

Doğal kireçtaşları ve dolomitlerin aktivasyonu

Ayşe ARİFOĞLU*, Ayşegül ERSOY-MERİÇBOYU

İTÜ Kimya-Metalurji Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 34469, Ayazağa, İstanbul

Özet

Fosil yakıtların yakılması sonucu oluşan kükürt oksitler, atmosferdeki en önemli kirleticilerdendir ve bu kirleticiler sadece canlı organizmaya değil, toprak, su ve diğer doğal kaynaklara da ciddi zararlar vermektedir. Bu nedenle, baca gazlarının atmosfere verilmeden önce temizlenmesi ve kükürt oksitlerin atmosferdeki derişiminin kontrol altında tutulması gerekmektedir. Kireçtaşı ve dolomit gibi doğal sorbentler kömürün yakılmasından kaynaklanan kükürt oksitlerin giderildiği proseslerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu sorbentlerin çeşitli desülfürizasyon proseslerindeki kullanım verimlilikleri düşük olduğu için sülfatasyon öncesi aktiflenmeleri gerekmektedir. Bu çalışmada Türkiye'nin değişik yörelerinden toplanmış olan 6 kireçtaşı ve 4 dolomit numunesi kalsinasyon ve hidratasyon yoluyla aktiflenmiş ve aktivasyon işleminin sorbentlerin özelliklerine olan etkisi incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Kireçtaşı, dolomit, aktivasyon.

Activation of natural limestone and dolomite samples

Abstract

The sulphur oxides resulting from the combustion of high sulphur fossil fuels are the major atmospheric pollutants and they cause serious damage not only to living organisms but also to soil, water and other natural sources. Therefore, the flue gases must be desulphurized before leaving the combustion system to control sulphur oxides emissions into the atmosphere. The sorbent materials, which used widely the most important desulphurization processes applied as in industrial scale, are the limestone and dolomite. Because the utilization efficiencies of these sorbents in various desulphurization processes is low, they must be activated before sulphation. In this study, 6 limestone and 4 dolomite samples originating from different parts of Turkey were activated by calcination and hydration. Effect of activation on the physical and chemical properties of sorbents was investigated. The physical properties, which involve bulk density (g/cm^3), total pore volume (cm^3/g), pore size distribution and surface area (m^2/g) of the original and activated sorbents were determined using a mercury porosimeter. It was found that the physical properties of sorbents were markedly affected by activation. Furthermore, the activated sorbents were analyzed using the non-isothermal thermogravimetry technique in order to determine their chemical compositions. It was observed that Ca(OH)_2 contents of activated limestone samples ranged from 50.12% to 88.27% and $\text{Ca(OH)}_2 + \text{Mg(OH)}_2$ contents of activated dolomite samples ranged from 79.44% to 88.12%.

Keywords: Limestone, dolomite, activation.

*Yazışmaların yapılacağı yazar: Ayşe ARİFOĞLU. kmayse@itu.edu.tr; Tel: (212) 285 62 91.

Bu makale, birinci yazar tarafından İTÜ Kimya-Metalurji Fakültesi'nde tamamlanmış olan "Doğal sorbentlerin baca gazı desülfürizasyon proseslerinde kullanılabilirliğinin incelenmesi" adlı doktora tezinden hazırlanmıştır. Makale metni 18.02.2003 tarihinde dergiye ulaşmış, 18.04.2003 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 30.09.2003 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

Giriş

Kömürle çalışan güç santrallerinde üretilen ve büyük oranda kükürt dioksit içeren baca gazları hava kirliliğinin en önemli kaynaklarından birisidir. Fosil yakıtların yakılması sonucu atmosfere olan zararlı kükürt dioksit yayınının kontrol edilmesi önemlidir. Kireçtaşı ve dolomit gibi doğal sorbentler kömürün yakılmasından kaynaklanan kükürt oksitlerin giderilmesi için yaygın olarak kullanılmaktadır.

Yaş ve kuru desülfürizasyon proseslerinde kullanılan kireçtaşı ve dolomit sorbentlerinin kimyasal ve fiziksel özellikleri, sistemin sülfatasyon kapasitesini önemli derecede etkilemektedir. Kuru sistem desülfürizasyon proseslerinde sorbentlerin fiziksel özellikleri, yaş sistem desülfürizasyon proseslerinde ise daha çok kimyasal özellikleri sülfatasyon kapasitesini etkileyen parametrelerdir.

