ÇANKIRI KARATEKİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

SENTEZ GAZININ KİMYASAL DÖNGÜLÜ YANMASININ İNCELENMESİ

Esra ÖZDEMİR YARDIMCI

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ÇANKIRI
2016

Her hakkı saklıdır.

TEZ ONAYI

Esra ÖZDEMİR YARDIMCI tarafından hazırlanan **"SENTEZ GAZININ KİMYASAL DÖNGÜLÜ YANMASININ İNCELENMESİ"** adlı tez çalışması **19/02/2016** tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Çankırı Karatekin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Nesibe DİLMAÇ

Jüri Üyeleri;

Başkan: Prof. Dr. Osman Nuri ŞARA

Üye : Prof. Dr. Özkan KÜÇÜK

Üye : Yrd. Doç. Dr. Nesibe DİLMAÇ

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Sezgin ÖZDEN

Enstitü Müdürü

.../.../2016

Kontrol edilmiştir.

Yunus Tuğberk SANALP

Bilgisayar İşletmeni

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

SENTEZ GAZININ KİMYASAL DÖNGÜLÜ YANMASININ İNCELENMESİ

Esra ÖZDEMİR YARDIMCI

Çankırı Karatekin Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Nesibe DİLMAÇ

Bu çalışmada, Kayseri-Menteş yöresine ait demir cevherinin "Kimyasal Döngülü Yanma (KDY)" prosesinde oksijen taşıyıcı olarak kullanılabilirliği, laboratuvar ölçekli bir akışkan yatak reaktörde gerçekleştirilen deneylerde incelenmiştir. Proseste, yakıt olarak minimum akışkanlaşma hızının 6 katı akış debisinde, sentez gazı bileşimine sahip CO ve H_2 karışımları kullanılmış; ayrıca, 800 ve 950 ^oC şeklinde iki farklı proses sıcaklığında çalışılmıştır. 800 ^oC proses sıcaklığında gerçekleştirilen deneylerde demir cevherinin 50 proses döngüsü (yaklaşık 8 saat) boyunca aktifliğini kararlı bir şekilde koruduğu, yakıtın yaklaşık %70 oranında dönüşümünü sağladığı ve bu esnada %70 civarında CO_2 tutulumunun gerçekleştirildiği tespit edilmiştir. 950 ^oC proses sıcaklığında gerçekleştirilen deneylerde ise cevherin kararlılığını koruduğu; ancak, sinterleşmeden dolayı aktivitesinde bir miktar düşüş olduğu gözlenmiştir. Elde edilen bulgular ışığında, Kayseri-Menteş demir cevherinin KDY prosesinde oksijen taşıyıcı olarak yüksek kullanılabilme potansiyeline sahip olduğu belirlenmiştir.

2016, 56 sayfa

ANAHTAR KELİMELER: Kimyasal Döngülü Yanma, CO_2 tutulumu, oksijen taşıyıcı, hematit

ABSTRACT

Master Thesis

INVESTIGATION OF CHEMICAL LOOPING COMBUSTION OF SYNGAS

Esra ÖZDEMİR YARDIMCI

Çankırı Karatekin University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemical Engineering

Supervisor: Assist. Prof. Dr. Nesibe DİLMAÇ

In this study, the utilization of Kayseri-Menteş iron ore as an oxygen carrier in the Chemical Looping Combustion (CLC) process was investigated through out the experiments done in a laboratory scale fluidized bed reactor. In the process, CO and H_2 gas mixtures at syngas composition were used as fuel at volumetric flowrates equal to 6 times the minimum fluidization velocity, and two different operation temperatures 800 and 950 ^oC, were applied. It was determined that at 800 ^oC, the ore sustained its activity for 50 process cycles (approx. 8 hours), while providing 70% gas yield and 70% CO_2 yield. In experiments carried out at 950 ^oC it was observed that the ore was stable, but a little decline in activity occured due to sintering. In the light of the findings of this study, it was concluded that Kayseri-Menteş iron ore has a high potential for being used as oxygen carrier in the CLC process.

2016, 56 pages

KEYWORDS: Chemical Looping Combustion, CO_2 capture, oxygen carrier, hematite

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Bu çalışma, **113M548** nolu **TÜBİTAK-MAG** projesi kapsamında hazırlanmış olup kısmi olarak **MF111115L33** nolu Çankırı Karatekin Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi ile desteklenmiştir. Çalışma kapsamındaki deneyler, Çankırı Karatekin Üniversitesi'ne ait laboratuvar bina ve imkanları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Maddi desteklerinden dolayı TÜBİTAK'a ve Çankırı Karatekin Üniversitesi Rektörlüğü'ne teşekkür ederim.

Tezimi hazırlamada bana verdikleri destekten dolayı danışman hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Nesibe DİLMAÇ'a ve başta Sayın Yrd. Doç. Dr. Ömer Faruk DİLMAÇ olmak üzere Çankırı Karatekin Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nün tüm hocalarına teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak hakları hiçbir zaman ödenemeyecek olan anneme, babama, sevgili kardeşlerime ve moralini benden esirgemeyen eşim Yusuf YARDIMCI'ya da şükranlarımı sunarım.

Esra ÖZDEMİR YARDIMCI
Çankırı, Şubat 2016

İÇİNDEKİLER

ÖZET i
ABSTRACT ii
ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR iii
İÇİNDEKİLER iv
SİMGELER DİZİNİ vi
ŞEKİLLER DİZİNİ vii
ÇİZELGELER DİZİNİ viii
1. GİRİŞ 1
1.1 Sera Etkisi ve Küresel Isınma 1
1.2 CO2 ve CO2 Salınımının Azaltılması 1
1.3 CO2 Tutma ve Depolama 4
1.3.1 CO2'in bacagazlarından tutulması (Capture) 4
1.3.2 Yüksek saflıktaki CO2'in taşınması (Transport) 6
1.3.3 CO2' in depolanması (Storage, sequestration) 6
1.4 Kimyasal Döngülü Yanma, KDY (Chemical Looping Combustion, CLC) 7
1.5 KDY Prosesinde Kullanılan Oksijen Taşıyıcılar 10
1.6 Amaç 14
2. KAYNAK ÖZETLERİ 15
3. MATERYAL VE YÖNTEM 21
3.1 Deney Düzeneği 21
3.2 Oksijen Taşıma Kapasitesi (ROC) 24
3.3 Dönüşüm veya Oksitlenme Derecesi (X) 25
3.3.1 Yakıt reaktöründe indirgenme için X hesabı 26
3.3.2 Hava reaktöründe oksitlenme için X hesabı 29
3.4 Gaz Yakıt Dönüşüm Verimi, γ (Gas Yield, Conversion Efficiency) 31
3.4.1 CO dönüşüm etkinliği, γCO 31
3.4.2 H2 dönüşüm etkinliği, γH2 31
3.5 CO2 Tutma Etkinliği, γCO2 32
4. BULGULAR VE TARTIŞMA 33
4.1 Hematit Cevherinin Karakterizasyonu 33

4.1.1 Kaba nem tayini..... 33
4.1.2 Kızdırma kaybı tayini (Loss of ignition, LOI)..... 33
4.1.3 Silisyumoksit tayini..... 33
4.1.4 Toplam demir (Fetoplam) tayini..... 33
4.1.5 Demir cevherinin termal bozunma davranışı..... 34
4.1.6 XRD analizi..... 35
4.2 KDY Prosesinde Elde Edilen Gaz Bileşimi Profilleri..... 36
4.2.1 İYD gaz bileşimi %50 CO+%50 H2 olan (R3) KDY döngüleri..... 38
4.2.2 İYD gaz bileşimi %25 CO+%25 H2+%50 N2 olan (R6) KDY döngüleri... 40
4.3 Gaz Bileşimi Profillerinin Yapısal Değişimler Işığında Yorumlanması..... 41
4.4 Oksitlenme Hızı..... 47
5.SONUÇ..... 49
KAYNAKLAR..... 51
ÖZGEÇMİŞ..... 56

SİMGELER DİZİNİ

R_{OC}	Oksijen taşıma kapasitesi [-]
m_o	Oksijen taşıyıcının tamamen oksitlenmiş olduğu durumdaki kütlesi [*kg*]
m_r	Oksijen taşıyıcının tamamen indirgenmiş olduğu durumdaki kütlesi [*kg*]
x_{MO}	Oksijen taşıyıcının aktif fazını oluşturan metal oksitin kütle kesri [-]
m_{MO}	Metal oksidin yükseltgenmiş olduğu durumdaki kütlesi [*kg*]
m_M	Metal oksidin indirgenmiş olduğu durumdaki kütlesi [*kg*]
X	Dönüşüm veya oksitlenme derecesi [-]
m	Oksijen taşıyıcının herhangi bir "t" anındaki kütlesi [*kg*]
$\dot{n}$	Molar debi [$kmol.s^{-1}$]
$\dot{n}_{in}$	Yakıt/Hava reaktörüne giren gaz yakıt/hava akımının molar akış hızı [k$mol.s^{-1}$]
$\dot{n}_{out}$	Yakıt/Hava reaktöründen çıkan baca gazı/oksijeni azalmış hava akımının molar akış hızı [k$mol.s^{-1}$]
$\dot{n}_{yakıt}$	Yakıtın anlık molar akış hızı [k$mol.s^{-1}$]
t_0	İndirgenme/oksitlenme yarı döngüsünün başladığı an [*s*]
t_i	İndirgenme/oksitlenme yarı döngüsünün bittiği an [*s*]
$(M_A)_O$	Oksijen atomunun mol kütlesi (=16 kg.kmol^{-1})
X_i	*"i"*. indirgenme/oksitlenme yarı döngüsü sonunda ulaşılan dönüşüm [-]
X_{i-1}	*"i-1"*. oksitlenme/indirgenme yarı döngüsü sonunda ulaşılan dönüşüm [-]
y	Mol kesri [-]
ω	Kütlece dönüşüm [-]
$\gamma_{yakıt}$	Yakıt dönüşümü [-]
γ_{CO2}	CO_2 tutma etkinliği [-]

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1	Sanayi devriminden itibaren atmosferik CO_2 konsantrasyonunun ve ortalama küresel sıcaklığın yıllara göre değişimi.....	2
Şekil 1.2	Küresel CO_2 emisyonlarını azaltmak için alınabilecek önlemlerin katkısı.....	3
Şekil 1.3	Mevcut ticari ölçekli CO_2 tutma ve ayrıştırma yöntemleri.....	5
Şekil 1.4	Kimyasal Döngülü Yanma (KDY) prosesi akış şeması…….	8
Şekil 3.1	Kimyasal Döngülü Yanma deney düzeneğinin şeması.....	21
Şekil 3.2	Kimyasal Döngülü Yanma prosesinde, indirgenme yarı döngüsü sırasında yakıt reaktörüne giren ve reaktörden çıkan akımlar.....	28
Şekil 3.3	Kimyasal Döngülü Yanma prosesinde, OYD sırasında hava reaktörüne giren ve reaktörden çıkan akımlar.....	30
Şekil 4.1	Ham ve kalsine demir cevherinin termal bozunmasını gösteren termogram.....	34
Şekil 4.2	Ham ve kalsine demir cevherlerine ait XRD difragtogramları.....	35
Şekil 4.3	HT800R3N50 kodlu deneye ait 1. KDY döngü profili.....	36
Şekil 4.4	HT800R3N50 kodlu numunenin 50 döngü için "t- $\%(V_i)_{\text{baca gazı}}$" grafiği.....	38
Şekil 4.5	KT800R3N50 kodlu numunenin 50 döngü için "t- $\%(V_i)_{\text{baca gazı}}$" grafiği.....	38
Şekil 4.6	HT950R3N20 kodlu numunenin 20 döngü için "t- $\%(V_i)_{\text{baca gazı}}$" grafiği.....	39
Şekil 4.7	KT950R3N20 kodlu numunenin 20 döngü için "t- $\%(V_i)_{\text{baca gazı}}$" grafiği.....	39
Şekil 4.8	HT800R6N50 kodlu numunenin 50 döngü için "t- $\%(V_i)_{\text{baca gazı}}$" grafiği.....	40
Şekil 4.9	KT800R6N50 kodlu numunenin 50 döngü için "t- $\%(V_i)_{\text{baca gazı}}$" grafiği.....	40
Şekil 4.10	KDY prosesi sonucu ham ve kalsine numunelerin gözenek büyüklüğünde meydana gelen artış.....	42
Şekil 4.11	HT950R3N20 ve KT950R3N20 kodlu numunelerde meydana gelen sinterleşme.....	44
Şekil 4.12	Fe ve oksitlerine ait denge gaz bileşimi grafiği (T=1223 K).....	46

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1 2000-2010 periyodunda faaliyete geçen gaz yakıtlı KDY prosesleri…..…….…….....16
Çizelge 3.1 KDY deneylerinde kullanılan deney programı……...……....…..23
Çizelge 3.2 Kayseri-Menteş yöresi hematit cevherinin kimyasal bileşimi ve fiziksel özellikleri……..……..….....23
Çizelge 4.1 Mevcut çalışmayla Abad *et al.* (2007 a)'a ait çalışmanın karşılaştırılması……..…….....45

1. GİRİŞ

1.1 Sera Etkisi ve Küresel Isınma

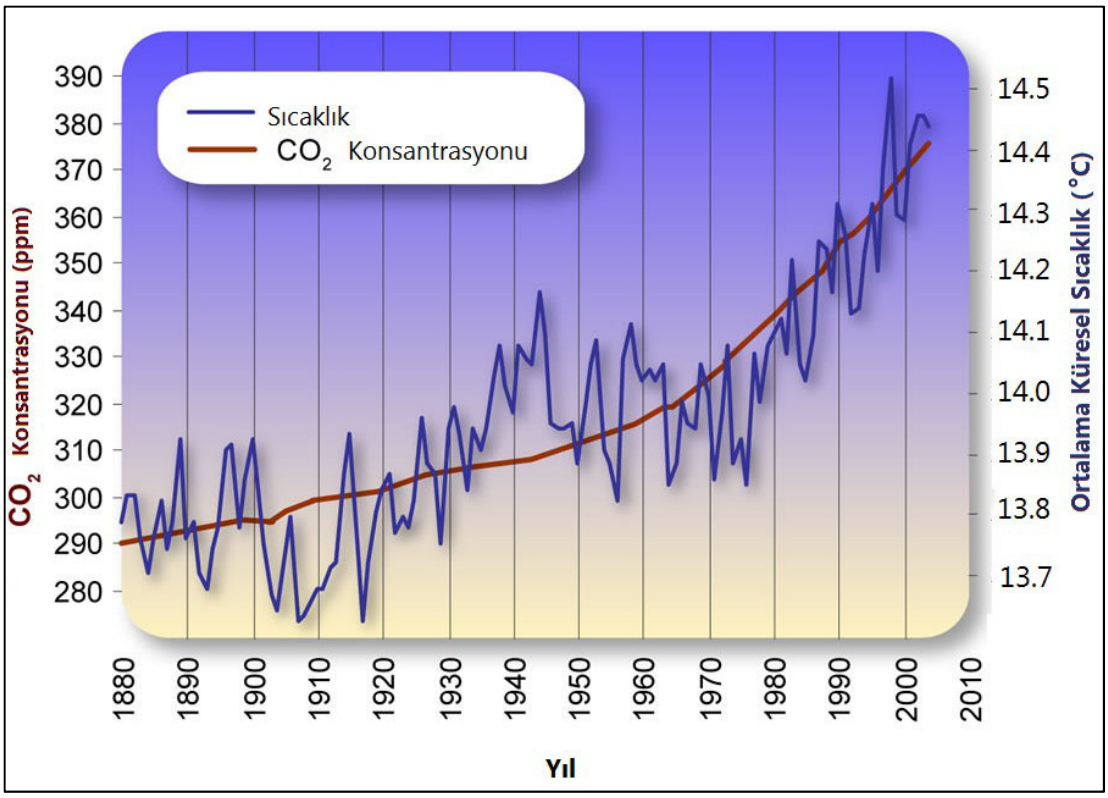
Güneş ışınları Dünya'mıza görünür ve mor ötesi spektrumda yer alan kısa dalga boylu radyasyon (ışıma) şeklinde ulaşır ve taşıdığı solar enerjinin yalnızca küçük bir kısmı yerkürenin yüzeyi tarafından emilir. Kalan kısım, kızılötesi spektrumda yer alan uzun dalga boylu radyasyon şeklinde geri yansıtılır. Yerküreyi saran atmosferde bulunan CO_2 ve H_2O gibi bazı gazlar, yerden yansıyan bu termal radyasyonun büyük bir kısmını soğurarak, yüzeyin ve atmosfer katmanlarının ısınmasını sağlar. Bu doğal ısınma süreci **"sera etkisi"**; sürecin ortaya çıkmasını sağlayan CO_2, H_2O, CH_4, N_2O, CF_4, SF_6, CCl_2F_2, O_3 gibi gazlar ise **"sera gazları"** olarak adlandırılır (Jerndal 2010). Eğer yerkürenin etrafını bir battaniye gibi saran atmosfer tabakası (Vural 2010) ve içerdiği sera gazları olmasaydı, Dünya'nın yüzey sıcaklığı yaklaşık -18 ^oC olurdu (Bouzalakos and Mercedes 2010, Jerndal 2010). Bu durumda gezegenimiz, tıpkı atmosferi olmayan diğer gezegenler gibi, canlı yaşamı için elverişsiz bir yer haline gelirdi.

Yeryüzünde yaşamın devamı için bu denli büyük öneme sahip olan sera etkisi, özellikle son 75 yıllık süre zarfında bu hayati işlevinden uzaklaşarak; atmosfer, kara ve deniz sıcaklıklarının artmasına, iklimlerin değişmesine, buzulların erimesine neden olan ve **"küresel ısınma"** olarak adlandırılan büyük bir çevresel soruna dönüşmeye başlamıştır. Bu durumun ortaya çıkmasında; **"antropojenik sera gazları"** olarak adlandırılan ve derişimleri insan etkinliklerinden etkilenen CO_2, halokarbon, CH_4, N_2O gazlarının salınımının artması önemli rol oynamıştır. (IPCC 2001).

1.2 CO_2 ve CO_2 Salınımının Azaltılması

CO_2, hem bütün antropojenik sera gazları içinde en yüksek emisyon oranına (%77) sahip tür olması, hem de atmosferde kalma zamanının çok uzun olması dolayısıyla küresel ısınmaya en yüksek oranda katkıda bulunan gazdır (Fernandez 2012). Bu katkı, atmosferik CO_2 konsantrasyonundaki artışın, küresel ısınma üzerindeki doğrudan etkisini gösteren Şekil 1.1'de açıkça görülmektedir.

Sanayi devrimi öncesinde 290 ppm olan CO_2 konsantrasyonu, 1950li yıllara gelindiğinde, yoğun endüstrileşme nedeniyle 310 ppm'e yükselmiş, Mayıs 2013 itibariyle de 400 ppm'e ulaşmıştır.



Şekil 1.1 Sanayi devriminden itibaren atmosferik CO_2 konsantrasyonunun ve ortalama küresel sıcaklığın yıllara göre değişimi (Stewart 2015)

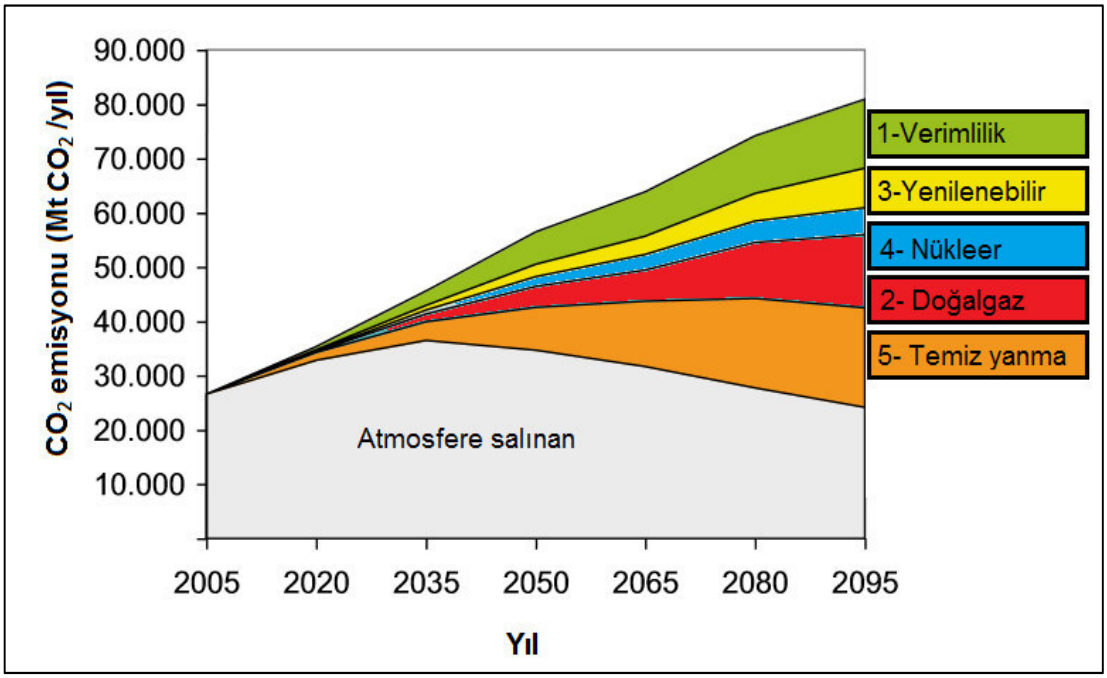
IPCC (2007)' ye göre antropojenik CO_2 emisyonlarında özellikle son 100 yılda görülen bu ciddi artışın en büyük nedeni ve aynı zamanda yıllık emisyonların kabaca 1/3' lük kısmından sorumlu olan insan faaliyeti; fosil yakıtların güç (elektrik) elde etmek amacıyla termik santrallerde yakılmasıdır (Cao and Pan 2006, Fang *et al*. 2009). Evsel (su ve mekan ısıtma, yemek pişirme) amaçlı salınımlar, ulaşım/taşımacılık kaynaklı (egzos gazları) salınımlar ve endüstriyel kaynaklı salınımlar (çimento, demir-çelik, petrokimya, şeker endüstrileri) katkı bakımından termik güç üretimini takip etmektedir. Orman alanlarının azalması ve orman yangınları da artışta etkili olmuştur.

Küresel ısınmanın insan sağlığı ve çevre üzerindeki olumsuz etkilerini sınırlandırmak için atmosferik CO_2 konsantrasyonunun 450-750 ppm bandını aşmaması gerekir (IPCC 2005). Bu zorunluluk hükümetleri, küresel CO_2 emisyonlarının azaltılması yönünde

harekete geçirmiştir. Birleşmiş Milletler İklim Değişikliği Çerçeve Sözleşmesi içinde imzalanan Kyoto Protokolü (1997), bu amaca yönelik en geniş uluslararası sözleşme olup, taraf ülkelerin sera gazı -özellikle CO_2- emisyonlarını 1990 seviyesine göre %5 oranında azaltması hükmünü içermektedir. Bu amaca ulaşmak için;

1) Enerji dönüşüm ve kullanım etkinliğinin (veriminin) arttırılması
2) Düşük karbon emisyonlu, hidrojence zengin yakıtlara (doğalgaz gibi) yönelmek
3) Yenilenebilir enerji kullanımının artırılması
4) Nükleer enerji kullanımının artırılması
5) Temiz yanma teknolojilerinin kullanımının artırılması gibi önlemler alınabilir.

