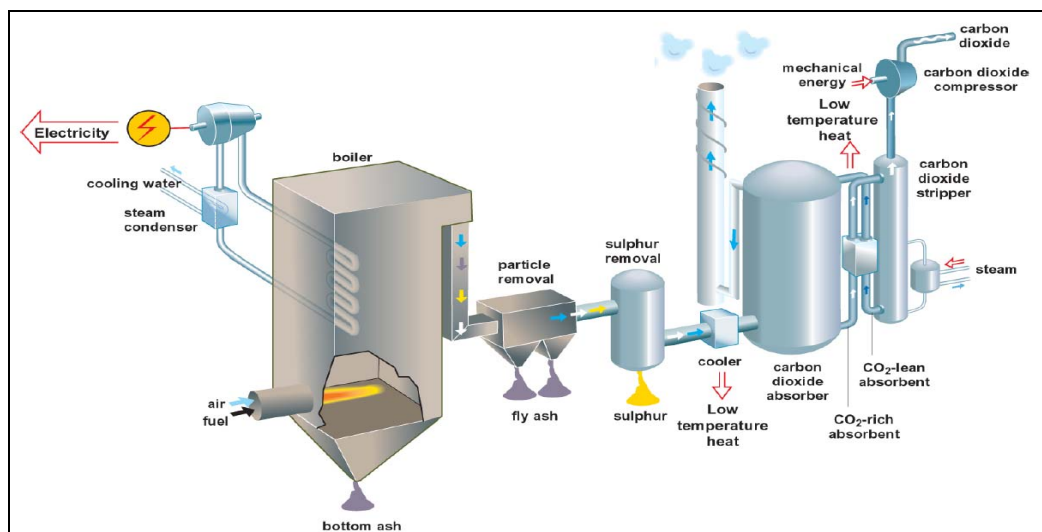
Gaz akışı içindeki karbon dioksit konsantrasyonunun yüksekliği genel olarak tutma teknolojisinin tipini, enerji girdisini, ekipman boyutunu ve kullanılacak kimyasalların miktarını belirlemektedir. Yakma gazları içindeki karbon dioksit konsantrasyonunu artırmanın temel yollarından birisi yakma öncesinde yakıtın yüksek basınç altında oksijen ve hava ya da çelik endüstrisinde olduğu gibi buhar ile reaksiyona sokularak karbon monooksit (CO) ve hidrojen gazı (H₂) elde edilmesidir. Buradan alınan CO, buhar ile işleme tabi tutularak karbon dioksit ve H₂ elde edilir. CO₂'den ayrılan H₂ yakıt olarak, kombine çevrim santrallerinin modifiye edilmiş gaz türbininde yakılmaktadır. Sistem entegre gazlaştırma kombine çevrim santralının (IGCC), karbon dioksit tutma sistemi ile teçhiz edilmiş şeklidir, yakıt olarak kullanılan kömürün ilk basamakta tabi tutulduğu işlem gazlaştırmadır. Yakma öncesi karbon dioksit tutma sistemi, termik santral tasarımında kökten değişiklik yapar gibi görünse de gerçekte söz konusu teknolojinin büyük kısmı kendisini ispatlamış yöntemler olarak hâlihazırda kullanılmaktadır [Okandan, 2010] (Resim 2.1).



Resim 2.1.Yakma öncesi karbon dioksit tutma sistemi [Lars Stromberg, 2007]

2. Yakma Sonrası Karbon dioksit Tutma Sistemi

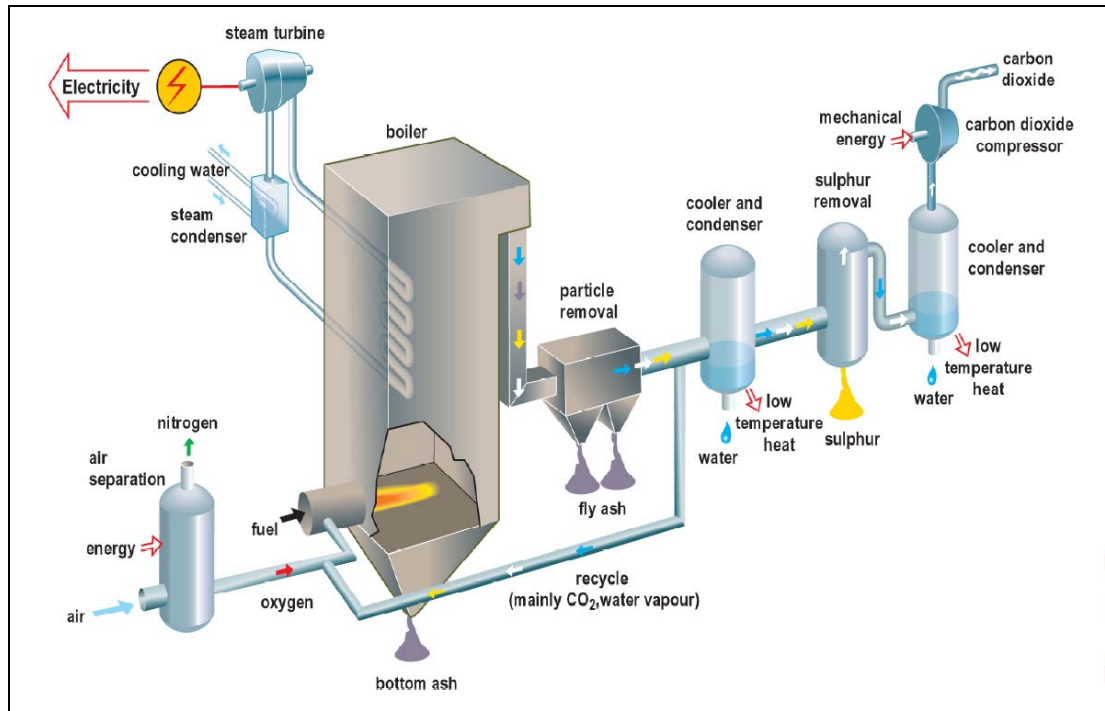
Yakma işleminin tamamlanması sonrasında oluşan baca gazı içindeki karbon dioksitin fiziksel ya da kimyasal yöntemlerle tutulmasıdır. Günümüzde büyük ölçekli termik santrallarda olmasa da petro-kimya sektöründe kullanılan yöntemde, atık gazın amin çözeltisiyle muamele edilmesiyle karbon dioksitin tutulmasıdır (Resim 2.2).



Resim 2.2.Yakma sonrası karbon dioksit tutma sistemi [Lars Stromberg, 2007]

3. Yakıtı Oksitlendirme Sistemi

Fosil yakıt yakan kazan ya da gaz türbininde, hava yerine zenginleştirilmiş oksijen ya da saf oksijen kullanarak yakma ile baca gazındaki karbon dioksit konsantrasyonunun artırılması esasına dayanan bir sistemdir. Hava yerine oksijen kullanılmasında amaç hava içinde büyük oranda bulunan azotun bertaraf edilmesidir. Oksijen; çelik endüstrisinde olduğu üzere, endüstriyel yöntemlerle hâlihazırda büyük ölçekli üretilmektedir. Bu sistemde, saf oksijenle yakma nedeniyle oluşacak yüksek alev sıcaklığından korunmak üzere karbon dioksitçe zengin baca gazı yanma odasında tekrar sirküle edilmektedir. Baca gazındaki yüksek karbon dioksit konsantrasyonu, ayrışmayı kolaylaştırmaktadır. Sistemin başta gelen dezavantajı diğer karbon dioksit tutma sistemleri gibi pahalı bir yöntem olmasıdır. Termik santralarda ticari boyutta uygulaması günümüzde mevcut değildir (Resim 2.3).



Resim 2.3. Oksijenle zenginleştirilmiş hava ile yakma sistemi [Lars Stromberg, 2007]

Doğal gaz üretimi ile petro kimya ve rafineri sektörü dışındaki sanayi üretimi sonucu çıkan karbon dioksit tutma sistemleri bu üç ana sistem dışında ayrı bir kategori altında değerlendirilmektedir. Doğal gaz üretimi ve diğer sanayi üretim yöntemlerinde oksijenli ya da inert ortamda yanma sonrası ya da ocaktan doğal gaz ve kömürle beraber çıkan karbon dioksiti tutma söz konusudur.

Fosil yakıt yakan sistemlerden atmosfere salınan baca gazlarından karbon dioksiti tutmada kullanılabilecek derecede geliştirilmiş teknolojiler genel olarak aşağıdaki şekilde sıralanabilir. Söz konusu teknolojilerden hiçbirisi halen ekonomik olarak makul bir çözüm sunamamıştır. Petrol ve gaz endüstrisinde uygulanmakta olan sistemler de petrol zenginleştirme amacıyla kullanıldığından varlığını sürdürebilmektedir. Fosil yakıt yakan elektrik üretim tesislerine entegre olarak kurulacak yakma öncesi ve yakma sonrası karbon dioksit tutma tesislerinde %85-90 oranında yakalama verimine erişilmektedir.

Söz konusu yöntemler [Carbon Capture Research, 2007]

1. Absorplama (fiziksel ve kimyasal yöntemle),
2. Soğurma (fiziksel ve kimyasal yöntemle)
3. Düşük Sıcaklıkta Yoğunlaştırma,
4. Gaz Ayırma Membranı,
5. Mineralleştirme ve Biyomineralleştirme,
6. Rejenaratif uzaklaştırma metodudur.

1- Absorplama Yöntemi

Sıvı çözeltilere ya da katı maddelere emdirme yöntemidir. Bunlar; Amin ekstraksiyon, yüksek PH'lı çözeltiler, kireçtaşı, serpentine (magnezyum silikat hidro oksit)vb.'dir. Amin çözeltisiyle ekstraksiyon teknolojisi; rafineri ve petro kimya sanayinde hidrojen sülfür ve karbon dioksit gazlarını atık gazlardan uzaklaştırmak amaçlı olarak en az 60 yıldır kullanılmakta olan bir yöntemdir. Amin çözeltisi ile karbon dioksit yakalama teknolojisinin oksijen ve hava ağırlıklı gaz ortamına yani

baca gazına uygulanma örneği sınırlıdır. Yükseltgenmiş baca gazı ortamından karbon dioksitin alınması teknolojisinin uygulandığı en büyük tesis ABD’de Trano’da bulunmaktadır. Tesisin karbon dioksit yakalama kapasitesi 800 ton/gündür. Tesis kapasitesinin %10 artırılması, 500 MW kurulu gücündeki kömür santralı baca gazındaki karbon dioksiti yakalama tesisi ile eşdeğer olmaktadır.

2- Soğurma Yöntemi

Moleküler eleme, aktif karbon, metal organik çalışmaları vs. yüzey kapasitesi geniş zeolit, aktif karbon gibi katılar kullanılarak indirgenmiş (hidrojen ve karbon monoksit) gazortamı içindeki karbon dioksitin fiziksel soğurma (yüzeyde tutunma) ile ayrıştırılması ve tutulmasıdır.

3- Düşük Sıcaklıkta Yoğunlaştırma

Karbon dioksit gaz akışı içindeki diğer gazlardan, soğutma ve yoğunlaştırma yöntemiyle ayrılabilir. Düşük sıcaklıkta yoğunlaştırarak ayırma yöntemi hâli hazırda karbon dioksit eldesinde saflaştırma amaçlı olarak kullanılmaktadır. Bu yöntemle yapılacak ayrıştırmada, gaz karışımındaki karbon dioksit konsantrasyonunun yüksek ve su buharının olmaması gerekmektedir. Karbon dioksit ve suyun faz eğrileri incelendiğinde, su buharı ve karbon dioksit içeren gaz karışımına basınç uygulanması ve karbon dioksitin sıvı hale getirilmesi durumunda düşen ortam sıcaklığının gaz karışımındaki suyun donması için fazla yeterli olduğu görülmektedir. Dolayısıyla bu yöntemin yüksek debili gazlarda uygulanması gazın nem içermemesine bağlı olmaktadır. Güç santralı baca gazı kömürdeki hidrojenin yanarak su buharı haline geçmesi, yanma havasındaki su buharı nedeniyle su buharı içermektedir. Yüksek gaz hacmi nedeniyle buharın kurutulması pahalı bir yöntem olması yanında uygulanması da zahmetlidir.

4- Gaz Ayırma Membranı

Gaz akışı içinden karbon dioksitin tutulması, başka bir deyişle ayrılması istenilen maddenin filtre edilerek tutulmasıdır. Günümüzde kullanılmakta olan membran (ayırıcı ya da filtre) malzemeleri gözenekli inorganik malzemeler, gözenekli olmayan metal malzemeler, polimerler ve zeolitlerdir. Bu yöntemde birçok membran malzemesi tek geçişte verimli ayırma yapamamaktadır dolayısıyla sirkülasyon ya da çok katlı sistem kurulması gerekmektedir ki, bu da yüksek enerji tüketimi ve maliyet getirmektedir. Uygulaması kısıtlı olsada kimyasal çözelti ile çalışan tutma verimi artırılmış membran malzemeleri de bulunmaktadır.

5- Mineralleştirme ve Biyomineralleştirme

Alkali ve silikatlı kayalarda doğal olarak bulunan alkali oksitleri (MgO Magnezyumoksit, Kalsiyum oksit- CaO vb.) kullanarak CO_2 'in kimyasal olarak tutulmasıdır. Reaksiyon sonucunda magnezyum karbonat ($MgCO_3$) ve kireçtaşı olarak bilinen kalsiyum karbonat ($CaCO_3$) oluşur. Yer kabuğunda bulunan metal oksit miktarı, fosil yakıtların bilinen bütün rezervlerinin yanmasıyla oluşacak CO_2 gazını mineral hale getirecek miktarın üzerindedir. Ayrıca bu oksitler az miktarda da olsa bazı endüstri atıklarında bulunmaktadır. Mineral karbonizasyon uzun dönem de kararlı olarak kalabilecek silis ve karbonat üretmekte bu atıklar yapı sektöründe tekrar kullanılabilir. Mineralleşme hava şartları ile uzun dönemlerde doğal olarak da oluşmaktadır.

6- Rejeneratif Uzaklaştırma Metodu

Metot, karbon dioksit absorblayan metal oksitlerle gaz karışımındaki CO_2 'nin tutulması sonrasında, absorbentin rejenerasyona tabi tutularak geri kazanılması prensibine dayanmaktadır. Sistem genel olarak metal oksit besleme ve rejenerasyon ünitesinden oluşmaktadır. Bu yöntem halihazırda uzay roketlerinde kullanılmaktadır.

Karbon dioksit Tutma İşleminin Maliyeti

Mevcut kömür santrallarına karbon tutma tesisi kurma maliyetinin, 1 MW kurulu güç başına 600 ile 700 bin Avro arasında olduğu AB komisyonunun COM (2006) 843 sayılı raporunda yer almaktadır. Türkiye'deki fosil yakıt yakan elektrik üretim tesisi kurulumunun 27.400 MW olduğu göz önüne alınırsa, santrallarımıza karbon dioksit tutma tesisi kurmak için harcanacak bedelin 16 milyar Avro'nun üzerinde olacağı görülmektedir. Bu rakamlara transfer ve depolama kuruluş maliyetlerinin eklenmesi yanında her bir işlem için işletme maliyetinde ekleneceği düşüldüğünde mali boyutun büyüklüğü açıkça görülmektedir. Ayrıca baca gazı içindeki CO₂ yüzdesinin, tutma tesisi tipi ile maliyetini etkileyen önemli faktör olduğu, pulverize tip kömürlü santralların baca gazındaki karbon dioksit oranının hacimce %12–18, kombine çevrim santralları baca gazındaki oranın ise % 3–6 arasında değiştiği ABD kaynaklı yayınlarda belirtilmektedir [US Department of Energy]. Bizde ise bu oran kömür kalitesindeki değişikliğe bağlı olarak pulverize tip kömürlü santrallarımız için üstlimit olan % 18'e yakın olmakla birlikte işleme tabi tutulacak gaz hacminin büyük olması nedeniyle işletme ve kuruluş maliyetini artıracak yönde etki edeceği hesaba katılmalıdır. Karbon dioksit tutma maliyetinin transfer ve depolama sistem maliyetinin dörtte üçü olduğu tahmin edilmektedir [Carbon Capture Research, 2007].

İşletme

Karbon dioksit tutma sistemlerinin işletmesi dikkate değer oranda enerji gerektirmektedir. Tutma sistemini elektrik üretim tesislerine entegre olarak düşündüğümüzde tutma tesisinin işletmesinde tüketilen enerji sistem net veriminde düşme yaratmakta ve her üretilen kwh enerji için daha fazla yakıt tüketilmesine neden olmaktadır. Elektrik üretim tesislerinden atmosfere salınan karbon dioksitin %90'ını tutacak teknolojideki bir tesisin işletmesi için süper kritik ve askıda yakmalı santralda kullanılacak yakıtın, CO₂ tutma tesisi olmayan aynı tipte santral için kullanılacak yakıttan % 24–40 arasında fazla olacağı, benzer şekilde Doğal Gaz Kombine Çevrim Santrali için % 11–22, Kömürlü Entegre Gazlaştırma Kombine Çevrim de ise % 14–25 olacağı hesaplanmıştır.

Karbon dioksit nakletme

Boru hattı ya da silindirlere sıkıştırılmış halde tanker ile kara ve deniz yoluyla taşınabilmektedir. Boru hattı ile uzun mesafelere nakil 1970'li yılların başından itibaren başlamış, günümüzde ekonomik olarak kullanılabilir. Kuzey Amerika'da çoğu yeraltı kaynaklarından elde edilen 40 milyon ton/yıl karbon dioksit yüksek basınç altında 2500 km uzağa taşınmakta ve çoğunluğu Teksas olmak üzere petrol zenginleştirme işleminde kullanılmaktadır [IPCC Special Report, 2005]. Atmosferik basınçta karbon dioksitin sıvı halde bulunacağı sıcaklık bulunmamaktadır. Sıvı halde bulunabileceği en düşük basınç 5,11 atm, bu basınca karşılık gelen sıcaklık ise -56,6 °C'dir. Sıvı karbon dioksit 20°C'da 30 atmosfer basınç ile erişilebildiğinden, patlayıcı ve yanıcı olmadığından transfer açısından iyi huylu olarak nitelendirilmektedir. Boru hattı ile nakilde, karbon dioksit 81 bar üzerinde sıkıştırılarak ikifazlı akış önlenmekte, yoğunluğun artmasıyla da iletim kolaylaşmaktadır. Bununla birlikte sıvı karbon dioksitin sıcaklığının kritik sıcaklık üstüne çıkması durumunda gaz haline geçerek ve basıncının yükselmesi tehlikesine karşı tüp içinde nakledilecekse, güvenlik açısından depo kaplarının dikişsiz çelik çekme ve test basıncının 250 bar üstüne dayanması gereklidir. Karayolu (tren ya da tanker) ile taşımada 20 bar basınç altında -20 °C sıcaklıkta teknik olarak kolaylıkla taşınabilmektedir. Fakat bu boru hattı ile taşımadan daha pahalı bir yöntemdir.

Karbon dioksit depolama

Tehlikeli madde sınıfında olmayan karbon dioksiti depolamanın, çevreye yapacağı etkinin minimumda tutulması, ekonomik olması ulusal ve uluslararası yasalara uyum içinde yapılması ve kamuoyunun güvenini sağlaması gerekmektedir. Mevcut durumda, kamuoyu tarafından yeterince bilinmeyen ve çevrecilerin henüz dikkatini çekmeyen bir konu olarak görünmekle birlikte araştırmalar kamuoyunun okyanus derinliklerine depolamaya yeraltı depolamadan daha fazla meylettiğini göstermektedir.

Uluslararası Enerji Ajansı Sera Gazları Araştırma ve Geliştirme Programı çerçevesinde (IEAGreenhouse Gas R&D Programme (IEAGHG), Kombine çevrim gaz santralı ve kömür santralı baca gazından fiziksel ve kimyasal yöntemle karbon dioksit tutma sisteminin kurulmasına dair ticari olarak uygulanabilir araştırma geliştirme ve sergileme aşamasında 10 adet proje bulunmaktadır [www.co2sequestration.info]. Bunların beşi ABD’de, dördü Asya’da, birer tanesi de Avrupa ve Güney Afrika’da bulunmakta ve dördü kömür ikisi ise kombine çevrim santraline aittir. Hali hazırda ticari olarak işletme olan büyük ölçekli güç santraline entegre karbon dioksit tutma tesisi bulunmamaktadır.

Depolama alanları

Kolay nakil için olumlu basınç sıcaklık eğrisi veren karbon dioksitin, suda çözünürlüğü diğer gazlara göre yüksektir. Havadan bir buçuk kat daha yoğun ($1,98 \text{ kg/m}^3$) bir gaz olduğundan, havayı dışarı atarak çukur yerlerde toplanır ve geniş depo olanakları sağlar. Bunlar;

- Jeolojik sahalar
- Derin tuz yatakları,
- İşletilmiş petrol ve gaz yatakları,
- İşletilmiş kömür madenleri,
- Derin okyanus çukurları,
- Mineral hale getirme,
- Diğer depolama seçenekleri,

2.2.4. Sodyum bikarbonat

Yapısı ve Özellikleri

Sodyumun, karbonik asitle meydana getirdiği asit tuzudur. NaHCO_3 formülü ile gösterilir. Halk arasında sadece karbonat da denir. Beyaz renkli kristaller halindedir.

Yoğunluğu $2,2 \text{ g/cm}^3$ dür. Suda çözünebilir. Bu beyaz katı kristal gibidir fakat sık sık ince toz gibi görünür. Sodyum bikarbonat'ın tadı zayıf alkalilerin tadına benzer. Bileşik kuru havalarda sağlamdır fakat nemli havalarda yavaşça bozulur. Çözeltisi bikarbonat iyonlarının hidrolizi nedeniyle zayıf bazik özellik gösterir.

Sodyum bikarbonat birçok mineralin içinde bulunur ve yapay bir şekilde de üretilir. Sodyum bikarbonat asite maruz bırakıldığında karbon dioksit ve su açığa çıkar.

60°C üzerinde, sodyum bikarbonat içinde su ve karbon dioksit aşamalı bir şekilde bozulur ve 200°C de sodyum bikarbonat tamamıyla bozulmuştur. Sodyum bikarbonat'ın yüzün üzerinde kullanım alanı vardır. Sodyum bikarbonat yaygın bir şekilde kabartma tozu olarak kullanılır.

Karbonatın bu temizleme gücünü kimyasal olarak şu şekilde açıklayabiliriz. Kaynamış suda karbonat CO_2 sinin yarısını kaybederek soda (Na_2CO_3) oluşur: Laboratuarda doymuş sodyum karbonat eriğinden CO_2 gazı geçirmekle, aşağıdaki denkleme göre elde edilir.



Oluşan soda suyla tepkimeye girerek sodyum hidroksit (NaOH) meydana gelir. Böylelikle çözelti daha da bazikleşir ve deterjan özelliği artar.



Karbon dioksit çıkışı ile soda çöker. Sodyum bikarbonat eriyiği çok az hidrolize uğrar, bu sebepten fenolftaleine etki yapmaz. Endüstride sodyum bikarbonat elde edebilmek için, önce sodyum karbonatın doymuş çözeltileri hazırlanır. Karbonat, bikarbonat üretim prosesinin uç tarafına gönderilir. Sıcaklık 400°C de tutularak, prosesin alt kısmından kompresör yardımı ile karbon dioksit gönderilir. Oluşan bikarbonat süspansiyonu prosesin alt kısmından alınır. Bikarbonat süspansiyonu

dönen vakumlarda filtre edilerek yıkanır. Bikarbonat santrifüjlendikten sonra 700 °C de kurutulur. Buradan elde edilen sodyum bikarbonat % 99,9 saflık içerir.

Bikarbonat, suyun sertliğine sebebiyet veren kalsiyum (Ca^{2+}) ve magnezyum (Mg^{2+}) iyonlarıyla tepkimeye girerek çökelti oluşturur ve suyun yumuşamasını sağlar. Yumuşatılan su daha sonra çökeltiden ayrıştırılır.



Sodyum bikarbonat Pazarı

Sodyum bikarbonat talebi hızla artmakta olup, Avrupa’da bazı üreticiler soda külü hatlarından kapasite düşerek sodyum bikarbonat kapasitelerini arttırmaktadır. Avrupa yem pazarında sodyum bikarbonatın yer bulacağı öngörülmektedir.

Sodyum bikarbonat yıllık ortalama yüzde 4-5 arası büyüme oranları ile geçmiş yıllarda Avrupa’da güçlü bir şekilde büyümüş ve büyümeye de devam etmektedir. Baca gazı kükürt giderme (Flue gas desulphurisation) ve hemodiyaliz sodyum bikarbonat talebinin Avrupa’da istikrarlı büyümesine neden olan nihai kullanım alanları olarak gösterilmektedir.

2.3. Karbon Dioksitin Absorpsiyonu, Tutulması ve Depolaması İle İlgili Literatür Çalışmaları

Günümüz Stratejilerinde fosil yakıt tüketimini azaltmak, enerji kullanımı ve yenilenebilir enerji kaynakları veya nükleer güç santralleri kullanarak verimliliği artırmaktır. Ayrıca, Dünyamızda CO_2 konsantrasyonu ortalama hava sıcaklık artışları en yüksek noktaya ulaşmış olup, yüksek atmosferde ve deniz seviyelerinde CO_2 emisyonları zirveye ulaşmıştır [Metz, 2006, Watson 2001].

Sera gazılarının en önemlilerinden olan karbon dioksitin atmosferik konsantrasyonu, sanayi öncesi çağda 280 ppm den bu gün 370 ppm e kadar ulaşmış olup bu yüzyılın

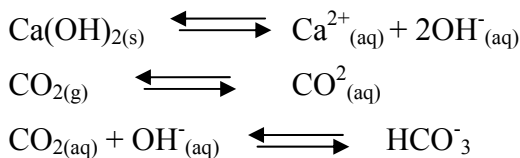
sonuna kadar 500 ppm üzerinde çıkması beklenmektedir [Canadell ve ark, 2007, Watson 2001,]

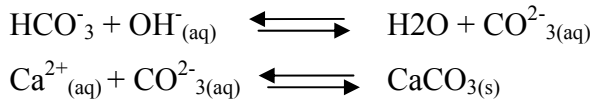
Küresel olarak kabul edilmiş ve enerji üretimi için kullanılan mevcut teknolojiler insanoğlunun neden olduğu CO₂ emisyonlarını artıran itici bir güç olmuştur [Herzag, 2001]. Ancak, fosil yakıtlar, önümüzdeki on yıl boyunca temel enerji kaynakları olarak tahmin edilmektedir [Energy Information, 2008, Metz, 2005]. CO₂ emisyonunun düşürülmesi, CO₂ yakalama ve depolama, enerji verimliliği, düşük veya olmayan karbonlu yakıtların ikamesi, sonucu olarak oluşabilir.

Yarım yüzyıl boyunca alkali çözeltiler ile atmosferik havadaki karbon dioksit emilimi araştırılmıştır (Spector ve Dodge, 1946; Tepe ve Dodge, 1943) ve ticari kriyojenik hava ayırıştırma olmadan önce bir ön arıtma olarak kullanılmıştır. Ortam havasındaki CO₂ emilimi için büyük ölçekli kabarcıklandırma (sucrubbing) ilk Lackner ve ark [Lackner, 1999] tarafından ileri sürülmüştür.

Lackner ve ark tarafından havadan karbon dioksiti yakalama için bazı prosesler önerilmiştir [Lackner 1999, Lackner 2001]. Bu sayede karbon dioksit, sönmemiş kireçten söndürme ile elde edilen, kalsiyum hidroksit ekleyerek kalsiyum karbonat olarak çöktürülür. Daha sonra, sodyum hidroksit çözeltisi ile emilerek sodyum karbonat oluşturulur. Bu proses daha sonra CO₂ yakalaması üzerine çalışanlar arasında bir tartışma başlatılmış [Lackner 2001] ve aşırı enerji maliyetleri nedeniyle tartışmalar oluşturmuştur [Herzog 2003]. Ancak, tartışmanın kavramsal tahminleri, maliyetleri ve enerji cezalarına rağmen kütle ve enerji denkliklerine dayalı sade bir tasarım olmuştur.

Sulu fazda Ca(OH)₂ karbonasyonun genel süreci aşağıdaki aşamalardan oluşur [Jukevar, 1973].





$\text{Ca}(\text{OH})_2$ 'in suda çözünürlüğü 0,149 g/100 g çözücü (25 °C) ve suda düzgün bir şekilde çözünür [Plummer, 1982]. Çözünmüş halde bulunan CO_2 ve OH^- iyonları ilerledikçe, daha fazla $\text{Ca}(\text{OH})_2$ molekülleri çözülür ve ilk $\text{Ca}(\text{OH})_2$ arasındaki reaksiyon olarak süspansiyon sonunda CaCO_3 süspansiyon olur.

Havadaki CO_2 yakalama için kalsiyum hidroksit sulu çözeltisi, uygulanabilir çözüm olarak düşünülebilir, bu çözücü etkili karbonat iyonları kolayca dönüştürerek CO_2 emilimini artıracaktır. Prosesin dezavantajı, kalsiyum karbonatın düşük çözünürlüğüdür. Bu problemin üstesinden gelebilmek için Greenwood ve Pearce tarafından tartışılan bir yaklaşım takip etmiştir. [Greenwood, 1953] Lackner ve ark tarafından kalsiyum hidroksit yerine sodyum hidroksit öne sürülmüştür [Lackner 2001]

Renato Baciocchi ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, karbon dioksit yakalama için bir sistem tasarımı sunmuşlardır. Karbon dioksiti, sodyum ve kalsiyum karbonatlar şeklinde çöktürmüşlerdir. Yapılan çalışmada 734 kg CO_2 'nin 367 kg tutulmuş ve CaCO_3 üretilmiştir [Baciocchi, 2006]

İklim değişikliği risklerini azaltmak için, atmosferdeki sera gazı konsantrasyonlarının düşürülmesi gerekmektedir. Doğrudan CO_2 yakalama, hava yakalama, sistematik dağılık emisyonları yönetme yeteneği CO_2 nin emisyonunun düşürülmesi için birkaç yöntemden biridir. Havadaki CO_2 'yi yakalamak için en yaygın proseslerden biri sulu çözüm üreten sodyum hidroksit ve sodyum karbonatın alkali ortamda emdirilmesi yani sodyum hidroksit CO_2 absorbe bir kabarcıklanma (sucrubbing) tekniğidir [Mahmoudkhani, 2009]

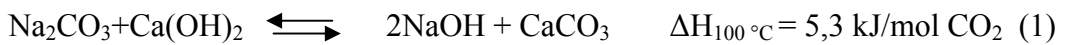
1990'lı yılların sonlarında CO_2 , NaOH çözeltisi içine kabarcıklanma (sucrubbing) ile absorbe edilmesi $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ve diğer absorbantları geride bırakmıştır. Bu işlem için, CO_2 ve sodyum hidroksit arasındaki temas sağlayan sistem, şimdiye kadar bir

tartışma noktası olmuştur. Büyük konvektif kuleler [Lackner, 1999] ve dolgulu kabarcıklanma (sucrubbing) kuleleri [Baciocchi ve ark, 2006; Zeman, 2007] en sık önerilen tasarımlar olmuştur. Baciocchi ve ark tarafından Sulzer Mellapak ile donatılmış bir kulede 2M NaOH çözeltisi kullanarak CO₂ absorbe edilmesi çalışılmış giriş konsantrasyon 500 ppm den 250 ppm e düşürülmüştür. Zeman (2007) bununla birlikte, hava giriş 1 M sodyum hidroksit çözeltisi ile 380 ppm konsantrasyonu % 50 yakalama oranı için yeterli yüzey alanı sağlayan dolgu malzemesi ile dolu bir ortam kullanmıştır [Zeman, 2007].

Storaloff ve ark [Storaloff, 2008] tarafından ince bir sprej şeklinde açık bir kule ile hava akımı için geniş bir yüzey sağlayarak emilimi artırmak için alternatif bir proses önerilmiştir. Yakalanan birim CO₂ başına NaOH sprej tabanlı maliyet ve enerji ihtiyacı maliyetleri ortaya konmuştur. Storaloff ve ark. sulu hava yakalama sürecinde önemli bir unsur olarak su kaybına dikkat çekmişlerdir. Hava sıcaklığı ve nem NaOH konsantrasyonu ayarlayan faktör olabileceğini öne sürdürmüşlerdir. Örneğin 15,8 °C ve % 65 bağıl nem, 7,2 M NaOH kullanılarak su kaybı önlenmiştir. Tüm bu süreçlerin sodyum karbonat üretmek için çözüm olarak döngüyü kapatmak sodyum hidroksit çözeltisi ve karbon dioksit gazı geri dönüştürülmesi gerekmektedir.

Geleneksel kimyasal kurtarma, Na₂CO₃, kireç çamuru ile reaksiyonu (1) sonucu NaOH ve CaCO₃ oluşmaktadır.

Araştırmacılar kireç, Na₂CO₃ ve NaOH dönüşümü, bilinen bir dizi katı-sıvı (1)-(3) reaksiyonları ile havadaki CO₂ NaOH ile yakalama ile bu reaksiyon [Baciocchi ve ark, 2006, Storaloff ve ark, 2008; Zeman, 2007] üzerine odaklanmışlardır



Amin solvent-bazlı kabarcıklanmada (scurubbing), baca gazı, çok çeşitli sektörlerde büyük ölçekli dağıtılmış CO₂ yakalama için iyi bilinen bir teknolojidir [George, 2002 Hoff, 2004].

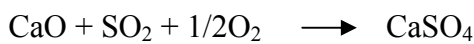
İyonik sıvılar gaz akışı içine solvent kaybı olmadan CO₂ yakalama kolaylaştırabilir kalıcı bir çözücü avantajlı yöntemdir [Anthony, 2002, Wappel,2010].

Bir gaz akışında CO₂ yakalamak için bazı ticari süreçler vardır. Orta CO₂ kısmi basınçları sahip olan prosesler için MEA (mono-etanolamin), yüksek CO₂ kısmi basınçları sahip olan prosesler için Selexol çözücü kullanılan Entegre Gazlaştırma Kombine Çevrim (IGCC) enerji santralleri, önerilmektedir.

CO₂ kontrol sonucunda yeni enerji üretim kavramların bir dizi yakıtı oksitlendirme [Habib, 2011] ön yanma dekarbonisasyon, yanma sonrası sürecinin yanı sıra kimyasal döngülü yanma geliştirilmiştir [Niels, 2010, Rydén, 2006]. Bu teknolojiler arasında, post-yanma işlemi geleneksel pulverize kömür santralleri için CO₂ yakalama için daha uygundur. [Romeo, 2008, Thiruvengkatachari, 2009]

Yanma sonrası adsorpsiyon için dört yöntem yaygın olarak kullanılmaktadır. Buhar geliştirilmiş olan çözücü ile tutma, katı sorbent, membran ayırma ve kriyojenik ayırmalıdır.

SO₂, ağırlıklı olarak santraller veya kazanlardan yayılan en önemli hava kirleticileridir. Bir çok desülfürizasyon süreçleri SO₂ emisyonu azaltmak için istihdam edilmiştir. Kireçtaşı, genellikle bu yöntem absorbent olarak kullanılır. [Millier, 1986]. Absorbent parçacıklar kömür yanma sırasında fırın içine enjekte edilir. Kireçtaşı, CaCO₃, en CaO'e parçalanır ve yüksek sıcaklıkta SO₂ ile reaksiyona girerek CaSO₄ oluşmaktadır.



Yüksek sıcaklıklarda SO_2 kireçtaşı reaksiyon kinetiği, birçok araştırmacılar tarafından incelenmiştir [Borgwardt 1970, Shih, 2004].

Kireç taşları farklı kaynaklardan farklı kompozisyonları ve yapısal özellikleri ile yüksek sıcaklıklarda SO_2 karşı farklı reaktivite gösterir [Borgwardt, 1970-1972, Bjerle, 1991, Dastidar, 1996].

CaCO_3 temel parçacık boyutu küçük çökeltilerden oluşur ve bu nedenle yüksek spesifik yüzey alanına sahiptirler. Agnihotri ve arkadaşları [Agnihotri, 1999], ince CaCO_3 kristalleri toplamak CaCO_3 'dan elde edilen yüzey alanı yükseltmek için katkı maddeleri ilave ederek CaCO_3 yüzey alanını artırmışlardır. Eklenen katkı miktarları düşük olduğu için pH değişimi not edilmemiştir.

Son zamanlarda, Yang ve Shih [Yang, 2009, 2010] daha önceki araştırmacılar gibi yüksek yüzey alanına sahip CaCO_3 elde etmeye çalışmışlardır [Agnihotri, 1999, Wei, 1997]. Çeşitli konsantrasyonlarda (% 0,1-10 ağırlıkça) $\text{Ca}(\text{OH})_2$ süspansiyonları deiyonize su ile hazırlanmıştır. CO_2 gazı (safılığı $\geq 95\%$), 27- 45 °C aralığında bir tüple beslenerek, CO_2 gazı debisi, 0,5-3,5 L/dakika arasında çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Sodyum poliakrilat (PAAS) [Yang, 2009] ve sodyum fosfat [Yang, 2010] katkı maddesi olarak kullanılmıştır. Katkılı ve katkısız üç durumda CaCO_3 yüzey alanını ve pH değişimi incelenmiştir. Sonuç olarak başlangıç $\text{Ca}(\text{OH})_2$ konsantrasyonu arttıkça CaCO_3 yüzey alanında ciddi bir artış olduğunu ortaya koymuşlardır.

Yüksek yüzey alanına sahip CaCO_3 SO_2 tutma absorpsiyon maliyeti açısından çok önemlidir. Jung ve arkadaşları [Yang, 2010] benzer çalışmada $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sulu süspansiyonlarında CO_2 emilmesi ile SO_2 giderimi ve yüksek yüzey alanına sahip CaCO_3 üretilmesi için çalışmalar yapmışlardır. 27-45 °C de ve 1 bar da yapılan çalışmalarda herhangi bir katkı maddesi olmadan, % 2,4 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ konsantrasyonunda 19,6 m^2/g en yüksek yüzey alanına sahip CaCO_3 elde etmişlerdir. CO_2 akış hızı 1,0-3,5 l/dakika aralığında yapılan çalışmalarda oluşan CaCO_3 'ın yüzey alanını etkisinin az olduğu görülmüştür. Yine aynı araştırmacılar $\text{Ca}(\text{OH})_2$

süspansiyonuna katkı maddesi ilave ile (Dispex A40, Dispex N40, sodyumbis (2-etilheksil, sulfosüksinat, Disponer 926, amonyum stearat, stearik asit ve sodyum) ilave ederek çalışmalar yapılmıştır. Çalışmalar sonucunda yüzey alanın büyümesinde A40 ve N40 Dispex daha etkili olduğu tespit edilmişlerdir. Ağırlıkça % 2,4 Ca(OH)_2 Dispex A40 süspansiyonda kütlece % 0,25 ekleyerek yüzey alanı $57 \text{ m}^2/\text{g}$ ye sahip CaCO_3 elde edilmiştir [Yang, 2010].

Son zamanlarda, Wei ve arkadaşları, Agnihotri ve arkadaşları [Agnihotri, 1999] Bir sucrabbing kolonunda Ca(OH)_2 süspansiyonları ve CO_2 arasındaki reaksiyon sonucu hazırlanan yüksek reaktivite CaCO_3 oluşumunu incelemiştir. Çöktürülmüş CaCO_3 yüzey alanları ve gözenek hacimleri artırmak için uygun bir yüzey aktif maddesi ilavesiyle çok yüksek yüzey alanlarına ($61 \text{ m}^2/\text{g}$) sahip CaCO_3 'ler elde edilebileceğini bulmuşlardır.

Katkı olarak sodyum poliakrilat (PAAS) kullanılmıştır. Üretilen CaCO_3 yüzey alanı eklenmiş olan katkı miktarı ve pH etkileri araştırılmıştır. CaCO_3 ün SO_2 karşı reaktivliğini ölçmek için, yüksek sıcakta sülfatlaşmaya maruz bırakılmıştır. Yang ve arkadaşları tarafından [Yang, 2009] yüksek yüzey alanına sahip CaCO_3 elde etmek için katkı maddesi olarak % 0,2 (m/m), sodyum poliakrilat ve 2,4 (m/m) %, Ca(OH)_2 süspansiyonunda CO_2 absorpsiyonu incelenmiştir. pH 11,4-11,1 aralığında çalışılmış ve CaCO_3 yüzey alanı ($87,7 \pm 1,3 \text{ m}^2/\text{g}$) elde edilmiştir. CaCO_3 SO_2 'ye karşı son derece reaktiftir ve havada 1 dakika sürede 4000 ppm SO_2 , 950°C sülfatlanarak 0,95 lik bir dönüşüm elde edilmiştir. Kalsinasyona tabi tutulan CaCO_3 ta ise reaktivite azaldığı tespit edilmiştir.

Katı sorbentler CO_2 kimyasal adsorpsiyon gibi sıvı sorbent dezavantaj önlemek için yenilikçi bir kavram olarak incelenmiştir.

Bir absorbant şunları bulundurmalıdır: (1) yüksek seçicilik ve yüksek karbon dioksit adsorpsiyon kapasitesi, (2) yeterli adsorpsiyon/desorpsiyon kinetiğine sahip olmalıdır. (3) istikrarlı adsorpsiyon döngü kapasitesi. (4) mekanik dayanıklılığının

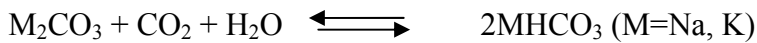
yanısıra yüksek basınç ve uzun döngüye maruz kaldıktan sonra makul bir performans sağlamalıdır. (5) saf CO₂ in yenilenmesi için düşük enerji sarfıyatı [Hutson, 2004]

Amin tabanlı katı sorbent için bir çok araştırmacı, çeşitli sistemler araştırmışlardır. Amin sorbentler aktif silika jeller gibi destekler karbon ve SBA-15 [Harlick 2007, Yan,2011]. Aminler, fiziksel ya da kimyasal olarak CO₂ bağlanmasında önemli ölçüde artırdığı görülmüştür [Liu, 2006].

Son zamanlarda, baca gazı CO₂ yakalama için kuru toprak alkalimetall bazlı sorbentlerde araştırılmıştır. CaO gibi toprak alkali metal, geri dönüşümlü, ön yanma ve yanma sonrası uygulamaları için uygun olan CaCO₃ formu CO₂ ile reaksiyona girebilen bir karbonat bileşiğidir [MacKenzie, 2007, Yavuz, 2009, Blamey, 2010, MacDowell, 2010].

