

**ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI**

752

**KALSİNE EDİLMİŞ FOSFAT KAYASININ KİMYASAL
REAKTİVİTESİNİN İNCELENMESİ**

Jale SEZEK

Erzurum – 2001

JÜRİ ÜYELERİ

Prof.Dr.M.Şahin GÜLABOĞLU

.....
.....

Prof.Dr.Samih BAYRAKÇEKEN

.....
.....

Yrd.Doç.Dr.Taner TEKİN

.....
.....

Yrd.Doç.Dr.Bünyamin DÖNMEZ

.....
.....

Yrd.Doç.Dr.Oral LAÇIN

.....
.....

24.08.2001 tarihinde 24/206 kararla kurulan jürimiz iş bu Y.Lisans tezini 27.09.2001 tarihinde kabul etmiştir.

**ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI**

**KALSİNE EDİLMİŞ FOSFAT KAYASININ KİMYASAL
REAKTİVİTESİNİN İNCELENMESİ**

Jale SEZEK

Yönetici : Yrd. Doç. Dr. A.Kadir ÖZER

Yüksek Lisans Tezi

ÖZET

800, 850, 900⁰C’de değişik sürelerde kalsine edilmiş kalkerli Mazıdağı fosfat cevherinin CaO ve P₂O₅ aktiflikleri incelendi.

Artan sıcaklık ve süreyle örneklerin hızlı bir şekilde sinterleşmesi sonucu CaO aktifliğinin ve yüzey alanının önemli ölçüde azaldığı gözlemlendi. Örneklerin P₂O₅ aktifliklerinin değişen sıcaklık ve sürelerde aynı olduğu belirlendi.

Bu sonuçlara göre kalkerli Mazıdağı fosfat cevherinin kalsinasyondan sonra yıkama ile zenginleştirilmesinin mümkün olabileceği belirlendi.

SUMMARY

It was investigated the reactivity of CaO and P_2O_5 of Mazıdağı calcareous phosphate ore calcined at different temperatures and times at 800, 850, 900⁰C in this study.

It was seen that the reactivity of CaO and surface area were decreased with the increasing temperatures and times by reason of the sintering rapidly of the samples.

It was determined that the reactivities of P_2O_5 of the samples were same at changing temperatures and times.

According to this results, it was determined that Mazıdağı calcerous phosphate ore can be enriched by washing after calcination.

TEŞEKKÜR

Bu tezi gerçekleştirmemde her zaman yakın ilgi ve desteğini gördüğüm tez hocam Yrd. Doç. Dr. A.Kadir ÖZER' e ve Prof. Dr. M. Şahin GÜLABOĞLU' na teşekkür etmeyi bir borç bilirim.

Aynı zamanda bütün kimya mühendisliği çalışanlarına, Arş.Gör. Köksal ERENTÜRK'e, Teknisyen Mehmet SEZER' e ve aileme de çok teşekkür ederim.

Ağustos 2001

Jale SEZEK

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	i
SUMMARY	ii
TEŞEKKÜR	iii
1.GİRİŞ	1
2.MATERYALVE METOT	20
2.1. Materyallerin Temini ve Hazırlanması	20
2.2. Deney Düzenegi ve Çalışma Şekli	21
2.3. Kimyasal Analizler	25
2.3.1. Kalsinasyon Oranının Belirlenmesi	25
2.3.2. Fosfat Cevherinin Kimyasal Analizi	25
2.3.2.1. Fosfat Cevherinin Çözünmesi	25
2.3.2.2. Fosfat Cevherinde SiO_2 Tayini	26
2.3.2.3. Fosfat Cevherinde P_2O_5 Tayini	26
2.3.2.4. Fosfat Cevherinde Flor Tayini	27
2.3.2.5. Fosfat Cevherinde Fe_2O_3 Tayini	27
2.3.2.6. Fosfat Cevherinde Al_2O_3 Tayini	27
2.3.2.7. Fosfat Cevherinde CaO ve MgO Tayini	28
2.3.2.8. Fosfat Cevherinde CO_2 Tayini	28
2.3.2.9. Fosfat Cevherinde Kızdırma Kaybı	29
2.4. Yapı Analizleri	29
2.4.1. BET Yüzey Alanı	29
2.4.2. X - Işını Toz Kırınım Yöntemi	29

3. DENEYSEL KISIM.....	31
3.1. Sıcaklığın ve Zamanın Kalsinasyon Oranı Üzerine Etkisi.....	31
3.2. Sıcaklığın ve Kalsinasyon Süresinin CaO Aktivliğinin İncelenmesi.....	32
3.3. Sıcaklığın ve Kalsinasyon Süresinin P_2O_5 Aktivitesinin Üzerine Etkisi.....	34
3.4. Sıcaklığın ve Kalsinasyon Süresinin BET Yüzey Alanı Sonuçlarına Etkisi.....	36
4.TARTIŞMA VE SONUÇ.....	37
5.KAYNAKLAR.....	42

1.GİRİŞ

Hızla artan dünya nüfusu beraberinde büyük gıda ihtiyacını da getirmektedir. Bu gıda ihtiyacını karşılayacak tek kaynak olan tarımın da en büyük gereksinimi gübrelerdir. Fosforlu gübreler, tarımda en fazla kullanılan gübreler arasında gösterilmektedir. Fosfor doğada oldukça bol bulunan bir elementtir.Fakat oksijenle bağ yapabilmesi kolay olduğundan dolayı serbest olarak bulunmayıp kimyasal bileşikler oluştururlar. En önemli fosfor bileşiği ise, fosfatlardır (1).

Fosfat bileşiklerinden trikalsiyum fosfat [$Ca_3(PO_4)_2$] tabiatta susuz olarak bulunmaz. Çok aktiftir ve su ile hidroksi apatite dönüşür.Hidroksi apatit trikalsiyum fosfata göre daha pasiftir. Adsorpladığı suyu 900 °C'de bırakır.Bağlı su ise çok yüksek sıcaklıklarda ayrılır.Ortamda CaF_2 mevcutsa 900 °C 'de kuru ortamda reaksiyona girerek florapatite dönüşür.Flor apatit en pasifidir.Kimyasal olarak yapısı çok kararlı ve kuvvetlidir. Ancak 1300-1450°C'de su buharı ile hidroksi apatite dönüşür (2,3). Flor apatit yapısı çok sağlam olmasına rağmen SO_3 ile 200-300 °C arasındaki sıcaklıklarda kararlı yapısı bozunarak kalsiyum fosfat, poli fosfat ve meta fosfatlara dönüşür (4,5).

Yerkabuğundaki belli başlı fosfat minerali mağnetik kayalarda bulunan apatittir. Bu mineral yukarıda açıklandığı gibi bileşiminde flor, klor, karbonat veya hidroksit içermesine göre isimlendirilir.

Bunların isim ve kimyasal bileşimleri Tablo 1.1 gösterilmektedir (6).

Tablo1.1.Fosfat Minerallerinin İsimleri ve Kimyasal Bileşimleri

<u>Mineralin Adı</u>	<u>Kimyasal Formülü</u>
Flor Apatit	$9CaO.3P_2O_5.CaF_2$
Klor Apatit	$9CaO.3P_2O_5.CaCl_2$
Hidroksi Apatit	$9CaO.3P_2O_5.Ca(OH)_2$
Karbonat Apatit	$9CaO.3P_2O_5.CaCO_3$
Kollofonit	$Ca_3P_2O_8.H_2O$
Frankolit	$9CaO.3P_2O_5.Ca(F,CO_3).H_2O$

Fosfat kayası deyimi, bir ya da daha çok fosfat minerali içeren kayalar için kullanılan bir terim olup daha çok ticari fosfor cevherleri için kullanılır (1).

Fosfor cevherini içerdiği gang minerallerine göre 3 grupta toplayabiliriz:

1-Silisli cevherler : Bunlar kuartz ve silikanın farklı formlarından ibarettir. Bu gang minarellerini cevherden uzaklaştırılabilmek için flotasyon ya da yoğunluk farkı gibi yöntemlere başvurulabilir.

2-Killi cevherler: Bu tip fosfat kayasında gang materyalleri olarak killer, sulu demir, alüminyum oksit ve silikatlar vardır. Bu safsızlıklar yıkama, eleme gibi basit ve faydalı tekniklerle uzaklaştırılabilirler.

3-Kalkerli cevherler: Bunlar az miktarda silikayla çoğunluğu kalsit $CaCO_3$ ve dolomit ($CaCO_3.MgCO_3$) gibi safsızlıklardan oluşur.Karbonatlı minarelleri flotasyon ya da diğer metotlarla uzaklaştırmak zordur. Çünkü karbonatın ve fosfatın yüzeysel özellikleri birbirine çok yakındır (7).

Öte yandan kalkerli fosfat kayası tortul esasludur. Karbonat yapı içinde fosfatla substitüsyon olabilir. Bu olay henüz açıklanamamıştır. Fakat karbonat apatit hakkında çalışmalar devam etmektedir .

Fosfat cevherini, P_2O_5 tenörlerine göre de 3 gruba ayırmak mümkündür:

1-Düşük tenörlü cevherler: P_2O_5 oranı %12-16

2-Orta tenörlü cevherler: P_2O_5 oranı %17-25

3-Yüksek tenörlü cevherler: P_2O_5 oranı %26-34

Şu da unutulmamalıdır ki fosfat cevherinin ticaretinde ve değerlendirilmesinde aranan en önemli özellik P_2O_5 miktarıdır. P_2O_5 oranının yüksek olmasından başka aranan özellikler şunlardır:

Fosfat cevherlerinde bir miktar flor ve klor bulunmaktadır. Bunlarda flor % 4,5 ve klor ise % 0.06 'dan fazla olmamalıdır. CO_2 miktarı % 1.2-1.5 ; FeO ve Al_2O_3 'lerin toplam miktarı %1.5'i aşmamalıdır. Bundan başka nem miktarının % 4'ü geçmemesi istenir.

Fosfat yatakları farklı birkaç yoldan oluşmaktadır. Bunlar genellikle denizel sedimanter oluşumlu yataklar olup gerek fosfat tenörü, gerekse içerdikleri diğer elementlerin miktarları, oranları, türleri değişik olduğu gibi mineralojik ve fiziksel özellikleri de farklıdır. Denizel sedimanter fosfat yatakları kıyılara yakın olan kısımlarda seçici çökme ile meydana gelirler (1).

Fosforlu maddelerin suni gübre olarak ilk kullanımı, bir Alman simyacı olan Brand'ın 1669'da fosforu bulup ayırmasından uzun bir süre önce gerçekleşmiştir. Millattan 200 yıl öncesinde Kartacalılar tarım alanlarından daha fazla ürün alabilmek için kuş gübresini kullanmayı öğrenmişlerdi. Daha sonraki yıllarda kemiğin öğütülmesi ile gübreler elde edilmiş; kısa bir süre sonra, İngiltere'de çeşitli özelliklerde fosfat kayaları bulunmuştur.

Önceleri fosfat kayaları öğütülerek toprağa verilirken daha sonraları zenginleştirme yoluna gidilmiştir.

Fosfat kayasının en önemli kullanılışı gübre endüstrisidir. Tablo 1.2, fosfat kayası proseslerini toplu olarak özetlemektedir. Ham ve/veya buharlanmış, yağlarından ayrılmış kemikler ve bazik cürufta bulunan trikalsiyum fosfat da öğütüldükten sonra doğrudan doğruya bir fosfat gübresi olarak kullanılır. Süper fosfat veya fosfat kimyasal maddeleri yapmak için fosfat kayası sülfat asidiyle muamele edilirler. Fosfat kayası, çok büyük miktarlarda fosfor veya fosfat asidi ve bunların türevlerine dönüştürülür. Bunlardan başka deterjan, ilaç, seramik, plastik ve cam sanayisinde, parlatma işlerinde, hayvan yemlerinin hazırlanmasında, silikatlı çimento yapımında, petrol rafinajında katalizör olarak, dişçilikte, ve daha birçok alanlarda kullanılmaktadır (8).

Dünya fosfat kayası rezervleri, çeşitli kaynaklardan edinilen bilgilere göre 74-192 milyon ton arasında değişmektedir. Bu rezervlerin yarısından fazlası Kuzey Afrika ülkelerinde bulunmaktadır. Dünyanın büyük fosfat yatakları A.B.D, Rusya, Fas, Tunus, Cezayir, Ürdün, İsrail, Senegal, Togo, Mısır, Suudi Arabistan, Türkiye ve Irak'tır. Dünya fosfat rezervleri Tablo 1.3.'de gösterilmektedir (9).

Günümüze kadar yapılan çalışmalar sonucu, Türkiye'de önemli bulunan fosfat yatakları 3 bölgede toplanmıştır (10).