Öte yandan, IEA (2007)' ya göre küresel enerji ihtiyacı 2004-2030 yılları arasında, bugünkü seviyesine göre en az %60 oranında artacaktır. Bu durumun doğal sonucu olarak, küresel CO_2 emisyonlarında da paralel şekilde artış olması kaçınılmazdır. Şekil 1.2' de 2005-2095 dönemi için tahmin edilen toplam CO_2 emisyonu ve yukarıda belirtilen önlemlerin her birinin bu salınımı azaltma yönündeki muhtemel, bireysel katkısı verilmiştir.



Şekil 1.2 Küresel CO_2 emisyonlarını azaltmak için alınabilecek önlemlerin katkısı (Beklenen toplam salınım gri renk ile, her bir önlemin salınım azaltma miktarı da şekilde belirtilen renklerle gösterilmiştir.) (IPCC 2007)

Görüldüğü gibi yukarıda belirtilen önlemler bireysel olarak, iklim değişikliğini sabitlemek için gerekli emisyon azaltmasının tümünü tek başına sağlamaktan uzaktır. Örneğin; yenilenebilir enerji kullanımı (rüzgar, güneş, jeotermal ve biyokütle gibi) her ne kadar çevresel açıdan cazip bir alternatif olarak görülse de, büyük ölçekli uygulamalar için elverişli olmaması dolayısıyla 2030'da beklenen enerji ihtiyacının yalnızca %13' lük kısmını karşılayabilecektir. Benzer şekilde, nükleer santrallerin termik santrallere yakın maliyette elektrik üretebilecek performansa erişeceği tahmin edilmekte, ancak operasyon güvenliği ve katı atık yönetimi ile ilgili sosyal ve politik ön yargılardan dolayı kullanımlarının fazla yaygınlaşamayacağı öngörülmektedir. Sonuç olarak fosil yakıtlar, yakın gelecekte de ana enerji kaynağı olarak önemini korumaya devam edecektir (Fan and Li 2010). Bu durumun doğal sonucu olarak, sürdürülebilir bir gelecek için CO_2 emisyonlarını azaltmaya en yüksek oranda katkıda bulunacak olan yöntem; fosil yakıtların yanmasıyla açığa çıkan CO_2'in baca gazlarından saflaştırılarak depolandığı temiz yanma teknolojilerinin (CO_2 Capture and Storage, CCS) kullanımını yaygınlaştırmak olacaktır (Noorman *et al*. 2010).

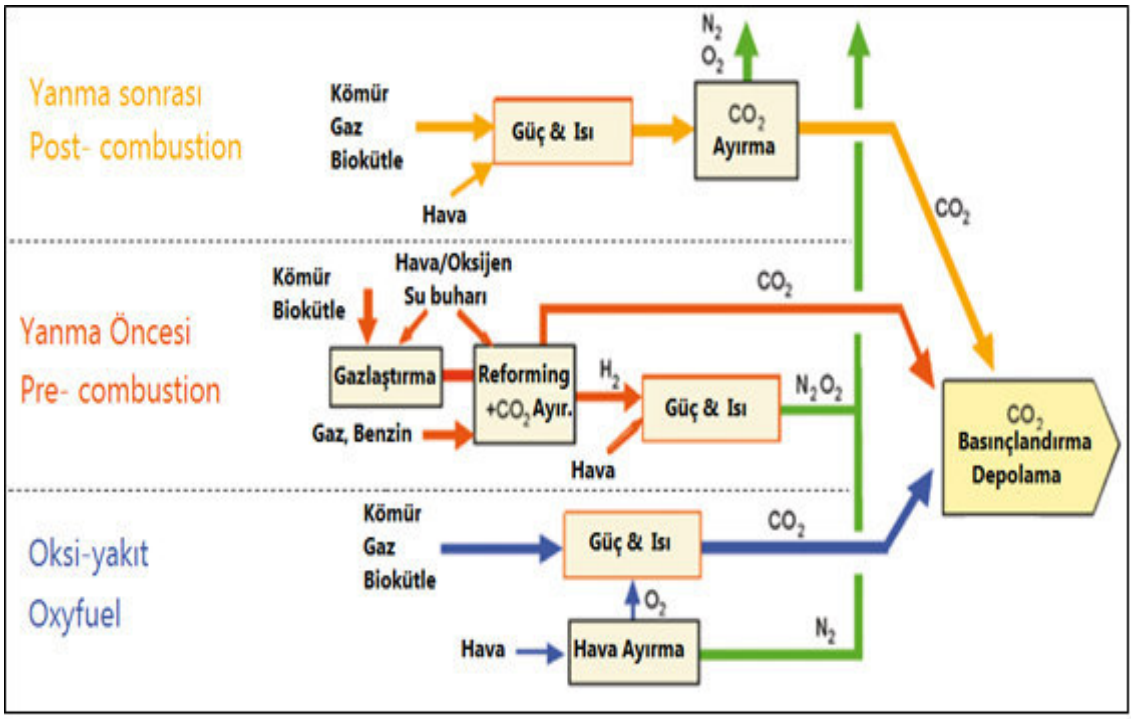
1.3 CO_2 Tutma ve Depolama

CCS (CO_2 Tutma ve Depolama) teknolojisinin amacı; endüstri faaliyetleri ve bilhassa fosil yakıtların yanması sonucu açığa çıkan CO_2' i baca gazındaki diğer bileşenlerden ayrıştırarak yüksek derişimde elde etmek ve atmosferden izole bir şekilde depolayarak sera etkisine katkıda bulunmasını engellemektir. CCS teknolojisi 3 ana adımdan oluşur.

1.3.1 CO_2' in baca gazlarından tutulması (Capture)

Geleneksel yanma proseslerinde CO_2' in baca gazındaki oranı N_2 ile seyrelmeden dolayı %3 ile %15 arasında değişmektedir. Baca gazının bu haliyle taşınma ve depolanması çok fazla enerji ve maliyet gerektiren bir işlem olduğundan, yalnızca içerdiği CO_2' in konsantre halde elde edilmesi ve depolanması gerekir. CO_2' i karışım halinde bulunduğu N_2, O_2 gibi diğer gazlardan ayırarak saflaştırmak ve %90' ın üzerinde derişime sahip bir ürün haline getirmek, gaz-gaz ayırma işlemleri gerektirdiğinden, CCS teknolojisinin ilk, en zor ve en maliyetli adımıdır. CO_2' in baca gazlarından tutulumu için membranlı ayırma, katı adsorbentlerle tutma, fotokatalitik indirgeme ve mikroorganizmalarla

biyosabitleme (biofixation) gibi yeni yöntemleri içeren AR-GE boyutunda uygulamalar bulunmakla birlikte; ticari ölçekte yaygın olarak uygulanan 3 yöntem mevcuttur (Şekil 1.3).



Şekil 1.3. Mevcut ticari ölçekli CO_2 tutma ve ayrıştırma yöntemleri (IPCC, 2007)

Yanma sonrası yöntemler (post combustion), baca gazında oranı %3-15 arasında değişen CO_2'i, monoetanolamin gibi sıvı solventler kullanarak absorbe etme esasına dayanır. Solventin desorbsiyonla geri kazanımı, yanma sırasında elde edilen enerjinin bir kısmının harcanmasını gerektiren ve bir kömür santralinin enerji etkinliğini %8-16 arasında; kombine çevrimli bir doğalgaz santralinin etkinliğini ise %5-10 arasında azaltan bir işlemdir (Ghoniem 2011).

Yanma öncesi yöntemlerde (pre-combustion), fosil yakıt öncelikle O_2 ve/veya H_2O eşliğinde bir dizi gazlaştırma ve reforming işlemlerine tabi tutularak yüksek oranda H_2 içeren bir karışıma dönüştürülür. Karbonu azaltılmış bu karışım yakılarak daha düşük CO_2 emisyonu sağlanır. Ancak yanma öncesi yakıta uygulanan gazlaştırma ve reforming işlemleri enerji tüketen işlemler olup, yanma prosesinin enerji etkinliğinde, kömür gazlaştırma kullanılması halinde %7-13; doğalgaz reforming kullanılması halinde ise %4-11 arasında azalma meydana gelir (Ghoniem 2011).

Saf oksijenle yakma (oxyfuel combustion) yöntemi ise; oluşan baca gazının sadece CO_2 içermesini sağlamak amacıyla, yakıtın saf oksijenle yakılması esasına dayanır ki, bizzat oksijenin havadan damıtılması oldukça fazla miktarda enerji gerektiren kriyojenik bir işlem olup, prosesin enerji etkinliğinde %6-12 arasında azalmaya neden olur.

1.3.2 Yüksek saflıktaki CO_2'in taşınması (Transport)

Yukarıdaki yöntemler kullanılarak baca gazından saflaştırılan CO_2'in basınçla sıvılaştırılmasını (liquefaction via compression) ve ardından boru hatları veya gemiler yardımıyla depolanacağı alana taşınmasını içeren adımdır.

1.3.3 CO_2' in depolanması (Storage, sequestration)

Süper kritik haldeki CO_2'in atmosferden uzunca bir süre izole edilmek üzere; tükenmiş kömür, petrol, doğalgaz yataklarına; iki geçirimsiz kayaç arasında bulunan gözenekli kayaçlara; tuz galerilerine; uygun yer altı mağara ve havzalarına enjekte edilerek depolanmasını veya okyanus tabanına yayılmış CO_2 gölleri haline getirilmesini içeren adımdır. Daha kısıtlı depolama seçenekleri olarak; CO_2' in karbonatlaştırılarak, endüstride hammadde olarak kullanılarak veya nanoadsorbentlere depolanarak atmosferden tecrit edildiği uygulamalar da mevcuttur.

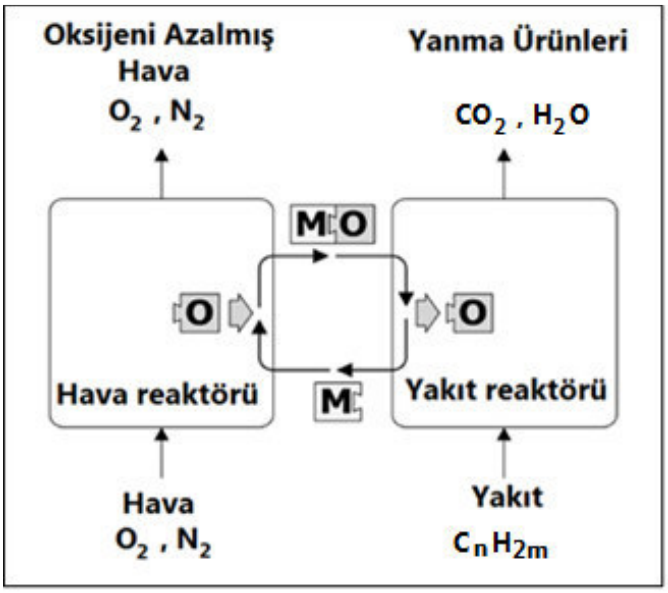
CCS teknolojisinin adımlarına (tutulum, taşıma, depolama) ait maliyetler karşılaştırıldığında, en yüksek maliyetin, CO_2'in baca gazından ayrıştırılması (capture) basamağına ait olduğu görülür. Örneğin; doğalgaz kullanılan kombine çevrimli bir güç santrali veya toz kömür kullanılan bir güç santrali için CO_2'in taşıma maliyeti 1-8 U.S.$/(ton CO_2×250 km); depolama maliyeti 0.6-8.3 U.S.$/ton CO_2 iken, seyreltik haldeki CO_2'in baca gazından tutulma ve ayrıştırılma maliyeti 30-90 U.S.$/ton CO_2 şeklindedir (Cao and Pan 2006, Bouzalakos and Mercedes 2010, Jerndal 2010). Karşılaştırma enerji açısından yapılacak olursa, bir kömür santralinde üretilen elektriğin kabaca %20' sinin, CO_2'in ayrıştırılmasına harcandığı göze çarpar. Çünkü halihazırda ticari ölçekte kullanılan CO_2 tutulum yöntemleri; solventlerin, katı adsorbentlerin, membranların, kriyojenik ayırma ve damıtmanın kullanılmasını gerektiren birçok enerji-yoğun ekipman ve işlemler içermektedir. Bu durumun doğal sonucu olarak, tercih edilen yönteme (yanma öncesi, yanma sonrası, oxyfuel yanma) ve kullanılan yakıtın cinsine

(doğalgaz, kömür vs) göre, üretilen temiz enerjinin birim maliyeti %30-90 arasında artmaktadır (Fernandez 2012). Şöyle ki, CO_2 tutulum ve saflaştırması içeren bir fosil yakıt santralinde üretilen elektriğin maliyeti 0.04-0.09 (U.S.$/kWsaat) iken, CO_2 tutulum ve saflaştırması içermeyen özdeş bir santralde üretilen elektriğin maliyeti ise 0.03-0.06 (U.S.$/kWsaat) arasındadır (IPCC 2005). Bu tablo, bilim çevrelerini CO_2'in baca gazlarından tutulması ve saflaştırılması için daha az maliyet ve enerji gerektiren, alternatif yöntem arayışlarına itmiştir.

1.4 Kimyasal Döngülü Yanma, KDY (Chemical Looping Combustion, CLC)

Kimyasal Döngülü Yanma (KDY); CO_2'i diğer baca gazı bileşenlerinden %100'e yakın saflıkta ve mevcut CCS yöntemlerine göre daha düşük maliyetle ayırma potansiyeline sahip, yeni gelişen bir temiz yanma teknolojisidir. Bu teknoloji sayesinde, yanma ürünü olan CO_2, yakma havasından gelen N_2'dan prosesin doğal işleyişi içinde kendiliğinden ayrılmakta; dolayısıyla bu işlem için ilave bir gaz ayırma prosesine ve ayrıca enerji sarf edilmesine gerek kalmamaktadır. Başka bir deyişle, mevcut temiz yanma proseslerinde CO_2' in tutulması için harcanan enerji, KDY yönteminin kullanılması halinde prosesin içinde kalmakta, böylece, birim yakıt başına daha fazla temiz enerji elde edilmektedir. Sonuç olarak, fosil yakıtların daha yüksek verimle ve daha düşük çevresel yükle enerjiye dönüşümü sağlandığından, üretilen temiz enerjinin birim maliyeti de azalmaktadır.

KDY prosesi; biri hava reaktörü, diğeri yakıt reaktörü olmak üzere iki reaktörden ve bu iki reaktör arasında sürekli olarak sirküle olan katı oksijen taşıyıcı partiküllerden meydana gelmektedir. Hava ve gaz yakıt prosese Şekil 1.4' de görüldüğü üzere iki farklı akım olarak girmekte; bunun sonucunda, yüksek oranda N_2 içeren-oksijeni azalmış hava ve CO_2 içeren yanma gazları sistemi iki farklı akım olarak terk etmektedir (Ryu *et al.* 2003). Bu özelliği KDY prosesine mevcut ve geliştirilmekte olan tüm temiz yanma teknolojileri arasında ayrıcalıklı bir konum kazandırmaktadır.



Şekil 1.4. Kimyasal Döngülü Yanma (KDY) prosesi akış şeması (Ryu *et al.* 2003)

Oksijen, yakma havasından gaz yakıta, oksijen taşıyıcı (çeşitli metal oksitler, $CaSO_4$ vs.) üzerinden aktarılır. Daha açık bir ifadeyle; yanma için doğrudan hava oksijeninin kullanıldığı ve yanma ortamında azotun da bulunduğu geleneksel yanma konseptinden farklı olarak KDY prosesinde yanma için, oksijeni sürekli ve seçilimli olarak havadan yakıt reaktörüne aktaran taşıyıcının latis oksijeni kullanılır. Böylece azotun yanma bölgesine geçmesi engellenmiş olur (unmixed combustion) ve yakıt havayla temas etmeksizin, indirekt yolla yandığından, oluşan CO_2 azotla seyrelmez, bu sayede baca gazları yalnızca CO_2 ile H_2O içerir. Yüksek konsantrasyona sahip CO_2, su buharının yoğunlaştırılmasının ardından baca gazından kolayca ayrıştırılabilir ve depolanmak üzere sıvılaştırılabilir. Böylece CO_2'in N_2'dan ayrılmasını içeren ve oldukça yüksek miktarda enerji tüketen gaz-gaz ayırma işlemlerine gerek kalmaksızın temiz yanma sağlanmış olur. Prosesin yakıt reaktöründe gerçekleşen bu bölümü "**indirgenme yarı döngüsü, İYD (reduction half cycle, RHC)**" olarak adlandırılır.

Yakıt reaktöründe latis oksijenini kaybeden oksijen taşıyıcı rejenere edilmek üzere hava reaktörüne geçer ve burada oksitlenerek hem tek bir KDY döngüsünü tamamlar, hem de sonraki döngüye katılmaya hazır hale gelir. Prosesin hava reaktöründe gerçekleşen ve bir tam döngüyü tamamlayan bu bölümü ise "**oksitlenme yarı döngüsü, OYD (oxidation half cycle, OHC)**" olarak adlandırılır. Sürekli proses, hava ve yakıt reaktörleri arasındaki bir tam döngünün ardışık pek çok tekrarı ile gerçekleşir (Ishida *et al*. 1987, Anheden and

Svedberg 1998, Mattisson *et al*. 2001, Lyngfelt *et al.* 2008, Fan and Li 2010). Oksijen taşıyıcı hava reaktöründen yalnızca oksijen değil, yakıt reaktörünün operasyon sıcaklığına erişmesini ve bu sıcaklıkta kalmasını sağlayacak olan ısıl enerjiyi de taşır (Abad *et al.* 2006).

KDY teknolojisini CCS teknolojileri arasında cazip bir alternatif haline getiren avantajlarının anlaşılabilmesi, bu yöntemde yanmanın izlediği yolun analizi ile mümkündür. Gaz yakıt C_nH_{2m} ile, oksijen taşıyıcının yükseltgenmiş/indirgenmiş formları ise (MO/M) çifti ile gösterilmek üzere; geleneksel termik güç santrallerinde tek reaktörde gerçekleşen net yanma reaksiyonu (Eş. (1.3)); yukarıda özetlenen KDY prosedüründe iki farklı reaktörde, eş zamanlı yürüyen iki reaksiyona bölünmüş olarak meydana gelir (Eş. (1.1): taşıyıcının oksijenle yüklenmesi ve Eş. (1.2): taşıyıcının oksijenini yakıta aktarması).

$$(2n+m)\,M + (n + 0{,}5m)\,O_2 \;\text{®}\; (2n+m)\,MO \qquad (1.1)$$

$$(2n+m)\,MO + C_nH_{2m} \rightarrow (2n+m)\,M + m\,H_2O + n\,CO_2 \qquad (1.2)$$

$$C_nH_{2m} + (n+0{,}5m)\,O_2 \rightarrow m\,H_2O + n\,CO_2 \qquad (1.3)$$

Hava reaktöründe gerçekleşen ve taşıyıcının oksijenle yüklenmesini içeren Eş.(1.1) reaksiyonu her zaman ekzotermik olmakla beraber, yakıt reaktöründe gerçekleşen ve taşıyıcının latis oksijeninin yakıta aktarılmasını içeren Eş.(1.2) reaksiyonu, kullanılan metal oksitin ve yakıtın cinsine bağlı olarak endotermik veya ekzotermik olabilir. Her iki reaktörde gerçekleşen reaksiyonların toplam net ısısı, aynı yakıtın özdeş şartlarda havayla doğrudan yakıldığı klasik yanma reaksiyonundaki Eş.(1.3) ile eşdeğerdedir. Çünkü her iki reaktörde gerçekleşen reaksiyonların toplamı, net yanma reaksiyonu olan Eş.(1.3)' e denktir. Oksijen taşıyıcı metal oksit, aynen bir katalizör gibi, ara reaksiyon adımlarında değişime uğramakta, ancak net reaksiyonda yer almamaktadır. Özetle KDY prosesi, net yanma reaksiyonunun entalpisinde herhangi bir artış ya da azalmaya neden olmamakta, ancak metal oksidin iki reaktör arasındaki dolaşımı ve ardışık yükseltgenme/indirgenme döngüleri sayesinde klasik yanma reaksiyonunun izlediği yol değiştirilerek N_2 ve CO_2' in prosesi iki ayrı akım halinde terk etmesi sağlanmaktadır.

Görüldüğü gibi KDY prosesi hem yanma, hem de CO_2' in baca gazlarından ayrıştırılması adımlarını tek bir proses içerisinde birleştirmekte, böylece mevcut diğer CCS teknolojilerinin ortak dezavantajı olan "CO_2 tutulum enerjisinden" tasarruf sağlamaktadır. Ayrıca KDY yakıt reaktöründeki proses sıcaklığı (maksimum 1200 ^oC) geleneksel yanma sistemlerinin proses sıcaklığına (1600 ^oC civarı) göre daha düşük olduğundan ve yanma yukarıda açıklandığı üzere bir yerine iki basamakta gerçekleştiğinden, bu yöntemin tersinirliği, enerji dönüşüm etkinliği ve ekserji verimi, mevcut diğer temiz yanma teknolojilerine göre daha yüksektir (Richter and Knoche 1983, Ishida *et al.* 1987, Ishida and Jin 1994 a, b, Anheden and Svedberg, 1998, Wolf *et al.* 2001, Ryu *et al.* 2003, Fan and Li 2010, Mayer *et al.* 2014). Ayrıca her ne kadar yöntemin çevresel açıdan beklenen en büyük faydası atmosfere salınan CO_2 emisyonlarındaki azalma yönünde olsa da; bu yöntemde yakıt ve hava karışmadığından (unmixed combustion), yanma alevsiz olarak gerçekleştiğinden (flameless combustion) ve hava reaktöründeki sıcaklık 1200 ^oC' yi aşmadığından, bir başka zararlı emisyon türü olan NO_x lerin oluşumu da engellenmektedir (Ryu *et al.* 2003, He *et al.* 2007, Hossain and Lasa 2008, Naji 2011). Tüm bu avantajları ve özellikle de atmosferden tecrit edilen CO_2' in tonu başına 6-13 €' lık tahmini maliyeti[1], KDY teknolojisini gelişmekte olan CCS yöntemleri arasında en çok umut vadeden ve en ucuz teknolojilerden biri haline getirmiştir (Adanez *et al.* 2012, Fernandez 2012).

1.5 KDY Prosesinde Kullanılan Oksijen Taşıyıcılar

Kimyasal Döngülü Yanma prosesinin mevcut temiz yanma teknolojileri ile yarışabilir ve ticari ölçekte uygulanabilir seviyeye ulaşması; en uygun fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip oksijen taşıyıcıların geliştirilmesine, uygun reaktör dizaynı ve optimum proses şartlarının belirlenmesine bağlıdır. Seçilen oksijen taşıyıcının cinsi; yakıt ve hava reaktörlerinin büyüklüğü, iki reaktör arasında sirküle olması gereken taşıyıcı kütlesi ve proses sıcaklığı gibi diğer parametreler üzerinde de belirleyici etkiye sahip olduğundan, KDY araştırmalarında üzerinde en çok durulması gereken nokta; oksijen taşıyıcı materyalin seçimi ve/veya geliştirilmesidir.

[1] Söz konusu maliyet, yanma öncesi yöntem kullanıldığında 18-37 €, oxyfuel yanma kullanıldığında ise 13-30 € arasındadır.