MgO-sorbent esas olarak CaO-sorbent göre rejenerasyon için düşük enerji gereksinimi nedeniyle makul bir CO₂ adsorbent olarak incelenmiştir [Choi, 2009]. Ilımlı CO₂ adsorpsiyon kapasiteleri ve yüksek ısılarda büyük bir kapasite azalması nedeniyle, MgO sorbentler 150°C ile daha düşük sıcaklıklardada incelendi. MgO, içine MCM-41 dağıtılmış, [Fu, 2009], nanomalzemeler, [Bhagiyalakshmi, 2010], çiftkatmanlı hidroksitlerde (LDH) [Reddy, 2006, Yong, 2001] incelenmiştir.

Na₂CO₃ ve K₂CO₃ Alkali metal karbonat, CO₂ ve H₂O ile reaksiyona ve düşük sıcaklıklarda alkali metal hidrojen karbonat tuzna (NaHCO₃ veya KHCO₃) dönüştürebilir.



Bhagiyalakshmi ve arkadaşları [Bhagiyalakshmi, 2011] sülfürik asitle muamele edilen silika/triblok kopolimer/sakarov/Mg(NO₃)₂ kompozitlerden elde edilen gözenekli karbon (Mg-DMC) un CO₂ adsorpsiyonu için kullanmışlardır. CO₂'in absorpsiyonu için Mg-OMC kimyasal adsorpsiyon mekanizması saf MgO ile benzer çalışmalar literatürde mevcuttur [Stark, 1996]. Literatürde Saf MgO tipik CO₂

adsorpsiyon kapasitesi 0,13-0,64 mmol/ g olduğu bildirilmiştir [Philipp, 1992., Gregg, 1970]. Çizelge 2.7.da hazırlanan farklı Mg-OMC bileşiklerinin özellikleri verilmektedir.

Çizelge 2.7. Mg-OMC'in yapısal özellikleri [Stark, 1996].

Katalizör	SBET (m ² g ⁻¹)	Vp(cm ³ g ⁻¹)	D _p (nm)	EDAX Sonuçları % (m/m)		
				C	O	Mg
Mg-OMC-0,5	714,4	0,78	3,78	81,21	17,08	1,71
Mg-OMC-1	598,9	0,58	2,20	79,96	18,56	1,48
Mg-OMC-3	359,6	0,38	2,12	79,65	17,30	3,05
Mg-OMC-5	200	0,13	1,98	93,8	2,95	3,25

Çalışma sunucunda elde edilen CO₂ adsorpsiyonu Çizelge 2.8.de verilmiştir.

Çizelge 2.8. Mg-OMC adsorpsiyon, desorpsiyon sıcaklık ve konsantrasyon değişikliği

Katalizör	CO ₂ Adsorpsiyon Sıcaklığı °C	Desorpsiyon Sıcaklığı (N ₂) (°C)	Absorpsiyon Kapasitesi (mg/g)	CO ₂ Yüzey Konsantrasyonu (%)
Mg-OMC-0,3	25	200	89	99,99
	50	200	70	99,99
	75	200	40	99,99
Mg-OMC-1	25	200	92	99,99
	50	200	72	99,99
	75	200	50	99,99
	76	350	90	15,21
Mg-OMC-3	77	450	89	15,21
	78	200	81	15,21
	79	200	63	15,21
	75	200	11	15,21

Stark ve ark. yaptıkları çalışmanın sonunda elde edilen Mg-OMC-1 25 °C ile maksimum 92 mg/g CO₂ adsorpsiyon en yüksek adsorpsiyon değerine ulaştığını bildirmişlerdir.

Katı sorbentler karakterize için en önemli olan fiziksel özellik, BET (Brunauer-Emmett-Teller) yüzey alanı ve gözenek hacmidir. Büyük yüzey alanları ve daha büyük gözenek hacimleri uzun süredir önemli adsorbant özellikleri göstermektedir. Ancak bu kimyasal özelliklerinin bir sonucudur. Örneğin, Lityum zirkonat nispeten düşük bir BET yüzey alanı ($5 \text{ m}^2/\text{g}$) ve gözenek hacmi ($0,02 \text{ ml/g}$), ancak yakalama kapasitesi arasında en yüksek ($0,29 \text{ g CO}_2/\text{g}$) orana sahiptir [Kwon, 2004]. Tipik olarak, geleneksel katı sorbentler CO_2 emilimi kapasiteleri $\sim 0,1 \text{ g CO}_2/\text{g}$ sorbenttir. Çeşitli çalışmalarda $\sim 0,15 \text{ g CO}_2/\text{g}$ sorbent kapasitesine ulaşmak için çeşitli yakalama kapasiteleri geliştirilmiştir. Bu çalışmalar göstermiştir ki yüksek yüzey alanları, CO_2 ilgisi ve kovalent bağları ile alakalıdır [Gray, 2008., Hicks, 2008, Seo, 2007, Walton, 2008] Çizelge 2.9. farklı katı sorbentlerin Fiziksel özelliklerini göstermektedir.

Çizelge 2.9. Farklı sorbentlerin fiziksel özellikleri

Katı Absorbent	Dökme yoğunluğu (kg/m^3)	BET yüzey alanı (m^2/g)	Gözenek hacmi (ml/g)	Reference
Tersiyer amin (DBU)	-	369	1,1	[Li, 2006]
Aminli SBA-15	-	200-230	0,72	[Li, 2010]
Zeolit 13X	689	726	0,25	[Bello, 2005]
Zeolit/aktif karbon	500	620	0,19	[Bello, 2005]
Li_2ZrO_3	-	5	0,02	[Qi, 2011]
Aktif Karbon	860	1300	0,6-0,8	[Drage, 2009, Luo, 2009]
Hydrotalsit (HTlc)	440	271	0,55	[Zhao, 2010]
Mg-Al- CO_3 HTlc	-	184	0,31	[Li, 2011]
Serpentin	2500	330	0,23	[Pearce, 2011]
Metal—organikler (MOFs)	-	345-2833	-	[Gibbins, 2009]

Tipik olarak çeşitli katı sorbentlerin CO_2 yakalama kapasiteleri Çizelge 2.10'da göstermektedir [Lei, 2011]

Çizelge 2.10. Bazı katı sorbentlerin CO₂ absorpsiyon kapasitesi

Katı Absorbent	g CO ₂ /g absorbent	Gaz Kompozisyonu	Ref.
Aminli SBA-15	0,07-0,019	10% CO ₂ , 88% He with ~2% H ₂ O	[Li, 2010]
SBA-HA	0,09	15% CO ₂ , 85% N ₂ with 20 mL/min rate of H ₂ O	[Li, 2006]
Tertsiyer amin	0,13	10% CO ₂ , 88%, He with ~2% H ₂ O	[Meng, 2007]
K-Li ₂ ZrO ₃ / Li ₂ ZrO ₃	0,22-0,29	10% CO ₂ , 90% N ₂	[Qi, 2011]
MCM-41	0,09	15% CO ₂ , 85% N ₂ , 4% O ₂	[Vincent, 2009]
K- HHc	0,44	15% CO ₂ , 75% N ₂ with 10%. H ₂ O	[Habib, 2010]
Hydrotalsit (HTlc)	0,04	11% CO ₂ , 89% N ₂	[Zhao, 2010]
Mg-Al-CO ₃ HTlc	0,02	20% CO ₂ , 80% N ₂	[Li, 2010]
Zeolit 13X	0,22	15% CO ₂ , 85% N ₂	[Bello, 2005]
Zeolit /aktif karbon	0,22	15% CO ₂ , 85% N ₂	[Bello, 2005]
Aktif Karbon	0,18	17% CO ₂ , 79% N ₂ , 4% O ₂	[Drage, 2009]
Silisli alumina	0,03	100%. CO ₂	[Yan, 2011]
Metal—organikler (MOFs)	1,47-0,5	-	[Zheng, 2010 Gibbins, 2009]

Bir çalışmada, Xiao ve arkadaşları “Integrated Gasification and Combined Cycle (IGCC)” sisteminde iki adsorbanlar zeolit13X ve hydrotalcite (HTC) kullanarak uygun CO₂ absorpsiyon parametreleri çalışmıştır. Saflığı % 95 karbon dioksitte % 90 kurtarma verimi elde edilmişlerdir [Xiao, 2008]. Zeolit13X, orta sıcaklıklarda karbon dioksit önemli adsorplayıcı kapasitesine sahip bir adsorban olarak tespit edilmiştir [Siriwardane, 2005].

Büyük enerji üretim tesisleri CO₂ yakalama için en umut verici seçeneklerden biri CO₂ emilimi olan döngülü bir sistemdir. Bu yöntem umut verici carbonator ile CO₂ yakalama verimliliği nedeniyle hızlı bir önem kazanmıştır. Günümüzde büyük ölçekli CO₂ yakalama amaçlı araştırmalar yapılmaktadır. Lara ve ark. [Lara, 2009] yüksek sıcaklık Mg-tabanlı, Li-tabanlı ve Ca-tabanlı katkılar ile SO₂ nin absorpsiyonu incelenmiştir.

Kireçtaşı, sulu kalker ve lityum ortosilikat: Üç farklı sorbentler karbonasyon ve yakalama döngüsü bir elektrik santrali ile simüle edilerek çalışılmıştır. Kireçtaşı, CO₂ yakalama [Rodriguez, 2007, Romeo, 2008, Gupta, 2002, Abanades, 2005] için en yaygın olarak kullanılan katı sorbentlerdir ve bu çalışmada sonuçları karşılaştırmak için temel kabul edilmiştir. Kireçtaşı, sulu kalker ve lityum ortosilikat ile yapılan çalışmada en düşük maliyet ve en yüksek verim kireç taşı aktivitesinde olmuştur. Çalışmada CO₂ absorpsiyonu için uygun optimizasyon için 11,92 €/ tCO₂ maliyet hesaplanmıştır.

Araştırmacılar, aktif karbon, MgO, ZrO₂, SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, CaO ve zeolitlerde dahil olmak üzere çeşitli desteklerle desteklenen K-tabanlı sorbentler, geliştirmek için çalışmışlardır. CO₂ yakalama K-tabanlı sorbentler Performans özeti Çizelge 2.11.da bildirilmektedir [Lee, 2006., Yi, 2007].

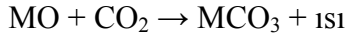
Çizelge 2.11. K-tabanlı sorbentler absorbent özellikleri

Malzeme	Sıc. (°C)	CO ₂ Basınç (bar) ^e	Kapasite (mmol CO ₂ /g sorbent)	Metot ^f	Sıcaklık °C	REF
K ₂ CO ₃ /AC ^a	60	0,01	1,95	TCD ^g	150	[Lee, 2006]
K ₂ CO ₃ /SiO ₂	60	0,01	0,23	TCD ^g	-	[Lee, 2006]
K ₂ CO ₃ /USY	60	0,01	0,43	TCD ^g	-	[Lee, 2006]
K ₂ CO ₃ /CsNaX	60	0,01	1,35	TCD ^g	-	[Lee, 2006]
K ₂ CO ₃ /Al ₂ O ₃	60	0,01	1,93	TCD ^g	350	[Lee, 2006]
K ₂ CO ₃ /CaO	60	0,01	1,11	TCD ^g	-	[Lee, 2006]
K ₂ CO ₃ /MgO	60	0,01	2,7	TCD ^g	400	[Lee, 2006]
K ₂ CO ₃ /TiO ₂	60	0,01	1,89	TCD ^g	150	[Lee, 2006]
K ₂ CO ₃ /Al ₂ O ₃	60	0,01	1,96	TCD ^g	>300	[Lee, 2011]
Re-KAl(I) ₃ O ^b	60	0,01	1,86	TCD ^g	<200	[Lee, 2011]
K ₂ CO ₃ /TiO ₂	60	0,01	2,05	TCD ^g	200	[Lee, 2010]
K ₂ CO ₃ /MgO	60	0,01	2,98	TCD ^g	350-400	[Lee, 2006]
K ₂ CO ₃ /ZrO ₂	50	0,01	2,08	TCD ^g	130-200	[Lee, 2009]
K ₂ CO ₃	60	0,01	0,05	Gaz An. ^h	-	[Zhang, 2011]
K-Fe sorbent ^c	60	0,01	1,12	Gaz An. ^h	150	[Zhang, 2011]
K ₂ CO ₃ /Al ₂ O ₃	60	0,13	-	TGA ^h	350	[Zhao, 2010]
sorbKX35 ^d	60	0,1	2,53	Gaz An. ^h	300	[Seo, 2010-2007]
sorbKX35 ^d	70	0,144	2,05	TGA ^h	150-230	[Yi, 2007]

^a Aktif Karbon^b Modifiye K₂CO₃/Al₂O₃ absorbent^c K-Fe sorbent (K₂CO₃, % 33,33 (m/m), FeOOH, % 66,67 (m/m))^d Ticari sorbent (ağırlıkça % 35 K₂CO₃, % 65 Destek,^e Toplam basınç, 1 bar;^f TCD, termal iletkenlik dedektörü, TGA, termal gravimetrik analiz^g Sabit Yatak.^h Akışkan Yatak.

CO₂ adsorpsiyonu için fiziksel ve kimyasal olarak bir çok farklı türde katı sorbentler, (aminler, zeolit, potasyum karbonat, lityum zirkonat, sodium karbonat ve mineraller) kullanılmıştır [Kwon, 2004].

Karbon dioksit, metal oksitler ile reaksiyona girdiğinde (MO ile gösterilmiştir, M; kalsiyum, magnezyum veya demir gibi iki değerlikli metal) uygun karbonatlar oluşur ve aşağıdaki kimyasal reaksiyonda ısı açığa çıkar:



Kalsiyum ile magnezyumun oksit ve hidroksitleri, ideal kaynak materyalleri olabilirler. Ancak onların reaktivitelerinden dolayı doğada oldukça nadir bulunurlar. Bundan dolayı uygun metal oksit içerikli mineraller, silikat kayalar veya alkalın endüstriyel atıkları olabilir.

Yerkabuğunda magnezyum ve kalsiyum silikatlarının zenginliğı benzer olsa da magnezyum silikat içeren kayalar bazalt gibi kalsiyum silikatlı kayalardan daha yüksek MgO konsantrasyonu (ağırlıkça % 50'ye kadar, teorik olarak 0,55 kg CO₂/kg kayac CO₂ depolama kapasitesine karşılık gelir) gösterir [Goff ve Lackner, 1998].

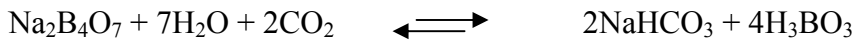
Mineral karbonasyona en basit yaklaşım, uygun sıcaklık ve basınç seviyelerinde karbon dioksit gazının metal oksit içerikli malzemeler ile reaksiyonu şeklinde olabilirdi [Newall ve ark., 2000] ve sadece kalsiyum ve magnezyum gibi arıtılmış, nadir malzemeler için elverişli basınç ortamlarında uygulanabilir [Butt ve Lackner, 1997; Bearat ve ark, 2002; Zevenhoven ve Kavaliauskaite, 2004]. Sonuç olarak arıtılmış malzemeler olmadan mineral karbonasyon, direkt olarak baca gazından çıkan karbon dioksiti tutmaz, ancak gazlaştırma üniteli kombine çevrim santrallerinden karbon dioksitçe zengin gazların sıkıştırılması durumunda mümkün olabilir. Karbon dioksitin direkt olarak arıtılmamış katı materyal partikülleri üzerinde tecrit edilmesi şu an mümkün görünmediğinden, katıdan metalin uzaklaştırılması gerekir. Bu da katı materyalin su içerisinde çözünmeye bırakılması ve kalsiyum ve magnezyum iyonları gibi metal iyonlarını bırakması ile gerçekleşebilir. Bu iyonlar karbonik asit ile temas geçer. Karbonat ve yan ürünlerin çökmesi ile gerekli koşullar sağlanabilir. Bu tek aşamalı veya çift aşamalı işlemin işletme parametreleri için uygun seçenek belirlenir. Özellikle sıcaklık, muhtemel katkı maddelerinin konsantrasyonu ve karbon dioksit basıncı (çözeltide karbonik asit konsantrasyonunu denetler). İri karbonat partiküllerinin süspansiyonunun hazırlanması sonunda, yan ürünler ile reaksiyona uğramamış katı malzemeler kalır. Bunlar filtrasyonla ayrıştırılmalı, atık metal iyonları ve katkı maddelerinin nicel olarak geri kazanıldığı çözültiden kurutulmalıdır.

Bu yaş(ıslak) işlem biçimi şu an araştırma fazındadır ve mali açıdan uygun olması, karbon depolaması için uygulanabilir bir seçenek olarak görülmesine karşı olabilecek üç engelin üstesinden gelinmelidir; (i) metal oksit içeren materyalin çözünme hızı ile sınırlı olabilecek tüm işlem hızı, (ii) metal oksit çözünmesi ve karbonat çökelişi arasındaki girişimin sona ermesi, (iii) eğer katkı maddeleri kullanılmış ise, gerekli tüm kimyasal türlerin toplam geri kazanımıdır.

2.4. NaHCO₃ Üretimiyle İlgili Literatür Araştırması

Konu ile ilgili yapılan çalışmalar incelenmiş ve çoğu patent olmak üzere sodyum tuzu eldesi ve bor bileşikleri eldesi yöntemlerine rastlanmıştır. Fakat bor ve sodyum tuzunun bir arada olduğu bir ürüne rastlanmamıştır. Saf bor bileşiği ve saf sodyum tuzu üretimine ait yapılan çalışmalar aşağıda verilmiştir.

Yücel ve arkadaşları [Yücel, 1973] “Karbonasyon ile Sodyum Tetraborat’dan, Borik Asit ve Sodyum Bikarbonat Üretimi,” adında yaptıkları çalışmada farklı oranlarda Na₂B₄O₇, H₃BO₃, CO₂ ve H₂O kullanılarak NaHCO₃ ve H₃BO₃ elde edilmiştir. Çalışma parametreleri ve sonuçları aşağıda verilmiştir.



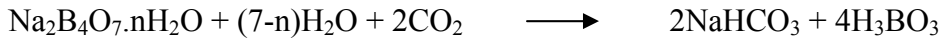
Reaksiyonu gereğince 68 gram Na₂B₄O₇, 380 gram H₂O ile ve 67,5 g Na₂B₄O₇, 32,4 g H₃BO₃ ve 400 gram H₂O ile bir çözeltiler hazırlayarak borik asit ve NaHCO₃ elde edilmeye çalışılmıştır.

Basınçlı reaktör içerisinde, çözelti 45 °C’ye ısıtılmış ve 40 atm. CO₂ basıncı uygulanmıştır. 600 rpm de karıştırılarak, basınç ve sıcaklık 1 saat boyunca sabit tutulmuştur. Daha sonra reaktör 43-40 °C’lerde çökelti bir miktar su ile yıkanarak alınmış ve kurutulmuştur. Elde edilen NaHCO₃ içeriği % 44,7-96 arasında değişmektedir.

Kristalin içeriği:

- Sodyum Bikarbonat: % 44,7-96
- Borik Asit : % 4-45,3
- Kristalin ağırlığı: 12,7-40,8 g

Nelson ve arkadaşları[Nelson, 1962] tarafından alınan patentte ise farklı oranlarda $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, H_3BO_3 , CO_2 ve H_2O kullanılarak NaHCO_3 ve H_3BO_3 elde edilmiştir.



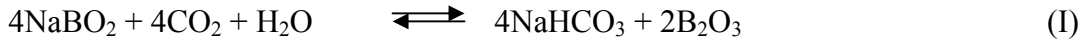
Borik asit, döngüsel bir proses olan boraks pentahidratın borik asit ana sıvısına katılması ile üretilmiştir. Sıcaklık olarak 32 °C önceden seçilmiş ve borik asit ana sıvısı bu sıcaklığa ısıtılmıştır. Patenteki ilgili formül kullanarak 3,74 lbs Na_2O , 11,8 lbs B_2O_3 ve 82,2 lbs H_2O içeren borik asit ana sıvısı yapılmıştır. Bu çözelti 32 °C ısıtılmış ve 48 lbs / sq. inch (mutlak) basınçlı karbon dioksit uygulanmıştır. 4.18 lbs boraks pentahidrat ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) çözeltiye eklenmiştir. Çözeltinin sıcaklığı daha sonra 45,7 °C çıkarılmıştır. Bu sıcaklık yukarıda anılan formüle göre döngüsel proses içinde suyun buharlaşmasının gerekli olmadığı duruma göre elde edilmiştir. 615 lbs./sq. inch (mutlak) basınçlı CO_2 uygulanmıştır. Bu noktada sodyum bikarbonat çözeltide kristallenmiş ve filtrasyon ile alınmıştır. Kristaller 0,25 lbs su ile yıkanmış ve daha sonra süzüntüye eklenmiştir. Süzüntü daha sonra 32 °C ye soğutulmuş ve CO_2 basıncı 48 lbs / sq. inch (mutlak) değerine düşürülmüştür. Bu noktada, borik asit çözelti içerisinde kristallenmiş ve filtrasyon ile alınmıştır. Kristaller 0,26 lbs su ile yıkanmış ve süzüntüye eklenmiştir. 4,1 lbs. Borkas bu süzüntüye eklenmiş ve bu döngü tekrarlanmıştır. Bu işlem her döngüde ürün olarak 3,55 lbs borik asit / 100 lbs borik asit ana sıvısı elde edilmiştir.

Nelson ve arkadaşları tarafından yapılan başka bir çalışmada ise



Reaksiyonu gereği borik asit ana sıvısını oluşturan Na_2O , B_2O_3 ve H_2O , Patent içerisindeki Çizelge I deki formüle göre önceden seçilmiş sıcaklık olan $26\text{ }^\circ\text{C}$ 'a göre belirlenir. Çözelti 3,0 lbs Na_2O , 9,75 lbs B_2O_3 ve 85,2 lbs H_2O içermektedir. Bu çözelti $26\text{ }^\circ\text{C}$ ye ısıtılmıştır. 1,94 lbs boraks pentahidrat ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) eklenmiş ve çözeltiye 23 lbs/ sq. inch mutlak basınçlı CO_2 uygulanmıştır. Sıcaklık $35\text{ }^\circ\text{C}$ ye çıkartılmış ve CO_2 basıncı 215 lbs / inch² (mutlak) yapılmıştır. Sodyum bikarbonat çözeltide kristallenmiş ve 0,12 lbs su ile yıkanarak süzünüye eklenmiştir. Süzünü daha sonra $26\text{ }^\circ\text{C}$ ye soğutulmuş ve CO_2 basıncı 32 lbs /inch² (mutlak) değerine düşürülmüştür. Bu noktada, kristallenmiş olan borik asit çözeltiden alınmış ve 0,12 lbs su ile yıkanmıştır. Daha sonra süzünü eklenmiştir ve daha sonra süzünü geri döngüsel işleme sokulmuştur. Sonuç olarak her döngüde ürün olarak 1,65 lbs borik asit/100 lbs borik asit ana sıvısı elde edilmiştir.

Steven ve arkadaşları [Steven, 2003] tarafından alınan bir patetente ise farklı oranlarda NaBO_2 , H_3BO_3 , CO_2 ve H_2O kullanılarak Na_2CO_3 , NaHCO_3 ve B_2O_3 elde edilmiştir. Çalışma parametreleri ve sonuçları aşağıda verilmiştir.



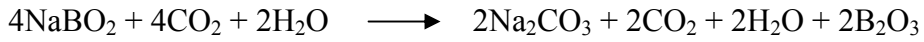
Eşitlikte belirtildiği gibi, sodyum borat, CO_2 ve H_2O ile reaksiyona sokularak NaHCO_3 ve B_2O_3 üretimi gerçekleştirilir. Bu su ısıtma ceketli, karıştırılmalı uygun bir reaktörün içerisinde gerçekleştirilir. Bu şekildeki uygun bir aparatın içerisinde sodyum bor ve su karıştırıcı ile karıştırılır. Sıcaklık oda sıcaklığı ile $200\text{ }^\circ\text{C}$ arasında olmaktadır. Tercihen $175\text{--}200\text{ }^\circ\text{C}$ arasındaki bir değer seçilir. Reaktöre 10–750 psi [0,68 – 51 atm] arasında bir CO_2 basıncı uygulanır. Bu CO_2 basıncı da tercihen 30–40 atm arasında seçilir. Uygun ve bilinen yöntemler ile üretilen bor oksit alınır.

Sodyum bikarbonatı, sodyum karbonata aşağıdaki reaksiyonla dönüştürmek mümkündür:



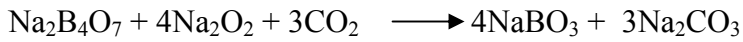
Reaksiyon 175–200 °C arasında gerçekleşmektedir.

Eşitlik (I) ile Eşitlik (II) aşağıdaki gibi birleştirilebilir:



Sodyum oksit yerine sodyum karbonatın ürün olduğu durumda daha az enerji harcanmış olur.

Harold ve Otto yaptıkları benzer çalışmada [Harold, 1924, Otto, 1907] farklı oranlarda $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, Na_2O_2 , CO_2 ve H_2O kullanılarak Na_2CO_3 ve NaBO_3 elde edilmiştir. Çalışma sonucunda;



630 birim boraks ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), 4000 birim su ile karıştırılmış. Ardından sıcaklığın yükselmesini önlemek için, yeterli bir miktarda buz ile 780 birim sodyum peroksit eklenerek 950 birim toz haldeki sodyum bikarbonat dan da yavaş yavaş ekleme yapılmıştır. Tüm bu işlemler sırasında karıştırma önerilmektedir. Reaksiyon bittikten sonra çökelmiş olan perborat, sodyum–karbonat çözeltisinden alınmış ve klasik yöntemler ile kurutulmuştur.

Yine benzer çalışmada 156 birim sodyum peroksit, 4000 birim su ile karıştırılmış, ardından sıcaklığın yükselmesini önlemek için, yeterli bir miktarda buz ile 195 birim boraks ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) ve karbonik asit içeren gaz (kir içermeyen atık gaz olabilir) karışımdan geçirilmiştir. 50 cm³ süzüntü rengi solmuş örnek alınıncaya kadar bu işlem sürdürülmüştür. Tüm bu işlemler sırasında karıştırma önerilmektedir. Reaksiyon bittikten sonra çökelmiş olan perborat, sodyum–karbonat çözeltisinden alınır ve klasik yöntemler ile kurutulmuştur.

George ve arkadaşları [George,1959] yaptıkları çalışmada farklı oranlarda $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, Metanol ve H_2O kullanılarak trimetil borat, metanol ve bir miktar Na_2CO_3 elde edilmiştir. Çalışma parametreleri ve sonuçları aşağıda verilmiştir.



Deneyde 1880 ml metanol ve 41,5 gram boraks otoklava konulmuştur. Otoklav kapatılmış ve 550 psig basınç ile CO_2 gazı verilmiştir. Sıcaklık ise 195°C 'dir. Reaksiyon bu şekilde 2 saat 15 dakika boyunca gerçekleştirilmiştir. Bu zaman boyunca otoklav içerisine besleme yatağından, oranlama pompası vasıtası ile 38,1 g boraks ve 3140 ml metanol eklenmiştir. Yine aynı zamanda otoklavdaki basıncı 550 psig de tutabilmek için gereken CO_2 beslemesi yapılmıştır. Bu şekildeki işlemlerden sonra metanol, su ve trimetilborat patentte gösterilmiş olan 15 numaralı hattan damıtılarak yüksek basınç almacına alınmaktadır.

Yine aynı koşullarda ve aynı yöntem ile bir başka deneme ise reaksiyon süresi 2 saat tutularak yapılmıştır. Bu deneyde metanol ve boraks karışımı yerine otoklava içerisine besleme yatağından sadece methanol eklenilmiştir. Bu proses ile birlikte koşullara bağlı olarak bir miktar NaHCO_3 oluşmaktadır. Bu oluşumun aşağıdaki gibi cereyan ettiği düşünülmektedir.



Başka bir deneyde ise 800 ml metanol ve 21 gram boraks reaksiyon şişesine konulmuştur. Karışım atmosfer basıncında, 65°C 'ye ısıtılmıştır. Reaksiyon bu şekilde 7 saat boyunca gerçekleştirilmiştir. Bu zaman boyunca cam şişe içerisine 113 numaralı hattan CO_2 uygulanmıştır. 2060 ml metanol besleme kabından azot basıncı yardımı ile 114 numaralı hattan eklenmiştir. Yoğunlaştırıcı, soğutma suyu ile 15°C 'ye soğutulmuş ve ürün 107 numaralı almaç içerisine toplanmıştır. Kuru buz-aseton ile çalışan soğutma tuzağı ise, gaz fazından maksimum ürün alabilmek için tasarlanmıştır (-70°C)



Yine aynı sistem ile farklı deneyler daha yapılmıştır. Bunların ilkinde reaksiyon 8 saat sürdürülmüş ve daha fazla damıtılmış su alınmıştır. Yani elde edilen sonuçta CO₂ ile yapılan deneye göre, CO₂ siz yapılan deneyde trimetilborat üretimi oldukça zayıftır. Sonuçlar Patent içerisindeki Çizelge 2.12’de gösterilmiştir.

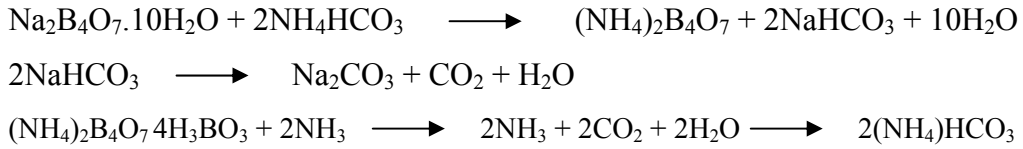
Çizelge 2.12. Deney sonuçları [George,1959]

	Besleme		Şarj		Ürün, ml.		Distilasyon analizi, Teorik yüzde		Atık analizi		
	Metanol, ml.	Boraks, g	Metanol, ml.	Boraks, g.	Saflaştırılmış	Atık	Su	TMB	Bor Boraks cins.	NaHCO ₃	Na ₂ CO ₂
1.	3,14	38,1	1,88	41,5	2,35	2,55 2	90	63	23,20	2,00	5,0
2.	3,14		1,88	41,5	2,7	2,15	87	83	2,4	1,05	1,05
					1 500			66			
3.	2,06		800	21	2 500	ND	ND	16	ND	ND	ND
					3 500			8			
							Toplam 88				
4.	4,85		800	21	4,872	683	122		0,2	3,48	3,76
					1,366			98			
5.	ND		600	20,8	2,460	ND			ND	ND	ND
					3,390						
								39			
								5			
								0			
							Toplam 44				
6.	8,77	285			7,356	940		75	63	ND	ND
7.	8,02	431			7,843	410		61	175		

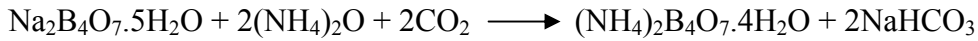
Paul ve arkadaşları [Paul, 1977] yaptıkları bu çalışmayı Amerika’da alınmış bir patent belgelendirilmiştir. Bu yöntem ince öğütülmüş sodyum bor mineralinin, sulu çözelti içerisinde karbonik anhidrit ve amonyak ile muamelesini içermektedir. Sodyum bikarbonat çökeltilirken, ana çözeltideki amonyum bor kristalleri yeniden çözülmüş,

amonyak ayrıştırılarak sisteme geri besleme yapılmaktadır. Prosesin ana eşitlikleri aşağıda belirtilmiştir.

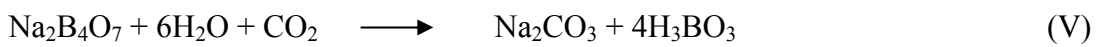
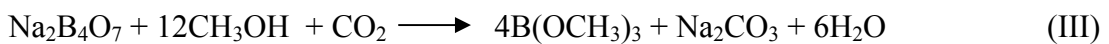
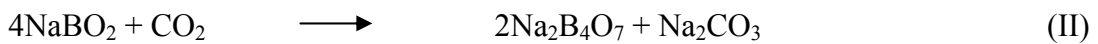
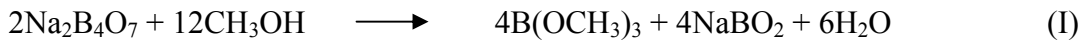
Çalışma parametreleri ve sonuçları aşağıda verilmiştir.



Sodyum bikarbonatın kristallendirilmesinden önce, Tinkalin tamamıyla çözünmesi sadece mineralin saf olmadığı durumda gereklidir. Tinkalin çözünmesi için gereken sıcaklık 100 °C'dir ve amonyağın tümü salınır. Amonyağın yeniden emilimi için çözelti soğutulur ki bu da boraks penta ve dekanın kristallenmesine sebep olur. Bu kristallerde sadece sodyum bikarbonatın varlığında gözükmemektedir. Eğer saf tinkal (penta) kullanılırsa toplam eşitlik aşağıdaki gibi olur ve ekstra buharlaştırma işlemine gerek kalmaz.



Saf boraksın tamamıyla çözülmüş olması gerekmez çünkü çözünme sodyum bikarbonat varlığında karbonasyon kulesinde de yapılmaktadır. Frank H. ve arkadaşları [Frank, 1954] tarafından yapılan çalışmada aşağıdaki reaksiyonlar incelenmiştir.



Bu proses de sodyum metaborat yan ürün olarak oluşturulmaktadır. Sodyum metaborat II eşitlikte CO₂ ile tepkimeye girerek, sodyum tetraborat ve sodyum

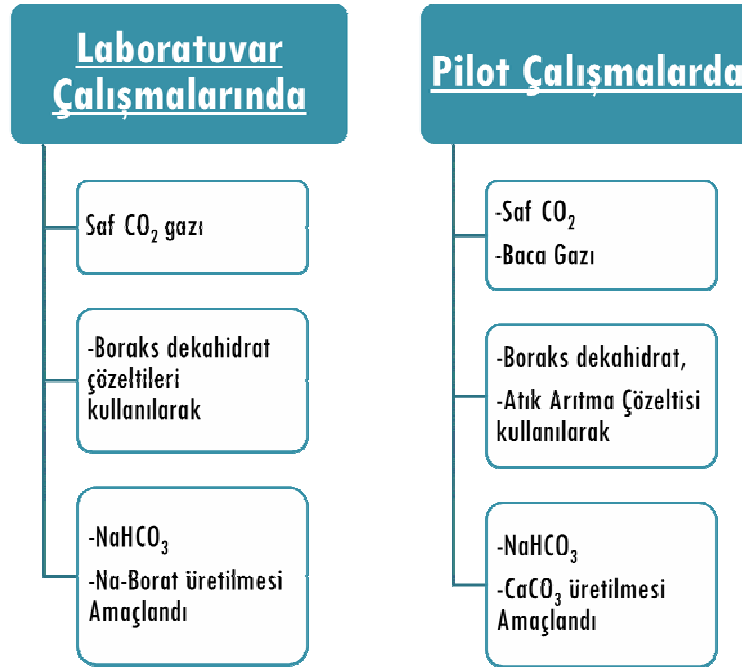
karbonat oluşturmaktadır. Eşitlik I ve II beraber düşünüldüğünde borakstan trimetilborata geçişteki toplam reaksiyon denklemi III. Eşitlikte gösterilmektedir. Daha sonra, eşitlik IV’de görüldüğü gibi trimetilborat hidrolize edilerek borik asit ve metanol üretilmiştir. Borik asitin hazırlanılmasında ise eşitlik V kullanılmıştır. Yani kısaca bu proses de boraks ve metanol karışımı hazırlanmış, damıtılarak trimetilborat elde edilmiştir. Aynı zamanda elde edilen NaBO_2 , CO_2 ile tepkimeye sokulmuş ve Na_2CO_3 ve $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ elde edilmiştir. Elde edilen $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ de ilk reaksiyon basamağına geri beslenmiştir. Tekrar borik asit ve metanol üretimi gerçekleştirilmiş ve metanol damıtılarak döngüsel olarak başa beslenmiş ve borik asit elde edilmiştir [Frank, 1954].

3. MATERYAL ve METOT

Bu çalışmada, dünyada çevresel sorunların başında gelen, sera gazı etkisi olan ve fabrika bacalarından atılan atık gazdaki CO₂ in borlu atık çözeltilerle tutulması Dünya’da artış gösteren sera gazı ve çevresel etkilerin azaltılması için sıfır emisyonlu baca çıkışları elde edilmesi amaçlanmıştır. Bu bağlamda borlu atık çözeltilerin ekonomiye kazandırılarak ekonomik ürünler elde edilmesi ve ülke ekonomisine katkı sağlanmış olacaktır.

Laboratuvar çalışmalarında saf CO₂ kullanılmış ve NaHCO₃ ve Na-Borat içerikli ürünler elde edilmiştir. Pilot çalışmada saf CO₂ ve baca gazı kullanılarak NaHCO₃ içeren borlu bileşikler üretilmeye çalışılmıştır. Endüstriyel çalışmada ise 100.000 m³/h olan baca gazı atık arıtma tesisi çözeltisi ile temas ettirip CO₂ absorplanarak CaCO₃ üretilmiştir.

Çalışmalar 2 kısımdan oluşmuştur (Şekil 3.1).



Şekil 3.1 Çalışma bölümleri

Laboratuvar çalışmalarında saf CO₂ kullanılmış ve NaHCO₃ ve Na-Borat içerikli ürünler elde edilmiştir. Deneysel çalışmalarda 4 farklı yöntem ile borlu karbonat üretimi çalışılmıştır (Şekil 3.2).

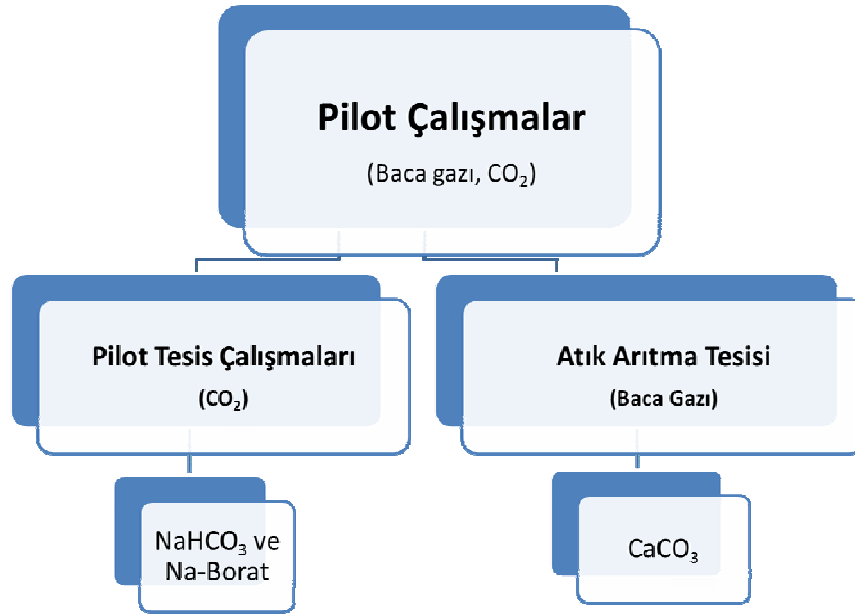


Şekil 3.2. Laboratuvar çalışma kısımları

Elde edilen ürünler yaş kimyasal analiz ve XRD ile karakterize edilmiştir.

Pilot çalışmalarda ise CO₂ ve Bandırma Bor işletme Müdürlüğü Buhar santrali baca gazı ve Bandırma Bor işletme Müdürlüğü atık arıtma tesisi çözültisi kullanılmıştır.

Pilot çalışmalar ise 2 ayrı bağımsız çalışma olarak yapılmıştır (Şekil 3.3).



Şekil 3.3. Pilot çalışma kısımları

Pilot çalışmada saf CO_2 kullanılarak Baca gazı ve saf CO_2 kullanılarak NaHCO_3 içeren borlu bileşikler üretilmeye çalışıldı. Endüstriyel çalışmada ise $100.000 \text{ m}^3/\text{h}$ olan baca gazı atık arıtma tesisi çözeltisi ile temas ettirip CO_2 absorplanarak CaCO_3 üretilmiştir.

Çalışmalar laboratuvarda 4 deney düzeneğinde ve pilot tesiste ise 2 proste gerçekleştirilmiştir. Labratuvar çalışmalarında CO_2 tutulması ve NaHCO_3 üretimi amaçlanmıştır. Pilot çalışmalarda ise Bandırma Bor İşletme Müdürlüğünde kurulan pilot tesis ve atık arıtma tesisleri kullanılarak baca gazından atmosfere atılan CO_2 'in tutularak ekonomik ürünlerin üretilmesi amaçlanmıştır.

3.1. Deneysel Çalışmalarında Kullanılan Cihaz ve Malzemeler, Metotlar

Cihaz ve Malzemeler

Sentetik çözelti; laboratuvar çalışmalarında kullanılan sentetik çözeltiler, Bandırma Bor İşletme Müdürlüğünden temin edilen ticari boraks dekahidrattan farklı katı/sıvı

oranında hazırlanmıştır. Boraks dekahidratın kimyasal bileşimi ve elek analizi Çizelge 3.1’de ve Çizelge 3.2’de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Boraks dekahidrat ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) kimyasal özellikleri

İçerik	Birim	Değer
B_2O_3	%	36,47 en az
Safiyet	%	99,90 en az
Na_2O	%	16,24 en az
SO_4	ppm	70 en çok
Cl	ppm	50 en çok
Fe	ppm	10 en çok

Çizelge 3.2. Boraks dekahidrat elek analizi

Boyut (mm)	Birim	Değer
+ 1.000	%	1,00 en çok
- 0,063	%	4,00 en çok

Çizelge 3.3. $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 'nin sudaki çözünürlüğü (g madde/100 g çözelti).

0°C	10°C	20°C	30°C	50°C	60°C	70°C	80°C	90°C	100°C
1,3	1,6	2,7	3,9	10,5	20,3	24,4	31,5	41	52,5

Saf CO_2 gazı: piyasadan temin edilmiştir, özellikleri Çizelge 3.4’de verilmiştir.

Çizelge 3.4. Saf karbon dioksitin özellikleri

Molekül Ağırlığı	28,01 g / mol
Yoğunluğu (Sıvı)	0,7949 kg/dm ³
Yoğunluğu (Gaz halinde 0 C'de , 1 atm)	1,25001 kg/m ³
Özgül Ağırlığı (Hava =1)	0,9676
Kaynama Noktası (1 atm)	-191,5 °C
Erime Noktası	-207 °C
Renksiz, kokusuz, boğucu , parlayıcı ve zehirli bir gazdır.	

Çalışmalarda elde edilen katılar ise *Shimadzu marka XRD* Cihazında karakterize edilmiştir. –3 ile 145 derece arasında ölçme sınırına, 500 derece/min süpürme ve 0,01-100 derece/min tarama hızına sahiptir.

Deneysel çalışmalarda kullanılan deney düzenekleri

1) *Otoklav Düzeneği*: Reaktör hacmi 1 litre olan 4400 psi basınca kadar ve 500 °C sıcaklığa kadar çıkabilen sıcaklık ve basınç kontrollü bir otoklavdır (Resim 3.1). Çalışmalarda reaktör içine konan çözelti istenilen sıcaklık ve basınca set edilerek çalışmalar yapılmaktadır.



