KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

KARBONDİOKSİT GİDERİMİ İÇİN YENİ SÜREÇ GELİŞTİRİLMESİ

MURAT EFGAN KİBAR

KOCAELİ 2016

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ

ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

KARBONDİOKSİT GİDERİMİ İÇİN YENİ SÜREÇ GELİŞTİRİLMESİ

MURAT EFGAN KİBAR

Prof.Dr. Ayşe Nilgün AKIN		
Danışman,	Kocaeli Üniv.	.....
Prof.Dr. Ramazan YILDIRIM		
Jüri Üyesi,	Boğaziçi Üniv.	.....
Doç.Dr. Nilüfer HİLMİOĞLU		
Jüri Üyesi,	Kocaeli Üniv.	.....
Prof.Dr. Ahmet Erhan AKSOYLU		
Jüri Üyesi,	Boğaziçi Üniv.	.....
Yrd.Doç.Dr. Meltem YILDIZ		
Jüri Üyesi,	Kocaeli Üniv.	.....

Tezin Savunulduğu Tarih: 11.08.2016

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Sodyum borhidrürün hidrolizi ile hidrojen üretimi tepkimesinde yan ürün olarak elde edilen sodyum metaboratın ($NaBO_2$), küresel ısınmada etkili olan sera gazlarından karbondioksit ile tepkimeye sokularak ekonomik değeri olan bor kimyasallarına dönüştürüldüğü bir süreç geliştirilmiştir. Böylelikle ekonomik ve çevresel açıdan sorun oluşturabilecek iki atık ürünün ekonomik değer kazanması sağlanmıştır. Çünkü, hidrojen ekonomisinin temel taşlarından biri olan sodyum borhidrür ($NaBH_4$)'ün kontrollü bir şekilde gerçekleştirilebilen hidrolizi ile yan ürün olarak oluşan $NaBO_2$'nin değerlendirilmesi, enerji ekonomisine bir girdi sağlayacaktır. İlgilenilen konu "Enerji" olunca, karşılaşılan büyük sorunlardan birisi de CO_2 gaz emisyonudur. Hem literatürde hem de endüstriyel uygulamalarda CO_2'nin tutulması, azaltılması, değerlendirilmesi gibi konular bulunmakla beraber yenilikçi süreçlerin arayışına devam edilmektedir.

Bu amaç doğrultusunda bu tezde; ülkemiz için önemli olan bor bileşiklerinden faydalanarak çevreye zararlı karbondioksit gazının ekonomik değeri olan kimyasallara dönüştürüldüğü bir kimyasal süreç tasarlanmış ve geliştirilmiştir.

Doktora çalışmamın her aşamasında ilgi ve desteğini gördüğüm, bilimsel gelişimimi sağlayan, zor anlarımı kolaylaştıran, değerli ve sevgili tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Ayşe Nilgün AKIN'a en içten saygı, sevgi ve teşekkürlerimi sunuyorum.

Çalışmama katkılarından dolayı, tez jüri üyeleri, Prof. Dr. Ramazan YILDIRIM, Doç. Dr. Nilüfer HİLMİOĞLU, Prof. Dr. Ahmet Erhan AKSOYLU ve Yrd. Doç. Dr. Meltem YILDIZ'a,

Tez çalışmam süresince bana her türlü desteği sağlayan ve üzerimdeki işleri koşulsuz benimle paylaşan, Arş. Gör. Orhan ÖZCAN, Arş. Gör. Emel ENGİNTEPE ve KARGEL gurubumuz'a,

Kimya Mühendisliği Bölümü elemanlarına,

Tez çalışmamı destekleyen Kocaeli Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne (Proje No: 2010/26) ve İleri Disiplinlerarası Araştırma Laboratuarları (İDEAL), 2008K-120800, Kalkınma Bakanlığı'na teşekkür ederim.

Bu günlere ulaşmamı sağlayan, herzaman destek ve yardımcı olan, annelerim, Sunay KİBAR ve Dilber ARIK, babalarım, Avni KİBAR ve Musa ARIK, kardeşim Nilüfer KİBAR BİLGİNLİ, abim Aykut ARIK ve ablam Betül YAPRAKÇI'ya,

Hayatımın anlamı, desteği, sevgisi, kısacası herşeyi olan kızlarım UMAY, SİMAY ve eşim AYTUNGA'ya, en içten teşekkürlerimi sunarım.

Ağustos – 2016 Murat Efgan KİBAR

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR i
İÇİNDEKİLER ii
ŞEKİLLER DİZİNİ iii
TABLOLAR DİZİNİ v
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ vi
ÖZET viii
ABSTRACT ix
GİRİŞ 1
1. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI 4
1.1. Sodyum Metaborat'ın Geri Kazanımı ve Geri Dönüşümü 6
1.2. Karbondioksit Tutma Yöntemleri 11
1.3. Karbonlama Tepkimesi 14
1.3.1. Karbonlama mekanizması ve süreci 15
1.3.2. Karbonlama tepkimesinin kinetiği 18
1.3.3. Doğal karbonlama süreci 22
1.3.4. Hızlandırılmış karbonlama süreci 23
1.3.5. Karbonlama sürecinin kullanım alanları 24
1.4. Deneysel Tasarım 26
2. MALZEME VE YÖNTEM 33
2.1. Gaz-Katı Tepkimesi 33
2.1.1. Kalsinasyon 33
2.1.2. Tepkime testleri 34
2.1.3. Karakterizasyon 36
2.2. Gaz-Çözelti Tepkimesi 37
2.2.1. Ön deneyler 37
2.2.2. Deneysel tasarım 39
2.2.3. Karakterizasyon 41
3. BULGULAR VE TARTIŞMA 42
3.1. Kalsinasyon Sıcaklığının $NaBO_2.4H_2O$ Yapısı Üzerindeki Etkisi 43
3.2. Kalsinasyon Ortamının Karbonlama Dönüşmesine Etkisi 50
3.3. Tepkime Sıcaklığının Karbonlama Dönüşmesine Etkisi 57
3.4. Kinetik Çalışmalar 62
3.5. Gaz-Çözelti Tepkimeleri 70
3.5.1. Deneysel tasarım 1 (DT-1) 76
3.5.2. Deneysel tasarım 2 (DT-2) 81
4. SONUÇ VE ÖNERİLER 87
4.1. Sonuçlar 87
4.2. Öneriler 90
KAYNAKLAR 91
KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER 98
ÖZGEÇMİŞ 101

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Yıllara göre yanma çıktısı olarak dünyada toplam karbondioksit emisyon hacmi 5
Şekil 1.2. 2015 yılı dünyada ve Türkiye'de sektörel karbondioksit dağılım emisyonu 5
Şekil 1.3. CO_2 ayırma teknikleri 12
Şekil 1.4. Karbonlama tepkimesinin mekanizması 16
Şekil 1.5. Karbonlama sürecinde gaz tepkenin difüzyonu 18
Şekil 1.6. Karbonlama Tepkimesi Yöntemleri 23
Şekil 1.7. Yüzey yanıt tasarım yöntemleri 28
Şekil 1.8. İki etkenli merkezi kompozit tasarımın oluşturulması 29
Şekil 2.1. Gaz-katı tepkime sistemi 35
Şekil 2.2. Gaz-çözelti tepkime sistemi 39
Şekil 2.3. Tepkenlerin çözünürlük eğrileri 40
Şekil 3.1. Ticari $NaBO_2.4H_2O$'nin TGA-DTA eğrileri 44
Şekil 3.2. Hidratsız ve ticari $NaBO_2.4H_2O$'nin a) XRD spektrum, b) FTIR spektrumu 45
Şekil 3.3. 400 ^oC'de hava ortamında kalsine edilmiş hidratsız $NaBO_2$'nin ESEM görüntüsü 46
Şekil 3.4. Dehidrasyon süreci sonunda $NaBO_2.4H_2O$'daki hacim artışı 47
Şekil 3.5. Ticari $NaBO_2.4H_2O$, 300 ^oC'de kalsine ve 400 ^oC'de kalsine edilen numunelerin adsorpsiyon-desorpsiyon eğrileri 47
Şekil 3.6. 400 ^oC'de, kül fırınında kalsine edilen numunelerde mekanik kuvvet etkisi 48
Şekil 3.7. Sıcaklığın kristal boyutuna etkisi 49
Şekil 3.8. 400^oC'de, KF'de, hava ortamında kalsine edilen $NaBO_2$'nin tepkime sonrası görüntüleri 51
Şekil 3.9. Ticari $NaBO_2.4H_2O$ ve 200^oC'de CO_2 ortamında kalsine edilmiş ve 150 ^oC'de gerçekleştirilen tepkime ürünlerinin kırınım deseni 52
Şekil 3.10. Farklı sıcaklıklar için FTIR spektrumu 53
Şekil 3.11. Tepkime sıcaklığının dönüşmeye etkisi 57
Şekil 3.12. In situ gerçekleştirilen tepkime sonunda elde edilen örneklerin DTA termogramları 58
Şekil 3.13. CO_2 tepkimesinde sıcaklığın dönüşmeye etkisi 59
Şekil 3.14. TF-2'de tepkime koşullarında in situ karbonlama tepkimesi sonrası analiz sonuçları 60
Şekil 3.15. 400 ^oC in situ tepkime sonu ürün ağırlık kaybı eğrisi 61
Şekil 3.16. Büzülen çekirdek modelinin parçacık üzerindeki ilerlemesinin gösterimi 62
Şekil 3.17. Karbonlama tepkimesi sonuçları 67
Şekil 3.18. Arrhenius sabitlerinin belirlenmesi 69
Şekil 3.19. $NaBO_2$ çözeltilerinin karbonlama eğrileri 71
Şekil 3.20. Gaz-çözelti tepkimesi için tekrarlanabilirlik sonuçları 72
Şekil 3.21. Sıcaklığın karbonlama tepkimesine etkisi 73

Şekil 3.22. NaOH varlığının ve miktarının, $NaBO_2$-NaOH çözeltisinde karbonlama tepkimesine etkisi 74
Şekil 3.23. Çözelti-gaz karbonlama tepkimesi ürünlerinin XRD spektrumu 75
Şekil 3.24. DT-1'de yanıt olarak toplam harcanan CO_2 (Yanıt 1) için, sıcaklık ve CO_2 akış hızı etkenlerinin tasarıma etkisi 79
Şekil 3.25. DT-1 için istek fonksiyonu grafiği 80
Şekil 3.26. DT-2'de yanıt olarak toplam harcanan CO_2 (Yanıt 1) için, sıcaklık ve CO_2 akış hızı etkenlerinin tasarıma etkisi 84
Şekil 3.27. DT-2 için istek fonksiyonu grafiği 85

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 1.1. Çözünenler ve çözücüler için belirlenmiş fiziksel ve kimyasal özellikler 24
Tablo 1.2. Tek değişkenli bazı model denklemleri 31
Tablo 2.1. Tez kapsamında kullanılan kimyasal malzemelerin listesi 33
Tablo 2.2. Ön çalışma deney planı 38
Tablo 2.3. Deney tasarımında kullanılan etkenler ve sınır koşulları 41
Tablo 3.1. Kalsinasyon sıcaklığına göre kristal büyüklüğü değişimi 49
Tablo 3.2. Kül fırınında 400 ^{o}C'de değişken hacimli olarak kalsine edilen örneklerin karbonlama dönüşmeleri (%) 50
Tablo 3.3. Gibbs serbest enerji değerleri 54
Tablo 3.4. Denklem (3.4) için, hidrasyon faktörüne göre hesaplanan serbest enerji ve entalpi değişimleri 55
Tablo 3.5. Farklı çaptaki tüp fırınlarda kalsine edilen örneklerin karbonlama dönüşme (%) değerleri 55
Tablo 3.6. Karbonlama tepkimesi hız sabitleri 68
Tablo 3.7. DT-1 için elde edilen sonuçlar 77
Tablo 3.8. DT-1, toplam harcanan CO_2 için ANOVA 78
Tablo 3.9. DT-1'de, etkenler ve cevaplar için en iyileme koşulları 80
Tablo 3.10. DT-2 için elde edilen sonuçlar 82
Tablo 3.11. DT-2, toplam harcanan CO_2 için ANOVA 83
Tablo 3.12. DT-2'de, etkenler ve cevaplar için en iyileme koşulları 85

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

a_p : Birim hacim başına $NaBO_2$'nin yüzey alanı, (m^2/m^3)
A_1 : Kinetik bölge için basitleştirilmiş denklem
A_2 : Difüzyon bölgesi için basitleştirilmiş denklem
C_1 : Bir karbonlu bileşikler
C_{A0} : A gazının giriş konsantrasyonu, (mol/L)
C_{As} : A gazının yüzey konsantrasyonu, (mol/L)
C_{Ac} : A gazının konsantrasyonu, (mol/L)
C_{S0} : Katının yüzey konsantrasyonu, (mol/L)
C_{CO2} : CO_2'nin konsantrasyonu, (mol/cm^3)
$De = k_d$: Efektif difüzivite, (cm^3/dak)
D_{eA} : A bileşeninin difüzyon katsayısı
D(x) : Difüzyon bölge dönüşme fonksiyonu
F_{CO2} : CO_2'nin hacimsel akış hızı (mL/dak)
F_{N2} : N_2'nin hacimsel akış hızı, (mL/dak)
F_{toplam} : Karışım gazının hacimsel akış hızı, (mL/dak)
G_f^o : Gibbs serbest enerjisi, (kJ/mol)
H_f^o : Entalpi enerjisi, (kJ/mol)
k_m : Kütle transfer katsayısı
k_s : Tepkime hız sabiti, (dak^{-1})
K : Kelvin
K(x) : Kinetik bölge dönüşme fonksiyonu
M : Molarite, (mol/L)
M_A : Toplam molar akı, (mol/m^2.s)
M_{NaBO2} : $NaBO_2$'nin moleküler ağırlığı, (g/mol)
n : mol
n_{CO2} : CO_2'nin molü
Q_A : A gazının molar akısı, (mol/cm^2.s)
Q_{As} : A gazının herhangi bir konumdaki molar akısı, (mol/cm^2.s)
Q_{Ac} : A gazının çekirdek yüzeyindeki molar akısı, (mol/cm^2.s)
Q_{As} : A gazının parçacık yüzeyindeki molar akısı, (mol/cm^2.s)
Q_{CO2} : CO_2 molar akısı, (mol/cm^2.s)
r : Yarıçap, (cm)
r_c : Çekirdek yarıçapı, (cm)
R_p : Parçacık yarıçapı, (cm)
R^2 : Korelasyon faktörü
R' : Alkil grubu
S_{BET} : $NaBO_2$'nin toplam yüzey alanı, (cm^2/g)
t : Zaman
t_d : Difüzyon zamanı, (dak)
t_k : Yüzey tepkime zamanı, (dak)
t_y : Tam dönüşme zamanı, (dak)
x : Karbonlama dönüşmesi

X^- : Anyon
X_h : Hidrasyon faktörü
∂ : Türev
ε : Hata
Δ : Uzaklıktaki değişim, (cm)
θ : Penetrasyon açısı, (^{o})
ρ_{NaBO2} : $NaBO_2$'nin yoğunluğu, (g/cm^3)
φ_d : Difüzyon bölgesi sabitler fonksiyonu
φ_s : Kinetik bölgesi sabitler fonksiyonu
λ : Dalgaboyu, (nm)
ϑ : $NaBO_2$'nin gözenek çapı, (cm^3/g)

Kısaltmalar

ATR : Attenuated Total Reflectance (Zayıflatılmış Toplam Yansıtmalı)
BET : Braunauer-Emmett-Teller Yöntemi
BJH : Barrett-Joyner-Halenda Yöntemi
DT : Deneysel Tasarım
DTA : Diferansiyel Termogravimetrik Analiz
ESEM : Environmental Scanning Electron Microscopy (Çevresel Taramalı Electron Mikroskopisi)
FTIR : Fourier Transform Infrared Spectroscopy (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi)
FWHM : Full Width Half Maximum (Yarı Yükseklikte Tam Genişlik)
IEA : International Energy Agency (Uluslararası Enerji Ajansı)
IPCC : International Panel on Climate Change (Uluslararası İklim Değişikliği Paneli)
IUPAC : International Union of Pure and Applied Chemistry (Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği)
IR : İnfrared (Kızılötesi)
KAÖ : Kütle Akış Ölçer
KF : Kül Fırın
TEM : Transmission Electron Spectroscopy (Geçirimli Electron Mikroskopisi)
TGA : Termogravimetrik Analiz
TF : Tüp Fırın
XRD : X-Ray Diffraction (X-Işını Kırınımı)

KARBONDİOKSİT GİDERİMİ İÇİN YENİ SÜREÇ GELİŞTİRİLMESİ

ÖZET

Bu tezde, sodyum metaborat ($NaBO_2$) ile karbondioksit (CO_2) arasındaki karbonlama tepkimesiyle karbondioksit giderimi detaylı olarak çalışılmıştır. $NaBO_2$, sodyum borhidrürün ($NaBH_4$) hidroliz tepkimesi yan ürünüdür, CO_2 ise sera gazıdır. Bu sebeple bu kimyasalların ticari değeri olan başka kimyasallara dönüştürülmesi hem hidrojen ekonomisine katkı hem de küresel ısınma sorununa destek olması bakımından önem taşımaktadır. Sunulan tezde, katı faz karbonlama tepkimesi için hidrasyon faktörü, fırın tipi, kalsinasyon sıcaklığı ve ortamı gibi tepkime parametreleri çalışılmış ve optimize edilmiştir. Ayrıca gaz-çözelti karbonlama tepkimesinde sıcaklık, $NaBO_2$ konsantrasyonu, CO_2 akış hızı ve $NaBO_2$/NaOH mol oranı etkenleri deneysel tasarım yöntemiyle analiz edilmiştir. 400 ^oC sıcaklığın, hem dehidrasyon sürecinde hem de tepkimede önemli bir değer olduğu sonucuna varılmıştır. Ayrıca nispeten düşük sıcaklıklarda (400 ^oC'den aşağı) farklı bir tepkime mekanizması önerilmiş ve ispat edilmiştir. Karbonlama tepkime parametreleri optimize edilerek tepkimenin kinetik verisi oluşturulmuştur. 400 ^oC'den itibaren ürünlerin dekompozisyonu başlamakta ve 600 ^oC'de tamamlanmaktadır. Karbonlama tepkimesi, öncelikle hızlı bir şekilde kinetik bölgesini oluşturmakta daha sonra daha yavaş gerçekleşen difüzyon bölgesini oluşturmaktadır. Böylece karbonlama tepkimesi, birbiri ardınca oluşan kinetik ve difüzyon bölgelerden oluşur. Büzülen çekirdek modeli tepkime kinetiğinin açıklanmasında kullanılmıştır ve hız sabitleri difüzyon bölgesi için, 11,8 kJ/mol – 1,4 x 10^6 cm^2/dak ve kinetik bölgesi için 18,2 kJ/mol – 2,8 x 10^{-4} cm^2/dak şeklinde bulunmuştur. İki farklı aralıkta deneysel tasarım yapılmış ve düşük sıcaklıklarda CO_2 akış hızının baskın etken olduğu, yüksek sıcaklıklarda ise hem sıcaklığın hem de konsantrasyonların baskın etkenler olduğu bulunmuştur.

Anahtar kelimeler: Geri Kazanım, Karbondioksit Tutulması, Karbonlama Tepkimesi, Sodyum Metaborat.

DEVELOPMENT OF A NOVEL PROCESS FOR CARBONDIOXIDE FIXATION

ABSTRACT

This thesis presents a comprehensive study on the carbon dioxide (CO_2) capture via sodium metaborate ($NaBO_2$) by carbonation reaction. $NaBO_2$ is a by-product of sodium borohydride ($NaBH_4$) hydrolysis reaction and carbon dioxide (CO_2) is a greenhouse gas. Therefore their transformation into commercial chemicals is quite important in order to provide a mutual benefit to hydrogen economy and global warming issue. In the presented study, reaction parameters such as; hydration factor, furnace type, calcination temperature and environment were investigated at different levels and optimized for solid state carbonation reaction. Also, the parameters which are temperature, $NaBO_2$ concentration, CO_2 flow rate and $NaBO_2$/NaOH molar ratios are analysed by using experimental design for gas-liquid carbonation reaction. The effects of those key parameters on CO_2 fixation yield were discussed. It was concluded that, 400 ^oC was a key temperature for both the dehydration and reaction steps. Moreover, at relatively low temperatures (below 400 ^oC), a new reaction pathway was proposed and proved. Both hydrated and dehydrated forms of $NaBO_2$ have high sorption capacities of CO_2 up to 400 ^oC. Decomposition of the products starts beyond 400 ^oC and completes at 600 ^oC. Shrinking core model is used to explain the kinetics of the non-catalytic heterogeneous reaction. The reaction progress in two stages, one is surface reaction-controlled and the other is diffusion-controlled. The apparent activation energy and pre-exponential factor for reaction-controlled and diffusion-controlled regions are calculated as 11.8 kJ/mol - 1.4 x 10^6 cm^2/min and 18.2 kJ/mol - 2.8 x 10^{-4} cm^2/min, respectively. Experimental design was named and performed for low temperature and high temperature in two parts. In low temperature design, the effect of CO_2 flow rate is the most dominant factor for the response. In high temperature design the effects of both temperature and concetration are strictly affects the response.

Keywords: Recovery, Carbondioxide Fixation, Carbonation Reaction, Sodium Metaborate.

GİRİŞ

Elektrik üretimi, deniz, hava ve kara taşımacılığı ve kimya endüstrisi düşünüldüğünde günümüzde fosil yakıtların kullanımı oldukça yaygın bir durumdadır. Bu yaygın kullanım da beraberinde karbondioksit (CO_2) salınımını getirmektedir. Sera gazı emisyonlarının, özellikle CO_2'nin, neden olduğu küresel ısınma günümüzün en önemli sorunlarından biri haline gelmiştir. Özellikle dünyanın fosil yakıt kullanımını düşürmek ve sera gazı etkisini azaltmak için bilim insanları yoğun bir şekilde çalışmaktadırlar. Hidrojen bir enerji kaynağı olmamasına rağmen özellikle yakıt pili teknolojisinin gelişmesiyle alternatif yakıt olarak büyük önem kazanmıştır. Hidrojen, yüksek enerji potansiyeline sahip olmakla birlikte taşınması çok zor olan hafif bir maddedir. Yüksek basınçta ve/veya kriyojenik soğutma sistemleri ile depolama ve taşıma imkanı olmasına rağmen, güvenlik ve malzeme ile ilgili zorluklar bulunmaktadır. Bu nedenle oda koşullarında katı halde bulunan $NaBH_4$'ün su ile hidroliz olarak güvenli bir şekilde hidrojen üretebilmesi oldukça önemlidir. Ancak bu sürecin ticari önem kazanabilmesi için tepkimede oluşan yan ürün $NaBO_2$'ın kullanım alanının genişletilmesi gereklidir. Sanayide sınırlı kullanım alanı olan $NaBO_2$ eğer $NaBH_4$'e geri dönüştürülebilirse, enerji desteği açısından önemli bir katkı sağlayacaktır. Fakat geri dönüşüm sırasında tepkime sitokiyometrisi düşünüldüğünde elde edilmiş olan hidrojenin tekrar kullanılması söz konusudur. Ayrıca geri dönüşüm tepkimesi yüksek sıcaklıklar ve yüksek hidrojen basınçlarında gerçekleşmektedir. Bu sebeple geri dönüşüm tepkimesinden ziyade maddenin geri kazanımı yani atık olarak nitelendirilebilecek bir maddenin kullanılabilir başka bir maddeye çevrilmesi daha önemli hale gelmektedir.

CO_2 giderimi için absorpsiyon, adsorpsiyon, membran ve kriyojenik ayırma yöntemleri yanısıra literatürde, CO_2'nin azaltılması, giderimi, değerlendirilmesi gibi başlıkların kapsamında CO_2'nin, kimyasal tepkimelerde tepken olarak kullanılması ve ihtiyaç duyulan hammaddelere dönüştürülmesi çalışmaları da mevcuttur. Yukarıda da belirtildiği üzere, sera gazı etkisi bulunan CO_2 ile hidroliz tepkimesi yan ürünü olan $NaBO_2$ arasında gerçekleşebilecek bir tepkime ile hem emisyon

değerlerinin düşürülmesi hem de atık statüsünde bulunan maddenin kazanımı gerçekleştirilebilir ve aşağıdaki tepkime geri kazanım süreci olarak önerilebilir.

$$CO_2 + NaBO_2.X_hH_2O \Leftrightarrow \text{Ürünler}$$

Bu tezin amacı, sodyum borhidrürün hidrolizi ile hidrojen üretimi tepkimesinde yan ürün olarak elde edilen $NaBO_2$'ın, küresel ısınmada etkili olan sera gazlarından karbondioksit ile tepkimeye sokularak ekonomik değeri olan bor kimyasallarına dönüştürülerek CO_2 giderimi için yeni bir sürecin geliştirilmesidir. Böylelikle ekonomik ve çevresel açıdan sorun oluşturabilecek iki atık ürünün ekonomik değer kazanmasına yol açacak çalışmalar literatürde ilk kez bu tez kapsamında incelenmiştir.

Tezin birinci bölümü, literatür araştırmalarını içermektedir. CO_2 ve $NaBO_2$'nin, önemi, karbonlama tepkimesi ve deneysel tasarım yöntemi ile ilgili bilgiler bu bölümde verilmiştir. Tezin ikinci bölümünde, kalsinasyon ve tepkime testlerinde, sistem ve koşulları, karakterizasyon çalışmaları bilgilerini ve deneysel tasarım desenlerini içeren malzeme ve yöntem anlatılmıştır. Tezin üçüncü bölümü ise elde edilen bulguları ve bu bulguların tartışılmasını içermektedir. Son bölüm de ise, sonuçlar ve öneriler verilmiştir. $NaBO_2$, hem farklı mol oranlarında yapısal su (hidrat) içerecek şekilde hem de yapısal su içermeyecek (hidratsız) şekilde kararlı formlardan oluşmaktadır. Bu sebeple, $NaBO_2.X_hH_2O$'nun ($0 \leq X_h \leq 4$) CO_2 ile olan tepkimesi de ürün oluşumunda farklılıklar gösterebilmektedir. Bu amaçla hidratlı ve hidratsız $NaBO_2$'nin CO_2 ile olan tepkimesi iki ana başlık altında incelenmiştir.

Birinci kısımda, katı haldeki $NaBO_2$ ile CO_2 gazının tepkimesi incelenmiştir. Bu bölüm, $NaBO_2$'nin hidratlı ve hidratsız karakteristik özelliklerinin belirlenmesi ve CO_2 ile olan tepkime koşullarının ve kinetiğinin incelenmesini içermektedir. Bu aşamada hidrasyon faktörünün karbondioksit ile olan tepkimenin verimine etkisini incelemek amacıyla farklı sıcaklıklarda ve ortamlarda kalsine edilmiş katı fazdaki sodyum metaboratın dönüşmesi incelenmiştir. Bu amaçla, sabit yataklı reaktörde çalışmalar yapılmış ve tepkimenin kinetiği ile ilgili incelemeler de bu aşamada tamamlanmıştır.

İkinci kısım ise $NaBO_2$'nin sulu çözeltisinin CO_2 gazıyla olan tepkimesini içermektedir. $NaBH_4$'ün hidroliz tepkimesi düşünüldüğünde, tepkime ortamı sıvı fazdan oluşmaktadır. Tam dönüşme sağlandığı varsayılırsa, hidroliz tepkimesi sonucunca elde edilen çözelti, suda çözünmüş $NaBO_2$ içermektedir. Bu sebeple, çözelti ile gaz arasındaki tepkimenin incelenme sonuçları bulunmaktadır. Çözelti gaz tepkimelerinde ayrıca, çözelti ortamında bulunan diğer iyon (OH^-) etkisini incelemek amacıyla da deneysel tasarım yöntemi ile en iyileme çalışmaları yapılmıştır.

Bu tez kapsamında literatürde ilk kez hem katı haldeki sodyum metaboratın hem de sulu sodyum metaborat çözeltisinin CO_2 ile olan tepkimesi sonucu CO_2 emisyonlarının gideriminde kullanılma potansiyeli araştırılmıştır. $NaBO_2$'nin CO_2 emisyonunun giderilmesinde kullanılarak, ekonomik değeri olan kimyasallara dönüştürüldüğü bir sürecin literatürde ilk kez yer alacak olması tezin özgünlüğüdür.