Oksijen taşıyıcı olarak doğal mineraller (hematit, magnetit, ilmenit vs) kullanılabileceği gibi, aktif faz olan metal oksitlerin promotör bileşenler eşliğinde alümina, silika, bentonit, yttria (ZrO_2), $MgAl_2O_4$, TiO_2 gibi destek materyalleri üzerine sentezlenmesi ile elde edilen sentetik taşıyıcılar da kullanılabilir. Destek faz, aktif fazın KDY döngüleri sırasında maruz kalabileceği parçalanma, ufalanma, sinterleşme durumlarına karşı direncini artırır. Sentetik taşıyıcıların KDY performansı üzerinde; metal oksitin ve destek malzemesinin cinsi ve kütlesel yüzdeleri, kullanılan sentezleme yöntemi ve bu yönteme ait proses şartları gibi faktörlerin etkisi bulunmaktadır. İster doğal, ister sentetik olsun, oksijen taşıyıcılarda bulunması gereken özellikler aşağıdaki gibi sıralanabilir.

Termodinamik (Yüksek dönüşüm): Aktif fazı oluşturacak olan metal/metaloksit çiftinin belirlenmesi aşamasında, muhtemel tüm çiftlere ait denge diyagramları, kullanılacak yakıtın cinsi (kömür, doğalgaz vs) göz önünde bulundurularak dikkatle incelenmeli ve yakıtın termodinamik olarak en yüksek oranda CO_2 ve H_2O' ya dönüşümünü sağlayacak çift tercih edilmelidir. Aksi takdirde, yakıttan istenen düzeyde ısıl enerji açığa çıkarmak için hava ve yakıt reaktörleri arasında sirküle olması gereken taşıyıcı kütlesi ve buna bağlı olarak kullanılması gereken reaktörlerin hacimleri çok fazla olur.

Termodinamik (Yüksek oksijen taşıma kapasitesi): Denge diyagramları, metal/metaloksit çiftinin oksijen taşıma kapasitesini de ortaya koyar. Yakıt ve hava reaktörlerinin hacmi, sirküle olacak taşıyıcı kütlesi ve bu sirkülasyonu sağlayacak ekipmanların gücü gibi parametreleri makul seviyede tutmak için, taşıyıcıya ait oksijen taşıma kapasitesi yüksek olmalıdır.

Kinetik (Yüksek dönüşüm hızı): Yakıtın CO_2 ve H_2O' ya dönüşümünün yüksek olduğu kadar, mümkün olan en yüksek hızla gerçekleşmesi de istenir. Öte yandan, proses birimleri arasında uyum sağlamak adına hava reaktöründeki reaksiyonların da yakıt reaktöründekilere paralel hızla ilerlemesi gerekir. Bir başka deyişle indirgenmiş taşıyıcının da paralel bir hızla oksitlenerek rejenere olması gerekir. Özetle oksijen taşıyıcının hava ve yakıt reaktörlerindeki dönüşümü yüksek olmalı ve söz konusu dönüşümler hızlı bir şekilde gerçekleşmelidir.

Kararlılık: KDY prosesinin sürekli uygulaması ardışık pek çok döngüden meydana geldiğinden, taşıyıcının uzun süre boyunca stabil olması ve fiziksel/kimyasal özelliklerini muhafaza etmesi beklenir.

Yüksek mekanik direnç: KDY prosesinde, akışkan-katı reaksiyonları için sağladığı yüksek dönüşüm ve üstün ısı & kütle transferi özelliklerinden dolayı çoğunlukla akışkan yatak reaktörler tercih edilir. Ayrıca bu reaktörler katı haldeki taşıyıcı iki reaktör arasında mobilize etmek için en uygun reaktör tipi olup, prototip boyutundaki KDY ünitelerinde çoğunlukla birleşik-dolaşımlı akışkan yataklar (circulating interconnected fluidized beds) kullanılmaktadır. Bu sebeple oksijen taşıyıcının akışkan yatak şartlarından ileri gelen ufalanma ve kırılmaya karşı yüksek mekanik direnç göstermesi gerekir. Ufalanan parçacıklar, akışkan yatağın tıkanmasına (defluidization) neden olabilir ve daha önemlisi siklon seperatörlerden toz şeklinde kaybedilebilir veya yakıtın katı olduğu durumlarda kül ile birlikte dışarıya taşınabilir. Taşıyıcının pahalı bir malzeme olduğu uygulamalarda bu durum maliyet açısından ciddi bir problem olabilir.

Yüksek erime noktası: Taşıyıcı yüksek erime noktasına sahip olmalıdır, aksi takdirde eriyen parçacıklar yapışarak akışkan yatağı tıkayabileceği için maksimum operasyon sıcaklığını sınırlandırmak gerekir. Böyle bir durum termodinamik açıdan avantajlı olmayabilir.

Yüksek tolerans: Oksijen taşıyıcının yakıttan gelen özellikle kükürt bazlı kontaminantlara karşı toleranslı olması ve çabuk deaktive olmaması gerekir.

Düşük toksiklik: Taşıyıcının sağlık ve çevre açısından risk taşımaması gerekir.

Uygun maliyet: Taşıyıcının maliyetinin makul düzeyde olması gerekir. Özellikle büyük çaplı KDY uygulamalarında büyük miktarlarda oksijen taşıyıcı kullanılması gerektiğinden, ekonomik olarak üretilebilmeli veya temin edilebilmelidir. Katı yakıtlı KDY prosesinde taşıyıcının kül akımı ile sürekli kaybı söz konusu olduğu için, özellikle kömür kaynaklarının KDY prosesi kullanılarak kabul edilebilir bir maliyetle enerjiye dönüştürülmesinde, taşıyıcı maliyeti kilit öneme sahiptir.

Şu ana değin, 1000' e yakın doğal ve sentetik taşıyıcı test edilmiş olmakla beraber en iyi performans gösteren metal/metaloksit çiftleri; Ni/NiO, Cu/CuO, Fe_3O_4/Fe_2O_3, Mn_3O4/MnO olarak belirlenmiştir. Herbir metal/metal oksit çiftinin kendine özgü avantajları ve dezavantajları vardır.

Örneğin Ni/NiO çifti, yüksek oksijen taşıma kapasitesine ve reaktiviteye sahiptir, erime noktası yüksek olduğundan yüksek sıcaklıkta çalışabilme imkanı sunar, ancak toksik etki gösterir, maliyeti yüksektir ve yakıtların %100 dönüşümünü sağlayamamak gibi bir termodinamik kısıtlamaya sahiptir. Ayrıca metanın yakıt reaktöründe kısmi oksidasyonla karbona dönüşümüne neden olan yan reaksiyonu (metanın termal dekompozisyonu veya metanın pirolizi) katalizler, oluşan karbon taşıyıcı ile beraber hava reaktörüne taşınır ve burada oksitlenerek CO_2'e dönüşür. Dolayısıyla KDY prosesinin CO_2 tutma etkinliğinde azalma meydana gelir. Ayrıca yakıt olarak sentez gazı kullanılması halinde, yüksek sıcaklıklarda CO ve H_2'in birleşerek CH_4'e dönüştüğü metanlaşma (methanation) reaksiyonunu katalizleyerek yanma verimini düşürür (Song *et al.* 2008).

Benzer şekilde Cu/CuO çifti de yüksek reaktivite ve oksijen taşıma kapasitesine sahip olmakla beraber, yüksek maliyeti ve toksik etkisinden dolayı dikkatle değerlendirilmesi gereken bir çifttir. Bu çiftin yakıt reaktöründe metanla indirgenmesi diğer metal/metaloksit çiftlerinin aksine ekzotermiktir. Bu sayede yakıt reaktörünü operasyon sıcaklığında tutmak için hava reaktöründen aktarılması gereken ısı ve taşıyıcıya ait kütlesel sirkülasyon hızı diğer çiftlere nazaran daha azdır. Bu durum KDY proses dizaynı açısından avantaj olarak değerlendirilse de, bakır elementinin düşük sıcaklıkta erimesinden dolayı akışkan yatağı tıkama ve maksimum çalışma sıcaklığını sınırlama gibi dezavantajları vardır.

Fe_2O_3/Fe_3O_4 çifti, Ni/NiO ve Cu/CuO çiftlerine nazaran daha düşük reaktivite göstermesine rağmen, maliyetinin fazla olmaması, toksik etki göstermemesi, yüksek mekanik dayanıma ve erime noktasına sahip olması gibi özellikleri dolayısıyla oksijen taşıyıcı sentezinde giderek daha yüksek oranda tercih edilen metal/metal oksit çifti haline gelmiştir.

1.6 Amaç

KDY prosesinin işleyişi, yakıtın havayla doğrudan karıştığı klasik yanma proseslerinden farklı olduğundan, daha farklı proses dizaynı ve ekipmanların kullanılmasını gerektirmektedir. Bu nedenle prosesin, uygun oksijen taşıyıcıların geliştirilmesi, reaktör dizaynı ve optimum proses şartlarının belirlenmesi gibi konular bakımından araştırma-geliştirmeyi bekleyen yönleri bulunmaktadır. Yöntem, katı yakıtların kullanılabileceği seviyede geliştirildiği takdirde, tüm dünyada en yaygın bulunan fosil yakıt olan kömür kaynaklarının ekonomiye kazandırılması ve özellikle de sıvı/gaz fosil yakıtlar bakımından fakir olan ülkelerin enerji bakımından dışa bağımlılığının azaltılması hususlarında da dikkate değer bir potansiyele sahiptir. Ancak katı yakıtların KDY teknolojisinde direkt kullanımı oldukça karmaşık bir konu olduğundan, araştırma aşamasına gaz yakıtların KDY analizi ile başlamak daha yerindedir. Bu nedenle KDY araştırmalarının izlemesi gereken gerçekçi bir yol haritası öncelikli olarak gaz yakıtların laboratuvar ölçekli akışkan yataklarda KDY analizini içermelidir. Bu aşamaya kadar oluşturulan altyapı ve özellikle uygun taşıyıcıların belirlenmesi sayesinde, KDY teknolojisinin daha büyük ölçekli ve sürekli akışkan yataklardan oluşan prototip ve pilot ünitelere doğru boyut büyütmesi mümkün olabilir.

Sirkülasyonlu akışkan yatak (Circulating Fluidized Bed) teknolojisi, endüstride uzun yıllardan beri kömür, biyokütle, katı atık gibi yakıtların enerjiye çevrilmesinde ve katalitik kraking işlemlerinde güvenle kullanılmakta olup, bahsi geçen bu sahalarda edinilen tecrübe sayesinde, katı yakıtlı KDY proseslerine kolayca adapte edilebilir. Böylece KDY teknolojisinin ticari ölçeğe erişmesi bir hayli kolaylaşmış olur (Quddus 2013).

Bu çalışma, yukarıda özetlenen araştırma-geliştirme hiyerarşisine uygun olarak, KDY teknolojisinin öncelikle laboratuvar ölçekli ve kesikli bir akışkan yatak reaktörde, yerli hematit cevherini taşıyıcı olarak kullanmak suretiyle uygulanmasını ve elde edilen sonuçların analiz edilmesini içermektedir.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

Kimyasal Döngülü Yanma (KDY) prosesi, konsept olarak tarihsel süreç içinde ilk defa Lewis and Gilliland (1954) tarafından yüksek saflıkta CO_2 üretimine yönelik bir metod olarak patentlendirilmiştir. Daha sonra, Richter and Knoche (1983) tarafından termal etkinliği (verimliliği) geleneksel yanma yöntemlerine göre daha yüksek, yeni bir güç üretim teknolojisi olarak önerilmiş; ancak uygulamadaki farklılık ve zorlukları nedeniyle 2000li yıllara kadar yöntemle ilgili önemli bir teknolojik gelişme kaydedilememiştir. Kyoto Protokolünün (1997) imzalanmasını takiben temiz güç üretiminin uluslararası bir zorunluluk haline gelmesiyle beraber, özellikle son 15 yıllık süre zarfında proses üzerindeki ilgi yeniden canlanmış ve yöntem bugün itibariyle, pilot ölçekli ünitelerde test edilir hale gelmiştir. Yöntemin ticari ölçeğe geçebilmesi ve özellikle kömür gibi katı yakıtların enerjiye çevrilmesinde kullanılabilmesi için araştırma-geliştirme çalışmaları artarak devam etmekte; bunun sonucu olarak konuyla ilgili bilimsel literatür de paralel şekilde gelişmektedir.

Kimyasal Döngülü Yanma (Chemical Looping Combustion, CLC) ifadesi, bilimsel bir terim olarak ilk defa Ishida *et al*. (1987) tarafından, güç santrallerinde meydana gelen ekserji kayıplarını azaltmaya yönelik bir çalışmada kullanılarak literatüre kazandırılmıştır. Ishida and Jin (1994 a, b) tarafından yapılan sonraki çalışmalarda yöntemin, Fe ve Ni bazlı oksijen taşıyıcılar eşliğinde, CO_2 tutulumu amacıyla da kullanılabileceği belirtilmiştir. 2001-2003 arasındaki dönemde "CO_2 Capture Project" (CCP)'in, Avrupa Birliği'ndeki projeleri desteklemesi sonucu KDY teknolojisi üzerinde uzmanlaşmış ve bu sahadaki tüm gelişmelere öncülük etmiş araştırma grupları teşekkül etmiştir. Çizelge 2.1'de, Chalmers University of Technology (İsveç), Korean Institue of Energy Research (Kore), Instituto de Carboquimica CSIC (İspanya) ve Vienna University of Technology (Avusturya) bünyesinde bulunan bu KDY ünitelerinin kapasitesi, işletmeye alınma yılı, kullanılan reaktör tipi, oksijen taşıyıcı ve yakıt gaz cinsi gibi parametreleri özetlenmiştir. Bu grupları; Japonya (Tokyo Institue of Technology), Norveç (Norwegian University of Science and Technology) ve Amerika'daki (Ohio State University) araştırma grupları takip etmiştir.

Petrol ve doğalgaz rezervlerindeki azalmanın sonucu olarak, kömür ve biokütle gibi katı yakıtların etkin kullanılması ihtiyacı, yakın tarihli araştırmaların rotasını; kömür, petrol koku ve biokütle gibi katı yakıtların Kimyasal Döngülü Yakılmasına doğru yönlendirmiştir (Saha *et al*. 2011). $ENCAP_{CO2}$ tarafından 2005 yılında 455 MW_{th}' lık bir katı yakıtlı KDY santralinin fizibilite raporu yayınlanmış olup (Quddus 2013), halihazırda Technical University of Darmstadt (Almanya) bünyesinde 1 MW_{th}' lık (Orth *et al.* 2012) ve ALSTOM-Power Inc.(Windsor, A.B.D) bünyesinde 3 MW_{th}' lık (Andrus *et al.* 2012) pilot, katı yakıtlı KDY tesisleri bulunmaktadır. Ayrıca, Alberta-Kanada' da, yakıt olarak katran, oksijen taşıyıcı olarak NiO kullanan 10 MW_{th}' lık bir katı yakıtlı KDY santralinin inşasına başlanmış olup, 2020 itibariyle devreye alınması planlanmaktadır (Sit *et al.* 2012).

Çizelge 2.1 2000-2010 periyodunda faaliyete geçen gaz yakıtlı KDY prosesleri (Quddus, 2013)

Bulunduğu Yer	**Kapasite (kW_{th})**	**KDY Reaktör Tipi (Hava Reaktörü-Yakıt Reaktörü)**	**Yakıt**	**Oksijen Taşıyıcı**	**Kuruluş Yılı**
Chalmers University of Technology (İsveç)	10	CFB-BFB	DG	NiO, Fe_2O_3, Mn_3O_4	2004
	0,3	CFB-BFB	DG, SG	NiO, Fe_2O_3, Mn_3O_4, İlmenit	2006
Korean Institue of Energy Research (Kore)	50	CFB-BFB	DG	NiO, CoO	2004
	50	BFB-BFB	DG, SG	NiO, CoO	2010
Instituto de Carboquimica CSIC (İspanya)	10	BFB-BFB	DG	NiO, CuO	2006
	0,5	BFB-BFB	DG	NiO, CuO	2009
Korea Advanced Institute of Science and Technology (Kore)	1	BFB-BFB	DG	NiO-Fe_2O_3 karışımı	2009
Vienna University of Technology (Avusturya)	140	DCFB	NG,SG	NiO, İlmenit	2009
ALSTOM Power Inc. (Fransa)	15	DCFB	DG	NiO	2009
IFP-Total, France	10	BFB-BFB	NG	NiO	2010

DG: Doğalgaz, SG: Sentez gazı, CFB: Circulating Fluidized Bed, BFB: Bubbling fluidized bed, DCFB: Dual Circulation Fluidized Bed

Mevcut çalışma, araştırma hiyerarşisine uygun olarak, bir gaz yakıt olan sentez gazının, oksijen taşıyıcı olarak doğal hematit cevherinin kullanıldığı KDY prosesi ile yakılmasını konu aldığı için, bu kısımdaki literatür özetleri gaz yakıtlar ve demir bazlı oksijen taşıyıcıları içeren KDY çalışmaları ile sınırlandırılmıştır.

Mattisson *et al.* (2001), %100 CH_4' dan oluşan gaz yakıtın Kimyasal Döngülü yakılması için oksijen taşıyıcı olarak Carajas menşeli hematit cevherini kullanmışlardır. Chalmers Teknik Üniversitesi bünyesindeki 300 W_{th}' lik kesikli akışkan yatak ünitesinde, 950 ^oC' de gerçekleştirilen deneyler sonucunda, hematit cevherinin belirtilen reaksiyon şartlarında yakıtın %90 oranında dönüşümüne imkan veren uygun bir taşıyıcı olduğu sonucuna varılmıştır. Araştırmacılar, uygun bir maliyetle hazırlanan demir bazlı sentetik bir taşıyıcının kullanılması halinde, yakıt dönüşümünün daha da artacağını belirtmişlerdir.

Cho *et al.* (2004) tarafından Chalmers Teknik Üniversitesi'nde Fe, Ni, Mn ve Cu bazlı taşıyıcıların incelendiği bir çalışmada, soğuk granülleme (freze granulation) tekniğiyle hazırlanmış taşıyıcılar, bir termal analiz ünitesinde CH_4 gazının 950 ^oC'de kimyasal döngülü yakılması için kullanılmıştır. Cu bazlı taşıyıcıların, yüksek reaktivitesine rağmen, düşük erime noktasından dolayı aglomerasyon sorununa neden olduğu, dolayısıyla oksijen taşıyıcı olarak kullanımının doğru olmayacağı; buna karşın Ni ve Fe bazlı malzemelerin oksijen taşıyıcı üretimi için uygun materyaller olduğu sonucuna varılmıştır.

Abad *et al.* (2007 a), soğuk granülleme (freze granulation) tekniğiyle hazırladıkları, kütlece %60 Fe_2O_3 ve %40 Al_2O_3 içeren sentetik oksijen taşıyıcıyı, Chalmers Teknik Üniversitesi bünyesindeki 300 W_{th}'lik laboratuvar ölçekli, kesikli akışkan yatak ünitesinde, %100 CH_4 veya %50 CO%+%50 H_2 içeren (suni sentez gazı) gaz yakıtların Kimyasal Döngülü olarak yakılması esnasında 60 saat süreyle test etmişlerdir. Deneyler sırasında taşıyıcının reaktifliğini stabil bir şekilde koruduğu ve aglomerasyon, ufalanma, karbon çökelmesi gibi problemlere neden olmadığı gözlenmiştir. 950 ^oC için metan dönüşümü %85 olarak; sentez gazı dönüşümü ise %99 olarak belirlenmiştir. Çalışmada demir oksitlerin; uygun maliyet, yüksek mekanik dayanım ve stabilite gibi özelliklerinden dolayı, KDY prosesi için oksijen taşıyıcı olmaya uygun materyaller olduğu vurgulanmış, ayrıca 950 ^oC operasyon sıcaklığına sahip endüstriyel ölçekli bir KDY ünitesi için

%99'luk yakıt dönüşümü yeterli görülerek, 1 MW_{th} güce sahip söz konusu ünite için gereken katı (oksijen taşıyıcı) envanteri; yakıt olarak metan kullanılması halinde 1200 kg/MW_{th}; sentez gazı kullanılması halinde ise 650 kg/MW_{th} olarak hesaplanmıştır.

Johansson *et al.* (2006) ve Mattisson *et al.* (2007) tarafından gerçekleştirilen paralel çalışmalarda, doğalgaz ve kömürün gazlaştırılması ile elde edilen sentez gazı, 3 farklı oksijen taşıyıcı (nikel oksit, demir oksit, mangan oksit) kullanılarak, Chalmers Teknik Üniversitesi bünyesindeki 300 W_{th}'lık kesikli akışkan yatak ünitede, KDY prosesi kullanılarak yakılmış, 60-150 saat arasında sıcak dolaşıma maruz kalan taşıyıcıların performansı analiz edilmiştir. Elde edilen verilere göre; yakıt olarak sentez gazı tercih edilmesi halinde taşıyıcı olarak daha ucuz ve çevre dostu olan mangan ve demir oksitlerin nikel okside göre daha iyi bir seçim olduğu; ancak yakıt olarak doğalgaz kullanılması halinde, yüksek metan içeriğinden dolayı taşıyıcı olarak nikel oksitlerin tercih edilmesi gerektiği sonucuna varılmıştır.

Kierzkowska *et al.* (2010), sol-gel yöntemiyle hazırladıkları, kütlece %(60-90) Fe_2O_3 ve %(40-10) Al_2O_3 içeren oksijen taşıyıcıların reaktivitesini ve kararlığını, farklı bileşimde CO içeren gaz karışımlarının bir sabit yatak ünitesinde 850 ^oC' de Kimyasal Döngülü yakılması sırasında test etmişler ve söz konusu proses şartlarında 40 döngü ortalaması olarak %75' in üzerinde yakıt dönüşümü elde etmişlerdir.

He *et al.* (2007), CH_4' ün bir sabit yatak ünitesinde Kimyasal Döngülü yakılması için oksijen taşıyıcı olarak impregnation yöntemiyle hazırladıkları, kütlece %80 Fe_2O_3 ve %20 Al_2O_3 içeren sentetik malzemeyi kullanmışlardır. Deneylerde 20 döngü ortalaması olarak %85 yakıt dönüşümü elde edilmiş, ayrıca taşıyıcı aktivitesinin artan döngü sayısı ile beraber bir miktar arttığı da gözlenmiştir.

Wang *et al.* (2010), mekanik karıştırma yoluyla hazırlanan ve farklı oranlarda Fe_2O_3, CuO ve $MgAl_2O_4$ içeren sentetik taşıyıcıların oksijen aktarım performansını, hava gazı olarak da bilinen ve yüksek oranda H_2 ile CH_4 içeren kok gazının, laboratuvar ölçekli basınçlandırılmış sirkülasyonlu akışkan yatak ünitesinde, 950 ^oC' de Kimyasal Döngülü olarak yakılması sırasında test etmişlerdir. Deneyler sonucunda aktif faz olarak kütlece %45 Fe_2O_3, %15 CuO ve destek faz olarak kütlece %40 $MgAl_2O_4$ içeren taşıyıcının 15

çevrim boyunca aktivitesini koruduğu ve %92 oranında yakıt dönüşümü sağladığı, ayrıca ufalanma ve aglomerasyona karşı mekanik direncinin yüksek olduğu belirlenmiştir.

Laboratuvar ortamında hazırlanan oksijen taşıyıcıların yanı sıra, demir-çelik endüstrisi atıklarının (Ryden *et al.* 2009) ve doğal cevherlerin (Leion *et al.* 2008, 2009) oksijen taşıyıcı olmaya uygunluğu da yoğun şekilde araştırılmıştır.