Resim 3.1. Otoklav düzeneği

2) *Ceketli Reaktör*: Ceketli reaktörde (Resim.3.2) bir kriyostat yardımıyla ceket ısıtılarak sıcaklık sabit tutulmaktadır. İstenilen karıştırma hızı ve ceket sıcaklığı ayarlanarak yarı kesikli çalışmaya imkan vermektedir.



Resim 3.2. a) Ceketli reaktör düzeneği b) Ceketli reaktör düzeneği

3) *Gaz Absorpsiyon Kolonu Düzeneği*: Kolon boyu 1 metre, Kolon çapı 10 cm ve Rasching Halka boyutu 8 x 8 mm olan dolgu gaz absorpsiyon kolonu bilgisayar kontrollüdür (Resim.3.3).



Resim 3.3. Gaz absorpsiyon kolonu düzeneği

4) *Normal atmosfer ve otoklav ile birlikte kurulan deney düzeneği*: Bu çalışmalarda yukarıda bahsedilen ceketli reaktör ve otoklav kullanılmıştır. Normal atmosfer ve otoklav çalışmalarında öncelikle atmosfere açık ceketli bir reaktörde CO₂ gazı

beslenen bir sistemden oluşmaktadır. Ardından uygun pH a gelen çözelti otoklava alınmıştır.

Deneysel ve pilot çalışmalarda uygulanan metotlar

1. Metot: Otoklav cihazı kullanılarak yüksek basınç altında CO₂ gazının tutulmasıyla NaHCO₃ ve sborgit üretiminin -kesikli- yapılması (Resim 3.1),
2. Metot: Yüksek basınç altında yapılan çalışmaların normal atmosfer şartlarında yapılabilirliğinin araştırılması için ceketli cam reaktör cihazı kullanılarak CO₂ gazının tutulmasıyla NaHCO₃ ve sborgit üretiminin -kesikli- yapılması (Resim 3.2),
3. Metot: Normal atmosferde sürekli sistemde çalışabilen deney düzeneği olarak absorpsiyon kolonunda CO₂ gazının tutulmasıyla NaHCO₃ ve sborgit üretiminin -sürekli- yapılması (Resim 3.3),
4. Metot: Normal atmosfere açık ceketli cam reaktör ve yüksek basınç altında otoklav cihazları birlikte kullanılarak CO₂ gazının tutulmasıyla NaHCO₃ ve sborgit üretiminin -kesikli- yapılması.

Çalışmalarda iki pilot çalışma yapılmıştır.

5. Metot: Yüksek basınç altında otoklav cihazı kullanılarak CO₂ gazının tutulması ile NaHCO₃ ve sborgit üretimi,
6. Metot: Endüstriyel şartlarda baca gazından atmosfere atılan CO₂ gazının atık arıtma tesisinden denize deşarj edilecek atık çözeltisinden geçirilerek CO₂ gazının tutulması ile baca gazındaki CO₂ gazının emisyonun azaltılması.

3.2. Pilot Tesis Çalışmalarında Kullanılan Cihaz ve Meteryaller,

1. Pilot çalışma ve malzemeleri

Laboratuvar çalışmasında uyguladığımız 5. Metot'ta test çalışmaları yapılmıştır. Bu çalışmada otoklavdan çıkan ürün içindeki NaHCO_3 miktarı, ceketli ve gaz absorpsiyon kolonuna nazaran daha yüksek olmuştur. Bundan dolayı, bu çalışmaların pilot ölçekli bir tesiste de basınç altında yürütülmesine karar verilmiştir. Pilot çalışmalarda Bandırma Bor İşletmesinde bulunan ve üzerinde iyileştirmeler yapılan otoklav kullanılmıştır. Otoklavdan çıkan çözeltinin basınç altında süzülmesi için ayrıca basınçlı filtre imal edilmiştir.

Sentetik çözelti ve saf CO_2 gazı; laboratuvar çalışmalarında kullanılan sentetik çözeltiler ve CO_2 gazı ile aynı özelliklerde pilot çalışmada da kullanılmıştır (Çizelge 3.1, Çizelge 3.2).

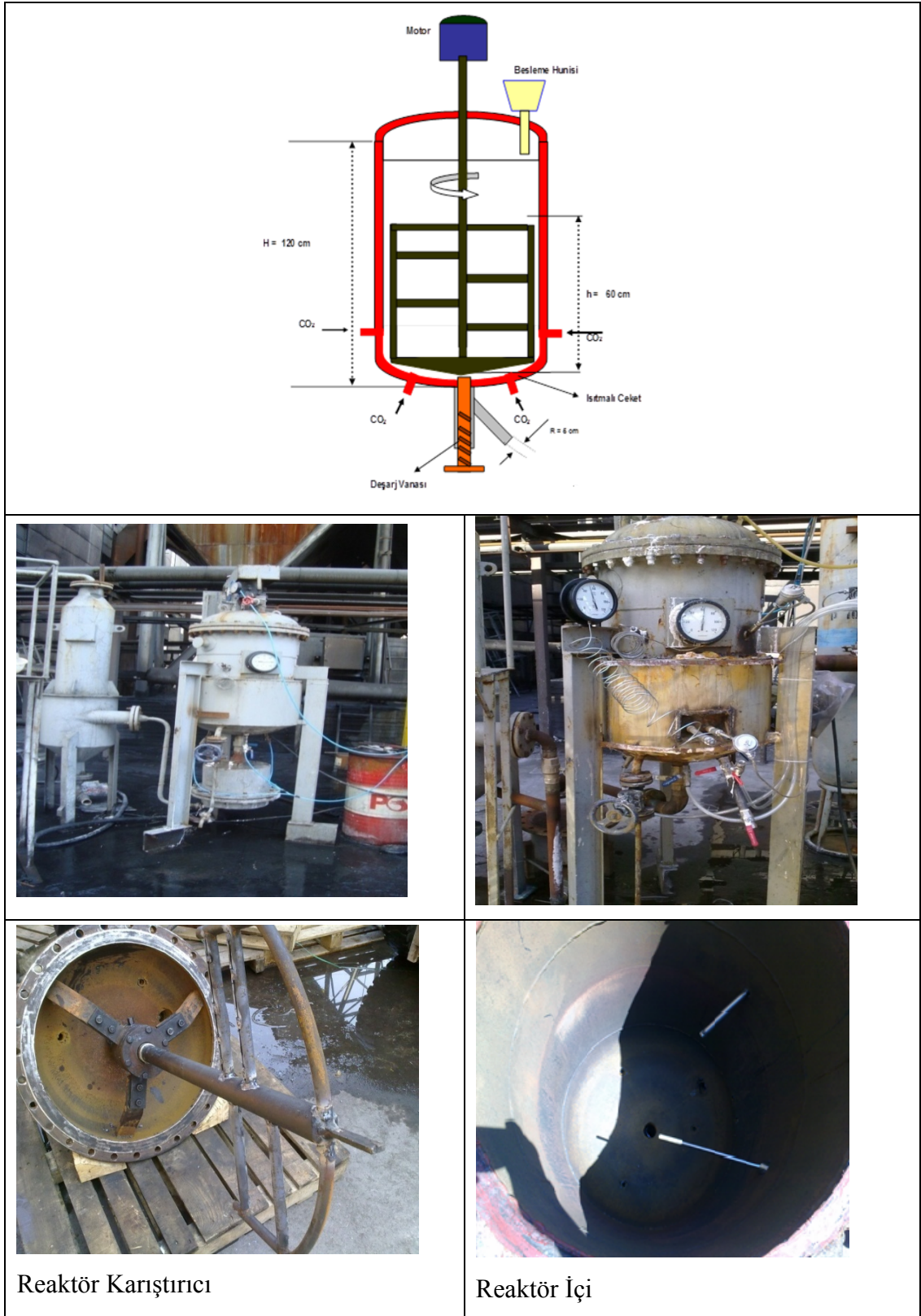
1. Pilot Çalışmaya Ait Ekipmanlar ve Teknik Özellikleri

- Basınçlı reaktör (Resim 3.6)
- Baca Gazı Boru Hatları ve
- Baca Gazı Toplama Tankı
- CO_2 Tüp Ünitesi (Resim 3.7)
- Terazî (Tüketilen CO_2 miktarının tayini için)
- Basınçlı Filtre (Resim 3.10)
- Buhar hattı (Resim 3.11)
- Sıcaklık ve basınç otomasyon kontrol sistemi

Basınçlı Reaktör Teknik Özellikleri

Tank Çapı	700 mm
Tank Yüksekliği	1000 mm
Motor Devri	940 d/dakika
Motor Gücü	3 kW
İşletme Basıncı	8 Bar

Basınçlı reaktör ceketten buhar ile ısıtma ve soğutma suyuna sahiptir. Basınç ve sıcaklık kontrolü otomasyon ile hassas bir şekilde ayarlanmaktadır. 8 bar basınca sahip karıştırırmalı 250 litre hacime sahiptir. Üstten numune besleme ağzı ve çeşitli noktalardan CO₂ gazı veya baca gazı girişi mevcuttur.



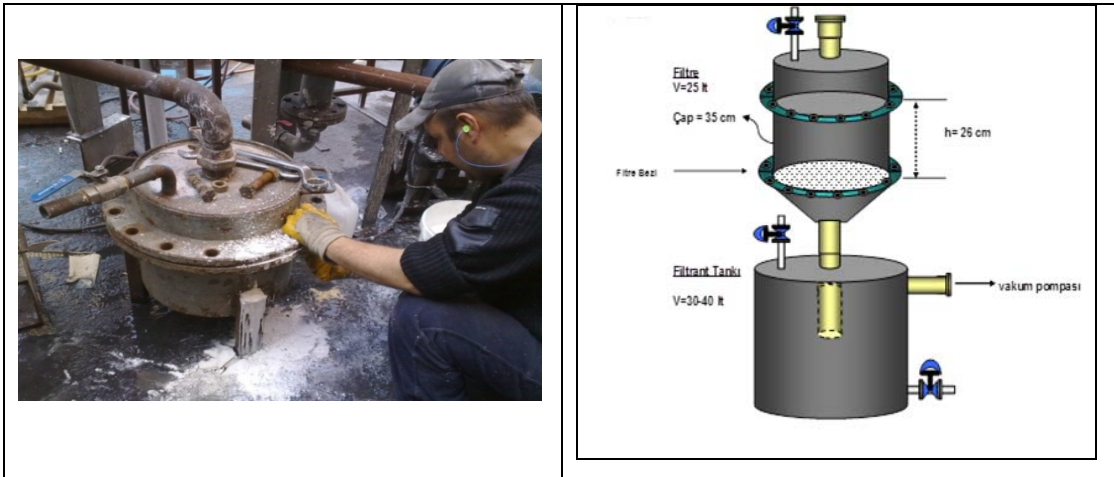
Resim 3.4. Pilot tesis ekipmanları (Basıncılı reaktör)



Resim 3.5. Pilot tesis ekipmanları (CO_2 tüp ünitesi ve terazi)

Basınçlı filtre

Elde edilen karışım içinde NaHCO_3 basınç altında oluşmaktadır. Basınç kaldırıldığı zaman NaHCO_3 ün bozulmaması için aynı basınç altında süzmeye ihtiyaç duyulmaktadır. Bu sebeple basınçlı bir filtre imal edilmiştir (Resim 3.10).



Resim 3.6. Pilot tesis ekipmanları (Basınçlı filter)

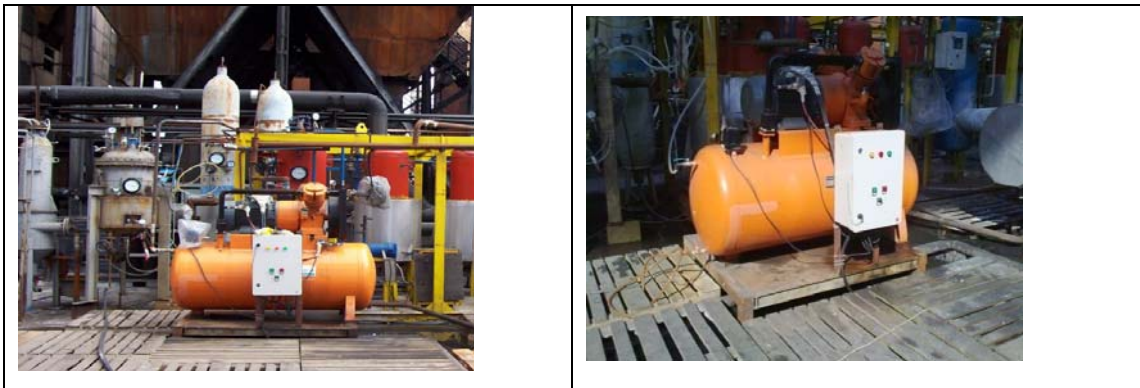


Resim 3.7. Pilot tesis ekipmanları (Buhar hattı, Soğutma hattı, Sıcaklık ve basınç otomasyon kontrol sistemi)

Kompresör teknik özellikleri

Depo Hacmi	800m ³
Motor Gücü	25 HP
Motor Devri	1500 d/dakika
İşletme Basıncı	12 Bar
Test Basıncı	25 Bar

Kompresör basınç altında süzmek için hava ihtiyacı için kullanılmaktadır (Resim 3.8).



Resim 3.8. Pilot tesis ekipmanları (Kompresör)

2. Pilot çalışma (endüstriyel) Malzemeleri

2. Pilot çalışmaları Bandırma Bor İşletme Müdürlüğünde bulunan Atık arıtma tesisi çıkışı atık çözeltileri ile Buhar Santralinden atmosfere atılan baca gazı (atık gaz) kullanılmıştır. Atık arıtmadan alınan çözeltiler bir havuzda toplanarak buhar santrali bacasından çekilen hat ile absorpsiyon kulesinde muamele edilmiştir. Çözelti özellikleri: Atık arıtmadan çıkan ve denize deşarj edilen çözeltinin analizi ise Çizelge 3.5.'de, baca gazı analizi Çizelge 3.6'da verilmiştir.

Çizelge 3.5. Atık arıtma borlu çözelti kimyasal analizi

B ₂ O ₃ g/l	Na ₂ O g/l	CaO mg/l	MgO g/l	SO ₄ ppm
1,79-2,26	0,9-2,39	550-1305	0-16	4300-5500

Baca gazı özellikleri: Buhar santrali bacasından atmosfere atılan baca gazı özellikleri Çizelge 3.6'da verilmiştir.

Çizelge 3.6. Kullanılan baca gazının özellikleri

	Birim	Ölçüm-1	Ölçüm-2	Ölçüm-3	Ölçüm-4
CO ₂ -IR	%	13,18	12,84	13,07	13,68
O ₂	%	6,88	7,30	6,24	6,33
CO	ppm	2	0	2	1
NO _x	mg/m ³	262	436	404	388
SO ₂	ppm	0	8	4	5
Baca Gazı sıcaklığı	°C	39,7	16,6	25,3	26,3
Ortam Hava Sıcaklığı	°C	26,3	19,9	26,2	26,2
Fazla Hava	%	48,7	53,3	42,2	43,1
NO	ppm	126	196	202	191
NO ₂	ppm	2,9	12,3	5,7	7,5
Mutlak Basınç	hPa	1014,0	1015,0	1014,7	1014,6



Resim 3.9. Atık arıtma tesisi

Enerji Santrali Bilgileri

Buhar kapasitesi	:130 t/h (ortalama üretim 80-90 t/h)
Buhar özellikleri	:62 bar-485°C (kızgın buh.)
Kömür tüketimi	: 167 kg/1 ton buhar
Baca gazı çıkışı	:1655 Nm ³ / t buhar
Elektrik üretimi	:26,19 kWh/ ton buhar
Kireç tüketimi	: 20 t/gün
Baca Yüksekliği	:52 m
Baca □	:2,6 m



Resim 3.10. Buhar santrali

Yıkama Kulesi Bilgileri

H=21,5 m	
Çap =5,6 m	
Dış Kaplama	:Karbon Çeliği,
İç Kaplama	:Granit

Sirkülasyon Havuzu

En	:5 m
Boy	:6 m
Yükseklik	:3,5 m
V	:100 m ³



Resim 3.11. Endüstriyel çalışma tesisi

Baca gazı ölçüm cihazı



Resim 3.12. Baca gazı ölçüm cihazı

Baca gazı emisyon analizleri için TESTO 350 XL portatif taşınabilir gaz analiz cihazı kullanılmıştır. Cihaz katı, sıvı, gaz yakıt kullanımı sonucunda açığa çıkan baca gazlarındaki O_2 , CO , SO_2 , NO , NO_x , sıcaklık, hız, basınç ve ısılık ölçümleri yapabilmektedir. Bunların yanı sıra cihaz; hava fazlalık katsayısı, yanma verimi ve yanma kayıplarını da hesaplayabilmektedir. Gaz analiz cihazında önceden yakıt cinsine göre seçim yapılarak fazla hava katsayısının kullanılması ve her yakıt için ortam şartlarına göre otomatik hesaplama sonuçlarını almakta mümkündür. Cihaz CO (0-10 000 ppm), NO (0-3,000 ppm), NO_2 (0-500 ppm) aralıklarında ölçüm yapmaktadır (Şekil 3.12).

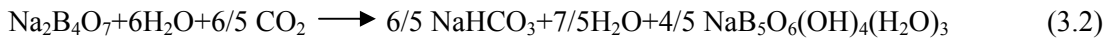
3.3. Metotlar

3.3.1. Laboratuvar çalışma metotları

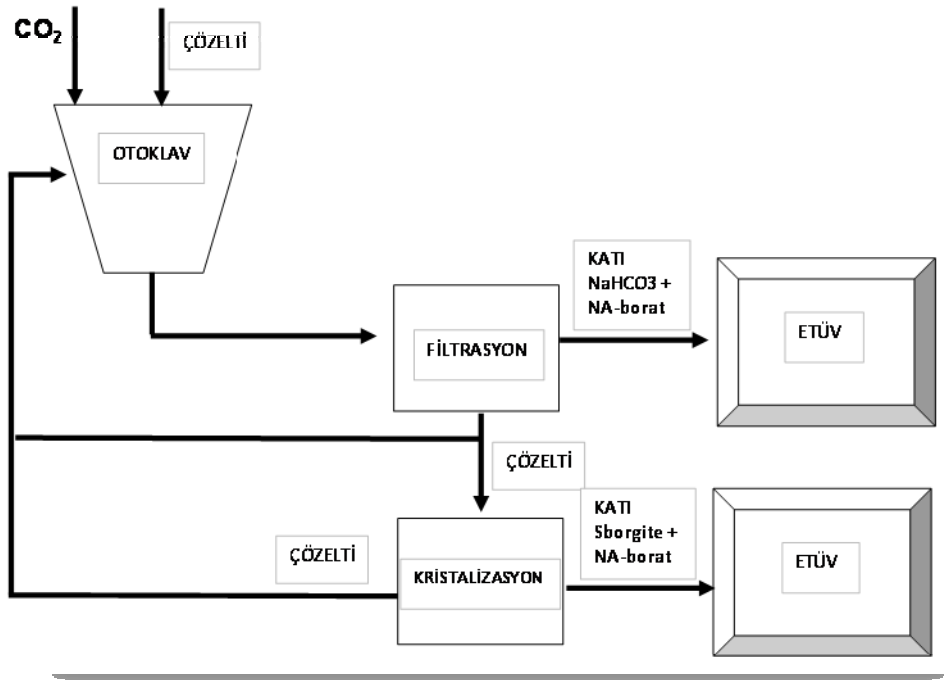
Deneysel çalışmalarda saf CO₂ gazının; sentetik olarak hazırlanan boraks dekahidrat çözeltilerinden geçirilerek, CO₂ gazının absorpsiyonu, sodyum karbonat/bikarbonat ve Na-Boratlı ürünlerinin elde edilmesi amaçlanmıştır. Çalışmalarda CO₂ absorpsiyonu sağlamak için borlu çözeltiler kullanılmıştır. Farklı katı/sıvı oranlarındaki boraks çözeltileri, farklı sıcaklık ve basınçlardaki CO₂ gazıyla reaksiyona tutularak ekonomik değeri olan ürünlerin elde edilmeye çalışılmıştır.

1- Otoklav (yüksek basınç reaktörü) sisteminde borlu karbonat üretimi

Çalışmalar hacmi 1 lt olan yüksek sıcaklık ve yüksek basınç reaktöründe yapılmıştır.



Reaksiyon denklemine (3.1-3.2) göre değişik parametrelerde çalışmalar yapılmıştır. Çalışmalarda çözelti içindeki Na₂O gram/çözelti gram (katı/sıvı)oranı tespit edilmiştir. Daha sonra bu optimum katı/sıvı oranı sabit tutularak sıcaklık, basınç, reaksiyon süresi gibi parametrelerde optimum şartlar belirlenmiştir. Bu değişkenlerle oynanarak en yüksek verimli, en yüksek oranda NaHCO₃ içeren bileşikler elde edilmesi için gerekli optimum deney koşulları tespit edilmiştir. Elde edilen ürünlerin kimyasal analizi ve yapı tanımlaması için XRD incelemesi yapılmıştır. Çalışma akış şeması Şekil 3.5’de verilmiştir.



Şekil 3.5. Otoklav deneysel çalışma düzeneği

Ağırlıkça % Na_2O g/Çözelti g oranı, istenen nihai ürüne göre hazırlanacak olan sodyum borat çözeltisi, otoklav cihazında farklı sıcaklık, basınç ve reaksiyon süresi aralıklarında reaksiyona tabi tutulmuştur. Reaksiyon süresi sonrası elde edilen çözelti, otoklav cihazının drenaj vanasına monte edilen bir hortum yardımı ile filtrede -basıncılı filtrasyon prensibine göre dizayn edilmiş ve süzölmüştür. Çalışma basıncında filtre edilen ürün daha sonra tekrar CO_2 gazı ile basınç uygulanarak filtre ünitesinde filtrasyona tabi tutulmuştur (Filtrasyon sıcaklığı $>54^\circ\text{C}$). Kek % $7 \leq$ nem içermekte olup $30\text{--}40^\circ\text{C}$ sıcaklıktaki etüvde kurutulmuştur. Sistem kesikli olmakla birlikte elde edilen çözelti tekrar besleme olarak kullanılabildiğinden geri döngülü proses sağlanmıştır. Bu sistemde yan ürün olarak reaksiyona girmemiş sodyum borat ve $\text{NaB}_5\text{O}_6(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_3$ (sborgit) karışımı elde edilmiştir.

Daha sonra otoklavda elde edilen optimum parametrelerden reaksiyonun kinetik incelemesi için reaksiyon sıcaklıkları $40, 50, 60^\circ\text{C}$ ve reaksiyon süreleri 1, 2, 4, 6 saatte incelenerek aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır.

Elde edilen ürünlerin yaş analizleri titrasyonla aşağıda verilen yöntemle tayin edilmiştir.

Orsat yöntemi ile CO₂ gaz analizi

Deneyde kullanılan orsat gaz analizi sistemi CO₂ analizleri yapılmıştır. Yöntemin esası; atmosfer basıncında bileşimi bulunacak belirli hacim gazın her bir bileşenini ayrı ayrı absorplayan reaktiflerden belirli bir sırada geçirip hacim azalmasını ölçerek, gazın bileşimini belirlemektir. Kullanılan reaktifler sırasıyla; potasyum hidrosit çözeltisi, der. Sülfirik asit çözeltisi ve piragallol çözeltisidir. Bunların absorbe ettikleri gazlar sırasıyla; karbondiosit, olefinler ve oksijendir.

CO₂ gaz karışımı içerisindeyken, NaOH ile reaksiyona girince NaHCO₃ oluşur. Oluşan NaHCO₃ da NaOH içerisinde çözünür. Böylece ilk baştaki gaz karışımındaki CO₂ kolona hapsedilmiş olur. Ölçüm kolonunda ilk başta CO₂ varken, reaksiyon sonrasında CO₂ sıvıda hapsedilir. Kısmi gaz basıncı kanununa göre de ölçüm kolonundaki sıvı seviyesi yukarı çıkar.

Çözeltide B₂O₃ ve Na₂O Tayini:

500 ml'lik erlene boraks çözeltisinden 5 ml alınır üzerine 100 ml saf su ilave edilir. 2-3 damla metiloranj damlatılır. 0,5 N HCl ile titre edilerek nötralleştirilir (renk pembeye döner). Sarfiyat kaydedilir (S₁). 7-10 damla fenolftalein damlatılır. 100 ml 1+1 nötralleştirilmiş gliserin ilave edilip 0,5 N NaOH ile titrasyon yapılır (Renk soğan kabuğu rengine döner). 50 ml daha 1+1 gliserin ilave edilir. Renk değişirse titrasyona soğan kabuğu rengi görülene kadar devam edilir. Renk değişmezse titrasyon sonlandırılır. Sarfiyat kaydedilir. (S₂)

$$g/l Na_2O = 0,0155 \times \text{Sarfiyat}(1) \times F \times 200$$

$$g/l B_2O_3 = 0,017405 \times \text{Sarfiyat}(2) \times F \times 200$$

1+1 nötralleştirilmiş gliserin: Gliserin çözeltisine fenolftalein indikatörü ilave edildikten sonra birkaç damla NaOH kullanılarak renk hafif pembe yapılır.

(CaO + MgO) Tayini

250 ml.'lik erlene Borik Asit çözelti numunesinden 5 ml alınır. 100 ml saf su, 2 ml trietanolamin, 25 ml amonyaklı tampon çözelti, bir miktar (0,5 g) Eriochromblack T ilave edilir. Magnezyumlu Na₂EDTA çözeltisi ile renk mordan maviye dönünceye kadar titre edilir. Sarfiyat CaO ve MgO sarfiyatı toplamıdır.

Hesaplama

$$[CaO + MgO] \text{ g / l} = \frac{SxFx25x20}{1000}$$

S : Magnezyumlu Na₂EDTA çözeltisi sarfiyatı (ml)
 F : 1 ml Magnezyumlu Na₂EDTA çözeltisi CaO eşdeğeri
 25 : Seyreltme Sayısı 50 → 500 $\xrightarrow{5}$ 100 → 250 $\xrightarrow{5}$ 50
 20 : litreye geçiş katsayısı

CaO Tayini

- 250 ml.'lik balon jodeden 50 ml çekilir. 50 ml saf su ilave edilir.
- 1 ml % 5'lik Na₂S.9H₂O, 20-25 ml 4 N KOH ve bir miktar (0,5 g.) indikatör kalkon karbon saure ilave edilir.
- Pembe renk maviye dönene kadar magnezyumsuz versanat çözeltisi ile titre edilir.

Hesaplama

$$CaO(g/l) = \frac{SxFx25x20}{1000}$$

S : Magnezyumlu Na₂EDTA çözeltisi sarfiyatı (ml)
 F : 1 ml Magnezyumlu Na₂EDTA çözeltisi CaO eşdeğeri
 20 : lt'ye geçiş katsayısı.
 25 : Seyreltme Sayısı 50 → 500 $\xrightarrow{5}$ 100 → 250 $\xrightarrow{5}$ 50

MgO Tayini

Hesaplama

$$MgO(g/l) = [(CaO + MgO)g/l - CaO(g/l)] \times 0,71897$$

SO₄ Tayini

Türbidimetrik Metot

Beher (600 ml.'lik), huni, 500 ml.'lik balonjoje, beyaz bant süzgeç kağıdı, türbidimetre, kapaklı mezür (100 ml.'lik) malzemeler kullanılarak, HCl (% 10'luk) BaCl₂ (kristal), reaktifleri ile 5 ml numune mikropipetle çekilerek 600 ml.'lik behere aktarılır. 5 ml %10'luk HCl ilave edilir ve hacmi saf su ile 500 ml'ye tamamlanır. (pH=1,5-2) 50 ml'lik pipet vasıtası ile 50 ml numune balondan kapaklı 100 ml'lik mezüre çekilir. Buna 0,2 g kadar analitik saflıkta BaCl₂ 'den ilave edilir. Mezür kapağı kapatılır 3 dakika düzenli bir şekilde çalkalanır. 3 dakika sonunda bekletmeden numune türbidimetre küvetine aktarılır ve türbidimetrede bulanıklık okunur. İlgili grafikten SO₄ miktarına geçilir.

Hesaplama

$$SO_4 \text{ (ppm)} = G.O.D. * S.S$$

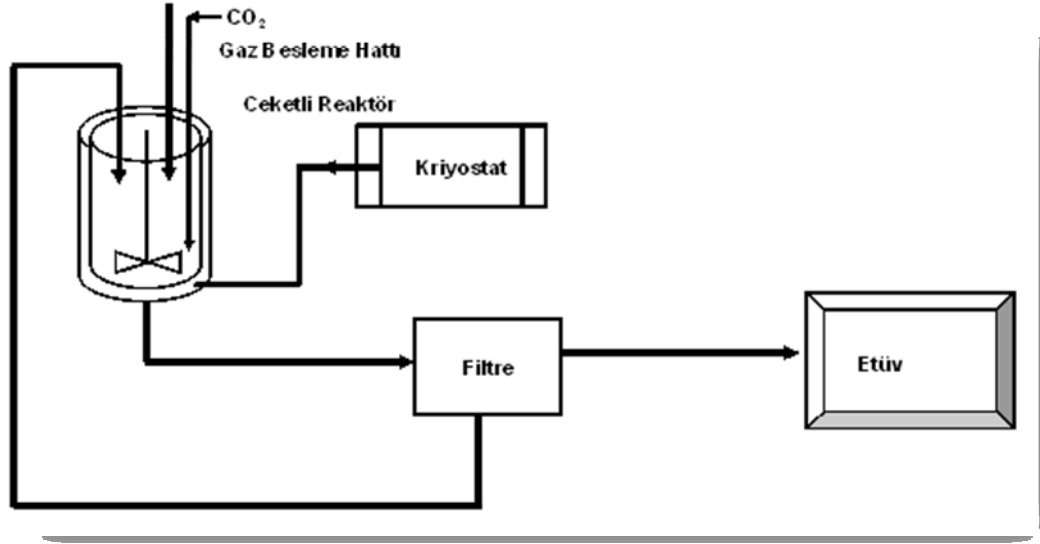
G.O.D : Grafikte absorbansa karşı okunan değer

S.S : Seyreltme sayısı, $1000 \xrightarrow{200} 5 \xrightarrow{\quad} 500 \xrightarrow{10} 50$

2- Ceketli reaktör sisteminde borlu karbonat üretimi

Basınç altında otoklavda yapılan çalışmaların olumlu çıkması sonucu sodyum bikarbonatın (NaHCO₃) atmosfer basıncında elde edilebilmesi için ceketli reaktörde

de çalışmalar denemiştir. Çalışma şartlarında sıcaklık ve süre değişken olarak alınmıştır. Çalışma akım şeması Şekil 3.6’da verilmiştir.



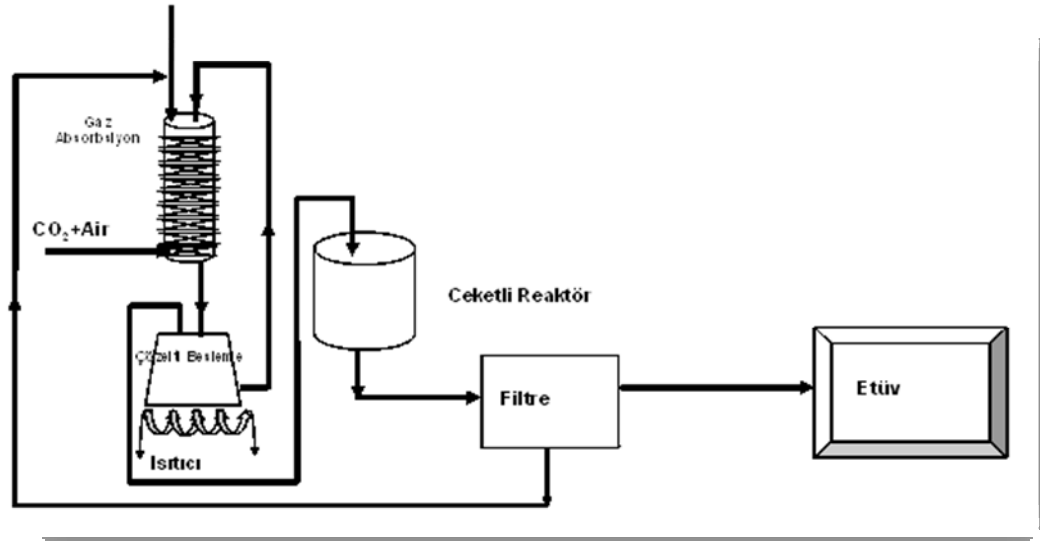
Şekil 3.6. Ceketli reaktör deneysel çalışma düzeneği

Çalışma düzeneğinde reaktör ceket sıcaklığı, kriyostat vasıtasıyla sabit tutulmuştur. Ceketli reaktör içinde bulunan karıştırıcı yardımıyla istenilen hızda karıştırma yapılmıştır. Ayrıca ek bir boru ile sistem içine uzatılan boru ile CO₂ beslemesi yapılmıştır. Reaksiyon tamamlandıktan sonra filtre edilen çözeltide katı-sıvı ayrılarak, daha sonrada katıda NaHCO₃ ve sborgit etüvde kurutulmaya bırakılmıştır.

3- Gaz absorpsiyon kolonu sisteminde borlu karbonat üretimi

Gaz absorpsiyon kolonunda karbonat oluşumunun gözlenmesi üzerine “Bilgisayar Kontrollü Gaz Absorpsiyon Kolonu’nda optimum çalışma parametreleri belirlemek ve yöntemin endüstriyel boyutta sürekli çalışabilen bir prosesin uygulanabilirliği araştırılmak üzere çalışmalar gaz absorpsiyonuna kaydırılmıştır.

Ceketli reaktörde de NaHCO_3 üretildiği görülünce gaz-sıvı reaksiyon yüzey alanını arttırmak ve sürekliliği sağlamak için dolgulu kolonda çalışmalara devam edilmiştir. Deney akım şeması Şekil 3.7 de verilmiştir.



Şekil 3.7. Absorpsiyon kolonu deneysel çalışma düzeneği

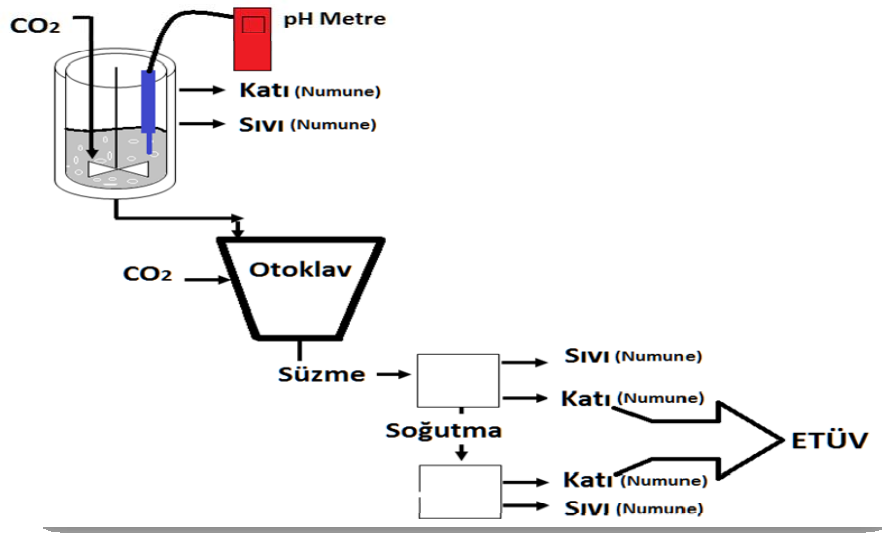
Çalışmaların yapıldığı absorpsiyon kolonu 1 metre boyunda, 10 cm çapında, 8x8 mm Rasching halkaları ile dolu teknik özelliklere sahiptir.

Çalışma sıcaklığına göre hazırlanan $\text{pH} > 9$ doygun sodyum borat çözeltisi dolgulu gaz absorpsiyon kolonunun besleme tankına konulmuştur. Besleme tankı içerisindeki çözelti ısıtıcı aracılığıyla 45–70 °C aralığında tercihen 60 °C sıcaklığa ısıtılmıştır. Çözelti peristaltik pompa vasıtası ile 400–1500 ml/dakika besleme hızı aralığında, tercihen 1000 ml/dakika besleme hızı ile çözelti tankından gaz absorpsiyon kolonunun üst kısmına gönderilerek dolgu yüzeyi üzerinden kolondan aşağıya doğru CO_2 gazı absorblanarak akması sağlanmıştır. Alt kısımdan çözeltinin besleme tankına geri döngüsü sağlanmıştır. 0,5-1 bar CO_2 gazı ve hava karışımı ise absorpsiyon kolonunun alt kısmından, ters yönlü akımla yukarı doğru gönderilmektedir. Bu döngü, $\text{pH} > 8$ 'i sağlamak üzere sisteme sodyum borat çözeltisi

ilave edilerek 6 saat boyunca devam ettirilir. Reaksiyon süresi sonunda elde edilen çözelti ceketli reaktöre aktararak 5–50 °C aralığında kristallendirilmeye tabi tutulmuştur. Çözelti içerisinde oluşan kristaller vakum pompası ile filtrelenerek alınmıştır. Elde edilen ürün kristalleri 30–40 °C sıcaklık aralığında etüv de kurutulmuştur.

4-Normal atmosfer ve otoklav çalışmalarının birleştirilmesi

Çalışmaların endüstriye aktarılması için otoklav çalışmalarının daha da verimli hale getirilmesi amacıyla normal atmosfer ve otoklav çalışmaları birleştirilerek yeni bir proses geliştirilmiştir. Bu proste öncelikle CO₂ gazı normal atmosferde borlu çözeltilerden geçirilmiştir. Daha sonra CO₂ tarafından doyurulmuş çözelti otoklava alınmıştır. Burada amaç daha yüksek oranda % NaHCO₃ ve daha fazla ürün alınmasıdır. Boraks çözeltisinin pH değeri yaklaşık 9,2-9,4 arasındadır. NaHCO₃ ün oluşum pH'ı ise 8,0-8,1 dir. Öncelikle boraks çözeltisi normal atmosferde CO₂ veya baca gazı beslenerek pH 9,4 den 8,0 civarlarına düşürülmüştür. Daha sonra CO₂ ile doymuş NaHCO₃ oluşum pH'sına getirilen çözelti otoklavda CO₂ ile reaksiyona devam edilmiştir. Çalışmalarda normal atmosferde CO₂ beslenerek pH değeri 8 civarına geldiğinde çözeltilerden ve katıdan numune alınmıştır. Daha sonra çalışılan sıcaklıkta açılan otoklavdan katı ve sıvı filtrasyonla ayrılmış; filtre edilen çözelti oda sıcaklığında kristalize edilerek kristalden ve çözeltilerden numuneler alınmıştır. Normal atmosfer ve otoklav çalışmalarının birleştirildiği bu çalışmada sabit katı/sıvı oranında 400, 500 ve 600 psi da 40, 50 ve 60 °C de deneyler yapılarak hem elde edilen ürün miktarı açısından hemde % CO₃ değeri açısından değerlendirilmiş optimum çalışma parametreleri oluşturulmuştur. Deneysel akım şeması Şekil 3.8'de verilmiştir.



Şekil 3.8 Normal atmosfer ve otoklav çalışmalarının birleştirilmiş akım şeması

3.2.2. Pilot test çalışma metotları

Pilot Tesis çalışmalarında farklı iki uygulama yapılmıştır.

1. Pilot Test Çalışması:

1. Pilot çalışması, laboratuvar şartlarında en iyi neticeyi aldığımız “Otoklav (yüksek basınç reaktörü) sisteminde borlu karbonat üretimi” metodu denenmiştir. Bu çalışmada İşletme şartlarında oluşturulan otoklav kullanılmıştır. Pilot çalışmasında laboratuvar çalışmasında olduğu gibi sentetik hazırlanan boraks çözeltisinden, piyasadan temin edilen saf CO₂ gazı reaksiyona sokularak; CO₂ gazının absorpsiyonu ve NaHCO₃’ın üretilmesi amaçlanmıştır.

Pilot tesiste kullanılan basınçlı reaktör (otoklav), İşletmede bulunan reaktörlere istenilen teknik ilaveler ve ekipmanların eklenmesiyle imal edilmiştir. Çalışmalarda laboratuvar ölçekte yapılan çalışmalarda elde edilen katı-sıvı oranı (12,7) kullanılarak denemeler yapılmıştır. Çalışmalarda 25 kg boraks dekahidrat kullanılırken 7 kg su kullanılmış 50 ve 60°C’lerde ön çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

Çalışmalarda kullanılan CO₂ ise piyasadan temin edilmiş olup, kimyasal bileşimi analizi Çizelge 3.4' de verilmiştir

2. Pilot Test Çalışması (endüstriyel)

2. Pilot kısımda ise Bandırma Bor İşletmesinin proses atıklarının arıtılması amacıyla kurulan Atık Arıtma Tesisinden bor içeriği (500 ppm) düşürülerek denize deşarj edilen atık çözelti ile Buhar Santralinde kömürün yanması sonucu oluşan ve bacadan atılan baca gazı kullanılmıştır. Atık arıtma çözeltisi fabrika atıklarının Ca(OH)₂ ile muamelesi sonucu içindeki bor miktarı azaltılarak 500 ppm bor deşarj limitine çekilen çözelti, bu çalışmada CO₂ absorpsiyonu için kullanılmıştır. Bu çalışmada öncelikle sera gazını oluşturan CO₂ gazının absorpsiyonu amaçlanmıştır.

Bor fabrikalarının atık çözeltileri yaklaşık 2000 ppm bor içermektedir. Bu atık çözelti mevcut haliyle denize ve akarsulara deşarjı yasaktır. Denize veya akarsulara deşarjı için çözeltilerdeki bor oranının 500 ppm e getirilmesi gerekmektedir. Atık arıtma tesisinde mevcut bor fabrikaları atıkları Ca(OH)₂ ile içindeki bor sentetik kolemanit (Ca-Borat) olarak çöktürülerek katı ayrılmakta, kalan çözelti ise denize deşarj sınırlarına geldikten sonra denize atılmaktadır. Mevcut çözelti kalsiyumca zengin bir çözeltilidir ve CO₂ absorpsiyonu için oldukça uygundur. Laboratuvarında Ca(OH)₂ çözeltisi, borlu çözelti ve bunların değişik oranlardaki karışımlarının CO₂ absorpsiyonu incelenmiştir. Çalışmalarda Buhar Santrali baca gazı kullanılmış ve değişik oranlarda beslemeler yapılmıştır.