1-Mardin-Mazıdağı Bölgesi

2-Aşağı Fırat Bölgesi

3-Bitlis-Bingöl Bölgesi

Tablo1.2.Fosfat Kayası Prosesleri, Ürünleri ve Yan Ürünler

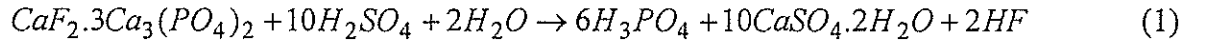
Prosesler	Hammaddeler ve Reaktifler	Ana Ürünler ve Türevleri	Yan Ürünler
Asitlendirme	Fosfat kayası, sülfürik asit,nitrik asit, fosforik asit, hidroklorik asit, amonyak, potasyum klorür.	Süper fosfat, fosforik asit (yaş proses), triple süper fosfat, mono amonyum fosfat, di amonyum fosfat, Mono potasyum fosfat.	Flor bileşikleri, vanadyum, uranyum (sınırlı)
Elektrik Fırınında İndirgeme	Fosfat kayası, silisli bir eritken (akışkanlaştırıcı) kok (indirgeme için),elektrik enerjisi, yoğunlaştırıcı su.	Fosfor,fosforik asit, triple süper fosfat, çeşitli Na, K, NH ₄ , Ca tuzları: fosfor penta oksit ve halojenürleri.	Flor bileşikleri, karbon monoksit, cüruf (RR safra toprakları,dolgu maddeleri, v.b.), ferrofosfor bileşikleri.
Kalsiyum meta fosfat Kalsinasyon veya Deflorinasyon	Fosfat kayası, Fosfor, hava veya oksijen yakıt.	Kalsiyum meta fosfat	Flor bileşikleri
	Fosfat kayası,silika, su veya su buharı, yakıt.	Floru giderilmemiş fosfat	Flor bileşikleri

Tablo 1.3. Dünya Fosfat Kayası Rezervleri (Milyon Ton)

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

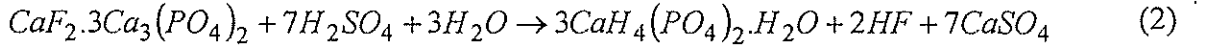
Türkiye fosfat kayası rezervleri Tablo 1.4.'de verilmiştir.

Yüksek kaliteli gübrelerin üretimi için yeterli saflıkta fosfat asidi gerekir. Fosfat asidi, fosfat kayasının kuvvetli bir asit ile muamelesiyle elde edilir. Ucuzluğu ve oluşan kristalin kolayca uzaklaştırılması sebebiyle sülfat asidi kullanılmaktadır. Fosforik asit üretiminde;



kimyasal reaksiyonu geçerlidir. Fosforik asit üretiminde kullanılması için fosfat kayasının P_2O_5 içeriğinin % 28-38 arasında olması gerekir.

Normal süper fosfat üretiminde ise ;



reaksiyonları geçerlidir. Bu reaksiyonlarda sülfat asidinin fonksiyonu, ortamdaki kalsiyum iyonlarını, jips ($CaSO_4.2H_2O$) olarak çöktürmek ve gerekli protonları sağlayarak florür asidi ve mono kalsiyum fosfatı oluşturmaktır. Reaksiyon tanklarındaki sıcaklık, anhidritin değil, jipsin çökmesini sağlamak için yeteri derecede düşük tutulmalıdır. Aksi halde, anhidrit su alarak boruların tıkanmasına neden olmaktadır. Kullanılan sülfat asidinin konsantrasyonu reaksiyon ürünü üzerinde büyük etki yapmaktadır. Yüksek asit konsantrasyonu, fosfat taneciklerinin yüzeyinde reaksiyonun devamını önleyen çözünmez bir kalsiyum sülfat tabakasının oluşmasını sağlar. Bu yüzden sülfat asidinin yüksek konsantrasyonlarından kaçınılmaktadır (11).

Daha önceden de belirtildiği gibi fosfat cevheri, içerdiği gang minerallerine göre üçe ayrılmaktadır: Bunlar killi, silisli ve kalkerli cevherlerdir. Killi ve silisli bileşiklerin gravitasyon metotları, flotasyon ya da elektrostatik ayırma gibi kolay ve basit yollarla ayırmak mümkündür. Fakat kalsiyum karbonatı, fosfatlı kısımdan böyle tekniklerle uzaklaştırmak zordur.

Tablo 1.4. Türkiye Fosfat Yatakları Rezervleri (1000 Ton)

Yatağın Adı	Görünür Rezerv.	Muhtemel Rezerv.	Mümkün Rezerv.	% P ₂ O ₅	Toplam Rezerv.
Mardin-Mazıdağı	10,437	10.348	2.379	21.57	56.754
Kasrık Yatağı	11.059	12.616	9.915	18.00	
Mardin-Mazıdağı	33.936	21.313	4.792	21.57	79.277
Şemikan Yatağı	9.967	7.163	2.106	18.00	
Mardin-Mazıdağı	141.000	50.000	68.000	11.00	259.000
Taşıt Yatağı					
Mardin-Mazıdağı	-	2.000	-	11.00	2.000
Akraz Yatağı					
Hatay Yayladağı	10.000	10.000	10.000	12.50	30.000
Yatakları					
Kilis Yatağı	2.000	-	-	12.00	2.000
Adıyaman Pembeği	6.000	-	-	10.00	15.00
Tut Yatağı					
Bitlis-Van	3.000	5.000	2.000	10.00	6.000
Keliktaş Yatağı					
Bitlis-Van	3.000	1.500	4.000	10.00	6.000
Meşelik Yatağı					
Bitlis-Van	3.000	1.500	1.500	10.00	6.000
Ünaldı Yatağı					
Bitlis-Van	6.000	1.500	1.500	10.00	9.000
Mişkel Yatağı					
Bingöl-Muş	3.000	1.500	1.500	10.00	6.000
Ganaç Yatağı					
Bingöl-Muş	3.000	1.500	1.500	10.00	6.000
Haylan Yatağı					
Toplam:	242.399	125.940	110.692		479.031

Hem karbonat ve fosfatın fiziksel özellikler bakımından birbirlerine benzemeleri hem de kimyasal olarak bağ yapmış olmaları buna sebep olmaktadır. Bu yüzden fiziksel metotlar, bütün teknik, ekonomik ve ticari istekleri memnun edecek sonuçları vermekte genellikle başarısız olur (7).

Türkiye fosfatlarının karbonat içeriğinin fazla olmasından dolayı fosfat asidi ve süper fosfat üretiminde, hem fazla sülfat asidinin harcanması hem de sistemde köpürme, tıkanma gibi çeşitli problemlerin ortaya çıktığı bilinmektedir (11). Bu yüzden kalkerin cevherden uzaklaştırılması için etkili bir yöntem kullanılması zorunludur. Zamanımızda en etkili yöntemlerden biri olarak kalsinasyon tavsiye edilmektedir (7).

Kalsinasyon işlemi üç adımda oluşur (12). Bunlar ;

- 1-Ön işlem
- 2-Kalsinasyon
- 3-Son işlem

Ön işlem ; kalsinasyon basamağından önce gereklidir. Çünkü istenmeyen mineraller kalsinasyon işlemi boyunca fosfat ile beraber ısıtılacağından önemli miktarda ısı kaybına yol açacaktır. Daha da önemlisi kuartz ile beraber kil, alkali ve fosfatın ısıtılması kolay eriyen silisli bileşiklerin ($CaO_3.P_2O_5.SiO_2$) oluşmasına neden olacaktır. Bu yüzden ön işlemde kırma, öğütme, gravitasyon ve flotasyon gibi metotlar uygulanabilir.

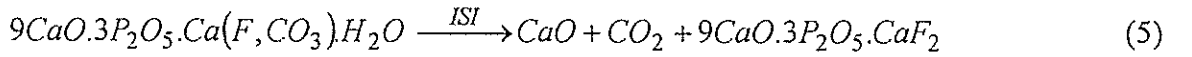
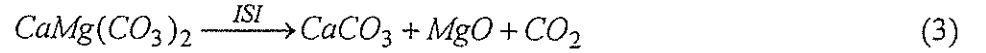
Kalsinasyon prosesi;

a-Organik maddelerin parçalanması ve kristal suyunun uzaklaşması

b-Karbonatların bozunması, CO_2 'in uzaklaşması

şeklinde iki kısma ayrılabilir. Kalsinasyon kimyası oldukça karışıktır. Bu yüzden adım adım incelenmesi gerekmektedir. Sıcaklık yükseldiği için önce kuruma meydana gelir ve

peşine organik maddelerin yanması, karbonatların ayrılması ve CO_2 'in uzaklaşması gelir. Karbonatların, dolomitin, magnezitin ve kalsitin ayrışması aşağıdaki gibi görülmektedir:



Karbonatların bozunması $500^\circ C$ ile $600^\circ C$ 'ler de başlar ve sıcaklık artıkcı yükselir. Dekarbonizasyon $900^\circ C$ 'de tamamlanır. Genelde sinterleşmenin başlama sıcaklığı ise $850^\circ C$ ' dir.

Aynı zamanda fosfat kayası kalsine edildiğı zaman organik madde ve kristal suyunun uzaklaşması sırasında yani $500^\circ C$ ' nin aşağısında fosfatın özelliklerinde değışme olmadığı görülmüştür (6).

Son işlem ise hidratasyondur.Oluşan CaO ve MgO 'i ortamdan uzaklaştırmanın tek yolu budur. Bu da yaş ve kuru metotlarla yapılabilir. Kuru metotta uygun bir sıcaklıkta sulu faz meydana gelmeyecek şekilde bir miktar su ile toprak alkali hidroksitlerin oluşması sağlanır. $Ca(OH)_2$ ve $Mg(OH)_2$ partikül boyutunun diğer faz boyutlarından çok küçük olması sonucu hava ile kolayca uzaklaştırılır. Yaş metotta, kalsine edilmiş kütle su ile karıştırılır. Oluşan $Ca(OH)_2$ ve $Mg(OH)_2$ 'in tamamen uzaklaştırılması için son bir defa da kimyasal içeren çözeltilerle yıkanabilir.

Yaş metot, kuru metoda göre daha iyi sonuçlar verir. Kalsinasyonun başarısı CaO ve MgO 'in uzaklaştırılması ile anlaşılır (12).

Kalsinasyon ; tane boyutu, süre ve işlemin yapıldığı fırın türü gibi birçok parametreye bağlıdır. Kalsinasyon işleminde genellikle döner fırınlar ve akışkan yatak fırınlar kullanılmaktadır (13).

Kalsinasyon; ısı alan bir bozunma reaksiyonudur. Bu bozunma olayında şu adımlar mevcuttur:

- 1-Isının akışkan ortamından gaz film tabakasının içinden geçerek katı yüzeyine transferi.
- 2-Yüzeyden reaksiyona girmemiş çekirdeğe ürün tabakası içinden ısı transferi.
- 3-Reaksiyona girmemiş çekirdeğin dış yüzeyinden sabit sıcaklıktaki termal bozunma reaksiyonu.
- 4-Meydana gelen gaz ürünün (CO_2) ürün tabakası içinden geçerek katı yüzeyine taşınması (Kül filminden (CO_2)'in taşınması.).
- 5-Katı yüzeyinden gaz ana kütesine, gaz filmi içinden ürünün taşınması.

Bu adımlardan en yavaş yürüyenin tüm reaksiyon hızını kontrol ettiği kabul edilmektedir. Bozunma olayında 2-3-5 basamakları ihmal edilebilir dirençler oluşturduğundan göz önüne alınmazlar (14,15).

Poroz ürün tabakası içindeki kütle transfer direncinde tabaka kalınlığı belli bir değere ulaşıncaya kadar ihmal edilebilir. O zaman bozunma direkt gaz filmi içinden ısı transfer değerine bağlı olmaktadır. Yani gaz filmi içerisinden ısı transfer direnci ne kadar düşük olursa (ısı transfer katsayısı yüksek) birim zamandaki dönüşüm hızı yani dönüşüm- zaman eğrisinin eğimi o kadar fazla olur.

Kalsinasyon işlemiyle katı ürün tabakasının kalınlığı artacağından CO_2 'in dışarı transferi güçleşir. O zaman 4. adım en yavaş yürüyen adım olur ve toplam dönüşümü kontrol eder. Ortamdaki CO_2 'in kısmi basıncı artar. Bozunma için daha yüksek sıcaklıklara çıkılır. Bunun sonucunda sinterleşme hızlanır (14).

Sinterleşme bir katının yüzey alanının azalması, kusursuz kristal boyutlarının artması yani kısaca katının daha kompakt yapıya dönüşmesi olarak açıklanabilir. Sinterleşmiş maddelerin gaz reaksiyonlarına karşı aktifliği azalır. Sinterleşme belli bir sıcaklıktan sonra başlar, sıcaklık arttıkça hızlanır (16).

