ÇANKIRI KARATEKİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

FARKLI DEMİR İÇERİKLİ CEVHERLERİN VE ATIKLARIN KİMYASAL DÖNGÜLÜ YANMA PROSESİNDE OKSİJEN TAŞIYICI OLARAK KULLANILMASI VE PERFORMANSLARININ KARŞILAŞTIRILMASI

Merve DURMAZ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ÇANKIRI
2023

Her hakkı saklıdır

TEZ ONAYI

Merve DURMAZ tarafından hazırlanan **"Farklı Demir İçerikli Cevherlerin ve Atıkların Kimyasal Döngülü Yanma Prosesinde Oksijen Taşıyıcı Olarak Kullanılması ve Performanslarının Karşılaştırılması"** adlı tez çalışması 27/07/2023 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Çankırı Karatekin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında **Doktora Tezi** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Doç. Dr. Nesibe DİLMAÇ

Eş Danışman : Doç. Dr. Ömer Faruk DİLMAÇ

Jüri Üyeleri :

Başkan : Doç. Dr. Nesibe DİLMAÇ (Danışman)
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Çankırı Karatekin Üniversitesi

Üye : Prof. Dr. Ahmet YARTAŞI
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Çankırı Karatekin Üniversitesi

Üye : Prof. Dr. Ali KARAİPEKLİ
Kimya Anabilim Dalı
Çankırı Karatekin Üniversitesi

Üye : Prof. Dr. Osman Nuri ŞARA
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Bursa Teknik Üniversitesi

Üye : Doç. Dr. Hatice Hande MERT
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Yalova Üniversitesi

Yukarıdaki sonucu onaylarım

Prof. Dr. Hamit ALYAR

Enstitü Müdürü

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Çankırı Karatekin Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğine göre hazırlamış olduğum "**Farklı Demir İçerikli Cevherlerin ve Atıkların Kimyasal Döngülü Yanma Prosesinde Oksijen Taşıyıcı Olarak Kullanılması ve Performanslarının Karşılaştırılması**" konulu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı, tezin içerdiği yenilik ve sonuçları başka bir yerden almadığımı, tezde kullandığım eserleri usulüne göre kaynak olarak gösterdiğimi, tezin Çankırı Karatekin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nden başka bir bilim kuruluna akademik amaç ve unvan almak amacıyla vermediğimi ve bu çalışmanın Çankırı Karatekin Üniversitesi tarafından kullanılan "Bilimsel İntihal Tespit Programı"yla tarandığını, "intihal içermediğini" beyan ederim. Çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması halinde ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçlara razı olduğumu bildiririm. Çankırı Karatekin Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca gereğinin yapılmasını arz ederim (27/07/2023).

Merve DURMAZ

Bu çalışma Çankırı Karatekin Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından MF061218D01 numaralı proje ile desteklenmiştir.

ÖZET

Doktora Tezi

FARKLI DEMİR İÇERİKLİ CEVHERLERİN VE ATIKLARIN KİMYASAL DÖNGÜLÜ YANMA PROSESİNDE OKSİJEN TAŞIYICI OLARAK KULLANILMASI VE PERFORMANSLARININ KARŞILAŞTIRILMASI

Merve DURMAZ

Çankırı Karatekin Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Nesibe DİLMAÇ
Eş Danışman: Doç. Dr. Ömer Faruk DİLMAÇ

Bu çalışmada farklı demir içerikli cevherlerin ve atıkların gaz yakıtlar (CO, H_2 ve sentez gazı) kullanılarak laboratuvar ölçekli programlanabilir mantık kontrol sistemine bağlı kesikli akışkan yatak reaktörde kimyasal döngülü yanma (KDY) performansları incelenmiştir. Atık olarak kırmızı çamur, bakır konverter cürufu, ve proses atığı (nikelin laterit cevherinden ayrılması sonrası kalan kısım), cevher olarak siderit ve laterit kullanılmıştır. Ayrıca aktif faz olarak kırmızı çamur ve hematit, destek fazı olarak kolemanit ve çinko borat kullanılarak mekanokimyasal yöntem ile sentezlenen oksijen taşıyıcıların programlanabilir mantık kontrol sistemine bağlı TGA'da kimyasal döngülü yanma performansı da incelenmiştir. Kalsine kırmızı çamur, kalsine bakır konverter cürufu, kalsine siderit ve kalsine proses atığı ile yapılan deneyler sonucunda tüm gaz bileşimleri için ortalama gaz dönüşüm verimi sırasıyla %86, %87, %92 ve %88 olarak elde edilmiştir. Mekanokimyasal sentez ile elde edilen oksijen taşıyıcılarda kullanılan ve miktarına bağlı olarak bor içerikli destek fazlar, aktif fazların kimyasal döngülü yanma performansını ya hiç etkilememiş ya da aglomerasyona sebep olarak performansının düşmesine sebep olmuştur. Laterit cevheri ham ve kalsine olarak denenmiş ancak her iki formu için de yeterli gaz dönüşüm verimi elde edilememiştir. Kalsine proses atığı için termodinamik kısıtlamalara uygun indirgenme derecesinin elde edilebilmesinde gerekli şartlar uygulanabilir bulunmamıştır. Bu çalışmada oksijen taşıyıcı olarak kullanılan kırmızı çamur, bakır konverter cürufu ve siderit cevherinin ucuz olması ve laboratuvar ölçekli sistemdeki kimyasal döngülü yanma performansı göz önüne alındığında büyük ölçekli kimyasal döngülü yanma sistemlerinde kullanımı açısından umut vericidir. Ayrıca endüstriyel atıkların tekrar kullanımı kimyasal döngülü yanma sisteminin oksijen taşıyıcı açısından da çevreci bir yakma prosesi olmasını sağlamaktadır.

2023, 150 sayfa

ANAHTAR KELİMELER: Kimyasal döngülü yanma, CO_2 tutma, Oksijen taşıyıcı, Doğal cevherler, Atık kullanımı

ABSTRACT

PhD Thesis

UTILIZATION OF VARIOUS IRON-CONTAINING ORES AND WASTES AS OXYGEN CARRIERS IN THE CHEMICAL LOOPING COMBUSTION PROCESS AND COMPARISON OF THEIR PERFORMANCES

Merve DURMAZ

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

Advisor: Assoc. Prof. Dr. Nesibe DİLMAÇ
Co-Advisor: Assoc. Prof. Dr. Ömer Faruk DİLMAÇ

In this study, chemical looping combustion (CLC) performances of iron-containing ores and wastes were investigated using gaseous fuels (CO, H_2 and syngas) in a laboratory-scale batch fluidized bed reactor connected to a programmable logic control system. Red mud, copper converter slag, and process waste (remaining after the extraction of nickel from laterite ore) were used as wastes, siderite and laterite were used as ores. In addition, the chemical looping combustion performance of oxygen carriers synthesized by mechanochemical method using red mud and hematite as active phases and colemanite and zinc borate as support phases in TGA connected to the programmable logic control system was also investigated. As a result of experiments with calcined red mud, calcined copper converter slag, calcined siderite and calcined process waste, the average gas conversion efficiency for all gas compositions was obtained at 86%, 87%, 92% and 88%, respectively. Depending on the amount of boron-containing support phase used in the oxygen carriers obtained by mechanochemical synthesis, it either did not affect the chemical looping combustion performance of the active phases at all or caused agglomeration and decreased their performance. Laterite ore was tried as raw and calcined, but sufficient gas conversion efficiency could not be obtained for both forms. Necessary conditions for obtaining the reduction degree suitable for thermodynamic constraints for calcined process waste were not found applicable. In this study, red mud, copper converter slag, and siderite ore used as oxygen carriers are promising in terms of use in large-scale chemical looping combustion systems considering their cheap and their performance in experiments with gaseous fuels in laboratory-scale chemical looping combustion systems. Moreover, the reuse of industrial wastes provides that the chemical looping combustion system is an environmentally friendly combustion process in terms of the oxygen carrier.

2023, 150 pages

Keywords: Chemical looping combustion, CO_2 capture, Oxygen carrier, Natural ores,Waste reuse

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Çalıştığım alanda bilgileri ile yolumu aydınlatan tez danışmanım Doç. Dr. Nesibe DİLMAÇ ve eş danışmanım Doç. Dr. Ömer Faruk DİLMAÇ'a;
Hacettepe Üniversitesi Fizik Mühendisliği Bölümü SNTG Laboratuvarına;
Çankırı Karatekin Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimine;
Erasmus + Programı kapsamında gittiğim ve bilgi birikimimin artmasına önemli katkısı olan İspanya'nın Zaragoza şehrindeki İspanya Ulusal Araştırma Konseyine (CSIC) bağlı Instituto de Carboquímica'da (ICB) kimyasal döngülü yanma konusunda çalışan üstatlardan birisi olan Prof. Dr. Juan ADÁNEZ başta olmak üzere tüm Enerji ve Çevre Departmanındaki Yanma ve Gazlaştırma grubuna;
Güler yüzü ve pozitif enerjileri ile beni motive eden tüm çalışma arkadaşlarıma;
Hayatım boyunca bana güvenip destekleyerek bugünlere gelmemi sağlayan aileme;
İçtenlikle teşekkürlerimi sunarım.

Merve DURMAZ
Çankırı, Temmuz 2023

İÇİNDEKİLER

ÖZET i
ABSTRACT ii
ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR iii
İÇİNDEKİLER iv
SİMGELER DİZİNİ vii
KISALTMALAR DİZİNİ viii
ŞEKİLLER DİZİNİ ix
ÇİZELGELER DİZİNİ xiii
1. GİRİŞ 1
1.1 CO_2 Tutma Teknolojileri 3
1.1.1 Yanma sonrası CO_2 tutma 4
1.1.1.1 Adsorpsiyon 6
1.1.1.2 Fiziksel/kimyasal absorpsiyon 6
1.1.1.3 Membranlar 8
1.1.1.4 Kriyojenik 9
1.1.2 Yanma öncesi CO_2 tutma 10
1.1.3 Oksi-yakıt yanma 11
1.1.3.1 MATIANT çevrimi 12
1.1.3.2 Graz çevrimi 13
1.1.3.3 Kimyasal döngülü yanma (KDY) 14
1.1.4 Kalsiyum döngülü proses (KaD) 14
1.2 CO_2 Üretimi için Kimyasal Döngülü Yanmanın Erken Tarihi 15
1.3 Kimyasal Döngülü Yanma Teknikleri 16
1.3.1 Gaz yakıtların kullanıldığı kimyasal döngülü yanma 16
1.3.2 Katı yakıtların kullanıldığı kimyasal döngülü yanma 18
1.3.2.1 Ön gazlaştırmalı KDY (Syngas-CLC) 18
1.3.2.2 Yerinde gazlaştırmalı KDY (iG-KDY) 19
1.3.2.3 CLOU (Chemical looping with oxygen uncoupling) 20
1.3.3 Sıvı yakıtların kullanıldığı kimyasal döngülü yanma 20
1.4 Kimyasal Döngülü Yanmanın Sitokiyometrisi ve Termodinamiği 21
1.5 Kimyasal Döngülü Yanmada Reaktör Tasarımı 24

1.6 Kimyasal Döngülü Yanmada Kullanılan Oksijen Taşıyıcılar 26
1.6.1 Demir bazlı oksijen taşıyıcılar 29
1.6.2 Mangan bazlı oksijen taşıyıcılar 30
1.6.3 Kobalt bazlı oksijen taşıyıcılar 31
1.6.4 Nikel bazlı oksijen taşıyıcılar 31
1.6.5 Bakır bazlı oksijen taşıyıcılar 32
1.6.6 Kombine oksit malzemeler 32
1.6.7 Karışık oksitler 33
1.6.8 Cevherler, atıklar ve diğer düşük maliyetli oksijen taşıyıcılar 33
1.7 Sentetik Oksijen Taşıyıcı Hazırlama Metodları 34
1.8 CO_2 Kullanımı ve Depolanması 36
2. LİTERATÜR ÖZETİ 38
3. MATERYAL VE METOT 57
3.1 Materyal 57
3.2 Oksijen Taşıyıcıların Hazırlanması 57
3.2.1 Oksijen taşıyıcı olarak kalsine kırmızı çamur 57
3.2.2 Mekanokimyasal yöntem ile sentezlenen oksijen taşıyıcılar 59
3.2.3 Oksijen taşıyıcı olarak kalsine bakır konverter cürufu 60
3.2.4 Oksijen taşıyıcı olarak kalsine siderit 60
3.2.5 Oksijen taşıyıcı olarak laterit 62
3.2.6 Oksijen taşıyıcı olarak proses atığı 63
3.3 Kimyasal Döngülü Yanma Deneyleri için Gaz Debilerinin Hesaplanması 63
3.3.1 Kalsine kırmızı çamur için hesaplanan gaz debileri 64
3.3.2 Mekanokimyasal yöntem ile sentezlenen oksijen taşıyıcılar için gönderilen gaz debileri 66
3.3.3 Kalsine bakır konverter cürufu için hesaplanan gaz debileri 66
3.3.4 Kalsine siderit için hesaplanan gaz debileri 67
3.3.5 Ham laterit için hesaplanan gaz debileri 69
3.3.6 Kalsine laterit için hesaplanan gaz debileri 70
3.3.7 Ham proses atığı için hesaplanan gaz debileri 71
3.3.8 Kalsine proses atığı için hesaplanan gaz debileri 71
3.4 Deneysel Metod 73

3.4.1 Akışkan yataklı deney düzeneği 73
3.4.2 TGA (termogravimetrik analiz) deney düzeneği 75
3.4.3 Deney sonrası hesaplamalar için formüller 76
3.4.3.1 Oksijen taşıma kapasitesinin hesaplanması (R_{OC}) 76
3.4.3.2 Dönüşümün hesaplanması 77
3.4.3.3 Kütlece dönüşümün (ω) hesaplanması 80
3.4.3.4 Gaz yakıtı dönüşüm veriminin (γ) hesaplanması 80
3.4.3.5 Oksijen taşıyıcının sirkülasyon hızı ($\dot{m}_{ox}$) hesaplanması 82
3.4.3.6 İYD esnasında elde edilen gaz analiz cihazı verileri için kalma zamanı (residence time distribution) düzeltmesi 83
3.4.3.7 TGA testleri için indirgenme yüzdesinin hesaplanması 83
4. BULGULAR VE TARTIŞMA 85
4.1 Oksijen Taşıyıcı Olarak Kalsine Kırmızı Çamurun Kimyasal Döngülü Yanma Performansı 85
4.2 Mekanokimyasal Yöntem ile Sentezlenen Oksijen Taşıyıcıların Kimyasal Döngülü Yanma Performansı 94
4.3 Oksijen Taşıyıcı Olarak Bakır Konverter Cürufunun Kimyasal Döngülü Yanma Performansı 97
4.4 Oksijen Taşıyıcı Olarak Kalsine Siderit Cevherinin Kimyasal Döngülü Yanma Performansı 108
4.5 Oksijen Taşıyıcı Olarak Laterit Cevherinin Kimyasal Döngülü Yanma Performansı 116
4.6 Oksijen Taşıyıcı Olarak Proses Atığının Kimyasal Döngülü Yanma Performansı 120
5. SONUÇ VE ÖNERİLER 130
KAYNAKLAR 135
ÖZGEÇMİŞ 148

SİMGELER DİZİNİ

d	Yakıtın tam yanmasını gösteren reaksiyonda O_2' in stokiyometrik katsayısı [-]
mo	Oksijen taşıyıcının tamamen oksitlenmiş olduğu durumdaki kütlesi [kg]
mr	Oksijen taşıyıcının tamamen indirgenmiş olduğu durumdaki kütlesi [kg]
m_{MO}	Metal oksidin yükseltgenmiş olduğu durumdaki kütlesi [kg]
m_M	Metal oksidin indirgenmiş olduğu durumdaki kütlesi [kg]
m	Oksijen taşıyıcının herhangi bir "t" anındaki kütlesi [kg]
$m_{katı}$	Katı envanteri [$kg.MW_{th}^{-1}$]
$\dot{m}_{ox}$	Oksijen taşıyıcının hava ve yakıt reaktörleri arasındaki sirkülasyon hızı [$kg.s^{-1}$]
$(M_A)_O$	Oksijen atomunun mol kütlesi (=16 $kg.kmol^{-1}$)
$\dot{n}$	Molar debi [$kmol.s^{-1}$]
$\dot{n}_{giren}$	Yakıt veya hava reaktörüne giren gaz yakıt/hava akımının molar akış hızı [$kmol.s^{-1}$]
$\dot{n}_{çıkan}$	Yakıt/Hava reaktöründen çıkan baca gazı/oksijeni azalmış hava akımının molar akış hızı [$kmol.s^{-1}$]
$\dot{n}_{oksijen}$	Anlık oksijen aktarım hızı [$kmol.s^{-1}$]
$\dot{n}_{yakıt}$	Yakıtın anlık molar akış hızı [$kmol.s^{-1}$]
R_O	Oksijen taşıyıcının oksijen taşıma kapasitesi[-]
R_{OC}	Aktif bileşenin fraksiyonuna bağlı oksijen taşıma kapasitesi [-]
t_0	İndirgenme veya oksitlenme yarı döngüsünün başladığı an [s]
t_i	İndirgenme oksitlenme yarı döngüsünün bittiği an [s]
ω	Kütlece dönüşüm [-]
X_i	"i". İndirgenme/oksitlenme yarı döngüsü sonunda ulaşılan dönüşüm [-]
X_{i-1}	"i-1".Oksitlenme/indirgenme yarı döngüsü sonunda ulaşılan dönüşüm [-]
X_s	Dönüşüm veya oksitlenme derecesi [-]
x_{MO}	Oksijen taşıyıcının aktif fazını oluşturan metal oksitin kütle kesri [-]
y	Mol kesri [-]
$\gamma_{yakıt}$	Yakıt dönüşümü [-]
ΔH_{yanma}	Yakıtın standart (298 K ve 1 atm) yanma entalpisi [$kj.kmol^{-1}$]
$\varphi_{güç}$	1 MWth'lık bir santral gücünün standart koşullarda üretebileceği maksimum güce oranı [-]
τ	Örnekleme hattı için zaman sabiti [s]

KISALTMALAR DİZİNİ

ADIP	Amin di-izopropanol
CCS	Karbon Tutma ve Depolama Teknolojileri (Carbon Capture and Storage)
CLOU	Chemical Looping with Oxygen Uncoupling
DEA	Dietanolamin
DGA	Diglikolamin
DIPA	Di-izopropanolamin
EAFD	Elektrik Ark Fırın Tozunu (Electric Arc Furnace Dust)
EOR	Gelişmiş Petrol Geri Kazanımı (Enhanced Oil Recovery)
EPRI	Elektrik Enerjisi Araştırma Enstitüsü (Electric Power Research Institute)
ESA	Elektrik Salınımlı Adsorpsiyon (Electric Swing Adsorption)
ESEM	Çevresel Taramalı Elektron Mikroskobu (Environmental Scanning Electron Microscope)
iG-KDY	Yerinde Gazlaştırmalı Kimyasal Döngülü Yanma
IPCC	Hükümetler Arası İklim Değişikliği Paneli (Intergovernmental Panel on Climate Change)
İYD	İndirgenme Yarı Döngüsü
KDY	Kimyasal Döngülü Yanma
LHV	Alt Isıl Değer (Lower Heating Value)
MDEA	Metil dietanolamin
MEA	Monoetanolamin
NMP	N-metil-2-prolidon
OYD	Oksitlenme Yarı Döngüsü
PEGDME	Polietilen Glikol Dimetil Eter
PSA	Basınç Salınımlı Adsorpsiyon (Pressure Swing Adsorption)
SE	Spesifik Emisyon
SI	Katı Envanteri (Solid Inventory)
SNEA	Ulusal Elf Akitanya Topluluğu (Societe National Elf Aquitane)
TGA	Termogravimetrik Analiz
TSA	Sıcaklık Salınımlı Adsorpsiyon (Temperature Swing Adsorption)
XRD	X-Işınları Difraksiyonu (X-Ray Diffraction)

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1 CO_2 tutma kapasitesine (Mtpa) göre 2010'dan bu yana ticari tesislerin boru hattı (GCCSI 2022).....2
Şekil 1.2 Mevcut ticari ölçekli CO_2 tutma ve ayrıştırma yöntemleri (Oreggioni 2015)...4
Şekil 1.3 Yanma sonrası CO_2 tutma teknolojileri (Gupta *et al*. 2003).....5
Şekil 1.4 Bir gaz ayırma membranının çalışma prensibi (Gupta *et al*. 2003).....8
Şekil 1.5 Bir gaz absorpsiyon membranının çalışma prensibi (Gupta *et al*. 2003).....9
Şekil 1.6 Kriyojenik ayırma şematik gösterimi (Burt *et al.* 2009).....9
Şekil 1.7 Yanma öncesi CO_2 tutma teknolojisi (Osman *et al*. 2021).....10
Şekil 1.8 MATIANT çevrimi şematik gösterimi (Zhao *et al.* 2017). 13
Şekil 1.9 Graz çevrimi şematik gösterimi (Heitmeir *et al.* 2003) 14
Şekil 1.10 Kalsiyum döngülü proses (Erans *et al.* 2016).....15
Şekil 1.11 Kimyasal döngülü yanma (KDY) şematik gösterimi (Linderholm 2011).....16
Şekil 1.12 Ön gazlaştırmalı KDY sistemi (Wang *et al.* 2015).....18
Şekil 1.13 Yerinde gazlaştırmalı KDY sistemi (Adánez *et al.* 2012) 19
Şekil 1.14 CLOU (Chemical Looping with Oxygen Uncoupling) (Gayán *et al*. 2012) 20
Şekil 1.15 Yakıt olarak kerosenin kullanıldığı bir KDY prosesi şematik gösterimi (Moldenhauer *et al*. 2012) 21
Şekil 1.16 Yakıt tipi, dönüşüm ve oksijen taşıma kapasitesine bağlı olarak oksijen taşıyıcının sirkülasyon hızındaki değişim. "— — —" KDY sistemindeki yükselticideki (riser) maksimum sirkülasyon hızını ifade eder (Adanez *et al.* 2012).....22
Şekil 1.17 850°C de gerçekleşen kimyasal döngülü yanmada reaksiyon entalpileri: (a) CH_4 (b) CO (c) H_2 ve (d) mol O_2 başına oksijen taşıyıcı oksidasyon entalpisi (Fennell and Anthony 2015).....23
Şekil 1.18 KDY reaktör sistemi için tasarım prosedürü (Hossain and de Lasa 2008)....24
Şekil 1.19 a) Bağlı akışkan yatak reaktör b) Hareketli yatak reaktör c) Dolgulu yatak reaktör d) Döner reaktör (Sreenivasulu *et al.* 2013).....25
Şekil 1.20 Kimyasal döngülü yanma için ikili akışkan yatak reaktör sistemleri (Fennell and Anthony 2015).....26
Şekil 1.21 Oksijen taşıyıcı geliştirme aşamaları şeması (Rydén *et al.* 2014) 28
Şekil 3.1 Kalsine kırmızı çamur için A) XRD ve B) FTIR grafikleri.....58
Şekil 3.2 Ham ve kalsine siderit için XRD grafikleri 61
Şekil 3.3 Siderit cevherinin termal bozunma grafiği 62
Şekil 3.4 Laboratuvar ölçekli kimyasal döngülü yanma sistemi.....74
Şekil 3.5 Otomasyon ve kayıt sistemine ait programlama ve akış ekranı görüntüleri....75
Şekil 3.6 TA instruments SDT Q600 analyzer 76
Şekil 4.1 Kalsine kırmızı çamurun Test 1 süresince zamana karşı baca gazındaki kompozisyon değişimi.....85

Şekil 4.2 Kalsine kırmızı çamurun Test 2 süresince zamana karşı baca gazındaki kompozisyon değişimi 86
Şekil 4.3 Kalsine kırmızı çamurun Test 3 süresince zamana karşı baca gazındaki kompozisyon değişimi 86
Şekil 4.4 Kalsine kırmızı çamurun Test 4 süresince zamana karşı baca gazındaki kompozisyon değişimi 87
Şekil 4.5 Kalsine kırmızı çamurun Test 1 için 1., 5., 25. ve 50. indirgenme yarı döngülerindeki dönüşümle indirgenme hızı değişimi (Kırmızı noktalı çizgi X= 0,89 yani hematitten magnetite tam dönüşümün gerçekleştiği sınır %R= %11,1)..... 90
Şekil 4.6 Kalsine kırmızı çamurun Test 2 için 1., 5., 25. ve 50. indirgenme yarı döngülerindeki dönüşümle indirgenme hızı değişimi (Kırmızı noktalı çizgi X= 0,89 yani hematitten magnetite tam dönüşümün gerçekleştiği sınır %R= %11,1)..... 91
Şekil 4.7 Kalsine kırmızı çamurun Test 3 için 1., 5., 25. ve 50. indirgenme yarı döngülerindeki dönüşümle indirgenme hızı değişimi (Kırmızı noktalı çizgi X= 0,89 yani hematitten magnetite tam dönüşümün gerçekleştiği sınır %R= %11,1)..... 91
Şekil 4.8 Kalsine kırmızı çamurun Test 4 için 1., 5., 25. ve 50. indirgenme yarı döngülerindeki dönüşümle indirgenme hızı değişimi (Kırmızı noktalı çizgi X= 0,89 yani hematitten magnetite tam dönüşümün gerçekleştiği sınır %R= %11,1)..... 92
Şekil 4.9 Kalsine kırmızı çamur için 30 s indirgenme süresince tüm testler için gaz dönüşüm verimi..... 93
Şekil 4.10 Kalsine kırmızı çamur için %11,1'lik indirgenme derecesinde tüm testler için gaz dönüşüm verimi..... 93
Şekil 4.11 Kalsine kırmızı çamurun KDY prosesi öncesi (A) ve sonrası (B) SEM görüntüsü (Test 3'den alınan örnek)..... 94
Şekil 4.12 850^{o}C'de TGA-KDY testlerinde kırmızı çamur, hematit ve mekanokimyasal sentez yöntemi ile sentezlenen oksijen taşıyıcıların ağırlığının zamana bağlı değişimi 95
Şekil 4.13 Kalsine bakır konverter cürufunun Test 1 için zamana karşı baca gazındaki kompozisyon değişimi 98
Şekil 4.14 Kalsine bakır konverter cürufunun Test 2 için zamana karşı baca gazındaki kompozisyon değişimi 98
Şekil 4.15 Kalsine bakır konverter cürufunun Test 3 için zamana karşı baca gazındaki kompozisyon değişimi 99
Şekil 4.16 Kalsine bakır konverter cürufunun Test 4 için zamana karşı baca gazındaki kompozisyon değişimi 99
Şekil 4.17 Kalsine bakır konverter cürufunun Test 1 için 1., 5., 25. ve 50. indirgenme yarı döngülerindeki dönüşümle indirgenme hızı değişimleri 101

Şekil 4.18 Kalsine bakır konverter cürufunun Test 2 için 1., 5., 25. ve 50. indirgenme yarı döngülerindeki dönüşümle indirgenme hızı değişimleri 102
Şekil 4.19 Kalsine bakır konverter cürufunun Test 3 için 1., 5., 25. ve 50. indirgenme yarı döngülerindeki dönüşümle indirgenme hızı değişimleri 102
Şekil 4.20 Kalsine bakır konverter cürufunun Test 4 için 1., 5., 25. ve 50. indirgenme yarı döngülerindeki dönüşümle indirgenme hızı değişimleri 103
Şekil 4.21 Gaz yakıtın dönüşüm verimi 104
Şekil 4.22 Kalsine bakır konverter cürufu için KDY deneyleri öncesi ve sonrası SEM görüntüleri 105
Şekil 4.23 Kalsine bakır konverter cürufu için KDY öncesi ve sonrası XRD grafikleri 106
Şekil 4.24 Kalsine bakır konverter cürufu için KDY öncesi ve sonrası FTIR spektrumları 107
Şekil 4.25 Kalsine sideritin Test 1 için zamana karşı baca gazındaki kompozisyon değişimi 108
Şekil 4.26 Kalsine sideritin Test 2 için zamana karşı baca gazındaki kompozisyon değişimi 109
Şekil 4.27 Kalsine sideritin Test 3 için zamana karşı baca gazındaki kompozisyon değişimi 109
Şekil 4.28 Kalsine sideritin Test 4 için zamana karşı baca gazındaki kompozisyon değişimi 110
Şekil 4.29 Kalsine sideritin Test 1 için 1., 5., 25. ve 50. indirgenme yarı döngülerindeki dönüşümle indirgenme hızı değişimleri 112
Şekil 4.30 Kalsine sideritin Test 2 için 1., 5., 25. ve 50. indirgenme yarı döngülerindeki dönüşümle indirgenme hızı değişimleri 112
Şekil 4.31 Kalsine sideritin Test 3 için 1., 5., 25. ve 50. indirgenme yarı döngülerindeki dönüşümle indirgenme hızı değişimleri 113
Şekil 4.32 Kalsine sideritin Test 4 için 1., 5., 25. ve 50. indirgenme yarı döngülerindeki dönüşümle indirgenme hızı değişimleri 113
Şekil 4.33 Gaz yakıtı dönüşüm verimi (γ) 114
Şekil 4.34 Kalsine siderit için KDY deneyleri öncesi ve sonrası SEM görüntüleri (büyütme x 10K) 115
Şekil 4.35 Kalsine siderit için KDY testleri sonrası XRD grafikleri 116
Şekil 4.36 Ham lateritin 700℃'de KDY testi süresince zamana karşı baca gazındaki kompozisyon değişimi 117
Şekil 4.37 Ham lateritin 800℃'de KDY testi süresince zamana karşı baca gazındaki kompozisyon değişimi 118
Şekil 4.38 Ham lateritin 850 ℃'de KDY testi süresince zamana karşı baca gazındaki kompozisyon değişimi 118
Şekil 4.39 Kalsine lateritin 850℃'de KDY testi süresince zamana karşı baca gazındaki kompozisyon değişimi 119

Şekil 4.40 Ham proses atığının 850°C'de KDY testi süresince zamana karşı baca gazındaki kompozisyon değişimi 120
Şekil 4.41 Kalsine proses atığının Test 1 için zamana karşı baca gazındaki kompozisyon değişimi 121
Şekil 4.42 Kalsine proses atığının Test 2 için zamana karşı baca gazındaki kompozisyon değişimini 122
Şekil 4.43 Kalsine proses atığının Test 3 için zamana karşı baca gazındaki kompozisyon değişimi 122
Şekil 4.44 Kalsine proses atığının Test 4 için zamana karşı baca gazındaki kompozisyon değişimi 123
Şekil 4.45 Kalsine proses atığının Test 1 için 1., 5., 25. ve 50. indirgenme yarı döngülerindeki dönüşümle indirgenme hızı değişimleri (Kırmızı noktalı çizgi X= 0,89 yani hematitten magnetite tam dönüşümün gerçekleştiği sınır %R= %11,1)..... 126
Şekil 4.46 Kalsine proses atığının Test 2 için 1., 5., 25. ve 50. indirgenme yarı döngülerindeki dönüşümle indirgenme hızı değişimleri (Kırmızı noktalı çizgi X= 0,89 yani hematitten magnetite tam dönüşümün gerçekleştiği sınır %R= %11,1)..... 126
Şekil 4.47 Kalsine proses atığının Test 3 için 1., 5., 25. ve 50. indirgenme yarı döngülerindeki dönüşümle indirgenme hızı değişimleri (Kırmızı noktalı çizgi X= 0,89 yani hematitten magnetite tam dönüşümün gerçekleştiği sınır %R= %11,1)..... 127
Şekil 4.48 Kalsine proses atığının Test 4 için 1., 5., 25. ve 50. indirgenme yarı döngülerindeki dönüşümle indirgenme hızı değişimleri Kırmızı noktalı çizgi X= 0,89 yani hematitten magnetite tam dönüşümün gerçekleştiği sınır %R= %11,1)..... 127
Şekil 4.49 Kalsine proses atığı için 30 s indirgenme süresince tüm testler için gaz dönüşüm verimi..... 128
Şekil 4.50 Kalsine proses atığı için %11,1'lik indirgenme derecesinde tüm testler için gaz dönüşüm verimi..... 129

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1 CO_2 absorbsiyonunda endüstride kullanılan çözücüler (Gupta *et al*. 2003)..7
Çizelge 1.2 Saf oksijen taşıyıcıların maksimum oksijen taşıma kapasitesi (Fennell and Anthony 2015).....22
Çizelge 3.1 Kırmızı çamurun kimyasal bileşimi (%, w/w).....58
Çizelge 3.2 Kolemanit ($2CaO.3B_2O_3.5H_2O$) cevherinin kimyasal bileşimi (%, w/w) ...59
Çizelge 3.3 Hematit cevherinin kimyasal bileşimi (%, w/w).....59
Çizelge 3.4 Kırmızı çamur ve ham kolemanit kullanılarak yapılan öğütme işlemleri....60
Çizelge 3.5 Bakır konverter cürufunun kimyasal bileşimi (%, w/w).....60
Çizelge 3.6 Siderit kimyasal bileşimi (%, w/w).....61
Çizelge 3.7 Laterit kimyasal bileşimi (%, w/w).....62
Çizelge 3.8 Proses atığı kimyasal bileşimi (%, w/w).....63
Çizelge 3.9 Yakıt ve oksijen taşıyıcı özellikleri.....64
Çizelge 3.10 Kalsine kırmızı çamur ile 1:1 oranında $CO:N_2$ gaz yakıt kullanılan Test 1 için gaz debileri ($8Q_{mf}$).....65
Çizelge 3.11 Kalsine kırmızı çamur ile 1:1 oranında $H_2:N_2$ gaz yakıt kullanılan Test 2 için gaz debileri ($8Q_{mf}$).....65
Çizelge 3.12 Kalsine kırmızı çamur ile 1:1:2 oranında $CO:H_2:N_2$ gaz yakıt kullanılan Test 3 için gaz debileri ($8Q_{mf}$).....65
Çizelge 3.13 Kalsine kırmızı çamur ile 3:1:4 oranında $CO:H_2:N_2$ yakıt gazı kullanılan Test 4 için gaz debileri ($8Q_{mf}$).....65
Çizelge 3.14 Mekanokimyasal yöntem ile sentezlenen oksijen taşıyıcılar, kırmızı çamur ve hematit ile 1:1 oranında $CO:N_2$ gaz yakıt kullanılan testler için gaz debileri.....66
Çizelge 3.15 Kalsine bakır konverter cürufu ile 1:1 oranında $CO:N_2$ gaz yakıt kullanılan Test 1 için gaz debileri ($4Q_{mf}$).....67
Çizelge 3.16 Kalsine bakır konverter cürufu ile 1:1 oranında $N_2:H_2$ gaz yakıt kullanılan Test 2 için gaz debileri ($4Q_{mf}$).....67
Çizelge 3.17 Kalsine bakır konverter cürufu ile 1:1:2 oranında $CO:H_2:N_2$ gaz yakıt kullanılan Test 3 için gaz debileri ($4Q_{mf}$).....67
Çizelge 3.18 Kalsine bakır konverter cürufu ile 3:1:4 oranında $CO:H_2:N_2$ gaz yakıt kullanılan Test 4 için gaz debileri ($4Q_{mf}$).....67
Çizelge 3.19 Kalsine siderit ile 1:1 oranında $CO:N_2$ gaz yakıt kullanılan Test 1 için gaz debileri ($6Q_{mf}$) 68
Çizelge 3.20 Kalsine siderit ile 1:1 oranında $N_2:H_2$ yakıt gazı kullanılan Test 2 için gaz debileri ($6Q_{mf}$) 68
Çizelge 3.21 Kalsine siderit ile 1:1:2 oranında $CO:H_2:N_2$ yakıt gazı kullanılan Test 3 için gaz debileri ($6Q_{mf}$).....68
Çizelge 3.22 Kalsine siderit ile 3:1:4 oranında $CO:H_2:N_2$ yakıt gazı kullanılan Test 4 için gaz debileri ($6Q_{mf}$) 69

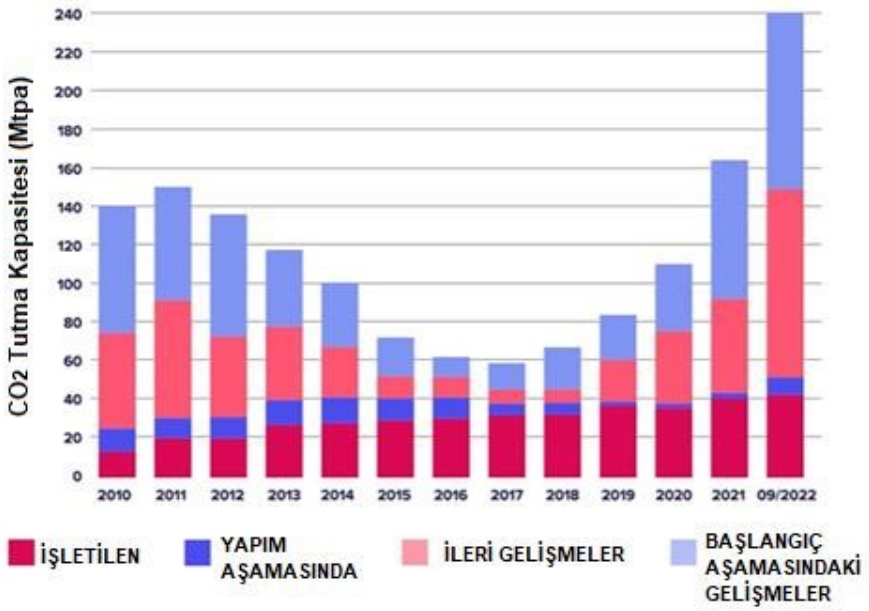
Çizelge 3.23 Laterit deneylerinde kullanılacak gaz debileri hesaplamaları için yakıt ve oksijen taşıyıcı özellikleri 69
Çizelge 3.24 Ham laterit ile 1:1 oranında CO:N_2 gaz yakıt kullanılan 700°C'de yapılan deney için gaz debileri ($6Q_{mf}$) 70
Çizelge 3.25 Ham laterit ile 1:1:2 oranında CO:H_2:N_2 gaz yakıt kullanılarak 800°C'de yapılan deney için gaz debileri (8Qmf) 70
Çizelge 3.26 Ham laterit ile 1:1 oranında CO:N_2 yakıt gazı kullanılan 850°C'de yapılan deney için gaz debileri ($8Q_{mf}$) 70
Çizelge 3.27 Kalsine laterit ile 1:1 oranında CO:N_2 yakıt gazı kullanılan 850°C'de yapılan deney için gaz debileri ($8Q_{mf}$) 71
Çizelge 3.28 Ham proses atığı ile 1:1 oranında CO:N_2 gaz yakıt kullanılan KDY için gaz debileri ($8Q_{mf}$) 71
Çizelge 3.29 Kalsine proses atığı ile 1:1 oranında CO:N_2 gaz yakıt kullanılan Test 1 için gaz debileri ($6Q_{mf}$) 72
Çizelge 3.30 Kalsine proses atığı ile 1:1 oranında N_2:H_2 yakıt gazı kullanılan Test 2 için gaz debileri ($6Q_{mf}$) 72
Çizelge 3.31 Kalsine proses atığı ile 1:1:2 oranında CO:H_2:N_2 yakıt gazı kullanılan Test 3 için gaz debileri ($6Q_{mf}$) 72
Çizelge 3.32 Kalsine proses atığı ile 3:1:4 oranında CO:H_2:N_2yakıt gazı kullanılan Test 4 için gaz debileri ($6Q_{mf}$) 72
Çizelge 4.1 Kalsine kırmızı çamur KDY deneyleri sonrası hesaplanan ortalama indirgenme derecesi (R), ortalama yakıt dönüşüm verimi ($\gamma_{yakıt}$), katı sirkülasyon hızı ($\dot{m}_{ox}$) ve katı envanter kütlesi ($m_{katı}$) sonuçları (Durmaz *et al.* 2021) 87
Çizelge 4.2 Kalsine kırmızı çamurun %11,1 (hematitten magnetite dönüşüm) indirgenme derecesine tekabül eden indirgenme süreleri ($t_{İYD}$) değerleri için hesaplanan ortalama yakıt dönüşüm verimi ($\gamma_{yakıt}$), katı sirkülasyon hızı ($\dot{m}_{ox}$) ve katı envanter kütlesi ($m_{katı}$) sonuçları (Durmaz *et al.* 2021) 88
Çizelge 4.3 Kalsine kırmızı çamurun yakıt türüne göre KDY deneylerindeki kütlece dönüşümü (ω) ($t_{İYD}$=30 s için) 89
Çizelge 4.4 Her indirgenme yarı döngüsü için hesaplanan % indirgenme miktarları (Durmaz *et al.* 2019) 96
Çizelge 4.5 Kalsine bakır konventer cürufu KDY deneyleri sonrası hesaplanan ortalama indirgenme derecesi (R), ortalama yakıt dönüşüm verimliliği ($\gamma_{yakıt}$), katı sirkülasyon hızı ($\dot{m}_{ox}$) ve katı envanter kütlesi ($m_{katı}$) (R%=100×(1-X)) (Durmaz *et al.* 2020) 100
Çizelge 4.6 Kalsine bakır konverter cürufunun yakıt türüne göre KDY deneylerindeki kütlece dönüşümü (ω) ($t_{İYD}$=30 s) 101
Çizelge 4.7 Kalsine siderit için KDY deneyleri sonrası hesaplanan ortalama indirgenme derecesi, ortalama yakıt dönüşüm verimliliği (R), katı sirkülasyon hızı (ṁox)ve katı envanter kütlesi (mkatı) (R%=100×(1-X)) (Durmaz et al. 2023) 110

Çizelge 4.8 Kalsine sideritin yakıt türüne göre KDY deneylerindeki kütlece dönüşümü (ω) 111
Çizelge 4.9 Kalsine proses atığı KDY deneyleri sonrası hesaplanan ortalama indirgenme derecesi (R), ortalama yakıt dönüşüm verimliliği ($\gamma_{yakıt}$), katı sirkülasyon hızı ($\dot{m}_{ox}$) ve katı envanter kütlesi ($m_{katı}$) (%R=100×(1-X)) 124
Çizelge 4.10 Kalsine proses atığı için %11,1 (hematitten magnetite dönüşüm) indirgenme derecesine tekabül eden indirgenme süreleri ($t_{İYD}$) değerleri için hesaplanan ortalama yakıt dönüşüm verimi ($\gamma_{yakıt}$), katı sirkülasyon hızı ($\dot{m}_{ox}$) ve katı envanter kütlesi ($m_{katı}$) sonuçları 125
Çizelge 4.11 Kalsine proses atığının yakıt türüne göre KDY deneylerindeki kütlece dönüşümü (ω) ($t_{İYD}$=30 s için) 125

1. GİRİŞ

Son yıllarda artan küresel ısınmaya sebep olan en önemli kaynaklardan birisi antropojenik gazların emisyonudur. İklim değişiklikleri ile ilgili yapılan çalışmalara göre yılda yaklaşık 30 gigaton CO_2 salınımı yapılmaktadır. IPCC 2014 yılında hazırladığı raporda küresel ısınmada 2℃'lik artışı, iklim değişikliklerine bağlı felaketlerin başlaması için limit değer olarak belirlemiştir. Hükümetler bu değerin altına inilmesi için kendi ülkeleri adına çeşitli önlemler almaya başlamıştır (Fennell and Anthony 2015).

Güneş ve rüzgar gibi yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanım teknolojilerinde günden güne gelişme kaydedilmesine rağmen hala elektrik santrallerinde fosil yakıtların kullanımı bir ihtiyaçtır. Çünkü yenilenebilir kaynaklar gerekli miktarı karşılayamamaktadır. Yapılan tahminlere göre 2040 yılına kadar küresel enerji ihtiyacının %78'inin fosil kaynaklı yakıtlardan karşılanması beklenmektedir. Bu sebeple fosil kaynaklı yakıtların tamamen terk edilmesi şimdilik pek mümkün görünmemektedir (Cao *et al.* 2020). Ancak fosil yakıtlardan kaynaklı CO_2'nin çeşitli yöntemler kullanılarak baca gazından ayrılması ve depolanarak zararsız hale getirilmesi yönünde son yıllarda yapılan çalışmalarda önemli ilerlemeler katedilmiştir. Karbon tutma ve depolama (CCS) teknolojileri CO_2 salınım sorununun çözülmesinde umut vaad eden teknolojilerdir. Karbon tutma teknolojileri sayesinde 2050 yılına kadar endüstriyel kaynaklı CO_2 emisyonlarının %50 oranında azaltılması hedeflenmektedir (Cao *et al.* 2020, Wei *et al.* 2020). CCS 3 kısımdan oluşur. Yanma ile CO_2 çıkışı, çıkan CO_2'in depolama için taşınımı, son olarak CO_2'in güvenli şekilde yeraltındaki (1 km'den daha fazla derinlikteki) jeolojik oluşumların içerisine enjeksiyonudur (Fennell and Anthony 2015). 50 yılı aşkın süredir CCS teknolojileri, emisyon açısında yoğun olan sektörlerin (demir ve çelik üretimi, gübre üretimi, etanol üretimi, çimento üretimi, biyoenerji, yağ arıtma, doğal gaz, güç üretimi, kimyasal ve petrokimyasal üretimi, atık yakma, hidrojen üretimi, direk hava tutma) emisyonlarının karbondan arındırılmasına yardımcı olmuştur. Bugün karbon tutma ve depolama konusunda 30 ticari tesis ve gelişme aşamasında 100'den fazla tesis mevcuttur (Şekil 1.1) (GCCSI 2022).



Şekil 1.1 CO_2 tutma kapasitesine (Mtpa) göre 2010'dan bu yana ticari tesislerin boru hattı (GCCSI 2022)

2022'de CCS için döşenen tesis boru hattı uzunluğunda %40'dan fazla bir artış olmuştur. CCS teknolojileri geliştirilip kullanılmaya başlandığından bu yana 200 milyon tondan fazla CO_2'nin tecrit edilmesini sağlamıştır. Bu tesisler yılda ortalama 40 milyon ton CO_2 tutmakta ve depolanmasını sağlamaktadır. Bu miktar 8 milyon binek otomobilin yollardan alınmasına eşdeğerdir. CCS projeleri karbon tutma ve depolama konusunda gelişmeye devam etmektedir. Net sıfır emisyon hedefine ulaşmak için 2050 yılına kadar CCS proje sayısının 196'dan 2000'in üzerine çıkarılması gerekmektedir (GCCSI 2022).

Karbon tutma ve depolama (CCS) kullanılmadığı durumda küresel ısınma için en iyi senaryo olan 2^oC'den az ısınmanın gerçekleştirilmesi için gerekli maliyet $293/t iken CCS kullanımı durumunda bu miktar $150/t'dur. Elektrik Enerjisi Araştırma Enstitüsü'nün (EPRI) 2009 yılı raporu, 2050'de CCS'nin potansiyel bir teknoloji olarak dahil edilmemesi halinde fiyatların %210 artacağını ve CCS ile bu rakamın sadece %80 olacağını göstermiştir (Fennell and Anthony 2015).

1.1 CO_2 Tutma Teknolojileri

CO_2 tutma teknolojileri doğal gazın saflaştırılması temeline dayanmaktadır. Kalorifik değerin sabit tutulması ve standart yakma reaktörlerinin kullanımı için CO_2 uzaklaştırılmalıdır. Bu proses yıllardır kimya mühendisliğinin bir görevi olmuştur (Kohl and Nielsen 1997). CO_2 tutma işlemi genellikle monoetanolamin gibi aminler kullanılarak yapılmaktadır. Ayrılan bu saf CO_2'nin belli bir alanda kullanılması durumu pek yaygın değildir ve tutulan CO_2 genellikle atmosfere bırakılmaktadır. Sadece 1996 yılından beri Norwegian Sleipner projesi kapsamında Norveç karbon vergisinden muaf olmak amacıyla bir tuz akiferinde her yıl 1 Mt CO_2 depolanmaktadır (Arts *et al.* 2005, Fennell and Anthony 2015).

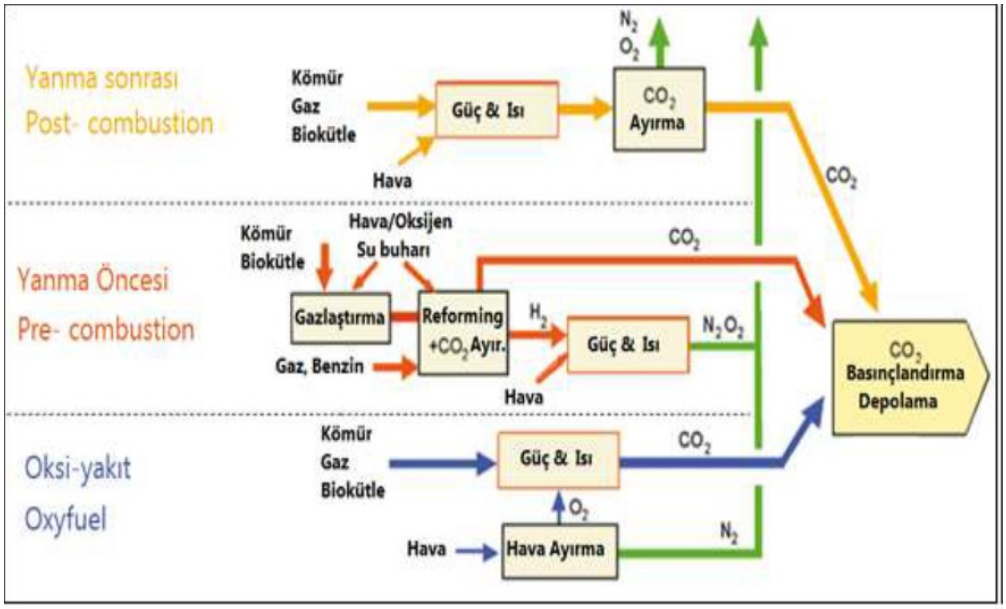
CO_2 emisyonlarının azaltılması için yakma sonrası ve yakma sırasında çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. CO_2 tutma teknolojisinin seçiminde göz önünde bulundurulması gereken bazı faktörler şöyle sıralanabilir:

- CO_2'nin kısmi basıncı
- Gaz akımındaki safsızlıklar (partikül ve asitli gazlar gibi)
- CO_2 geri kazanımının gerekliliği
- Elde edilecek CO_2'nin saflık derecesi
- Sermaye ve yatırım maliyeti
- Kirlenme ve korozyonu engellemek için gerekli katkı maliyetleri (Li *et al.* 2017)

CO_2 tutma temelde 3 kategoriye ayrılabilir. Bunlar;

1. Yanma sonrası CO_2 tutma
2. Yanma öncesi CO_2 tutma
3. Oksi-yakıt yanma

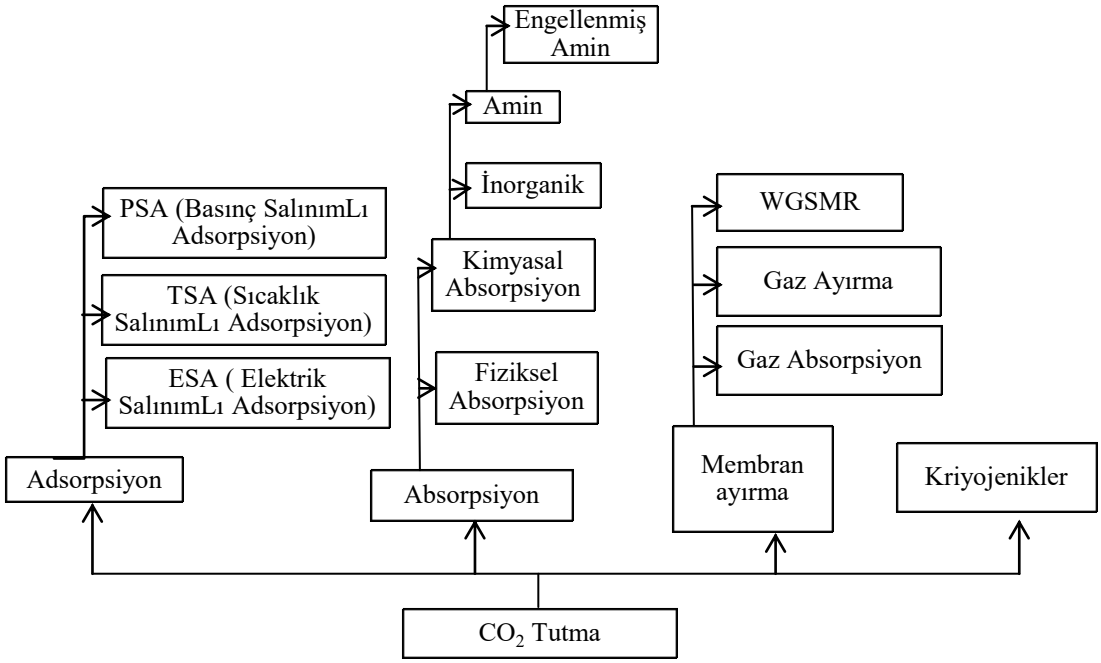
Şekil 1.2'de mevcut ticari ölçekli CO_2 tutma ve ayrıştırma yöntemleri verilmiştir.



Şekil 1.2 Mevcut ticari ölçekli CO_2 tutma ve ayrıştırma yöntemleri (Oreggioni 2015)

1.1.1 Yanma sonrası CO_2 tutma

Bu proseste fosil yakıtlar fazla hava ile yakılır. Sonuçta baca gazından konsantrasyonu düşük CO_2 çıkar. Bu konsantrasyon kömür yakılan modern güç santralleri için hacimce %12-15, doğal gaz yakılan sistemler için %4-8, çimento ve yüksek fırınlarda %14-33 arasındadır (Gupta *et al.* 2003). Yanma sonrası baca gazından CO_2'nin tutulması Şekil 1.3 de yer alan teknikler kullanılarak gerçekleştirilir.



Şekil 1.3 Yanma sonrası CO_2 tutma teknolojileri (Gupta *et al*. 2003)

Avantajları;

- Islak baca gazı desülfürizasyonuna benzer ve yaygın olarak kullanılır.
- Sistemde önemli değişiklikler yapılmasına gerek kalmaz.
- Esnek bir sistemdir (Li *et al*. 2017).
- Yanma öncesi teknolojilere göre termal verim yüksektir.
- CO_2 geri kazanımı adsorpsiyon ile %80–95 ve absorpsiyon ile %90–98'tir (Dziejarski *et al.* 2023).

Dezavantajları;

- Güç santralindeki baca gazının CO_2 kısmi basıncının yani konsantrasyonunun düşük olması sebebiyle fazla miktarda gaz kullanılmalıdır. Bu da ekipman ve yatırım maliyetini artırmaktadır.
- Rejenerasyon işlemi yoğun enerji gerektiren maliyetli bir prosestir.
- CO_2 çözücüleri, sülfür ve azot oksitler ile kirlenebilir (Li *et al.* 2017).
- Kullanılan solventlerin proses aşındırıcı etkisi vardır.

- Düşük CO_2 konsantrasyonu sebebiyle yeni proses kurulumu için güç üretim maliyeti %60-70 iken var olan sistemlerin iyileştirilmesi durumunda %220-250'dir (Dziejarski *et al.* 2023).

1.1.1.1 Adsorpsiyon

CO_2'i yüzeye bağlamak için katı sorbent malzemeler kullanılmaktadır. Kullanılan katı sorbentin geniş yüzey alanı, yüksek seçicilik ve yüksek rejenerasyon kabiliyetine sahip olması önemlidir. Genellikle kullanılan katı sorbentler; aktif karbon, moleküler elekler, zeolitler, kalsiyum oksitler, hidrotalsitler ve lityum zirkonattır (Leung *et al.* 2014). Proses adsorpsiyon ve rejenerasyon aşamalarının tekrarlandığı döngüden oluşur. Adsorpsiyon basamağında gaz, adsorban ile dolu yatak içerisine beslenir ve burada CO_2 adsorplanırken diğer gazlar direk geçer. Yatak CO_2'ye doyduğunda besleme gazı başka temiz bir adsorpsiyon yatağına beslenmeye başlanır. CO_2 dolan yatak ise CO_2'yi uzaklaştırılmak üzere rejenerasyona tabi tutulur. Rejenerasyon indirgenmiş basınçla (Basınç Salınımlı Adsorpsiyon-PSA), sıcaklığın artırılmasıyla (Sıcaklık Salınımlı Adsorpsiyon-TSE) ve adsorban üzerinden düşük voltajlı elektrik geçirilmesiyle (Elektrik Salınımlı Adsorpsiyon-ESA) yapılabilmektedir. Endüstriyel düzeyde CO_2 tutma işlemlerinde adsorpsiyon yöntemi yetersiz kalmaktadır. Çünkü adsorbanların kapasitesi ve CO_2 seçiciliği oldukça düşüktür. Diğer CO_2 tutma prosesleri ile kombine edildiği takdirde başarı sağlanabilir. Yüksek sıcaklıklara dayanıklı, yüksek adsorplama kapasitesine ve CO_2 seçiciliğine sahip adsorbanlar gereklidir (Gupta *et al.* 2003).

1.1.1.2 Fiziksel/kimyasal absorpsiyon

Kimyasal absorpsiyonda CO_2 ayırma işlemi, bir çözücünün CO_2 ile reaksiyona girmesine ve geri dönüşümlü veya geri dönüşümsüz bir kimyasal dönüşüm sırasında yeni bir ara ürün oluşturmasına dayanır. Rejenerasyon işlemi sıcaklığın yükselmesi ile ara ürünün çözücü ve CO_2 akımına ayrılması şeklinde gerçekleşir. Fiziksel absorpsiyon, emilen CO_2'nin, CO_2 ile reaksiyona girmeyen (kimyasal olarak inert) bir çözücü içinde çözülmesinden oluşur. Henry yasasına dayanmaktadır (Dziejarski *et al.* 2023). Çizelge 1.1'de fiziksel ve kimyasal çözücüler özetlenmiştir.