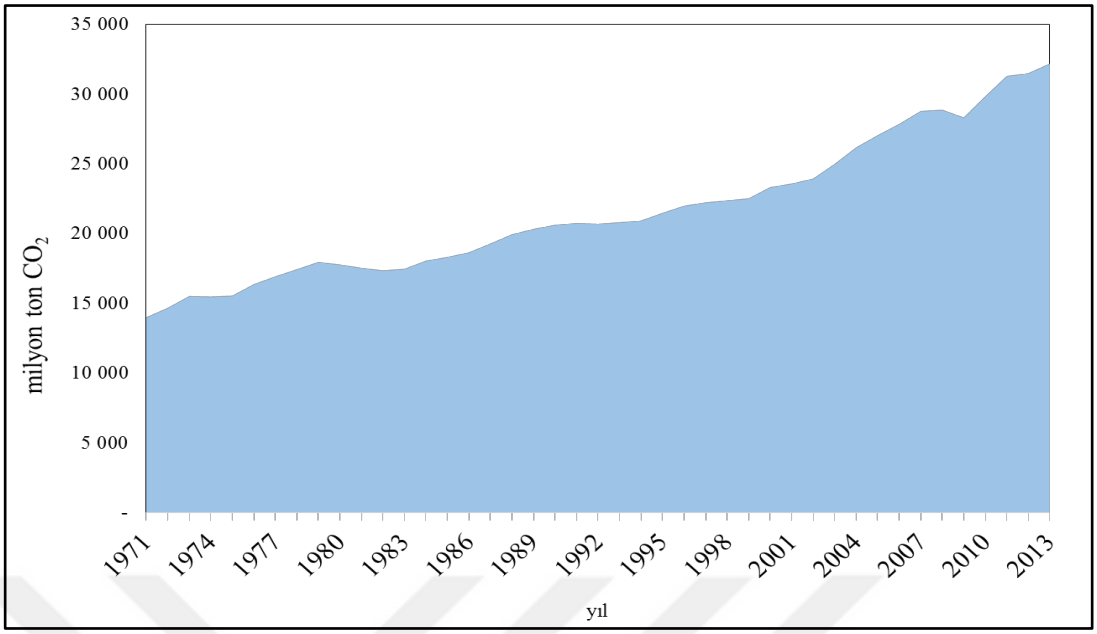
1. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Enerji, yaşamı oluşturan en küçüğünden en büyüğüne kadar bütün parçaları ilgilendiren yani temelinde yaşamı oluşturan bir olgudur. Enerji ihtiyacı, maddenin var oluşundan itibaren artarak devam etmektedir. Özellikle, teknolojik gelişmeler ve buna bağlı olarak insanların tüketim hızı, enerji ihtiyacını ve enerji tüketimini arttıran öznelerdir.

Enerji ihtiyacı temel olarak fosil yakıtlardan sağlanmaktadır (Desideri ve diğ., 2012). Bir kısmının yanma süreci ile karşılanması bu ihtiyacın çıktısı olarak karbondioksit salınımını da ortaya çıkartmaktadır. Dünyanın son zamanlarda ilgilendiği konuların başında sera etkisi gösteren CO_2 ve CH_4 gibi gazların salınımı ile oluşan küresel ısınmadır. Sera gazlarının kaynakları aşağıdaki şekilde sayılabilir. CO_2 küresel ısınmanın baş aktörüdür.

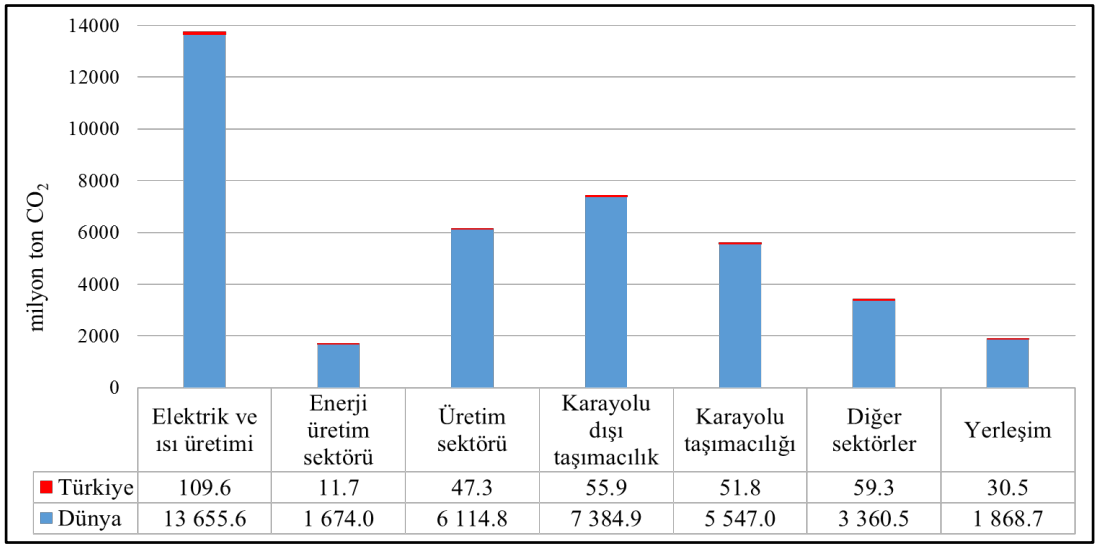
i. CO_2, elektrik üretimi için kömürün, petrolün ve doğal gazın yakılması, taşımacılık ve bu yakıtların direkt olarak endüstriyel, ticari ve yerleşim alanlarındaki kullanımı
ii. CH_4 , kömür madenciliğinden, doğal gazın, üretimi, taşınması ve son kullanımı
iii. NO_x , fosil yakıtların yakılması

Karbondioksit, volkanik bölgelerde ortaya çıkan gazlar ve hızlı nüfus artışına bağlı olarak fosil yakıtların yakılmasıyla yoğun olarak atmosfere salınmaktadır. Sera gazı emisyonlarının, özellikle CO_2'nin, neden olduğu küresel ısınma günümüzün en önemli sorunlarından biri haline gelmiştir. Günümüzde atmosferdeki CO_2 derişimi 400 ppm'e yaklaşmıştır ki bu rakam endüstriyel hayata geçişten önceki 300 ppm seviyesinden oldukça yüksektir (Oh, 2010). Mauna Loa gözlemevinin 1958 yılından beri aldığı kayıtlar ile atmosfer içerisindeki CO_2 miktarı ölçülmektedir. Kayıt alınmaya başlandığı tarihten itibaren bu miktarda % 24 kadar bir artış gözlenmiştir. Şekil 1.1.'de, yanma sonucu atmosfere salınan CO_2 emisyon değerleri verilmiştir (Birol, 2015).



Şekil 1.1. Yıllara göre yanma çıktısı olarak dünyada toplam karbondioksit emisyon hacmi (Birol, 2015)

Şekil 1.1'de görüldüğü üzere, karbondioksit emisyonu sürekli artarak atmosfere salınmaktadır. Bunun sonucunda da, dünyamızın ortalama sıcaklığının artması konusunda ciddi endişelerin oluşmasına neden olmaktadır. Fosil yakıtların yanması sonucu ortaya çıkan karbondioksit emisyonu için, Şekil 1.2'de, sektörlere göre dünyadaki karbondioksit emisyon hacmi verilmiştir.



	Elektrik ve ısı üretimi	Enerji üretim sektörü	Üretim sektörü	Karayolu dışı taşımacılık	Karayolu taşımacılığı	Diğer sektörler	Yerleşim
Türkiye	109.6	11.7	47.3	55.9	51.8	59.3	30.5
Dünya	13 655.6	1 674.0	6 114.8	7 384.9	5 547.0	3 360.5	1 868.7

Şekil 1.2. 2015 yılı dünyada ve Türkiye'de sektörel karbondioksit dağılım emisyonu

Şekil 1.2'de verildiği üzere, CO_2 emisyonunun asıl kaynağı elektrik ve ısı üretimi sektörüdür. Bunu taşımacılık ve üretim sektörleri takip etmektedir. Milyon ton

mertebesi düşünüldüğünde, Türkiye'de de ciddi anlamda CO_2 emisyonu olmaktadır. Bu sektörlerin hepsi insan yaşam kalitesinin devamı ve daha iyiye taşınması amacıyla oluşmuş sektörlerdir. Buradaki çıkmaz, hayat kalitesi bir yönden iyileştirilmeye çalışılırken diğer taraftan yaşam alanlarının da kısıtlanır ya da bozulur hale gelmesidir. 1800'lü yılların başlarında havadaki CO_2 miktarı yaklaşık olarak 280 ppm iken 2008 yılında bu miktar 380 ppm'e kadar artış göstermiştir ve 2000'den beri ise yılda 1,9 ppm artmaktadır. IPCC (International Panel on Climate Change)'a göre ise, 21. yüzyılın sonunda CO_2 miktarı 490 ile 1260 ppm arasında olacaktır. Miktarlardaki bu son derece yüksek artış, CO_2 emisyonunun önlenmesi için yeni yöntemler geliştirilmesini zaruri hale getirmiştir (Zhang ve diğ., 2013).

1997 yılında imzalanan ve 2005 yılında yürürlüğe giren Kyoto protokolü ile küresel ısınmayı kontrol altında tutabilmek için 37 sanayileşmiş ve Avrupa Birliği üyesi ülke, sera gazı emisyon değerlerini 1990 yılından önceki seviyesi olan % 5,2'ye indirmeye çağrılmıştır. Hükümetler, 2009'da Kopenhag'da düzenlenen "Birleşmiş Milletler İklim Değişikliği Konferans'nda, iklim değişikliğinin şiddetli etkilerini sınırlamak için 2 derecelik küresel sıcaklık artışının altında kalınmasının gerekliliği konusunda anlaşmaya varmışlardır. Böylece, Kopenhag Anlaşması ile küresel sıcaklık artışının 2100 yılına gelindiğinde endüstriyelleşme öncesi dönemdeki seviyesinden en fazla 2 °C fazla olması ile sınırlandırılması gerekliliği vurgulanmıştır.

Uluslararası Enerji Ajansı (IEA) ± 2 ^{o}C sıcaklık hedefini gerçekleştirebilmek için CO_2 yakalama ve depolama teknolojilerinin geliştirilmesinin 2050 yılına gelindiğinde hedefe ulaşmada % 19 katkı sağlayacağını belirtmektedir. Tüm bu nedenlerle günümüzde CO_2 emisyonlarını giderme konularında çalışmalar hız kazanmaktadır. Bu çalışma konularının başında ise üretim teknolojilerinin iyileştirilmesi, CO_2 tutuklanması ya da depolanması gelmektedir (Koornneef ve diğ., 2012, Yu ve diğ., 2012).

1.1. Sodyum Metaborat'ın Geri Kazanımı ve Geri Dönüşümü

Üretim teknolojilerinin iyileştirilmesi başlığına alternatif enerji kaynaklarının entegrasyonu da dahil edilebilir. Böylece, sınırlı rezervi olan fosil yakıtların hem

tüketimi azaltılmış hem de kullanım süresi uzatılmış olur. Doğada serbest halde bulunmadığından, hidrojen bir enerji kaynağı olarak nitelendirilmemektedir. Ancak, hidrojen çok önemli bir enerji taşıyıcısıdır. Hidrojen herhangi bir tepkime sonunda, doğaya zararlı ürünler vermeyecektir, böylece çevre için zararlı bir kimyasal olmayacaktır (Bargigli ve diğ. 2004, Nicoletti ve diğ. 2015, Jain, 2009). H_2 'yi alternatif olarak çekici kılan kütle başına, metana göre 2,4, petrole göre 2,8 ve kömüre göre 4,0 kat daha fazla enerjiyi yanma tepkimesiyle ortaya çıkarmasındandır. Ancak günümüzde H_2 üretiminin % 98'i fosil yakıtların dönüştürülmesiyle (reformlama) yapılmaktadır ve üretim yıl başına 1 Gton'dur. Hacim baz alındığında H_2 'nin yoğunluğu (350 atm'de 0,03, 700 atm'de 0,06 ve 20 K'de (sıvı hal) 0,07 kg/L) özellikle benzinin yoğunluğuna (0,7 kg/L) göre düşük olduğu için H_2'nin depolanması ve taşınması, zor ve pahalıdır. Bu sebeplerden dolayı H_2'yi depolayabilecek yeni ortamlar bulunmalıdır.

H_2'nin önemi polimer membran yakıt pili teknolojileri ile birleştirildiğinde daha da artmaktadır (Ball ve Weeda, 2015). Bu tip yakıt pilleri, kimyasal tepkime enerjisini elektrik enerjisine çevirmektedir ve elde edilen verim geleneksel içten yanmalı motorlara nazaran daha yüksektir (Ay ve diğ., 2006, Liu ve diğ., 2009). H_2 ekonomisinin başarılı olabilmesi özellikle polimer elektrolit membran yakıt pilleri düşünüldüğünde, H_2 'nin araçlarda depolanmış sistemleri ile olabilir. Ancak bu yöntemler arasında, H_2'yi sıvılaştırma veya sıkıştırma yoktur (Marrero-Alfonso ve diğ., 2009). Bunun için yapılan çözüm arayışında tekrar şarj edilebilir hidrürler (AlH_3 , NH_4BH_4 , $NaAlH_4$, $NaBH_4$ vb.) üzerinde yoğunlaşılmıştır. Çünkü bu sistemler 1 – 10 atm ve 25 – 100 ^oC aralıklarında çalışmaya olanak sağlamaktadırlar (Jain ve diğ., 2010). Hidrojen kimyasal olarak metallerde, alaşımlarda ve ara metallerde hidrür olarak depolanabilmektedir.

Önemli ölçüde hidrojen absorbe eden metal hidrürler, hidrojen depolamak için çok uygun bir yöntem olmasına karşın, kendi ağırlıkları ciddi sorun olarak ortaya çıkmaktadır. Örneğin, öne çıkan metal hidrürlerden olan titanyuma emdirilmiş $NaAIH_4$, gelecek vaat etmekte ve 250°C'de % 4,5 oranında hidrojen depolamaktadır. Ancak 35 defa tekrarlanan doldurma-boşaltma sonunda hidrojen depolama kapasitesinin % 4,5'ten % 3,5'e indiği gözlenmiştir (Sakintuna ve diğ., 2007). Metal hidrürlerin çok ağır olması, belli bir doldurma-boşaltma kapasitelerinin olması ve

ayrıca nadir bulunan elementlerden oluşmaları, eksi yanlarıdır. Son 20 yıldır yüksek depolama kapasiteleri nedeniyle bor içeren kompleks hidrürler yoğun olarak çalışılmaktadır ve hidrojen üretim yöntemleri içinde, borlu kimyasal hidrürlerden hidrojen eldesi yöntemi önem kazanmıştır. Borlu hidrürlerin en büyük avantajı, H_2'nin depolanmayıp ihtiyaç duyulduğunda üretilmesidir. Bu sistemle hidrojen depolamanın tüm risk ve zorlukları ortadan kaldırılmış olur (Li ve diğ., 2011, Nakamori ve diğ., 2008). Aday kimyasallar ($NaBH_4$, KBH_4, $LiBH_4$, vb) arasında ağırlıkça %10,8 hidrojen içeren sodyum borhidrür tepkime avantajlarından dolayı öne çıkmaktadır (Kemmitt ve Gainsford 2009, Park ve diğ. 2007). Yanıcı veya patlayıcı olmayan, reaktörde birikmesi durumunda dahi bir patlama riski olmayan $NaBH_4$ çözeltisinin seçilmiş olan katalizörle hidrolizi sonunda, ana ürün olarak H_2 gazı ve yan ürün olarak suda çözünen sodyum metaborat ($NaBO_2$) oluşur,

$$2\,H_2O + NaBH_4 \rightarrow NaBO_2.X_hH_2O + 4\,H_2 + 300\ kJ \qquad (1.1)$$

$NaBH_4$'ün hidrojen depolama özelliği ile ilgili çalışmalar 1940'ların başında başlamış ve 60'ların sonuna kadar sürmüştür. On yıllık bir kesinti sürecinden sonra özellikle hidrojen depolama özelliği ile ilgili çalışmalar tekrar ivmelenmiş ve 1970'den itibaren çalışmalar ve teknolojik gelişmeler tekrar önem kazanmıştır. Ancak $NaBH_4$'deki asıl kırılma noktası 2000'li yılların başından itibaren Amendola ve ark.'ın Millennium Cell'de başlatmış oldukları çalışma olmuştur. $NaBH_4$'ün hidrojen üretiminde kullanılması ise yan ürün olan $NaBO_2$'nin de çok fazla üretilmesine dolayısıyla $NaBO_2$'nin bir süre sonra kullanım alanlarının sıkışmasına sebep olmuştur. $NaBO_2$, fotoğrafçılık ve tekstil kimyasallarında, deterjan üretiminde, temizleyicilerde, yapıştırıcılarda ve enzim stabilizasyonunda kullanılmaktadır. Su arıtım sistemlerinde pH düzenleyici olarak kullanılırken bir başka kullanım alanı da merkezi ısıtma ve soğutma sistemlerinde korozyon önleyici madde olarak kullanılabilmektedir (Figen ve Pişkin, 2010). Ancak, pahalı olan $NaBH_4$ düşünüldüğünde, $NaBO_2$'nin geri dönüştürülerek hidroliz sistemine verilmesi ve enerji döngüsüne tekrar katılması en uygun yoldur. $NaBH_4$'ün üretim yöntemleri incelenecek olursa (Wu ve diğ., 2004), Bayer süreci $NaBH_4$ üretimini amaçlayan bir süreçtir. Yapılan ilk çalışmada hammadde olarak boraks kullanılmıştır,

$$7\,SiO_2 + Na_2B_4O_7 + 16\,Na + 8\,H_2 \rightarrow 4\,NaBH_4 + 7\,Na_2SiO_3 \qquad (1.2)$$

Boraks, silisyum varlığında, metalik sodyum ve hidrojen kullanılarak $NaBH_4$ üretilmiştir. Tepkime sıcaklığı 700 ^oC civarındadır. Boraks, $Na_2B_4O_7$, 740 ^oC civarında erir ve sodyum metali tepkime sıcaklığında sıvı fazdadır. Özellikle fazla miktarda üretim sırasında bu sürecin bazı kusurları ortaya çıkmaktadır. Öncelikle ortaya çıkan sodyum silikatın fazla bir kullanım alanının olmamasıdır. Daha da önemlisi Bayer tepkimesi patlama riski taşımaktadır çünkü çalışma koşulları sodyum borhidrürün dekompozisyon sıcaklığının (400 ^oC) çok üzerindedir. Son olarak da, kesikli olarak çalışan bu sistemde ayırma süreçleri de önem taşımaktadır. Tercih edilen sistemin sürekli olmasıdır, bu sayede işletme ve ürün maliyetleri de düşecektir.

Bu çalışmaya ek olarak, indirgen metalin değiştirilerek daha ucuz üretim yöntemleri için araştırmalar yapılmıştır. Bayer sürecinin indirgen metali sodyum yerine daha ucuz olan magnezyum (Mg) denenmiştir,

$$8\,MgH_2 + Na_2CO_3 + Na_2B_4O_7 \rightarrow 4\,NaBH_4 + 8\,MgO + CO_2 \qquad (1.3)$$

yapılan bu çalışmalarda hem verimin yüksek hem de tepkime hızının yeterince hızlı olması sağlanamamıştır. Ancak orijinal Bayer süreci patlama riski karşılaştırıldığında, bu yeni sürecin çalışma koşulları daha ılımlıdır ve patlama riski azaltılmıştır. Bu sistemde eriyik faz yerine mekanik merdaneler kullanıldığı için katı fazda çalışılmaktadır.

Ticari $NaBH_4$ üretiminde diğer bir yol da Brown-Schlesinger sürecidir (Wu ve diğ., 2004). Temel olarak sodyum hidrür (NaH) ile trimetil borat arasındaki tepkimedir (Tepkime (1.4)). Metil borat ile sodyum hidrürün 225-275 °C da ve 1-65 atm değişen basınçlarda hızlı tepkimesiyle % 90-96 saflıkta sodyum borhidrür sentezlenebilir,

$$4NaH + B(OCH_3)_3 \rightarrow NaBH_4 + 3NaOCH_3 \qquad (1.4)$$

Trimetilborat ile sodyum hidrür arasındaki sodyum borhidrür üretimi için gerçekleşen tepkime basamakları aşağıdaki gibidir;

i. Metandan hidrojen eldesi
ii. Sodyum klorürün sodyum metaline ayrıştırmak için elektrolizi
iii. Boraksın borik asit elde etmek için rafine edilmesi

iv. Borik asitin metanol ile trimetilborata dönüştürülmesi
v. Sodyum metalinin ve hidrojenin sodyum hidrür meydana getirmek için tepkimesi
vi. Sodyum hidrür ve trimetilboratın sodyum borhidrür oluşturmak için bir araya gelmesi
vii. Oluşan sodyum metiloksitin geri dönüşümü

Bu durum Brown-Schlesinger sürecinin birçok ara basamaktan oluştuğunu göstermektedir. Herbir basamak kendi içinde bazı güvenlik sorunlarını (patlama riski, yüksek sıcaklıklar, gaz kaçakları vb.) da içermektedir. Ayrıca, üretim maliyeti ile sisteme sağlanan enerji maliyeti de birbiriyle yarışır durumdadır (Wu ve diğ., 2004). $NaBH_4$ üretimi için aynı zamanda $NaBO_2$'de kullanılabilir,

$$2\,MgH_2 + NaBO_2 \rightarrow NaBH_4 + 2\,MgO \qquad (1.5)$$

Bayer sürecinin bir farklı uygulaması olan bu süreç, Kojima (Kojima and Haga, 2003) tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu sistemde sodyum metaborat ile magnezyum hidrür arasındaki Tepkime (1.5) gibidir. Bileşenlerin ΔG_f^o değerleri, - 920,7 kJ ($NaBO_2$), - 71,8 kJ ($2MgH_2$), - 123,86 kJ ($NaBH_4$) ve – 1138,86 kJ (2MgO) olduğundan, tepkimenin standart serbest enerji değişimi – 270,21 kJ 'dür ve tepkime kendiliğinden ilerler (Kojima ve Haga, 2003). Tepkime koşullarının biraz daha ılımlı olmasından dolayı, Tepkime (1.5)'de farklı indirgenler kullanılarak değişiklikler yapılmış ve tek basamakta $NaBH_4$ üretimi yoluna gidilmiştir. Bu amaçla, metan, hidrojen ve karbon kimyasalları denenmiş ancak 25^{o}C-1000 ^{o}C aralığında, serbest enerji değerlerinin herzaman pozitif olduğu gözlenmiştir (Wu ve diğ., 2004) ve yapılan çalışmalar eğer ılımlı süreç koşulları isteniyorsa, $NaBH_4$ üretiminin birçok basamaktan oluşması gerekliliğini ortaya çıkartmıştır.

Elde edilen bu sonuçlar ise araştırmacıları, $NaBO_2$'nin tek basamakta geri dönüşümden ziyade geri kazanımının sağlanması ve iyileştirilmesi böylece $NaBH_4$ üretiminde kullanılabilecek kimyasalların üretilmesi yönüne kaydırmaktadır.

Yukarıda elde edilen sonuçlar ışığında, enerji konusu ile bağlantılı olarak, karbondioksit ile sodyum metaborat arasında gerçekleşecebilecek ve aynı zamanda, ticari ya da alternatif $NaBH_4$ üretimine katkı sağlayacak bir sürecin oluşturulması ve

geliştirilmesi önemli hale gelmektedir. Bunun yanında önemli bir katkı olarak da karbondioksitin kullanım ve giderimi alanlarına yeni bir süreç de katılmış olacaktır.

1.2. Karbondioksit Tutma Yöntemleri

Karbondioksit, fiziksel özellikleri karşılaştırıldığında, C_1 kaynaklarından olan karbonmonoksit (CO) ve fosgene ($COCl_2$) göre, daha az zehirli, depolanması ve taşınması bakımından daha az zorluk isteyen bir hammaddedir. CO_2'nin birçok uygulama alanı, fiziksel ve fizikokimyasal özelliği ile ilgilidir. Karbondioksitin kullanılarak değerli kimyasalların üretimi, tutuklanması ve depolanması/azaltılması ile ilgili çalışmalar literatürde yaygın olarak sunulmuştur (Galan ve diğ., 2013, Kianpour ve diğ., 2012, Leung ve diğ., 2014, Rout ve diğ. 2014, Sreenivasulu ve diğ., 2015, Tian ve Jiang, 2012). Karbondioksitin, tutulması ve kullanımı fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemlerle sağlanabilmektedir. Jeolojik yapılarda depolanması fiziksel tutmaya örnek verilirken, elektrokimyasal, inorganik karbonlama kimyasal süreç örnekleridir. Biyolojik metodlar için ise, alglerin ve mikropların CO_2'yi kullanması sayılabilir ve temel olarak CO_2 azaltılması üç başlık altında toplanabilir (Jeyalakshmi ve diğ., 2013, Scibioh ve Viswanathan, 2004).

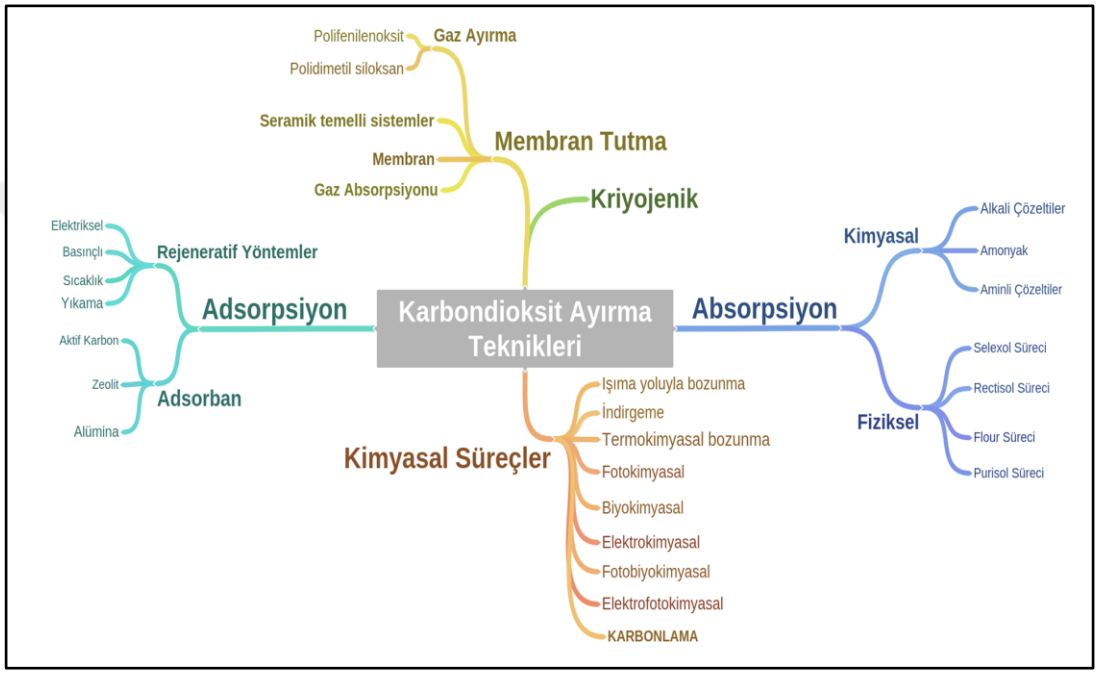
i. Karbon temelli kaynakların verimli kullanılması, enerji verimliliği,
ii. Alternatif veya karbon içermeyen enerji kaynaklarının kullanılması,
iii. Karbon yakalama teknolojilerinin geliştirilmesi.

Yukarıda da belirtildiği üzere, karbon temelli enerji kaynaklarının kullanılmasından vazgeçilmesi, kaynaklar tükenene kadar mümkün görünmemektedir. Ayrıca alternatif enerji kaynaklarının, birincil enerji kaynaklarına destek olması çalışmaları hala devam etmektedir. Bu durumda, üçüncü maddede verilmiş olan CO_2 yakalama teknolojileri üzerinde de çalışmalar ve iyileştirmeler yapılmalıdır.

CO_2'nin azaltılması süreci, CO_2'nin atmosferden ayrılması anlamına gelmektedir. Bu sebeple, giderek artan CO_2'nin, depolanması oldukça önemlidir. Jeolojik depolama, CO_2'nin yer altında depolanmasıdır. CO_2, kayaç oluşumlarındaki gözeneklerde depolanabilir bu sayede, CO_2, uzun süreler boyunca atmosferden uzaklaştırılmış olur. Aynı zamanda, CO_2, kullanımda olmayan kömür madenlerinde de depolanabilir. Buna ek olarak ise, petrol kaynaklarına gönderilerek, metanın veya petrolün

çıkartılmasında yardımcı olarak kullanılabilir. Böylece, CO_2, petrol ya da metanla yer değiştirmiş olur.