Çalışmalarda atık arıtmadan alınan 100 m³ çözelti kullanılmıştır. Kullanılan 100 m³ çözeltilerden farklı oranlarda baca gazı geçirilerek çözeltilerde CO₂ ile diğer gazların absorpsiyonu hesaplanmış ve sirkülasyon havuzunda çöken katı yaş metotla ve XRD analizi ile karakterize edilmiştir. Absorpsiyon esnasında baca gazındaki bileşenlerin ölçümü ise cihaz ile yapılmış cihaza dair bilgi materyaller kısmında verilmiştir.

4. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

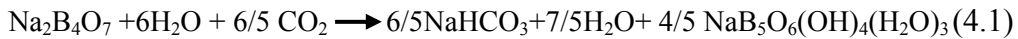
Çalışmaların 1. Kısımında laboratuvar şartlarında saf CO₂ ile boraks reaksiyonları çeşitli denceysel koşullarda incelenerek sanayinin ihtiyacı olan ürünler üretilmeye çalışılmıştır. Çalışmaların 2. Kısımında ise özellikle CO₂ emisyonun azaltılması için çalışmalarda bulunulmuştur. Çalışmalarda boraks çözeltileri ve bor fabrikaları atıklarıyla CO₂ absorpsiyonu amaçlanmıştır.

4.1. Laboratuvar Çalışmalarında Elde Edilen Sonuçlar

4.1.1. Otoklav (yüksek basınç ve sıcaklık reaktörü) sisteminde borlu karbonat üretimi ve optimum parametrelerin belirlenmesi

Çalışmamız, laboratuvarlarımızda bulunan maksimum 500 °C sıcaklık, maksimum 300 atmosfer basınç ve maksimum 1500 devir/dakika karıştırma hızına sahip 1 lt kapasiteli otoklav cihazında gerçekleştirilmiştir. Proses akım şeması Şekil 3.5 gösterildiği gibidir. Reaktör içinden herhangi bir zaman aralığında numune alabilme imkanı olmadığından çalışmalar kesikli yapılmıştır.

Laboratuvar çalışmalarında kullanılan sentetik çözeltiler, Bandırma Bor İşletme Müdürlüğünden temin edilen ticari boraks dekahidrattan farklı katı/sıvı oranında hazırlanmıştır. Daha sonra otoklava alınan çözelti ile CO₂ nin reaksiyonu sonucu (4.1) elde edilmeye çalışılmıştır.



4,79 ve 15,71 gram Na₂O/(gram çözelti) oranına sahip sodyum boratlar çözeltileri hazırlanarak 50-90 °C sıcaklık, 20-700 psi aralığı CO₂ gaz basıncında, 550 devir/dakika karıştırma hızında ve 1-6 saat reaksiyon süresinde reaksiyona tabi tutularak % 2,59–67,2 sodyum bikarbonat ile B₂O₃ içeriği % 15,7-42,13 aralığında olan sodyum borat karışımı olan ürünler elde edilmiştir.

a) Optimum Katı/sıvı oranının belirlenmesi

Optimum katı/sıvı aralığının belirlenmesi için aşağıdaki veriler aralığında çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışma sonucunda elde edilen kimyasal analizler ve ürün % miktarları Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Çalışma aralıkları;

Na ₂ O	% 4,79 –15,71
Sıcaklık	50 °C
Reaksiyon süresi	2 saat
CO ₂ gaz basıncı	600 psi

Çalışmalar sonucu elde edilen çözelti borlu karbonatın içeriği:

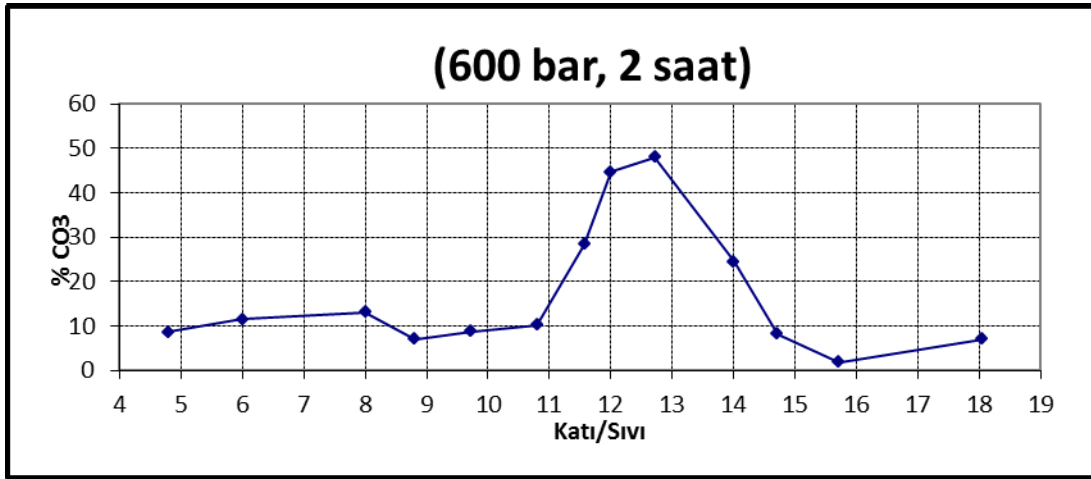
NaHCO ₃	% 2,59 –67,2
B ₂ O ₃	% 15,7– 42,13

Çizelge 4.1. Optimum Na₂O/Çözelti oranının tespiti için yapılan çalışmalarında reaksiyon parametrelerine göre oluşan borlu karbonat ürün içerikleri.

600 bar	2 saat			Oluşan Karışım %	
Katı/sıvı	% CO ₃	% B ₂ O ₃	% Na	NaHCO ₃	Na-Borat(sulu)
4,79	8,60	38,7	35,54	12,04	87,96
6	11,49	28,6	23,01	16,09	83,91
8	13,04	28,08	18,4	18,26	81,74
8,81	7,00	30,01	11,96	9,80	90,20
9,72	8,70	31,92	12,77	12,18	87,82
10,8	10,20	34,72	12,48	14,28	85,72
11,57	28,30	33,8	13,72	39,62	60,38
12	44,63	12,67	18,2	62,48	37,52
12,72	48,00	15,7	20,6	67,20	32,80
14	24,51	21,15	34,9	34,31	65,69
14,71	8,19	32,8	9,36	11,47	88,53
15,71	1,85	42,13	12,1	2,59	97,41

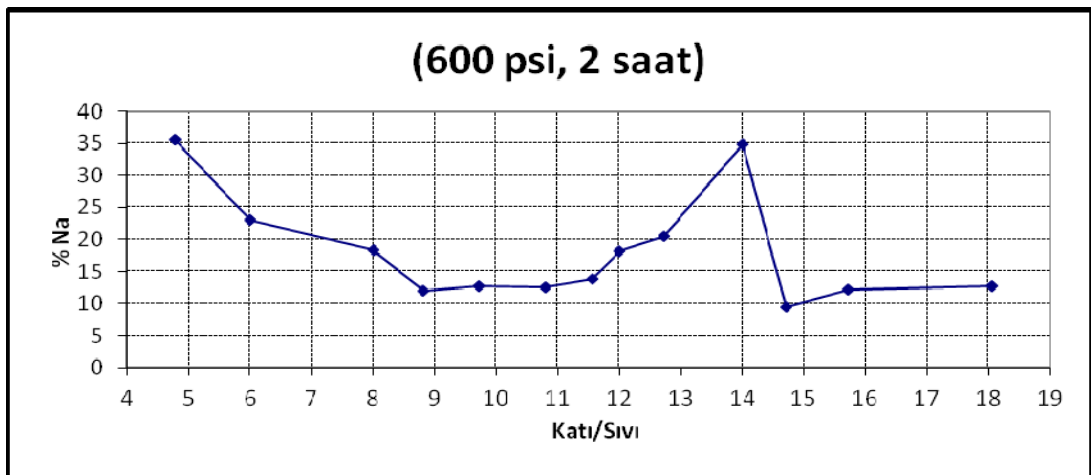
Çalışma sonucunda elde edilen % CO₃ (Şekil 4.1), % B₂O₃ (Şekil 4.2) ve % Na (Şekil 4.3) miktarlarına ait şekiller çizilmiştir.

Bu grafiklerden en yüksek % CO_3 oluşum katı/sıvı oranı, basınç, reaksiyon süresi tespit edilerek ihtiyaca göre istenilen oranda ürünler istenilen sanayiye hammadde olarak sunulabilecektir. Daha sonra bu verilerin tümü tek bir Şekilde (Şekil 4.4) toplanmıştır. Elde edilen ürünlerin sanayide hangi oranda NaHCO_3 ve B_2O_3 veya sborgit ihtiyacına göre çalışma parametrelerinin verildiği (Şekil 4.5) şekil çizilmiştir.



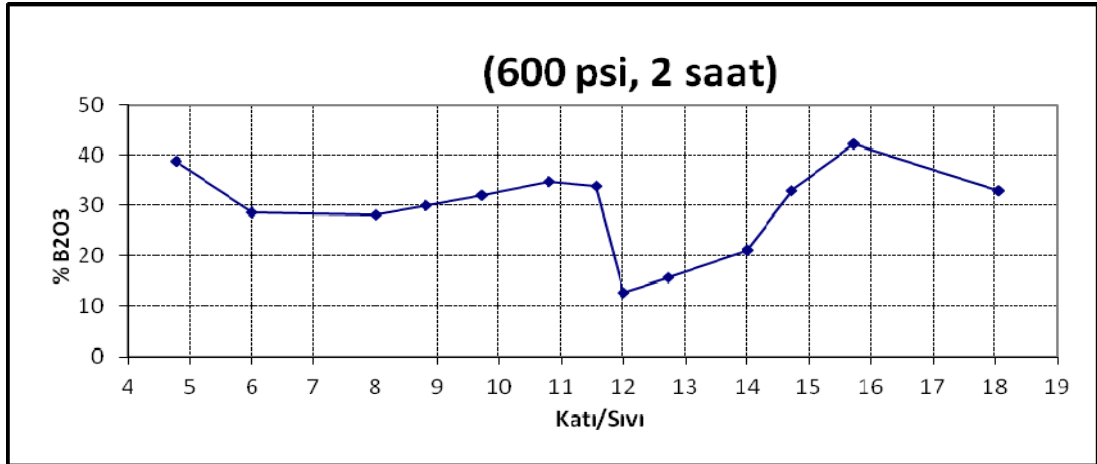
Şekil 4.1. Oluşan % CO_3 grafiği

Yapılan çalışmalar neticesinden en yüksek CO_3 oluşumu % 12-13,5 katı/sıvı aralığında oluşmuştur. Diğer katı/sıvı oranlarında hemen hemen aynı oranlarda CO_3 oluşumu gözlenmiştir (Şekil 4.1).



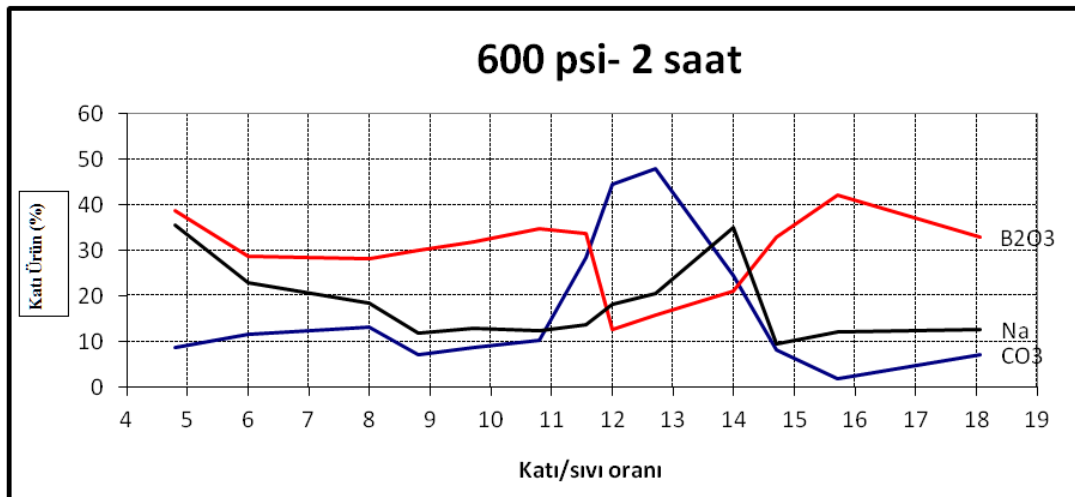
Şekil 4.2. Oluşan % Na grafiği

Otoklav reaksiyonu sonucu elde edilen ürünlerdeki % Na miktarı ise katı/sıvı oranı 4,5 ve 14 de oluşmuştur (Şekil 4.2).

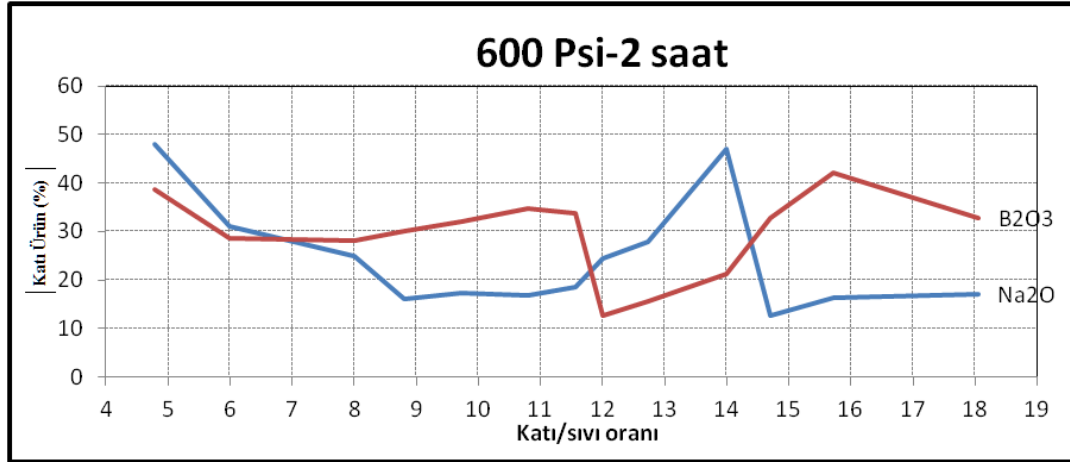


Şekil 4.3. Oluşan % B₂O₃ grafiği

Oluşan ürün içeriğindeki B₂O₃ genellikle % 30-40 arasında seyretmektedir. Katı/sıvı oranı 12-13 arası B₂O₃ oranı düşmüş ürün içindeki CO₃ oranı artmıştır (Şekil 4.1, Şekil 4.3).



Şekil 4.4. Oluşan tüm ürün % grafiği

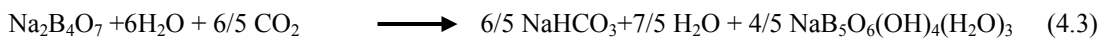


Şekil 4.5. İstenilen karışım oranlar grafiği

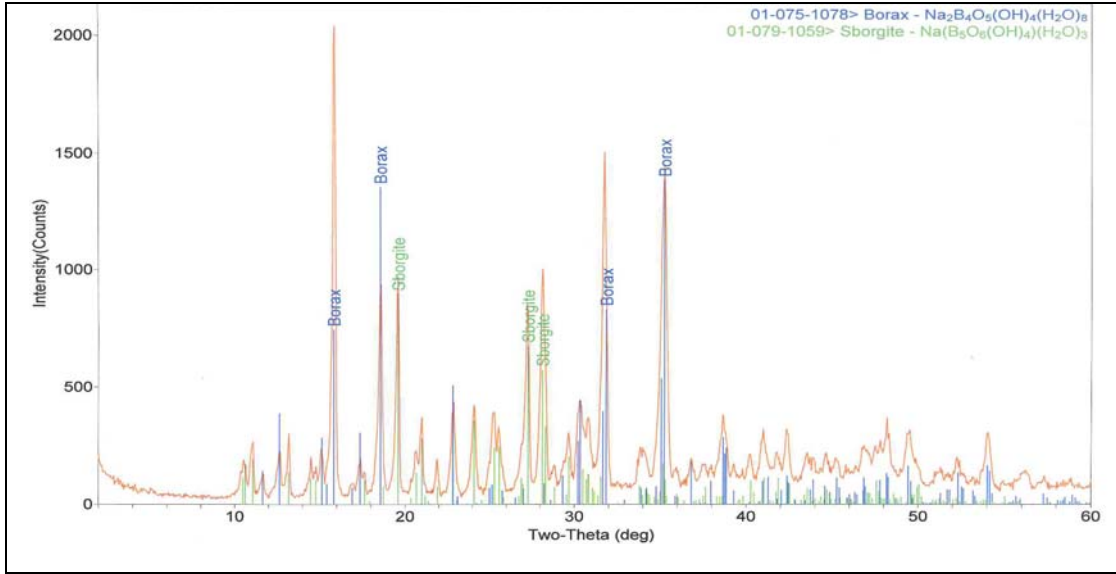
2 saatlik reaksiyon süresinde katı/sıvı oranının belirlenmesi için yapılan çalışmalarda elde edilen CO₃ oranları Şekil 4.5’de verilmiştir. Yapılan tüm katı/sıvı oranında NaHCO₃ elde edilmiştir. Fakat esas çözelti üzerindeki belirleyici katı/sıvı oranı 10-16 aralığındadır. İstenilen endüstrinin ihtiyacı olan oranda NaCO₃ elde etmek için bu aralıktaki katı/sıvı oranıyla çalışmalar yapılması gerekmektedir. Normal oluşumda sistem içinde reaksiyon (4.2)’e göre NaHCO₃ ve H₃BO₃ oluşmaktadır. Bizim çalışmalarda reaksiyon (4.3) oluşumuna daha çok rastlanmıştır.



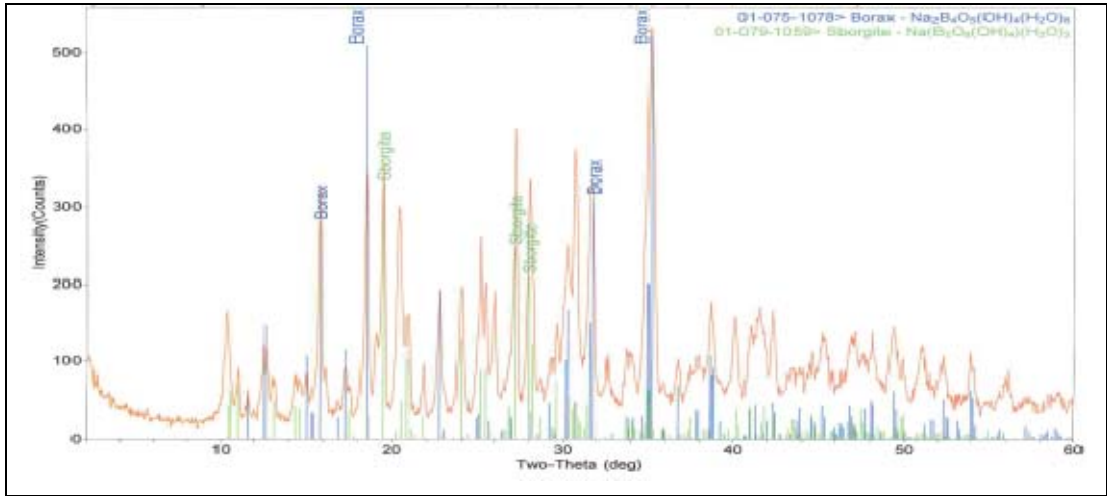
Reaksiyon gereği H₃BO₃, ortamdaki fazla Na₂B₄O₇ ile reaksiyona girerek aşağıdaki reaksiyon sonucu sborgit dönüşmektedir. 52 °C’de süzülerek alınan katıda NaCO₃ ve Na-boratlı bir ürün oluşmaktadır. Daha sonra filtrat soğumaya başlayınca ortamda sborgit ve Na-borat karışımı ürünler elde edilmektedir.



Elde edilen sborgit XRD analizlerinde tespit edilmiştir (Şekil.4.1, Şekil.4.2).

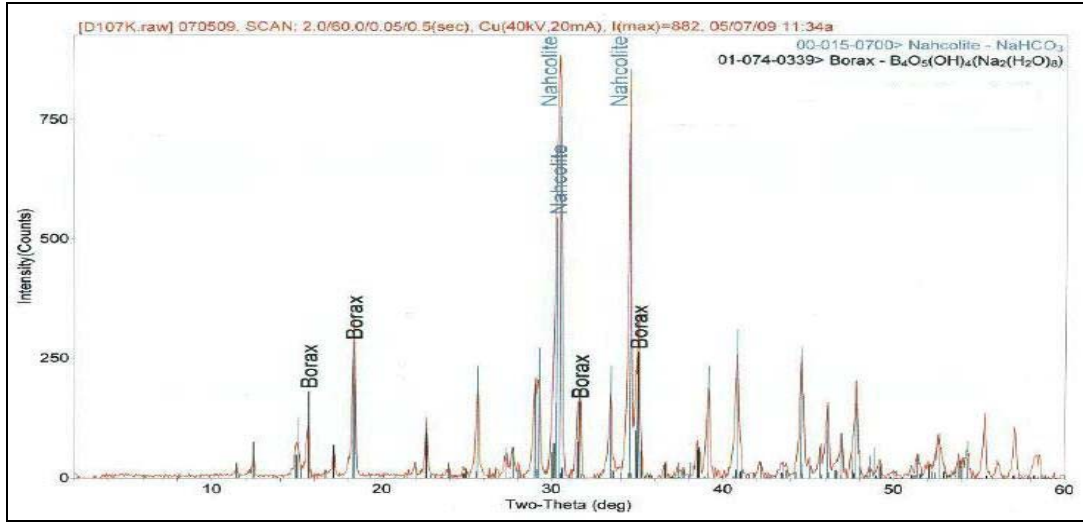


Resim 4.1. Elde edilen ürün içindeki sborgit XRD grafiği



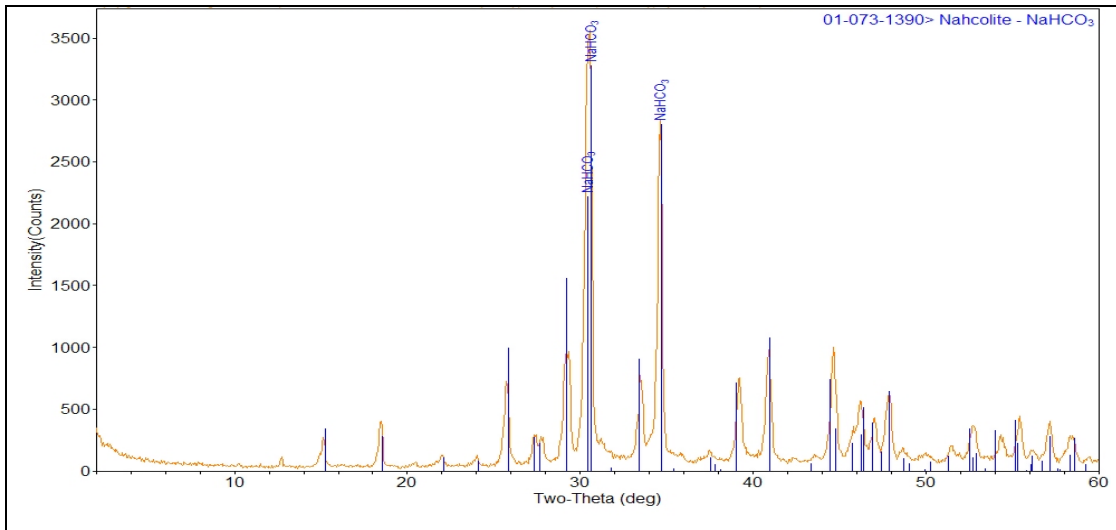
Resim 4.2. Elde edilen ürün içindeki sborgit XRD grafiği

Çalışmalarda tüm ürünlerin XRD'leri çekilmiştir. Şekil 7.3 de elde edilen NaHCO₃ ve Na-borata ait XRD görülmektedir. Diğer XRD'ler Ek'te verilmiştir.



Resim 4.3. XRD incelemesi

Elde edilen ürünlerin kimyasal bileşimi ve oluşan NaHCO_3 Na-borat oranları Çizelge.10’ da verilmiştir. Reaksiyon gereği ürün içinde normalde % 27,91 Na_2CO_3 oluşmaktadır. Fakat yaptığımız çalışmalarda % 48 oranında CO_3 (% 67,2 NaHCO_3) elde edilmiştir (katı/sıvı oranı 12,72). Ortamdaki CO_3 oranı arttıkça doğal olarak B_2O_3 ve Na oranında azalmıştır. Bu karışımlar istenirse ayrılabilmekte saf NaHCO_3 üretilabilmektedir (Şekil 4.4).



Resim 4.4. Elde edilen saf NaHCO_3 XRD grafiği

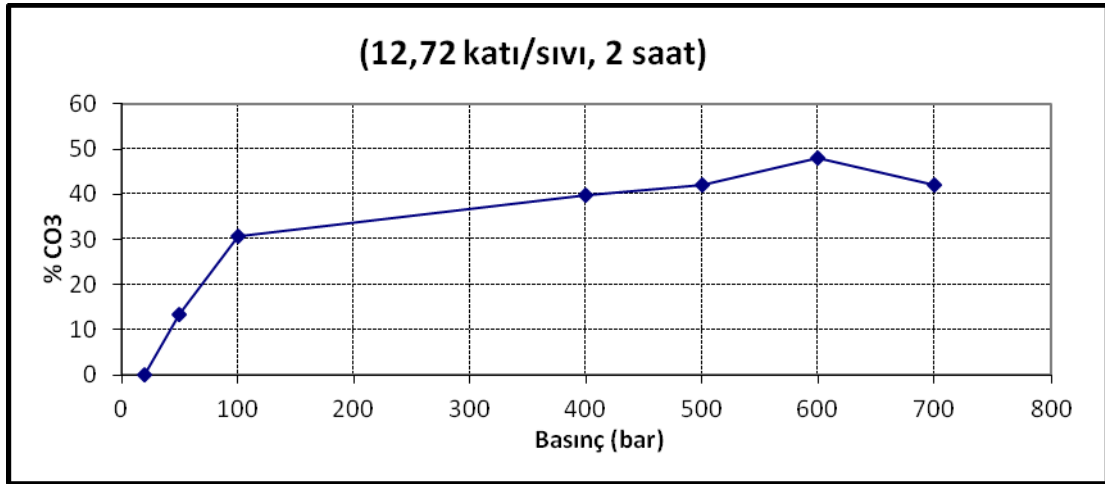
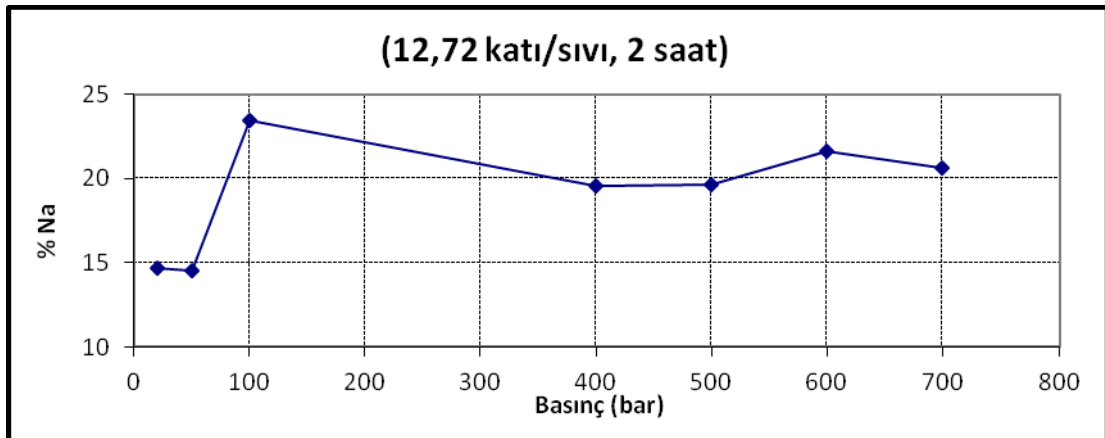
Piyanın talebine göre istenilen oranda NaHCO_3 ve Bor içerikli karışım lar elde edilebilmesi için Şekil 4.5 yardımıyla istenilen katı/sıvı oranında istenilen oranda ürünler elde etmek mümkün olmaktadır. Örneğ in, sanayinin ihtiyacı % 11 oranında Na_2O ise yaklaşık 14,7 katı/sıvı oranında çalışmak gereklidir. Ya da % 41 B_2O_3 içerikli katı için 5 veya 15,7 katı/sıvı oranında çalışmak gereklidir. Bunun hangisi olduğ una da 2. Bileşik Na_2O miktarı karar verecektir.

b) Optimum Basıncın Belirlenmesi

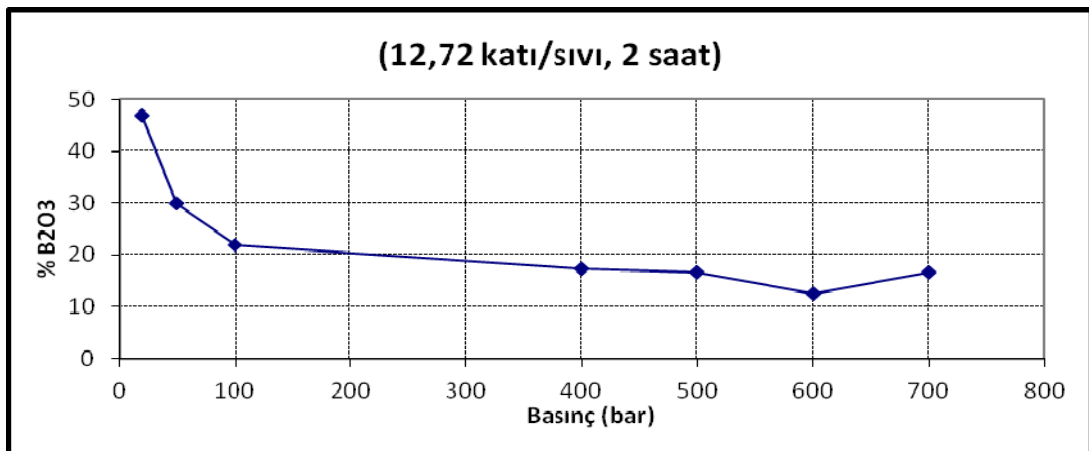
Optimum koşulların belirlenmesi için yapılan çalışmalarda çözeltideki Na_2O oranının (katı/sıvı oranının) 12,72 olduğ u çalışmaların verimleri ve elde edilen NaHCO_3 'ün yüksek olduğ u görülmüştür. Bundan sonra bu oran -12,72- üzerinde çalışmalara yoğunlaş ılmıştır. 12,72 oranı sabit tutularak optimum basınç ve reaksiyon süresi tespit edilmiştir (izelge.4.2.).

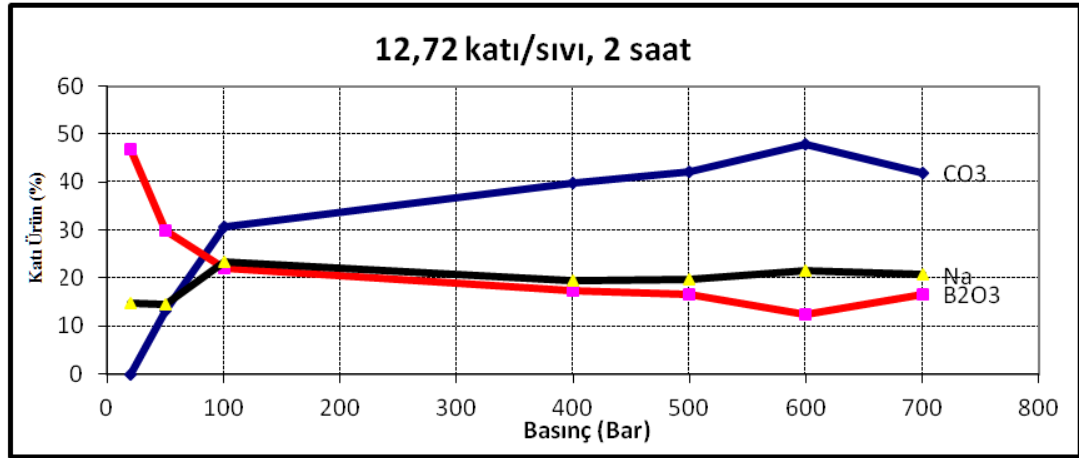
Çizelge 4.2. 12,72 Katı/sıvı oranında ve 2 saatte yapılan çalışma parametreleri

Basınc	% CO_3	% B_2O_3	% Na	Oluş an Karış ım %	
				NaHCO_3	Na-Borat(sulu)
20	0	46,92	14,69	0,00	100,00
50	13,27	29,83	14,56	18,58	81,42
100	30,7	22,02	23,47	42,98	57,02
400	39,83	17,32	19,56	55,76	44,24
500	42,17	16,66	19,6	59,04	40,96
600	48	12,47	21,6	67,20	32,80
700	42	16,66	20,66	58,80	41,20

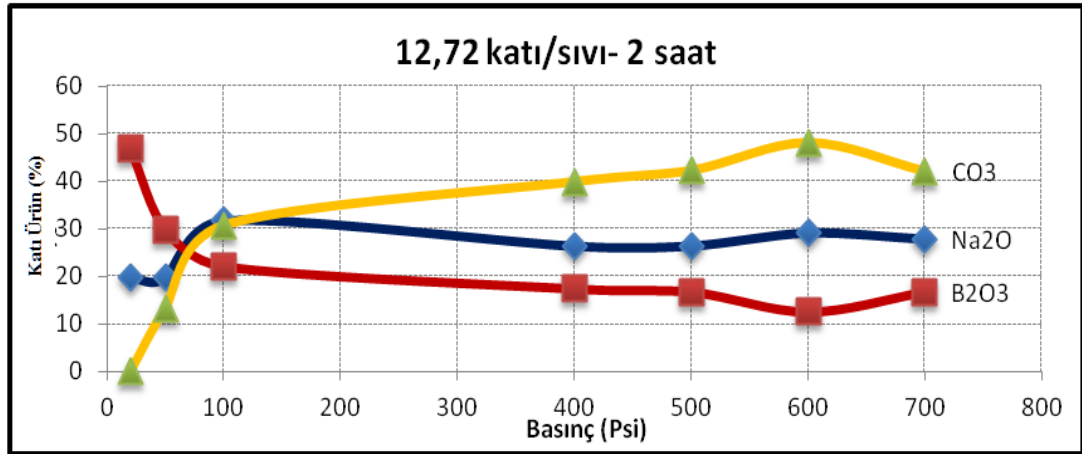
Şekil 4.6. Oluşan % CO₃ grafiği

Şekil 4.7. Oluşan % Na grafiği

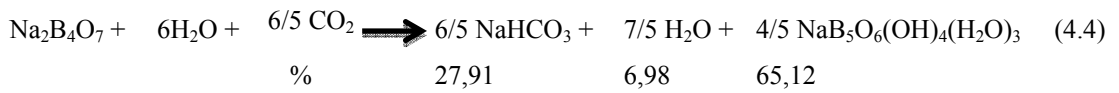
Şekil 4.8. Oluşan % B₂O₃ grafiği



Şekil 4.9. Oluşan tüm ürün % grafiği



Şekil 4.10. İstenilen karışım oranlar grafiği



Reaksiyon gereği oluşan karışımda sborgit % 65,12 oranındadır. Deneysel çalışmalarda katı/sıvı oranı 12,72 olarak belirlendikten sonra basınç değiştirilerek çalışmalar yapıldı. Çalışmadan stokiyometrik olarak % 27,91 oranında NaCO₃ elde edilmektedir. Fakat bizim yaptığımız çalışmalarda referans olarak maksimum CO₃ elde edilmesi amaçlanmıştır. Sabit tutulan katı/sıvı oranı ve reaksiyon süresi

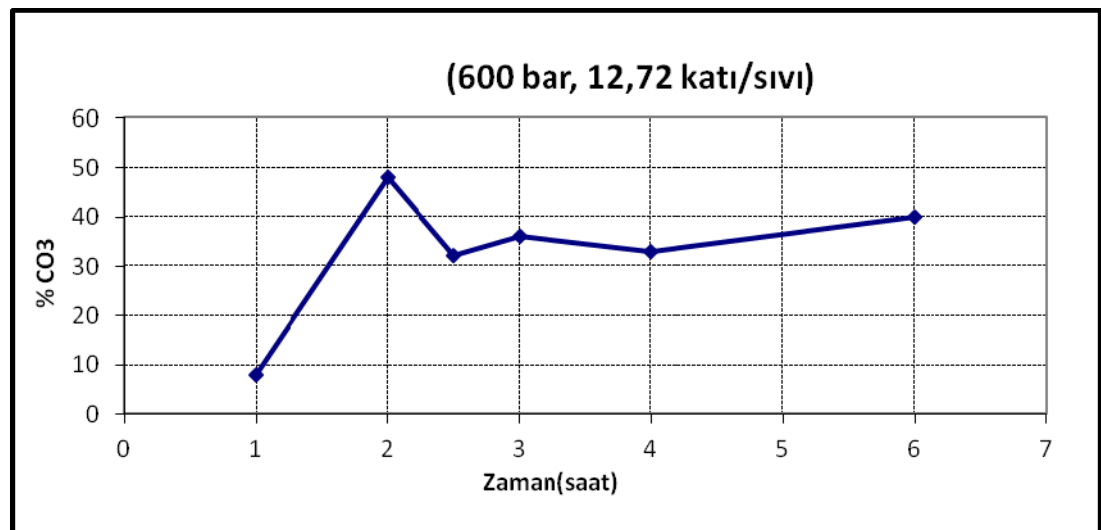
sonucunda 600 psi’de en yüksek oranda CO₃ (% 67,2 NaHCO₃) elde edilmiştir. Elde edilen karışımın gerisi su ve sborgiten oluşmaktadır.

c) Optimum Reaksiyon Zamanının Belirlenmesi

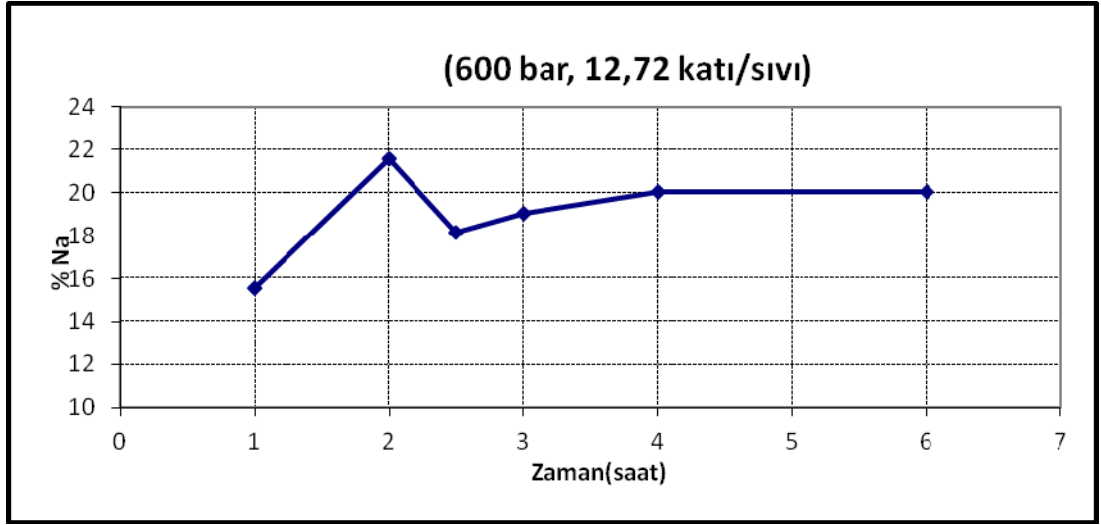
Çalışmalarda katı/sıvı oranı ve basınç belirlendikten sonra süre değiştirilerek elde edilen veriler oluşturuldu. Bu veriler Çizelge 7.3 de verilmiştir.