Çizelge 1.1 CO_2 absorbsiyonunda endüstride kullanılan çözücüler (Gupta *et al*. 2003)

Absorpsiyon prosesi	Çözücü	Proses şartları	Geliştirici/Lisansör
Fiziksel çözücü			
Rektisol	metanol	-10/-70°C, >2 MPa	• Lurgi ve Linde, Almanya • Lotepro Şirketi, Amerika
Puisol	n-metil-2-prolidon (NMP)	-20/+40°C, >2 MPa	Lurgi, Almanya
Seleksol	Polietilen glikol dimetil eter (PEGDME)	-40°C, 2-3 MPa	Union Carbide, Amerika
Fluor çözücü	Propilen Karbonat	Ortam sıcaklığının altında, 3.1-6.9 MPa	Fluor, El Paso, Amerika
Kimyasal Çözücü *Organik (Amin Bazlı)*			
MEA	2.5-n-monoetanolamin ve kimyasal inhibitörler	~40°C, ortam-orta basınç	Dow Kimyasal, Amerika
Amin Guard (MEA)	5-n-monoetanolamin ve kimyasal inhibitörler	~40°C, ortam-orta basınç	Union Carbide, Amerika
Ekonamin (DGA)	6-n-diglikolamin	80-120°C, 6.3 MPa	Ulusal Elf Akitanya Topluluğu (SNEA), Fransa
ADIP (DIPA ve MDEA)	2-4-n-diisopropanolamin ve 2-n-metildietanolamin	35-40°C, >0.1 MPa	Shell, Hollanda
MDEA	2-n-metildietanolamin		
Flexsorb/KS-1, KS-2, KS-3	Engelli Amin		• Exxon, Amerika • M.H.I
İnorganik			
Benfield ve versiyonları	Potasyum karbonat ve katalizörler Lurgi ve Catarcab ile arsenik trioksit	70-120°C, 2.2-7 MPa	• Lurgi, Almanya • Eickmeyer ve ortakları, Amerika • Giammarco Vetrocoke, İtalya
Fiziksel/Kimyasal Çözücüler			
Sülfinol D ve Sülfinol-M	DIPA veya MDEA, su ve tetrahidrotiyofen veya dietilamin karışımı	>0.5 MPa	Shell, Hollanda
Amisol	Metanol ve MEA, DEA, diizopropilamin veya dietilamin karışımı	5/40°C, 1 MPa	Lurgi, Almanya

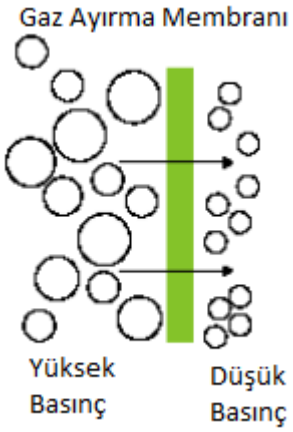
Kimyasal ve fiziksel absorpsiyonun birlikte kullanıldığı prosesler hibrit absorpsiyon prosesleri olarak adlandırılır. Şu anda kullanılan hibrit prosesler kömür sentez gazında CO_2 ve sülfür bileşiklerinin uzaklaştırılması için kullanılan Shell Sufinol ve Amisol prosesleridir. Shell Sufinol prosesi organik çözücü olarak sufolan (tetrahidrotiyofen dioksit) ve %15 su içeren DIPA (di-izopropanolamin) kullanmaktadır. Amisol prosesi temelde metanol, kimyasal bileşen olarak MEA veya DEA ve az miktarda sudan oluşan karışımdır (Gupta *et al.* 2003).

1.1.1.3 Membranlar

Membranlar işlevine uygun koşullar altında seçici ve spesifik geçirime izin veren bariyer filmlerdir. CO_2 tutma bakımından iki tip membran sistemi mevcuttur.

Gaz ayırma membranları

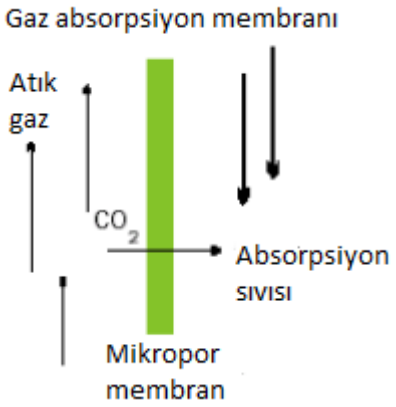
Gazın ayrılması gaz moleküllerinin membran içerisindeki çözünürlüğü veya difüzivitesine bağlıdır (Gupta *et al.* 2003, Dziejarski *et al.* 2023). Membranın iki tarafı arasındaki kısmi basınç farkı gazın ayrılmasında itici kuvvet görevi görür. Şekil 1.4'de bir gaz ayırma membranının çalışma prensibi gösterilmiştir.



Şekil 1.4 Bir gaz ayırma membranının çalışma prensibi (Gupta *et al*. 2003)

Gaz absorpsiyon membranları

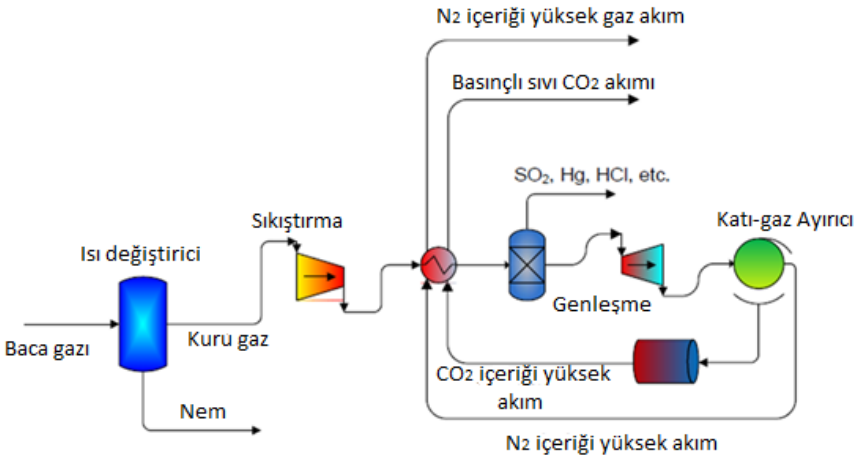
Gazın ayrılması, CO_2'nin membranın gözeneklerinden diğer tarafındaki absorpsiyon sıvısına aktarılması şeklinde olur. Gaz ayırma membranlarında seçiciliği absorpsiyon sıvısı sağlar (Gupta *et al.* 2003). Bu tür ayırmanın mekanizması, membranın gözenek boyutuna ve kullanılan sıvının türüne, baca gazı akışının belirli bir bileşeninin ayrılma eğilimine bağlıdır (Gupta *et al.* 2003, Dziejarski *et al.* 2023). Şekil 1.5'de bir gaz absorpsiyon membranının çalışma prensibi gösterilmiştir.



Şekil 1.5 Bir gaz absorpsiyon membranının çalışma prensibi (Gupta *et al*. 2003)

1.1.1.4 Kriyojenik

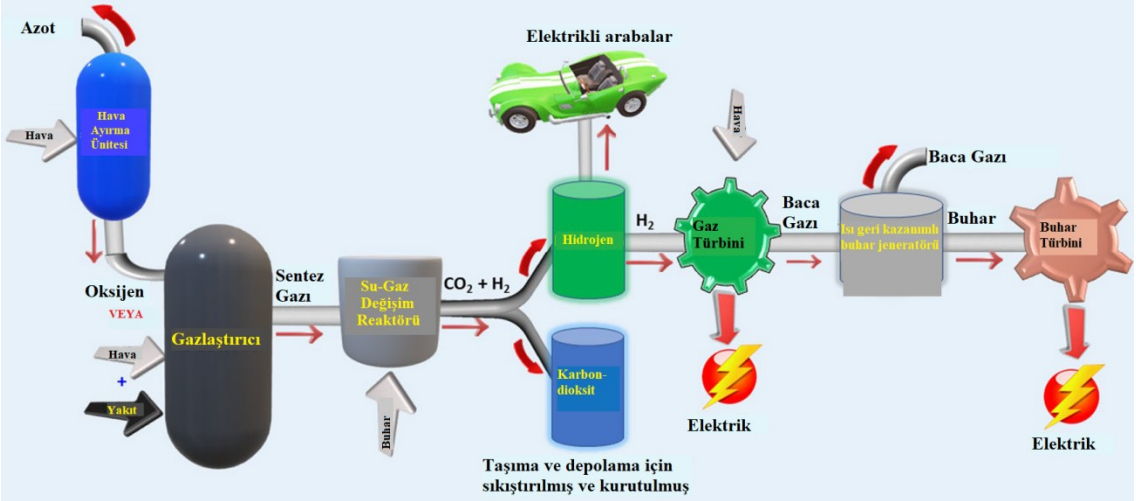
Kriyojenik ayırma, yüksek CO_2 konsantrasyonuna (>%50) sahip olan bir akımdan CO_2'nin saflaştırılması için yaygın olarak kullanılmaktadır. Baca gazı karışımı sıkıştırılarak yüksek basınçta uygun sıcaklığa soğutulması ile CO_2'nin yaklaşık %99,99 saflıkta ayrılması sağlanır. Seyreltik CO_2 akımlarının olduğu proseslerde kullanılmaz. Kriyojenik ayırmanın avantajı direk sıvı CO_2 elde edilebilmesidir. Böylece çıkan CO_2 sıkıştırma işlemine gerek kalmadan ekonomik bir şekilde borular veya gemiler yardımı ile taşınabilmektedir (Gupta *et al.* 2003, Dziejarski *et al.* 2023). Kriyojenik ayırma prosesi Şekil 1.6'da gösterilmiştir.



Şekil 1.6 Kriyojenik ayırma şematik gösterimi (Burt *et al.* 2009)

1.1.2 Yanma öncesi CO_2 tutma

Bu yöntem karbon içerikli yakıtların karbonunun giderilmesine dayanır. Kontrollü oksijen veya hava kullanılarak gazlaştırma veya buharla reforming reaksiyonu ile yakıt CO ve H_2 (sentez gazı)'e dönüştürülür. Daha sonra CO, CO_2'e dönüştürülür. H_2 ve CO_2 bakımından zengin bu gaz akımında toplam konsantrasyonun %25-40'ı kadar CO_2 bulunur. Toplam basınç 2,5-5 MPa civarındadır. Bu yöntemde CO_2'in kısmi basıncı, yakma sonrası metoda göre daha yüksektir. Bu sayede CO_2 ayırma işlemi çözücü kullanma gibi çeşitli teknikler ile kolaylıkla gerçekleştirilebilir (Gupta *et al.* 2003, Osman *et al.* 2021). Şekil 1.7'de yanma öncesi CO_2 tutma teknolojisi aşamaları yer almaktadır.



Şekil 1.7 Yanma öncesi CO_2 tutma teknolojisi (Osman *et al*. 2021)

Avantajları ;

- CO_2 kısmi basıncı yüksektir.
- CO_2 geri kazanım oranı %92-93'tür.
- CO_2 ayırma ve sıkıştırma aşamalarında gereken enerji miktarı düşüktür.
- H_2 ve elektrik üretimi arasındaki geçiş kolaydır. Yani amaca göre elde edilecek çıktı geçişi esnektir.
- Yanma sonrası teknolojiler ile karşılaştırıldığında daha az su tüketilmektedir (Dziejarski *et al.* 2023).

Dezavantajları;

- IGCC (entegre gazlaştırma kombine çevrim) için henüz uzun süreli çalışma sürelerine sahip değildir. Bu durum güvenilirlik ve kullanılabilirlik ile ilgili endişelere neden olur (Li *et al.* 2017).
- Yanma sonrası teknolojiler ile karşılaştırıldığında enerji kaybı fazladır (reforming ve hava ayırma prosesleri için enerji gerekmektedir).
- NO_x emisyonlarını önlemek için kullanılan yakıt gazının temizlenmesi ihtiyacı ortaya çıkmaktadır. Bu da ek maliyet demektir (Dziejarski *et al.* 2023).

1.1.3 Oksi-yakıt yanma

Oksi-yakıt yanma ile CO_2 tutma yöntemi, yanma sonrası tutma işleminin bir çeşididir. Ancak farklı olarak bu yöntemde azotu uzaklaştırılmış O_2 içeren hava ile yakma yapılır ve baca gazından yüksek konsantrasyonda CO_2 çıkışı olur (hacimce>%80 CO_2). Endüstriyel kazanlarda yakıtın saf oksijen ile yakılması alev sıcaklığının aşırı yükselmesine sebep olur. Bu sebeple alev sıcaklığını normal bir hava üflemeli yanma reaktörü ile aynı seviyeye getirmek için CO_2 açısından zengin olan baca gazının bir kısmı yanma reaktörüne beslenir (Gupta *et al.* 2003).

Avantajları;

- Gaz akış hızı düşüktür.
- Mevcut kazanlar güçlendirilebilir veya sisteme yeni kazanlar eklenebilir.
- Eğer hava ayırma proses maliyeti düşürülebilirse umut verici bir yöntemdir (Gupta *et al.* 2003).
- CO_2 kazanımı %90-98 seviyelerindedir.
- Bu yöntemin kullanımı ile NO_x emisyonları hava ile yanmanın olduğu diğer sistemlere göre %60-70 oranında düşer.
- Herhangi bir kimyasal operasyon gerektirmez ve var olan güç sistemlerine kolaylıkla adapte edilebilir.

- Çeşitli türde yakıtlar kullanılabilir (biyokütle/katı atıklar). Bu da karbon nötr teknolojilerin (BECCS) geliştirilmesini sağlar.

  Dezavantajları

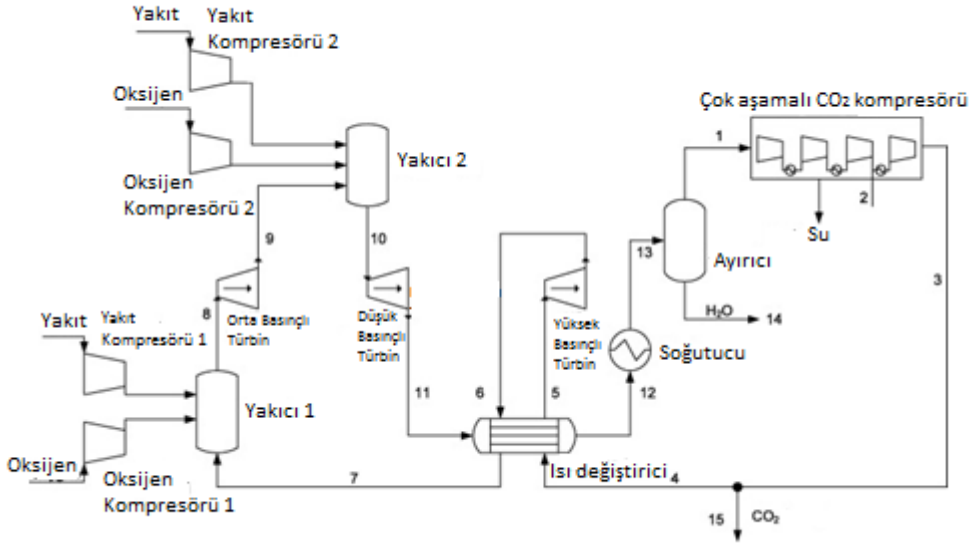
- Hava ayırma işleminin (KDY prosesi hariç) maliyetli olması ve fazla enerji gerektirmesi
- Büyük ölçekli sistemlerde kullanımı hala geliştirilme aşamasındadır (Dziejarski *et al.* 2023).

Yukarıda bahsedilen oxy-fuel yanma tekniklerinin farklı varyasyonları da geliştirilmiştir. Bunlar;

- MATIANT çevrimi
- Graz çevrimi
- Kimyasal döngülü yanma (Gupta *et al.* 2003)

1.1.3.1 MATIANT çevrimi

Bu güç çevrimi oksijenli yanma sisteminin değişik bir versiyonudur. Bu proseste yakıtın oksijen ile yanmasından üretilen CO_2 ve oksi-yakıt yanmadan çıkan CO_2, havadaki azotun yerine çalışma akışkanı olarak kullanılır. CO_2 fazlası basit bir vana ile uzaklaştırılır. Bu sayede azotça zengin gaz karışımından CO_2'nin ayrılması problemi ortadan kalkar. MATIANT çevriminin en önemli dezavantajı CO_2 türbini gerektirmesidir. Şekil 1.8'de MATIANT çevrimi şematik olarak gösterilmiştir.

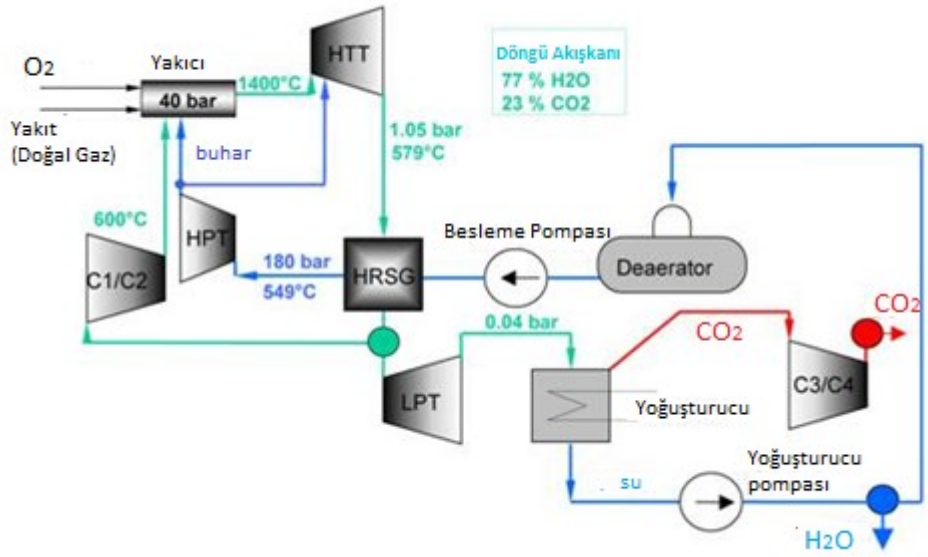


Şekil 1.8 MATIANT çevrimi şematik gösterimi (Zhao *et al.* 2017).

1.1.3.2 Graz çevrimi

Oksi-yakıt yanmanın bu versiyonunda, çalışma ortamı buhar ve egzoz gazı yerine H_2O ve CO_2'dir. Bu çevrim yüksek sıcaklık gaz türbin çevrimi (Brayton) ve düşük sıcaklık buhar çevrimi (Rankine) avantajlarını birleştirerek daha yüksek verimin elde edildiği bir prosestir. Graz çevriminin şematik gösterimi Şekil 1.9'da verilmiştir.

MATIANT çevrimi ile karşılaştırıldığında Graz çevrimi daha esnektir ve gaz türbini bileşenleri sürekli geliştirilebilir. Graz prosesinde çalışma akışkanı ve gaz türbini uyumluluğu ile ilgili hala çözüm bekleyen problemler mevcuttur (Gupta *et al*. 2003).



Şekil 1.9 Graz çevrimi şematik gösterimi (Heitmeir *et al.* 2003)

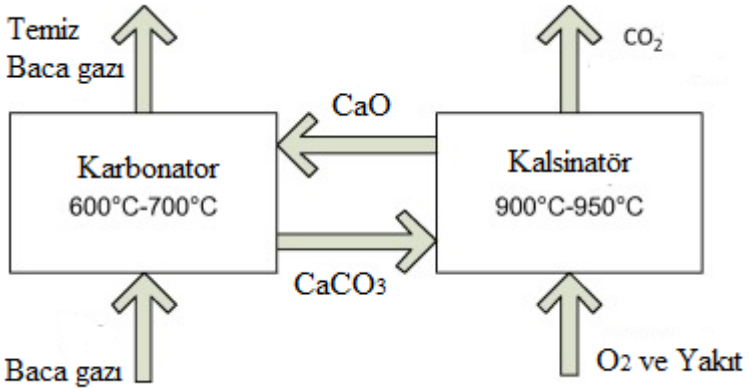
1.1.3.3 Kimyasal döngülü yanma (KDY)

Kimyasal döngülü yanma yakıt ile havanın karışmadığı CO_2 tutma işlemi ile birlikte net verimin arttırıldığı bir yöntemdir. İndirgenme reaktöründe yakıt metal oksitin oksijeni ile oksitlenerek reaksiyon verir. İndirgenen oksijen taşıyıcı ikinci reaktör olan oksitlenme reaktörüne geçer ve burada tekrar oksijen ile yüklenir. Yakıtın oksidasyon ürünleri CO_2 ve H_2O'dur. Gaz karışımındaki su buharı yoğunlaştırılarak CO_2 neredeyse saf bir şekilde elde edilebilmektedir (Adanez *et al.* 2012). Kimyasal döngülü yanma işleminde N_2 yakma ortamından doğal olarak ayrılmış olduğundan proses sonunda CO_2'nin sıkıştırılması haricinde ek bir maliyete gerek duymamaktadır (Fennell and Anthony 2015).

1.1.4 Kalsiyum döngülü proses (KaD)

Kalsiyum döngülü proses yanma sonrası ve oksiyanma teknolojilerinin bir türevi olarak ortaya çıkan bir CO_2 tutma teknolojisidir (Dziejarski *et al.* 2023). İlk olarak 1999 yılında yanma sonrası karbon tutma teknolojisi olarak önerilmiştir (Shimizu *et al.* 1999). Bu proseste CaO bazlı katı sorbent, birbirine bağlı iki akışkan yatak reaktör arasında döngü yapar. Baca gazı, CaO bazlı bir malzemenin bulunduğu karbonatöre

girer. Burada CaO ve CO_2 ile reaksiyona girerek $CaCO_3$ oluşur. Bu karbonatlaşma reaksiyonu, 580-700°C arasında oldukça hızlı gerçekleşir. Daha sonra CO_2'e doyan sorbent kalsinatöre geçer. Burada 900°C üzerindeki sıcaklıklarda gerçekleşen kalsinasyon reaksiyonu ile CO_2 akımı sorbentten ayrılır. Kalsinasyon endotermik bir reaksiyon olduğundan, işlemin sonunda oldukça konsantre bir CO_2 akışı elde etmek için saf O_2 kullanılarak bu bölmede bir yakıtın yakılmasıyla elde edilen ısının sağlanması gerekir. Son olarak, yenilenen sorbent, çevrimi yeniden başlatmak için karbonatöre aktarılır. Kalsiyum döngü prosesi şematik gösterimi Şekil 1.10'da verilmiştir (Erans *et al.* 2016).



Şekil 1.10 Kalsiyum döngülü proses (Erans *et al.* 2016)

1.2 CO_2 Üretimi için Kimyasal Döngülü Yanmanın Erken Tarihi

KDY ilk olarak Lewis ve Gilliand tarafından 1951 yılında "oksitlenebilen karbon içerikli malzemelerden" saf CO_2 üretim metodu olarak sunulan patentte önerilmiştir (Lewis and Gilliland 1954). 1980'lerde bir yanma tekniği olarak geliştirilmiş ve daha sonra 1990'larda fosil yakıt yanması sırasında CO_2'yi ayırmanın bir yolu olarak sunulmuştur (Kimball *et al.* 2013). Lyon ve Cole'e göre bu konsept "karışmayan yanma" olarak sınıflandırılmıştır (Lyon and Cole 2000).

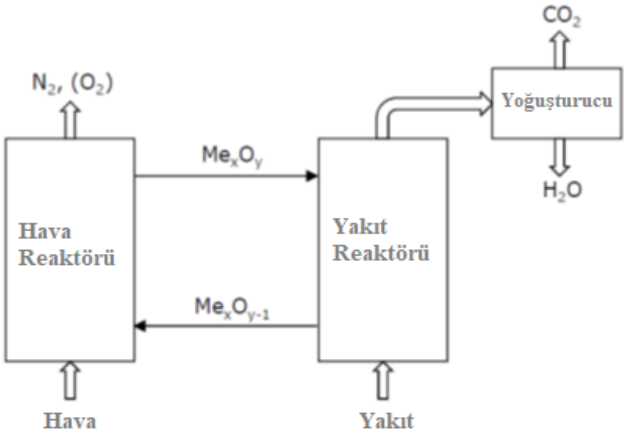
Kimyasal döngülü yanmada kullanılan metal oksitler seçici olarak oksijeni havadan yakıta aktarmaktadır. Eğer uygun bir metal oksit oksijen taşıyıcı olarak kullanılırsa,

yakıt reaktöründen çıkan baca gazında sadece CO_2 ve H_2O bulunur. Daha sonra su yoğuşturularak ayrılır ve CO_2 sıkıştırılır ve depolanır. Gaz-gaz ayırma işlemlerine böylece gerek kalmaz. Bu da maliyeti önemli ölçüde düşürmektedir. Bu sebeple KDY elektrik üretiminden karbonun tutulması yaklaşımında en verimli yöntemlerden birisi olarak tanımlanmaktadır (Bolland 2006, Fennell and Anthony 2015).

1.3 Kimyasal Döngülü Yanma Teknikleri

1.3.1 Gaz yakıtların kullanıldığı kimyasal döngülü yanma

Katı oksijen taşıyıcı hava ve yakıt reaktörü arasında dolaşmaktadır. Gaz halindeki yakıt, yakıt reaktörüne beslenir. Burada metal oksit taşıyıcının oksijeni ile gerçekleşen tam yanmasından CO_2 ve H_2O elde edilir. Su buharı yoğunlaştırılarak CO_2'den ayrılır. Böylece ekstra enerji sarfiyatına gerek kalmadan CO_2 ayrılmış olur. Su içermeyen CO_2 başka uygulamalar için kullanılabilir. Şekil 1.11'de gaz yakıtlı KDY sistemi blok akış şeması verilmiştir.



Şekil 1.11 Kimyasal döngülü yanma (KDY) şematik gösterimi (Linderholm 2011)

Yakıt reaktöründe gerçekleşen reaksiyon sitokiyometrik olarak denklem (1.1) gibi yazılabilir.

$$(2n+m-p)Me_xO_y + C_nH_{2m}O_p \rightarrow (2n+m-p)Me_xO_{y-1} + nCO_2 + mH_2O \qquad \Delta H_r \quad (1.1)$$

Yakıt oksidasyonu tamamlandıktan sonra oksijeni azalan oksijen taşıyıcı hava reaktörüne gelerek denklem (1.2) gibi tekrar okside olur.

$$(2n+m-p)Me_xO_{y-1} + (n+m/2-p/2)O_2 \rightarrow (2n+m-p)Me_xO_y \qquad \Delta H_0 \quad (1.2)$$

Hava reaktöründen çıkan gaz akımı azot ve reaksiyona girmemiş oksijenden oluşur. Bu gazlar minimum çevresel etkiye sahip olması dolayısıyla atmosfere bırakılabilir. Gazların birbirine karışmasını önlemek amacıyla hava ve yakıt reaktörü arasında loop-seal bulunmaktadır. İndirgeme reaksiyonu genellikle endotermik iken, oksidasyon reaksiyonu ekzotermiktir. Prosesin genel entalpisi, denklem (1.3)'deki gibi yakıtın havadaki oksijenle doğrudan temas halinde yakıldığı geleneksel yanma ile aynıdır.

$$C_nH_{2m}O_p + (n+m/2-p/2)O_2 \rightarrow nCO_2 + mH_2O \qquad \Delta H_c = \Delta H_r + \Delta H_0 \qquad (1.3)$$

Reaksiyonun ısısı, yakıt türüne ve oksijen taşıyıcısı olarak kullanılan metal okside bağlıdır. Yakıt/oksijen taşıyıcı oranı reaksiyon ısısı, reaksiyon verilerinin standart ısısı, türlerin özgül ısıları ve reaksiyon sıcaklıkları gibi klasik termodinamik veriler kullanılarak hesaplanabilir (Fennell and Anthony 2015). Sonuç olarak indirgenme ve oksidasyon basamaklarından çıkan toplam ısı, geleneksel yanmadaki havanın direk oksijeni ile yanmasında ortaya çıkan ısı ile aynıdır. Reaksiyonun ısısı, yakıt akış hızı ve taşıyıcının oksijen taşıma kapasitesi, oksijen taşıyıcı dolaşım hızını belirler. Böylece, KDY herhangi bir entalpi kazancı getirmezken, genel ısı üretimi yanmanın ısısına eşittir. Bununla birlikte temel avantajı baca gazlarından CO_2 ve H_2O kolaylıkla ayrılmasıdır. Ayrıca kimyasal döngülü yanma NO_x oluşumlarını en aza indirir. Çünkü yakıt reaktöründe yakıtın yanması azot olmayan bir ortamda sadece oksijen ile gerçekleşir ve indirgenen oksijen taşıyıcı yakıtın bulunmadığı hava reaktöründe NO_x gazlarının oluşumundan daha düşük bir sıcaklıkta yeniden oksitlenir. Kimyasal döngülü yanmada çıkılan maksimum sıcaklık 1200^oC'dir. NO_x gazlarının oluşum sıcaklığı bu sıcaklıktan daha yüksektir (Hossain and de Lasa 2008).

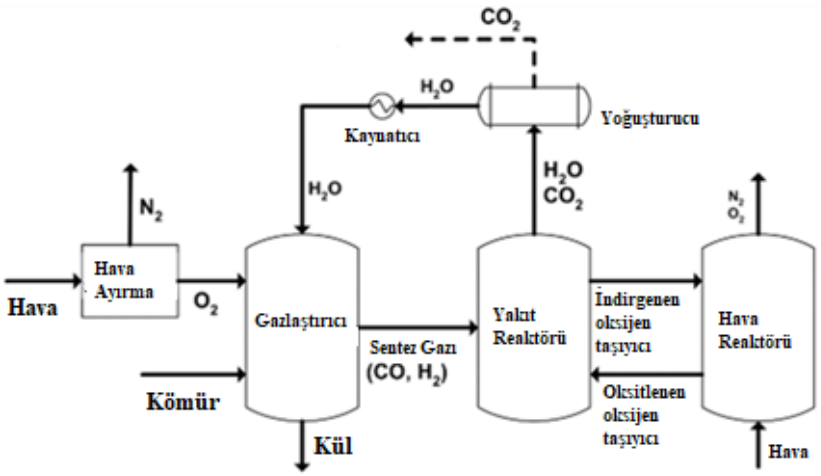
KDY için kullanılan gaz yakıtlar değişen miktarlarda kükürt bileşikleri içermektedir. Kullanılan oksijen taşıyıcı kullanılan redoks çiftine bağlı olarak H_2S'den etkilenmektedir. Sisteme beslenen kükürt, oksijen taşıyıcı ile reaksiyona girerek devre dışı kalmasına neden olan sülfürler oluşturabilir, bu da reaktiviteyi ve dolayısıyla gaz yakıtın yanma verimini azaltır. Dolayısıyla bu durumda KDY prosesinden önce gazın kükürtünü gidermek gerekebilir (García-Labiano *et al*. 2009, Pachler *et al.* 2018).

1.3.2 Katı yakıtların kullanıldığı kimyasal döngülü yanma

Katı yakıtların kullanıldığı kimyasal döngülü yanma prosesleri 3 şekildedir.

1.3.2.1 Ön gazlaştırmalı KDY (Syngas-CLC)

Gaz yakıtlı KDY sistemine gazlaştırıcı eklenmiş bir KDY prosesidir. Katı yakıt, yakıt reaktörüne verilmeden önce gazlaştırıcıda sentez gazına (H_2 ve CO) çevrilerek gaz formuna getirilir. Daha sonra bu gaz karışımı yakıt reaktörüne verilir. Gazlaştırmada kullanılan saf O_2 havanın damıtılmasından elde edilmektedir. Bu durum prosesteki toplam enerji dönüşümü etkinliğinin azalmasına sebep olur (Adánez *et al*. 2012). Şekil 1.12'de ön gazlaştırmalı KDY sisteminin proses akış şeması verilmiştir.



Şekil 1.12 Ön gazlaştırmalı KDY sistemi (Wang *et al.* 2015)

1.3.2.2 Yerinde gazlaştırmalı KDY (iG-KDY)

Herhangi bir ön gazlaştırma sistemi kullanılmadan katı yakıt doğrudan yakıt reaktörüne verilir. Yakıt reaktöründe oksijen taşıyıcı ve katı yakıt fiziksel olarak karışır. Taşıyıcı uçucu maddeler, kömür kokunun gazlaşması ile oluşan gaz ürünler (temel bileşenler CO ve H_2) ile reaksiyona girer. Yakıt reaktöründe akışkanlaştırıcı ve gazlaştırıcı ajan olarak H_2O ve/veya CO_2 kullanılır. CO_2 kullanılması durumunda H_2O buharlaştırması gerekliliğinde ortaya çıkan ek enerji ihtiyacına gerek kalmaz. Burada kullanılacak CO_2 baca gazından geri beslenebilir (Adánez *et al.* 2012, Adánez *et al.* 2018). Denklem (1.4), (1.5), (1.6), (1.7), (1.8) ve (1.9)'da yerinde gazlaştırmalı sistemde meydana gelen reaksiyonlar verilmiştir. Şekil 1.13'te yerinde gazlaştırmalı sistemin çalışma prensibi şematik olarak gösterilmiştir.

$$Kömür \rightarrow Uçucu\ bileşikler + Char \tag{1.4}$$

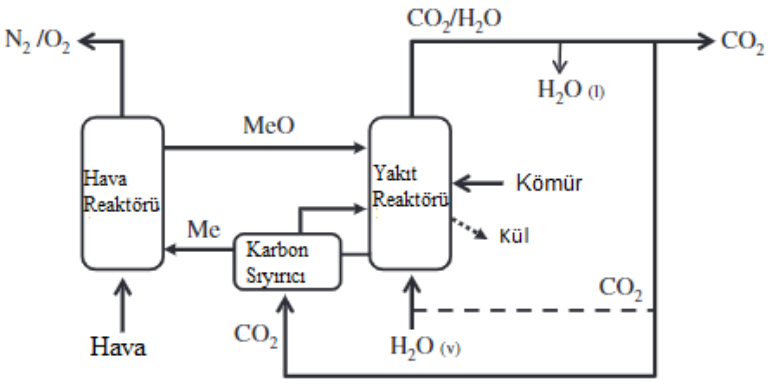
$$Char\ (ağırlık\ olarak\ C) + H_2O \rightarrow H_2 + CO \tag{1.5}$$

$$Char\ (ağırlıklı\ olarak\ C) + CO_2 \rightarrow 2CO \tag{1.6}$$

$$H_2, CO, Uçucu\ bileşikler + nMe_xO_y \rightarrow CO_2 + H_2O + nMe_xO_{y-1} \tag{1.7}$$

$$H_2O + CO \leftrightarrow H_2 + CO_2 \tag{1.8}$$

$$Me_xO_{y-1} + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow Me_xO_y \tag{1.9}$$



Şekil 1.13 Yerinde gazlaştırmalı KDY sistemi (Adánez *et al.* 2012)

1.3.2.3 CLOU (Chemical looping with oxygen uncoupling)

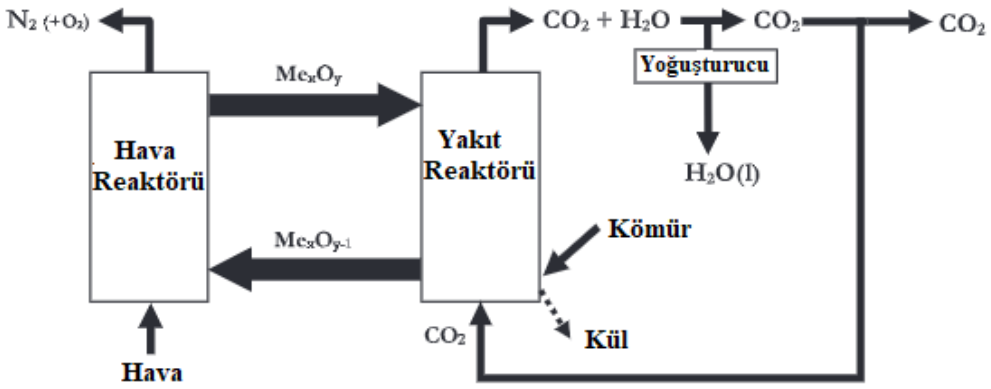
Katı yakıt reaktöre direk beslenir. Yanma tepkimesi gazlaştırma ürünleri ve uçucular ile taşıyıcının ortama bıraktığı O_2 gazı ile gerçekleşir. Yani saf oksijen ile yanma gerçekleşir (Adánez *et al.* 2012, Adánez *et al.* 2018). Denklem (1.10), (1.11), (1.12) ve (1.13)'de CLOU sistemde meydana gelen reaksiyonlar verilmiştir. CLOU sistemin çalışma prensibi şematik olarak Şekil 1.14'de gösterilmiştir.

$$2Me_xO_y \leftrightarrow 2\,Me_xO_{y-1} + O_2 \quad (1.10)$$

$$Kömür \rightarrow Uçucular + Char + H_2O \quad (1.11)$$

$$Char\ (ağırlıklı\ C) + O_2 \rightarrow CO_2 \quad (1.12)$$

$$Uçucular + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O \quad (1.13)$$

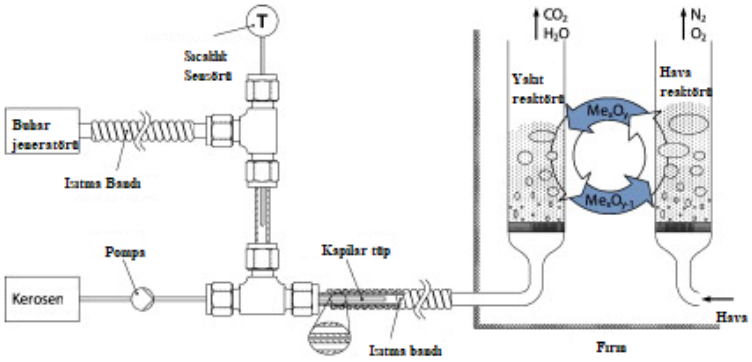


Şekil 1.14 CLOU (Chemical Looping with Oxygen Uncoupling) (Gayán *et al*. 2012)

1.3.3 Sıvı yakıtların kullanıldığı kimyasal döngülü yanma

Literatürde kullanılan sıvı yakıtlar n-dodekan, fuel oil (Hoteit *et al*. 2011), kerosen Moldenhauer *et al*. 2012, Moldenhauer 2014) , bitüm (Cao *et al.* 2011), gliserol, (Iliuta and Iliuta 2013), n- heptan (Bao *et al.* 2013), 2-propanol (Chiu *et al.* 2014), dizel (Moldenhauer *et al.* 2014, Serrano *et al.* 2017) ve etanoldür (García-Labiano *et al.* 2014). Sıvı yakıtların çoğunun yüksek oranda sülfür içermesi bu yakıt türünün

kullanımında çözülmesi gereken en önemli problem olarak karşımıza çıkmaktadır (Sreenivasulu *et al.* 2013) Şekil 1.15'de kerosen kullanılan KDY sistemi şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 1.15 Yakıt olarak kerosenin kullanıldığı bir KDY prosesi şematik gösterimi (Moldenhauer *et al*. 2012)

1.4 Kimyasal Döngülü Yanmanın Sitokiyometrisi ve Termodinamiği

Kimyasal döngülü yanma sırasında gerçekleşen reaksiyonlar denklem (1.14), (1.15), (1.16), (1.17), (1.18) ve (1.19)'da verilmiştir:

1. Oksijen taşıyıcı metal oksitin hava reaktöründe serbest O_2 ile oksitlenmesi

$$MeO_{\alpha-1} + \frac{1}{2}O_2 \leftrightarrow MeO_{\alpha} \quad (1.14)$$

2. Yakıtın oksijen taşıyıcı ile kısmi oksidasyonu

$$C_xH_y + xMeO_{\alpha} \rightarrow xCO + \frac{y}{2}H_2 + xMeO_{\alpha-1} \quad (1.15)$$

3. CO ve H_2 in oksijen taşıyıcı tarafından oksidasyonu

$$CO + xMeO_{\alpha} \leftrightarrow CO_2 + MeO_{\alpha-1} \quad (1.16)$$

$$H_2 + xMeO_{\alpha} \leftrightarrow H_2O + MeO_{\alpha-1} \quad (1.17)$$

4. Hidrokarbonların buhar reform reaksiyonu

$$C_xH_y + H_2O \xrightarrow{katalizör} xCO + \left(x + \frac{y}{2}\right)H_2 \quad (1.18)$$

5. Su-Gaz değişim reaksiyonu (CO değişimi)

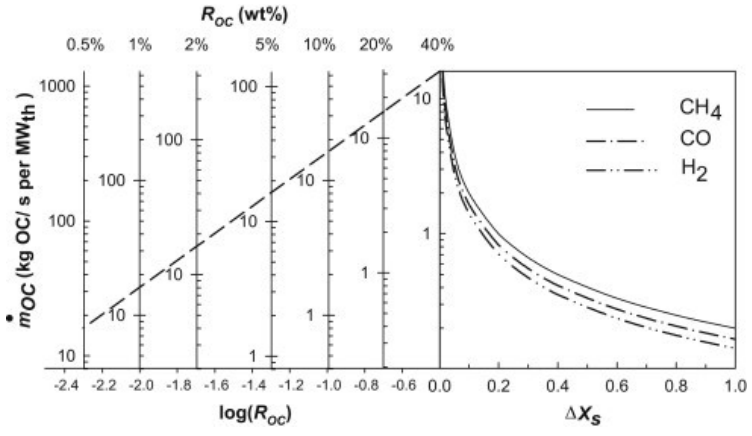
$$CO + H_2O \xleftrightarrow{katalizör} CO_2 + H_2 \quad (1.19)$$

Buhar reformu ve su-gaz değişim reksiyonları 800-1000^{o}C arasında gerçekleştiği bilinen ve metalik yüzey tarafından katalizlenen reaksiyonlardır (Fennell and Anthony 2015). Saf oksijen taşıyıcı sistemlerin R_o değerleri Çizelge 1.2'de listelenmiştir. Metal oksitler genellikle partikül yapısı ve mukavemetine katkıda bulunan inert bir destek malzemesi ile birlikte kullanıldığından, taşıyıcının toplam kütlesine dayalı taşıma kapasitesi Çizelge 1.2'de listelenen saf sistemlerden daha düşüktür.

Çizelge 1.2 Saf oksijen taşıyıcıların maksimum oksijen taşıma kapasitesi (Fennell and Anthony 2015)

Sistem	**R_O (-)**
$CaSO_4/CaS$	0,4701
Co_3O_4/Co	0,2658
NiO/Ni	0,2142
CuO/Cu	0,2011
CuO/Cu_2O	0,1006
Fe_2O_3/FeO	0,1002
Mn_3O_4/MnO	0,0699
Fe_2O_3/Fe_3O_4	0,0334

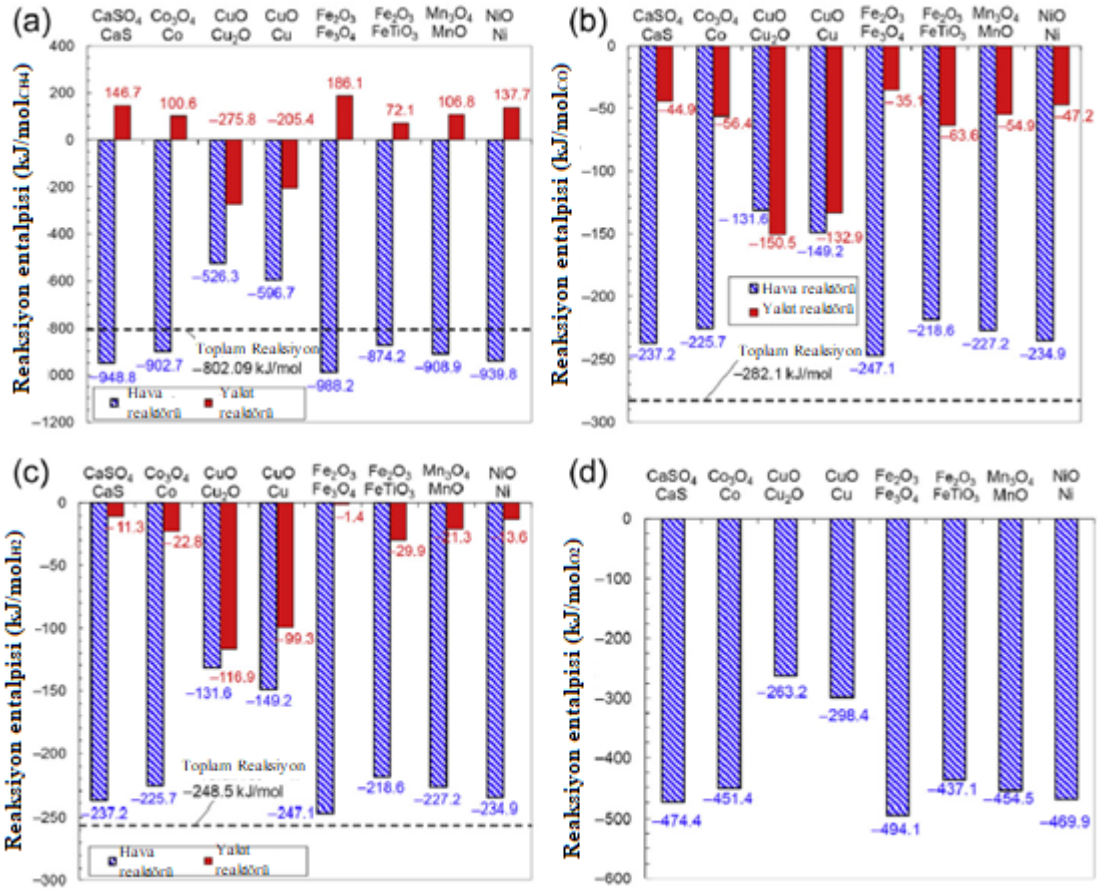
CH_4, CO ve H_2 gazları için oksijen taşıma kapasitesinin gerekli oksijen taşıyıcı dolaşım hızına etkisini gösteren grafik Şekil 1.16'da verilmiştir.



Şekil 1.16 Yakıt tipi, dönüşüm ve oksijen taşıma kapasitesine bağlı olarak oksijen taşıyıcının sirkülasyon hızındaki değişim. "— — —" KDY sistemindeki yükselticideki (riser) maksimum sirkülasyon hızını ifade eder (Adanez *et al.* 2012)

Kimyasal döngülü yanmada enerji dengesi

Hava reaktöründe gerçekleşen (1.14) nolu oksitlenme reaksiyonu ekzotermik bir reaksiyondur. Yakıt reaktöründe gerçekleşen (1.15), (1.16), (1.17), (1.18) ve (1.19) nolu reaksiyonlar yakıt tipine ve oksijen taşıyıcıya bağlı olarak endotermik veya ekzotermik olabilmektedir. Kimyasal döngülü yanma sisteminde net ısıya baktığımızda doğrudan yanma ile aynıdır (Fennell and Anthony 2015). Şekil 1.17, 850°C'de farklı oksijen taşıyıcı sistemler kullanılarak CH_4, CO ve H_2'nin CO_2 ve H_2O'ya tam oksidasyonu için yakıt ve hava reaktöründen çıkan ısıyı göstermektedir.



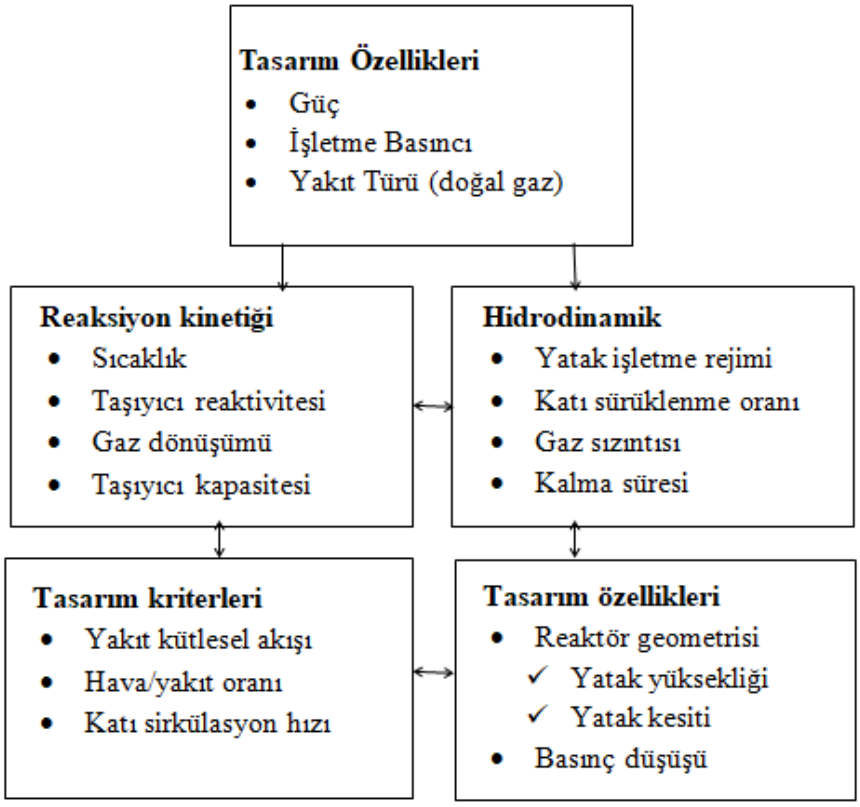
Şekil 1.17 850°C de gerçekleşen kimyasal döngülü yanmada reaksiyon entalpileri: (a) CH_4 (b) CO (c) H_2 ve (d) mol O_2 başına oksijen taşıyıcı oksidasyon entalpisi (Fennell and Anthony 2015)

Reaksiyon ısısının yanı sıra hava ve yakıt reaktörünü çalışma sıcaklığına getirmek için ısıtmak gerekir. Yakıt reaktöründe reaksiyon ekzotermik ise sistem sıcaklığını sabit

tutmak için sistemden ısı çekmek gerekecektir. Bu da hava reaktöründen geçen akım ile yapılabilir. Eğer yakıt reaktöründeki reaksiyon endotermik ise yakıt reaktörü için gerekli ısı hava reaktöründen yakıt reaktörüne geçen katı oksijen taşıyıcı sayesinde sağlanacaktır. Bu durum sirkülasyon hızı ve hava reaktörü için gerekli ısıya bağlı olarak hava ve yakıt reaktörü arasında bir sıcaklık farkı oluşmasına neden olmaktadır. Genel olarak hava ve yakıt reaktörü arasındaki kabul edilen sıcaklık farkı 50 K'den düşüktür (Fennell and Anthony 2015).

1.5 Kimyasal Döngülü Yanmada Reaktör Tasarımı

Yüksek performanslı bir kimyasal döngülü yanma sisteminde oksijen taşıyıcı ve gaz fazın teması büyük önem taşımaktadır. Bu temasın en iyi şekilde sağlanması ise doğru reaktörün kullanılmasına bağlıdır (Kronberger *et al.* 2005). Şekil 1.18'da göz önünde bulundurulması gereken parametrelerin bir özeti yer almaktadır.

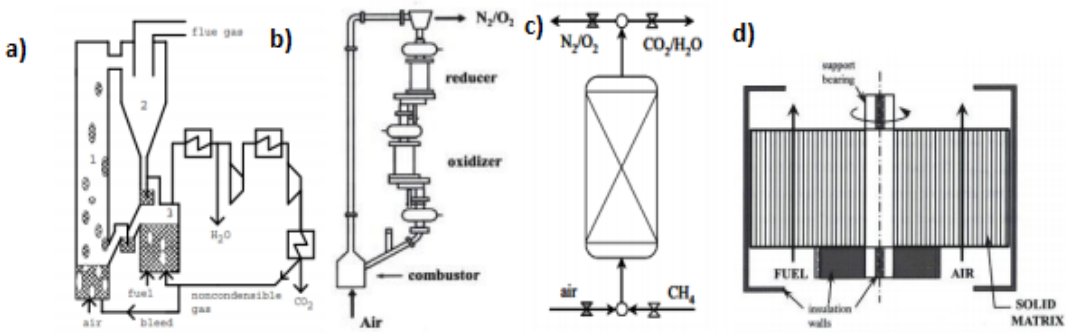


Şekil 1.18 KDY reaktör sistemi için tasarım prosedürü (Hossain and de Lasa 2008)

Ayrıca KDY sistemi tasarımı için benzer başka bir listede şu özellikler yer almaktadır:

- ✓ Yakıtın tam yanmasını sağlamak için hava ve yakıt reaktöründeki partikül sirkülasyonu yeterli olmalıdır.
- ✓ Maksimum dönüşümü elde etmek için yakıt/hava ve katı oksijen taşıyıcısı arasında yeterli temas süresi sağlanmalıdır.
- ✓ Gaz türbini verimliliğini en üst seviyeye çıkarmak için yüksek sıcaklıkta çalışılabilmelidir.
- ✓ Toplam enerji üretim verimliliğinin artması ve CO_2'nin tutulması için yüksek işletme basıncı tercih edilmelidir.
- ✓ Yakıt ve hava reaktöründen CO_2 kaçakları en aza indirilmelidir (Wolf 2004).

KDY sistemi için geliştirilmiş çeşitli reaktör tipleri; ceketli monolit reaktör, dolgulu reaktörler, akışkan yataklı reaktörler (bubbling akışkan yatak ve karışan akışkan yatak), hareketli yatak reaktör, döner reaktördür (Sreenivasulu *et al.* 2013, Li *et al.* 2017) Şekil 1.19'da kimyasal döngülü yanmada kullanılan bazı rektör çeşitleri gösterilmiştir.

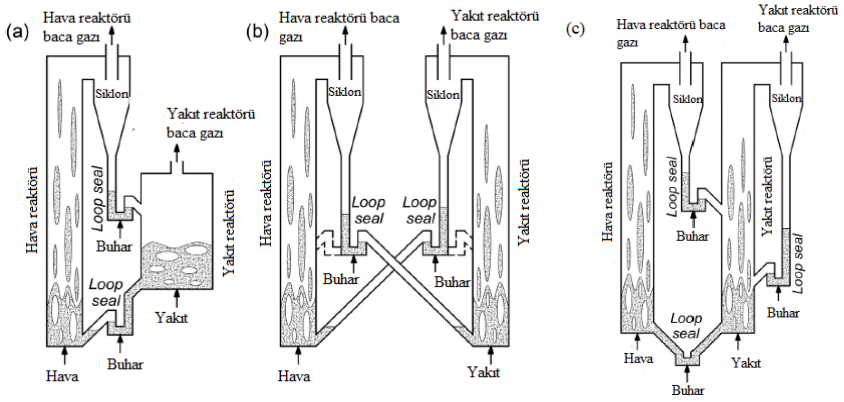


Şekil 1.19 a) Bağlı akışkan yatak reaktör b) Hareketli yatak reaktör c) Dolgulu yatak reaktör d) Döner reaktör (Sreenivasulu *et al.* 2013)

Kimyasal döngülü yanma sistemlerinde reaktör tasarımında temel zorluk ısı yönetiminin sağlanmasıdır. Hava reaktöründeki fazla ısının uzaklaştırılıp yakıt reaktörüne yeterli ısının sağlanması gerekmektedir. Akışkan yatak tipi reaktörler dışındaki reaktör tiplerinde bu şartın sağlanması zordur. Ancak akışkan yatak reaktörlerin dezavantajları oksijen taşıyıcı partikül aşınmasının oldukça yüksek oluşu, bir toz giderme ünitesine ihtiyaç duyulması ve yüksek basınç şartlarında çalışma zorluğu olarak sayılabilir. Bu

dezavantajlara rağmen şimdiye kadarki çalışılan kimyasal döngülü yanma sistemlerinde genellikle akışkan yataklı reaktörler kullanılmıştır ve akışkan yataklı reaktör tasarımındaki gelişim daha fazladır (Lyngfelt *et al*. 2001).

Kimyasal döngülü yanmada bir hava bir de yakıt reaktörü olmak üzere iki akışkan yatak kullanılmaktadır. Şekil 1.20'de çeşitli ikili akışkan yatak tasarımları yer almaktadır.



Şekil 1.20 Kimyasal döngülü yanma için ikili akışkan yatak reaktör sistemleri (Fennell and Anthony 2015)

1.6 Kimyasal Döngülü Yanmada Kullanılan Oksijen Taşıyıcılar

Yüksek verimli bir kimyasal döngülü yanma prosesi için oksijen taşıyıcının seçimi en önemli parametrelerden birisidir. Büyük ölçekli proses kurulumu her bir reaktörün yatak kapasitesi ve seçilen taşıyıcının oksijen taşıma kapasitesine bağlıdır. Bir oksijen taşıyıcının başarısı indirgenme ve oksitlenme döngülerindeki reaktifliğine bağlıdır. Buna ek olarak oksijen taşıyıcının yakıtı tamamen yakabilmesi ve maksimum yakıt yanma verimine ulaşması önemli kriterlerdendir. Bu kriterlerin sağlanması için oksijen taşıyıcı aşağıdaki özelliklere sahip olmalıdır:

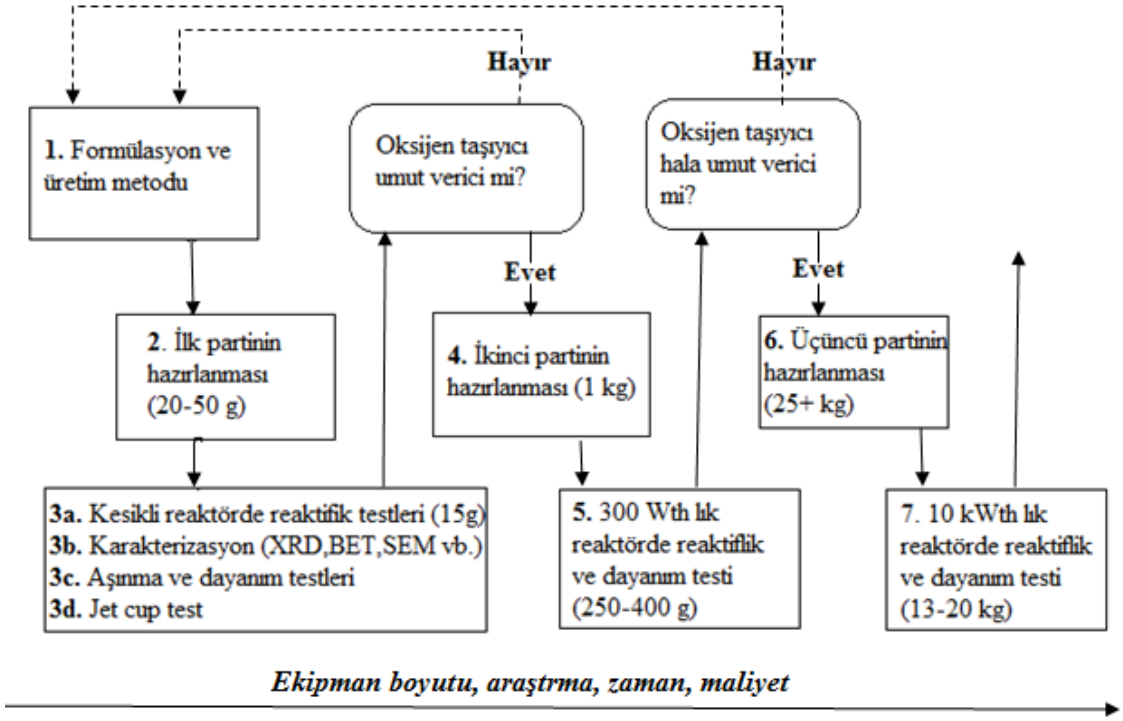
- ✓ Yüksek sıcaklıklarda tekrarlanan oksitlenme ve indirgenme döngülerine karşı kararlı olmalıdır.
- ✓ Akışkanlaşabilir olmalıdır.
- ✓ Aglomerasyona karşı dirençli olmalıdır.