Leion *et al.* (2008), metan gazı ve sentez gazının Chalmers Teknik Üniversitesi bünyesindeki 10 kW_{th}'lık pilot KDY ünitesinde Kimyasal Döngülü yakılması için oksijen taşıyıcı olarak ilmenit ($FeTiO_3$) mineralini kullanmış, söz konusu doğal mineralin 37 çevrim sonrasında dahi reaktifliğini koruduğunu saptamıştır. Araştırmacılar, özellikle düşük maliyeti göz önünde bulundurulduğunda ilmenitin KDY teknolojisi için cazip bir taşıyıcı olabileceğini vurgulamışlardır. İlmenitin oksijen taşıyıcı olarak kullanımı hakkında daha güncel çalışmalara rastlamak mümkündür (Cuadrat *et al.* 2011, Schwebel *et al.* 2012).

Mayer *et al.* (2014), boya endüstrisinde pigment olarak kullanılan bir demir oksit cevheri ile Avustralya menşeli ilmenit cevherini, (%12,5 H_2+%12,5 CO + %75 N_2) veya (%12,5 CH_4 + %12,5 H_2 + %75 N_2) içeren gaz karışımlarının 10 kW_{th}' lık laboratuvar ölçekli, kesikli bir akışkan yatak ünitesinde 900 ^oC'de Kimyasal Döngülü olarak yakılması prosesinde kullanmışlar ve elde ettikleri bulguları karşılaştırmışlardır. Deneyler sonucunda, demir oksit mineralinin 5 döngülü KDY prosesi süresince, (H_2 + CO) karışımı için %98 civarında, (CH_4 + H_2) karışımı için ise; %60 civarında yakıt dönüşüm etkinliği gösterdiği ve her iki yakıt bileşiminde de ilmenite göre daha yüksek aktiviteye sahip olduğu, bu nedenle endüstriyel ölçekli bir KDY prosesinde oksijen taşıyıcı olarak kullanılabileceği belirlenmiştir.

Song *et al.* (2011), %10 H_2 ve %90 N_2 içeren gaz karışımının bir termal analiz ünitesinde 950 ^oC' de Kimyasal Döngülü olarak yakılması prosesinde oksijen taşıyıcı olarak Avustralya hematit cevherini kullanmışlar, taşıyıcının %11 oranında indirgenmesine karşılık gelen $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$ dönüşümünün, endüstriyel ölçekli bir KDY ünitesinde gaz yakıtın yüksek oranda dönüşebilmesi için gereken oksijeni sağlayabileceği; bu nedenle

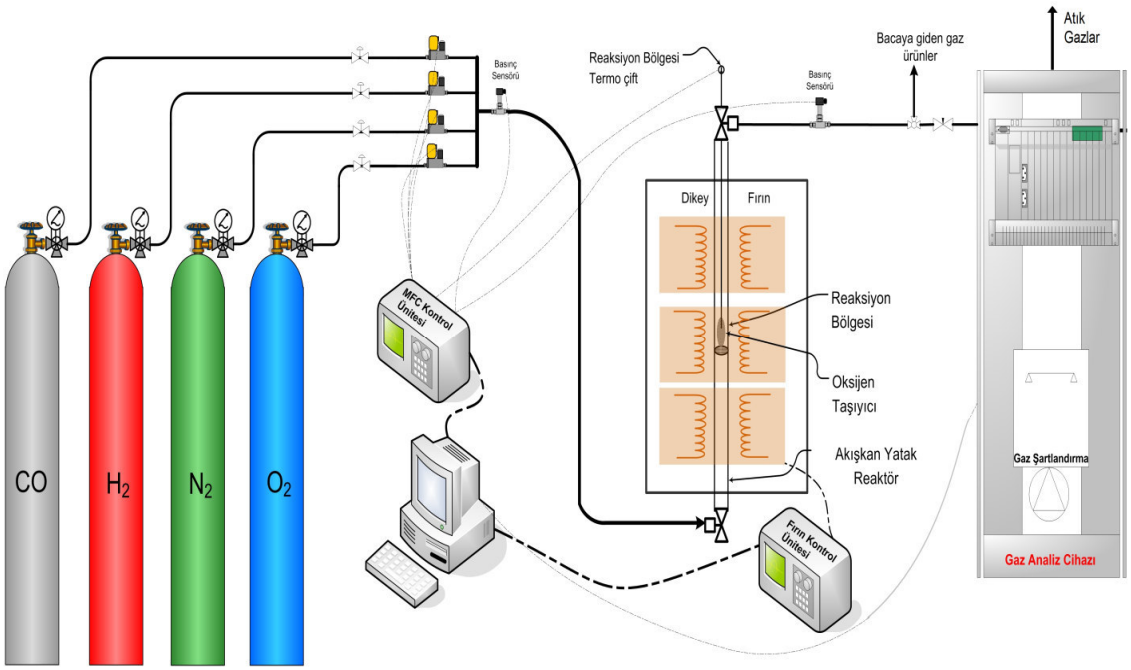
Avusturalya hematit cevherinin KDY prosesi için uygun bir oksijen taşıyıcı olduğu sonucuna varmışlardır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Deney Düzeneği

KDY deneyleri, Şekil 3.1'de şematik olarak gösterilen deney düzeneğinde; dikey bir tüp fırın içerisine yerleştirilmiş kesikli akışkan yatak reaktörde gerçekleştirilmiştir. Akışkan yatak reaktör, 120 cm boyunda ve 2,2 cm iç çapında, kuartzdan yapılmış bir boru olup, tabanından 57,5 cm yukarı monte edilmiş, yatak yükünü taşımaya yarayan gözenekli bir dağıtıcı içermektedir. Reaksiyon sıcaklığına erişme ve bu sıcaklıkta kalma dikey tüp fırın tarafından sağlanmıştır. Reaktör giriş ve çıkışına monte edilen basınç sensörleri yardımıyla KDY döngüleri sırasında akışkan yatakta herhangi bir yapışma, aglomerasyon ve defluidizasyon problemi olup olmadığı sürekli olarak takip edilmiştir.

KDY döngüleri, kesikli-tek bir akışkan yatak içinde gerçekleştirildiğinden, döngü işlemi, reaktöre gönderilen yakıt ve hava akımlarının, bir akış kontrol ünitesi (Otomasyon ve Kayıt Sistemi, OKS) yardımıyla ardışık olarak değiştirilmesi suretiyle sağlanmıştır (Alternating atmosphere CLC). Böylece akışkan yatak, indirgen gaz geçişi sırasında yakıt reaktörü olarak; oksijen geçişi sırasında ise hava reaktörü olarak çalışmış ve ardışık iki yükseltgen/indirgen akım arasında inert gaz akışı (azot) ile süpürülmüştür.



Şekil 3.1. Kimyasal Döngülü Yanma deney düzeneğinin şematik görünümü

Otomasyon ve Kontrol Sistemi (OKS), reaktörün içinde ve fırının ısıtma zonlarında bulunan termoçiftlerle ve reaktör giriş/çıkışındaki basınç sensörleriyle irtibatlandırılmış olup, bu birimlerden gelen verileri saniyede bir ölçerek bilgisayara kaydetmiştir. Bu ünite ayrıca operatör tarafından girilen KDY senaryolarına uygun olarak kütlesel akış ölçerleri kontrol etmiş ve gaz geçişlerini düzenlemek suretiyle döngü senaryolarını yönetmiştir.

KDY deneylerinin tüm aşamalarında minimum akışkanlaşma hızının 6 katındaki gaz debileri ($6\times U_{mf}$) kullanılmış olup, U_{mf} değerinin hesaplanmasında Dilmaç vd. (2015) tarafından belirtilen yöntem takip edilmiştir. İndirgen atmosfer olarak 800 ^{o}C'deki deneyler için %50 CO+ %50 H_2 ve %25 CO+ %25 H_2 + %50 N_2 şeklinde 2 farklı bileşimde, 950 ^{o}C'deki deneylerde ise %50 CO+ %50 H_2 şeklinde tek bir bileşimde çalışılmıştır. Tüm deneyler için oksitleyici atmosfer ve süpürücü atmosfer bileşimi standart olup sırasıyla %21 O_2 + %79 N_2 ve %100 N_2 şeklindedir. İndirgenme yarı döngü süresi, hematitin aşırı dönüşümünü sınırlandırmak adına 30 s olarak belirlenmiş ancak, yatakta yapışma gözlemlenen deneylerde bu süre azaltılmıştır. Oksitleme yarı döngüsü ve süpürme adımları ise tüm deneyler için standart olarak 180 s süreyle uygulanmıştır. KDY deney programı Çizelge 3.1'de verilmiştir. Belirli sayıda döngüden geçmiş oksijen taşıyıcıların isimlendirilmesinde; reaktöre konan demir cevherinin cinsine (ham/kalsine); proses sıcaklığına; indirgen gaz yakıtın bileşimine ve taşıyıcının test edildiği döngü sayısına bağlı olarak oluşturulan bir kodlama sistemi kullanılmıştır. Örneğin; **HT800R6N20** kodu; ham demir cevherinin, proses sıcaklığı 800 ^{o}C, İYD gaz yakıt bileşimi; %25 CO+ %25 H_2 + %50 N_2 (R6) olan KDY prosesinde 20 döngü boyunca test edilmesi suretiyle elde edilen numuneyi; **KT950R3N0,5** kodu ise; kalsine demir cevherinin, proses sıcaklığı 950 ^{o}C, İYD yakıt bileşimi %50 CO+ %50 H_2 (R3) olan KDY prosesinde yalnızca tek bir İYD boyunca (0,5 döngü) indirgenmesi suretiyle elde edilen numuneyi tanımlamak için kullanılmıştır.

Kimyasal Döngülü Yanma deneylerinde oksijen taşıyıcı olarak kullanılan, Kayseri-Menteş yöresine ait yerli hematit cevheri, **Özkoyuncu Madencilik** firmasından temin edilmiştir. Kalibre boyutundaki (d_p= 2-3 cm) cevher, çeneli kırıcıda kırılarak boyutu küçültülmüş, sonrasında bilyeli değirmende öğütülerek, standart elekler **(Retzch)** yardımıyla elenmiş ve fraksiyonlandırılmıştır. KDY deneylerinde (-60+80) mesh fraksiyonuna tekabül eden, d_p = 0.2 mm tanecik boyutundaki ham cevher ve bu ham

cevherin kalsinasyonu ile elde edilen kalsine cevher örnekleri kullanılmıştır. Kalsinasyon işlemi, ham cevherin fiziksel özelliklerinin iyileştirilmesi, özellikle mekanik dayanımının arttırılması amacıyla (Song *et al*. 2012) uygulanmış olup, ham cevherin 900 ^{o}C 'deki kül fırınında 5 saat tutulması suretiyle gerçekleştirilmiştir. Cevherin kimyasal bileşimi ile ham ve kalsine haldeki bazı fiziksel özellikleri (BET yüzey alanı ve BJH por hacmi) Çizelge 3.2' de verilmiştir.

Çizelge 3.1 KDY deneylerinde kullanılan deney programı

800 °C	**İYD GAZ BİLEŞİMİ**	**HAM**				
		DÖNGÜ SAYISI				
		0,5	**5**	**10**	**20**	**50**
	%50 CO + %50 H_2 (R3)	HT800R3N0,5	HT800R3N5	HT800R3N10	HT800R3N20	HT800R3N50
	%25 CO+ %25 H_2+%50 N_2 (R6)	HT800R6N0,5	HT800R6N5	HT800R6N10	HT800R6N20	HT800R6N50
	İYD GAZ BİLEŞİMİ	**KALSİNE**				
		DÖNGÜ SAYISI				
		0,5	**5**	**10**	**20**	**50**
	%50 CO + %50 H_2 (R3)	KT800R3N0,5	KT800R3N5	KT800R3N10	KT800R3N20	KT800R6N50
	%25 CO+ %25 H_2+%50 N_2 (R6)	KT800R6N0,5	KT800R6N5	KT800R6N10	KT800R6N20	KT800R6N50
950 °C	**İYD GAZ BİLEŞİMİ**	**HAM**				
		DÖNGÜ SAYISI				
		0,5	**5**	**10**	**20**	
	%50 CO + %50 H_2 (R3)	HT950R3N0,5	HT950R3N5	HT950R3N10	HT950R3N20	
	İYD GAZ BİLEŞİMİ	**KALSİNE**				
		DÖNGÜ SAYISI				
		0,5	**5**	**10**	**20**	
	%50 CO + %50 H_2 (R3)	KT950R3N0,5	KT950R3N5	KT950R3N10	KT950R3N20	

Çizelge 3.2. Kayseri-Menteş yöresi hematit cevherinin kimyasal bileşimi ve fiziksel özellikleri

Tür	**Fe^{tot}**	**Fe_2O_3**	**SiO_2**	**CaO**	**Al_2O_3**	**MgO**	**Mn**	**S**	**Na_2O**
(%)	57,02	81,46	5,31	1,74	0,34	0,67	0,98	0,01	0,06
Tür	**K_2O**	**P**	**Zn**	**Cu**	**As**	**Pb**	**TiO_2**	**LOI**	**Toplam**
(%)	0,07	0,02	0,01	0,03	0,003	0,002	0,01	9,59	100,00
Ham BET yüzey alanı			30,7 m^2/g		**Ham BJH por hacmi**			0,034 cm^3/g	
Kalsine BET yüzey alanı			6,8 m^2/g		**Kalsine BJH por hacmi**			0,046 cm^3/g	

KDY deneyleri için 5 g. ağırlığındaki ham veya kalsine oksijen taşıyıcı reaktöre yüklenerek fırına yerleştirilmiş, reaktörün giriş ve çıkış bağlantıları yapıldıktan sonra döngü senaryosunun girildiği OKS programı çalıştırılmıştır. Böylece oksijen taşıyıcının inert gaz akışı altında reaksiyon sıcaklığına ısıtılması adımı başlatılmıştır. Reaksiyon bölgesi çalışma sıcaklığına eriştiğinde OKS programında KDY döngü adımına geçilmiştir. KDY döngü prosedürü, programda belirlenen döngü adedince tekrarlanmış ve bu sayı tamamlandığında, taşıyıcıyı inert azot akışı altında ortam sıcaklığına soğutma adımına geçilmiştir. Ortam sıcaklığına erişildiğinde OKS programı çalışmasını tamamlayarak azot akışını kesmiş, reaktör sökülerek içerisindeki materyal sızdırmaz kapaklı cam şişelere tahliye edilerek deney tamamlanmıştır.

Reaktörden çıkan gaz akımları sürekli gaz analiz cihazına (**ABB EL 3020**) gönderilerek, hacimce CO, CO_2, O_2 ve H_2 içerikleri belirlenmiş ve elde edilen veriler iki saniye aralıklarla bilgisayara kaydedilmiştir. Analiz cihazı CO ve CO_2 içeriğini NDIR yöntemiyle, O_2 içeriğini paramagnetik yöntemle ve H_2 içeriğini de termal iletkenlik yöntemiyle belirlemiştir. Gaz akımları analizöre girmeden önce seramik bir filtreden geçirilerek içeriğindeki tozlardan; elektrikli bir soğutucudan geçirilerek içeriğindeki su buharından arındırılmıştır. Proses ile ilgili tüm hesaplamalarda baca gazı analiz verileri kullanılmıştır.

3.2 Oksijen Taşıma Kapasitesi (R_{OC})

Kimyasal Döngülü Yanma prosesinde oksijeni havadan yakıta aktarmak için kullanılan taşıyıcının **oksijen taşıma kapasitesi, R_{OC}** (oxygen transport capability/oxygen transport capacity) Eş.(3.1) yardımıyla hesaplanır.

$$R_{OC} = \frac{m_o - m_r}{m_o} \tag{3.1}$$

R_{OC}; taşıyıcı kütlesinin, oksijen olarak aktarılabilecek maksimum fraksiyonu veya basitçe taşıyıcının kütlece oksijen oranı şeklinde de tanımlanabilir.

Oksijen taşıyıcının, çeşitli safsızlıklar içeren doğal bir mineral veya bir destek malzemesi üzerine hazırlanmış sentetik bir materyal olduğu durumlarda oksijen taşıma kapasitesi,

esas oksijen aktarımını gerçekleştiren metal oksitin kütle fraksiyonu (x_{MO}) ve oksijen taşıma kapasitesi (R_{MO}) (Eş. (3.3)) dikkate alınarak Eş.(3.2)' ye göre hesaplanır.

$$R_{OC} = x_{MO}.R_{MO} \tag{3.2}$$

$$R_{MO} = \frac{m_{MO} - m_M}{m_{MO}} \tag{3.3}$$

Bu çalışmada kullanılan oksijen taşıyıcı, Kayseri ili Menteş yöresine ait demir cevheri olup hematit içeriği (%Fe_2O_3) kütlece %81,46'dır. Dolayısıyla x_{MO} = 0,8146 değerine sahiptir.

Literatür incelendiğinde, oksijen taşıyıcı olarak demir oksit kullanılan KDY araştırmalarında, hematitin indirgenme yarı döngüleri sırasındaki dönüşümünün (indirgenmesinin), Fe_3O_4 (magnetit) basamağı ile sınırlandırıldığı; daha net bir ifadeyle oksijen aktarımının yükseltgenmiş/indirgenmiş gösterim olarak Fe_2O_3/Fe_3O_4 çifti üzerinden gerçekleşmesinin tercih edildiği görülmektedir. Bunun nedeni; magnetit basamağından ileri geçen indirgenmeyle elde edilen oksijen taşıyıcı çiftlerin, yani Fe_3O_4/FeO ve FeO/Fe çiftlerinin kullanıldığı KDY proseslerinde, sentez gazının H_2O ve CO_2'ye dönüşümünün, endüstriyel uygulamaya imkan vermeyecek derecede düşük kalmasıdır (Abad *et al*. 2007 a). Ayrıca Mattisson *et al.* (2001) tarafından yapılan bir başka çalışmada, demir oksitlerin oksijen taşıyıcı olarak kullanıldığı KDY proseslerinde, yüksek gaz yakıt dönüşümü ve yüksek reaksiyon hızı elde edilebilmesi için, taşıyıcının mümkün olan en dar dönüşüm (ΔX) aralığında (Fe_2O_3/Fe_3O_4 çifti) oksitlenme/indirgenme döngülerine maruz kalması gerektiği belirtilmiştir. Bu nedenle bu çalışmada indirgenme yarı döngüsü süreleri, kullanılan cevherin mümkün olduğunca magnetitten fazla indirgenmemesini sağlayacak şekilde belirlenmiştir.

3.3 Dönüşüm veya Oksitlenme Derecesi (X)

KDY prosesine ait indirgenme veya oksitlenme yarı döngülerinin herhangi bir "t" anında oksijen taşıyıcının ulaştığı dönüşüm miktarı (X), oksitlenme derecesi (degree of oxidation) cinsinden ifade edilir ve Eş.(3.4) yardımıyla hesaplanır.

$$X = \frac{m - m_r}{m_o - m_r} = \frac{m - m_r}{m_O \,.\, R_{OC}} \qquad (3.4)$$

Eş.(3.4) oksijen taşıyıcı kütlesinde;

- Yakıt reaktöründeki indirgenme sırasında meydana gelen azalmanın; taşıyıcıdan yakıta oksijen aktarılmasından;

- Hava reaktöründeki oksitlenme sırasında meydana gelen artmanın ise, bir önceki indirgenme yarı döngüsünde kaybedilen oksijenin takviye edilmesi amacıyla, havadan taşıyıcıya oksijen aktarılmasından kaynaklandığı kabulüne dayanmaktadır.

X, taşıyıcı kütlesini izlemeye imkan veren termal gravimetrik analiz yöntemleri (*TGA*) ile doğrudan hesaplanabileceği gibi, taşıyıcı kütlesini direkt olarak ölçmenin mümkün olmadığı akışkan yataklı KDY prosesleri gibi uygulamalarda, gaz yakıtın bileşiminde meydana gelen değişimler üzerinden dolaylı olarak da hesaplanabilir. Bunun için 2 yöntem bulunmaktadır. İlk yöntem; İYD sırasında oksijen taşıyıcının kaybettiği oksijen kütlesinin; OYD esnasında ise oksijen taşıyıcının kazandığı oksijen kütlesinin belirlenmesine dayanmaktadır. Bu yöntemde, İYD sonunda ulaşılan X' in belirlenmesi için, reaktör girişi ve çıkışı arasında yakıt miktarında meydana gelen azalma; OYD sonunda ulaşılan X' in belirlenmesi için ise, reaktör girişi ve çıkışı arasında oksijen miktarında meydana gelen azalma kullanılır. Dönüşüm miktarını hesaplamak için kullanılan ikinci yöntem ise; yakıt reaktöründen çıkan baca gazının kütlesinde İYD esnasında oksijence zenginleşmekten ileri gelen artışı; OYD esnasında ise oksijence fakirleşmeden ileri gelen azalmayı belirlemeye dayanmaktadır. Literatürde bazı çalışmaların ilk yöntemi (Song *et al.* 2008), bazı çalışmaların ise ikinci yöntemi benimsediği görülmektedir (Mattisson *et al.* 2001, Abad *et al.* 2007 a). Bu çalışmada ilk yöntem kullanılmış olup, indirgenme ve oksitlenme yarı döngüleri sonunda taşıyıcının ulaştığı dönüşüm derecelerinin hesaplanmasında kullanılan formüller aşağıda verilmiştir.

3.3.1 Yakıt reaktöründe indirgenme için X hesabı

Yakıtın CO, H_2 ve N_2 içeren bir gaz karışımı olduğu **Şekil 3.2**' deki gibi bir KDY prosesinde, indirgenme yarı döngüsü sonunda oksijen taşıyıcının ulaştığı dönüşüm miktarı (*X*), gaz yakıtın yanma reaksiyonları (Eş.(3.5) ve Eş.(3.6)) göz önünde

bulundurularak, yakıt tüketimi ve bu yakıtı yükseltgemek için taşıyıcı tarafından sağlanan latis oksijeni miktarı üzerinden hesaplanır. Hesaplamada kullanılacak formüller Eş.(3.8) - Eş.(3.11)'de verilmiştir.

$$CO_{(g)} + (1/2)O_2 \rightarrow CO_{2(g)} \tag{3.5}$$

$$H_{2(g)} + (1/2)\,O_{2(g)} \rightarrow H_2O_{(g)} \tag{3.6}$$

$$\left(\dot{n}_{Oksijen}\right)_{taşıyıcı\rightarrow baca\ gazı} = \left[\left(\dot{n}_{CO}\right)_{tüketilen} \times \frac{1\ mol\ O}{1\ mol\ CO}\right] + \left[\left(\dot{n}_{H_2}\right)_{tüketilen} \times \frac{1\ mol\ O}{1\ mol\ H_2}\right] \tag{3.7}$$

$$\left(\dot{n}_{Oksijen}\right)_{taşıyıcı\rightarrow baca\ gazı} = (\dot{n}_{in} \cdot y_{CO_{in}} - \dot{n}_{out} \cdot y_{CO_{out}}) + (\dot{n}_{in} \cdot y_{H_{2_{in}}} - \dot{n}_{out} \cdot y_{H_{2_{out}}}) \tag{3.8}$$

$$(\dot{n}_{Oksijen})_{taşıyıcı\rightarrow bacagazı} = \int_{t_0}^{t_i} (\dot{n}_{Oksijenatomu})_{taşıyıcının\ kaybettiği} . dt \tag{3.9}$$

$\left(\dot{n}_{Oksijen}\right)_{taşıyıcıdan\rightarrow yakıta}$: Taşıyıcıdan yakıta anlık oksijen aktarım hızı olup, $r_{O,ind.}$ (kmol O atomu/s) ile gösterilir.