CO_2'nin ayrılması için uygulanan teknikler ise Şekil 1.3'te verilmiştir ve ana hatlarıyla, çözücülerde gaz absorpsiyonu, membran ayırma, kriyojenik distilasyon, katı bir adsorbanda (inorganik veya polimerik) gaz adsorpsiyonu ve kimyasal süreçler şeklinde ifade edilebilir (Olajire, 2010, Yang ve diğ., 2008, Fukuoka, 2012).



Şekil 1.3. CO_2 ayırma teknikleri (Olajire, 2010, Yang ve diğ., 2008)

Bu tezde de olduğu üzere, CO_2'nin azaltılması, giderimi, değerlendirilmesi gibi başlıkların en başında ise CO_2'nin, kimyasal tepkimelerde tepken olarak kullanılması ve ihtiyaç duyulan hammaddelere dönüştürülmesidir. CO_2'nin tepken olarak kullanıldığı ve diğer madde/hammaddelere çevrildiği tepkimelere örnekler aşağıda verilmiştir (Scibioh ve Viswanathan, 2004, Jeyalakshmi ve diğ., 2013, Fukuoka, 2012),

a. Kimyasal indirgeme,

$$CO_2 + 2Mg \rightarrow 2MgO + C \quad (1.6)$$

$$Sn + 2CO_2 \rightarrow SnO_2 + 2CO \quad (1.7)$$

$$2Na + 2CO_2 \rightarrow Na_2C_2O_4 \quad (1.8)$$

$$(Mg,Ca)_x Si_y O_{x+2y} + xCO_2 \rightarrow x(Mg,Ca)CO_3 + ySiO_2 \quad (1.9)$$

b. Termokimyasal bozunma,

$$CO_2 \xrightarrow{Ce^{4+},T>900^oC} CO + 1/2O_2 \quad (1.10)$$

c. Işıma yoluyla bozunma,

$$CO_2 \xrightarrow{\gamma-ışını} HCOOH, HCHO \quad (1.11)$$

d. Fotokimyasal dönüşüm,

$$CO_2 \xrightarrow{h\nu} CO, HCOOH, HCHO \quad (1.12)$$

e. Biyokimyasal dönüşüm,

$$CO_2 + 4H_2 \xrightarrow{Methanobacterium\ thermoautotrophicum} CH_4 + 2H_2O \quad (1.13)$$

f. Elektrokimyasal dönüşüm,

$$CO_2 + \chi e^- + \chi H^+ \xrightarrow{eV} CO, HCOOH, (COOH)_2 \quad (1.14)$$

g. Fotobiyokimyasal dönüşüm,

$$CO_2 + \text{oksoglutarik asit} \xrightarrow{h\nu,\ enzim(katalizör)} \text{izositrik asit} \quad (1.15)$$

h. Elektrofotokimysal dönüşüm,

$$CO_2 + 2e^- + 2H^+ \xrightarrow{h\nu,eV} CO + 2H_2O \quad (1.16)$$

i. Etilen karbonat üretimi,

$$C_2H_4O + CO_2 \xrightarrow{\text{a min, amonyumtuzları}} C_3H_4O_3 \quad (1.17)$$

Denklemler ((1.6)-(1.17))'de görüldüğü üzere, katalitik ya da katalitik olmayan, yüksek sıcaklık ve basınç aynı zamanda sıvı fazda gibi farklı tepkime koşullarında CO_2 tepken olarak kullanılabilmektedir. Özellikle gaz-katı tepkimeleri, laboratuvar ölçeğinden endüstriyel boyutlara kadar, birçok kimyasalın üretiminde (Cunha ve diğ., 2010, Friedrichs ve diğ., 2009, Jaques ve diğ., 2008, Ma ve diğ., 2008, Wang ve diğ., 2007, Zhang ve diğ., 2013), kimyasal dönüşmelerde (Kwon ve diğ., 2002, Li ve diğ., 2009), katalitik kırma (Li ve diğ., 2013, Wu ve diğ., 2010), oksidasyon (Minissale ve diğ., 2013) ve karbonlama tepkimelerinde (Bodénan ve diğ., 2014, Chen ve diğ., 2010, Grasa ve diğ., 2009, Harrison ve diğ., 2013, Lim ve diğ., 2010, Olajire, 2013, Power ve diğ., 2013) kullanılmaktadır.

1.3. Karbonlama Tepkimesi

Mineral karbonlamanın ilk tanımı, CO_2'nin, doğal metal-oksit yataklarında bulunan ve yapısında alkali metal içeren minerallerin ekzotermik bir tepkimeyle kararlı karbonatlı yapıların oluşması şeklinde ifade edilmiştir. İlerleyen araştırma aşamalarında ise, karbonlama terimi, CaO, MgO, $Ca(OH)_2$, $Mg(OH)_2$, NaOH, Li_2SiO_3, Na_2SiO_3 gibi bazik özellikteki kimyasalların (Montes-Hernandez ve diğ., 2010), CO_2 ile olan mineralleşme tepkimelerini ifade etmekte de kullanılmıştır (Prigiobbe ve diğ., 2009). Karbonatlı bileşiklerin oluşumu dolayısıyla karbonlama tepkimesi hem katı hem de sıvı ortamda gerçekleşebilir (Garenne ve diğ., 2013).

i. Katı ortam, karbonlama tepkimesine giren tepkenin katı formda olduğu durumdur. Ancak bu durum, katının hidratlı olup olmamasına ya da eğer varsa adsorplanmış suyun karbonlama tepkimesinde aktiflik gösterip göstermemesine göre de alt başlıklara indirgenebilir çünkü karbonlama tepkimesinin mekanizması ve yapısal özellikleri, katı fazda bulunan kimyasalın adsorpladığı nemden ve yapısal suyundan etkilenmektedir. Sözü edilen suyun karbonlama tepkimesinde demir oksit (Baltrusaitis ve Grassian, 2005) ve zeolit (Galhotra ve diğ., 2009) gibi malzemelerin yüzey kimyasına etkisi belirlenmiştir. Bu sebeple alt başlıklardan biri, su aktivitesi olan katı tepken, ikincisi ise, su aktivitesi olmayan yani nemden ve hidrattan tamamen uzaklaştırılmış (hidratsız) katı tepken olarak nitelendirilebilir.
ii. Sıvı ortam ise CO_2'nin, kısmen ya da tamamen çözünmüş (çözelti, süspansiyon) aktif alkali katyon ile çözücü ortamında tepkimeye girmesidir. Bu durumda

çekirdeklenme ve büyüme heterojen ya da homojen ortamda gerçekleşebilir. Kullanılan çözücü sadece katı için değildir. Sıvı ortamı aynı zamanda CO_2'nin de çözünebileceği bir ortam sağlar. CO_2, çözücü içinde aktif anyonlar meydana getirerek, alkali katyon ile karbonlama tepkimesini oluşturur. Endüstride bu amaçla sıklıkla amin bazlı (monoetanolamin, dietanolamin ve metildietanolamin) teknolojik uygulamalar mevcuttur (Barzagli ve diğ., 2011). Bu sistemlerin temeli, karbamat veya karbonat oluşumu ile CO_2'nin tutulmasıdır ve aminler taşıyıcı kısım olarak görev alırlar. CO_2'nin, 25 ^oC'de sudaki çözünürlüğü, ağırlıkça % 0,149'dur ve karbonik asit oluşturmak ister. CO_2 absorpsiyon kapasitesi ise, aminli bileşiklerin eklendiği suda daha fazladır. Örneğin, ağırlıkça % 10'luk 2-amino-2-methyl-1-propanol çözeltisinde, CO_2'nin çözünürlüğü suya göre yaklaşık 30 kat fazladır. CO_2'nin, CO_3^{-2}'ye dönüşmesi zwitterion mekanizması ile gerçekleşir ve amino-2-methyl-1-propanol çözeltisinden, RNH_3^+ ve HCO_3^- oluşur. Yüksek pH değerlerinde de oluşan katyonlar ortamda bulunan H^+'ları iterek CO_3^{-2} oluşmasını sağlar (Vinoba ve diğ., 2013). Kalsiyum tuzlarının karbonlama tepkimesi örnek olarak Denklemler ((1.18)-(1.21))'de verilmiştir,

$$R'NH_2 + CO_2 + H_2O \rightarrow R'NH_3^+ + HCO_3^- \quad (1.18)$$

$$R'NH_2 + H_2O \rightarrow R'NH_3^+ + OH^- \quad (1.19)$$

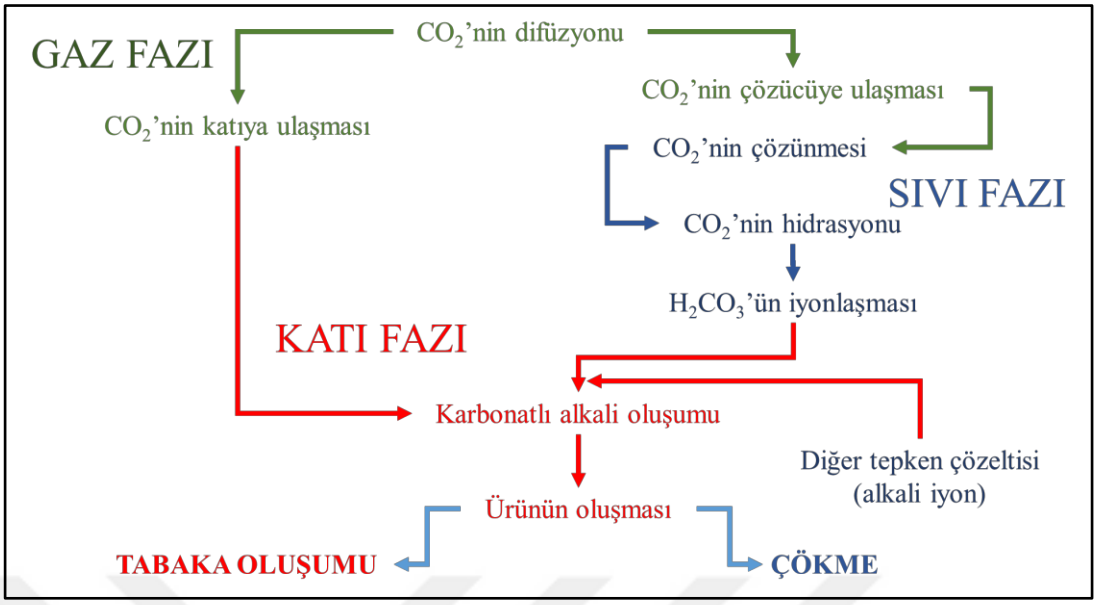
$$2R'NH_3^+ + CaX_2 \rightarrow 2R'NH_2 + Ca^{2+} + 2HX \quad (X^- = Cl^-, CH_3COO^-, C_2H_5COO^-) \quad (1.20)$$

$$2Ca^{2+} + 2HCO_3^- + 2OH^- \rightarrow 2CaCO_3 + 2H_2O \quad (1.21)$$

Amin bazlı çözeltiler dışında, çözücü ortamı olarak son gelişmelerde, iyonik çözeltiler de yer almaktadır (Hasib-ur-Rahman ve diğ., 2010, Ramdin ve diğ., 2012).

1.3.1. Karbonlama mekanizması ve süreci

Karbonlama tepkimesi, ekzotermik olup, CO_2 ile alkali arasında tepkime ortamına bağlı olarak farklı yollar izler. Şekil 1.4'te tepkime mekanizması verilmiştir.



Şekil 1.4. Karbonlama tepkimesinin mekanizması (Lim ve diğ., 2010)

Karbonlama tepkimesi, ilk etapta CO_2'nin, hava vb. ortamlardan difüzyonla ya tepken katıya ya da çözücüye ulaşması ile başlar. Çözücü ortamında CO_2, iyonlaşırken, katı fazda, tepken katının aktif hidratına bağlı olarak hem iyon hem de moleküler şekilde bulunabilir. Çözücüye ulaşan ve iyonlaşan CO_2, çözücüdeki aktif iyonlarla tepkime girer. Eğer çözücü olarak su kullanılmışsa, bu durumda ortamda bulunan H^+ iyonları ile CO_2'nin hidrasyonu ve karbonik asit oluşumu gerçekleşir. Çözeltide bulunan alkali iyon ile tepkime sonunda ise karbonatlı alkali yapılar oluşur.

Katı fazda ise, karbonlama tepkimesi, difüzyon kontrollü olarak gerçekleşir. Öncelikle, katı yüzeyine CO_2'nin, yığın fazdan difüzyonu ile ulaşması ve karbonatlı bileşiklerin oluşması, daha sonra da difüzyonun katının içine doğru gerçekleşerek karbonatlı bölgenin büyümesi şeklinde ifade edilir. Karbonlama tepkimesinin hızı ve tepkime genliği (extend of reaction) ise, Şekil 1.4'te şematik olarak verilen herbir basamak tarafından etkilenir. Bu etkiler,

i. Taşınım kontrollü mekanizmalar, tepkime yüzeyine veya tepkime yüzeyinden, CO_2 difüzyonu,
ii. Sınır koşullarının etkisi, parçacık üzerinde oluşan ürün tabakasının içinden difüzyonu,
iii. Gözenek ya da yüzey deaktivasyonu (kesme etkisi, blockage effect),
iv. Yüzeyde oluşan ürünün geçirgenliği,

şeklinde sıralanabilir.

Ancak çalışılan malzemeye göre, bu etkilerin bazıları ihmal edilebilirken, bazıları doğal sürecinde gözlenmeyebilir. Buna örnek olarak çelik yapımı endüstrisi cürufu verilebilir. Bu karbonlama tepkimesi için iki mekanizma önerilmektedir. Öncelikle, tersinmez olarak gerçekleşen kalsiyum oksit veya kirecin hidrasyonu, ardından ise süspansiye haldeki kalsiyum hidroksitin karbonlanması. Önerilen mekanizmalar Denklemler (1.22) ve (1.23)'te verilmiştir,

$$CaO_{(k)} + H_2O_{(s)} \rightarrow Ca(OH)_{2(aq)} \tag{1.22}$$

$$Ca(OH)_{2(k)}(\text{portlandit}) + CO_{2(g)} \rightarrow CaCO_{3(k)} + H_2O_{(s)} \tag{1.23}$$

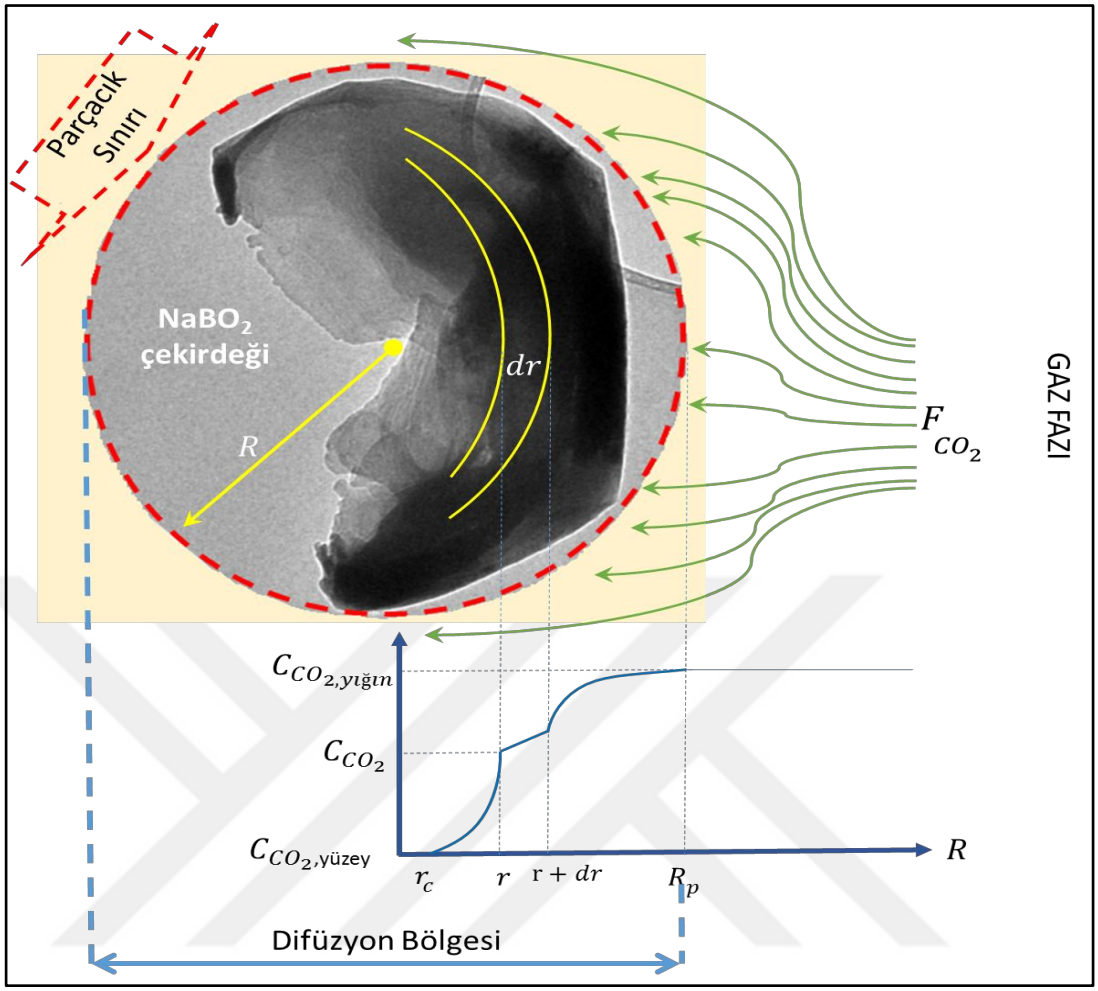
Karbonlama tepkimesi sadece oksitli ya da hidroksitli kimyasallar üzerinden gerçekleşmez. Hidratlı yapılar da karbonlama tepkimelerinde aktif olarak görev alırlar.

Sonuç olarak, karbonlama toplam tepkimesi, CO_2'nin, katı tepkenle (iyon ve/veya moleküler) olan, fiziksel ve kimyasal olaylarının sonucudur. Tek bir parçacık için kütle aktarımı Şekil 1.5'te verilmiş ve beş temel başlıkta toplanmıştır (Levenspiel, 1964, Rocha ve diğ., 2013).

i. CO_2'nin, yığın fazdaki taşınımı,
ii. CO_2'nin, saf katı tepkenin yüzeyine, saf olmayan (karışım halinde olan, cüruf vb.) katı tepkenin gözenekleri boyunca difüzyonu ve adsorpsiyonu,
iii. CO_2'nin, katı yüzeyindeki tepkimesi
iv. Eğer varsa akışkan ürünlerin, oluşan katı tabakalar içinden desorpsiyonu,

Eğer akışkan bir ürün yoksa,

v. Gaz fazından gelen, CO_2'nin, oluşan ürün tabakasını geçerek, tepkimeye girmemiş tepkene ulaşması ve yeni bir ürün tabakası oluşturması.



Şekil 1.5. Karbonlama sürecinde gaz tepkenin difüzyonu

Şekil 1.5'te de görüldüğü üzere, karbonlama tepkimesi için parçacık ve çekirdek kavramları ortaya çıkmaktadır. Parçacık, tepkimeye giren ya da girmeyen bütünü ifade eder, parçacığın yarı çapı, kürenin merkezinden en dış yüzeyine kadar giden radyal uzunluktur (R_p). Çekirdek, malzemenin tepkimeye girmemiş kısmını gösterir. Çekirdeğin, kürenin merkezinden uzaklığı r_c'dir. Karbonlama tepkimesi, R_p'de başlar ve difüzyonla r_c'ye ilerler. Yüzey tepkimesi herhangi bir zamanda r'de gerçekleşir ve r_c diferansiyel büyüklükte (dr) büzülür. Yüzey tepkimesinin oluşması sonunda ortaya çıkan kısım ise, ürün kısmıdır ve literatürde, kül, tabaka gibi isimler de alır.

1.3.2. Karbonlama tepkimesinin kinetiği

Gaz-katı tepkimelerinin modellenmesi tek bir parçacığın modellenmesi ile başlar. Katalitik olmayan, gaz-katı tepkimeleri için hacimsel tepkime modelleri, büzülen çekirdek modelleri ve yapısal değişikliklerden kaynaklanan modeller oluşturulabilir.

Yapı itibariyle, $NaBO_2$'nin karbonlama tepkimesi, CO_2 ile ilk karşılaştığında, yüzeyde ürün oluşturmasını ve CO_2'nin, ürün bölgesinden tepkimeye girmemiş $NaBO_2$'ye difüzyonunu içerir. Böylece, ürün bölgesinin zamanla büyümesi diğer bir deyişle, çekirdeğin küçülmesi (büzülmesi) ile ilişkilendirilir. Oluşan ürün, ortamdan uzaklaştırılmadığından, parçacık büyüklüğünün (çapının) sabit kaldığı bir durum söz konusudur (Homma ve diğ., 2005). Bu durumda herbir zaman diliminde oluşan ürün CO_2 difüzyonunu etkileyecektir. Kinetik model oluşturulurken, sonsuz küçüklükte direnç oluşturması bakımından, diferansiyel uzunluk (çap) alınıp, difüzyon için doğrusal bir değişim öngörülür. Yukarıda açıklaması verilen mekanizma, kimyasal kinetik bilgisi dahilinde "Büzülen Çekirdek Modeli" (Güldür, 1995) ile uyumlu bir yapı sergilemektedir. Bu modele göre, katı tepkenin kimyasal tepkime ile tüketimi, hareketli sınır koşullarında belirlenmiş olan herbir bileşen için kütle denkliğinin diferansiyel eşitliği ile sağlanabilir. Büzülen çekirdek modeli oluşturulurken Denklem (1.24) temel alınabilir,

$$aA\,(\text{akışkan}) + S\,(\text{katı}) \rightarrow \text{akışkan ve / veya katı ürünler} \qquad (1.24)$$

Denklem (1.24)'e göre, akışkan haldeki tepken, hem akışkan hem de gözenekli yapıda ürün tabakası oluşturacak şekilde tepkimeye girer. Gözeneksiz halde olan, tepkimeye girmemiş katı ise akışkan tepkenin içine difüzlenmesine karşı bir direnç oluşturur. Ancak oluşan ürün tabakası kısmen gözenekli bir yapıdadır. Modelin çıkartılmasında, akışkanın yığın haldeki konsantrasyonu (C_{Ao}), parçacık yüzeyindeki konsantrasyonu (C_{As}) ve çekirdekdeki konsantrasyonu (C_{Ac}) ayrıca bu sayısal konsantrasyon değerlerinin bulunduğu parçacık yarıçapı (R_p), çekirdek yarıçapı (r_c) ve herhangi bir noktadaki yarıçap (r) değerleri kullanılmaktadır. A'nın kütle denkliği Denklem (1.25)'te verilmiştir,

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D_{eA}\left(\frac{\partial^2 C_A}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial C_A}{\partial r}\right),\ R_p > r > r_c \qquad (1.25)$$

Katı tepkene göre sıfırıncı mertebeden ve gaz tepkene göre birinci mertebeden tepkime hızı varsayımı ($-r_A = k_s C_{S0}^0 C_A$) ile sınır koşullarındaki toplam akı değerlerinin birbirine eşit olduğu durum için üç farklı denklem üretilebilir. Küresel

parçacık için üç farklı sınır koşulu için Denklemler ((1.26)-(1.28)) türetilmiştir. Katı parçacığın yüzeyinde yani toplam R_p'de,

$$D_{eA}\left(\frac{\partial C_A}{\partial r}\right)_{R_p} = k_{mA}\left(C_{Ao} - C_{As}\right) \tag{1.26}$$

Hareket eden sınır koşulu için, r_c'de,

$$D_{eA}\left(\frac{\partial C_A}{\partial r}\right)_{r_c} = a k_s C_{S0} C_{Ac} \tag{1.27}$$

ve,

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = 0 \qquad \text{(yatışkın hal)} \tag{1.28}$$

k_{mA}, A bileşeninin gaz fazdan katı yüzeyine olan transfer katsayısı, C_{S0} ise, katının yüzeydeki konsantrasyonudur. Denklemler ((1.26)-(1.28)) deki sınır koşulları, Denklem (1.25)'te yerine koyulup çözümlenirse, A bileşeninin konsantrasyon profili, zamana ve yarıçapa bağlı olarak oluşturulur. Denklem (1.25)'in analitik çözümü ancak bazı özel durumlarda sağlanabilir. Örneğin, çok kısa süreler için çok küçük konsantrasyon değerlerinin değişmediği ($\partial C_A/\partial t=0$) yaklaşımı uygulanırsa, toplam çözüm için yaklaşık bir sonuç elde edilebilir. Bu teknik, yalancı kararlı hal yaklaşımıdır ve büzülen çekirdek modelinin çözümlenmesinde uygulanabilir. Literatürde yalancı kararlı hal yaklaşımının bir çok gaz-katı tepkimesi için uygun olduğu belirtilmişken, çok yüksek basınç ve çok düşük katı tepken miktarı ile gerçekleştirilen gaz-katı tepkimelerinde hata oranın yüksek olduğu belirtilmiş bu sebeple, yaklaşımın kullanıldığı sistemin iyi analiz edilmesi gerektiği vurgulanmıştır (Wen, 1968). Yalancı kararlı hal yaklaşımı Denklem (1.25)'te yerine konulursa, konsantrasyon profiline bağlı olarak, çekirdeğin, R_p'den r'ye azalması sırasında geçen zaman için Denklem (1.29) oluşturulabilir,

$$t = \frac{a R_p C_{S0}}{C_{A0}}\left[\frac{1}{3}\left(\frac{1}{k_{mA}} - \frac{R_p}{D_{eA}}\right)\left(1 - \frac{r_c^3}{R_p^3}\right) + \frac{1}{a k_s C_{S0}}\left(1 - \frac{r_c}{R_p}\right) + \frac{R_p}{2D_{eA}}\left(1 - \frac{r_c^2}{R_p^2}\right)\right] \tag{1.29}$$

Fick kanununa göre molar akının (M_A) ifadesi ise birim zamanda birim alana geçen A'nın molü (Q_A) olacak şekilde, Denklem (1.30)'daki gibidir,

$$M_A = 4\pi R_p^2 Q_{As} = 4\pi r^2 Q_{Aa} = 4\pi r_c^2 Q_{Ac} = \text{sabit} \tag{1.30}$$

ve sabit akıda, partikül ve çekirdek yarıçaplarına bağlı ifadenin oluşturulması Denklem (1.31) deki gibidir,

$$Q_A = 4\pi C_{A0} \Bigg/ \left[\frac{1}{R_p^2 k_{mA}} + \frac{1}{r_c^2 a k_s C_{S0}} + \frac{1}{D_{eA}} \left(\frac{1}{r_c} - \frac{1}{R_p} \right) \right] \tag{1.31}$$

r_c=0 durumunda yani tam dönüşüm için zaman $t=t^*$ şeklinde verilirse, Denklem (1.29), Denklem (1.32) şeklinde ifade edilir,

$$t^* = \frac{R_p a C_{S0}}{C_{A0}} \left(\frac{1}{3k_{mA}} + \frac{1}{a k_s C_{S0}} + \frac{R_p}{6D_{eA}} \right) \tag{1.32}$$

Denklem (1.32)'deki üç ifade ise, sırasıyla, A gazının, gaz fazındaki difüzyonunu, yüzeydeki tepkimeyi ve A tepkeninin ürün tabakasındaki difüzyonunu göstermektedir. Böylece, tepkimede seri şekilde üç dirençin olduğu gözlenmektedir. Bu dirençler ise tepkimenin kontrol mekanizmasını göstermektedir. Eğer tepkime gaz fazındaki difüzyon tarafından kontrol ediliyorsa Denklem (1.33) oluşturulur,

$$t_y = \frac{a R_p C_{S0}}{3 k_{mA} C_{A0}} x \tag{1.33}$$

Eğer tepkime ürün tabakasındaki difüzyon tarafından kontrol ediliyorsa Denklem (1.34) elde edilir,

$$t_d = \frac{a R_p^2 C_{S0}}{6 D_{eA} C_{A0}} \left[1 - 3(1-x)^{2/3} + 2(1-x) \right] \tag{1.34}$$

Son olarak da tepkime kontrollü durumda oluşan direnç ifadesi Denklem (1.35)'te verilmiştir,

$$t_k = \frac{R_p}{k_s C_{A0}} \left[1 - (1-x)^{1/3} \right] \tag{1.35}$$

Yavaş gerçekleşiyor olsada, karbonlama tepkimesi doğal olarak, alkali mineraller ile havada bulunan karbondioksit arasında gerçekleşebilmektedir. Bu sebeple, hızlandırılmış karbonlama tepkimelerinin geliştirilmesi gerekmektedir. Böylece doğal sürecinde yılları bulan tepkimenin tamamlanma durumu birkaç saat içinde tamamlanacak şekilde geliştirilmiş olabilecektir.