- ✓ Sirkülasyon sırasında meydana gelen sürtünmelere karşı mekanik dirence sahip olmalıdır.
- ✓ Çevreye zarar vermemelidir.
- ✓ Ekonomik olmalıdır (Hossain and de Lasa 2008)

Laboratuvarda çok sayıda oksijen taşıyıcı test edilmiştir. Ancak laboratuar ölçekli sistemde reaktifliği yüksek olan birçok oksijen taşıyıcı gerçek ölçeğe yakın büyük ölçekli pilot tesislerde uygun hızlarda test edildiğinde özellikle aşınma hızının yüksek olması sebebi ile kullanım dışı kalmıştır. Uygun oksijen taşıcının tespitinde büyük ölçekli tesislerin kullanımı dışında henüz pratik bir yol yoktur. Ekonomik açıdan doğal malzemelerin kullanımı noktasında problemler de mevcuttur. Bu malzemelerin direk kullanımında homojen olmaması ve kimyasal olarak saf olmaması gibi problemler mevcuttur. Sentetik oksijen taşıyıcıların kullanılması daha az teknik probleme yol açarken maliyet açısından pahalıdır. Bir oksijen taşıyıcının KDY prosesine uygunluğunun sağlıklı olarak tespiti için şu aşamalara ihtiyaç vardır:

1. Laboratuvar ölçekli testler: akışkan yatak reaktör testleri, aşınma ve dayanım testlerini içeren karakterizasyon çalışmaları
2. Küçük ölçekli ünitede yapılan testler
3. Uygun hızlarda daha büyük ölçekli sistemlerde yapılan testler

TGA testleri de sabit yataklı testler kategorisinde yer alır. Ancak TGA'nın avantajı az miktarda ve farklı numune ile hızlı sonuçlar alınmasını sağlarken, elde edilen bilginin çok sınırlı olmasıdır. İyi bir oksijen taşıyıcının geliştirilmesi ve testi uzun süren ve tekrar isteyen bir prosedürdür. Bu süreçte en istenmeyen sonuç ise negatif bir sonuç elde etmektir. Oksijen taşıyıcı geliştirme aşaması çok zorlu bir süreçtir. Aşınma dayanımı düşük olup bazı oksijen taşıyıcılar uzun süren operasyonlarda iyi ve uzun süren reaktiflik gösterirken, tam tersi durumlar da gözlenmiştir (Fennell and Anthony 2015). Şekil 1.21'de verilen akış diyagramında bir oksijen taşıyıcı geliştirilirken izlenecek adımlar basitçe özetlenmektedir.



Şekil 1.21 Oksijen taşıyıcı geliştirme aşamaları şeması (Rydén *et al.* 2014)

Şekil 1.21'de aşama 3b'ye kadar olan kısım laboratuvar şartlarında az maliyetle ve kolay ve doğru sonuçlar almak mümkündür. TGA, TPR, XRD, EDX, SEM, BET gibi tekniklerle küçük miktarlarda numuneler kullanılarak karakterizasyon çalışmaları yapılabilir. Ancak aşınma ve dayanım testlerinde standart yöntem, çok yüksek hızlı dikey hava jetlerini içeren ve nispeten büyük miktarda numuneler (50 g) ve uzun çalışma süresi (5 saat) gerektiren ASTM D5757'dir (ASTM 1995). 4'den 7'ye kadar olan aşamalar ise daha büyük kapasiteli prosesler, malzeme, çaba ve maliyet içermektedir. Bu sebeple 3. aşamadaki testlerden doğru sonuçların alınması önemlidir. Aksi takdirde harcanan zaman, para ve çaba boşa gidebilir (Rydén *et al.* 2014).

En uygun oksijen taşıyıcının bulunması için yapılan çalışmalarda geçiş metallleri ve oksitlerinin indirgenme ve oksitlenme termodinamik özelliklerinin uygun olması sebebi ile en uygun adaylar olduğu görülmüştür. Bu metaller Ni, Cu, Fe, Ca, Mn ve Co ve oksitleri olan CuO, Fe_2O_3, NiO, Mn_3O_4, CoO'dir. Kömür ve doğal gazın yakıt olarak kullanıldığı sistemlerde metal oksitler CeO_2, Al_2O_3, $MgAl_2O_4$, SiO_2, TiO_2, ZrO_2 ve bentonit kili ile desteklenerek kullanılmıştır. Sülfatlar da oksijen taşıyıcı olarak

kullanılan malzemeler arasındadır. Çizelge 1.3'te farklı oksijen taşıyıcılar için oksijen taşıma kapasiteleri verilmiştir (Li *et al.* 2017).

1.6.1 Demir bazlı oksijen taşıyıcılar

Demir bazlı oksijen taşıyıcılar düşük maliyet ve düşük toksisite açısından KDY uygulamaları için uygun bir oksijen taşıyıcıdır. Fakat bu oksijen taşıyıcılar düşük oksijen taşıma kapasitesi, zayıf redoks karakteristiği ve düşük metan dönüşümüne sahiptir. Hematit (Fe_2O_3) indirgendiğinde Fe_3O_4, FeO veya Fe oluşabilmektedir. Termodinamik kısıtlamalar dolayısıyla sadece hematitten magnetite (Fe_2O_3-Fe_3O_4) dönüşümü KDY'nin endüstriyel ölçekli kullanımına uygundur. Ayrıca vüstit (FeO) veya Fe'e indirgenme yavaş gerçekleşmektedir. Bu durum CO ve H_2 üretimine sebep olarak yakıt reaktöründen çıkan CO_2'in saflık derecesinin azalmasına neden olmaktadır (Jerndal *et al.* 2006).

Demir bazlı oksijen taşıyıcılarda reaktifliği artırmak ve/veya aglomerasyonu önlemek amacıyla Al_2O_3, $MgAl_2O_4$, SiO_2, TiO_2, ZrO_2 gibi destek materyaller ile birlikte kullanılmıştır (Hossain and de Lasa 2008).

Yapılan çalışmalarda Fe bazlı oksijen taşıyıcıların H_2 ve CO gaz yakıtlar için atmosferik ve basınçlı koşullardaki reaktifliğinin yeterli olduğunu ancak CH_4 için yeterli olmadığı görülmüştür. Fe bazlı oksijen taşıyıcıların KDY prosesi için sağladığı diğer faydalara düşük karbon birikimi ve herhangi bir sülfür konsantrasyonunda veya çalışma sıcaklığında sülfit ya da sülfat oluşum riski olmaması örnek gösterilebilir (Garcia-Labiano *et al.* 2006).

Fe bazlı oksijen taşıyıcılar KDY proseslerinde yaygın olarak çalışılan bir metal oksittir. Geçiş metal oksitler arasında yeterli bir aktiviteye sahiptir. Ancak ticari KDY proses boyutlarının minimuma indirilmesi ve reaktörde kısa kalma süresinde yüksek dönüşüme ulaşabilmek için Fe bazlı oksijen taşıyıcıların geliştirilmesi çalışmaları devam etmektedir (Li *et al.* 2017)

1.6.2 Mangan bazlı oksijen taşıyıcılar

Mn bazlı oksijen taşıyıcılar toksik ve pahalı değildir. Ayrıca oksijen taşıma kapasiteleri demir bazlı oksijen taşıyıcılardan yüksektir. Fakat çalışmalar Mn bazlı oksijen taşıyıcıların kimyasal döngülü yanmada kullanılması konusunda bazı problemler olduğunu göstermiştir (Li *et al.* 2017). En yüksek oksitlenme yeteneğine sahip olan MnO_2 500^oC'de bozunmaktadır (Stobbe *et al.* 1999). Yüksek sıcaklıklarda Mn_2O_3 termodinamik açıdan MnO_2'den daha kararlıdır. Fakat 800^oC üzerindeki sıcaklıklarda sadece Mn_3O_4 dayanıklıdır (Zafar *et al.* 2007). Bu sebeple kimyasal döngülü yanma uygulamalarında Mn_3O_4- MnO dönüşümü tercih edilmektedir.

Saf mangan oksitler (örn; Mn_2O_3, Mn_3O_4) kömür ve CH_4 yakıt olarak kullanıldığı sistemlerde düşük reaktiflik göstermiştir (Siriwardane *et al.* 2009). Bağlayıcı olarak bentonit içeren mangan oksitler yakıt olarak CO ve H_2 gazı kullanılan sistemlerde iyi reaktiflik göstermiştir. Fakat bu oksijen taşıyıcı sistemi gaz karışımı içinde H_2S varlığına çok duyarlıdır (Tian *et al*. 2009).

Mn oksitlere $Ca(OH)_2$ ilavesinin metanın yanmasını ve oksijen salımını kolaylaştırdığı gözlenmiştir. TiO_2 ilavesinin herhangi bir etkiye sahip olmadığı gözlenmiştir (Li *et al.* 2017).

Mangan bazlı oksijen taşıyıcılar, demir, bakır ve nikelde görülen topaklanma olayının oluşma olasılığının en düşük olduğu malzemelerdir. Bu durum metalik Mn'a kadar indirgenme olmaması ile ilişkilidir. Mangan bazlı oksijen taşıyıcılar, termodinamik olarak CLOU için uygun malzemeler olarak tanımlanmıştır (Fennell and Anthony 2015, Adánez-Rubio *et al.* 2023)

1.6.3 Kobalt bazlı oksijen taşıyıcılar

Yüksek oksijen taşıma kapasiteleri sayesinde kobalt oksitler iyi bir oksijen taşıyıcı olarak düşünülebilir. Fakat yüksek maliyetleri ve çevresel zararları mevcuttur. Co_3O_4 900^oC üzerindeki sıcaklıklarda kararsızdır ve CoO'e dönüşebilmektedir. Bu nedenle CoO-Co dönüşümü KDY sistemi için uygundur. Ancak termodinamik açıdan dezavantajlıdır. Çünkü maksimum dönüşüm 800-1200^oC arasında H_2 için %95-97 ve CO için %87-97 aralığındadır (Adánez *et al.* 2012).

1.6.4 Nikel bazlı oksijen taşıyıcılar

Metan dönüşüm kinetiğindeki hızının yüksek olması nedeniyle özellikle metan dönüşümünde nikel oksit bazlı oksijen taşıyıcılar kullanılmaktadır (Tang *et al.* 2015). Nikel bazlı oksijen taşıyıcılar yüksek sıcaklıklarda (900-1100^oC) yüksek reaktiflik ve iyi bir performans göstermektedir. Yakıt reaktörü çıkışında az miktarda CO ve H_2 çıkışı gözlense de neredeyse tam CH_4 dönüşümü elde edilebilmektedir.

Yapılan çalışmalarda NiO/Ni çiftinin KDY sistemi için iyi bir oksijen taşıyıcı olduğu görülmüştür. Ancak pahalı olması ve çevreye olan zararlı etkileri sebebiyle dezavantajlı konumdadır. Ni ve türevlerinin kanserojen etkiye sahip olduğu bilinmektedir (Dueso *et al*. 2012).

Destek materyaller ile kullanılan NiO ile kullanılmayan NiO karşılaştırıldığında desteksiz NiO'in yüksek sıcaklıklarda aglomerasyon problemine sebep olduğu görülmüştür. Al_2O_3 ile desteklendiğinde yüksek reaktiflik, termal kararlılık, düşük aşınma oranı ve sınırlı karbon birikimine sahip olmaktadır (Jin and Ishida 2004).

Nikel bazlı oksijen taşıyıcılar sülfür zehirlenmesine oldukça duyarlıdır. Bu sebeple sülfür içerikli yakıtlarla kullanılması problem yaratmaktadır. Maliyet ve güvenlik sebepleriyle birlikte KDY prosesinde katı yakıtlara verilen önemin artması sebebi ile nikel bazlı oksijen taşıyıcılar artık pek tercih edilememektedir (Shen *et al.* 2010).

1.6.5 Bakır bazlı oksijen taşıyıcılar

Oksitlenmiş form CuO ve tamamen indirgenmiş form Cu'dur. Cu_2O formu ile bir CLOU malzemesi olarak kullanılabilir (Filsouf *et al.* 2022, Adánez-Rubio *et al.* 2023). İlk çalışmalarda bakırın erime sıcaklığının düşük (1079°C) olması sebebiyle düşük sıcaklıklar kullanılarak yapılmıştır (Cho *et al.* 2004). Ancak daha sonra oksijen taşıyıcının tamamen Cu'ya indirgenmesi önlenerek yüksek sıcaklıklarda topaklanma olmadan çalışılabildiği gözlenmiştir. CuO ve Cu_2O formları Cu'ya göre çok daha yüksek erime sıcaklığına sahiptir. En iyi performansı katı yakıtlarla kullanımda göstermiştir (Abad *et al.* 2012).

Al_2O_3 desteğiyle birlikte kullanıldığında reaksiyona girerek $CuAl_2O_4$ ve $CuAlO_2$ oluşturabilir. $CuAl_2O_4$, bir oksijen taşıyıcısı olarak oldukça reaktiftir ve topaklanma için düşük bir eğilime sahip gibi görünmektedir, ancak dezavantajı, bakır alüminatların oluşumu ile CLOU özelliğini kaybetmesidir (Arjmand *et al.* 2012).

Bakır bazlı oksijen taşıyıcılar birçok avantaja sahiptir. İndirgenme ve oksidasyon işlemlerinde yüksek reaktifliğe sahip olup her iki işlem de ekzotermiktir (Li *et al.* 2017). Bu sayede hava ve yakıt reaktörü arasındaki sıcaklık farkının önlenmesi için sirküle olması gereken oksijen taşıyıcı miktarı diğer oksijen taşıyıcı malzemelere göre daha azdır (Fennell and Anthony 2015). Demirden daha fazla oksijen taşıma kapasitesine sahiptir. Ni'den daha ucuzdur (Li *et al.* 2017) .

1.6.6 Kombine oksit malzemeler

Kombine oksitler, $Cu_{0.95}Fe_{1.05}AlO_4$, $Co_{0.5}Ni_{0.5}FeAlO_4$, $CoFeGaO_4$ ve $NiFeAlO_4$ gibi 2 veya daha fazla oksidin fiziksel ve kimyasal olarak biraraya geldiği ve yeni bir oksit yapısı meydana getirdiği oksijen taşıyıcılardır. $La_{1-x}Sr_xFe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$ ve $Sr(Mn_{1-x}Ni_x)O_3$ gibi peroksit formunda da olabilir. Mn içeren kombine oksijen taşıyıcılar CLOU özelliğe sahiptir. Bu tür malzemeler hem oksijen salımı hem de iyi bir gaz dönüşümü

performansı göstermektedir. Ancak dezavantajı aşınarak toz oluşturmalarıdır (Fennell and Anthony 2015).

1.6.7 Karışık oksitler

Karışık oksitlerde kimyasal bir etkileşim söz konusu değildir. Buradaki karışma olayı tamamen fizikseldir. Farklı özelliklere sahip nikel malzemelerin karıştırılması, nikel ile diğer oksijen taşıyıcı malzemelerin karıştırılması veya katı yakıtlı KDY için ilmetine kireç taşının eklenmesi çalışmaları örnek olarak verilebilir (Cuadrat *et al.* 2011, Teyssie *et al.* 2011, Linderholm *et al.* 2013)

1.6.8 Cevherler, atıklar ve diğer düşük maliyetli oksijen taşıyıcılar

Demir bazlı cevherler, metan ile zayıf reaktiflik gösterirken (Mattisson *et al.* 2001) sentez gazı ile oldukça iyi reaktiflik göstermektedir (Leion *et al.* 2009). Bu yönüyle katı yakıtlı KDY prosesleri için etkili ve ucuz bir alternatif olmuştur (Xiao *et al*. 2010, Gu *et al.* 2011, Mendiara et al. 2014).

İlmenit, kısmen bir demir oksit olup KDY'de indirgenmiş form olan $FeTiO_3$ formunda doğal olarak bulunan kombine bir oksittir. Oksitlenmiş form Fe_2TiO_5+TiO_2'dir (Adánez *et al.* 2010, Fennell and Anthony 2015). İlmenitin önemli avantajı, sentez gazına karşı oldukça yüksek bir reaktiviteye sahip olması ve iyi akışkanlaşma davranışı göstermesi ile birlikte düşük maliyetli olmasıdır (Adánez *et al.* 2012, Fennell and Anthony 2015)

Mangan cevheri çok çeşitli oksidasyon basamaklarında bulunabilmektedir. Si ve Fe gibi elementleri cevher bünyesinde görmek mümkündür ve CLOU özelliği göstermektedir. İlmenit ile kıyaslandığında gaz dönüşüm performansı daha iyidir. Dezavantajı ise çok fazla toz oluşturması sebebi ile ömrünün kısa olmasıdır (Rydén *et al.* 2011, Linderholm *et al.* 2012).

Kireçtaşı, sülfatlanarak $CaSO_4$ oluşturabilen ucuz ve bol bulunan bir malzemedir. $CaSO_4$/CaS, katı yakıtlar ile kullanılabilen düşük maliyetli bir oksijen taşıyıcısıdır. %47 gibi yüksek bir oksijen transfer kapasitesine sahiptir, ancak termodinamik kısıtlaması vardır ve CO ve H_2'yi %98-%99'dan fazla dönüştüremez. Oksijen taşıyıcının CaO'ya dönüşerek kükürt kaybı riski vardır (Teyssie *et al.* 2011).

1.7 Sentetik Oksijen Taşıyıcı Hazırlama Metodları

Doğal cevherden oluşan oksijen taşıyıcıların kısa ömürleri ve metan ile yanmasındaki termodinamik sınırlamalar nedeniyle bu oksijen taşıyıcıların iyileştirilmesi ve/veya istenen özelliklerde yeni bir oksijen taşıyıcı üretmek için birçok oksijen taşıyıcı hazırlama metodu mevcuttur. TiO_2, SiO_2, ZrO_2, Al_2O_3, $MgAl_2O_4$, sepiyolit vb. gibi çeşitli inert malzemeler, kimyasal döngülü yakma işleminde CoO, CuO, Mn_3O4, Fe_2O_3 ve NiO aktif bölgeleri için destek olarak kullanılır (Daneshmand-Jahromi *et al.* 2023). Üretim metodları genellikle toz haldeki aktif oksijen taşıyıcı ve destek materyalin karıştırma, öğütme, granülasyon, kalsinasyon ve eleme gibi işlemlerden geçmesini içermektedir (Fennell and Anthony 2015). Kimyasal döngülü yanma pilot tesisinde büyük miktarlarda oksijen taşıyıcıları test etmek için, oksijen taşıyıcıların hazırlanmasında daha çok mekanik karıştırma ve püskürtmeli kurutma gibi endüstriyel yöntemler kullanılmıştır. Bununla birlikte, nano ölçekte kontrol sahibi olmak için, sol-jel, birlikte çökeltme ve yakma yöntemleri gibi daha karmaşık sentez prosedürleri kullanılmıştır. Sentez yöntemi oksijen taşıyıcının maliyetini belirlemektedir (Daneshmand-Jahromi *et al.* 2023).

Mekanik karıştırma yönteminde genellikle aktif ve destek fazı gibi birkaç madde kullanılır. Homojen bir yapı elde etmek için boyutu küçültülen malzemelere solventler ve gözeneklilik için katkı maddeleri eklenerek macun kıvamına getirilir. Ekstrüzyon ile elde edilen partiküller kurutulur ve uygun boyutlara getirilir. Son olarak daha iyi dayanım için kalsine edilir (Chuang *et al.* 2008, Gayán *et al.* 2012).

Sol-jel yönteminde metal tuzlarından koloidal bir süspansiyon olan sol oluşturulur ve daha sonra soldan entegre bir ağ (jel) oluşturulur. Bu yöntemde metal alkoksitler ve

nitrürler, sülfatlar ve klorürler gibi geleneksel metal tuzları kullanılabilir. Sol-jel prosesinde hidroliz ve yoğuşma, yaşlandırma, kurutma ve ısıl işlem adımları uygulanır (Karami *et al.* 2020, Daneshmand-Jahromi *et al.* 2023)

İmpregnasyon metodunda çeşitli malzemelerle veya aktif bölge sayısının artırılmasıyla destek materyalin aktif hale gelmesi sağlanır. Islak ve kuru olmak üzere iki çeşidi vardır. İkisi arasındaki temel fark kullanılan çözücünün miktarıdır. Bu yöntemde destek materyali metal tuzu çözeltisine daldırılır. Çözücü kurutulur ve malzeme kalsine edilir (Cabello *et al.* 2016, Daneshmand-Jahromi *et al.* 2023). İmpregnasyon metodunun avantajı destek materyalin ticari olarak kolay elde edilebilmesi veya istenen özelliklerde üretilebilir olmasıdır. Maliyet daha yüksektir. Yapıdaki mevcut por hacmi eklenebilecek aktif oksijen taşıyıcı miktarını sınırlandırmaktadır (Fennell and Anthony 2015).

Birlikte çöktürme yönteminde aktif bölge ve destek için su-metal tuzları (örn. klorürler ve nitratlar) öncüllerinden oluşan bir çözelti hazırlanır. Daha sonra, tam çökelme için uygun bir pH'a ulaşmak üzere öncüye pH ayarlayıcı ajanlar (örn. NaOH) çözeltisi eklenir. Metal hidroksitlerin bu çökeltileri daha sonra süzülür, kurutulur ve oksijen taşıyıcı elde etmek için yüksek sıcaklıklarda kalsine edilir. Birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanan oksijen taşıyıcıların performansı, nano ölçek düzeyindeki yüksek kontrol sayesinde çok iyidir. Bununla birlikte, bu yöntemin maliyeti genellikle endüstriyel ölçekli kimyasal döngülü yanma işlemi için yüksektir çünkü bu yöntem yüksek saflıkta kimyasallarla başlar ve yöntem sırasında çok fazla atık üretilir (Abdalla *et al.* 2022, Daneshmand-Jahromi *et al.* 2023).

Püskürtmeli kurutma, pilot ölçekli ve büyük KDY sistemleri için oksijen taşıyıcı sentezinde kısa zamanda büyük miktarlarda ürün elde etmek için uygun bir yöntemdir. Bu yöntemde ince taneli partiküller su içerisinde bağlayıcılar ve dağıtıcılar ile birlikte hazırlanır. Daha sonra hazırlanan süspansiyon istenen partikül boyutunun elde edilebileceği şartlarda püskürtmeli kurutucunun nozzle kısmından püskürtülür. Sıcaklığın etkisiyle kuruyan partiküller yeterli dayanım için kalsine edilir. Kalsinasyon işlemi sırasında bağlayıcı ve dağıtıcılar partikülden uzaklaştırılmış olur (Mattisson *et al.* 2014, Fennell and Anthony 2015, Adánez-Rubio *et al*. 2023).

Dondurarak granülasyon, püskürterek kurutma ile benzerlikler gösterir, ancak süspansiyon sıvı nitrojene püskürtülür. Parçacıklardaki donmuş su, bir dondurmalı kurutucuda süblimleştirilir ve ardından parçacıklar kalsine edilir. Sıvı azot kullanımından kaynaklanan yüksek maliyet sebebiyle büyük ölçekli üretim için çok pratik bir yöntem değildir (Rydén *et al.* 2010, Fennell and Anthony 2015, Daneshmand-Jahromi *et al.* 2023).

1.8 CO_2 Kullanımı ve Depolanması

CO_2'nin baca gazından ayrıldıktan sonra kullanılması veya depolanması gerekir. Şu anda CO_2'nin kullanım miktarı emisyon miktarı ile karşılaştırıldığında yok denecek kadar azdır. CO_2'in kullanım alanları; metanol üretimi (Quadrelli *et al.* 2011), dimetil eter üretimi (Osman *et al.* 2021), metan üretimi (Bailera *et al.* 2017), sıvı hidrokarbon üretimi (König *et al.* 2015), biyoyakıt üretimi (Collotta *et al.* 2018), üre üretimi (Barzagli *et al.* 2016), biyokütle gazlaştırmasında gazlaştırıcı ajan olarak kullanılması (Parvez *et al.* 2016), biyokütle pirolizinde aktifleştirici (Guizani *et al.* 2015), deniz suyunun CO_2 ile tuzdan arındırılması, yapı malzemeleri, polimer ve kopolimer sentezi, yemek sektörü (Osman *et al.* 2021), mineral karbonasyonu (Dziejarski *et al.* 2023), gelişmiş petrol geri kazanımı (EOR) (Hossain and de Lasa 2008) şeklinde sıralanabilir.

Şimdiye kadar, CO_2'nin en yaygın kullanımı tükenmiş rezervuarlardan gelişmiş petrol geri kazanımı (EOR)'dır (Hossain and de Lasa 2008). EOR'da CO_2 enjeksiyonu, petrolün hareketliliğini arttırarak tükenmiş kuyulardan çıkarılmasını sağlar (Leung *et al.* 2014).

Aktif ve ekonomik olmayan petrol kuyuları, kömür yatakları ve madenleri, tuzlu akiferler (tuzlu akiferler, tuzlu su ile doymuş, su geçirgen kayalardan oluşan jeolojik oluşumlardır) ve okyanus tabanları CO_2'nin depolanması için uygun alanlardır (Leung *et al.* 2014).

CO_2'nin okyanusta depolanması iki şekilde olabilir. İlk yaklaşım, CO_2'nin deniz seviyesinin yaklaşık 1500 m altına enjekte edilerek çözünmesini içerir. Bu şartlarda, yani 50 bar'ın üzerindeki basınçlarda, sıvı CO_2'nin deniz suyuyla karıştığı düşünülmektedir. Ortaya çıkan çözeltinin yoğunluğu deniz suyundan ve sıvı CO_2'den daha yüksektir. İkinci bir önerilen yöntemde CO_2 deniz seviyesinin 3000 m altına enjekte edilir. Bu koşullar deniz suyundan daha yoğun sıvı CO_2 elde etmek için yeterlidir. Böylece, CO_2 okyanus tabanında "CO_2 gölleri" oluşturarak kalmaktadır.

Tüm CO_2 depolama alanları içerisinde en fazla kapasiteye sahip olan okyanus tabanlarıdır. Ancak okyanus tabanları kullanılarak CO_2'nin bertaraf edilmesi okyanustaki canlı yaşamı ve çevre için potansiyel riskler oluşturmaktadır. Bu uygulamaların gerekli risk değerlendirilmesi yapıldıktan sonra uygulamaya geçirilmesi gerekmektedir. Küçük bir sızıntı insanlara ciddi bir tehlike oluşturabilir. CO_2, içme suyunu daha asidik hale getirerek kirletebilir. Ayrıca, depremler ve volkanik patlamalar gibi doğal olaylar da büyük ve ani yeraltı sızıntıları yaratabilecekleri için CO_2 depolaması için risk oluşturabilirler (Hossain and de Lasa 2008).

2. LİTERATÜR ÖZETİ

Literatür özeti, yapılan tez çalışmasındaki düzeneğe benzer olan TGA, kesikli akışkan yatak veya sabit yataklı reaktör sisteminde, gaz ve/veya katı yakıtlar kullanılarak atıkların veya demir bazlı cevherlerin oksijen taşıyıcı olarak performansının test edildiği KDY çalışmaları şeklinde sınırlandırılarak verilmiştir.

Ryden vd. (2009) çelik endüstrisinden %99 Fe_2O_3 içeren 3 farklı demir oksit atığı (çelik sac üretiminden çıkan atık kırmızı demir oksit, çelik levhada yüzey inceltme işlemi sırasında çıkan atık kahverengi demir oksit ve çelik levhaların haddelenmesi sırasında çıkan demir oksit pulları) oksijen taşıyıcı olarak kullanarak laboratuvar ölçekli akışkan yatak reaktörde KDY performansları incelenmiştir. Ayrıca, iki faklı NiO katkılı malzeme ($MgAl_2O_4$) destekli %60 NiO içeren sentetik N6AM1400 ve %1 NiO içeren olivin $(Fe,Mg)_2SiO_4$ minerali kumu (Ni-olivin) hidrokarbonların CO ve H_2 gibi daha reaktif yanma ara maddelerine ayrışmasını kolaylaştırmak için metalik Ni'nin katalitik özelliklerinden yararlanmanın mümkün olup olmadığını incelemek için katkı maddesi olarak kullanılmıştır. Deneylerde atık malzemeler indirgeyici gaz olarak kullanılan CH_4 ile ortalama bir reaktivite göstermiştir. Numuneye küçük miktarlarda NiO bazlı parçacıklar eklemek, standart bir deneyde CO_2 verimini 1,5-3,5 kat artırmıştır. CH_4'ün CO_2'ye dönüşümü en iyi ihtimalle %94 olup, bu da %96'lık bir yanma verimliliğine karşılık gelmektedir. Kırmızı demir oksit deneylerde stabil haldeyken, kahverengi demir oksit yumuşak olması sebebiyle erozyona uğramıştır. Demir oksit pullarında döngü sayısındaki artış ile reaktivite artmış ve gözeneklilik meydana gelmiştir (Rydén *et al.* 2009).

Mendiara vd. (2012) kütlece %71 Fe_2O_3 içeren boksit atığının (kırmızı çamur) oksijen taşıyıcı olarak kimyasal döngülü yanma performansını incelemişlerdir. Kırmızı çamur kullanılmadan önce 72 saat oda sıcaklığında kurutulmuş daha sonra 1473 K sıcaklıkta 18 saat süreyle kalsine edilmiş ve 150−300 μm aralığında elenmiştir. 50 mg boksit atığının oksijen taşıyıcı olarak kullanıldığı TGA deneyleri 1173 K'de 25 indirgenme ve oksitlenme döngüsü olacak şekilde yürütülmüştür. 30 s indirgenme ve 60 s oksitlenme süresi uygulanan deneylerde N_2 ile seyreltilmiş %15 H_2, (%15 CO + %20 CO_2), (%15

CH_4 + %20 H_2O) gazları indirgeyici olarak kullanılmıştır. Sonuçlar döngü sayısı arttıkça boksit atığının reaktivitesinin arttığını göstermiştir. Ayrıca CH_4 ile karşılaştırıldığında CO ve H_2 gazları ile daha hızlı reaksiyon vermiştir. Kesikli akışkan yatak deneylerinde 0,054 m iç çap ve 0,5 m uzunluğuna sahip reaktörde 300 g kırmızı çamur oksijen taşıyıcı olarak kullanılmıştır. Kesikli akışkan yatak deneylerinde CO ve H_2 için tamamen dönüşüm sağlanırken, CH_4 için sağlanamamıştır. Ancak sıcaklık artışı ile dönüşümün arttığı gözlenmiştir. 1100 K'de metan dönüşümü %35 iken 1223 K'de %85'e yükselmiştir. 40 saatlik akışkan yatak deneyleri süresince akışkanlaşma problemi gözlenmemiştir. Kırmızı çamurun çalışılan aynı gazlarda reaktifliğinin ilmenitten 2-3 kat fazla olduğu ve Fe_2O_3/Al_2O_3 içerikli sentetik oksijen taşıyıcılar ile neredeyse aynı olduğu tespit edilmiştir (Mendiara *et al.* 2012).

Cuadrat vd. (2012) yaptıkları çalışmada doğal bir cevher olan ilmenitin kesikli akışkan yataklı reaktörde KDY performansını incelemişlerdir. İndirgeyici gaz olarak CH_4, CO ve H_2 ve oksitleyici olarak oksitlenme basamağındaki ekzotermik reaksiyon sonucu reaktör sıcaklığının artışını engellemek için seyreltilmiş hava (%10 O_2) kullanmışlardır. İndirgeyici gazların tam dönüşümünün sağlanması için Fe_2TiO_5 $FeTiO_3$'e ve Fe_2O_3 Fe_3O_4'e indirgenmelidir. Bunu sağlamak için indirgenme süreleri kısa tutularak (150-300 s) Fe_3O_4'ün FeO ve Fe'ye indirgenmesi engellenmiştir. Deneyler 1173 K'de yürütülmüştür. CH_4 testleri hariç tüm testlerde giriş gazının %50'si yakıttır. Deneylerde yakıt gazı ile birlikte H_2O ve CO_2 kullanılmıştır. Sebebi kömür ile yanma durumunda ortamda bulunacak buhar ve CO_2'nin simüle edilmesidir. Ayrıca H_2O ve CO_2 kullanımı karbon oluşumunu önlemektedir. Elde edilen sonuçlara göre en hızlı reaksiyonu H_2 gazının verdiği görülmüştür. CH_4 gazı ile reaktiflik düşüktür. Tüm gazlarda (özellikle CH_4 için) ilmenitin reaktifliği döngü sayısı ile birlikte artmıştır. H_2:CO farklı oranlarda kullanılarak yapılan analizlerde reaksiyon hızının her bir gazın tek başına olduğu durumdaki reaksiyon hızlarının toplamı ile aynı olduğu tespit edilmiştir. İlmenit için aşınma hızı düşüktür. İlmenitin gözenekliliği proses sonrası %27,5 artmıştır. Yapısal analizlerde ilmenitin dış yüzeyinde Fe bakımından zengin bir tabaka gözlenmiştir. Döngü sayısı ilerledikçe ilmenitin dış yüzeyinde serbest Fe_2O_3 ortaya çıkması sebebiyle oksijen taşıma kapasitesi azalmaktadır. Reaksiyon süresinin bir fonksiyonu olan kütle bazlı dönüşüm arttıkça dönüşmeyen yakıt miktarı artmaktadır. Çünkü ilmenitin oksijeni

tükendikçe oksijen transfer hızı azalmaktadır. Önceki CH_4 ile yapılan çalışmalarda Fe bazlı oksijen taşıyıcı kullanımı durumunda çıkış gazında CO ve H_2 tespit edilmiştir. Bu çalışmada CH_4 ile yapılan deneylerde çıkış gazında dönüşmeyen CO ve H_2 gözlenmemiştir. Bu da ilmenit kullanımı durumunda CH_4 yakıtı varlığında su-gaz değişim reaksiyonunun olma olasılığının çok düşük olduğu anlamına gelmektedir. Bu reaksiyon gerçekleşse bile CO ve H_2'nin ilmenit ile reaksiyona girme hızı CH_4'dan yüksek olduğu için hemen tükenecektir. H_2 gazı için neredeyse tamamen dönüşüm sağlanmıştır (Cuadrat *et al.* 2012).

Mendiara vd. (2013) oksijen taşıyıcı olarak %75,2 Fe_2O_3 içeriğine sahip boksit atığının (kırmızı çamur) bitümlü kömür koku ile KDY performansını incelemiştir. Kırmızı çamur kurutulduktan sonra 1200°C'de 18 saat kalsine edilip 150-300 μm aralığındaki numuneler kullanılmıştır. KDY deneyleri 0,055 m iç çap ve 0,7 m uzunluğundaki akışkan yatak reaktör sisteminde yürütülmüştür. Deneylerde 400 g boksit atığı, O/C oranı 6,1:9,2 aralığında değişecek şekilde 1-1,5 g kömür koku kullanılmıştır. Deneylerde kullanılan gazlaştırıcı türünün ve reaksiyon sıcaklığının kömür dönüşümü ve yanma verimine etkisi incelenmiştir. Gazlaştırıcı ajan olarak su buharı, CO_2 ve su buharı/CO_2 karışımı kullanılmıştır. Oksijen taşıyıcının rejenerasyonu hava ile sağlanmıştır. Kesikli akışkan yatakta 50 saatlik döngüsel analiz sonucunda akışkanlaşma veya aglomerasyon problemi olmamıştır. Kırmızı çamur tüm sıcaklıklarda yüksek yanma verimliliği göstermiştir. Ancak yüksek gazlaştırma hızlarını ve yanma verimlerini korumak için gazlaştırıcı olarak CO_2 yüzdesi sınırlandırılarak su buharı yüzdesi artmalıdır. Test edilen farklı sıcaklıklarda (900 ve 980°C) 0,95'ten daha yüksek yanma verimlerine ulaşmak için H_2O:CO_2 için 70:30 mol oranının yeterli olduğu belirtilmiştir. Aynı koşullarda, boksit atığı gazlaştırma ürünlerine karşı ilmenite göre daha yüksek reaktivite göstermiştir. Böylece, gazlaştırıcı maddeler olarak buhar veya CO_2 kullanılarak ilmenite göre daha yüksek yanma verimlerine ulaşılmıştır. Bu da yeterli gazlaştırma ve yanma elde etmek için ilmenite kıyasla daha az kırmızı çamurun kullanımının sağlanması yani katı envanteri miktarının düşmesi anlamına gelmektedir (Mendiara *et al.* 2013).

Bao vd. (2016) kırmızı çamurun KDY performansında inert oksitlerin ve sodyumun etkisini incelemişlerdir. Yapılan çalışmada kırmızı çamur, ilmenit, saf demir oksit, inert bileşikler (Al_2O_3, SiO_2, TiO_2 veya CaO) içeren demir oksit ve Na^+ içeren ve içermeyen sentetik kırmızı çamur olmak üzere farklı oksijen taşıyıcı türleri hazırlanmıştır. Referans olarak saf demir oksit ve ilmenit kullanılmıştır. Tüm oksijen taşıyıcılar 125-355 μm'ye elenmiştir. Tüm oksijen taşıyıcı testleri TGA'da CO kullanılarak yürütülmüştür. 25 mm iç çap ve 310 mm uzunluğundaki laboratuvar ölçekli akışkan yatak sisteminde ham kırmızı çamur ile yürütülen KDY deneylerinde (40 döngü) yakıt olarak bitümlü kömür koku kullanılmıştır. İnert desteklerin (Al_2O_3, SiO_2 ve TiO_2) partikülde gözenekli bir yapı geliştirerek demir bazlı oksijen taşıyıcıların hem indirgeme hem de oksidasyon reaktivitesi üzerinde olumlu bir etkiye sahip olduğu kanıtlanmıştır. Desteklerin reaktivite ve gözenek gelişimi üzerindeki olumlu etkisi $Al_2O_3 > SiO_2 > TiO_2$ şeklinde sıralanabilir. İnert destekli demir oksitler, TGA'da 40 döngünün üzerinde CO ile çok kararlı reaktivite sağlamıştır. Al_2O_3 ve SiO_2 oksijen taşıyıcının stabilitesinin gelişmesini, Al_2O_3 ve TiO_2 mekanik dayanımı sağlamıştır. Kırmızı çamura sodyum ilavesi CO kullanıldığı durumda oksijen taşıyıcı reaktivitesinde pek bir değişiklik yaratmazken kömürün gazlaşmasının artmasını sağlamıştır. Ayrıca kömür koku kullanılan deneylerde herhangi bir aglomerasyon gözlenmemiştir. Aktif demir oksitlerin inert bileşiklerle ve sodyumun kırmızı çamur ile yüksek sıcaklıklarda etkileşimi spinel fazların oluşmasına dolayısıyla oksijen taşıma kapasitesinin azalmasına sebep olmuştur. CaO desteği, çok katı bir morfoloji oluşumu nedeniyle Fe_2O_3'in reaktivitesini düşürmüştür (Bao *et al.* 2016).

Dilmaç vd. (2017) yaptıkları çalışmada kütlece %81,46 Fe_2O_3 içeren Menteş demir cevherinin kimyasal döngülü yanma performansını incelemişlerdir. Deneyler 22 mm iç çap 1200 mm uzunluğa sahip kesikli akışkan yataklı reaktör sisteminde, 0,18-0,25 mm boyut aralığındaki 5 g oksijen taşıyıcı kullanılarak 50 döngü olacak şekilde yürütülmüştür. Oksijen taşıyıcı 900°C de 5 saat kalsine edilmiş ve ham olarak iki şekilde kullanılmıştır. Deneylerde indirgeyici gaz olarak %100 CO, 1:1 oranında $CO:N_2$, 1:1 oranında $H_2:N_2$, 1:1:2 oaranında $CO:H_2:N_2$ kompozisyonlarında kullanılmıştır. 800°C, 900°C ve 950°C sıcaklıklarında çalışılmıştır. Gaz akış hızları minimum akışkanlaşma hızının 4 veya 6 katı kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar

sıcaklığın gaz dönüşüm verimini etkilemediğini göstermiştir. 50 döngü süresince hem ham hem kalsine oksijen taşıyıcı reaktifliğini korumuştur. Ham cevher ile yapılan deneylerde yakıt dönüşüm verimi ilk döngüde çok yüksek iken ikinci döngüde keskin bir düşüş gözlenmiştir. Daha sonra kademeli şekilde artmıştır. Ancak kalsine numunelerde yapılan deneylerde yakıt dönüşüm verimi ilk döngüde en düşük seviyedeyken ilerleyen döngülerde artmış ve 10. döngüden itibaren sabitlenmiştir. Yakıt dönüşümündeki bu davranış oksijen taşıyıcıdaki döngüler süresince porozitesindeki artışa bağlı olarak gaz difüzyonunun artmasına bağlanmıştır. Ham oksijen taşıyıcı 800°C'de CO varlığında %90'lık bir gaz dönüşümü sergilemiş ve deney sonuna kadar stabil kalmıştır. Sentez gazı varlığında dönüşüm %83'e ulaşmıştır. Ayrıca döngüler süresince oksijen taşıyıcılar üzerinde karbon birikimi gözlenmemiştir (Dilmaç *et al.* 2017).

Bayham vd. (2017) doğal gazın kimyasal döngülü yanması sırasında meydana gelen ve oksijen taşıyıcı üzerinde karbon birikimine neden olup oksijen transfer hızını düşüren metanın parçalanma reaksiyonunun sonucu olarak dönüşümde meydana gelen düşüşü önlemek için buhar kullanmışlardır. Buhar, biriken karbonun gazlaşmasını sağlayarak metanın dönüşümünü desteklemektedir. Çalışmada yakıt olarak CH_4 ve buhar karışımı, oksijen taşıyıcı olarak hematit cevheri kullanılmıştır. 5 cm'lik akışkan yatak reaktörde ve 140 kPa basınç şartlarında yürütülen deneyler sonucunda buhar varlığında metanın CO_2'e dönüşümünün %20-40 aralığından %60-95 aralığına çıktığı gözlenmiştir. Ancak yüksek buhar ve metan konsantrasyonu varlığında metanın reform reaksiyonu meydana gelerek daha çok hidrojen ve karbonmonoksit açığa çıkarmaktadır. Bu sebeple bu koşullarda metanın %100 CO_2'ye dönüşümü gerçekleşememektedir (Bayham *et al.* 2017).

Tian vd. (2017) dp<0.1 mm boyutlarındaki bakır cevheri ve hematit partiküllerini farklı oranlarda kullanarak kütlece %20 kalsiyum alüminat çimentosu ile fiziksel olarak bağlamak suretiyle mekanik özellikleri iyileştirilmiş bir oksijen taşıyıcı elde etmiştir. İlk olarak uygun bakır:hematit oranının tespiti için 0:100, 10:90, 20:80,….,100:0 olacak şekilde farklı kombinasyonlarda oksijen taşıyıcı hazırlamışlardır. Bu oksijen taşıyıcıları TGA'da kömürün gazlaşması ile çıkan gazları (iG-CLC) simüle eden gaz karışımı (%25

H_2, %35 CO ve %40 CO_2) kullanarak 950°C'de 11 döngüden oluşan deneylerle test etmişlerdir. İndirgenme ve oksitlenme süreleri 6 dk olup, oksitlenmede hava kullanılmıştır. Oksitlenme ve indirgenme arasında 4 dk'lık N_2 süpürmesi yapılmıştır. Her döngüde gaz akış hızı 60 mL/dk olup kullanılan oksijen taşıyıcı miktarı 20 mg'dır. Deneylerde yedinci döngü sonrasında reaktiflik sabitlenmiştir. Bakır oranı arttıkça oksijen sağlama kapasitesinin ve reaktifliğin arttığı görülmüştür. Oksijen taşıyıcının maliyeti, reaktifliği ve reaktördeki ototermal denge gözönüne alındığında optimum bakır cevheri:hematit oranının 20:80 (Cu20Fe80@C) olduğu tespit edilmiştir. Daha sonra bu oksijen taşıyıcı yakıt olarak linyit ve antrasit kullanılan kesikli akışkan yatak deneylerinde (iG-CLC) test edilmiştir. 950°C'de 30 döngü olarak yürütülen akışkan yatak deneylerinde gaz akış hızı hem indirgeme hem oksitlemede minimum akışkanlaşma hızının 4-7 katı olacak şekilde 900 mL/dk olarak ayarlanmıştır. Deneylerde 40 g Cu20Fe80@C, 0,35 g linyit, 0,24 g antrasit kullanılmıştır. Kullanılan reaktör paslanmaz çelik olup 890 mm yükseklik ve 26 mm iç çapa sahiptir. İndirgenme ve oksitlenme arasında N_2 süpürmesi yapılmıştır. Döngüler başlamadan önce istenen sıcaklığa ulaşana kadar oksijen taşıyıcının tam oksitlendğinden emin olmak için hava verilmiştir. Çıkan baca gazları içeriğindeki su buharı yoğuşturulduktan sonra analizörlere gönderilmektedir. Burada elde edilen sonuçlara göre iG-CLC moduna göre artan buhar konsantrasyonu ve oksijen/yakıt oranı ile kömür dönüşümünün arttığı görülmüştür. Ancak bu artış ekonomik anlamda sınırlayıcıdır. Yani buharın artması demek suyun buharlaştırılması için gereken ısının artması demektir. Oksijen/yakıt oranının artması da gerekli oksijen taşıyıcı miktarının artması anlamına gelmektedir. Bu anlamda bu artışlarda bir sınırlama mevcut olmalıdır. Ayrıca kömürün derecesinin oksijen taşıyıcı performansını etkilediği görülmektedir. Buna göre tam dönüşüm için linyitte geçen süre 400 s'den az iken antrasitte 650 s'den fazla olmuştur. Bu durum linyit ve antrasitin farklı gazlaşma reaktivitesine bağlı bir durumdur. ESEM görüntülerinde çimentonun sinterleşmeyi önleyici etkisi görülmüştür (Tian *et al.* 2017).

Di vd. (2018) metallurjik bir atık olan çelik cürufunu sülfatlayarak kimyasal döngülü yanmadaki oksijen taşıyıcı olma potansiyelini incelemiştir. Çelik cürufu temelde Ca içerikli bileşikler, Fe_2O_3, MgO, ve diğer alümina-silika içeriklerinden oluşmaktadır. Sülfatlama işlemi ile Ca içerikli bileşikler $CaSO_4$'e dönüşmektedir. Yaklaşık 15 g

sülfatlanmış çelik cürufunun kullanıldığı deneyler kütle spektroskopisi bağlı TGA'da yürütülmüştür. İndirgeyici olarak CO ve oksitleyici olarak hava kullanılmıştır. Gaz akış hızları 140 mL/dk olup oksitleme ve indirgeme arasında süpürcü gaz olarak N_2 kullanılmıştır. Ham çelik cürufunun sülfatlanması tüplü fırında 800°C'de 800 mL/dk'lık SO_2 akış hızında 30 dk'lık süreyle yapılmıştır. Termokimyasal analizler CO gazı ile redoks tepkimesi veren tek bileşenin $CaSO_4$ olduğunu göstermiştir. 800°C altındaki sıcaklıklarda tam yakıt dönüşümü elde edilmiştir. MgO ve Fe bileşikleri, $MgFe_2O_4$ kararlı yapısını oluşturmuştur. CO varlığında CaS indirgenme ürünü olup hava varlığında $CaSO_4$ oluşturmaktadır. İndirgenme ve yükseltgenme basamakları süresince sülfür salımı problemi gözlenmiştir. Sülfür kaybının önlenmesi için düşük sıcaklıklarda çalışılabileceği önerilmiştir. %100 yakıt dönüşümü için optimum şartların 750°C'de 30 dk olduğu görülmüştür. Bu şartlarda oksijen taşıma kapasitesi kütlece %10,63 olarak sabittir. Ayrıca aynı sıcaklıkta saf $CaSO_4$ ile yapılan çalışmalardaki veriler ile karşılaştırıldığında sülfatlanmış demir cürufu ile yapılan deneylerde reaksiyon hızının 15 kat arttığı görülmektedir. Sonuçlar sülfatlanmış demir cürufunun ucuz oksijen taşıyıcı olabileceği konusunda umut verici olduğunu göstermiştir (Di *et al.* 2018) .

Kuo vd. (2018) düşük maliyetli elektrik ark fırın tozunu (EAFD) Al_2O_3 ile destekleyerek oksijen taşıyıcı olarak kullanmışlardır. Al_2O_3 desteği EAFD içinde bulunan çinko ferrit ($ZnFe_2O_4$) fazının katı-gaz reaksiyonunda çinko buharı salmasını engellemek için kullanılmıştır. Al_2O_3, $ZnAl_2O_4$ spinel yapısının oluşmasını sağlayarak ZnO'nun indirgenmesinin ve çinko buharının açığa çıkmasını engellemektedir. Çalışmada öncelikle $ZnFe_2O_4$ bileşiğinin redoks davranışının belirlenmesi için TGA deneyleri yapılmıştır. Daha sonra kimyasal döngülü yanma denemeleri için öncelikle $ZnFe_2O_4/Al_2O_3$ oksijen taşıyıcısı ve sentez gazı ($\%10H_2+\%10CO+\%80N_2$) kullanılarak 750°C'de TGA'da 20 döngüden oluşan deney yapılmıştır. Daha sonra $ZnFe_2O_4/Al_2O_3$ ve $EAFD/Al_2O_3$ pelletleri kullanılarak 750°C'de 20 döngüden oluşan sabit yataklı KDY deneyleri yürütülmüştür. Son olarak $EAFD/Al_2O_3$ oksijen taşıyıcı olarak kullanıldığı 50 döngüden oluşan yarı akışkan yatak reaktör sisteminde KDY deneyleri yürütülmüştür. Elde edilen sonuçlara göre TGA şartlarında yapılan deneyde $ZnFe_2O_3/Al_2O_3$ ile sabit bir redoks aktivitesi ve CO_2 verimi elde edilmiştir. İlk döngüden sonra sabitlenen oksijen dönüşümü sinterleşmenin olmadığını, Al_2O_3 ve $ZnAl_2O_4$ desteklerinin $ZnFe_2O_4/Al_2O_3$

sisteminde homojen dağıldığını göstermiştir. Sabit yataklı sistemde gerçekleştirilen KDY deneylerinde ise EAFD/Al_2O_3 oksijen taşıyıcı sisteminin yaklaşık 0,97'lik bir CO verimi gösterdiği ve mekanik dayanımında herhangi bir değişim olmadığı gözlenmiştir.Yarı akışkan yatak sistemindeki elde edilen verilerde EAFD/Al_2O_3 sisteminin CO dönüşüm verimliliğinin 0,98'de kararlı bir şekilde kaldığı gözlenmiştir (Kuo *et al.* 2018).

Deng vd. (2018) Fe_2O_3 bakımından zengin kırmızı çamur (V-RM, Vietnam Aluminyum Co. Ltd.) ve inert/alkali açısından zengin kırmızı çamur (W-RM, Wenshan Aluminyum Co. Ltd., Çin) numunelerini farklı oranlarda mekanik karıştırma yöntemi ile birleştirerek kırmızı çamurun metan ile kimyasal döngülü yanma performansını incelemişlerdir. Çalışmada oksijen taşıyıcının mekanik karıştırma yöntemi ile sentezinde 1 gram kırmızı çamur karışımı için 10 mL deiyonize su kullanılmıştır. Deneyler 600 mm uzunluğunda ve 16 mm iç çapa sahip laboratuvar ölçekli sabit yataklı silindirik silika reaktörde 950°C'de yürütülmüştür. Deneylerde 5g oksijen taşıyıcı reaktörün ortasına yerleştirilip iki ucundan kuvars kumu doldurularak sabitlenmiştir. İndirgeyici gaz olarak 100 mL/dk CH_4/N_2 karışımı kullanılmıştır. Deneyler sonucunda en iyi performans kütlece %70 W-RM ve %30 V-RM içeren W7V3 kodlu kırmızı çamur ile elde edilmiştir. Metan dönüşümü %81 ve CO_2 seçiciliği %89 dur. Ayrıca iki farklı kırmızı çamur kullanılarak sentezlenen kırmızı çamur numunelerinin, bu kırmızı çamuraların tek başına kullanıldığı duruma göre daha yüksek stabiliteye sahip olduğu görülmüştür. Böylece zayıf yönleri bulunan iki kırmızı çamur numunesi birleştirilerek kimyasal döngülü yanmada daha etkili performansa sahip bir kombinasyon elde edilmiştir (Deng *et al.* 2018).

Kong vd. (2018) yakıt ve hava reaktörü arasındaki ısı farkını düşürmek amacıyla ıslak impregnasyon metodu ile kırmızı çamura kütlece %5 CuO ekleyerek kömür koku ile KDY performansını test etmişlerdir. Sentezlenen oksijen taşıyıcının reaktiflik ve stabilitesinin belirlenmesi için öncelikle 950°C'de %20 CO-Ar gazı indirgeyici ve %20 O_2-Ar oksitleyici olarak kullanılarak TGA deneyleri yürütülmüştür. TGA sonuçları, CuO yüklü kırmızı çamur oksijen taşıyıcılarının redoks reaksiyonları sırasında daha fazla oksijen saldığını ve CuO ilavesiyle reaktivitenin biraz arttığını göstermiştir. KDY

deneyleri 43 mm iç çap ve 750 mm uzunluğa sahip paslanmaz çelik akışkan yataklı reaktör sisteminde yürütülmüştür. Deneylerde 150 g oksijen taşıyıcı ile aynı boyutta 100 g erimiş Al_2O_3 kullanılmıştır. Her döngüde su buharı/N_2 ile gazlaştırılan 1 g kömür koku kullanılmıştır. Hava kullanılarak oksijen taşıyıcı rejenerasyonu sağlanmıştır. Akışkan yatak reaktörde KDY sırasında, hem kırmızı çamurda hem de CuO yüklü numunelerde hafif topaklanma meydana gelmiştir. Bununla birlikte, genel reaktivite ve kararlılık, 65 redoks döngüsünden sonra bile korunmuştur (Kong *et al.* 2018).

Zhang vd. (2019) yaptıkları çalışmada oksijen taşıyıcı olarak demir yönünden zengin bakır cevheri kullanarak metanın kimyasal döngülü yanma performansını sabit yataklı boru reaktör kullanarak incelemişlerdir. Ayrıca TGA yardımıyla indirgenme kinetik modelini belirlemişlerdir. Cevherin içerik olarak temel bileşenleri CuO, $CuFe_2O_4$, SiO_2 ve Al_2O_3'tür. Elde edilen sonuçlara göre demir yönünden zengin olan bakır cevheri ardışık KDY döngülerinde metanı yüksek seçicilik, dönüşüm ve stabilite ile oksitlemektedir. CO_2 seçiciliği %95'ten fazla olup metan dönüşümü %80 olarak elde edilmiştir. 30 redoks döngüsü sonrasında bile herhangi bir sinterleşme gözlenmemiştir. Bu durum cevherdeki aktif bileşenlerin ($CuFe_2O_4$ ve CuO) ve destek bileşenlerinin (SiO_2 ve Al_2O_3) etkileşimi ile açıklanmıştır. İndirgenme kinetik modeli CuO için büyüyen çekirdek model ve Fe_2O_3 için difüzyon kontrollü model ile örtüşmektedir. Aktivasyon enerjisi CuO için 56,49 kj/mol ve Fe_2O_3 için 109,56 kj/mol olup sentetik CuO bazlı ve $CuFe_2O_4$ bazlı oksijen taşıyıcılar ile benzerdir (Zhang *et al.* 2019).

Mendiara vd. (2019) farklı yakıtlar kullanarak Tierga demir cevherinin TGA'da indirgenme ve yükseltgenme kinetiğini incelemişler ve çıkan sonuçları ilmenit ile karşılaştırmışlardır. Kırılıp istenen boyut aralığına (+100–300 μm) elenen Tierga demir cevheri 1223 K sıcaklıkta 12 saatlik kalsine işlemi sonrasında redoks deneylerinde kullanılmıştır. Kesikli akışkan yatak reaktörde kömür kullanılarak yürütülen iG-CLC deneylerinde redoks tepkimeleri öncesi ve sonrası cevher yapısında değişiklikler farkedilmiştir. Redoks tepkimeleri öncesinde dış yüzeyde yer alan CaO ve MgO yapılarına KDY deneyleri sonrası yapılan XRD analizlerinde rastlanmamıştır. Ayrıca yapıda Fe_2O_3 içeriğinin %76,5'ten %83,5'e yükseldiği ve porozitenin de düştüğü gözlenmiştir. Kalsine edilmemiş, 950°C'de 12 saat kalsine edilmiş ve 0,5 kWth'lık

KDY prosesinde 30 saat döngü sonrası alınan numuneler TGA'da 1223 K'de %15'lik H_2 ortamında reaktiflikleri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre en düşük reaktifliği kalsine edilmiş numune gösterirken en yüksek reaktifliği KDY prosesine maruz kalan numune göstermiştir (Mendiara *et al.* 2019) .

Deng vd. (2019) kırmızı çamurun metan dönüşümünü artırmak amacıyla farkı kütlesel yüzdelerde (%0-25) CuO ilave etmiştir. Islak impregnasyon metodu ile sentezlenen oksijen taşıyıcılar kullanılmadan önce 900°C'de 24 saat süreyle kalsine edilmiştir. KDY testleri 600 mm uzunluğunda, 20 mm iç çapa sahip kuvars sabit yataklı reaktör sisteminde yürütülmüştür. Deneylerde oksijen taşıyıcı uygun miktarlarda aynı boyutlu kuvars kumu ile karıştırılarak kullanılmıştır. İndirgeyici gaz olarak 200 mL/dk akış hızında %5 CH_4/N_2 ve aynı akış hızında oksitleyici olarak %10 O_2/Ar kullanılmıştır. Sonuçlar, bir katkı maddesi olarak kullanılan CuO'in kırmızı çamurun aktivitesini ve redoks stabilitesini güçlü bir şekilde iyileştirdiği göstermiştir. Kalsinasyon sırasında Cu ve Fe oksitleri arasındaki etkileşim ile oluşan $CuFe_2O_4$ yapısı oksijen taşıyıcının indirgenebilirliğini artırmıştır. Deneylerde sıcaklığın 800°C üzerine çıkmasıyla metanın kısmi oksidasyonu sebebiyle baca gazında CO ve H_2 gözlenmiştir. Bu sebeple en uygun çalışma sıcaklığı olarak 800°C tercih edilmiştir. CuO ilavesinin fazla olması durumunda sinterleşme sebebiyle oksijen taşıyıcı stabilitesi düşmektedir. Ayrıca CuO miktarı arttıkça metanın CO_2'e dönüşüm süresinin uzadığı, CO ve H_2 oluşum sürecinin geciktiği görülmüştür. %20 CuO içeriğinin metan dönüşümü için en iyi performans gösteren miktar olduğu tespit edilmiştir. %20 CuO-RM oksijen taşıyıcısı CH_4 dönüşümü %80 ve CO_2 seçiciliği %100'dür. Ham kırmızı çamurun metan oksidasyon verimi 1,68 mmol/g.dk iken %20 CuO ilavesiyle 3 $mmol.g^{-1}.dk^{-1}$'ya çıkmıştır (Deng *et al.* 2019).

Lin vd. (2020) yaptıkları çalışmada kütlece %30,23 Fe_2O_3 içeren kırmızı çamur numunesinin metan ile olan KDY performansını artırmak için ıslak impregnasyon metodu ile NiO, MnO_x, MgO, Al_2O_3 ve ZrO_2 ekleyerek yeni bir oksijen taşıyıcı önermişlerdir. KDY deneyleri sabit yataklı reaktör sisteminde 5 g oksijen taşıyıcı kullanılarak 900°C'de yürütülmüştür. Deneylerde indirgeyici olarak 200 mL/dk %5 CH_4/N_2 gazı ve oksitleyici olarak aynı akış hızında hava kullanılmıştır. Oksijen taşıyıcı

reaktörün ortasına yerleştirilmiş ve yatak sabitliğini sağlamak için kuvars kumu kullanılmıştır. Sonuçlar MnO_x'in kırmızı çamurun metan ile olan reaksiyonunda metanın indirgenmesine olan etkisinin oldukça zayıf olduğunu göstermiştir. Ancak uygun miktarda NiO ilavesi metan dönüşümünü artırmıştır. Öyle ki kütlece %15 NiO ilavesi (10Mg15Ni-RM) CH_4 dönüşümünü %53'ten %65-75 seviyelerine ve CO_2 seçiciliğini %99'a çıkarmıştır. Ayrıca NiO içeren kırmızı çamura (NiO-RM) MgO ilavesi oksijen taşıyıcı stabilitesini arttırmıştır. Oksijen taşıyıcıda oluşan $NiFe_2O_4$ ve $MgNiO_2$ yapıları indirgenmenin artmasına katkıda bulunmuş ve Fe, Ni ve Mg arasındaki etkileşimler oksijen taşıyıcının genel performansını artırmıştır (Lin *et al*. 2020).