Kalkerli Mazı dağı fosfat cevheri ile yapılan baca gazı desülfürizasyonu deneylerinde fosfat cevherinin SO_2 gazını absorplaması incelenmiştir. Bu çalışmalarda, cevher kalsine edildikten sonra geride kalan CaO ve $Ca_3(PO_4)_2$ 'in ve bunun yanında ham cevherin SO_2 tutma eğilimleri incelenmiştir. Bunun sonucunda Mardin–Mazı Dağı fosfat kayasının ham haliyle bile baca gazı kükürtsüzleştirilmesi için iyi bir absorbent olduğu belirlenmiştir (11).

Fosil yakıtların yapısında bulunan kükürt bileşiklerinin çoğu yakma sırasında oksitlenerek SO_2 şeklinde baca gazı atmosfere atılırlar. SO_2 de atmosferde kısmen SO_3 'e yükseltgenir. SO_2 ve SO_3 gazlarının her ikisine birden SO_x gazları denilir (17). Yayılan bu SO_x gazları çevrenin kirlenmesine ve doğal yaşamın ve insan sağlığının tekrar onarılamayacak ölçüde zarar görmesine neden olmaktadır. Özellikle SO_2 , suda ve kanda büyük ölçüde çözünebilen bir gaz olduğu için insan sağlığı üzerinde olumsuz etkiler meydana getirmektedir (18).

Fosil yakıtlar arasında en fazla kullandığımız kömür yapısında organik ve anorganik olmak üzere iki türde kükürt formu bulunur. Organik kükürt, kömürde çeşitli organik formlarda bulunmaktadır. Anorganik kükürt ise kömürde; sülfat, piritik ve elementel kükürt şeklinde olabilmektedir (19).

Bu yüzden kömürde bulunan kükürdün atmosfere atılmadan önce tutulması gerekli olduğu ortaya çıkmaktadır. Çevreye yayılan kükürt dioksit miktarını azaltmak için, yakma öncesi kömürün yapısındaki kükürdün uzaklaştırılması, yakma esnasında ve baca gazlarında desülfürizasyon tekniklerine başvurulmaktadır (11).

Yakma öncesi kömürlerden kükürt giderilmesinde başvurulan flotasyon, kimyasal öğütme, manyetik ayırma, elektrostatik ayırma ve diğer yöntemlerin pahalı olması, uygulama esnasında meydana gelen güçlükler ve birçok kömürde meydana gelen organik bileşikler halinde bulunan kükürdün giderilememesi gibi dezavantajlarından dolayı yanma esnasında ve sonrasında desülfürizasyonun daha ekonomik olduğu ifade edilmektedir (20,21).

Yanma esnası ve sonrası desülfürizasyon metotları; yaş, yarı kuru ve kuru usul olmak üzere üçe ayrılır. Yaş usulde gazlar, ön tutuculardan geçirilerek tozlarından ayrılır. Gaz sıcaklığı 65°C ' ye kadar düşürülür. Daha sonra gaz reaktörün içerisinde SO_2 ile kimyasal reaksiyona girebilecek kimyasal maddenin sulu çözeltisi ile yıkanır. Buradan alınan yıkanmış gaz reaktör çıkışında neme doymun haldedir ve sıcaklığı düşüktür. Bu halde atmosfere bırakıldığında aniden yoğunlaşır ve asidik bileşiminden dolayı tehlikelidir. Bu yüzden bacanın oldukça yüksek tutulması ve gazların şebnem noktasının üstünde atmosfere atılması gerekir (22).

Asidik bir gaz olan SO_2 'in tutulmasında, genellikle bazik kireçtaşı veya sönmüş kireç süspansiyonu absorbent olarak kullanılır. Meydana gelen ana reaksiyonlar:



Desülfürizasyon işlemlerinden birisi de yarı kuru usuldür (23,24). Bu usulde genellikle Ca(OH)_2 ve CaCO_3 süspansiyonu kullanılır. Yüksek katı içeriğine sahip olan süspansiyon, dönen bir püskürtücü yardımıyla sıcak gaz akımı içine püskürtülür. Reaktör içerisinde yeterli kalma zamanında süspansiyon SO_2 ile reaksiyona girer ve su kısmı buharlaşır. Reaksiyona giren absorbent, katı bir ürüne dönüşür. Genellikle nötral olmayan CaSO_3 , jips ve uçucu küllerden oluşan tozların ağırları alttan alınır. Hafif tozlar ise elektro

filtre veya torbalı filtrelerde tutulur. Ürünler şimdiye kadar kullanılmamakta yalnızca özel atık olarak depolanmaktadır.

Desülfürizasyon işleminde yaygın olarak kuru usul kullanılmaktadır. Bu yöntemde absorbent kuru olarak ya yakıt üzerine püskürtülmekte ya da yanma sonrası baca gazı üzerine püskürtülmekte veya gazın akışkan yatak veya sabit yatakta absorben ile teması sağlanarak SO_2 tutulmaktadır (11,25).

Çeşitli şekillerde yaş, yarı kuru ve kuru metotlarla desülfürizasyon işlemi yapılmaktadır. İçerisinde en verimli olanı yaş usuldür. Fakat bu usulde ilk yatırım giderleri fazladır. Bunlar, ısı değıştirciler ve iki kademeli yıkayıcıların kurulması teşkil etmektedir. Ayrıca CaO ve $CaCO_3$ 'ün absorbent olarak kullanılmasında en büyük problem yıkayıcı ve iletim borularında kabuklaşma ve tıkanmalarıdır. Yaş usulde elde edilen jips, doğal jipse göre çok farklıdır ve fazla kullanım alanı olmadığı için ilave bir çevre problemi olarak ortaya çıkarmaktadır. Bu dezavantajlar, yaş usulde elde edilen verimden çok daha fazladır (26,27).

Yarı kuru usulde yaş usule göre verim daha düşüktür. Ayrıca işletme giderleri de fazladır. Bu usul genelde elektrik enerjisiyle çalıştığı için elektrik ve bakım masrafları hayli fazladır ve püskürtücülerde ayrı sorunlar ortaya çıkarmaktadır. Son ürün $CaSO_3$, $CaSO_4$ karışımıdır. Bunlarında özel atık olarak depolanması gerekir (23,24).

Kuru usulde verim diğerlerine göre düşüktür. Fakat ilk yatırım masraflarının az ve tekniğinin basit olmasından dolayı giderek yaygınlaşmaktadır. En büyük masrafa filtreler sebep olmaktadır. Ürünler filtrelerde tutulduğundan dolayı çabuk yıpranmaktadır. Yaş ve kuru usullerde görülen kabuklaşma kuru usulde meydana gelmemektedir (11,22).

Kuru usuller içerisinde akışkan yataklarda yakma ve desülfürizasyon diğer kuru usullere göre daha verimli ve ekonomiktir.

Asidik karakterde olan SO_2 gazının bazik katı maddeler tarafından tutulması kolaydır. Bunlardan en çok kullanılanı kireçtaşıdır.

Oksijensiz ortamda kireçtaşı düşük sıcaklıklarda yaklaşık $560^0 C'$ ye kadar SO_2 ile şu reaksiyonu vermektedir;



Kireç taşı $700^0 C'$ in üzerinde



reaksiyonuna göre kalsine olmaktadır. CaO , $CaCO_3$ 'a göre daha bazik olduğundan dolayı SO_2 'i bağlaması daha hızlı olacaktır. Bu sıcaklıktan sonra meydana gelen CaO , SO_2 ile



reaksiyonunu verir. Yaklaşık olarak $800^0 C'$ den sonra $CaSO_3$ disproporsiyonlaşmaya ($CaSO_4$ ve CaS 'e dönüşmeye) başlar. Meydana gelen reaksiyon aşağıdaki şekilde yürütülmektedir;



Daha yüksek sıcaklıklarda ise bu ürünler;



reaksiyonuna göre bozunurlar (11,28,29).

Oksijenli ortamda $CaCO_3$ ile SO_2 , 450°C' ye kadar (11) reaksiyonu ile $CaSO_3$ ara ürününü meydana getirirler. 450 – 740 °C aralığında sıcaklığın artışıyla;



reaksiyonu hızlanır. 740 °C' in üzerinde sadece;



reaksiyonu gözlenir. 1200 °C' in üzerinde ise;



reaksiyonuna göre bozunur (11,29,30).

Reaktivite üzerindeki en önemli etkiler, kalsinasyon sıcaklığı ve süresidir. Kalsinasyon ile sinterleşmenin de başladığı ve bu etkinin yarıştığı göz önüne alınarak sıcaklık ve süre tespit edilmelidir. Aşırı yanma ve gereken fazla sıcaklık sinterleşmeden dolayı reaktivitenin azalmasına neden olmaktadır (11,31).

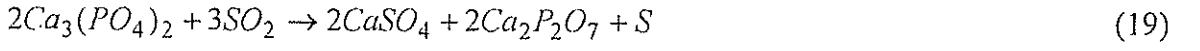
SiO_2 ve Al_2O_3 gibi safsızlıklar düşük erime noktalı ötektikler oluşturduklarından hem erime sıcaklıklarını hem de sinterleşme sıcaklığını önemli ölçüde düşürürler. Bunun sonucunda toplam yüzey alanı azalmakta ve kirecin SO_2 bağlaması zorlaşmaktadır (31).

Yeteri derecede yüksek sıcaklıkta, SO_2 sorpsiyonu ile eş zamanlı yürüyen (in- situ) kalsinasyonda reaktiviteye pozitif etki yapmaktadır. Literatürlerde de belirtildiği gibi kalsinasyon sülfatlaşmadan daha hızlı gerçekleşmektedir. İn-situ kalsinasyonda, kalsinasyon ile oluşan her yeni yüzey ve porlarda sinterleşmeye fırsat kalmadan aktif CaO 'in SO_2 ile temasında sülfatlaşma önemli ölçüde artmaktadır (21,30). Sülfatlaşma reaksiyon sıcaklığı da reaktiviteyi artıran bir etkidir (29,31).

Tane boyutu, por büyüklüğü, yüzey alanı, orijinal kayanın kristal yapısı gibi özellikler hem reaksiyon hızını, hem de sorpsiyon kapasitesini artırmaktadır (31,33). Taşlar içindeki büyük kristaller kalsinasyonun gecikmesine ve sülfatlaşma oranının düşmesine sebep olur. Kristal içindeki mevcut hataların (çatlaklar,kırıklar) reaktiviteyi artırdığı bilinmektedir. Ayrıca küçük porların ağızları büyük porlarınkine göre daha hızlı bir şekilde tıkanmaktadır (11,34).

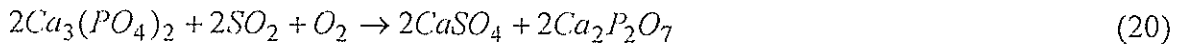
Tane boyutunun artmasıyla sülfat kapasitesinin azaldığı ısınma hızının artmasıyla sinterleşmenin de arttığı bilinmektedir. Bilhassa akışkan yataklarda,akış hızının etkisiyle tanecikler dışarıya taşınmakta ve SO_2 temas süresi kısalmaktadır (11,22,32).

Diğer bazik maddeler ise fosfat bileşikleridir. $90^\circ C$ ' nin üzerinde oksijensiz ortamda sıcaklığın artışıyla fosfat ile SO_2 arasındaki reaksiyon;



şeklinde verilmektedir. $65-450^\circ C$ aralığında gaz SO_2 , fosfatın içerdiği P_2O_5 ' in % 0.67'sini suda çözünür şekle dönüştürür. Bu ortamda $S, CaSO_4, CaSO_3, CaS$ meydana gelir.

$800^\circ C$ 'de SO_2 ve O_2 ' in etkisiyle ham fosfat aşağıdaki reaksiyona göre $CaSO_4$ ve $Ca_2P_2O_7$ 'e dönüşür.



Özer (11), baca gazı desülfürizasyonunda karbonatlı fosfat kayasının kullanımıyla elde edilen katı ürünün sülfatlanmış fosfat kayası olacağını, bu nedenle bunun fosforik asit üretiminde kullanımını karbonatlı fosfat kayalarının oluşturduğu problemleri ve aşırı H_2SO_4 sarfiyatını önleyeceğini öne sürmüştür. Yaptığı araştırmalarda en yüksek sülfatlaşma verimlerinin ham cevherde $900^\circ C$ 'de % 77 akışkan yatakta kalsine edilmiş

cevherde 900 °C’ de % 90, sabit yatakta kalsine edilmiş cevherde ise 800 °C ‘de % 82 olduğunu göstermiştir. Bu elde edilen yüksek verimlerin cevherin yüksek gözenekliliğine bağlı olduğunu ifade etmiştir.

Diğer taraftan son yıllarda ısı üretimine yönelik olarak düşük C oranına sahip olan kömürlerin yanması için akışkan yatakta yakma teknikleri önemli bir ilerleme göstermiştir. Bu teknikte yanma odasında sıcaklık 800 – 900 °C aralığında tutulmaktadır. Bu sıcaklık aralığının altında ekonomik bir ısı verimi sağlanamazken üstünde de termal NO_x oluşumları hızlanmaktadır. NO_x gazlarının atmosfere emisyonu SO_2 nin emisyonundan çok daha ürkütücü zararlara sebep olmaktadır. Çünkü çevrede NO_x oluşturduğu HNO_3 , asit olma özelliğinin yanında kuvvetli bir yükseltgendir (35, 36).