Eş.(3.4), "i". indirgenme yarı döngüsü boyunca elde edilen baca gazı analiz sonuçları ile kullanılabilecek şekilde yeniden düzenlenirse, Eş.(3.10) elde edilir.

$$X_{i,ind.} = \frac{m - m_r}{m_o - m_r} = \frac{m - m_r}{m_O \cdot R_{OC}} = X_{i-1} - \frac{(M_A)_O \cdot \left(n_{Oksijen}\right)_{taşıyıcıdan\rightarrow yakıta}}{m_O \cdot R_{OC}} \tag{3.10}$$

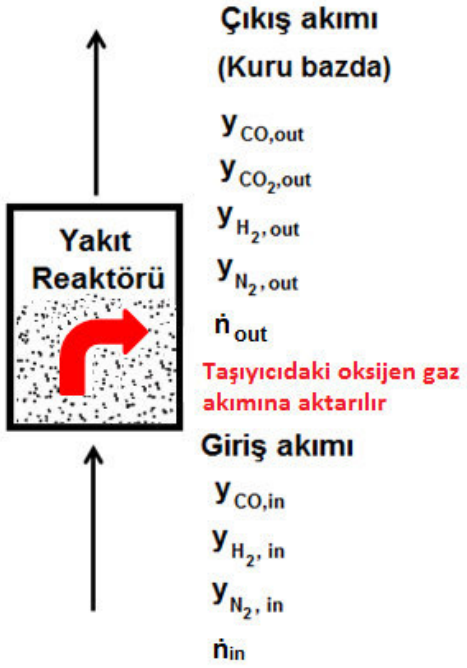
Eş.(3.8) ve Eş.(3.9), Eş.(3.10)'da yerine yazılırsa Eş. (3.11) elde edilir.

$$X_{i,ind} = X_{i-1} - \left(\frac{(M_A)_O}{m_o \cdot R_{OC}}\right) \cdot \int_{t_0}^{t_i} (\dot{n}_{in} \cdot y_{CO_{in}} - \dot{n}_{out} \cdot y_{CO_{out}} + \dot{n}_{in} \cdot y_{H_{2_{in}}} - \dot{n}_{out} \cdot y_{H_{2_{out}}}) \cdot dt \tag{3.11}$$

İndirgenme yarı döngüsü, oksijen taşıyıcının yapısından oksijeni uzaklaştırarak oksitlenme derecesini (dönüşümünü) azaltıcı yönde etki ettiği için, herhangi bir *"i"* indirgenme yarı döngüsü sonunda taşıyıcının ulaştığı dönüşüm miktarı (X_i); bir önceki

oksitlenme yarı döngüsünden gelen taşıyıcının dönüşüm miktarından (X_{i-1}), *"i"*. indirgenme yarı döngüsü boyunca uzaklaştırılan oksijenin kütle fraksiyonu çıkartılarak hesaplanır.

Bu çalışmada akışkan yatak reaktörü terk eden baca gazları analizöre girmeden önce bir soğutucudan geçirilerek bünyesindeki su buharı ayrıştırıldığı için, gaz analizörü tarafından ölçülen ve Eş.(3.11)'de görülen *"$y_{CO,out}$* ve *$y_{H2,out}$"* değerleri kuru bazdaki baca gazı içindir. Dolayısıyla *($\dot{n}_{out}$)* terimi de kuru baca gazının anlık molar akış hızını temsil etmekte olup, değeri zamanın fonksiyonu olarak değiştiğinden, reaktöre giren gaz yakıtın anlık molar akış hızı ($\dot{n}_{in}$) cinsinden ifade edilmelidir.



Şekil 3.2 Kimyasal Döngülü Yanma prosesinde, indirgenme yarı döngüsü sırasında yakıt reaktörüne giren (gaz yakıt) ve reaktörden çıkan (yakıt reaktörü baca gazı) akımlar

Yakıtın CO ve H_2 içermesi halinde, herhangi bir "i" indirgenme yarı döngüsü sonunda ulaşılan dönüşüm derecesi (X_i), Eş.(3.12) yardımıyla; yarı döngünün herhangi bir "t" anındaki anlık indirgenme hızı (dX/dt) ise; Eş.(3.13) yardımıyla hesaplanır.

$$X_{i,ind.} = X_{i-1} - \left(\frac{(M_A)_O \cdot \dot{n}_{in}}{m_o \cdot R_{OC}}\right) \cdot \int_{t_0}^{t_i} \left(1 - \frac{y_{CO_{in}} \cdot (y_{CO_{out}} + y_{H_{2_{out}}})}{\left(y_{CO_{out}} + y_{CO_{2_{out}}}\right)}\right) \cdot dt \qquad (3.12)$$

$$\frac{dX_{i,ind.}}{dt} = -\left(\frac{(M_A)_O \cdot \dot{n}_{in}}{m_o \cdot R_{OC}}\right) \cdot \left(1 - \frac{y_{CO_{in}} \cdot (y_{CO_{out}} + y_{H_{2_{out}}})}{(y_{CO_{out}} + y_{CO_{2_{out}}})}\right) \quad (3.13)$$

Yakıtın CO, H_2 ve N_2 içermesi halinde, herhangi bir "i" indirgenme yarı döngüsü sonunda ulaşılan dönüşüm derecesi (X_i), Eş.(3.14) yardımıyla; yarı döngünün herhangi bir "t" anındaki anlık indirgenme hızı (dX/dt) ise; Eş.(3.15) yardımıyla hesaplanabilir.

$$X_{i,ind.} = X_{i-1} - \left(\frac{(M_A)_O \cdot \dot{n}_{in}}{m_o \cdot R_{OC}}\right) \cdot \int_{t_0}^{t_i} \left[(y_{CO_{in}} + y_{H_{2_{in}}}) - \frac{y_{N_{2_{in}}} \cdot (y_{CO_{out}} + y_{H_{2_{out}}})}{(1 - y_{CO_{out}} - y_{CO_{2_{out}}} - y_{H_{2_{out}}})}\right] \cdot dt \quad (3.14)$$

$$\frac{dX_{i,ind.}}{dt} = -\left(\frac{(M_A)_O \cdot \dot{n}_{in}}{m_o \cdot R_{OC}}\right) \cdot \left((y_{CO_{in}} + y_{H_{2_{in}}}) - \frac{y_{N_{2_{in}}} \cdot (y_{CO_{out}} + y_{H_{2_{out}}})}{(1 - y_{CO_{out}} - y_{CO_{2_{out}}} - y_{H_{2_{out}}})}\right) \quad (3.15)$$

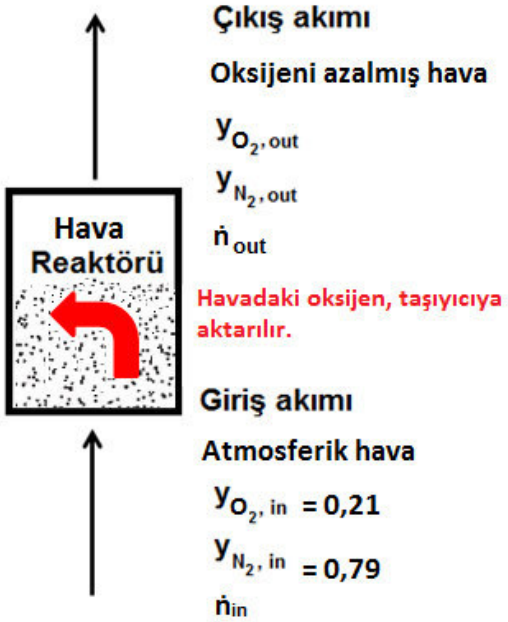
3.3.2 Hava reaktöründe oksitlenme için X hesabı

İndirgenme yarı döngüsü sırasında latis oksijenini yakıta aktaran taşıyıcı, oksitlenme yarı döngüsü ile kaybettiği oksijeni geri kazanır (Şekil 3.3) ve bir sonraki döngüye hazır hale gelir. Taşıyıcıyı rejenere etmek için hava reaktörüne giren atmosferik hava (%21 O2), oksijeni azalmış olarak reaktörü terk eder. Taşıyıcının oksitlenme reaksiyonu egzotermik olup, hava reaktörünün sıcaklığı, yakıt reaktörü sıcaklığından daha fazladır. Bu nedenle, yakıt reaktöründen hava rektörüne geçen taşıyıcıda sinterleşme, aglomerasyon, defluidizasyon gibi sorunlar gözlenebilir.

$$(\dot{n}_{Oksijen})_{havadan \rightarrow taşıyıcıya} = (\dot{n}_{in} \cdot y_{O_{2_{in}}} - \dot{n}_{out} \cdot y_{O_{2_{out}}}) \quad (3.16)$$

$$(n_{oksijen})_{havadan \rightarrow taşıyıcıya} = \int_{t_0}^{t_i} (\dot{n}_{Oksijen})_{taşıyıcının\ kazandığı} \cdot dt \quad (3.17)$$

$(\dot{n}_{oksijen})_{havadan \rightarrow taşıyıcıya}$ = Havadan taşıyıcıya anlık oksijen transfer hızı olup, $r_{O,oks}$. (kmol O atomu/s) ile gösterilir.



Şekil 3.3 Kimyasal Döngülü Yanma prosesinde, oksitlenme yarı döngüsü sırasında hava reaktörüne giren ve reaktörden çıkan akımlar

Eş.(3.4) "i". oksitlenme yarı döngüsü sırasında elde edilen baca gazı analiz sonuçları ile kullanılabilecek şekilde yeniden düzenlenirse, Eş.(3.18) elde edilir.

$$X_{i,oks.} = \frac{m-m_r}{m_o-m_r} = \frac{m-m_r}{m_O \cdot R_{OC}} = X_{i-1} + \frac{(M_A)_O \cdot (n_{Oksijen})_{havadan \rightarrow taşıyıcıya}}{m_O \cdot R_{OC}} \qquad (3.18)$$

Eş.(3.16) ve Eş.(3.17), Eş.(3.18)'de yerine yazılırsa, Eş. (3.19) elde edilir.

$$X_{i,oks.} = X_{i-1} + \left(\frac{2.(M_A)_O}{m_o . R_{OC}}\right) . \int_{t_0}^{t_i} (\dot{n}_{in} . y_{O_{2in}} - \dot{n}_{out} . y_{O_{2out}}) . dt \qquad (3.19)$$

Oksitlenme yarı döngüsü, taşıyıcının oksijen içeriğini, dolayısıyla oksitlenme derecesini arttırıcı yönde etki ettiği için, herhangi bir "i" oksitlenme yarı döngüsü sonunda taşıyıcının ulaştığı dönüşüm miktarı ($X_{i,oks.}$); bir önceki indirgenme yarı döngüsünden gelen taşıyıcının dönüşüm miktarına (X_{i-1}), "i". oksitlenme yarı döngüsü boyunca kazanılan oksijenin kütle fraksiyonu eklenerek hesaplanır.

$$X_{i,oks.} = X_{i-1} + \left(\frac{2(M_A)_O.\ \dot{n}_{in}}{m_o.\ R_{OC}}\right).\int_{t_0}^{t_i}\left[y_{O_{2_{in}}} - \frac{y_{N_{2_{in}}}.\ y_{O_{2_{out}}}}{\left(1-y_{O_{2_{out}}}\right)}\right]\ .\ dt \qquad (3.20)$$

Eş.(3.20)' nin zamana göre 1. türevi alınarak elde edilen Eş.(3.21) yardımıyla **anlık oksitlenme hızı** hesaplanabilir.

$$\frac{dX_{i,oks.}}{dt} = +\left(\frac{2(M_A)_O.\ \dot{n}_{in}}{m_o.\ R_{OC}}\right).\left[y_{O_{2_{in}}} - \frac{y_{N_{2_{in}}}.\ y_{O_{2_{out}}}}{\left(1-y_{O_{2_{out}}}\right)}\right] \qquad (3.21)$$

3.4 Gaz Yakıt Dönüşüm Verimi, γ (Gas Yield, Conversion Efficiency)

Oksijen taşıyıcının etkinliğini ve reaktivitesini belirtmek için kullanılan parametrelerden biri de gaz yakıt dönüşüm verimi ($\gamma_{yakıt}$) olup, farklı gaz yakıt türleri için "i". indirgenme yarı döngüsünün herhangi bir anında elde edilen anlık yakıt dönüşümü $(\gamma_{yakıt,i})_{anlık}$ ve bu yarı döngü süresince elde edilen ortalama yakıt dönüşümü $(\gamma_{yakıt,i})_{ort.}$ aşağıdaki eşitlikler yardımıyla hesaplanır.

3.4.1 CO dönüşüm etkinliği, γ_{CO} (Song *et al.* 2008, Mayer *et al.* 2014)

$$\left(\gamma_{CO,i}\right)_{anlık} = \left[\frac{y_{CO_{2_{out}}}}{y_{CO_{out}} + y_{CO_{2_{out}}}}\right] \qquad (3.22)$$

$$\left(\gamma_{CO,i}\right)_{ortalama} = \frac{\sum_{n=1}^{k}\left[\left(\gamma_{CO,i}\right)_{anlık}\right]_n}{k} \qquad (3.23)$$

3.4.2 H_2 dönüşüm etkinliği, γ_{H2} (Song *et al*. 2008, Mayer *et al.* 2014)

$$\left(\gamma_{H_2,i}\right)_{anlık} = \left[1 - \frac{\dot{n}_{out}\ .\ y_{H_{2_{out}}}}{\dot{n}_{in}.\ y_{H_{2_{in}}}}\right] \qquad (3.24)$$

$$\left(\gamma_{H_2,\,i}\right)_{ortalama} = \left[\frac{\sum_{n=1}^{k}\left[\left(\gamma_{H_{2,i}}\right)_{anlık}\right]_n}{k}\right] \qquad (3.25)$$

3.5 CO_2 Tutma Etkinliği, γ_{CO2}

KDY prosesinin etkinliğini belirleyen iki önemli parametreden birincisi; yakıtın dönüşüm etkinliği, diğeri de; CO_2 tutma etkinliğidir. Herhangi bir yakıtı mümkün olan en yüksek verimle enerjiye çevirirken, aynı zamanda yüksek oranda CO_2 tutulumu gerçekleştirmek KDY teknolojisinin ana motivasyonunu oluşturmaktadır (Fernandez 2012). CO_2 tutma etkinliği, KDY prosesine ait herhangi bir indirgenme yarı döngüsü esnasında yakıt reaktörüne beslenen karbonun (CO, CO_2, CH_4 vs), CO_2 olarak reaktörden atılan fraksiyonu olarak tanımlanır. Zamanın fonksiyonu olarak değiştiği için anlık değeri ve "i". indirgenme yarı döngüsü sonundaki ortalama değeri Eş. (3.26) ve Eş. (3.27) yardımıyla hesaplanır.

$$\left(\gamma_{CO_2,i}\right)_{anlık} = \left[\frac{\dot{n}_{out} \cdot y_{CO_{2out}}}{\dot{n}_{in}.(y_{CO,in} + y_{CO_2,in} + y_{CH_4,in})}\right] \tag{3.26}$$

$$\left(\gamma_{CO_2,i}\right)_{ort.} = \left[\frac{\sum_{n=1}^{k}\left[\left(\gamma_{CO_2,i}\right)_{anlık}\right]_n}{k}\right] \tag{3.27}$$

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 Hematit Cevherinin Karakterizasyonu

KDY deneylerinde oksijen taşıyıcı olarak kullanılan hematit cevherinin karakterizasyonu için aşağıdaki analizler yapılmıştır.

4.1.1 Kaba nem tayini

ISO 2596:2006-4 nolu standart metod uyarınca, nemi belirlenecek numune tartılarak, sabit tartımı alınmış saat camına yayılmış ve etüvde bekletildikten sonra meydana gelen ağırlık kaybından kaba nem tayin edilmiştir. 4 ölçümün ortalaması olarak ham numunede **%2,61** oranında kaba nem tespit edilmiştir.

4.1.2 Kızdırma kaybı tayini (Loss of ignition, LOI)

BS ISO 11536 nolu standart metod uyarınca sabit tartımı bilinen porselen krozeye konan ham numune yüksek sıcaklık kül fırınında bekletilmiş ve meydana gelen ağırlık kaybından toplam kızdırma kaybı belirlenmiştir. 4 ölçümün ortalaması olarak ham numunede **%9,2** oranında kızdırma kaybı olduğu tespit edilmiştir.

4.1.3 Silisyumoksit tayini

ISO 439:1994 nolu standart metod uyarınca ham demir cevherinin silisyum oksit içeriği gravimetrik olarak tayin edilmiştir. 2 ölçümün ortalaması olarak numunede **%5,29** oranında silisyum oksit olduğu tespit edilmiştir.

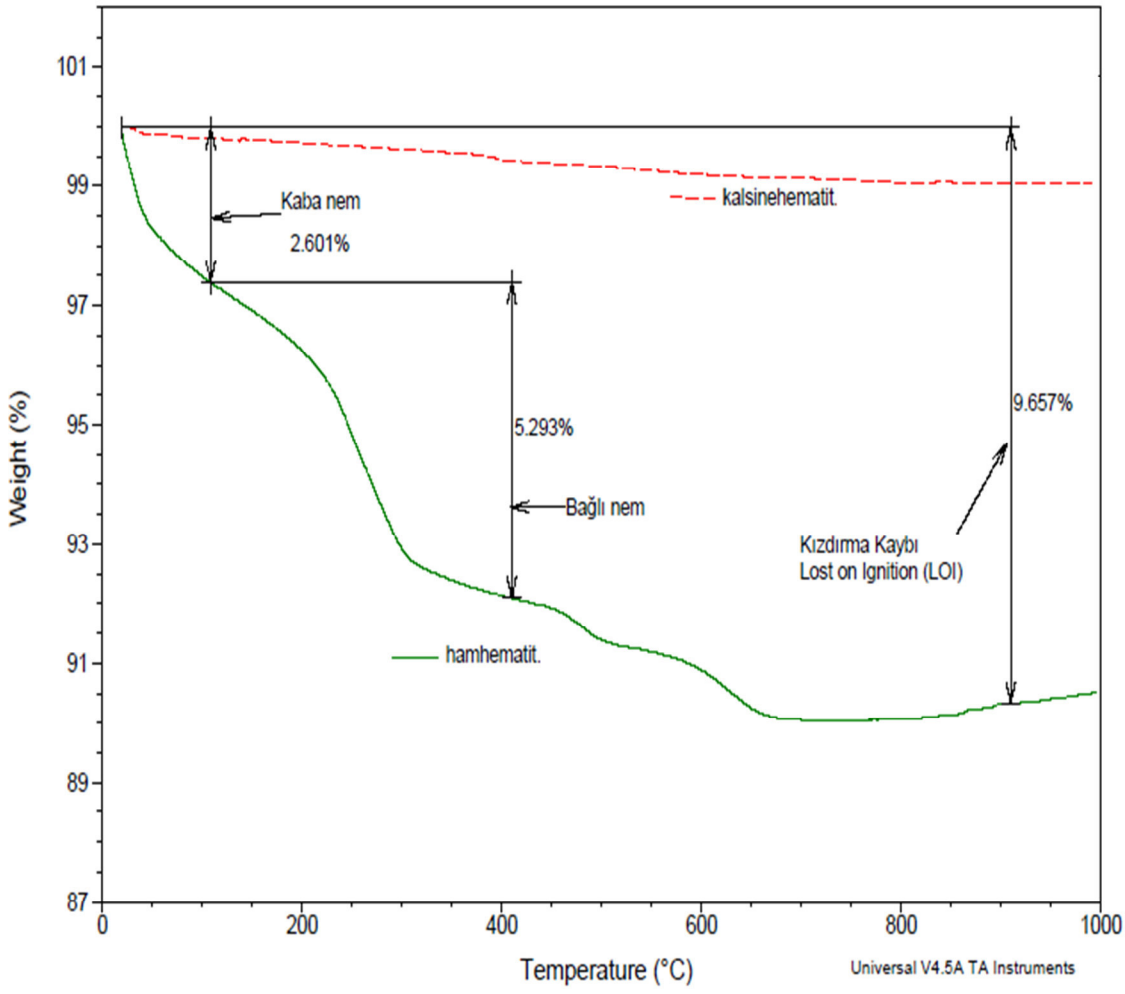
4.1.4 Toplam demir (Fe^{toplam}) tayini

ISO 2597 nolu standart metod uyarınca ham cevherin içerdiği toplam demir miktarı tespit edilmiş olup 2 ölçümün ortalaması olarak cevherde **% 56** oranında toplam demir (kütlece %80 Fe_2O_3' e tekabül eder) bulunduğu tespit edilmiştir.

4.1.5 Demir cevherinin termal bozunma davranışı

Şekil 4.1' de (-80+100) mesh (160 µm) boyutundaki yaklaşık 10'ar mg ham ve kalsine demir cevheri numunelerinin, 100 ml/dak N_2 akışı altında ve 20 ^oC/dak ısıtma hızında termal bozunma davranışını gösteren termogram verilmiştir. Karşılaştırma açısından ham ve kalsine numunelerin bozunma eğrileri tek termogram içinde beraber verilmiştir.

Termogram incelendiğinde numunede yaklaşık %2,6 oranında kaba nem, % 5,3 bağlı nem (kristal suyu şeklinde) ve toplamda %9,7 oranında kızdırma kaybı olduğu görülmektedir. Kalsine numunede ise kayda değer bir ağırlık değişimi gözlenmemiştir. Elde edilen değerler **Kısım 4.1.1** ve **Kısım 4.1.2**' de elde edilen kaba nem ve kızdırma kaybı değerleri ile uyumludur.

