ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Özkan DOĞAN

AFŞİN/ELBİSTAN TERMİK SANTRALİ UÇUCU KÜLLERİNDEN ÇÖKTÜRÜLMÜŞ KALSİYUM KARBONAT ($CaCO_3$) KAZANIM KOŞULLARININ ARAŞTIRILMASI

MADEN MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ADANA, 2007

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

AFŞİN/ELBİSTAN TERMİK SANTRALİ UÇUCU KÜLLERİNDEN ÇÖKTÜRÜLMÜŞ KALSİYUM KARBONAT ($CaCO_3$) KAZANIM KOŞULLARININ ARAŞTIRILMASI

Özkan DOĞAN

YÜKSEK LİSANS
Maden Mühendisliği

Bu tez 18/09/2007 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından Oybirliği / ~~Oyçokluğu~~ İle Kabul Edilmiştir.

İmza……..	İmza……..	İmza……..
Doç. Dr. Mehmet YILDIRIM	Prof. Dr. Oktay BAYAT	Prof. Dr. Şermin GÜL
DANIŞMAN	ÜYE	ÜYE
İmza……..	İmza……..	
Doç. Dr. Suphi URAL	Öğr. Gör. Dr. Hüseyin VAPUR	
ÜYE	ÜYE	

Bu tez Enstitümüz Maden Mühendisliği Anabilim Dalında hazırlanmıştır.

Kod No

Prof. Dr. Aziz ERTUNÇ
Enstitü Müdürü
İmza ve Mühür

Bu Çalışma Çukurova Üniversitesi Tarafından Desteklenmiştir.

Proje No: MMF2006 YL5

• **Not:** Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZ
YÜKSEK LİSANS

AFŞİN/ELBİSTAN TERMİK SANTRALİ UÇUCU KÜLLERİNDEN ÇÖKTÜRÜLMÜŞ KALSİYUM KARBONAT ($CaCO_3$) KAZANIM KOŞULLARININ ARAŞTIRILMASI

Özkan DOĞAN

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
MADEN MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Danışman: Doç. Dr. Mehmet YILDIRIM
Yıl: 2007, **Sayfa**: 66
Jüri: Doç. Dr. Mehmet YILDIRIM
Prof. Dr. Oktay BAYAT
Prof. Dr. Şermin GÜL
Doç. Dr. Suphi URAL
Öğr. Gör. Dr. Hüseyin VAPUR

Bu çalışmada, Afşin – Elbistan termik santrali uçucu küllerinin seyreltilmiş hidroklorik asid (HCl) çözeltisi ile özütlenmesi ile elde edilen çözeltiden katı kalsiyum karbonatın ($CaCO_3$) kazanım koşulları araştırılmıştır. Deneysel çalışma esnasında çözelti içindeki Ca^{+2} iyonlarının çöktürülmüş kalsiyum karbonata dönüşmesi sırasında sürenin, gaz (CO_2) basıncının ve çözelti sıcaklığının etkisi incelenmiştir. Çökelme periyodu 1 – 6 dakika arasında değişmektedir. Deneyler 150 – 350 KPa aralığında enjekte edilen CO_2 gaz basıncında gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sıcaklığının etkileri 25 – 85 °C arasında değiştirilerek incelenmiştir. Deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen ürünün analizleri yapılmıştır. Sonuç olarak %97,43 $CaCO_3$ içeren bir ürün %93,52 verimle, 70 °C'de ve 200 KPa basınçta 4 dk sürede elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Uçucu Kül, Karbonatlaşma, Kalsiyum Karbonat, Çöktürülmüş Kalsiyum Karbonat

ABSTRACT
MSc THESIS

THE INVESTIGATION OF RECOVERY CONDITIONS OF PRECIPITATED CALCIUM CARBONATE FROM AFSIN/ELBISTAN POWER PLANT FLY ASHES

Özkan DOĞAN

DEPARTMENT OF MINING ENGINEERING
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
UNIVERSITY OF CUKUROVA

Supervisor: Doç. Dr. Mehmet YILDIRIM
Year: 2007, **Page:** 66
Jury: Assoc. Prof.Dr. Mehmet YILDIRIM
Prof. Dr. Oktay BAYAT
Prof. Dr. Şermin GÜL
Assoc. Prof.Dr. Suphi URAL
Inst. Dr. Hüseyin VAPUR

In this study, recovery conditions of solid calcium carbonate ($CaCO_3$) from a solution obtained by leaching of Afsin – Elbistan power plant fly ashes with weak hydrochloric acid (HCl) solution were investigated. During experimental study, it was conducted to find out the effects of time, gas (CO_2) pressure and bulk temperature on the precipitation of Ca^{2+} ions as precipitated calcium carbonate (P.C.C.). Precipitation periods were changed from 1 to 6 minutes. Experiments were carried out at pressures of CO_2 injected in the range of 150 – 350 KPa. Effects of the reaction temperature were studied by changing it from 25 to 85 °C. In the end, in order to determine the properties of the product the analysis necessary were done. As a result of this work, a product containing 97.43% $CaCO_3$ was obtained with the recovery of 93.52% at 70 °C temperature, 200 KPa pressure for 4 minutes.

Key Worlds: Fly Ash, Carbonation, Calcium Carbonate, Precipitated Calcium Carbonate (P.C.C.)

İÇİNDEKİLER **Sayfa**

ÖZ.....I
ABSTRACT.....II
İÇİNDEKİLER.....III
TEŞEKKÜR.....V
ÇİZELGELER DİZİNİ.....VI
ŞEKİLLER DİZİNİ.....VII
KISALTMALAR.....VIII
1. GİRİŞ.....1
1.1. Amaç.....2
1.2. Uçucu Kül.....2
1.2.1 Uçucu Külün Oluşumu.....4
1.2.1.1. Afşin – Elbistan Termik Santrali Hakkında bilgiler…4
1.2.1.2. Kömür Yakma İşlemleri……..5
1.2.2. Termik Santrallerden Kül Tutma……6
1.2.3. Uçucu Külün Özellikleri……..8
1.2.3.1. Uçucu Külün Fiziksel Özellikleri…….10
1.2.3.2. Uçucu Küllerin Kimyasal ve Mineralojik Özellikleri…14
1.2.3.3. Puzolanik Özellik.....16
1.2.4. Uçucu Küllerin Kullanım Alanları.....17
1.2.4.1. İnşaat Sektöründe.....18
1.3. Çöktürülmüş Kalsiyum Karbonat.....20
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....24
3. MATERYAL VE METOD.....26
3.1. Materyal.....26
3.2. Metod.....26
3.2.1. Kimyasal Analiz.....26
3.2.2. XRD Analizi.....27
3.2.3. Elek Analizi.....28
3.2.4. Kızdırma Kaybı Analizi.....28

3.2.5. Nem Analizi.....29
3.2.6. Uçucu Külün Saf Su ile Çözeltiye Alınması.....29
3.2.7. Uçucu Külün Hidroklorik Asit (HCl) ile Çözeltiye Alınması…30
3.2.8. Kalsiyum Karbonatın Çöktürülmesi.....30
4. ARAŞTIRMA BULGULARI.....32
4.1. Kimyasal Analiz……32
4.2. XRD Analizi……32
4.3. Elek Analizi……35
4.4. Yoğunluk……36
4.5. Uçucu Külün Saf Su ile Çözeltiye Alınması……..36
4.6. Uçucu Külün Asit (HCl) ile Çözeltiye Alınması……...38
4.7. Kalsiyum Karbonatın Çöktürülmesi……...40
4.7.1. Sıcaklığın Etkisi……42
4.7.2. Reaksiyon Süresinin Etkisi……43
4.7.3. Basıncın Etkisi……...43
4.8. Karıştırma Hızının Etkisi ……44
4.9. Optimum Deneysel Şartlarda Elde Edilen Çöktürülmüş $CaCO_3$'ın Analiz Sonuçları.....45
4.9.1. Çöktürülmüş Kalsiyum Karbonatın Kimyasal Analizi 45
4.9.2. Tane Boyu Analizi.....45
4.9.2.1. Çöktürülmüş Kalsiyum Karbonatın Tane Boyu Analizi.....45
4.9.2.2. Mikronize Kalsitin Tane Boyu Analizi.....47
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....50
KAYNAKLAR.....54
ÖZGEÇMİŞ.....58

TEŞEKKÜR

Bu çalışma, 2005 – 2007 yılları arasında Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Maden Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Doç. Dr. Mehmet YILDIRIM yönetiminde "YÜKSEK LİSANS TEZİ" olarak hazırlanmıştır. Bu çalışmanın her aşamasında yardımlarını esirgemeyen danışman hocam Sayın Doç. Dr. Mehmet YILDIRIM' a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım sırasında her türlü kolaylığı ve laboratuarda çalışma ortamı sağlayan Maden Mühendisliği Bölüm Başkanı Sayın Prof. Dr. Mesut ANIL' a teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmaların analizlerinin yorumlanması sırasında yardımlarını gördüğüm Doç. Dr. Suphi URAL' a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu tezin çeşitli aşamalarında bana destek olan ve laboratuar çalışmalarımda yardımlarını esirgemeyen Ar. Gör. Mehmet TÜRKMENOĞLU ve Ar. Gör. Özgür KESKİN' e teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım boyunca benden hiçbir karşılık beklemeden maddi ve manevi olarak hep yanımda bulunan aileme, lisans ve lisansüstü arkadaşlarıma, dostlarıma teşekkür ederim.

ÇİZELGE DİZİNİ **Sayfa**

Çizelge 1.1. Afşin Elbistan Termik Santralı Uçucu Külü Kimyasal Bileşimi……..…..5
Çizelge 1.2. Çeşitli Ülkelere Ait Uçucu Kül Karakteristikleri.……9
Çizelge 1.3. Uçucu ve Taban Küllerinin Fiziksel Özellikleri.……....10
Çizelge 1.4. Özgül Yüzeyin Spesifik Yüzeylerin Yoğunlukla Değişimi……..12
Çizelge 1.5. Uçucu Külde Bulunan Başlıca Elementler……....15
Çizelge 1.6. TS 639'da Belirtilen Uçucu Külün Kimyasal Özellikleri……...16
Çizelge 1.7. Türkiye Toplam Kalsit Tüketimi……...23
Çizelge 4.1. Afşin – Elbistan Uçucu Külü Kimyasal Analiz Sonuçları……32
Çizelge 4.2. XRD Analizi Sonucu Elde Edilen Veriler……33
Çizelge 4.3. Afşin – Elbistan Termik Santrali Uçucu Külü İçerisinde Bulunan Malzemelerin Ağırlıkça Yüzdesi……34
Çizelge 4.4. Afşin – Elbistan Termik Santrali Uçucu Külü Elek Analizi Sonuçları……...35
Çizelge 4.5. 100 ml Saf Suda Afşin – Elbistan Uçucu Külün Çözünme Verileri……..36
Çizelge 4.6. 1 gr Uçucu Külün Asitli Suda Çözünme Verileri…….38
Çizelge 4.7. $CaCO_3$ Çökelmesinin Sıcaklık ile İlişkisi…….42
Çizelge 4.8. $CaCO_3$ Çökelmesinin Süre ile İlişkisi……...43
Çizelge 4.9. $CaCO_3$ Çökelmesinin Basınç ile İlişkisi……...44
Çizelge 4.10. Çöktürülmüş Kalsiyum Karbonatın Kimyasal Analizi……...45
Çizelge 4.11. Çöktürülmüş Kalsiyum Karbonatın Tane Boyu Analizi……....46
Çizelge4.12. Mikronize Kalsitin Tane Boyu Analizi……...47

ŞEKİL DİZİNİ **Sayfa**

Şekil 1.1. Uçucu Kül Tanecik Kesiti…….4
Şekil 1.2. Türkiye'deki Termik Santral Uçucu Küllerdeki Senosfer SEM Görüntüsü……...11
Şekil 1.3. Uçucu Kül Yoğunluklarının Partikül Boyutuna Bağlı Değişimi……12
Şekil 3.1. Rietveld tahmin yöntemi…….28
Şekil 3.2. Yüksek devirli kalsiyum karbonat çöktürme kabı……...31
Şekil 3.3. Kalsiyum karbonat üretim düzeneği……...31
Şekil 4.1. XRD Analizi Sonuç Grafiği……34
Şekil 4.2. Elek Analizi Sonuçları……35
Şekil 4.3. Uçucu Külün Saf Su Kullanılarak CaO'in Çözeltiye Alınması……..37
Şekil 4.4. Uçucu Külün Katı Sıvı Oranı ile Çözünme Veriminin İlişkisi.....37
Şekil 4.5. Uçucu Külün Asit ile Çözeltiye Alınması…….....39
Şekil 4.6. Uçucu Külde Asit Yüzdesi ile Çözünme Veriminin İlişkisi…..….....39
Şekil 4.7. Sıcaklığa Bağlı Olarak $CaCO_3$ Çöktürme Verimi…….……42
Şekil 4.8. Reaksiyon Süresine Bağlı Olarak $CaCO_3$ Çöktürme Verimi…….43
Şekil 4.9. Basınç Değişimine Bağlı $CaCO_3$ Çöktürme Verimi……..44
Şekil 4.10. Çöktürülmüş Kalsiyum Karbonatın Tane Boyu Dağılımı……....46
Şekil 4.11. Çöktürülmüş Kalsiyum Karbonatın SEM Fotoğrafı (x1000)……...47
Şekil 4.12. Mikronize Kalsitin Tane Boyu Dağılımı……..48
Şekil 4.13. Mikronize Kalsitin SEM Fotoğrafları (x1000)…….49
Şekil 4.14. Çöktürülmüş Kalsiyum Karbonat ve mikronize kalsitin SAM fotoğrafları……...49
Şekil 5.1. Kalsiyum Karbonat Çöktürme Deneysel Akım Şeması…….52

KISALTMALAR

Ç. K. K.	: Çöktürülmüş Kalsiyum Karbonat
U. K.	: Uçucu Kül
DSİ	: Devlet Su İşleri
EİE	: Elektrik İşleri Etüd Dairesi
ACA	: America Coal Associacition
TÜBİTAK	: Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu
MAM	: Marmara Araştırma Merkezi
XRD	: X-Ray Diffraction
CFC	: Kloroflorokarbon
μ	: Mikron
χ	: Chi

1. GİRİŞ

Enerji tüketimi, ekonomik ve sosyal kalkınmanın en önemli göstergelerinden biridir. Nüfus artışı, sanayileşme, teknolojinin yaygınlaşması ve refah seviyenin yükselmesi ile doğru orantılı olarak enerji tüketiminde de artış olması kaçınılmaz bir sonuçtur. Gereksinim duyulan enerjinin hangi kaynaktan sağlanacağı sorunu, yani kullanılacak enerji kaynaklarının ve kullanım oranlarının belirlenmesi, ülkelerin enerji politikasının temelini oluşturmaktadır. Sürdürülebilir bir kalkınmanın olabilmesi için kullanılacak enerji kaynaklarının çevreye zarar vermemesi de büyük önem taşımaktadır. Bunu gerçekleştirebilmek için birçok uluslararası kuruluş çaba harcamaktadır.

Dünyada kömür, petrol ve doğalgaz gibi birincil enerji kaynakları enerji üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır. Konvansiyonel enerji kaynakları olarak ta bilinen bu kaynaklar, kullanıldıklarında tükenmekte az veya çok atık çıkararak çevreye zarar vermektedir. 2001 yılında dünya enerji üretiminin %35,1'i petrolden, %22,6'sı kömürden, %21,7'si doğalgazdan olmak üzere toplam %79,4'ü fosil yakıtlardan, %13,7'si yenilenebilir enerji kaynaklarından ve %6,9'u nükleer kaynaklardan elde edilmiştir (Goldemberg ve Johansson, 2004).

Türkiye'de elektrik enerjisi, kömüre dayalı termik santrallerden ve hidroelektrik santrallerinden elde edilmektedir. Son yıllarda doğalgazdan da elektrik enerjisi üretimi yapılmaktadır. Düşük kalorili linyit kömürlerin yakıldığı termik santrallerde, elektrik üretimi sırasında toz halindeki kömürün yanması sonucu baca gazları ile sürüklenen ve elektrostatik filtreler yardımı ile tutularak atmosfere çıkışı önlenen mikron boyutunda kül tanecikleri meydana gelmektedir. Endüstriyel bir atık olan ve uçabilen bu küllere, uçucu kül (UK) adı verilmektedir. Bu işlem esnasında daha iri taneli olan ve baca gazları ile birlikte atmosfere sürüklenemeyerek kazan tabanına düşen küllere de taban külü denmektedir.

Bütün dünyada bir yılda üretilen toplam uçucu külün ancak %25'den daha azı değerlendirilmektedir. Bununla birlikte Almanya, Hollanda ve Belçika'da üretilen uçucu külün %95'den fazlası, İngiltere'de ise yaklaşık %50'si kullanılmaktadır. Diğer taraftan büyük miktarlarda uçucu kül üretilen A.B.D. ve Çin'de sırası ile

yaklaşık %32 ve %40 oranında uçucu kül kullanıldığı görülmektedir. 1990 yılı verilerine göre Türkiye'de uçucu kül kullanım oranı, %1'den daha azdır.

1.1. Amaç

Afşin – Elbistan termik santralinde yakma sonrası oluşan uçucu külün içerisinde zenginleştirmeyi bekleyen birçok mineral malzeme vardır. Bunun en önemlilerinden biride uçucu külün yaklaşık yarısına yakını olan CaO'tir. Termik santralde oluşan uçucu külün hiç kullanılmamasından dolayı çok geniş stok alanları kullanılmaktadır. Bu nedenle hem çevresel kirlilik hem de görüntü kirliliği oluşmaktadır.

Yakma sonrasında termik santralin bacasından atmosferi ciddi bir şekilde tehdit eden gazlarda çıkmaktadır. Bunların en önemlilerinden biride karbondioksit (CO_2)'tir. Metan, ozon, kloroflorokarbon (CFC) gibi gazların yanı sıra CO_2'te ısı tutma özelliğine sahip bir gazdır. CO_2'in artması sonucu atmosferdeki ısınmada yükselmektedir. Bu olay küresel ısınmanın en önemli nedenlerinden biridir. Bu çalışma esnasında deneyler için gerekli miktardaki CO_2 kaynağı bacalardan çıkan bu gazla sağlanması düşünülmüştür. Böylece atmosfere zararlı gaz salınımı önlenmiş olacaktır.

Bu çalışmanın amacı; Afşin-Elbistan Termik Santrali'nden yakma sonrası oluşan uçucu kül içerisindeki CaO'in $CaCO_3$ şeklinde geri kazanımının sağlanması, uçucu külün stok sahalarında birikimini ve çevreye olan zararını yok etmek ve sera etkisine neden olan CO_2 gazının bu yöntem sonucu bağlanması ile olumsuz etkisini önlemektir.

1.2. Uçucu Kül

Kömür tam olarak karbondan oluşmamaktadır, içerisinde birçok yanmaz mineral barındırmaktadır. Elektrik üretmek için yakılan kömürden geriye kalan ve yanma sonucu oluşan malzemenin %75-85'i baca gazları ile kazandan çıkar. Bu tür

malzemelere Uçucu Kül (UK) adı verilmektedir (ACA, 2005; Şengül, 1997; Kolukısa, 1999).

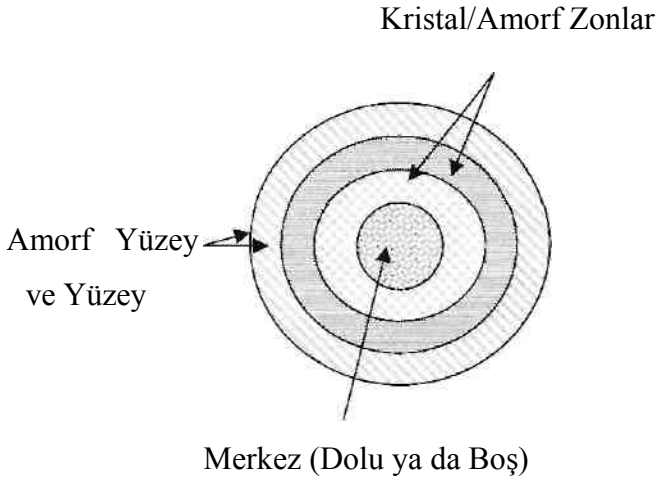
Uçucu kül üretimini; santral tipi, işletim biçimi, yakılan kömürün cinsi, yanma biçimi gibi çeşitli faktörler etkilemekle birlikte genel olarak elektrik enerjisi üreten termik santrallerde kullanılan taş kömürünün %10-15'i, linyit kömürünün ise %20-50'si kül olarak ortaya çıkmaktadır (Kolukısa, 1999).