Gu vd. (2020) yaptıkları çalışmada mekanik karıştırma (gezegen hareketli bilyalı değirmen ile) yöntemini kullanarak Cu cevherine kırmızı çamur eklemişlerdir. Kütlece farklı yüzdelerde Cu cevheri kullanılarak sentezlenen oksijen taşıyıcılar 900°C'de 6 saat kalsine edildikten sonra 20-40 mesh aralığındaki partiküller KDY testlerinde kullanılmıştır. KDY testleri 16 mm iç çapa sahip sabit yataklı reaktör sisteminde yürütülmüştür. Deneylerde 200 mL/dk akış hızlarında sırasıyla indirgeyici olarak %5 CH_4+%95 N_2 ve oksitleyici olarak %20 O_2+%80 N_2 kullanılmıştır. 900°C'de 2 g oksijen taşıyıcı kullanılarak yürütülen deneylerde kırmızı çamur katkısının CO_2 seçiciliğini %95'in üzerine ve ortalama CH_4 dönüşümünü %67'den %86'ya çıkardığı görülmüştür. Kırmızı çamur katkısı ile birlikte oksijen taşıma kapasitesi %8,2'den %13,8'e yükselmiştir. Burada redoks tepkimelerinde CuO ve Fe_2O_3 arasındaki etkileşim ile oluşan $CuFe_2O_4$ oksijen taşıyıcının indirgenebilirliğini artırmıştır. Ayrıca oksijen taşıyıcıdaki kırmızı çamur miktarı arttırıldıkça metan dönüşümünün ve CO_2 seçiciliğinin azaldığı görülmüştür. Tüm numuneler içinde C7R3 (kütlece %70 bakır cevheri ve %30 kırmızı çamur) oksijen taşıyıcısının yüksek metan dönüşümü (%86) ve yüksek CO_2 seçiciliği (%90) gösterdiği tespit edilmiştir (Gu *et al.* 2020).

Wang vd. (2020) yaptıkları çalışmada ince taneli (dp<0,1mm) bakır cevheri ve kırmızı çamuru çimento ile bağlayarak elde ettikleri oksijen taşıyıcının kömürün yerinde gazlaştırmalı kimyasal döngülü yanma prosesindeki performansını incelemişlerdir. Çalışmada ayrıca hematit kullanılarak sentezlenen Cu20Fe80@C oksijen taşıyıcısının

performansı da incelenmiştir. KDY deneyleri 28 mm iç çap ve 835 mm uzunluğa sahip paslanmaz çelikten kesikli akışkan yatak reaktör sisteminde yürütülmüştür. Kömür reaktöre poröz dağıtıcıdan 10 mm yukarıda bulunan 15 mm iç çap ve 350 mm uzunluğa sahip 45^{o} eğimli bir boru ile beslenmiştir. Testler 950°C'de yürütülmüştür. Gazlaştırma ajanı olarak N_2 ile dengede %50 buhar içeren karışım kullanılmıştır. Deneylerde oksijen taşıyıcı olarak aynı miktarda kafes (lattice) oksijeni açığa çıkaracak şekilde hesaplanarak 100 g ham kırmızı çamur, 50,37 g Cu20Fe80@C ve 92,56 g Cu10.9Red89.1@C kullanılmıştır. Yakıt olarak linyit, antrasit, linyit koku ve antrasit koku kullanılmıştır. Oksijen taşıyıcıların rejenerasyonu için oksitleyici olarak 1000 mL/dk hava beslenmiştir. Sonuçlar oksijen taşıyıcı içerisindeki alkali metallerin varlığının kömürün gazlaşmasını kolaylaştırdığını ve oksijen taşıyıcının oksijen taşıma kapasitesini arttırdığını göstermiştir. Yakıt olarak linyit kullanıldığında piroliz ürünlerinin kaybı dolayısıyla CO_2 verimi azalmaktadır. Linyit koku ile bu durum ortadan kalkarak bakır cevheri içeren oksijen taşıyıcıların ham kırmızı çamurdan daha iyi performans sergilemesini sağlamıştır. Fakat linyit ile elde edilen oksijen taşıma hızı, linyit kokundan yüksektir. Bu durumun uçucu maddelerin varlığı ile alakası olduğu düşünülmektedir. Ayrıca sonuçlar yüksek dereceli antrasitin, düşük dereceli linyite göre daha yüksek bir yanma verimliliğine ulaştığını göstermektedir. Bunun nedeni, yüksek uçucu madde içeriğine sahip kömürün tüm KDY performansını olumsuz yönde etkileyebilmesidir. Akışkan yataklı reaktörde yakıt olarak linyitle yapılan 20 döngüsel redoks testi, Cu10.9Red89.1@C'nin diğer iki oksijen taşıyıcıdan (Cu20Fe80@C ve kırmızı çamur) daha reaktif olduğunu göstermiştir. XRD sonuçları, hazırlanan oksijen taşıyıcılarda çimento ile aktif içerikler arasında yeni faz oluşmadığını göstermektedir (Wang *et al.* 2020) .

Ma vd. (2020) sülfürik asit üretim prosesinin yan ürünü olan pirit cürufunun metan ile KDY performansını incelemiştir. Deney sonuçları değerlendirilirken hematit ve ilmenit referans olarak kullanılmıştır. %65,5 Fe_2O_3 içeren pirit cürufu kullanılmadan önce mekanik özelliklerinin güçlenmesi, neminin giderilmesi ve tam oksitlenmenin sağlanması için 950°C'de 2 saat süreyle kalsine edilmiştir. 0,18–0,25 mm arasına elenen partiküller kullanılmıştır. KDY deneyleri 12 mm iç çap ve 400 mm uzunluğunda sabit yataklı reaktör sisteminde indirgeyici gaz olarak %5 CH_4+%95 N_2 ve oksitleyici olarak

5% O_2+95% N_2 kullanılan koşullarda 20 döngü olacak şekilde yürütülmüştür. Deneylerde pirit cürufu yüksek CO_2 seçiciliği ve CH_4 dönüşümü göstermiştir. Pirit cürufu içeriğindeki yüksek miktarda aktif kafes oksijeni sayesinde düşük sıcaklıklarda bile metan dönüşümü sağlamıştır. Reaksiyon sıcaklığının pirit cürufunun redoks aktivitesi üzerindeki etkisini incelemek için farklı reaksiyon sıcaklıklarında (800°C, 850°C, 900°C) yapılan testlerde sıcaklık değişiminin sadece metan dönüşümünü arttırdığı ancak CO_2 seçiciliğini etkilemediği gözlenmiştir. Karakterizasyon analizlerinde pirit cürufunun yüzey özelliklerinin aynı kaldığı ve sinterlenme olmadığı gözlenmiştir. Ayrıca pirit cürufundaki kükürt elementi sebebiyle baca gazında SO_2 ve H_2S gazları gözlenebileceği ifade edilmiştir (Ma *et al.* 2020).

Hammache vd. (2020) doğal ve endüstriyel atık malzemeler kullanılarak hazırlanan düşük maliyetli oksijen taşıyıcıların yüksek sıcaklıkta (1100°C) KDY performansını incelemiştir. Fe-eklenmiş FCC (sıvı katalitik kraking prosesinde katalizör olarak kullanılan etkisini kaybetmiş alüminyum silikat atığı) ve kırmızı çamur olmak üzere iki farklı atıktan elde edilen oksijen taşıyıcının KDY performansı hematit cevheri ile karşılaştırılmıştır. KDY deneyleri laboratuvar ölçekli sabit yataklı reaktörde yürütülmüştür. Deneylerde yakıt olarak kömür koku ve oksitleyici olarak %22 O_2/Ar kullanılmıştır. İnert atmosfer olarak Ar gazı kullanılmıştır. Deneylerde oksijen taşıyıcı olarak kalsine hematit, kalsine kırmızı çamur, aktifleştirilmiş kırmızı çamur, kalsine %20 Fe/FCC ve kalsine %40 Fe/FCC kullanılmıştır. Fe içeriğinin %20 kullanıldığı durumda %40 olan oksijen taşıyıcıya göre daha iyi performans sergilemiştir. Bunun sebebinin Fe ile atık arasındaki etkileşimlerden kaynaklandığı söylenebilir. Yüksek sıcaklık koşulları hematitin ve kırmızı çamurun sinterlenmesine ve aşınmasına neden olmuştur. Fazla kok kullanımı durumunda Fe/FCC oksijen taşıyıcısı deaktive olmuştur (Hammache *et al.* 2020).

Hong vd. (2021) yakıt olarak metan ve biyokütle koku (hindistan cevizi kabuğundan elde edilen) kullanıldığı KDY deneylerinde %39,13 Fe_2O_3 içeren kırımızı çamurun oksijen taşıyıcı olarak performansını test etmişlerdir. Kırmızı çamur kullanılmadan önce mekanik dayanımını artırmak için kurutulup 1123 K'de 3 saat süreyle kalsine edilmiştir. 0,15-0,35 mm aralığındaki partiküller oksijen taşıyıcı olarak kullanılmıştır. Yakıt olarak

kullanılan biyokütle koku 378 K'de 24 saat etüvde kurutulduktan sonra 0,6-0,8 mm aralığında kullanılmıştır. KDY deneyleri 32 mm iç çap ve 900 mm uzunluktaki kabarcıklı akışkan yatak reaktör sisteminde yürütülmüştür. Deneylerde 50 g oksijen taşıyıcı kullanılmıştır. Gaz yakıtlı deneylerde 2 mL/dk akış hızlarında indirgeyici olarak %5 CH_4-N_2 gazı ve oksitleyici olarak %5 O_2-N_2 kullanılmıştır. Biyokütle koku deneylerinde her döngüde 0,2 g kok beslenmiştir. 50 döngülük performansın incelendiği deneylerde sıcaklık arttıkça metan dönüşümünün arttığı gözlense de kırmızı çamurun metan dönüştürme oranı düşük kalmıştır. Metan dönüşümü 1143 K'de %17,54 iken 1203 K'de %27,54 olarak gözlenmiştir. CO_2 seçiciliği 1183 K'de %76,24 ile maksimumu görmüş ancak 1203 K'de bu değer düşmüştür. Bu yüzden metan için ideal sıcaklık 1183 K olarak seçilmiştir. Ayrıca oksijen taşıyıcının dönüşümü de sıcaklıktaki artış ile birlikte artmıştır. Metan ile reaksiyonda reaktörde Fe_2O_3'ün FeO'ya kadar indirgenmesine bağlı olarak aglomerasyon gözlenmiştir. Biyokütle koku deneylerinde ise karbon dönüşümü sıcaklık artışı ile birlikte artmaktadır ve reaktörde aglomerasyon gözlenmemiştir. Kırmızı çamur, kokun gazlaşma ürünü olan CO ve H_2'yi oksitleyecek reaktifliğe sahiptir ancak döngüler ilerledikçe reaktiflik azalmaktadır (Hong *et al.* 2021).

Wang vd. (2021) yaptıkları çalışmada ince taneli bakır cevheri ve kırmızı çamuru çimento ile bağlayarak yeni bir oksijen taşıyıcı tasarlamışlardır. Antrasit ve linyit kokunun yakıt olarak kullanıldığı KDY deneylerinde Cu10.9Red89.1@C (kütlece %8,7 bakır cevheri, %71,3 kırmızı çamur ve %20 çimento) ve Cu20Fe80@C (%64 demir cevheri, %16 bakır cevheri ve %20 çimento) oksijen taşıyıcılarının performansları değerlendirilmiştir. Deneyler 28 mm iç çap ve 835 mm uzunluğa sahip kesikli akışkan yataklı reaktör sisteminde yürütülmüştür. Tüm testler 950°C'de yürütülmüş olup indirgenme sırasında gazlaştırıcı ajan olarak 2 L/dk akış hızında N_2 ile dengede hacimce %50 H_2O kullanılmıştır. Oksijen taşıyıcı olarak 23,69 g bakır cevheri, 48,86 g hematit, 100 g kırmızı çamur, 50,37 g Cu20Fe80@C ve 92,56 g Cu10.9Red89.1@C kullanılmıştır. Ayrıca oksijen taşıyıcıların aynı yatak yüksekliğine sahip olması için 0,3–0,5 mm çap aralığındaki inert kuvars kumu kullanılmıştır. Yakıt olarak 0,39 g linyit koku ve 0,45 g antrasit koku, oksitleyici olarak hava kullanılmıştır. Sonuçlar tasarlanan Cu10.9Red89.1@C oksijen taşıyıcı kendisini oluşturan kırmızı çamur ve bakır cevherinin tek başına kullanıldığı duruma göre daha iyi bir performans göstermiştir. 16

döngü boyunca kararlı bir reaktiflik göstermiştir. Ayrıca Cu10.9Red89.1@C oksijen taşıyıcısının Cu20Fe80@C oksijen taşıyıcısına göre ortalama anlık kömür dönüşüm performansının daha iyi olduğu gözlenmiştir. Bunun sebebi Cu10.9Red89.1@C içinde yer alan alkali metal tuzlarının ve bakır cevherinin kömür kokunun gazlaşmasını ve oksijen transferini artırmasıdır (Wang *et al.* 2021).

Yan vd. (2022) farklı Fe_2O_3 içeriğine sahip iki farklı kırmızı çamur numunesinin (sırasıyla kütlece %40,91 ve %14,81 Fe_2O_3 içeren XARM ve ZZRM etiketli) KDY performansını geliştirmek için bakır ve nikel nitrat bileşikleri kullanarak ıslak impregnasyon metodu ile oksijen taşıyıcı sentezlemişlerdir. KDY testleri 28 mm iç çap ve 760 mm uzunluğa sahip kuvars sabit yataklı reaktör sisteminde gaz ve katı yakıtlar kullanılarak yürütülmüştür. Gaz yakıtlı deneylerde 1000 mL_N/dk akış hızlarına sahip indirgeyici olarak %5,5 CO/N_2 gazları, oksitleyici olarak hava kullanılmıştır. 5 g oksijen taşıyıcı kullanılarak 900°C'de yürütülen deneyler sonucunda XARM'nin CO dönüşümü 0,3 iken %9 CuO eklendikten sonra elde edilen %9 CuO-XARM oksijen taşıyıcısının CO dönüşümü 0,4'e yükselmiştir. %5NiO-XARM oksijen taşıyıcısında ise CO dönüşümü 10 döngü sonrasında XARM'ye göre daha da düşmüştür. ZZRM'ye bakıldığında CO dönüşümü XARM'den düşüktür. CuO ve NiO modifikasyonları sonrası bile dönüşümdeki artışlar XARM'deki kadar iyi olmamıştır. Katı yakıt deneylerinde 0,2 g kok, 0,5 g /dk buhar ve 20 g oksijen taşıyıcı kullanılmıştır. 950°C'de yerinde gazlaştırma (iG-CLC) metodu ile yürütülen deneylerde XARM kullanılan durumda çıkış gazında CO gözlenmezken ZZRM kullanılan deneylerde gözlenmiştir. Burada XARM'nin CO dönüşümü ve CO_2 seçiciliğinin ZZRM'ye göre önemli derecede yüksek olduğu görülmüştür. Sebebi ZZRM'nin Fe_2O_3 içeriği daha düşük olup toprak alkali içeriğinin yüksek olmasıdır. Döngü sayısı arttıkça karbon dönüşümü ZZRM ve %5NiO-ZZRM için sabit kalırken %3 CuO-ZZRM için azalmıştır. Ayrıca NiO ile hazırlanan oksijen taşıyıcılarda aglomerasyon ve sinterleşme nedeniyle redoks döngülerinde bozulmalar meydana gelmiştir. Kırmızı çamur numunelerinin modifikasyonları ile etkinliği artmıştır. Çevresel etkiler, maliyet, etkinlik ve sinterleşmeye karşı direnç göz önüne alındığında CuO katkısının daha avantajlı olduğu görülmektedir (Yan *et al.* 2022).

Feng vd. (2022) yaptıkları çalışmada kömürün kimyasal döngülü yanmasında kırmızı çamurun performansını artırmak amacıyla NiO, MnO_2 ve CuO kullanarak yeni oksijen taşıyıcı sentezlemişlerdir. Oksijen taşıyıcı sentezinde ıslak impregnasyon metodu kullanılarak kırmızı çamura ağırlıkça %0-20 arasında NiO ve MnO_2, %0-25 aralığında CuO ilave edilmiştir. Kömürün KDY deneyleri 900°C'de sabit kabarcıklı akışkan yatak reaktör sisteminde yürütülmüştür. Deney sonuçlarına göre redoks stabilitesi ve reaktiflik bakımından CuO ilavesi yapılan oksijen taşıyıcı en iyi performansı göstermiştir. CO_2 saflığı ve karbon tutma oranı MnO_2 ve NiO için önce artarken ilerleyen döngülerde azalmıştır. Ancak CuO ile bu değerlerde meydana gelen artış profili korunmuştur. CuO için optimum miktarın ağırlıkça %20 oranında kullanılmasının en iyi sonucu verdiği görülmüştür. 20 CuO-RM oksijen taşıyıcısı için CO_2 saflığı ve karbon tutma oranı sırasıyla %90 ve %60 olarak elde edilmiştir (Feng *et al.* 2022).

Zornoza vd. (2022) mineral ve endüstriyel atıklardan elde edilen mikro boyutlu 10 farklı Fe bazlı malzemenin (3 farklı boyutta limonit minerali (25, 5 ve 2 μm), 3 farklı boyutta kalsine limonit (27, 23 ve 9 μm), Fe-cevheri, demir oksit içeren çelik fabrikası yan ürünü (Promifer), çelik temizleme işlemi sonrası HCl geri kazanımında elde edilen yan ürün (Lurgi) ve Waelz prosesi yan ürünü (Ferrosita)). Oksijen taşıyıcılar kullanılmadan önce 1000°C'de 1 saat kalsine edilmiştir. Tüm oksijen taşıyıcıların TGA da H_2, CO ve CH_4 kullanılarak 3 döngü ile reaktiflikleri incelendikten sonra en iyi performansı göstermesi nedeniyle akışkan yataklı deneylerde promifer ile devam edilmiştir. Toz haldeki Promifer boyutlarını ikili akışkan yatak reaktör sisteminde kullanılan boyutlar olan 100-300 μm aralığına getirmek için peletleme ve granülasyon olmak üzere iki yöntem kullanılmıştır. 20 döngülük TGA deneylerinde reaktiflik test edilmiştir. Pelet haline getirilmiş Promifer daha yüksek ezme mukavemeti ve reaktivite değerleri göstermesi ve daha düşük kalsinasyon sıcaklığı gerektirmesi sebepleriyle granülasyon metodu ile üretilenlerden daha iyidir. 950°C'de kalsine edilen pelet promifer CH_4 ile yüksek reaktivite göstermiştir. Aşınma hızı ve aglomerasyon davranışını incelemek amacıyla yapılan akışkan yatak deneyleri 55 mm iç çapa sahip reaktör sisteminde 0,3 kg pelet promifer, %50 CO+%20 CO_2 içeren indirgeyici ve %10 O_2 içeren oksitleyici kullanılarak 900°C ve 950°C'de 40 döngü olacak şekilde yürütülmüştür. Akışkan yatak

deneylerinde pelet promiferin aşınmasının düşük olduğu ve aglomerasyon gözlenmediği belirtilmiştir (Zornoza *et al.* 2022).

Bhui vd. (2022) düşük maliyetli oksijen taşıyıcılara alternatif olarak oksitlenmiş baskılı devre kartı atığının çeltik samanı ve yüksek kül bırakan kömür ile KDY performansını incelemişlerdir. Oksitlenmiş baskılı devre kartı içeriğindeki kütlece %21,5 Fe_2O_3, 3,01 NiO ve 22,83 CuO sayesinde hem KDY hem CLOU özellikleri gösteren bir oksijen taşıyıcı adayıdır. Oksijen taşıyıcı olarak kullanılan oksitlenmiş baskılı devre kartı atık bir masaüstü bilgisayardan çıkarılarak belli kısımları kesilerek atılır. Kalan kullanılacak kısmı çok küçük parçalar halinde kesilir. Piroliz ve gazlaştırma işlemlerinden sonra tortuda kalan metalik bileşenler, yanma reaksiyonu ile metalik olmayan fraksiyonlardan ayrılır. Yanma işlemi sırasında reaksiyona girmemiş kömür hava ile yakılır ve geriye sadece metal oksit parçacıkları kalır. Elektronik atıklarda metallerin reaktörde sinterleşmemesi için çalışma sıcaklığının metallerin erime noktasının altında tutulmasına özen gösterilir. Tüm bu işlemler sonunda elde edilen ve oksijen taşıma kapasitesi kütlece %3,65 olan 212 µm boyutlarındaki oksitlenmiş baskılı devre kartı atıkları oksijen taşıyıcı olarak KDY deneylerinde kullanılmıştır. 900°C'de sabit yataklı reaktörde yürütülen KDY deneylerinde farklı yakıt/oksijen taşıyıcı oranları test edilmiştir. Oksitleyici olarak hava kullanılmıştır. Yakıt olarak çeltik samanı ve yüksek kül bırakan kömür ayrı ayrı ve birlikte kullanılarak deneyler yürütülmüştür. Oksijen taşıyıcı içerisindeki aktif metal oksitlerin birleşik kimyasal davranışı, CO_2 verimini, sentez gazı ve kömür dönüşümünü arttırmıştır. Ayrıca, oksijen taşıyıcı içerisindeki Al_2O_3, SiO_2 vb. gibi inertlerin mevcudiyeti, mekanik destek sağladıkları ve termal strese ve yıpranmaya karşı direnç gösterdiklerinden KDY reaksiyonu için oldukça faydalıdır. Tek başına kömür ile yapılan deneylerde elde edilen karbon dönüşümü çeltik samanının yakıta eklenmesiyle %89,6'dan %93,2'ye yükselmiştir. Kömür ve çeltik samanı karışımları kullanılarak yapılan deneylerde %90,9 CO_2 verimi, %94,1 gaz dönüşümü ve %93,2 kömür dönüşümü elde edilmiştir. Ayrıca, KDY deneylerinin ardışık üçüncü döngüsünün sonunda bu parametrelerde %5-7 arasında bir azalma gözlenmiştir. FESEM, BET ve XRD analizi, KDY operasyonunun üçüncü döngüsünün sonunda oksijen taşıyıcıda hafif yapısal ve morfolojik değişiklikler olduğunu göstermiştir (Bhui and Prabu 2022).

Miao vd. (2023) KDY prosesinde cevherlerin tek başına kullanılmasının düşük reaktiflik ve stabilite etkilerini iyileştirmek için hematit ve bakır cevherlerinden sprey kurutma granülasyon metodu ile kompozit oksijen taşıyıcı hazırlamışlardır. Hazırlanan oksijen taşıyıcının KDY performansı sabit yataklı termogravimetrik analiz (FB-TGA) ile yakıt olarak H_2 gazı kullanılarak incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar akışkanlaşmanın başında meydana gelen oksijen taşıyıcı üzerindeki mekanik stres ve ince parçacıkların varlığı yüksek aşınma hızı elde edildiğini göstermektedir. Partiküller KDY döngüleri süresince mekanik mukavemeti düşürüp partikül aşınması ve sinterleşmesini artıran kimyasal ve mekanik strese maruz kalmıştır. Sinterleşme, oksijen taşıyıcının en düşük valans seviyesine kadar indirgenmesine sebep olarak topaklanma ve bunu takiben akışkanlaşmanın durmasına sebep olmuştur. Bu durumun engellenmesi için oksijen taşıma kapasitesi ve yakıt reaktöründeki kalma süresinin düşük tutulması önerilmiştir (Miao *et al.* 2023).

Song vd. (2023) oksijen taşıyıcı olarak kırmızı çamur, yakıt olarak kanalizasyon arıtma atığı ve oksitleyici olarak çok düşük konsantrasyonlu metan (N_2 ile dengede %1 CH_4, %20 O_2, %1 su buharı) kullanarak 30 mm iç çap ve 1000 mm uzunluğundaki laboratuvar ölçekli paslanmaz çelikten akışkan yatak reaktör sisteminde KDY deneyleri yürütmüşlerdir. Reaksiyon sıcaklığı, O/C oranı ve su buharı yüzdesinin karbon dönüşümü ve CO_2 seçiciliği üzerine etkisi incelenmiştir. 950°C'de uygun buhar yüzdesi ve O/C oranında karbon dönüşümü %94,34 ve CO_2 seçiciliği %76,5 olarak elde edilmiştir. Metan dönüşümü %99,80'e ulaşırken, H_2 ve CO verimleri sırasıyla $37{,}98 \times 10^{-4}$ mol ve $21{,}67 \times 10^{-4}$ mol hesaplanmıştır. Sıcaklık karbon dönüşümü miktarını önemli ölçüde etkilerken, O/C oranı ve su buharı yüzdesi (su buharı varlığında) sistem verimliliğini belirlemede çok etkili olmamıştır. Ancak artan O/C oranı ile, oksijen taşıyıcı tarafından sağlanan daha fazla oksijen atomu nedeniyle H_2 veriminde önemli bir düşüş gözlenmiştir. Karakterizasyon sonuçları 20 döngü sonrasında oksijen taşıyıcının mekanik dayanımını koruduğu ve termal kararlılığa sahip olduğunu göstermiştir. Yakıt olarak kullanılan kanalizasyon arıtma atığının kalorifik değerinin düşük olması sebebiyle ekonomik olmadığı ve kömür ile karıştırılarak kullanılabileceği gelecek çalışmalar için önerilmiştir. Ayrıca oksijen taşıyıcı yapısından buharlaşan Ni ve Cr gibi

ağır metallerin kontrolü konusunda önlemler alınması gerektiği vurgulanmıştır (Song *et al.* 2023).

3. MATERYAL VE METOT

Kimyasal döngülü yanma deneylerinde kalsine kırmızı çamur, kalsine bakır konverter cürufu, kalsine siderit, ham ve kalsine laterit ve proses atığı (nikelden arındırılmış laterit) olmak üzere farklı oranlarda hematit içeren doğal veya atık olan malzemelerin oksijen taşıyıcı olma potansiyelleri incelenmiştir.

3.1 Materyal

Kimyasal döngülü yanma deneylerinde kullanılan gaz yakıtlar Linde A.Ş. firmasından tedarik edilmiştir. Deneylerde indirgeyici gaz olarak %99.99 saflıktaki N_2 ile karıştırılan %100 saflıktaki CO ve H_2 gazları, oksitleyici gaz olarak %99.99 saflıktaki N_2 ile karıştırılan %100 saflıktaki O_2 ve süpürücü olarak min. %99,99 saflıktaki N_2 kullanılmıştır.

Oksijen taşıyıcı olarak kullanılan kırmızı çamur Eti Alüminyum A.Ş. (Seydişehir, Konya, Türkiye)'den, bakır konverter cürufu liçing tozu Eti Bakır A.Ş. (Samsun)'den, siderit Hekimhan Madencilik A.Ş. (Malatya, Türkiye)'den, ham laterit ve proses atığı Meta Nikel Kobalt Madencilik San. ve Tic. A.Ş. (Manisa)'den, hematit cevheri Özkoyuncu Madencilik (Kayseri, Türkiye)'den ve bor katkı maddesi olarak kullanılan kolemanit Eti Maden Emet Bor İşletmeleri (Kütahya, Türkiye)'den, Çinko borat (≥%45 ZnO, ≥%36 B_2O_3) Sigma Aldrich'den tedarik edilmiştir.

3.2 Oksijen Taşıyıcıların Hazırlanması

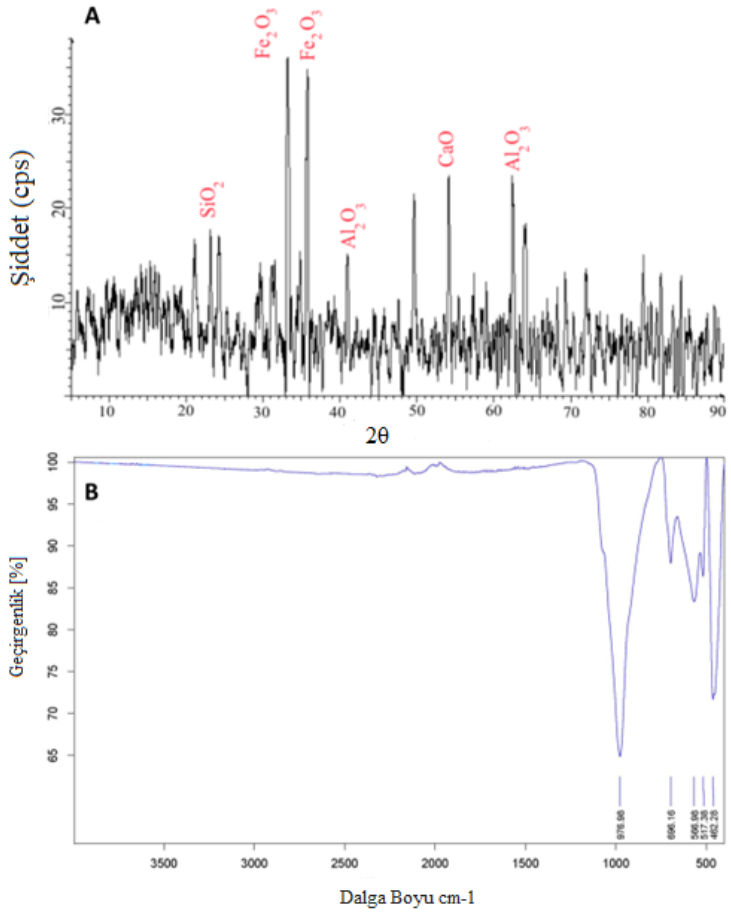
3.2.1 Oksijen taşıyıcı olarak kalsine kırmızı çamur

Eti Alüminyum A.Ş.'den gelen kırmızı çamur 105°C'de 24 saat etüvde (JSR, JSOF-150) kurutulduktan sonra kütleleri parçalayarak elek boyutlarına getirmek amacıyla kırıcıdan (Retsch, RS 200) geçirilmiştir. Oksijen taşıyıcı olarak kullanılan kırmızı çamurun kimyasal bileşimi Çizelge 3.1 de gösterilmiştir.

Çizelge 3.1 Kırmızı çamurun kimyasal bileşimi (%, w/w)

Fe_2O_3	SiO_2	CaO	Al_2O_3	TiO_2	Na_2O	MgO	Diğer
32,1	13,8	12,2	20,9	3,6	6,7	2,7	8,0

Kırmızı çamur kimyasal döngülü yanma deneylerinde kullanılmadan önce elekten (Retsch, AS 200) geçirilerek 0,18-0,25 mm (-60+80 mesh) boyut aralığındaki partiküller deney için ayrılmıştır. Partiküllerin mekanik dayanımlarının artırılması amacıyla 1273 K (1000°C) sıcaklıkta 18 saat süreyle kül fırınında (Carbolite, RFH 1600) kalsine edilmiştir. Oksijen taşıyıcı olarak kullanılan kalsine kırmızı çamurun içeriğindeki aktif ve destek fazlarının görülmesi amacıyla yapılan XRD (Empyrean, Malven Panalytical) ve FT-IR (Bruker, Tensor II) analiz grafikleri Şekil 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.1 Kalsine kırmızı çamur için A) XRD ve B) FTIR grafikleri

XRD için ilgili piklerin temsil ettiği bileşikler şekil üzerinde gösterilmiştir. FT-IR'dan elde edilen veriler de XRD verilerini doğrulamaktadır. FT-IR spektrumunda görülen 976 cm^{-1} dalgaboylu pik Si-O bağını, 696 cm^{-1} dalgaboyu Al^{+3}–O^{-2} bağını ve 462-566 cm^{-1} dalgaboyları Fe^{+3}-O^{-2} bağını göstermektedir.

3.2.2 Mekanokimyasal yöntem ile sentezlenen oksijen taşıyıcılar

Kırmızı çamur ve hematit, ham kolemanit cevheri ve çinko borat ile öğütülerek hematit kristal yapısı içerisine bor elementi yerleştirilmiştir. Burada bor destek materyal olarak görev almıştır. Kolemanit ve hematit cevherinin kimyasal bileşimi sırasıyla Çizelge 3.2 ve Çizelge 3.3'de verilmiştir. Kırmızı çamurun kimyasal bileşimi Çizelge 3.1'de verilmiştir. Kullanılan çinko borat yaklaşık %45 ZnO ve %35 B_2O_3 içermektedir.

Çizelge 3.2 Kolemanit ($2CaO.3B_2O_3.5H_2O$) cevherinin kimyasal bileşimi (%, w/w)

B_2O_3	CaO	H_2O	MgO	Nem	Diğer
34,21	19,24	14,66	1,72	0,71	29,46

Çizelge 3.3 Hematit cevherinin kimyasal bileşimi (%, w/w)

Fe_2O_3	SiO_2	CaO	MgO	Al_2O_3	LOI[a]	Diğer[b]
81,46	5,31	1,74	0,67	0,34	29,46	0,89

[a]LOI: Lost of Ignition.
[b]Diğer: Mn, S, K_2O, Na_2O, P, Zn, Cu, As, Pb and TiO_2.

Öğütmede Hacettepe Üniversitesi Fizik Mühendisliği Bölümü SNTG Laboratuvarında yer alan Retsch PM 100 bilyeli öğütücü kullanılmıştır. Kırmızı çamur numuneleri bir fırında 105 °C'de 24 saat süreyle kurutuldu. Hematit ve kırmızı çamur örnekleri kırıldı ve elendi. Hematit için 2,83 mm ve kırmızı çamur için 0,15 mm'den küçük boyutlu numuneler mekanik özelliklerinin geliştirilmesi amacıyla 1173 K (900°C)'de 18 saat kalsine edilmiştir. Kalsine veya ham hematit ve kırmızı çamur örnekleri testlerde kullanılmıştır. Ayrıntılar Çizelge 3.4'de verilmiştir. Ham numuneler mekanokimyasal yöntem ile sentezlenen numunelerle karşılaştırmak amacıyla test edilmiştir. Kullanılan

bilye çapı 10 mm, bilye oranı (numune kütlesi/toplam bilye kütlesi) 1:10 ve öğütme hızı 300 rpm'dir. Öğütme prosedürü atmosfer basıncında ve kuru olarak uygulanmıştır.

Çizelge 3.4 Kırmızı çamur ve ham kolemanit kullanılarak yapılan öğütme işlemleri

Deney no	Aktif Faz %w/w	Destek materyal %w/w	Öğütme süresi (saat)
1	%98 Kalsine kırmızı çamur	%2 Çinko Borat	4
2	%98 ham hematit	%2 Çinko Borat	4
3	%98 ham kırmızı çamur	%2 Kolemanit	8

3.2.3 Oksijen taşıyıcı olarak kalsine bakır konverter cürufu

Eti Bakır A.Ş' den gelen bakır konverter cürufu liçing tozu kütlelerini parçalayarak elek boyutlarına getirmek amacıyla kırıcıdan geçirilmiştir. Bakır konverter cürufunun kimyasal bileşimi Çizelge 3.5'de verilmiştir.

Çizelge 3.5 Bakır konverter cürufunun kimyasal bileşimi (%, w/w)

Fe_2O_3	SiO_2	CuO	Al_2O_3	ZnO	PbO_2	CaO	Co_3O_4	Diğer
49,2	28,9	8,0	2,3	4,5	1,5	0,5	0,5	8,0

Kırıcıdan geçen bakır konverter cürufu liçing tozu kimyasal döngülü yanma deneylerinde kullanılmadan önce elekten geçirilerek 0,18-0,25 mm (-60+80 mesh) boyut aralığındaki partiküller deney için ayrılmıştır. Ayrılan numuneler 1300^{o}C'de 6 saat kalsine edilmiştir.

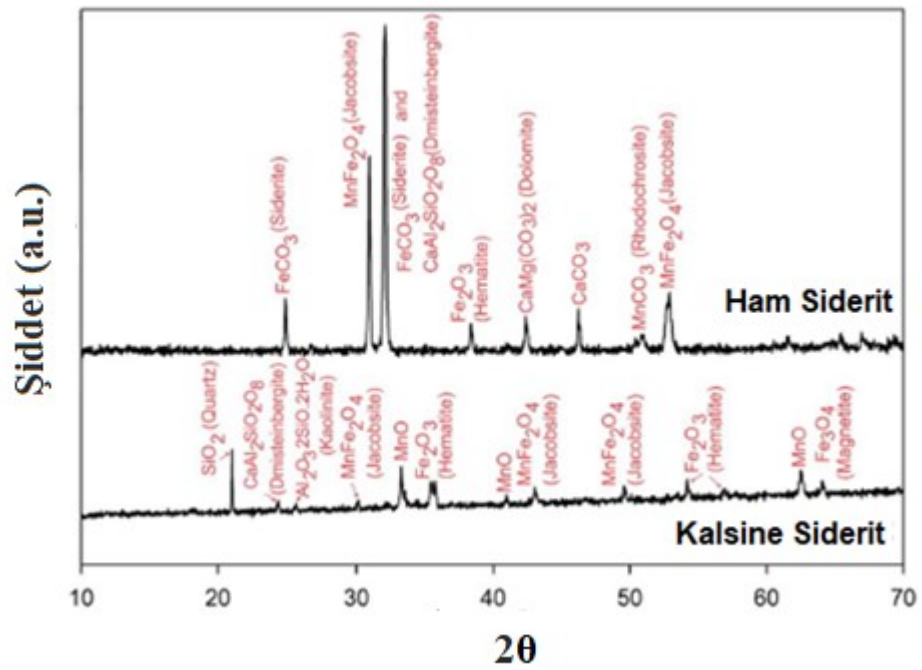
3.2.4 Oksijen taşıyıcı olarak kalsine siderit

Siderit kütlelerini parçalayarak elek boyutlarına getirmek amacıyla kırıcıdan geçirilmiştir**.** Sideritin kimyasal bileşimi Çizelge 3.6'da verilmiştir.

Çizelge 3.6 Siderit kimyasal bileşimi (%, w/w)

	Fe	SiO_2	MnO	Al_2O_3	MgO	CaO	Diğer
Ham	36,42	1,3	3,5	0,4	1,5	2,5	30
Kalsine	56,6	2,53	7,35	0,57	2,54	4,58	-

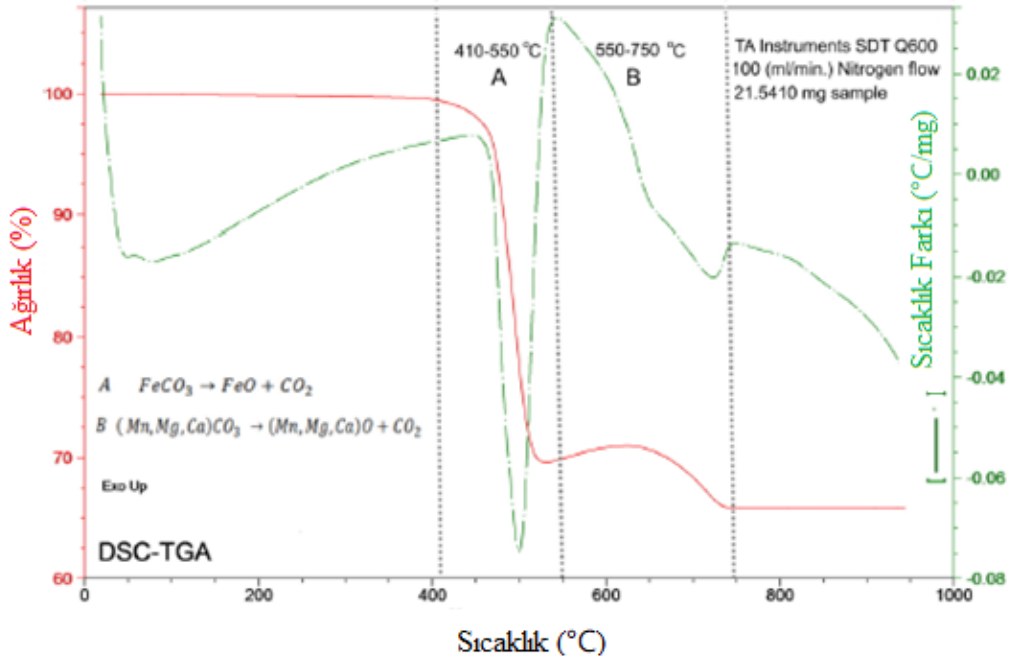
Siderit kimyasal döngülü yanma deneylerinde kullanılmadan önce elekten geçirilerek 0,18-0,25 mm (-60+80 mesh) boyut aralığındaki partiküller deney için ayrılmıştır. Partiküllerin mekanik dayanımlarının artırılması amacıyla 1173 K (900^{o}C) sıcaklıkta 12 saat süreyle kalsine edilmiştir. Şekil 3.2'de ham ve kalsine siderit için XRD grafikleri ve Şekil 3.3'de termal bozunma grafiği verilmiştir.



Şekil 3.2 Ham ve kalsine siderit için XRD grafikleri

Şekil 3.2'de verilen XRD grafiğinde görüldüğü gibi ham siderit cevheri siderit ($FeCO_3$), rodokrosit ($MnCO_3$) ve dolomit ($CaMg(CO_3)_2$) minerallerinden oluşmaktadır. Kalsine sideritte öne çıkan mineraller manganez ferrit ($MnFe_2O_4$) ve hematit (Fe_2O_3) olmuştur. Ham ve kalsine siderit arasındaki mineral dağılımı farklılığı kalsinasyon işlemi sonrası 410°C-550°C arasında gerçekleşen $FeCO_3$'ün FeO ve CO_2'ye bozunması ve 550°C-750°C arasında gerçekleşen karbonatların (Mn, Mg ve Ca) termal bozunmasıdır.

Bozunma aralıkları grafiği Şekil 3.3'de verilmiştir. Isıtma işlemi ile cevherden CO_2'nin uzaklaşmasıyla ağırlıkça %33'lük bir düşüş olurken kalsine sideritte demir içeriği %36'dan % 56,6'ya yükselmektedir.



Şekil 3.3 Siderit cevherinin termal bozunma grafiği

3.2.5 Oksijen taşıyıcı olarak laterit

Oksijen taşıyıcı olarak kullanılacak lateritin kimyasal bileşimi Çizelge 3.7 de gösterildiği gibidir.

Çizelge 3.7 Laterit kimyasal bileşimi (%, w/w)

Fe_2O_3	SiO_2	CaO	Cr_2O_3	NiO	Al_2O_3	SO_3	MgO	Diğer
42,31	33,11	3,66	1,67	3,19	8,82	0,5	2,22	4,52

Ham laterit öncelikle 105°C'de kurutularak üzerindeki nem uzaklaştırılmıştır. Kurutulduktan sonra kırıcıda kırılmıştır. Daha sonra elekten geçirilerek 0,18-0,25 mm (-60+80 mesh) boyut aralığındaki partiküller deney için kullanılmıştır.

Lateritin ikinci uygulamasında elekten geçirilerek ayrılan 0,18-0,25 mm (-60+80 mesh) boyut aralığındaki partiküller 900^{o}C de 5 saat kalsine edilmiştir.

3.2.6 Oksijen taşıyıcı olarak proses atığı

Alınan proses atığı esasen laterit cevherindeki nikelin cevherden ayrılması sureti ile proses sonrası kalan atıktır. Oksijen taşıyıcı olarak kullanılan ham proses atığının kimyasal bileşimi Çizelge 3.8'de verilmiştir.

Çizelge 3.8 Proses atığı kimyasal bileşimi (%, w/w)

Fe_2O_3	SiO_2	CaO	NiO	Al_2O_3	SO_3	MgO	Diğer
26,52	20,42	12,01	0,19	4,00	29,79	3,87	3,2

Meta Nikel Kobalt Madencilik San. ve Tic. A.Ş.'den tedarik edilen proses atığı öncelikle 105^{o}C de kurutularak üzerindeki nem uzaklaştırılmıştır. Kurutulduktan sonra kırıcıda kırılmıştır. Daha sonra elekten geçirilerek 0,18-0,25 mm (-60+80 mesh) boyut aralığındaki partiküller deney için kullanılmıştır.

Proses atığının diğer uygulamasında elekten geçirilerek 0,18-0,25 mm (-60+80 mesh) boyut aralığındaki partiküller 900 ^{o}C de 6 saat süre ile kalsine edilmiştir.

3.3 Kimyasal Döngülü Yanma Deneyleri için Gaz Debilerinin Hesaplanması

Öncelikle denklem (3.1) kullanılarak minimum akışkanlaşma hızı hesaplanır.

$$U_{mf} = \frac{dp^2(\rho_{katı} - \rho_{gaz\ karışımı}) \cdot g}{1650.\ \mu_{gaz\ karışımı}} \tag{3.1}$$

$$\rho_{gaz\ karışımı} = (x_1.\rho_1) + (x_2.\rho_2) + (x_3.\rho_3) + \cdots \ldots + (x_n.\rho_n) \tag{3.2}$$

$$\mu_{gaz\ karışımı} = (x_1.\mu_1) + (x_2.\mu_2) + (x_3.\mu_3) + \cdots \ldots + (x_n.\mu_n) \tag{3.3}$$

$$Q_{mf} = A_{reaktör} \, x \, U_{mf} \quad (3.4)$$

Sıcaklık Düzeltmesi: $\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$ (3.5)

3.3.1 Kalsine kırmızı çamur için hesaplanan gaz debileri

Deneyler 850 ^{o}C de akışkan yataklı rektör sisteminde yürütülmüştür. İndirgenme ve oksitlenme yarı döngüleri sırasıyla 30 ve 180 s dir. Yapılan testler "K(Test no)T(sıcaklık)Q(gaz akış hızı)" şeklinde kodlanmıştır. Örneğin K1T850Q8'de K1, kalsine kırmızı çamur ile yapılan 1 nolu Test, T850, deneyin indirgenme sıcaklığının 850°C olduğunu ve Q8, gaz akış hızı olarak minimum akışkanlaşma hızının 8 katının kullanıldığını ifade etmektedir. İndirgenme için 4 farklı gaz bileşimi kullanılmıştır. Bunlar 1:1 oranında CO ve N_2 (V/V) (K1T850Q8); 1:1 oranında H_2 ve N_2 (V/V) (K2T850Q8); 1:1:2 oranında CO, H_2 ve N_2 (V/V) (K3T850Q8); 3:1:4 oranında CO, H_2 ve N_2 (V/V) (K4T850Q8) olarak adlandırılmıştır. Deneyler her test için 50 döngüdür. Denklem (3.1), (3.2), (3.3) ve (3.4) de yer alan kimyasallara ait karakteristik özelliklerin değerleri Çizelge 3.9'da verilmiştir.

Çizelge 3.9 Yakıt ve oksijen taşıyıcı özellikleri

Özellik	**Değeri**	
Oksijen taşıyıcı boyutu (d_p)	0,214 mm	
Oksijen taşıyıcı özkütlesi ($\rho_{katı}$)	2800 kg/m^3	
Gazlar	**Gaz Özkütlesi *(ρ)* (1 atm, 850°C) (kg/m^3)**	**Gaz Viskozitesi (μ) (1 atm, 850°C) (kg/m.s)**
N_2	0,3045	4,48x10^{-5}
H_2	0,022	2,23x 10^{-5}
CO	0,305	4,36x10^{-5}
O_2	0,348	5,53x10^{-5}

(3.1), (3.2), (3.3), (3.4) ve (3.5) denklemleri ve Çizelge 3.9'daki değerler kullanılarak farklı yakıt gazı oranlarına göre hesaplanan gaz debileri Çizelge 3.10, Çizelge 3.11, Çizelge 3.12 ve Çizelge 3.13'de verilmiştir. Gaz debileri reaktöre göre minimum akışkanlaşma hızının 8 katı olacak şekilde hesaplanmıştır.

Çizelge 3.10 Kalsine kırmızı çamur ile 1:1 oranında CO:N_2 gaz yakıt kullanılan Test 1 için gaz debileri ($8Q_{mf}$)

İYD (mL/dk)	**Süpürme (mL/dk)**	**OYD (mL/dk)**	**Süpürme (mL/dk)**
%50 CO: 344 mL/dk %50 N_2: 344 mL/dk	%N_2: 680 mL/dk	%21 O_2: 136 mL/dk %79 N_2: 512 mL/dk	%N_2: 680 mL/dk
t: 30 s	t: 180 s	t: 180 s	t: 180 s

Çizelge 3.11 Kalsine kırmızı çamur ile 1:1 oranında H_2:N_2 gaz yakıt kullanılan Test 2 için gaz debileri ($8Q_{mf}$)

İYD (mL/dk)	**Süpürme (mL/dk)**	**OYD (mL/dk)**	**Süpürme (mL/dk)**
%50 H_2: 454 mL/dk %50 N_2: 454 mL/dk	%N_2: 680 mL/dk	%21 O_2: 136 mL/dk %79 N_2: 512 mL/dk	%N_2: 680 mL/dk
t: 30 s	t: 180 s	t: 180 s	t: 180 s

Çizelge 3.12 Kalsine kırmızı çamur ile 1:1:2 oranında CO:H_2:N_2 gaz yakıt kullanılan Test 3 için gaz debileri ($8Q_{mf}$)

İYD (mL/dk)	**Süpürme (mL/dk)**	**OYD (mL/dk)**	**Süpürme (mL/dk)**
%25 CO: 196 mL/dk %25 H_2: 196 mL/dk %50 N_2: 392 mL/dk	%N_2: 680 mL/dk	%21 O_2: 136 mL/dk %79 N_2: 512 mL/dk	%N_2: 680 mL/dk
t: 30 s	t: 180 s	t: 180 s	t: 180 s

Çizelge 3.13 Kalsine kırmızı çamur ile 3:1:4 oranında CO:H_2:N_2 yakıt gazı kullanılan Test 4 için gaz debileri ($8Q_{mf}$)

İYD (mL/dk)	**Süpürme (mL/dk)**	**OYD (mL/dk)**	**Süpürme (mL/dk)**
%37,5 CO: 276 mL/dk %12,5 H_2: 92 mL/dk %50 N_2: 367 mL/dk	%N_2: 680 mL/dk	%21 O_2: 136 mL/dk %79 N_2: 512 mL/dk	%N_2: 680 mL/dk
t: 30 s	t: 180 s	t: 180 s	t: 180 s

3.3.2 Mekanokimyasal yöntem ile sentezlenen oksijen taşıyıcılar için gönderilen gaz debileri

Deneyler 850°C de TGA'da yürütülmüştür. KDY deneylerinde, indirgeme ve oksidasyon süreleri, her bir döngü için maksimum indirgeme ve oksidasyon derecesini anlamak için değiştirilmiştir. Bu nedenle KDY döngüleri akışkan yatak reaktörde olduğu gibi kararlı bir indirgeme ve oksidasyon süresi uzunluğu içermemektedir. Deneyler her test için 5 döngüdür. İndirgeyici gaz olarak 1:1 oranında CO ve N_2 (V/V) kullanılmıştır. TGA'ya gönderilen gaz debileri Çizelge 3.14'de verilmiştir.

Çizelge 3.14 Mekanokimyasal yöntem ile sentezlenen oksijen taşıyıcılar, kırmızı çamur ve hematit ile 1:1 oranında CO:N_2 gaz yakıt kullanılan testler için gaz debileri

İYD (mL/dk)	Süpürme (mL/dk)	OYD (mL/dk)	Süpürme (mL/dk)
%50 CO: 60 mL/dk %50 N_2 : 60 mL/dk	%N_2 : 120 mL/dk	%21 O_2 : 25 mL/dk %79 N_2 : 95 mL/dk	%N_2 : 120 mL/dk
t: değişken	t: 300 s	t: değişken	t: 300 s

3.3.3 Kalsine bakır konverter cürufu için hesaplanan gaz debileri

Deneyler 850^{o}C'de gerçekleştirilmiş olup, indirgenme ve oksitlenme yarı döngüleri sırasıyla 30 ve 180 s dir. İndirgenme için 4 farklı gaz bileşimi kullanılmıştır. Bunlar 1:1 oranında CO ve N_2 (V/V) (Test 1); 1:1 oranında H_2 ve N_2 (V/V) (Test 2); 1:1:2 oranında CO, H_2 ve N_2 (V/V)(Test 3); 3:1:4 oranında CO, H_2 ve N_2 (V/V) (Test 4).

Hesaplamalarda kullanılan gazların özellikleri Çizelge 3.9'da verilmiştir. Bakır konverter cürufu için piknometre kullanılarak özkütle ölçümü yapılmıştır. Yapılan ölçümler sonucu bakır konverter cürufu özkütlesi 4200 kg/m^3 tespit edilmiştir. Yapılan hesaplamalara göre KDY testlerinde gönderilen gaz debileri Çizelge 3.15, Çizelge 3.16, Çizelge 3.17 ve Çizelge 3.18'de verilmiştir. Gaz debileri reaktöre göre minimum akışkanlaşma hızının 4 katı olacak şekilde hesaplanmıştır.

Çizelge 3.15 Kalsine bakır konverter cürufu ile 1:1 oranında CO:N_2 gaz yakıt kullanılan Test 1 için gaz debileri ($4Q_{mf}$)

İYD (mL/dk)	Süpürme (mL/dk)	OYD (mL/dk)	Süpürme (mL/dk)
%50 CO: 259 mL/dk %50 N_2: 259 mL/dk	%N_2: 509 mL/dk	%21 O_2: 102 mL/dk %79 N_2: 384 mL/dk	%N_2: 509 mL/dk
t: 30 s	t: 180 s	t: 180 s	t: 180 s

Çizelge 3.16 Kalsine bakır konverter cürufu ile 1:1 oranında N_2:H_2 gaz yakıt kullanılan Test 2 için gaz debileri ($4Q_{mf}$)

İYD (mL/dk)	Süpürme (mL/dk)	OYD (mL/dk)	Süpürme (mL/dk)
%50 N_2: 341 mL/dk %50 H_2: 341 mL/dk	%N_2: 509 mL/dk	%21 O_2: 102 mL/dk %79 N_2: 384mL/dk	%N_2: 509 mL/dk
t: 30 s	t: 180 s	t: 180 s	t: 180 s

Çizelge 3.17 Kalsine bakır konverter cürufu ile 1:1:2 oranında CO:H_2:N_2 gaz yakıt kullanılan Test 3 için gaz debileri ($4Q_{mf}$)

İYD (mL/dk)	Süpürme (mL/dk)	OYD (mL/dk)	Süpürme (mL/dk)
%25 CO: 147 mL/dk %25 H_2: 147 mL/dk %50 N_2: 294 mL/dk	%N_2: 680 mL/dk	%21 O_2: 136 mL/dk %79 N_2: 512 mL/dk	%N_2: 680 mL/dk
t: 30 s	t: 180 s	t: 180 s	t: 180 s

Çizelge 3.18 Kalsine bakır konverter cürufu ile 3:1:4 oranında CO:H_2:N_2 gaz yakıt kullanılan Test 4 için gaz debileri ($4Q_{mf}$)

İYD (mL/dk)	Süpürme (mL/dk)	OYD (mL/dk)	Süpürme (mL/dk)
%37,5 CO: 207 mL/dk %12,5 H_2: 69 mL/dk %50 N_2: 276 mL/dk	%N_2: 509 mL/dk	%21 O_2: 102 mL/dk %79 N_2: 384 mL/dk	%N_2: 509 mL/dk
t: 30 s	t: 180 s	t: 180 s	t: 180 s

3.3.4 Kalsine siderit için hesaplanan gaz debileri

Deneyler 850^{o}C'de toplam 50 döngü olup, indirgenme ve oksitlenme yarı döngüleri sırasıyla 30 ve 180 s dir. İndirgenme için 4 farklı gaz bileşimi kullanılmıştır. Bunlar 1:1

oranında CO ve N_2 (V/V) (Test 1); 1:1 oranında H_2 ve N_2 (V/V) (Test 2); 1:1:2 oranında CO, H_2 ve N_2 (V/V)(Test 3); 3:1:4 oranında CO, H_2 ve N_2 (V/V) (Test 4).

Hesaplamalarda kullanılan gazların özellikleri Çizelge 3.9'da verilmiştir. Siderit için piknometre kullanılarak özkütle ölçümü yapılmıştır. Yapılan ölçümler sonucu siderit özkütlesi 4580 kg/m^3 tespit edilmiştir. Yapılan hesaplamalara göre KDY testlerinde gönderilen gaz debileri Çizelge 3.19, Çizelge 3.20, Çizelge 3.21 ve Çizelge 3. 22'de verilmiştir. Gaz debileri reaktöre göre minimum akışkanlaşma hızının 6 katı olacak şekilde hesaplanmıştır.

Çizelge 3.19 Kalsine siderit ile 1:1 oranında CO:N_2 gaz yakıt kullanılan Test 1 için gaz debileri ($6Q_{mf}$)

İYD (mL/dk)	**Süpürme (mL/dk)**	**OYD (mL/dk)**	**Süpürme (mL/dk)**
%50 CO: 420 mL/dk %50 N_2: 420 mL/dk	%N_2: 835 mL/dk	%21 O_2: 167 mL/dk %79 N_2: 628 mL/dk	%N_2: 835 mL/dk
t: 30 s	t: 180 s	t: 180 s	t: 180 s

Çizelge 3.20 Kalsine siderit ile 1:1 oranında N_2:H_2 yakıt gazı kullanılan Test 2 için gaz debileri ($6Q_{mf}$)

İYD (mL/dk)	**Süpürme (mL/dk)**	**OYD (mL/dk)**	**Süpürme (mL/dk)**
%50 N_2: 557 mL/dk %50 H_2: 557 mL/dk	%N_2: 835 mL/dk	%21 O_2 : 167 mL/dk %79 N_2: 628 mL/dk	%N_2: 835 mL/dk
t: 30 s	t: 180 s	t: 180 s	t: 180 s

Çizelge 3.21 Kalsine siderit ile 1:1:2 oranında CO:H_2:N_2 yakıt gazı kullanılan Test 3 için gaz debileri ($6Q_{mf}$)

İYD (mL/dk)	**Süpürme (mL/dk)**	**OYD (mL/dk)**	**Süpürme (mL/dk)**
%25 CO: 240 mL/dk %25 H_2: 240 mL/dk %50 N_2: 480 mL/dk	%N_2: 835 mL/dk	%21 O_2: 167 mL/dk %79 N_2: 628 mL/dk	%N_2: 835 mL/dk
t: 30 s	t: 180 s	t: 180 s	t: 180 s

Çizelge 3.22 Kalsine siderit ile 3:1:4 oranında CO:H_2:N_2yakıt gazı kullanılan Test 4 için gaz debileri ($6Q_{mf}$)

İYD (mL/dk)	Süpürme (mL/dk)	OYD (mL/dk)	Süpürme (mL/dk)
%37,5 CO: 338 mL/dk %12,5 H_2: 112 mL/dk %50 N_2: 450 mL/dk	%N_2: 835 mL/dk	%21 O_2: 167 mL/dk %79 N_2: 628 mL/dk	%N_2: 835 mL/dk
t: 30 s	t: 180 s	t: 180 s	t: 180 s

3.3.5 Ham laterit için hesaplanan gaz debileri

Deneyler 700°C ve 850°C'de 1:1 oranında CO ve N_2 (V/V), 800°C de 1:1:2 oranında CO, H_2 ve N_2 (V/V) gaz bileşimleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. İndirgenme ve oksitlenme yarı döngüleri sırasıyla 30 ve 180 s dir. Çizelge 3.23'de verilen kimyasal özellikler kullanılarak hesaplanan gaz debileri Çizelge 3.24, Çizelge 3.25, Çizelge 3.26'da verilmiştir. 700°C yürütülen deneylerde minimum akışkanlaşma hızının 6 katı kullanılırken, 800°C ve 850°C de yürütülen deneylerde minimum akışkanlaşma hızının 8 katı kullanılmıştır.