Çizelge 4.3. 12,72 Katı/sıvı ve 600 psi basınçta yapılan çalışmalar

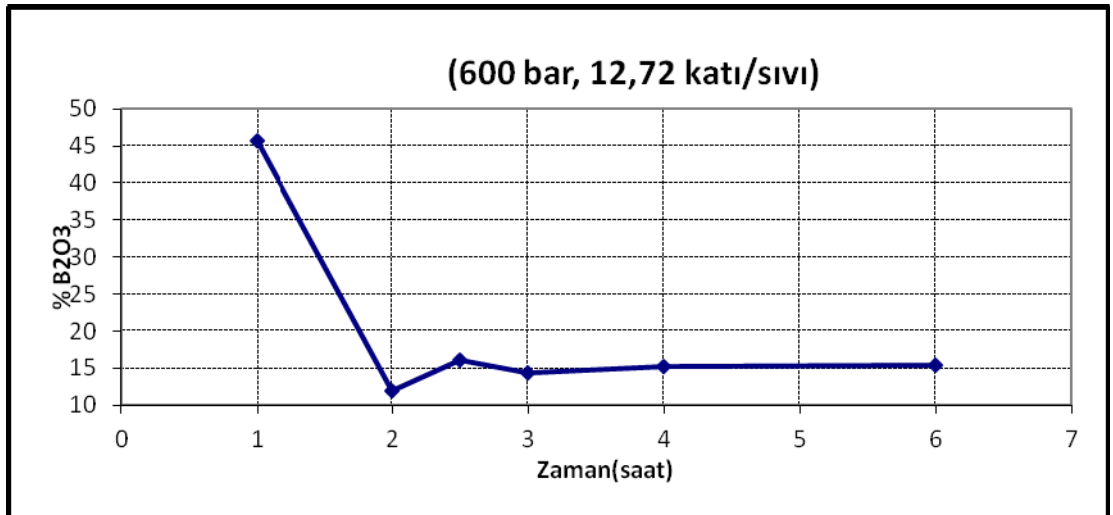
Zaman (Saat)	% CO ₃	% B ₂ O ₃	% Na	Oluşan Karışım %	
				NaHCO ₃	Na-Borat(sulu)
1	7,95	45,70	15,54	11,13	88,87
2	48,00	12,00	21,60	67,20	32,80
2,5	32,10	16,01	18,17	44,94	55,06
3	36,01	14,30	19,01	50,41	49,59
4	33,10	15,15	20,01	46,34	53,66
6	40,00	15,30	20,05	56,00	44,00



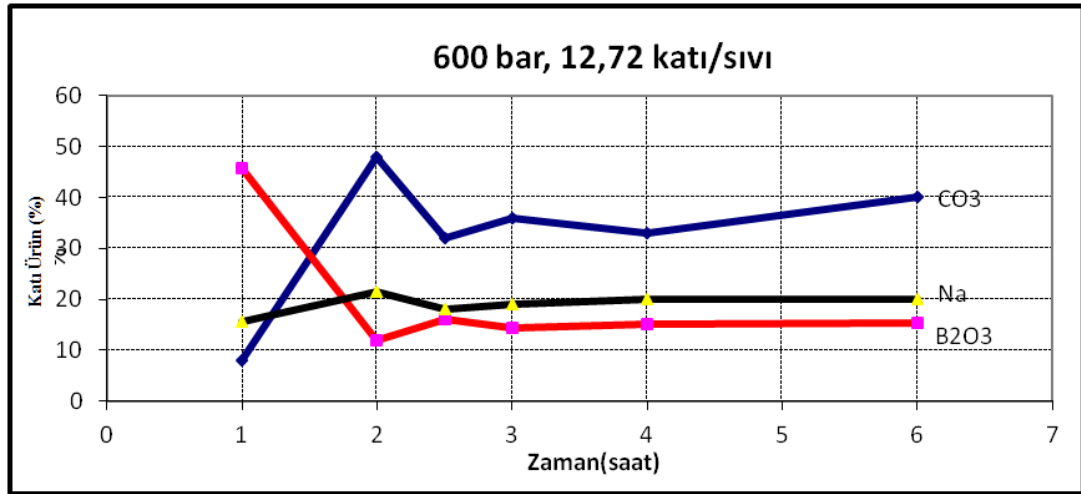
Şekil 4.11. Oluşan % CO₃ grafiği



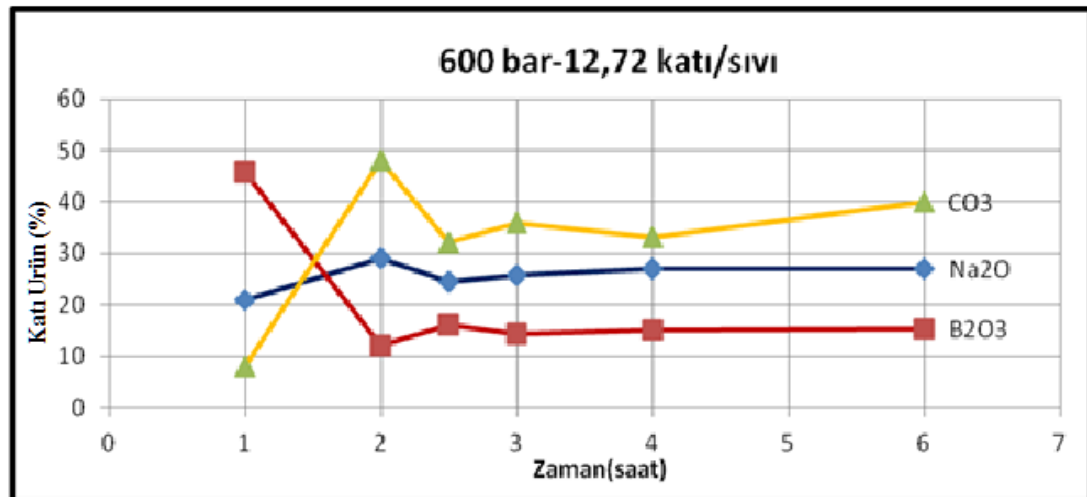
Şekil 4.12. Oluşan % Na grafiği



Şekil 4.13. Oluşan % B₂O₃ grafiği



Şekil 4.14. Oluşan tüm ürün % grafiği



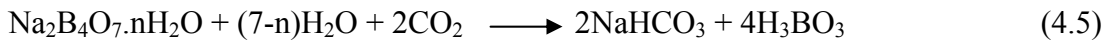
Şekil 4.15. İstenilen karışım oranlar grafiği

Süre değiştirilerek 1-6 saat aralığında yapılan çalışmalarda maksimum CO₃ oluşumu 2 saatte gerçekleşmiştir (Şekil 4.11).

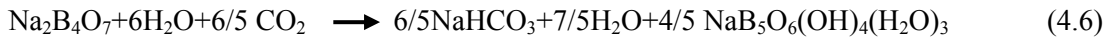
Sonuç olarak NaHCO₃ üretimi için otoklavda yapılan kesikli çalışmalarda ilk önce basınç ve zaman sabit tutularak (600 psi, 2 saat) katı/sıvı (Na₂O/Çözelti) oranı 4,79-18,05 aralığında denenmiş, en yüksek oranda NaHCO₃ üretimi 12,71 oranında gerçekleşmiştir. Daha sonra katı/sıvı oranı ve zaman sabit tutularak (katı/sıvı 12,71, 2 saat) uygun basınç belirlenmiştir. 20-700 psi aralığı taranarak en yüksek kazanımın

olduğu 600 psi uygun basınç olarak kabul edilmiştir. Son olarak uygun reaksiyon süresinin belirlenmesi için katı/sıvı ve basınç sabit tutularak (katı/sıvı 12,71, 600 psi) reaksiyon süreleri değiştirilmiştir. 1-6 saat aralığında yapılan çalışmalarda en uygun reaksiyon süresinin 2 saat olduğu belirlenmiştir. Yapılan çalışmalarda elde edilen % Sodyum (Na) kurtarma verimi % 12,8 ile % 23,8 arasında gerçekleşmiştir.

Boraks çözeltileri ile saf CO₂ ile basınç altında NaHCO₃ üretimine ait benzer çalışmalara literatürde rastlanmaktadır. Yücel ve arkadaşları [Yücel, 1973] yaptıkları çalışmada farklı oranlarda Na₂B₄O₇, H₃BO₃, CO₂ ve H₂O kullanılarak NaHCO₃ ve H₃BO₃ elde edilmeyi amaçlamışlardır (Reaksiyon 4.5).



Çalışmalarımızdan farklı olarak Yücel ve arkadaşları yaptıkları çalışmada başlangıç girişi hammaddesi olarak prosese başlangıçta H₃BO₃ ilave edilmiş ve yan ürün olarak yine H₃BO₃ ürünü alınmıştır. Yücel ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada % 44,7-96 sodyum bikarbonat, % 4-45,3 borik asit elde edilmiştir [Yücel, 1973].



Yapılan çalışmalarda NaHCO₃ ayrı bir ürün olarak elde edilirken, deneysel çalışmalar neticesinde reaksiyon (4.6) sonucu NaHCO₃ ün yanısıra oluşan Na-Borat (sborgit) prosesten ayırmayıp özellikle sanayinin ihtiyacı olan NaHCO₃ ve bor bileşiklerinin bir arada bulunduğu proseslere hammadde hazırlanmaya çalışılmıştır.

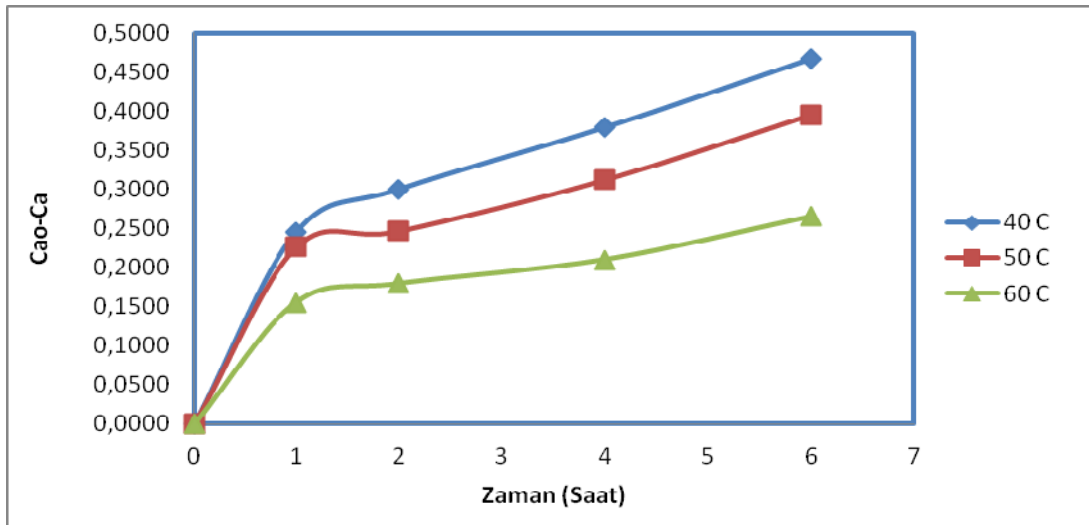
Yine benzer çalışmalar [Steven, 2003., Nelson, 1962., Harold, 1924., Otto, 1907] tarafından çalışılmış farklı oranlarda Na₂B₄O₇, H₃BO₃, CO₂ ve H₂O kullanılarak ve farklı yan ürünler (B₂O₃, NaBO₂ vs.) elde edilmeye çalışılmıştır.

George ve arkadaşları [George, 1959] ise farklı oranlarda Na₂B₄O₇, metanol ve H₂O kullanılarak trimetil borat, metanol ve bir miktar Na₂CO₃ reaksiyonunu

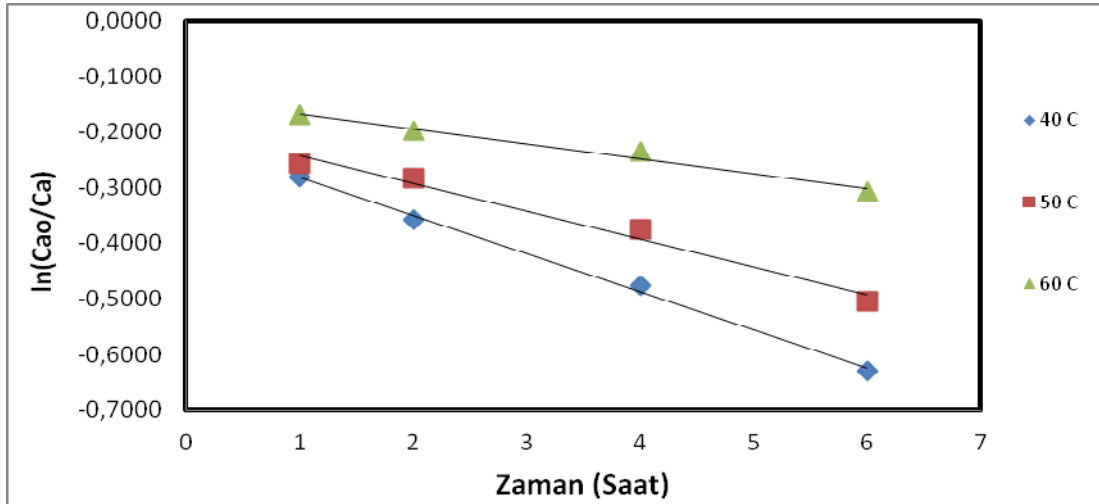
incelemişlerdir. Literatürde yapılan çalışmaların tümünde ürünlerin ayrılması ve saflaştırılması amaçlanmıştır.

d) Kinetik çalışmaları

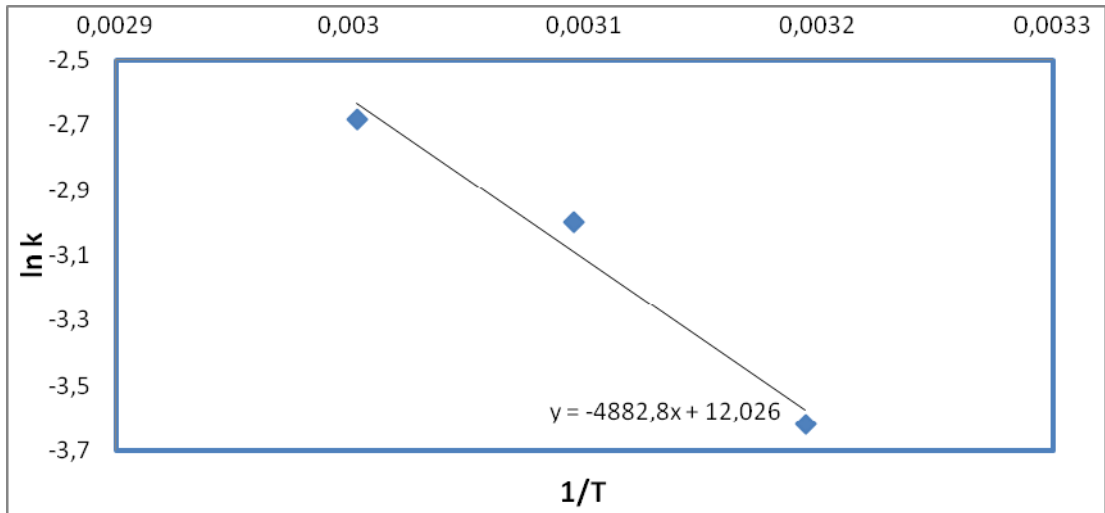
Optimum parametreler belirlendikten sonra reaksiyonun kinetik incelemesi için farklı sıcaklıklarda (40, 50, 60 °C) ve farklı reaksiyon sürelerinde (1, 2, 4, 6 saat) reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir. Oluşan NaHCO_3 mol konsantrasyonuna göre Ca ya karşı zaman grafiği çizildi (Şekil.4.16). konsantrasyonun zamana karşı grafiğinin doğrusal olmadığı görülünce $\ln\text{Ca}$ ya karşı zaman grafiği çizildi (Şekil.4.17). Bu grafiğin doğrusal olduğu tespit edilip reaksiyonun 1. Derece kinetiğe uyduğu tespit edildi. $\ln\text{CA}$ 'nın zamana karşı çizilen grafiğinden eğimler bulunarak $\ln k$ ya karşılık $1/T$ grafiği çizildi (Şekil 4.18).



Şekil 4.16. Cao-Ca-Zaman grafiği



Şekil 4.17. $\ln(C_{ao}/C_a)$ -Zaman grafiği



Şekil 4.18. $\ln k$ - $1/T$ grafiği

$(\ln k)$ nın $(1/T)$ ye karşı çizilen Şekil 4.18. de verilen grafikten doğrunun eğiminden n $m = (-E_a^*/R)$ aktivasyon enerjisi hesaplandı. y eksenini kesim noktalarından da $(\ln A)$ ve dolayısıyla A Frekans faktörleri hesaplandı. Elde edilen $\ln k$ ya karşılık $1/T$ grafiğin eğimi $m = -4882$ olarak bulunmuştur. Bu durumda aktivasyon enerjisi,

$$k = A \cdot e^{-E_a / RT} \quad (4.6)$$

$$\ln k = -E_a / RT + \ln A$$

$$E_a = m \cdot 8,314 / 1000$$

$$E_a = 4882 \cdot 8,314 / 1000$$

$E_a = 40,5$ kJ/mol olarak bulunmuştur.

Arrhenius eşitliği (4.6) ile verilmiştir. Buradaki birinci derece reaksiyonun spesifik hız sabiti; A, Arrhenius sabiti; R, gaz sabiti ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$); T, mutlak sıcaklık (K) ve E_a , aktivasyon enerjisidir.

İster endotermik, ister ekzotermik olsun tüm tepkimeleri başlatmak için mutlaka enerjiye ihtiyaç vardır. Bu enerji aktivasyon enerjisidir. Yapılan çalışmalar sonucu reaksiyonun aktivasyon enerjisi oldukça düşük olarak $40,5 \text{ kJ/mol}$ bulunmuştur. Aktivasyon enerjisi ne kadar büyük ise reaksiyon hızının reaksiyonu başlatmak için daha fazla enerji ihtiyacı gösterecektir. Küçük aktivasyon enerjisi az bir enerji ile reaksiyonların kolaylıkla başlatılabileceğini göstermektedir.

Sıcaklık arttıkça ürünün azalmasının, CO_2 absorpsiyonunun sıcaklıkla azalmasından ve reaksiyonun egzotermik olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Egzotermik reaksiyon, sıcaklığın izotermal şartlarda gerçekleştirilmesini güçleştirmekte, hata paylarını artırmaktadır. Diğer taraftan sıcaklık artışı ile egzotermik reaksiyonun tersine dönmesi sebebiyle ürün verimi sıcaklık artışıyla azaltmaktadır. 50°C 'nin altında daha düşük sıcaklıklarda verim artışı beklenmesine rağmen, ürün kristallerindeki artış sistemi tıkağından CO_2 geçişini imkansız hale getirmekte, bu sebeple daha düşük sıcaklıklarda deneysel çalışma gerçekleştirilememektedir.

4.1.2. Ceketli reaktör sisteminde borlu karbonat üretimi sonuçları

Çalışma aralıkları;

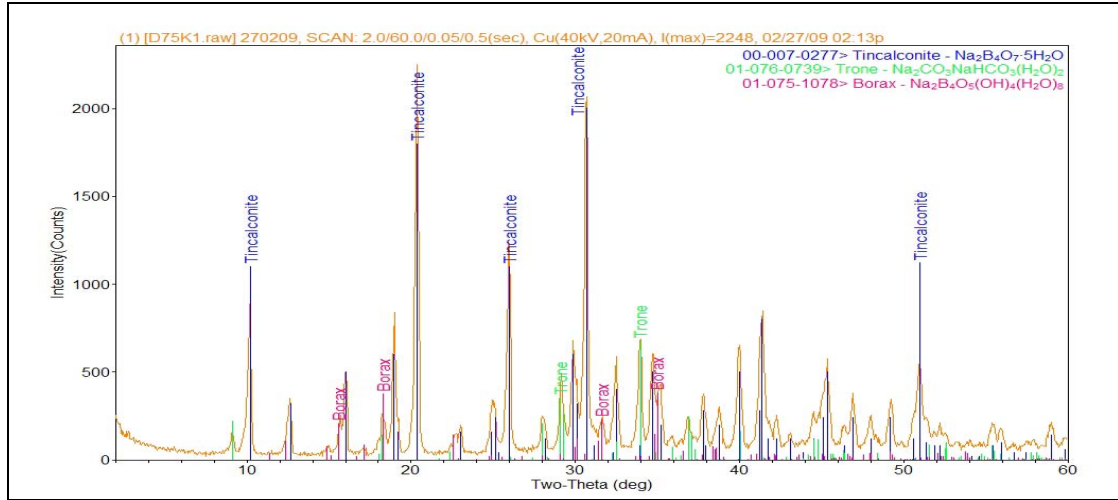
Na ₂ O/çözelti	% 3,5-8,8
Sıcaklık	50-95 °C,
Reaksiyon süresi	6-12 saat
Basınç	Atmosfer basıncı

Sodyum borat çözeltilerine, ceketli reaktör içine yerleştirilen bir hat vasıtası ile CO₂ gazı beslemesi yapılmıştır. Reaksiyon sıcaklığı, ceketli reaktöre bağlanan kriyostat ile ayarlanmıştır. Ağırlıkça % 3,5–8,8 Na₂O içerikli hazırlanan sodyum borat çözeltilerinden, 50-95 °C sıcaklık, 6-12 saat reaksiyon süresinde, atmosfer basıncı altında ve 500 devir/dakika karıştırma hızında yapılan çalışmada elde edilen kristaller 20-50 °C’de vakumla filtrelenmiş ve 30-40 °C’de etüvde kurutulmuştur. Yapılan çalışmalarda yalnızca ağırlıkça % Na₂O 4,63-4,76 içerikli çözeltilerde % 5-12,1 sodyum bikarbonat ve % 32-37 B₂O₃ içeren sodyum borat elde edilmiştir. Diğer çalışmalarda elde edilememiştir.

Çizelge 4.4. Reaksiyon parametrelerine göre oluşan borlu karbonat ürün içerikleri

Katı/Sıvı (% kütlece)	Sıc. (°C)	Reak. Süresi (min)	CO ₃ (%)	B ₂ O ₃ (%)	NaHCO ₃ (%)	Ürün Miktarı (g)	Üründeki NaHCO ₃ Mik (g)	Na gram Mik.	% Na Dönüşüm Oranı
3,50	50	360	3,67	36,80	5,14	31,2	1,60	0,46	1,6
3,50	50	720	8,28	30,20	11,60	29,8	3,46	0,99	3,5
4,50	50	360	3,57	37,40	5,00	33,7	1,69	0,48	1,7
4,50	50	720	1,75	33,01	2,45	127,6	3,13	0,90	3,1
4,50	60	360	2,50	34,00	3,50	145,3	5,09	1,46	5,1
4,50	60	720	3,58	32,00	5,01	30,6	1,53	0,44	1,5
4,50	80	360	-	36,70	-	-	-	-	-
4,50	80	720	-	37,03	-	-	-	-	-
4,50	90	360	-	41,80	-	-	-	-	-
4,50	90	720	-	36,05	-	-	-	-	-
6,00	50	480	-	37,10	-	-	-	-	-
7,20	50	420	-	38,30	-	-	-	-	-
7,20	60	420	-	40,10	-	-	-	-	-
8,80	95	420	-	42,20	-	-	-	-	-

Basınç olmadan NaHCO₃ üretilip üretilmeyeceğini araştırmak için ceketli reaktörde yapılan çalışmalarda; % 2,4-11,6 oranında ve % 1,5-5,1 Na dönüşüm veriminde NaHCO₃ üretileceği görülmüştür. Normal atmosfer şartlarında üretilmesi ve kristallendirilmesi zor bir proses olduğu görülmüştür. Bu çalışmaların sürekli ve daha verimli hale getirmek için gaz absorpsiyon kolonuna aktarılmıştır.



Resim 4.5. XRD incelemesi

Ürünlerin XRD incelmesinde NaHCO_3 , Na_2CO_3 ile birlikte boraks ve boraks penta hidratla birlikte üretilmiştir (Resim 4.5).

4.1.3. Gaz absorpsiyon kolonu sisteminde borlu karbonat üretimi sonuçları

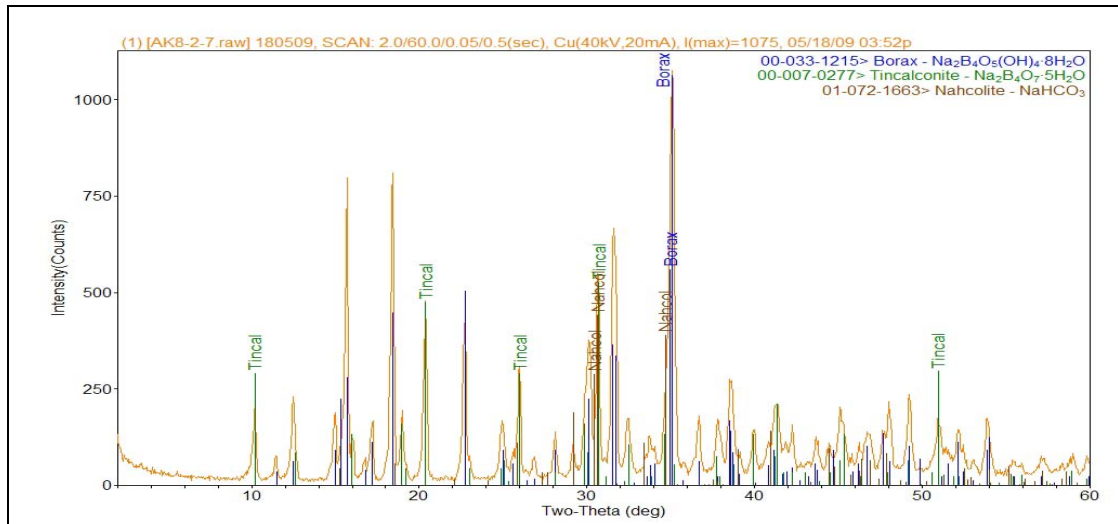
Çalışma Aralıkları

Na_2O / Çözelti (%)	0,44 - 0,88
Sıcaklık (°C)	45 – 70
Çözelti pH	7,6 – 9,5
CO_2 gazı beslemesi (bar)	0,5 – 1
Reaksiyon Süresi (dakika)	240 – 480
Çözelti besleme hızı	400 – 1500 ml/dakika

Elde edilen borlu karbonat içeriği Çizelge 4.5 de verilmiştir.

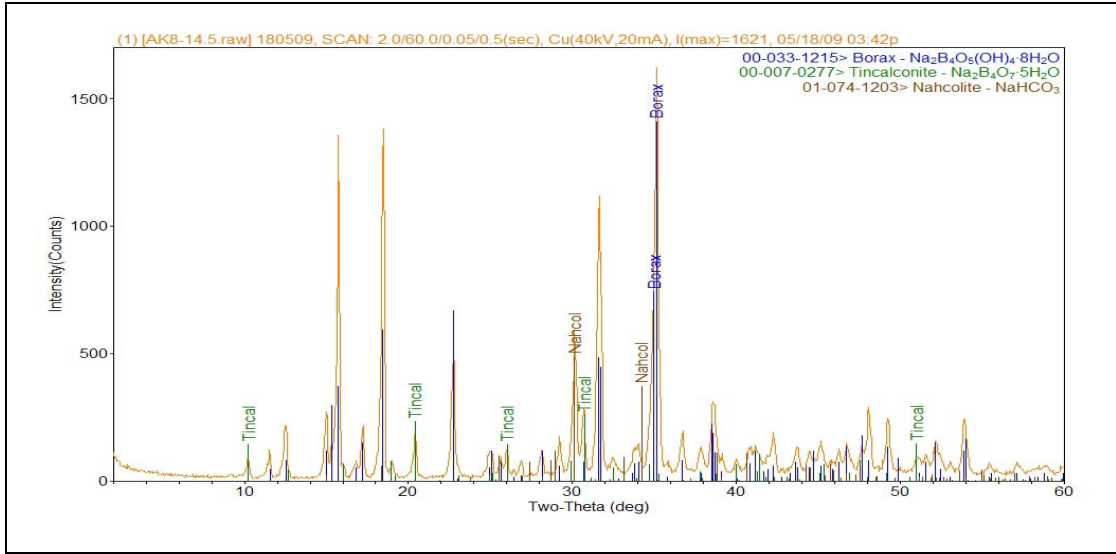
Çizelge 4.5. Gaz Absorpsiyon Kolonu Çalışma Sonuçları

Deney No	Na ₂ O gram/Çözelti gram (% kütlece)	Basınç (psi)	Sıcaklık °C	Reak.Süresi (saat)	NaHCO ₃ %	B ₂ O ₃ %
1	2,3	Atm	50	4	3	30
2	3,5	Atm	55	6	-	-
3	3,5	Atm	55	12	-	-
4	4,4	Atm	60	6	-	-
5	4,4	Atm	60	12	-	--
6	5,9	Atm	50	8	15	37



Resim 4.6. XRD incelemesi

Gaz absorpsiyon sisteminde 6 çalışma yapılmıştır. % 3 ila % 15 oranında NaHCO₃ elde edilmiştir. Daha yüksek oranda ürün elde edilememiştir. % NaHCO₃ oranının düşük olması sebebiyle çalışmalar burada kesilmiştir.

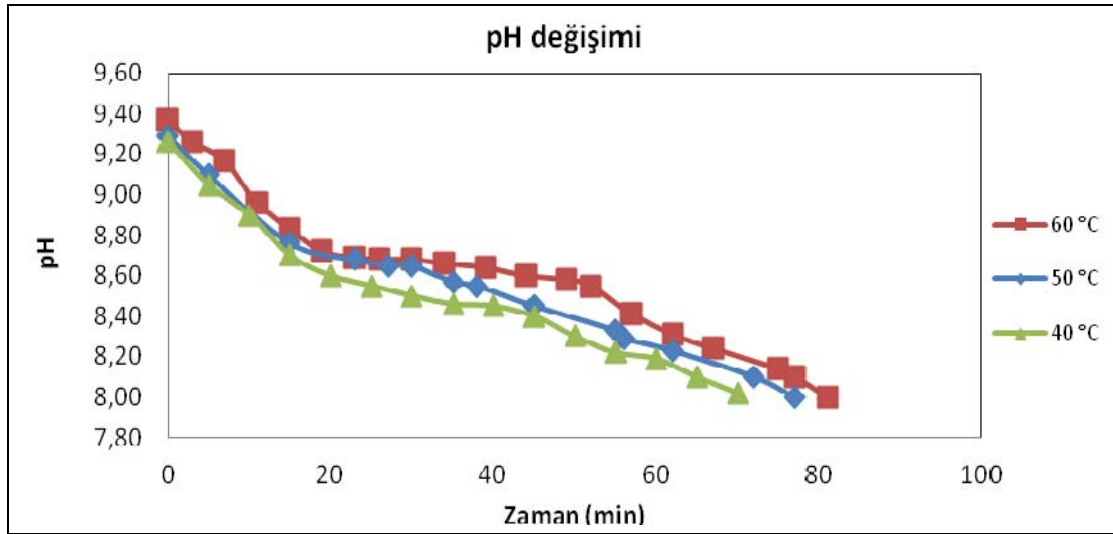


Resim 4.7. XRD incelemesi

4.1.4. Normal atmosfer-otoklav sistemi birleştirilerek borlu karbonat üretimi sonuçları

Bu deneysel çalışmada, optimum çalışma parametreleri olarak; NaHCO_3 'ü yüksek oranda ürettiğimiz 1. Metodda uyguladığımız (yüksek basınç ve sıcaklık reaktörü sisteminde borlu karbonat üretimi) optimum şartlara ait parametrelerde yapılmıştır. Bu parametrelerden; Na_2O /çözelti oranı %12,72, rekasiyon süresi 2 saat optimum alınmış; basınç 500 psi, 600 psi, 700 psi, sıcaklıklar ise 40 °C, 50 °C, 60 °C seçilerek deneyler yapılmıştır. Çalışmalar sonucunda seçilen basınçlarda basıncın etkisinin olmadığı tespit edilmiş, bunun üzerine 65 °C ve 70 °C lerde 600 psi'de deneyler ilave edilmiştir.

Yapılan deneysel çalışmalarda; pH değeri yüksek olan (pH 9,2-9,4) boraks çözeltisinden, NaHCO_3 oluşum pH'sına (pH 8,0) getirilmesi amacıyla, öncelikle çözeltiden CO_2 geçirilerek pH 8,0'a düşürülmüştür. pH değeri 8,0'e getirilen çözelti, daha sonra otoklava alınarak CO_2 ile yüksek basınç altında farklı sıcaklıklarda deneyler gerçekleştirilmiştir. Şekil.4.16 da zaman bağlı olarak normal atmosferde pH değişimi görülmektedir. Aynı besleme hızında verilen CO_2 düşük sıcaklıkta (40°C) daha çok çözündüğü için daha erken pH 8,0 değerine ulaşmıştır.



Şekil 4.19. Boraks çözeltisi pH-Zaman grafiğı

Farklı sıcaklık ve farklı basınçta yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlar Çizelge 4.6'da sunulmuştur. Sıcaklığa bağlı olarak aynı besleme hızında çözeltiden CO_2 geçirilerek pH'nın 8'e geldiğı zaman tespit edilmiştir. Gazların sıcaklıkla çözünürlükleri düştüğü için 40 °C de pH 8 civarına 50 ve 60 °C den daha önce geldiğı görülmüştür.

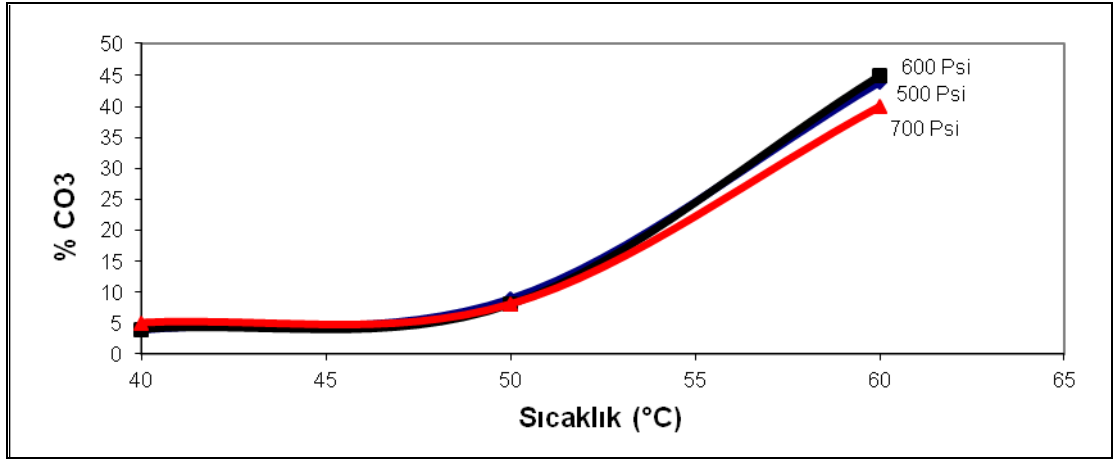
Çizelge 4.6. Farklı basınç ve sıcaklıkta oluşan % CO_3 , B_2O_3 , Na Değerleri

% CO_3	500 Psi	600 Psi	700 Psi
40 °C	4	4	5
50 °C	9	8	8
60 °C	44	45	40

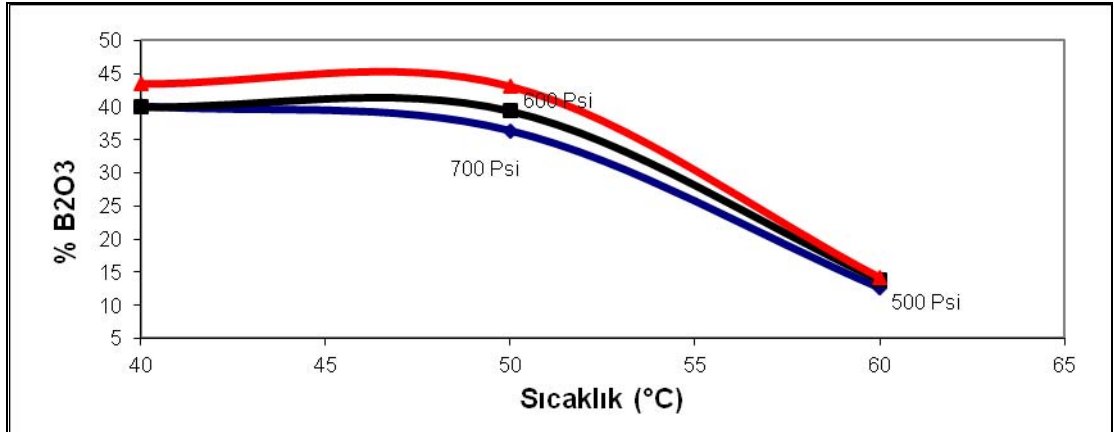
% B_2O_3	500 Psi	600 Psi	700 Psi
40 °C	40	40	43
50 °C	36	39	32
60 °C	13	14	14

% Na	500 Psi	600 Psi	700 Psi
40 °C	14	12	16
50 °C	17	17	15
60 °C	22	23	21

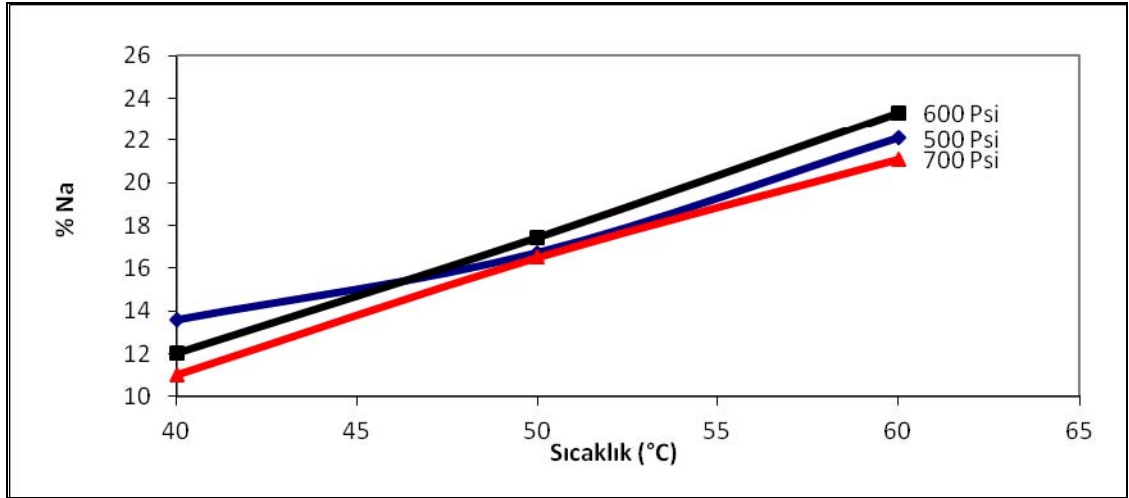
Önceden CO₂ ile doyurulan çözeltiler daha sonra otoklava alınarak elde edilen ürün içindeki % CO₃ tespit edilmiş ve Şekil 4.20.de elde edilen ürün içindeki CO₃ oranının, basınca bağlı olarak değişmediği, sıcaklığa bağlı olarak değiştiği tespit edilmiştir (Şekil.7.16).



Şekil 4.20. Farklı Basınçta Sıcaklık-% CO₃ Garfı



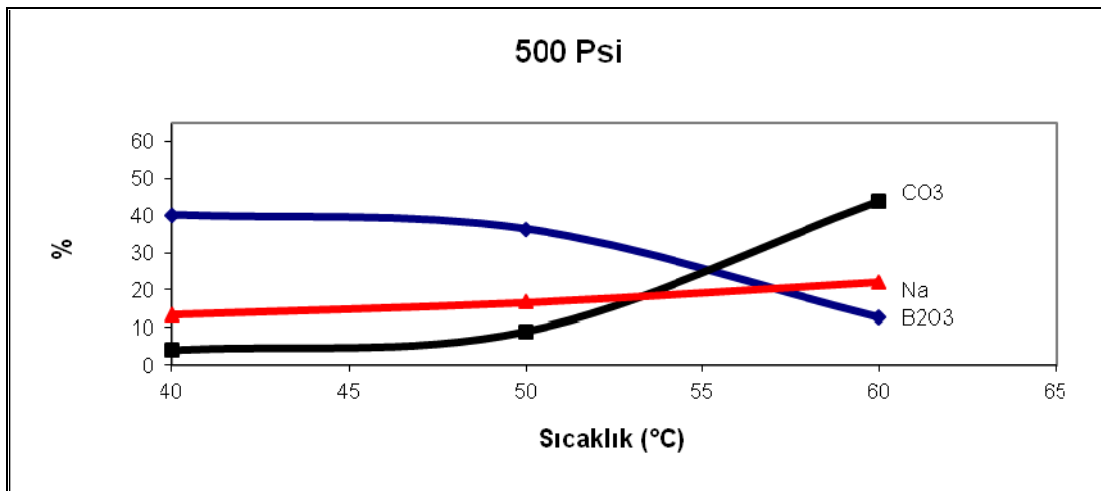
Şekil 4.21. Farklı Basınçta Sıcaklık-% B₂O₃ Garfı



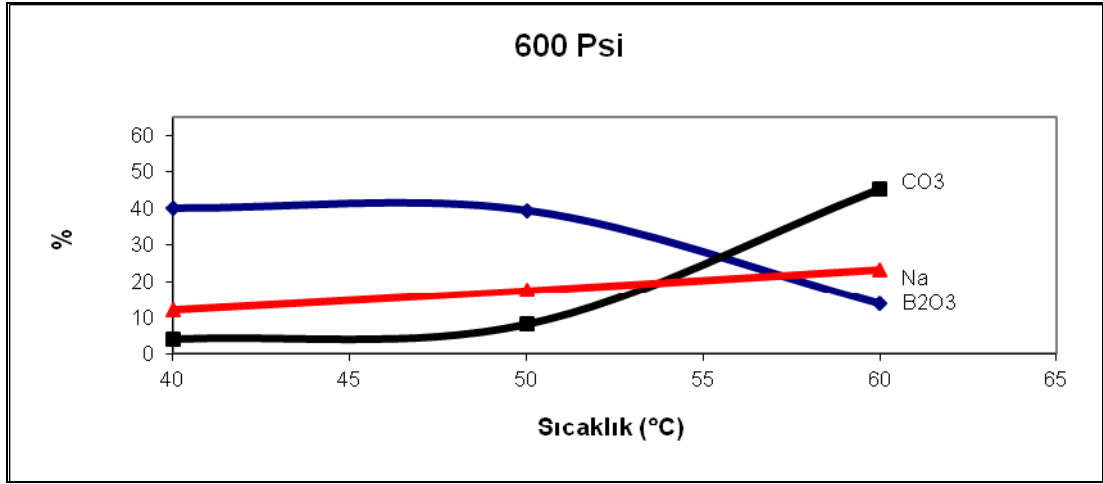
Şekil.4.22. Farklı basınçta sıcaklık-% Na garfîgi

Sıcaklığa bağlı olarak oluşan CO_3 , B_2O_3 ve Na'da artış gözlenmiştir. Basınca bağlı olarak oluşan ürünlerde ise basıncın etkisinin olmadığı tespit edilmiştir. Bunun nedeni ortamda reaksiyon için gerekli CO_2 basıncının düşük basınçlarda 500 psi dan daha düşük seviyelerde etkili olduğu yüksek basınçlarda reaksiyonun ihtiyacından fazla CO_2 nin bulunmasının oluşuma etki etmediğindendir.

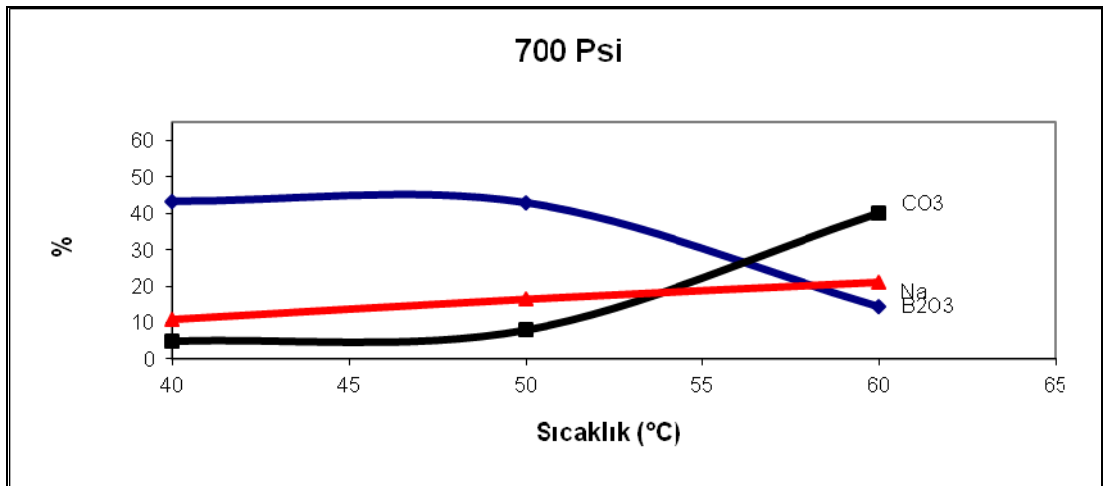
Farklı basınçlarda oluşan karışımların %-zaman Grafikleri aşağıdaki şekillerde verilmiştir.