Birçok yanma işlemi sırasında kazan alevinin sıcaklığı 1600 °C'ye kadar çıkabilir ve bu sıcaklık kömürdeki inorganik maddelerin çoğunu eritecek kadar yüksektir. Birçok kaynakta kömür içinde yaklaşık 50 mineralin olduğu bildirilmesine rağmen bunların birçoğu az sıklıkta ya da iz miktarda bulunurlar. Başlıca uçucu kül mineralleri beş grupta toplanırlar. Bunlar; alüminyum silikatlar, karbonatlar, sülfitler, kloritler ve silika mineralleridir (Onocak, 1999; Kolukısa, 1999).

Silika mineralleri dışında geriye kalan minerallerin büyük çoğunluğu yüksek sıcaklık şartlarında kimyasal olarak bozulurlar. Kil mineralleri suyunu kaybederler ve eriyerek camsı Şekiller alırlar. Soğuma sırasında değişik camsı ve kristalin alüminyum silikat bileşenleri oluşur (Mattigod, 1990).

Karbonatlar CO_2, CaO, MgO ve karışmış oksit bileşiklerine dönüşürler. Sülfürler büyük oranda metalik oksitler (magnetit, spinel ve hematit) ve SO_2 şeklinde yükseltgenirler. Klorürler, buharlaştırma ve sülfürizasyon ile HCI ve sülfatlara dönüşürler (Mattigod, 1990).

Kazan alevindeki yüksek sıcaklık koşulları altındaki partiküller üzerinde bir dizi fizikokimyasal değişiklikler oluşur. Partiküller yüzey gerilim kuvvetlerinin etkisi ile çok çabuk olarak küresel Şekiller alabilmektedir. Oldukça küçük boyutlu tanecikler atık gazlar ile birlikte (CO_2, CO, H_2O, SO_2) bacadan çıkış esnasında çok kısa sürede düşük sıcaklık etkisi altına girerek amorf katı durumda soğurlar. Soğuma şiddeti büyük ölçüde tanecik boyutu ile ilgilidir. Büyük tanecikler yavaş soğuma sonucu kristaller oluştururken, küçük partiküller ise hızlı soğuma sonucu camsı formda gelişirler. Bir uçucu kül taneciğinin şematik kesiti Şekil l.l'de verilmiştir (Güler,1992).



Şekil 1.1. Uçucu Kül Tanecik Kesiti (Güler, 1992)

1.2.1. Uçucu Külün Oluşumu

1.2.1.1. Afşin-Elbistan Termik Santrali Hakkında Bilgiler

Türkiye linyit rezervlerinin yaklaşık %46'sını oluşturan Elbistan Linyit Havzası'nın, elektrik enerjisi üretimimizdeki yeri oldukça önemlidir. Elbistan linyit havzası rezervin ve havzanın büyüklüğü nedeniyle linyit rezervinin konumunu belirlemek amacı ile A,B,C,D,E,F sektörlerine bölünmüştür. Ülkemizde kömürle çalışan termik santrallerin en büyüğü Afşin-Elbistan'da kurulu bulunan termik santraldir. Havzayı bir bütün olarak ele alan bu çalışmalar sonucu A sektörü dışında ekonomik işletilebilir linyit rezervi ise, 1.7 milyar ton bulunmuştur (Koçak ve Ark., 2001).

Afşin – Elbistan termik santrali yılda 18.000.000 ton kömür tüketmektedir ve yaklaşık olarak yılda 3.240.000 ton uçucu kül açığa çıkarmaktadır (Ural, 2005). Afşin Elbistan uçucu külüne ait kimyasal bileşimler Çizelge 1.1'de verilmiştir. Yılda açığa çıkan 3.240.000 ton uçucu kül içerisinde yapılan analizler sonucu ortalama %47 CaO olduğu saptanmıştır. Çizelge1.1'den de görüldüğü üzere Afşin Elbistan Termik Santralinde elde edilen uçucu külde yaklaşık olarak %48 oranında yani 1.522.800 ton CaO elde edilebilir durumdadır.

Çizelge 1.1. Afşin Elbistan Termik Santralı Uçucu Külü Kimyasal Bileşimi (Ural, 2005)

Afşin Elbistan Uçucu Külü Kimyasal Bileşimi			
Element/Element Oksit (% Kuru Ag.)	Taban Uçucu Kül	Orta Bölüm Uçucu Kül	Üst Bölüm Uçucu Kül
Al_2O_3	12,30–23,10	6,23–11,40	1,80–9,10
CaO	6,20–20,60	2,51–50,85	48,10–74,70
Cl	0,006–0,01	0,003–0,007	0,006–0,01
Cr_2O_3	0,05–0,07	0,09–0,11	0,06–0,07
Fe_2O_3	9,50–25,79	3,50–6,85	1,75–4,96
K_2O	0,24–0,82	0,20–0,49	0,11–0,55
MgO	2,19–4,20	1,57–4,00	1,27–3,10
MnO_2	0,06–1,10	0,12–0,24	0,02–0,09
MoO_2	0,01–0,02	-	-
Na_2O	0,20–0,83	1,10–0,49	0,10–0,25
NiO	0,03–0,04	-	-
P_2O_5	0,25–0,41	0,46–0,49	0,53–0,62
SO_3	5,75–17,21	12,32–24,20	6.60–19,00
SiO_2	27,70–46,60	14,00–30,00	6,91–20,40
SrO	0,05–0,071	0,05–0,06	0,03–0,05
TiO_2	0,26–2,33	0,20–0,51	0,23–0,55
V_2O_5	0,00–0,09	0,10–0,11	0,06–0,08
ZrO_2	0,13–0,18	-	-
CO_2	0,30–0,35	0,60–0,75	1,20–1,90
LOI	1,29–1,34	0,64–3,56	2,46–4,94

1.2.1.2. Kömür Yakma İşlemleri

I. Akışkan Yataklı Yakma Sistemleri

II. Konvansiyonel Yakma Sistemleri

III. Diğer Yakma Sistemleri şeklinde sınıflandırılır (Enerji Bakanlığı, 2005).

I. Akışkan yatak yakma şekli günümüzde en çok tercih edilen yakma şeklidir. Bu teknoloji etkili ve ekonomik bir şekilde, çevresellik ölçütlerinin izin verdiği ölçüde kömür ve linyiti yakma kapasitesine sahiptir. Akışkan yatak sistemleri alanındaki yeni gelişmeler açık ve kapalı sistem sıvı yataklar ile ısı kalitesini genişletmek ve kömür kırma işlemlerinin azaltılmasını incelemektedir. Genel olarak, kömür-yakan akışkan yataklı yakma sistemleri etkili, ekonomik, güvenli, çevreyi kirletmeyen ve uygulanabilir olmalıdır. Bu özellikler yakıcının dizayn ve operasyon şekline bağlı olarak değişkenlik gösterebilir (Kural, 1991).

II. Pulvarize yakıtın yakılmasının akış yakımı şeklinde gelişmesi yakma teknolojisinde ana gelişmelerden biridir. Geniş bir kömür yelpazesi için uygulanabilir, geniş kazanlar yakıcılar için inşa edilmektedir. Yükleme kontrolü tek yakıcılara beslenen yakıt besleme hızının değiştirilmesi ve operasyon içerisindeki yakıcının numarasını seçmek suretiyle gerçekleştirilebilir. Büyük kömür yakma kazanlarının kurulum maliyeti çok yüksektir. Elektrik üretiminde kazan maliyetleri büyük bir yer oluşturmaktadır. (Kural, 1991).

III. Diğer bir sistem olan atomize sistem uzun zamandan beri kullanımda olmasına karşın ekonomik destek bulamadığından dolayı gelişimi mümkün kılınamamıştır. Bu yakma sisteminde sıvıyla birleştirilmiş kömürün yakılması metodu açıklanmaktadır. Kömür-petrol karışımları bu kategorinin içinde uzun bir geçmişe sahiptir fakat bu yakma sistemine mevcut ilgi hiçbir zaman gelişmemiştir (Kural, 1991).

1.2.2. Termik Santrallerden Uçucu Kül Tutma

Termik santrallerden atmosfere verilen baca külünün (uçucu kül) toplanması hava kirliliğinin kontrolü konusunda en önemli işlemlerden birisidir. Baca külünün tane irilik dağılımı, kimyasal bileşimi ve konsantrasyon seviyelerindeki çok geniş değişimlerin görülmesi külün tutulmasını daha da zorlaştırmaktadır. Tüm bu faktörler kullanılan yakıt ve yakma sistemine (örneğin kullanılan kazan tipi) bağlıdır (Toraman ve Bayat, 1995).

Endüstriyel alanda toz tutma amacıyla kullanılan tutucuları 4 ana tipe ayrılmıştır. Bunlar;

- Ani Hız Kesmeye Dayalı Ayrıştırıcılar
- Bez Toz Tutucular
- Yaş Karıştırıcılar
- Elektrostatik Karıştırıcılardır.

Merkezkaç Kuvvetine Dayalı Ayrıştırıcılar: Merkezkaç kuvvetini kullanarak parçacıkları gazdan ayırmak için diğer bir ifadeyle gaz içindeki taneciklerin tutulması amacıyla kullanılmaktadır. Yapı olarak bir siklonun genellikle bir gaz girişi, gaz çıkış kısmı ve hava kolonu (girdap) oluşturacak Şekilde gövde tasarımının olması istenir (Storch, 1979; Toramanve Bayat, 1995). Üç tip ayrıştırıcı bulunmaktadır. Bunlar;

- Gravite ile Çökelmeye Dayalı Tutucular

Çember boyutundaki ani genişleme sonucunda hava akımı ile gelen toz taneciğinin hızı düşer ve ağır parçacıklar aşağıya düşerek alt çıkıştan alınırlar (ACA, 2005).

- Bölmeli Tutucular

Arada bulunan bölme plakası sayesinde hava akışı ile birlikte gelen tozlarda hava akımının ani yön değiştirmesi (alçalıp-yükselme) sonucunda ağır tanecikler aynı yolu izleyemez ve aşağıya düşerek alt çıkıştan alınırlar (ACA, 2005).

- Santrifüj (Siklon) Tutucular

Tekli siklon ve çoklu siklon tipi olmak üzere iki gruba ayrılan bu tutucu tipi en yaygın ve kullanışlı olanıdır. Hava akımı belirli bir açı ile siklona girerek santrifüj hareketini gerçekleştirir. Santrifüj hareketi ile partiküller siklon çeperinde toplanırlar alt çıkıştan çıkarlar (ACA, 2005).

i. **Filtrasyon ile Toz Tutma:** Gaz içindeki toz parçacıktan tutmanın en eski yöntemlerinden birisi filtrelemedir. Bu işlemde, gaz içindeki tanecikler poroz bir yapıya sahip (filtre bezi) malzemeden geçirilerek daha iri boyutlu taneler bu malzemenin üstünde toplanırken daha ince boyutlu taneler ortamdan geçerek ayrılır (Toraman, 1995). Torbalar sentetik, keçeli pamuktan yada fiberglas malzemeden yapılabilmektedir (ACA, 2005).

ii. **Yaş Yöntem ile Toz Tutma:** Bu sistemlerde yıkama sıvısı (genellikle su) toz taneciklerini taşıyan gaz akimi ile bir araya gelirler. Gaz ve sıvı arasındaki kontak kurma ne kadar fazlaysa sistemin toz tutma verimi o kadar yüksek olmaktadır (ACA, 2005).

iii. **Elektrostatik Çökelme Yolu ile Toz Tutma:** Elektrostatik ayırıcılar egzoz gazlarından toz partiküllerini ayrıştırabilmek için elektrostatik güçleri kullanmaktadırlar. Birkaç adet yüksek gerilimli, doğru akımlı, şarjsız elektrotlar toplama elektrotlarının aralarına yerleştirilir. Kirli gazla: şarjsız ve toplama elektrotlarının oluşturduğu pasajların arasından süzülerek toplanır (ACA, 2005). Havada uçuşan partiküller elektrotlar arasındaki iyonize alandan geçerken negatif şarj alırlar. Bu yüklü parçacıklar topraklanmış ya da pozitif yüklenmiş elektrotların yüzeylerine yapışırlar. Elektrot üzerinde toplanan materyaller toplamı elektrotlarının titreştirilmesi yardımıyla yüzeyi terk ederler (ACA, 2005).

iv. **Yerinde Toz Tutucular:** Bunlar diğer tutuculardan farklı olarak tozlan oluştukları kaynaklarda tutmak için geliştirilmiş cihazlardır. Toz tutulması işlemi cihaz içerisinde bulunan bir fan yardımıyla yapılmaktadır (ACA, 2005).

1.2.3. Uçucu Külün Özellikleri

Uçucu kül amorf ve kristalin fazların her ikisini de içeren heterojen kompleks bir maddedir (EI-Mogazi, 1988; Mattigod, 1990, Page, 1979,). Başlıca Al, Si, Fe, Ca, K ve Na elementlerini içeren bir ferroaluminosilikat mineralidir. Uçucu kül hemen hemen doğal elementlerin tümünü içerir ve eser element bakımından kömüre göre daha zengindir (Adriano, 1980). Çizelge 1.2'de çeşitli ülkelere ait uçucu kül karakteristikleri verilmiştir.

Uçucu küllerin ve taban küllerinin fiziksel, kimyasal ve mineralojik özellikleri çeşitli etkenlere bağlıdır.

- Uçucu külün kaynağının oluşturan kömürün türü ve değişkenliğine, Kömürün yakılmadan önceki öğütülme (pulvarizasyon) derecesine,
- Kazan türüne,
- Yakma sıcaklığı ve diğer işletme parametrelerine,

- Kül toplama ve uzaklaştırma sistemlerinin özellikleri ve işleyişine,
- Çevre korunması amacıyla kömüre ilave edilen katkı maddeleri gibi faktörlerden ve faktörlerin de zamana göre değişebilmelerinden kaynaklanan özelliklere bağlıdır (Kefelioğlu, 1998; Hycnar, 1983).

Bununla birlikte küllerin belli başlı özellikleri ortaktır (Carlson ve Adriano, 1991; Santhanam, 1979; Adriano, 1980).

Çizelge 1.2. Çeşitli Ülkelere Ait Uçucu Kül Karakteristikleri (EİE, 1979)

Özellikler	**Linyit Kömürü Uçucu Kül Menşesi**				
	Almanya (Buna)	**Fransa (Gardenne)**	**Yunanistan (Prolemais)**	**Polonya (Tureswoz)**	**Italya (Mercure)**
Yoğunluk (gr/cm^3)	-	1,50	2,26	2,40	-
Spesifik Yüzey	-	3400	3000	-	-
Yumuşama Noktası (°C)	-	1150–1250	1130	1170	-
Ergime Noktası (°C)	-	1300–1400	1180	1310	-
Kimyasal Bileşim	**%**	**%**	**%**	**%**	**%**
Karbon (C)		0,10	3,50	0,5-5	
SiO_2	34,50	24,00	42,20	48-52	35,90
$A1_2O_3$	2,25	12,00	19,60	30-32	21,10
Fe_2O_3	0,49	5-6	7,50	18,00	7,65
CaO	34,95	32-36	20,20	4-5	19,05
CaO (serbest)	26,20	16-18	1,30	0,01	
MgO	4,54	2-3	7,40	0,15	
SO_3	19,40	20,00		0,50	11,75
Na_2K_2O		2,00	1,80	1-3,5	
Diğerleri					4,5

Uçucu küller genelde küçük, camsı, oyuk yapılı, 0,01–100 μm arasında tane boyutuna sahip ve yoğunluğu 2,1 ile 2,6 g/cm^3 arasında değişen taneciklerdir. Bunların içi boş yapılarından dolayı yüzey alanları oldukça yüksektir ve tanecik boyutlarına göre yaklaşık 1-16 m $/cm^3$ arasında değişir.

1.2.3.1. Uçucu Küllerin Fiziksel Özellikleri

Uçucu kül partikülleri çoğunlukla küresel şekilli çok küçük tane boyutuna sahiptirler. Uçucu küllere ait fiziksel özellikler Çizelge 1.3'de görülmektedir., (Mattigod, 1990).

Yanma sürecinin bitiminde çabuk soğuma sonucu uçucu kül partikülleri küresel formlarda Şekillenirler, içi boş küresel partiküllere senosfer, daha küçük boyutlu, ince duvarlı ve içi daha küçük partiküller ile dolu (iç içe geçmiş) parçacıklara ise plerosfer ismi verilmektedir. Morfolojik olarak bu iki tür partikül, uçucu küllerin % 67-95'ni oluşturmaktadır (Mattigod, 1990).

Çizelge 1.3. Uçucu ve Taban Küllerinin Fiziksel Özellikleri (Mattigod, 1990)

Fiziksel Özellik	**Uçucu Kül**	**Taban**
Partikül çapı (μm)	20–80	500–7000
Özgül Ağırlık (g/cm^3)	1,59–3,1	2,17–2,78
Özgül Yüzey Alam (cm^2)	200–1060	400
Permeabilite katsayısı	5,10–9/1, 10–6	2,5–9,4
Uniformity katsayısı	2–9,8	8,2–8,8

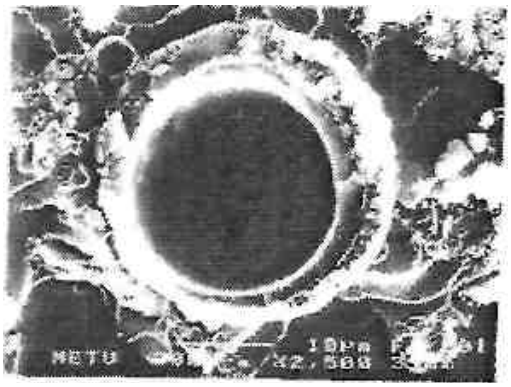
Uçucu küllerin özgül ağırlığı çok geniş bir aralıkta (1,59 – 4,0 g/cm^3) dağılım göstermektedir. Uçucu külleri oluşturan bazı partiküllerin özgül ağırlıkları manyetit-spinel 4,0, kuvars 2,65, mullit 3,03, karbon 1,2–2,0, alüminyum silikat ve camlar 2,5 – 2,7 şeklindedir (Mattigot, 1990).

Taban küllerinin yüzey alanı ortalama 400 m^2/kg değerinde iken uçucu küllerin özgül yüzey alanları 1060 m^2/kg'a kadar ulaşabilmektedir. Uçucu küllerin geçirimlilik katsayıları ise taban külüne oranla daha düşüktür.

Uçucu küllerin ısısal ve elektriksel iletkenlikleri içi boş küresel mikro yapılarından dolayı çok düşüktür ve bu yüzden iyi birer yalıtıcıdırlar (Schure, 1985).

i. Görünüş: Uçucu kül çimentodan daha koyu gri renkte, çok ufak ve ince tanelidir ve yumuşak bir yapıya sahiptir (EİE, 1979; Barry ve Russell, 1998). Mikroskopla incelendiğinde çeşitli şekil ve büyüklükte, genellikle küresel, şeffaf, bazen açık

renkli, bir kısmi siyah ve çok az koyu kırmızı taneciklerden olu§an bir yapı gösterir. Linyit kömüründen elde edilen uçucu küller daha esmerdir. Renginin koyuluğu açıklığı, elde edildiği kömüre ve yanış özelliğine bağlıdır (Şekil 1.2) (EİE, 1979).



Şekil 1.2. Türkiye'deki Termik Santral Uçucu Küllerdeki Senosfer SEM Görüntüsü (Onocak, 2001)

ii. Tane boyutu: Uçucu küllerin tane boyutlan öncelikle kullanılan kömürün öğütülme derecesine bağlıdır. Bacada kullanılan filtre ve kullanılan yakıtın cinsi tane boyutunu etkileyen diğer faktörlerdir (EİE, 1979). Uçucu külün tane boyutu 0,5–200 μm arasında değişmekle beraber ortalama boyutlan 20 μm–50 μm'dir. %16-25'i 80 μm'lik elekte, %26-240'i 50 μm'lik elekte kalmaktadır. 40 μm'den küçük taneciklerin elekle ayrılması olanaksızdır. Spesifik yüzey alanları ise 2800–3800 cm^2/gr arasındadır. Uçucu külün yaklaşık %68'i 53 mikrondan daha küçük taneciklerden meydana gelmiştir. Bu incelik bazı fiziksel parametreleri de etkilemektedir. Örneğin külün su geçirgenliği çok düşüktür (0,01–71 cm/gün arasında değişir). Bu da kül içeriğinin yeraltı sularına taşınmasını güçleştirir (Arslan ve Boybay, 1990).

iii. Yoğunluk: Yoğunlukla ilgili terimlerin toz teknolojisindeki sözlük anlamları;

a. Görünür yoğunluk (doğal); (Bulk density) serbest olarak dökülen tozun, bu haldeki ölçülen görünür yoğunluğu.

b. Görünür yoğunluk (sıkıştırılmış); (Tap density) tozun, belirtilen ölçülerdeki kaplarda, belirli şartlar altında vibrasyonla veya sıkıştırılmasıyla oluşan tabakanın görünür yoğunluğudur.

c. Gerçek yoğunluk; (True density) partikülün acık ve kapalı gözenekleri ihmal edilerek kütlesinin hacmine oranı olarak tarif edilir.