Çizelge 3.23 Laterit deneylerinde kullanılacak gaz debileri hesaplamaları için yakıt ve oksijen taşıyıcı özellikleri

Özellik	Değeri		
Oksijen taşıyıcı boyutu (d_p)	0,214 mm		
Oksijen taşıyıcı özkütlesi ($\rho_{katı}$)	2900 kg/m^3		
Gazlar	**Gaz Özkütlesi (1 atm) (kg/m^3)**		
	700 °C	**800 °C**	**850 °C**
N_2 (ρ_{N2})	0,3508	0,3181	0,3045
H_2 (ρ_{H2})	0,0252	0,0229	0,022
CO (ρ_{CO})	0,3508	0,3181	0,305
O_2 (ρ_{O2})	0,4007	0,3634	0,348
	Gaz Viskozitesi (1 atm) (kg/m.s)		
	700 °C	**800 °C**	**850 °C**
N_2 (μ_{N2})	4,08 x10^{-5}	4,35 x10^{-5}	4,48x10^{-5}
H_2 (μ_{H2})	2 x 10^{-5}	2,14 x 10^{-5}	2,23x 10^{-5}
CO (μ_{CO})	3,99 x10^{-5}	4,24 x10^{-5}	4,36x10^{-5}
O_2 (μ_{O2})	4,83 x10^{-5}	5,15 x10^{-5}	5,53x10^{-5}

Çizelge 3.24 Ham laterit ile 1:1 oranında $CO:N_2$ gaz yakıt kullanılan 700°C'de yapılan deney için gaz debileri ($6Q_{mf}$)

İYD (mL/dk)	Süpürme (mL/dk)	OYD (mL/dk)	Süpürme (mL/dk)
%50 CO: 338 mL/dk %50 N_2: 338 mL/dk	%N_2: 670 mL/dk	%21 O_2: 135 mL/dk %79 N_2: 510 mL/dk	%N_2: 670 mL/dk
t: 30 s	t: 180 s	t: 180 s	t: 180 s

Çizelge 3.25 Ham laterit ile 1:1:2 oranında $CO:H_2:N_2$ gaz yakıt kullanılarak 800℃'de yapılan deney için gaz debileri (8Qmf)

İYD (mL/dk)	Süpürme (mL/dk)	OYD (mL/dk)	Süpürme (mL/dk)
%25 CO: 219 mL/dk %25 H_2: 219 mL/dk %50 N_2: 438 mL/dk	%N_2: 760 mL/dk	%21 O_2: 153 mL/dk %79 N_2: 578 mL/dk	%N_2: 760 mL/dk
t: 30 s	t: 180 s	t: 180 s	t: 180 s

Çizelge 3.26 Ham laterit ile 1:1 oranında $CO:N_2$ yakıt gazı kullanılan 850℃'de yapılan deney için gaz debileri ($8Q_{mf}$)

İYD (mL/dk)	Süpürme (mL/dk)	OYD (mL/dk)	Süpürme (mL/dk)
%50 CO: 357 mL/dk %50 N_2: 357 mL/dk	%N_2: 705 mL/dk	%21 O_2: 141 mL/dk %79 N_2: 531 mL/dk	%N_2: 705 mL/dk
t: 30 s	t: 180 s	t: 180 s	t: 180 s

3.3.6 Kalsine laterit için hesaplanan gaz debileri

Kalsine laterit için sadece 850℃'de 1:1 oranında $CO:N_2$ yakıt gazı kullanılarak deney yürütülmüştür. Hesaplamalarda kullanılan gazların özellikleri Çizelge 3.23'deki gibidir. Yapılan hesaplamalara göre yapılan testlerde gönderilen gaz debileri Çizelge 3.27'de verilmiştir.

Çizelge 3.27 Kalsine laterit ile 1:1 oranında CO:N_2 yakıt gazı kullanılan 850°C'de yapılan deney için gaz debileri ($8Q_{mf}$)

İYD (mL/dk)	Süpürme (mL/dk)	OYD (mL/dk)	Süpürme (mL/dk)
%50 CO: 357 mL/dk %50 N_2: 357 mL/dk	%N_2: 705 mL/dk	%21 O_2: 141 mL/dk %79 N_2: 531 mL/dk	%N_2: 705 mL/dk
t: 30 s	t: 180 s	t: 180 s	t: 180 s

3.3.7 Ham proses atığı için hesaplanan gaz debileri

Deneyler 850^{o}C'de gerçekleştirilmiş olup, indirgenme ve oksitlenme yarı döngüleri sırasıyla 30 ve 180 s dir. İndirgenme için 1:1 oranında CO ve N_2 (V/V) tek gaz bileşimi kullanılmıştır. Gaz debisi hesapları için gazların özellikleri Tablo 3.9'da verilmiştir. Ham proses atığı için piknometre kullanılarak özkütle ölçümü yapılmıştır. Yapılan ölçümler sonucu ham proses atığı özkütlesi 2740 kg/m^3 tespit edilmiştir. Deneyde minimum akışkanlaşma hızının 8 katı kullanılmıştır. Yapılan hesaplamalara göre yapılan testlerde gönderilen gaz debileri Çizelge 3.28'de verilmiştir.

Çizelge 3.28 Ham proses atığı ile 1:1 oranında CO:N_2 gaz yakıt kullanılan KDY için gaz debileri ($8Q_{mf}$)

İYD (mL/dk)	Süpürme (mL/dk)	OYD (mL/dk)	Süpürme (mL/dk)
%50 CO: 337 mL/dk %50 N_2: 337 mL/dk	%N_2: 666 mL/dk	%21 O_2: 133 mL/dk %79 N_2: 501 mL/dk	%N_2: 666 mL/dk
t: 30 s	t: 180 s	t: 180 s	t: 180 s

3.3.8 Kalsine proses atığı için hesaplanan gaz debileri

Deneyler 850^{o}C'de gerçekleştirilmiş olup, indirgenme ve oksitlenme yarı döngüleri sırasıyla 30 ve 180 s dir. İndirgenme için 4 farklı gaz bileşimi kullanılmıştır. Bunlar 1:1 oranında CO ve N_2 (V/V) (Test 1); 1:1 oranında H_2 ve N_2 (V/V) (Test 2); 1:1:2 oranında CO, H_2 ve N_2 (V/V) (Test 3); 3:1:4 oranında CO, H_2 ve N_2 (V/V) (Test 4). Hesaplamalarda kullanılan gazların özellikleri Çizelge 3.9'da verilmiştir. Kalsine proses atığı için için piknometre kullanılarak özkütle ölçümü yapılmıştır. Yapılan ölçümler sonucu kalsine proses atığı özkütlesi 3122 kg/m^3 tespit edilmiştir. Deneyde minimum

akışkanlaşma hızının 6 katı kullanılmıştır. Yapılan hesaplamalara göre yapılan testlerde gönderilen gaz debileri Çizelge 3.29, Çizelge 3.30, Çizelge 3.31 ve Çizelge 3.32'de verilmiştir.

Çizelge 3.29 Kalsine proses atığı ile 1:1 oranında CO:N_2 gaz yakıt kullanılan Test 1 için gaz debileri ($6Q_{mf}$)

İYD (mL/dk)	Süpürme (mL/dk)	OYD (mL/dk)	Süpürme (mL/dk)
%50 CO: 288 mL/dk %50 N_2: 288 mL/dk	%N_2: 569 mL/dk	%21 O_2: 114 mL/dk %79 N_2: 428 mL/dk	%N_2: 569 mL/dk
t: 30 s	t: 180 s	t: 180 s	t: 180 s

Çizelge 3.30 Kalsine proses atığı ile 1:1 oranında N_2:H_2 yakıt gazı kullanılan Test 2 için gaz debileri ($6Q_{mf}$)

İYD (mL/dk)	Süpürme (mL/dk)	OYD (mL/dk)	Süpürme (mL/dk)
%50 H_2: 380 mL/dk %50 N_2: 380 mL/dk	%N_2: 569 mL/dk	%21 O_2: 114 mL/dk %79 N_2: 428 mL/dk	%N_2: 569 mL/dk
t: 30 s	t: 180 s	t: 180 s	t: 180 s

Çizelge 3.31 Kalsine proses atığı ile 1:1:2 oranında CO:H_2:N_2 yakıt gazı kullanılan Test 3 için gaz debileri ($6Q_{mf}$)

İYD (mL/dk)	Süpürme (mL/dk)	OYD (mL/dk)	Süpürme (mL/dk)
%25 CO: 164 mL/dk %25 H_2: 164 mL/dk %50 N_2: 328 mL/dk	%N_2: 569 mL/dk	%21 O_2: 114 mL/dk %79 N_2: 428 mL/dk	%N_2: 569 mL/dk
t: 30 s	t: 180 s	t: 180 s	t: 180 s

Çizelge 3.32 Kalsine proses atığı ile 3:1:4 oranında CO:H_2:N_2yakıt gazı kullanılan Test 4 için gaz debileri ($6Q_{mf}$)

İYD (mL/dk)	Süpürme (mL/dk)	OYD (mL/dk)	Süpürme (mL/dk)
%37,5 CO: 230 mL/dk %12,5 H_2: 77 mL/dk %50 N_2: 307 mL/dk	%N_2: 569 mL/dk	%21 O_2: 114 mL/dk %79 N_2: 428 mL/dk	%N_2: 569 mL/dk
t: 30 s	t: 180 s	t: 180 s	t: 180 s

3.4 Deneysel Metod

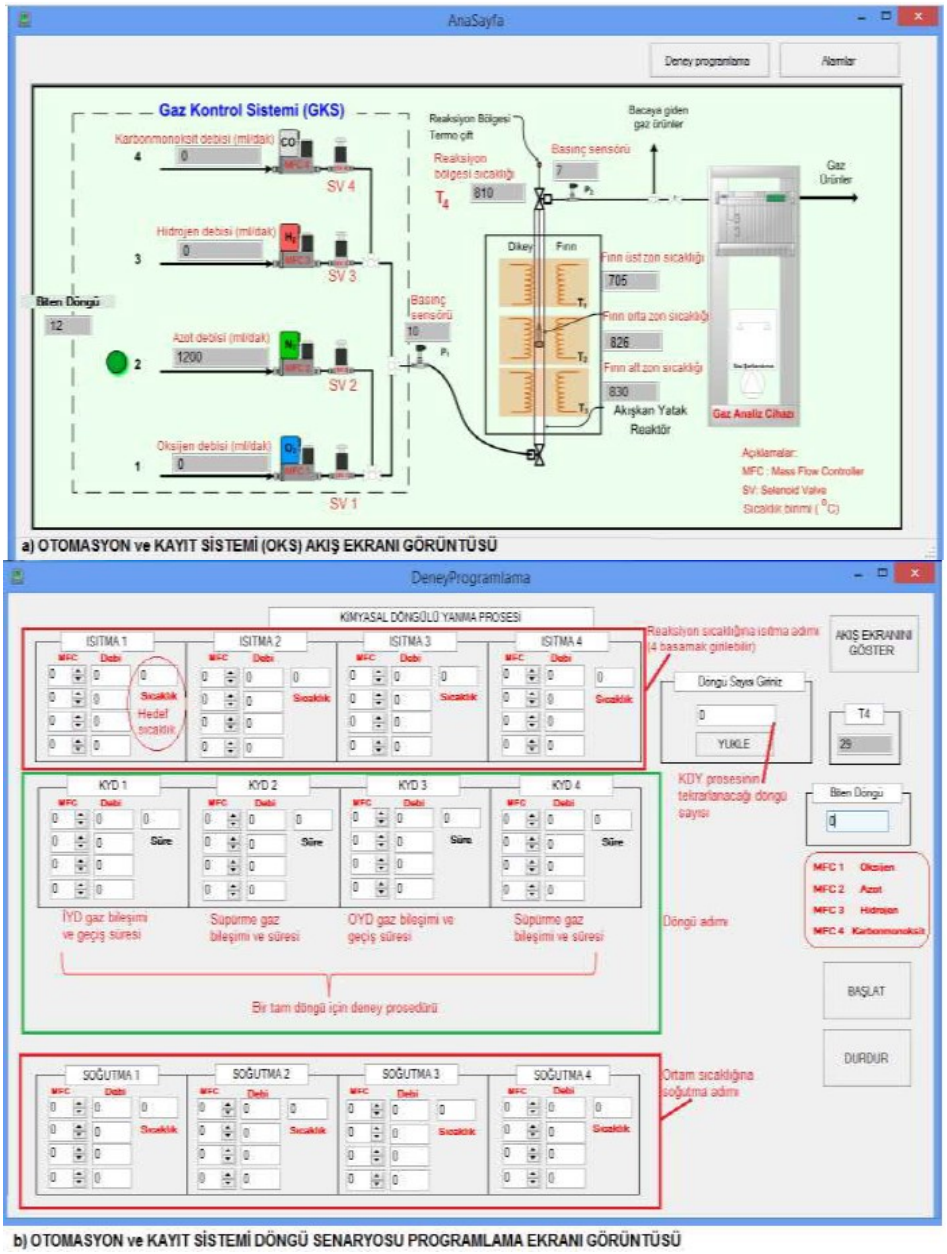
3.4.1 Akışkan yataklı deney düzeneği

Kimyasal döngülü yanma deneyleri Şekil 3.4'de gösterilen deney düzeneğinde gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon 22 mm iç çap, 1200 mm uzunluğa sahip ortasında kuvars poroz dağıtıcı bulunan kuvars akışkan yataklı bir reaktörde gerçekleşmektedir. Poroz dağıtıcının altında 570 mm uzunluğundaki kısım ön ısıtma bölgesidir. Reaktör izolasyonu sağlanmış dikey bir fırın içerisine yerleştirilmiştir. Reaktörün ısıtılması için elektrik kaynağı kullanılır. Reaksiyon bölgesinin sıcaklığı bir termokupl ile ölçülmektedir. Reaktör giriş ve çıkışlarında basınç sensörleri bulunmaktadır. Bu sensörler reaktörde herhangi bir aglomerasyon veya gaz akışının engellenmesi sonucu oluşacak basınç artışını ölçerek sistemin kontrol edilmesini sağlar. Reaktöre gönderilen gazların akış hızı kontrolü MFC (mass flow controller) ile sağlanır. MFC'ler Aalborg firmasından tedarik edilmiştir. MFC'ler sistemin otomatik olarak çalışmasını sağlayan Şekil 3.5'de bilgisayar ekranına yansıyan görüntüsü verilen PLC (programmable logic controller) akış kontrol ünitesine bağlıdır. Bu sayede programa gönderilmesi istenen gazlar ve akış hızları kaydedilerek sistemin sürekli bir proses halinde çalışması sağlanır. Reaktörden çıkan gazlar gaz analizörüne gelir. Buradaki gaz pikleri yine bilgisayar üzerinde bir grafikte anlık olarak görüntülenerek deney kontrolü sağlanır. PC arayüzünde oluşturulan senaryoda indirgenme yarı döngüsü (İYD) sıcaklığı (°C), indirgenme ve oksitlenme yarı döngüsü süreleri (s), indirgeyici ve oksitleyici gazların akış hızları değerleri girilir. İndirgenme sıcaklığı, gaz akışları ve süreleri "Kimyasal Döngülü Yanma Deneyleri için Gaz Debilerinin Hesaplanması" başlığı altında her oksijen taşıyıcı için çizelgelerde verilmiştir. Akışkan yatak deneylerinde İYD ve OYD süreleri sırasıyla 30 s ve 180 s olarak uygulanmıştır. İndirgeme ve oksidasyon döngüleri arasında gaz değişimi yapılırken bir önceki gaz 180 s süreyle N_2 gazı kullanılarak ortamdan uzaklaştırılmıştır. Akışkan yatak deneylerinde reaktöre yaklaşık 5 g oksijen taşıyıcı yüklemesi yapılmıştır.



1.Oksijen tüpü
2.Azot tüpleri
3.Regülatör istasyonu
4.Gaz hattı (1/4'' çelik boru)
5.Dikey split tüp fırın
6.Fırın kontrol ünitesi
7.Kütlesel akış kontrolörleri (MFC)
8.Bilgisayar
9.Havalandırma
10.Gaz analiz ve şartlandırma cihazı
11.Tüp dolabı
12.Hidrojen tüpü
13.Karbonmonoksit tüpü
14. Gaz soğutucu
15.Gaz analiz modülleri
16.Tüp dolabı havalandırması
17. Gaz kaçak dedektörü
18. Seramik toz filtresi
19. Otomasyon ve kayıt sistemi

Şekil 3.4 Laboratuvar ölçekli kimyasal döngülü yanma sistemi

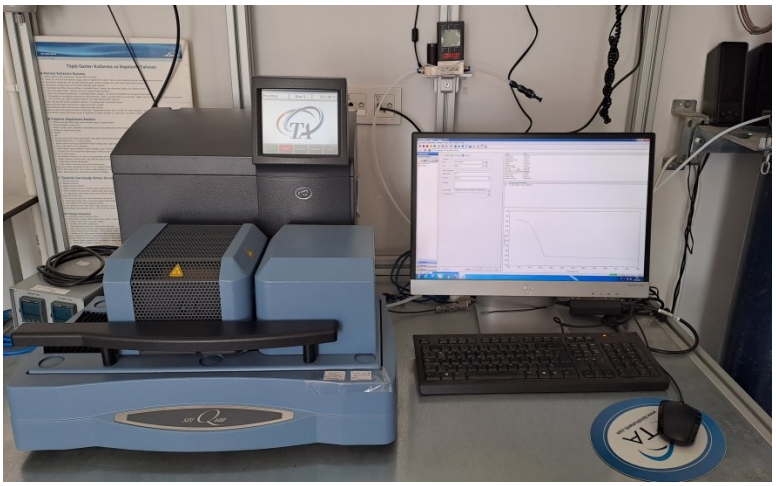


Şekil 3.5 Otomasyon ve kayıt sistemine ait programlama ve akış ekranı görüntüleri

3.4.2 TGA (Termogravimetrik Analiz) deney düzeneği

Mekanokimyasal sentez yöntemi ile elde edilen oksijen taşıyıcılarla yapılan KDY deneyleri kuvars akışkan yatak yerine Şekil 3.6'daki termogravimetrik analiz cihazı (TA Instruments SDT Q600 Analyzer) kullanılarak yürütülmüştür. TGA cihazı, gaz akışı kontrolünü sağlamak için PLC akış kontrol ünitesine ve MFC sistemine bağlanmıştır. PC üzerinde bir arayüzde senaryo oluşturulmuştur. Senaryo, indirgeme yarı döngüsü

(İYD) sıcaklığını, İYD süre uzunluğunu, yakıt gazının akış hızını ($CO:N_2$ oranında 1:1), OYD süre uzunluğunu ve gaz akış hızını içermektedir. Bir test için yaklaşık 35mg numune, 20 ^oC/dk ısıtma hızı ve 100 mL/dk N_2 gazı ısıtma akış hızı ile tek kullanımlık bir alümina krozede 850 ^oC'ye ısıtılmıştır. Numune sıcaklığı, indirgeme ve oksidasyon döngülerinden önce 2 dakika boyunca 850^oC'de izotermal olarak bekletilmiştir. KDY deneylerinde, indirgeme ve oksidasyon süreleri, her bir döngü için maksimum indirgeme ve oksidasyon derecesini anlamak için değiştirilmiştir. Bu nedenle KDY döngüleri akışkan yatak reaktörde olduğu gibi kararlı bir indirgeme ve oksidasyon süresi uzunluğu içermemektedir. İndirgeme ve oksidasyon döngüleri arasında gaz değişimi yapılırken bir önceki gaz 300 s süreyle N_2 gazı kullanılarak ortamdan uzaklaştırılmıştır.



Şekil 3.6 TA Instruments SDT Q600 Analyzer

3.4.3 Deney sonrası hesaplamalar için formüller

3.4.3.1 Oksijen taşıma kapasitesinin hesaplanması (R_{OC})

Kimyasal döngülü yanma deneylerinde indirgenme yarı döngüsünde oksijen taşıyıcı olarak kullanılan malzemenin oksijen taşıma kapasitesi (R_{OC}), esas oksijen aktarımı gerçekleştiren metal oksitin kütlece fraksiyonu (x_{MO}) ve denklem (3.7) ile hesaplanan metal oksitin saf haldeki oksijen taşıma kapasitesi (R_{MO}) dikkate alınarak denklem (3.6) kullanılarak hesaplanır (Yardımcı 2016).

$$R_{OC} = X_{MO} \cdot R_{MO} \quad (3.6)$$

$$R_{MO} = \frac{m_{MO} - m_M}{m_{MO}} \quad (3.7)$$

3.4.3.2 Dönüşümün hesaplanması

KDY prosesine ait indirgenme veya oksitlenme yarı döngülerinin herhangi bir "t" anında oksijen taşıyıcının ulaştığı dönüşüm derecesi (X), oksitlenme derecesi cinsinden ifade edilir ve denklem (3.8) yardımıyla hesaplanır (Yardımcı 2016).

$$X = \frac{m - m_r}{m_o - m_r} = \frac{m - m_r}{m_o \cdot R_{OC}} \quad (3.8)$$

İndirgenme ve oksitlenme yarı döngülerinde meydana gelen dönüşüm dereceleri $X_{i,ind}$ ve $X_{i,oks}$ değerleri gaz bileşiminde meydana gelen değişim üzerinden hesaplanmaktadır. İndirgenme yarı döngüsü sonunda ulaşılan $X_{i,ind}$ belirlenmesinde reaktör girişi ve çıkışı arasındaki yakıt miktarındaki azalma, oksitlenme yarı döngüsü sonunda ulaşılan $X_{i,oks}$ belirlenmesinde reaktör giriş çıkışında oksijen miktarında meydana gelen azalma miktarı dikkate alınır. Denklem (3.9), (3.10), (3.11), (3.12), (3.13),(3.14) ve (3.15) dikkate alınarak $X_{i,ind}$ hesaplanır (Yardımcı 2016).

$$CO_{(g)} + ½\ O_2 \longrightarrow CO_{2(g)} \quad (3.9)$$

$$H_2 + ½\ O_2 \longrightarrow H_2O_{(g)} \quad (3.10)$$

$$\dot{n}_{\text{oksijen}_{\text{taşıyıcıdan-bacaya}}} = \left[\dot{n}_{CO_{\text{tüketilen}}} \cdot \frac{1\ \text{mol O}}{1\ \text{mol CO}}\right] + \left[\dot{n}_{H_{2\text{tüketilen}}} \cdot \frac{1\ \text{mol O}}{1\ \text{mol } H_2}\right] \quad (3.11)$$

$$\dot{n}_{\text{oksijen}_{\text{taşıyıcıdan-bacaya}}} = \left[\dot{n}_{\text{giren}} \cdot y_{CO_{\text{giren}}} - \dot{n}_{\text{çıkan}} \cdot y_{CO_{\text{çıkan}}}\right] + \left[\dot{n}_{\text{giren}} \cdot y_{H_{2_{\text{giren}}}} - \dot{n}_{\text{çıkan}} \cdot y_{H_{2_{çıkan}}}\right] \quad (3.12)$$

$$(\dot{n}_{\text{oksijen}})_{\text{taşıyıcıdan-bacaya}} = \int_{to}^{ti} (\dot{n}_{\text{oksijen atomu}})_{\text{taşıyıcının kaybettiği}} \cdot dt \quad (3.13)$$

$$X_{\dot{\mathrm{I}}\mathrm{ind}} = \frac{\mathrm{m}-\mathrm{m_r}}{\mathrm{m_o}-\mathrm{m_r}} = \frac{\mathrm{m}-\mathrm{m_r}}{\mathrm{m_o}\,.\,\mathrm{R_{OC}}} = X_{\mathrm{i}} - 1 - \left[\frac{(\mathrm{M_A})\mathrm{o}\,.(\mathrm{n_{oksijen}})_{\text{taşıyıcıdan–yakıta}}}{\mathrm{m_o}\,.\,\mathrm{R_{oc}}}\right] \quad (3.14)$$

$$X_{\mathrm{I}_{ind}} = X_{\mathrm{I}} - 1 - \left[\frac{(\mathrm{M_A})_O}{\mathrm{m_o}\,.\,\mathrm{R_{oc}}}\right].\int_{t_o}^{t_i}\left[\,\dot{\mathrm{n}}_{\mathrm{giren}}.\mathrm{y}_{\mathrm{CO_{giren}}} - \dot{\mathrm{n}}_{\mathrm{çıkan}}.\mathrm{y}_{\mathrm{CO_{çıkan}}} + \dot{\mathrm{n}}_{\mathrm{giren}}.\mathrm{y}_{H_{2_{\mathrm{giren}}}} - \dot{\mathrm{n}}_{\mathrm{çıkan}}.\mathrm{y}_{H_{2_{çıkan}}}\right].\mathrm{dt} \quad (3.15)$$

Baca gazları, gaz analizörüne gelmeden önce soğutucudan geçerek içerisinde bulunan su buharı uzaklaştıktan sonra analizöre girer. Bu sebeple $\mathrm{y}_{\mathrm{CO_{çıkan}}}, \mathrm{y}_{H_{2_{çıkan}}}$ ve $\dot{\mathrm{n}}_{\mathrm{çıkan}}$ kuru bazda alınır. $\mathrm{n}_{\mathrm{çıkan}}$ anlık molar akış hızını temsil ettiği için değeri zamanın fonksiyonuna göre değiştiğinden, reaktöre giren gaz yakıtın anlık molar akış hızı $\dot{\mathrm{n}}_{\mathrm{giren}}$ cinsinden ifade edilmelidir.

Farklı yakıt bileşimleri için dönüşüm derecesi denklemleri düzenlenmelidir. Buna göre;

1. Eğer kullanılan gaz yakıt CO ve N_2 karışımı ise herhangi bir "i" indirgenme yarı döngüsü sonunda ulaşılan dönüşüm derecesi denklem (3.16) kullanılarak; yarı döngünün herhangi bir "t" anındaki anlık indirgenme hızı (dX/dt) ise denklem (3.17) kullanılarak hesaplanır;

$$X_{i_{\mathrm{ind}}} = \mathrm{X_i} - 1 - \left[\frac{(\mathrm{M_A})_O\,.\mathrm{n_{giren}}}{\mathrm{m_o}\,.\,\mathrm{R_{oc}}}\right].\int_{to}^{ti}\left[\mathrm{y_{CO_{giren}}} - \frac{\mathrm{y_{N_{2giren}}}\,.\,\mathrm{y_{CO_{çıkan}}}}{\mathrm{y_{CO_{çıkan}}}+\mathrm{y_{CO_{2_{çıkan}}}}}\right].\mathrm{dt} \quad (3.16)$$

$$\frac{\mathrm{dX_{i_{ind}}}}{\mathrm{dt}} = -\left[\frac{(\mathrm{M_A})_O\,.\mathrm{n_{giren}}}{\mathrm{m_o}\,.\,\mathrm{R_{oc}}}\right].\left[\mathrm{y_{CO_{giren}}} - \frac{\mathrm{y_{N_{2giren}}}\,.\,\mathrm{y_{CO_{çıkan}}}}{\mathrm{y_{CO_{çıkan}}}+\mathrm{y_{CO_{2_{çıkan}}}}}\right] \quad (3.17)$$

2. Eğer kullanılan gaz yakıt H_2 ve N_2 karışımı ise dönüşüm derecesi denklem (3.18) kullanılarak; yarı döngünün herhangi bir "t" anındaki anlık indirgenme hızı (dX/dt) ise denklem (3.19) kullanılarak hesaplanır;

$$X_{i_{ind}} = \mathrm{X}_i - 1 - \left[\frac{(\mathrm{M_A})_O\,.\mathrm{n_{giren}}}{\mathrm{m_o}\,.\,\mathrm{R_{oc}}}\right].\int_{to}^{ti}\left[\mathrm{y_{H_{2giren}}} - \frac{\mathrm{y_{N_{2giren}}}.\,\mathrm{y_{H_{2çıkan}}}}{1-\mathrm{y_{H_{2çıkan}}}}\right].\mathrm{dt} \quad (3.18)$$

$$\frac{dX_{i_{ind}}}{dt} = -\left[\frac{(M_A)o \cdot n_{giren}}{m_o \cdot R_{oc}}\right].\left[y_{H_2 giren} - \frac{y_{N_2 giren} \cdot y_{H_2 çıkan}}{1 - y_{H_2 çıkan}}\right] \quad (3.19)$$

3. Eğer kullanılan gaz yakıt CO, H_2 ve N_2 karışımı ise dönüşüm derecesi denklem (3.20) kullanılarak; yarı döngünün herhangi bir "t" anındaki anlık indirgenme hızı (dX/dt) ise denklem (3.21) kullanılarak hesaplanır;

$$X_{i_{ind}} = X_i - 1 - \left[\frac{(M_A)o \cdot n_{giren}}{m_o \cdot R_{oc}}\right].\int_{to}^{ti}\left[\left(y_{CO giren} + y_{H_2 giren}\right) - \frac{y_{N_2 giren} \cdot \left(y_{CO çıkan} + y_{H_2 çıkan}\right)}{1 - y_{CO çıkan} - y_{CO_2 çıkan} - y_{H_2 çıkan}}\right].dt \quad (3.20)$$

$$\frac{dX_{i_{ind}}}{dt} = -\left[\frac{(M_A)o \cdot n_{giren}}{m_o \cdot R_{oc}}\right].\left[\left(y_{CO giren} + y_{H_2 giren}\right) - \frac{y_{N_2 giren} \cdot \left(y_{CO çıkan} + y_{H_2 çıkan}\right)}{1 - y_{CO çıkan} - y_{CO_2 çıkan} - y_{H_2 çıkan}}\right] \quad (3.21)$$

Oksitlenme yarı döngüsünde hava reaktörüne O_2 ve N_2 gazları karışımı gönderilmektedir. Oksitlenmede dönüşüm denklem (3.22), (3.23), (3.24), (3.25), (3.26) ve (3.27) kullanılarak hesaplanır (Yardımcı 2016):

$$\left(\dot{n}_{oksijen}\right)_{havadan-taşıyıcıya} = \left[\dot{n}_{giren} \cdot y_{O_2 giren} - \dot{n}_{çıkan} \cdot y_{O_2 çıkan}\right] \quad (3.22)$$

$$\left(\dot{n}_{oksijen}\right)_{havadan-taşıyıcıya} = \int_{to}^{ti}\left(\dot{n}_{oksijen}\right)_{taşıyıcının\ kazandığı} .dt \quad (3.23)$$

$$X_{i_{oks}} = \frac{m - m_r}{m_o - m_r} = \frac{m - m_r}{m_o \cdot R_{OC}} = X_i - 1 + \left[\frac{(M_A)o \cdot \left(n_{oksijen}\right)_{havadan-taşıyıcıya}}{m_o \cdot R_{oc}}\right] \quad (3.24)$$

$$X_{i_{oks}} = Xi - 1 + \left[\frac{2.(M_A)o}{m_o \cdot R_{oc}}\right].\int_{t_0}^{t_i}\left[\left(n_{giren} \cdot y_{O_2 giren} - n_{çıkan} \cdot y_{O_2 çıkan}\right].dt\right] \quad (3.25)$$

$$X_{i_{oks}} = X_i - 1 + \left[\frac{2.(M_A)o}{m_o \cdot R_{oc}}\right].\int_{to}^{ti}\left[y_{O_2 giren} - \frac{y_{N_2 giren} \cdot y_{O_2 çıkan}}{1 - y_{O_2 çıkan}}\right].dt \quad (3.26)$$

$$\frac{dX_{i_{oks}}}{dt} = \left[\frac{2.(M_A)_O}{m_o \,.\, R_{oc}}\right] . \left[y_{O_{2giren}} - \frac{y_{N_{2giren}} \,.\, y_{O_{2çıkan}}}{1 - y_{O_{2çıkan}}}\right] \quad (3.27)$$

3.4.3.3 Kütlece dönüşümün (ω)hesaplanması

Oksijen taşıyıcıların reaktivitesinin belirlenmesinde kullanılan kütlece dönüşüm denklem (3.28) ile hesaplanır.

$$\omega = \frac{m}{m_o} \quad (3.28)$$

Eşitlik (3.6), (3.8) ve (3.28) düzenlendiğinde kütlece dönüşümün (ω) oksijen taşıma kapasitesine bağlı ifadesi olan denklem (3.29) elde edilir.

$$\omega = 1 + R_{OC} . (X - 1) \quad (3.29)$$

Kütlece indirgenme hızının bulunabilmesi için denklem (3.29)'un türevi alınır ve denklem (3.30) elde edilir.

$$\frac{d\omega}{dt} = R_{OC} \,.\, \frac{dX}{dt} \quad (3.30)$$

3.4.3.4 Gaz yakıtı dönüşüm veriminin (γ) hesaplanması

Kullanılan yakıt gazlarının dönüşüm verimleri oksijen taşıyıcıların etkinliğini etkilemektedir. Yapılan çalışmada kullanılan yakıt gazlarının dönüşüm verimleri anlık yakıt dönüşümünden faydalanarak bulunur (Dilmaç *et al.* 2017).

1. CO dönüşüm etkinliği (γ_{CO}) anlık ve ortalama olarak denklem (3.31), (3.32), (3.33) ve (3.34) kullanılarak hesaplanır.

$$\left(\gamma_{CO,i}\right)_{\text{anlık}} = \left[1 - \frac{n_{\text{çıkan}} \cdot y_{CO_{\text{çıkan}}}}{n_{giren} \cdot y_{CO_{giren}}}\right] \tag{3.31}$$

veya

$$\left(\gamma_{CO}\right)_{\text{anlık}} = \left[\frac{y_{CO_{2_{\text{çıkan}}}}}{y_{CO_{\text{çıkan}}} + y_{CO_{2_{\text{çıkan}}}}}\right] \tag{3.32}$$

$$\left(\gamma_{CO,i}\right)_{\text{ortalama}} = \left[1 - \frac{\int_{to}^{ti} n_{\text{çıkan}} \cdot y_{CO_{\text{çıkan}}} . dt}{\int_{to}^{ti} n_{giren} \cdot y_{CO_{giren}} . dt}\right] \tag{3.33}$$

veya

$$\left(\gamma_{CO,i}\right)_{ortalama} = \left[\frac{\sum_{n=1}^{k} \left[(\gamma_{CO,i})_{anlık}\right]_n}{k}\right] \tag{3.34}$$

2. H_2 dönüşüm etkinliği (γ_{H2}) anlık ve ortalama olarak denklem (3.35), (3.36) ve (3.37) kullanılarak hesaplanır.

$$\left(\gamma_{H_{2,i}}\right)_{\text{anlık}} = \left[1 - \frac{n_{\text{çıkan}} \cdot y_{H_{2_{\text{çıkan}}}}}{n_{giren} \cdot y_{H_{2_{giren}}}}\right] \tag{3.35}$$

$$\left(\gamma_{H_{2,i}}\right)_{\text{ortalama}} = \left[1 - \frac{\int_{to}^{ti} (n_{\text{çıkan}} \cdot y_{H_{2_{\text{çıkan}}}} . dt)}{\int_{to}^{ti} (n_{giren} \cdot y_{H_{2_{giren}}} . dt)}\right] \tag{3.36}$$

veya

$$\left(\gamma_{H_{2,i}}\right)_{\text{ortalama}} = \left[\frac{\sum_{n=1}^{k}\left[(\gamma_{H2,i})_{anlık}\right]_n}{k}\right] \quad (3.37)$$

3.4.3.5 Oksijen taşıyıcının sirkülasyon hızı (ṁox) hesaplanması

Standart koşullarda (1 atm, 298 K) yakıttan 1 MJ/s enerji çıkması için tamamen okside olmuş taşıyıcının hava ve yakıt reaktörü arasında sirküle olması gereken kütlesine sirkülasyon hızı denir. Denklem (3.38) ile hesaplanır (Dilmaç *et al.* 2017).

$$\dot{m}_{ox} = \frac{2.\ d.\ (M_A)_O.\ \dot{n}_{yakıt}.\ \gamma_{yakıt}.\ \varphi_{güç}}{R_{OC}.\ \Delta X_{taşıyıcı}} \quad (3.38)$$

Denklemdeki 'd' simgesi tam yanma reaksiyonu için O_2'nin sitokiyometrik katsayısıdır. Sentez gazı (%50 CO ve %50 H_2) için 0.5, CH_4 için 2, doğalgaz için 2.2 dir.

$\varphi_{güç}$ ise saniyede 1 MJ enerji üreten bir santralin gücünün (1 MWth); deneylerin gerçekleştirildiği KDY ünitesi ile standart koşullarda (1 atm ve 298 K) üretilebilecek maksimum güce (yakıt dönüşümü %100 olması halinde) oranını ifade eder. Denklem (3.39) ile hesaplanır (Dilmaç *et al.* 2017).

$$\varphi_{güç} = \frac{1\ MWth}{\Delta H^{o}_{yanma}.\dot{n}_{yakıt}} \quad (3.39)$$

1 MW_{th} enerji üretebilmek için kullanılması gereken tam oksitlenmiş oksijen taşıyıcı miktarına katı envanteri ($m_{katı}$) denir. Katı envanteri oksijen taşıyıcı sirkülasyon hızı ve yakıt dönüşüm etkinliğine bağlıdır ve denklem (3.40) ile hesaplanır (Dilmaç *et al.* 2017).

$$m_{katı} = \frac{\varphi_{güç}}{\gamma_{yakıt}}.m_0 \quad (3.40)$$

3.4.3.6 İYD esnasında elde edilen gaz analiz cihazı verileri için kalma zamanı (residence time distribution) düzeltmesi

Gerçek reaktörlerdeki akış davranışı, reaktant ve ürünlerin reaktör içinde kanallaşması (channeling), kısadan kaçması (bypassing/short circuiting), disperse olması/geri karışması (dispersion/back mixing), reaktör içinde durgun bölgeler oluşması (dead volumes) ve gecikme zamanı (delay time) gibi etmenlerden dolayı, ideal reaktör davranışından sapmalar gösterebilir. Bu durumun sonucu olarak, farklı akışkan elemanlarının reaktör içinde kalma sürelerinde farklılıklar ortaya çıkar. KDY deneylerine ait hesaplamalar tamamen reaktörü terk eden baca gazlarının analizine dayanmaktadır. Deneylerde besleme noktası olarak akışkan yatak reaktör çıkışı, ölçüm noktası olarak analiz cihazının NDIR/TCD modülleri baz alınırsa analizör tarafından ölçülen baca gazı bileşiminin, olması gereken gerçek değerinden daha düşük olduğu görülmüştür. Bu durum hesaplamalarda ciddi hatalara sebep olur. Bu sebeple reaktör çıkışındaki gerçek gaz konsantrasyonlarının hesaplanmasında analizör tarafından ölçülen değerlerde kalma zamanı göz önünde bulundurularak düzeltme yapılması gerekir. Buna göre gazların yatak çıkışındaki gerçek konsantrasyon değerleri "$[C_i]_{gerçek}$" bu gazların analizör tarafından ölçülen konsantrasyon değerleri "$[C_i]_{\text{ölçülen}}$" üzerinden denklem (3.41)'deki gibi hesaplanır (Arjmand 2014).

$$[C_i]_{gerçek} = [C_i]_{\text{ölçülen}} + \tau \left(\frac{d[C_i]_{\text{ölçülen}}}{dt}\right) \tag{3.41}$$

3.4.3.7 TGA testleri için indirgenme yüzdesinin hesaplanması

TGA ağırlık değişimlerine göre gaz indirgenme yüzdesini hesaplamak için denklem (3.42), (3.43) ve (3.44) kullanılmıştır. Denklem (3.44), 1 mg numunede demir atomlarına bağlı oksijen miktarının hesaplanması için kullanılmıştır. KDY testlerinin İYD'lerindeki tüm ağırlık kaybının, oksijen taşıyıcıdan CO'ya oksijen transferinden kaynaklandığı varsayılmıştır. Aynı şekilde, KDY testlerinin OYD'lerindeki tüm ağırlık artışının, oksijen taşıyıcının sentetik havadan oksijen tutmasından kaynaklandığı varsayılmıştır.

$$m_O = \text{(1 mg oksijen taşıyıcı)x (oksijen taşıyıcıdaki } Fe_2O_3 \text{ yüzdesi)} x \frac{3\ x\ (M_A)_O}{(M_A)_{Fe_2O_3}} \quad (3.42)$$

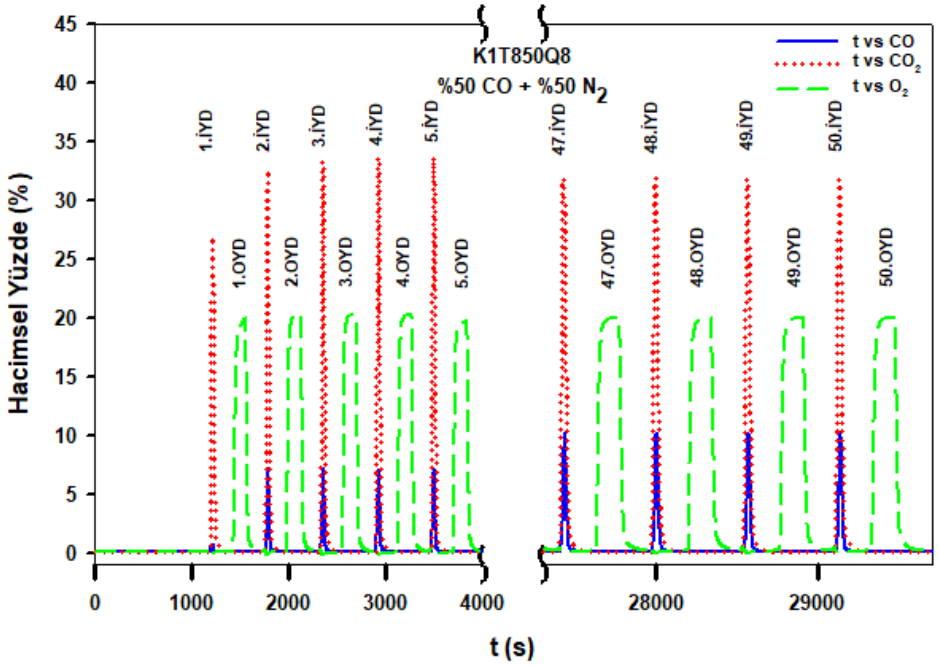
$$\text{İ}YD\ ağırlık\ kaybı = \frac{\text{İYD başlangıç ağırlık (\%)} - \text{İYD bitiş ağırlık(\%)}}{100}\ x\ 1\ mg\ oksijen\ taşıyıcı \quad (3.43)$$

$$\%\text{İndirgenme} = \frac{\text{İ}YD\ ağırlık\ kaybı}{\text{1 mg oksijen taşıyıcıda demire bağlı oksijen miktarı}} \quad (3.44)$$

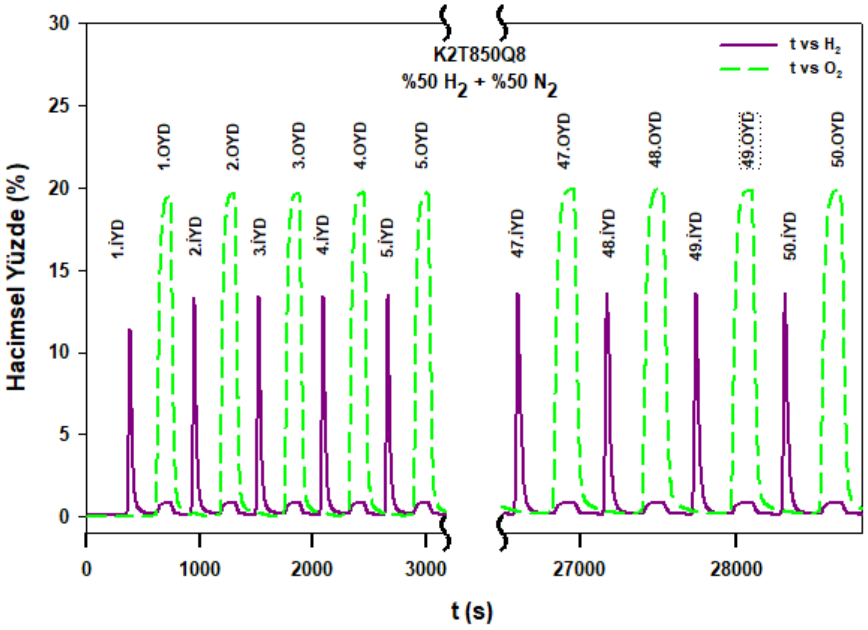
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 Oksijen Taşıyıcı Olarak Kalsine Kırmızı Çamurun Kimyasal Döngülü Yanma Performansı

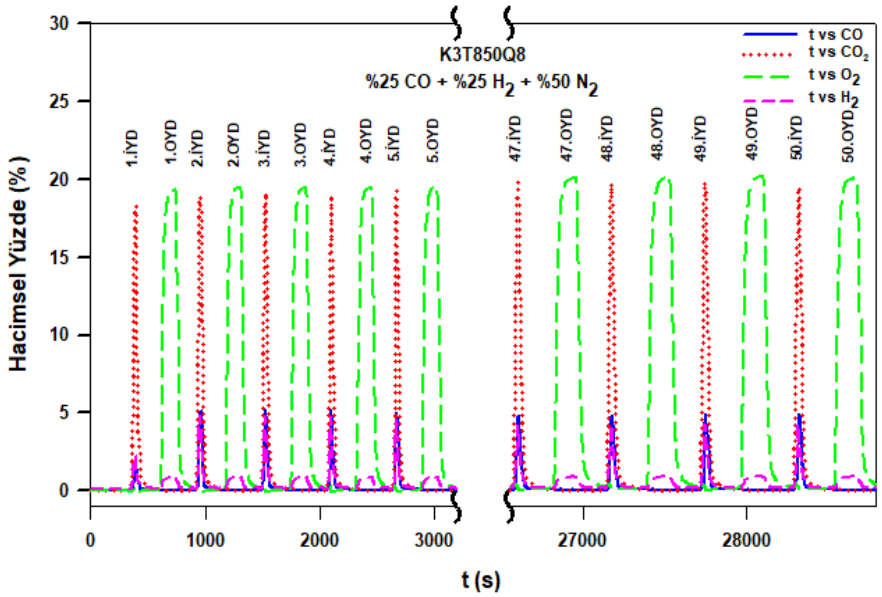
Yapılan testler "K(Test no)T(sıcaklık)Q(gaz akış hızı)" şeklinde kodlanmıştır. Örneğin K1T850Q8'de K1, kalsine kırmızı çamur ile yapılan 1 nolu Test, T850, deneyin indirgenme sıcaklığının 850°C olduğunu ve Q8, gaz akış hızı olarak minimum akışkanlaşma hızının 8 katının kullanıldığını ifade etmektedir. Kalsine kırmızı çamur ve 4 farklı gaz kompozisyonu kullanılarak yürütülen kesikli akışkan yatak deneylerinde gaz analizöründen alınan baca gazı verilerine göre elde edilen 50 döngüden oluşan KDY grafikleri Şekil 4.1, Şekil 4.2, Şekil 4.3 ve Şekil 4.4'de verilmiştir. Grafiklerde zamana bağlı baca gazında değişen gaz kompozisyonları yüzdesel olarak görülmektedir.



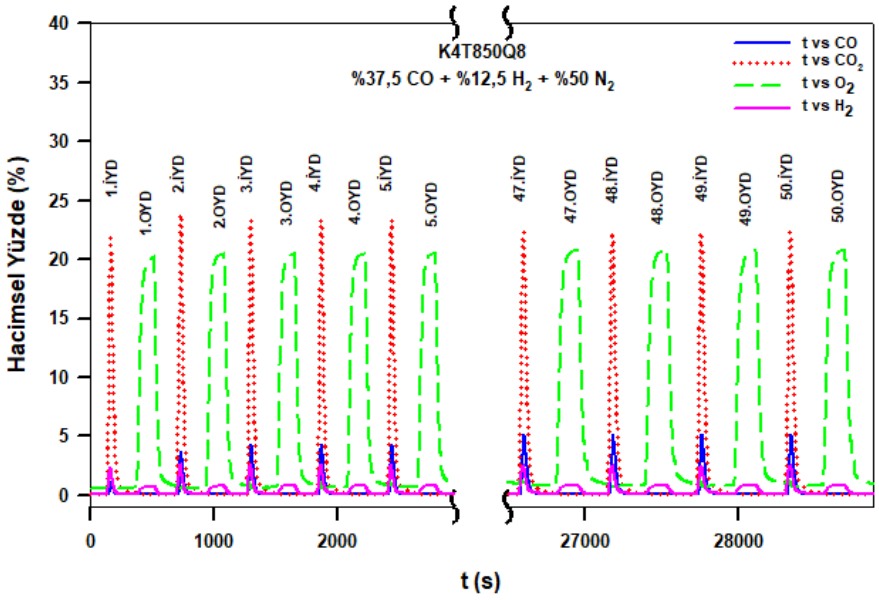
Şekil 4.1 Kalsine kırmızı çamurun Test 1 süresince zamana karşı baca gazındaki kompozisyon değişimi



Şekil 4.2 Kalsine kırmızı çamurun Test 2 süresince zamana karşı baca gazındaki kompozisyon değişimi



Şekil 4.3 Kalsine kırmızı çamurun Test 3 süresince zamana karşı baca gazındaki kompozisyon değişimi



Şekil 4.4 Kalsine kırmızı çamurun Test 4 süresince zamana karşı baca gazındaki kompozisyon değişimi

Şekil 4.1, Şekil 4.2, Şekil 4.3 ve Şekil 4.4'de görüldüğü gibi, oksijen taşıyıcı malzeme (kalsine kırmızı çamur), tüm yakıt bileşimleri için 50 döngü (8 saatten fazla) boyunca yeterli ve kararlı bir performans sergilemiştir. Yapılan KDY deneyleri sonrası hesaplanan sonuçlar Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1 Kalsine kırmızı çamur KDY deneyleri sonrası hesaplanan ortalama indirgenme derecesi (R), ortalama yakıt dönüşüm verimi ($\gamma_{yakıt}$), katı sirkülasyon hızı ($\dot{m}_{ox}$) ve katı envanter kütlesi ($m_{katı}$) sonuçları (Durmaz *et al.* 2021)

Test	Yakıt bileşimi	Yakıtın hacimsel akış hızı (mL/dk)	Güç (W_{th})	$\bar{R}_{tüm\ İYD}$ (%)	$\left(\overline{\gamma_{yakıt}}\right)_{Tüm\ İYD}$ (×100)	$\dot{m}_{ox}$ (kg/s)	$m_{katı}$ (kg/MW_{th})
1	1:1 oranında $CO+N_2$	688	65,09	21,27	86,49	11,21	88,81
2	1:1 oranında H_2+N_2	909	88,66	25,87	84,92	7,37	66,40
3	1:1:2 oranında $CO+H_2+N_2$	784	76,82	22,85	85,78	9,59	75,88
4	3:1:4 oranında $CO+H_2+N_2$	734	70,94	22,60	86,20	9,78	81,77

Deneylerde minimum hacimsel debinin 8 katı akışkanlaşma hızı kullanılmaktadır. Test 2'de bu akışkanlaşma hızının sağlanması için hidrojenin özkütlesi ve vizkozitesinin düşük olması sebebiyle molar akış hızı yüksektir. Bu sebeple de en düşük yakıt dönüşümü Test 2'de gözlenmiştir.

Fe bazlı oksijen taşıyıcı kullanılan kimyasal döngülü yanma deneylerinde hematitin (Fe_2O_3) magnetit (Fe_3O_4) basamağına kadar indirgenmesi tercih edilmektedir. Daha ileri indirgenme basamaklarında (FeO ve Fe) sentez gazı dönüşüm oranı çok düşük kalmaktadır (Abad *et al.* 2007). Çizelge 4.1'de sonuçları verilen ortalama indirgenme derecesi ($\overline{R}$) tüm testler için %20'den büyüktür. Bu durum oksijen taşıyıcıdaki Fe_2O_3'ün indirgenmesinin F_3O_4'den ileriye gittiğini göstermektedir. KDY prosesinde bu istenen bir durum değildir. Çünkü CO ve H_2'nin dönüşümünü sınırlamaktadır. Bu sebeple %11,1 indirgenme derecesine tekabül eden t_{RHC} değerleri, yani hematitten magnetite dönüşüm, tüm testler için gaz analiz verilerinden hesaplanmış ve Çizelge 4.2'de verilmiştir.

Çizelge 4.2 Kalsine kırmızı çamurun %11,1 (hematitten magnetite dönüşüm) indirgenme derecesine tekabül eden indirgenme süreleri ($t_{İYD}$) değerleri için hesaplanan ortalama yakıt dönüşüm verimi ($\gamma_{yakıt}$), katı sirkülasyon hızı ($\dot{m}_{ox}$) ve katı envanter kütlesi ($m_{katı}$) sonuçları (Durmaz *et al.* 2021)

Test	**Yakıtın hacimsel akış hızı (mL/dk)**	$t_{İYD}$ **(s)**	$\left(\overline{\gamma_{yakıt}}\right)_{tüm\ İYD}$ **(×100)**	$\dot{m}_{ox}$ **(kg/s)**	$m_{katı}$ **(kg/MW$_{th}$)**
1	688	16	93,10	43,56	82,51
2	909	13	86,26	39,89	65,37
3	784	14	90,10	42,28	72,24
4	734	15	92,8	42,47	75,95

Beklendiği gibi, Çizelge 4.2'deki gaz dönüşüm değerleri, Çizelge 4.1'de yer alan değerlerden daha yüksektir. Öte yandan, "katı envanter ($m_{katı}$)" değerlerinde önemli bir değişiklik gözlenmemiş olmasına rağmen; t_{RHC} Test 1 için 30 s'den 16 s'ye, Test 2 için 13 s'ye, Test 3 için 14 s'ye ve Test 4 için 15 s'ye düşürüldüğü için "katı sirkülasyon hızı (m_{ox})" değerleri oldukça artmıştır. Bu sebeple kalsine kırmızı çamurun oksijen taşıyıcı

olarak kullanılması durumunda, t_{RHC} = 30 s olarak alınması, gaz veriminde kabul edilebilir bir azalma ile birlikte sentez gazı ile çalışan KDY için uygun görünmektedir.

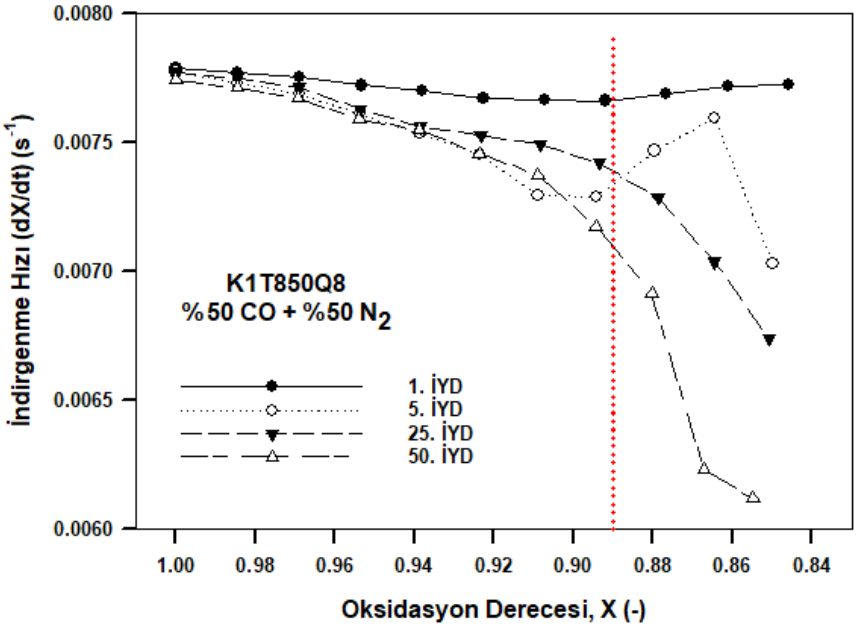
Kalsine kırmızı çamurun oksijen taşıyıcı olarak KDY'deki performansını daha net ortaya koymak için, mevcut çalışmanın sonuçları, Türkiye'den Menteş demir cevherinin oksijen taşıyıcı olarak kullanıldığı önceki bir çalışmanın bulgularıyla karşılaştırılmıştır (Dilmaç *et al.* 2017). Kalsine kırmızı çamurun yoğunluğunun demir cevherinden daha düşük olması nedeniyle, testler minimum akışkanlaşma hızının 8 katı kullanılarak yapılmış olmasına rağmen daha düşük hacimsel yakıt besleme oranlarına ihtiyaç duyulduğu görülmektedir. Ayrıca her iki çalışmada da aynı yakıt bileşimi, oksijen taşıyıcı kütlesi ve indirgenme sürelerinde gerçekleştirilen testler için kalsine kırmızı çamurun Menteş demir cevheri ile yaklaşık olarak aynı gaz dönüştürme performansına sahip olduğu görülmektedir. Bu çalışmaya ait testler daha düşük hacimsel debiler ve daha yüksek indirgenme sıcaklıkları ile yapıldığından, ilk bakışta kalsine kırmızı çamur demir cevherine göre yetersiz gibi gözükse de %57,02 Fe_2O_3 içeren demir cevherine göre %32,1 Fe_2O_3 içeriği ile kalsine kırmızı çamur ortalama %84'ün üzerinde gaz yakıt dönüşüm verimine ($t_{İYD}$=30 s için) sahiptir.

Çizelge 4.3 Kalsine kırmızı çamurun yakıt türüne göre KDY deneylerindeki kütlece dönüşümü (ω) ($t_{İYD}$=30 s için)

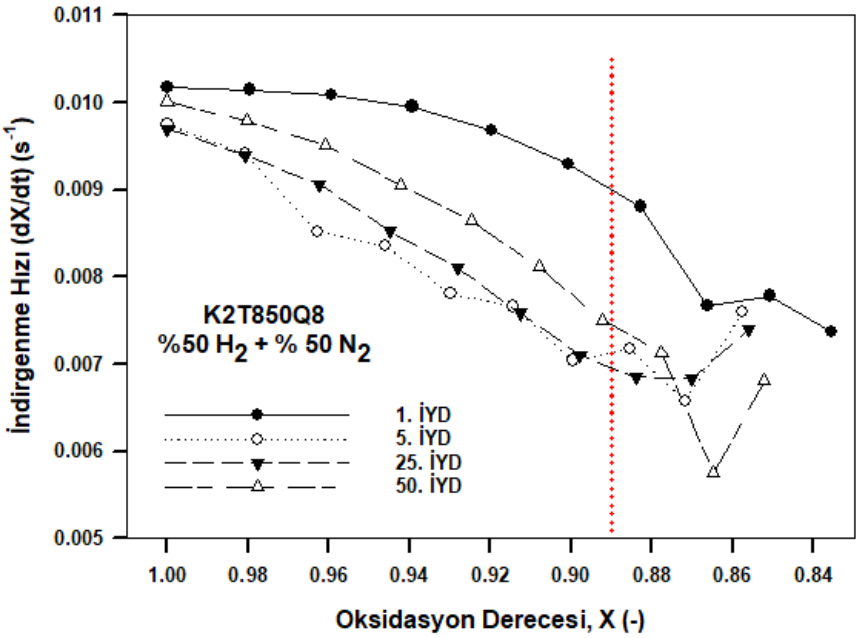
TEST NO	YAKIT TÜRÜ	*ω*
1	1:1 oranında CO ve N_2	0,979
2	1:1 oranında H_2 ve N_2	0,975
3	1:1:2 oranında CO, H_2 ve N_2	0,977
4	3:1:4 oranında CO, H_2 ve N_2	0,977

Çizelge 4.3'de verilen kütlece dönüşümler incelendiğinde kalsine kırmızı çamur tüm şartlarda %97'ye ulaşan bir oksijen taşıyıcı dönüşümü göstermektedir. Yani tekrar eden döngüler boyunca oksitlenme basamağında oksijen taşıyıcının neredeyse tamamına yakınının oksitlendiği söylenebilir.