Kuru sistemde gerçekleştirilen, katı sorbent'in sülfatasyonu gibi katalitik olmayan katı-gaz tepkimelerinde oluşan ürünün molar hacminin, tepkimeye giren katının molar hacminden daha büyük olması toplam gözeneklilik, yüzey alanı, tanecik boyutu, gözenek çap dağılımı gibi fiziksel özelliklerin tepkimedeki önemini artırmaktadır (Jorgensen vd., 1987; Rice ve Bond, 1990). Bu tip tepkimelerde, tepkimeye giren taneciğın yüzeyindeki gözeneklerin oluşan ürün tarafından tıkanması sonucunda dönüşüm tam olarak sağlanamamaktadır (Ortiz vd., 1993).

Kükürt dioksit, sorbent taneciklerinin dış yüzeyindeki gözeneklerden difüze olurken tepkimeye girmekte, oluşan ürün tabakası dış yüzeyi kaplamakta ve tepkimenin devam edebilmesi için kükürt dioksit'in bu tabakanın içinden difüze olması gerekmektedir. Genellikle, oluşan ürünün gözenekleri, kükürt dioksit'in tanecik merkezine ulaşmasını engellemekte ve tepkimenin yavaşlayarak %100'lük dönüşüme ulaşmadan durmasına neden olmaktadır. Bu nedenle, sorbentin toplam gözenek hacmi ve yüzey alanı gibi fiziksel özellikleri, kükürt dioksit tutma kapasitesini önemli ölçüde etkilemektedir. Özellikle sorbentin toplam yüzey alanı, düşük sıcaklıkta gerçekleştirilen sülfatasyon tepkimelerini önemli ölçüde

etkilemektedir. Sülfatasyon kapasitesini artırmak için yüksek yüzey alanına sahip aktif sorbentler kullanılmaktadır (Izquierdo vd., 1992; Jozewicz ve Rochelle, 1986; Jozewicz vd., 1988).

Yaş baca gazı desülfürizasyon proseslerinde sorbent olarak kullanılan kireçtaşı ve dolomitlerden hazırlanan çözeltilerin sülfatasyon kapasitelerinin, bu sorbentlerin kalsinasyon ve hidratasyonu sonucu elde edilen aktiflenmiş sorbentler ile hazırlanan çözeltilerinkinden daha düşük olduğu literatürde belirtilmektedir (Ahlbeck vd., 1993; Ellis, 1989; Fellmann 1977; Slack vd., 1973). Bunun nedeni, aktiflenmiş sorbentlerin çözünürlüklerinin ve buna bağlı olarak çözeltilerin alkalinitelerinin, orijinal sorbentlerinkinden daha yüksek olmasından kaynaklanmaktadır. Kalsiyum hidroksit'in 293 K'deki çözünürlük değeri % 0.165 iken, kalsiyum karbonat'ın aynı sıcaklıktaki çözünürlük değeri % 0.0014'dür (Perry ve Green, 1998).

Yapılan çalışmalarda, yaş baca gazı desülfürizasyon proseslerinde sorbent olarak kullanılan kirecin kireçtaşından daha reaktif olduğu belirtilmiştir. Bunun nedeni, sudaki çözünürlüğü daha yüksek olan kirecin kullanıldığı sistemlerde, kükürt dioksit ile sülfatasyon tepkimesinin daha hızlı olmasıdır. Buna bağlı olarak, bu sistemlerin sülfatasyon kapasitesi daha yüksek olmaktadır (Ahlbeck vd., 1993; Fellmann vd., 1977; Ma vd., 2000; Shah, 1978).

Ayrıca, yaş desülfürizasyon proseslerinde kullanılan sorbentin cinsi, sistemin pH değerini etkilediği için önemli bir değişkendir. Saf kireçtaşı kullanılarak hazırlanan taze çözeltinin pH değeri 8-9 civarında iken, sorbent olarak kireç kullanıldığında bu değer 12 civarında olmaktadır (Ahlbeck vd., 1993; Saleem, 1973). Alkalinitenin yüksek olması, kükürt dioksit'in çözeltide daha hızlı çözünmesine ve dolayısıyla tepkimenin daha hızlı gerçekleşerek sülfatasyon kapasitesinin artmasına neden olacaktır.