Şekil 1.3'te uçucu külün yoğunluğunun partikül boyutuna bağlı değişimi görünür yoğunluğa ilişkilendirilmiştir.



Şekil 1.3. Uçucu Kül Yoğunluklarının Partikül Boyutuna Bağlı Değişimi (Rohatgi, 1994)

Çizelge 1.4. Özgül Yüzeyin Spesifik Yüzeylerin Yoğunlukla Değişimi (Rohatgi, 1994; EİE, 1979)

Özgül Yüzey (cm/gr)	**Yoğunluk (gr/cm^3)**
690	1,64
740	1,77
1080	1,82
1180	1,83
2690	2,08
3720	2,19
3990	2,28
4740	2,33
5280	2,42

Senosifir uçucu kül yoğunluklarının partikül boyutuna bağlı olarak değişimi Şekil 1.3'de, spesifik yüzeylerin yoğunlukla değişimi ise Çizelge 1.4'de verilmiştir. Uçucu küllerin yoğunluğu, tane büyüklüğüne ve mineralojik yapısına bağlıdır. İçi dolu küresel tanelerden meydana gelen uçucu küllerin yoğunlukları, süngerimsi yapıya sahip taneciklerden oluşan uçucu küllerden daha fazladır. İçi dolu küresel tanelerden meydana gelen uçucu küllerin mutlak yoğunluğu 2,2 – 2,7 gr/cm^3 arasındadır (EİE, 1979).

iv.Ergime Sıcaklığı: Uçucu kulun ergime sıcaklığı, elde edildiği şartlara, uygulanan prosesin maksimum ve minimum sıcaklıklarına bağlı olarak değişir. Yapılan bir deneyde yan yükseltgen yan indirgen ortamda uçucu külün 900–1100 °C arasında hafif bir çökme göze çarpmakta, belirgin şişme 1100–1200 °C de olmakta, tam ergime ve sıvılaşma 1250–1400 °C de meydana gelmektedir. Şişme olayı gaz çıkışından meydana gelir, bu durumda malzeme dövülebilir haldedir. Yükseltgen bir ortamda, 600 °C de yanabilen maddeler uzaklaşmakta ve 1400 °C dolayında ergime başlamaktadır. Uçucu kül tuğla rengine dönüşür, ısıtma ergime sıcaklığından önce kesildiğinde uçucu kül taneleri birbirine yapışarak aglomere olur (EİE, 1979).

v. Manyetik Özellik: Uçucu kül içerisine bir mıknatıs daldırıldığında bir miktar uçucu külün mıknatısa yapıştığı görülür. Manyetik özelliği olmadığı halde yapışan tanecikler hafif bir hava akımı ile uzaklaştırılır. Yapılan deneyler sonucu uçucu küllerin yaklaşık %25'i mıknatısta kaldığı görülmüştür. Kimyasal analizlerde mıknatıs tarafından tutulan numunenin %63'ünün Fe_2O_3 olduğu tespit edilmiştir (EİE, 1979).

vi. Mekanik Dayanım: Uçucu külün mekanik dayanımları bünyesindeki boşluklu malzeme yüzdesine bağlı olarak değişmektedir. Bilyeli değirmende ezilen uçucu külün yoğunluğunda ve spesifik yüzeyinde artış görülmüştür. Örneğin ilk 15 dakika öğütme sonunda 1,90 g/cm^3 olan yoğunluk 4 saatlik öğütme sonunda 2,67 g/cm^3'e ve 2400 cm^2/g olan spesifik yüzey 12000 cm^2/gr'a yükselmiştir (EİE, 1979).

vii. Adsorbsiyon Özelliği: Boşluklu tanelerden oluşan uçucu kül, adsorbsiyon özelliklerinden faydalanılarak endüstri atıkların ve suların temizlenmesinde kullanılırlar (EİE, 1979).

viii. Suda Çözünürlük: Uçucu külün bünyesinde bulunan SO_2 ve toprak alkali metal bileşiklerin büyük bir çoğunluğu saf suda çözünür. Bunun dışındaki bileşikler çok az çözünür. Uçucu kül içerisindeki amorf ve camsı silis oda sıcaklığında ve saf suda çok az çözünür ancak sıcaklığın artması ile çözünürlükte belirgin bir artış izlenir, bu durum puzolanik özellik istenen karışımlar için iyi olmayan bir özelliktir (EİE, 1979).

1.2.3.2. Uçucu Küllerin Kimyasal ve Mineralojik Özellikleri

Uçucu küller genel olarak camsı yapıdaki alüminyum silikatlardan oluşurlar. Ana bileşenleri SiO_2, Al_2O_3, CaO ve Fe_2O_3'tür. Uçucu küllerin pH değerleri 8-14 arasında değişmektedir. Yüksek kükürtlü ve düşük Ca'lu küller; asidik küller, düşük kükürtlü ve yüksek Ca'lu küller; bazik küllerdir (Adriono, 1980; Page, 1979). Kimyasal yapısı yaklaşık olarak %50 SiO_2, %30 $A1_2O_3$, % 7 Fe_2O_3 (Fe_2O_3, FeO veya Fe_3O_4 seklinde), % 4 K_2O, %2 CaO, %2 MgO, % 1 TiO_2, %0,5 SO_3, % 1 Na_2O, eser miktarda Be, Ge, P, Mo ve B'dan meydana gelmiştir. Çizelge 1.5'te görüldüğü üzere uçucu kül içerisinde Ca, Si ve Fe oranı oldukça fazla miktardadır, Ca oranının fazla olması istenen bir özelliktir.

Yanma biçimine bağlı olarak esas elemanlar, silis ve alüminyum veya kireç ve kükürttrioksit olabilir. Demiroksit, manyezit, sodyum, potasyum ve titan sekonder olarak bulunur. Fe_2O_3, CaO, MgO ateşten uzak olduğu oranda azalmakta, dolu küresel taneler artmakta ve birim hacim fazlalaşmaktadır.

Bu oksitler külün toplam bileşiminin %95 – 99'nu oluşturur. Minör bileşenler (Mg, Ti, Na, K, S ve P) ise külde %0,5–3,5 arasında değişmektedir. Termik santral külleri ayrıca sayıları 20–50 arasında değişen iz elementleri de içerirler (Barry ve Russell, 1998).

Mineralojik analizlerde genel olarak uçucu kül içindeki silisin bir kısmının kuvars kristalleri halinde, diğer bir kısmının ise alüminyumla birleşerek Mullit'e ($2SiO_23Al_2O_3$) dönüştüğü, geri kalanının ise camsı yapıda olduğu saptanmıştır. Demirin kısmen manyetit (Fe_2O_4) ve hematit (Fe_2O_3), geri kalanının da camsı fazda olduğu görülür. Genellikle ideal şartlarda elde edilen uçucu küllerin %66-88'i camsı

yapıda olmakta ve içerisindeki SiO_2 ve Al_2O_3 toplamı %70–88 geri kalan kısmi Fe, Ca, Mg, Na, K ve Ti'dan meydana gelmektedir.

Çizelge 1.5. Uçucu Külde Bulunan Başlıca Elementler (Volkan, 2006)

	Uçucu Kül (mg/l)			**Uçucu Kül (mg/l)**	
ELEMENT	**Min**	**Max**	**ELEMENT**	**Min**	**Max**
Antimon (Sb)	0,8	1000,0	Kobalt (Co)	6,0	1500,0
Arsenik (As)	2,3	1700,0	Bakır (Cu)	30,0	3020,0
Baryum (Ba)	96,0	13900,0	Flor (F)	0,4	624,0
Berilyum (Be)	1,0	1000,0	Galyum (Ga)	10,0	10000,0
Bizmut (Bi)	10,0	30,0	Germanyum (Ge)	<10,0	11000,0
Bor (B)	<10,0	3000,0	Altın (Au)	0,004	0,5
Brom (Br)	0,3	670,0	Demir (Fe)	7800,0	289000,0
Kadmiyum (Cd)	0,1	250,0	Kursun (Pb)	3,1	1600,0
Kalsiyum (Ca)	5400,0	177000,0	Lityum (Li)	77,0	120,0
Seryum (Ce)	28,0	320,0	Magnezyum (Mg)	4900,0	60800,0
Klor (CI)	13,0	25000,0	Mangan (Mn)	31,0	4400,0
Krom (Cr)	11,0	7400,0	Civa (Hg)	0,01	22,0
Fosfor (P)	600,0	2500,0	Molibden (Mo)	6,5	500,0
Platin (Pt)	0,7	-	Nikel (Ni)	1,8	8000,0
Potasyum (K)	1534,0	34700,0	Gümüş (Ag)	1,0	50,0
Selenyum (Se)	1,2	<500,0	Sodyum (Na)	1180,0	20300,0
Silisyum (Si)	196000,0	271000,0	Tellür (Te)	0,11	10,0
Titan (Ti)	400,0	15900,0	Toryum (Th)	1,8	68,0
Tungsten (W)	2,9	42,0	Kalay (Sn)	<3,0	4250,0
Uranyum (U)	0,8	30,1			

1.2.3.3. Puzolanik Özellik

Puzolan; tek başına bağlayıcılık özelliği olmayan ancak ince öğütülüp normal sıcaklıktaki nemli ortamda kalsiyum hidroksitle kimyasal reaksiyona girerek bağlayıcılık özelliği gösteren malzeme olarak tanımlanır. En yaygın puzolan uçucu küldür. Bu malzeme, termik enerji santrallerinde içersinde öğütülmüş kömürün yanmasıyla ortaya çıkan bir üründür. Baca gazları atmosfere bırakılmadan önce bu gazlar içindeki ince tanelerin toz toplama sistemi tarafından toplanmasıyla elde edilir. Taneler genellikle küresel olup çapları 1 ile 150 μm arasında değişir. Uçucu külün kimyasal bileşimi ve özellikleri kullanılan kömürün yapısı ve bileşimine ve külün oluştuğu yakılma işlemine bağlı olarak değişir. Uçucu kül inceliği puzolanik aktiviteyi önemli ölçüde etkiler.

Uçucu küllerin kimyasal özellikleriyle ilgili olarak TSE'nin getirmiş olduğu sınırlandırmalar aşağıda Çizelge 1.6'da verilmiştir. TS 639 nolu sıtandart, çimento imal edilirken klinkere veya betona katılacak uçucu külleri kapsar. Başka amaçlarla kullanılan uçucu külleri kapsamaz.

Uçucu kül inceliği puzolanik aktiviteyi önemli ölçüde etkiler. İnceliğini arttırmak için uçucu kül elenebilir, hava kullanılarak iri ve ince taneler ayrılabilir veya öğütme yapılabilir. Puzolanik reaksiyon uçucu kül tanesinin yüzeyinde başlar. İncelik arttırılırsa puzolanik aktivite de artar, ayrıca; betonda en zayıf halka olan agrega-çimento hamuru ara yüzeyinin özelliklerinin iyleştirilmesi için de uçucu kül inceliği önemlidir.

Çizelge 1.6. TS 639'da Belirtilen Uçucu Külün Kimyasal Özellikleri

Özellikler	**Standart Sınırlar**
$SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3$	En az %70
MgO	En çok %5
SO_3	En çok %5
Rutubet	En çok %3
Kızdırma Kaybı	En çok %10

1.2.4. Uçucu Küllerin Kullanım Alanları

Uçucu kül üzerinde yapılan araştırmalar son 25 yılda büyük yoğunluk kazanmıştır. Önceleri daha çok uçucu külün genel yapısı ve özellikleri ile kullanım olanaklarına yönelen çalışmalar, zamanla laboratuar ve arazide gerçekleştirilen analizlerle geliştirilmiş, sonuçta uçucu külün inşaat alanında, özellikle yol yapımında kullanılmasının, termik santrallerde büyük miktarlarda atık madde olarak oluşan bu malzemenin uzaklaştırılması veya değerlendirilmesi sorununa çözüm getireceği açığa kavuşmaktadır. Yapılan çalışmaların sonucunda, uçucu külün özellikle yol yapımında, zemin stabilizasyonunda, ayrıca dolgu ve enjeksiyon işlemlerinde kullanılması öngörülmüştür (Seals, 1977). Uçucu kül çevre rehabilitasyonları, atık yönetimi ve polimerilerde kaplayıcı olarak kullanılmaktadır (Kruger, 1997).

Çeşitli nedenlerle uçucu külün yapısı ve özellikleri zamana ve yere göre büyük değişkenlik gösterdiğinden, birçok gelişmiş ülke külün farklı alanlarda kullanılmasını geçerli kılacak standartlara ihtiyaç duymuştur. Bu nedenle uçucu külle ilgili standartların belirlenmesi için yoğun çalışmalar yapılmıştır. Ülkemizde bu konuda Türk Standartları Enstitüsü tarafından TS-639 "Uçucu Küller" ve TS-640 "Uçucu Küllü Çimento" standartları çıkarılmıştır (EİE., 1979).

Uçucu küller dünyada, çimento ve beton olarak baraj duvarları, köprü ayakları, maden ve diğer yapıların dolgu enjeksiyonlarında ve diğer pek çok inşaat yapılarında; tarımda çatı bahçesi ve ağaçlandırma çalışmalarında; agrega olarak otoyol, köprü, yol ve briket yapımında, endüstride hafif mineral dolgu maddesi, asfalt içinde dolgu maddesi, yol drenaj işlemlerinde kullanılmaktadır.

1960'lardan bu yana yapılan çeşitli araştırmalarda, Türkiye uçucu küllerinin genellikle iyi kalitede olduğu ve çeşitli alanlarda kullanılabileceği ortaya konmuştur (Kimya ve Maden Müh. Odası, 1999). Ancak malzeme, ülkemizde pratik açıdan yeterli düzeyde tanınmamakta; kullanım alanları, teknik ve ekonomik yararlarına gerektiği kadar önem verilmemektedir. Dolayısıyla kullanımı yaygın hale gelmemiş durumdadır. Bu konuda gelişim sağlanabilmesi için, uçucu kül özelliklerinin ve standartların belirlenmesinin ötesinde kalite kontrol yöntemlerinin geliştirilmesi, taşıma ve özellikle pazarlama gibi faktörlerin incelenmesi zorunludur. Bugüne kadar

yapılan çalışmalarda genel olarak Türkiye uçucu küllerinin, çimento katkı maddesi olarak değerlendirilmesi, hafif agrega ve beton yapımında kullanılması, su yapıları ve inşaatlarında yararlanılması önerilmiştir (Kefelioğlu, 1998; DSİ, 1977).

Bu atıkların bir taraftan yarattığı sorunlar ve bu sorunların enerji üretimine paralel olarak artışı, diğer taraftan endüstriyel artık olarak geri kazanılmaya elverişli bir malzeme niteliği taşıması, çeşitli alanlarda değerlendirilmesi olanaklarının araştırılmasına neden olmuştur. Gerçekten uçucu kül ve termik santralde onunla birlikte oluşan cüruf, içerdiği toksin maddelerin bir şekilde zararsız hale getirilmiş olması koşuluyla, mühendisliğin çeşitli dallarından, endüstride çeşitli metallerin elde edilmesine, hatta tarım alanına kadar çok geniş uygulama sahası bulabilir. Termik santral atıklarının bu şekilde değerlendirilmesi, depolama sorununu büyük ölçüde ortadan kaldıracağı gibi, çevresel sorunları bertaraf edecek, özellikle kısıtlı diğer doğal hammaddelerden tasarruf edilmesini sağlayacak, bunların da ötesinde nitelik ve nicelik açısından daha iyi ürünler elde edilebilecektir.

1.2.4.1. İnşaat Sektöründe

i. Yüzey Kaplayıcı veya Su Uzaklaştırıcı Olarak: Uçucu küllerin yüzey kaplayıcı ve su uzaklaştırıcı malzeme olarak kullanımı 1950 de Birleşik Krallıkta başlamış ve hâlihazırda uygun olduğu noktalarda otoyol kaplama projelerinde alternatifsiz bir şekilde kullanılmaktadır. Kömür uçucu külü yüzey kaplayıcısı ya da su uzaklaştırıcı madde olarak Amerika Birleşik Devletlerinin çeşitli noktalarındaki otoyol yapım projelerinde de başarılı bir şekilde kullanılmaktadır. Hemen hemen su uzaklaştırıcı malzeme olarak kullanılan uçucu külün tamamı antrasit veya bitümlü kömürün uçucu külüdür. Linyit ya da subbitümlü uçucu küller nem aldıkları zaman zor bir şekilde prematüre olurlar ve sonuç olarak çıkarma problemleri ve ihtiyaç duyulan sıkıştırma derecelerini sağlayamamaktadır.

ii. Akışkan Dolgu Olarak: Kömür uçucu külü akışkan dolgunun üretimindeki bileşenlerden bir tanesidir. Akışkan dolgu portland çimentosu ve dolgu maddesi içerir ve uçucu kül benzeri mineral yan karışımları içerebilir. Dolgu malzemesi genel

olarak ince agregalar (çoğu zaman kum) içerir fakat bazı akışkan dolgu karışımları ince agregaları çok yakın oranları olan farklı malzemeler içermektedir (Smith, 1991).

iii. Tuğla Yapımında: Tuğlalar genel olarak kurutulmuş ve yakılmış kil ve kum karışımından yapılır. Tuğla yapımında kil mevcut plastisitesini geliştirmeli, çatlatılmadan yada suyu çekilmeden hızlı kuruyabilme özelliğini gösterebilmeli ve istenilen doku ve genlikte yakılabilinmelidir. Illinois kömürlerinden elde edilen uçucu kül yardımıyla tuğla yapılma çalışması, tuğlanın kalitesi üzerinde gözle görülür herhangi bir kötü etkilemesi olmadan uçucu külün avantajlı bir şekilde tuğla yapımında kullanılabileceğini göstermiştir (Tütünlü ve Atalay, 2001).

iv. Stabil Temelde: Uçucu kül sıkça temel stabilizasyonunda ve yan temel karışımında kullanılmaktadır. Hem bitümlü hem de subbitümlü ya da linyit uçucu külleri bu işlem için uygun özelliklere sahiptirler. Bitümlü uçucu küller bir kimyasal reaktif veya aktivator ile birlikte kullanılırken, subbitümlü ya da linyit temelli uçucu küllerin kimyasal reaktif ya da aktivator ile kullanımına gerek yoktur sadece suyla karıştırılmaları yeterlidir. (Volkan, 2006)

v. Portland Çimento Yapımında: Kömür uçucu külü yaklaşık 60 yıldır portland çimento yapımında mineral karışımı olarak kullanılmaktadır. Uçucu kül çimento klinker ya da portland çimento ile karıştırılarak karışım çimentolar oluşturulur. ASTM C595 uçucu külün karıştırıldığı iki tur karışımı tanımlamaktadır (ASTM, 1994);

1) Portland-puzolan çimento (Tip IP) %15-40 arasında puzolan içerir,
2) Puzolan modifiyeli Portland çimento (Tip I-PM), %15den az puzolan içerir.

vi. Tarım Alanında: Uçucu kül mısır yetiştirmek amacıyla oluşturulmuş araştırma alanlarının temellerinin yapımında kullanılmıştır. Temelin üstüne iki ayrı karışım denenmiştir; ilkinde %58 uçucu kül + %42 toprak, ikincisinde ise %79 uçucu kül + %21 toprak. Sonuç olarak %79 uçucu kül karıştırılan yöntem tercih edilmiştir ve bu karışımda yetiştirilmiş olan mısırlarda bor mineraline rastlanmıştır (Iyer ve Scott, 1999). Yapılan bir başka çalışmada ise toprağa eklenen %5 oranında bir uçucu kül yardımıyla domates bitkilerinin büyümesinde kayda değer bir artış gözlenmiştir (Iyer ve Scott, 1999).

vii. Atık Katılaştırma ve Stabilizasyonunda: Uçucu külün yaklaşık %11,9'u yeniden kullanımı, kül karışımlarının zararlı atık stabilizasyonunda ve katılaştırma işlemlerinde kullanılması için hesaplanmıştır. Atığın stabilizasyonu işlemi, atığın katılaşmanın oluştuğu yan-sıvı atığın katıya dönüştüğünde katı bir blok içerisinde kaplanmasını içerir (Barry ve Russell, 1998).

viii. Diğer Kullanım Alanları: Yukarıda özet olarak verilen kullanımlarına ilave olarak uçucu külün kullanıldığı diğer alanlar şu şekilde sıralanabilir (Erdoğan, 1982):

- İçindeki bazı nadir metallerin elde edilmesi,
- Taşkın önlenmesinde,
- Döküm kumu olarak,
- Metal yüzeylerin püskürtme ile temizlenmesinde,
- Dolgu malzemesi olarak çatı malzemeleri, sabun, kağıt, lastik, plastik ve suni gübre sanayinde,
- Kömür madenlerinde yangın ve çökme kontrolünde,
- Asfalt yol yüzeylerinde kaymayı önleyici olarak,
- Buz kontrolünde,
- Emülsiyon üretiminde,
- Petrol kuyuları sondajlarında,
- Seramik sanayinde

1.3. Çöktürülmüş Kalsiyum Karbonat

Çöktürülmüş kalsiyum karbonat (Ç.K.K.), son 20 yılın en çok üretilen ve tüketilen mineral maddelerinden biridir. Dünya tüketimi 2005 yılı itibariyle 8 milyon t/yıl, fiyatı ise kalitesine bağlı olarak 150–1000 $/ton' dur. Türkiye'de tüketicinin ihtiyacı olan kalsit, öğütülmüş mikronize kalsit ile karşılanmaktadır ve yılda 500 tonluk tüketim potansiyeli vardır (DPT, 2001). Türkiye'nin ithal ettiği kalsiyum karbonat miktarı ise 10000–15000 ton/yıl'dır.