Şekil 4.23. 500 psi oluşan tüm katı ürün % bileşimi



Şekil 4.24. 600 psi oluşan tüm katı ürün % bileşimi



Şekil 4.25. 700 psi oluşan tüm katı ürün % bileşimi

Çalışmalarda elde edilen CO₃ miktarının basınçlarının etkisinin olmadığı, sıcaklığa bağlı arttığı tespit edilince; en yüksek CO₃ ün elde edildiği 600 psi da 65 ve 70 °C de ilave deneyler yapılmıştır. Çalışmalara ait sonuçlar Çizelge 4.7.'de verilmiştir.

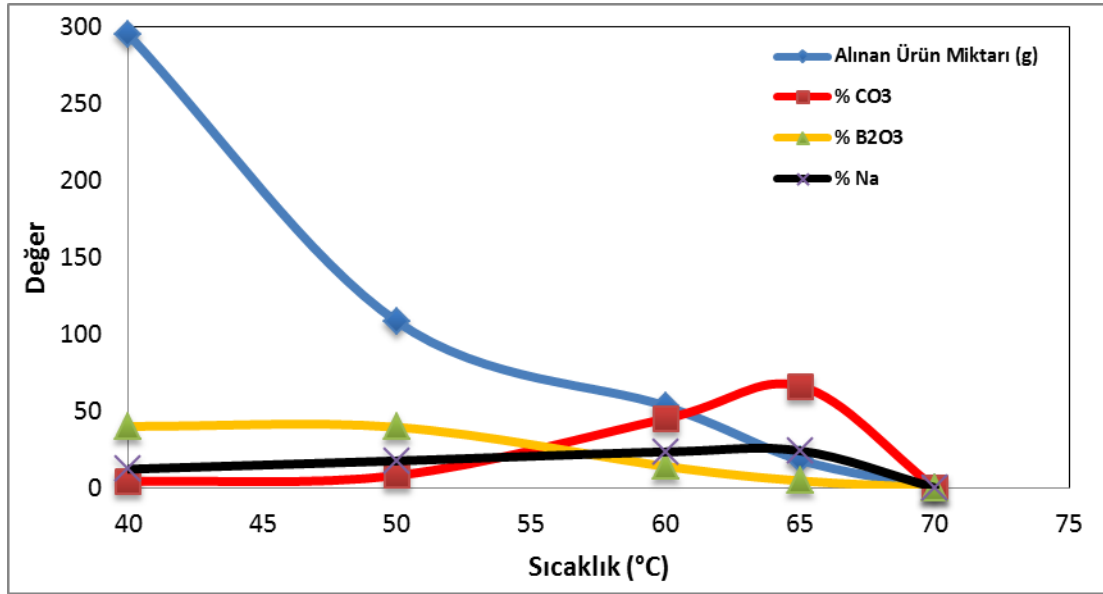
Çizelge 4.7. 600 psi oluşan ürün % bileşimi

600 Psi	% CO₃	% B₂O₃	% Na
40 °C	4	40	12
50 °C	8	39	17
60 °C	45	14	23
65 °C	65	4	24
70 °C	0	4	24

Çalışmalar sonucunda elde edilen ürün miktarı azaldıkça oluşan CO₃ miktarının arttığı gözlenmiştir. Yani elde edilen ürünle oluşan NaHCO₃ ters orantılı olduğu görülmüştür.

Çizelge 4.8. Deneysel çalışmalarda elde edilen ürün miktarları ve % Na Dönüşümü

Psi	°C	Alınan Madde Mik (g)	Alınan NaHCO₃ Mik (g)	Na gram miktarı	% Na Dönüşüm Oranı
500	40	238	13,33	3,83	13,3
	50	120	15,12	4,35	15,1
	60	45	27,72	7,97	27,7
600	40	295	16,52	4,75	16,5
	50	108	12,10	3,48	12,1
	60	53	33,39	9,60	33,4
	65	23	21,25	6,11	21,3
	70	0	0	0	0,0
700	40	200	14,00	4,03	14,0
	50	120	13,44	3,86	13,4
	60	43	24,08	6,92	24,1

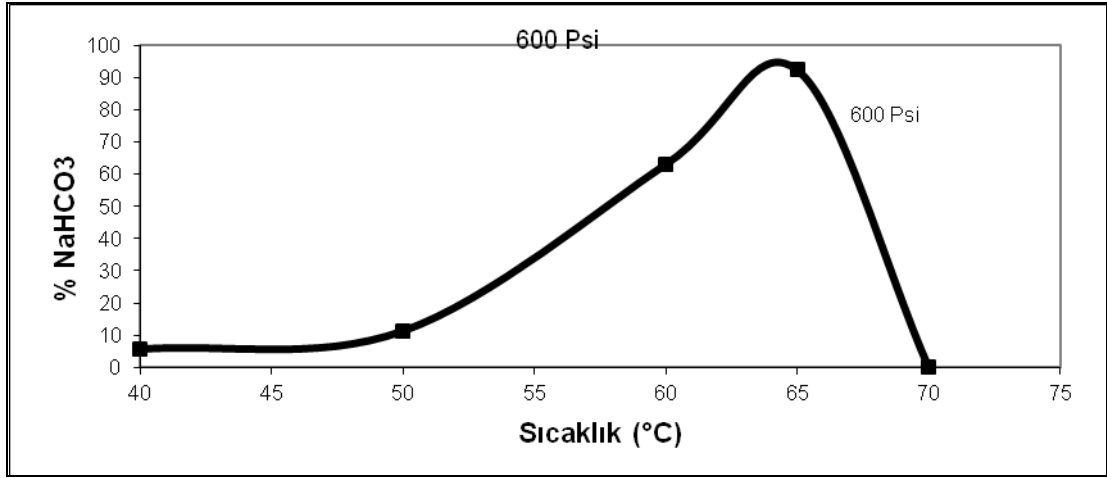


Şekil 4.26. Sıcaklığa bağlı olarak oluşan ürün miktarı-% CO₃ grafiği

Çalışmalarda oluşan % NaHCO₃ miktarları Çizelge 4.9'da ve Şekil.4.27'de verilmiştir.

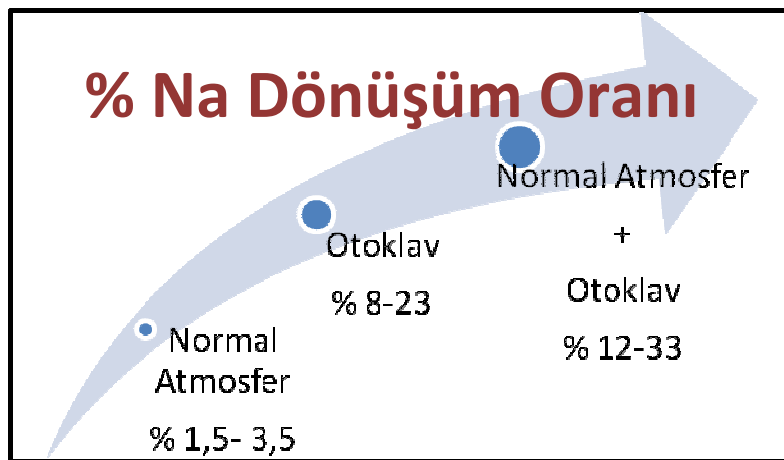
Çizelge 4.9. Farklı basınç ve sıcaklıkta oluşan NaHCO₃ miktarı

	% NaHCO ₃		
	500 Psi	600 Psi	700 Psi
40 °C	5,6	5,6	7
50 °C	12,6	11,2	11,2
60 °C	61,6	63	56
65 °C	-	92,4	-
70 °C	-	0	-



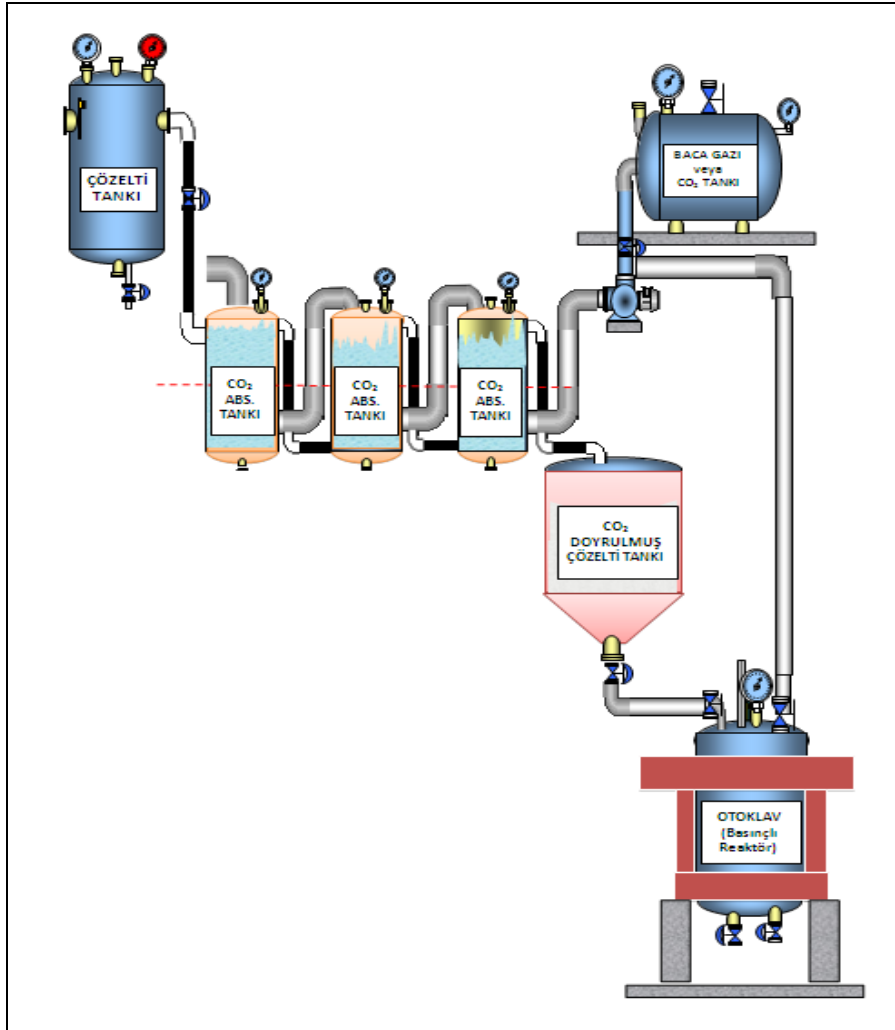
Şekil 4.27. 600 psi da ürün içinde oluşan % NaHCO₃-Sıcaklık grafiği

Normal atmosfer şartlarında yapılan deneysel çalışmalarda; NaHCO₃ üretiminde sodyum verimi oldukça düşük olarak gerçekleşmiştir. Normal atmosferde doyurulan çözelti, otoklava alınarak reaksiyon devam ettirildiğinde % sodyum dönüşüm oranında verim artışı gerçekleştirilmiştir. Sodyum dönüşüm oranı (%), normal atmosfer şartlarında % 1,5-3,5 arasında; tek başına otoklavda % 8,8-23,8 ile gerçekleşirken, iki prosesin birleştirilmesi ile % 12,1-33,4 oranına yükseltilmiştir. Otoklava beslenen çözeltinin normal atmosferde ön şartlandırılarak pH ayarlanmasından sonra yaklaşık % 50 lik bir Na dönüşüm oranında artış gerçekleştirilerek % 33,4 e ulaşılmıştır.



Şekil.4.28. Sodyum dönüşüm oranı (% Na)

Otoklav ve normal atmosfer çalışmalarında sanayinin özellikle de cam sanayinin ihtiyacı olan soda ve bor karışımı ürünler elde edilmiştir. Laboratuvar şartlarında geliştirilen proses istenilen oranda hammadde sağlanması için sanayinin ihtiyacına göre proses geliştirilmiştir (Şekil 4.29).



Şekil 4.29. Geliştirilen normal atmosfer ve otoklav çalışma düzeneği

4.1.5. Sodyum borat ve sodyum bikarbonat karışım ürününden saf sodyum bikarbonat elde edilmesi

Otoklav, ceketli reaktör ve gaz absorpsiyon kolonu sistemlerinde elde edilen sodyum borat ve sodyum bikarbonat karışımından, ürünlerin farklı çözücülerdeki

çözünürlüğünden yararlanılarak ekstraksiyon işlemi ile saf sodyum bikarbonat da elde edilmiştir.

Ekstraksiyon işlemi için boratların, metil alkoldeki çözünürlüğünden yararlanılmıştır. Bunun için sodyum borat ve sodyum bikarbonat karışım ürünü 30 °C’de ürün içindeki sodyum boratın metil alkoldeki çözünürlük değeri (25 °C, % 19,90 $m_{\text{boraks}}/m_{\text{metil alkol}}$) miktarından %5 fazla metil alkol ilave edilerek 1 saat karıştırma işlemi uygulanmış ve elde edilen çözelti filtrasyona tabi tutulmuştur. Filtrasyon sonrasında elde edilen kek 30–40 °C sıcaklık aralığında etüvde kurutularak %87 verim ile % 98-99 saflıkta sodyum bikarbonat elde edilmiştir. Yücel ve arkadaşları [Yücel, 1973] farklı oranlarda $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, H_3BO_3 , CO_2 ve H_2O kullanılarak yaptıkları çalışmada maksimum % 96 NaHCO_3 elde etmişlerdir.

4.2. Pilot Tesis Çalışmaları

4.2.1. 1.Pilot tesis sonuçları

Yüksek basınç altında otoklav cihazı kullanılarak CO_2 gazının tutulmasıyla ile NaHCO_3 ve sborgit üretimi,

Çalışmalar, işletme imkanları ile imal edilen otoklavda yapılmıştır. Bu çalışmada kullanılan çözelti ve CO_2 gazı özellikleri, laboratuvar şartlarında kullandıklarımızla aynı özelliklere sahiptir. Ayrıca, laboratuvar çalışmalarda elde edilen optimum katı sıvı oranında çalışılmıştır (Çizelge 4.10).

Çizelge 4.10. Pilot tesis (Otoklav cihazı kullanılarak yapılan çalışma)

Sıcaklık (C)	Katı/Sıvı (%)	Reaksiyon Süresi (saat)	CO_2 Gazı	Süzme Sıcaklığı (C)	Basınç (bar)	CO_3 (%)
60	25/7	1	SAF	25	8	36,4
60	25/7	1	SAF	25	8	37,1
50	25/7	1	SAF	25	8	33,2
50	25/7	1	SAF	35	8	31,4

Çalışmalar esnasında kullanılan otoklavda bazı sorunlar tespit edilmiştir. Özellikle karıştırıcı problemleri, otoklavın çalışmalar bittikten sonra tamamen içinin açılmaması gibi mekanik problemlerle karşılaşmıştır. İşletme şartlarında imal edilen bu otoklavın çalışmalara uygun olmadığı tespit edilmiştir. Bunun için yeni pilot otoklav alımı kararı verilmiştir.

Endüstriyel şartlarda baca gazından atmosfere atılan CO₂, atık arıtma tesisinden gelen atık çözeltisinden geçirilerek baca gazı içindeki CO₂ tutulması ile baca gazındaki CO₂ gazının emisyon değerlerinin altına düşürülmesi amaçlanmıştır.

4.2.2. Atık arıtma pilot tesis çalışma sonuçları

Çalışmalarda çözelti miktarı (100 m³) sabit tutularak baca gazı beslemesi değiştirilmiştir. İşletmede saatte 100 000 m³/h baca gazı çıkmaktadır. Baca gazı besleme oranları ve saatlik debileri Çizelge 4.11’ de verilmiştir.

Çizelge 4.11. Baca gazı besleme oranları ve saatlik debileri

Çözelti Miktarı (m ³)	Baca Gazı Açıklığı (%)	Saatlik Besleme, (m ³ /h)
100	100	100 000
100	70	70 000
100	50	50 000
100	40	40 000
100	20	20 000
100	15	15 000

a) Baca Gazı Tam Açıkken (% 100) Yapılan Çalışmaların Sonuçları

Çalışma esnasında alınan çözeltilerin analizleri Çizelge 4.12’de, baca gazı analizleri de Çizelge 4.13’de verilmiştir.

Çizelge 4.12. Çözelti analizleri (Titrasyonla yapılmıştır)

ZAMAN	B ₂ O ₃ g/l	Na ₂ O g/l	CaO mg/l	MgO g/l	SO ₄ ppm	T	Ph	iletkenlik μS
BAŞLANGIÇ 09.50	1,79	2,39	1304,71	0	4300	17,4	11,56	8,83
10:05	1,77	0,98	38,00	0	4230	42,3	9,2	5,86
10:20	1,77	0,98	78,26	0	4570	44,9	8,65	7,62
10:40	1,77	0,93	115,15	0	4930	46,3	8,1	7,98
11:00	1,77	0,79	136,96	0	5090	47,7	7,28	8,2
11:20	1,77	0,76	150,93	0	5380	47,7	7,09	6,14

Çalışmalar yaklaşık 1 saat 30 dakika sürmüştür. Fakat ilk absorpsiyon ilk 15 dakikada gerçekleşmiştir. Çözeltide 2,39 g/l olan Na₂O değeri baca gazı ile muamele edildikten 15 dakika sonra 0,98 g/l seviyelerine düşmüştür. Esas düşüş ise 15 dakika sonunda CaCO₃'a dönüşen CaO te olmuştur. 1300 mg/l olan değer 15 dakika sonda 38 mg/l değerine düşmüştür (Çizelge 4.12).

Çizelge 4.13. Baca gazı analizleri (% 100 baca açıklığı)

	10:05		10:20		10:40		11:00		11:20	
	GİRİŞ	ÇIKIŞ	GİRİŞ	ÇIKIŞ	GİRİŞ	ÇIKIŞ	GİRİŞ	ÇIKIŞ	GİRİŞ	ÇIKIŞ
O ₂ %	9,17	11,72	8,4	12,02	8,56	9,69	8,5	9,75	7,48	9,4
CO ₂ %	10,64	8,38	11,22	8,11	11,21	10,2	11,25	10,17	12,12	10,45
CO ppm	1	0	1	0	1	1	1	0	1	1
NO _x ppm	509	503	492	485	470	478	475	464	440	445
SO ₂ ppm	5	0	46	0	92	0	114	2	189	8
CO ₂ ABS.%	22,83		27,71		9,01		9,6		13,77	

Baca gazı çıkışlarında ise en yüksek CO₂ absorpsiyonun olduğu durumda % 11,22 olan CO₂ çözelti ile absorplanarak % 8,11 civarlarına düşmüştür (Çizelge 4.13).



Resim 4.8. Çalışma havuzu başlangıç resimleri

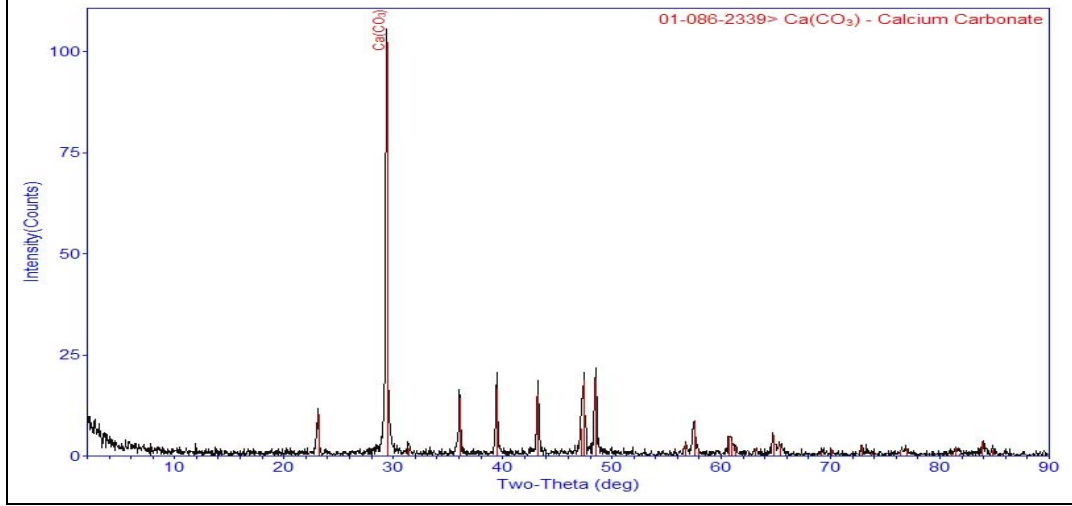
Resim 4.8 de çözeltinin ilk hali ile CO₂ emdirildikten sonraki durumları görülmektedir. Yavaş yavaş renk değiştiren çözelti absorpsiyon tamamlandıktan sonra havuz dibine çökmüş CaCO₃'lar olduğu görülmüştür (Resim 4.9).



Resim 4.9. Çalışma havuzu sonrası resimleri

CaCO₃ oluşuktan sonra havuz dibinde toplanan katı alınarak XRD ve XRF incelemeleri yapılmıştır. XRD incelemelerinde net oluşan CaCO₃ lar tespit edilmiştir (Resim 4.10).

Elde edilen katı ürüne ait XRD Analiz sonucu Resim 4.10’de verilmiştir.



Resim 4.10. Katı ürün XRD analizi

Elde edilen katı ürüne ait XRF Analiz sonucu Çizelge 4.14’de verilmiştir.

Çizelge 4.14. Katı ürüne ait XRF analiz sonucu (baca gazı % 100 geçiş)

No.	Bileşik	Sonuç (% Küttele)
1	I	<0,0001
2	MgO	0,209
3	K ₂ O	0,0481
4	CaO	51,3
5	Sc ₂ O ₃	<0,0001
6	TiO ₂	0,0208
7	Fe ₂ O ₃	0,111
8	Co ₂ O ₃	<0,0001
9	CuO	0,0006
10	ZnO	0,0001
11	As ₂ O ₃	0,0033
12	So ₃	2,87
13	P ₂ O ₅	<0,0001
14	SiO ₂	0,757
15	Al ₂ O ₃	0,126
16	Rb ₂ O	0,0007
17	SrO	0,330
18	ZrO ₂	0,0126
19	SnO ₂	0,0006
20	PbO	0,0026
21	ReO ₂	0,0092
22	BaO	0,0036
23	Tm ₂ O ₃	0,0079
24	Er ₂ O ₃	0,0172
25	Tb ₄ O ₇	41,6
26	LOI	41,6
27	B ₂ O ₃	1,80
	CO ₃	52,64

Elde edilen katının XRF analizinde ise (Çizelge 4.14) % 87,73 lük CaCO₃ ler oluştuğu tespit edilmiştir.

b) Baca Gazı % 70 açık Çalışma Sonuçları

Çalışma esnasında alınan çözeltilerin analizleri Çizelge 4.15’de, baca gazı analizlerinde yapılan ölçümlerdeki sonuçlar ise Çizelge 4.16’da verilmiştir.

Çizelge 4.15. Çözelti analizleri

ZAMAN	B ₂ O ₃ g/l	Na ₂ O g/l	CaO mg/l	MgO g/l	SO ₄ ppm	T	Ph	İletkenlik μ S
Başlangıç	2,24	1,66	1558	14,40	5450	22,2	11,6	7,19
10:20	1,73	0,72	31,3	13,96	4300	28,0	8,92	6,32
10:50	1,73	0,68	44,72	7,35	4780	34,0	8,77	6,14
11:15	1,73	0,78	102,85	6,66	4930	38,4	8,28	6,1
11:35	1,73	0,74	122,98	1,23	4930	40,5	7,46	6,05
11:50	1,72	0,72	131,92	0,88	4750	41,3	7,28	5,09

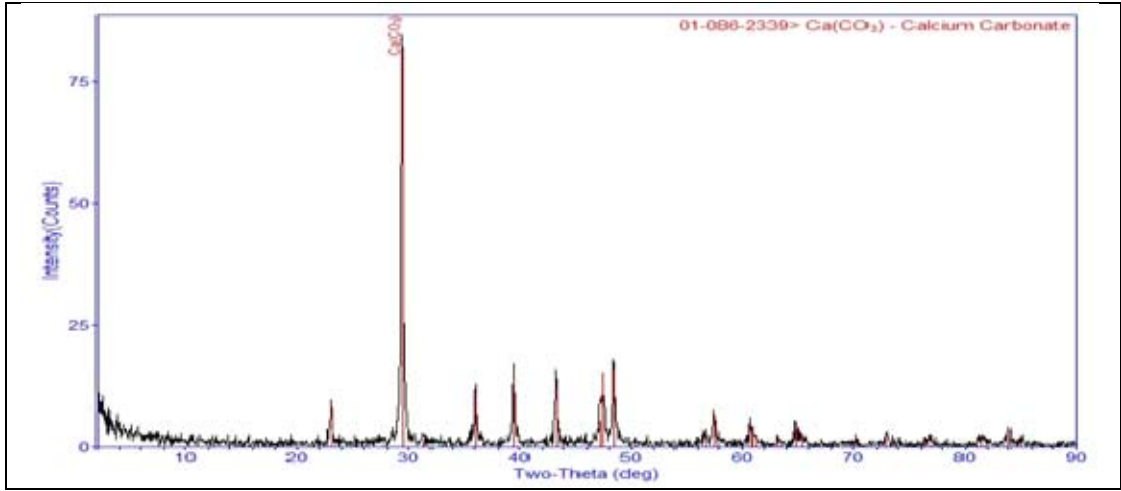
Çözeltide 1,66 g/l olan Na₂O değeri baca gazı ile muamele edildikten 15 dakika sonra 0,72 g/l seviyelerine düşmüştür. Esas düşüş ise 15 dakika sonunda CaCO₃'a dönüşen CaO te olmuştur. 1558 mg/l olan değer 15 dakika sonda 31 mg/l değerine düşmüştür (Çizelge 4.15).

Çizelge 4.16. Baca Gazı Analizleri

	10:20		10:50		11:15		11:35		11:50	
	GİRİŞ	ÇIKIŞ	GİRİŞ	ÇIKIŞ	GİRİŞ	ÇIKIŞ	GİRİŞ	ÇIKIŞ	GİRİŞ	ÇIKIŞ
O ₂ %	8,53	12,72	8,58	12,88	8,11	12,03	8,56	11,95	8,18	9,12
CO ₂ %	11,35	7,4	11,36	7,26	11,66	8,14	11,36	8,18	11,71	10,72
CO ppm	0	0	1	1	12	12	12	1	1	1
NO _x ppm	508	503	507	491	468	464	509	466	457	452
SO ₂ ppm	8	0	3	0	27	0	3	0	47	0
CO ₂ ABS.%	34,8		36,09		30,18		27,99		16,99	

Elde edilen katı ürüne ait XRD analiz sonucu aşağıda verilmiştir.

% 70 baca gazı beslemede en yüksek absorpsiyon oranı % 36 olarak gerçekleşmiştir (Çizelge 4.16).



Resim 4.11. Katı ürün XRD Analizi

Elde edilen ürün içinde % 78,5 CaCO₃ oluşumu XRF ile analiz edilmiştir (Çizelge 4.17). Elde edilen ürünün XRD incelemesinde ise CaCO₃ pikleri net olarak tespit edilmiştir (Resim 4.11).

Elde edilen Katı ürüne ait XRF Analiz sonucu Çizelge 4.17’de verilmiştir.

Çizelge 4.17. Katı ürün XRF Analizi (Baca Gazı % 70 geçiş)

No.	Bileşik	Sonuç (% Küttele)
1	Cl	0,0150
2	MgO	0,263
3	K ₂ O	0,0419
4	CaO	51,3
5	Sc ₂ O ₃	<0,0001
6	TiO ₂	0,0195
7	Cr ₂ O ₃	0,0005
8	Fe ₂ O ₃	0,151
9	Co ₂ O ₃	<0,0001
10	CuO	<0,0001
11	ZnO	<0,0001
12	As ₂ O ₃	0,0018
13	SO ₃	2,99
14	P ₂ O ₅	<0,0001
15	SiO ₂	0,744
16	Al ₂ O ₃	0,172
17	Rb ₂ O	0,0006
18	SrO	0,277
19	ZrO ₂	0,674
20	SnO ₂	0,0108
21	TeO ₂	0,0014
22	PbO	0,0007
23	ReO ₂	0,0037
24	Ta ₂ O ₅	0,0007
25	HfO ₂	0,0043
26	BaO	0,0093
27	Tm ₂ O ₃	0,0042
28	Er ₂ O ₃	0,0019
29	U ₃ O ₈	0,0012
30	Tb ₄ O ₇	0,0179
31	LOI	41,5
32	B ₂ O ₃	1,80
33	CO ₃	47,13

Çalışmada absorpsiyona ilk dakikalarda CaO de aşırı düşme gerçekleşmiş, 1558 mg/l den 31'e düşmüştür.



Resim 4.12. Çalışma havuzu başlangıç ve sonrası resimleri

c) Baca Gazı % 50 açık Çalışma Sonuçları

Çalışma esnasında alınan çözeltilerin analizleri Çizelge 4.18'de, baca gazı analizlerinde yapılan ölçümlerdeki Çizelge 4.19'da verilmiştir.

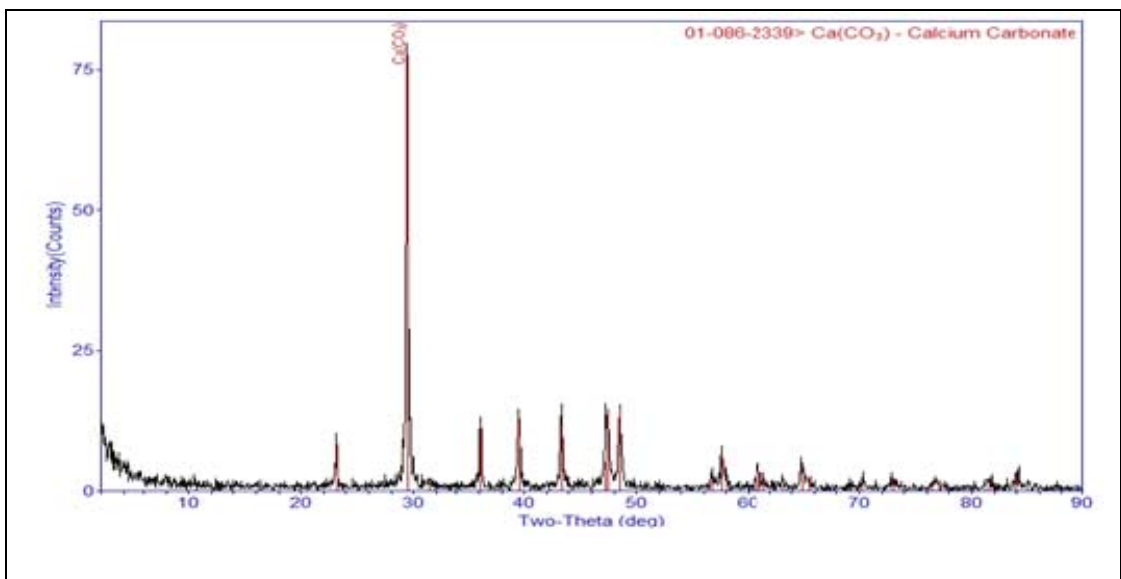
Çizelge 4.18. Çözelti analizleri (Titrasyonla yapılmıştır)

ZAMAN	B ₂ O ₃ g/l	Na ₂ O g/l	CaO mg/l	MgO g/l	SO ₄ PPM	T	Ph	iletkenlik μS
Başlangıç	2,26	0,9	557,3	15,9	5400	20,3	10,05	7,7
10:10	2,29	0,8	804,9	13,85	5460	29	9,2	8,4
10:30	2,33	0,78	447,2	13,63	5580	31,4	8,18	7,76
11:00	2,33	0,66	408,8	13,63	5710	35,5	7,42	7,22
11:35	2,33	0,65	391,3	13,63	5710	37,7	7,23	7,15

Çizelge 4.19. Baca Gazı Analizleri

	10:10		10:30		10:45		11:00		11:30	
	GİRİŞ	ÇIKIŞ	GİRİŞ	ÇIKIŞ	GİRİŞ	ÇIKIŞ	GİRİŞ	ÇIKIŞ	GİRİŞ	ÇIKIŞ
O ₂ %	8,36	10,41	8,77	12,84	8,95	12,64	8,85	11,86	9,12	10,44
CO ₂ %	11,35	9,3	10,96	7,15	10,82	7,52	10,89	8,22	10,71	9,63
COppm	1	0	1	0	1	1	1	1	1	0
NO _x ppm	499	497	498	471	477	485	485	496	497	479
SO ₂ ppm	24	0	29	0	34	0	36	0	32	0
CO ₂ ABS.%	18,06		34,76		30,5		24,52		10,08	

Elde edilen katı ürüne ait XRD Analiz sonucu Resim 4.12’de verilmiştir.

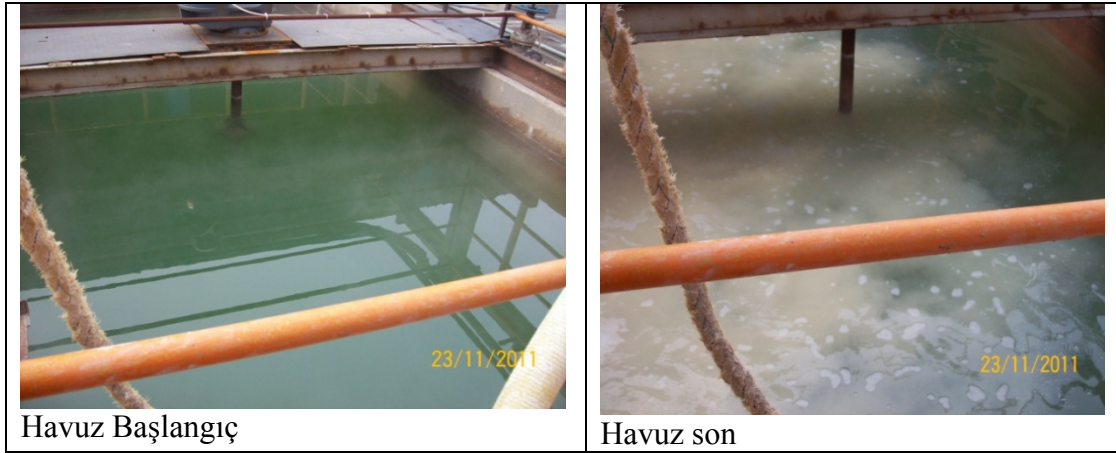


Resim 4.13. Katı ürün XRD analizi

Elde edilen Katı ürüne ait XRF analiz sonucu Çizelge 4.20’de verilmiştir.

Çizelge 4.20. Katı ürün XRF analizi (Baca Gazı % 50 geçiş)

No.	Bileşik	Sonuç (% Kütlece)
1	MgO	0,470
2	K ₂ O	0,0418
3	CaO	50,6
4	Sc ₂ O ₃	0,0072
5	TiO ₂	<0,0001
6	MaO	<0,0001
7	Fe ₂ O ₃	0,140
8	Co ₂ O ₃	<0,0001
9	CuO	0,0011
10	ZnO	<0,0001
11	As ₂ O ₃	0,0095
12	SO ₃	3,63
13	P ₂ O ₅	<0,0001
14	SiO ₂	0,653
15	Al ₂ O ₃	0,126
16	Rb ₂ O	0,0007
17	SrO	0,270
18	ZrO ₂	0,689
19	SnO ₂	0,0118
20	PbO	0,0006
21	ReO ₂	0,0087
22	Ta ₂ O ₅	0,0012
23	Eu ₂ O ₃	0,0402
24	Tm ₂ O ₃	0,0018
25	Er ₂ O ₃	0,0075
26	U ₃ O ₈	0,0009
27	Tb ₄ O ₇	0,0082
28	LOI	41,4
29	B ₂ O ₃	1,92
30	CO ₃	5013



Resim 4.14. Çalışma havuzu başlangıç ve sonrası resimleri

d) Baca Gazı % 40 açık Çalışma Sonuçları

Çalışma esnasında alınan çözeltilerin analizleri Çizelge 4.21’de, baca gazı analizlerinde yapılan ölçümlerdeki Çizelge 4.22’de verilmiştir.

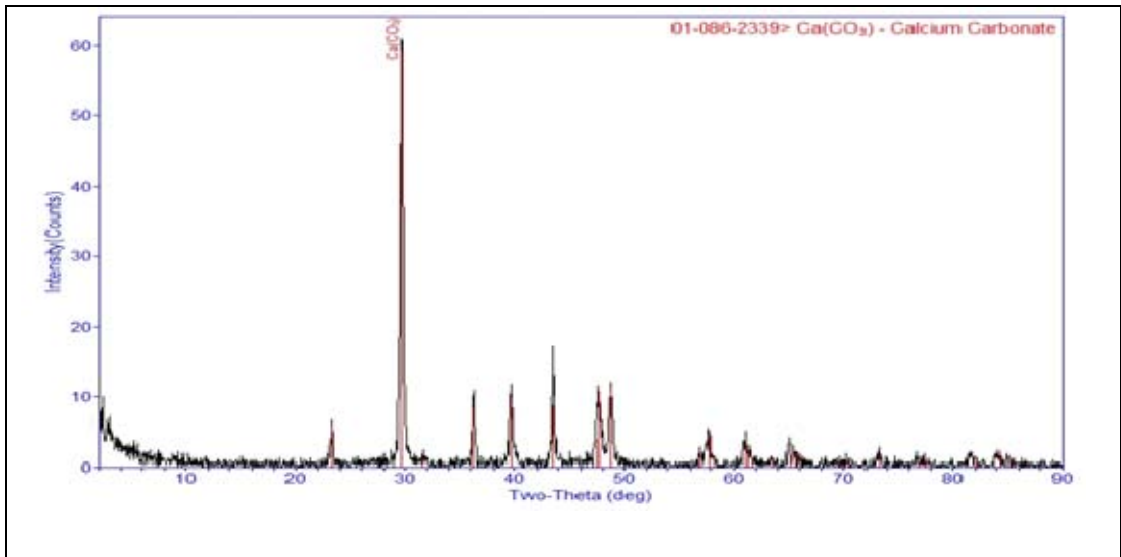
Çizelge 4.21. Çözelti analizleri

ZAMAN	B ₂ O ₃ g/l	Na ₂ O g/l	CaO mg/l	MgO g/l	SO ₄ PPM	T	Ph	İletkenlik μ S
Başlangıç	1,9	2,3	1078,0		5500	19	9,6	9,5
11:10	1,84	1,22	52,5	92,8	5200	27,5	9,1	9,1
11:45	1,96	1,12	93,9	232,5	4750	32,4	8,3	9,1
13:30	1,95	1,06	150,9	98,1	5160	40,5	7,5	9,2
16:00	1,95	1,06	150,9	98,1	5350	44,9	7,4	9,1

Çizelge 4.22. Baca gazı analizleri

	10:40		11:10		11:45		13:30		16:00	
	GİRİŞ	ÇIKIŞ	GİRİŞ	ÇIKIŞ	GİRİŞ	ÇIKIŞ	GİRİŞ	ÇIKIŞ	GİRİŞ	ÇIKIŞ
O ₂ %	6,2	7,92	7	12,0	6,9	11,8	8,6	12,3	7,8	10,4
CO ₂ %	13,4	11,25	12,5	7,9	12,9	8,5	11,25	7,95	12,05	9,13
COppm	1	1	1	1	1	0	1	1	1	1
NO _x ppm	420	500	464	461	423	435	431	481	423	457
SO ₂ ppm	190	2	18	0	16	0	93	0	34	0
CO ₂ ABS.%	16,48		36,52		34,1		29,33		24,23	

Elde edilen katı ürüne ait XRD Analiz sonucu Resim 4.14’de verilmiştir.



Resim 4.15. Katı ürün XRD analizi

Elde edilen katı ürüne ait XRF Analiz sonucu aşağıda verilmiştir.

Çizelge 4.23. Katı ürün XRF analizi (Baca Gazı % 40 geçiş)

No.	Bileşik	Sonuç (% Küttele)
1	Cl	0,0232
2	Na ₂ O	0,726
3	MgO	0,553
4	CaO	50,1
5	Sc ₂ O ₃	<0,0001
6	TiO ₂	0,0176
7	V ₂ O ₅	<0,0001
8	Cr ₂ O ₃	0,0015
9	MnO	<0,0001
10	Fe ₂ O ₃	0,380
11	Co ₂ O ₃	<0,0001
12	CuO	0,0007
13	ZnO	<0,0001
14	As ₂ O ₃	0,0051
15	SO ₃	2,69
16	SiO ₂	1,24
17	Al ₂ O ₃	0,296
18	Rb ₂ O	0,0009
19	SrO	0,328
20	ZrO ₂	0,659
21	SnO	0,0110
22	PbO	0,0010
23	ReO ₂	0,0094
24	Ta ₂ O ₅	0,0008
25	BaO	0,0094
26	Eu ₂ O ₃	0,0514
27	Tm ₂ O ₃	0,0045
28	Er ₂ O ₃	0,0096
29	U ₃ O ₈	0,0011
30	Tb ₄ O ₇	0,0026
31	LOI	41,6
32	B ₂ O ₃	1,33
33	CO ₃	41,80

Atık arıtmadan alınan 100 m³ çözelti sirkülasyon havuzuna alınarak 10:40 da çalışmaya başlandı. Baca gaz geçiş açıklığı % 40 olarak çalışıldı. 30 dakika sonra CaO 1078 mg/l den 52 mg/l ye düşmüştür.



Resim 4.16. Çalışma havuzu başlangıç ve sonrası resimleri

Resim 4.16 da absorpsiyon sonrası havuz içindeki değişimin fotoğrafları görülmektedir.

e) Baca Gazı % 20 açık çalışma sonuçları

Atık arıtmadan alınan 100 m^3 çözeltili sirkülasyon havuzuna alınarak 10:30 da çalışmaya başlandı. Baca gaz geçiş açıklığı %20 olarak çalışıldı. Çalışma esnasında alınan çözeltilerde ve gazda yapılan ölçümlerdeki değişimler aşağıdaki Çizelge 4.24'de, Çizelge 4.25'de verilmiştir.