Bu çalışmada, Türkiye'nin değişik yörelerinden toplanmış olan 6 kireçtaşı ve 4 dolomit numunesi kalsinasyon ve hidratasyon yoluyla aktiflenmiş ve aktivasyon işlemi sonucu

numunelerin özelliklerinde meydana gelen değişimler incelenmiştir.

Materyal ve metod

DeneySEL çalışmalarında kullanılan kireçtaşı ve dolomit numunelerinin kimyasal analizleri ASTM standartlarına göre yapılmış ve sonuçlar Tablo 1’de verilmiştir. Numunelerin, gözeneklilik, yüzey alanı, ortalama gözenek yarıçapı ve yoğunluk gibi fiziksel özellikleri, civa porozimetresi ve BET yüzey alanı ölçer kullanılarak saptanmıştır.

Orijinal kireçtaşı ve dolomit numuneleri önce kalsine edilmiş, ardından hidrasyon işlemi uygulanarak aktiflenmiştir.

Kalsinasyon işlemleri, sıcaklığı, ısıtma hızı ve herhangi bir sıcaklıktaki bekleme süresi, ayarlanabilen Heraeus marka bir fırında gerçekleştirilmiştir. Kullanılan bu fırının en yüksek çalışma sıcaklığı 1373 K olup, fırının içi ± 1 K hassasiyetle kontrol edilebilmektedir.

Tane boyutu < 250 μm olan kireçtaşı ve dolomit numuneleri, porselen kapsül içine ince bir tabaka halinde yayılarak fırının ortasına yerleştirilmiş ve 1123 K’de yarım saat süreyle kalsine edilmişlerdir. Numunelerin kalsinasyonu sonucu oluşan ürün, stokimetric olarak gereken su miktarından daha fazlası ilave edilerek hidratlanmış ve 383 K’deki etüvde ağırlığı sabit kalana kadar bekletilmiştir.

Uygulanan aktivasyon işlemleri sonucu elde edilen aktiflenmiş sorbentlerin fiziksel özellikleri, civa porozimetresi ve BET yüzey alanı ölçer kullanılarak ölçülmüştür.

Aktivasyon işlemlerinin numunelerin kimyasal özelliklerine olan etkisini incelemek amacıyla da, numunelerin termogravimetric analizleri yapılmış ve gerçekleştirilen deneyler dinamik koşullar altında yürütülmüştür. Kullanılan termogravimetric analiz cihazı Shimadzu Firmasının TG 41 modelidir. Sıcaklık ölçümünün yapıldığı ısılıçift Pt-Rh alaşımıdır. Numune kabının yapıldığı malzeme alüminadır; silindirik bir şekle sahip olan numune kabının çapı 10 mm, yüksekliği ise 8 mm’dir. Cihazın en yüksek çalışma sıcaklığı 1773 K’dir.

TG deneylerinde, tane boyutu <250 μm olan 100 mg numune kullanılmıştır. Numuneler 1073 K’e kadar ısıtılmış ve termal bozunma sonucu ağırlıklarında meydana gelen azalma saptanmıştır. Seçilen çalışma koşulları şöyledir:

Lineer ısıtma hızı : 10 K/dak
Sıcaklık aralığı : Oda sıcaklığı-1073 K
Kaydedici hızı : 2.5 mm/dak
Azot gazı debisi : 40 cm^3/dak

Sonuçlar ve tartışma

Bu çalışmada kullanılan doğal kireçtaşı ve dolomit numunelerinin kimyasal bileşimlerinin

Tablo 1. Kireçtaşı ve dolomit numunelerinin kimyasal analiz sonuçları

Numune Kodu	CaO (%)	MgO (%)	SiO ₂ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Nem (%)	K.Kayı (%)
K1	53.78	0.54	0.68	0.10	0.25	0.08	44.24
K2	52.17	1.05	0.61	0.08	0.21	0.86	44.37
K3	37.45	4.65	12.64	3.54	6.70	0.48	32.71
K4	54.48	0.26	0.22	0.02	0.54	0.10	43.80
K5	54.08	0.76	0.02	0.10	1.20	0.04	43.68
K6	49.91	2.70	3.66	0.46	2.04	0.95	41.53
D1	36.02	14.66	2.67	0.60	1.40	0.19	44.56
D2	31.85	19.21	1.16	0.36	0.36	0.13	47.44
D3	31.52	19.87	0.64	0.12	0.26	0.09	47.11
D4	20.30	22.60	13.30	0.25	1.90	0.92	42.94