1.3.3. Doğal karbonlama süreci

Bu süreç, hava ortamında CO_2'ye maruz kalan alkali minerallerin gerçekleştirdiği tepkimeyi (weathering) ifade eder. Tepkime, alkali mineralin karakteristik özelliklerine, başlangıç tepkime bileşimine ve CO_2 giderme özelliğine bağlıdır. Havanın CO_2'sine maruz kalan alkali minerallerde, karbonlama tepkimesi dışında, hidroliz, hidrasyon, yapıda bulunan katyona göre hidroksitlerinin veya tuzlarının çözünme, çökme tepkimeleri, katı çözelti oluşturmak üzere, yükseltgenme ve indirgenme tepkimeleri de gözlenir. Bu tip süreçlerin bir araya gelmesi ise doğal karbonlama sürecinin yavaş ve birçok etkene bağlı olduğunu ifade eder. Tepkime kinetiğinin çok yavaş olmasının sebebi ise havadaki CO_2 konsantrasyonunun % 0,03-0,06 aralığında olmasından kaynaklanmaktadır. Doğal karbonlama sürecinin makroskopik etkileri ise, metal karbonatların çökmesi ve yeni mineral fazların oluşması şeklindedir (Lim ve diğ., 2010). Doğal alkali silikatlar ile atmosferik CO_2 arasında gerçekleşen karbonlama tepkimesine örnekler Denklem (1.36) ve Denklem (1.37)'te verilmiştir,

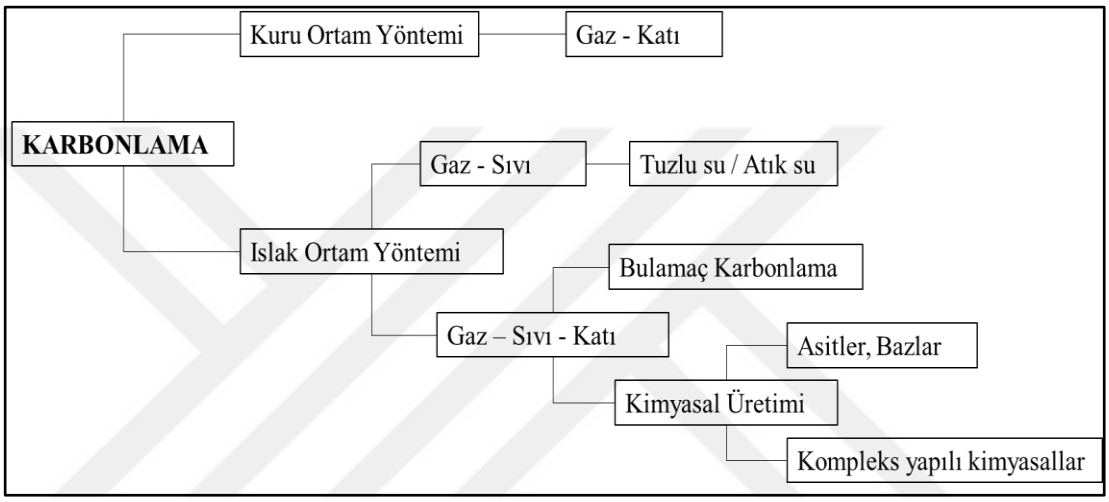
$$CaSiO_{3(k)} + 2CO_{2(aq)} + H_2O_{(s)} \rightarrow Ca^{2+}{}_{(aq)} + 2HCO^{-}_{3(aq)} + SiO_{2(k)} \quad (1.36)$$

$$Mg_2SiO_{4(k)} + 4CO_{2(aq)} + 2H_2O_{(s)} \rightarrow 2Mg^{2+}{}_{(aq)} + 4HCO^{-}_{3(aq)} + SiO_{2(k)} \quad (1.37)$$

Atmosferik CO_2 yağmur suyunda çözünür ve zayıf özellikte karbonik asit oluşturur. Yağmur suyu ile etkileşen minerallerden, kalsiyum ve magnezyum silikatlar mineral matrisinden ekstrakte olurlar. Yağmur suyu ile birlikte ekstrakte olan kalsiyum ve magnezyum, nehirlere oradan da deniz, göl ve okyanuslara taşınır. Bu elementler ise ulaştıkları bölgede, karbonatları şeklinde çökerler.

1.3.4. Hızlandırılmış karbonlama süreci

Bu sürecin temeli, daha yüksek saflıkta CO_2'nin, dış kuvvetlerin etkisiyle karbonlanacak yapıya gönderilmesidir. Doğal karbonlama sürecinin dezavantajı olan yavaş hızda gerçekleşme durumu bu süreçte, kullanılan tepkene göre, birkaç dakikadan birkaç saate kadar kısa sürelerde gerçekleştirilmesi sağlanmıştır. Hızlandırılmış karbonlama süreci, Şekil 1.6'da verildiği üzere kendi içinde iki kısımda incelenebilir.



Şekil 1.6. Karbonlama Tepkimesi Yöntemleri (Pan ve diğ., 2012)

Kuru ortam yöntemi, oksit ya da silikatlı malzemelerin direkt olarak, gaz ya da süperkritik CO_2 ile, karbonatlara çevrilmesinden oluşur. Bu yöntemin karakteristik özelliği ise, ucuz olması, yavaş tepkime kinetiği ve yüksek enerji ihtiyacıdır. Islak yöntem ise, minerallerin ve tepkenin uygun olan herhangi bir çözücü ortamında bulunmasıdır. Çözücü için seçilen kimyasal bu yöntemi pahalı kılabilir.

Bu sonuçlar ışığında, karbonlama süreci birçok etkene bağlıdır ve bu etkenler katı (çözünen), sıvı (çözücü) ve gaz (çözünen) fazların fiziksel ve kimyasal özelliklerine göre karbonlama tepkimesinin özelliklerini değiştirir. Sözü geçen etkenler, Tablo 1.1'de verilmiştir.

Tablo 1.1. Çözünenler ve çözücüler için belirlenmiş fiziksel ve kimyasal özellikler (Pan ve diğ., 2012)

	Katı Faz	Sıvı Faz	Gaz Faz
Fiziksel Özellikler	Partikül büyüklüğü Toplam ya da spesifik yüzey alanı Gözeneklilik Geçirgenlik Yüzey aktifliği Mikroyapısal özellikleri	Sıcaklık Konsantrasyon	CO_2 akış hızı Bağıl nem Sıcaklık Kısmi basınç
Kimyasal Özellikler	Ağır metal Hidrasyon faktörü Geçirgenlik Bileşimi	Organik İnorganik Anyon Katyon pH Geçirgenlik	Organik İnorganik CO_2 konsantrasyonu

Sıcaklığın, özellikle sıvı ortamda gerçekleşen karbonlama tepkimesinde etkisi oldukça fazladır. Sıcaklığın artmasıyla karbonlama tepkimesinin hızında artış gözlenir ancak yüksek sıcaklıklara çıkıldığında CO_2'nin çözünürlüğünde azalma olur. Aynı zamanda sıcaklık, katı tepkenlerin çözünürlüğünü de etkiler, tam tersi şekilde, sıcaklığın artması katının çözünürlüğünü arttırır. Örneğin, alkali bir cüruf için yapılan çalışmada, bulamaç (slurry) tipi reaktör kullanılmış ve karbonlama tepkimesi için 30 ^{o}C-70 ^{o}C sıcaklıklar çalışılmış ve 60 ^{o}C'de en yüksek karbonlama dönüşmesi sağlanmıştır (Chang ve diğ., 2011). Benzer şekilde, ortamın pH'ı da önemli etkendir. Genellikle, cüruf karbonlama tepkimelerinde, pH, aktif alkalinin, katıdan ekstraksiyonu için önemli bir etken olmakla birlikte, sıvı (çözücü, çözelti) içinde de pH, çözünen için çözünürlüğü, karbonlama içinse çekirdeklenme ve büyüme kinetiğini etkiler. Konu aktif iyon olunca, çözünenin konsantrasyonu da karbonlama tepkimesini etkileyecek bir etken olarak oluşmaktadır. Katı formdaki tepkenin aktivitesi de ısıl ön işlemler ile arttırılabilir. Uygulanan bu ısıl işlemler, tepkenin toplam yüzey alanında, kristal yapısında ve gözenekliliğinde farklılıklar oluşturacaktır. Aynı şekilde, tepkenlere ilave edilebilecek ve karbonlama verimini artırabilecek, dolayısıyla da ürün ya da ürünlerin kullanım alanlarını zenginleştirici sistemler de oluşabilecektir.

1.3.5. Karbonlama sürecinin kullanım alanları

Literatür çalışmaları, doğada çok bulunmasından dolayı genel olarak toprak alkali metaller ile ilgili olsa da alkali metallerin de termodinamik açıdan karbonlama

tepkimesi oluşturması mümkündür. Alkali metallerin karbonlama tepkimesindeki dezavantajı ise, oluşan alkali karbonat ya da bikarbonatların suda çözünüyor olmasıdır ve uzun süreli CO_2 gideriminde uygun olmayabilir. Bu sebeple, karbonlama ürünlerinin biran önce başka alanlarda kullanılır olması önem kazanabilir. Alkali ve toprak alkali metaller dışında, Fe, Co, Ni, Cu ve Zn gibi elementlerde CO_2 ile tepkime oluşturabilirler. Bu metaller de karbonlama tepkimesinde etkin olarak görev alırlar (Teir, 2008). Aynı şekilde, literatürde heterojen malzemelerin de karbonlama tepkimesi için uygun bir yöntem olarak sunulduğu çalışmalar bulunmaktadır, örneğin, yerleşim yerlerinde oluşan katı atıkların, karbonlanması hem ıslak yöntemlerle hem de kuru yöntemlerle mümkündür (Costa ve diğ., 2007).

Alkali atıkların gömülmesi işleminden önce karbonlama süreci uygulanırsa, pH ayarlaması ile ağır metallerin çözünürlüğü indirgenmiş olur. Asidik koşullarda ve uzun vadede, ağır metallerin toprakta çözünmesi ve buna bağlı olarak zehirleme yapması mümkündür ancak karbonlama tepkimesi ile, asit ortamda tamponlama etkisi yaparak çözünürlüğü azaltır.

Yüksek konsantrasyonlarda klorlu bileşiklerin toprakta olması, bitkilerin su organizmalarının büyümesinde olumsuz etkiler gösterir. Aynı zamanda, toprakta bulunan inorganik klorürler, toprakta bulunan organik maddelerle tepkimeye girerek, enzim inhibisyonu ile mikroorganizma çeşitliliğini azaltır. Karbonlama tepkimesi ile suda çözünür klorlu (KCl, NaCl) bileşiklerle birlikte özellikle suda çözünmeyen klorlu ($3CaO.Al_2O_3.3CaCl_2.10H_2O$) bileşiklerin gideriminde de kullanılmaktadır.

Kağıt üretimi atık sularının arıtılmasında da karbonlama tepkimesi örnekleri bulunmaktadır. Özellikle, sıvı fazda çözünmüş halde ve fazla miktarda Ca içeriği, bu atığın değerlendirilmesinde cazip kılmıştır. Atık su artımında da, kullanılabilen karbonlama tepkimesi ile, su ortamında çöken metal karbonat ($ZnCO_3$, $Al_2(CO_3)_3$) oluşturma prensibi vardır. Oluşan bu metal karbonatlar, filtrasyon ile ortamdan uzaklaştırılır (Lim ve diğ., 2010).

Tablo 1.1'de verildiği üzere, özellikle ıslak karbonlama tepkime süreci birçok etkene bağlıdır. Aynı zamanda bu etkenler, birbirlerini de etkileyebilirler. Bu tip sistemler

göz önüne alındığında, daha az deney sayısı ile öngörü ve sonuç oluşturulabilmesi için deneysel tasarım yöntemleri uygulanabilir.

1.4. Deneysel Tasarım

Deneysel Tasarım (DT) varolan ürünün veya yeni ürünün geliştirilmesi amacıyla,

i. temel yapıların değerlendirilip diğerleri ile karşılaştırılması
ii. malzeme alternatiflerinin değerlendirilmesi
iii. sürece etki eden etkenlerin incelenmesi gibi mühendislik tasarım uygulamalarını içerir.

DT yöntemleri, sistemde,

i. değişimlerin nedenini araştırmayı
ii. bu değişimleri yok etmeyi veya değişimlere karşı güçlü bir sistem oluşturmayı hedefler.

Deneysel tasarım yöntemi ile, sistemi etkileyen bir faktörün düzeltilmesi ile elde edilecek fayda yerine, birkaç faktörde küçük değişiklikler yaparak toplamda bir fayda sağlamak amaçtır. Temelde aynı amacı güden farklı deneysel tasarım yöntemleri vardır.

Genellikle optimizasyon deneyleri için kullanılan istatistiksel deney tasarımları "Yanıt Yüzey Yöntemi (YYY) (Response Surface Methodology)" olarak tanımlanmaktadır. YYY ilk olarak 1951 yılında Box (Box and Wilson, 1951) tarafından karmaşık süreçlerin modellenmesi için kullanılmıştır. Hill ve Hunter 1966'da ise süreç modelleme ve optimizasyonda bu modeli kullanmıştır (Katende and Jutan, 1996). YYY, bir sürecin matematiksel ve istatistiksel teknikler toplamı olarak düşünülebilir. YYY'nin temel amacı, bağımsız değişkenler ile yanıt arasında bir ilişki kurulmasıdır. Sonuç olarak, bu yöntem, yeni süreçlerin bulunmasının yanı sıra, varolan süreçlerin veya ürünlerin de geliştirilmesi amacıyla kullanılmaktadır. Böylece, sisteme etkide bulunabilecek bozucu değişkenlere karşı sistem dinamiğinin nasıl daha kararlı olacağını gösterir. Eğer sistem çoklu değişken içeriyorsa, sadece bir etkenin değiştirilerek diğer etkenlerin sabit tutulması istenen bir durum değildir. Bu yapılandırma, hem çok fazla deney sayısı getirmekte hem de zaman ve malzeme kaybına neden olmaktadır (Bezerra ve diğ., 2008).

Yanıt yüzey yöntemleri, uç noktalara ek olarak, orta noktada da analiz içerir. Böylece cevap yüzey analizi, direkt etkiler, etkenler arası ilişkiler ve doğrusal olmayan ilişkiler hakkında bilgi edinilmesini sağlar. YYY temelde, süreç faktörleri (x) ile cevap (y) arasındaki ilişkiyi veren modelleme tekniğidir. Uygulananan model genellikle kuadratik formdadır ve matrikslerle ifade edilir (Myers ve diğ., 2009),

$$y = b_0 + xb + xBx' + ... \tag{1.38}$$

Denklem (1.38)'de,

$$B = \begin{pmatrix} b_{11} & \frac{b_{21}}{2} & \frac{b_{31}}{2} & ..... \\ \frac{b_{12}}{2} & b_{22} & \frac{b_{32}}{2} & ..... \\ \frac{b_{13}}{2} & \frac{b_{23}}{2} & b_{33} & ..... \\ ..... & ..... & ..... & ..... \end{pmatrix} \tag{1.39}$$

iken, b değeri ise Denklem (1.40)'da,

$$b = \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ b_3 \\ ..... \\ ..... \end{pmatrix} \tag{1.40}$$

şeklinde tanımlanır. x, bağımsız değişkeni ise, matris tanımı olarak Denklem (1.41)'de verilmiştir,

$$x = \begin{bmatrix} x_1 & x_2 & x_3 & ..... \end{bmatrix} \tag{1.41}$$

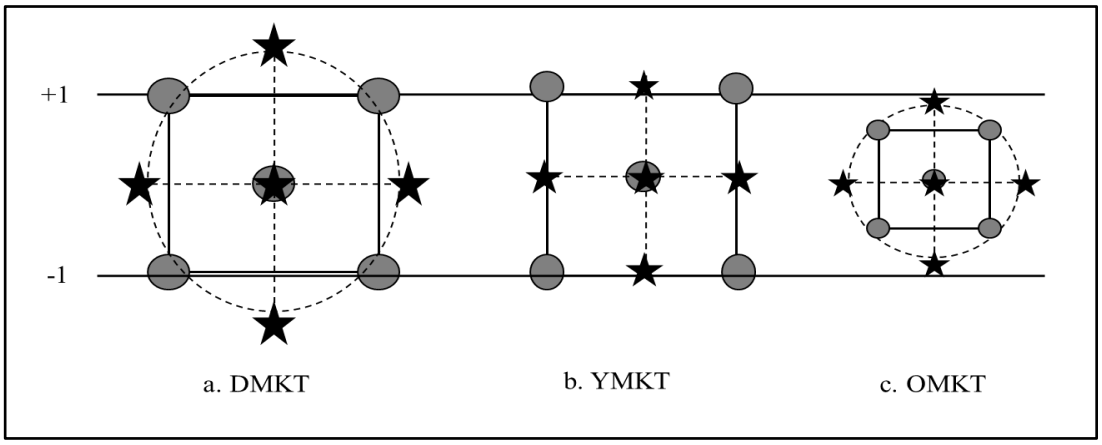
İstatistiksel deney tasarımı, sistem etkenleri (B, b, b_0) için en iyi tahminleri bulmak amacıyla uygulanır. Yanıt yüzey yöntemleri (YYY), süreç ve ürün optimizasyonu için uygun bir yaklaşımdır. Merkezi Kompozit Tasarım (MKT), Box – Behnken, 3 – seviyeli faktoriyel, D – optimal gibi birçok YYY varolmasına karşın, üç sebepten dolayı en çok tercih edilen yöntem MKT'dir.

i. MKT verileri iki alt küme grubuna böler ve sırasıyla; birinci kümede, doğrusal etkiler, ikili faktör gruplarını ve ikinci kümede faktörler arasında doğrusal olmayan etkileşimleri ayrı ayrı inceler.
ii. MKT verimlidir, toplam deneysel hatayı ve deney değişkenleri etkilerini en az deney sayısı ile verir.
iii. MKT esnektir.

MKT üç ana alt başlıkta farklı tasarımları içerdiğinden, kullanıcıya farklı ilgi ve işletme alanları sağlar. İlgi alanı, çalışılan değişkenlerin alt ve üst limitleri ile tanımlanan bölgedir. İşletme (çalışma) alanı ise çalışılan değişkenlerin alt ve üst limitleri ile tanımlanan, ürün elde edilebilen bölgedir.

İlgi alanına ve işletme alanına bağlı olarak MKT,
i. Yüzey – merkezli kompozit tasarım (YMKT),
ii. Dönebilir – merkezli kompozit tasarım (DMKT)
iii. Oyuk – merkezli kompozit tasarım (OMKT)

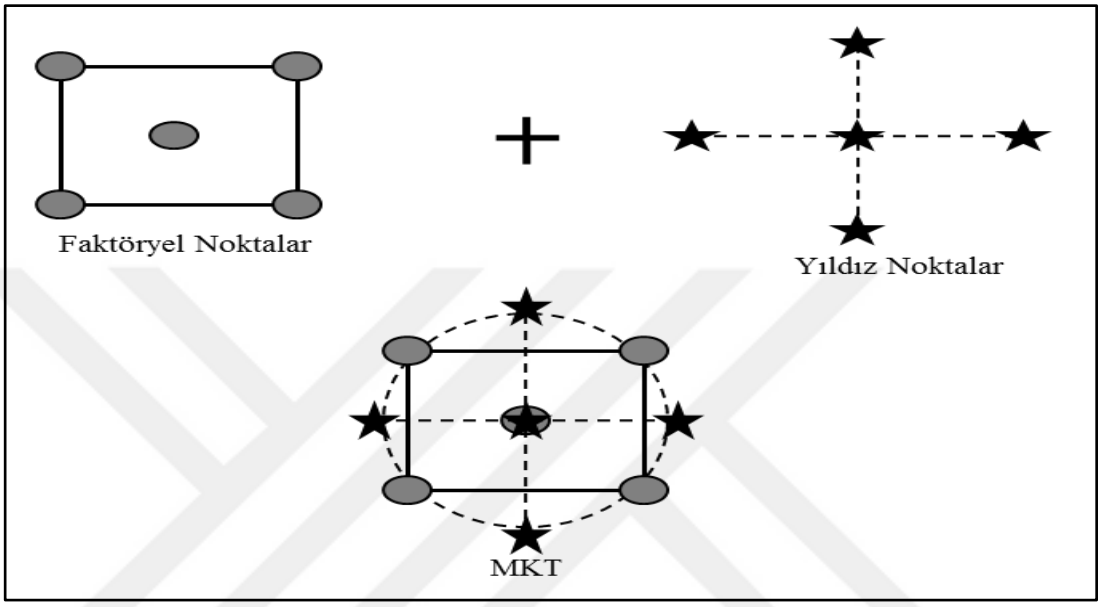
olmak üzere üç alt kategoride incelenebilir. Şekil 1.7'de faktöryel noktalara göre üç farklı MKT gösterilmiştir. YMKT her faktör için 3 seviye incelemesi gerektirmektedir. DMKT ve OMKT ise faktörlerin 5 seviyede incelenmesi ile oluşturulur.



Şekil 1.7. Yüzey yanıt tasarım yöntemi içerisinde yer alan a. Döner merkezli kompozit tasarımı (DMKT), b.Yüzey merkezli kompozit tasarımı (YMKT), c.Oyuk merkezli kompozit tasarımı (OMKT)

Şekil 1.8'de iki faktörlü MKT oluşturulurken takip edilen basamaklar gösterilmiştir. MKT faktöryel noktaların yerleştirilmesi ile başlar ve yıldız nokta diye nitelendirilen

noktaların eklenmesi ile devam eder. Yıldız noktalar tasarımdaki yeni uç noktaların oluşturulmasında kullanılır.Yıldız noktaların yerleştirilmesi ile doğrusal olmayan etkiler de incelenir. Herbir faktöryel nokta ∓ 1 olarak gösterilirse, yıldız noktalar ∓ α olarak belirlenir ve bu aralık çalışma alanını verir. α değeri ise tasarımda kullanılan etken sayısına bağlı olarak değişen sayısal değerlere sahiptir (Kibar ve diğ., 2016).



Şekil 1.8. İki etkenli merkezi kompozit tasarımın oluşturulması

Deneysel tasarımın çoklu cevap içerdiği durumlarda ise "istek" (desirability) fonksiyonu kavramı ortaya çıkar. İstek fonksiyonu sayesinde, bağımsız değişkenlerin durumları ile, maksimum, minimum ya da hedef değer arasında ilişki kurulur. Bu ilişki, sayısal olarak 0 ve 1 dahil olmak üzere ara değerlerle birlikte, üç sonuç verir. Bu durumda istek fonksiyonunun 1 olması ideal maksimumu ya da minimumu verirken, fonksiyonun 0 değeri, istenmeyen yanıtı verir. 0 ile 1 arasındaki değerler ise, istenen değere ne kadar yakın ya da uzak olunduğunun ifadesidir (Candioti ve diğ., 2014, Derringer ve Suich, 1980).

Değişkenlerin konu edildiği çalışmalarda, bağıntı kurma çalışması yapılacaksa, temel iki aşama gerekli görünmektedir:

i. İstatistiksel açıdan geçerli ve kestirim gücü yüksek bir bağıntının varlığının araştırılması,
ii. Bu tür bir bağıntı saptanabildi ise uygun matematiksel fonksiyonun belirlenmesi.

Bu bağlamda, öncelik, çalışmada konu edilen bağımlı değişken ile bağımsız değişken(ler) arasında bir korelasyon oluşturulmasıdır. Korelasyon çözümlemesi ilk aşamada sadece bağıntının varlığını ortaya koymak için gerçekleştirilir ve genellikle en basit olan ve çok sık rastlanan bağıntı tipi olarak doğrusal bağıntıyı gözlemlemek için yapılır. Doğrusal bağıntının göstergesi korelasyon katsayısı adını alır ve "R" ile simgelenir. R, -1 ile +1 arasında değişen bir değer taşır ve 0'a yakın olması ele alınan değişkenler arasında bağıntının olmadığının veya sağlıklı ilişkilendirmelere yetmeyecek kadar güçsüz olduğunun belirtisidir. Korelasyon katsayısı sadece doğrusal bağıntı için geçerlidir. Geçersiz veya yetersiz bir R katsayısı değişkenler arasında hiç bir bağıntı bulunmadığının değil doğrusal bir bağıntı bulunmadığının göstergesidir. Tüm bunlar göz önünde bulundurulduğunda bağıntı varlığının irdelenmesine öncelikle uygun bir doğrusallık çözümlemesi ile başlanması gerektiği anlaşılır. Geçerli korelasyon katsayılarına ulaşıldığında regresyon çözümlemesi yapılabilir. İki değişken arasındaki doğrusal bağıntı en basit matematiksel ifadesi ile Denklem (1.42) verilebilir ve

$$y = a + bx \pm \varepsilon \tag{1.42}$$

olarak gösterilir. Bu denkleme dayanarak, bağımlı değişken y'nin, bağımsız değişken olan x'in belli bir düzeyi için alabileceği ölçümsel sonuç ε kadar bir hata yapmak göze alınarak ilişkilendirilmektedir. Bu denklemin kurulması en küçük kareler yöntemini esas almaktadır ve b katsayısı, değişimin eğimini, a katsayısı ise y'nin her koşuldaki minimum seviyesini yansıtmaktadır.

Bağımsız değişken sayısının birden fazla olduğu durumlarda (x_1, x_2, x_3,.. gibi) Denklem (1.42) genel yapısı;

$$y = a + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + \varepsilon \tag{1.43}$$

şeklini alır ve Denklem (1.43), çoklu regresyon denklemleri olarak adlandırılır.

İkili veya çoklu doğrusal ve doğrusal olmayan bağıntı denklemlerinde, bulunan matematiksel modelin gerçeğe uygunluğunu yansıtan bir gösterge de R^2 ile simgelenen ve “belirtme katsayısı” olarak adlandırılan kıstastır. Bu katsayı bağımlı değişkenin gözlenen değeri ile modelde tahmin edilen değeri arasındaki korelasyon

katsayısının karesidir. Değer, bağımlı değişkendeki oynamaların yüzde kaçının oluşturulan eğriden ve bağımsız değişkendeki farklılaşmalardan kaynaklandığını yansıtır. Çalışmada birden fazla bağımsız değişken öngörülüyorsa hem tek başına etkin olan nedensel etkenleri ayırdedebilmek hem de sadece yeterli sayıda değişken kullanarak en yüksek tahmini sağlamak amaçlanabilir. Bu yönde kullanılan teknik, adımsal (stepwise) regresyon çözümlemesi adını alır ve bir kaç biçimde kullanılabilir. Bunlardan ilki toplu giriş (enter) yöntemidir ve öngörülen tüm bağımsız değişkenlerin yer aldığı bir çoklu regresyon modeli kurulur. Sonuçda modelin yanı sıra herbir bağımsız değişkenin bağımlıyı etkilemedeki istatistiksel anlamlılık düzeyi de elde edilir. Böylece anlamlı olanların gerçek nedensel ögeler olduğu diğerlerinin ise bağımlı değişkeni ancak dolaylı etkileyebildikleri –hatta hiç etkilemedikleri- anlaşılır. Bu aşamadan sonra sadece anlamlı değişkenleri kullanarak, en az değişkenle en yüksek tahminlerin yapılabileceği regresyon modelinin arayışına geçilebilir.

Bu amaç için iki yöntem kullanılabilir;

i. İleri doğru seçim (forward selection) yöntemidir ve modele önce bağımlı değişkenle en yüksek korelasyonu gösteren tek bir bağımsız alınır. Buna eklenebilecek, ikinci güçlü bağımsız oluşan yeni modelin ilişkilendirilmesi anlamlı olarak arttırmıyorsa tek değişkenli model yeterlidir. İşlem her seferinde ilişki düzeyinin anlamlı olarak artması koşulu ile birden fazla değişkenin bulunduğu ancak genellikle tüm değişkenlere kadar uzamayan bir modelle sonlanır. Bu yöntemin tersi ise;
ii. Geriye doğru eleme (backward elimination) seçeneğidir. Bu çözümlemede önce tüm değişkenler modelde bulunur, en düşük bölümsel korelasyonu gösteren değişken modelden çıkarılarak yeniden inceleme yapılır. Eğer yeni modelin ilişkilendirilmesi eskiye göre anlamlı olarak artar ise sırası gelen güçsüz değişken elenerek işlem sürdürülür.

İleri seçim ve geri eleme yöntemleri ile elde edilen modellerin aynı olması gerekmez. Üçüncü bir seçenek olarak modele ön kabuller çerçevesinde istenilen değişkenlerin eklemesini veya çıkarmasını sağlayan tekniklerde bulunmaktadır.