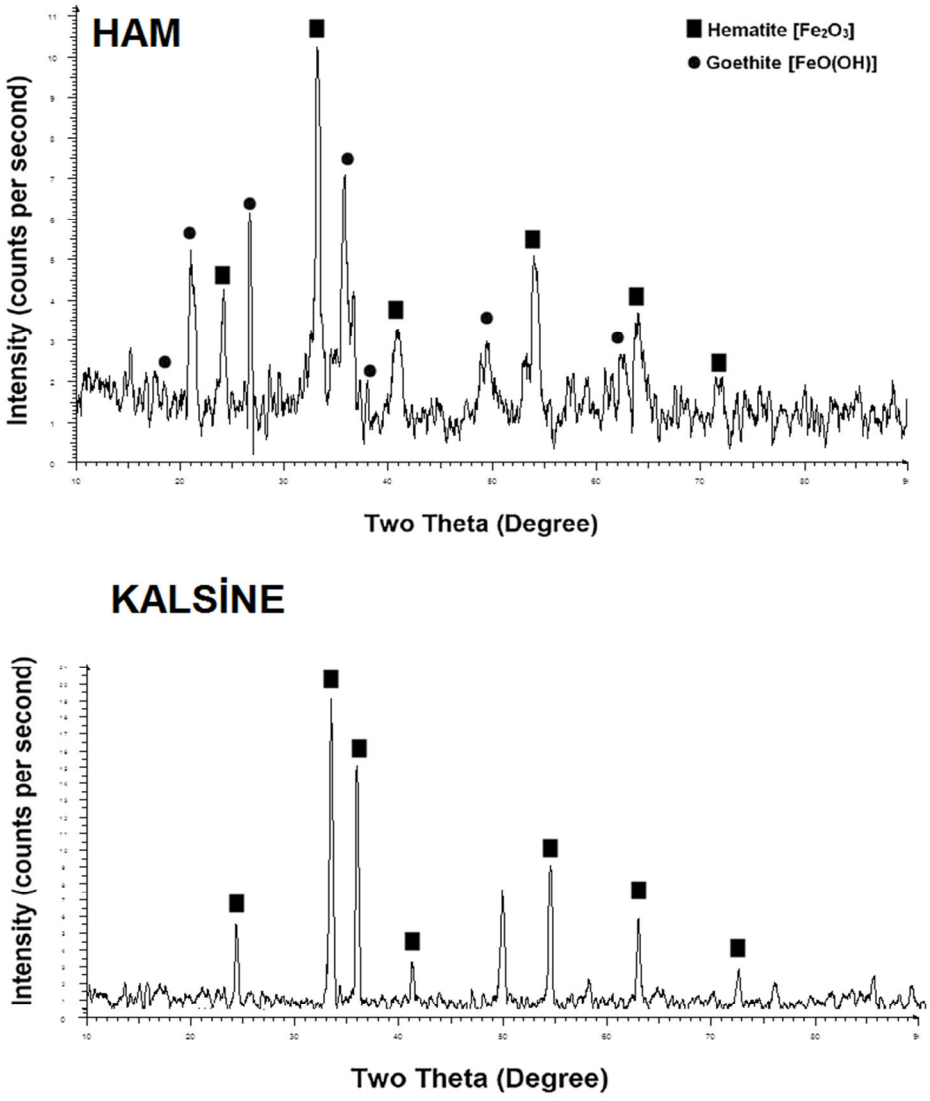


Şekil 4.1 Ham ve kalsine demir cevherinin termal bozunmasını gösteren termogram

Yukarıda belirtilen kimyasal ve termal analiz yöntemleriyle belirlenen Fe^{tot}, SiO_2 ve kızdırma kaybı (LOI) değerlerinin, Çizelge 3.2'de verilen ve XRF analizi yoluyla belirlenen değerlerle uyum içinde olduğu görülmektedir.

4.1.6 XRD analizi

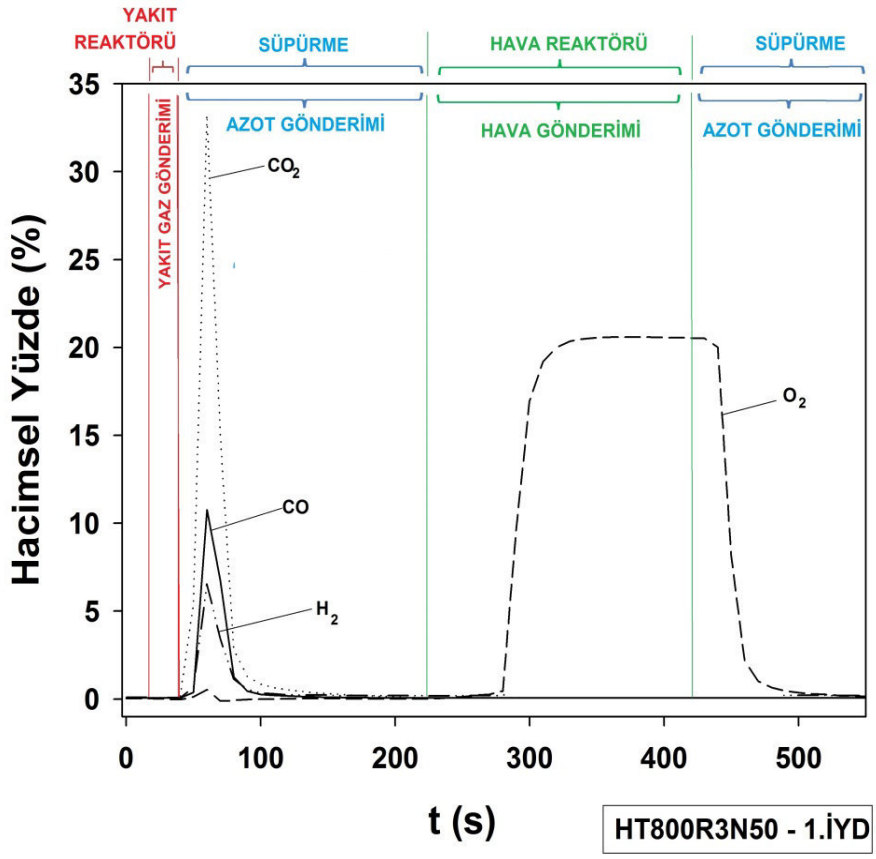
Ham ve kalsine demir cevherine ait XRD difragtogramları Şekil 4.2'de verilmiştir. Görüldüğü üzere ham cevherde bulunan götit (sulu demir oksit), kalsinasyon işlemini takiben yapıdan uzaklaşmıştır. Bu bulgular, XRF ve termal analiz yoluyla elde edilen bulguları destekler niteliktedir.



Şekil 4.2 Ham ve kalsine demir cevherlerine ait XRD difragtogramları

4.2 KDY Prosesinde Elde Edilen Gaz Bileşimi Profilleri

Şekil 4.3'de Kayseri-Menteş yöresine ait hematit cevherinin, yakıt bileşimi %50 CO + %50 H_2 olan KDY prosesinde oksijen taşıyıcı olarak kullanılması ile elde edilen ve bir tam döngü (1. İYD + 1.OYD) boyunca akışkan yatak reaktörü terk eden baca gazı bileşiminin zamanla değişimini gösteren grafik verilmiştir. Reaktör, 45-60. saniyeler arasında yakıt reaktörü olarak; 240-420. saniyeler arasında ise hava reaktörü olarak çalışmış, indirgenme /oksitlenme yarı döngüleri arasında azot ile süpürülmüştür. Şekilde görüldüğü üzere, MFC ünitelerinden reaktöre gaz gönderilmesi ile, analizör tarafından konsantrasyon değişiminin algılanması arasında gaz hatlarındaki kalma zamanı dağılımından dolayı bir miktar (yaklaşık 20-24 s kadar) gecikme mevcuttur (Leion *et al.* 2009).



Şekil 4.3 HT800R3N50 kodlu deneye ait 1. KDY döngü profili

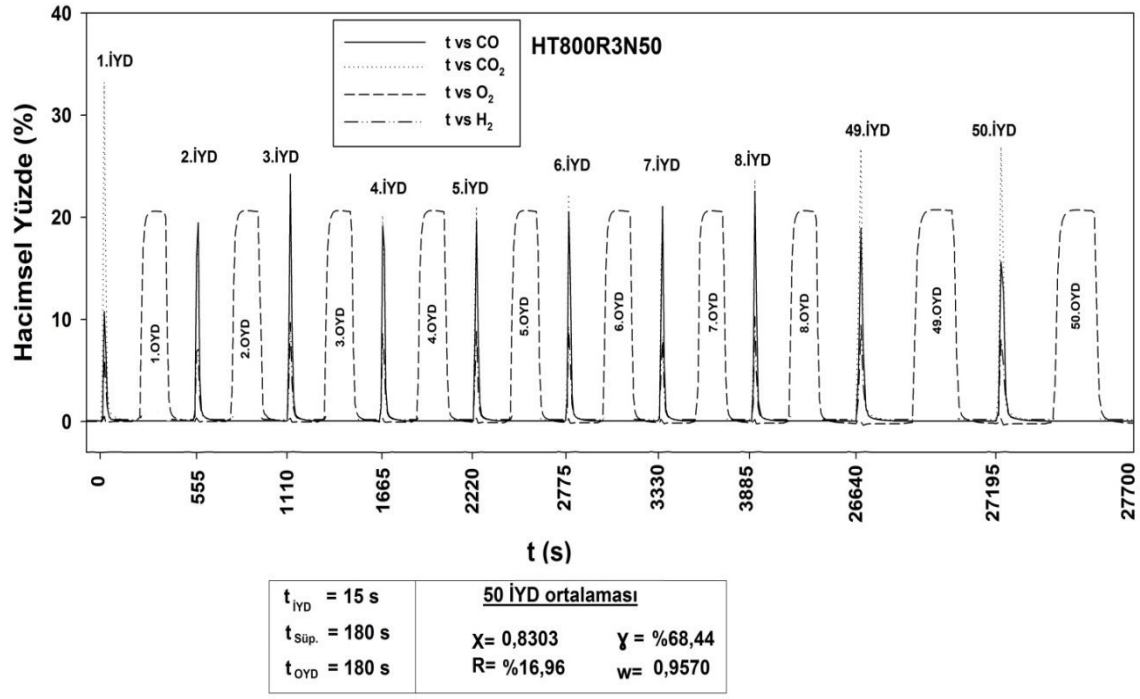
Bu çalışma kapsamında yapılan en uzun döngü sayılı (800 ^{o}C' de 50 döngü, 950 ^{o}C' de 20 döngü) deneylere ait **"Zaman-Hacimsel Yüzde"** grafikleri Şekil 4.4-Şekil 4.10'da

verilmiş olup, döngülerin tümünü grafikte göstermek mümkün olmadığından, fark edilebilir bir değişim içermeyen profiller grafiklerden çıkartılmıştır. Her bir grafik, aynı seride yer alan daha az döngü sayısına sahip deneylerin "**Zaman-Hacimsel Yüzde"** grafikleri ile uyumlu olup, bu grafikleri kapsar ve doğrular niteliktedir. Her bir deneyde kullanılan indirgenme yarı döngüsü, süpürme ve oksitleme yarı döngüsü süreleri ile tüm indirgenme yarı döngülerinin ortalaması olarak elde edilen oksijen taşıyıcı dönüşümü ve gaz yakıt dönüşüm etkinliği değerleri de grafiklerde belirtilmiştir. Söz konusu dönüşüm değerlerinin (X, R, ɣ) hesaplanmasında, **Bölüm 3**' de verilen formüller kullanılmıştır.

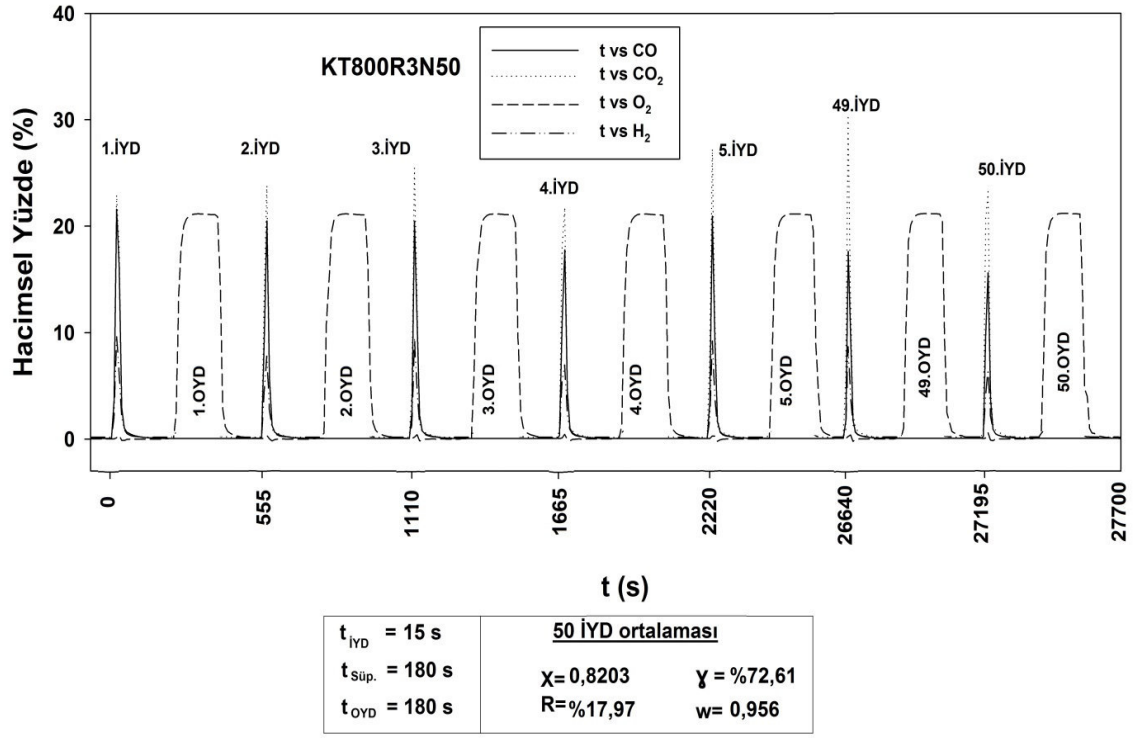
Demir cevherinin İYD esnasında gaz yakıta aktarmak suretiyle kaybettiği oksijeni, OYD esnasında yeterince geri kazanıp kazanamadığı, bir başka deyişle Şekil 4.4-Şekil 4.9'da görülen her bir oksitlenme yarı döngüsünün bitiş anı itibariyle demir cevherinin Fe_2O_3'e tam olarak dönüşüp dönüşemediği **Bölüm 3**'de verilen formüller yardımıyla hesaplanmış; 180 s' lik OYD süresinin, taşıyıcı tam olarak rejenere etmeye yeterli geldiği belirlenmiştir. Belirli sayıda tam döngüden geçmiş numunelerin XRD ve EDS analizleri de oksitlenme adımı sonrasında cevherin tam olarak hematite dönüştüğünü, yani oksitlenmenin % 100 olduğunu doğrulamıştır.

KDY araştırmalarında üzerinde durulması gereken diğer bir nokta da karbon çökelmesidir. Şekil 4.4-Şekil 4.9'da görüldüğü üzere bu çalışmada CO_2 salınımı yalnızca indirgenme yarı döngüleri esnasında yakıtın dönüşümü nedeniyle gerçekleşmiş; oksitlenme yarı döngüleri sırasında, özellikle de indirgenmiş demir cevherinin havayla ilk temasını gösteren OYD profillerinin baş kısmında CO_2 varlığı gözlenmemiştir. Bu durum, indirgenme yarı döngüleri esnasında karbon çökelmesi meydana gelmediğini kanıtlamaktadır. Zira literatürdeki bazı çalışmalarda (Cho *et al.* 2005, Song *et al.* 2008, Hoteit *et al.* 2009) oksitlenme yarı döngüsünün ilk anlarında CO_2 çıkışı meydana gelmesi, indirgenme yarı döngüsü esnasında yakıtın bir kısmının elementel karbon şeklinde taşıyıcı üzerine çökmesine ve OYD için reaktöre hava akışı başlar başlamaz oksitlenerek CO_2' ye dönüşmesine bağlanmıştır. Çizelge 3.1' de görülen her bir serinin 0,5 döngü sayılı deneylerinde elde edilen yani sadece tek bir İYD' ye maruz bırakılan numunelerin XRD ve EDS grafikleri de yapıda elementel karbon bulunmadığını doğrulamıştır.

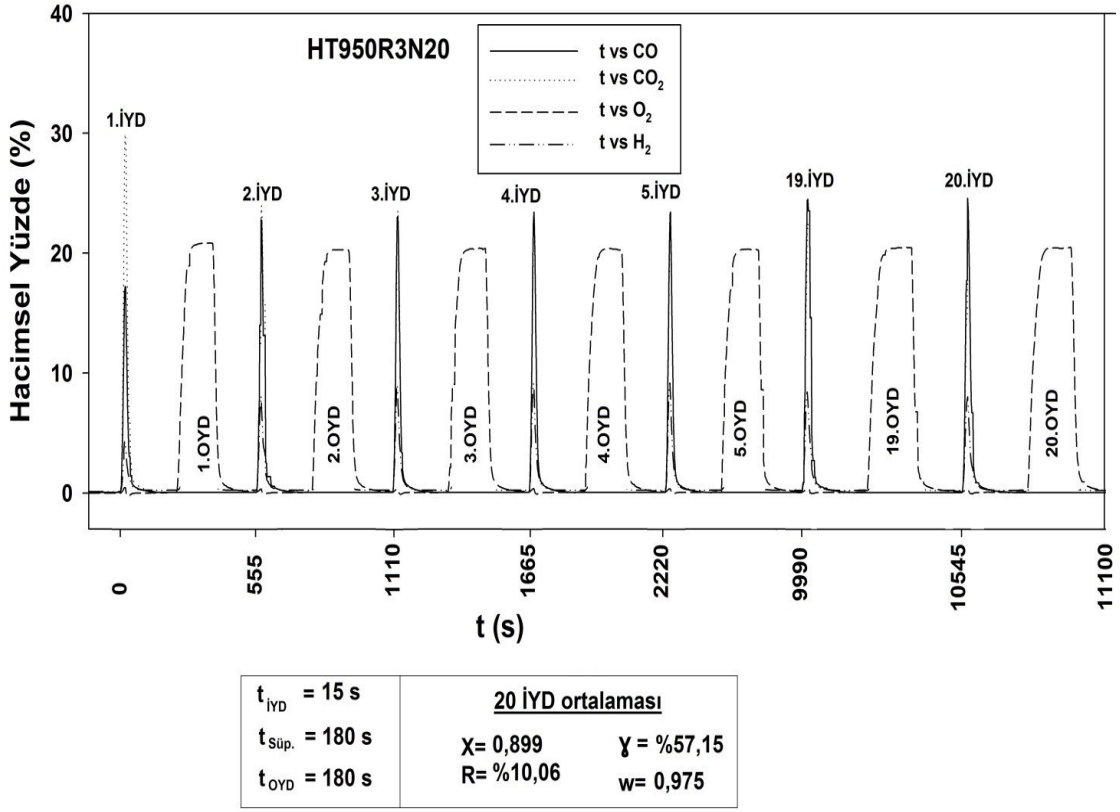
4.2.1 İYD gaz bileşimi %50 CO+%50 H_2 olan (R3) KDY döngüleri



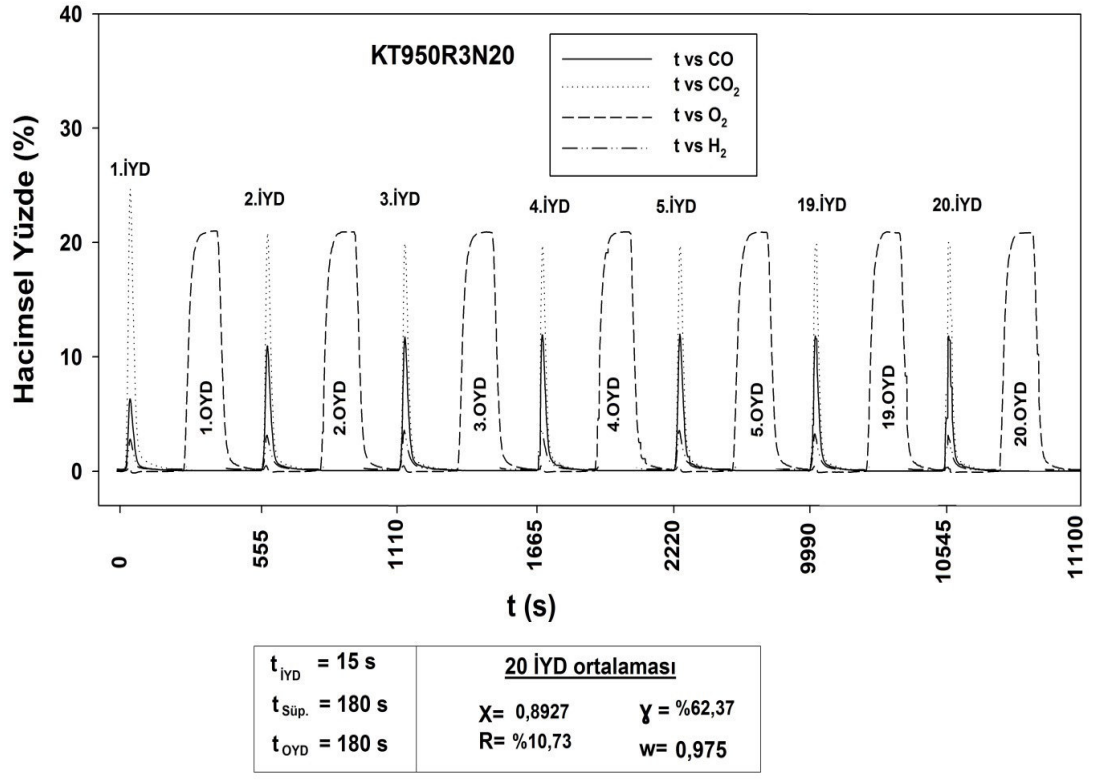
Şekil 4.4 HT800R3N50 kodlu numunenin 50 döngü için "t- $\%(V_i)_{baca\ gazı}$" grafiği



Şekil 4.5 KT800R3N50 kodlu numunenin 50 döngü için "t- $\%(V_i)_{baca\ gazı}$" grafiği

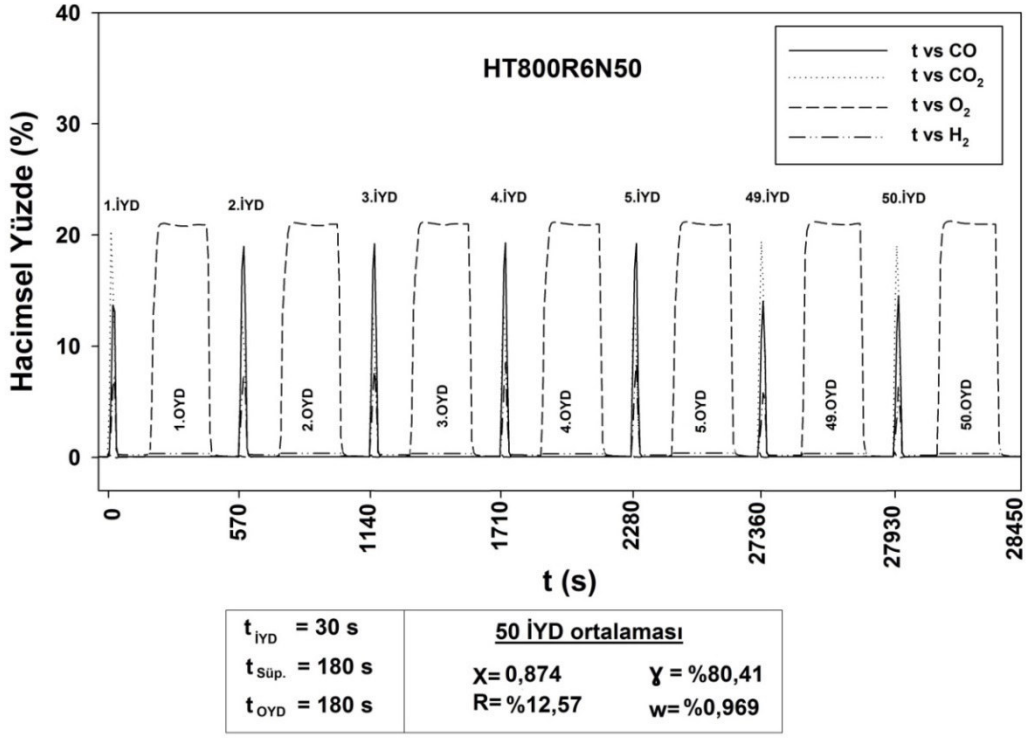


Şekil 4.6 HT950R3N20 kodlu numunenin 20 döngü için "t- $\%(V_i)_{baca\ gazı}$" grafiği