Mazı dağı fosfat cevherinin desülfürizasyon şartları akışkan yatak yakma şartlarıyla örtüştüğü yukarıdaki ifadelerden kolayca anlaşılabilir.

Özerin (11) elde ettiği sülfatlaşmış fosfat kayasının içinde önemli miktarda serbest CaO kalmaktadır. Bu ürünün fosfat asidi üretimi için sülfat asidiyle muamelesinden önce içerdiği serbest CaO ‘nin uzaklaştırılması gerekmektedir. Ayrıca fosforik asit üretiminde kullanılan fosfat kayasının uygun bir reaktivite göstermesi gereklidir.

Fosfatın reaktivitesi sulu bir çözeltiyle fosfat örneğinin kimyasal reaksiyonun bir ölçüsüdür. Asit içerisinde çözünmüş P_2O_5 ’in toplam P_2O_5 ’e oranı relatif kimyasal reaktivite olarak adlandırılır. Kimyasal reaktiviteyi ölçen standart bir metot yoktur. Fakat Zirai Kimyacılar Kuruluşu (AOAC) kalsiyum fosfatın relatif çözünürlüğünü tanımlamak için sitrat metodunu kabul etmiştir (7). Bu metot fosfat kayasında bulunan temel kalsiyum fosfatın apatit formlarına uygulanmaktadır. Geniş olarak kullanılan çözeltiler sitrik asit ($HOOC.CH_2.C(OH)(COOH).CH_2.COOH$) çözeltisi veya amonyum sitrat çözeltileridir (7).

Kimyasal reaktivitesi yüksek olan fosfat kayalarının gübre üretiminde tercihen kullanılması beklenen bir sonuçtur.

Kalsinasyon sıcaklığının kimyasal reaktiviteye çok güçlü etkileri vardır. Çok önemsiz değişiklikler 500 °C'nin aşağısında meydana gelirken 600 °C' in üzerinde keskin düşüşler gözlemlenir. Reaktivite en düşük değerine 950 °C 'de ulaşmaktadır.

Kalsinasyon işlemiyle yüksek P_2O_5 'li bir ürün elde edilmesine rağmen bu ürünün kalsine edilmemiş fosfattan daha az reaktif olduğu belirtilmektedir.

Bu düşüş literatürde tartışma sebebidir. Freeman, kalsinasyon sıcaklığının artışıyla kimyasal reaktivitedeki düşüşün 700 °C'nin üzerindeki fiziksel ve yapısal değişikliğe; ayrıca yüzey alanı ve porozitedeki düşüşe dayandırmaktadır. Lehr ise bu düşüş üç temel faktöre bağlamaktadır:

a-600 °C'nin üzerinde kristallerin tavlanması

b-750 °C'nin üzerinde çok çabuk gerçekleşen karbonat apatitin flor apatite tekrar kristalleşmesi.

c-Yüksek sıcaklıkta kristal büyüklüğündeki artış: Kristal boyutunun artması kimyasal reaksiyon için mevcut yüzeyde bir düşüş olduğu anlamına gelir (7).

Yapılan bu çalışmada Mazı dağı fosfat cevherinin CaO ve P_2O_5 aktivitelerinin bulunması amaç edinilmiştir. Çünkü fosfat cevheri gübre olarak kullanılmaktadır. İyi bir gübre olmanın ölçüsü de P_2O_5 reaktivitesine bağlıdır. Ayrıca kalsinasyon sonucunda oluşan CaO 'in ortamdan uzaklaştırılması hidratasyon yoluyla gerçekleşmektedir. Hidratasyon işlemi de CaO aktifliğinin ölçüsüdür.

Daha önceden de belirttiğimiz gibi Özer' in elde ettiği sülfatlaşmış fosfat cevherinde reaksiyona girememiş CaO mevcut. Öyleyse yaptığımız bu çalışmayla kalsinasyondan sonra giderilen CaO desülfürizasyon işleminden sonra geride kalan CaO 'in giderilmesine de ışık tutacaktır. Böylelikle cevherdeki bazik kısımların ortamdan uzaklaştırılarak gübre ve fosforik asit üretiminde daha az H_2SO_4 kullanılmasına yardımcı olacağı ortadadır.

2-MATERYAL VE METOT

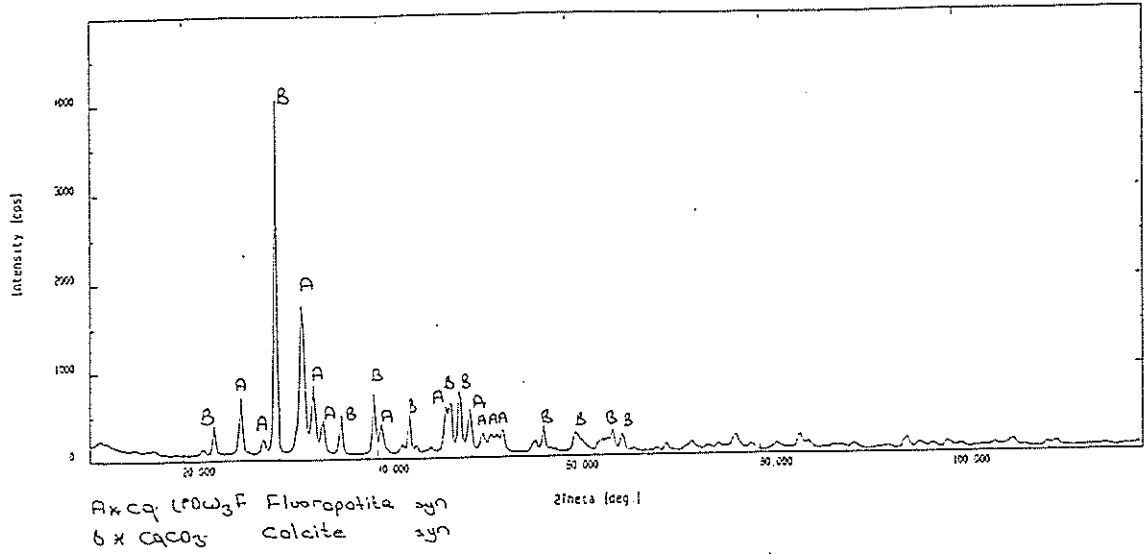
2.1.Materyallerin Temini Ve Hazırlanması

Bu araştırmada kullanılan fosfat cevheri, Mardin-Mazı Dağı Şemikan yataklarından temin edildi. Laboratuvar tipi çeneli kırıcılarda kırıldı. Daha sonra ASTM standart elekleri ile tane boyutuna göre sınıflandırıldı. Bu çalışmada -18+25 meş tane boyutu ile çalışıldı. Bunlara ait yaş yöntemle yapılan kimyasal analizler Bölüm 2.3’de anlatıldığı şekilde yapıldı. Elde edilen sonuçlar Tablo 2.1’de gösterilmektedir.

Tablo 2.1 -18+25 Meş Tane Boyutlu Fosfat Kayasının Yaş Metotla Kimyasal Analiz Sonuçları

Bileşen	%
CaO	50,15
P_2O_5	20,96
MgO	1,57
Fe_2O_3	0,65
Al_2O_3	1,43
SiO_2	0,82
F_2	2,54
Kızdırma kaybı (CO_2)	21,16 (17,53)
Tayin Edilemeyenler	0,72

Ayrıca fosfat cevherinin X-ışını toz kırınımı spektrumu Şekil 2.1’ de gösterilmektedir. X-ışını toz kırınımı diyagramında (Şekil 2.1.) yapıda ana minerallerin Flor apatit ve kalsit olduğu anlaşılmıştır.



Şekil 2.1. Fosfat Kayasının X-ışını Toz Kırınımı Spektrumu

2.2. Deney Düzenegi ve Çalışma Şekli

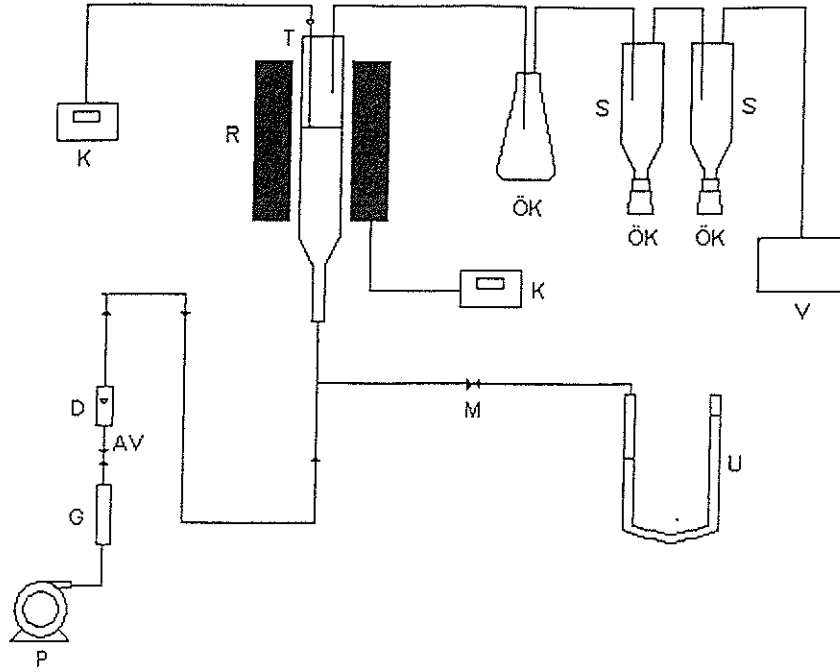
Kalsinasyon işleminin yapıldığı deney düzeneği Şekil 2.2’de gösterildiği gibidir. Kullanılan akışkan yatak reaktör 30 mm iç çapında kuvarstan yapılmıştır. Böylelikle reaktörün yüksek sıcaklıkta meydana gelebilecek katalitik etkilerinin önüne geçildi. Isıtma işlemi reaktörü çevreleyen boru fırın ile sağlandı ve bir ısı çifti ile sıcaklık kontrol edildi. Reaktörün iç sıcaklığı üstten daldırılan NiCr / Ni ısı çifti ile ölçüldü.

Öncelikle deneysel olarak minimum akışkanlaşma hızı için deneyler yapıldı ve 35,5 cm/s (20 °C) olarak minimum akışkanlaşma hızı tayin edildi. Deneylerde bu minimum akışkanlaşma hızının 4 katı olan 142 cm/sn ve çalışılan her bir sıcaklıkta değişen değerlerde çalışıldı.

Değişik sıcaklıklardaki bu hızlar aşağıdaki formüle göre hesaplandı.

$$U_{F(T)} = 4 \cdot U_{F(20)} \frac{\mu_{20}}{\mu_T} \quad (21)$$

Burada $U_{F(20)}$ 20 °C’deki akışkanlaşma hızı, $U_{F(T)}$ T sıcaklığındaki akışkanlaşma hızlarıdır. Bu hesap sonucuna göre akışkan yataktaki gaz akış hızları 800°C’ de 44,2 cm/s, 850 °C’ de 41,8 cm/s, 900 °C’ de 39,7 cm/s olarak alınmıştır. μ , havanın viskozitesidir.



Şekil2.2. Kalsinasyon İşleminin Yapıldığı Deney Düzeneği

AV : Ayar Vanası

D : Debimetre

G : Gaz Kurutma Kolonu

K : Ölçüm ve Kontrol Cihazı

M: Musluk

ÖK : Örnek Toplam Kabı

P : Pompa

R : Reaktör

S : Siklon

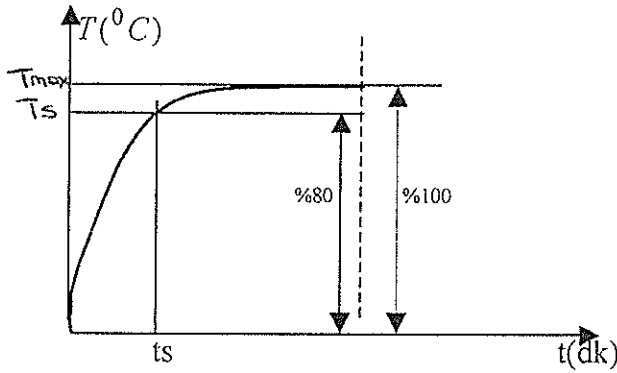
T : (NiCr/Ni) Isıl Çifti

U : U Manometresi

V : Vakum Pompası

Kalsinasyon işleminde kompresörden gönderilen hava uygun hızda reaktörün altından içeri verildi. Akışkanlaşma ortamının istenilen sıcaklığa gelmesinden sonra yaklaşık 10 g fosfat cevheri ilave edildi. İstenilen sürelerde ve sıcaklıklarda kalsine edilen cevher, reaktörden vakumla çekilerek siklonlarda toplandı. 25 meş'lik elekten elenerek elek üstü alındı. 1 g'lık örnekler alınarak kalsinasyon oranları hesaplandı.