Tablo 1.2. Tek değişkenli bazı model denklemleri

Model	Denklem
Doğrusal	$y = a + b_1x \pm \varepsilon$
Kuadratik	$y = a + b_1x + b_2x^2 \pm \varepsilon$
Kübik	$y = a + b_1x + b_2x^2 + b_3\,x^3 \pm \varepsilon$

Bazen eğrisel model aramaktansa eldeki değişkenlerin ölçümlerinde dönüştürmeler (transformasyon) yaparak yeni verilerle doğrusal bağıntılar kurmak yoluna da gidilebilir. En tipik dönüştürme yolları değerlerin logaritmalarını (doğal veya 10 tabanlı) kullanmaktır. Gerçekte eğrisel olan pek çok bağıntı, özellikle bağımlı değişkenin gerçek ölçümünün değil de logaritmasının kullanıldığı durumlarda doğrusal özellik kazanabilmektedir (Kibar, 2005).

2. MALZEME VE YÖNTEM

$NaBO_2$'nin geri kazanımı için yapılan deneysel çalışma iki ana başlık altında toplanabilir. Birinci bölüm, Gaz-Katı Tepkimesi ana başlığı ile verilmekte ve ticari veya ısıl işlem görmüş $NaBO_2$ ile CO_2 arasında gerçekleşen tepkimenin tanımlaması için detaylı çalışmaları içermektedir. İkinci bölüm ise, Gaz-Çözelti Tepkimesi ana başlığında olup, çözelti fazındaki $NaBO_2$'nin CO_2 ile geri kazanımı çalışmaları yer almaktadır.

Tez kapsamında kullanılan kimyasal ve gazların listesi Tablo 2.1'de verilmiştir.

Tablo 2.1. Tez kapsamında kullanılan kimyasal malzemelerin listesi

Kimyasal/Gaz	Saflık (%)	Marka
$NaBO_2.4H_2O$	≥ 99,0	S0251, Sigma-Aldrich
NaOH	≥ 99,0	M106469, Merck
CO_2	≥ 99,99	Linde
N_2	≥ 99,99	Linde
Kuru hava	≥ 99,99	Linde

2.1. Gaz-Katı Tepkimesi

Bu bölümde, öncelikle $NaBO_2$'nin karakterizasyonu yapılmıştır. Farklı kalsinasyon sıcaklıkları ve ortamları etken olarak seçilmiş ve bu etkenlerin CO_2 ile gerçekleştirilen tepkimedeki özellikleri incelenmiştir. Ardından sabit parçacık büyüklüğü-büzülen çekirdek modeli temel alınarak, tepkimenin kinetik incelemesi yapılmıştır.

2.1.1. Kalsinasyon

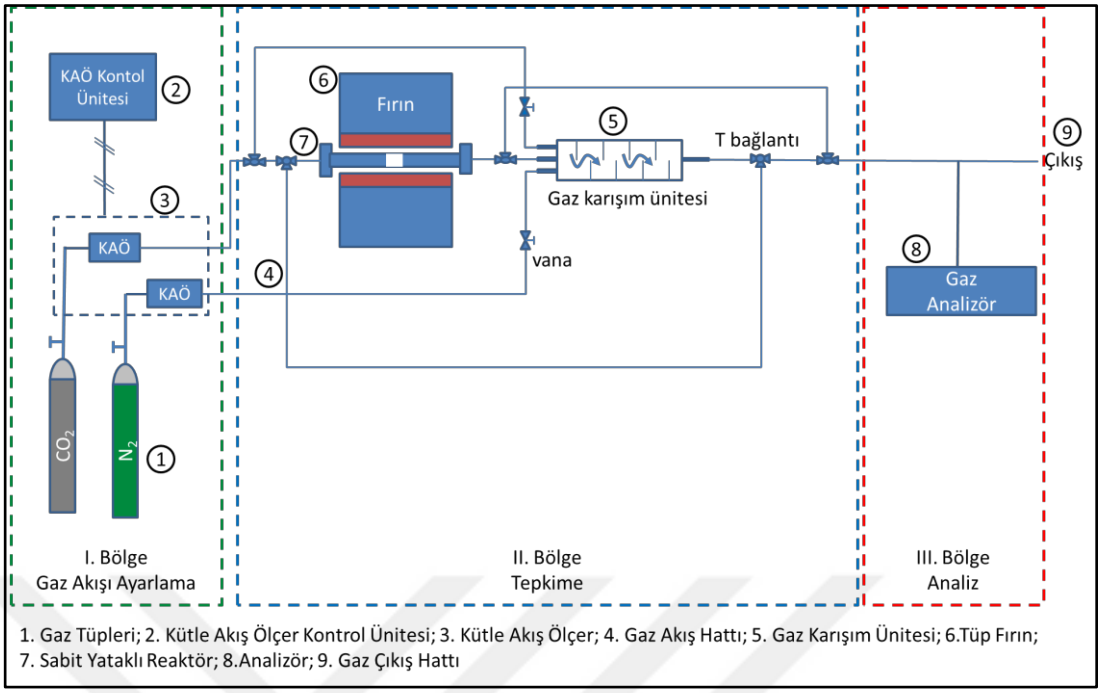
Ticari olarak temin edilen $NaBO_2.4H_2O$ üç farklı fırında kalsine edilmiştir. Aynı zamanda kalsinasyon işlemi, iki tipte gerçekleştirilmiştir, birincisi, malzemenin hacim artışına izin verilmiş durumu (değişken hacimli kalsinasyon) ve ikinci durum ise malzemenin genleşmesinin kısıtlandığı durum (sabit hacimli kalsinasyon).

Değişken hacimli kalsinasyon: Değişken hacimli kalsinasyon işlemleri için üç farklı fırın kullanılmıştır. Herbir kalsinasyon işlemi için, malzemeden 10,0 g alınarak, kapsül içinde Kül Fırınına (KF) (Protherm PLF 120/5), quartz kayak içinde, iç çapı 10,0 cm olan Tüp Fırınına (TF-1) (Protherm PTF 12/75/600) ve quartz reakör içinde (iç çapı 1,0 cm), iç çapı 2,0 cm olan Tüp Fırınına (TF-2) (Protherm PTF 12/20/250) yerleştirilmiştir. 2,5 saat süresince malzeme üzerinden akış hızı F_{gaz}= 300 mL/dak olan yüksek saflıkta N_2, hava veya CO_2 gazları ayrı ayrı gönderilerek 200-800 ^oC arasındaki sıcaklıklarda kalsinasyon işlemi tamamlanmıştır. Tepkimeler için, kalsinasyondan elde edilen yığından, 0,2000±0,0003 g tartılarak, reaktöre yerleştirilmiştir.

Sabit hacimli kalsinasyon : Ticari $NaBO_2.4H_2O$'den, 0,4200±0,0005 g tartılarak, iç çapı 1,0 cm olan kuartz reaktöre yerleştirilmiştir. Kalsinasyon sırasında, yatak hacminin sabit kalması için, malzeme alttan ve üstten 1,0 cm yüksekliğinde kuartz yünü ile sabitlenmiştir. Reaktör, TF-2'ye yerleştirilerek kalsinasyon işlemine başlanmıştır. 2,5 saat süresince malzeme üzerinden akış hızı F_{gaz}= 300 mL/dak olan yüksek saflıkta N_2, hava veya CO_2 gazları ayrı ayrı 2,5 saat süresince malzeme üzerinden gönderilerek 200-600 ^oC sıcalık aralığında sabit hacimli kalsinasyon işlemi tamamlanmıştır. Kalsinasyondan sonra, istenilen tepkime sıcaklığına ulaşılana kadar, kalsine edilmiş numuneden inert gaz geçirilmiştir. Daha sonra karbonlama tepkimesi (in-situ) olarak gerçekleştirilmiştir.

2.1.2. Tepkime testleri

Tepkimeler için hem kalsine edilen hem de edilmeyen numuneler kullanılmıştır. Alınan numuneler, iç çapı 1,0 cm olan sabit yataklı reaktöre yerleştirilmiştir. Tepkimeler, Toplam akış hızı 600 mL/dak olan hacimce % 16,67 CO_2-N_2 gaz karışımı kullanılarak (F_{N2}=500 mL/dak ve F_{CO2}=100 mL/dak), 25-600 ^oC sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir. Şekil 2.1'de gaz-katı tepkime sisteminin şeması verilmiştir.



Şekil 2.1. Gaz-katı tepkime sistemi

Gaz-katı tepkime sistemi temel olarak üç bölgeden oluşmaktadır. Birinci bölge, istenilen gaz bileşiminin ayarlanacağı bölgedir. Gaz tüplerinden (1) gelen gazlar için ayar değerleri kütle akış ölçer kontrol ünitesinde (2) sağlanır. Gazların akışı Teledyn marka, 0-500 mL/dak aralıklarında gaz akışını sağlayabilen kütle akış ölçerlerden (3) paslanmaz çelik borularla (4) II. bölgeye, yani tepkime bölgesinde bulunan gaz karışım ünitesine (5) gönderilir. Vanalar aracılığıyla, karışım gazı, sıcaklık ayar değerine ulaşmış tüp fırına (6) yerleştirilmiş olan quartz reaktöre (7) gönderilir. III. bölge ise analiz bölgesidir ve reaktör çıkış gazı, Sürekli ölçüm yapan ve IR dedektör olan TRL-CO_2 analizörüne (8) ve gazın fazlası çıkışa (9) verilir. Analizörde, karışım gazındaki CO_2 konsantrasyonu okunmuş ve karbonlama dönüşmeleri, tepkimeye giren ve çıkan CO_2 miktarlarının farkı kullanılarak Denklem (2.1)'e göre hesaplanmıştır,

$$\text{Karbonlama dönüşmesi}\,(x) = \left[\frac{\int_{t=0}^{t=t} f\left(n_{CO_2,\text{giren}}\right) - \int_{t=0}^{t=t} f\left(n_{CO_2,\text{çıkan}}\right)}{\int_{t=0}^{t=t} f\left(n_{CO_2,\text{giren}}\right)} \right] \qquad (2.1)$$

n: CO_2'nin molü

$NaBO_2$ dönüşme (%) değerleri ise stokiyometrik değerler kullanılarak hesaplanmıştır. Herbir tepkime için en az üç tekrar yapılmış ve aşırı uç en düşük ve en yüksek değerler ihmal edilerek dönüşme değerlerinin ortalaması alınmıştır.

Kinetik çalışmalarda, 0,4200±0,0005 g ticari $NaBO_2.4H_2O$'nun, iç çapı 1,0 cm olan kuartz reaktöre yerleştirilmiştir. Tepkimeler sabit hacimli olarak gerçekleştirilmiştir. Karbondioksit akış hızı F_{CO2}= 100 mL/dak olacak şekilde ayarlanmıştır. İstenilen tepkime sıcaklığına ulaşılmasıyla t=0 olarak belirlenmiş ve veri toplanmıştır. Analizörde elde edilen eğriler için beşer dakikalık zaman aralıkları belirlenerek, eğrilerin alanları zamana göre integre edilerek hesaplanmış ve dönüşme değerleri belirlenmiştir.

2.1.3. Karakterizasyon

Ticari ve kalsine edilmiş örnekler (tepkime öncesi ve sonrası) Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektrofotometre (FTIR) (Perkin Elmer, Spectrum 100, USA) ve X-Işını Kırınım (XRD) (Rigakku, Miniflex 2, Japan) spektrofotometre kullanılarak karakterize edilmiştir. IR analizlerinde, zayıflatılmış toplam yansıtmalı (ATR) ekipmanı kullanılmıştır. 4000-650 cm^{-1} spektral aralık, 4 cm^{-1} çözünürlükte geçirgenlik modunda taranmıştır. XRD kırınım desenleri $2\theta=10^o$-80^o açı aralığında, CuKα ışıması (λ = 0,15418 nm) altında, $0,02^o$/dak hızında alınmıştır. Termogravimetrik analizler (TA Instruments, Q20, USA), sıcaklık endotermlerinin belirlenmesi için kullanılmıştır. Oda sıcaklığından 1100 ^oC'ye kadar numuneler ısıl işleme tabi tutulmuştur. 10 ^oC/dak tarama hızında ve azot ortamında yapılan analiz ile, ticari $NaBO_2.4H_2O$'nun hidrasyon faktörleri incelenirken, tepkime sonunda elde edilen katılarda, ağırlık kayıpları hesaplanmıştır.

Toplam yüzey alanı ve adsorpsiyon-desorpsiyon verileri standart Brunauer-Emmett-Teller (BET) metodu ile Micromeritics, ASAP 2020, cihazı kullanılarak elde edilmiştir. Çevresel Taramalı Elektron Mikroskobu (ESEM) (FEI Quanta 250) ile, numunelerin yüzey özellikleri incelenmiştir. Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) (JEOL JEM 2100 HRTEM), 200kV (LaB 6 filament) koşullarında çalıştırılmış ve TEM fotoğrafları Gatan Model 694 Slow Scan CCD Camera ile elde edilmiştir.

2.2. Gaz-Çözelti Tepkimesi

Bu bölümde, $NaBO_2$'nin, sulu çözeltileri hazırlanarak, CO_2 ile olan tepkimeleri incelenmiştir. Çözeltideki geri kazanım tepkimesi birçok etkenden etkilenebilmektedir. Katının ve gazın çözücüdeki çözünürlüğü, dolayısıyla tepkime sıcaklığı ve basıncı, katının kristal suyunun yapısında bulunup bulunmaması, tepken konsantrasyonu, tepkime ortamındaki farklı iyon konsantrasyonu vb. etkenlerin tanımlanabilmesi için ön deneyler gerçekleştirilmiştir.

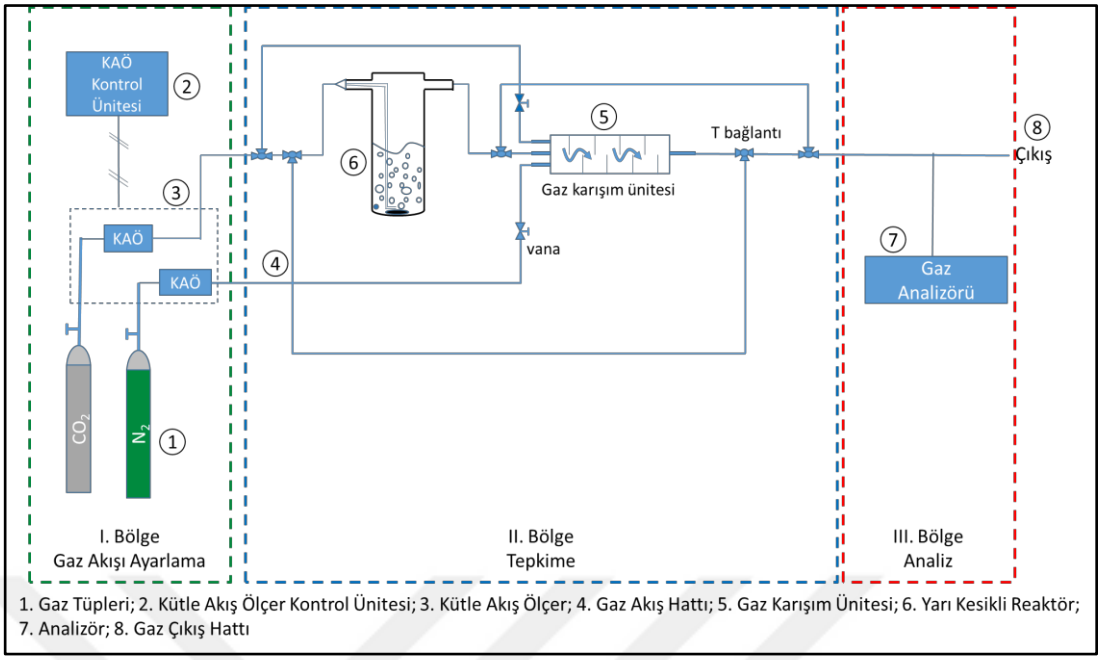
2.2.1. Ön deneyler

Tablo 2.2'de etkenlerin belirlenmesi için yapılmış ön çalışmaların planı verilmiştir. Çözücü olarak destile su kullanılmıştır. Tepkimelere başlanmadan önce de çözeltilerden N_2 gazı geçirilmiştir. İsimlendirme şu şekilde yapılmıştır, ismin, ilk kısmı tepkime sıcaklığını göstermektedir. İkinci kısımda, $NaBO_2$ veya NaOH'dan hazırlanan çözeltinin konsantrasyonu verilmiştir. Çözelti hazırlanırken $NaBO_2$ eğer ticari ($NaBO_2.4H_2O$) olarak kullanıldıysa, deney numarası 4-9'da verildiği üzere konsantrasyonun yanına hidratlı olarak açıklama verilmiştir. Bir sonraki kısım ise, deney numarası 10-15'te kalsinasyon sıcaklığını, deney numarası 19-22'de ise NaOH çözeltileri ismlendirilmiştir. Deney numarası 1-3 ise, 25 ^oC ve 50 ^oC'lerde, $NaBO_2$ içermeyen sadece destile su kullanılarak, CO_2 gazı gönderilen deneyleri belirtmektedir.

Tablo 2.2. Ön çalışma deney planı

Deney numarası	Deney ismi	Karşılaştırılan özellikler
1	25_H_2O	Besleme gazı konsantrasyonu
2	25_H_2O_tekrar	
3	50_H_2O	
4	25_01Mhidratlı	$NaBO_2$ konsantrasonu değişimi
5	25_02Mhidratlı	
6	25_03Mhidratlı	
7	25_04Mhidratlı	
8	25_05Mhidratlı	
9	25_1Mhidratlı	
10	25_02M_600	Kalsinasyon sıcaklığı etkisi
11	25_01M_600	
12	25_02M_400	
13	25_05M_400	
14	25_01M_400	
15	50_01M_400	
16	0_02Mhidratlı	Deney 5 ile birlikte sıcaklık etkisi
17	50_02Mhidratlı	
18	75_02Mhidratlı	
19	25_01M_NaOH	NaOH konsantrasyonu değişimi
20	25_02M_NaOH	
21	25_05M_NaOH	
22	25_1M_NaOH	
23	25_02Mhidratlı_1_1	Deney 5 ile birlikte OH^- iyonu etkisi
24	25_02Mhidratlı_1_2	

Deney 10-15, ticari $NaBO_2.4H_2O$'nin, Bölüm 2.1.1'de belirtilen değişken hacimli kalsinasyon ile elde edilmiş örneklerden, gerekli miktarlar alınarak çözeltileri hazırlanmıştır. Deney 23 ve 24'de ise OH^- iyonunun etkisini gözlemlemek amacıyla, çözeltiye NaOH eklenmiştir. Sırasıyla, 1 mol $NaBO_2$'ye göre OH^- iyonunun molüdür. Örneğin deney 23 için, 0,2 M ticari $NaBO_2.4H_2O$'nun sulu çözeltisi 0,04 mol NaOH eklenmesi ile hazırlanmış ve 25 ^oC'de, F_{toplam} = 600 mL/dak olacak şekilde, CO_2-N_2 karışımı ile tepkime gerçekleştirilmiştir. Şekil 2.2'de gaz-çözelti tepkime sistemi için oluşturulan diyagram verilmiştir.



Şekil 2.2. Gaz-çözelti tepkime sistemi

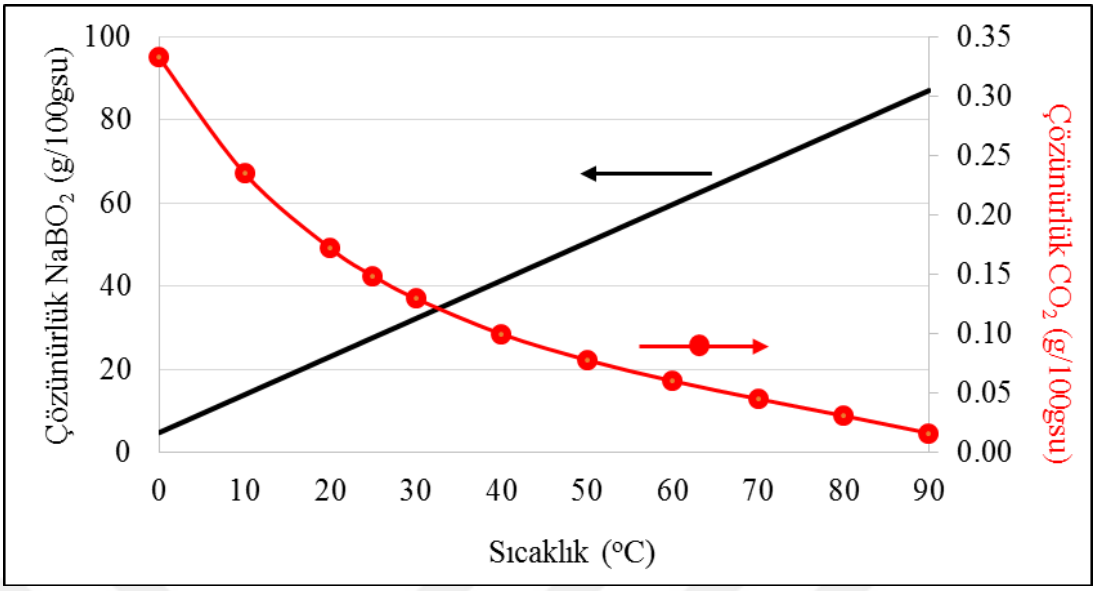
Tepkime sisteminin temeli katı-gaz tepkime sistemi ile aynıdır (1-5 ve 7-9) ancak II. bölgede kullanılan quartz reaktörün yerini kabarcıklı reaktör tipi almıştır. Tepkime sıcaklığı ise, ısıl çiftle kontrol edilen su banyosuyla (Nüve BM302) (6) sağlanmıştır.

2.2.2. Deneysel tasarım

Literatürde $NaBO_2$'nin çözünürlüğü Denklem (2.2) ile verilmektedir (Sarı ve diğ., 2012),

$$\text{Çözünürlük } NaBO_2\,(g/100g\,su) = 0,915xT(K) - 245 \qquad (2.2)$$

CO_2'nin çözünürlüğü ise, 1 atm toplam basınçta hesaplanmıştır (Carroll ve diğ., 1991). Elde edilen çözünürlük değerleri 100 g su için Şekil 2.3'de verilmiştir.



Şekil 2.3. Tepkenlerin çözünürlük eğrileri

Şekil 2.3'de görüldüğü üzere, sıcaklığın artışıyla $NaBO_2$'nin çözünürlüğü artarken, CO_2'nin çözünürlüğü tam tersi bir eğilim izlemektedir. Çözünmüş ve gaz fazındaki CO_2'nin çözelti fazındaki iyonlarla (Na^+, BO_2^-) etkileşimini incelemek amacıyla tepkenlerin çözünürlük verilerine dayanarak, iki farklı deneysel tasarım öngörülmüştür. Deneysel tasarım için Design Expert 9.0 istatistiksel veri analiz programı kullanılmıştır. Deneysel tasarım 1 (DT1), $NaBO_2$'nin ve CO_2'nin konsantrasyon aralıkları düşük sıcaklıklarda Deneysel tasarım 2 (DT2)'de aynı şekilde, konsantrasyon değerleri DT1'e oranla yüksek sıcaklık değerlerinde belirlenmiştir. $NaBH_4$ hidroliz tepkimesi, NaOH eklenmiş sulu çözeltilerde gerçekleştirildiğinden, OH^- iyon konsantrasyonunun geri kazanım tepkimesine olan etkisinin incelenmesi amacıyla da, literatür verileri kullanılarak, alt ve üst limitler belirlenmiştir. DT1 ve DT2 için, yanıt yüzey analiz yöntemi kullanılmıştır. DT1 ve DT2 için, tasarımın özeti Tablo 2.3'de verilmiştir.

Tablo 2.3. Deney tasarımında kullanılan etkenler ve sınır koşulları

Deneysel Tasarım Özeti (DT1)					
Çalışma Tipi	Cevap Yüzey Analiz Yöntemi		Deney Sayısı	30	
Tasarım Tipi	Merkezi Karma				
Tasarım Modeli	Yüksek mertebeli				
Etken	İsim	Birim	Tip	Düşük Değer	Yüksek Değer
A	Sıcaklık	^oC	Sayısal	0	30
B	Konsantrasyon	M	Sayısal	0,1	0,3
C	CO_2 Akış Hızı	mL/dak	Sayısal	100	500
D	$NaBO_2$/NaOH	mol oranı	Sayısal	0,2	1,8

Deneysel Tasarım Özeti (DT2)					
Çalışma Tipi	Cevap Yüzey Analiz Yöntemi		Deney Sayısı	30	
Tasarım Tipi	Merkezi Karma				
Tasarım Modeli	Yüksek mertebeli				
Etken	İsim	Birim	Tip	Düşük Değer	Yüksek Değer
A	Sıcaklık	^oC	Sayısal	25	75
B	Konsantrasyon	M	Sayısal	0,4	2,0
C	CO_2 Akış Hızı	mL/dak	Sayısal	100	500
D	$NaBO_2$/NaOH	mol oranı	Sayısal	0,2	1,8

Bu durumda merkezi karma tasarım dört etkenin, üç seviyesi için uygulanmıştır. Program çıktısı olarak altısı orta nokta verisi olmak üzere toplam otuz noktada deney ve en iyileme çalışması yapılmıştır. En iyileme için cevap olarak CO_2 dönüşmesi seçilmiştir.

2.2.3. Karakterizasyon

Karbonlama tepkimesi sonunda çözücünün uzaklaştırılması ile elde edilmiş olan katı numuneler X-Işını Kırınım (XRD) (Rigakku, Miniflex 2, Japan) spektrofotometre kullanılarak karakterize edilmiştir. XRD kırınım desenleri $2\theta=10^o$-80^o açı aralığında, CuKα ışıması (λ = 0,15418 nm) altında, $0,02^o$/dak hızında alınmıştır. Buharlaştırma işlemi, 70 ^{o}C'de su banyosunsunda (Nüve BM302) yapılmıştır.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

Literatür araştırmalarına bağlı olarak, fosil yakıtların kullanımından vaz geçilmesi yakın gelecekte mümkün görünmemektedir. Aynı şekilde, enerji verimliliği için, alternatif enerji kaynaklarının kullanımı bir zorunluluk haline gelmiştir. Bu sebeple, alternatif enerji kaynaklarının sürdürülebilirliğinin geliştirilmesi ve sera gazı etkisi gösteren gazların salınımının da en aza indirilmesi gerekmektedir.

Bu iki başlık bir araya getirildiğinde, hidrojen, enerji verimliliği için çok önemli bir taşıyıcı haline gelmiştir. Hidrojenin depolanması, taşınması ve tekrar elde edilebilmesi düşünüldüğünde, $NaBH_4$, enerji verimliliğine çok ciddi katkıda bulunan bir kimyasaldır. Ancak hidroliz tepkimesi sonunda yan ürün olarak oluşan $NaBO_2$'nin de enerji döngüsüne katılması gerekmektedir.

$NaBO_2$'nin geleneksel yöntemlerle geri dönüşümü yerine, en önemli sera gazı olan CO_2 ile geri kazanımının enerji döngüsüne çok büyük katkısı olacaktır. Bu nedenle, bu tez çerçevesinde literatürde ilk kez Denklem (3.1) ile gösterilen tepkime önerilmiştir.

$$CO_2 + NaBO_2.X_hH_2O \Leftrightarrow \text{Ürünler} \tag{3.1}$$

$NaBO_2$, hem farklı mol oranlarındaki yapısal su (hidrat) içerecek şekilde hem de yapısal su içermeyecek (hidratsız) şekilde kararlı formlardan oluşmaktadır. Bu sebeple, $NaBO_2.X_hH_2O$'nun ($0 \leq X_h \leq 4$) CO_2 ile olan tepkimesi Denklem (3.1) de ürün oluşumunda farklılıklar gösterebilmektedir. Bu amaçla hidratlı ve hidratsız $NaBO_2$'nin CO_2 ile olan tepkimesi iki ana başlık altında incelenmiştir. Birinci bölümde, katı haldeki $NaBO_2$ ile CO_2 gazının tepkimesi incelenmiştir. Bu bölüm, $NaBO_2$'nin hidratlı ve hidratsız karakteristik özelliklerinin belirlenmesi ve CO_2 ile olan tepkime koşullarının incelenmesini içermektedir. Ayrıca $NaBO_2$ ile CO_2 gaz tepkimesinin kinetik çalışması yapılmıştır. İkinci bölümde ise $NaBO_2$'nin sulu çözeltisinin CO_2 gazıyla olan tepkimesini içermektedir. $NaBH_4$'ün hidroliz tepkimesi düşünüldüğünde, tepkime ortamı sıvı fazdan oluşmaktadır. Tam dönüşme sağlandığı

varsayılırsa, hidroliz tepkimesi sonucunca elde edilen çözelti, suda çözünmüş $NaBO_2$ içermektedir. Bu sebeple, çözelti ile gaz arasındaki tepkimenin incelenme sonuçları bulunmaktadır. Çözelti gaz tepkimelerinde ayrıca, çözelti ortamında bulunan diğer iyon (OH^-) etkisini incelemek amacıyla da deneysel tasarım yöntemi ile en iyileme çalışmaları yapılmıştır.