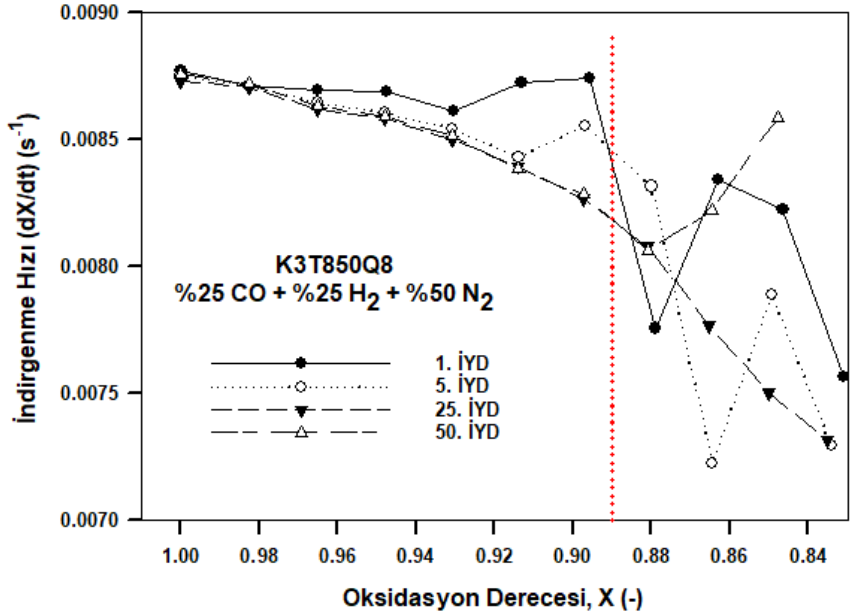
Tüm testlerin 1., 5., 25. ve 50. İYD'leri boyunca kalsine kırmızı çamurun indirgenme hızının dönüşüme karşı değişimi Şekil 4.5, Şekil 4.6, Şekil 4.7 ve Şekil 4.8'de verilmiştir. Sonuçlar incelenip Menteş demir cevherine ait değerlerle karşılaştırıldığında, kalsine kırmızı çamurun indirgeme hızı açısından Menteş demir cevheri ile yarışan bir performans sergilediği söylenebilir (Dilmaç *et al.* 2017).



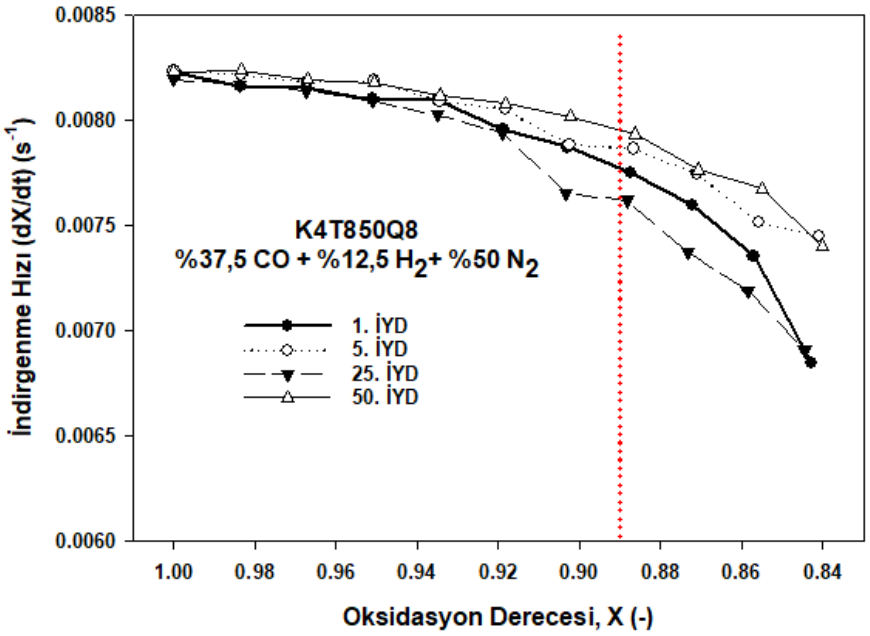
Şekil 4.5 Kalsine kırmızı çamurun Test 1 için 1., 5., 25. ve 50. indirgenme yarı döngülerindeki dönüşümle indirgenme hızı değişimi (Kırmızı noktalı çizgi X= 0,89 yani hematitten magnetite tam dönüşümün gerçekleştiği sınır %R= %11,1)



Şekil 4.6 Kalsine kırmızı çamurun Test 2 için 1., 5., 25. ve 50. indirgenme yarı döngülerindeki dönüşümle indirgenme hızı değişimi (Kırmızı noktalı çizgi X= 0,89 yani hematitten magnetite tam dönüşümün gerçekleştiği sınır %R= %11,1)



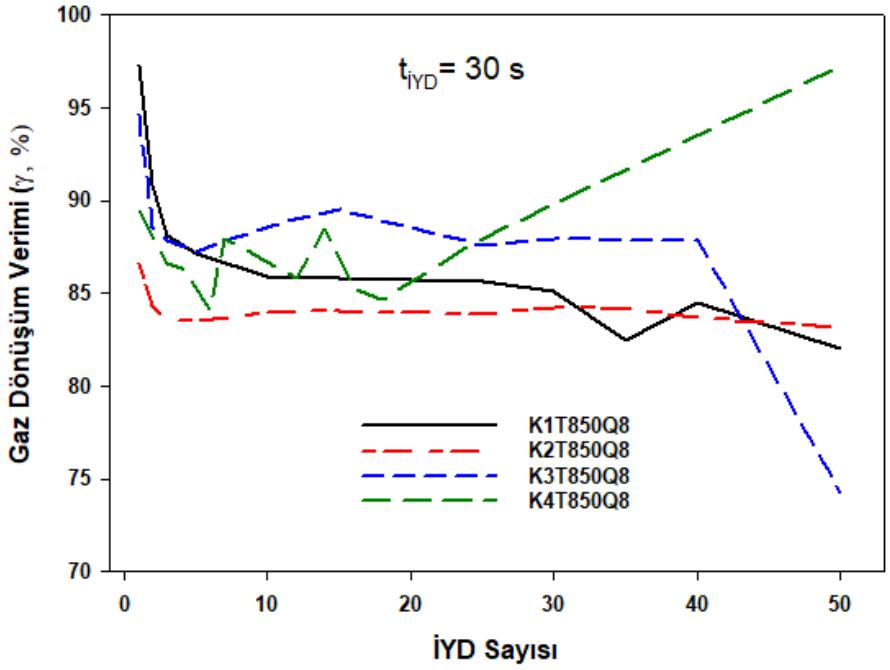
Şekil 4.7 Kalsine kırmızı çamurun Test 3 için 1., 5., 25. ve 50. indirgenme yarı döngülerindeki dönüşümle indirgenme hızı değişimi (Kırmızı noktalı çizgi X= 0,89 yani hematitten magnetite tam dönüşümün gerçekleştiği sınır %R= %11,1)



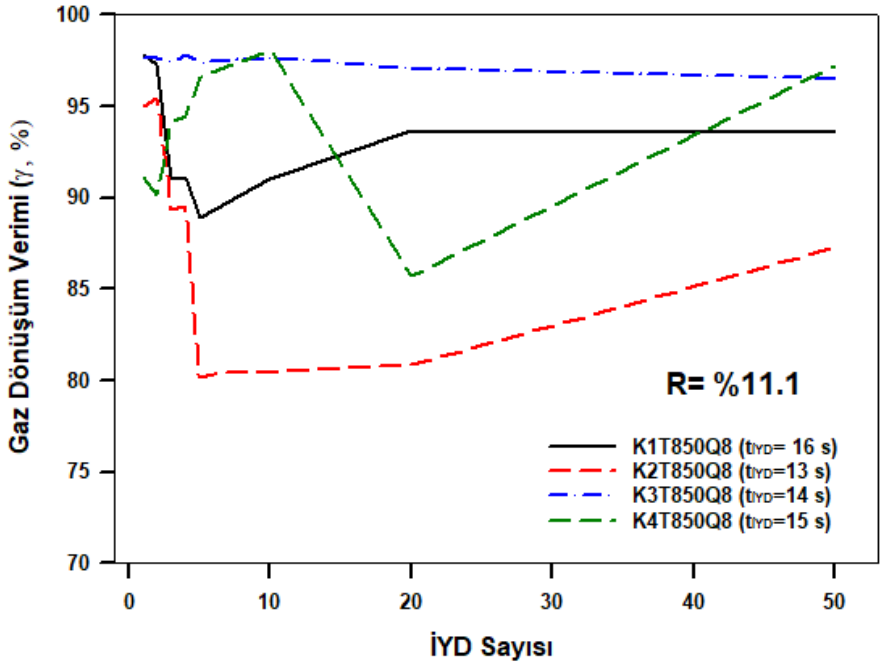
Şekil 4.8 Kalsine kırmızı çamurun Test 4 için 1., 5., 25. ve 50. indirgenme yarı döngülerindeki dönüşümle indirgenme hızı değişimi (Kırmızı noktalı çizgi X= 0,89 yani hematitten magnetite tam dönüşümün gerçekleştiği sınır %R= %11,1)

Tüm testler için seçilen indirgenme yarı döngülerindeki indirgenme hızları ufak dalgalanmalar haricinde indirgenme ilerledikçe azalan bir davranış göstermektedir. Grafiklerde tüm testler için döngü sayısı ile indirgenme hızının değişimi arasında değişken bir trend mevcuttur.

Şekil 4.9'de 30 s indirgenme süresi için gaz dönüşüm verimi ve Şekil 4.10'da indirgenme derecesinin %11,1 olduğu durum için gaz dönüşüm verimi grafikleri verilmiştir. Buna göre termodinamik olarak en uygun koşulu hematitten magnetite indirgenmenin %11,1 olduğu durumda gaz dönüşüm veriminin indirgenme süresinin 30 s olduğu duruma göre karşılaştırması yapıldığında; özellikle ilk döngülerde dönüşüm veriminin indirgenmenin %11,1 olarak alındığı durumda daha yüksek başladığı görülmektedir. Ancak doğrusal tüm testler için indirgenme derecesindeki değişimle gaz dönüşüm verimi arasında doğrusal bir değişim olmadığı görülmektedir.

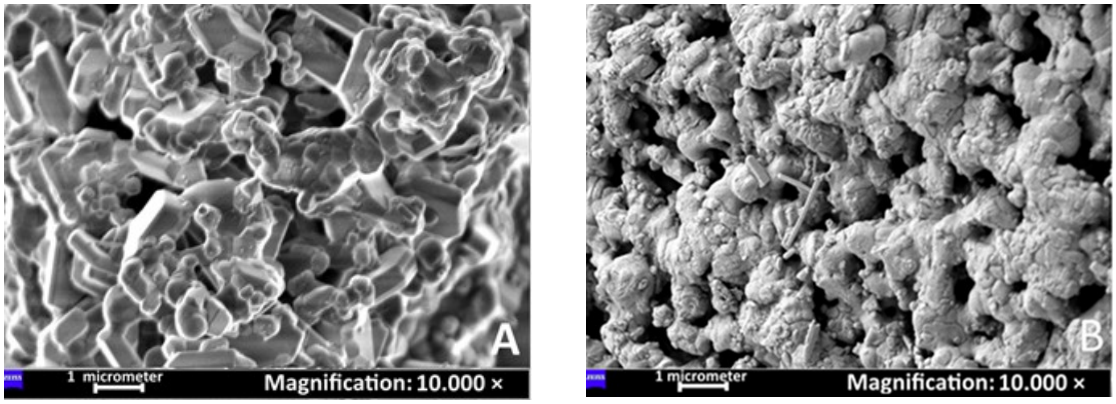


Şekil 4.9 Kalsine kırmızı çamur için 30 s indirgenme süresince tüm testler için gaz dönüşüm verimi



Şekil 4.10 Kalsine kırmızı çamur için %11,1'lik indirgenme derecesinde tüm testler için gaz dönüşüm verimi

Kalsine kırmızı çamurun 50 döngü sonrası durumunun incelenmesi ve KDY öncesi durum ile karşılaştırılması amacıyla çekilen SEM görüntüsü Şekil 4.11'de verilmiştir.

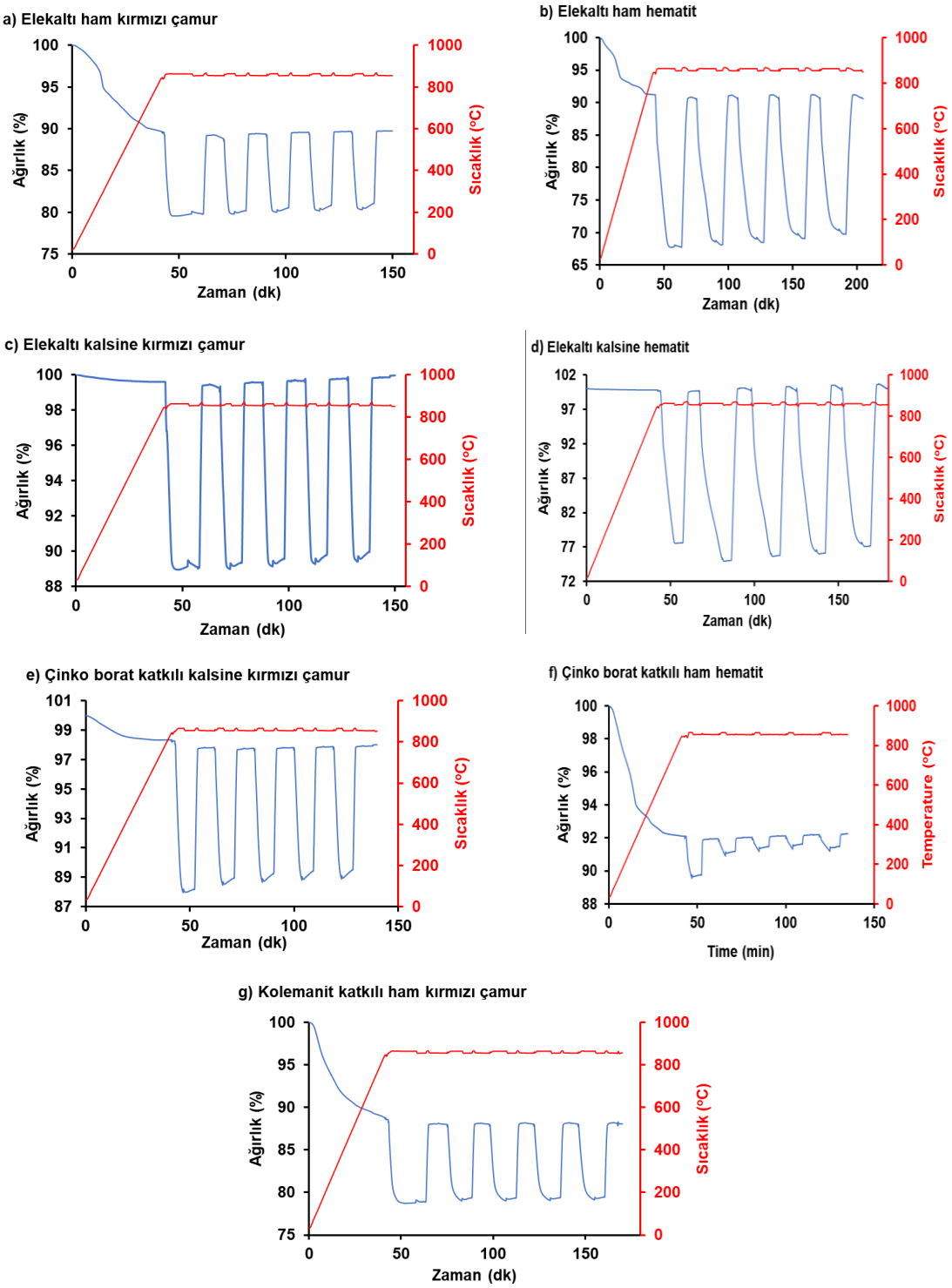


Şekil 4.11 Kalsine kırmızı çamurun KDY prosesi öncesi (A) ve sonrası (B) SEM görüntüsü (Test 3'den alınan örnek)

SEM görüntüsüne göre 850°C'de 50 döngüye maruz kalması sonucunda partiküllerde bir miktar düzleşme olmuştur. Buna rağmen yüzey alanındaki artış bu olumsuzluğu dengeleyerek reaksiyonun 50 döngü sonuna kadar kararlı şekilde ilerlemesini sağlamıştır.

4.2 Mekanokimyasal Yöntem ile Sentezlenen Oksijen Taşıyıcıların Kimyasal Döngülü Yanma Performansı

Şekil 4.12'de kırmızı çamur ve hematitin kalsine ve kalsine olmayan formları ve mekanokimyasal sentez ile üretilen oksijen taşıyıcıların TGA-KDY deneylerindeki toplam 5 döngü için performansları verilmiştir.



Şekil 4.12 850°C'de TGA-KDY testlerinde kırmızı çamur, hematit ve mekanokimyasal sentez yöntemi ile sentezlenen oksijen taşıyıcıların ağırlığının zamana bağlı değişimi

Şekil 4.12'ye göre çinko borat ve kolemanit katkılı numunelerin kimyasal döngülü yanma performansı katkısız numuneler ile karşılaştırıldığında, bazı numuneler için

KDY performansında bir değişim olmazken, bazı numunelerde beklenenin aksine performansta düşüş gözlenmiştir. Yüksek fırınlarda demir cevheri peletlemesinde bağlayıcı olarak kullanılan bor bileşikleri aglomerasyon ve eritme etkisi göstermektedir (Yıldız 1990, Sivrikaya and Arol 2013,). Bu çalışmada da bor bileşiklerinin sebep olduğu aglomerasyon ve eritme etkisi bor katkılı numunelerin KDY performanslarının düşmesine sebep olmuştur. Gözeneklilik ve aktif bölgelerdeki düşüş reaksiyon hızında azalmaya sebep olmuştur. Diğer taraftan çinko boratın bir alev geciktirici inorganik katkı özelliği (Yang *et al.* 1999) göz önüne alındığında hematit ve kırmızı çamurun KDY performansındaki şiddetli azalma çinko boratın inhibe edici etkisine bağlanabilir.

Çizelge 4.4 Her indirgenme yarı döngüsü için hesaplanan % indirgenme miktarları (Durmaz *et al.* 2019)

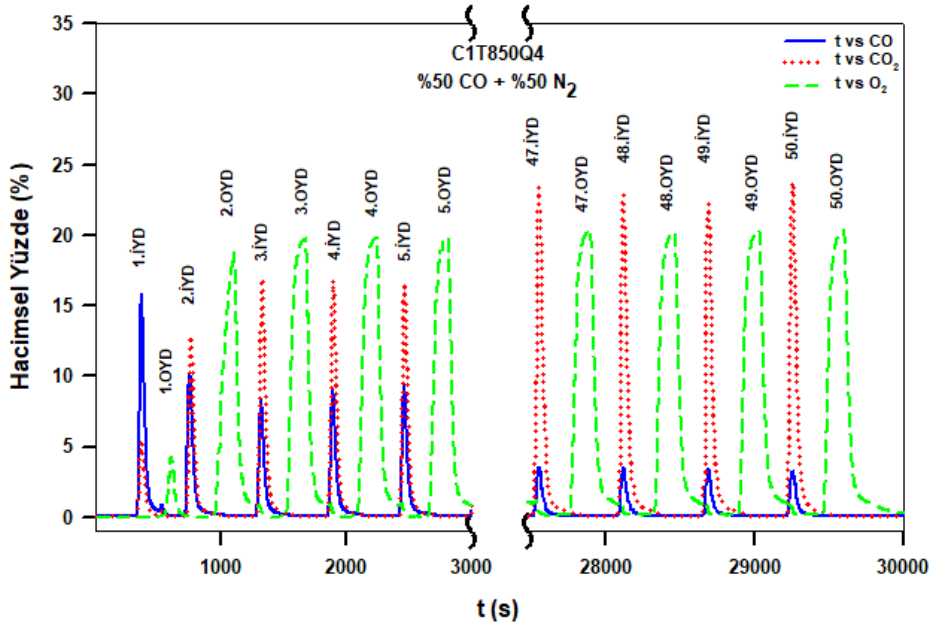
		Numune Adı						
		Elekaltı ham kırmızı çamur	**Elekaltı ham hematit**	**Elekaltı kalsine kırmızı çamur**	**Elekaltı kalsine hematit**	**Çinko borat katkılı kalsine kırmızı çamur (2%:98%)**	**Çinko borat katkılı ham hematit (2%:98%)**	**Kolemanit katkılı ham kırmızı çamur (2%:98%)**
% İndirgenme	**1. İYD**	100	95,6	99,5	81	97,7	10,4	100
	2. İYD	93.8	89,3	95,6	88	90,6	4,3	95,2
	3. İYD	97.1	88,6	99,1	87.6	87,5	3,3	95,6
	4. İYD	95.7	86	99,4	86.7	86,5	2,9	95,2
	5. İYD	97.4	83,2	96,2	83.2	86,5	4	93,2

Çizelge 4.4 testlerde her indirgenme yarı döngüsü için hesaplanan indirgenme yüzdelerini göstermektedir. Şekil 4.12'deki oksitlenme yarı döngüsü eğrileri numunelerin rejenerasyonunun istenen düzeyde olduğunu göstermektedir. Bor bileşiği katkılı numunelerdeki (özellikle çinko borat katkılı ham hematit numunesi) KDY performans düşüşü mekanokimyasal sentezin partiküllerin kristal yapısında meydana getirdiği olumsuz değişikliklere bağlanabilir. Bu sebeple numunelerin reaksiyon özellikleri değişmiştir.

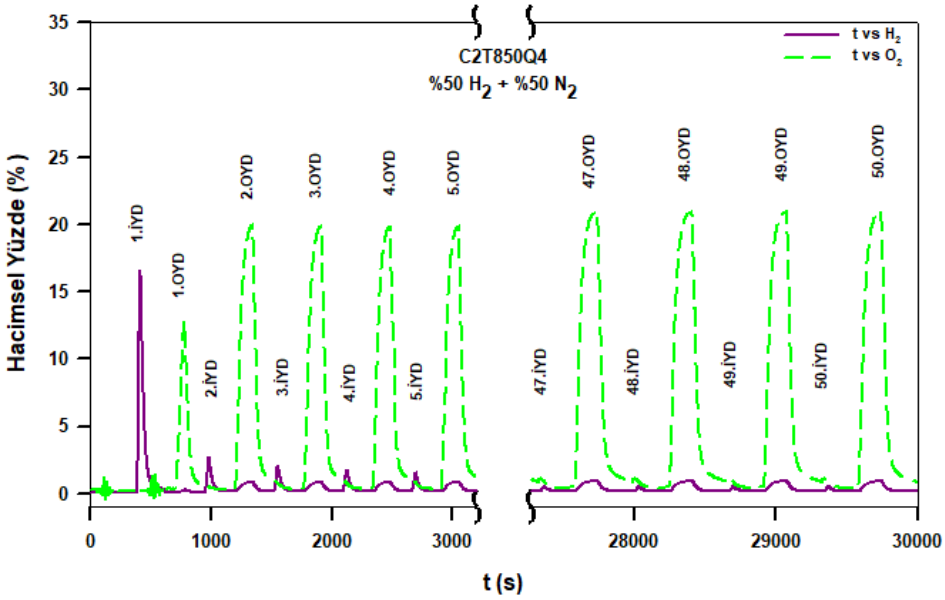
Sonuç olarak, aktif faz olarak kırmızı çamur ve hematit, katkı olarak kolemanit ve çinko borat kullanılarak mekanokimyasal yöntem ile sentezlenen oksijen taşıyıcılar ile katkısız numunelerin KDY performanslarının karşılaştırılması amacıyla TGA cihazına entegreli PLC sistemi kullanılarak yapılan kimyasal döngülü yanma deneylerinde, bor katkılı numunelerde KDY performansında düşüş meydana gelmiştir. Ayrıca, mekanokimyasal sentez, numunelerin kristal yapısını olumsuz olarak etkilemiş ve reaksiyon hızı ve performansları düşmüştür. Ayrıca kalsinasyon işleminin kırmızı çamurda performans artışı sağlarken hematit için performansta bir değişim sağlamadığı görülmüştür.

4.3 Oksijen Taşıyıcı Olarak Bakır Konverter Cürufunun Kimyasal Döngülü Yanma Performansı

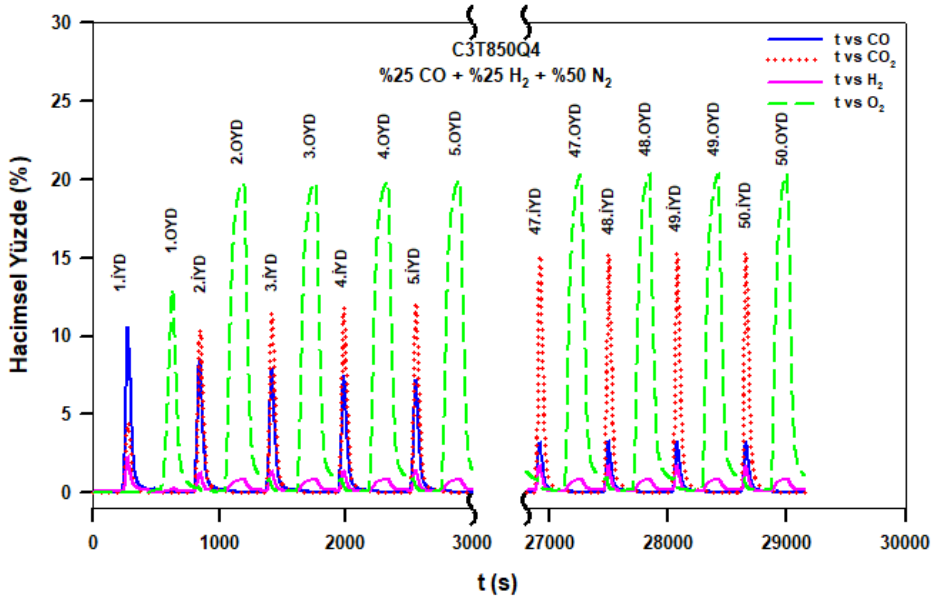
Yapılan testler "C(Test no)T(sıcaklık)Q(gaz akış hızı)" şeklinde kodlanmıştır. Örneğin C1T850Q4'de C1, kalsine bakır konverter curufu ile yapılan 1 nolu Test, T850, deneyin indirgenme sıcaklığının 850℃ olduğunu ve Q4, gaz akış hızı olarak minimum akışkanlaşma hızının 4 katının kullanıldığını ifade etmektedir. Şekil 4.13, Şekil 4.14, Şekil 4.15 ve Şekil 4.16'de kalsine bakır konverter cürufunun 4 farklı gaz kompozisyonu ile KDY testlerinde alınan baca gazı verilerinin zamana bağlı değişimi verilmiştir.



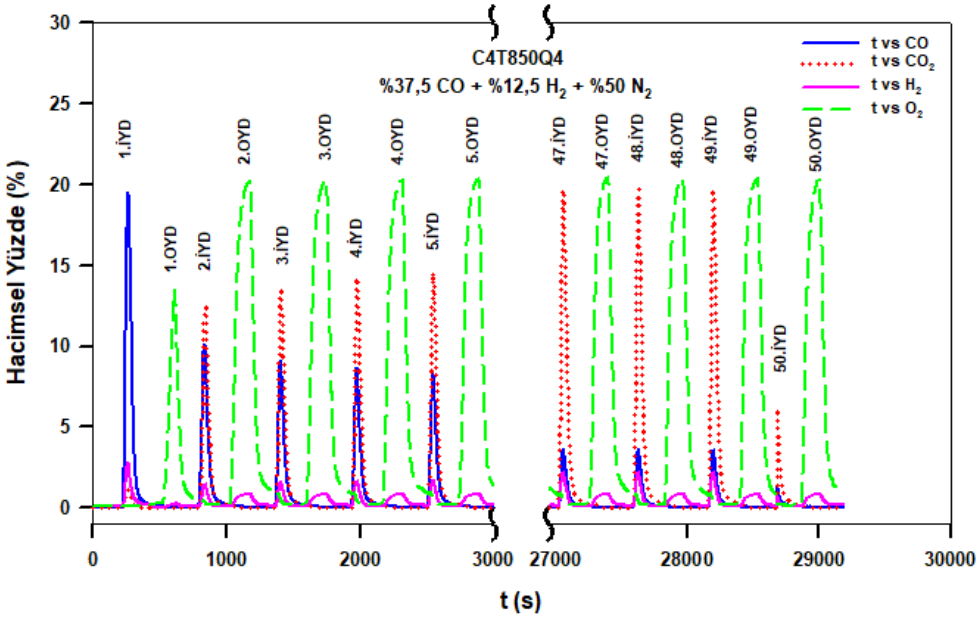
Şekil 4.13 Kalsine bakır konverter cürufunun Test 1 için zamana karşı baca gazındaki kompozisyon değişimi



Şekil 4.14 Kalsine bakır konverter cürufunun Test 2 için zamana karşı baca gazındaki kompozisyon değişimi



Şekil 4.15 Kalsine bakır konverter cürufunun Test 3 için zamana karşı baca gazındaki kompozisyon değişimi



Şekil 4.16 Kalsine bakır konverter cürufunun Test 4 için zamana karşı baca gazındaki kompozisyon değişimi

Karbon çökelmesi durumunda karbonla kirlenen oksijen taşıyıcı oksijenle temas ettiğinde CO_2 konsantrasyonunda bir artış olur. Zamana karşı değişen hacimsel yüzde %(v/v) grafiklerine bakıldığında oksitlenme döngülerinde böyle bir artış gözlenmemektedir. Buradan indirgenme yarı döngüleri (İYD) boyunca karbon birikimi

olmadığı tespit edilmiştir. Baca gazı kompozisyon değişim grafikleri incelendiğinde bakır konverter cürufunun 8 saat boyunca süren KDY deneylerinde dikkat çekici bir aktivasyon sergilediği görülmektedir. İndirgenme prosesi boyunca CO ve H_2 pikleri düşerken CO_2 pikleri artış göstermektedir. Aktivasyondaki artış hidrojen dönüşümünde daha belirgindir. Aktivasyondaki bu artış tekrarlayan KDY döngüleri nedeniyle cüruf yapısında meydana gelen mikro ölçekli değişikliklere bağlanabilir. Yani, İYD'ler sırasında hematitten manyetite dönüşümler nedeniyle, oksijen kafesi sıkı paketlenmiş altıgenden yüzey merkezli kübik yapıya dönüşmüştür. Sonuç olarak, partikül şişmiş, reaksiyona giren yüzey alanı artmış ve CO ve/veya H_2'nin aktif bölgelere erişimi kolaylaşmıştır (Dilmaç *et al.* 2015). Grafikler incelendiğinde tüm testler için oksidasyon aktifliğinin indirgenmeye kıyasla daha az olduğu görülmektedir. Bu da tüm testlerin oksidasyon yarı döngüsü tarafından kısıtlanmasına yol açmaktadır.

Kalsine bakır konventer cürufu KDY deneyleri sonrası hesaplanan ortalama indirgenme derecesi, ortalama yakıt dönüşüm verimliliği, katı sirkülasyon hızı ve katı envanter kütlesi verileri Çizelge 4.5'te verilmiştir.

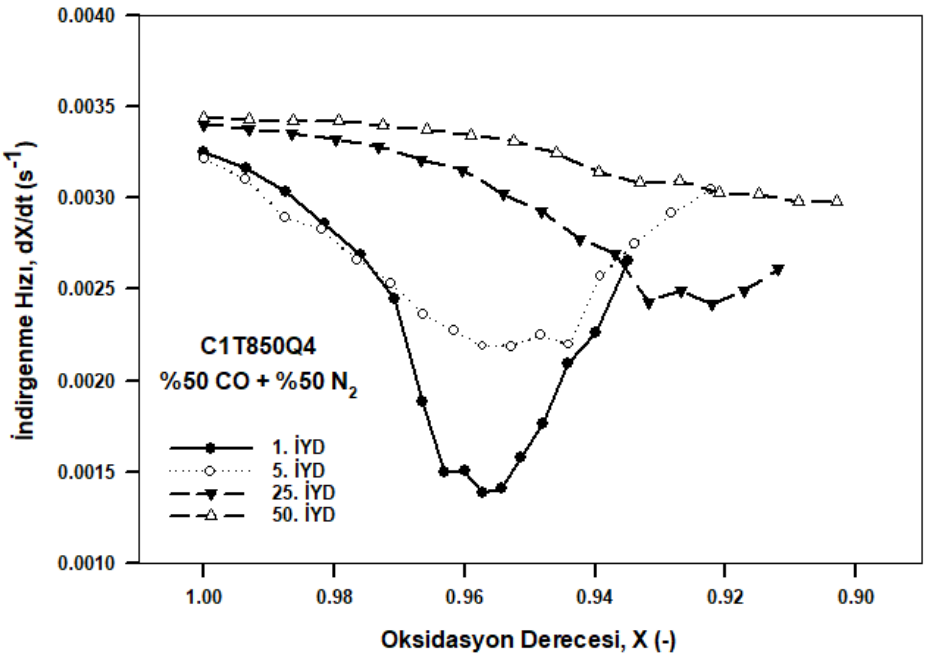
Çizelge 4.5 Kalsine bakır konventer cürufu KDY deneyleri sonrası hesaplanan ortalama indirgenme derecesi (R), ortalama yakıt dönüşüm verimliliği ($\gamma_{yakıt}$), katı sirkülasyon hızı ($\dot{m}_{ox}$) ve katı envanter kütlesi ($m_{katı}$) (R%= 100 × (1-X)) (Durmaz *et al.* 2020)

Test	**Yakıt bileşimi**	**Yakıtın hacimsel akış hızları (mL/dk)**	**Güç (W_{th})**	$(\bar{R})_{tüm\ RHC}$**(%)**	$\left(\overline{\gamma_{yakıt}}\right)_{\text{Tüm İYD}}$ **(×100)**	$\dot{m}_{ox}$ **(kg/s)**	$m_{katı}$ **(kg/MW_{th})**
1	1:1 oranında $CO+N_2$	518	49,81	8,84	77,59	3,04	129,38
2	1:1 oranında $H_2 + N_2$	682	66,50	13,27	97,31	2,52	77,27
3	1:1:2 oranında $CO+H_2+N_2$	588	56,9	10,52	88,97	2,91	98,76
4	3:1:4 oranında $CO+H_2+N_2$	552	53,35	9,36	84,13	3,11	111,41

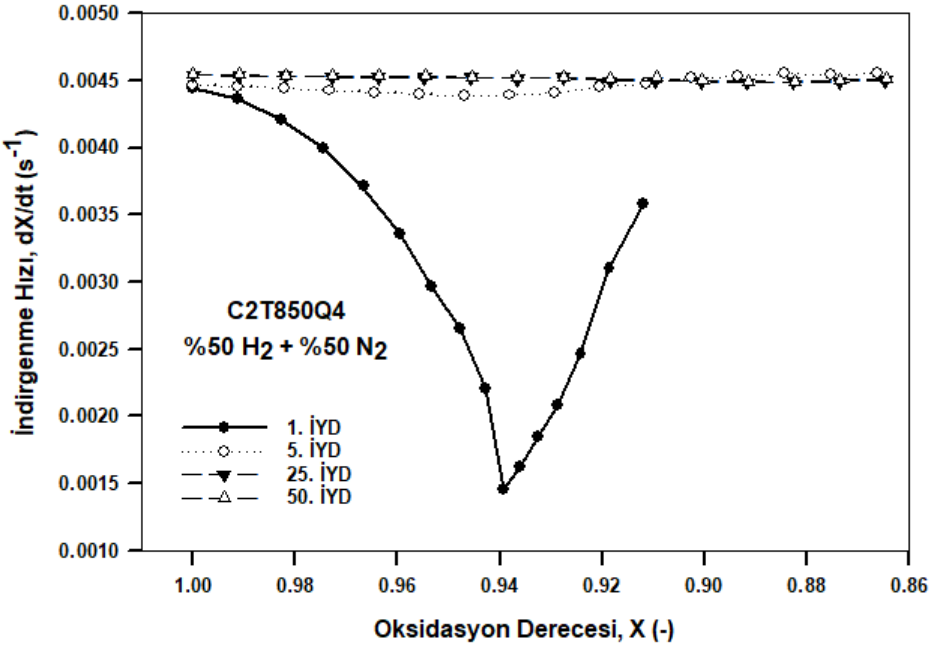
Çizelge 4.6'da kalsine bakır konverter cürufunun tüm testler için kütlece dönüşüm miktarları verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde oksijen taşıyıcının oksitlenme performansının döngüler süresince yüksek olduğu anlaşılmaktadır.

Çizelge 4.6 Kalsine bakır konverter cürufunun yakıt türüne göre KDY deneylerindeki kütlece dönüşümü (ω) ($t_{İYD}$=30 s)

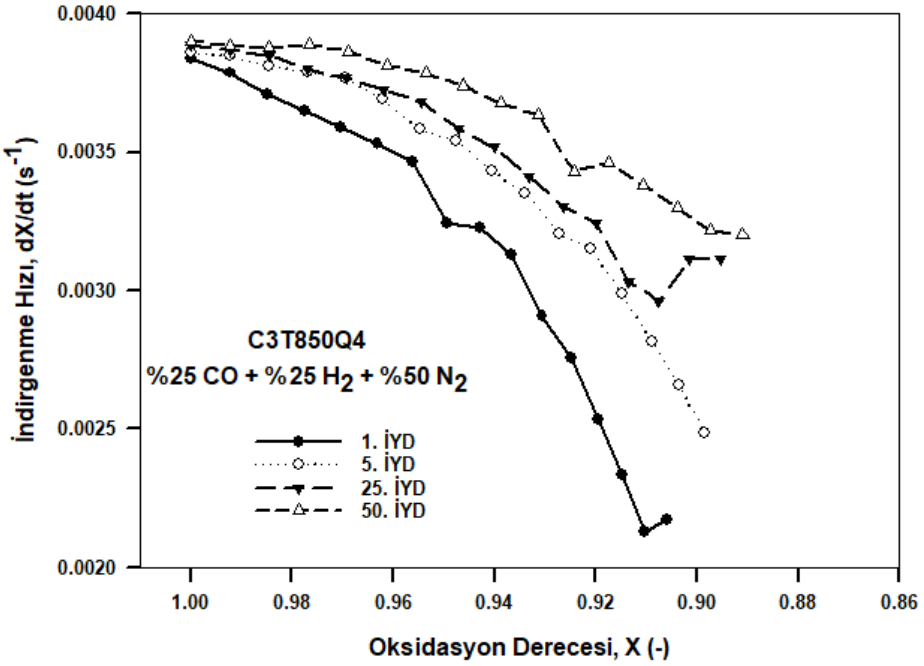
TEST NO	YAKIT TÜRÜ	*ω*
1	1:1 oranında CO ve N_2	0,986
2	1:1 oranında H_2 ve N_2	0,978
3	1:1:2 oranında CO, H_2 ve N_2	0,982
4	3:1:4 oranında CO, H_2 ve N_2	0,985



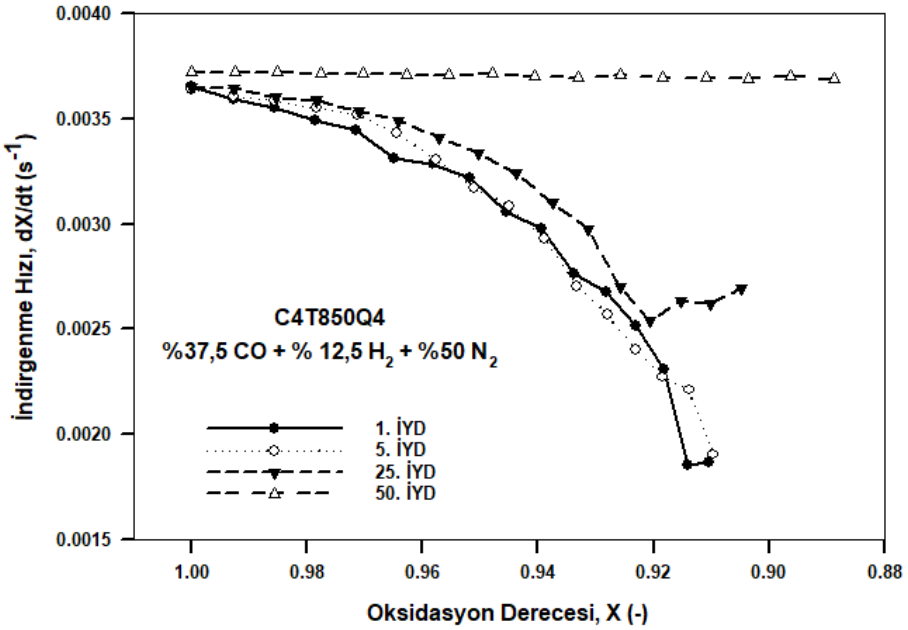
Şekil 4.17 Kalsine bakır konverter cürufunun Test 1 için 1., 5., 25. ve 50. indirgenme yarı döngülerindeki dönüşümle indirgenme hızı değişimleri



Şekil 4.18 Kalsine bakır konverter cürufunun Test 2 için 1., 5., 25. ve 50. indirgenme yarı döngülerindeki dönüşümle indirgenme hızı değişimleri



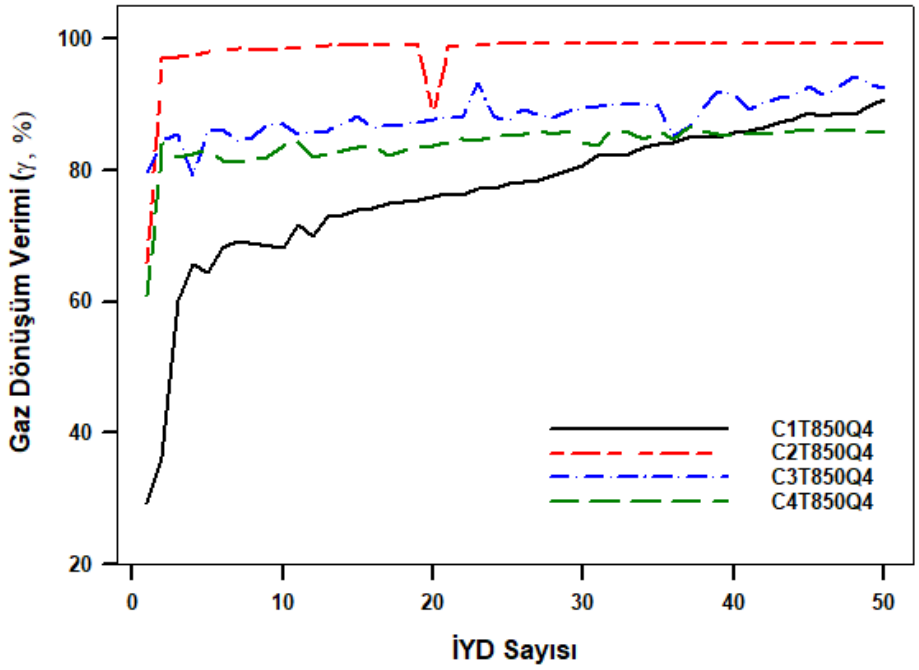
Şekil 4.19 Kalsine bakır konverter cürufunun Test 3 için 1., 5., 25. ve 50. indirgenme yarı döngülerindeki dönüşümle indirgenme hızı değişimleri



Şekil 4. 20 Kalsine bakır konverter cürufunun Test 4 için 1., 5., 25. ve 50. indirgenme yarı döngülerindeki dönüşümle indirgenme hızı değişimleri

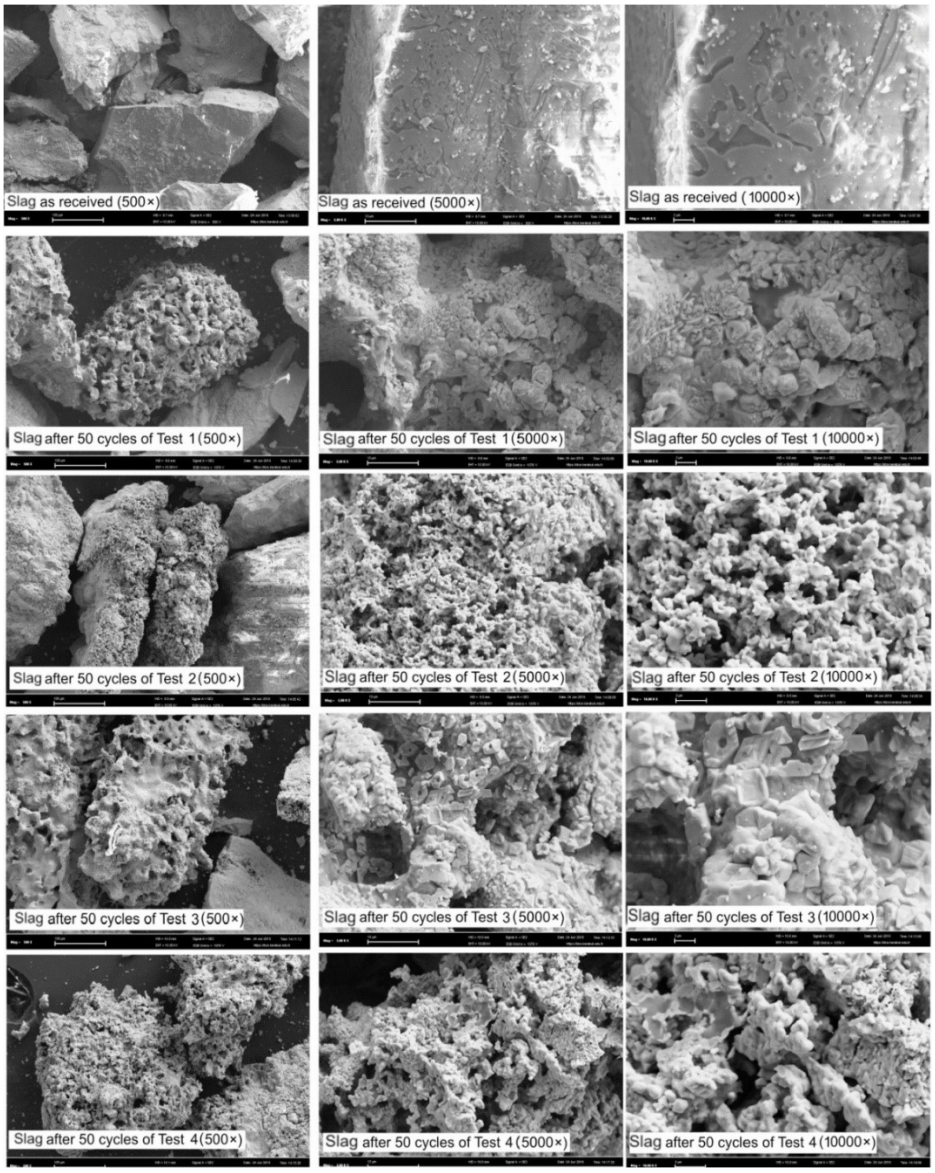
Şekil 4.17, Şekil 4.18, Şekil 4.19 ve Şekil 4.20'de 1., 5., 25. ve 50. indirgenme yarı döngüleri için oksidasyon derecesine karşı indirgenme hız grafikleri verilmiştir. İYD ilk saniyelerinde indirgenme hızı artarken, zaman ilerledikçe düşüş gözlenmektedir. Tüm testler için 1. İYD'de indirgenme hızında keskin bir düşüş vardır. Testlerin diğer İYD' leri için bu düşüş 1. İYD'den daha azdır. Başka bir deyişle döngü sayısı arttıkça bakır konverter cürufunun indirgenme hızı sabite yaklaşarak hızdaki düşüşe daha dirençli hale gelmiştir. İndirgenme hızındaki bu iyileşmenin yakıt kompozisyonunda H_2 oranının yüksek olarak kullanıldığı Test 2 ve Test 3 de daha belirgin olduğu görülmektedir.

Şekil 4.21'de verilen gaz yakıtın dönüşüm verimindeki artış aktivasyondaki artışı da açıklamaktadır. Şekilde görüldüğü gibi gaz yakıt dönüşüm verimi ilk bir ve iki döngüde şiddetli bir şekilde artmaktadır. Bu artış gaz yakıtlardan H_2 miktarının yüksek olduğu Test 2 ve Test 3'de daha net görülmektedir. Bu durum H_2 moleküllerinin diğer gazlara göre daha küçük olmasına bağlanmıştır.

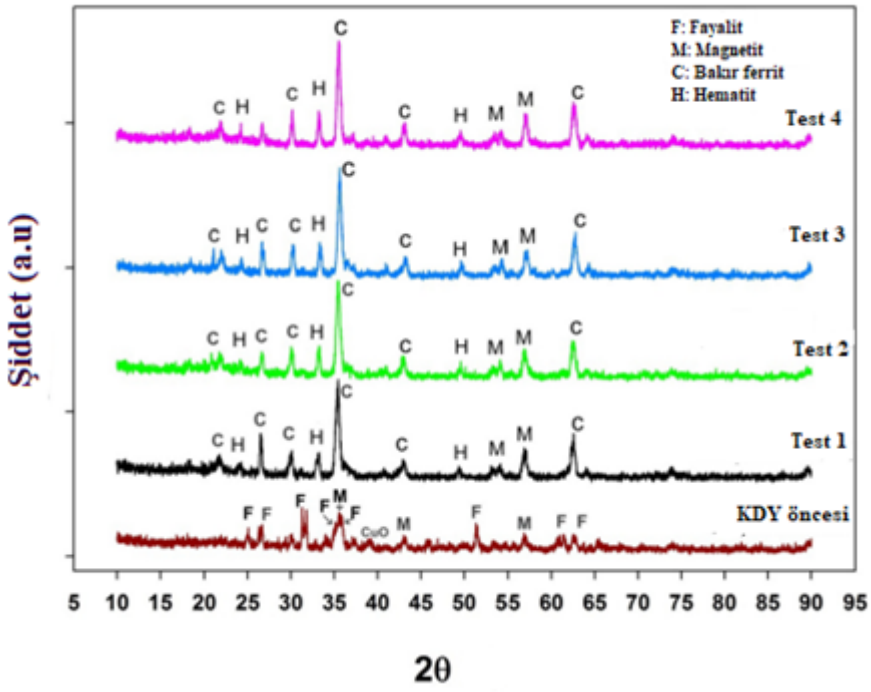


Şekil 4.21 Gaz yakıtın dönüşüm verimi

Şekil 4.22'de kalsine bakır konverter cürufu için KDY öncesi ve sonrası partikül yapıları verilmiştir. KDY öncesi yapıya bakıldığında yoğun, sıkı ve neredeyse düz bir görünüm vardır. Şekil 4.13, Şekil 4.14, Şekil 4.15 ve Şekil 4.16 incelendiğinde yakıt ve hava dönüşüm veriminin ilk döngülerde düşük olması bu yapıya bağlanabilir. KDY sonrası partikül yapısı KDY sonrası yapıdan oldukça farklıdır. Yoğun ve düz yapı gözenekli bir yapıya dönüşmüştür. Gözeneklilikte meydana gelen büyük artış, hem aktif bölgelerin sayısını hem de reaktif gazların aktif bölgelere erişimini arttırmıştır.

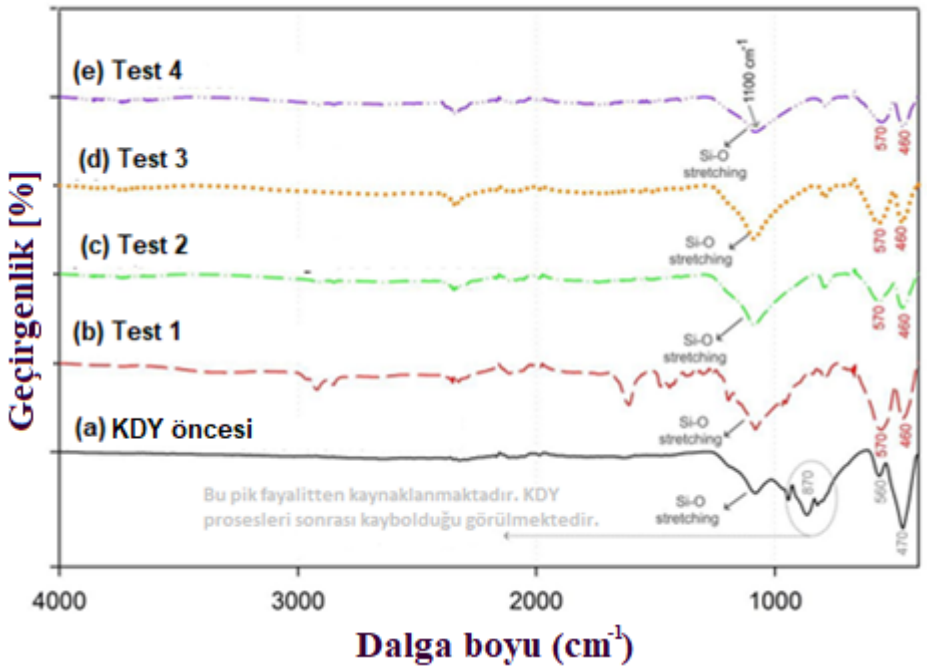


Şekil 4.22 Kalsine bakır konverter cürufu için KDY deneyleri öncesi ve sonrası SEM görüntüleri



Şekil 4.23 Kalsine bakır konverter cürufu için KDY öncesi ve sonrası XRD grafikleri

Şekil 4.23'de bakır konverter cürufu için KDY öncesi ve sonrası XRD grafikleri verilmiştir. KDY öncesi partiküllerin XRD'sine bakıldığında kristal fazların manyetit ve fayalit olduğu görülmektedir. XRD sonrası numuneler incelendiğinde elektriksel, manyetik, optik ve katalitik özellikler açısından oldukça önemli olan bakır ferrit ($CuFe_2O_4$) yapıda görülmektedir. Yapılan deneylerde bakır konverter cürufunun iyi performans göstermesi bakır ferrit oluşumuna bağlanabilir. Çünkü bakır ferritin yapıdaki varlığı sadece CuO veya Fe_2O_3 dezavantajlarını ortadan kaldırmakla kalmayıp aynı zamanda oksijen taşıyıcının aktivitesini artırmaktadır.

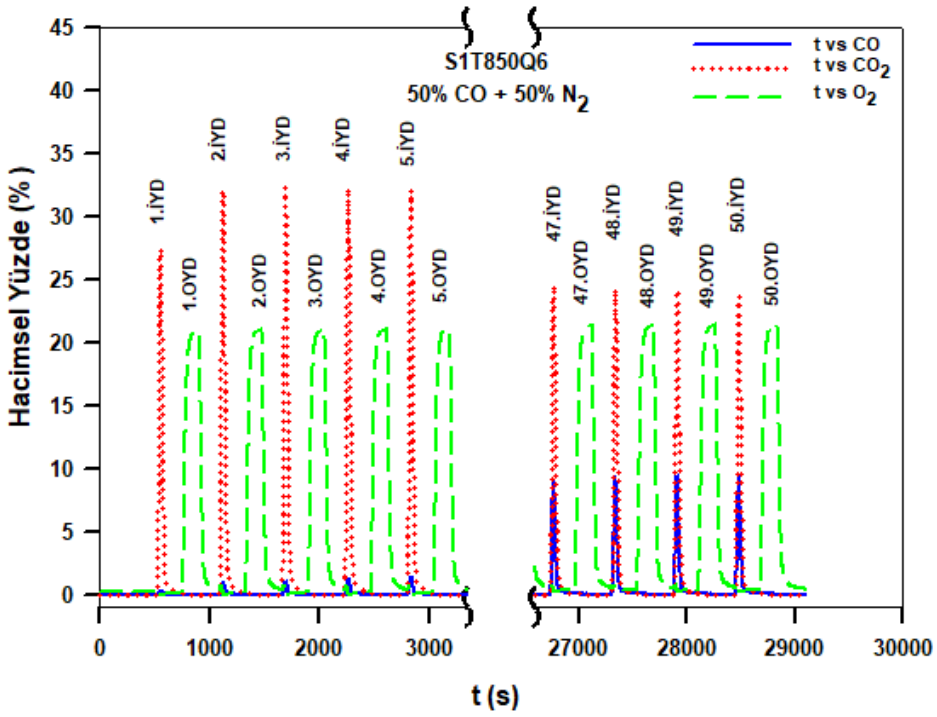


Şekil 4.24 Kalsine bakır konverter cürufu için KDY öncesi ve sonrası FTIR spektrumları

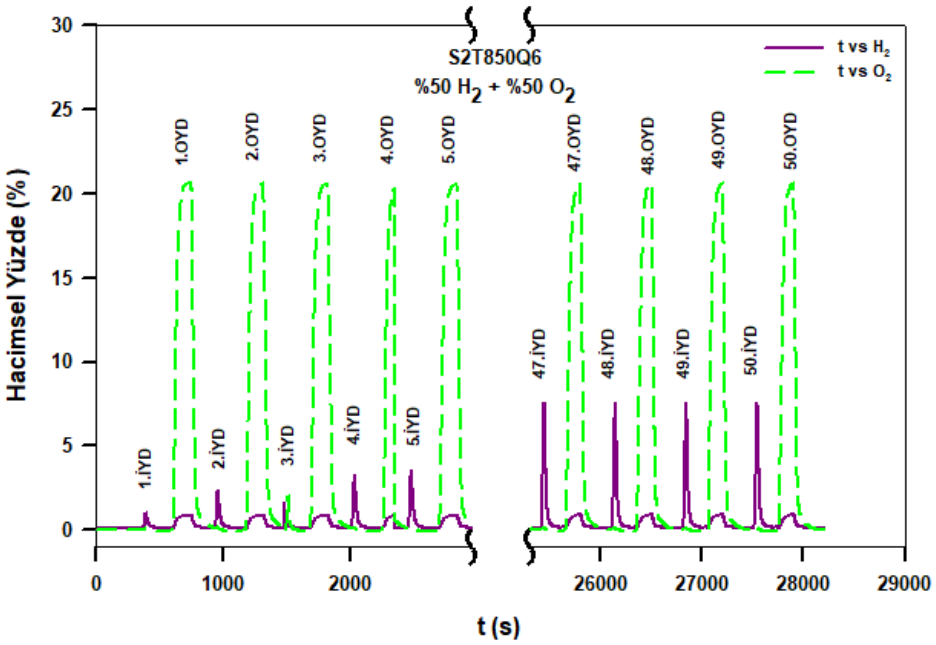
$CuFe_2O_4$ oluşumunu kanıtlamak amacıyla tüm örnekler için FTIR spektrumları Şekil 4.24'de verilmiştir. (a)'da KDY öncesi yapı için verilen grafikte 560 ve 470 cm^{-1} pikleri sırasıyla manyetitte görülen Fe-O gerilmesini ve amorf SiO_2'daki Si-O eğilmesini göstermektedir. Tüm eğriler için ortak görülen 1100 cm^{-1}'deki pik tüm yapılarda amorf SiO_2 varlığını ve Si-O gerilmesini göstermektedir. (a) grafiğinde görülen 870 cm^{-1} piki fayalitteki ($FeSiO_4$) Si-O bağının asimetrik gerilmesini göstermektedir. KDY öncesi numunede görülen 870 cm^{-1} piki KDY sonrası FTIR grafiklerinde görülmemektedir. Çünkü KDY prosesinde fayalit yapısı bozulmaktadır. Fayalitin bozulması amorf SiO_2 açığa çıkmasına ve 1100 cm^{-1} pikinin şiddetlenmesine neden olmuştur. KDY sonrası testlerde elde edilen (b), (c), (d) ve (e)'de görülen 560 ve 470 cm^{-1} pikleri sırasıyla tetrahedral bölgede Fe^{+3}-O bağının ve oktahedral metal (Cu^{+2}) kompleksinin gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. Bu da $CuFe_2O_4$ varlığını kanıtlamaktadır. Yani KDY döngüleri sırasında fayalitin yapısı bozulmuştur ve serbest kalan demir bakır ferrit yapısına katılarak 560 ve 470 cm^{-1} piklerinin ortaya çıkmasına neden olur.