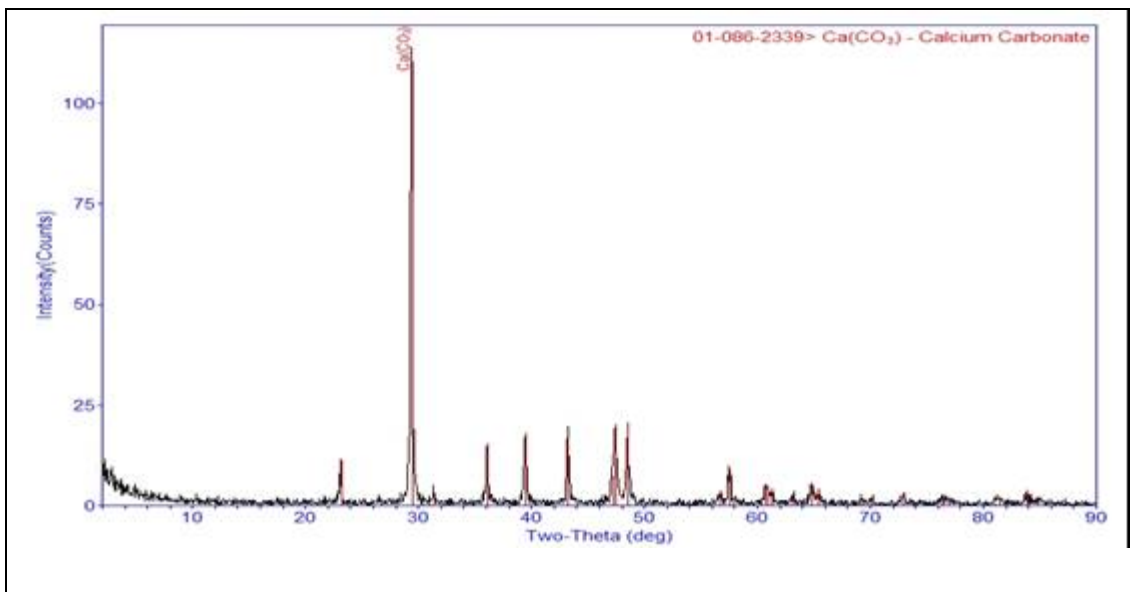
Çizelge 4.24. Çözelti analizleri

ZAMAN	B ₂ O ₃ g/l	Na ₂ O g/l	CaO mg/l	MgO g/l	SO ₄ ppm	T	Ph	İletkenlik μ S
BAŞLANGIÇ	1,79	2,06	1056,5	0	5056	21,6	10,2	10,01
10:40	1,73	0,93	253,7	0	4420	22	9,6	9,15
11:00	1,77	0,93	33,5	0	4420	24,5	8,7	9,1
11:30	1,8	0,93	44,7	0	4420	25,5	8,2	9

Çizelge 4.25. Baca gazı analizleri

	10:30		10:40		10:50		11:00		11:30	
	GİRİŞ	ÇIKIŞ	GİRİŞ	ÇIKIŞ	GİRİŞ	ÇIKIŞ	GİRİŞ	ÇIKIŞ	GİRİŞ	ÇIKIŞ
O ₂ %	10,39	15,84	9,6	15,54	10,29	15,54	8,4	12,5	9,6	12,43
CO ₂ %	9,56	4,44	10,18	4,38	9,64	4,04	11,6	7,65	10,18	7,81
CO ppm	89	0	80	0	89	0	2	0	1	1
NO _x ppm	273	419	199	420	199	420	373	450	500	478
SO ₂ ppm	107	1	89	1	89	1	1	0	1	0
CO ₂ ABS.%	53,56		56,97		58,09		34,05		23,28	

Elde edilen katı ürüne ait XRD Analiz sonucu aşağıda verilmiştir.



Resim 4.17. Katı ürün XRD analizi

Elde edilen katı ürüne ait XRF analiz sonucu (baca gazı % 20 geçiş) Çizelge 4.26'da verilmiştir. Üründe tamamen CaCO_3 pikleri olduğu tespit edilmiştir.

Çizelge 4.26. Katı ürün XRF analizi (Baca Gazı % 20 geçiş)

No.	Bileşik	Sonuç (% Kütlece)
1	Na_2O	0,581
2	MgO	0,282
3	CaO	50,1
4	Sc_2O_3	<0,0001
5	TiO_2	0,0159
6	V_2O_5	<0,0001
7	Cr_2O_3	0,0021
8	MnO	<0,0001
9	Fe_2O_3	0,438
10	Co_2O_3	<0,0001
11	CuO	0,0002
12	ZnO	<0,0001
13	As_2O_3	0,0020
14	SO_3	2,21
15	SiO_2	1,31
16	Al_2O_3	0,323
17	Rb_2O	0,0008
18	SrO	0,342
19	ZrO_2	0,661
20	SnO_2	0,0107
21	PbO	0,0007
22	ReO_2	0,0062
23	Ta_2O_5	<0,0001
24	HfO_2	0,0030
25	BaO	0,0132
26	Ca_2O	0,0043
27	Eu_2O_3	0,053
28	Tm_2O_3	0,0069
29	Er_2O_3	0,0088
30	U_3O_8	0,0011
31	Tb_4O_7	<0,0001
32	LOI	41,9
33	B_2O_3	1,69
34	CO_3	46,84

f) Baca Gazı % 15 açık Çalışma Sonuçları

Çalışma esnasında alınan çözeltilerin analizleri Çizelge 4.27’de, baca gazı analizlerinde yapılan ölçümlerdeki Çizelge 4.28’de verilmiştir.

Çizelge 4.27. Çözelti analizleri

ZAMAN	B ₂ O ₃ g/l	Na ₂ O g/l	CaO mg/l	MgO g/l	SO ₄ ppm	T	Ph	İletkenlik μS
BAŞLANGIÇ	1,93	1,75	961,48	0	4760	17	10,01	7,92
10:40	1,9	1,06	262,73	0	4950	21,5	8,75	8,87
11:00	1,9	1,06	184,47	0	5000	22,9	8,03	8,56
11:30	1,9	1,06	156,52	0	5000	23,7	7,48	8,78

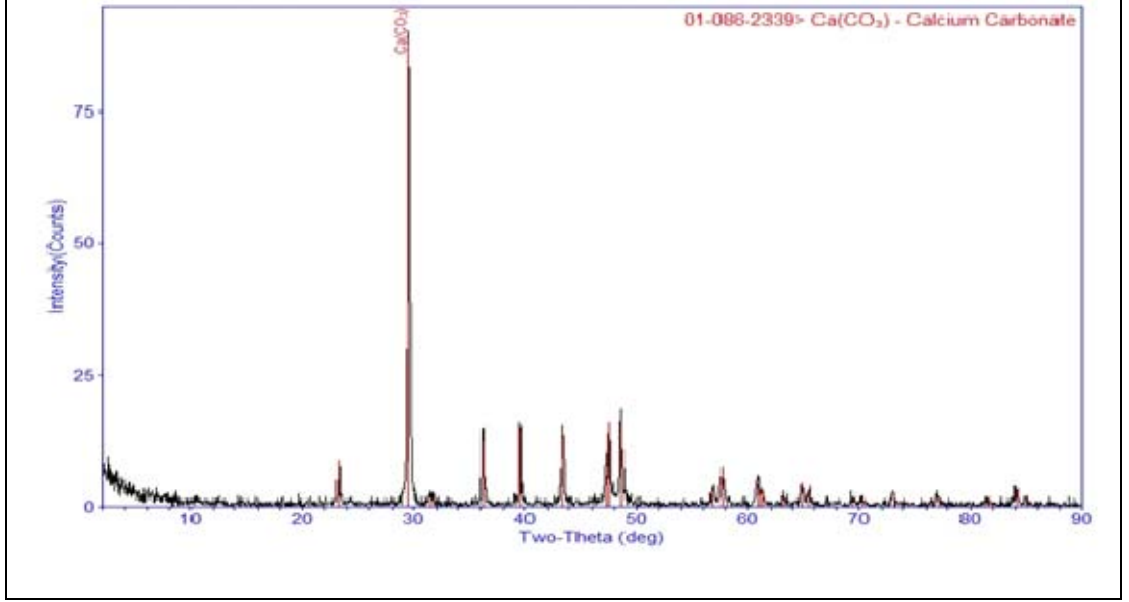
Çözeltide 1,75 g/l olan Na₂O değeri baca gazı ile muamele edildikten sonra 1,06 g/l seviyelerine düşmüştür. B₂O₃ oranında değişim yokken esas düşüş ise 15 dakika sonunda CaCO₃’a dönüşen CaO te olmuştur. 961,48 mg/l olan değeri 156 mg/l seviyelerine kadar düşmüştür (Çizelge 4.27).

Çizelge 4.28. Baca gazı analizleri

	10:30		10:40		10:50		11:00		11:30	
	GİRİŞ	ÇIKIŞ	GİRİŞ	ÇIKIŞ	GİRİŞ	ÇIKIŞ	GİRİŞ	ÇIKIŞ	GİRİŞ	ÇIKIŞ
O ₂ %	8,6	13,97	8,67	14,81	8,3	15,5	8,27	14,7	7,9	13,5
CO ₂ %	11,33	6,43	11,24	5,37	11,47	4,59	11,57	5,41	11,07	6,88
CO ppm	2	0	2	0	2	0	2	0	2	0
NO _x ppm	429	426	467	459	430	421	432	420	420	411
SO ₂ ppm	54	23	59	29	50	1	47	0	51	0
CO ₂ ABS.%	43,24		52,24		59,98		53,24		37,85	

Elde edilen en yüksek CO₂ absorpsiyon değeri % 15 açıklıktaki baca gazında % 60 olarak gerçekleşmiştir (Çizelge 4.28). Ürün içinde % 84,2 CaCO₃ oluşumu XRF ile analiz edilmiştir (Çizelge 4.29). Yine elde edilen ürünün XRD incelemesinde ise CaCO₃ pikleri net olarak tespit edilmiştir (Resim 4.17).

Elde edilen katı ürüne ait XRD Analiz sonucu Resim 4.18’de verilmiştir.



Resim 4.18. Katı ürün XRD analizi

Elde edilen katı ürüne ait XRF Analiz sonucu Çizelge 4.29’da verilmiştir.

Çizelge 4.29. Katı ürün XRF analizi (Baca Gazı % 15 geçiş)

No.	Bileşik	Sonuç (% Kütlege)
1	Cl	0,0158
2	MgO	0,401
3	CaO	50,4
4	Sc ₂ O ₃	<0,0001
5	TiO ₂	0,0246
6	V ₂ O ₅	<0,0001
7	Cr ₂ O ₃	0,0016
8	MnO	<0,0001
9	Fe ₂ O ₃	0,396
10	Co ₂ O ₃	<0,0001
11	CuO	0,0003
12	ZnO	0,0022
13	As ₂ O ₃	0,0021
14	SO ₃	2,39
15	SiO ₂	1,19
16	Al ₂ O ₃	0,295
17	Rb ₂ O	0,0009
18	SrO	0,347
19	ZrO ₂	0,711
20	SnO ₂	0,0117
21	TeO ₂	0,0012
22	PbO	0,0011
23	HgO	0,0017
24	ReO ₂	<0,0001
25	Cs ₂ O	0,0057
26	Eu ₂ O ₃	0,0586
27	Tm ₂ O ₃	0,0060
28	Er ₂ O ₃	0,0097
29	Tb ₄ O ₇	0,0012
30	LOI	41,8
31	B ₂ O ₃	1,89
	CO ₃	50,52

Atık arıtmadan alınan 70 m³ çözelti sirkülasyon havuzuna alınarak 10:30 da çalışmaya başlandı. Baca gaz geçiş açıklığı %15 olarak çalışıldı.

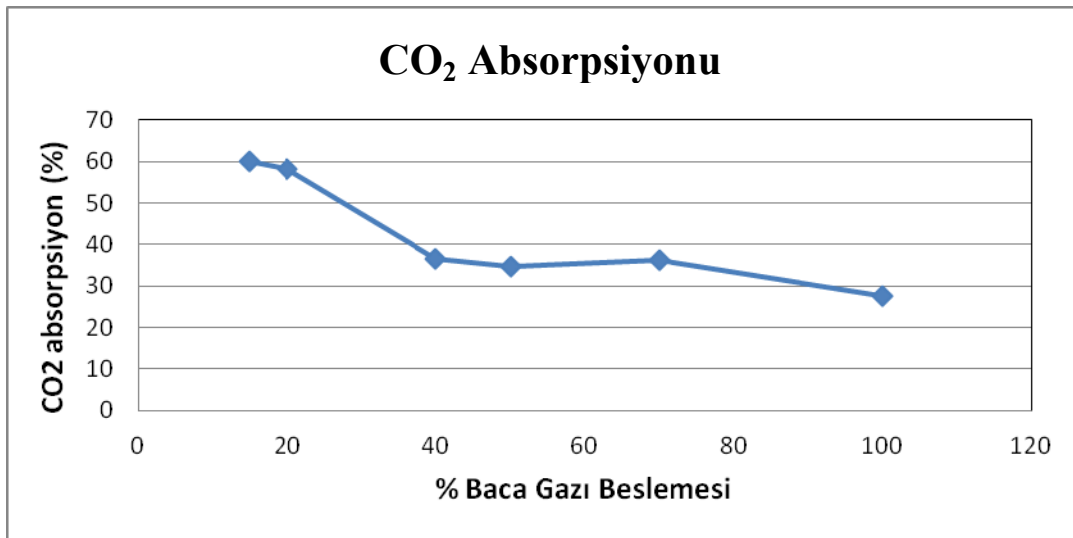


Resim 4.19. Çalışma resimleri

Tüm çalışmalara ait CO₂ absorpsiyon miktarları Çizelge 4.30 da verilmiştir. Şekil 4.30 da ise CO₂ absorpsiyonu grafiksel olarak ifade edilmiştir.

Çizelge 4.30. Atık arıtma tüm sonuçları

	% 15	% 20	% 40	% 50	% 70	% 100
Max CO ₂ ABS.%	59,98	58,09	36,52	34,76	36,09	27,71



Şekil 4.30. CO₂ absorpsiyon oranı (%)

Yapılan çalışmalar neticesinde atık arıtma tesisinin denize deşarj edilen çözeltilerinde denenen CO₂ absorpsiyonu çalışmalarında baca gazı besleme açıklığının % 15 (15.000 m³/h) olduğu pozisyonda en yüksek absorpsiyon değeri elde edilmiştir. Günümüzde sanayinin en önemli sorunlarından olan ve sera gazları içindeki CO₂ mevcut çözelti içinde bulunan Ca(OH)₂ ile CaCO₃ olarak tutulması başarılı ve böylece bu sorunun çözümü için alternatif bir yöntem geliştirilmiştir. Baca gazındaki sera gazları ve ağır metaller tutulurken ayrıca bir çözelti hazırlanmamış işletmede denize deşarj edilen fabrika atık çözeltileri kullanılmıştır. Günümüzde sera gazı sorunlarının çözümü için ortak enerji santrallerinin kurulması, oluşan CO₂'nin depolanarak yerin kilometrelerce altına basılma maliyetleri düşünüldüğünde atık çözeltilerden geliştirilen bu prosesin önemi dahada artmaktadır.

Günümüz mevcut sanayide bor üretimi yapan fabrikaların katı ve sıvı atıkları mevcuttur. Katı atıkların depolanmasında saklanması sorun oluşturmazken sıvı atıklar önemli sorun oluşturmaktadır. Depolandığı yerde sızıntı riskleri, içindeki kimyasal oranları bakımından denize veya herhangi bir akarsuya verilememesi sıvı atıkların önemini daha da artırmaktadır. Ne kadar maliyetleri yüksek olursa olsun çevre mevzuatları bu tür atıkların sorununu çözülmesini zorunlu kılmaktadır.

Bu sebeple bor fabrikaları sıvı atıkları içindeki borun 500 ppm in altına düşürülmesi için, atık arıtma tesis kurulmuş ve çözelti içindeki bor, Ca(OH)₂ ile tutularak Ca-borat (sentetik kolemanit) şeklinde çöktürülmektedir. Çözelti içindeki bor 500 ppm in altına düştükten sonra bu atık çözelti ancak denize veya akarsulara verilmektedir. Bu çalışmanın endüstriyel bölümünde denize atılan bu çözeltiyle baca gazlarının tutulması gerçekleştirilmiştir ve katı ürün elde edilmiştir.

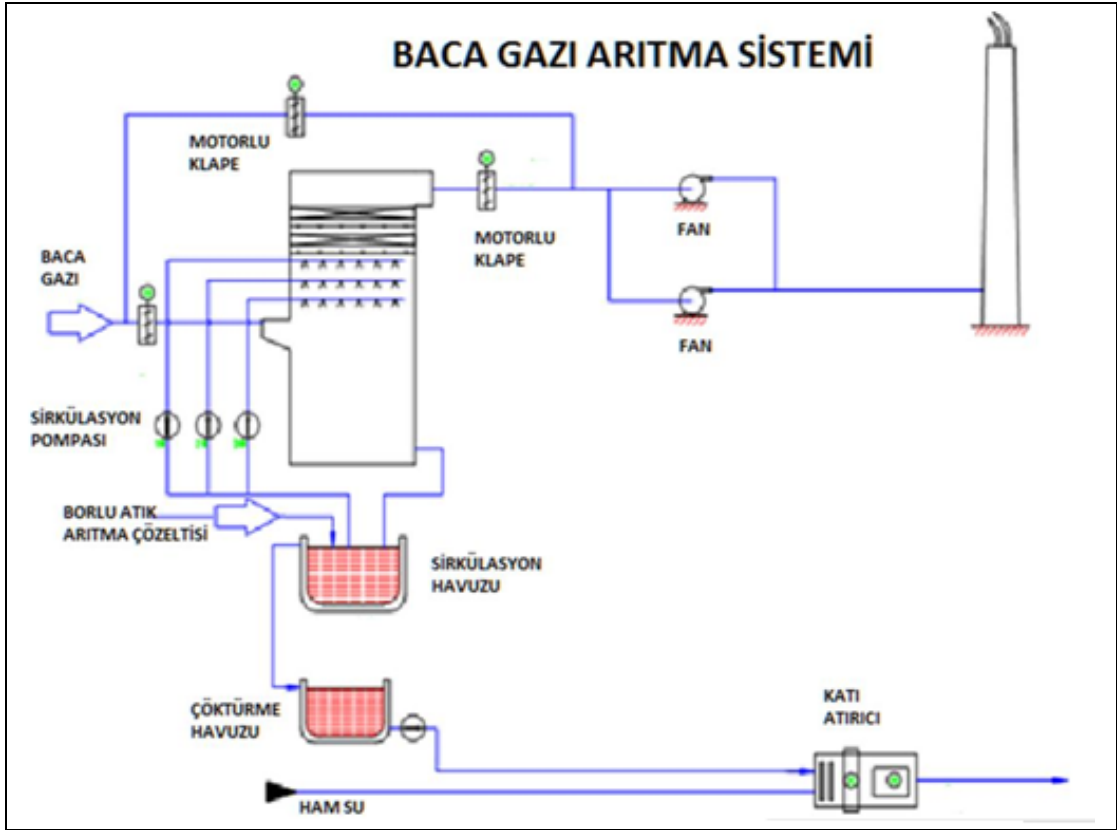
CO₂ emisyonu için Bandırma Bor İşletme Müdürlüğü Buhar santrali baca gazı kullanılarak atık arıtma tesisinde denize deşarj edilen borlu atık çözelti kullanılmıştır. Ca(OH)₂ ağırlıklı olan bu çözelti belirli bir miktarda bor bulundurmaktadır. Yaklaşık % 13 CO₂ içeren baca gazı bu çözeltiler içinden geçirilerek CO₂ absorpsiyonu incelenmiştir.

Literatürde CO₂ tutulması absorpsiyonu için birçok çalışma mevcuttur. Havadaki CO₂ yi yakalamak için en yaygın proseslerden biri sulu bir çözüm üreten sodyum hidroksit ve sodyum karbonatın alkali çözeltilerde CO₂ absorbe edilmesi tekniğidir [Mahmoudkhani, 2009]. Yarım yüzyıl boyunca alkali çözeltiler ile atmosferik havadaki karbon dioksit absorpsiyonu araştırılmıştır [Spector ve Dodge, 1946; Tepe ve Dodge, 1943]. Ortam havasındaki CO₂ emilimi için büyük ölçekli kabarcıklanma (sucrubbing) ilk Lackner ve ark [Lackner, 1999] tarafından ileri sürülmüştür.

Bu işlem için, CO₂ ve sodyum hidroksit arasındaki temas sağlayan sistem bileşeni, şimdiye kadar bir çok tartışma konusu olmuştur. Büyük konvektif kuleleri [Lackner, 1999], ve dolgu kuleleri [Bacocchi ve ark, 2006; Zeman, 2007], en sık önerilen tasarımlardır. Bacocchi ve ark [Bacocchi, 2006] tarafından Sulzer Mellapak ile donatılmış bir kulede 2M NaOH çözeltisi kullanarak CO₂ absorpsiyonu çalışılmış giriş konsantrasyonu 500 ppm'den 250 ppm'e düşürülmüştür. Zeman [Zeman, 2007], bununla birlikte, 1 M sodyum hidroksit çözeltisi ile 380 ppm konsantrasyonu % 50 yakalama oranı ile yeterli yüzey alanı sağlayan dolgu kolonda gerçekleştirmiştir.

Yapılan bu çalışmada geliştirilen tesis kuleler şeklinde tasarlanmış atık arıtma çözeltisi püskürtme yöntemi ile baca gazıyla temas ettirilmiştir. Toplama havuzunda çözelti sürekli sirküle edilerek baca gazı ile temas yüzeyi artırılmıştır.

Mevcut çözelti kalsiyumca zengin bir çözeltidir ve CO₂ absorpsiyonu için oldukça uygundur. Şekil 4.31 de pilot olarak çalışılan sistemin akım şeması görülmektedir. Çalışmalarda Buhar Santrali baca gazı kullanılmış ve değişik oranlarda beslemeler yapılmıştır.



Şekil 4.31. Geliştirilen endüstriyel çalışma diyagramı

Endüstriyel çalışmada 100 m^3 çözelti ile % 60 CO_2 absorpsiyonu gerçekleştirilmiştir. yani giriş baca gazı içindeki % 11,47 CO_2 , çıkışta % 4,59'a düşürülmüştür. Renato Baciocchi ve arkadaşları [Baciocchi, 2006] tarafından yapılan çalışmada ise karbon dioksit yakalama için bir sistem tasarımı sunmuşlardır. Karbon dioksiti, sodyum ve kalsiyum karbonatlar şeklinde çöktürmüşlerdir. Yapılan çalışmada giren CO_2 nin % 50 si tutularak 734 kg CO_2 'nin 367 kg CaCO_3 'a dönüştürülmüştür.

Havadaki CO_2 yakalama için kalsiyum hidroksit sulu çözeltisi, uygulanabilir çözüm olarak düşünülebilir, bu çözücü etkili karbonat iyonları kolayca dönüştürerek CO_2 absorpsiyonunu artıracaktır. Prosesin dezavantajı, kalsiyum karbonatın, düşük çözünürlüğüdür. Bu problemin üstesinden gelebilmek için Greenwood ve Pearce tarafından tartışılan bir yaklaşım takip etmiştir. [Greenwood, 1953] kalsiyum hidroksit yerine sodyum hidroksit öne sürülmüştür [Lackner, 2001]. Yaptığımız

endüstriyel çalışmada ise oluşan katı sirkülasyon havuzunda toplanmış çözelti üst taraftan tekrar baca gazı ile muamele edilmiştir.

1990 'lı yılların sonlarında CO₂, NaOH çözeltisi içine kabarcıklanma (sucrubbing) ile absorbe edilirlerek, sodyum karbonat oluşumu ile diğer çözümleri arkada bırakmıştır.

Lackner ve ark tarafından havadan karbon dioksiti yakalamak için bir işlem önerilmiştir. [Lackner 1999, Lackner 2001], bu sayede karbon dioksit, sönmemiş kireç, söndürme ile elde edilen kalsiyum hidroksit ekleyerek kalsiyum karbonat olarak çöktürülür, daha sonra, sodyum hidroksit çözeltisi tarafından emilerek sodyum karbonat oluşturulur. Bu proses daha sonra CO₂ yakalaması üzerine çalışanlar arasında bir tartışma başlattı [Lackner 2001] ve aşırı enerji maliyetleri nedeniyle kuşkucular oluşturdu [Herzog 2003]. Ancak, tartışmanın kavramsal tahminler, maliyetleri ve enerji cezalarına rağmen kütle ve enerji denklikleri dayalı sade bir tasarım olmuştur.

Endüstriyel çalışmalarda absorpsiyon çözeltisi ek bir maliyet oluşturmaktadır. Fakat kullanılan proste denize atılan atık çözelti ile işletme kendi sorununu çözebilecektir. Çünkü bu çözelti denize atılan atıktan oluşmaktadır. Bor ve Ca içeren atık çözelti baca gazı ile muamele gördükten sonra tekrar denize gönderilecektir. Bu da çözelti hazırlamak için işletmeye ek bir maliyet oluşturmayacaktır.

Bu tezde özellikle CO₂ absorpsiyonun borlu çözeltilerle absorpsiyonu amaçlanmıştır. Öncelikle NaHCO₃ ve borun birlikte kullanıldığı sanayiye hammadde hazırlamak ve bununla birlikte CO₂ emisyonun azaltılması amaçlanmıştır.

Yapılan endüstriyel çalışmalar neticesinde borlu atık çözeltilerinden CO₂ absorpsiyonu için proses geliştirilmiştir (Şekil 4.31).

Çizelge 4.31. Atık Arıtma çözeltisinin kimyasal analizi

B ₂ O ₃ g/l	Na ₂ O g/l	CaO mg/l	MgO g/l	SO ₄ ppm
1,79-2,26	0,9-2,39	550-1305	0-16	4300-5500

Çizelge 4.31 de verilen atık arıtma çözeltisi kullanılarak laboratuvar çapta % 97,6 lik CO₂ absorpsiyonu gerçekleştirilmiştir. Sattte 15.000 m³ baca gazı ile yapılan endüstriyel çalışmada ise % 60 lık bir CO₂ absorpsiyonu başarılmıştır. Daha sonra absorpsiyon oranının artırılması için borlu atık çözeltiden geçecen baca gazı son olarak NaOH ve bor içeren çözeltiden geçirilerek % 99,5 lik CO₂ na ulaşılmıştır. Ayrıca elde edilen katı fazda CaCO₃ ürünü oluşmuştur.

Sonuç olarak son yıllarda iyice kendini hissettiren ve küresel ısınmaya neden olan sera gazlarının en önemlisi olan CO₂ gazının emisyonunun azaltılması için CO₂ in proses hammaddesi olarak kullanılması ve ülkemizde en yüksek rezerve sahip olan bor cevherinin, bununla birlikte değerlendirilmesi ve bor ürünlerinin yanı sıra cevher içinde bulunan sodyumunda ayrı kimyasal olarak ekonomik ürünlere dönüştürülmesi amaçlanmıştır. Yapılan çalışmada sanayinin ihtiyacı olan özellikle de cam sanayi hammaddesi olan NaHCO₃ ve bor içeriğinin bir arada bulunduğu ürün üretilmesi, ayrıca endüstriyel fabrika baca gazları çıkışlarındaki CO₂ emisyonun sıfıra düşürülmesi ve bor fabrika atıklarının değerlendirilmesi esas amacı oluşturmuştur.

Yapılan çalışmalar laboratuvar pilot ve endüstriyel çalışmalar neticesinde aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır.

Laboratuvar ve pilot çalışmalar neticesinde;

1. *Otoklavda* borlu çözeltilere CO₂ gazı ile gerçekleştirilen reaksiyonlarda:

- En yüksek NaHCO₃ üretimi; katı/sıvı oranı (Na₂O/çözelti) 12,7, basınç 600 psi, reaksiyon süresi 2 saat olan çalışma parametrelerinde elde edilmiştir.
- Maksimum % 67,2 NaHCO₃ içerikli borlu ürünler elde edilmiştir.
- Elde edilen maksimum sodyum dönüşüm oranı % 23,8 olarak gerçekleşmiştir.
- Elde edilen bu ürünlerden sodyum karbonatın ayrılmasına yönelik olarak metanol ile ekstraksiyon işlemi denenmiş ve sonuçta %98-99 saflıkta sodyum bikarbonat elde edilmiştir.
- 40, 50, 70 °C de ve 1, 2, 4, 6 saat reaksiyon sürelerinde yapılan kinetik incelemede reaksiyonun 1. mertebe reaksiyon modeline uyduğu ve aktivasyon enerjisi $E_a = 40,5$ kJ/mol olarak bulunmuştur.

2. *Normal Atmosfer* Ceketli reaktörde gerçekleştirilen reaksiyon çalışmalarında;

- Maksimum % 11,6 NaHCO₃ içerikli borlu ürünler; Katı/sıvı oranı 3,5, atmosfer basıncında, 50 °C sıcaklıkta ve reaksiyon süresi 12 saat olan çalışma parametrelerinde elde edilmiştir.
- Elde edilen maksimum sodyum dönüşüm oranı % 5,1 olup; katı/sıvı oranı 4,5, atmosfer basıncında, 60 °C sıcaklıkta ve reaksiyon süresi 6 saat olan çalışma parametrelerinde elde edilmiştir.

3. *Gaz Absorpsiyon kolonunda* gerçekleştirilen çalışmalarda çözeltinin kristallenmesi ve tam CO₂ ile temas ettirilememesi sebebiyle çalışmalar sonlandırılmıştır.

4. *Normal atmosfer ve Otoklav* çalışmalarının birleştirilmesi ile

- Maksimum % 92,4 NaHCO_3 içerikli borlu ürünler; katı/sıvı oranı 12,72, basınç 600 psi, 60 °C sıcaklıkta ve reaksiyon süresi 2 saat olan çalışma parametrelerinde elde edilmiştir.
- Elde edilen maksimum sodyum dönüşüm oranı % 33,4 olup; aynı çalışma koşullarında, ancak 65 °C sıcaklıkta elde edilmiştir.
- Çalışmalar sonucunda proses akım şeması geliştirilmiştir.

5. Pilot ölçeğe taşınan çalışmalar işletmede mevcut bulunan otoklavda gerçekleştirilmiştir. Laboratuvarda elde edilen optimum şartlar uygulanamamış bu sebeple özel dizayn gerektiren otoklav alımına veya imalatına karar verilmiştir.

6. Endüstriyel çalışmada farklı oranlarda baca gazı atık arıtma çözeltisi ile temas ettirilerek proses geliştirilmiştir.

En yüksek absorpsiyon $15.000 \text{ m}^3/\text{h}$ baca gazı, 100 m^3 atık arıtma çözeltisinde gerçekleşmiştir (% 60 CO_2 Absorpsiyon).

Atık arıtma çözeltisi ile laboratuvar ölçekte atık arıtma çözeltisi ile yapılan çalışmalarda % 97,6 CO_2 absorpsiyon değerine ulaşılmıştır.

Atık arıtma çözeltilerine eklenen son kolonda uygun bor bileşikleri ve NaOH ile % 99,5 CO_2 absorpsiyon değerine ulaşılmıştır.

7. Atık arıtma çözeltisiyle, CO_2 ile beraber SO_2 'nin % 100'lere varan ölçüde giderilmesi sağlanmıştır.

5. ÖNERİLER

Literatürde yapılan çalışmaların çoğu CO_2 'in Ca(OH)_2 ile reaksiyonu sonucu oluşan CaCO_3 ın tane boyutunun ve yüzey alanın büyütülmesi ile ilgilidir [Wei, 1977, Yang, 2009, Agnihotrive, 1999, Kwon, 2004]. Çünkü yüksek yüzey alanına sahip CaCO_3 lar SO_2 absorpsiyonu ve maliyeti açısından çok önemlidir.

Yapılan çalışmalarda oluşan CaCO_3 ın yüzey alanının büyütülmesine yönelik çalışmaların yapılması elde edilecek CaCO_3 ün ekonomiye kazandırılması açısından önem arz edecektir.

KAYNAKLAR

Abanades, J.C., Anthon, E.J., Wang, J.W., Oakey, J.E., “Fluidized Bed Combustion System Integrating CO₂ Capture with CaO”, *Environment Science & Technology*, 39, (2005).

Agnihotri, R., Mahuli, S.K., Chauk, S.S., Fan, L.S., “Influence of surface modifiers on the structure of precipitated calcium carbonate”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38, 2283-2291, (1999).

Anthony, J.L., Maginn, E.J., Brennecke, J.F., “Solubilities and thermodynamic properties of gases in the ionic liquid 1-n-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate”, *J. Phys. Chem.*, 106(29):7315-20, (2010).

Baciacchi, R., Storti, G., Mazzotti, M., “Process design and energy requirements for the capture of carbon dioxide from air” *Chemical Engineering and Processing.*, 45 1047-1058, (2006).

Baciacchi, R., Storti, G., Mazzotti, M., “Process design and energy requirement for the capture of carbon dioxide from air”, *Chem. Eng. Process.*, 45, 1047-1058, (2006).

Bassett, H., “Notes on the system lime–water and on the determination of calcium” *J. Chem. Soc.*, 1270-1275, (1934).

Bello, A., Idem, R.O., “Pathways for the formation of products of the oxidative degradation of CO₂-loaded concentrated aqueous monoethanolamine solutions during CO₂ absorption from flue gases”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44(4): 945-69, (2005).

Bhagiyalakshmi, M., Hemalatha, P., Ganesh, M., Mei, P.M., Jang H.T “A direct synthesis of mesoporous carbon supported MgO sorbent for CO₂ capture” *Fuel.*, 90: 1662-1667, (2011).

Bhagiyalakshmi, M., Lee, J.Y., Jang HT. “Synthesis of mesoporous magnesium oxide: its application to CO₂ chemisorption”, *Int. J. Greenhouse Gas Control.*, 4,1: 51-6, (2010).

Bjerle, I., Ye, Z., “Particle structure change of CaO during high temperature sulphatization”, *Chem. Eng. Technol.*, 14: 357-362, (1991).

Blamey, J., Anthony, E.J., Wang, J., Fennell, P.S., “The calcium looping cycle for largescale CO₂ capture”, *Prog. Energy. Combust Sci.*, 36, 2: 260-79, (2010).

Borgwardt, R.H., Harvey, R.D., “Properties of carbonate rocks related to SO₂ reactivity”, *Environ. Sci. Technol.*, 6: 350–360, (1972).

Borgwardt, R.H., “Kinetics of the reaction of SO₂ with calcined limestone”, *Environ. Sci. Technol.*, 4: 59–63, (1970).

Canadell, J.G., “Contributions to accelerating atmospheric CO₂ growth from economic activity, carbon intensity and efficiency of natural sinks”, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, U.S.A., 104, 47: 18866–18870, (2007).

Choi, S., Drese, J.H., Jones, C.W., “Adsorbent materials for carbon dioxide capture from large anthropogenic point sources”, *ChemSus Chem.*, 2, 9: 796-854, (2009).

Çepel, N. “Ekolojik Sorunlar ve Çözümleri”, *TÜBİTAK Popüler Bilim Kitapları*. Ankara. (2003).

Demir, M., Demirci Ş., Usanmaz A., *Anorganik Kimya MEBYayınları*, Ankara (2002).

DPT Bor Madenleri Raporu, Ankara, (2002).

Drage, T.C., Blackman, J.M., Pevida, C., Snape, C.E., “Evaluation of activated carbonad sorbents for CO₂capture in gasification”, *Energy Fuels*, 23: 2790-6, (2009).

Ender, O., “Endustriden salınan karbondioksitin tutulması ve depolanması (KTD)” *İklim Değişikliği, Uyum Politikaları ve Türkiye Sertifikalı Eğitim Programı*, (2010).

Eti Maden İşletmeleri Faliyet Raporu, Ankara, (2010).

Frank, H. May, Vladimir V., Levasheff H., Hammar, “Recovery of Boric Acid From Trmethyl Borate Whittier”, Calif., assignors to **Callery Chemical Company**, Pittsburgh, Pa., 47, 173,(1954).

Fu, X., Zhao, N., Li, J.P., Xiao, F.K., Wei, W., Sun, Y.H., Carbon dioxide capture by MgO modified MCM-41 materials, *Adsorpt. Sci. Technol.*, 27, 6:593–601, (2009).

Garrett, D.,Borates: “Handbook of deposits, processing, properties and use”, *San Diego Academic Press*, (1998).

George, M., Weiss, R.G., “Chemically reversible organogels via “latent” gelators. Aliphatic amines with carbon dioxide and their ammonium carbamates”, *Langmuir* 18, 19:7124–35, (2002).

George, N., Tyson, J.r., Clarernont, C., “Preparation of Borate Esters” assignor, by mesne assignments, to Olin Mathieson”, *Chemical Corporation*, a corporation of Virginia., 577,421,(1956).

Ghosh-Dastidar, A. Mahuli, S.K., Agnihotri, R., Fan, L.S., “Investigation of high reactivity calcium carbonate sorbent for enhanced SO₂ capture” *Ind. Eng. Chem.*, 35, 598-606, (1996).

Gibbins, J., “Capture studies in phase 1 of the UK–China near zero emissions coal Project”, *Energy Procedia*, 1: 1565-9, (2009).

Gray, M.L., Soong, Y., Champagne, K.J., Pennline H, Baltrus J.P., Stevens R.W., “Improved immobilized carbon dioxide capture sorbents”, *Fuel Process Technol.*, 86:1449-1455, (2005).

Gray, M.L., Champagne, K.J., Fauth, D., Baltrus, J.P., Pennline, H., “Performance of immobilized tertiary amine solid sorbents for the capture of carbon dioxide” *Int. J. Greenhouse Gas Control.*, 2:3-8, (2008).

Greenwood, K. Pearce, M. “The removal of carbon dioxide from atmospheric air by absorption with caustic soda in packed towers”, *Trans. Inst. Chem. Eng.*, 31, 201-207, (1953).

Gregg, S.J., Ramsay J.D. Adsorption of carbon dioxide by magnesia studied by use of infrared and isotherm measurements”, *J. Chem. Soc.*, 2784-7, (1970).

Gupta, H. Fan, L.S. Carbonation-Calcination cycle using high reactivity calcium oxide for carbon dioxide separation from flue gas”, *Industrial Engineering Chemical Research*, 41: 4035-4042, (2002).

Habib, M.A., Badr, H.M., Ahmed, S.F., Ben-Mansour R, Mezghani K, Imashuku S, et al. “A review of recent developments in carbon capture utilizing oxy-fuel combustion in conventional and ion transport membrane systems”, *Int. J. Energy Res.*, 35, 9: 741-64, (2011).

Harlick, P.J. Sayari E, A. “Applications of pore-expanded mesoporous silica. 5-triamine grafted material with exceptional CO₂ dynamic and equilibrium adsorption performance”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46, 2: 446-58, (2007).

Harold P. Knight Of Borosolvay, Thomas M. Gramer, Of Oakland, And George A. Connell, “Process of Producing Sodium Borates”, *US Patent No.* 1,492,921 (4), 6(1924).

Harriman Chemsuit Limited Report World Soda Ash., 12, 2008-2012(2008).

Hayrettin, Y., “Karbonasyon ile Sodyum Tetraboratdan, Borik Asit ve Sodyum Bikarbonat Üretimi”, *Yüksek Lisans Tezi*, Ankara, (1973).

Herzog, H. “Assessing the feasibility of capturing CO₂ from the air. Publication No. LFEE 2003-002-WP”, *Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, MA, USA*, (2003).

Herzog, H.J., “What future for carbon capture and sequestration”, *Environmental Science Technologies*, 35, 148A, (2001).

Hicks, J.C., Drese, J.H., Fauth, D.J., Gray, M.L., Qi G.G., Jones, C.W., “Designing adsorbents for CO₂ capture from flue gas-hyper branched amino silicas capable, of capturing CO₂ reversibly” *J. Am. Chem. Soc.*, 130:2902-2903, (2008).

Hoff, K.A., Juliussen, O., Falk-Pedersen, O., Svendsen, H.F., “Modeling and experimental study of carbon dioxide absorption in aqueous alkanolamine solutions using a membrane contactor”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 43, 16:4908–21, (2004).

Hutson, N.D., Speakman, S.A., Payzant, E.A., Structural effects on the high temperature adsorption of CO₂ on a synthetic hydrotalcite”, *Chemistry of Materials*, 16:4135-4143, (2004).

IPCC Special Report Carbon Dioxide Capture and Storage, “UNEP Inter Governmental Panel Climate Change”, *Technical Report*, 28,(2005).

Internet: Energy Information Administration - U.S. Department of Energy, *Annual Energy Outlook 2008 with projections to 2030*, www.eia.doe.gov/oiaf/aeo , (2008).

Internet: 2010 Minerals Yearbook, Erin Ventures Joins Boron search in Serbia, <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/boron/myb1-2010-boron.pdf> , (2010).

Internet: Sizing Up the Conservation Center, www.co2sequestration.info , (2012)

Internet: The National Energy Technology Laboratory (NETL), www.netl.doe.gov/Carbondioxide, (2012)

Internet: Rio Tinto Minerals, U.S.A., www.riotinto.com/whatweproduce/17056inferred_resource_at_jadar_lithium_project.asp, (2012)

Internet: U.S. Department of Energy, “Carbon Capture Research, US Department of Energy” *Science & Technology*, www.fe.doe.gov/programs/sequestration/capture , (2007).

Internet: Carbon Sequestration Leadership Forum, *CSLF Technology Roadmap*, <http://www.cslforum.org/> , (2010).

Rubin, E.S., “IPCC Special Report Carbon Dioxide Capture and Storage”, Carnegie Mellon University, Pittsburgh, Pennsylvania, USA, 2, (2006).

Jung, H.Y., Shin, M. S., Chi, I.W., Clifford Y.D. “Preparation of high surface area CaCO₃ for SO₂ removal by absorption of CO₂ in aqueous suspensions of Ca(OH)₂”,

Powder Technology, 202, 101–110, (2010).

Juvekar, V.A. Sharma, M.M. “Absorption of CO₂ in a suspension of lime”, *Chem. Eng. Sci.*, 28, 825–837, (1973).

Ko, D., Siriwardane, R., Biegler, L.T., “Optimization of a pressure-swing adsorption process using zeolite 13X for CO₂ sequestration”, *Indust. Eng. Chem. Res.*, 42:339–348, (2003).

Kwon, S., Fan, M., Herbert F.M. DaCosta, Russell, A. G.Berchtold, K.A., Dubey, K.M. “CO₂ Sorption” *Coal Gasification and Its Applications. Elsevier Inc.*, ISBN B978-0-8155-2049-8.10010-5, (2011).

Lackner, K.S., Grimes, P., H.-J. “Ziock, Capturing carbon dioxide from air”, *Proceedings of the First National Conference on Carbon Sequestration*, Washington, DC, USA, (2001).

Lackner, K.S., Grimes, P., Ziock, H.J., Capturing carbon dioxide from air. In: *24th Annual Technical Conference on Coal Utilization*, Clearwater, FL, (1999).

Lackner, K.S., Grimes, P. H.J., Ziock, “Carbon dioxide extraction from air”, *Proceedings of the 24th Annual Conference on Coal Utilization and Fuel Systems*, Clearwater, FL, USA, (1999).

Lara, Y., Lisbona, P., Martínez, A., Romeo, L.M. “Comparative study of optimized purge flow in a CO₂ capture system using different sorbents” *Energy Procedia*, 1, 1359–1366, (2009).

Lars, Stromberg, Vattenfall AB, *2nd International Symposium Capture and Geological storage of CO₂*, Paris, 3-5 Ekim (2007).

Lee, S., Kwon, Y., Park, Y., Lee, W., Park, J., Ryu, C., “Structure effects of potassium-based TiO₂ sorbents on the CO₂ capture capacity”, *Top Catal.*, 53, 7-10: 641-7, (2010).