3.1. Kalsinasyon Sıcaklığının $NaBO_2.4H_2O$ Yapısı Üzerindeki Etkisi

25 ^oC sıcaklık için sodyum metaborat ile karbondioksit arasındaki tepkimenin serbest enerjisi, tepkenlerin ve ürünlerin standart Gibbs serbest enerjileri ile hesaplanabilir. Böylelikle, önerilen tepkimenin gerçekleşebilirliği hakkında fikir edinilebilir.

Denklem (3.1) de ürünler olarak verilen bölüm genişletilirse, boraks ($Na_2B_4O_7$) ve sodyum karbonat (Na_2CO_3) oluşumu önerilebilir. Böylece, Denklem (3.2) oluşturulur,

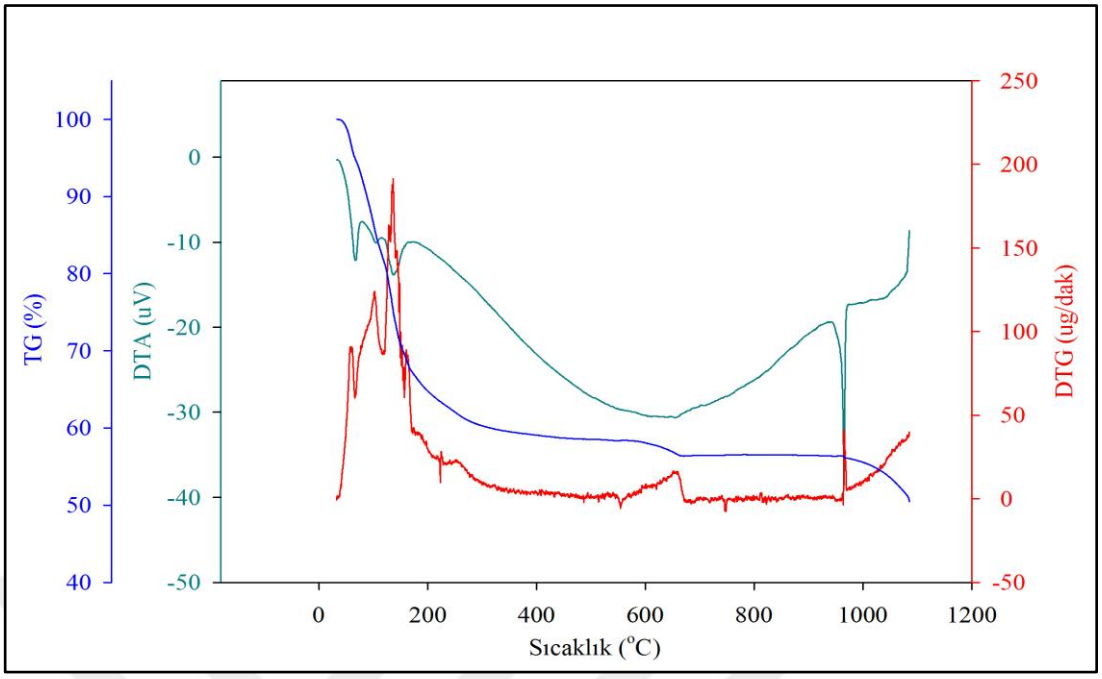
$$4NaBO_{2(k)} + CO_{2(g)} \rightarrow Na_2B_4O_{7(k)} + Na_2CO_{3(k)} \tag{3.2}$$

Bu amaçla, her bir kimyasal için literatür verisi (Lide, 2005) kullanılarak mol başına elde edilen sonuç Denklem (3.3) te verilmiştir;

$$\begin{aligned} \Delta G_f &= \Delta G^0_{f,\text{ürünler}} - \Delta G^0_{f\,\text{tepkenler}} \\ &= \left[-3096{,}16 + (-1044{,}4)\right] - \left[\,(-394{,}4) + 4(-920{,}7)\,\right] \\ &= -63{,}2\ \text{kJ/mol} \end{aligned} \tag{3.3}$$

Önerilen tepkime için Gibbs serbest enerji değeri -63,2 kj/mol olarak hesaplanmıştır ve bu değer tepkimenin kendiliğinden gerçekleşebileceğini göstermektedir.

Oda sıcaklığında ticari $NaBO_2.4H_2O$ ile CO_2 tepkimeye sokulmuştur ve %1'lik dönüşme elde edilmiştir. Dönüşmeyi arttırmak için, tepkime sıcaklığını arttırma yönüne gidilmiştir ancak bu durumda da hidratlı yapıların dehidrasyonu sonucunda reaktörde tıkanma meydana gelmiştir. Bu gözlem, tepkimede kullanılacak olan $NaBO_2$'nin yapısal formunun incelenmesi gerekliliğini doğurmuştur. Bu amaçla, ticari $NaBO_2.4H_2O$'nun dehidrasyon süreci termal gravimetrik analiz ile incelenmiştir. İzotermal olmayan dehidrasyon süreci Şekil 3.1'de verilmiştir.



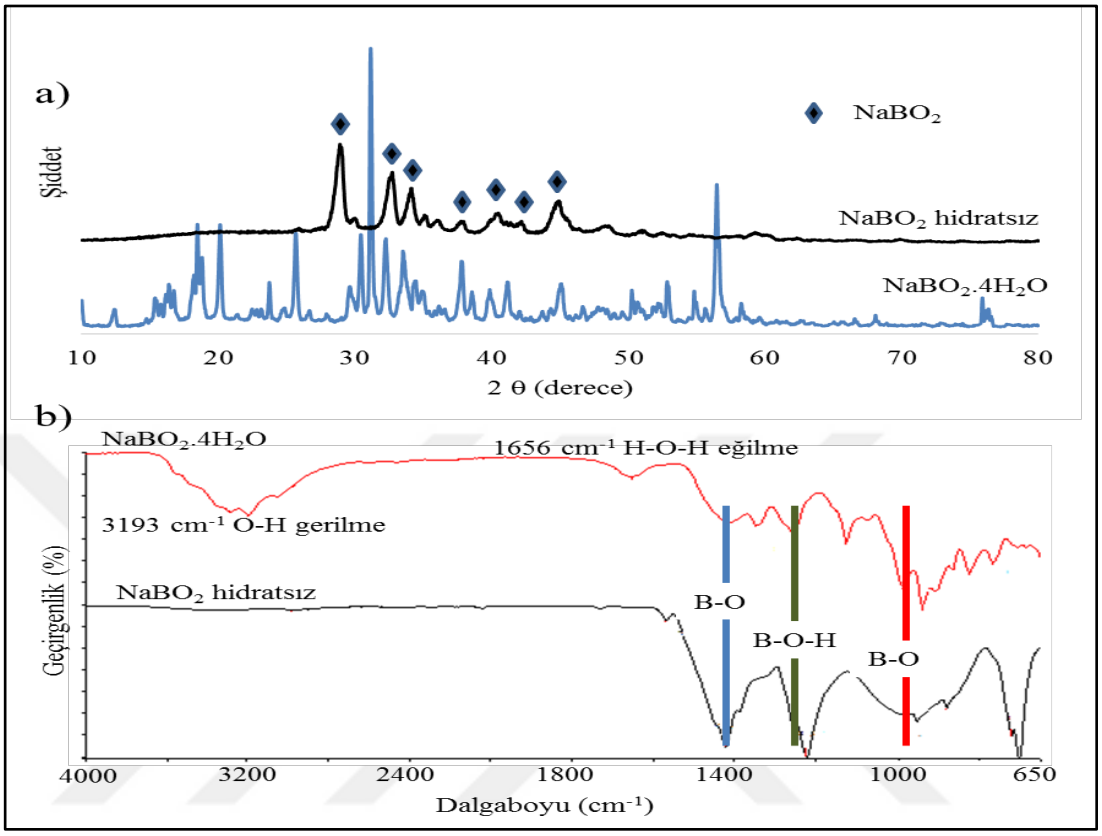
Şekil 3.1. Ticari $NaBO_2.4H_2O$'nin TGA-DTA eğrileri

Şekil 3.1'de görüldüğü üzere dehidrasyon basamakları 30-89, 89-125, 125-165, 165-230 ve 230-300 ^oC'lerde gözlenmiştir. Mol olarak ifade edildiğinde, hidrasyon faktörü (X_h), sözü geçen sıcaklıklar için sırasıyla, 1, 1, 1, 1/2 ve 1/3 mol şeklindedir. Bu durumda toplam ağırlık kaybı 3,8 mol olarak hesaplanmıştır ve bu değer teorik 4,0 değerine oldukça yakındır. Şekil daha detaylı incelendiğinde, 30-125 ^oC aralığında ticari $NaBO_2.4H_2O$'dan 2,0 mol yapısal suyun hızlı bir şekilde uzaklaştığı gözlenmiştir. Daha yüksek sıcaklıklarda ise dehidrasyon yavaş bir şekilde gerçekleşmekte ve yaklaşık 400 ^oC'de tamamlanmıştır. Literatürde $NaBO_2$ için yapılan TGA analizlerinde 500^oC'den itibaren bir veri bulunmamaktadır (Figen ve Pişkin, 2010, Marrero-Alfonso ve diğ., 2007). Ancak 555-670 ^oC aralığında gözlenen pik $NaBO_2$'nin sinterleştiğini veya kristal faz değişikliğini göstermektedir ve 966 ^oC'de elde edilen keskin pik ise $NaBO_2$'nin erime noktasıdır.

TGA analizi sonunda, ticari $NaBO_2.4H_2O$'nin hidratsız formunun elde edilebilmesi için, malzemenin 300 ^oC'den yüksek sıcaklıklarda kalsine edilmesi gerektiği sonucuna ulaşılmıştır.

Moleküler analitik teknikler uygulanarak, sıcaklığın $NaBO_2$ yapısı üzerindeki etkisi detaylı bir şekilde incelenmiştir. Şekil 3.2'de ticari $NaBO_2.4H_2O$ ile 400 ^oC'de, hava

ortamında ve TF-2'de kalsine edilmiş hidratsız $NaBO_2$'nin karşılaştırılması görülmektedir.



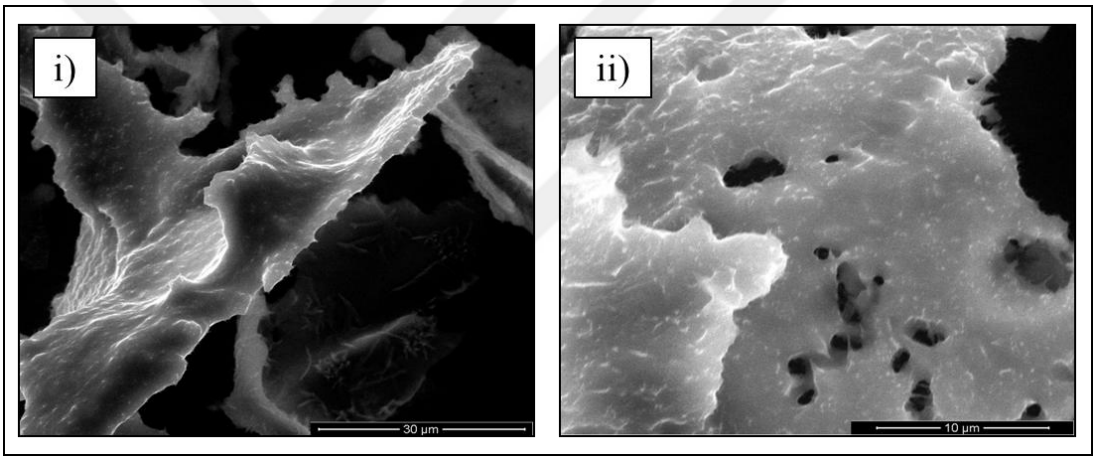
Şekil 3.2. Hidratsız ve ticari $NaBO_2.4H_2O$'nin a) XRD spektrum, b) FTIR spektrumu

$NaBO_2.4H_2O$ (PDF No: 01-076-0756) ve hidratsız $NaBO_2$'nin XRD desenleri Şekil 3.2.a'da verilmiştir. Hidratsız $NaBO_2$ için karakteristik 2θ açıları, 29,10; 32,79; 34,48; 35,98; 36,17; 40,48; 42,20 ve 44,96° (PDF No: 01-076-0750) şeklindedir. Görüldüğü üzere, hidratsız form ile ticari $NaBO_2.4H_2O$'nin karakteristik pikleri birbirlerinden çok farklıdır. Bu durumda elde edilen sonuç, dehidrasyon süreci sırasında yani yapısal suyun uzaklaşması sırasında kristal yapının tamamen değiştiğidir. Ayrıca Şekil 3.1'de gösterildiği üzere, dehidrasyon sürecinin farklı hidrasyon faktörlerini de oluşturduğu düşünülünce, kristal yapıdaki değişimin, CO_2 ile oluşacak olası bir tepkimede etkisi var mıdır? Eğer varsa bu değişim, CO_2 adsorpsiyonunu/aktivitesini nasıl değiştirecek? sorularını gündeme getirmektedir.

$NaBO_2$'nin, hidratlı ve hidratsız (hava ortamında 400°C'de kalsine edilen) formlarının yapısal değişikliğinin daha detaylı irdelenmesi için FTIR desenleri (Şekil 3.2.b) incelenmiştir. Hidratlı $NaBO_2$ için, 3193 cm^{-1} de O-H gerilme, 1656 cm^{-1} de

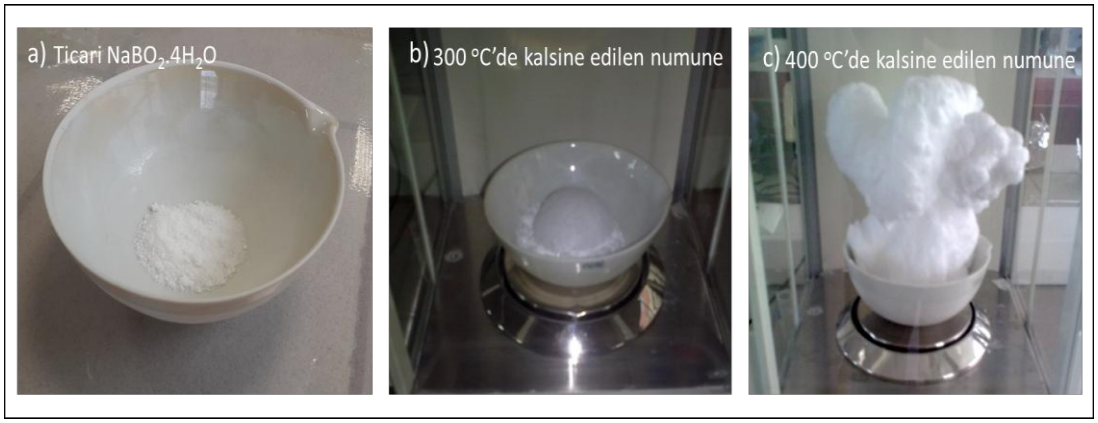
H-O-H eğilme ve 1424 ve 879 cm^{-1} bantlarında ise simetrik ve asimetrik $B_{(4)}$-O bağlarının olduğu bulunmuştur. Hidratsız $NaBO_2$ için ise O-H gerilme ve H-O-H eğilme bantları beklendiği üzere desende gözlenmemektedir. Elde edilen bir başka ilginç sonuç ise, 1257 cm^{-1}, 1226 cm^{-1} ve 957 cm^{-1}'de yeni bant oluşmasıdır. Oluşan bu bantlar ise bor elementinin koordinasyon sayısının üç olduğu yapıları işaret etmektedir. Bu verilere bağlı olarak, yüksek sıcaklık, hidratlı $NaBO_2$'nin sadece dehidrasyonunda değil aynı zamanda B – O bağlarının da yeniden oluşumuna sebep olan bir etkendir.

Dehidrasyon sürecinin mikroyapısal özelliklere olan etkisinin belirlenmesi için 400 ^oC'de hava ortamında ısıl maruziyet sonunda elde edilen örneklerin ESEM fotoğrafları Şekil 3.3'de incelenmiştir.



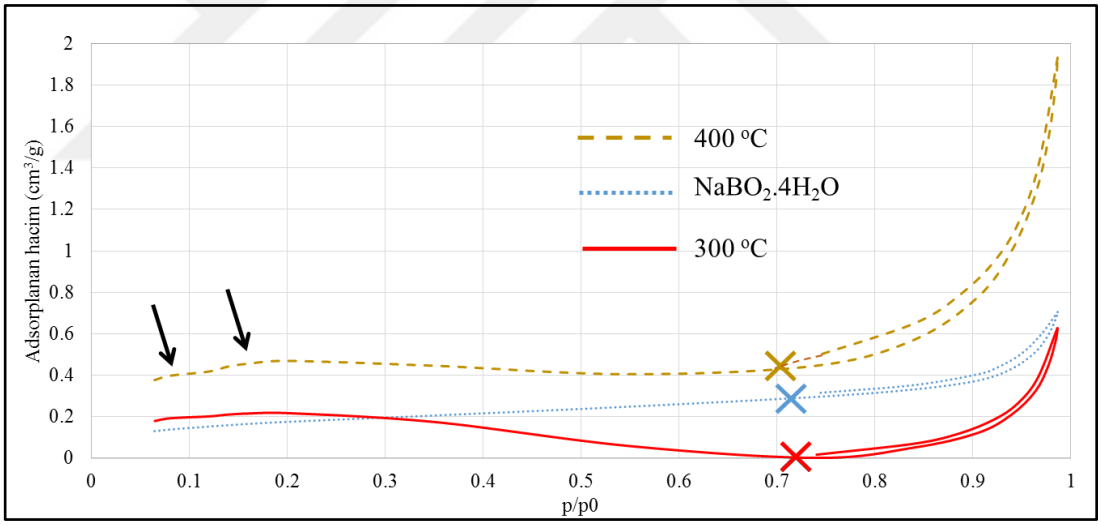
Şekil 3.3. 400 ^oC'de hava ortamında kalsine edilmiş hidratsız $NaBO_2$'nin ESEM görüntüsü (i; 30 µm, ii; 10 µm)

Isıl işlemle birlikte, örneklerin, keskin kenarları olan, gözeneksiz levhalar şekline olduğu belirlenmiştir. Ayrıca bu levhasal oluşumlar arasında belirli mesafeler ve levhalar üzerinde boşluklar olduğu gözlenmiştir. Bu boşlukların oluşumu dehidrasyon sırasında yapısal suyun uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca Şekil 3.4'te görüldüğü üzere, kalsinasyon sıcaklıklarına bağlı olarak, 300 ^oC'den sonra numunede ani bir hacim artışı gözlenmiştir.



Şekil 3.4. Dehidrasyon süreci sonunda $NaBO_2.4H_2O$'daki hacim artışı, a) Ticari $NaBO_2.4H_2O$ b)300 ^oC'de kalsine edilen numune c) 400 ^oC'de kalsine edilen numune

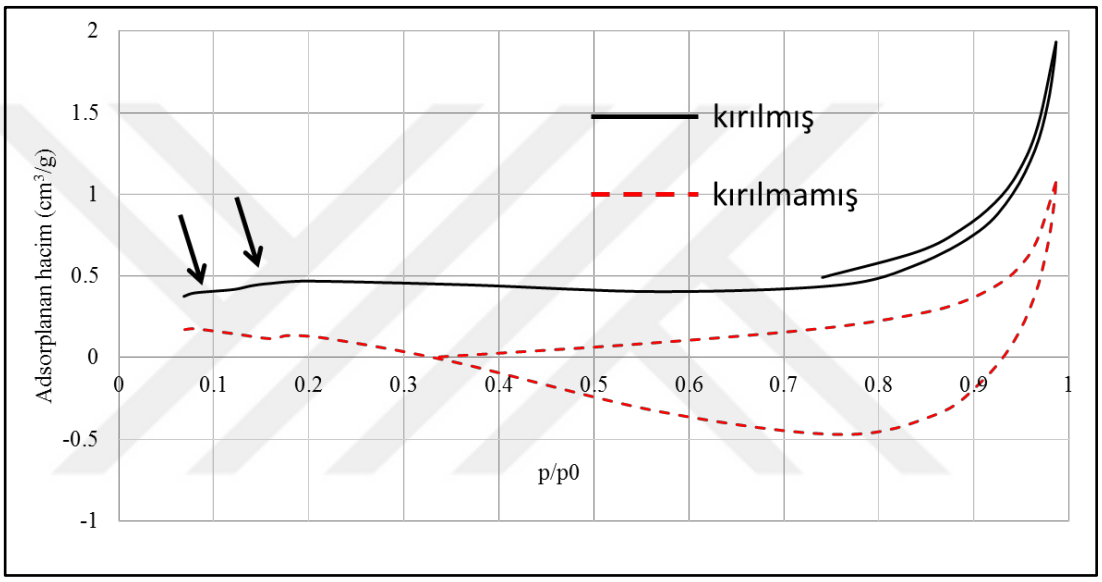
Ani hacim artışına bağlı olarak, numunelerin adsorpsiyon özelliklerinin değişip değişmediğinin belirlenmesi amacıyla Şekil 3.5'te verilen adsorpsiyon-desorpsiyon eğrileri incelenmiştir.



Şekil 3.5. Ticari $NaBO_2.4H_2O$, 300 ^oC'de kalsine ve 400 ^oC'de kalsine edilen numunelerin adsorpsiyon-desorpsiyon eğrileri

Adsorpsiyon-desorpsiyon eğrileri, IUPAC (Thommes ve diğ., 2015) tarafından belirlenmiş standart izotermlerden Tip II'ye uymaktadır. Bu tip izoterm, malzemenin gözeneksiz olduğu anlamına gelmektedir. Ayrıca, düşük (0,0-0,2) kısmi basınç aralığında, numuneler, yükseltili adsorpsiyon eğilimi göstermektedir. Bu eğilim ise numunelerin çok katmanlı adsorpsiyon yaptığını göstermektedir. Tip II izoterminden beklenen, adsorpsiyon ve desorpsiyon arasında bir histeri olmamasıdır yani adsorpsiyon ve desorpsiyon süreçleri tersinir olmalıdır. Çok sıklıkla

karşılaşılmamasına rağmen bazı malzemelerde, Tip II izotermlerinde de histeriyle karşılaşılabilmektedir. Bu durum ise, malzemenin plaka benzeri oluşumlardan meydana geldiğini gösterir. Numuneler için elde edilen yüzey alanı değerleri ise, ticari $NaBO_2.4H_2O$ için, 0,6501 m^2/g, 300 ^oC için, 0,7728 m^2/g ve 400 ^oC için, 1,6923 m^2/g şeklinde bulunmuştur. Şekil 3.6'da ise, 400 ^oC'de, kül fırınında kalsine edilen aynı numunenin, mekanik kuvvet uygulanmasıyla adsorpsiyon özelliğindeki değişimin incelenmesi amacıyla elde edilen adsorpsiyon-desorpsiyon grafikleri verilmiştir.

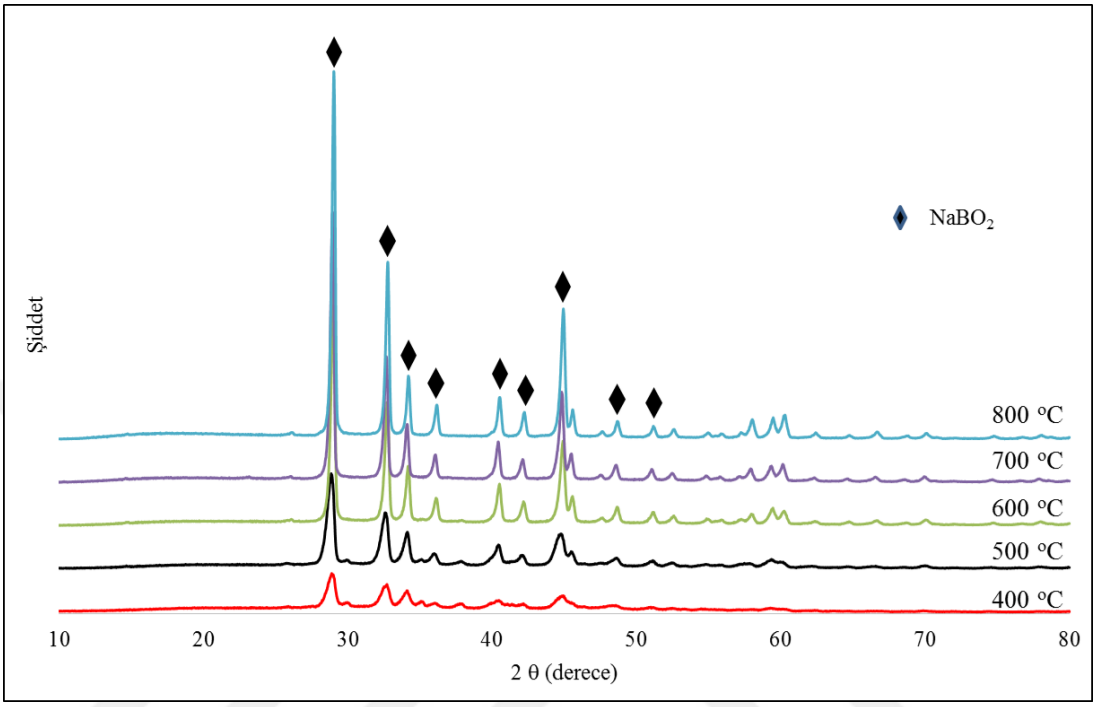


Şekil 3.6. 400 ^oC'de, kül fırınında kalsine edilen numunelerde mekanik kuvvet etkisi

Analiz sonucunda, kırılmamış ve kırılmış numune arasındaki en büyük fark, adsorpsiyon ve desorpsiyon eğrilerinin kesiştiği noktaların değişmesi olarak gözlenmiştir. Kırılmamış numunede, kesim noktası 0,33 kısmi basınç değerindeyken, kırılmış numunede bu değer 0,71 olarak belirlenmiştir. Bu sonuç ise, kalsinasyon sonrasında malzemeye uygulanan mekanik kuvvetin, plakalar arasındaki boşluğu arttırmasındandır. Böylece, numuneye uygulanacak mekanik kuvvetlerin, numunenin adsorpsiyon özelliğini de değiştireceği sonucuna varılmıştır.

Ani hacim artışı, düşük toplam yüzey alanı ve gözenek büyüklüğü verileri ile ESEM fotoğraflarında elde edilmiş sonuçlar birbiriyle örtüşmektedir ve örneğin gözeneksiz ve plaka benzeri yapıda olduğunu gösterir.

Kalsinasyon sıcaklığının kristal büyüklüğüne etkisini incelemek amacıyla, 400 ^{o}C ve üzeri sıcaklıklarda gerçekleştirilen kalsinasyon sonucu elde edilen XRD deseni Şekil 3.7'de verilmiştir.



Şekil 3.7. Sıcaklığın kristal boyutuna etkisi

Şekil 3.7'de elde edilen desen, hava ortamında gerçekleştirilmiştir. N_2 ve CO_2 ortamları için şekil verilmemekle birlikte, söz konusu ortamlarda elde edilen kristal büyüklük değişim eğilimleri de hava ortamındaki özelliklerle aynı özellikleri göstermektedir. En yüksek pik için yarı yükseklik tam genişlik (FWHM) değerleri 400, 500, 600, 700 ve 800 ^{o}C için sırasıyla, 0,64, 0,57, 0,34, 0,28 ve 0,18 bulunmuştur. Tablo 3.1'de, FWHM değerlerine göre, Scherrer denklemiyle hesaplanan kristal büyüklükleri verilmiştir.

Tablo 3.1. Kalsinasyon sıcaklığına göre kristal büyüklüğü değişimi

Kalsinasyon sıcaklığı (^{o}C)	FWHM	Kristal büyüklüğü (nm)
400	0,64	14,25
500	0,57	16,00
600	0,34	26,83
700	0,28	32,57
800	0,18	50,67

Tablo 3.1'de verilen bu değerler, kristal büyüklüğünün sıcaklık artışı ile arttığını yani $NaBO_2$'nin sinterleştiği sonucunu vermektedir. Bu sebeple, kalsinasyon sıcaklığı önemli bir parametre olarak bu çalışmada belirlenmiştir.