birbirinden farklı olduğu Tablo 1’de özetlenen sonuçlardan görülmektedir. Kireçtaşlarının CaCO_3 içeriği %66.34-97.29 aralığında değişirken, çifte karbonat olan dolomitlerin CaCO_3 ve MgCO_3 içerikleri sırasıyla %36.25-64.32 ve %30.79-47.46 aralıklarında değişmektedir. Aktivasyon işlemi sonucu sorbentlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinde meydana gelen değişimler ise aşağıda ayrıntılı olarak açıklanmıştır.

Aktivasyonun sorbentlerin fiziksel özelliklerine etkisi

Doğal kireçtaşı ve dolomit numuneleri ile bunların kalsinasyon ve hidrasyonu ile elde edilen aktiflenmiş numunelerin fiziksel özellikleri belirlenmiş ve sonuçlar Tablo 2 ve Tablo 3’te verilmiştir. Aktivasyon işlemi sonucunda numunelerin fiziksel özelliklerinde meydana gelen değişim, tablolardaki ölçüm sonuçları karşılaştırılarak aşağıdaki gibi özetlenebilir:

Orijinal kireçtaşı ve dolomit numunelerine uygulanan aktivasyon işlemleri, yığın yoğunluğunun azalmasına neden olmuştur. Orijinal kireçtaşlarının yoğunluğu $1.3737-1.8936 \text{ g/cm}^3$, dolomit numunelerinin $1.5434-1.7063 \text{ g/cm}^3$ aralığında değişirken, bu numunelerden elde edilen aktiflenmiş kireçtaşı sorbentlerinin $0.7470-1.1813 \text{ g/cm}^3$ ve dolomit numunelerinin de $0.7364-1.3865 \text{ g/cm}^3$ aralığında değişmiştir. Bunun nedeni, kalsinasyon sırasında CO_2 gazının çıkışı sonucu numunelerin ağırlıklarında azalma olmasına karşın, hacimlerinde önemli bir değişikliğin olmaması ve ardından gerçekleşen hidrasyon işlemi sonucunda oluşan

Ca(OH)_2 ve Mg(OH)_2 ’in molekül ağırlıklarının CaCO_3 ve MgCO_3 ’dan daha düşük olmasıdır. Baca gazı desülfürizasyon proseslerinde kullanılan sorbentin sahip olduğu yoğunluk değeri, toz tutma ünitelerinin kapasitesini etkileyen bir parametre olduğu için, önemlidir (Ho ve Shih, 1992; Jozewicz ve Rochelle, 1986).

Aktivasyon sırasında uygulanan kalsinasyon ve hidrasyon işlemleri, elde edilen aktiflenmiş sorbentlerin, toplam gözenek hacimlerini ve ortalama gözenek yarıçaplarını değiştirmiş ve buna paralel olarak yüzey alanları da değişmiştir.

Orijinal kireçtaşlarının toplam gözenek hacmi, ortalama gözenek yarıçapı ve yüzey alanları sırasıyla, $0.1068-0.2910 \text{ cm}^3/\text{g}$, $0.0686-0.4248 \mu\text{m}$ ve $0.6098-8.4821 \text{ m}^2/\text{g}$ aralıklarında değişirken; bu numunelerden elde edilen aktiflenmiş sorbentlerin değerleri $0.5940-0.9608 \text{ cm}^3/\text{g}$, $0.0935-0.1989 \mu\text{m}$ ve $7.4116-20.5415 \text{ m}^2/\text{g}$ aralıklarında değişmiştir.

Orijinal dolomitlerin toplam gözenek hacmi, ortalama gözenek yarıçapı ve yüzey alanları sırasıyla, $0.1085-0.2081 \text{ cm}^3/\text{g}$, $0.0212-0.2978 \mu\text{m}$ ve $1.1618-17.3677 \text{ m}^2/\text{g}$ aralıklarında değişirken; bu numunelerden elde edilen aktiflenmiş sorbentlerin değerleri $0.5852-0.8320 \text{ cm}^3/\text{g}$, $0.0384-0.0574 \mu\text{m}$ ve $20.3996-35.1755 \text{ m}^2/\text{g}$ aralıklarında değişmiştir.