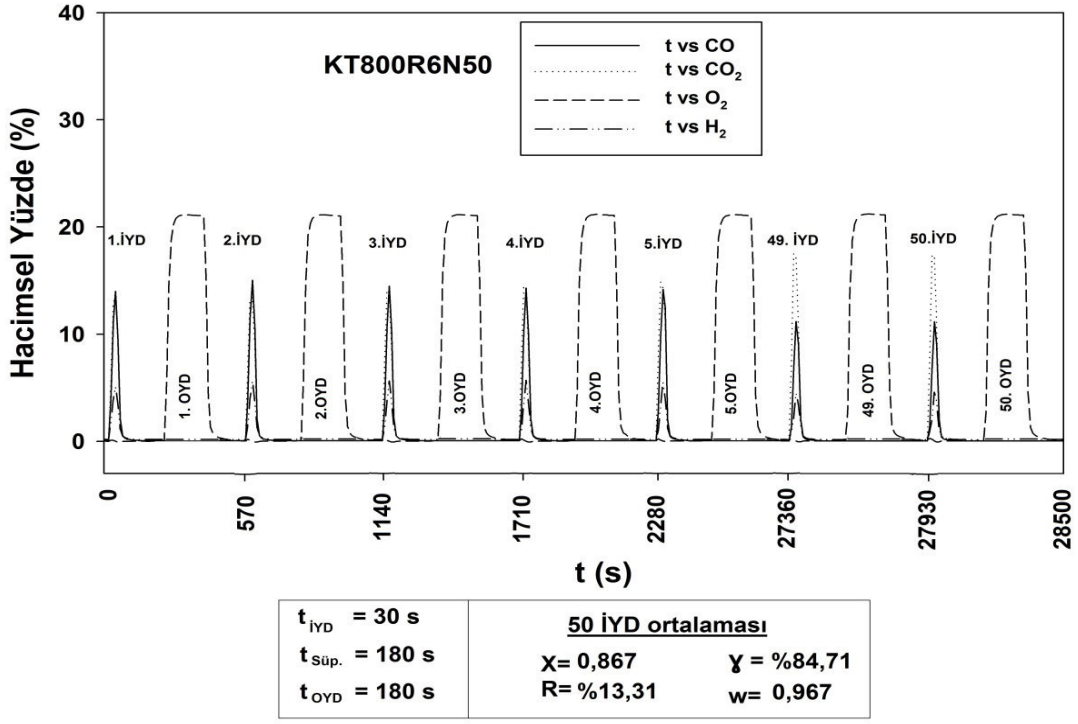


Şekil 4.7 KT950R3N20 kodlu numunenin 20 döngü için "t- $\%(V_i)_{baca\ gazı}$" grafiği

4.2.2 İYD gaz bileşimi %25 CO+%25 H_2+%50 N_2 olan (R6) KDY döngüleri



Şekil 4.8 HT800R6N50 kodlu numunenin 50 döngü için "t- $\%(V_i)_{baca\ gazı}$" grafiği



Şekil 4.9 KT800R6N50 kodlu numunenin 50 döngü için "t- $\%(V_i)_{baca\ gazı}$" grafiği

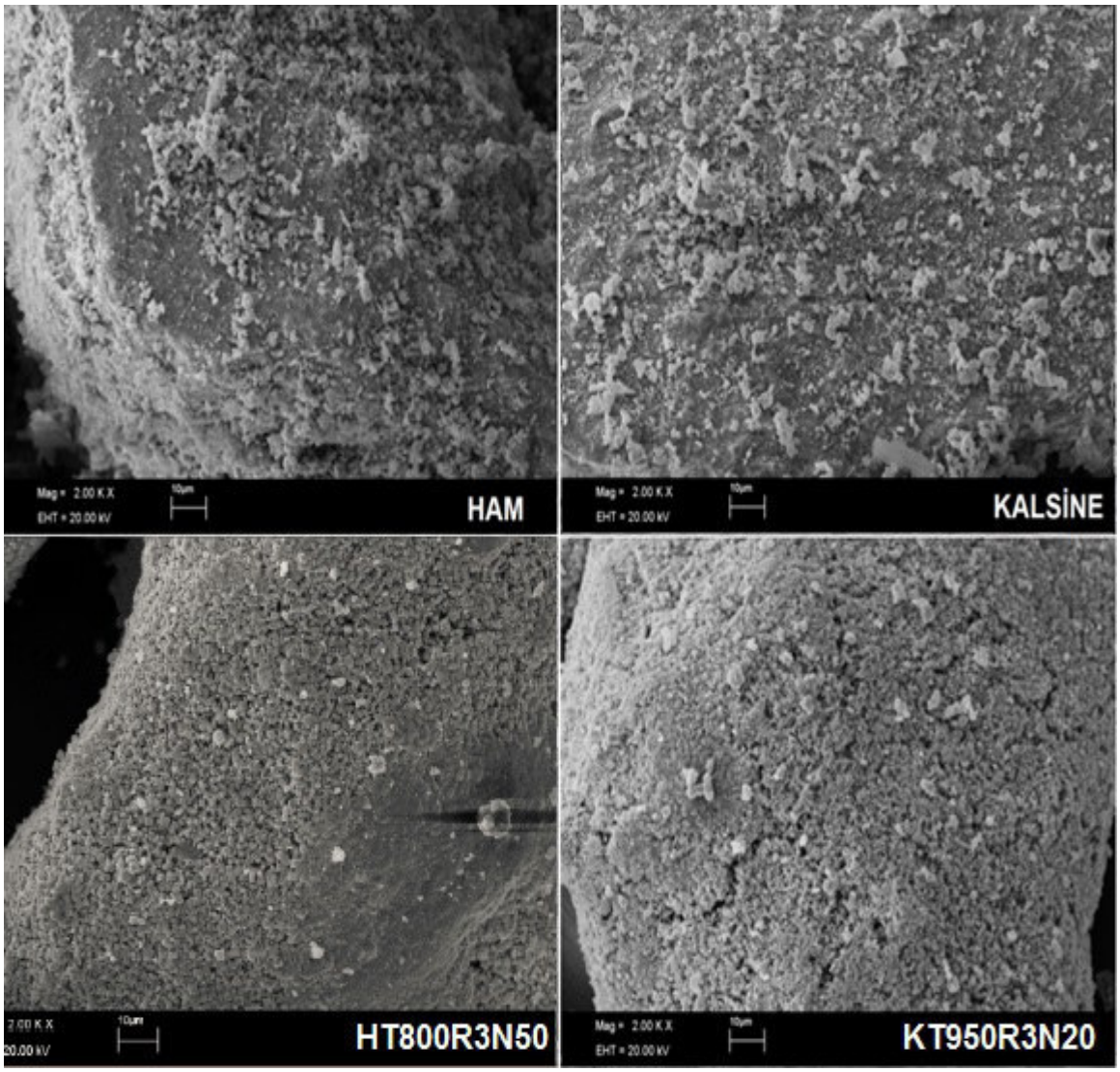
Grafiklerden görüldüğü üzere, ham ve kalsine demir cevherinden oluşan numuneler, 800 ^{o}C sıcaklıktaki KDY deneylerinde 50' şer döngü boyunca (yaklaşık 8' er saat); 950 ^{o}C sıcaklıktaki KDY deneylerinde ise 20' şer döngü boyunca (yaklaşık 3' er saat) test edilmiş ve belirtilen süreler boyunca aktifliğini hemen hemen stabil bir şekilde korumuştur. Oksitlenme yarı döngüleri esnasında reaktörü terk eden baca gazı bileşiminin zamanla değişimi (OYD profilleri) daha kararlı olup, İYD profillerinin görünümünde; döngü sayısı ve numune cinsine göre bazı değişiklikler gözlenmektedir. Şöyle ki; ham numune kullanılan deneylerde tüm seriler için ortak olmak üzere, ilk indirgenme yarı döngüsünde (1.İYD), yüksek yakıt dönüşüm etkinliği ve indirgenme hızı (yüksek CO_2 - düşük CO ve/veya H_2 konsantrasyonu) değerleri elde edilmiş, ancak 2.İYD sonu itibariyle yakıt dönüşümü ve cevherin indirgenme derecesi ciddi oranda azalmıştır. Buna rağmen oksijen taşıyıcı, 2. İYD' yi takip eden her bir İYD boyunca aktifliğini azar azar geri kazanarak, son İYD itibariyle 1. İYD' dekine yakın yakıt dönüşümü elde edilmesini sağlamıştır. Örneğin **HT800R6N50** kodlu deneyde, 1.İYD' de %83 olan yakıt dönüşümü, 2. İYD sonu itibariyle %74'e düşmüş, ilerleyen her bir döngüde bir miktar artarak, 50. İYD sonu itibariyle %82 değerine erişmiştir. Özetle; ham numune kullanılması halinde, tüm indirgenme yarı döngüleri arasında en yüksek yakıt dönüşüm etkinliği ve cevhere ait maksimum indirgenme derecesi değerleri 1.İYD sırasında elde edilmiştir. Oksijen taşıyıcı olarak ham demir cevheri kullanıldığında, gaz yakıt dönüşümü ve cevherin indirgenme derecesinin 1. ve 2. İYD arasında keskin şekilde azalması daha önce yapılan çalışmalarda da gözlemlenen bir durumdur (Mattisson *et al.* 2001).

Kalsine numune kullanılan deneylerde ise, ham numunenin aksine, gaz yakıt dönüşüm etkinliği ve indirgenme derecesinin en düşük değerleri 1.İYD' de sırasında elde edilmiş; ancak takip eden 9 döngü boyunca söz konusu bu parametrelerin büyüklükleri, oksijen taşıyıcının aktifleşmesi sonucu fark edilir şekilde artmış, 10. İYD' den sonra ise hemen hemen stabil kalmıştır.

4.3 Gaz Bileşimi Profillerinin Yapısal Değişimler Işığında Yorumlanması

Yukarıda bahsedilen ve artan döngü sayısıyla beraber oksijen taşıyıcının yakıt dönüştürme etkinliği ve indirgenme derecesinin artmasıyla karakterize edilen "**aktifleşme olayı**", daha önceki araştırmalarda da sıklıkla rastlanan bir durum olup (Abad *et al.* 2007

a, Li *et al.* 2011, Fernandez 2012) nedeni; ilerleyen döngüler boyunca taşıyıcı yapısının daha büyük gözenekler içeren bir hale gelmesine bağlanmıştır. Gözenek büyüklüğündeki artışın nedeni olarak literatürde, taşıyıcının maruz kaldığı ardışık indirgenme/oksitlenme reaksiyonları ve akışkan yatak şartlarından ileri gelen kırılma ve çatlamalar gösterilmektedir (Song *et al.* 2012). Bu çalışmada elde edilen bulgular da mevcut literatürle uyuşmakta olup, 50 döngü sonrasında ham ve kalsine numunelerin gözenek büyüklüğünde meydana gelen artış Şekil 4.10'da verilen SEM görüntülerinden açıkça görülmektedir.



Şekil 4.10 KDY prosesi sonucu ham ve kalsine numunelerin gözenek büyüklüğünde meydana gelen artış (Büyütme oranı ×2000 olup, ölçekteki uzunluk 10 µm' ye karşılık gelmektedir)

Şekil 4.4-Şekil 4.9 yardımıyla ulaşılan sonuçlar aşağıdaki gibi sıralanabilir.

- Çalışılan tüm sıcaklık ve yakıt bileşimleri için kalsine numunenin gaz yakıtı dönüştürme etkinliği ve indirgenme derecesi, ham numuneye göre daha yüksektir.

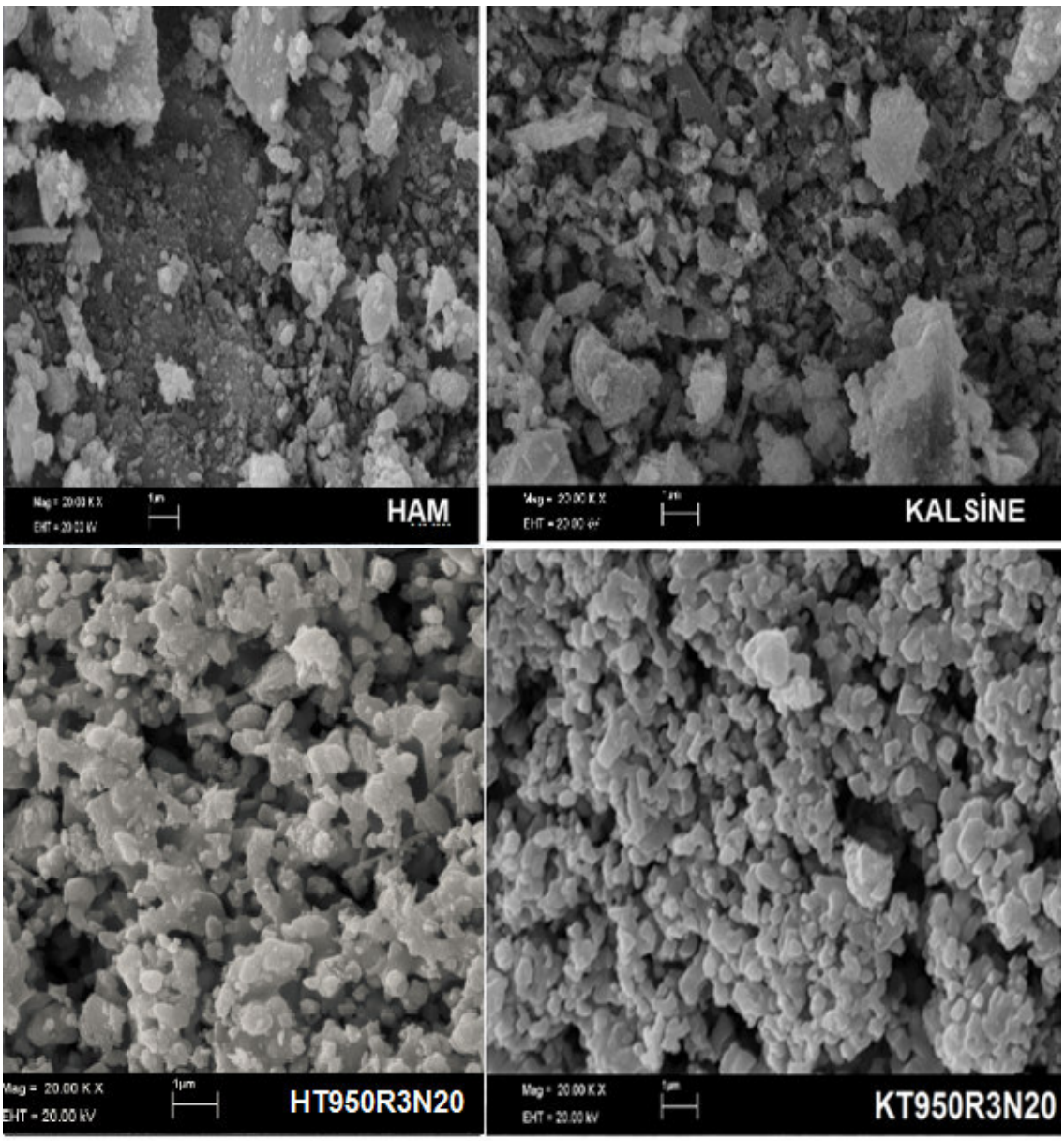
- Aynı sıcaklık ve yakıt bileşiminde gerçekleştirilen deneylerde, İYD sonunda cevherin ulaştığı indirgenme derecesi arttıkça, yakıta daha fazla oksijen aktarımı gerçekleştiğinden, yakıt dönüşüm etkinliği de artmıştır.

- Aynı sıcaklıkta gerçekleştirilen deneylerde, reaktöre giren yakıttaki reaktif gaz konsantrasyonu ($CO+H_2$ yüzdesi) arttıkça, indirgenme derecesi de artmıştır. Örneğin İYD yakıt bileşimi %25 CO + %25 H_2 + %50 N_2 olan **HT800R6N50** kodlu deneyde kullanılan numune 50 indirgenme yarı döngüsünün ortalaması olarak %12,57 oranında indirgenirken, İYD yakıt bileşimi %50 CO + %50 H_2 olan **HT800R3N50** kodlu deneyde kullanılan numune 50 indirgenme yarı döngüsünün ortalaması olarak %16,96 oranında indirgenmiştir. Benzer durum **KT800R3N50** & **KT800R6N50** kodlu deneylerde kullanılan numune çiftlerine ait %R değerleri arasında da gözlenmektedir.

- Aynı sıcaklıkta gerçekleştirilen deneyler için, eşit indirgenme derecesine karşılık gelen yakıt dönüşüm etkinliği değeri, yakıtın reaktif bileşenlerce daha seyreltik olduğu deneylerde daha yüksektir. Çünkü cevheri belirli bir miktar indirgemek için tüketilmesi gereken yakıt miktarı sabit olup, bu miktar; reaktöre birim zamanda giren ve daha az CO ve H_2 taşıyan yakıtın daha yüksek bir fraksiyonuna karşılık gelmektedir. Örneğin; **HT800R3N50** kodlu deneyde kullanılan numune, %50 CO+%50 H_2 içeren gaz karışımını %68,44 oranında dönüştürürken %16,96 indirgenmiş; öte yandan **HT800R6N50** kodlu deneyde kullanılan numune ise, %25 CO+%25 H_2 CO+%50 N_2 içeren gaz yakıtı %80,41 oranında dönüştürürken %12,57 oranında indirgenmiştir.

- Aynı yakıt gaz bileşimi ve numune türü (ham veya kalsine) kullanılarak gerçekleştirilen deneylerde sıcaklığın artması, yakıt dönüşümü ve taşıyıcının indirgenme derecesi üzerinde, beklenenin aksine olumsuz etkide bulunarak, söz konusu değerleri düşürmüştür. Örneğin, 800 ^oC sıcaklıkta gerçekleştirilen **HT800R3N50** kodlu deneyde, yakıt dönüşüm etkinliği ve indirgenme derecesi değerleri sırasıyla %68,44 ve %16,96 iken; aynı yakıt ve taşıyıcı ile 950 ^oC sıcaklıkta (**HT950R3N20** kodlu deney) elde edilen yakıt dönüşümü ve indirgenme derecesi değerleri sırasıyla %57,15 ve %10,06

şeklindedir. Benzer durum **KT800R3N50&KT950R3N20** deney çiftleri için de geçerli olup, literatürdeki bazı çalışmalarda da gözlemlenmiş (Ryu *et al.* 2003, Hoteit *et al.* 2009) ve nedeni; yüksek sıcaklıkla beraber oksijen taşıyıcı yapısında sinterleşme meydana gelmesi ve aktif sitelerin kaybedilmesine bağlanmıştır. Şekil 4.11'de bu çalışmada kullanılan oksijen taşıyıcının yapısında, 950 ^{o}C sıcaklıkta 20 döngülü KDY prosesinde kullanma sonucu meydana gelen sinterleşmenin etkisi açıkça görülmektedir. Şekilde görüldüğü gibi tanecikler hemen hemen küresel şekil almıştır.



Şekil 4.11 HT950R3N20 ve KT950R3N20 kodlu numunelerde meydana gelen sinterleşme (Büyütme oranı ×20000 olup, ölçekteki uzunluk 1 µm' ye karşılık gelmektedir)

• Aynı sıcaklıktaki numunelerin H_2 ile indirgenme hızı, CO ile indirgenme hızından yüksektir. Bu durumun sonucu olarak CO ve H_2 karışımı kullanılan deneylerde H_2, CO'e göre daha yüksek oranda tüketildiğinden, dönüşüm etkinliği de CO'e göre daha yüksek olarak gerçekleşmiştir. Örneğin **HT800R3N50** kodlu deneyde kullanılan numunenin 50 İYD ortalaması olarak H_2 dönüştürme etkinliği %80; CO dönüştürme etkinliği %60 ve sentez gazı dönüştürme etkinliği de, bu iki değerin ortalaması olan %70 civarında gerçekleşmiştir. Çeşitli metal oksitlerin oksijen taşıyıcı olarak kullanıldığı önceki KDY çalışmalarında da, H_2'in CO'den daha yüksek reaktivite gösterdiği belirlenmiştir (Abad *et al.* 2007 a, 2007 b).

Çizelge 4.1'de Abad *et al.* (2007 a) tarafından gerçekleştirilmiş bir çalışmada kullanılan oksijen taşıyıcı, yakıt bileşimi, İYD sıcaklığı ve elde edilen yakıt dönüşümü gibi özelliklerin mevcut çalışmada elde edilenler ile karşılaştırılması verilmiştir.

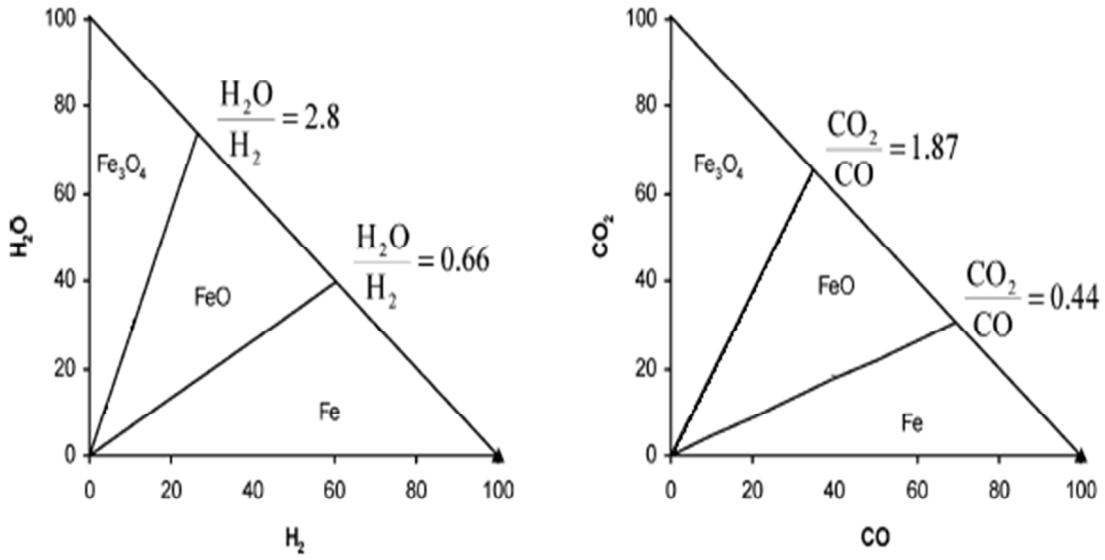
Çizelge 4.1 Mevcut çalışmayla Abad *et al.* (2007a)'a ait çalışmanın karşılaştırılması

	Mevcut Çalışma	**Abad *et al.* (2007 a)**
Oksijen Taşıyıcı	Doğal cevher (Menteş Yöresi hematit cevheri)	Sentetik taşıyıcı (Alümina destek üzerine sentezlenmiş demir oksit)
Yakıt	%50 CO + %50 H_2	%50 CO + %50 H_2
İYD sıcaklığı	800 ^oC	950 ^oC
Yakıt Dönüşümü	% 70 (HT800R3N50 ve KT800R3N50 ort.)	>% 80

Çizelge 4.1'de görüldüğü üzere, referans verilen çalışmada kullanılan oksijen taşıyıcı, alümina destek üzerine aktif faz olarak demir oksitin sentezlenmesi suretiyle hazırlanmış sentetik bir taşıyıcı olup, yüksek sıcaklık ve sinterleşmeye karşı mekanik dayanımı, mevcut çalışmada kullanılan doğal demir cevherine göre daha yüksektir. Bu durumun sonucu olarak, referans çalışmada indirgenme yarı döngüsü mevcut çalışmaya göre daha yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilebilmiş ve daha yüksek gaz yakıt dönüşüm etkinliği elde edilmiştir. Mevcut çalışmada sentez gazı (R3) kullanılan deneylerde ortalama gaz dönüşümü (ham ve kalsine taşıyıcının ortalaması olarak) yaklaşık %70 olarak belirlenmiştir. Bu bulgu, mevcut çalışmaya göre daha yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilen Abad *et al.* (2007 a)'a ait referans çalışmada ortaya konan "proses sıcaklığı-yakıt

dönüşümü" ilişkisi göz önünde bulundurularak değerlendirilecek olursa, Menteş yöresi hematit cevherinin -yakıt dönüşüm etkinliği en az %80' e artırılmak kaydıyla- KDY prosesi için uygun bir oksijen taşıyıcı materyal olduğu sonucuna varılır.