Çöktürülmüş kalsiyum karbonat beyaz pigment olarak %72 kağıt, %9,5 plastik ve lastik, %8,1 boya, %4,0 gıda, kozmetik, ilaç, %4,0 mürekkep ve yapıştırıcı ve %2,5 tekstilde kullanılmaktadır.

Tüketim alanlarında aşağıdaki nedenlerle Ç.K.K. yüksek oranda $CaCO_3$ içeren ve çok ince boyutlara öğütülmüş kalsiyum karbonat daima tercih edilmektedir. Ç.K.K.;

- Çok ince başlangıç tane boyuna sahiptir (0,02 – 0,07 μ)
- Dar tane boyut dağılımına sahiptir
- Benzer şekilli (skalenoeder) taneciklere sahiptir
- Yüksek $CaCO_3$ içeriğine sahiptir
- Daha düşük oranlarda safsızlık içerir

Mikronize kalsit özellikle yazı kâğıtları, duvar kâğıtları ve kartonların üretiminde selüloza %15–30 arasında katılarak kullanılmaktadır. Yüksek beyazlıkta olması, ucuzluğu ve kâğıda kazandırdığı diğer teknik özelliklerden dolayı son 10 yıl içersinde Avrupa'dan başlayıp tüm dünyada kaolinin yerini alarak kâğıt sektörüne girmiştir.

Kaolinin dolguda kullanıldığı asit sistemiyle üretim yapan kağıt sektörü son 10–15 yıl içersinde artan bir ivmeyle nötr tutkallama veya alkali sistem diye tanımlanan yönteme dönmüştür. Üretilen kâğıtlarda böylece zaman içersinde sararma önlenmiş ve kaoline göre daha fazla kalsit dolgusu girme imkânı olmuştur. Bu da daha az selüloz tüketimi daha az optik beyazlatıcı kullanımı demektir. Böylece kalsit çevreye ciddi katkılarda bulunmuştur. Dünyada 18–20 milyon ton/yıl olan kâğıt sektörü dolgusunun yaklaşık yarısında öğütülmüş kalsit ve Ç.K.K. (çöktürülmüş kalsit) kullanılmaktadır. Bunun önemli kısmı dolgu %25–30 kadarı da kuşe kalsittir. (kaplama)

Avrupa'da genellikle %60'ı 2 μ altında sulu öğütülmüş kalsit %75 su, %25 katı halde kâğıt sektöründe dolgu amaçlı kullanılır. Yine %88–90'ı 2 μ altı sulu öğütülmüş kuşe kalsiti kaplama için kullanılmaktadır.

1, 3, 5, 20, 40 μ boyutlarında kuru öğütülmüş kalsit kullanan boya sektörü, en fazla 5 mikron kalsit kullanmaktadır. İnşaat boyalarında iç ve dış kaplamada su bazlı boya sisteminde %25–35 oranında kalsit boya içersinde kullanılmaktadır. Ülkemizde

boya sektöründe toplam olarak 80.000 ton/yıl çeşitli boyutta kalsit kullanıldığı tahmin edilmektedir. Dünyada boya sektöründe yaklaşık 8 milyon ton kalsit kullanıldığı tahmin edilmektedir. Dünyada extender olarak kullanılan kalsit yüzeyi kaplamayı sağlar ve titanyum dioksitin tüketimini azaltır.

Kalsit plastik mobilya, boru, otomotiv v.b. birçok plastikten mamul ürün üretiminde gerek doğal öğütülmüş gerekse kaplanmış halde kullanılmaktadır. Kaplama çoğunlukla stearik asitle bazen de kalsiyum stearatla yapılmaktadır.

Polipropilen (PP), Poliamid (PA), Termoplastik (TPES) ve PVC reçineleri esas itibariyle kalsitin dolgu olarak kullanıldığı plastiklerdir. Plastik sektöründe başta kalsit olmak üzere benzeri dolgu maddelerinin kullanımı her yıl giderek artmıştır. Rengi, kimyasal safsızlığı, ucuzluğu gibi birçok nedenle dolgu olarak kalsit kullanılmaktadır.

Avrupa'da lastik ve plastik üretiminde kullanılan en önemli dolgu maddesi $CaCO_3$'tır. PVC (kablo, döşeme, suni deri), doymamış poliester ve polipropilen (otomotiv, paketleme) endüstrilerinde kullanılmaktadır. Ç.K.K.'ın beyazlık derecesinin yüksekliği kâğıtta optik beyazlatıcı, plastikte ve boyada TiO_2 tasarrufu sağlamaktadır.

Türkiye'de yeni gelişmekte olan hazır sıva, macun v.b. alanlarda beyaz dolgu kullanılması, Avrupa ve ABD'de çok yaygındır.

İnşaat sektöründe beyaz renkli, çimento esaslı sıva ve macunlar toz polimerlerle karıştırılıp duvara tatbik edildiğinde kaba sıva, ince sıva, macun ve hatta boya işlemi bir kalemde çözülmektedir.

Yakın gelecekte çeşitli boyutlarda öğütülmüş kalsit alçı, çimento, toz polimer bağlayıcılarla karıştırılıp inşaat alanında yoğun olarak kullanılmaya başlayacaktır. Bu sektör tonaj olarak en büyük oranda kalsit tüketimi alanı oluşturacak bir sektördür.

Polimerlerle karıştırılan kalsit dolgusu inşaat ve otomotiv sektöründe yoğun olarak kullanılacaktır. Bu alan da gelişecek tüketim alanlarından biridir.

Mikronize kalsit bisküvi, ekmek, çiklet v.b. gıda maddelerinde katkı olarak kullanılmaktadır. Kimyasal saflığı, rengi nedeniyle maliyeti düşürücü dolaylı kalsiyum kaynağı olarak kullanılmaktadır.

Plastik sektörü içersinde anılabilmesine rağmen 40–60 mikron boyutlarında kullanıldığı için ayrıca belirtilmiştir. Giderek artan oranlarda kullanılmaktadır.

Çizelge 1.8'da Türkiye'de kalsitin kullanım alanlarını ve miktarlarını açıkça göstermektedir. 2001 yılı itibari ile 300000 ton'a yakın bir tüketim vardır ve bu miktar ihtiyaçlar doğrultusunda her yıl daha da artmaktadır.

Çizelge 1.7. Türkiye Toplam Kalsit Tüketimi (Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, 2001)

Kağıt Sektörü	49.000 ton/yıl
Boya Sektörü	81.000 ton/yıl
Plastik, Kablo Sektörü	64.000 ton/yıl
İnşaat Sektörü	30.000 ton/yıl
Yapıştırıcılar Sektörü	5.000 ton/yıl
Gıda Sektörü	10.000 ton/yıl
Seramik Sektörü	20.000 ton/yıl
Halı, Muşamba Sektörü	20.000 ton/yıl
Genel Toplam	279.000 ton/yıl

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Akarsu (2004) İçel – Yavça dolomitlerinden HCl ile özütlenmesi ile elde edilen çözeltiden $CaCO_3$ ve MgO kazanımı koşullarını araştırmıştır. HCl – özütleme esnasında tane boyutu, asit konsantrasyonu ve pH'ın etkileri incelenmiştir. Elde edilen çözeltideki Ca^{+2} iyonlarının $CaCO_3$ olarak çöktürülmesi için basınçlı tüpten sağlanan karbondioksit gazı, çözeltinin bulunduğu yüksek karıştırma hızına sahip düzeneğe verilmiştir. Burada optimum gaz basıncı 200 KPa, sıcaklık 70 °C ve reaksiyon süresi olarak 5 dk'yı belirlemiştir. Sonuç olarak, bu deney şartlarında %94,2 verimlilikte %96,7 saflığa sahip $CaCO_3$ üretimi gerçekleştirilmiştir.

Bunger ve ark. (1998) kalsiyum karpit üretimi sırasında elde edilen $Ca(OH)_2$ içindeki katı tanecikleri (safsızlıkları) gravite yöntemleri, flokülasyon ve filtrasyon ile temizledikten sonra yüksek içerikli Ç.K.K. elde etmek amacı ile bu çözeltiyi CO_2 gazı ile plug – flow reaksiyon sistemi ile birleştirerek %98 $CaCO_3$ içeren bir ürün elde etmişlerdir ve bu çalışmanın patentini almışlardır. Almanya'da CalciTech ltd. şirketi benzer çeşit (karpit üretiminde elde edilen $Ca(OH)_2$) bir kaynağı CO_2 ile birleştirerek sentetik kalsiyum karbonat (S.K.K.) adlı ürünü üretmektedir.

Domingo ve ark. (2005) su içerisinde kalsiyum hidroksit ve basınçla verilen karbondioksit arasındaki reaksiyonun sonucunda oluşan kalsit taneciklerinin çeşitli yapı ve boyutları araştırılmıştır. Sıcaklık, basınç ve reaksiyon zamanının etkilerinin analizleri yapılmıştır.

Harriman (2002) kablo telindeki kaplama maddesi içindeki PVC'ye Ç.K.K. ilave edilerek yalıtkanın yalıtkanlık özelliğinin azaldığı belirtilmiştir.

Hill (2000) Ç.K.K. ve doğal kireç taşlarından öğütülerek elde edilen ürünlerin kristal yapılarının kâğıttan dolgu olarak kullanımına etkilerini incelemiştir. Skalenohedral şekilli Ç.K.K. mineral taneciklerini, rhombohedral şekilli doğal kireçtaşlarından elde edilen üründen kâğıdın yanma hızına daha etken olduğunu belirlemiştir. Sigara kâğıtlarının yanma hızının az olması istendiğinden yegâne dolgu malzemesi Ç.K.K. tanecikleridir. Kâğıtta dolguda kristal yapı etkili olduğundan, Ç.K.K. üretirken şartlar kontrol edilerek istenilen kristal şekilli taneciklerden oluşan ürün elde edilmektedir.

Hostomsky (1990) kalsiyum karbonat kristalizasyonu, aglomerasyonu ve sudaki çökelme durumlarını araştırmışlarıdır. Deneysel çalışmalarda kalsiyum karbonat üretimini 5 – 20 dk. zaman aralığında, 0,025 – 0,2 gr/l konsantrasyonda, pH 8,5 – 10,5'da ve 25 °C'de gerçekleştirmişlerdir. Atomların büyüme ve aglomerasyon oranlarını tahmin etmek için kimyasal dengeleri kullanmışlardır. Kristal yapının, konsantrasyon, yoğunluk, pH ve çökelme zamanı ile ilişkili olduğunu belirlemişlerdir.

Jelena ve ark. (1995) kireçtaşı ($CaCO_3$)'nın kalsinasyonu ile elde edilmiş CaO'ten $Ca(OH)_2$ çözeltisi ile kireç üretim fırınları kompozisyonunda (CO_2 + hava)'nın kontağı ile Ç.K.K. elde etmişlerdir. İşlem sırasında pH' ın ve sıcaklığın çökelmeye etkilerini incelemişlerdir ve elde edilen ürünün tane boyu dağılımını belirlemişlerdir.

Kralj ve Vdovic (2000) kireçtaşlarının kalsinasyonu ile elde edilmiş CaO'ten elde edilen $Ca(OH)_2$'ten Ç.K.K.'yı kazanırken ana kayaçtan gelen safsızlıklarının ürünün fiziksel ve kimyasal özelliklerine olan etkilerini araştırmışlardır.

Larry ve ark. (1982) suda sertliğe neden olan kirecin sudaki çözünürlüğü ve kristal yapılarını araştırmışlardır. Karbonat konsantrasyonları ve doygunluk arasında kinetik bir ilişki olduğunu belirlemişlerdir. Aragonitten kalsite doğru devam eden kristal yapıdaki değişkenliğin çözelti içerisindeki doygunluğu arttırdığını gözlemişlerdir.

Teir ve ark. (2005) kalsiyum silikattan karbondioksit yardımı ile kalsiyum karbonat çökelmesini gerçekleştirmişlerdir. Asetik asit ile liç edilen kalsiyum silikattan çözeltiye geçen kalsiyum iyonları karbondioksit ile reaksiyona sokularak kalsiyum karbonat çökelmesi sağlanmıştır. Çökelme sırasında kalsiyum slikat içerikli yüksek değerli wollastonit çökelmeside gözlenmiştir.

3. MATERYAL VE METOD

3.1. Materyal

Afşin-Elbistan Termik Santralinin atık uçucu kül sahasından alınan yaklaşık 25 kg'lık numune deneysel çalışmalarda kullanılmak üzere Çukurova Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölümü Cevher Hazırlama Laboratuarına getirilmiş ve deneylerde kullanılmak üzere konileme-dörtleme yöntemi ile temsili numuneler hazırlanmıştır.

3.2. Metod

3.2.1. Kimyasal Analiz

Kimyasal analizlerin yapılmasında PERKIN ELMER mikroprosesor gaz kontrollü, 3100 model atomik absorpsiyon cihazı (AAS) ve titrasyon cihazı kullanılmıştır.

5 gr kadar numune havanda iyice dövüldükten sonra etüvde 105 °C sıcaklıkta 2 saat boyunca kurutulmuştur. Etüvden çıkarılan numuneden 1 gr kadar tartılarak bir behere konulmuştur. Beher içerisine kral suyu (3M HCl–1M HNO_3) diye tabir edilen çözücü asit konularak çeker ocakta numunenin iyice çözünmesi sağlanmıştır. Çözünen bu numuneden atomik absorpsiyon cihazı ile Fe okuması ve Ca–Mg tayini yapılmıştır.

Titrasyon yöntemiyle kalsiyum oranının tayini için hazırlanmış olan numuneden 20 ml alınarak bir beher içerisine konulmuştur. Belirli bir miktar saf su ise alınmış olan numune üzerine eklenmiştir. Saf su eklenmiş numune üzerine 4M KOH eklenerek pH ayarlanmıştır. Beher mekanik karıştırıcı yardımıyla karıştırılmış ve pH 1'e ayarlanmış olan numune üzerine müreksit ilave edilmiştir. Numune üzerine EDTA (Etilen Daimin Tetraasetik Asit) damlatılarak renk değişimi gözlenmiştir. Renk değişimi olduğu andaki EDTA sarfiyatı not edilerek aşağıdaki formül yardımıyla CaO oranı tayin edilmiştir:

$$\text{Bu formülde; } CaO\ (\%) = \frac{SxNxM_{eq}x500}{M}$$

S : 0,05 M EDTA sarfiyatı (ml)

N : 0,05 M EDTA molaritesi

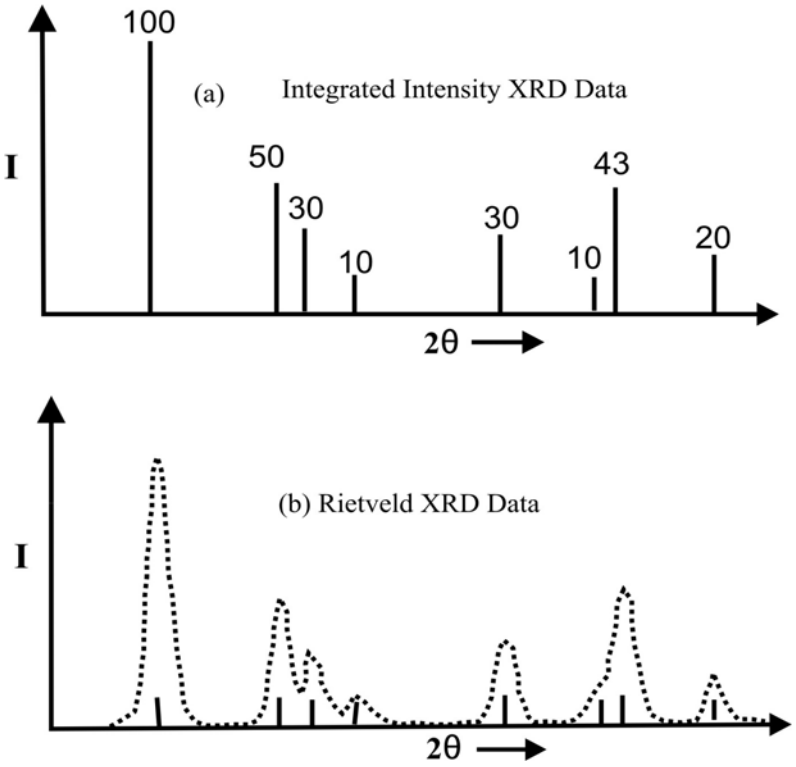
M_{eq} : CaO miliekivalen ağırlığı

M : Analiz için alınan tartım (gr)

3.2.2. XRD Analizi

Afşin-Elbistan uçucu kül stok sahasından alınan kül örneklerinin XRD çekimi Anadolu Üniversitesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü'nde gerçekleştirilmiştir. XRD çekimleri Rigaku difraktometre ile Cu *Kα* tüple, 5º - 60º arasında, 0,02 º/dak. ganyometre hızında yapılmış ve sonuçlar sayısal olarak bir dosyaya kaydedilmiştir. Bu dosyalar SIROQUANT bilgisayar yazılımına tanıtılarak kristal haldeki mineraller ve bunların miktarları belirlenmiştir. Rietveld (1969) en küçük kareler yöntemini kullanarak, XRD grafiğinin herhangi bir noktasında bir mineralin şiddetini (intensity) hesaplayabilen bir formül geliştirmiştir. Taylor (1991) ise bir karışımdaki 25 farklı mineralin miktarlarını belirleyebilen Rietveld temelli SIROQUANT yazılımını hazırlamıştır (Şekil 3.1).

Numunelerde varlığı tahmin edilen her bir mineral fazı için Rietveld formatında XRD veri dosyaları hazırlandıktan sonra elde edilen kristal formdaki minerallerin ağırlıkça yüzdeleri elde edilmiştir. SIROQUANT her fazın toplam kristal formdaki mineraller içerisindeki ağırlıkça oranını, yine her faz için Rietveld ölçek faktörüne göre standart sapmasını ve orijinal XRD grafiği ile modellenen XRD grafiği arasındaki uygunluk değerini (χ^2 bölünmesi) vermektedir. χ^2 değerinin 1.0 olması orijinal XRD grafiği ile modellenen XRD grafiği arasındaki uygunluluğun tam olarak sağlandığını göstermektedir.



Şekil 3.1. Rietveld tahmin yöntemi (Rietveld, 1969)

3.2.3. Elek Analizi

Numunenin boyut dağılımının belirlenmesi için yapılan elek analizi Çukurova Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölümü Cevher Hazırlama Laboratuarlarında Retsch marka elek serisi (0,3, 0,212, 0,150, 0,106, 0,075, 0,063, 0,038 mm) kullanılarak, kuru eleme metoduyla yapılmıştır.