Baca gazındaki SO_2 ’yi gidermek amacıyla uygulanan kuru desülfürizasyon proseslerinde,

Tablo 2. Kireçtaşı ve dolomit numunelerinin fiziksel özellikleri

Numune Kodu	Yığın Yoğunluğu (g/cm^3)	Gözenek Hacmi (cm^3/g)	Yüzey Alanı (m^2/g)	Ort. Gözenek Yarıçapı (μm)
K1	1.7558	0.1179	2.0361	0.1158
K2	1.8936	0.1082	1.7320	0.1250
K3	1.6138	0.2016	3.3813	0.1193
K4	1.7842	0.1068	0.6713	0.3182
K5	1.6385	0.1295	0.6098	0.4248
K6	1.3737	0.2910	8.4821	0.0686
D1	1.6687	0.1085	2.9391	0.0738
D2	1.5434	0.2081	1.9726	0.2110
D3	1.7063	0.1730	1.1618	0.2978
D4	1.5972	0.1842	17.3677	0.0212

Tablo 3. Aktiflenmiş kireçtaşı ve dolomit numunelerinin fiziksel özellikleri

Numune Kodu	Yığın Yoğunluğu (g/cm ³)	Gözenek Hacmi (cm ³ /g)	Yüzey Alanı (m ² /g)	Ort.Gözenek Yarıçapı (µm)
K1A	0.7470	0.8042	8.2925	0.1940
K2A	0.7572	0.7441	12.5240	0.1188
K3A	0.9197	0.5940	10.4287	0.1139
K4A	1.1813	0.7372	7.4116	0.1989
K5A	1.1615	0.6500	8.9541	0.1452
K6A	0.9054	0.9608	20.5415	0.0935
D1A	1.3679	0.5852	20.3996	0.0574
D2A	0.7459	0.8320	30.5036	0.0545
D3A	1.3865	0.6131	26.7238	0.0384
D4A	0.7364	0.8200	35.1755	0.0466

sorbentlerin fiziksel özelliklerinin SO₂ giderme etkinliğini (reaktivitesini) önemli ölçüde etkilediği bilinmektedir (Diffenbach vd., 1991; Izquierdo vd., 1992; Jorgensen vd., 1987; Jozewicz ve Rochelle, 1986; Rice ve Bond, 1990). Sorbentlerin, toplam sülfatasyon kapasitesini (reaktivitesini) belirleyen en önemli özelliklerinden biri sahip oldukları yüzey alanıdır (Diffenbach vd., 1991; Jozewicz ve Rochelle, 1986). Tablo 2 ve Tablo 3'te verilen ve yukarıda özetlenen sonuçlar, aktivasyon (kalsinasyon + hidrasyon) işlemleri sonucunda daha büyük yüzey alanına sahip; yani, reaktivitesi daha yüksek sorbentlerin elde edildiğini, açıkça ortaya koymaktadır.

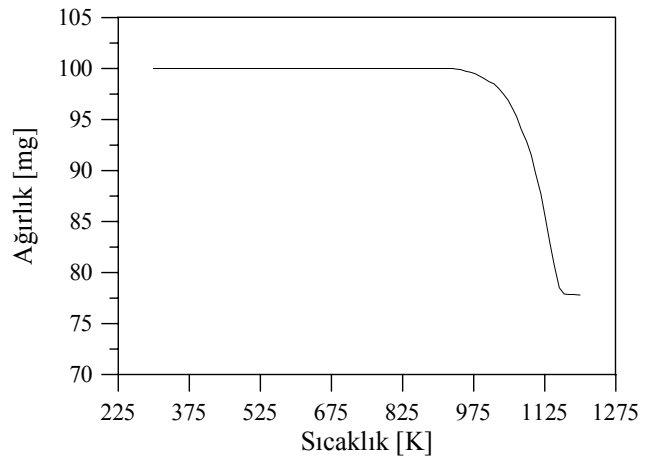
Aktivasyonun sorbentlerin kimyasal özelliklerine etkisi

Kireçtaşı ve dolomit numunelerine uygulanan aktivasyon işleminin numunelerin kimyasal özelliklerine olan etkisini incelemek amacıyla yapılan termogravimetrik analizler sonucu elde edilen TG eğrilerinden K2, D3, K2A ve D3A numunelerine ait olanlar Şekil 1-4'te verilmiştir.