Gaz yakıt dönüşümünü arttırmak için; yakıt geçiş debisini azaltmak (Wang *et al.* 2010) veya taşıyıcıyı sinterleşmeye karşı dirençli hale getirdikten sonra (Al_2O_3, SiO_2, TiO_2 gibi inert malzemelerle karıştırarak kullanmak gibi), prosesi daha yüksek sıcaklıkta gerçekleştirmek gibi önlemler alınabilir. Ancak gaz yakıt dönüşümü üzerinde en çok etkisi olan faktör; İYD esnasında Fe_2O_3 dönüşümünü, Fe_3O_4 oluşumu ile sınırlamaktır. Çünkü, Şekil 4.12'de görülen "Fe ve Oksitlerine ait Denge Gaz Bileşimi Grafiği" incelendiğinde, CO ve H_2' in; CO_2 ve H_2O' ya %100 dönüşümünün ancak, hematitin yalnızca Fe_3O_4' e dönüşmesi (%R= 11,11; X= 0,89) halinde mümkün olduğu görülmektedir. Fe_2O_3'ün daha fazla indirgenmesi halinde, yani FeO veya Fe oluşması durumunda denge diyagramından görüldüğü üzere, CO ve H_2' nin denge bileşimi önemli derecede artmakta, bir başka deyişle yakıtın dönüşümü ciddi oranda azalmaktadır.



Şekil 4.12 Fe ve oksitlerine ait denge gaz bileşimi grafiği (T=1223 K) (Abad *et al.* 2007 b)

İYD esnasında, demir bazlı oksijen taşıyıcının indirgenme derecesi (%R) arttıkça, gaz yakıtın dönüşümünde ($\gamma_{yakıt}$) azalma meydana gelmesi, daha önce yapılmış çalışmalarda da gözlemlenen bir sonuç olup, mevcut çalışma kapsamında elde edilen bulguları destekler niteliktedir (Abad *et al* 2007 b, Leion *et al.* 2009, Moldenhauer *et al.* 2012).

4.4 Oksitlenme Hızı

Reaktöre reaktif gaz (indirgen yakıt veya oksidan hava) gönderilmesi ile gaz analizörü tarafından baca gazındaki yanma ürünleri ve/veya artan reaktanların algılanması arasında, gaz örnekleme hattındaki kalma zamanı dağılımından dolayı yaklaşık 20 saniyelik bir fark olduğu daha önce **Kısım 4.2'**de belirtilmişti. Örneğin, Şekil 4.3'e göre yakıt reaktörüne CO gönderimi 45. saniyede başlamış olmasına rağmen, ilk CO_2 çıkışı yaklaşık olarak 65. saniyede gözlenmiştir. Örnekleme hattından kaynaklanan bu gecikme zamanı, reaktör boş iken CO ve H_2 gönderilmek suretiyle test edilmiş ve 20 saniye olduğu teyit edilmiştir. Bu durum, İYD esnasında reaktöre olan yakıt akışının, oksijen taşıyıcının indirgenmesi için gereken miktardan çok daha fazla olduğunu göstermektedir. Ancak OYD esnasında hava reaktörünü terk eden fazla oksijenin algılanmasında, 20 saniyeden daha fazla bir gecikme söz konusudur. Şöyle ki; Şekil 4.3 incelendiğinde, reaktöre hava gönderilmesi 240. saniyede başlamış olmasına rağmen, reaktör çıkışından 290. saniyeye kadar O_2 çıkışı olmadığı görülmektedir. Bu durum göstermektedir ki; gaz hattından kaynaklanan ilk 20 saniyelik gecikme hariç tutulduğunda, 260 ve 290. saniyeler arasında hava reaktörüne gönderilen tüm oksijen taşıyıcının rejenerasyonu için harcanmaktadır. Bu durum söz konusu zaman aralığında, yani reaktöre hava akışının başladığı ilk anlarda taşıyıcının oksitlenme hızının, oksijen temini tarafından kontrol edildiğini göstermektedir. Dolayısıyla bu çalışmada OYD esnasında elde edilen hız değerleri, saf O_2 akışı ile elde edilebilecek gerçek hız değerlerinin çok altındadır. Benzer durum OYD için oldukça düşük oksijen konsantrasyonuna (%5 O_2+%95 N_2) sahip gaz karışımının kullanıldığı bir çalışmada da gözlenmiş ve OYD için bu kadar düşük oksijen konsantrasyonuna sahip gaz karışımı kullanılmasının nedeni, ekzotermik OYD reaksiyonları sırasında sıcaklığın aşırı ve ani şekilde artarak taşıyıcıyı sinterleştirmesini engellemek şeklinde açıklanmıştır (Mattisson *et al.* 2004). Endüstriyel ölçekli bir KDY prosesinde İYD ve OYD süreleri reaktör dizaynı ve boyutları üzerinde etkili olan çok önemli parametrelerdir. Her ne kadar OYD gaz bileşiminin oksijence zenginleştirilmesi, OYD süresini kısaltarak reaktör boyutunu küçültme gibi bir avantaj sunsa da, oksitlenme reaksiyonunun ekzotermik tabiatı dolayısıyla ani sıcaklık artışlarına, taşıyıcının sinterleşmesine ve reaktifliğinde düşüş meydana gelmesine sebep olabilir (Song *et al.* 2012). Bu nedenle endüstriyel ölçekli bir KDY uygulamasında OYD için hava

kullanılması yerindedir, ancak oksitlenme hızının tespitinde yanıltıcı olduğu dikkate alınmalıdır.

5. SONUÇ

Mevcut çalışmada, CO ve H_2 içeren farklı bileşimlerdeki gaz yakıtların yanma ürünlerine dönüştürülmesi için Kimyasal Döngülü Yanma (KDY) Prosesinden faydalanılmış ve oksijen taşıyıcı olarak kullanılan Kayseri-Menteş yöresine ait hematit cevherinin performansı incelenmiştir. Elde edilen bulgular ışığında aşağıdaki sonuçlar vurgulanabilir.

- Yerli hematit cevheri, KDY proses şartlarında toplamda 60 saatten daha fazla süreyle (800 ^oC' de gerçekleştirilen 50 döngülü deneylerde yaklaşık 8' er saat; 950 ^oC' de gerçekleştirilen 20 döngülü deneylerde yaklaşık 3'er saat) sıcak dolaşıma maruz bırakılmış ve cevherin bu süre içerisinde aktifliğini hemen hemen stabil bir şekilde koruduğunu gözlenmiştir.

- Çalışılan tüm sıcaklık ve yakıt bileşimleri için kalsine numunenin gaz yakıtı dönüştürme etkinliği ve indirgenme derecesi, ham numuneye göre daha yüksek olarak gerçekleşmiştir.

- KDY deneylerinde, ham numune için 2. döngüden itibaren; kalsine numune için ise 1. döngüden itibaren artan döngü sayısıyla beraber, gaz dönüşüm etkinliği, CO_2 tutulum etkinliği gibi değerlerde ufak da olsa kademeli bir artış gözlemlenmiş; bu durum, cevherin yapısal özelliklerinin, reaksiyonlar için daha elverişli hale gelecek şekilde iyileşmesine ve daha büyük gözeneklerin oluşmasına bağlanmıştır.

- Hiçbir KDY deneyi esnasında karbon çökelmesi meydana gelmemiştir.

- 950 ^oC' de gerçekleştirilen deneylerde cevherde sinterleşme meydana gelmiş ve bu durum taşıyıcı performansında düşüşe neden olmuştur.

- 800 ^oC' de gerçekleştirilen deneylerde, özellikle sentez gazı bileşimine sahip gaz yakıtın (%50 CO + %50 H_2), 50 döngü ortalaması olarak dönüşümü; minimum akışkanlaşmanın 6 katındaki yakıt akış hızı için yaklaşık %70 şeklinde gerçekleşmiştir.

- Literatürdeki KDY çalışmalarında kullanılan demir bazlı oksijen taşıyıcıların büyük çoğunluğu, katalizör hazırlama teknikleri kullanılarak laboratuvar ortamında hazırlanmış, sinterleşmeye dirençli sentetik taşıyıcılar olup, bu sayede yüksek KDY proses sıcaklıklarında test edilebilmiş ve gerek; sıcaklığın dönüşümü arttırıcı pozitif etkisi dolayısıyla, gerek de yapılarında bulunan promotör bileşenlerin etkisiyle daha yüksek oranda gaz yakıt dönüşüm etkinliği sergilemişlerdir. Mevcut çalışmada oksijen taşıyıcı olarak kullanılan Menteş yöresi hematit cevherinin, doğadan çıkarıldıktan sonra yalnızca kırma, öğütme, eleme ve kalsinasyon gibi işlemlere tabi tutulduktan sonra elde edilen doğal bir materyal olduğu göz önünde bulundurulduğunda -yakıt dönüşüm etkinliği en az %80' e artırılmak kaydıyla- KDY prosesi için uygun bir oksijen taşıyıcı materyal olduğu sonucuna varılmıştır.

- Gaz yakıt dönüşümünü arttırmak için; yakıt geçiş debisini azaltmak veya taşıyıcıyı sinterleşmeye karşı dirençli hale getirdikten sonra (Al_2O_3, SiO_2, TiO_2 gibi inert malzemelerle karıştırarak kullanmak gibi), prosesi daha yüksek sıcaklıkta gerçekleştirmek gibi önlemler alınabilir. Gaz yakıtın mümkün olan en yüksek oranda dönüşümünü sağlamak için taşıyıcının İYD esnasında magnetit basamağından daha fazla indirgenmemesi gerekmektedir (Maksimum %11 indirgenme derecesi).

KAYNAKLAR

Abad, A. Mattisson, T. Lyngfelt, A. and Ryden, M. 2006. Chemical-looping combustion in a 300 W continuously operating reactor system using a manganese-based oxygen carrier Fuel, 85(9), 1174-1185.

Abad, A. Mattisson, T. Lyngfelt, A. and Johansson, M. 2007a. The use of iron oxide as oxygen carrier in a chemical-looping reactor, Fuel, 86 (7-8),1021-1035.

Abad, A. Garcia-Labiano, F. de Diego, L,F. Gayan, and P. Adanez, J. 2007b. Reduction kinetics of Cu-, Ni-, and Fe-based oxygen carriers using syngas ($CO+H_2$) for chemical-looping combustion, Energy & Fuels, 21(4),1843-1853.

Adanez, J. Abad, A. Garcia-Labiano, F. Gayan, P. and de Diego L,F. 2012. Progress in chemical-looping combustion and reforming Technologies, Progress in Energy and Combustion Science, 38, 215-282.

Andrus, H. Chui, J. Thibeault, P. Edberg, C. Turek, D. Kenney, J. Abdulally, I.Chapman, P.Kang, and S.Lani, B. 2012. ALSTOM'S limestone-based (LCLTM) chemical looping process. 2nd International Conference on Chemical Looping, Darmstadt, Germany.

Anheden, M. and Svedberg G.1998. Exergy analysis of chemical-looping combustion systems, Energy Conversion Management, 39 (16),1967-1980.

Bouzalakos, S. and Mercedes, M. 2010. Developments and innovation in carbon dioxide (CO_2) Capture and Storage Technology, Carbon Dioxide (CO_2) Storage and Utilisation , Overview of CO_2 Capture and Storage Technology, Editör: *Maroto-Valer, M. M. Cambridge:* Woodhead Publishing Series in Energy.

Cao, Y. and Pan, W. P. 2006. Investigation of chemical looping combustion by solid fuels 1. process analysis, Energy and Fuels, 20, 1836-1844.

Cho, P. Mattisson, T. and Lyngfelt, A. 2004, Comparison of iron-, nickel-, copper- and manganese-based oxygen carriers for chemical-looping combustion, Fuel, 83(9),1215-1225.

Cho, P. Mattisson, T. and Lyngfelt, A. 2005, Carbon formation on nickel and iron oxide-containing oxygen carriers for chemical-looping combustion, Industrial and Engineering Chemistry Research, 44, 668-676.

Cuadrat, A. Abad, A. Garcia-Labiano, F. and Adanez, J. 2011. The use of ilmenite as oxygen-carrier in a 500 Wth chemical-looping coal combustion unit, International Journal of Greenhouse Gas Control, 5(6),1630-1642.

Dilmaç, N. Yörük, S. ve Gülaboğlu, M. Ş. 2015. Investigation of direct reduction mechanism of Attepe iron ore by hydrogen in a fluidized bed, Metallurgical and Materials Transactions B, 46(5), 2278-2287.

Fan, L. S. and Li, F. 2010. Chemical looping technology and its fossil energy conversion applications, Industrial & Engineering Chemistry Research, 49, 10200-10211.

Fang, H. Haibin L. and Zengli Z. 2009. Advancement in development of chemical-looping combustion: A review, International Journal of Chemical Engineering, 2009,1-16.

Fernandez, A. C. 2012. Chemical Looping Combustion of Coal Using Ilmenite as Oxygen Carrier, PhD Thesis, University of Zaragoza, Zaragoza, Spain.

Ghoniem, A. F. 2011. Needs, resources and climate change: Clean and efficient conversion technologies, Progress Energy Combust Science, 37, 15-51.

He, F. Wang, H. and Dai, Y. 2007. Application of Fe_2O_3/Al_2O_3 composite particles as oxygen carrier of chemical looping combustion, Journal of Natural Gas Chemistry, 16, 155-161.

Hossain, M. M. and Lasa, H. I. 2008. Chemical looping combustion (CLC) for inherent CO2 seperations-A review , Chemical Engineering Science, 63, 4433-4451.

Hoteit, A. Chandel, M. K. Durecu, S. and Delebarre, A. 2009. Biogas combustion in a chemical looping fluidized bed reactor, International Journal of Greenhouse Gas Control, 3(5), 561-567.

IEA (International Energy Agency),2015. World Energy Outlook. Web sitesi.https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/WEO_2007.pdf Son Erişim Tarihi: 18 Kasım 2015.

IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change). Climate Change 2001: The Scientific Basis.Web sitesi. http://www.grida.no/publications/other/ipcc_tar/. Son Erişim Tarihi: 18 Kasım 2015.

IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change). Carbon Dioxide Capture and Storage 2005. Web sitesi.https://www.ipcc.ch/report/srccs/, Son Erişim Tarihi: 18 Kasım 2015.

IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change). Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Web sitesi https://www.ipcc.ch/publications_and_data/ar4/wg1/en/contents.html. Son Erişim Tarihi: 18 Kasım 2015.

Ishida, M.Zheng D. and Akehata T.1987. Evaluation of a chemical looping combustion power generation system by graphic exergy analysis. Energy, 12, 147-154.

Ishida, M. and Jin, H. G. 1994a. A new advanced power-generation system using chemical-looping combustion , Energy, 19, 415-422.

Ishida, M. and Jin, H. G. 1994b. A novel combustor based on chemical-looping reactions and its reaction-kinetics. Journal of Chemical Engineering of Japan, 27(3), 296-301.

Jerndal, E. 2010. Investigation of Nickel- and Iron-Based Oxygen Carriers for Chemical Looping Combustion, PhD Thesis, Chalmers University of Technology, Göteborg, Sweeden.

Johansson, E. Mattisson, T. Lyngfelt, A. and Thunman, H. 2006. Combustion of syngas and natural gas in a 300 W chemical-looping combustor, Chemical Engineering Research & Design, 84(A9), 819-827.

Kierzkowska, A. M, Bohn, C. D. Scott, S. A. Cleeton, J. P. Dennis, J. S. and Müller, C. R. 2010. Development of iron oxide carriers for chemical looping combustion using sol-Gel. Industrial & Engineering Chemistry Research, 49(11), 5383-5391.

Leion, H. Lyngfelt, A.Johansson, M. Jerndal, E. and Mattisson, T. 2008. The use of ilmenite as an oxygen carrier in chemical-looping combustion, Chemical Engineering Research & Design, 86(9A), 1017-1026.

Leion, H. Mattisson, T. and Lyngfelt, A. 2009. Use of ores and industrial products as oxygen carriers in chemical-looping combustion, Energy & Fuels, 23, 2307-2315.

Lewis, W. K. and Gilliland, E. R. 1954. Production of Pure Carbondioxide, United States Patent and Trademark Office, Patent No: 2, 665,972.

Li, F. Sun, Z. Luo, S. and Fan, L. S. 2011. Ionic diffusion in the oxidation of iron-effect of support and its implications to chemical looping applications, Energy & Environmental Science, 4(3), 876-880.

Lyngfelt, A. Johansson, M. and Mattisson, T. 2008. Chemical looping combustion-Status of development, 9th International Conference on Circulating Fluidized Beds (CFB-9), Hamburg, Germany.

Mattisson, T. and Lyngfelt, A. 2001. Application of chemical looping combustion with capture of CO_2, 2nd Nordic Minisymposium on Carbon Dioxide Capture and Storage, Göteborg, Sweeden.

Mattisson, T. Lyngfelt A. and Cho P. 2001. The use of iron oxide as an oxygen carrier in chemical looping combustion of methane with inherent separation of CO_2, Fuel, 80(13), 1953-1962.

Mattisson, T. Johansson, M. and Lyngfelt, A. 2004. Multicycle reduction and oxidation of different types of iron oxide particles-Application to chemical-looping combustion, Energy & Fuels, 18(3), 628-637.

Mattisson, T. Garcia-Labiano, F. Kronberger, B. Lyngfelt, A. Adanez, J.and Hofbauer, H. 2007. Chemical-looping combustion using syngas as fuel, International Journal of Greenhouse Gas Control, 1(2), 158-169.

Mayer, F. Bidwe, A. Schopf, A. Taheri, K. Zieba, M. and Scheffknecht, G. 2014. Comparison of a new micaceous iron oxide and ilmenite as oxygen carrier for chemical looping combustion with respect to syngas conversion, Applied Energy, 113, 1863-1868.

Moldenhauer, P. Ryden, M. and Lyngfelt, A, 2012. Testing of minerals and industrial by-products as oxygen carriers for chemical-looping combustion in a circulating fluidized-bed 300 W laboratory reactor, Fuel, 93(1), 351-363.

Naji, A. 2011. Kinetic Study of Chemical Looping Combustion Using Iron as an Oxygen Carrier, Master Thesis, Dalhousie University, Nova-Skotia, Canada.

Noorman, S. Sint Annaland, M. and Kuipers, J. A. M. 2010. Experimental validation of packed bed chemical-looping combustion, Chemical Engineering Science, 65, 92-97.

Orth, M. Ströhle, J. and Epple, B. 2012. Design and operation of a coal-fired 1 MWth chemical looping pilot plant. 2nd International Conference on Chemical Looping, Darmstadt, Germany.

Quddus, M.R. 2013. A Novel Mixed Metallic Oxygen Carrier for Chemical Looping Combustion: Preperation, Characterization & Kinetic Modelling, PhD Thesis, University of Western Ontario, Ontario, Canada.

Richter, H. J. and Knoche, K. F. 1983. Efficiency and Costing –Second law analysis of processes. Editör: Gaggioli, R. A. Washington D. C.: ACS Symposium Series.

Ryden, M. Cleverstam, E. Lyngfelt, A. and Mattisson, T. 2009. Waste products from the steel industry with NiO as additive as oxygen carrier for chemical-looping combustion, International Journal of Greenhouse Gas Control, 3(6), 693-703.

Ryu, H. J. Bae, D. H. and Jin, G. T. 2003. Effect of temperature on reduction reactivity of oxygen carrier particles in a fixed bed chemical-looping combustor, Korean Journal of Chemical Engineering, 20 (5), 960-966.

Saha, C. Roy, B. and Bhattacharya, S. 2011. Chemical looping combustion of Victorian brown coal using NiO oxygen carrier, International Journal of Hydrogen Energy, 36(4), 3253-3259.

Schwebel, G. L. Leion, H. And Krumm, W. 2012. Comparison of natural ilmenites as oxygen carriers in chemical-looping combustion and influence of water gas shift reaction on gas composition, Chemical Engineering Research & Design, 90(9), 1351-1360.

Sit, S. P. Reed, A. Hohenwarter, U. Horn, V. Marx, and K. Pröll, T. 2012. 10 MW_{th} CLC field pilot. 2nd International Conference on Chemical Looping, Darmstadt, Germany.

Song, Q. L. Xiao, R. Deng, Z. Y. Shen, L. H. Xiao, J. and Zhang, M. Y. 2008. Effect of temperature on reduction of $CaSO_4$ oxygen carrier in chemical-looping combustion of simulated coal gas in a fluidized bed reactor, Industrial & Engineering Chemistry Research, 47(21), 8148-8159.

Song, T. Shen, L. Xıao, J. Gao, Z. Gu, H. and Zhang, S. 2011. Characterization of hematite oxygen carrier in chemical looping combustion at high reduction temperature, Journal of Fuel Chemistry and Technology, 39(8), 567-574.

Song, T. Wu, J. Zhang, H. Shen, L. 2012. Characterization of an Australia hematite oxygen carrier in chemical looping combustion with coal, International Journal of Greenhouse Gas Control, 11, 326-336.

Stewart, R. The Carbon Dioxide (CO_2) Problem. Oceanography in the 21st Century-An Online Textbook. Web sitesi. http://oceanworld.tamu.edu/resources/oceanography-book/co2problem.html , Son Erişim Tarihi: 18 Kasım 2015.

United Nations Framework on Climate Change. Kyoto Protocol.Web sitesi. http://unfccc.int/essential_background/kyoto_protocol/items/1678.php Son Erişim Tarihi: 18 Kasım 2015.

Vural, A. 2010. Clean Coal and Carbon Capture and Storage Roadmap of Turkey, Master Thesis, Middle East Technical University, Ankara, Turkey.

Wang, S. Wang, G. Jiang, F. Luo, M. and Li, H. 2010. Chemical looping combustion of coke oven gas by using Fe_2O_3/CuO with $MgAl_2O_4$ as oxygen carrier", Energy&Enviromental Science 3(9), 1353-1360.

Wolf, J. Anheden, M. Yan, J. 2001. Performance analysis of combined cycles with chemical looping combustion for CO_2 capture, 18th Pittsburg Coal Conference, Newcastle, Australia.

ÖZGEÇMİŞ

Adı-Soyadı:	Esra ÖZDEMİR YARDIMCI
Doğum Yeri:	Rize
Doğum Tarihi:	22.02.1988
Medeni Hali:	Evli
Yabancı Dili:	İngilizce
Adres:	İşçi Blokları Mah. 1524.Sok. Yıldız Apt. C-Blok Balgat/Ankara
Tel.:	05067977323
E-posta:	esraozdemir53@hotmail.com
Eğitim Durumu:	Lise: Rize Anadolu Lisesi (2002) Lisans: Atatürk Üniversitesi(2006) Yüksek Lisans: Çankırı Karatekin Üniversitesi(2013)
Çalıştığı Kurum/Kurumlar:	Roketsan (2016)