3.2.4. Kızdırma Kaybı Analizi

Numune 105 °C'de 2 saat bekletilmiştir. Sabit tartım değerine ulaşmiş olan numuneden 0,5 – 1 gr alınarak seramik kroze içerisine konulmuş, Parkin Elmer marka fırın kullanılmak suretiyle 850° C ye kadar ısıtılmış ve son ulaştığı sıcaklıkta değişmez ağırlığa gelene kadar bekletilmiştir. Aşağıda verilmiş olan formül yardımıyla kızdırma kaybı değeri hesaplanmıştır:

$$A = \frac{M_3 - M_1}{M_2 - M_1} \times 100$$

A : Kızdırma kaybı

M1 : Boş kabın ağırlığı (gr)

M2 : Kabın dolu ağırlığı (gr)

M3 : Kabın fırından çıktıktan sonraki ağırlığı (gr)

3.2.5. Nem Analizi

Orijinal külden yaklaşık 2 gr kadar numune vezin kabına konduktan sonra 105 °C sıcaklıkta 2 saat boyunca tutuldu. Çıkarılan numunenin nem kaybı aşağıdaki formülle bulundu:

$$\text{Nem (\%)} = \frac{M_3 - (M_1+M_2)}{M_1}$$

M1 : Külün ağırlığı

M2 : Vezin kabının ağırlığı

M3 : Son tartım

3.2.6. Uçucu Külün Saf Su ile Çözeltiye Alınması

Orijinal numuneden alınan bir miktar kül etüvde tamamen kuruyuncaya kadar bekletildi. Etüvden çıkan malzemeden 80, 60, 40, 20, 10, 5, 4, 3, 2, 1, 0,8, 0,6, 0,4, 0,2, 0,1 gr tartılarak 250 ml'lik beherlere konuldu ve her birine 100 ml saf su eklendi. 2 saat boyunca karıştırma yolu ile saf suda bekletilen numuneler mavi bantlı süzgeç kağıdı kullanılarak süzülerek balon jojelere alındı. Elde edilen çözeltilerden titrasyonla CaO tayini yapıldı.

3.2.7. Uçucu Külün Hidroklorik Asit (HCl) ile Çözeltiye Alınması

Yapılan analizler sonrasında saf su kullanılarak uçucu külden çözeltiye yeterince CaO geçmediği saptandıktan sonra daha iyi bir çözünmenin olması için seyreltik asit kullanımının gerektiği düşünüldü. %37'lik saf HCl saf su yardımı ile %5, 4, 3, 2, 1, 0,9, 0,8, 0,7, 0,6, 0,5, 0,4, 0,3, 0,2, 0,1 oranlarına düşürüldü. Bu yüzdeliklere sahip asit çözeltilerinden 100 ml alınarak 250 ml'lik beherlere konuldu ve her birine etüvde kurutulan numuneden 1 gr tartılarak eklendi. 2 saat boyunca karıştırma sonrasında mavi bantlı süzgeç kağıdı kullanılarak balon jojelere alındı ve titrasyonla çözeltideki CaO oranı tayin edildi.

3.2.8. Kalsiyum Karbonatın Çöktürülmesi

Uçucu külün HCl ile çözündükten sonra oluşan çözeltiden Ca^{+2} iyonlarının $CaCO_3$ olarak çöktürülmesi çalışmanın en önemli kısmını oluşturmaktadır. Bunun için, çözelti mavi süzgeç kâğıdından geçirilerek temiz bir çözelti hazırlanmıştır. Bu çöktürme deneylerinin öncesinde ve sonrasında orijinal çözelti numunesinin pH değeri ölçülmüştür.

Elde edilen temiz uçucu kül çözeltisi optimize edilmiş süre, sıcaklık ve basınçta, oluşturulması istenen reaksiyon gereği, stokiometrik miktarda Şekil 3.2 ve 3.3'te görülen düzenekteki kap içerisine konulmuştur. Bu kapta kapalı bir sistem oluşturulan düzenekte, CO_2 ile reaksiyona tabi tutulmuştur. Yapılan çok sayıda deneyle CO_2 verme süresi belirlenmiştir.

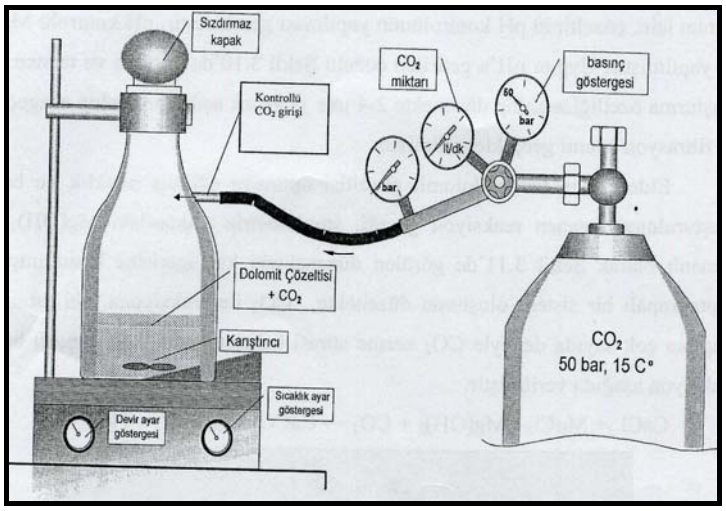
Reaksiyon sonrası düzeneğe ait kapta, beyaz renkli sıvı bir çökelek elde edilmiştir. Çökeleğin katı sıvı ayrımına tabi tutulmasıyla süzgeç kâğıdı üzerinde katı beyaz renkte $CaCO_3$, altta ise renksiz uçucu külden geriye kalan diğer elementlerin bulunduğu çözelti kalmıştır. Elde edilen $CaCO_3$ numuneleri etüvde kurutulup tartıldıktan sonra analizler için poşetlenerek ayrılmıştır.

Şekil 3.3'te deneysel çalışmalarda kullanılacak ekipmanların türü ve özellikleri verilmiştir. Deneysel amaçlı kap içerisinde manyetik bir karıştırıcı bulunmakta ve yan tarafında CO_2 girişini kontrollü bir şekilde sağlayacak olan giriş

bulunmaktadır. Ayrıca kap sızdırmaz bir kapakla kapatılmıştır. CO_2 kaynağı olan tüp ise 50 bar basınç ve 15 °C sıcaklığa sahiptir. CO_2 tüpünden çıkan gaz basınç ve debi ayarı yapılabilen göstergelerle kap içerisine aktarılmaktadır.



Şekil 3.2. Yüksek devirli kalsiyum karbonat çöktürme kabı



Şekil 3.3. Kalsiyum karbonat üretim düzeneği

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1. Kimyasal Analiz

Afşin – Elbistan Termik santralinden alınan uçucu külün kimyasal bileşimi Çizelge 4.1'de verilmiştir. Bu çizelgedeki verilere göre numunedeki CaO oranı %47,29 olarak okunmuştur. Görüldüğü üzere en yüksek oran CaO'e aittir, ardından sırası ile SiO_2 ve Al_2O_3 gelmektedir.

Çizelge 4.1. Afşin – Elbistan Uçucu Külü Kimyasal Analiz Sonuçları

Bileşikler	Kuru Ağırlık (%)
Al_2O_3	4,91
CaO	47,29
Fe_2O_3	2,45
K_2O	0,1
MgO	1,6
MnO_2	1,3
SiO_2	15,6
CO_2	1,3
K.K.	17,57

Numunedeki kızdırma kaybı değeri %17,57'dir. Kızdırma kaybının bu kadar yüksek olmasının nedeni termik santraldeki yanma veriminin düşük olmasından ziyade elde edilen külün içerdiği CaO'in havanın nemi ve havadaki CO_2 ile karışımı sonucunda yeniden karbonat oluşumuna neden olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

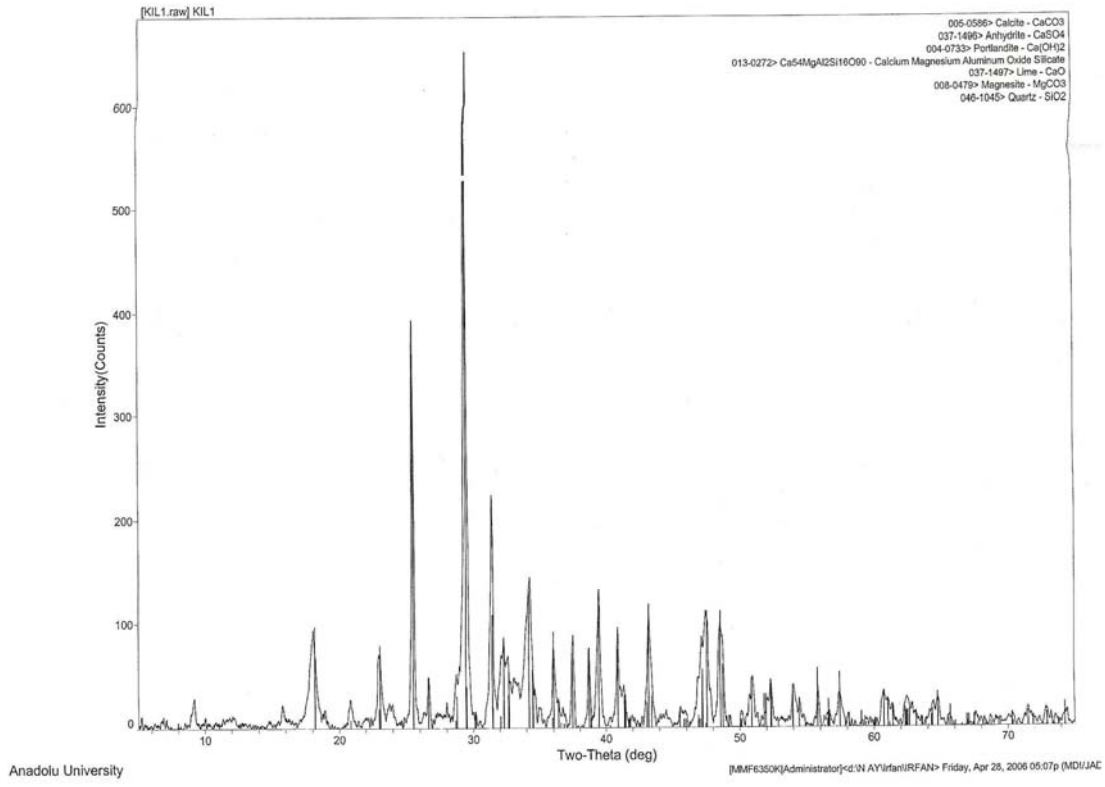
4.2. XRD Analizi

Çizelge 4.2 ve Şekil 4.1'den anlaşılacağı üzere numune içerisinde oldukça fazla miktarda $CaCO_3$ bulunmaktadır. Linyit kömürü içerisinde bulunan $CaCO_3$ termik santralde yakılırken yüksek sıcaklık nedeni ile CO_2 kaybına uğrar ve CaO olarak uçucu kül içerisinde kalır. XRD analizi sonrasında elde edilen sonuçlarda uçucu kül içerisinde CaO olması beklenirken $CaCO_3$ ile karşılaşılmıştır. Bunun nedeninin stok sahasına alınan uçucu kül burada bekletilirken havanın nemi ve

bünyesindeki CO_2 ile tekrar reaksiyona girmesi sonucu tekrar $CaCO_3$'a dönüştüğü olarak düşünülmektedir.

Çizelge 4.2. XRD Analizi Sonucu Elde Edilen Veriler

No	2- Theta	D(Å)	Ağırlık	Ağırlık (%)	Mineral (ID)	d(Å)	I(%)	(h k l)	2-Theta	Delta
1	9,201	9,6039	27	4,2						
2	15,781	5,6109	19	2,9						
3	18,080	4,9025	85	13,2	Portlandite	4,8733	74,0	(0 0 1)	18,189	0,109
4	20,860	4,2550	25	3,9	Quartz	4,2550	16,0	(1 0 0)	20,860	0,000
5	23,000	3,8637	62	9,5	Anhydrite	3,8652	5,0	(1 1 1)	22,991	-0,009
6	23,963	3,7106	14	2,2						
7	25,521	3,4875	388	60,2	Anhydrite	3,4880	100,0	(0 2 0)	25,517	-0,004
8	26,663	3,3407	44	6,8	Quartz	3,3435	100,0	(1 0 1)	26,640	-0,023
9	29,460	3,0295	645	100,0	Calcite	3,0290	100,0	(1 0 4)	29,465	0,006
10	31,440	2,8431	222	34,4	Anhydrite	2,8424	29,0	(0 1 2)	31,448	0,008
11	32,283	2,7707	46	71	Lime	2,7690	36,0	(1 1 1)	32,304	0,031
12	34,260	2,6153	139	21,5	Portlandite	2,6205	100,0	(1 0 1)	34,189	-0,071
13	36,021	2,4913	73	11,3	Calcite	2,4910	14,0	(1 1 0)	36,026	0,005
14	37,500	2,3964	86	13,3	Lime	2,3997	100,0	(2 0 0)	37,447	-0,053
15	38,739	2,3226	66	10,3	Anhydrite	2,3236	20,0	(2 0 2)	38,721	-0,018
16	39,480	2,2806	125	19,4	Quartz	2,2815	8,0	(1 0 2)	39,465	-0,015
17	40,920	2,2037	91	14,1	Anhydrite	2,2049	20,0	(2 1 2)	40,896	-0,024
18	43,221	2,0915	103	16,1	Calcite	2,0922	18,0	(2 0 2)	43,206	-0,015
19	45,720	1,9828	13	2,1	Quartz	1,9799	4,0	(2 0 1)	45,793	0,073
20	47,480	1,9134	104	16,1	Anhydrite	1,9145	1,0	(1 1 3)	47,450	-0,030
21	48,580	1,8726	97	15,0	Calcite	1,8728	17,0	(1 1 6)	48,573	-0,006
22	50,961	1,7905	46	7,2	Portlandite	1,7927	36,0	(1 1 0)	50,895	-0,066
23	52,322	1,7471	41	6,3	Anhydrite	1,7475	11,0	(0 4 0)	52,311	-0,011
24	54,021	1,6961	36	5,6	Magnesite	1,6977	35,0	(1 1 6)	53,967	-0,053
25	55,823	1,6456	37	5,8	Anhydrite	1,6461	15,0	(2 3 2)	55,802	-0,021
26	57,421	1,6035	30	4,6	Calcite	1,6025	8,0	(1 2 2)	57,461	0,041
27	60,760	1,5231	31	4,8	Anhydrite	1,5234	3,0	(4 0 2)	80,747	-0,014
28	62,460	1,4757	25	3,9	Ca54MgAl 2S	1,4859	20,0	(2 4 8)	62,452	-0,008
29	64,703	1,4395	24	3,8	Calcite	1,4388	5,0	(3 0 0)	64,738	0,035
30	71,520	1,3181	17	2,6	Anhydrite	1,3185	4,0	(2 2 4)	71,498	-0,022
31	72,899	1,2966	15	2,3	Calcite	1,2961	2,0	(1 2 8)	72,929	0,031
32	74,441	1,2735	13	2,1	Anhydrite	1,2759	6,0	(4 3 2)	74,276	-0,165



Şekil 4.1. XRD Analizi Sonuç Grafiği

XRD analizi sonuçları Doç. Dr. Suphi URAL tarafından Rietveld yöntemi kullanılarak SIROQUANT yazılımı ile Çizelge 4.3 elde edilmiştir.

Çizelge 4.3. Afşin – Elbistan Termik Santrali Uçucu Külü İçerisinde Bulunan Malzemelerin Ağırlıkça Yüzdesi

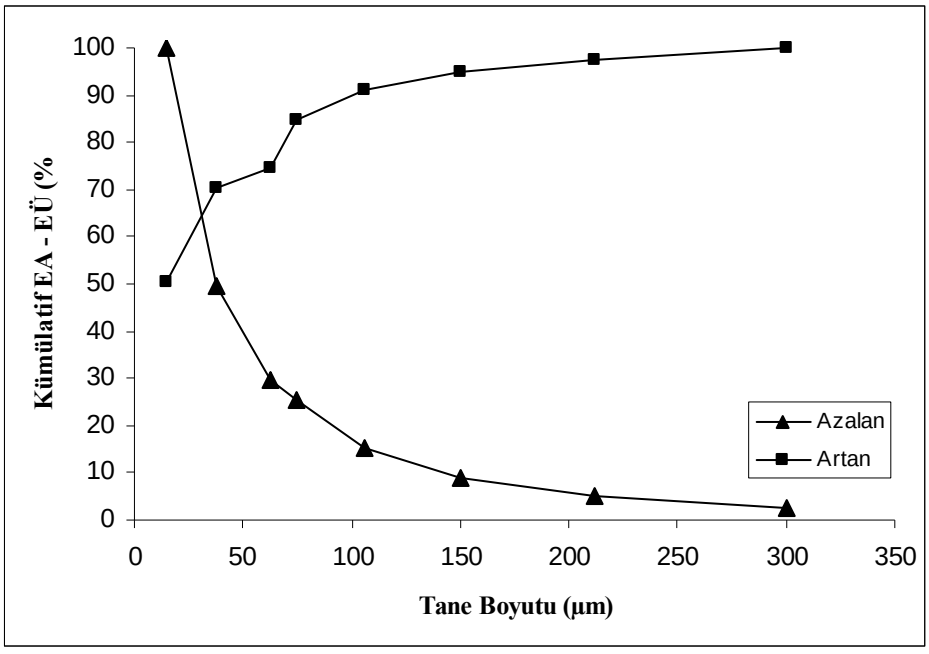
		Standart Sapma	**3,99**
#	**Mineral**	**Ağırlık (%)**	**Hata Payı (%)**
80	Anhidrit ($CaSO_4$)	25,2	0,35
11	Kalsit ($CaCO_3$)	42,9	0,47
45	Lepidokrosit (FeO(OH))	0,7	0,14
42	Götit (FeOOH)	8,4	0,40
150	Sönmemiş Kireç (CaO)	0,6	0,03
129	Magnezit ($MgCO_3$)	8,2	0,60
124	Portlandit ($Ca(OH)_2$)	10,1	0,28
1	Kuvars (SiO_2)	2,5	0,31
142	Wuestit (FeO)	1,4	0,18

4.3. Elek Analizi

Uçucu külün tane dağılımının bulunabilmesi için 300 gram numune 0,3, 0,212, 0,150, 0,106, 0,075, 0,063, 0,038 mm'lik Retsch marka eleklerle elenmiştir. Sonuçta; deneylerde kullanılacak numunenin oldukça ince tane boyutuna sahip olduğu ve ayrı bir öğütmeye ihtiyaç olmadığı anlaşılmıştır.

Çizelge 4.4. Afşin – Elbistan Termik Santrali Uçucu Külü Elek Analizi Sonuçları

Elek Aralığı (µm)	Ağırlık (gr)	% Ağırlık	% Kümülatif Ağırlık	
			Elek Üstü	Elek Altı
+300	7,6	2,53	2,53	100
—300 +212	8,2	2,73	5,26	97,47
—212 +150	10,8	3,60	8,86	94,74
—150 +106	19,6	6,53	15,39	91,14
—106 +75	29,6	9,86	25,25	84,61
—75 +63	12,8	4,26	29,51	74,75
—63 +38	59,8	19,93	49,44	70,49
—38	151,6	50,56	100	50,56
Toplam	300,00			



Şekil 4.2. Elek Analizi Sonuçları

Şekil 4.2'de görüldüğü üzere uçucu külün %50'si 38 μm'den küçüktür. Yeterince ince taneye sahip olduğu düşünülerek herhangi bir kırma veya öğütme işlemine gerek duyulmamıştır.

4.4. Yoğunluk

Uçucu kül numunesine ait kaba yoğunluk değeri piknometre yardımı ile tespit edilmiştir. Yapılan deney sonucunda kullanılacak olan kül numunesinin yoğunluğu 2,47 gr/cm^3 olarak hesaplanmıştır.