3.2. Kalsinasyon Ortamının Karbonlama Dönüşmesine Etkisi

Tablo 3.2'de, üç farklı ortamda (hava, azot ve karbon dioksit), 200-800 ^oC aralığında, kül fırınında (KF) değişken hacimli olarak kalsine edilen örneklerin, 150 ^oC'de, F_{toplam}= 600 mL/dak (F_{N2}=500 mL/dak ve F_{CO2}=100 mL/dak) akış hızında, 2,5 saat süresince gerçekleştirilen karbonlama tepkimesi için dönüşme değerleri verilmiştir.

Tablo 3.2. Kül fırınında 400 ^oC'de değişken hacimli olarak kalsine edilen örneklerin karbonlama dönüşmeleri (%)

Kalsinasyon Sıcaklığı (^oC)	Kalsinasyon Ortamı		
	N_2	Hava	CO_2
	Kül Fırını		
200	22	18	5
300	66	67	58
400	71	69	70
500	46	59	1
600	17	17	0
700	11	12	0
800	0	0	0

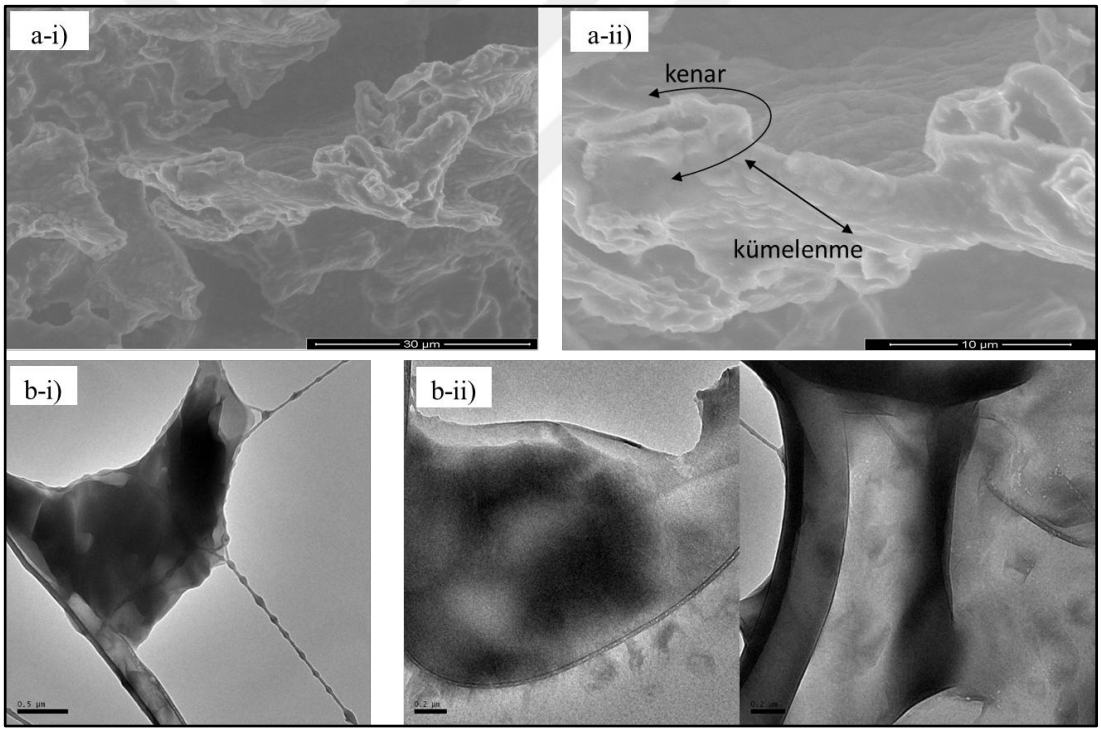
Kalsinasyon ortamı : Saf gaz (300 mL/dak) ; Tepkime ortamı : Karışım gazı (0,17 hacim CO_2/hacim)

Tablo 3.2 oluşturulurken, örnekler üzerinde özellikle havadan gelebilecek nemin adsorpsiyonun ve/veya birikimin, tepkimeye olabilecek etkisinin engellenmesi açısından tepkime sıcaklığı 150 ^oC olarak belirlenmiştir. Bölüm 3.1.'de bahsedildiği üzere, yüksek sıcaklık ile birlikte numunenin ani hacim artışı olduğundan, kütle ve ısı aktarımı etkilerinin de belirlenebilmesi amacıyla, kalsinasyonlar kül fırınında bir sınırlandırma olmadan yani değişken hacimli kalsinasyon olarak gerçekleştirilmiştir.

Tablo 3.2'de görüldüğü üzere, çalışılmış tüm etkenlerin karbonlama dönüşmesi (%) üzerinde çok önemli etkileri bulunmuştur. En yüksek dönüşme değeri 400 ^oC'de kalsine edilmiş numunelerde gözlenirken, en düşük dönüşme değeri ise 700 ^oC'de kalsine edilmiş numunelerdedir. Aynı şekilde, kalsinasyon ortamından bağımsız olarak, 800 ^oC'de kalsine edilmiş numuneler için bir dönüşme elde edilememiştir. Böylece, KF'de ısı transferinin düzgün bir şekilde malzemeyle etkileştiği ancak

kalsinasyon ortamının (kütle transferinin) etkin olmadığı sonucuna varılmıştır. Azot ve hava ortamlarında, 400 ^{o}C'den yukarı sıcaklıklarda dönüşme değerleri, belirgin bir şekilde azalmıştır. Bunun sebebi ise, Şekil 3.7'de de verildiği üzere sinterleşmeden dolayı, kristal boyutun büyümesi sonucuyla ilişkilendirilmiştir. Şöyleki, büyük kristal yapı ile CO_2 arasında gerçekleşen tepkime, hızlı bir şekilde yüzeyde gerçekleşmekte ve yüzeyde oluşan ürünler, CO_2'nin tepkimeye girmemiş $NaBO_2$ yüzeyine ve iç kısımlara difüzyonu için bir direnç oluşturmaktadır. Bundan dolayı da tepkime süresince (2,5 sa) tepkimeye giren CO_2 miktarı azalmıştır.

Hava ortamında, KF'de ve 400 ^{o}C'de kalsine edilen numune için dönüşme değeri % 70 olarak bulunmuştur. Bu koşullarda elde edilen bu değerin sebebini bulmak amacıyla, numunenin Şekil 3.8'de verilmiş olan ESEM ve TEM fotoğrafları incelenmiştir.

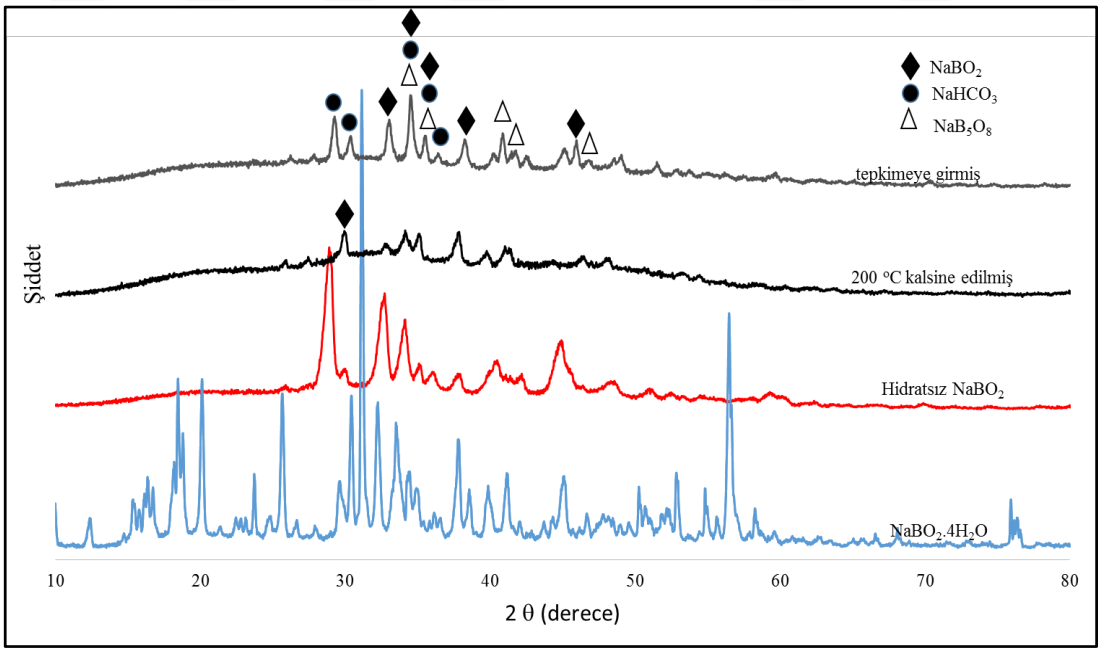


Şekil 3.8. 400 ^{o}C'de, KF'de, hava ortamında kalsine edilen $NaBO_2$'nin tepkime sonrası a) ESEM görüntüsü (i; 30 µm, ii; 10 µm) b) TEM görüntüsü (i; 0.5 µm, ii; 0.2 µm)

Şekil 3.8.a'da görüldüğü üzere, tepkime öncesi ESEM görüntüleri karşılaştırıldığında (Şekil 3.3) örneğin keskin kenarlarının daha yumuşamış bir durum aldığı gözlenmiştir. Bunun sebebi, tepkime sonrası ürünlerin bu kenarlarda birikmesinden

kaynaklanmaktadır. Aynı zamanda yüzeyde de tanecik oluşumu / kümelenme şeklinde yapılar gözlenmiştir.

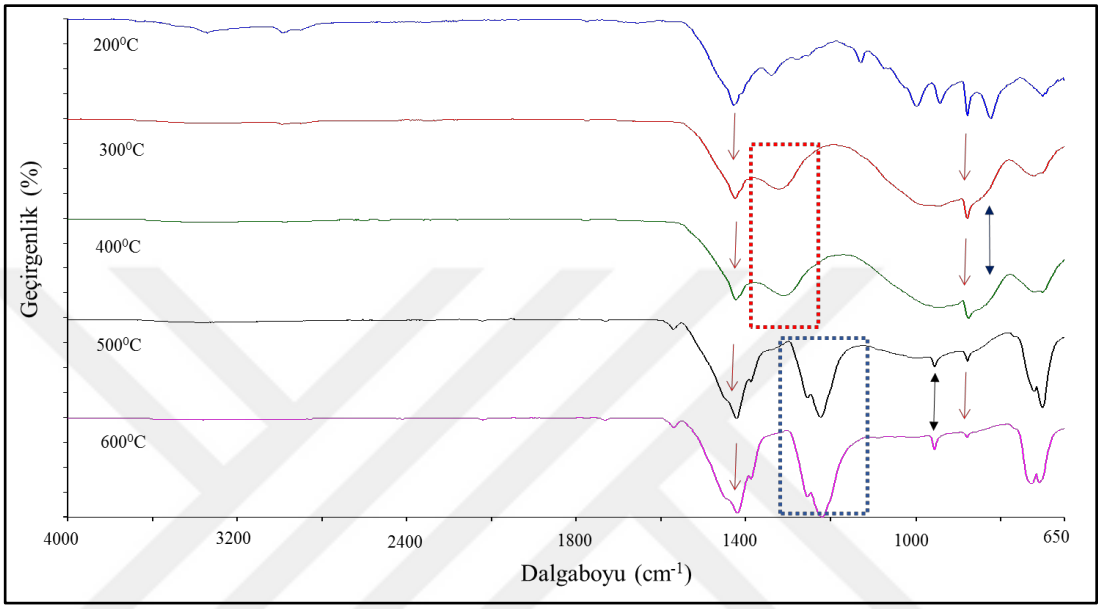
Tablo 3.2'de, kalsinasyon ortamı olarak CO_2 incelendiğinde, yukarıda ifade edilen eğilimden çok farklı şekilde sonuçlar elde edilmiştir. 200-400 ^oC sıcaklıklar arasında kalsine edilen örneklerle elde edilen dönüşme değerleri % 5-70 iken 400 ^oC üzerinde bir dönüşme değeri elde edilmemiştir. Aslında beklenen zaten CO_2 ortamında yapılan kalsinasyon işlemi sırasında, tüm $NaBO_2$'nin ürünlere dönüşerek tekrar CO_2 ile tepkimeye girmemesidir. Böylece 400 ^oC ve üzeri sıcaklıklarda kalsine edilen örneklerde dönüşme olmaması, tepkimenin kalsinasyon işlemi sırasında tamamlandığı anlamına gelebilir. Ancak, 400 ^oC'nin altında elde edilmiş olan dönüşme değerleri ise tepkime mekanizmasının $NaBO_2$'nin hidratlı yapısına bağlı olarak farklı bir şekilde gerçekleştiği sonucunu göstermektedir. Şekil 3.1'de ticari $NaBO_2$'nin dehidrasyon süreci verilmişti ve 400 ^oC altında dehidrasyonun tam gerçekleşmediği sonucuna varılmıştı. Bu sebeple, önce 200 ^oC'de CO_2 ortamında kalsine edilen daha sonra da 150 ^oC'de tepkimeye sokulan aynı $NaBO_2$ örneğinin tepkime sonrası XRD deseni Şekil 3.9'da verilmiştir.



Şekil 3.9. Ticari $NaBO_2.4H_2O$ ve 200 ^oC'de CO_2 ortamında kalsine edilmiş ve 150 ^oC'de gerçekleştirilen tepkime ürünlerinin kırınım deseni

Desen incelendiğinde, NaB_5O_8 ve Na_2CO_3 (PDF No: 01-077-2082) piklerine ek olarak $NaHCO_3$ (PDF No:00-015-0700) pikleri de gözlenmiştir. Bununla birlikte, 2θ:

29°'de gözlemlenen $NaBO_2$'nin en yüksek pikin şiddetinde azalma gözlenmiştir. Elde edilen bu sonuçlara bağlı olarak, 200 °C'de CO_2 ortamında kalsine edilen örnek, 150 °C'de karbonlama tepkimesine girebilmektedir. XRD deseninden elde edilen yorumlarla Şekil 3.10'da verilmiş olan FTIR spektrumları birbirleriyle örtüşmektedir.



Şekil 3.10. Farklı sıcaklıklar için FTIR spektrumu

Spektrumda görüldüğü üzere, kalsinasyon sıcaklığı 200-400 °C'de daha önce $B_{(3)}$-O yapısıyla ilişkilendirilmiş olan 1257-1226 ve 957 cm^{-1} bantları kaybolmuş ve 1324 cm^{-1}'de geniş bir bant oluşmuştur. Oluşan bu bantlar karbonatlı sodyum bileşiklerinden ($NaHCO_3$, Na_2CO_3 veya her ikisi birden) gelmektedir. Aynı zamanda oluşan bu bant 400 °C'nin üzerindeki kalsinasyonlarda elde edilmiş spektrumlarda gözlenmemektedir. Bu da tepkime sonunda oluşan karbonatlı sodyum bileşiklerinin dekompoze olmasına ve/veya CO_2'nin yapıdan uzaklaşmasına bağlanabilmektedir. Bu sonuçlar ise 400 °C sıcaklığın kalsinasyon için anahtar bir değer olduğunu belirtmektedir. Ancak 400 °C'nin altındaki sıcaklıklarda dehidrasyon süreci henüz tamamlanmamış olduğundan sözü geçen sıcaklıktan daha düşük sıcaklıklarda $NaBO_2.X_hH_2O$ ile CO_2 arasında gerçekleşen tepkimede farklı ürün(ler) oluşturan bir tepkime olduğu sonucuna varılmıştır. Ürün analizleri sonucunda görülmüştür ki 400 °C orta noktada olmak üzere, 400 °C ve üzerinde kalsine edilen ve karbonlama tepkimesine sokulan malzeme dönüşümleri, sodyum karbonat ve boraks şeklindeyken, 400 °C'nin altında kalsine edilen ve tepkimeye sokulan malzeme, ürün

olarak sodyum karbonat, sodyum bikarbonat, sodyum pentaborat yapılarını vermektedir. Bu sonuca bağlı olarak, karbon dioksit hidratlı yapı ile de tepkimeye girmektedir.

Olası, hidrasyon faktörü ($4 \geq X_h \geq 1/5$) için, 400 ^oC'nin altındaki sıcaklıklarda Denklem (3.4) verilen tepkime, stokiyometrisi ile oluşturulabilmektedir,

$$5NaBO_2.xH_2O_{(s)} + 3CO_{2(g)} \rightarrow 2NaHCO_{3(s)} + Na_2CO_{3(s)} + NaBO_2 - 2B_2O_{3(s)} + (5x-1)\ H_2O_{(g)} \quad (3.4)$$

Denklem (3.4)'te önerilen tepkimenin termodinamik açıdan olabilirliğinin incelenmesi amacıyla Tablo 3.3'de verilmiş olan gibbs serbest enerji değerleri kullanılmıştır.

Tablo 3.3. Gibbs serbest enerji değerleri (T=298,15 K)

Moleküler Formül	$\Delta_f G^o$ (kJ/mol)	$\Delta_f G^o$ (kJ/mol)	Referans
H_2O	-237,1	-285,8	(Lide, 2005)
Na_2CO_3	-1044,4	-1130,7	(Lide, 2005)
$NaHCO_3$	-851,0	-950,8	(Lide, 2005)
$NaBO_2$-$2B_2O_3$	-3409,6	-3670,8	(Li ve diğ., 2000)
CO_2	-394,4	-393,5	(Lide, 2005)

Tablo 3.3'e ek olarak hidratlı $NaBO_2$ değerlerinin de bilinmesi gerekmektedir. Polianyon içeren boratlı bileşiklerin serbest enerji değişimleri hesaplamak için Denklem (3.5)'te verilen eşitlik kullanılabilir (Li ve diğ., 2000, Marrero-Alfonso ve diğ., 2009);

$$\Delta G_f^0(\text{borlu bileşik}) = a\Delta G_f^0(M^{+v}{}_{(aq)}) + \Delta G_f^0(B_bO_k(OH)_z) + n\Delta G_f^0(H_2O) \quad (3.5)$$

$$\Delta H_f^0(\text{borlu bileşik}) = a\Delta H_f^0(M^{+v}{}_{(aq)}) + \Delta H_f^0(B_bO_k(OH)_z) + n\Delta H_f^0(H_2O) \quad (3.6)$$

Şekil 3.1'de farklı sıcaklıklarda belirlenmiş hidrasyon faktörlerine göre Denklem (3.5)'e göre hesaplanan $NaBO_2.X_hH_2O$ serbest enerji değişimleri Denklem (3.6)'ya göre hesaplanan entalpi değerleri buna bağlı olarak, Denklem (3.4)'te önerilen tepkimenin termodinamik verileri Tablo 3.4'te verilmiştir.

Tablo 3.4. Denklem (3.4) için, hidrasyon faktörüne göre hesaplanan serbest enerji ve entalpi değişimleri (T=298,15 K)

Sıcaklık aralığı (^oC)	Hidrasyon faktörü (X_h)	$NaBO_2.X_hH_2O$	$NaBO_2.X_hH_2O$ için hesaplanan ΔG^o (kJ/mol)	Denklem (3.4) için ΔG^o (kJ/mol)	$NaBO_2.X_hH_2O$ için hesaplanan ΔH^o (kJ/mol)	Denklem (3.5) için ΔH^o (kJ/mol)
0-30	4,0	$NaBO_2.4H_2O$	-1888,2	-36,46	-2166,4	-120,67
30-89	3,0	$NaBO_2.3H_2O$	-1652,5	-29,66	-1876,0	-143,82
89-125	2,0	$NaBO_2.2H_2O$	-1413,7	-38,31	-1585,6	-166,97
125-165	1,0	$NaBO_2.H_2O$	-1174,8	-46,96	-1295,1	-190,12
165-230	0,5	$NaBO_2.(0,5)H_2O$	-1055,4	-51,26	-1150,0	-210,67
230-300	0,17	$NaBO_2.(0,17)H_2O$	-976,6	bd	-1054,1	bd

bd: belirlenmemiş değer, Denklem (3.4)'te ($4 \geq X_h \geq 1/5$) aralığı önerildiği için, X_h=0,17 için değerler hesaplanmamıştır.

Tablo 3.4'te elde edilen verilere göre, önerilen Denklem (3.4) belirlenen hidrasyon faktörleri için oda sıcaklığında kendiliğinden gerçekleşebilir. Doğası gereği ekzotermik olan karbonlama tepkimelerinde (Teir, 2008), tüm bileşenlerin entropi değerlerinin pozitif olması, tepkime sıcaklığının arttırılması durumunda, tepkimenin serbest enerjisinin daha büyük negatif değerlere sahip olmasını getirecektir. Böylece tepkime sıcaklığının artışı ile serbest enerji değişiminin negatif değerlerde artacağı sonucuna varılmıştır.

Kalsinasyonlar için kullanılan farklı tipteki fırınlar için elde edilmiş sonuçlar Tablo 3.5'de verilmiştir. TF-2'de 1,0 cm numune yüksekliği olacak şekilde sınırlandırılmışken (sabit hacimli kalsinasyon) TF-1'de değişken hacimli kalsinasyon yapılmıştır.

Tablo 3.5. Farklı çaptaki tüp fırınlarda kalsine edilen örneklerin karbonlama dönüşme (%) değerleri

Kalsinasyon Sıcaklığı	Tüp Fırın 1			Tüp Fırın 2		
(^oC)	N_2	Hava	CO_2	N_2	Hava	CO_2
200	bd	bd	bd	bd	bd	19
300	66	71	17	51	53	16
400	67	65	15	52	39	0
500	bd	bd	bd	bd	bd	0
600	bd	bd	bd	bd	bd	0

Kalsinasyon ortamı: Saf gaz; Tepkime ortamı: Karışım gazı (0,17 hacim CO_2/hacim); bd: belirlenmemiş değer

Tablo 3.2'deki verilere dayanarak yüksek dönüşme değerleri 300 ve 400 ^oC'lerde beklendiğinden dolayı, tüp fırınlarda kalsinasyon işlemleri sadece bu sıcaklıklarda

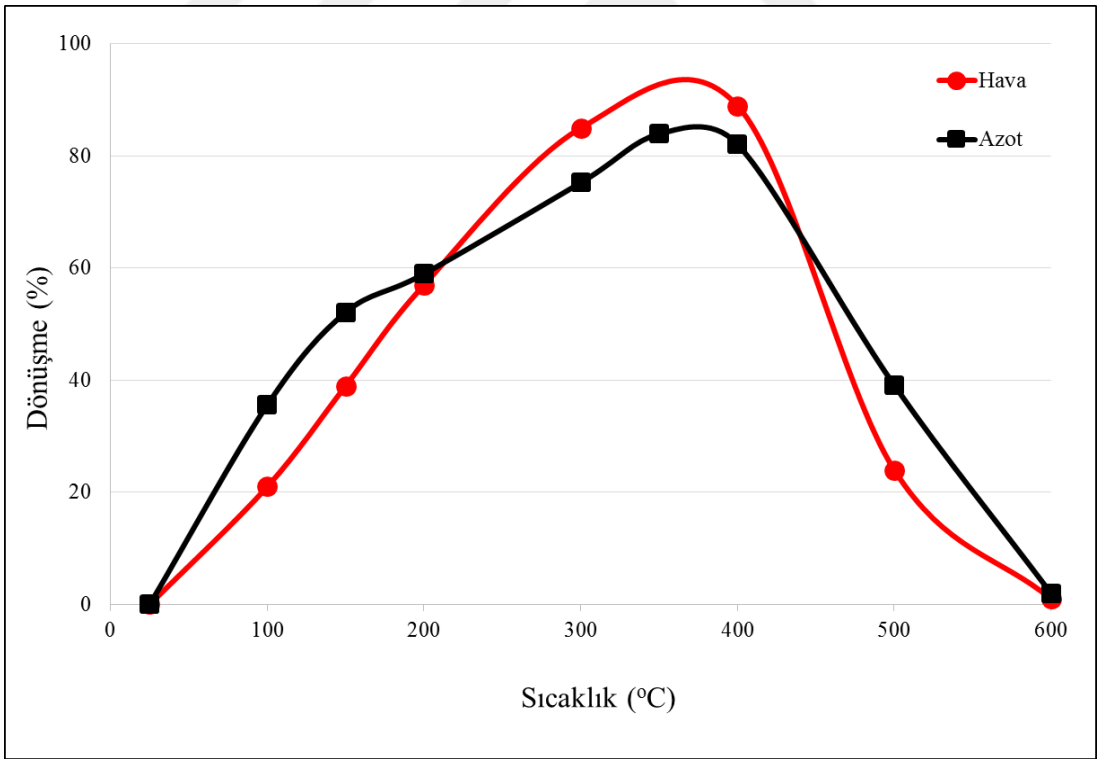
yapılmıştır. Tüp fırın 1'de elde edilen dönüşme değerleri hava ve azot ortamları karşılaştırıldığında, 300 ^{o}C'de hemen hemen aynı 400 ^{o}C'de ise çok az düşük şekilde sonuçlar bulunmuştur. Ancak tüp fırın 2'de diğer fırın tiplerine nazaran oldukça düşük dönüşmeler elde edilmiştir. CO_2 ortamında gerçekleştirilen kalsinasyonlar sonunda elde edilen dönüşme sonuçları ise belirgin bir şekilde tüp tipi fırınlarda düşüktür. Tüp tipi fırınlarda katı numune ile etkileşebilecek bir akış sağlanabilmekte böylelikle de kütle transferi dirençleri buna ek olarak ısı transferi dirençleri azaltılabilmektedir. Bu teknik özellik bu tip fırınlar için sıcaklık gradyanının daha uniform aynı şekilde kalsinasyon ortamı ile tepken arasında etkileşme profilinin de daha düzgün olmasını sağlar. N_2 ve hava ortamlarında ise gözlenen eğilim CO_2 ortamında elde edilmiş sonuçların tam tersi şekilde yani karbonlama dönüşme değerleri N_2 ve hava ortamlarında KF>TF-1>TF-2 şeklindedir. Bunun sebebi ise belirlenmiş kalsinasyon sıcaklıklarında, kalsinasyon işlemi tam olarak Tablo 3.4'te verilen hidrasyon faktörlerinin oluşturulmasında yeterli olamamıştır. Bu sebeple elde edilmiş olan aynı hidrasyon faktörlü numunelerin aynı tepkime koşullarında benzer dönüşme değerleri vermesi normaldir. TF-2'de ise daha uniform halde olan kalsinasyon ortamı ve sıcaklığı, KF ve TF-1'de elde edilen numunelerden daha farklı hidrasyon faktörüne sahip tepken oluşturabilir ve TF-2'de elde edilen düşük dönüşmenin sebebi olabilir çünkü TF-2'de gerçekleştirilen kalsinasyon işlemleri sabit hacimlidir ve hacmin sabitlendirilmiş olması, numunenin kalsinasyon sırasında gözenekliliğinin de sınırlandırılmasını getirmektedir. CO_2 ortamında daha yüksek verim elde edildiği için in situ çalışmaları için tüp fırın 2 kullanılmıştır.

"Büzülen Çekirdek Modeli" temel olarak, gözenekli olmayan katı bir tepken ile gaz tepken arasında, katalitik olmayan ve sadece yüzeyde gerçekleşen tepkimeyi ifade eden bir modeldir. Tepkime öncesinde toplam yüzey alanı S_{BET} =0,4305 m^2/g ve gözeneksiz olan $NaBO_2$ için, XRD karakterizasyonu verileri birleştirildiğinde, bu tepkime sonunda elde edilen ürünler ($Na_2B_4O_7$ ve Na_2CO_3) yüzey tepkimesi şeklinde gerçekleşir ve $NaBO_2$'nin yüzeyinde oluşur sonucuna varılabilir. Şekil 3.8.b'de verilmiş olan TEM görüntülerinde oluşan gölgeli kısımlar ürün tabakası olarak yorumlanırsa, CO_2, $NaBO_2$ ile ilk karşılaşması sonucunda tepkimenin hızlı bir şekilde gerçekleşmesi ve tepkime süresince oluşan ürünlerin $NaBO_2$ yüzeyinde birikmesinden dolayı, bir direnç oluşması söz konusudur. Bu durumda da CO_2,

tepkimeye girmemiş $NaBO_2$'ye, ürün tabakasındaki dirençten dolayı difüzyon ile ulaşmalıdır. Bu sebepten de tepkimenin bu bölümünün difüzyon kontrollü olduğu sonucuna varılmıştır.

3.3. Tepkime Sıcaklığının Karbonlama Dönüşmesine Etkisi

Bölüm 3.2'de belirtilmiş olan çalışmalar, 400 ^oC'nin hem dehidrasyon hem de tepkime için kritik bir sıcaklık olduğunu ortaya çıkartmıştır. Ayrıca, düşük çapta bir reaktör kullanılarak, kütle ve ısı transferleri için oluşan dirençlerin azaltılabileceği belirlenmiştir. Bu nedenle, bu bölümde ve sonrasında açıklanan çalışmalara, TF-2 kullanılarak devam edilmiştir. Şekil 3.11'de, öncelikle 400 ^oC'de, hava ve azot ortamlarında kalsine edilmiş numunelerin, 200-600 ^oC sıcaklık aralığında, toplam akış hızı 600 mL/dak olan hacimce % 16,67 CO_2-N_2 (F_{N2}=500 mL/dak ve F_{CO2}=100 mL/dak) gaz karışımı kullanılarak 2,5 saat sonunda elde edilen dönüşme değerleri verilmiştir.