Çalışmada kullanılan tüm kireçtaşı ve dolomit numunelerinin ısı bozunma TG eğrileri incelendiğinde, ısı bozunmanın başlama ve bitiş sıcaklıklarının numuneden numuneye değiştiği görülmektedir. Kireçtaşı numuneleri için ısı bozunma başlama sıcaklığının 883-963 K, bitiş sıcaklığının ise 1153-1165 K aralığında değiştiği saptanmıştır. Dolomit numunelerinin TG eğrilerinden elde edilen ısı bozunma başlama

ve bitiş sıcaklıkları ise sırasıyla, 811-928 K ve 1118-1161 K aralığında değişmiştir.

Isıl bozunma sonucu gerçekleşen toplam ağırlık kayıpları, numunelerin karbonat içeriklerine bağlı olarak değişmektedir. Ayrıca, numunelerin içerdiği karbonat bileşiklerinin cinsi ve miktarı TG eğrisinin şeklini belirlemektedir. Kireçtaşı numunelerinin MgCO₃ içerikleri genelde düşüktür (Tablo 1); bu nedenle, kireçtaşlarının TG eğrilerinde CaCO₃'ün bozunmasına karşı gelen tek bir ağırlık kaybı bölgesi vardır (Şekil 1).

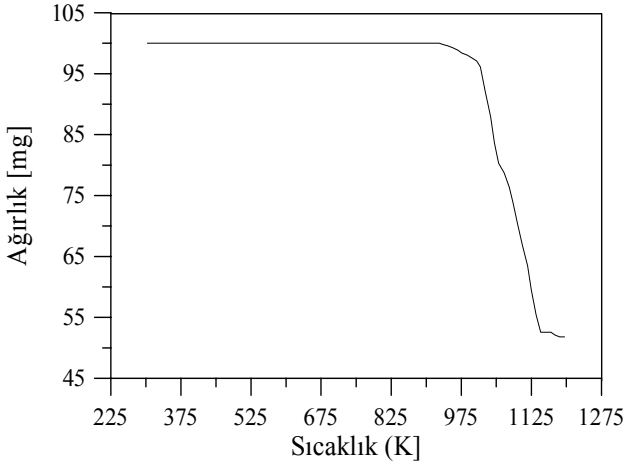


Şekil 1. K2 numunesinin ısı bozunma TG eğrisi

Dolomit numunelerinin TG eğrileri incelendiğinde, MgCO₃ ve CaCO₃'ün farklı sıcaklıklarda ayrışması nedeniyle, eğimleri farklı olan iki ayrı ağırlık kaybı bölgesi ayırd edilebilmektedir (Şekil 2).

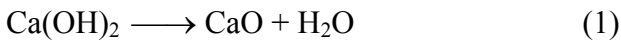
Kireçtaşı ve dolomit numunelerinin kalsinasyon ve hidrasyon sonucunda elde edilen

aktiflenmiş sorbentlerin termogravimetrik analizlerinden elde edilen TG eğrileri incelendiğinde, eğrilerin farklılıklar gösterdiği belirlenmiştir. Bu farklılıklar, ısı etkisiyle gerçekleşen ağırlık kayıplarının numunelerin $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ve CaCO_3 içeriklerine bağlı olarak değişmesinden kaynaklanmaktadır.

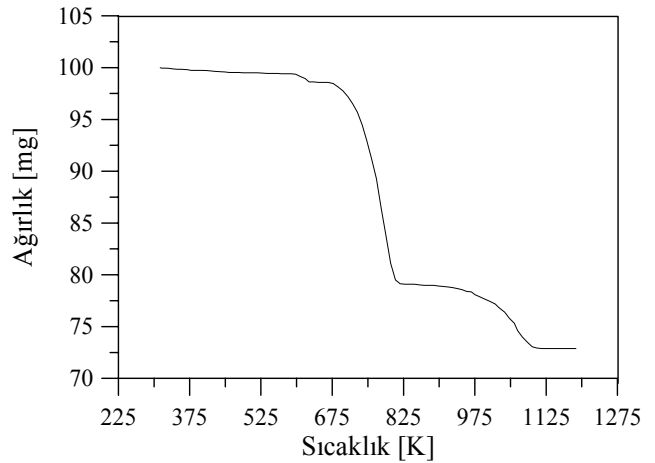
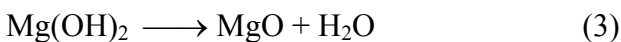