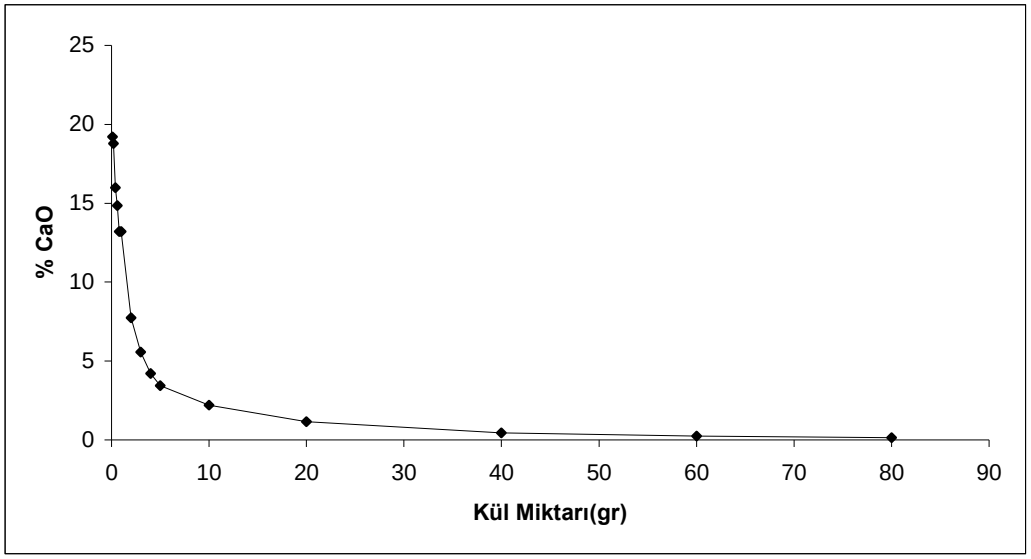
4.5. Uçucu Külün Saf Su ile Çözeltiye Alınması

Çizelge 4.5'te görüldüğü üzere saf su kullanılarak uçucu kül içerisinde bulunan %47 CaO'ten en fazla %19,2'lik kısım çözeltiye alınabilmektedir. Suya atılan 0,1 gr'lık uçucu kül miktarında bile pH yaklaşık 10 civarında olmaktadır. Bu da uçucu kül içerisindeki CaO'in çözünerek suya geçmesini engellemektedir.

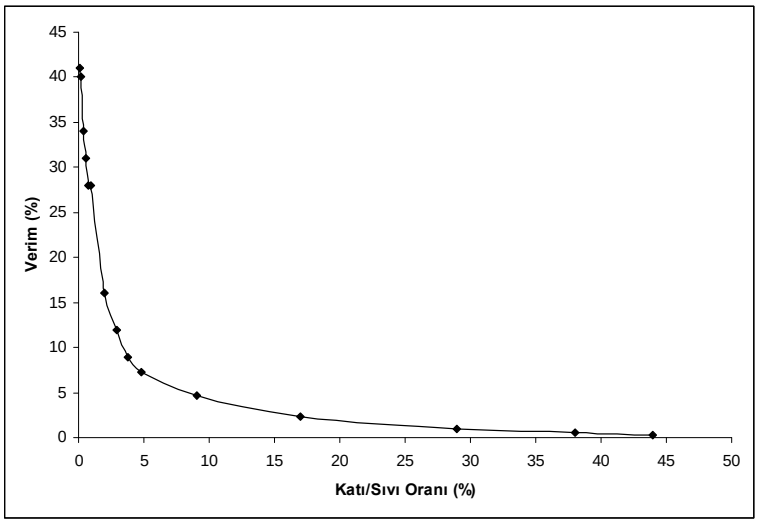
Çizelge 4.5. 100 ml Saf Suda Afşin – Elbistan Uçucu Külün Çözünme Verileri

Kül Miktarı (gr)	Çözelti Hacmi (ml)	Katı/Sıvı Oranı (%)	Harcanan EDTA (ml)	%CaO	CaO ağırlığı (gr)	CaO Çözünme Verimi (%)
80	100	44	3,35	0,151	0,1208	0,32
60	100	38	4,00	0,241	0,1446	0,51
40	100	29	4,95	0,447	0,1788	0,95
20	100	17	6,35	1,146	0,2292	2,40
10	100	9,10	7,10	2,202	0,2202	4,70
5	100	4,80	11,9	3,44	0,1751	7,30
4	100	3,80	11,7	4,22	0,1688	8,90
3	100	2,90	11,6	5,58	0,1674	12,00
2	100	1,96	10,7	7,73	0,1546	16,00
1	100	0,99	9,3	13,21	0,1321	28,00
0,8	100	0,79	7,6	13,21	0,1057	28,00
0,6	100	0,59	6,4	14,84	0,0890	31,00
0,4	100	0,39	4,6	15,99	0,0640	34,00
0,2	100	0,19	2,7	18,78	0,0376	40,00
0,1	100	0,09	1,35	19,20	0,0192	41,00

Şekil 4.3'te kül miktarı ile çözünen CaO arasındaki ilişki gösterilmiştir. Artan katı miktarının artması ile çözünme azalmaktadır. Bunun nedeninin ortamın artan pH'ının etkili olduğu söylenebilir.



Şekil 4.3. Uçucu Külün Saf Su Kullanılarak CaO'in Çözeltiye Alınması



Şekil 4.4. Uçucu Külün Katı Sıvı Oranı ile Çözünme Veriminin İlişkisi

Şekil 4.4'te de görüldüğü üzere katı sıvı oranı arttıkça CaO çözünürlüğü ve çözünme verimi düşmektedir. Çözelti içerisindeki katı ortamın pH'ını oldukça fazla yükselterek çözünmeyi azaltmaktadır. Ayrıca fazla miktardaki katı ortamda doygunluğa neden olmaktadır.

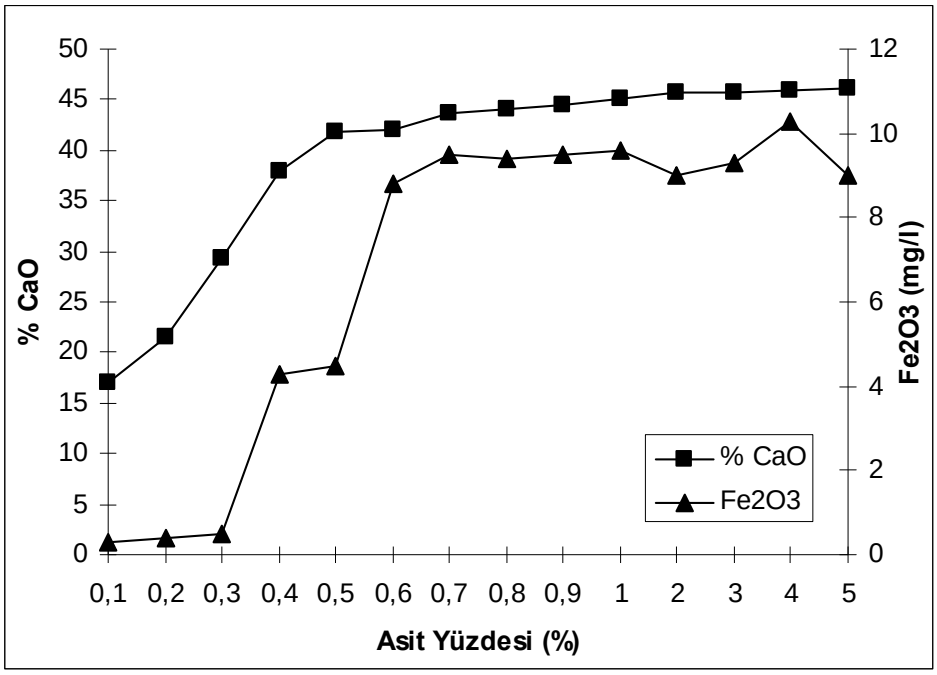
4.6. Uçucu Külün Asit (HCl) ile Çözeltiye Alınması

Çizelge 4.6. 1 gr Uçucu Külün Asitli Suda Çözünme Verileri

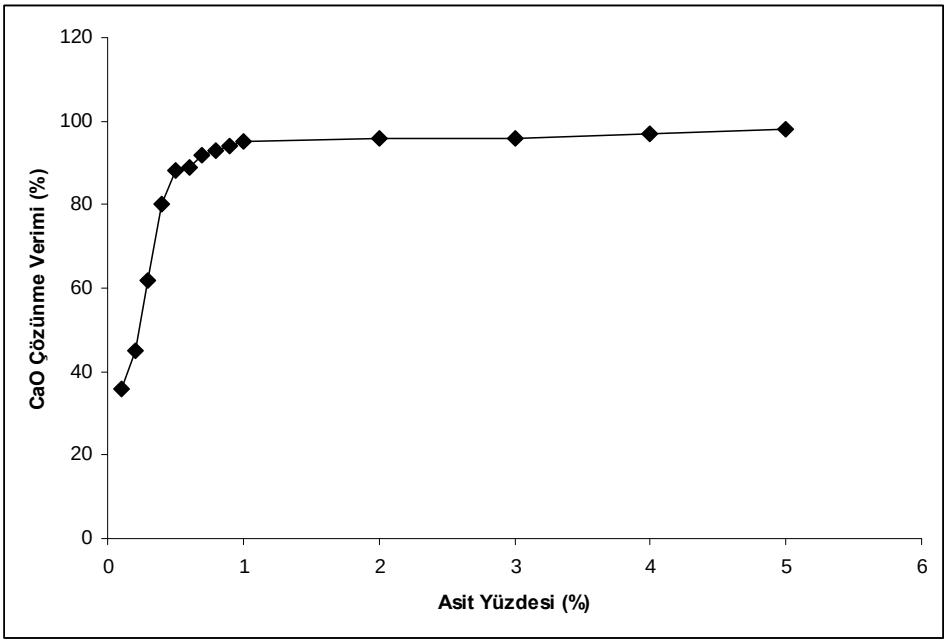
Asit Sarfiyatı (ml)	Asit Yüzdesi (%)	Kül Miktarı (gr)	Çözelti Hacmi (ml)	Harcanan EDTA (ml)	% CaO	CaO Çözünme Verimi (%)	Fe_2O_3 (mg/l)
0,27	0,1	1	100	3,10	17,04	36,00	0,3
0,54	0,2	1	100	3,90	21,43	45,00	0,4
0,81	0,3	1	100	5,35	29,40	62,00	0,5
1,08	0,4	1	100	6,90	37,92	80,00	4,3
1,35	0,5	1	100	7,60	41,77	88,00	4,5
1,62	0,6	1	100	7,65	42,04	89,00	8,8
1,89	0,7	1	100	7,50	43,69	92,00	9,5
2,16	0,8	1	100	8,00	43,97	93,00	9,4
2,43	0,9	1	100	8,10	44,52	94,00	9,5
2,70	1,0	1	100	8,20	45,06	95,00	9,6
5,40	2,0	1	100	8,30	45,61	96,00	9,0
8,10	3,0	1	100	8,30	45,61	96,00	9,3
10,80	4,0	1	100	8,35	45,89	97,00	10,3
13,50	5,0	1	100	8,40	46,16	98,00	9,0

Uçucu külün kimyasal analizleri yapıldığında içerisinde yaklaşık %47,29 CaO olduğu tespit edilmiştir. Saf su kullanılarak bu miktarın en fazla %19,20'lik kısmı çözeltiye alınabilmiştir. Geriye kalan kısmında çözeltiye alınabilmesi için saf su yerine seyreltik hidroklorik asit (HCl) kullanmaya karar verilmiştir. Elde edilen veriler Çizelge 4.6'de ve Şekil 4.5'de gözükmektedir.

Şekil 4.5'de de görüldüğü üzere asit miktarının bir miktar artması CaO çözünürlüğünü arttırmış ve yaklaşık %98 gibi bir çözünme tespit edilmiştir. Ancak %98'lik kazanımda çözeltide renk değişimi gözlenmektedir. Bu durum çözeltinin içerisine istenmeyen bir bileşiklerin geçişini göstermektedir. Deneylerde renksiz bir çözeltinin kullanılması uygun olmaktadır. Bu sebeple asit ile çözeltiye alma işlemlerinde deneylerde kullanılması düşünülen optimum asit yüzdesi %0,5 olması uygun görülmüştür. Bu değerdeki asit çözeltisinde %47'lik CaO miktarının %88'i çözeltiye alınmış ve çözeltiye 4,5 mg/l demir geçişi gözlenmiştir. Bunun üstündeki değerlerde yeteri miktarda CaO çözünmesi sağlanamamış, altındaki değerlerde ise yüksek miktarda demirin çözeltiye geçtiği gözlenmiştir.



Şekil 4.5. Uçucu Külün Asit ile Çözeltiye Alınması



Şekil 4.6. Uçucu Külde Asit Yüzdesi ile Çözünme Veriminin İlişkisi

Şekil 4.6'de kullanılan çözeltinin asit yüzdelerine göre uçucu külün çözüneme verimi verilektedir. Şekilden de görüldüğü üzere asit miktarı arttıkça CaO çözünmesi bir süre artmış daha sonra çözünme durmuştur.

4.7. Kalsiyum Karbonatın Çöktürülmesi

Bir çözeltideki Ca^{+2} iyonları ile CO_3'ın reaksiyonu sonucu $CaCO_3$' belirli bir pH ve oda sıcaklığında çökeldiği açıklanmıştır (Lewis ve Randal, 1961).

Temel reaksiyonlar;

$$Ca^{+2} + CO_3^{-} + OH^{-} \longrightarrow CaCO_3 + H_2O \quad (1)$$

$$Ca^{+2} + CO_3^{-2} \longrightarrow CaCO_3 \quad (2)$$

Olarak yazıldıktan sonra, oda sıcaklığında reaksiyonun serbest enerji değeri $\Delta G°$;

$$\log K_{CaCO_3} = - \frac{\Delta G°}{5.708} \quad (3)$$

$\Delta G°_{CaCO3}$ = $\Delta G°$(ürünler) – $\Delta G°$(reaksiyona girenler) bağıntısı 1 ve 2 numaralı reaksiyonlara uygulanarak;

$$\Delta G°_{CaCO3} = [-1128,8] – [(-552,8) + (-527,9)] \quad (4)$$

= -48,10 kj/mol bulunur. Bu da reaksiyonun endotermik olduğunu göstermektedir. Diğer taraftan $\log K_{CaCO_3} = - \frac{-48.10}{5.708}$ = 8,43 bulunur.

Movel ve Hering (1993) ise $CaCO_3$ çökelimi için gerekli olan reaksiyonları aşağıdaki gibi vermiştir:

$$CO_{2(gaz)} + H_2O \longrightarrow H_2CO_3 \quad (5)$$

$$H_2CO_3 \longrightarrow H^{+} + HCO_3^{-} \quad (6)$$

$$HCO_3 \longrightarrow H^{+} + CO_3^{-2} \quad (7)$$

Ayrıca denge halinde P_{CO_2}: 10^{-35} tir.

Yukarıdaki reaksiyonların denge faktörleri:

(1) reaksiyonu için, $K_H = H_2CO_3 / P_{CO2}$ $=10^{-1,47}$

(2) reaksiyonu için, $K_1 = H_{CO_3} \times H^{+} / H_2CO_3$ $=10^{-6,35}$

(3) reaksiyonu için, $K_2 = H^{+} \times CO_3^{-2} / HCO_3^{-}$ $=10^{-10,33}$

$CaCO_3$'ın oluşmasını sağlayabilmek için ortamda CO_3^{-2} iyonlarının oluşturulması gerekmektedir. Bu durumda reaksiyonlarda ortak iyon CO_3^{-2}'in 2 iyonudur. Her iki reaksiyon için denge sabitleri K_{CaCO_3} ve K_2 aktivite değerleri cinsinden belirtmek istenirse K_{CaCO_3} için;

$$K_{CaCO_3} = \frac{a_{CaCO_3}}{a_{Ca}^{+2} \times a_{CO_3}^{-2}}$$ bağıntısı yazılabilir.

Bu da $\log K_{CaCO_3} = \log a_{CaCO_3} - \log a_{Ca}^{+2} \times \log a_{HCO_3}^{-}$ **(I)** olarak gösterilebilir.

Diğer taraftan aynı Şekilde (Y) reaksiyonu için denge sabiti; K_2 denge sabitinin aktivite değeri içinde;

$$K_2 = \frac{a_H^{+1} \times a_{CO_3}^{-2}}{a_{HCO_3}^{-}}$$ bağıntısı yazılabilir.

$$\log K2 = \log a_H^{-1} + \log a_{CO_3}^{-2} - \log a_{HCO_3}^{-} \quad \textbf{(II)}$$

I ve II eşitliklerinde $\log a_{HCO_3}^{-}$ eşitlenerek;

$-\log a_H = \log a_{CaCO_3} - \log a_{Ca}^{+2} - \log K_{CaCO_3} - \log K_2 - \log a_{HCO_3}^{-}$ eşitliği elde edilir. Eşitliği oluşturan değerler yerine konarak;

$\log a_{CaCO_3} = 0$; $\log a_{Ca}^{+2} = -2,62$; $\log K_{CaCO_3} = 8,43$; $\log K_2 = -10,33$; $\log a_{HCO_3}^{-} = -2,99$;

$-\log a_H^{+} = pH = 7,51$ bulunur.

Çalışma konusu gereği uçucu külün $CaCO_3$ olarak çöktürülebilmesi için çözeltinin karbondioksit ile reaksiyona girmesi gerekmektedir. CO_2 gaz halinde olduğundan çözelti ile reaksiyonu için kapalı bir sistem gerekmektedir. Bu kapalı sistem sızdırmamalı, ayrıca çeşitli basınç değerlerine de dayanıklı olmalıdır. Bu amaçla Şekil 3.4'de görülen düzenek geliştirilmiştir. Düzenek kabı 370 ml hacimde, AISI normlarına göre 304 çelik malzemeden imal edilmiştir. Kap sızdırmasız bir kapağa hareketi alttan manyetik olarak sağlanan bir karıştırıcıya ve gövdenin üst tarafından CO_2 girişi için bir adaptöre sahiptir. Bilimsel amaçlı kullanılan 20 kg'lık 15 °C ve 50 bar basınçta sıkıştırılmış CO_2 içeren dikey tüp bulunmakta olup, tüp çıkışına gazın debi ve basıncını gösteren bir regülatör yerleştirilmiştir. Regülatör çıkışı yüksek basınca dayanan özel bir plastik hortumla deney kabı adaptörüne kolayca bağlanıp ayrılabilmekte olup, karbondioksit tüpü ve kap hortumla irtibatlandırılıp, kap kapağı kapatıldığında kapalı sistem oluşturulmaktadır. Bu kapalı sistemde uçucu kül çözeltisi CO_2 ile birlikte reaksiyon tabi tutularak $CaCO_3$'ın çökmesi sağlanmıştır. Ancak uçucu kül içerisinde bulunan Ca^{2+}'un tamamına yakınının $CaCO_3$ olarak çöktürülmesi için reaksiyon koşullarını oluşturan sıcaklık, süre ve basınç değerlerinin ortaya konması gerekmektedir (Akarsu, 2004).

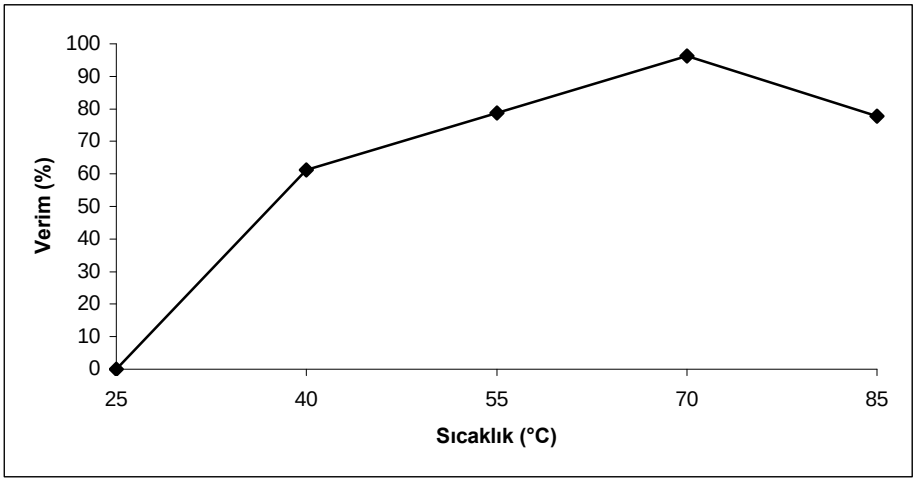
4.7.1. Sıcaklığın Etkisi

Reaksiyonun sıcaklıkla olan ilişkisini belirlemek için 4 dk süre ile 200 KPa basınç sabit tutularak 25°C, 40°C, 55°C, 70°C ve 85°C sıcaklıklarda ayrı ayrı gerçekleştirilmiştir. Her deneyde çöken katı miktarı Çizelge 4.7'de görülmektedir.