Kalsine edilmiş fosfat cevherinin CaO aktifliğinin belirlenmesi için bu konuda hazırlanmış standardın modifiye edilmiş hali kullanıldı (37). Bu amaçla Şekil 2.3.'de verilmiş düzenden faydalandı. Düzene, iyi izole edilmiş 250 mL' lik kapaklı bir devar kabı , karıştırıcı ve data logger 'e bağlı bir termočiftten oluşmuştur. Test şöyle yapılır: Devor kabına 20 °C'de 80 mL saf su konulup 250 devir/dk hızla karıştırılır ve daha sonra 20 g örnek karıştırılan suyun içine katılır. Zamanla değişen sıcaklık kaydedilir. Sıcaklık zamanla değişmez olunca test sona ermiş olur. Elde edilen veriler, Şekil 2.4.'teki gibi grafik edildi. Elde edilen maksimum sıcaklığın % 80'ine (T_s) ulaşmak için gereken zaman (t_s) CaO aktifliği ölçüsü olarak çalışmada kullanılır.

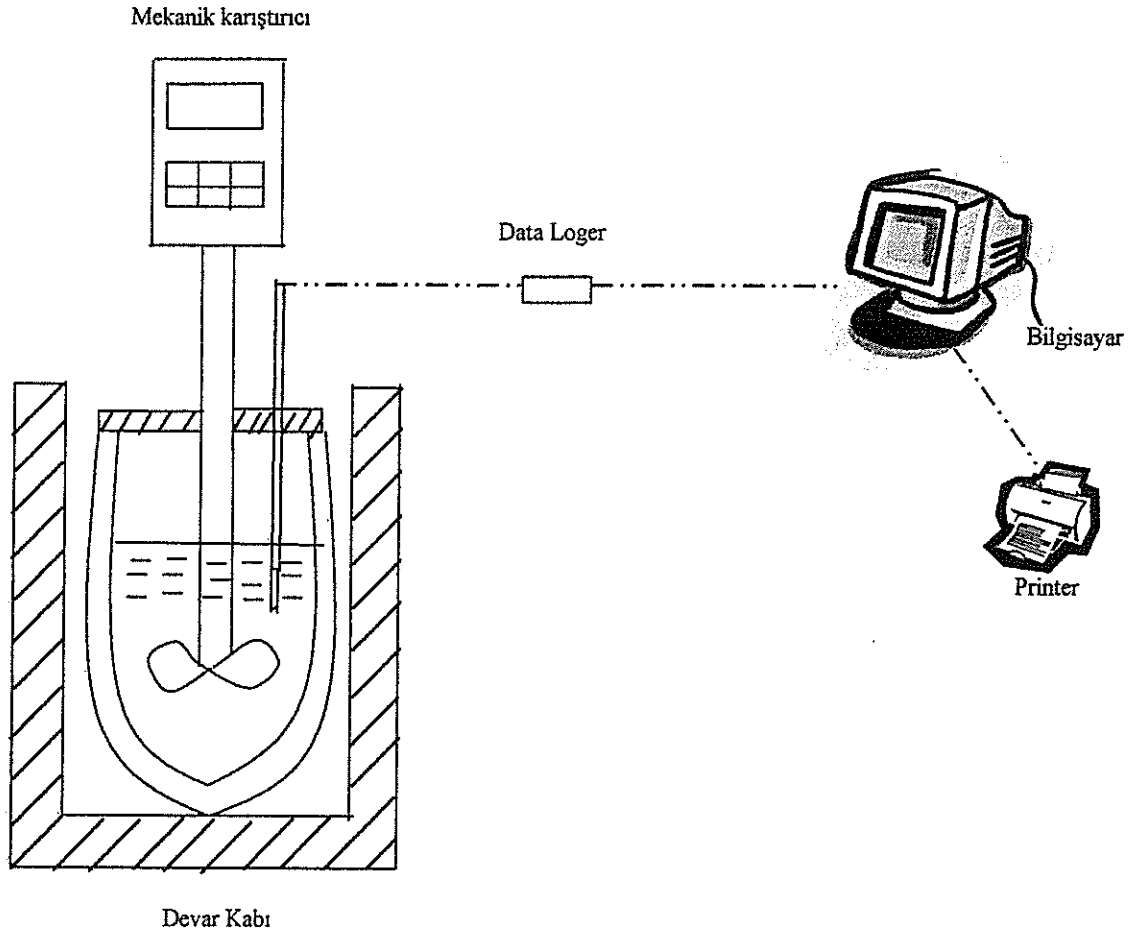


Şekil 2.4. Zaman Göre Sıcaklık Yükselmesi (CaO Aktifliği İçin)

CaO aktifliği ölçülmüş örnekleri içeren süspansiyon dekanta edildi. Dipte kalan fosfat kısmı fosfat aktifliğinin tayininde kullanıldı.

Fosfat aktifliğinin tayininde serbest CaO, $Ca(OH)_2$ ve $CaCO_3$ bozucu etkileri olduğundan önce bunlar Silverman çözeltisi (0,5 M triamonyum sitrat [$(NH_4)_3C_6H_5O_7$] $pH=8.1 \pm 0,01$) ile uzaklaştırılması gerekmektedir (38).

CaO aktifliğinden elde edilen ve saf su ile iyice yıkanan fosfatlı örneklerden alınan 1'er g' lık örneklere 100 mL Silverman çözeltisi ilave edildi. Bununla 24 saat karıştırıldıktan sonra örnekler süzüldü. Su ile iyice yıkandı. Örneğin toplam P_2O_5 içeriği kısım 2.3.2.3'de belirtildiği şekilde yapıldı.



Şekil 2.3. CaO Aktivliğinin Yapıldığı Deney Düzeneği

Kuru örnekten alınan bir kısım 200 meş'lik elekten geçecek şekilde öğütüldü. Öğütülmüş örnekten alınan 0,5 g'lık miktar 100 mL % 4'lük sitrik asit içinde 1 saat çalkalandı. Süzüntüye geçen P_2O_5 , 2.3.2.3'deki metoda göre tayin edildi (37).

P_2O_5 aktivitesi aşağıdaki eşitliğe göre hesaplandı ve çalışmada kullanıldı.

$$P_2O_5 \text{ Aktivitesi} = \frac{\text{Ekstrakte Edilmiş } P_2O_5 \text{ Miktarı}}{\text{Örnek İçindeki Toplam } P_2O_5 \text{ Miktarı}}$$

2.3.Kimyasal Analizler

2.3.1.Kalsinasyon Oranının Belirlenmesi

Kalsine olmuş örneklerden alınan yaklaşık 0,5 g'lık tartımlar bir kroze içerisinde 900°C'de iki saat kızdırıldı. Ham örneklerin kızdırma kaybı ile bu kalsine örneklerin kızdırma kaybı arasındaki farktan faydalanarak kalsinasyon kesri (x) olarak hesaplandı.

2.3.2.Fosfat Cevherinin Kimyasal Analizi

2.3.2.1.Fosfat Cevherinin Çözünmesi

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

2.3.2.2. Fosfat Cevherinde SiO_2 Tayini

Toz haline getirilip kurutulan cevherden yaklaşık 1 g hassas şekilde tartıldı. Bir beher içerisine alınıp üzerine derişik HCl ilave edildi ve kuruluğa kadar kaynatıldı. Bu işlem iki kere yapıldı. Çözelti kuruluğa kadar buharlaştırıldıktan sonra üzerine tekrar bir miktar derişik HCl ve su ilave edilip iyice çözünmesi için kaynatıldı. Çözelti süzgeç kağıdından süzöldükten sonra süzgeç kağıda üzerinde kalan kalıntılar süzgeç kağıdı ile birlikte alınıp sabit tartıma getirilmiş bir platin krozedede $900^{\circ}C$ 'de kızdırıldı ve tartım alındı. İki tartım arasındaki farktan SiO_2 miktarı bulundu (39).

2.3.2.3. Fosfat Cevherinde P_2O_5 Tayini

Fosfat tayini için vanadamolibdat fosforik asit kolorimetrik metodu kullanılmıştır. Bu metodun temel ilkesi seyreltik bir orto fosfat çözeltisini amonyum molibdat asitli şartlar altında heteropoli asidin molibdofosforik asit haline dönüştürmektir. Vanadyum varlığında sarı vanadamolibdofosforik asit oluşur. Sarı rengin şiddeti fosfat konsantrasyonu ile orantılıdır. Deney ise şöyle yapılır:

P_2O_5 oranı tayin edilecek çözeltiden belirli bir hacimde (20 mL) alınıp üzerine P_2O_5 reaktifinden 20 mL katılır ve 100 mL' ye tamamlanır. UV Spektrofotometresinde 400 nm dalga boyunda absorbans değerleri okunur. Daha önce standart çözeltilere göre hazırlanmış kalibrasyon doğrusundan konsantrasyon değerleri elde edilir. Bu konsantrasyon değerlerinde miktarlar hesaplanır. P_2O_5 reaktifi ise aşağıdaki şekilde hazırlanır.

1,25 g amonyum metavanadat $[NH_4VO_3]$ 300 mL saf su içinde ısıtılarak çözöndürölür. Soğutulduktan sonra 330 mL derişik HCl ilave edilir. Oda sıcaklığına kadar soğutulur ve üzerine 300 mL saf su içerisinde çözönmüş 25 g amonyum molibdat $[(NH_4)_6Mo_7O_{24}.4H_2O]$ çözeltisi konularak 1 litreye tamamlanır.

Standart fosfat çözeltisi hazırlanırken 239.4 mg susuz KH_2PO_4 saf su içerisinde çözölür ve 500 mL' ye seyreltilir. Buradan 20 mL çözelti alınarak saf suyla 100 mL' ye tamamlanır. (0,1 mg P_2O_5 /mL). Bu yeni çözeltiden 1 mL çekilip üzerine 20 mL P_2O_5 reaktifi katarak

saf suyla 100 mL' ye tamamlanır ve böylelikle 1 ppm' lik standart çözelti hazırlanmış olur. Buna benzer olarak çözeltiden 2, 5, 10, 15 mL çekilerek saf suyla 100 mL' ye tamamlanıp 2, 5, 10, 15 ppm' lik standart çözeltiler hazırlanır. UV spektrofotometresinden absorbensları okunarak kalibrasyon eğrisi çizilir (40).

2.3.2.4. Fosfat Cevherinde Flor Tayini

Çözeltiden belirli hacimde alınıp üzerine özel kapsül içinde hazırlanmış flor reaktifi ilave edildikten sonra UV spektrofotometresi ile flor miktarı tayin edildi (40).

2.3.2.5. Fosfat Cevherinde Fe_2O_3 Tayini

Demir genellikle Fe_2O_3 olarak tayin edilir. İyon değiştiricinin re jenerasyonu ile elde edilen çözeltiden belli hacimde alındı ve çözeltinin pH'sı 2-2,5'a ayarlandı. İndikatör olarak 1 mL sülfosalisilik asidi konuldu. Renk kırmızıdan sarıya dönünceye kadar 0.1 M Titriplex III ile titre edildi ve Fe_2O_3 miktarı hesaplandı (41).

$$1 \text{ mL } 0,1 \text{ M Titriplex III} = 7,98 \text{ mg } Fe_2O_3$$

2.3.2.6. Fosfat Cevherinde Al_2O_3 Tayini

İyon değiştiricinin re jenerasyonu ile elde edilen çözeltiden belirli hacimde alındı üzerine 5-8 ml derişik HCl ilave edildi ve 200 mL'ye seyreltildi. Kaynatılarak NH_3 ile çöktürüldü. Çökmenin tam olabilmesi için çözeltiye 2 damla % 2' lik alkollü metil kırmızısı ilave edilip renk sarıya dönünceye kadar NH_3 ilave edildi. Sıcak halde süzöldü. Çökelek amonyum nitrat ile yıkandı. Sıcak su ile birkaç kez yıkanan çökelek süzgeç kağıdı ile beraber bir porselen krozedde kül oluncaya kadar yakıldı. Daha sonra fırında 10 dakika kadar kızdırıldı ve sabit ağırlığa getirilerek tartım alındı. Bulunan miktar $Al_2O_3 + Fe_2O_3$ miktarı vermektedir. Bu miktardan yukarıda elde ettiğimiz Fe_2O_3 miktarı çıkarılarak Al_2O_3 miktarı bulundu (41)

2.3.2.7. Fosfat Cevherinde CaO ve MgO Tayini

İyon değıştiricinin re jenerasyonu ile elde edilen çözeltilerden belli bir miktar alındı. Üzerine 2 ml % 15' lik NaOH çözeltisi ve 0,2 mL de kalkan karboksilik asidin % 4'lük sulu çözeltisinden eklenip mağnetik karıştırmacı ile devamlı karıştırılarak, 0,1 M Titriplex III çözeltisi ile renk pembe (menekşe) den maviye dönünceye kadar titre edildi ve CaO miktarı hesaplandı.