Lee, S.C., Choi, B.Y., Lee, T.J., Ryu, C.K., Soo, Y.S., Kim, J.C., “CO₂ absorption and regeneration of alkali metal-based solid sorbents”, *Catal Today*, 111(3-4):385–90, (2006).

Lee, S.C., Chae, H.J., Lee, S.J., Choi, B.Y., Yi, C.K., Lee, J.B., “Development of regenerable MgO-based sorbent promoted with K₂CO₃ for CO₂ capture at low temperatures”, *Environ. Sci. Technol.*, 42(8):2736–41, (2008).

Lee, S.C., Chae, H.J., Lee, S.J., Park, Y.H., Ryu, C.K., Yi, C.K., “Novel regenerable potassium-based dry sorbents for CO₂ capture at low temperatures”, *J. Mol. Catal B-Enzym*, 56,2–3: 179-84, (2009).

Lee, S.C., Kwon, Y.M., Ryu, C.Y., Chae, H.J., Ragupathy, D., Jung, S.Y., “Development of new alumina-modified sorbents for CO₂ sorption and regeneration at temperatures below 200 °C”, *Fuel*, 90, 4: 1465-70, (2011).

Lee, S.C., Choi, B.Y., Lee, T.J., Ryu, C.K., Soo, Y.S., Kim, J.C., “CO₂ absorption and regeneration of alkali metal-based solid sorbents”, *Catal Today*, 111, 3-4: 385-90, (2006).

Li, L. Zhao, N. Wei, W. Sun, Y. “A review of research progress on CO₂ capture, storage, and utilization in Chinese Academy of Sciences”, *Article in Press*, (2011).

Li B, Wen X, Zhao N, Wang XZ, Wei W, Sun YH, “Preparation of high stability MgO–ZrO₂ solid base and its high temperature CO₂ capture properties”, *J. Fuel. Chem. Technol.*, 38,4:473-7, (2010).

Li, L., Li, Y., Wen, X., Wang, F., Zhao, N., Xiao, F.K., “CO₂ capture over K₂CO₃/MgO/Al₂O₃ sorbent in a fluidized bed”, **The 15th national conference on Catalysis of China**. Guangzhou, China, (2010).

Li, Z.S., Cai, N.S., Huang, Y.Y., “Effect of preparation temperature on cyclic CO₂ capture and multiple carbonation–calcination cycles for a new Ca-based CO₂ sorbent” *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45,6:1911–7, (2006).

Liu, Y.X., Jessop, P.G., Cunningham M, Eckert C.A., Liotta C.L. “Switchable surfactants”, *Science*, 313,5789: 958-60, (2006).

Luo, Z.Y., Zhang, J.T., Burnard, K., “Near zero emissions coal: A China–UK initiative to develop CCS in China”. *Energy Procedia*, 1:3909–16, (2009).

Mabey, N., Hall, S., Smith, C. And Gupta, S. “An Argument In The Greenhouse”, *The International Economics Of Controlling Global Warming. London: Routledge*, (1997).

MacDowell, N., Florin, N., Buchard, A., Hallett, J., Galindo A, Jackson G, “An overview of CO₂ capture technologies”, *Energy Environ Sci.*, 3, 11:1645-69, (2010).

MacKenzie, A., Granatstein, D.L., Anthony, E.J, Abanades, J.C., “Economics of CO₂ capture using the calcium cycle with a pressurized fluidized bed combustor”, *Energy Fuels*, 21, 2:920-6, (2007).

Mackenzie, F.T., "Our Changing Planet": *An Introduction To Earth System Science And Global Environmental Change*. Third Edition. New Jersey: Prentice Hall (2003).

Mahmoudkhani, M., Keith D.W., "Low-energy sodium hydroxide recovery for CO₂ capture from atmospheric air-Thermodynamic analysis", *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 3, 376-384, (2009).

Maroto-Valer, M.M., Fauth, D.J., Kuchta, M.E., Zhang, Y., Andresen, J.M., "Activation of magnesium rich minerals as carbonation feedstock materials for CO₂ sequestration", *Fuel Process Technol.*, 86: 1627-1645, (2005).

Meng, K.C., Williams, R.H., Celia, M.A., "Opportunities for low-cost CO₂ storage demonstration projects in China", *Energy Policy.*, 35, 4: 2368-78, (2007).

Metz, B., Davidson, O., Coninck, H., De, L., Meyer (Eds.), "Carbon Dioxide Capture and Storage-Special Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change", *Cambridge University Press*, UK, (2006).

Miller, M.J., "Retrofit SO₂ and NO_x control technologies for coal-fired power plants", *Environ. Prog.*, 5, 171-178, (1986).

Millward, A.R., Yaghi, O.M., "Metal-organic frameworks with exceptionally high capacity for storage of carbon dioxide at room temperature", *J. Am. Chem. Soc.*, 127:17998-17999, (2005).

Miura, K., Nakagawa, H., Okamoto, H., "Production of high density activated carbon fiber by a hot briquetting method", *Carbon*, 38:119-125, (2000).

Moseman, R.F., "Chemical disposition of Boron in animals and humans", *Environmental Health Perspect*, 102,113-117, (1994).

Na, B.K., Koo, K.K., Eum, H.M., Lee, H., Song HK. "CO₂ recovery from flue gas by PSA process using activated carbon", *Korean J Chem Eng.*, 18:220-227, (2001).

Nelson, P., Nies, Laguna Beach., Calif., "Production Of BoricAcid".Patented Apr. 24, assignorto United States Borax & Chemical Corporation, Los Angeles, Calif., a corporation of Nevada", *US Patent No:* 3,031,264, (1962).

Niels, N., Bitter, J.H., de Jong KP. Support and size effects of activated hydrotalcites for precombustion CO₂ capture. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 49, 3:1229-35, (2010).

Ochoa-Fernandez, E., Ronning, M., Yu, X.F., Grande, T., Chen, D., "Compositional effects of nanocrystalline lithium zirconate on its CO₂ capture properties" *Indust. Eng. Chem. Res.*, 47:434-442, (2008).

Otto Liebknecht, of frank fort-on-the-main, “Process of manufacturing sodium perborate”, N.Y., A Corporation of New York, **US Patent No:** 842,470, (1907).

Paul, D., “Process For The Fabrication of Sodium Bicarbonate And Boric Acid From Bor sodium Ores”, Brussels. Belgium, 10 May, **US Patent No:** 4,022,871, (1977).

Pearce, J.M., Li, M., Ren, S., Li G, Chen W, Vincent C.J, “CO₂ storage capacity estimates for selected regions of China – results from the China–UK near zero emissions coal (NZEC) initiative”, **Energy Procedia**, 4: 6037-44, (2011).

Philipp, R., Fujimoto, K., FTIR spectroscopic study of carbon dioxide adsorption/desorption on magnesia/calcium oxide catalysts. **J. Phys. Chem.**, 96, 22: 9035–8, (1992).

Plummer, L.N. Busenberg, E. “The solubilities of calcite, aragonite and vaterite in CO₂–H₂O solutions between 0 and 90 °C, and an evaluation of the aqueous model for the system CaCO₃–CO₂–H₂O”, **Geochim. Cosmochim. Acta.**, 46, 1011–1040, (1982).

Qi, G.G., Wang, Y.B., Estevez, L, Duan, X.N., Anako, N., Park AHA, “High efficiency nano composite sorbents for CO₂ capture based on amine-functionalized mesoporous capsules”, **Energy Environ Sci.**, 4, 2:444–52, (2011).

Reddy, M.K.R., Xu, Z.P., Lu, G.Q., “Layered double hydroxides for CO₂ capture: structure evolution and regeneration”, **Ind. Eng. Chem Res.**, 45,22:7504–9, (2006).

Reynolds SP, Ebner AD, Ritter JA. “New pressure swing adsorption cycles for carbon dioxide sequestration. Adsorption”, **J. Int. Adsorption Soc.**, 11:531-536, (2005).

Rodriguez, N., Alonso, M., Grasa, G., Abanades, J., “Heat requirements in a calciner of CaCO₃ in a CO₂ capture system using CaO”, **Chemical Engineering Journal**, 102-111, (2007).

Romeo, L.M., Lara, Y., Lisbona, P., Escosa, J. M. “Optimizing make-up flow in a CO₂ capture system using CaO”, **Chemical Engineering Journal**, 37-46, (2008).

Romeo, LM, Abanades JC, Escosa JM, Pano J, Gimenez A, Sanchez-Biezma A, “Oxyfuel carbonation/calcination cycle for low cost CO₂ capture in existing power plants”, **Energy Convers Manage**, 49, 10: 2809-14, (2008).

Roskill, **Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology**, (2002).

Roskill Information Services Ltd. **ISBN** 978 0 86214 561 3, (2010).

Rydén, M., Lyngfelt, A., “Using steam reforming to produce hydrogen with carbon dioxide capture by chemical-looping combustion”, *Int. J. Hydrogen Energy*, 31, 10:1271–83, (2006).

Seo, Y., Jo, S.H., Ryu, C.K., Yi, C.K., “Effect of reaction temperature on CO₂ capture using potassium-based solid sorbent in bubbling fluidized-bed reactor”, *J. Environ. Eng-ASCE*, 135,6: 473-7, (2009).

Seo, Y., Jo, S.H., Ryu, H.J., Bae, D.H., Ryu, C.K., Yi, CK. “Effect of water pretreatment on CO₂ capture using a potassium-based solid sorbent in a bubbling fluidized bed reactor”, *Korean J. Chem. Eng.*, 24:457-460, (2007).

Shakhashiri, Sodium Hydrogen Carbonate and Sodium Carbonate, **Chemistry**, 104-2, (2010).

Shih, S.M., Hung, J.T., Wang, T.Y., Lin, R.B., “Kinetics of the reaction of sulfur dioxide with calcium oxide powder”, *J. Chin. Inst. Chem. Eng.*, 35, 447-454, (2004).

Shreve Norris.R Brink A. Joseph (Çeviri Çataltaş, A.İhsan) **Kimyasal Proses Endüstrileri 1**.İnkılap, Aka Basımevi, İstanbul (1983).

Siriwardane, R.V., Shen, M.S., Fisher, E., Losch, P. J., “Adsorption of CO₂ on Zeolites at Moderate Temperatures” *Energy & Fuels*, 19, 1153-1159, (2005).

Spector, N.A., Dodge, B.F., “Removal of carbon dioxide from atmospheric air”, *Trans. Am. Inst. Chem. Eng.*, 42, 827-848, (1946).

Stanley, J. Lefond, **Industrial Minerals and Rocks, Port City Baltimore**, 4.baskı, Maryland Basımevi, 1061-1080, (1580).

Stark, J.V., Dong, P.G., Lagadic, I., Klabunde, K.J. “Nanoscale metal oxide particles/clusters as chemical reagents. Unique surface chemistry on magnesium oxide as shown by enhanced adsorption of acid gases (sulfur dioxide and carbon dioxide) and pressure dependence”, *Chem Mater*, 8, 8: 1904-12, (1996).

Steven, C., Amendola., “Processes for synthesizing borohydride compounds” *US Patent No*, 2003\0003038,(2003).

Storaloff, J., Keith, D.W., Lowry, G., “Carbon dioxide capture from atmospheric air using hydroxide spray”, *Environ. Sci. Technol.*, 42, 2728–2735, (2008).

Tepe, J.B., Dodge, B.F., Absorption of carbon dioxide by sodium hydroxide solutions in a packed column. *Trans. Am. Inst. Chem. Eng.*, 39, 255–276, (1943).

Thiruvengkatachari, R., Su, S., An, H., Yu, X.X. "Post combustion CO₂ capture by carbon fibre monolithic adsorbents", *Prog Energy Combust Sci.*, 35, 5: 438-55, (2009).

Türkes, M. "Sustainable technological and behavioral options for reducing of greenhouse gas emissions". V. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi: *Çevre Bilim ve Teknoloji Küreselleşmenin Yansımaları, Bildiriler Kitabı*, Ankara, 267-285, (2003).

US Department of Energy/ The National Energy Technology Laboratory (NETL),

USGS Mineral Commodity Summaries, January (2009).

Vincent, C., Dai, S.F., Chen, W.Y., Zeng, R.S., Ding, G.S., Xu, R.N., "Carbondioxide storage options for the COACH project in the Bohai Basin", China. *Energy Procedia*, 1:2785–92, (2009).

Walton, K.S., Millward, A.R., Dubbeldam, D., Frost, H., Low, J.J., Yaghi, OM, "Understanding inflections and steps in carbon dioxide adsorption isotherms in metal-organic frameworks", *J Am Chem Soc.*, 130:40, (2008).

Wappel, D., Gronald, G., Kalb, R., Draxler, J., "Ionic liquids for post-combustion CO₂ absorption", *Int J Greenhouse Gas Control.*, 4, 3:486–94, (2010).

Watson, R.T. (Ed.), "Climate Change 2001", *Synthesis Report, Cambridge University Press*, UK, (2001).

Wei, S.H. Mahuli, S.K. Agnihotri, R. Fan, L.S., "High surface area calcium carbonate: pore structural properties and sulfation characteristics", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36, 2114–2148, (1997).

World Soda Ash: A New Perspective Roger Pechey Harriman Chemsult, *World Soda Ash Conference*, London, (2010).

Xiao, P.P., Wilson, S., Xiao, G., Singh, R., Webley, P. "Novel adsorption processes for carbon dioxide capture within an IGCC process", *Energy Procedia.*, 1, 631-638, (2008).

Xu, X.C., Song, C.S., Miller BG, Scaroni AW. "Adsorption separation of carbon dioxide from flue gas of natural gas-fired boiler by a novel nanoporous "molecular basket" adsorbent", *Fuel Process Technol.*, 86:1457-1472, (2005).

Yan, X.L., Zhang, L., Zhang, Y., Qiao, K., Yan, Z.F., Komarneni, S., "Amine-modified mesocellular silica foams for CO₂ capture", *Chem. Eng J.*, 168, 2:918–24, (2011).

Yan, X.L. Zhang. L., Zhang, Y., Yang. G.D., Yan, Z.F., "Amine-modified SBA-15: effect of pore structure on the performance for CO₂ capture", *Ind. Eng. Chem. Res.*,

50, 6: 3220-6,(2011).

Yang, J., Yang, H., Shin., Shih, M “Preparation of high surface area CaCO_3 for SO_2 removal by absorption of CO_2 in aqueous suspensions of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ”, ***Powder Technology***,193, 170-175, (2009).

Yang, J.H. Shih, S.M. “Preparation of high surface area CaCO_3 by bubbling CO_2 in aqueous suspensions of $\text{Ca}(\text{OH})_2$: effect of $(\text{NaPO}_3)_6$, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, and Na_3PO_4 additives”, ***Powder Technol.***,19, 230-234, (2010).

Yavuz, C.T., Shinall, B.D., Iretskii, A.V., White, M.G., Golden, T, Atilhan, M, “Markedly improved CO_2 capture efficiency and stability of gallium substituted hydrotalcites at elevated temperatures”, ***Chem. Mater.***, 21, 15: 3473-5, (2009).

Yi, C.K., Jo, S.H., Seo, Y., Lee, J.B., Ryu, C.K., “Continuous operation of the potassiumbased dry sorbent CO_2 capture process with two fluidized-bed reactors”, ***Int J. Greenhouse Gas Control***,1, 1: 31-6, (2007).

Yong, Z., Mata, V., Rodrigues, A.E., “Adsorption of carbon dioxide on basic alumina at high temperatures”, ***J. Chem. Eng Data***, 45:1093-1095, (2000).

Yong, Z., Mata, V., Rodriguez, A.E., “Adsorption of carbon dioxide onto hydrotalcite-like compounds (HTlcs) at high temperatures”, ***Indust. Eng.Chem. Res.***, 40:204-209, (2001).

Zeman, F., “Energy and material balance of CO_2 capture from ambient air”, ***Environ. Sci. Technol.***, 41, 7558-7563, (2007).

Zhang, B.T., Fan, M.H., Bland, A.E., “ CO_2 separationby a newsolid K–Fe sorbent”, ***Energy. Fuels***, 25, 4: 1919-25, (2011).

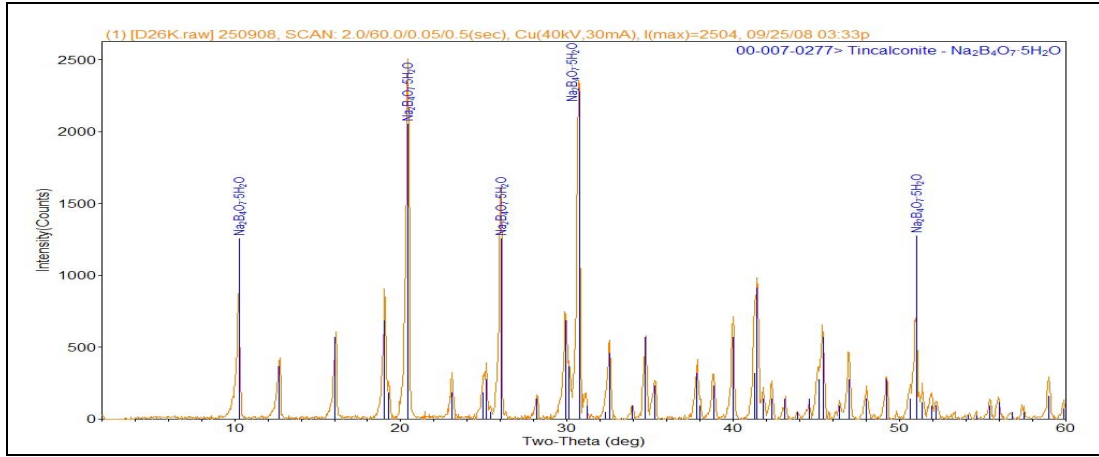
Zhao, C.W., Chen, X.P., Zhao, C.S., “Multiple-cyclesbehavior of $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ for CO_2 capture in a fluidized-bedreactor”, ***EnergyFuels***, 24: 1009-12, (2010).

Zhao, L., Bacsik, Z., Hedin, N., Wei, W., Sun, Y.H., Antonietti, M, “Carbondioxidecapture on amine-rich carbon aceous materials derived from glucose”, ***Chem Sus Chem***, 3,7: 840-5, (2010).

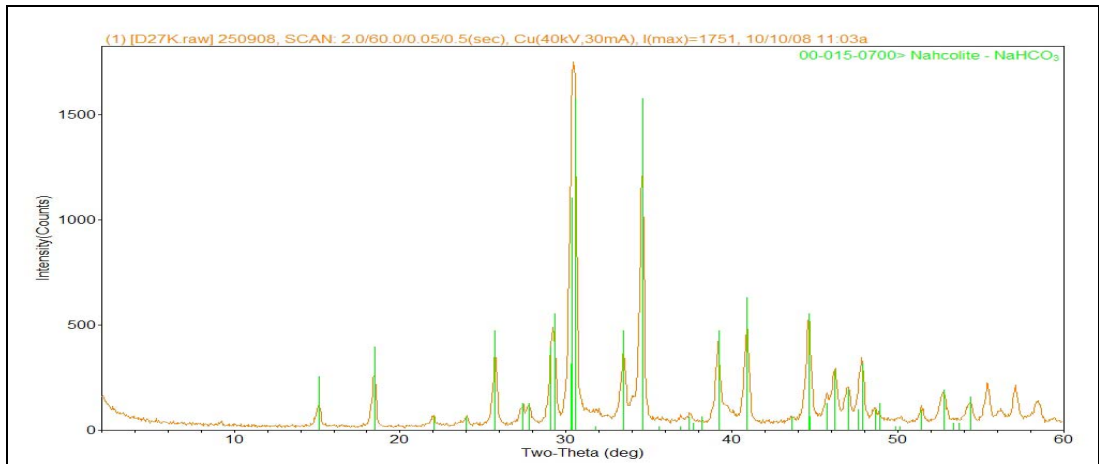
Zheng, Z., Larson, E.D., Li, Z., Liu, G.J., Williams, R.H., “Near-termmega-scale CO_2 capture and storage demonstration opportunities in China”, ***Energy Environ Sci***, 3:1153–69, (2010).

EKLER

Ek-1. Normal atmosfer Çalışmaları Dekahidrattan Elde Edilen Borlu Karbonat
XRD'leri

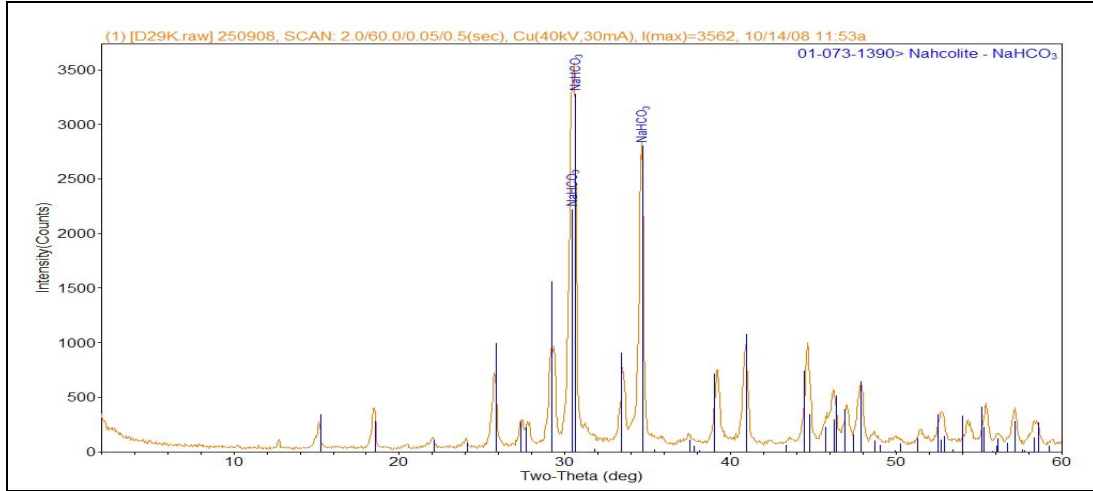


Şekil 1.1. Normal atmosfer ürün XRD 1

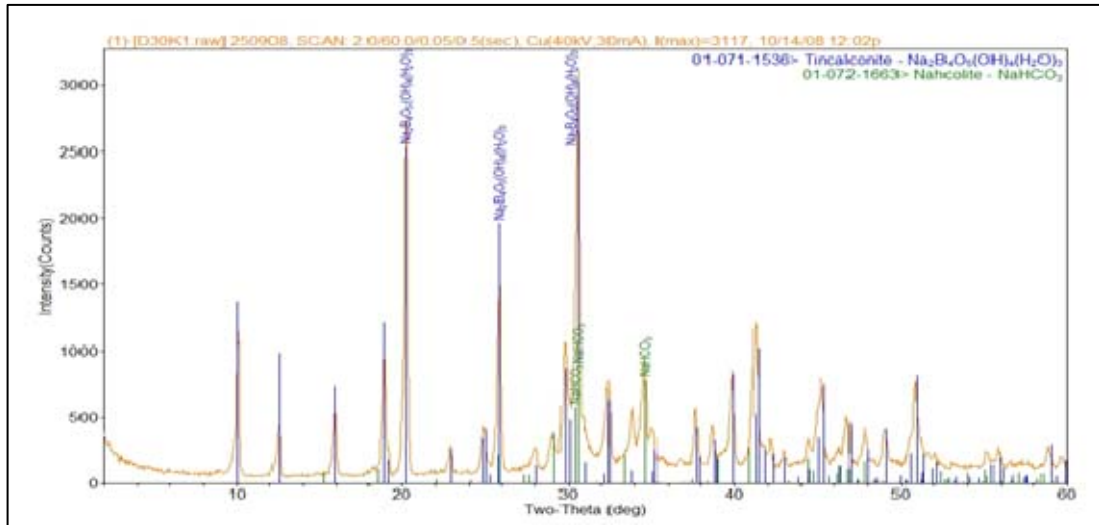


Şekil 1.2. Normal atmosfer ürün XRD 2

Ek-1. (Devamı) Normal atmosfer Çalışmaları Dekahidrattan Elde Edilen Borlu Karbonat XRD'leri

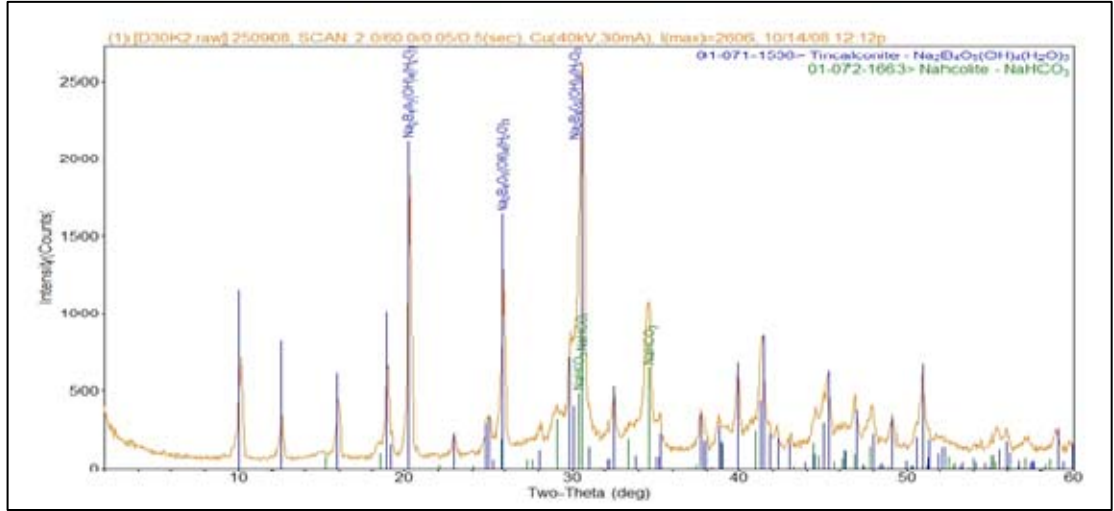


Şekil 1.3. Normal atmosfer ürün XRD 3

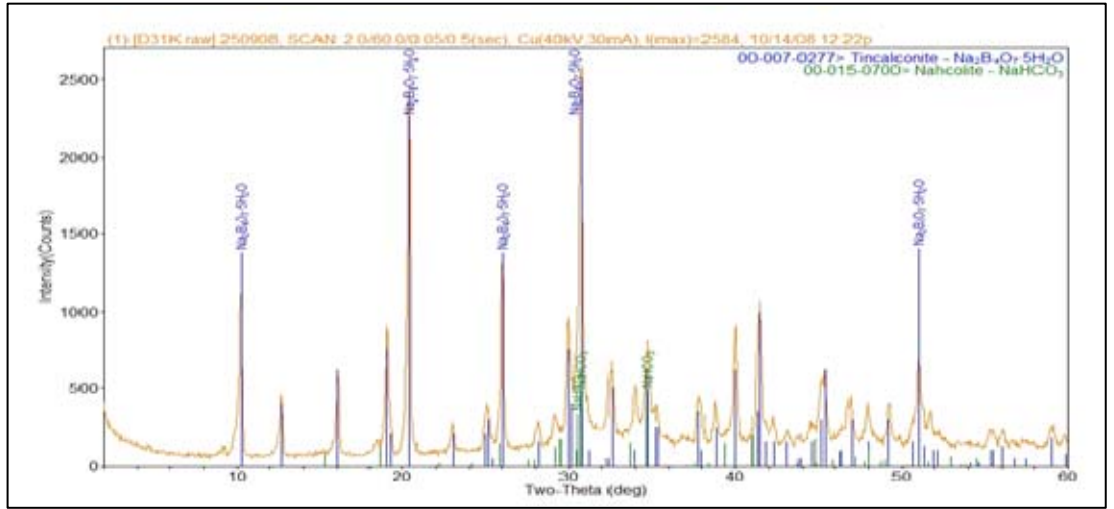


Şekil 1.4. Normal atmosfer ürün XRD 4

Ek-1. (Devamı) Normal atmosfer Çalışmaları Dekahidrattan Elde Edilen Borlu Karbonat XRD'leri

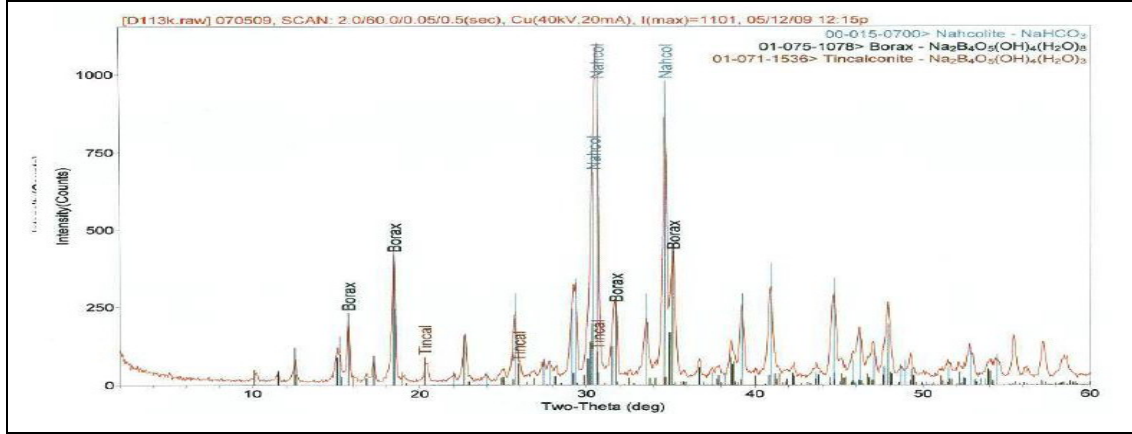


Şekil 1.5. Normal atmosfer ürün XRD 5

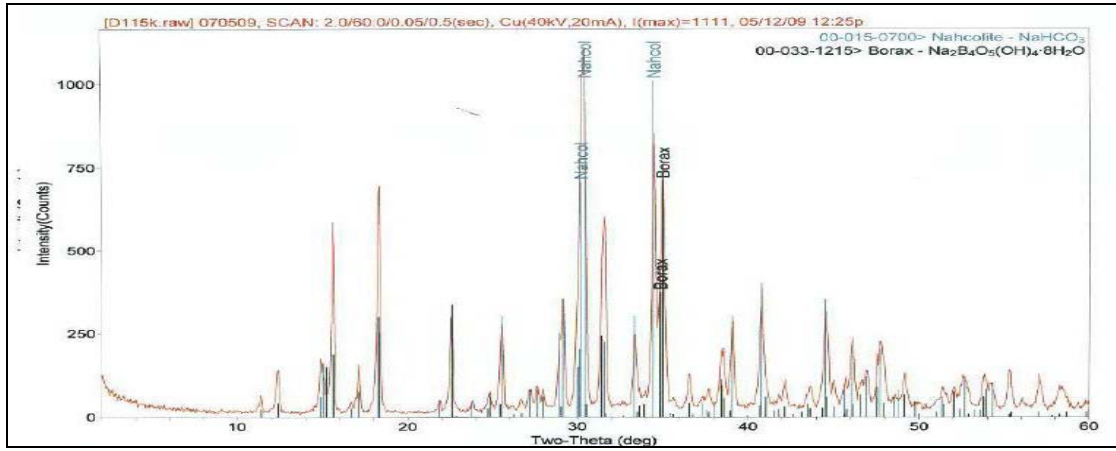


Şekil 1.6. Normal atmosfer ürün XRD 6

Ek-2. Otoklav Çalışmalarında Elde Edilen Borlu Karbonat XRD'leri

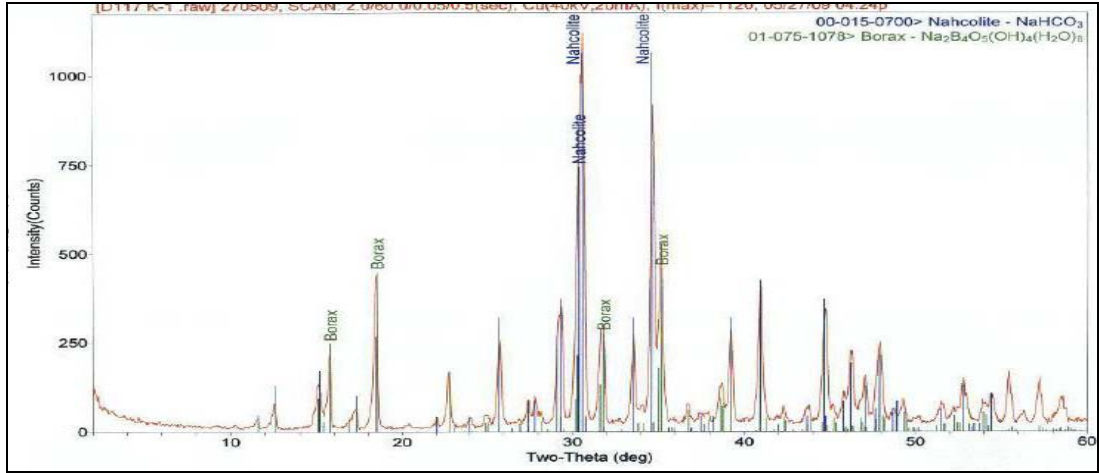


Şekil 2.1. Otoklav ürün XRD 7

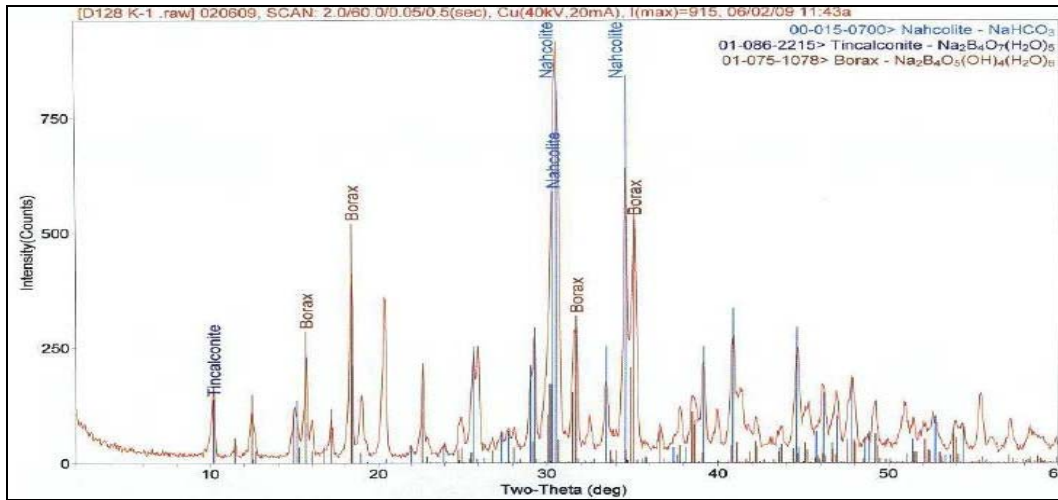


Şekil 2.2. Otoklav ürün XRD 8

Ek-2. (Devamı) Otoklav Çalışmalarında Elde Edilen Borlu Karbonat XRD'leri

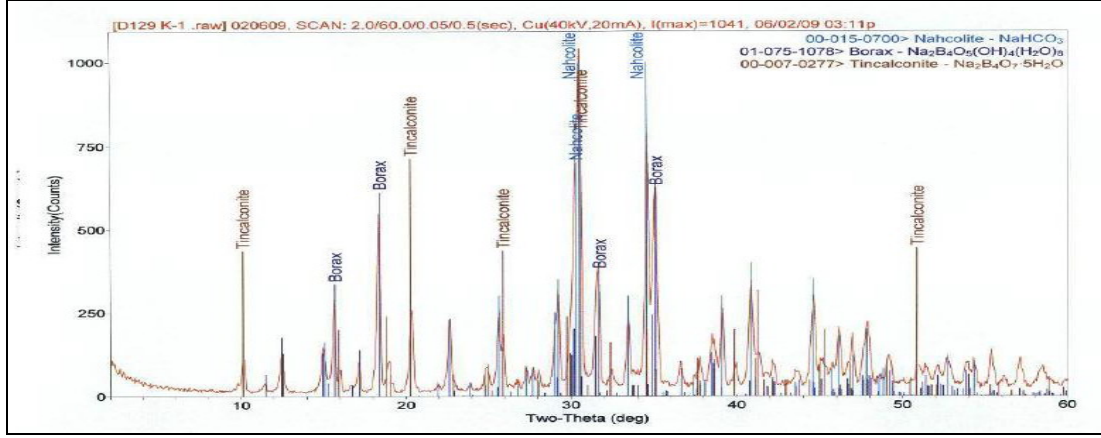


Şekil 2.9. Otoklav ürün XRD 9

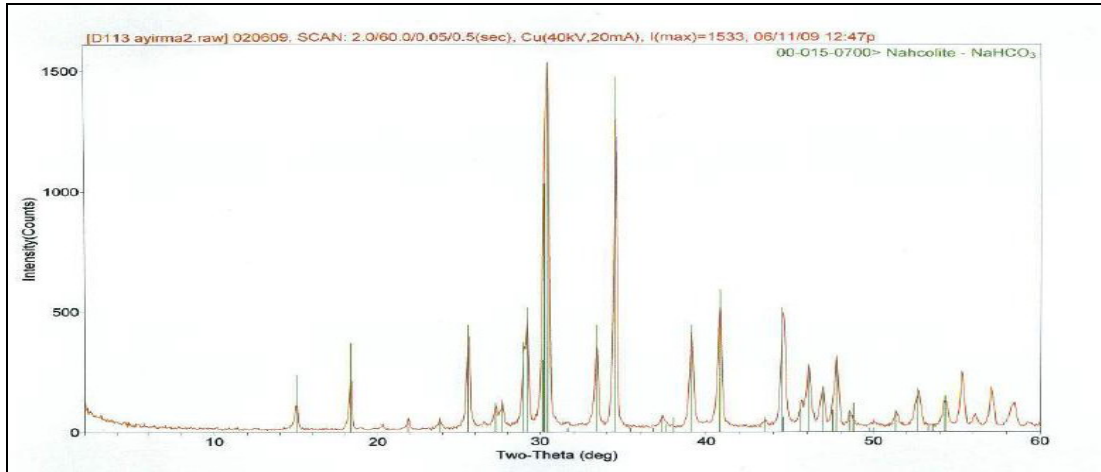


Şekil 2.10. Otoklav ürün XRD 10

Ek-2. (Devamı) Otoklav Çalışmalarında Elde Edilen Borlu Karbonat XRD'leri

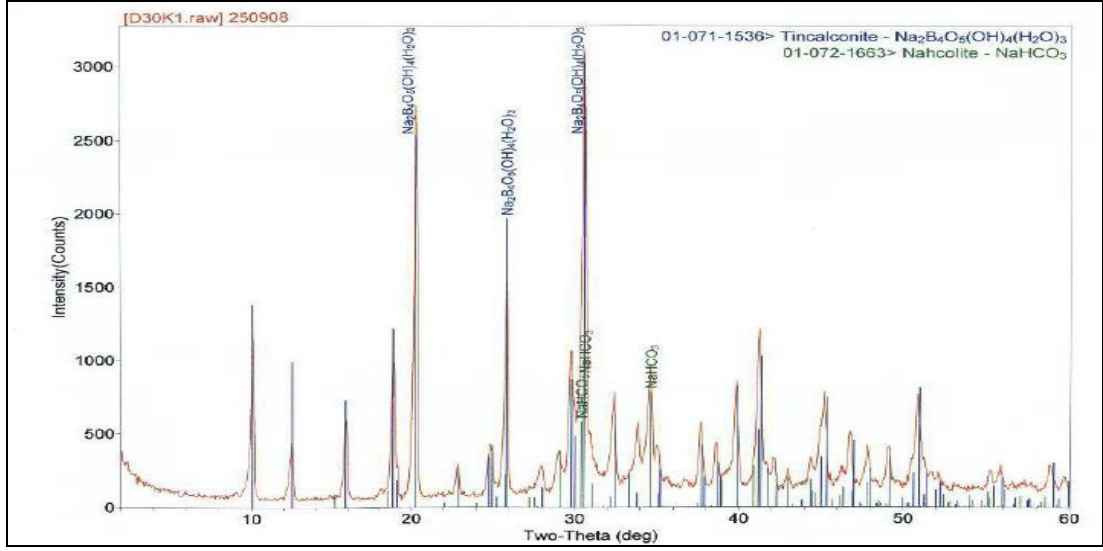


Şekil 2.3. Otoklav ürün XRD 11



Şekil 2.4. Otoklav ürün XRD 12

Ek-2. (Devamı) Otoklav Çalışmalarında Elde Edilen Borlu Karbonat XRD'leri



Şekil 2.5. Otoklav ürün XRD 13

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, Adı : YILMAZ, Orhan
 Uyuğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : Tomarza, 20.05.1960
 Medeni hali : Evli
 Telefon : 0532 238 08 69
 e-posta : orhanyilmaz1038@hotmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Yüksek Lisans	Gazi Üniversitesi / Kimya Müh. Bölümü	1999
Lisans	Gazi Üniversitesi / Kimya Müh. Bölümü	1984
Lise	Gazi Lisesi	1976

İş Deneyimi

Yıl	Kurum/Kuruluş	Görev
2004-	Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü	Genel Müdür
2004-2004	Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü	Genel Müdür Yrd.
1998-2003	Eti Holding A.Ş. Genel Müdürlüğü	Başuzman
1996-1997	Etibank Genel Müdürlüğü	Müessese Müdürü
1996-1996	Etibank Genel Müdürlüğü	Müessese Md. Yrd
1996-1996	Etibank Genel Müdürlüğü	Başmühendis
1994-1996	Etibank Genel Müdürlüğü	Teknik Şef
1986-1994	Etibank Genel Müdürlüğü	Mühendis

Yayınlar

O. Yılmaz, Y.Yalçınoglu, İ.Kayandan, T.Ergül, T. Uludağ, C.Demirbağ, H. Akçin, B.Şentürk **“Tüvenan Tinkalden Tek Kademedede Kalsinasyon-otojen Öğütme-Separasyon (KÖS) Metoduyla Mikronize Kalsine Tinkal Üretimi”** 21.Türkiye Uluslararası Madencilik Kongresi ve Sergisi, Antalya, 6-8 Mayıs 2009.

O. Yılmaz, Y.Yalçınoglu, İ.Kayandan, T.Ergül, T. Uludağ, C.Demirbağ, H. Akçin, B.Şentürk **“Kompaklanmış Kalsine Tinkal Üretimi”** IV. Uluslar arası Bor Sempozyumu, Eskişehir, 15-17 Ekim 2009.

S.Gökçek., M.H. Demizran., G.Karakoç., D.Maraşlıoğlu., E.Karaçay.,E.Çetin., F.Ünlü., O.Yılmaz. **“Production of Sodium Bicarbonate by Passing CO₂ Gaz Through Sodium Borate Solutions”** International Symposium Boron, Borides and Related Materials., 17 September, 2011.