Şekil 2. D3 numunesinin ısı bozunma TG eğrisi

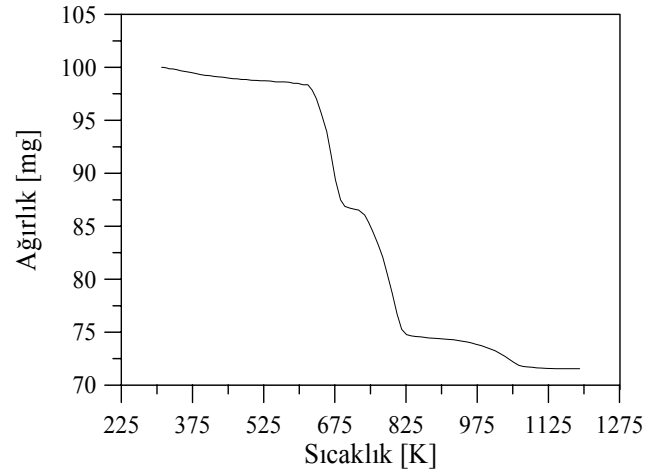
Aktiflenmiş kireçtaşı numunelerinin $\text{Mg}(\text{OH})_2$ içerikleri çok düşük olduğu için, termogravimetrik analiz sonucu oluşan ağırlık kaybı iki aşamada gerçekleşmiştir (Şekil 3). Bunlardan birincisi, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 'in ayrışmasından, diğeri ise CaCO_3 'ün ayrışmasından kaynaklanmaktadır. Saf $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 698-848 K aralığında, saf CaCO_3 ise 948-1223 K aralığında aşağıdaki tepkimelere göre ayrışmaktadır (Erdey vd., 1973; Todor, 1976):



Kalsinasyon ve hidratasyon sonucu elde edilen aktiflenmiş dolomit numunelerinin TG eğrileri incelendiğinde ise, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ve CaCO_3 'ün farklı sıcaklıklarda ayrışmaları nedeniyle, eğimleri farklı olan üç ağırlık kayıp bölgesi ayırd edilebilmektedir (Şekil 4). İlk bölge, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 'nin ısı etkisiyle ayrışmasını göstermektedir. Saf $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 'den daha düşük sıcaklıkta, 623-798K aralığında aşağıdaki tepkimeye göre ayrışmaktadır (Todor, 1976):



Şekil 3. K2A numunesinin ısı bozunma TG eğrisi



Şekil 4. D3A numunesinin ısı bozunma TG eğrisi

$\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ve CaCO_3 'ün ısı bozunması sonucu meydana gelen ağırlık kayıpları TG eğrilerinden okunarak, aktif sorbentlerin $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ve CaCO_3 içerikleri hesaplanmış ve sonuçlar Tablo 4'te verilmiştir.

Tablo 4 incelendiğinde, aktiflenmiş kireçtaşı numunelerinin, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ içeriklerinin %50.12-88.27 aralığında değiştiği, aktiflenmiş dolomit numunelerinin, $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Mg}(\text{OH})_2$ içeriğinin %79.44-88.12 aralığında değiştiği görülmektedir. Ayrıca, bütün numunelerin CaCO_3 içerdiği; yani, aktivasyon amacıyla uygulanan kalsinasyon sırasında orijinal numunelerin tamamen kalsine olmadığı görülmektedir.

Tablo 4. Aktiflenmiş kireçtaşı ve dolomit numunelerinden hesaplanan $Mg(OH)_2$, $Ca(OH)_2$ ve $CaCO_3$ içerikleri

Numune Kodu	Ca(OH) ₂ (%)	Mg(OH) ₂ (%)	CaCO ₃ (%)
K1A	80.77	-----	15.27
K2A	79.23	-----	14.24
K3A	50.12	-----	9.99
K4A	88.27	-----	9.24
K5A	85.07	-----	11.80
K6A	64.42	-----	17.64
D1A	49.63	29.81	9.20
D2A	49.46	38.42	6.96
D3A	51.81	36.31	7.94