$$1 \text{ mL } 0,1 \text{ M Titriplex III} = 5,61 \text{ mg CaO}$$

Titrasyondan sonra çözeltiyel mL perhidrol ilave edildi ve çözeltinin rengi tamamen kayboluncaya kadar buhar banyosu üzerinde ısıtıldı. Teşekkül eden mağnezyum hidroksit çökeltisi klorür asidi ilavesiyle iyice çözüldü. 1 adet indikatör puffer tableti ile 1-2 mL'de NH_3 çözeltisi ilave edildi. Daha sonra titriplex III çözeltisi ile renk kırmızıdan yeşile dönünceye kadar titre edildi ve MgO miktarı hesaplandı (41).

$$1 \text{ mL } 0,1 \text{ M Titriplex III} = 4,03 \text{ mg MgO}$$

2.3.2.8. Fosfat Cevherinde CO_2 Tayini

İçinde % 5'lik HCl çözeltisi ihtiva eden ayırma hunisi bir balon üzerine lastik tıpa ile yerleştirildi. Balona cam borular ile giriş ve çıkış konuldu. Giriş borusuna, oluşacak CO_2 gazını NaOH çözeltisi içerisine süpürmesi için azot gazı beslendi. Çıkış borusuna, seri olarak bağlanmış içerisinde konsantrasyonu belli konsantrasyondaki NaOH çözeltisinden belirli hacimlerde doldurulmuş iki gaz yıkama şişesi bağlandı. Deneye başlamadan önce hassas tartılmış cevher balona konuldu ve N_2 gazı sistemden sürekli geçirildi. Balon ısıtıcı üzerine konulup ısıtılırken ayırma hunisinden HCl ilave edilerek fosfat cevheri çözüldü. Cevher çözünürken çıkan CO_2 gazı azot gazı ile beraber gaz yıkama şişeleri içinden geçirilerek NaOH çözeltisi içerisinde Na_2CO_3 ve NaHCO_3 şeklinde tutulması sağlandı. Cevher tamamen çözüldükten sonra gaz yıkama şişeleri içerisinde bulunan çözeltiler alınıp belli bir hacime tamamlandı. Buradan alınan belli hacimdeki çözelti fenol ftalein, daha sonra metil oranj indikatörlüğünde ayarlı HCl çözeltisi ile titre edildi ve ekivalent CO_2 miktarı hesaplanır (40).

2.3.2.9.Fosfat Cevherinde Kızdırma Kaybı

Toz haline getirilip kurutulan fosfat cevherinden yaklaşık 1 g hassas şekilde tartılıp bir porselen kroze konuldu. Porselen kroze kül fırını içerisine yerleştirildi ve fırın 900°C'ye ısıtıldı. 900 °C'ye geldikten sonra yaklaşık 2 saat bekletildi. Fırından çıkarılıp tartım alındı. İlk ve son tartım farkından kızdırma kaybı hesaplandı (40).

2.4.Yapı Analizleri

2.4.1. BET Yüzey Alanı

Katı maddelerin yüzey alanı ölçmek için kullanılan BET cihazında adsorbent olarak çok düşük kaynama sıcaklığına sahip azot gazı kullanılır. Azot molekülleri kaynama noktası civarında doymuş basıncın 1/3 değerindeki kısmi basınçta katının bütün yüzeyinde tek tabaka halinde tutulur (adsorplanır). Tek bir azot gazının kapladığı alan bilindiğinden maddenin yüzeyinde adsorplanan azot gazı hacmini ölçmekle yüzey alanı hesaplanabilir. Bu moleküllerin çapları çok küçük olduğu için çok küçük kapilere bile girebilirler. Bu yüzden, bu metodun toplam yüzey alanını verdiği kabul edilir. BET, yüzey alanı ölçümü için Quantachrome QS-17 marka cihaz kullanılmıştır.

2.4.2. X Işını Toz Kırınım Yöntemi

X-ışınları, katot ışını tüpünden katottan çıkan ve elektrostatik alan yardımıyla hızlandırılan elektronlar demetinin anti katot adı verilen yüksek atom numaralı element tarafından engelde ani olarak durdurulmasından elde edilir. Katot ışını tüpünde hızlandırılmış elektronlardan bazıları anti katot elementlerinin K;L;M yörüngelerinde elektron koparabilirler. Bunlardan boşalan yerlere üst tabakalardan elektron sıçrar ve bu sırada karakteristik X ışınları yayarlar. Bu ışınlar her elementte değişik dalga boyundadır ve özeldir. Bunların eldesi için tüpte gerilimin belli bir değer üzerine çıkması gereklidir. Kırınımında K radyasyonları kullanılır ve bunların dalga boyları 0,5-2,5 Å arasındadır. Saf bir kristal üzerine mono kromatik (tek bir dalga boyu) paralel bir X ışını demeti θ açısı altında geldiğinde n bir tam sayı olmak üzere,

$$n\lambda = 2d \cdot \sin\theta$$

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

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

3.DENEYSEL KISIM

Yapılan bu çalışmada sıcaklık ve zamanın fosfat cevherinin kalsinasyonu üzerindeki etkileri incelendi. Daha sonra kalsine olmuş örnekler üzerinde sırasıyla CaO ve P_2O_5 aktifliği deneyleri gerçekleştirildi.

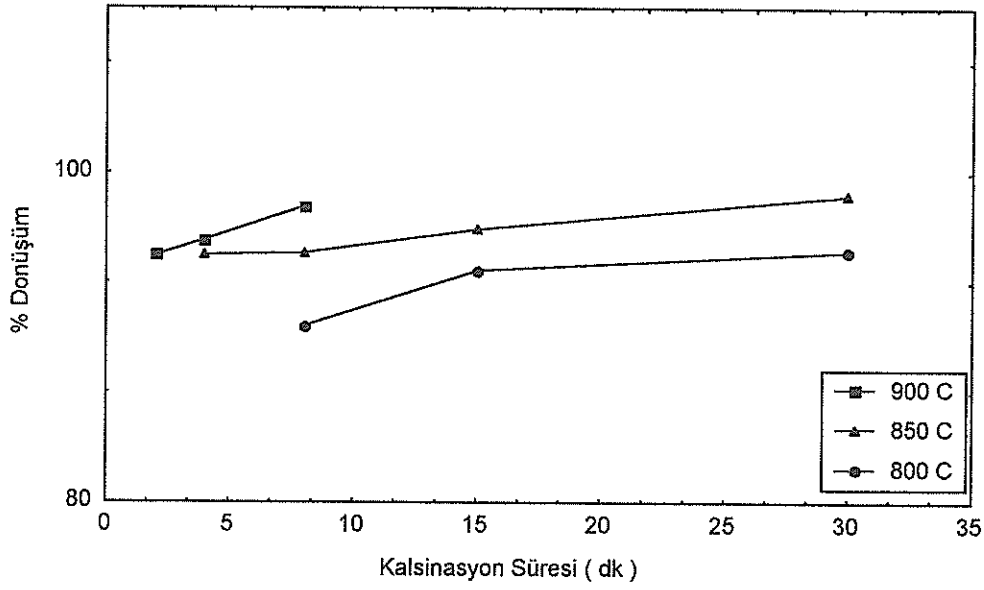
3.1. Sıcaklığın ve Zamanın Kalsinasyon Oranı Üzerine Etkisi

Akışkan yatakta minimum akışkanlaşma hızının 4 katı akış hızında 10 g 'lık miktarlar halinde cevher 800, 850, 900 °C sıcaklıklarda değişik sürelerde kalsine edilmiş ve sonuçlar Tablo 3.1 'de verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde % 90 ve daha üzerindeki değerlerde dönüşümlerin gerçekleştiği görülmektedir.

Tablo 3.1. 800°C , 850°C ve 900 °C'deki Kalsinasyon Dönüşüm-Zaman Değerleri

Sıcaklık (°C)	Zaman (dk)	% Dönüşüm
800 °C	8	90,69
	15	94,04
	30	95,21
850 °C	4	95
	8	95,11
	15	96,55
	30	98,62
900 °C	2	94,96
	4	95,91
	8	97,95

Tablo 3.1 de 800 °C 8 dk dışındaki deneylerde kalsinasyon veriminin istenilen ölçüde gerçekleştiği görülmektedir. Ayrıca Tablo 3.1 deki verilere dayanılarak çizilen Şekil 3.1 grafiği aşağıda verilmektedir.



Şekil 3.1 Kalsinasyon Süresi ve Sıcaklığının Dönüşüm Üzerine Etkisi

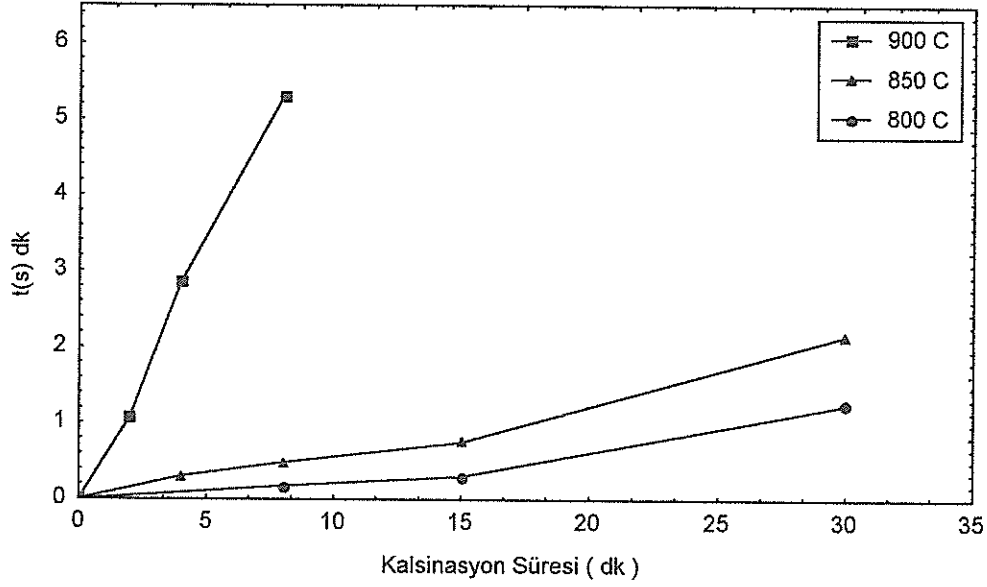
3.2. Sıcaklığın ve Kalsinasyon Süresinin *CaO* Aktifliği Üzerine Etkisinin İncelenmesi

Kalsine edilmiş örneklerin sudaki çözünmesi sırasında % 80 dönüşüme ulaştığı zaman, aktifliğin ölçüsü olarak alınmış ve Tablo 3.2 ' de sıcaklık ve sürenin fonksiyonu olarak gösterilmiştir.

Tablo 3.2 Çeşitli Sıcaklık ve Sürelerde Kalsine Edilmiş Örneklerin *CaO* Aktivlikleri

800°C		850° C		900°C	
Kalsinasyon Süresi (dk)	t _s (dk)	Kalsinasyon Süresi (dk)	t _s (dk)	Kalsinasyon Süresi (dk)	t _s (dk)
		4	0,3		
8	0.17	8	0,48	2	1,08
15	0,3	15	0,75	4	2,85
30	1,25	30	2,16	8	5,3

Bütün sıcaklıklarda sürenin artışının aktifliği azalttığı belirgin şekilde görülmektedir. Ayrıca sıcaklık artışıyla da aktiflik azalmaktadır. Zamana bağlı olarak *CaO* ' in % 80 dönüşüme karşılık gelen süreler Şekil 3.2 'de gösterilmektedir.



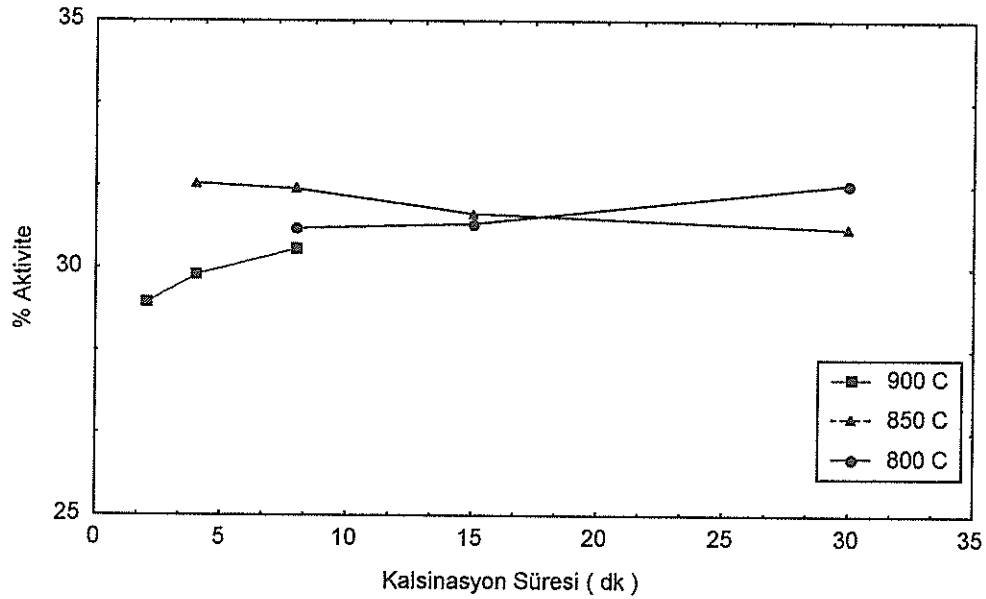
Şekil 3.2 Çeşitli Sürelerde ve Sıcaklıklarda Kalsine Edilmiş Örneklerin CaO Aktivlikleri Değişimi

3.3. Sıcaklığın ve Kalsinasyon Süresinin P_2O_5 Aktivitesi Üzerine Etkisi

Değişik sıcaklık ve sürelerde kalsine edilmiş fosfat cevherinin, P_2O_5 aktifliği sıcaklık ve sürenin fonksiyonu olarak Tablo 3.3' de gösterilmektedir. Elde edilen sonuçlardan hazırlanmış grafikler Şekil 3.3' te verilmiştir.