4.4 Oksijen Taşıyıcı Olarak Kalsine Siderit Cevherinin Kimyasal Döngülü Yanma Performansı

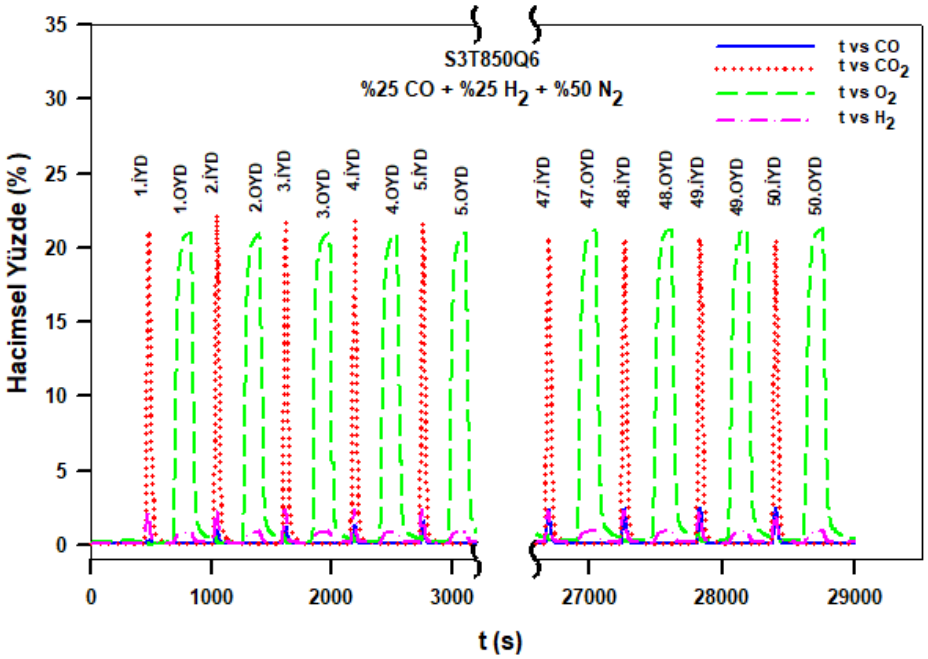
Yapılan testler "S(Test no)T(sıcaklık)Q(gaz akış hızı)" şeklinde kodlanmıştır. Örneğin S1T850Q6'de S1, kalsine siderit ile yapılan 1 nolu Test, T850, deneyin indirgenme sıcaklığının 850°C olduğunu ve Q6, gaz akış hızı olarak minimum akışkanlaşma hızının 6 katının kullanıldığını ifade etmektedir. Şekil 4.25, Şekil 4.26, Şekil 4.27 ve Şekil 4.28'de kalsine sideritin 4 farklı gaz kompozisyonu ile KDY testlerinde alınan baca gazı verilerinin zamana bağlı değişimi verilmiştir. Testlerin başında kalsine sideritin yüksek performansı nedeniyle dönüşmeyen yakıt gazlarının (CO ve/veya H_2) konsantrasyonları düşüktür. Zaman geçtikçe, baca gazındaki CO ve/veya H_2 konsantrasyonları kademeli olarak artmaktadır Bu durum, oksijen taşıyıcının yakıt gazlarını CO_2 ve/veya H_2O'ya dönüştürmedeki etkinliğinin testlerin sonuna doğru düştüğünü göstermektedir. Düşüş, Test 1 ve Test 2'de daha belirgin olup yakıtın CO ve H_2 birlikte içerdiği Test 3 ve Test 4'de daha azdır.



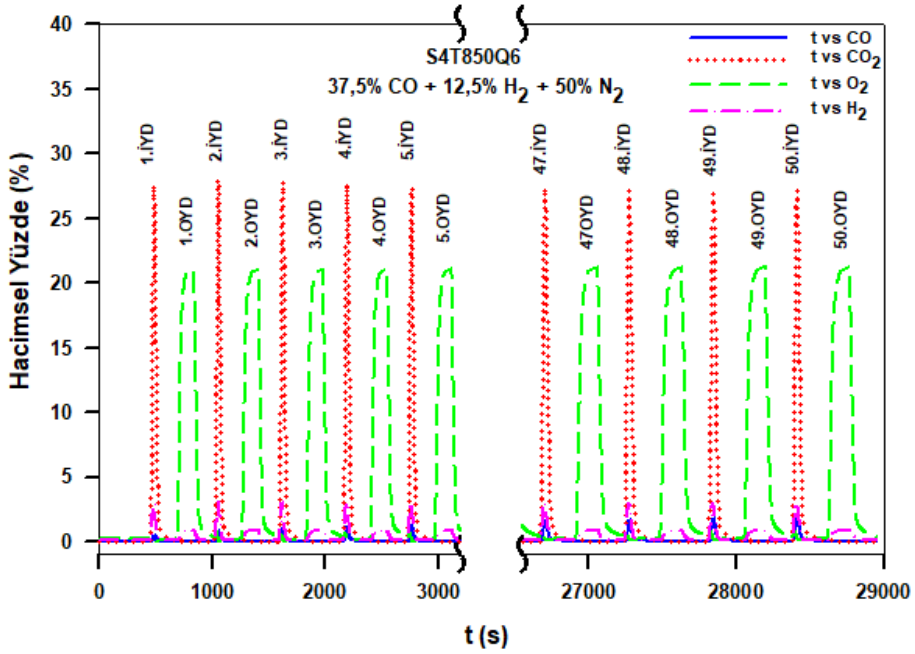
Şekil 4.25 Kalsine sideritin Test 1 için zamana karşı baca gazındaki kompozisyon değişimi



Şekil 4.26 Kalsine sideritin Test 2 için zamana karşı baca gazındaki kompozisyon değişimi



Şekil 4.27 Kalsine sideritin Test 3 için zamana karşı baca gazındaki kompozisyon değişimi



Şekil 4.28 Kalsine sideritin Test 4 için zamana karşı baca gazındaki kompozisyon değişimi

Çizelge 4.7'de kalsine sideritin KDY deneyleri sonrası hesaplanan ortalama indirgenme derecesi, ortalama yakıt dönüşüm verimliliği, katı sirkülasyon hızı ve katı envanter kütlesi sonuçları verilmiştir.

Çizelge 4.7 Kalsine siderit için KDY deneyleri sonrası hesaplanan ortalama indirgenme derecesi, ortalama yakıt dönüşüm verimliliği (R), katı sirkülasyon hızı ($\dot{m}_{ox}$)ve katı envanter kütlesi ($m_{katı}$) (R%=100×(1-X)) (Durmaz et al. 2023)

Test	**Yakıt bileşimi**	**Yakıtın hacimsel akış hızı (mL/dk)**	**Güç (W_{th})**	$(\bar{R})_{tüm\ RHC}$**(%)**	$\left(\overline{\gamma_{yakıt}}\right)_{\text{Tüm İYD}}$ **(×100)**	$\dot{m}_{ox}$ **(kg/s)**	$m_{katı}$ **(kg/MW_{th})**
1	1:1 oranında $CO+N_2$	840	81,07	9,79	88,85	1,97	69,41
2	1:1 oranında H_2+N_2	1116	108,8	13,55	96,68	1,53	47,52
3	1:1:2 oranında $CO+H_2+N_2$	960	93,17	11,36	93,75	1,79	57,24
4	3:1:4 oranında $CO+H_2+N_2$	900	87,11	10,55	89,31	1,84	64,26

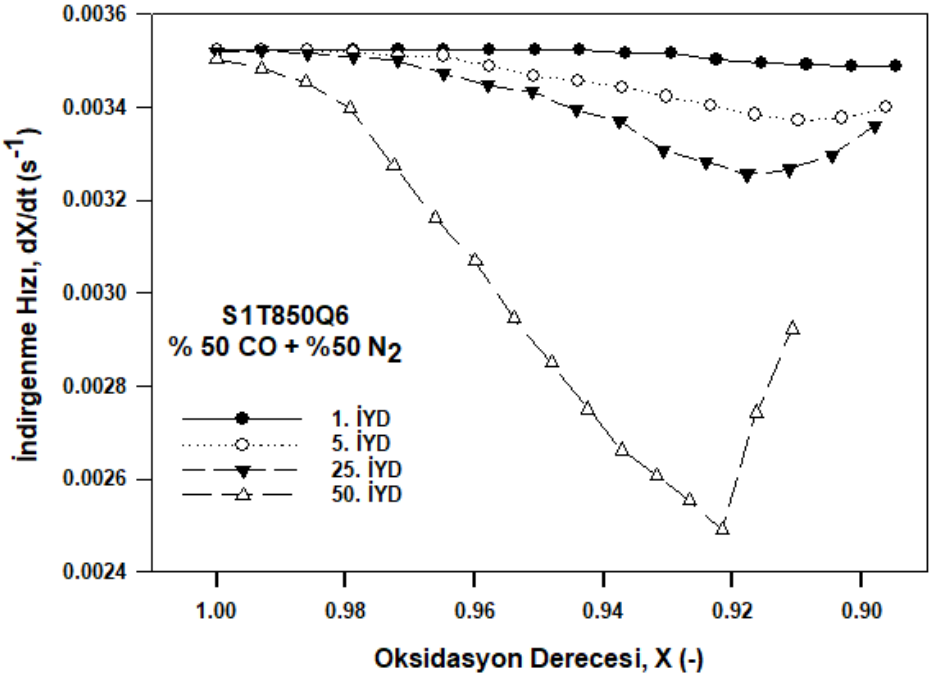
Çizelge 4.7'de görüldüğü gibi, bu çalışmada test edilen tüm yakıt bileşimlerinde %88'den fazla yakıt dönüşümü (dört testin ortalaması olarak %92) ve uygulanabilir sirkülasyon hızı ($\dot{m}_{ox}$) ve katı envanteri ($m_{katı}$) değerleri elde edilmiştir. Bu sonuçlar, kalsine edilmiş Hekimhan sideritinin oksijen taşıyıcı olarak performansının Menteş hematit cevherininkiyle (Dilmaç *et al.* 2017) karşılaştırılabilir olduğunu göstermektedir. Ayrıca hematitin %50 H_2 yakıt atmosferinde topaklaştığı göz önüne alındığında, akışkanlaşma özellikleri açısından sideritin daha elverişli olduğu bile söylenebilir. Kalsine sideritin hematite göre daha iyi performansı, hematit ile hemen hemen aynı olan demir içeriğine ek olarak önemli MnO içeriğine bağlanabilir. Ayrıca, siderit cevheri KDY testlerinden önce kalsinasyona tabi tutulduğu için, XRD grafiklerinden (Şekil 3.2) de görüleceği üzere mangan ve demir oksitler manganez ferrite dönüşmüştür (Sukmarani *et al.* 2020). Mn (veya Cu) ve Fe atomları arasındaki sinerjistik etki kafes oksijen transferini arttırdığından, oksijen taşıyıcıda bakır veya manganez ferritin varlığının bir avantaj olduğu bilinmektedir (Zhou *et al.* 2020)

Çizelge 4.8 Kalsine sideritin yakıt türüne göre KDY deneylerindeki kütlece dönüşümü (ω)

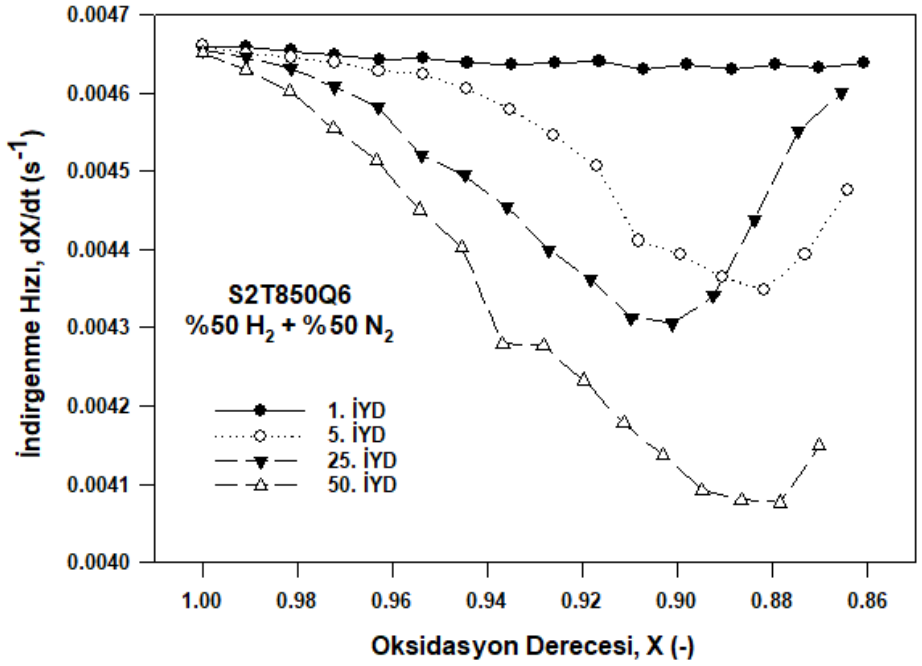
TEST NO	YAKIT TÜRÜ	ω
1	1:1 oranında CO ve N_2	0,974
2	1:1 oranında H_2 ve N_2	0,965
3	1:1:2 oranında CO, H_2 ve N_2	0,970
4	3:1:4 oranında CO, H_2 ve N_2	0,972

Çizelge 4.8'da her test için yakıt türüne göre ortalama kütlece dönüşüm görülmektedir. kütlece dönüşüm miktarları verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde oksijen taşıyıcının oksitlenme performansının döngüler süresince yüksek olduğu anlaşılmaktadır.

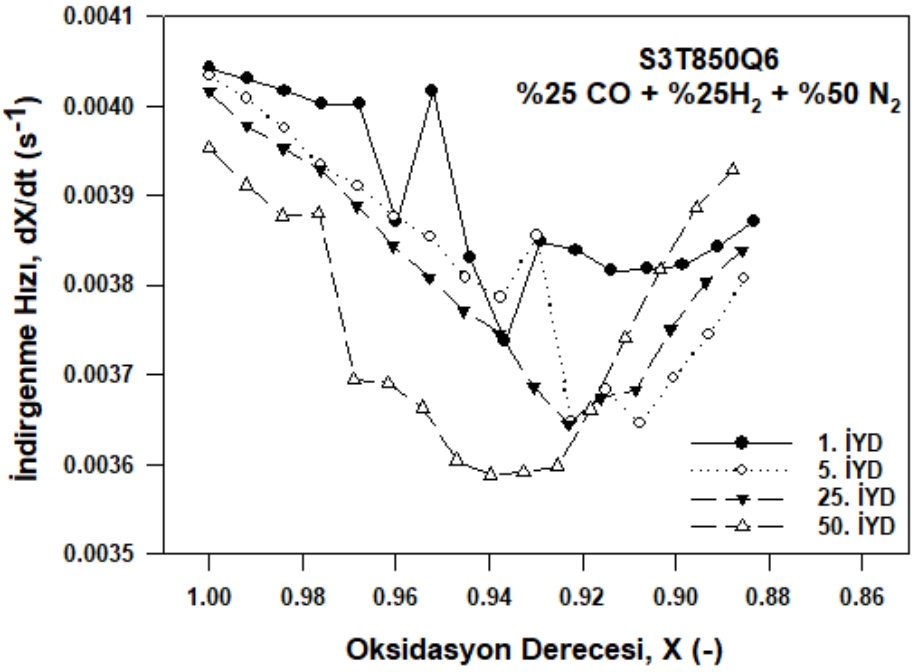
Şekil 4.29, Şekil 4.30, Şekil 4.31, Şekil 4.32 ve Şekil 4.33'de her test için 1., 5., 25. ve 50. İYD için indirgenme hızı sonuçlarını içeren grafikleri yer almaktadır.



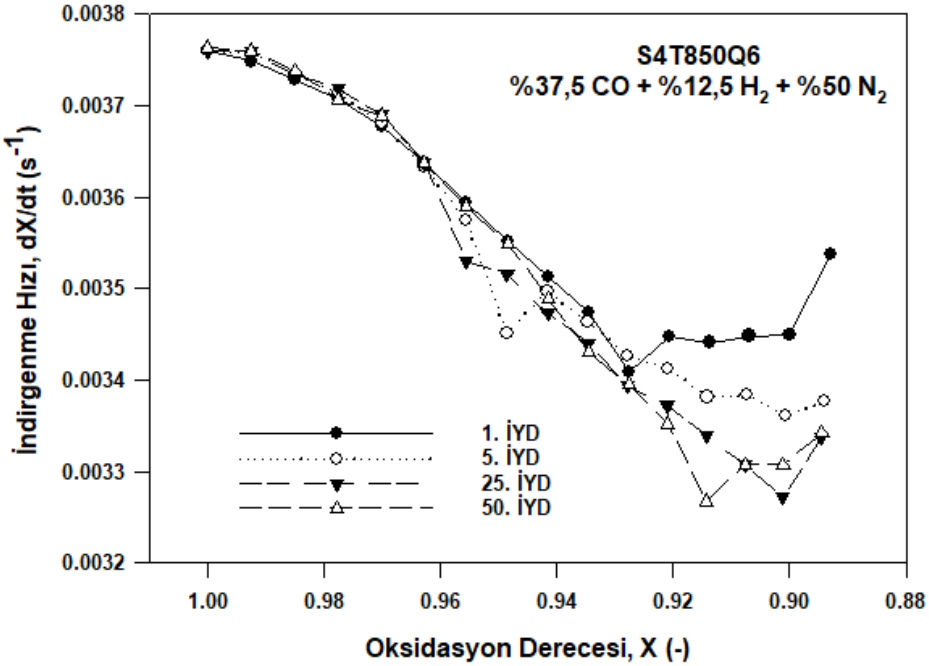
Şekil 4.29 Kalsine sideritin Test 1 için 1., 5., 25. ve 50. indirgenme yarı döngülerindeki dönüşümle indirgenme hızı değişimleri



Şekil 4.30 Kalsine sideritin Test 2 için 1., 5., 25. ve 50. indirgenme yarı döngülerindeki dönüşümle indirgenme hızı değişimleri



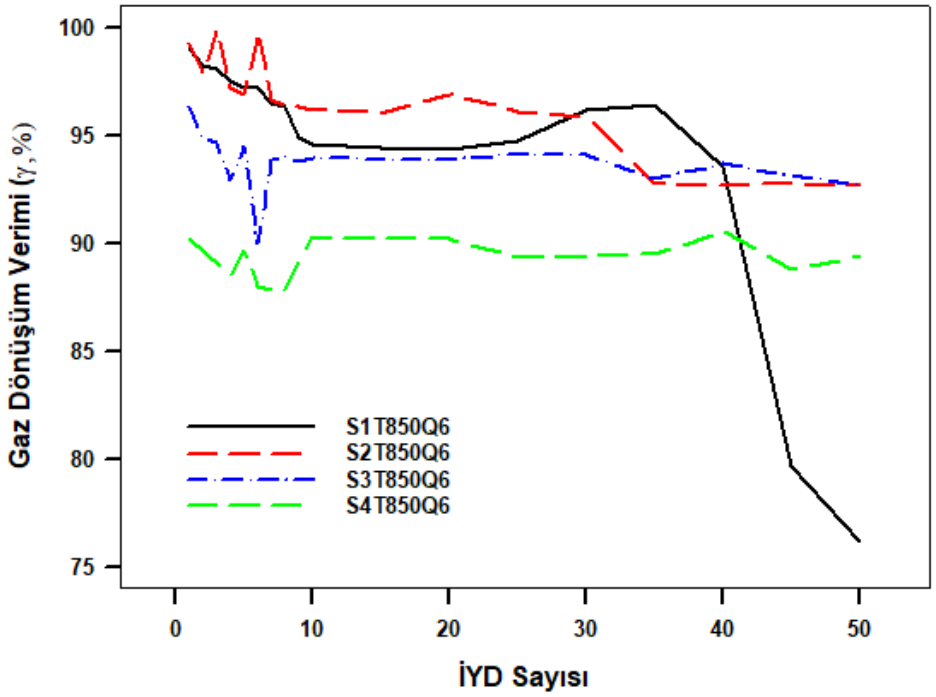
Şekil 4.31 Kalsine sideritin Test 3 için 1., 5., 25. ve 50. indirgenme yarı döngülerindeki dönüşümle indirgenme hızı değişimleri



Şekil 4.32 Kalsine sideritin Test 4 için 1., 5., 25. ve 50. indirgenme yarı döngülerindeki dönüşümle indirgenme hızı değişimleri

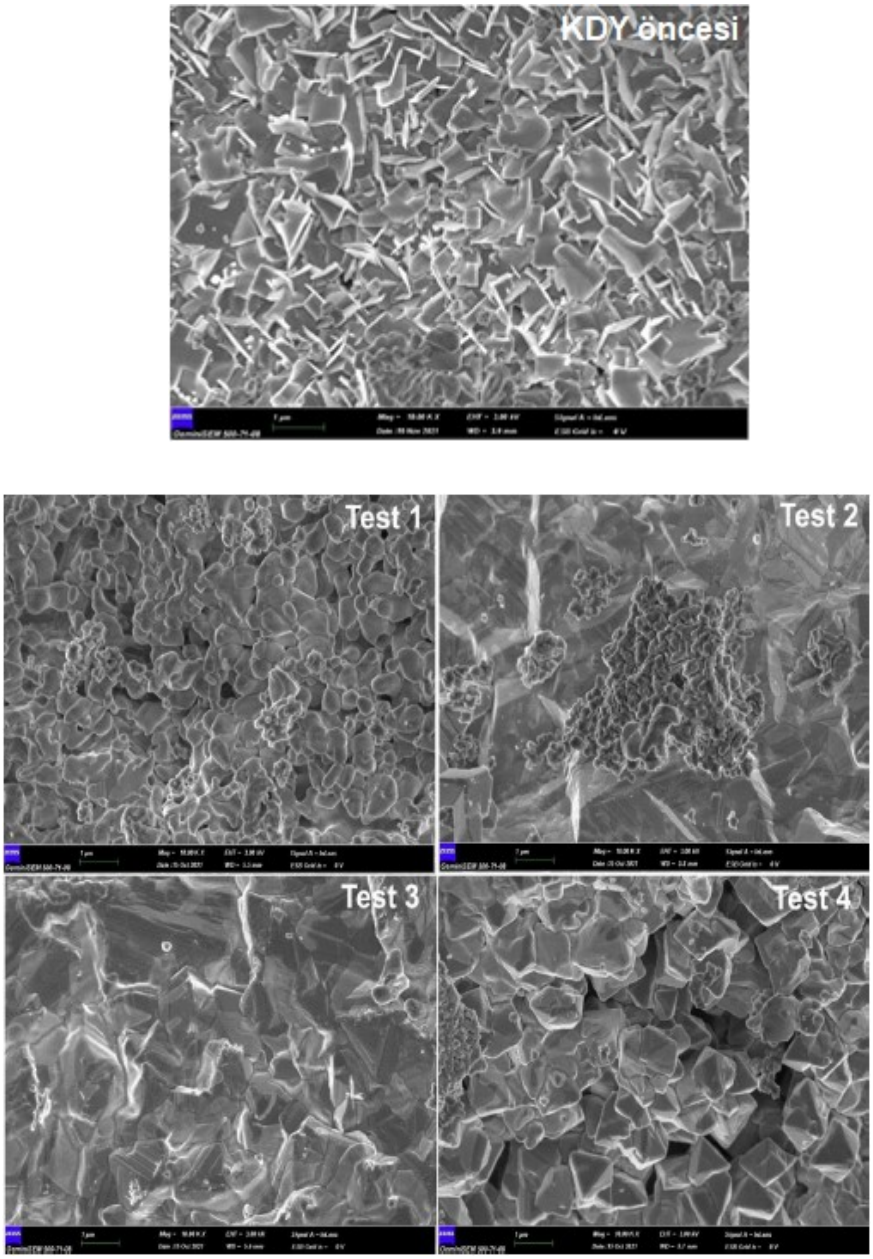
Şekil 4.29 ve Şekil 4.30'da yer alan Test 1 ve Test 2'de indirgenme hızı döngü ilerledikçe azalmaktadır. Ancak Şekil 4.31 ve Şekil 4.32'de yer alan Test 3 ve Test 4 de

ortalama indirgenme hızına bakıldığında döngüler ilerledikçe neredeyse aynı kalmaktadır. Kalsine sideritin indirgeme davranışının, yakıtın CO ile birlikte herhangi bir miktarda H_2 içerdiği testler boyunca daha kararlı olduğu sonucuna varılabilir.



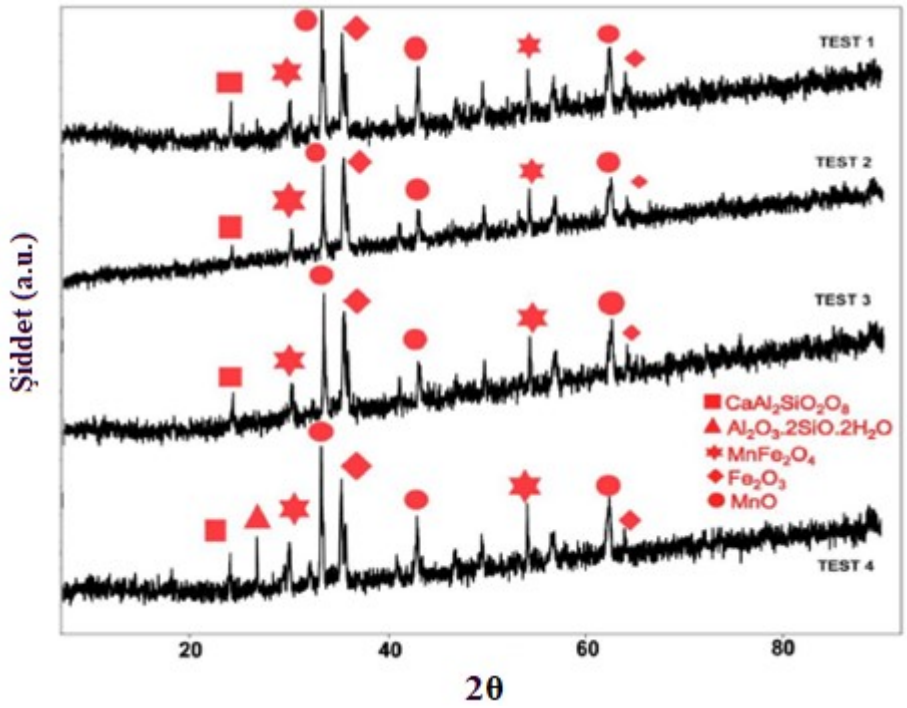
Şekil 4.33 Gaz yakıtı dönüşüm verimi (γ)

Gaz yakıtı dönüşüm verimi grafiği incelendiğinde özellikle H_2 içermeyen Test 1 için keskin bir düşüş vardır. Diğer gaz kompozisyonlarının kullanıldığı deneylerde bir süre sonra sabite yakın bir davranış gözlenmiştir. Ancak döngülerin ilerlemesi ile verimde meydana gelen düşüş oksijen taşıyıcı olarak kalsine siderit kullanımında istenmeyen bir durumdur.



Şekil 4.34 Kalsine siderit için KDY deneyleri öncesi ve sonrası SEM görüntüleri (büyütme x 10K)

Şekil 4.34'de verilen KDY öncesi ve sonrası SEM görüntüleri incelendiğinde KDY öncesi çatlaklı ve keskin kenarlı yapısıya sahip olan kalsine siderit KDY testlerinden sonra daha gözenekli ve pürüzsüz hale gelmiştir.

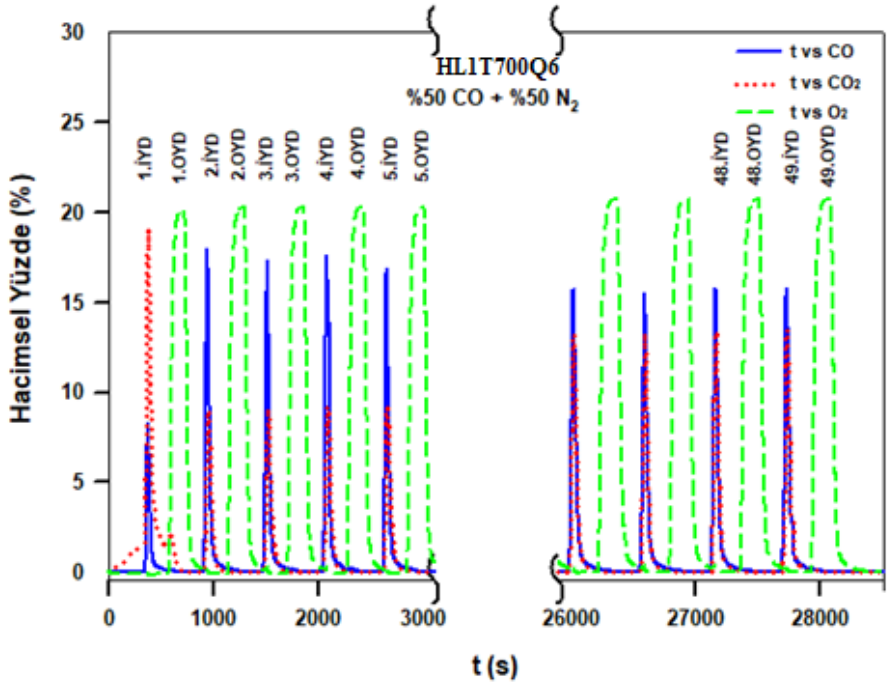


Şekil 4.35 Kalsine siderit için KDY testleri sonrası XRD grafikleri

Şekil 4.35'de kalsine sideritin KDY testleri sonrasında yapısında meydana gelen değişimin belirlenmesi için XRD sonuçları yer almaktadır. Kalsine edilmiş sideritin KDY testlerinde kullanılmasının yapısında çok büyük bir değişikliğe yol açmadığı görülmektedir. Bu bulgu, kalsine edilmiş sideritin dayanıklılığının kanıtı olarak yorumlanabilir.

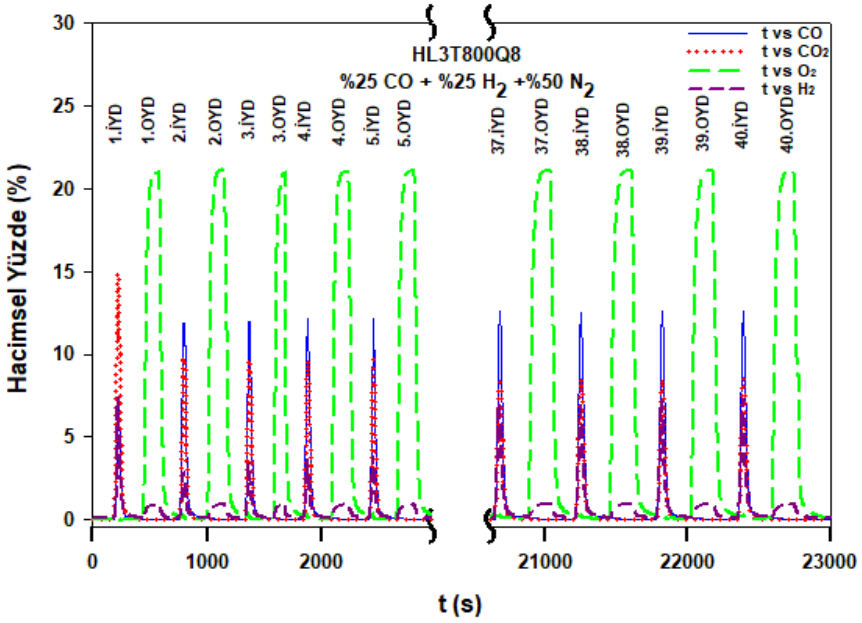
4.5 Oksijen Taşıyıcı Olarak Laterit Cevherinin Kimyasal Döngülü Yanma Performansı

Bu çalışmada ham lateritin CO gazı ile 700°C'de KDY performansı incelenmiştir. Sonuçlar Şekil 4.36'da verilmiştir. Yapılan testler "HL/KL(Test no)T(sıcaklık)Q(gaz akış hızı)" şeklinde kodlanmıştır. Örneğin; HL1T700Q6'de H1 ham laterit ile yapılan 1 nolu Test (1:1 oranında $CO:N_2$ gaz karışımı), T700 deneyin indirgenme sıcaklığının 700°C olduğunu ve Q6 gaz akış hızı olarak minimum akışkanlaşma hızının 6 katının kullanıldığını ifade etmektedir. KL kısaltması kalsine lateriti, Test 3 ise 1:1:2 oranında $CO:H_2:N_2$ gazları karışımını ifade etmektedir.



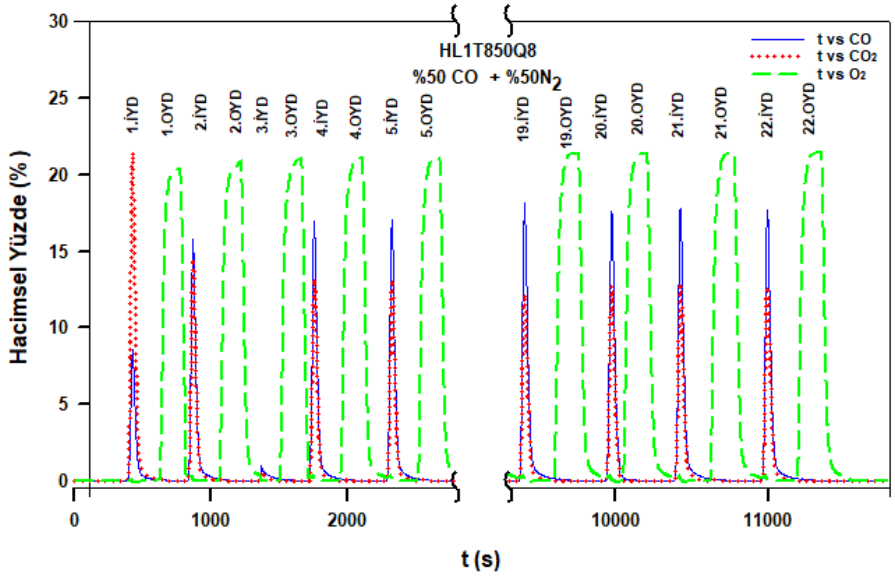
Şekil 4.36 Ham lateritin 700°C'de KDY testi süresince zamana karşı baca gazındaki kompozisyon değişimi

Şekil 4.36'de görüldüğü gibi CO_2 oranında yani gaz dönüşümünde belirgin bir artış olmamıştır. Bu durum 700°C'nin bu KDY prosesi için yeterli bir sıcaklık olmadığını göstermektedir. 800°C'de CO ve H_2 gazı ile denenmesine karar verilmiştir. H_2 için de performansı görmek amacıyla 1:1:2 oranında $CO:H_2:N_2$ yakıt gazı kullanılarak KDY deneyi gerçekleştirilmiştir**.** Sonuçlar Şekil 4.37'de verilmiştir.



Şekil 4.37 Ham lateritin 800°C'de KDY testi süresince zamana karşı baca gazındaki kompozisyon değişimi

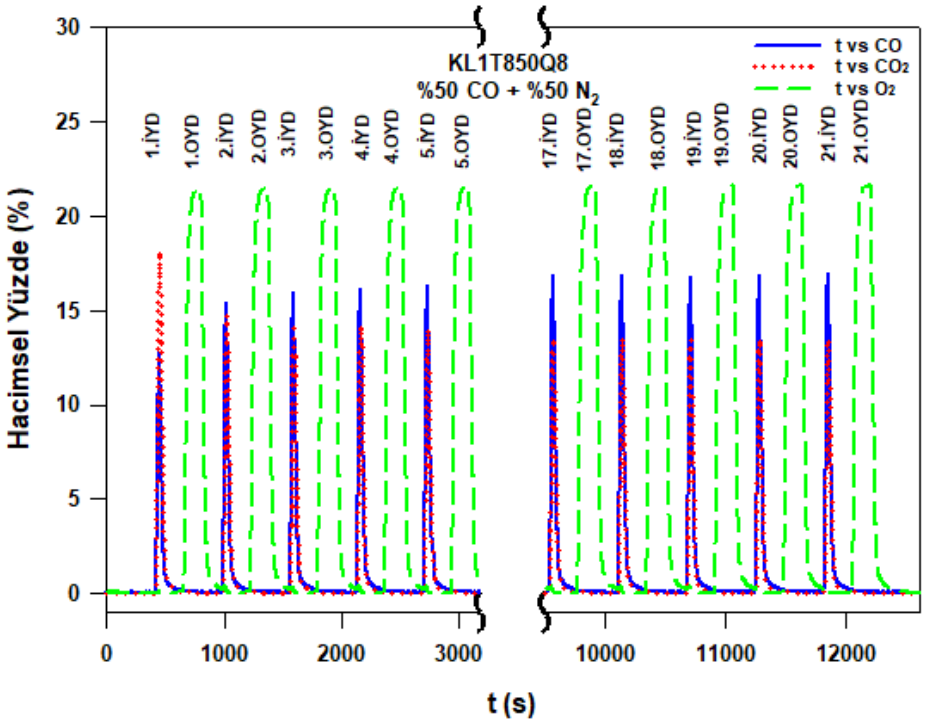
Şekil 4.37' de görüldüğü gibi zaten istenen düzeyde başlamayan gaz dönüşümü giderek düşmektedir. Bu sebeple 850°C de 1:1 oranında CO:N_2 yakıt gazı kullanılarak denenmiştir. Sonuçlar Şekil 4.38'de verilmiştir.



Şekil 4.38 Ham lateritin 850 °C'de KDY testi süresince zamana karşı baca gazındaki kompozisyon değişimini

Şekil 4.38'de görüldüğü gibi gaz dönüşümü düşüktür. Bu yüzden 22. döngüde deney sonlandırılmıştır.

Lateritin ham hali ile istenen performans elde edilemediğinden kalsine edilerek denenmiştir. Sonuçlar Şekil 4.39'da verilmiştir.



Şekil 4.39 Kalsine lateritin 850°C'de KDY testi süresince zamana karşı baca gazındaki kompozisyon değişimi

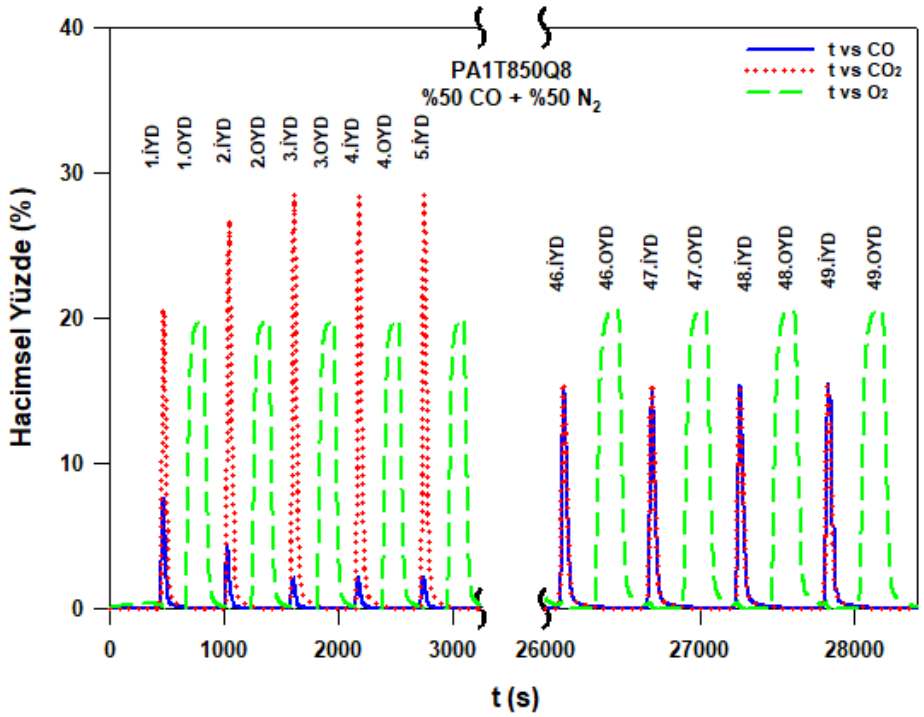
Şekil 4.39'da görüldüğü gibi yakıt dönüşümü düşüktür. Bu sebeple 21. döngüde deney sonlandırılmıştır. Laterit cevherinin düşük performans gösterme sebebi, lateritteki demirin yanında nikel varlığı sebebi ile çalışılan sıcaklıklarda awaruit ($FeNi_3$) ve trevorit ($NiFe_2O_4$) bileşiklerinin oluşumudur. Bu bileşikler nikelin katalitik aktivitesini engellediği için yanma verimi üzerinde olumsuz bir etki yapmıştır (Pans *et al.* 2013).

Laterit cevheri ile yapılan tüm deneyler göz önüne alındığında laterit cevherinin kimyasal döngülü yanma prosesi için uygun bir oksijen taşıyıcı olmadığına karar verilmiştir.

4.6 Oksijen Taşıyıcı Olarak Proses Atığının Kimyasal Döngülü Yanma Performansı

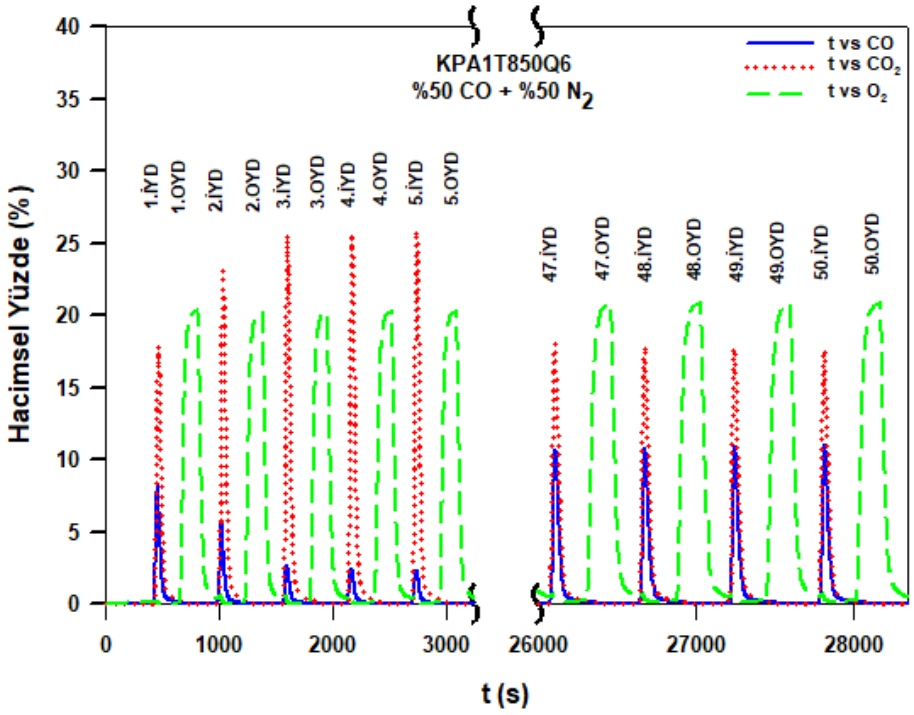
Bu çalışmada ham lateritin CO gazı ile 700°C'de KDY performansı incelenmiştir. Sonuçlar Şekil 4.36'da verilmiştir. Yapılan testler "PA/KPA(Test no)T(sıcaklık)Q(gaz akış hızı)" şeklinde kodlanmıştır. Örneğin; PA1T850Q8'de PA1 ham proses atığı ile yapılan 1 nolu Test (1:1 oranında CO:N_2 gaz karışımı), T850 deneyin indirgenme sıcaklığının 850°C olduğunu ve Q8 gaz akış hızı olarak minimum akışkanlaşma hızının 8 katının kullanıldığını ifade etmektedir. KPA kısaltması kalsine proses atığı, Test 2, 1:1 oranında H_2:N_2 gazları karışımını, Test 3, 1:1:2 oranında CO:H_2:N_2 gazları karışımını ve Test 4 ise 3:1:4 oranında CO:H_2:N_2 gazları karışımını ifade etmektedir.

Nikelin laterit cevherinden ekstraksiyonu sonrası kalan kısımı olan proses atığının oksijen taşıyıcı olarak performansı incelenmiş ve sonuçlar Şekil 4.40'da verilmiştir.

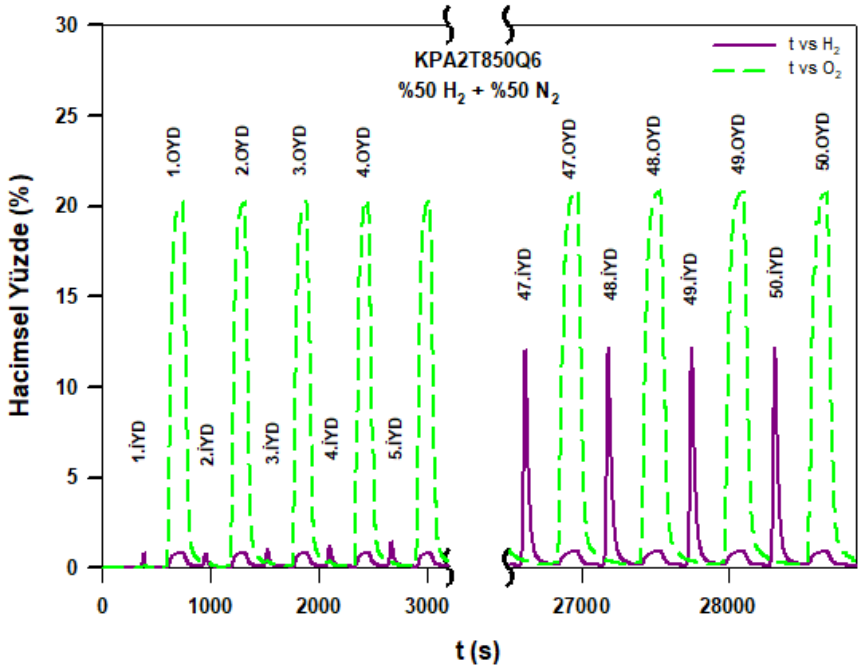


Şekil 4.40 Ham proses atığının 850°C'de KDY testi süresince zamana karşı baca gazındaki kompozisyon değişimi

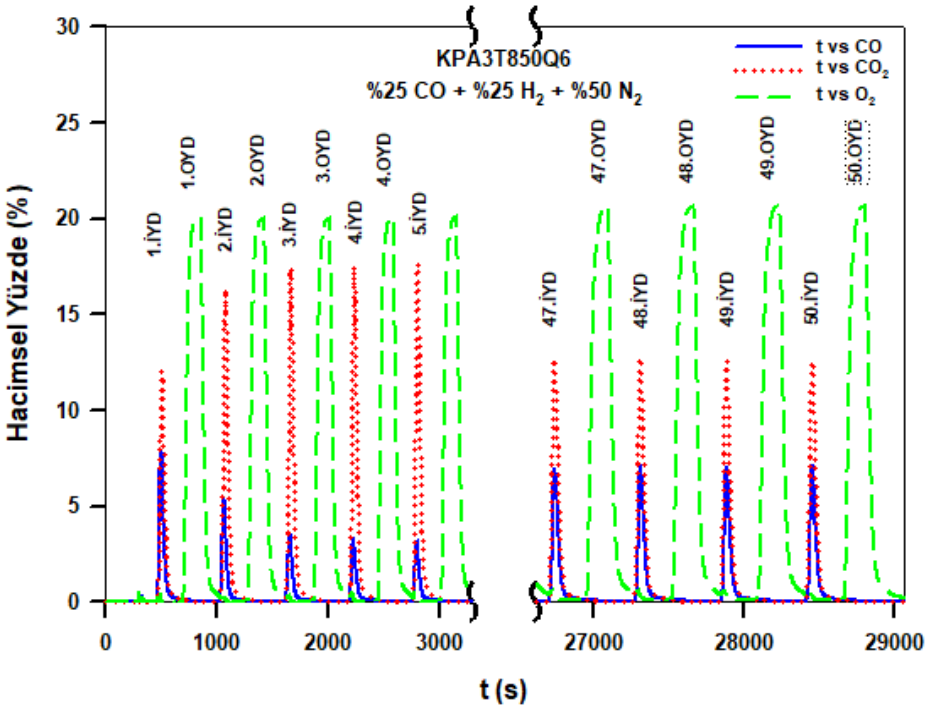
Şekil 4.40'da elde edilen sonuçlara göre ham proses atığı için gaz dönüşümü yüksek başlamış ancak giderek azalmıştır. Ayrıca deney sonunda reaktörden boşaltılan proses atığı miktarında büyük miktarda azalma olduğu görülmüştür. Bu da aşınmanın fazla olduğunu ve oksijen taşıyıcının mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi gerektiğini göstermektedir. Bu sebeple partikül dayanımını artırmak suretiyle gaz dönüşümünün artması için ham proses atığı kalsine edilerek kullanılmıştır. Yapılan deneylerde elde edilen baca gazı bileşimleri Şekil 4.41, Şekil 4.42, Şekil 4.43 ve Şekil 4.44'te verilmiştir.



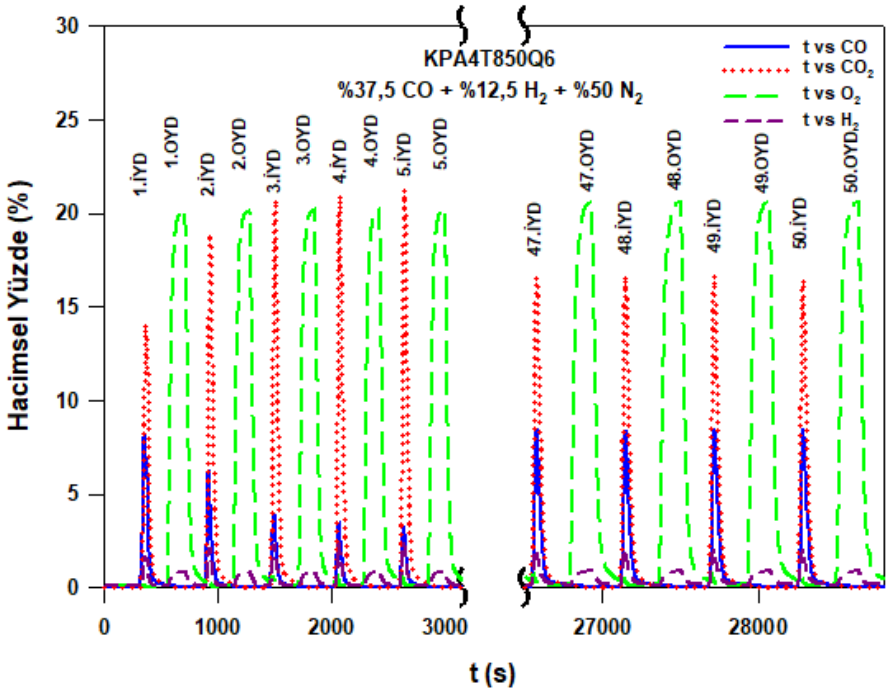
Şekil 4.41 Kalsine proses atığının Test 1 için zamana karşı baca gazındaki kompozisyon değişimi



Şekil 4.42 Kalsine proses atığının Test 2 için zamana karşı baca gazındaki kompozisyon değişimi



Şekil 4.43 Kalsine proses atığının Test 3 için zamana karşı baca gazındaki kompozisyon değişimi



Şekil 4.44 Kalsine proses atığının Test 4 için zamana karşı baca gazındaki kompozisyon değişimi

Kalsine edilmiş proses atığının kullanıldığı deneylerde deney sonu kalan oksijen taşıyıcı miktarına bakıldığında neredeyse başlangıçtaki miktar ile aynı olduğu görülmektedir. Bu da kalsinasyon işleminin oksijen taşıyıcının mekanik özelliklerini iyileştirerek aşınma miktarını azalttığını göstermektedir.

Kalsine proses atığı ile yürütülen KDY deneyleri baca gazı çıkış grafikleri incelendiğinde Test 1, Test 3 ve Test 4 için ilk döngülerde artan bir gaz dönüşümü gözlenirken birkaç döngü sonra gaz dönüşümü düşmeye başlamış ve 50. döngüye doğru düşük ve sabit bir gaz dönüşüm performansı gözlenmiştir. Test 2 için sürekli azalan bir gaz dönüşümü mevcuttur. Bunun da sebebinin indirgenmenin metalik demire kadar ilerlemesi olduğu düşünülmektedir. Bu düşünceyi Çizelge 4.9'da elde edilen %R değerleri de desteklemektedir.

Çizelge 4.9 Kalsine proses atığı KDY deneyleri sonrası hesaplanan ortalama indirgenme derecesi (R), ortalama yakıt dönüşüm verimliliği ($\gamma_{yakıt}$), katı sirkülasyon hızı ($\dot{m}_{ox}$) ve katı envanter kütlesi ($m_{katı}$) (%R=100×(1-X))

Test	Yakıt bileşimi	Yakıtın hacimsel akış hızları (mL/dk)	Güç (W_{th})	$(\bar{R})_{tüm\ RHC}$ (%)	$\left(\overline{\gamma_{yakıt}}\right)_{\text{Tüm İYD}}$ (×100)	$\dot{m}_{ox}$ (kg/s)	$m_{katı}$ (kg/MW_{th})
1	1:1 oranında $CO+N_2$	576	55,61	33,1	85,42	2,86	105,84
2	1:1 oranında H_2+N_2	760	74,03	43,4	91	2,30	74,78
3	1:1:2 oranında $CO+H_2+N_2$	656	63,57	36,86	87,56	2,58	90,8
4	3:1:4 oranında $CO+H_2+N_2$	614	59,58	34,45	87,32	2,80	96,88

Çizelge 4.9 incelendiğinde, Test 2'de hidrojenin özkütlesi ve vizkozitesinin düşük olması sebebiyle akışkanlaşma hızını sağlamak amacıyla akış hızı yüksektir. H_2 varlığı sebebi ile yakıt dönüşüm veriminin Test 2, Test 3 ve Test 4'de daha yüksek olması beklenen bir durumdur. Verilen ortalama indirgenme derecesi ("R") tüm testler için %20'den büyüktür. Bu durum oksijen taşıyıcıdaki Fe_2O_3 ün indirgenmesinin F_3O_4 den ileriye gittiğini göstermektedir. KDY prosesinde bu istenen bir durum değildir. Çünkü CO ve H_2'nin dönüşümünü sınırlamaktadır. Bu sebeple %11,1 indirgenme derecesine tekabül eden t_{RHC} değerleri, yani hematitten magnetite dönüşüm, tüm testler için gaz analiz verilerinden hesaplanmış ve Çizelge 4.10'da verilmiştir.

Çizelge 4.10 Kalsine proses atığı için %11,1 (hematitten magnetite dönüşüm) indirgenme derecesine tekabül eden indirgenme süreleri ($t_{İYD}$) değerleri için hesaplanan ortalama yakıt dönüşüm verimi ($\gamma_{yakıt}$), katı sirkülasyon hızı ($\dot{m}_{ox}$) ve katı envanter kütlesi ($m_{katı}$) sonuçları

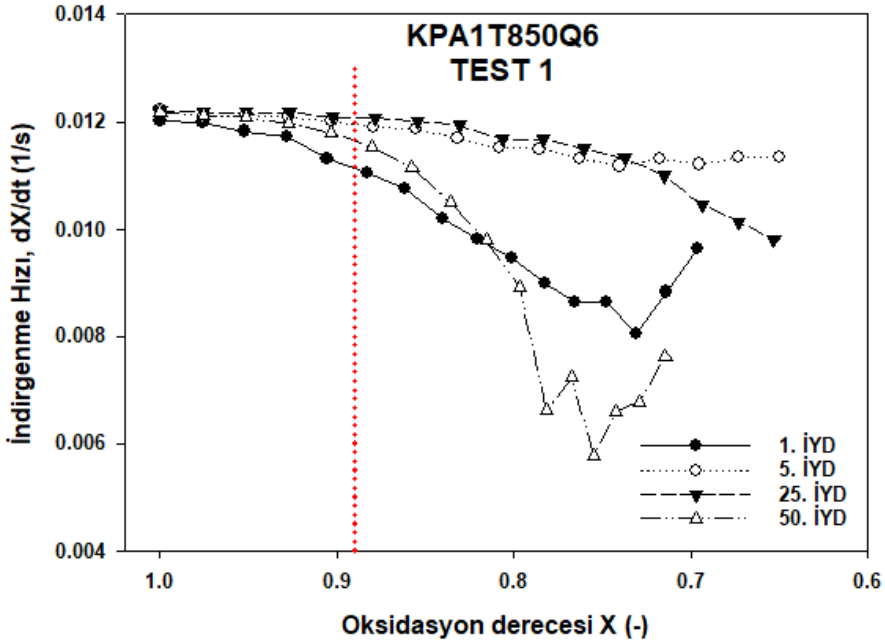
Test	Yakıtın hacimsel akış hızı (mL/dk)	$t_{İYD}$ (s)	$\left(\overline{\gamma_{yakıt}}\right)_{tüm\ İYD}$ (×100)	$\dot{m}_{ox}$ (kg/s)	$m_{katı}$ (kg/MW_{th})
1	576	9	85,89	8,58	105,26
2	760	7	98,81	9,77	68,87
3	656	8	98,61	9,8	80,62
4	614	9	96,38	9,6	87,8

İndirgenme derecesinin %11,1 olduğu ideal durum için yapılan hesaplarda gerekli katı envanter ($m_{katı}$) miktarı Test 1 hariç diğer döngülerde düşmüştür. Oksijen taşıyıcı sirkülasyon hızılarında ciddi bir artış olmamıştır. Ancak %11,1'lik indirgenmenin sağlanması için gerekli süreler ($t_{İYD}$) oldukça kısadır. Bu sürelerin pratikte uygulanabilirliği mümkün değildir. Çünkü reaksiyon gazlarının analizöre ulaşmasında olan gecikmeler de hesapları etkilediğinden bu kadar kısa süre için sağlıklı sonuçların elde edilmesi oldukça güçtür.