Kaynaklar

- Ahlbeck, J., Engman, T., Fölten, S., Vihma M., (1993). A Method for Measuring the Reactivity of Absorbents for Wet Flue Gas Desulfurization, *Chemical Engineering Science*, **20**, 48, 3479-3484.
- CRC Handbook of Chemistry and Physics, (2001). 82nd Edition, *CRC Press LLC*, USA, Ed. Lide D. R., 4.48-4.49, 4-67.
- Diffenbach, R. A., Hilterman, M. J., Frommell, E. A., Booher, H. B., Hedges, S. W., (1991). Characterization of Calcium Oxide-fly Ash Sorbents for SO₂ Removal, *Thermochimica Acta*, 189, 1-24.
- Ellis, A. R., (1989). An Investigation of UK Limestone Reactivity for the Limestone-Gypsum FGD Process, Desulfurization in Coal Combustion Systems, *The Institution of Chemical Engineers Symposium Series*, 106, 251-261.
- Erdey, L., Paulik, F., Paulik, J., (1973). *Atlas of Thermoanalytical Curves*, Heyden and Son Ltd., 60.
- Fellmann, R. T., (1977). A Survey of Lime/Limestone Scrubbing for SO₂ Removal, Chapter 31, Poll. Eng. And Tech., *Air Pollution Control and Design Handbook*, Ed. Cheremisinoff P. N. Young, R. A., P.2. New York, 813-834.
- Ho, C. S., Shih, S. M., (1992). Ca(OH)₂/Fly Sorbents for SO₂ Removal, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 31, 1130-1135.
- Izquierdo, J. F., Cumill, F., Martinez, J. C., Tejero, J., Garcia, A., (1992). Fly Ash Reactivation For the Desulfurization of Coal Fired Utility Station's Flue Gas, *Separation Science and Technology*, **1**, 27, 61-72.
- Jorgensen, C., Chang, J. C. S., Brna, T. G., (1987). Evaluation of Sorbents and Additives for Dry SO₂ Removal, *Environmental Progress*, 6, 26.
- Jozewicz, W., Rochelle, G. T., (1986). Fly Ash Recycle in Dry Scrubbing, *Environmental Progress*, 4, 5, 219-224.
- Jozewicz, W., Jorgensen, C., Chang, J. C. S., Sedman, C. B., Brna, T. G., (1988). Development and Pilot Plant Evaluation of Silica-enhanced Lime Sorbents for Dry Flue Gas Desulfurization, *JAPCA*, 38, 796-805.
- Ma, K., Koneko, T., Tashimo, T., Yoshido, T., Kato, K., (2000). Use of Limestone for SO₂ Removal from Gas in the Semidry FGD Process with a Powder Particle Spouted Bed, *Chemical Engineering Science*, **20**, 55, 4643-4652.
- Ortiz, M. I., Garea, A., Irabien, A., (1993). Flue Gas Desulfurization at Low Temperatures Characterization of the Structural Changes in the Solid Sorbent, *Powder Technology*, 75, 167-172.
- Perry R. H. ve Green D. W., (1998). *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, 7th edition, Ed. Mc Graw-Hill Inter Editions, Chem. Eng. Series, 2-122, 2-17.
- Rice, R. V. W., Bond, G. A., (1990). Flue Gas Desulfurization by in-duct Dry Scrubbing Using Calcium Hydroxide, *AIChE Journal*, **3**, 36, 473-477.
- Saleem, A., (1973). Flue Gas Scrubbing with Limestone Slurry, *Control Technology, Gases and Odors*, APCA Report Series, Ed. Englund H., M., Berry, W. T., 27-31.
- Shah, I. S., (1978). SO₂ Removal Using Calcium Based Alkalies Pilot Plant Experience, *AIChE Symposium Series*, **68**, 126, 132-138.
- Slack, A. V., Falkenberry, H. L., Harrington, R. G., (1973). Sulfur Oxide Removal from Waste Gases: Lime, Limestone Scrubbing Technology, Cont. Tech.: Gases and Odors, *APCA Reprint Series*, Ed. Englund, H. N., Berry, W. T., Pittsburg, 8-15.
- Todor D. N., (1976). Thermal Analysis of Minerals, *Abacus Press*, Tunbridge Wells, Kont. Romania, 160-162.