Tablo 3.3. Farklı Sıcaklıklarda ve Sürelerde Kalsine Edilmiş Örneklerin P_2O_5 Aktiviteleri

Sıcaklık (°C)	Zaman (dk)	% Aktivite
800 °C	8	30,8
	15	30,9
	30	31,7
850 °C	4	31,7
	8	31,6
	15	31,1
	30	30,8
900 °C	2	29,3
	4	29,9
	8	30,4

Şekil 3.3 Çeşitli Süre ve Sıcaklıklarda Kalsine Edilmiş Örneklerin P_2O_5 Aktiviteleri Değişimi

Yukarıdaki Tablo 3.3 ve Şekil 3.3 'ten P_2O_5 aktivitesinde hissedilir bir değişiklik olmadığı anlaşılmaktadır.

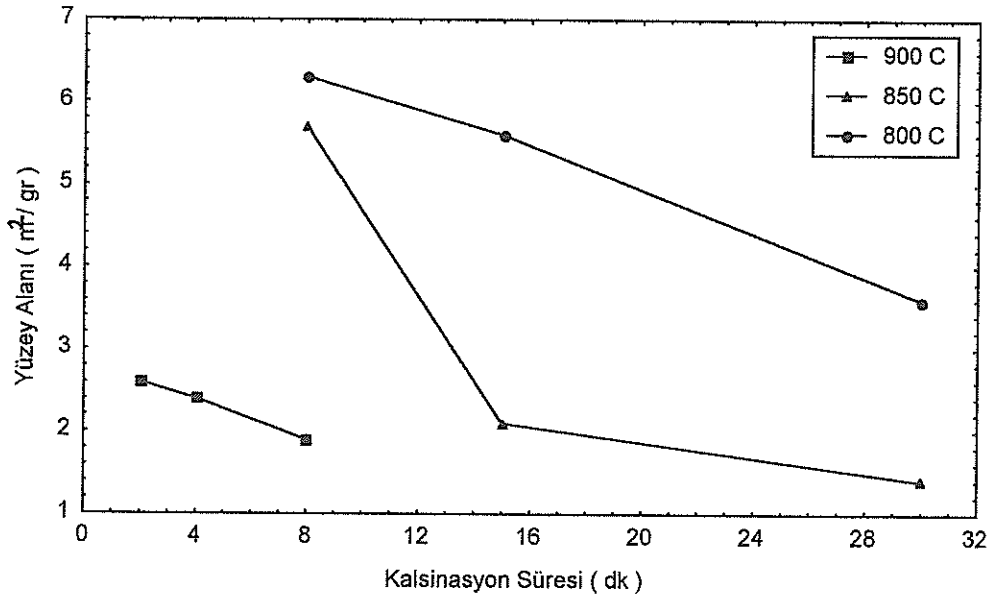
3.4. Sıcaklığın ve Kalsinasyon Süresinin BET Yüzey Alanı Sonuçlarına Etkisi

Değişik sürelerde ve sıcaklıklarda kalsine edilmiş fosfat cevherinde meydana gelen yüzey alanı değişimi Tablo 3.4 ' de verilmektedir.

Tablo 3.4. Farklı Sıcaklıklarda Kalsine Edilmiş Örneklerin BET Yüzey Alanı Sonuçları

800°C		850 °C		900°C	
Süre	Yüzey Alanı (m ² /g)	Süre	Yüzey Alanı(m ² /g)	Süre	Yüzey Alanı (m ² /g)
8	6,3	8	5,7	2	2,6
15	5,6	15	2,1	4	2,4
30	3,6	30	1,4	8	1,9

Ham cevherin yüzey alanı ise 15,5 m²/g olarak bulundu. Elde edilen sonuçlara göre zamana karşılık gelen yüzey alanı değişimleri Şekil 3.4 ' de gösterilmektedir.



Şekil 3.4. Çeşitli Süre ve Sıcaklıklarda Kalsine Edilmiş Örneklerin Yüzey Alanı Değişimi

4.TARTIŞMA VE SONUÇ

Genelde bir tarım ülkesi olan Türkiye'nin fosforlu gübre ihtiyacının fazla olmasına rağmen yeterli rezerve sahip Mazıdağı fosfat cevheri içerdiği fazla karbonatlar yüzünden kullanılamamaktadır.

Karbonatlı fosfat cevherlerinin süperfosfat veya fosforik asit üretiminde aşırı sülfat asidi sarfiyatı ve fazla köpürme oluşturmaları bunların ön zenginleştirmelerini gerekli kılmaktadır.

Karbonat matriksi içinde dağılmış fosfat taneciklerinin boyutlarının küçüklüğü de fiziksel ve fizikokimyasal ayırma usullerini kullanışsız bırakmaktadır. Hemen hemen tek zenginleştirme usulu kalsinasyon ve daha sonraki yıkama işlemidir.

Kalkerli Mazıdağı fosfat cevherinin, karbonat bir matriksi içine dağılmış bulunan yaklaşık 100 µm boyutlarındaki flor apatitten oluştuğu rapor edilmiştir (11). Karbonat matriksin çok gözenekli olması onun baca gazı desülfürizasyonunda kullanılabilirliği düşüncesini doğurmuş ve 800-900 °C arasındaki sıcaklıklarda, literatürde verilen kalsiyum esaslı absorbanlara nazaran çok daha yüksek bir verimle sülfatlaştığı açıklanmıştır (11). Fakat sülfatlanmış cevherde geri kalan karbonatlı kısmın asit veya gübre üretiminde kullanılması verimli olmayacaktır.

Yıkama usulüne göre serbest CaO 'in giderilmesi bunun aktivitesine bağlı olduğundan, fosfat asidi üretiminin de P₂O₅ üretimine doğrudan ilişkili olması yüzünden sunulan bu çalışma yapılmıştır. Bu çalışmada ilk önce -18+25 meş tane boyutundaki kalkerli Mazıdağı fosfat cevherinin kimyasal ve fiziksel yapısı belirlendi. Daha sonra cevher 10 g 'lık kısımlar halinde akışkan yatakta minimum akışkanlaşma hızının 4 katı akış hızında 800, 850, 900 °C 'de değişik sürelerde kalsine edildi. Son aşamada elde edilen kalsine örneklerin CaO aktifliği, P₂O₅ aktifliği ve yüzey alanları incelendi.

Tablo 2.1 'de cevherin ana bileşenlerinin CaO, P₂O₅ ve CO₂ olduğu görülmektedir. Ayrıca yapıda diğer bileşenlere nazaran önemli oranda flor olduğu görülmektedir. Fe₂O₃, Al₂O₃ ve

SiO₂ oranlarının az olması kalsinasyon sırasında erime tehlikesinin önemli olmayacağını göstergesidir (11).

Şekil 2.1 'deki X ışını toz kırınım spektrumundan cevheri oluşturan minerallerin kalsit ve fluorapatit olduğu belirgin bir şekilde anlaşılmaktadır.

Bu sonuçlar aynı cevheri kullanan Özer'in (42) sonuçlarıyla uyum içinde olduğundan dağılımın belirlenmesi için Elektron mikroskopisi ve porozite gibi cevherin diğer özellikleri deneysel olarak tekrarlanmamıştır.

Bu çalışma Özer'in (11) verimli bir sülfatlama elde ettiği 800-900 °C aralığındaki örneklerin CaO ve P₂O₅ aktifliklerinin belirlenmesi için planlandığından daha düşük ve yüksek sıcaklıklarda çalışılmamıştır. 900 °C 'de sülfatlanma hızlı olduğundan kalsinasyon da sadece düşük zamanlar için yapılmıştır.

Bu şartlarda yapılan kalsinasyon için sonuçlar Tablo 3.1 ve Şekil 3.1 'de verilmiştir. Bu tablo ve şekilden hemen bütün sıcaklık ve zamanlarda kalsinasyonunun büyük oranda gerçekleştiği, sıcaklık ve sürenin artışı ile kalsinasyon oranlarında az da olsa bir artışın olduğu görülmektedir. Bu sonuçlar aynı cevherin daha küçük boyutlarının (-25+30 meş) kullanıldığı çalışmadaki sonuçlarla benzerdir (11). Fakat bu çalışmada kullanılan cevherin boyutlarının büyük olması dönüşüm oranının biraz düşük çıkmasına sebep olmaktadır. Bu durum tane boyutu değişmeyen reaksiyona girmemiş büzülen çekirdek modelinin bir sonucu olarak yorumlanmıştır. (14).

Yukarıda anlatılan şartlarda hazırlanmış kalsine ürünler önce CaO aktifliği için daha önce açıklanmış olan modifiye bir metodla test edilmişlerdir (37). Orijinal metoda göre değişim sadece kullanılan katı ve suyun miktarlarında yapılmıştır. Bu miktarların sınırlı bir oran içinde değiştirilmesinin önemli bir sapmaya sebep olmadığı literatürde belirtilmektedir (43).

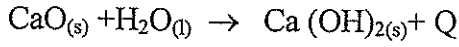
CaO aktifliğinin ölçüsü olarak, örneğin suda hidrasyonu sırasında açığa çıkan hidrasyon ısısından dolayı ortam sıcaklığının artışı gözönüne alınmaktadır. Hidrasyon ne kadar hızlı

olursa belli bir sıcaklığa o kadar hızlı ulaşılmaktadır. t_s diye tanımladığımız zamanın büyüklüğü CaO aktifliği ile ters orantılıdır (37).

Tablo 3.2 ve Şekil 3.2 kalsine edilmiş örneklerin CaO aktifliği üzerine kalsinasyon süresi ve sıcaklığının etkisini göstermektedir.

Hemen her sıcaklıkta kalsinasyon süresinin artması t_s 'in artmasına veya diğer bir deyişle CaO aktifliğinin azalmasına sebep olmaktadır. Diğer yandan sıcaklığın aktifliği azaltma üzerine etkisinin çok daha büyük olduğu grafikten görülmektedir.

CaO 'in sulu ortamdaki reaksiyonu (hidrasyon)



şeklinde gösterilebilir. Bu bir akışkan katı reaksiyonudur ve katı yüzeyinde oluşur. Birim zamanda ne kadar su molekülü katı yüzeyine ulaşırsa ve katı ile birleşirse o kadar fazla ısı açığa çıkacak ve ortamın sıcaklığı o kadar hızlı yükselecektir. Bunun sonucu belli bir sıcaklığa ulaşmak için gereken zaman (t_s) o kadar azalacaktır.

Suyun böyle bir ortamda konsantrasyonu sabit bütün testlerde sıcaklık yükselmesinin yaklaşık aynı olması ve karıştırma hızının da aynı olması yüzünden suyun diffüzyon hızı da tüm testlerde yaklaşık olarak aynı olması beklenir. O zaman sıcaklığın yükseliş hızının veya başka bir ifade ile hidrasyon hızının su ile temas eden katının (CaO) yüzey alanına bağlı olması gerekir. Spesifik yüzey alanı fazla olan katı birim zamanda daha fazla dönüşüme uğrayacaktır (14).

Bu yüzden bu örneklerin yüzey alan ölçümlerine gerek görülmüş ve Tablo 3.4 'de sonuçlar gösterilmiştir.

Örneklerin yüzey alanı sabit sıcaklıkta artan kalsinasyon süresi ile azalmaktadır. Sıcaklığın yükselmesi, yüzey alanını daha hızlı düşürmektedir. Yüzey alanlarının azalması ile CaO aktifliğinin azalması bir paralellik göstermektedir.

Kalsinasyon oranlarının yaklaşık aynı olmasından dolayı bu parametrenin CaO aktifliği üzerine bir etkisinin olmadığı anlaşılmaktadır.