Çizelge 4.7 ve Şekil 4.7'de görüldüğü üzere süre ve basınç sabit tutularak değişik sıcaklıklarda yapılan çöktürme deneylerinde sıcaklığın önemli bir parametre olduğu görülmektedir. Sıcaklık arttıkça çökelme bir süre artmakta ve 70 °C sıcaklıktan sonra düşmektedir. En yüksek verimliliğe sahip optimum sıcaklık 70°C olarak belirlenmiştir. Oda sıcaklığı olarak kabul edilen 25°C'de herhangi bir çökelme gözlenmemiştir. Eğride sıcaklık artıkça $CaCO_3$ çökelmesi artmakta, belli bir sıcaklıkta $CaCO_3$'ın tamamına yakını çökelmekte ve bu sıcaklıktan itibaren $CaCO_3$ çökelmesi azaldığı görülmektedir.

Çizelge 4.7. $CaCO_3$ Çökelmesinin Sıcaklık ile İlişkisi

Uygulama Sıcaklığı (°C)	Çözelti Miktarı (ml)	Başlangıç pH	Son pH	Teorik çöken (gr)	Çöktürülen CaO (gr)	Çöktürme Verimi (%)
25	60	2,5	2,55	0,20	-	0
40	60	2,5	2,68	0,20	0,1223	61,15
55	60	2,5	2,74	0,20	0,1576	78,80
70	60	2,5	2,78	0,20	0,1927	96,35
85	60	2,5	2,83	0,20	0,1557	77,85



Şekil 4.7. Sıcaklığa Bağlı Olarak $CaCO_3$ Çöktürme Verimi

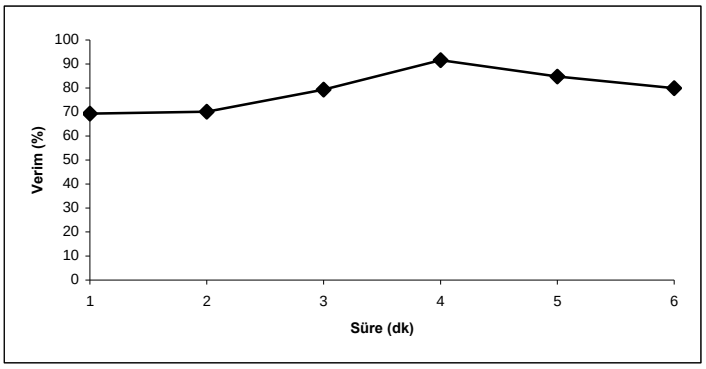
4.7.2. Reaksiyon Süresinin Etkisi

200 KPa basınç ve 70°C sıcaklık sabit tutularak, reaksiyon süreleri farklı olmak üzere 1, 2, 3, 4, 5, 6 dk süren 6 adet deney yapılmıştır. Deneyler sonucu çöktrülen katı miktarı belirlenmiş olup elde edilen veriler Çizelge 4.8'de verilmiştir.

Çizelge 4.8 ve Şekil 4.8'de görüldüğü üzere reaksiyon süresinin artması ile $CaCO_3$ çöktürme verimi belirli bir süreye kadar artmakta ve bu süreden itibaren azalmaya başlamaktadır. Böylece optimum çökelme süresi 4 dk olarak belirlenmiştir.

Çizelge 4.8. $CaCO_3$ Çökelmesinin Süre ile İlişkisi

Uygulama Süresi (dk)	Çözelti Miktarı (ml)	Başlangıç pH	Son pH	Teorik çöken (gr)	Çöktürülen CaO (gr)	Çöktürme Verimi (%)
1	60	2,5	2,5	0,20	0,1387	69,35
2	60	2,5	2,64	0,20	0,1402	70,10
3	60	2,5	2,65	0,20	0,1586	79,30
4	60	2,5	2,6	0,20	0,1833	91,65
5	60	2,5	2,75	0,20	0,1695	84,75
6	60	2,5	2,98	0,20	0,1598	79,90



Şekil 4.8. Reaksiyon Süresine Bağlı Olarak $CaCO_3$ Çöktürme Verimi

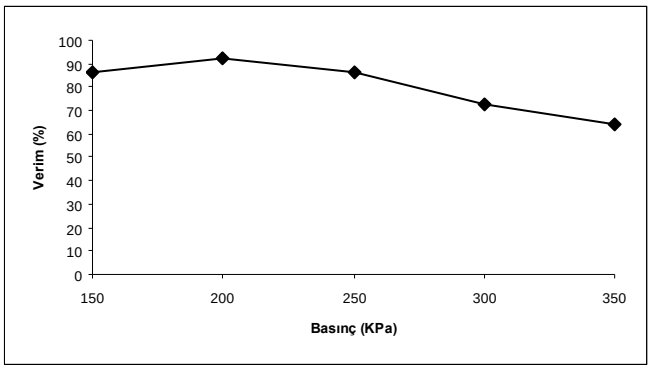
4.7.3. Basıncın Etkisi

70°C sıcaklık ve 4 dk reaksiyon sürelerinde 150, 200, 250, 300, 350 KPa basınçlarda 5 deney yapılmıştır. Deney sonucunda çöktürülen katı miktarı Çizelge 4.9'da görülmektedir.

Basınç arttıkça çöktürülen $CaCO_3$ verimi de azalmaktadır. Bu deneylerin sonucunda $CaCO_3$ çökelmesi için gereken basınç miktarı 200 KPa olarak belirlenmiştir. Artan basınç sonucu ortamda reaksiyonun ürünler yönünde kayması sonucu H_2CO_3 (karbonik asit) oluşumunun arttığı gözlenir. Bu nedenle CO_2'in Ca(OH) ile bileşik oluşturarak $CaCO_3$ çökelmesini engellediği düşünülmektedir (Şekil 4.9).

Çizelge 4.9. $CaCO_3$ Çökelmesinin Basınç ile İlişkisi

Uygulama Basıncı (KPa)	Çözelti Miktarı (ml)	Başlangıç pH	Son pH	Teorik çöken (gr)	Çöktürülen CaO (gr)	Çöktürme Verimi (%)
150	60	2,5	2,62	0,20	0,1731	86,55
200	60	2,5	2,68	0,20	0,1851	92,55
250	60	2,5	2,70	0,20	0,1723	86,15
300	60	2,5	2,73	0,20	0,1456	72,80
350	60	2,5	2,75	0,20	0,1287	64,35



Şekil 4.9. Basınç Değişimine Bağlı $CaCO_3$ Çöktürme Verimi

4.8. Karıştırma Hızının Etkisi

Kalsiyum karbonatın çökelmesinde, karıştırıcının dönme hızıda önemli bir parametredir. Şekil 3.2'de görülen çöktürme düzeneği kabına konan uçucu kül çözeltisinin CO_2 ile reaksiyonu karıştırma yapmaksızın gerçekleştirilememiştir. Belirlenen sıcaklık (70 °C), süre (4 dk) ve basınç (200 KPa)'ta 1500 dv/dk karıştırma hızında %96,35 çöktürme verimine ulaşılmıştır. Bu nedenle daha yüksek karıştırma hızlarına çıkmanın gereksiz olduğu kanısına ulaşılmıştır.

4.9. Optimum Deneysel Şartlarda Elde Edilen Çöktürülmüş $CaCO_3$'ın Analiz Sonuçları

Deneylerden elde edilen ürünler TÜBİTAK MAM'a gönderilerek kimyasal analizi ve mikronize kalsitle karşılaştırma yapmak amacı ile tane boyu analizi yaptırılmıştır.

4.9.1. Çöktürülmüş Kalsiyum Karbonatın Kimyasal Analizi

Çizelge 4.10'da görüldüğü üzere uçucu kül içerisinde yüksek miktarda CaO vardır. Bunun yanı sıra MgO, Fe_2O, SiO_2, Al_2O_3, Na_2O, K_2O, Zn, Ti, Pb ve Mn'ye rastlanmıştır.

Çizelge 4.10. Çöktürülmüş Kalsiyum Karbonatın Kimyasal Analizi

Bileşikler	Ağırlık (%)
CaO	53,80
CO_2	43,63
MgO	0,03
Fe_2O_3	0,04
SiO_2	0,04
Al_2O_3	0,03
Na_2O	0,03
K_2O	0,02
Zn	0,02
Ti	0,07
Pb	0,004
Mn	0,002

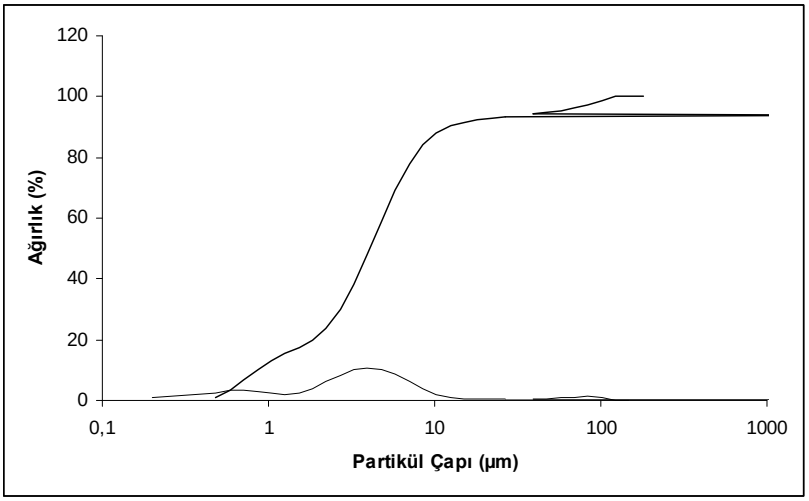
4.9.2. Tane Boyu Analizi

4.9.2.1. Çöktürülmüş Kalsiyum Karbonatın Tane Boyu Analizi

Tane boyunun belirlenmesi için numune, Nonidet katkılı destile su içinde küçük hacim ünitesiyle 5 dk. Karıştırılmış ve lazer tekniği ile çalışan Malvern Mastersize-X cihazı ile tane iriliği dağılımı ölçülmüştür. Analiz sonucu aşağıda verilmiştir. Çizelge 4.11'den de anlaşılacağı üzere ürünün tane boyu dağılımında bir homojenlik söz konusudur. Tane aralığı birbirine oldukça yakındır.

Çizelge 4.11. Çöktürülmüş Kalsiyum Karbonatın Tane Boyu Analizi

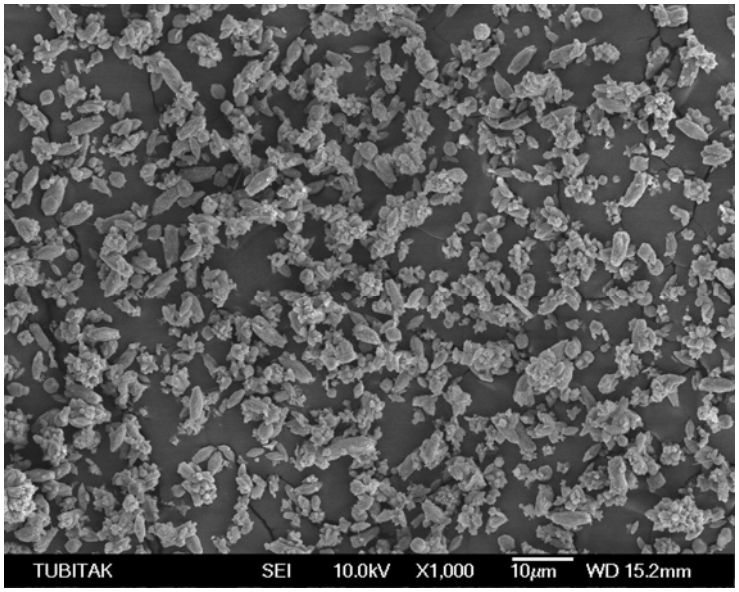
Küçük Boyut (µm)	ln (%)	Büyük Boyut (µm)	Alta Geçen (%)	Küçük Boyut (µm)	ln (%)	Büyük Boyut (µm)	Alta Geçen (%)
0,20	0,74	0,48	0,75	8,48	3,96	10,27	88,24
0,48	2,43	0,59	3,18	10,27	2,16	12,43	90,40
0,59	3,47	0,71	6,65	12,43	1,11	15,05	91,52
0,71	3,61	0,86	10,25	15,05	0,69	18,21	92,20
0,86	3,02	1,04	13,27	18,21	0,61	22,04	92,81
1,04	2,22	1,26	15,49	22,04	0,60	26,68	93,41
1,26	1,86	1,52	17,35	26,68	0,54	3229	93,95
1,52	2,41	1,84	19,76	3229	0,47	39,08	94,42
1,84	4,01	2,23	23,77	39,08	0,44	47,30	94,86
2,23	6,19	2,70	29,97	47,30	0,55	57,25	95,41
2,70	8,25	3,27	38,21	57,25	0,81	69,30	96,22
3,27	9,93	3,95	48,14	69,30	1,15	83,87	97,37
3,95	10,75	4,79	58,89	83,87	1,43	101,52	98,80
4,79	10,37	5,79	69,25	101,52	1,20	122,87	99,99
5,79	8,71	7,01	77,95	122,87	0,00	148,72	100,00
7,01	6,32	8,48	84,27	148,72	0,00	180,00	100,00



Şekil 4.10. Çöktürülmüş Kalsiyum Karbonatın Tane Boyu Dağılımı

Deneyler sonucu elde edilen ürün TÜBİTAK MAM'a gönderilerek kimyasal ve tane boyu analizleri yapılmış ve SAM (Şekil 4.12) fotoğrafları çekilmiştir. Çizelge 4.11 ve Şekil 4.10'dan görüldüğü üzere Çöktürülmüş kalsiyum karbonatın tane boyut dağılımı birbirine oldukça yakındır ve homojen bir yapı göstermektedir. Kullanım alanları göz önünde bulundurulduğunda tane boylarının birbirine yakınlığı üretilecek

ürünün daha kaliteli bir yapıya sahip olmasına neden olacaktır. Şekil 4.11'de de bu açıkça görülmektedir.



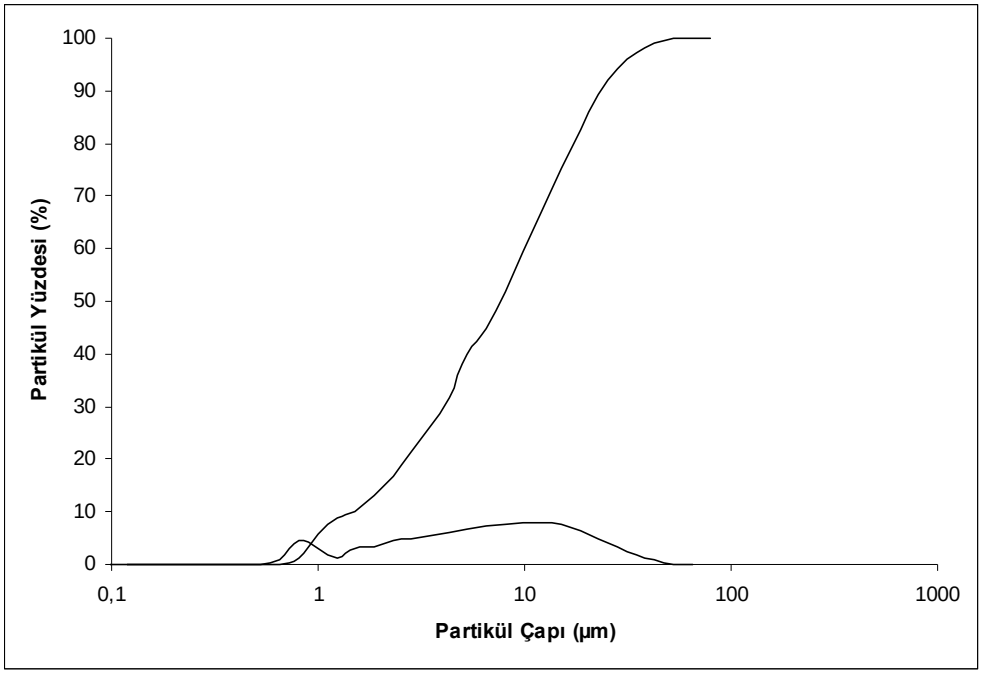
Şekil 4.11. Çöktürülmüş Kalsiyum Karbonatın SEM Fotoğrafı (x1000)

4.9.2.2. Mikronize Kalsitin Tane Boyu Analizi

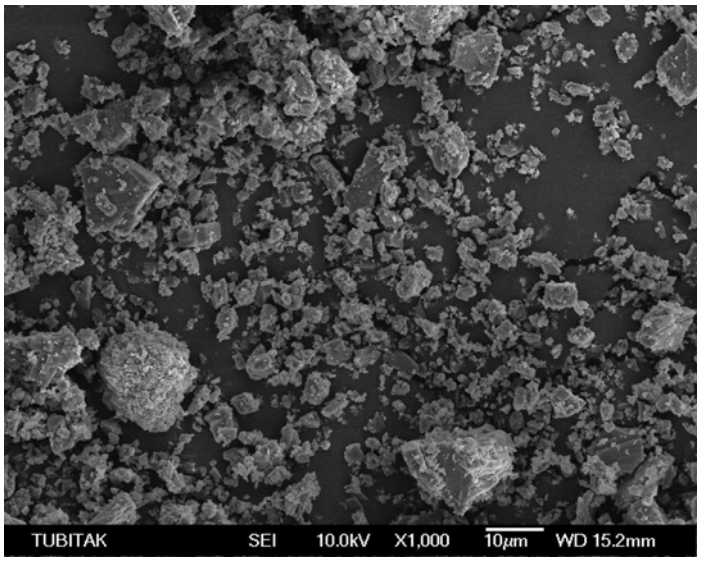
Çizelge 4.12. Mikronize Kalsitin Tane Boyu Analizi

Küçük Boyut (µm)	ln (%)	Büyük Boyut (µm)	Alta Geçen (%)	Küçük Boyut (µm)	ln (%)	Büyük Boyut (µm)	Alta Geçen (%)
0,05	0,00	0,12	0,00	2,83	4,93	3,49	26,16
0,12	0,00	0,15	0,00	3,49	5,63	4,30	31,79
0,15	0,00	0,19	0,00	4,30	6,18	5,29	39,97
0,19	0,00	0,23	0,00	5,29	6,71	6,52	44,68
0,23	0,00	0,28	0,00	6,52	7,23	8,04	51,92
0,28	0,00	0,35	0,00	8,04	7,65	9,91	59,56
0,35	0,00	0,43	0,00	9,91	7,85	12,21	67,41
0,43	0,00	0,53	0,00	12,21	7,85	15,04	75,26
0,53	0,07	0,65	0,07	15,04	7,50	18,54	82,76
0,65	1,02	0,81	1,12	18,54	6,49	22,84	89,24
0,81	4,70	1,00	5,78	22,84	4,92	28,15	94,17
1,00	3,11	1,23	8,89	28,15	3,32	34,69	97,39
1,23	1,23	1,51	10,14	34,69	1,83	42,75	99,23
1,51	3,13	1,86	13,26	42,75	0,77	52,68	100,00
1,86	3,36	2,30	16,63	52,68	0,00	64,92	100,00
2,30	4,61	2,83	21,22	64,92	0,00	80,00	100,00

Karşılaştırma amaçlı olarak mikronize kalsit örnekleride TÜBİTAK MAM'da SAM fotoğrafları çekilmek sureti ile incelenmiştir. Mikronize kalsite ait veriler Çizelge 4.12 ve Şekil 4.12'de görülmektedir. Buna göre mikronize kalsitin tane boyut dağılımı çeşitlilik göstermektedir. Çeşitli ebatlardaki tanelerin varlığı Şekil 4.13'den açıkça görülmektedir.