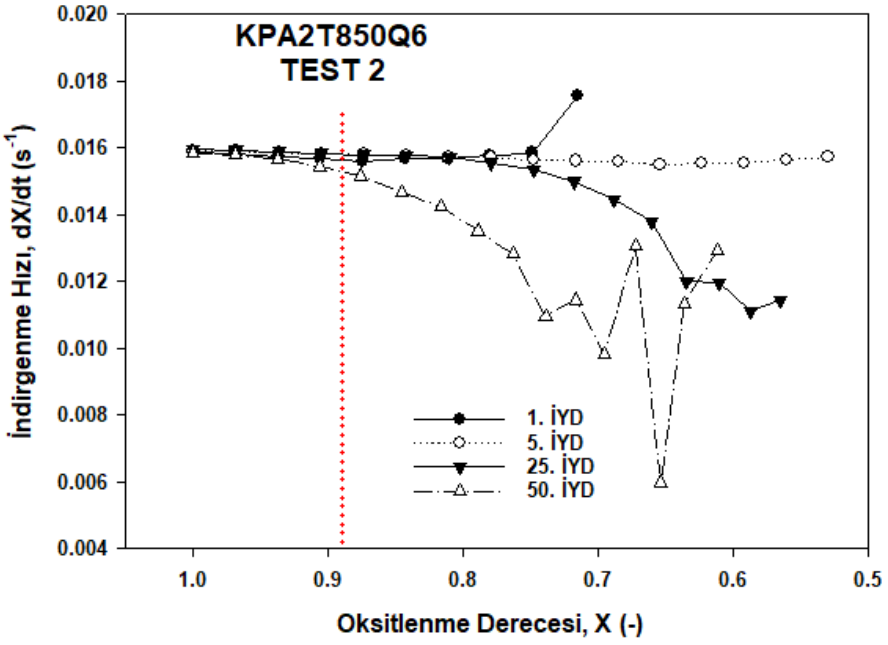
Çizelge 4.11 Kalsine proses atığının yakıt türüne göre KDY deneylerindeki kütlece dönüşümü (ω) ($t_{İYD}$=30 s için)

TEST NO	YAKIT TÜRÜ	ω
1	1:1 oranında CO ve N_2	0,983
2	1:1 oranında H_2 ve N_2	0,978
3	1:1:2 oranında CO, H_2 ve N_2	0,981
4	3:1:4 oranında CO, H_2 ve N_2	0,982

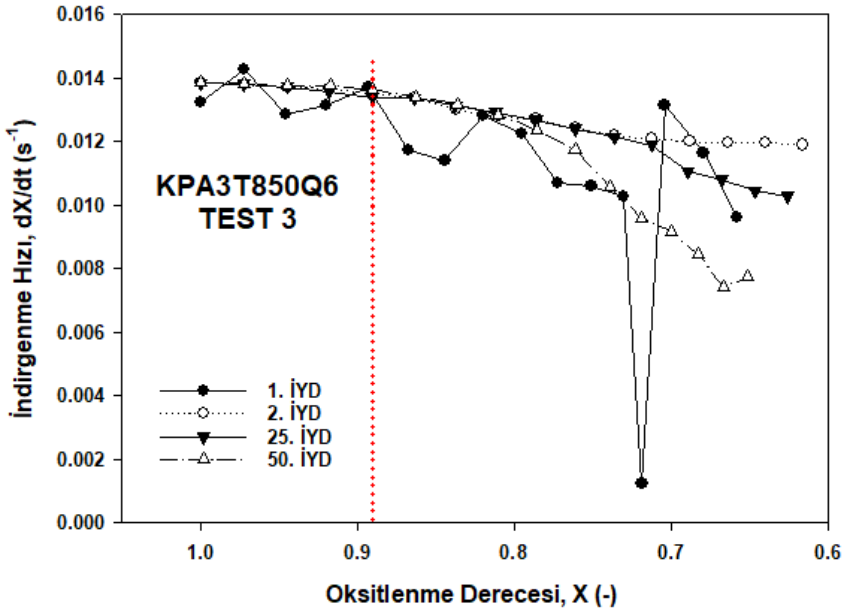
Çizelge 4.11 incelendiğinde incelendiğinde kalsine proses atığı tüm şartlarda %98'e ulaşan bir oksijen taşıyıcı dönüşümü göstermektedir. Yani tekrar eden döngüler boyunca oksitlenme basamağında oksijen taşıyıcının neredeyse tamamına yakınının oksitlendiği söylenebilir.



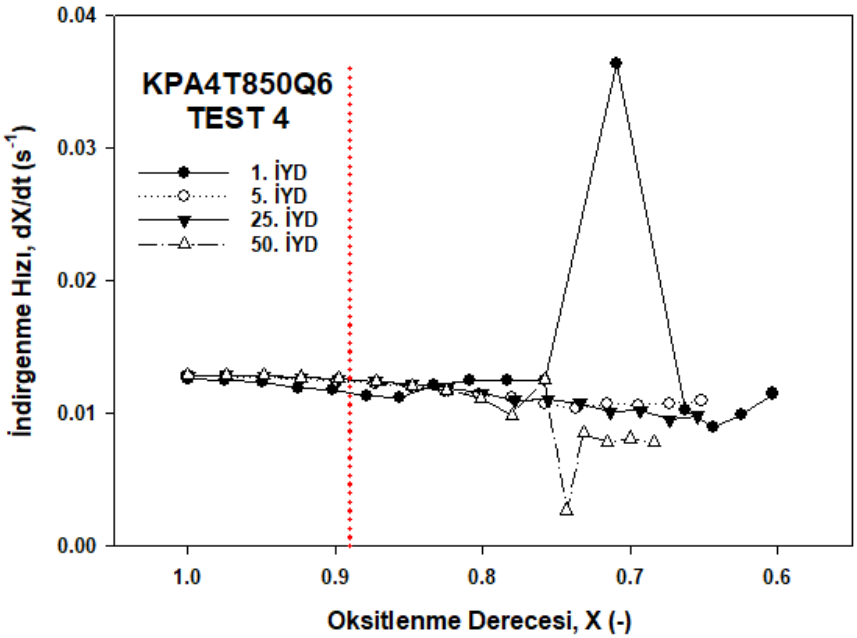
Şekil 4.45 Kalsine proses atığının Test1 için 1., 5., 25. ve 50. indirgenme yarı döngülerindeki dönüşümle indirgenme hızı değişimleri (Kırmızı noktalı çizgi X= 0,89 yani hematitten magnetite tam dönüşümün gerçekleştiği sınır %R= %11,1)



Şekil 4.46 Kalsine proses atığının Test 2 için 1., 5., 25. ve 50. indirgenme yarı döngülerindeki dönüşümle indirgenme hızı değişimleri (Kırmızı noktalı çizgi X= 0,89 yani hematitten magnetite tam dönüşümün gerçekleştiği sınır %R= %11,1)

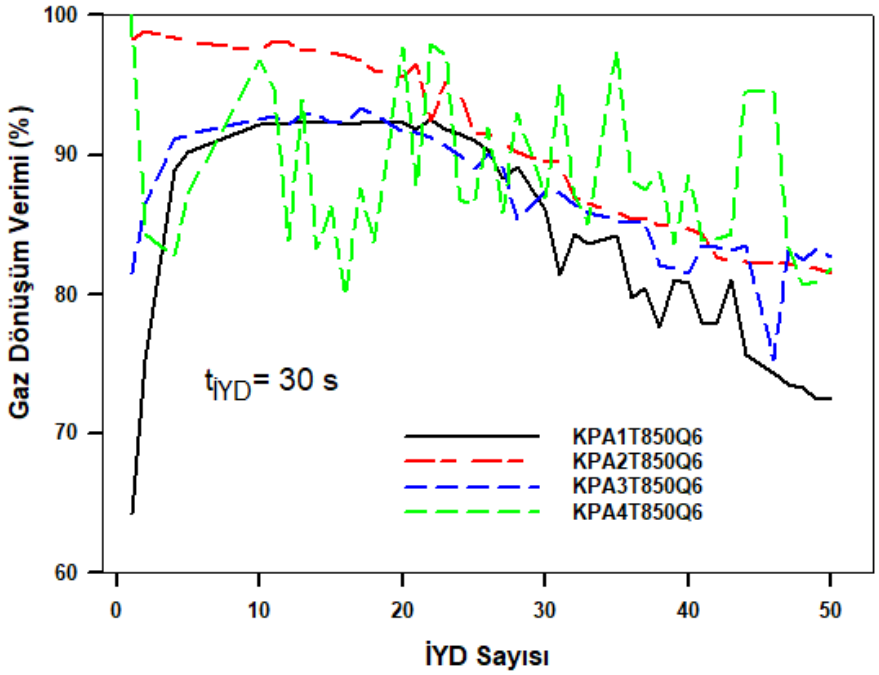


Şekil 4.47 Kalsine proses atığının Test 3 için 1., 5., 25. ve 50. indirgenme yarı döngülerindeki dönüşümle indirgenme hızı değişimleri (Kırmızı noktalı çizgi X= 0,89 yani hematitten magnetite tam dönüşümün gerçekleştiği sınır %R= %11,1)



Şekil 4.48 Kalsine proses atığının Test 4 için 1., 5., 25. ve 50. indirgenme yarı döngülerindeki dönüşümle indirgenme hızı değişimleri Kırmızı noktalı çizgi X= 0,89 yani hematitten magnetite tam dönüşümün gerçekleştiği sınır %R= %11,1)

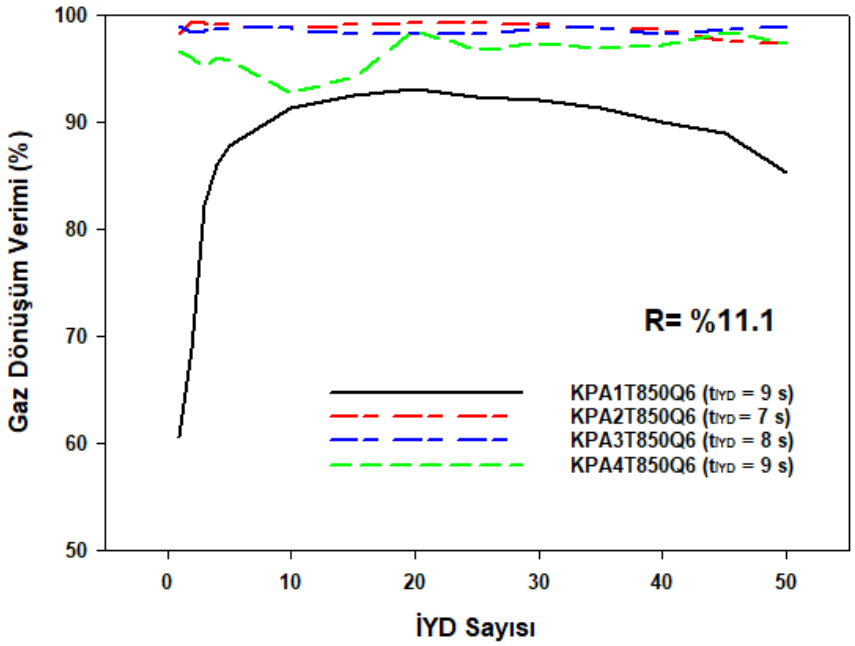
Şekil 4.45, Şekil 4.46, Şekil 4.47 ve Şekil 4.48'de 1., 5., 25. ve 50. indirgenme yarı döngüleri için oksidasyon derecesine karşı indirgenme hız grafikleri verilmiştir. Dönüşümle indirgenme hızı değişimleri incelendiğinde indirgenme süresinin yüksek olması sebebiyle Fe_2O_3'ün indirgenmesinin F_3O_4'den ileriye gitmiş ve indirgenme hızında düşüş olmuştur. Test 1'de indirgenme hızında ilk döngüler ve KDY ortalarına kadar kabul edilebilir bir düşüş gözlenirken son döngülere doğru keskin bir düşüş görülmektedir. Test 2 için yakıtın H_2 olması sebebi ile indirgenme hızı ilk döngülerde stabil ilerlerken sonlara doğru yine keskin düşüşler gözlenmektedir. Test 3'de indirgenme hızı değişimi Test 1 ile benzer bir karakteristik sergilemektedir. Test 4'de de indirgenme hızı döngüler ilerledikçe azalma eğilimindedir. Genel olarak bakıldığında indirgenme hızındaki stabilitenin korunması ve aktifliğin azalmasının minimum seviye indirilmesi için indirgenme süresinin azaltılmasının gerekmektedir. Hematitten magnetite dönüşüm sınırı baz alındığında (X= 0,89) indirgenme hızlarının ideal ve stabil bir davranış sergilediği görülebilir.



Şekil 4.49 Kalsine proses atığı için 30 s indirgenme süresince tüm testler için gaz dönüşüm verimi

Şekil 4.49'da verilen gaz dönüşüm verimi grafiğine göre Test 1, Test 2 ve Test 3'de döngü sayısı arttıkça azalan bir eğilim gösterirken Test 4'de düzensiz bir grafik

çizmektedir. Grafikten de anlaşılacağı üzere oksijen taşıyıcı bünyesindeki hematitin magnetitten ileriye giden indirgenmesi gaz dönüşüm verimlerinde keskin bir düşüşe sebep olmuştur.



Şekil 4.50 Kalsine proses atığı için %11,1'lik indirgenme derecesinde tüm testler için gaz dönüşüm verimi

Şekil 4.50 incelendiğinde ideal şartlardaki hematitten magnetite indirgenme kısıtlaması olan %11,1'lik indirgenme miktarı için gaz dönüşüm verimi grafiklerinde Test 1 için ilk döngülerdeki verimde artış olmuş ve ilerleyen döngülerde gaz dönüşümündeki azalma Şekil 4.50 ile karşılaştırıldığında oldukça düşüktür. Diğer testler için gaz dönüşüm verimi oldukça yüksek ve neredeyse sabittir.

Elde edilen verilere göre kalsine proses atığının kimyasal döngülü yanma için umut verici bir oksijen taşıyıcı olmadığı görülmüştür.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Farklı demir oksit içeriğine sahip atık ve cevherlerin oksijen taşıyıcı olarak gaz yakıtlarla laboratuvar ölçekli kesikli KDY sisteminde performansının incelendiği çalışmada elde edilen sonuçlar şu şekilde özetlenebilir:

İlk olarak boksitten alüminyum üretiminde atık olarak çıkan hematit içeriğine sahip Bayer prosesi atığı olan kırmızı çamurun performansı incelenmiştir. Deneyler kesikli akışkan yatak içeren KDY sisteminde yürütülmüştür. Oksijen taşıyıcı olarak kalsine edilmiş kırmızı çamur ve yakıt olarak CO, H_2 ve sentez gazı için 850°C sıcaklıkta ve minimum akışkanlaşma hızının 8 katı gaz akışı şartlarında yürütülen KDY testleri sonuçlarına göre kalsine kırmızı çamur oksijen taşıyıcı olarak yeterli reaktivite ve kararlılık göstermiştir. 30 s süren indirgenme yarı döngüleri boyunca ortalama yakıt dönüşüm verimi yaklaşık olarak Test 1 (1:1 oranında $CO:N_2$) için %86, Test 2 (1:1 oranında $H_2:N_2$) için %85, Test 3 (1:1:2 oranında $CO:H_2:N_2$) ve Test 4 (3:1:4 oranında $CO:H_2:N_2$) için %86 olarak elde edilmiştir. Tüm testler için ortalama indirgenme derecesinin %20'den fazla olduğu görülmektedir. Bu değer hematitten magnetite indirgenme için sınır olan %11,1 değerinden çok yüksektir. Buradan magnetitten vüstite hatta demir oksite kadar indirgenme olduğunu bu sebeple de kalsine kırmızı çamurun ilerleyen KDY döngülerinde gösterdiği gaz dönüştürme performansının azaldığı söylenebilir. %11,1 indirgenme miktarı baz alınarak yapılan hesaplarda elde edilen sonuçlar kalsine kırmızı çamurun daha iyi bir performans sergileyebileceğini göstermektedir. Kalsine kırmızı çamurun oksijen taşıyıcı olarak kullanımında katı envanter gereksinimi, düşük demir içeriği nedeniyle doğal demir cevherinden biraz daha yüksek olmasına rağmen yüksek maliyetli doğal demir cevherleri yerine kullanımda iyi bir alternatif olarak görülebilir. Ayrıca, çevre için tehlikeli bir atık olan kırmızı çamurun KDY'de oksijen taşıyıcı olarak kullanılması sayesinde atık geri kazanımı sağlanmaktadır. Seramik, inşaat ve katalizör gibi alanlarındaki kullanımı bilinen kırmızı çamurun bu yeni kullanım alanı ile birlikte çevrede birikme hızının bir dereceye kadar azaltılabileceği düşünülmektedir.

İkinci çalışmada oksijen taşıyıcı hazırlama yöntemleri arasında yer alan mekanokimyasal sentez kullanılarak oksijen taşıyıcı sentezlenmiştir. Aktif faz olarak elekaltı boyutlardaki kırmızı çamur ve hematit, yapıya girerek aktif fazın etkinliğini artırması için bor içerikli cevher olan kolemanit ve saf çinko borat kullanılmıştır. Testler kütle akış kontrolörü ve bir senaryo yazımı sağlayan arayüz içeren programlanabilir mantık kontrollü sisteme bağlanan TGA sisteminde yürütülmüştür. TGA'da yapılan deneyler sayesinde az miktarda numune ve gaz ile çalışılarak oksijen taşıyıcı davranışı konusunda bir öngörüye sahip olunabilmektedir. Çalışmada aktif fazın kalsine ve ham formları da denenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre kalsinasyon işlemi kırmızı çamurun performansını artırırken, hematit cevherinin performansında bir etkisi olmamıştır. Ancak bor bileşikleri aglomerasyon etkisi yaratarak hem kırmızı çamur hem de hematitin KDY performanslarında düşüşe neden olmuştur. Ayrıca mekanokimyasal sentez numunelerin kristal yapısını etkileyerek reaksiyon hızı ve performanslarını düşürmüştür. Bor katkılı demir içerikli malzemelerin oksijen taşıyıcı olarak kullanılamayacağı sonucuna varılmıştır.

Üçüncü çalışmada pirometalurji ile bakır ekstraksiyon prosesinden çıkan yan ürün ve endüstriyel bir atık olan, dikkate değer oranda demir içeriğine sahip bakır konverter cürufunun oksijen taşıyıcı olarak performansı değerlendirilmiştir. Deneyler kesikli akışkan yatak içeren KDY sisteminde yürütülmüştür. Deneylerde yakıt olarak CO, H_2 ve sentez gazı için 850°C'de minimum akışkanlaşma hızının 4 katı gaz akışı kullanılmıştır. 30 s süren indirgenme yarıdöngüleri boyunca ortalama yakıt dönüşüm verimi yaklaşık olarak Test 1 (1:1 oranında $CO:N_2$) için %78, Test 2 (1:1 oranında $H_2:N_2$) için %97, Test 3 (1:1:2 oranında $CO:H_2:N_2$) için %89 ve Test 4 (3:1:4 oranında $CO:H_2:N_2$) için %84 olarak elde edilmiştir. Kalsine bakır konverter cürufunun ilerleyen proses döngüleri süresince reaktifliğinin arttığı görülmektedir. Özellikle H_2 gazının yakıt olarak kullanıldığı Test 2 için bu artış en yüksek (%97) gaz dönüşüm verimi ile daha belirgindir. Bunun sebebi SEM ile yapılan yapısal analiz sonuçlarında görülen KDY prosesi sonrası bakır konverter cürufundaki porozitenin artışı ile açıklanabilir. XRD ve FTIR analizleri, KDY prosesi sonrası numunelerde bakır ferritin ($CuFe_2O_4$) oluşumunu göstermektedir. $CuFe_2O_4$'ün varlığı kalsine bakır konverter cürufunun performansını etkileyen en önemli etkilerden birisi olarak aktifliğin artışını sağlamıştır.

Elde edilen sonuçlar doğrultusunda oksijen taşıyıcı olarak kalsine bakır konverter cürufunun KDY prosesi için iyi bir alternatif olduğu görülmektedir. Ayrıca yine bir atığın geri kazanımı sağlanarak ucuz ve çevreye duyarlı bir seçim olarak değerlendirilebilir.

Dördüncü çalışmada demir içerikli doğal bir cevher olan sideritin oksijen taşıyıcı olarak performansı incelenmiştir. Sideritin mekanik özelliklerin iyileştirilmesi ve demir karbonatların demir oksitler formuna dönüştürülmesi amacıyla kalsine edilerek kullanılmıştır. Bu sayede oksijen taşıyıcı içeğindeki demir oksit içeriği %57'ye kadar yükselmiştir. Ayrıca siderit cevheri içerisindeki mangan ve demir oksitler kalsinasyon ile manganez ferrite dönüşerek ($MnFe_2O_4$) Mn ve Fe arasındaki sinerjetik etkinin oksijen transferini arttırması sayesinde oksijen taşıyıcı performansı artmıştır. Deneyler kesikli akışkan yatak içeren KDY sisteminde yürütülmüştür. Deneylerde yakıt olarak CO, H_2 ve sentez gazı için 850°C'de minimum akışkanlaşma hızının 6 katı gaz akışı kullanılmıştır. 30 s süren indirgenme yarı döngüleri boyunca ortalama yakıt dönüşüm verimi yaklaşık olarak Test 1 (1:1 oranında $CO:N_2$) için %89, Test 2 (1:1 oranında $H_2:N_2$) için %97, Test 3 (1:1:2 oranında $CO:H_2:N_2$) için %94 ve Test 4 (3:1:4 oranında $CO:H_2:N_2$) için %89 olarak elde edilmiştir. KDY testleri sonrası yapılan XRD analizleri KDY prosesinin kalsine siderit yapısında herhangi bir değişime yol açmadığını göstererek dayanıklılığını kanıtlamıştır. Demir-çelik endüstrisi tarafından hematit rezervlerinin yüksek oranda kullanılarak tüketildiği dikkate alındığında cevherden sağlanacak demir kaynağı olarak sideritin kullanılması bir seçenek olarak karşımıza çıkmaktadır. Siderit kalsine edilerek yapıdaki demir içeriği iki katına çıkarılabilmektedir. Sonuç olarak siderit cevheri kimyasal döngülü yanma prosesi için oksijen taşıyıcı olarak ucuz ve reaktif bir seçenek olarak değerlendirilmektedir.

Beşinci çalışmada demir içerikli bir cevher olan lateritin ham ve kalsine formları oksijen taşıyıcı olarak test edilmiştir. Deneyler kesikli akışkan yatak içeren KDY sisteminde yürütülmüştür. Ham lateritin CO gazı ile 700 ve 850°C'de, sentez gazı ile 800°C'de, kalsine lateritin CO gazı ile 850°C'de KDY prosesinde performansı test edilmiştir. Lateritteki demirin yanında nikel varlığı sebebi ile çalışılan sıcaklıklarda avaruit ($FeNi_3$) ve trevorit ($NiFe_2O_4$) bileşiklerinin oluşmuştur. Bu bileşikler nikelin katalitik

aktivitesini engellediği için yanma verimi üzerinde olumsuz bir etki yapmıştır. Elde edilen baca gazı verilerinde yeterli gaz dönüşümü elde edilemediği için kullanılan laterit cevherinin tek başına kimyasal döngülü yanmada oksijen taşıyıcı olarak kullanıma uygun olmadığına karar verilmiştir.

Son çalışmada lateritten nikelin ekstraksiyon işlemi sonrası atık olarak çıkan ve proses atığı olarak adlandırdığımız malzemenin oksijen taşıyıcı olarak performansı incelenmiştir. Deneyler kesikli akışkan yatak içeren KDY sisteminde yürütülmüştür. Ham proses atığı için 850°C ve CO gazı ile yapılan deneyde yakıt dönüşüm yüzdesinin döngüler ilerledikçe düştüğü ve deney sonunda reaktörden boşaltılan oksijen taşıyıcının miktarında önemli derecede azalma meydan geldiği görülmüştür. Buradan deney şartlarında ham lateritin aşınma miktarının yüksek olduğu ve mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi amacıyla kalsine edilmesi gerektiği sonucuna varılmıştır. Deney setinin ikinci aşamasında kalsine edilmiş laterit ile deneylere devam edilmiştir. Deneylerde yakıt olarak CO, H_2 ve sentez gazı için 850°C'de minimum akışkanlaşma hızının 6 katı gaz akışı kullanılmıştır. 30 s süren indirgenme yarı döngüleri boyunca ortalama yakıt dönüşüm verimi yaklaşık olarak Test 1 (1:1 oranında $CO:N_2$) için %85, Test 2 (1:1 oranında $H_2:N_2$) için %91, Test 3 (1:1:2 oranında $CO:H_2:N_2$) ve Test 4 (3:1:4 oranında $CO:H_2:N_2$) için %87 olarak elde edilmiştir. Deneyler sonrası reaktörden alınan oksijen taşıyıcı miktarı neredeyse yüklenen miktar kadardır. Buradan mekanik özelliklerin kalsinasyon işlemi ile birlikte iyileştiği anlaşılmaktadır. Tüm testler için ortalama indirgenme derecesinin %30'dan fazla olduğu görülmektedir. Bu değer hematitten magnetite indirgenme için sınır olan %11,1 değerinden çok yüksektir. Buradan magnetitttten vüstite hatta demir oksite kadar indirgenme olduğunu bu sebeple de kalsine proses atığının ilerleyen KDY döngülerinde gösterdiği gaz dönüştürme performansının azaldığı söylenebilir. %11,1 indirgenme miktarı baz alınarak yapılan hesaplarda elde edilen sonuçlarda termodinamik olarak sınırlanan indirgenmenin sağlanması için gereken teorik indirgenme süreleri 7-9 s arasında değişmektedir. Ancak bu süreler çok kısa olması sebebiyle pratik olarak uygulanabilir değildir. Elde edilen sonuçlar kalsine proses atığının kimyasal döngülü yanma için tek başına kullanılabilir uygun bir oksijen taşıyıcı olmadığını göstermiştir.

Yapılan deneyler göstermiştir ki demir içerikli atık malzemelerin KDY prosesinde kullanılarak hem ekonomiye kazandırılabilmesi hem de çevresel bir atığın kullanılarak doğadan uzaklaştırılmış olması açısından önemlidir. Ayrıca KDY'nin son yıllarda kömürlü sistemler üzerinde yoğunlaşmış olduğu ve kömürlü sistemlerde yer alan yanma sonrası oluşan külden oksijen taşıyıcının ayrılması problemi dolayısıyla ucuz oksijen taşıyıcı kullanımına dikkat çekilmesi açısından bu çalışmada elde edilen veriler doğrultusunda kalsine kırmızı çamur, kalsine bakır konverter cürufu ve kalsine siderit kömürle çalışan KDY sistemlerinde kullanılacak oksijen taşıyıcılara bir alternatif olacaktır. Siderit cevheri oksijen taşıyıcı özelliği ile KDY proseslerinde hematit cevherine bir alternatif olarak önerilmiştir.

KAYNAKLAR

Abad, A., Adánez-Rubio, I., Gayán, P., García-Labiano, F., de Diego, L. F. & Adánez, J. 2012. Demonstration of chemical-looping with oxygen uncoupling (CLOU) process in a 1.5 kWth continuously operating unit using a Cu-based oxygen-carrier. International Journal of Greenhouse Gas Control, 6: 189-200.

Abad, A., García-Labiano, F., de Diego, L. F., Gayán, P. & Adánez, J. 2007. 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.

Abdalla, A., Tijani, M. M., Mohamedali, M. & Mahinpey, N. 2022. The effects of WO_3 addition to NiO/ZrO2 oxygen carriers for chemical looping combustion of methane. Journal of Environmental Chemical Engineering, 10(1): 106945.

Adánez-Rubio, I., Filsouf, A., Durmaz, M., Mendiara, T.,Gayán, P. & Adánez, J. 2023. Performance of a kaolin-doped, magnetic Cu-based oxygen carrier in biomass combustion. Powder Technology, 426: 118668.

Adánez-Rubio, I., Mattisson, T., Jacobs, M.& Adánez, J. 2023. Development of new Mn-based oxygen carriers using MgO and SiO_2 as supports for Chemical Looping with Oxygen Uncoupling (CLOU). Fuel, 337: 127177.

Adanez, J., Abad, A., Garcia-Labiano, F., Gayan, P. & De Diego, L. F. 2012. Progress in chemical-looping combustion and reforming technologies. Progress in energy and combustion science, 38(2): 215-282.

Adánez, J., Abad, A., Mendiara, T., Gayán, P., De Diego, L. & García-Labiano, F. 2018. Chemical looping combustion of solid fuels. Progress in energy and combustion science, 65: 6-66.

Adánez, J., Cuadrat, A.,Abad, A.,Gayán, P.,de Diego, L. F. & García-Labiano, F. 2010. Ilmenite activation during consecutive redox cycles in chemical-looping combustion. Energy & Fuels, 24(2): 1402-1413.

Arjmand, M., 2014. Copper and Manganese-based oxygen carriers in chemical-looping combustion (CLC) and chemical-looping with oxygen uncoupling (CLOU). Thesis for the Degree of Doctor of Philosophy, Chalmers University of Technology, 71 pages, Gothenburg.

Arjmand, M., Azad, A.-M., Leion, H., Mattisson, T. & Lyngfelt, A. 2012. Evaluation of $CuAl_2O_4$ as an oxygen carrier in chemical-looping combustion. Industrial & Engineering Chemistry Research, 51(43): 13924-13934.

Arts, R., Chadwick, A. & Eiken, O. 2005. Recent time-lapse seismic data show no indication of leakage at the Sleipner CO_2-injection site, In Greenhouse Gas Control Technologies 7 Wilson, M., Morris, T., Gale, J., and Thambimuthu, K. (eds), Elsevier, pp. 653-660, Canada.

ASTM, N. (1995). D5757-95: Standard Test Method for Determination of Attrition and Abrasion of Powdered Catalysts by Air Jets.

Bailera, M., Lisbona, P., Romeo, L. M. & Espatolero, S. 2017. Power to Gas projects review: Lab, pilot and demo plants for storing renewable energy and CO_2. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 69: 292-312.

Bao, J., Chen, L., Liu, F., Fan, Z., Nikolic, H. S. & Liu, K. 2016. Evaluating the effect of inert supports and alkali sodium on the performance of red mud oxygen carrier in chemical looping combustion. Industrial & Engineering Chemistry Research, 55(29): 8046-8057.

Bao, J., Liu, W., Cleeton, J., Scott, S., Dennis, J., Li, Z. & Cai, N. 2013. Interaction between Fe-based oxygen carriers and n-heptane during chemical looping combustion. Proceedings of the Combustion Institute, 34(2): 2839-2846.

Barzagli, F., Mani, F. & Peruzzini, M. 2016. Carbon dioxide uptake as ammonia and amine carbamates and their efficient conversion into urea and 1, 3-disubstituted ureas. Journal of CO_2 Utilization, 13: 81-89.

Bayham, S., Breault, R. & Weber, J. 2017. Chemical looping combustion of hematite ore with methane and steam in a fluidized bed reactor. Energies, 10(8): 1179.

Bhui, B. and Prabu, V. 2022. Performance of electronic waste based mixed metal oxide as novel oxygen carriers for chemical looping co-combustion of high ash coal and rice straw. Waste Management, 138: 199-209.

Bolland, O. 2006. Fundamental thermodynamic approach for analyzing gas separation energy requirement for CO_2-capture processes. 8th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies (GHGT-8), Trondheim, Norway.

Burt, S., Baxter, A. and Baxter, L. 2009. Cryogenic CO_2 capture to control climate change emissions. 34th International Technical Conference on Clean Coal & Fuel Systems.

Cabello, A., Gayán, P., Abad, A., de Diego, L., García-Labiano, F., Izquierdo, M., Scullard, A., Williams, G. & Adánez, J. 2016. Long-lasting Cu-based oxygen carrier material for industrial scale in chemical looping combustion. International Journal of Greenhouse Gas Control, 52: 120-129.

Cao, M., Zhao, L., Xu, D., Ciora, R., Liu, P. K., Manousiouthakis, V. I. & Tsotsis, T. T. 2020. A carbon molecular sieve membrane-based reactive separation process for pre-combustion CO_2 capture. Journal of Membrane Science, 605: 118028.

Cao, Y., Li, B., Zhao, H.-Y., Lin, C.-W., Sit, S. P. & Pan, W.-P. 2011. Investigation of asphalt (bitumen)-fuelled chemical looping combustion using durable copper-based oxygen carrier. Energy Procedia, 4: 457-464.

Chiu, P.-C., Ku, Y., Wu, H.-C., Kuo, Y.-L. & Tseng, Y.-H. 2014. Spent isopropanol solution as possible liquid fuel for moving bed reactor in chemical looping combustion. Energy & Fuels, 28(1): 657-665.

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

Chuang, S., Dennis, J., Hayhurst, A. & Scott, S. 2008. Development and performance of Cu-based oxygen carriers for chemical-looping combustion. Combustion and Flame, 154(1-2): 109-121.

Collotta, M., Champagne, P., Mabee, W. & Tomasoni, G. 2018. Wastewater and waste CO_2 for sustainable biofuels from microalgae. Algal research, 29: 12-21.

Cuadrat, A., Abad, A., Adánez, J., De Diego, L.,García-Labiano, F.& Gayán, P. 2012. Behavior of ilmenite as oxygen carrier in chemical-looping combustion. Fuel Processing Technology, 94(1): 101-112.

Cuadrat, A., Linderholm, C., Abad, A., Lyngfelt, A.& Adánez, J. 2011. Influence of limestone addition in a 10 kWth chemical-looping combustion unit operated with petcoke. Energy & Fuels, 25(10): 4818-4828.

Daneshmand-Jahromi, S., Sedghkerdar, M. H. & Mahinpey, N. 2023. A review of chemical looping combustion technology: Fundamentals, and development of natural, industrial waste, and synthetic oxygen carriers. Fuel, 341: 127626.

Deng, G., Li, K., Gu, Z., Zhu, X., Wei, Y., Cheng, X. & Wang, H. 2018. Synergy effects of combined red muds as oxygen carriers for chemical looping combustion of methane. Chemical Engineering Journal, 341: 588-600.

Deng, G., Li, K., Zhang, G., Gu, Z., Zhu, X., Wei, Y. & Wang, H. 2019. Enhanced performance of red mud-based oxygen carriers by CuO for chemical looping combustion of methane. Applied Energy, 253: 113534.

Di, Z., Cao, Y., Yang, F., Cheng, F. & Zhang, K. 2018. Studies on steel slag as an oxygen carrier for chemical looping combustion. Fuel, 226: 618-626.

Dilmaç, N., Dilmaç, Ö. F.&Yardımcı, E. 2017. Utilization of Menteş iron ore as oxygen carrier in Chemical-Looping Combustion. Energy, 138: 785-798.

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

Dueso, C., Ortiz, M., Abad, A., García-Labiano, F.,de Diego, L. F.,Gayán, P. & Adánez, J. 2012. Reduction and oxidation kinetics of nickel-based oxygen-carriers for chemical-looping combustion and chemical-looping reforming. Chemical Engineering Journal, 188: 142-154.

Durmaz, M., Dilmaç, N. and Dilmaç, Ö. F. 2019. The use of mechanochemically synthesized iron based oxygen carriers in chemical looping combustion. World Energy Strategies Congress and Exhibition (WESCE'19). Javani, N. and Sorgulu, F. (eds), Yıldız Technical University, pp. 49-52, İstanbul.

Durmaz, M., Dilmaç, N. & Dilmaç, Ö. F. 2020. Evaluation of performance of copper converter slag as oxygen carrier in chemical-looping combustion (CLC). Energy, 196: 117055.

Durmaz, M., Dilmaç, N. and Dilmaç, Ö. F. 2021. Turkish calcined red mud (TCRM) as a low cost oxygen carrier for chemical looping combustion (CLC). 8th International Conference on Renewable Fuels, Combustion and Fire (FCE'21). İlbaş, M. and Karyeyen, S. (eds), Gazi University, pp. 152-157, Ankara.

Durmaz, M., Dilmaç, N. & Dilmaç, Ö. F. 2023. Suitability of Hekimhan siderite as oxygen carrier in chemical looping combustion. International Journal of Global Warming, 29(1-2): 108-120.

Dziejarski, B., Krzyżyńska, R. & Andersson, K. 2023. Current status of carbon capture, utilization, and storage technologies in the global economy: A survey of technical assessment. Fuel, 342: 127776.

Erans, M., Manovic, V. & Anthony, E. J. 2016. Calcium looping sorbents for CO_2 capture. Applied Energy, 180: 722-742.

Feng, X., Li, Z., Lin, S., Tian, S. & Li, K. 2022. Enhanced performance of red mud for chemical-looping combustion of coal by the modification of transition metal oxides. Journal of the Energy Institute, 102: 22-31.

Fennell, P. and Anthony, B. 2015. Calcium and chemical looping technology for power generation and carbon dioxide (CO_2) capture. Woodhead Publishing, Elsevier, 446 pages, Cambridge.

Filsouf, A., Durmaz, M., Adánez-Rubio, I., Mendiara, T. and Adánez Elorza, J. 2022. CLOU combustion of biomass with CO_2 capture using a magnetic Cu-based oxygen carrier dopped with kaolin. 6th International Conference on Chemical Looping, Zaragoza.

Garcia-Labiano, F., Adánez, J., de Diego, L. F., Gayán, P. & Abad, A. 2006. Effect of pressure on the behavior of copper-, iron-, and nickel-based oxygen carriers for chemical-looping combustion. Energy & Fuels, 20(1): 26-33.

García-Labiano, F., De Diego, L., García-Díez, E., Serrano, A., Abad, A., Gayán, P. & Adánez, J. 2014. Combustion and reforming of ethanol in a chemical looping continuous unit. Energy Procedia, 63: 53-62.

García-Labiano, F., de Diego, L. F., Gayán, P., Adanez, J., Abad, A.& Dueso, C. 2009. Effect of fuel gas composition in chemical-looping combustion with Ni-based oxygen carriers. 1. Fate of sulfur. Industrial & Engineering Chemistry Research, 48(5): 2499-2508.

Gayán, P., Adánez-Rubio, I., Abad, A., De Diego, L. F., García-Labiano, F. & Adánez, J. 2012. Development of Cu-based oxygen carriers for Chemical-Looping with Oxygen Uncoupling (CLOU) process. Fuel, 96: 226-238.

GCCSI. 2022. Global Status of CCS Report 2022.

Gu, H., Shen, L., Xiao, J., Zhang, S. & Song, T. 2011. Chemical looping combustion of biomass/coal with natural iron ore as oxygen carrier in a continuous reactor. Energy & Fuels, 25(1): 446-455.

Gu, Z., Zhang, L., Lu, C., Qing, S. & Li, K. 2020. Enhanced performance of copper ore oxygen carrier by red mud modification for chemical looping combustion. Applied Energy, 277: 115590.

Guizani, C., Louisnard, O., Sanz, F. E. & Salvador, S. 2015. Gasification of woody biomass under high heating rate conditions in pure CO_2: Experiments and modelling. Biomass and Bioenergy, 83: 169-182.

Gupta, M., Coyle, I. and Thambimuthu, K. 2003. CO_2 capture technologies and opportunities in Canada. 1st Canadian CC&S Technology Roadmap Workshop, pp. 1-36, Canada.

Hammache, S., Means, N., Burgess, W., Howard, B.& Smith, M. 2020. Investigation of low-cost oxygen carriers for chemical looping combustion at high temperature. Fuel, 273: 117746.

Heitmeir, F., Sanz, W., Göttlich, E. and Jericha, H. (2003). The Graz cycle–a zero emission power plant of highest efficiency. XXXV Kraftwerkstechnisches Kolloquium, Dresden, Germany.

Hong, Q., Wang, P., Chen, Z., Huang, Z., Shen, L. & Song, T. 2021. Evaluation of red mud as oxygen carrier for chemical looping combustion of methane and biomass in fluidized bed. Fuel Processing Technology, 222: 106964.

Hossain, M. M. and de Lasa, H. I. 2008. Chemical-looping combustion (CLC) for inherent CO_2 separations—a review. Chemical Engineering Science, 63(18): 4433-4451.

Hoteit, A., Forret, A., Pelletant, W., Roesler, J. & Gauthier, T. 2011. Chemical looping combustion with different types of liquid fuels. Oil & Gas Science and Technology–Revue d'IFP Energies nouvelles, 66(2): 193-199.

Iliuta, I. and Iliuta, M. C. 2013. Biosyngas production in an integrated aqueous-phase glycerol reforming/chemical looping combustion process. Industrial & Engineering Chemistry Research, 52(46): 16142-16161.

Jerndal, E., Mattisson, T. & Lyngfelt, A. 2006. Thermal analysis of chemical-looping combustion. Chemical Engineering Research and Design, 84(9): 795-806.

Jin, H. and Ishida, M. 2004. A new type of coal gas fueled chemical-looping combustion. Fuel, 83(17-18): 2411-2417.

Karami, D., Soleimanisalim, A. H., Sedghkerdar, M. H. & Mahinpey, N. 2020. Preparation of novel oxygen carriers supported by Ti, Zr-shelled γ-alumina for chemical looping combustion of methane. Industrial & Engineering Chemistry Research, 59(7): 3221-3228.

Kimball, E., Lambert, A., Fossdal, A., Leenman, R., Comte, E., Van Den Bos, W. & Blom, R. 2013. Reactor choices for chemical looping combustion (CLC)-Dependencies on materials characteristics. Energy Procedia, 37: 567-574.

Kohl, A., L. and Nielsen, R. 1997. Gas Purification. Gulf Publishing Company, 1395 pages, Houston, Texas

Kong, L., Bao, J., Chen, L., Fan, Z., Li, W., Nikolic, H. & Liu, K. 2018. Bauxite-modified oxygen carrier for chemical looping combustion: A possible solution to the heat of combustion compensation. Chemical Engineering Research and Design, 131: 635-642.

König, D. H., Freiberg, M., Dietrich, R.-U.& Wörner, A. 2015. Techno-economic study of the storage of fluctuating renewable energy in liquid hydrocarbons. Fuel, 159: 289-297.

Kronberger, B., Lyngfelt, A., Löffler, G. & Hofbauer, H. 2005. Design and fluid dynamic analysis of a bench-scale combustion system with CO_2 separation− chemical-looping combustion. Industrial & Engineering Chemistry Research, 44(3): 546-556.

Kuo, Y.-L., Huang, W.-C., Tseng, Y.-H., Chang, S.-H., Ku, Y. & Lee, H.-Y. 2018. Electric arc furnace dust as an alternative low-cost oxygen carrier for chemical looping combustion. Journal of hazardous materials, 342: 297-305.

Leion, H., Mattisson, T.& Lyngfelt, A. 2009. Use of ores and industrial products as oxygen carriers in chemical-looping combustion. Energy & Fuels, 23(4): 2307-2315.

Leung, D. Y., Caramanna, G.& Maroto-Valer, M. M. 2014. An overview of current status of carbon dioxide capture and storage technologies. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 39: 426-443.

Lewis, W. K. and Gilliland, E. R. US2665972A, 1954.

Li, J., Zhang, H., Gao, Z., Fu, J., Ao, W. & Dai, J. 2017. CO2 capture with chemical looping combustion of gaseous fuels: an overview. Energy & Fuels, 31(4): 3475-3524.

Lin, S., Gu, Z., Zhu, X., Wei, Y., Long, Y., Yang, K.,He, F., Wang, H. & Li, K. 2020. Synergy of red mud oxygen carrier with MgO and NiO for enhanced chemical-looping combustion. Energy, 197: 117202.

Linderholm, C., Lyngfelt, A., Cuadrat, A.& Jerndal, E. 2012. Chemical-looping combustion of solid fuels–Operation in a 10 kW unit with two fuels, above-bed and in-bed fuel feed and two oxygen carriers, manganese ore and ilmenite. Fuel, 102: 808-822.

Linderholm, C., Lyngfelt, A.& Dueso, C. 2013. Chemical-looping combustion of solid fuels in a 10 kW reactor system using natural minerals as oxygen carrier. Energy Procedia, 37: 598-607.

Linderholm, C. J. 2011. CO_2 Capture using chemical-looping combustion–operational experience with gaseous and solid fuels. Thesis for the Degree of Doctor of Philosophy, Chalmers University of Technology, 53 pages, Gothenburg.

Lyngfelt, A., Leckner, B. & Mattisson, T. 2001. A fluidized-bed combustion process with inherent CO_2 separation; application of chemical-looping combustion. Chemical Engineering Science, 56(10): 3101-3113.

Lyon, R. K. and Cole, J. A. 2000. Unmixed combustion: an alternative to fire. Combustion and Flame, 121(1-2): 249-261.

Ma, Z., Zhang, S.& Xiao, R. 2020. Redox performance of pyrite cinder in methane chemical looping combustion. Chemical Engineering Journal, 395: 125097.

Mattisson, T., Adánez, J., Mayer, K., Snijkers, F., Williams, G., Wesker, E., Bertsch, O. & Lyngfelt, A. 2014. Innovative oxygen carriers uplifting chemical-looping combustion. Energy Procedia, 63: 113-130.

Mattisson, T., Lyngfelt, A. & 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.

Mendiara, T., Abad, A., de Diego, L., García-Labiano, F., Gayán, P. & Adánez, J. 2019. Reduction and oxidation kinetics of Tierga iron ore for Chemical Looping Combustion with diverse fuels. Chemical Engineering Journal, 359: 37-46.

Mendiara, T., Abad, A., de Diego, L. F., García-Labiano, F., Gayán, P. & Adanez, J. 2012. Use of an Fe-based residue from alumina production as an oxygen carrier in chemical-looping combustion. Energy & Fuels, 26(2): 1420-1431.

Mendiara, T., De Diego, L., García-Labiano, F.,Gayán, P., Abad, A. & Adánez, J. 2014. On the use of a highly reactive iron ore in Chemical Looping Combustion of different coals. Fuel, 126: 239-249.

Mendiara, T., Gayán, P., Abad, A., De Diego, L., García-Labiano, F. & Adánez, J. 2013. Performance of a bauxite waste as oxygen-carrier for chemical-looping combustion using coal as fuel. Fuel Processing Technology, 109: 57-69.

Miao, Z., Shen, L. & Zhao, H. 2023. Cycling performance of composite hematite and copper ore oxygen carrier in chemical looping combustion. Chemical Engineering Journal, 452: 139224.

Moldenhauer, P. 2014. Chemical-looping combustion with liquid fuel. Thesis for the Degree of Doctor of Philosophy, Chalmers University of Technology, 64 pages, Gothenburg.

Moldenhauer, P., Ryden, M., Mattisson, T., Hoteit, A., Jamal, A. & Lyngfelt, A. 2014. Chemical-looping combustion with fuel oil in a 10 kW pilot plant. Energy & Fuels, 28(9): 5978-5987.

Moldenhauer, P., Rydén, M., Mattisson, T. & Lyngfelt, A. 2012. Chemical-looping combustion and chemical-looping with oxygen uncoupling of kerosene with Mn- and Cu-based oxygen carriers in a circulating fluidized-bed 300 W laboratory reactor. Fuel Processing Technology, 104: 378-389.

Oreggioni, G. D. 2015. Design and simulation of pressure swing adsorption cycles for CO_2 capture. Thesis for the Degree of Doctor of Philosophy, The University of Edinburgh, 180 pages, Edinburgh.

Osman, A. I., Hefny, M., Abdel Maksoud, M., Elgarahy, A. M. & Rooney, D. W. 2021. Recent advances in carbon capture storage and utilisation technologies: a review. Environmental Chemistry Letters, 19(2): 797-849.

Pachler, R. F., Mayer, K., Penthor, S., Kollerits, M.& Hofbauer, H. 2018. Fate of sulfur in chemical looping combustion of gaseous fuels using a copper-based oxygen carrier. International Journal of Greenhouse Gas Control, 71: 86-94.

Pans, M. A., Gayán, P., Abad, A., García-Labiano, F.,de Diego, L. F. & Adánez, J. 2013. Use of chemically and physically mixed iron and nickel oxides as oxygen carriers for gas combustion in a CLC process. Fuel Processing Technology, 115: 152-163.

Parvez, A., Mujtaba, I. M. & Wu, T. 2016. Energy, exergy and environmental analyses of conventional, steam and CO_2-enhanced rice straw gasification. Energy, 94: 579-588.

Quadrelli, E. A., Centi, G., Duplan, J. L. & Perathoner, S. 2011. Carbon dioxide recycling: emerging large-scale technologies with industrial potential. ChemSusChem, 4(9): 1194-1215.

Rydén, M., Cleverstam, E., Johansson, M., Lyngfelt, A. & Mattisson, T. 2010. Fe_2O_3 on Ce-, Ca-, or Mg-stabilized ZrO_2 as oxygen carrier for chemical-looping combustion using NiO as additive. AIChE Journal, 56(8): 2211-2220.

Rydén, M., Cleverstam, E., Lyngfelt, A. & 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.

Rydén, M., Lyngfelt, A. & Mattisson, T. 2011. Combined manganese/iron oxides as oxygen carrier for chemical looping combustion with oxygen uncoupling (CLOU) in a circulating fluidized bed reactor system. Energy Procedia, 4: 341-348.

Rydén, M., Moldenhauer, P., Lindqvist, S., Mattisson, T. & Lyngfelt, A. 2014. Measuring attrition resistance of oxygen carrier particles for chemical looping combustion with a customized jet cup. Powder Technology, 256: 75-86.

Serrano, A., García-Labiano, F., de Diego, L., Gayán, P., Abad, A. & Adánez, J. 2017. Chemical Looping Combustion of liquid fossil fuels in a 1 kWth unit using a Fe-based oxygen carrier. Fuel Processing Technology, 160: 47-54.

Shen, L., Gao, Z., Wu, J. & Xiao, J. 2010. Sulfur behavior in chemical looping combustion with NiO/Al_2O_3 oxygen carrier. Combustion and Flame, 157(5): 853-863.

Shimizu, T., Hirama, T., Hosoda, H., Kitano, K., Inagaki, M. & Tejima, K. 1999. A twin fluid-bed reactor for removal of CO_2 from combustion processes. Chemical Engineering Research and Design, 77(1): 62-68.

Siriwardane, R.,Tian, H.,Richards, G.,Simonyi, T.&Poston, J. 2009. Chemical-looping combustion of coal with metal oxide oxygen carriers. Energy & Fuels, 23(8): 3885-3892.

Sivrikaya, O. and Arol, A. 2013. Method to improve preheated and fired strengths of haematite pellets using boron compounds with organic binders. Ironmaking & Steelmaking, 40(1): 1-8.

Song, C., Li, C., Zhu, D., Chen, W., Ai, L., Huang, N., Yang, L., Guo, C. & Liu, F. 2023. Waste utilization of sewage sludge and red mud based on chemical looping catalytic oxidation. Fuel, 332: 125990.

Sreenivasulu, B., Dhara, G., Sreedhar, I., Reddy, K. S. K. & Raghavan, K. 2013. Carbon Capture by Chemical Looping Combustion-A Critical review on Research Status and Challenges. International Conference on Chemical and Bioprocess Engineering, National Institute of Technology, pp. 4-13, Warangal.

Stobbe, E., Boer, B. D., & Geus, J. 1999. The reduction and oxidation behaviour of manganese oxides. Catalysis Today, 47(1-4): 161-167.

Sukmarani, G., Kusumaningrum, R., Noviyanto, A., Fauzi, F., Habieb, A. M., Amal, M. I. & Rochman, N. T. 2020. Synthesis of manganese ferrite from manganese ore prepared by mechanical milling and its application as an inorganic heat-resistant pigment. Journal of materials research and technology, 9(4): 8497-8506.

Tang, M., Xu, L. & Fan, M. 2015. Progress in oxygen carrier development of methane-based chemical-looping reforming: A review. Applied Energy, 151: 143-156.

Teyssie, G., Leion, H., Schwebel, G. L., Lyngfelt, A. & Mattisson, T. 2011. Influence of lime addition to ilmenite in chemical-looping combustion (CLC) with solid fuels. Energy & Fuels, 25(8): 3843-3853.

Tian, H., Simonyi, T., Poston, J. & Siriwardane, R. 2009. Effect of hydrogen sulfide on chemical looping combustion of coal-derived synthesis gas over bentonite-supported metal− oxide oxygen carriers. Industrial & Engineering Chemistry Research, 48(18): 8418-8430.

Tian, X., Zhao, H. & Ma, J. 2017. Cement bonded fine hematite and copper ore particles as oxygen carrier in chemical looping combustion. Applied Energy, 204: 242-253.

Wang, P., Means, N., Shekhawat, D., Berry, D. & Massoudi, M. 2015. Chemical-looping combustion and gasification of coals and oxygen carrier development: a brief review. Energies, 8(10): 10605-10635.

Wang, Y., Tian, X., Zhao, H. & Liu, K. 2020. The use of a low-cost oxygen carrier prepared from red mud and copper ore for in situ gasification chemical looping combustion of coal. Fuel Processing Technology, 205: 106460.

Wang, Y., Tian, X., Zhao, H., Liu, K., Dong, Y., Su, Z. & Zheng, C. 2021. Synergetic effects of cement bonded copper ore and red mud as oxygen carrier during in-situ gasification chemical looping combustion of coal char. Fuel, 303: 121295.

Wei, X., Manovic, V. & Hanak, D. P. 2020. Techno-economic assessment of coal-or biomass-fired oxy-combustion power plants with supercritical carbon dioxide cycle. Energy Conversion and Management, 221: 113143.

Wolf, J. 2004. CO_2 mitigation in advanced power cycles-Chemical looping combustion and steam-based gasification. Doctoral Thesis, KTH - Royal Institute of Technology, 132 pages, Stockholm.

Xiao, R., Song, Q., Zhang, S., Zheng, W. & Yang, Y. 2010. Pressurized chemical-looping combustion of Chinese bituminous coal: cyclic performance and characterization of iron ore-based oxygen carrier. Energy & Fuels, 24(2): 1449-1463.

Yan, J., Zhang, L., He, J., Liu, M., Lei, Z., Li, Z., Wang, Z., Ren, S. & Shui, H. 2022. Boosting chemical looping combustion performances of red mud with transition metal oxides. Carbon Resources Conversion, 5(2): 119-130.

Yang, Y., Shi, X. & Zhao, R. 1999. Flame retardancy behavior of zinc borate. Journal of Fire Sciences, 17(5): 355-361.

Yardımcı, E.,Ö. 2016. Sentez gazının kimyasal döngülü yanmasının incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Çankırı Karatekin Üniversitesi, 56 sayfa, Çankırı.

Yıldız, N. 1990. Demir cevherinin peletlenmesi. Madencilik, 19(1): 17-32.

Zafar, Q., Abad, A., Mattisson, T., Gevert, B. & Strand, M. 2007. Reduction and oxidation kinetics of Mn_3O_4/Mg–ZrO_2 oxygen carrier particles for chemical-looping combustion. Chemical Engineering Science, 62(23): 6556-6567.

Zhang, L., Li, K., Gu, Z., Zhu, X., Wei, Y., Li, L., Tian, M. & Wang, H. 2019. Iron-rich copper ore as a promising oxygen carrier for chemical looping combustion of methane. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 101: 204-213.

Zhao, Y., Chi, J., Zhang, S. & Xiao, Y. 2017. Thermodynamic study of an improved MATIANT cycle with stream split and recompression. Applied Thermal Engineering, 125: 452-469.

Zhou, H., Yi, Q., Wei, G., Zhang, Y., Hou, Y., Huang, Z., Zhao, Z. & Li, H. 2020. Reaction performance and lattice oxygen migration of MnFe2O4 oxygen carrier in methane-carbon dioxide reaction system. International Journal of Hydrogen Energy, 45(55): 30254-30266.

Zornoza, B., Abad, A., Mendiara, T.& Izquierdo, M. T. 2022. Iron-based oxygen carrier particles produced from micronized size minerals or industrial wastes. Powder Technology, 396: 637-647.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı ve Soyadı : Merve DURMAZ

Eğitim

Doktora	Çankırı Karatekin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı	2017-2023
Yüksek Lisans	Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı	2015-2017
Lisans	Gazi Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü	2009-2014

İş Deneyimi

Yıl	**Kurum**	**Görev**
2017-Halen	ÇAKÜ, Kimya Mühendisliği	Araştırma Görevlisi
2021-2022	Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC)	Ziyaretçi Araştırmacı

Akademik Aktiviteler

Tezden Üretilmiş Yayınlar (SCI veya SCI-Expanded)

1. **Durmaz, M.,** Dilmaç, N., & Dilmaç, Ö. F. **2020**. Evaluation of performance of copper converter slag as oxygen carrier in chemical-looping combustion (CLC). Energy, 196: 117055.
2. **Durmaz, M.,** Dilmaç, N., & Dilmaç, Ö. F. **2023**. Suitability of Hekimhan siderite as oxygen carrier in chemical looping combustion. International Journal of Global Warming, 29(1-2): 108-120.

Tezden Üretilmiş Tebliğ ve/veya Poster Sunumu ile Katıldığı Toplantılar

1. **Durmaz, M.,** Dilmaç, N., and Dilmaç Ö.F. The use of mechanochemically synthesized iron based oxygen carriers in chemical looping combustion. World Energy Strategies Congress and Exhibition (WESCE'19), İstanbul, Turkey, August 26-28, **2019.**
2. **Durmaz, M.,** Dilmaç, N., and Dilmaç, Ö. F. Turkish calcined red mud (TCRM) as a low cost oxygen carrier for chemical looping combustion (CLC). 8th International Conference on Renewable Fuels, Combustion and Fire (FCE'21), Turkey, March 5-7, **2021**, Online.
3. **Durmaz, M.,** Dilmaç, N., and Dilmaç, Ö. F. Suitability of siderite as oxygen carrier ın chemical looping combustion. TUBA World Conference on Energy Science and Technology (TUBA WCEST-2021), Turkey, August 8-12, **2021**, Online.

Diğer Yayınlar (SCI veya SCI-Expanded)

1. Adánez-Rubio, I., Filsouf, A., **Durmaz, M.,** Mendiara, T.,Gayán, P. & Adánez, J. **2023**. Performance of a kaolin-doped, magnetic Cu-based oxygen carrier in biomass combustion. Powder Technology, 426: 118668.

Diğer Tebliğ ve/veya Poster Sunumu ile Katıldığı Toplantılar

1. Filsouf, A., **Durmaz, M.,** Adánez-Rubio, I., Mendiara, T. and Adánez Elorza, J. CLOU combustion of biomass with CO_2 capture using a magnetic Cu-based oxygen carrier dopped with kaolin. 6th International Conference on Chemical Looping, Spain, Zaragoza, September 19-22, **2022.**
2. Filsouf, A., **Durmaz, M.,** Adánez-Rubio, I., Mendiara, T., and Adánez Elorza, J. Combustión de carbones y biomasas con transportadores de oxígeno basados en óxido de cobre sobre soporte magnético. XV Reunión del Grupo Español del Carbón (GEC-20), Granada, Spain, April 24-27, **2022.**
3. **Durmaz, M**., Usta, D., Kuban, A., and Tuncel, S. Monodisperse-porous titania microspheres with biomodal pore-size distribution as a new stationary phase for DNA microextraction, 45th International Symposium on High Performance Liquid Phase Seperation and Related Techiques (HPLC 2017), Prague, Czech Republic, June 18-22, **2017.**

4. **Durmaz, M.,** Doğanlar, N., D., and Gündüz, U. Glikozun Klinoptilolit Üzerinde Adsorpsiyonunun İncelenmesi, 11. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi (UKMK-11), Eskişehir, Turkey, 2-5 Eylül, **2014.**