Yüzey alanı ve buna bağlı olarak CaO aktifliğinin azalmasının sebebi literatürde sinterleşmeye dayandırılmaktadır. Sinterleşme; maddenin erime noktasının 0,4-0,5 katı olan ve Tammann sıcaklığı adı verilen bir sıcaklıktan sonra başlar. Sinter etkisinin ortaya çıktığı sıcaklıktan sonra maddede kütsel ve yüzeysel difüzyon hızı artmakta, tanecikler değme noktalarından birbirlerine kaynaşmakta ve küçük tanecikler birbirlerine yapışıp daha büyük kütleler oluşturarak yüzey enerjilerini minimum yapmaktadırlar (44).

Bunun sonucu birim kütleye düşen yüzey alanı da azalmaktadır. Bu çalışmanın yapıldığı sıcaklık aralığında CaO bileşiklerinde sinterleşmenin çok etkin olduğu değişik makalelerde açıklanmıştır. Sinterleşme hızı reaksiyon hızına benzer, artan sıcaklık ile hızlanır, artan süre ile sinterleşme artar (45,46,47).

Bunların dışında kalsine örneklerin CaO aktivitesinin, hidrasyon ile oluşan Ca(OH)_2 partiküllerinin uzaklaştırılması üzerine önemli etkisi vardır. Reaksiyon kabiliyetinin artması oluşan Ca(OH)_2 partikül büyüklüğünü azaltmaktadır (48). Kireç ne kadar ince kristalli olmuşsa, oluşan Ca(OH)_2 tanecikleri o kadar küçük olmaktadır. 800-900 °C 'lık sıcaklık aralığında kalsine edilmiş hidrasyonu sonucu elde edilen bu taneciklerin büyüklüğünün 0,01-1 µm aralığında olduğu rapor edilmiştir (49).

P_2O_5 aktivitesi üzerine, kalsinasyon sıcaklığının ve sürenin etkisi Tablo 3.3 'de verilmiş Şekil 3.3 'de grafik edilmiştir. Buradan; sıcaklığın ve sürenin artışının P_2O_5 aktivitesinde etkin bir değişime sebep olmadığı sonucu çıkarılmaktadır. Bütün bu sıcaklık aralığında P_2O_5 aktivitesi yaklaşık aynı kalmaktadır.

Elde edilen bu sonuçlardan ve sunulan literatür bilgisinden 800-900 °C aralığında kalsine edilmiş kalkerli Mazıdağı fosfat cevherinin yıkama ile iri tane boyutlu (~100 µm) flor apatitin çok küçük tane boyutlu (<1µm) Ca(OH)_2 'den ayrılabilceği yani zenginleştirilebileceği görülmüştür.

Sülfatlanmış Mazı dağı fosfat cevherinin dış tarafında sülfat tabakası iç tarafında ise reaksiyona girmemiş CaO mevcuttur. Hidrasyon işleminde su gözeneklerden içeriye girerek $Ca(OH)_2$ oluşmasına sebep olacak ve bu da difüzyon ile dışarıya transfer olacaktır. Eğer sülfat tabakası kalın ise cevherin gübre ve fosforik asit üretiminde H_2SO_4 'ün fosfatlı kısmıyla, hidratasyon işleminde de CaO ile temasını engelleyecektir. Bu yüzden sülfatlanmış cevherin zenginleştirilmesinin mümkün olduğu fakat mutlaka deneysel yoldan araştırılması gerektiği söylenebilir.

KAYNAKLAR

- 1-Anonim, 1979, Kimya Sektör Araştırması: Fosfat, Türkiye Sınai Kalkınma Bankası Yayını, 17, 1-57.
- 2-Anonim, 1930, Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, auflage Ed. Gmelins Institut, Frankfurt am. Main, Verlag Chemie GMBH, Berlin, 28, Ca(B), p.1198.
- 3-Anonim, 1930, Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, auflage Ed. Gmelins Institut, Frankfurt am. Main, Verlag Chemie GMBH, Berlin, 28, Ca(B), p.1166.
- 4-Urbaneck, Andrzej, Rudnicki, Remigusz, Dziejwlska, Barbara, Majeski, Boguslow, 1976, Phosphorous fertilizer, (Politechnika Warszawka) Pol., 101, 814.(ICO5B3/10) 30 Jun 1979, Appl.188, 587. Chem. Abst., 93, 45159v.
- 5-Urbaneck Andrzej, 1979, New Phosphatic Fertilizer, Pol., Tech. Rev., 12, 13-14, Chem.
- 6-Abouzeid, A.Z.M., El-Jallad and M.K.Orphy, 1987, Calcareous Phosphates and Their Calcined Products, Minerals Sci. Engng., 12, 2.
- 7-El-Jallad, I.S., Abouzeid, A.Z.M. and El-Sinbawi, H.A., 1980, Calcination of Phosphates Reactivity of Calcined Phosphate, Powder, Technology, 26, 187-197.
- 8-Çataltaş, A.İ., 1983, Kimyasal Proses Endüstrileri, İnkılap-Aka Yayınevi, s.531.
- 9-Sanıgök, Ü., 1987, Anorganik Endüstriyel Kimya, İstanbul Üniversitesi Yayınları, 211-245.
- 10-Anonim, 1972, Madencilik Maden Mühendisleri Odası Yayını, 11, 83.
- 11-Özer, A.K., 1996; 'Mazıdağı Fosfat Kayası İle Baca gazı Desülfürizasyonu', Doktora Tezi, Atatürk Üniv., Erzurum.
- 12-Kumar, D., Calcination of Phosphate Rocks, Cheming-Tech, 52 (1980) Nr.9.S.736-740.
- 13-Doheim, M.A., Tarshan, M.M. and El-Gendy, M.M., 1978 Calcination of Phosphate Rock in a fluidised Bed Furnaces Effect of Some Design Variables, J.appl., Chem., Biotechnol., 28, 531-538.
- 14-Levespiel, O., 1972, Chemical Reaction Engineering, Second Edition, Wiley, New

- York, p.8-40.
- 15-Gülaboğlu, Ş., Hoffmann, R. and Weisweiler, W., 1985, Grundlagenuntersuchungen zur Trockenen Rauchgasentschwefelung mit Kalkhydrat, Wissenschaftliche Abschlußberichte 20. Internationales Seminar, 137-147.
 - 16-Weisweiler, W. and Roy, G.K., 1981, Kinetics of Lime –Limestone Sulfation : Review of Lime Reactivity and Sulfation Kinetics with Respect to Dry Limestone Desulfurization Processes, High Temp.-High Press., 13, 333-345.
 - 17-Gündüz, T., 1994, Çevre Sorunları, A.Ü., Fen Fakültesi Yayınları, Ankara, s.40-44.
 - 18-Karpuzcu, M., 1984, Çevre Mühendisliğine Giriş, İTÜ. İstanbul, s.134-152.
 - 19-Doğan, Z., 1988, Kömürün Kükürttten Arındırılması, Kömür Kimyası ve Teknolojisi, O. Kural (Der), İstanbul, s.169.
 - 20-The Evaluation and Status of Fuel Gas Desulfurization Systems, 1984, EPRI Report CS-3322.
 - 21- Stearns, Catalytic Corp., 1985, Economic Evaluation of FGD Systems V.4, EPRI Report CS-3342.
 - 22-Stein, R.M., 1988, Trockene Schwefeldioxid Sorption mit Dolomit, Dolomitkalk und Dolomitkalkhydrat im Wirbelschicht-Reaktor, Dissertation, Univ. Karlsruhe.
 - 23-Kaplan, S.M. and Felsvang, K., 1981, Spral Dryer Absorption of SO₂ from Industrial Boiler Flue Gases, AIChE Symp. Ser., 54, 201-223.
 - 24-Doğu, G. And Uçar, Ç., 1990, Mechanisim of SO₂ Scrubbing with Trona Solution in a Spray Drier, 40 th, Canadian Chemical Engineering Conference, Chem. Solutions for the Third Millenium Abstracttract, 148, Halifax, Canada.
 - 25-Poersch, W., 1979, Wirbelschichtverbrennung von schwierigen, ballastrichen Brennstoffen, VID-Berichte, 346, 305-318.
 - 26-Kaminsky, W., 1983, Verfahren zur Entschwefelung von Rauchgas, Chem.-Ing.-Tech., 55, 9, 667-683.
 - 27-Von H., 1983, Gibs aus der Rauchgasentschwefelung, VGD Kraftwerkstechnik 63, Heft 4, 335-344.
 - 28-Lyngfelt, A and Leckner, B., 1989, SO₂ Capture in Fludized-Bed Boilers: Re-emission of SO₂ due to Reduction of CaSO₄, Chem.Eng. Sci., 44, 207-213.
 - 29-Marsh, D.W. and Ulrichson, D.L., 1985, Rate and Diffusional Study of the Reaction of Calcium Oxide with Sulfur Dioxide, Chem.Eng. Sci., 40, 3, 423-443.

- 30-Simons, G.A., Garman, A.R., Boni, A.A., 1987, The Kinetic Rate of SO₂ Sorption by CaO, AIChE J., 33,2,211-217
- 31-Weisweiler, W. And Roy, G.K., 1981, Kinetics of Lime/Limestone Sulfation:Review of Lime Reactivit and sulfation Kinetics with Respect to Dry Limestone Desulfirization Processes, High Temp.- High Press., 13,333-345.
- 32-Borgwardt, R.H., 1970, Kinetics of the Reaction of SO₂ with Calcined Limestone, Environ Sci. Technol., 6,4,59-63.
- 33-Borgwardt, R.H., Harvey, R.D., 1972, Proporties of Carbonate Rocks Related to SO₂ Reactivity,Environ, Sci. Technol., 6,4,350-360.
- 34-Doğu,T.,1979,Gözenekli Kireç Taşı ve Kükürt Dioksit Arasında Heterojen Reaksiyon, Doç. Tezi, O.D.T.Ü., Ankara (yayınlanmamış)
- 35-Stein, R.M., 1988, Trockene Schwefeldioxid Sorption mit Dolomit, Dolomitkalk und Dolomitkalkhydrat im Wirbelschicht-Reaktor, Dissertation, Univ. Karlsruhe.
- 36-Uysal, B.Z., 1991, Akışkan Yataklı yakma sistemleri, Yanma ve Hava Kirliliği Kontrolü Ulusal Semp., Ankara, 100, 126.
- 37-Anonim, prüfverfahren des Bundesverbandes der Deutschen Kalkindustrie e.V.,1974, Zement –Kalk-Gips, Nr.4,1, 11.
- 38-Silverman, S.R., Fuyat, R.K. and Weiser, J.D., 1957, Quantitative Detarmination of Calcite Associated with Carbonate Bearing Apatites, Am. Mineralogist, 37, 211-222.
- 39-Furman, N.H., 1963, Standart Methods of Chemical Analysis. D. Van. Nastrand Company, 6 th ed., New Jersey, p. 798-865.
- 40-Methods for the examination of water and waste water, 16 th ed., American Health Association, p.361-468.
- 41-Gülensoy, H., 1984.Kompleksometrinin Esasları ve Kompleksometrik Titrasyonlar, Fatih Yayınevi, Istanbul. 5153, s. 109-154.
- 42- Özer, A.K., Gülaboğlu, M. Ş. and Bayrakçeken, S., Physical Structure and Chemical and Minerological Composition Of The Mazıdağı (Turkey) Phosphate Rock 2000, Ind. Eng. Res., 39, 679-683.
- 43- Von G. Frank, Dornap, 1974, Die Bestimmung der Reaktionsfähigkeit von Kalken mittels der naßlöschkurve, Zement-Kalk-Gips, Nr. 4, 172-176.

- 44- Szekely, J., Evans, J.W., Sohn H.Y, 1976, Gas-Solid Reactions, Academic Press, New York, p. 54-56.
- 45- Von K.H.Obst, Münchberg, W. Und Rahder, M., Wülfrath, 1978, Zur Erzeugung von aktivem Branntkalk, Zement-Kalk-Gips, Nr.8, 373-385.
- 46- Beruto, D., Barco, L., Searcy, A.W., Spinolo, G., 1980, Characterization of the Porous CaO Particles Formed by Decomposition of CaCO_3 and Ca(OH)_2 in Vacuum, Journal of the Am. Cer. Soc., 63, 439-443,
- 47- Hartman, M., Trnka, O., Svoboda, K, and Kocurek, J., 1994, decomposition Kinetics of Alkaline-Earth Hydroxides and Surface Area of Their Calcines, Chem. Eng. Sci. Vol 49, No : 8 1209-1216.
- 48- Wittneben, V.U., 1980, Untersuchungen der Partikeleigenschaften suspendierter Kalkhydrate, Zement-Kalk-Gips, 33, 526-534.
- 49- Wuhrer V.J. und Radermacher, G., Wülfrath, und Zagar, L., 1959, Hydratationsmechanismus des Calciumoxyds und plastische Eigenschaften der Kalkhydratbreie, Zement-Kalk-Gips, Nr. 10, 456-466.