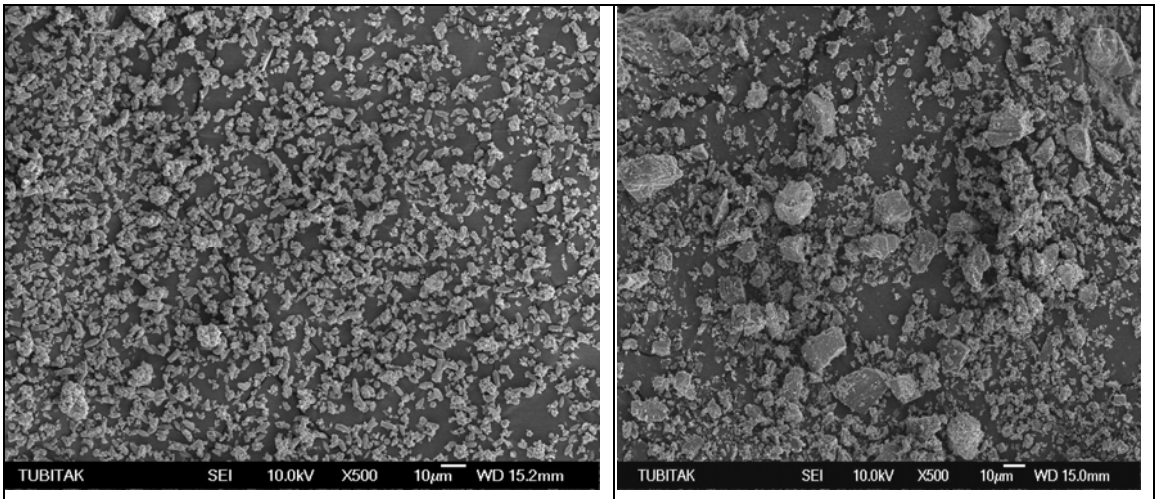


Şekil 4.12. Mikronize Kalsitin Tane Boyu Dağılımı



Şekil 4.13. Mikronize Kalsitin SEM Fotoğrafları (x1000)

Şekil 4.14'ten de görüldüğü üzere çötürülmüş kalsiyum karbonat mikronize kalstie oranla daha iyi bir tane boyutuna ve daha homojen bir görünüme sahiptir. Kullanım alanarında çöktürülmüş kalsiyum karbonatın mikronize kalsite oranla daha iyi bir sonuç vereceği düşünülmektedir.



Çöktürülmüş Kalsiyum Karbonat | Mikronize Kalsit

Şekil 4.14. Çöktürülmüş Kalsiyum Karbonat ve mikronize kalsitin SAM fotoğrafları

Tane boyu analizinde TÜBİTAK MAM'da karşılaştırma yapmak amacı ile çöktürülmüş kalsiyum karbonat ve mikronize kalsitin tane boyu analizleri yaptırılmıştır. Elde edilen ölçüm sonuçlarında her iki örneğin d(0,10), d(0,50) ve d(0,90) değerleri de belirlenmiş ve aşağıda verilmiştir.

Numune Adı	d(0,10)	d(0,50)	d(0,90)
Çöktürülmüş K. K.	0,85 µm	4,09 µm	11,87 µm
Mikronize K. K.	1,49 µm	7,92 µm	23,48 µm

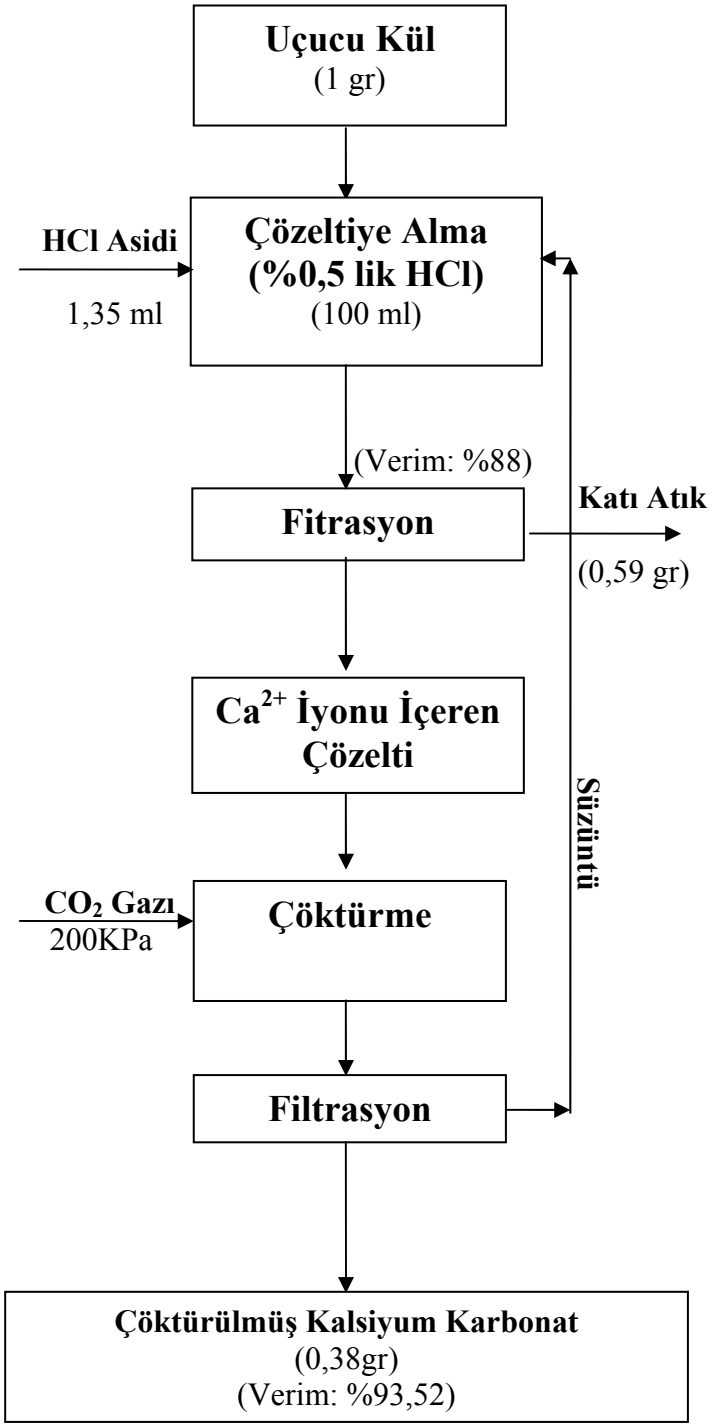
d(0,10): Numunenin %10'unun geçtiği boyut
d(0,50): Numunenin %50'sinin geçtiği boyut
d(0,90): Numunenin %90'ının geçtiği boyut

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

1. Bu çalışmada Afşin – Elbistan Termik santraline ait uçucu küllerin içerdiği CaO'in çöktürme yöntemi ile $CaCO_3$ olarak elde edilmesi deneysel olarak incelenmiştir.
2. Afşin – Elbistan Termik santralinden elde edilen uçucu külün %50'si 38μm'den küçük olduğu belirlenmiştir.
3. Şekil 5.1'de deneysel akım şeması verilen bu çalışmada optimum koşullar 70°C sıcaklık, 200KPa basınç ve 4 dk'lık reaksiyon süresi olarak bulunmuştur.
4. Bu optimum şartlar yeterli sayıda deneylerle kontrol edilmiştir. Bu değerler sonucunda çöktürülen kalsiyum karbonat % 97,43 saflıkta ve %93,52 verimle elde edilmiştir. Ayrıca % 0,03 MgO, %0,04 Fe_2O_3, %0,04 SiO_2, %0,03 Al, %0,03 Na_2O, %0,02 K_2O, %0,02 Zn, %0,07 Ti ve iz elementler içermektedir.
5. Yapılan tüm deneylerde denklemler ürünler yönünde hareket etmektedir. Bu da tepkimelerin termodinamik açıdan endotermik olduğunu göstermektedir.
6. Çöktürülmüş kalsiyum karbonat Avrupa'da kullanılmaya başlamamış olsa bile Amerika'da %86'lı bir kullanım payına sahiptir. Bunun nedeni tane büyüklüğü ve kristal şekli kontrol edilebilen bir ürün olmasıdır. Maliyeti mikronize kalsite oranla daha fazla olmasına karşın kullanım standartlarının iyi olması çöktürülmüş kalsiyum karbonatın kullanım alanlarını arttırmıştır. Ülkemizdeki en büyük termik santral olan Afşin/Elbistan termik santraline ait uçucu kül diğer termik santrallerden farklı olarak sıra dışı bir şekilde oldukça fazla miktarda CaO (%47,29) içermektedir. Neredeyse yarı yarıya CaO içeren bu uçucu küller bu şekilde değerlendirilerek en azından stok sahasındaki miktarı azaltılabilir. Kalsiyum karbonat çökmesi gerçekleştikten sonra geriye kalan sıvı çözelti içerisinde bulunan Mg, Fe, Al gibi elementlerde değişik yöntemlerle çöktürülerek elde edilebilir. Bu şekilde çevreye zararı olabilecek durumlarda azaltılmış olur.
7. Bir işletme kurulacağı düşünüldüğünde kalsiyum karbonat çöktürmesi için gerekli olan tüm malzemeler termik santralce karşılanabilir. Uçucu külün

yanı sıra üretimde kullanılması düşünülen su termik santralde türbinlerin dönmesini sağlayan su buharından, CO2 gazı ise termik santralin bacasından atmosfere salınan gazdan elde edilebilir. Buhar şeklinde atmosfere salınan suyun ve atmosfer üzerinde etkisi olan CO_2 gazının da bu şekilde kullanılabilirliği düşünüldüğünde termik santralin çevreye vermiş olduğu zararlarda en aza indirgenmiş olabilir.

8. Yapılan deneysel çalışmaların ana fikri olan deneysel akım şeması Şekil 5.1'de görülmektedir. Buna göre 1 gr uçucu kül kullanıldığında ürün olarak %93,52 verimle 0,38 gr katı CaO oluşmaktadır.



Şekil 5.1. Kalsiyum Karbonat Çöktürme Deneysel Akım Şeması

KAYNAKLAR

AKARSU, H., 2004. İçel - Yavca Dolomitlerinden Yüksek İçerikli MgO Üretilmesinin Araştırılması. Çukurova Üniversitesi, Adana

AMERICA COAL ASSOCIACITION (ACA), www.aca.gov, 2005.

ARSLAN, M., BOYBAY, M., KAYA, M., AKAN, C., 1990. Türkiye Termik Santralleri Uçucu Küllerinin Bazı Özellikleri, Endüstriyel Kirlenme Sempozyumu, İstanbul, s. 90

ASTM C595-92A, 1994. Standart Specification for Blended Hydraulic Cements, American Society for Testing and Materials, Annual Book of ASTM Standarts, Pennsylvania, c.4

ASTM C618, 2005. Standart Specification for Coal Fly ASh and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete, www.undeerc.org

BARRY, E. S., RUSSEL, E., 1998. Utilazition of Fly Ash, Solid State & Material Science, USA

BAYAT, O., BAYAT, B., VAPUR, H., ARSLAN, V., UÇURUM, M., 2003. The Coagulation of Glass Industry Tailings with Fly Ash, Madencilik, vol. 44, No. 3, 19 – 24

BRADSHAW, A. D., CHADWICK, M. J., 1980. The Restoration of Land, University of California Pres, Berkeley, CA

BUNGER, J.W., Et. Al.,1998. "Process For Purifying Impure Calcium Hydroxide and Producing High-Value Precipitated Calcium Carbonate and Other Calcium Products", U.S. Patent No:5 8 4 6 5 0 0

CARLSON, C.L. ADRIANO, D.C., 1991. Growth and Elemental Content of Two Tree Species Groving on Abondoned Coal Fly Ahs Basins, Environ Quality c.20, 581 – 587

D.P.T., 2001. Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, 2618-Öik: 629, Ankara

EGEMEN, E., YURTERİ, C., 1994. Kömür Yakıtlı Termik Santrallerinden Kaynaklanan Uçucu Küllerin Çevresel Etkileri, 6. Enerji Kongresi Bildirileri, İzmir

ELEKTRİK ETÜD İDARESİ GENEL DİREKTÖRLÜĞÜ, 1979. Türkiye Uçucu Küllerinin Özellikleri ve Kullanım Olanakları, 1 – 40

EL-MOGAZI, D., D. J. LISK, AND L. H. WEINSTEIN. 1988. A Review of Physical, Chemical, and Biological Properties of Fly Ash and Effects on Agricultural Ecosystems. the Science of the Total Environment 74:1–37.

ENERJİ BAKANLIĞI, 2005, www.enerji.gov.tr

GOLDEMBERG, J., JOHANSSON, T.B., 2004. World Energy Assessment: Overview Update. New York: United Nations Development Programme

HARRIMAN, L., 2000, "Environmental health and safety issues in the coated wire and cable industry", Massachusetts Toxics Use Reduction Institute, Univ. of Massachusetts, Lowel , Technical Report No.51

HENRY, A. F., THOMAS, L. R., JAMES, C. H., USCHI, M. G., 1998. Characterization of Fly ash from Israel with Reference to Its Possible Utilization, Fuel, 215 – 223

HESS, T. R., GÜLER, R., COCKE, D.L., 1992. Engineering and Physicochemical Properties of Texas Lignite Fly Ash, Xth Int. Coal Ash Conferance, USA.

HILL, R. D., 2000. "The White Stuff: Fillers and Containg Pigments for the Paper İndustry, Asia Pulp and Paper", 5-6 December, 1288, Grant Hyatt, New Delhi, India

HOOK, VAN. R. I., 1979. Potential Health and Enviromental Effect of Trace Elements and Radionuclides from Incresead Coal Utilization, Environ Health Perspect, c.33, 227 – 247

HYNCAR, J., 2003. Reducing Harmful Influence of Power Stations on the Natural Enviromental by the Utilization of Fly Ashes and slags, USSR.

IYER, R. S., SCOTT, J. A., 1999. Power Station Fly Ash-a Review of Value – Added Utilization Outside of the Construction Industry, Resources Consevation & Recycling, Australia

JELENA, P., Et. Al., 1993. "Precipitation of Calcium Carbonate by Carbonation of Milk of Lime", Sinopsisi, Xıii. Skup Hrvatskih Kemieara, Zagreb, P. 359

JELENA, P., 1995. "High Punty Precipitated Calcium Carbonate", Sinopsisi, XIII. Skup Hrvatskih Kemieara, Zagreb, P.A. 62

JELENA, P., Et. Al., 1995, "Precipitation of Calcium Carbonate by Carbondioxide Method", Proceedings of the 8th. Cimtec. Vol. B., Pp. 1245-1250, Faenza, Italy

KAWAGUCHI, H., Et. Al., 1992. "Crystallization of Inorganic Compounds in Polymer Solutions "Part 1: Control of Shape and Form of Calcium Carbonate", Colloid Polymer Science, 270: 1176-1181

KEFELİOĞLU, S., 1998. Türkiye Uçucu Küllerinin Özellikleri ve Kullanma İmkanları, Teknoloji, Ankara

KLUNGNESS, H. I., 1999. "Lightweight, High-Opacity Paper: Process Costs and Energy Use Reduction", A.I.Ch.E., Symposium Series, No:322, Vol. 95, Pp. 99-103

KOÇAK, Ç., KÜRKÇÜ, S. N., YILMAZ, S., 2001. Afşin – Elbistan Linyit Havzasının Değerlendirilmesi ve Linyit Kaynakları Arasındaki Yeri, Ankara

KOLUKISA, S., 1999. Uçucu Kül İçeren Alüminyum Matrisli Kompozit Üretim, Özellikleri ve Mikroyapı Karakterizasyonu, YTÜ, FBE, İstanbul

KRALJ, D., VDOVIC, N., 2000. "The İnfluence of Naturally Occuring Minerals on the Precipitation of Calcium Carbonate Polymorphs", Water Research, 34(1), Pp. 179-184

KRAMMER, G., 2002. "Formation of Calcium Carbonate Sub-Micron Particles in a High Shear Stres Three-Phase Reactor", Pand. Part. Syst. Charact. 19, Pp. 348-353

KRUGER, R. A:, 1997. Fly Ash Beneficiation in South Africa: Creating New Opportunities in the Market Place, Fuel Vol 76, no 8, 777 – 779

KURAL, O., 1991. Kömür, İstanbul

LEWIS, G. N., M. RANDALL. 1961. Thermodynamics. K. S. Pitzer, and L. Brewer, Editors. McGraw-Hill, New York. pp164–182; appendix, pp665–668.

LINDON, K. A. S., 2001. Flay Ash Standarts, Market Strategy and UK Practice, Fly Ash Conference

MATTIGOD, S. V., RAI, D., EARY, L. E., AINSWORTH, 1990. Geochemical Factors Controlling the Mobilizaion of Inorganc Contituents from Fosil Fuel Combustion Residues, J. Environment Quality, c.19, 188 – 201

MADENCİLİK ÖZEL İHTİSAS KOMİSYONU RAPORU, 2001.

ONOCAK, T., 1999. Türkiye'deki Termik Santrallere Beslenen Kömürlerin ve Yanma Sonucu Oluşan Katı Atıkların Çevresel Etkileri, Hacettepe Üniversitesi, FBE, Ankara

PAGE, A. L., STRAUGHAN, I. R., 1979. Physical and Chemical Properties of Fly Ash from Coal – Fired Power Plants with Reference to Enviromental I. Residiu Review, c.71, 83 – 120

PARK, S., Y., CHOI, W., S., "Effects of Operating Factors on the Particle Size Distribution and Particle Shape of Synthesized Precipitated $CaCO_3$: Effect of Reaction Temperature, Blowing Rate of CO_2 Gas and İnitial Slurry Concentration of $Ca(OH)_2$ on Reaction Completion Time

REISCH, M. S., 1985. "Precipitated Calcium Carbonate Finds Growing Niche in Paper Market", Chemical and Engineering News, Vol. 29, Pp. 9-11

RIETVELD, H. M., 1969. A Profile Refinement Method For Nuclear and Magnetic Structures, Journal of Applied Crystallography, Vol. 2: 65 – 71

ROHATGI, P. K., 1994. Low Cost Fly Ash Containing Aluminium Matrix Composites, Journal of M., 55 - 59

ROUX, F., 2005. "Turning Waste Into Profit", Calcitech Ltd., P.O. Box. 261, 1215, Geneva 15, Switzerland, www.calcitech.com

SEALS, R. K., 1977. Properties of Bottom Ash Slag and Fly Ash, Tech and Uti. Of Power Plant Ash

ŞENGÜL, Ü., 1999. Kangal Termik Santrali Uçucu Küllerinin Analitik ve Çevresel Olarak İncelenmesi ve Değerlendirilmesi, Cumhuriyet Üniversitesi FBE, Sivas

STORCH, O., 1979. Industrial Seperators for Gas Cleaning, Elsevier Scientific Publishing Company

SWINNEY, I., AND STEVENS, R. P., 1982. "Calcium Carbonate Crystallization Kinetic", Ind. Eng. Chem. Fundam., 21 Pp. 31-36

TAYLOR, J. C., 1991. Computer Programs For Strandardless Quantitative Analysis of MineralS Using The Full Powder Diffraction Profile, Powder Diffraction 6:2 – 9

TEIR, S., ELONEVA, S., FOGELHOLM, C. J., ZEVENHOVEN, R., 2005. Production of precipitated calcium carbonate from calcium silicates and carbon dioxide, Energy Conversion and Management, Volume 46, Issue 18-19, 1 November 2005, Pages 2954-2979

TORAMAN, Y., BAYAT, O., 1995. Afşin Elbistan Termik Santral Uçucu Külünden Liç Yöntemiyle Metal Oksitler Kazanımı, Karaelmas Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Mühendislikte 20. yıl Sempozyumu, MAD 16, 11 shf., Zonguldak

URAL, S., 2005. Comparison of Fly Ash Properties from Afsin – Elbistan Coal Basin, Journal of Hazardous Materials, B119, 85 – 92, TURKEY

VOLKAN, S., 2006. Afşin – Elbistan Termik Santrali Uçucu Küllerinden Yanmamış Karbonun Geri Kazanımı, Ç.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi

WACHI, S., Et. Al., 1991. "Effect of Gas Liquid Wass Transfer on Size Distribution During the Batch Precipitation of Calcium Carbonate", Chemical Engineering Science, Vol. 46, No.12, Pp. 3288-3293

ÖZGEÇMİŞ

1981 yılında Elazığ'da doğdu. İlköğretimine burada başladıktan sonra 1989 yılında öğrenimine İstanbul'da devam etti. Ortaokul ve liseyi İstanbul'da bitirdikten sonra 1999 yılında Çukurova Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Maden Mühendisliği Bölümüne kayıt yaptırdı ve 2003'te aynı bölümden mezun oldu. Aynı yıl içerisinde Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Maden Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans öğrenimine başladı. Aynı zamanda Akdeniz Petrolleri A.Ş.'ye bağlı açık maden işletmelerinde teknik nezaretçi olarak çalışmaya başladı. Halen bu şirkette görevine devam etmektedir.