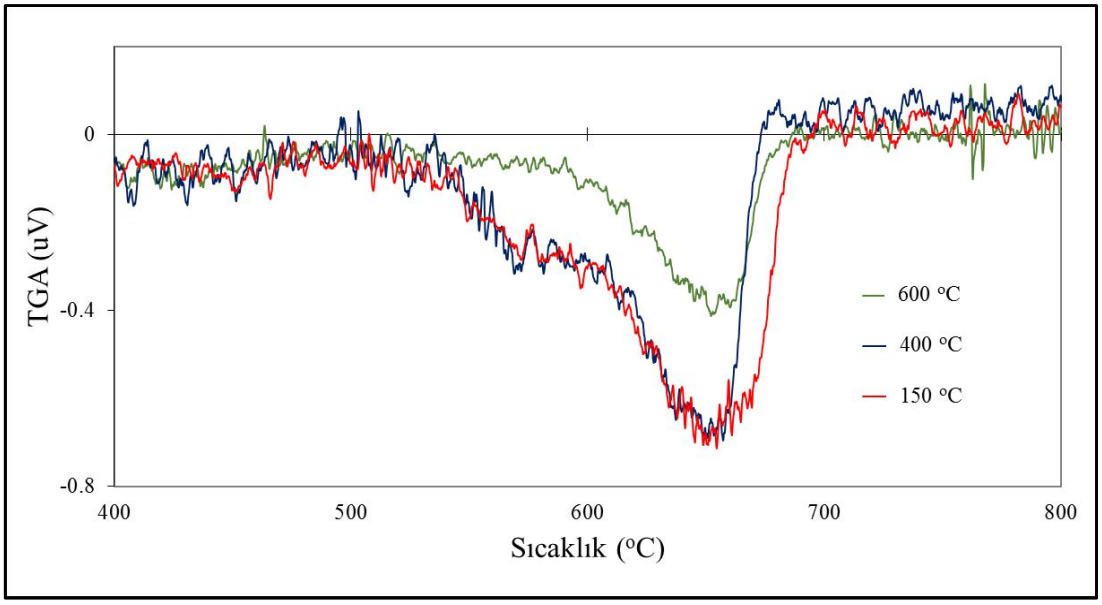


Şekil 3.11. Tepkime sıcaklığının dönüşmeye etkisi

Şekilde, tepkime sıcaklığının artışı ile 400 ^oC'ye kadar dönüşmenin arttığı, daha yüksek sıcaklıklarda ise dönüşme değerlerinin düştüğü gözlenmiştir. Elde edilen bu sonuç, 400 ^oC'nin üzerindeki sıcaklıklarda, karbonatlı ürünlerin dekompoze olarak

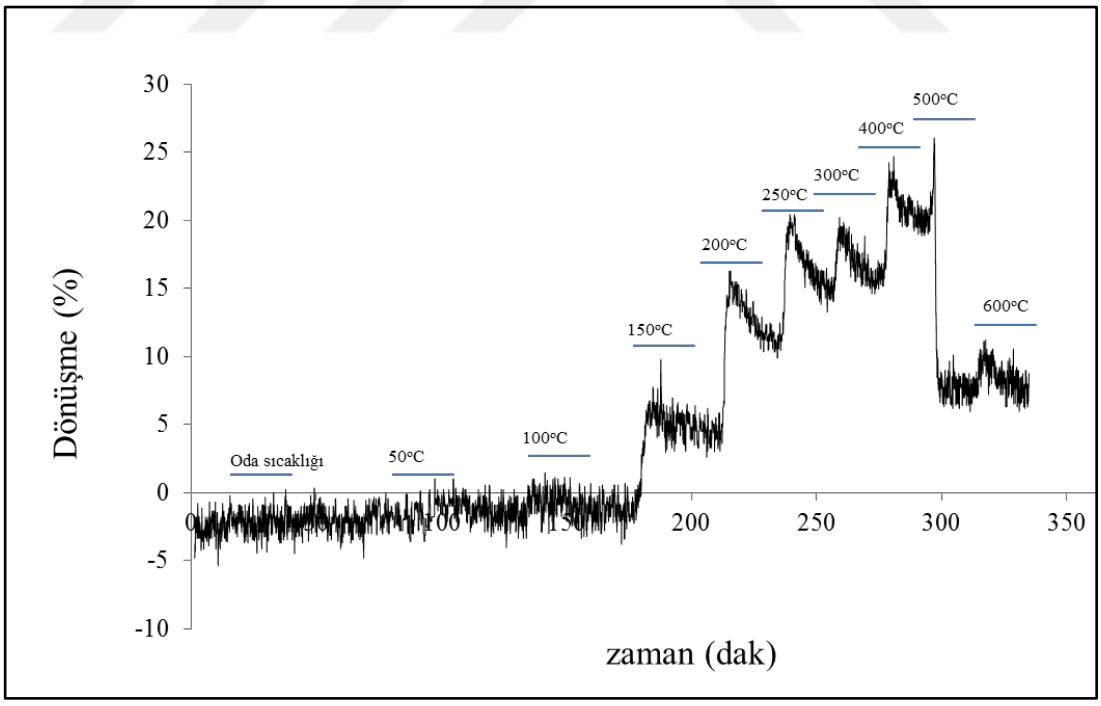
CO_2'nin desorpsiyonunun da göz önüne alınması gerekliliğini getirmektedir. Böylece, 400 ^oC ve üzeri sıcaklıklarda CO_2'nin hem çekirdeğe difüzyonu hem de ürün tabakasından yığına difüzyonu söz konusudur. Ayrıca, 200 ^oC'ye kadar, azot ortamında kalsine edilmiş numunelerin, dönüşme değerleri yüksekken, 200 ^oC – 400 ^oC arasındaki sıcaklıklarda, hava ortamında kalsine edilen numunenin dönüşme değerleri daha yüksek hesaplanmıştır. Literatürde (Ruatta ve diğ., 1991), ister bor elementi olsun isterse borlu bir bileşik, bu yapıların yüksek sıcaklıklarda oksijenle birleşme eğilimi (afinitesi) olduğuna dair çalışmalar bulunmaktadır. Böylece, oksijenli ortamda ve yüksek sıcaklıkta (>200 ^oC) gerçekleştirilen kalsinasyon işlemlerinde, borlu bileşikler yapısal bir değişime uğramaktadır. Oksijenle birlikte, borlu bileşikler, dört-bağlı yapılar yerine, üç-bağlı yapılar oluşturma eğilimindedirler. Üç-bağlı bor bileşikleri ise B-O-C kovalent bağ yapısını oluşturma eğilimi vardır. Bu sebepten dolayı 200 ^oC ve üzeri sıcaklıklarda gerçekleştirilen karbonlama tepkimesinin dönüşme değerleri daha yüksektir.

Karbonlama tepkimesi sonunda elde edilen ürün numunelerin DTA termogramları analiz edilmiştir. Şekil 3.12'de, 400 ^oC'de hava ortamında kalsine edildikten sonra, 150 ^oC, 400 ^oC ve 600 ^oC'lerde gerçekleştirilmiş olan karbonlama tepkimesi ürünlerinin termogramları verilmiştir.



Şekil 3.12. In situ gerçekleştirilen tepkime sonunda elde edilen örneklerin DTA termogramları

150°C ve 400 °C'lerde gerçekleştirilmiş tepkime sonunda elde edilen ürünler için, sadece analiz sıcaklık aralığı 500 °C – 600 °C arasında ağırlık kaybı gözlenmiştir. Başka bir deyişle, $NaBO_2$, CO_2 ile tepkimeye girmiş ve kararlı karbonatlı ürünler elde edilmiştir. 500 °C'den itibaren, ısıl bozunma sebebiyle ürünlerden CO_2'nin desorpsiyonu gerçekleşmiştir. Literatür verilerinde, susuz $NaHCO_3$ için ısıl bozunma sıcaklığı, ortamda su buharı ve CO_2 olmasına göre farklılıklar göstermekle birlikte, 270 °C'de gözlenmektedir (Hartman ve diğ., 2013, Keener ve diğ., 1985). Na_2CO_3 için ise literatürde ısıl bozunma sıcaklığı 500 °C olarak belirtilmiştir (Newkirk , Aliferis 1958). Şekil 3.12'da da görüldüğü üzere, tepkime ürünlerinin dekompozisyonu 500 °C ve üzerinde gerçekleşir, 600 °C'de ise karbonatlı yapılar oluşmaz sonucu çıkarılabilir. Kalsine edilmemiş $NaBO_2$'nin CO_2 ile tepkimesinde sıcaklığın etkisini incelemek amacıyla ise, ticari $NaBO_2.4H_2O$, reaktöre yerleştirilmiş ve oda sıcaklığından 600 °C'ye kadar sıcaklık basamaklı bir şekilde yükseltilmiştir (Şekil 3.13). 100 °C ve üzeri sıcaklıklar için minimum 30 dak süreyle aynı sıcaklıkta kalacak şekilde sabit F_{CO2}=100 mL/dak gaz akışına tabi tutulan numune tekrar ani olarak ısıtılıp yeni bir tepkime sıcaklığına çıkılmıştır.

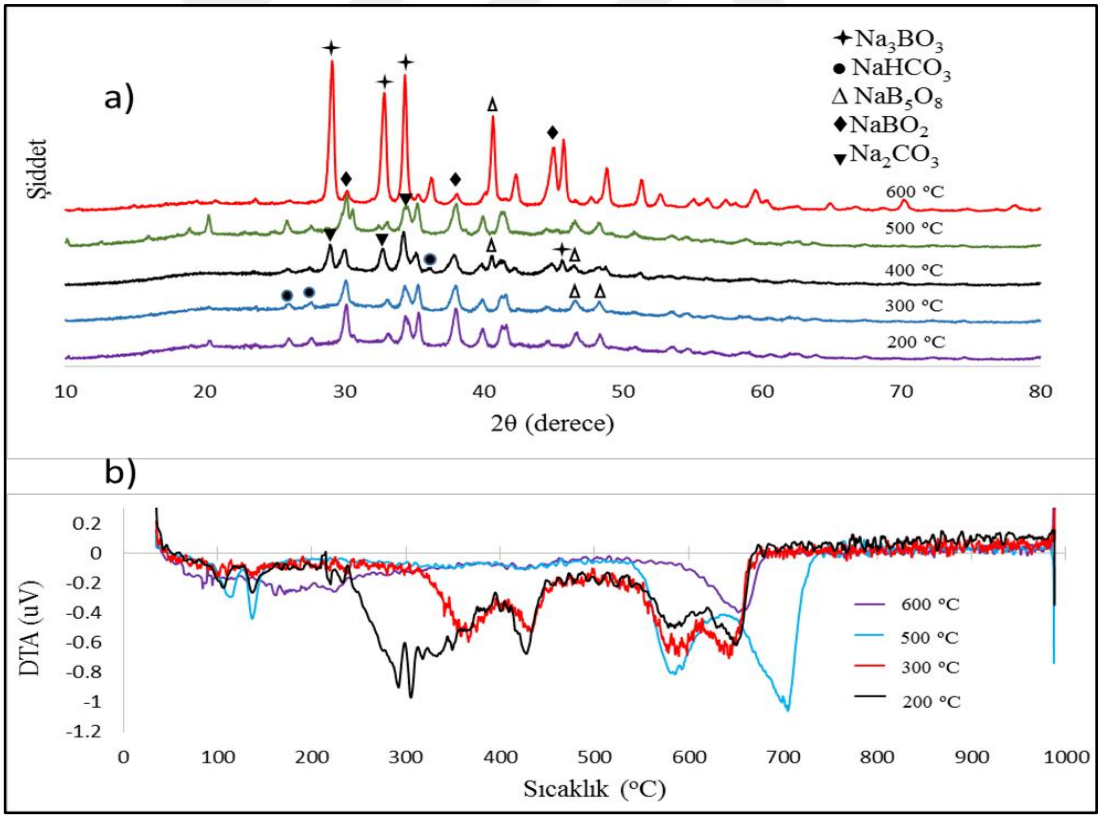


Şekil 3.13. CO_2 tepkimesinde sıcaklığın dönüşmeye etkisi

Şekil 3.13'de görüldüğü üzere, elde edilen sonuçlara bağlı olarak karbonlama tepkimesinin birbirini takip eden iki süreçten oluştuğu sonucuna varılmıştır.

Bunlardan birincisi, tepkime kontrollü bölgedir. Bu bölgede tepkime hızlı bir şekilde gerçekleşir ve kısa bir zamanda yüksek tepkime genliğine (extend of reaction) ulaşır. İkinci bölge ise, difüzyonun kontrol ettiği bölgedir ki burada tepkime genliği neredeyse sabit kalır ya da çok az miktarda düşüş gözlenir. Bu eğilim "engelleme etkisi" ile de desteklenerek, difüzyon bölgesindeki davranış açıklanır. Engelleme etkisi CO_2 – $NaBO_2$ sistemine uygulandığında, tepkime sonunda ürünlerin çekirdeklenmesi ve çekirdeğin büyümesi $NaBO_2$'nin ilk katmanında, CO_2 ile karşılaştığında başlar. Oluşan ürün tabakası ise arkadan gelen CO_2'nin, alt katmanlarda tepkimeye girmemiş $NaBO_2$'ye ulaşmasında bir direnç oluşturur. Böylelikle, CO_2, oluşan ürün katmanından, konsantrasyon sürücü gücünden dolayı, difüzyonla ilerlemek durumunda kalır.

İn situ CO_2 ortamında çalışılmış tepkime sonrası elde edilen katı örneklerin XRD ve DTA sonuçları Şekil 3.14'de verilmiştir.

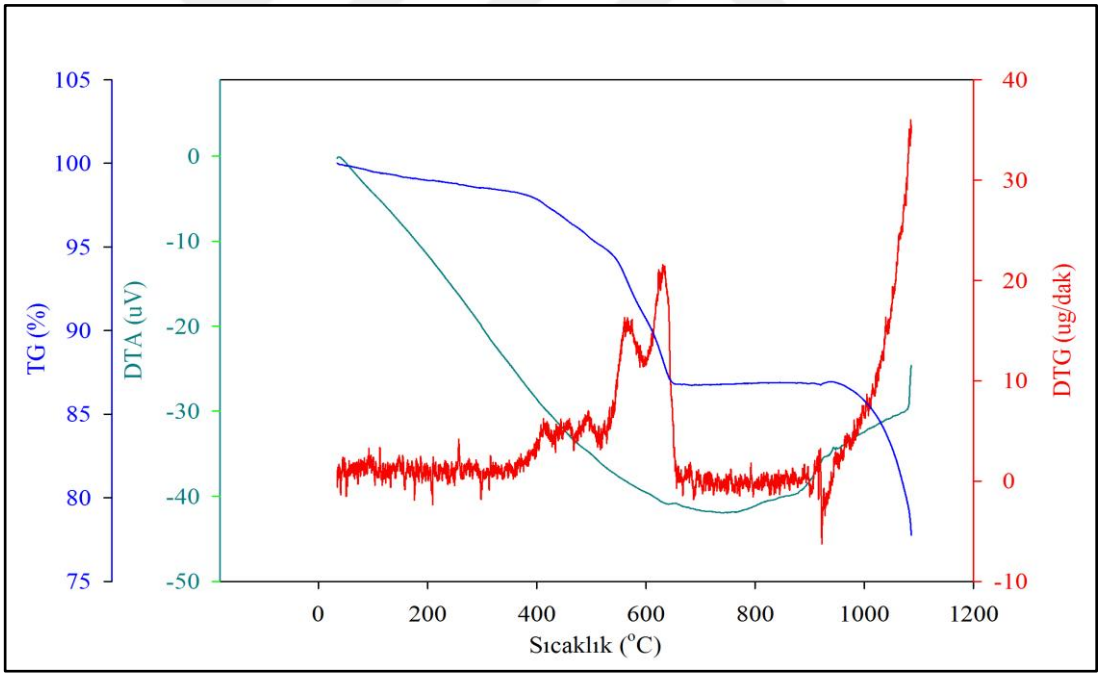


Şekil 3.14. TF-2'de tepkime koşullarında in situ karbonlama tepkimesi sonrası analiz sonuçları (a) XRD spektrumu (b) DTA termogramı

Şekil 3.14.a'da, fazların incelenmesinde sodyum bikarbonat ($NaHCO_3$) 200 ^oC ve 300 ^oC'lerde gözlenmiştir. Bikarbonat yapısının oluşması ise dehidrasyon sürecinin

tamamlanmamasından kaynaklanmaktadır ve bu sonuç Şekil 3.10'da verilmiş olan FTIR desenleriyle örtüşmektedir. Aynı zamanda XRD desenlerinde, Na_2CO_3 (PDF No : 00-001-116) ve NaB_5O_8 (PDF No : 00-022-1356) fazları da gözlenmiştir. Bu sebeple, dekompozisyon süreci, ürünlerde 400 ^oC itibariyle başlamakla birlikte tamamlanmadığı sonucuna varılmıştır. Ancak 600 ^oC deseninde gözlenen 2θ: 22^o ve 24^o pikleri, Na_3BO_3 yapısını yani Na_2O-$NaBO_2$ formunu (PDF : 01-070-0604) vermektedir. Bu durum Na_2CO_3'ün bu sıcaklıkta dekompoze olduğunun kanıtıdır. DTA eğrilerinden (Şekil 3.14.b) ise 100 ^oC'den itibaren farklı mol oranlarında hidratlı yapıların uzaklaştığı gözlenmiştir.

Yukarıda belirtilen çalışmalar sonunda, 400 ^oC kalsinasyon sıcaklığının, kalsinasyon sürecinde tepkimenin tamamlanmasında ya da tepkime genliğine ulaşmada önemli bir değer olduğu ortaya çıkmıştır. 400 ^oC'de CO_2 ortamında in situ tepkimeye giren malzemenin DTA ve TGA termogramları Şekil 3.15'de verilmiştir.



Şekil 3.15. 400^{o}C in situ tepkime sonu ürün ağırlık kaybı eğrisi

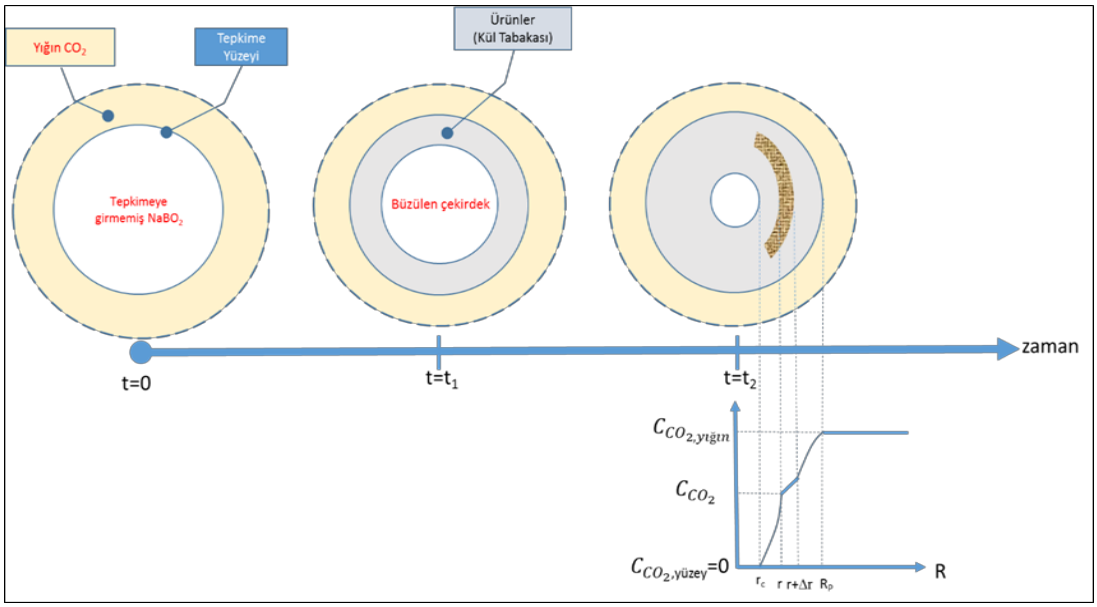
TGA eğrisinden de görüldüğü üzere, dekompozisyon 400 ^oC ve 600 ^oC arasında gerçekleşmekte ve 600 ^oC'de sonlanmaktadır. Hidratsız $NaBO_2$ formu için, tepkime sonunda sadece Na_2CO_3 ve $Na_2B_4O_7$ olduğu Denklem (3.2) tepkimesinde belirtilmişti. Böylece, ürün kompozisyonu hesaplandığında, üründe ağırlıkça % 14,3, CO_2 formu (karbonatlı yapıdaki teorik değer) olmalıdır. Şekil 3.15'de elde edilmiş

olan ağırlık azalması ise % 13,8'dir. Bu sonuç ise, tepkimenin genlik değerini vermektedir ve 0,9 olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlarla birlikte, en yüksek dönüşme elde edilebilecek tepkime koşulları belirlenmiş olmaktadır.

3.4. Kinetik Çalışmalar

Kinetik model, sabit parçacık-büzülen çekirdek modeli temel alınarak çıkartılmıştır. Şekil 3.16'da gözenekli olmayan $NaBO_2$ yüzeyinde hızlı bir şekilde gerçekleşen tepkime ve daha yavaş gerçekleşen difüzyon süreçleri gösterilmiştir. Böylece, $NaBO_2$'nin karbonlama tepkimesi için büzülen çekirdek modelli kullanılabilir. Karbonlama tepkimesi için CO_2'nin difüzyon bölgeleri verilmişti, bu difüzyon bölgelerine bağlı olarak oluşturulacak model için uygulanacak varsayımlar aşağıdaki şekilde özetlenebilir;

i. Yığın fazda CO_2'nin difüzyonu ihmal edilmiştir,
ii. Karbonlama tepkimesi tersinmezdir ya da desorpsiyon yoktur,
iii. Tepkime basıncı sabittir,
iv. Tepkimeye giren parçacık, gözeneksiz ve küreseldir,
v. Sıcaklık tüm yüzeyde aynıdır,
vi. Parçacık çapının (R_p), çekirdek çapına (r_c) ilerleyişi uniformdur,
vii. Tepkime birinci mertebedendir.



Şekil 3.16. Büzülen çekirdek modelinin parçacık üzerindeki ilerlemesinin gösterimi

Buna bağlı olarak, önerilen, katalitik olmayan katı gaz tepkimesi için, süreklilik Denklemi (3.7) aşağıdaki şekilde verilebilir,

$$-\frac{dn_{CO_2}}{dt}=4\pi r^2 Q_{CO_2}=4\pi R_P^2 Q_{CO_{2,yığın}}=4\pi r_c^2 Q_{CO_{2,yüzey}}=sabit \tag{3.7}$$

Gerçekleşen tepkime için mol denkliği ise,

$$[\text{Giren}]-[\text{Çıkan}]+[\text{Üretim}]=[\text{Birikim}] \tag{3.8}$$

şeklindedir. Aynı zamanda, sisteme gönderilen CO_2, r yarıçapından Δr yarıçapı uzunluğu boyunca difüzyonla çekirdeğe doğru hareket edecektir. Bu durumda difüzyon hızı,

$$Q_{CO_2,r}\,4\pi r^2\Big|_r - Q_{CO_2,r}\,4\pi r^2\Big|_{r+\Delta r} + 0 = 0 \tag{3.9}$$

şeklinde ifade edilebilir. İntegre edilen diferansiyel denklem için sınır koşulları, sistemin o noktalardaki konsantrasyon profillerinden oluşturulur ve bu koşullardan birincisi parçacığın dış yarıçapındaki konsantrasyonu olabilir çünkü bu noktada CO_2 konsantrasyonu, yığındaki CO_2 konsantrasyonuna eşittir.

$$r = R_p \text{'de } C_{CO_2} = C_{CO_2,yığın} \qquad \text{(parçacık yüzeyi)} \tag{3.10}$$

Aynı zamanda, yüzeyde gerçekleşen tepkime çok hızlıdır varsayımı sebebiyle, ikinci sınır koşulu için, herhangi bir r yarıçapı üzerinde bulunan CO_2 konsantrasyonunun limit değeri sıfıra gider,

$$r = r_c \text{'de } C_{CO_2} = 0 \qquad (\text{yüzeyde, tepkime hızı yüksek}) \tag{3.11}$$

Böylelikle herhangi bir r yarıçapı için, o noktadaki CO_2 konsantrasyonu, o noktaya ne kadar CO_2'nin difüzlendiğinin fonksiyonudur. Fick kanununa göre toplam akı matematiksel olarak Denklem (3.12) şeklinde ifade edilir,

$$Q_{CO_2,r} = -De\left(\frac{dC_{CO_2}}{dr}\right) \tag{3.12}$$

Daha önce belirlenen sınır koşulları, yerine konulup integrasyon sonunda elde edilen Denklem (3.12)'in sonucu birleştirildiğinde, akı, büzülen çekirdek modeli için Denklem (3.13) elde edilmiş olunur;

$$Q_{CO_2,r} = -De \frac{C_{CO_2,yığın}}{\left(1/r_c - 1/R_p \right)} \tag{3.13}$$

Her bir yarıçapta gerçekleşen tepkime ve difüzyon zamanın fonksiyonudur. CO_2'nin, oluşan ürün tabakasındaki R_p'den r_c'ye ulaşması için gerekli difüzyon zamanı, Denklem (3.14);

$$t_d = \frac{\left(\rho_{NaBO_2} / M_{NaBO_2} \right)}{(4)\,(6)\,(k_d) C_{CO_2,yığın}} R_P^2 \left[1-3\left(\frac{r_c}{R_p} \right)^2 + 2\left(\frac{r_c}{R_p} \right)^3 \right] \tag{3.14}$$

ve tepkime hızı, kullanılan tepkenin fiziksel özelliklerine bağlı şekilde ifadesi Denklem (3.15)'te verilmiştir;

$$4\pi r_c^2 k_s C_{CO_2} = \frac{d\left[\left(\frac{4}{3}\pi r_c^3 \right) \left(\rho_{NaBO_2} / M_{NaBO_2} \right) a_p \right]}{dt} \tag{3.15}$$

Denklem 3.15'ün zamana göre integrali sınır koşulları Denklemler (3.10) ve (3.11)'e göre alınırsa elde edilen ifade, kinetik bölgesinin matematiksel ifadesi olur Denklem (3.16);

$$t_k = \frac{\left(\rho_{NaBO_2} / M_{NaBO_2} \right)}{(4)\,(k_s)\, C_{CO_2,yığın}} a_p R_p \left[1-\left(\frac{r_c}{R_p} \right) \right] \tag{3.16}$$

Karbonlama dönüşmesi (x) daha önceden Denklem (2.1)'de verilmiştir. Böylece, herhangi bir r yarıçapı uzunluğundaki dönüşme değeri, gaz tepkene bağlı şekilde Denklem (3.17) ile ifade edilebilir;

$$\text{Karbonlama Dönüşmesi}\left(x\right)=\left[\frac{\int_{t=0}^{t=t} f\left(n_{CO_2,\text{giren}}\right)-\int_{t=0}^{t=t} f\left(n_{CO_2,\text{çıkan}}\right)}{\int_{t=0}^{t=t} f\left(n_{CO_2,\text{giren}}\right)}\right]=\left[1-\left(\frac{r_c}{R_p}\right)^3\right] \quad (3.17)$$

Daha önce belirtildiği üzere, karbonlama sistemi hem tepkime için gerekli zamanı hem de difüzyon için gerekli zamanı karşılamalıdır. Böylelikle, karbonlama için gerekli zamanın dönüşmeye bağlı olarak elde edilen matematiksel ifadesi Denklem (3.18)'deki gibidir,

$$t=\frac{\left(\rho_{NaBO_2}/M_{NaBO_2}\right)}{(4)\,(k_s)\,C_{CO_2,\text{yığın}}}a_p R_p\left[1-(1-x)^{1/3}\right]+\frac{\left(\rho_{NaBO_2}/M_{NaBO_2}\right)}{(4)\,(6)\,(k_d)C_{CO_2,\text{yığın}}}R_P^2\left[1-3(1-x)^{2/3}+2(1-x)\right] \quad (3.18)$$

Denklem (3.18)'de görüldüğü üzere, toplam zaman ifadesi hem kinetik bölge hem de difüzyon bölgesindeki ifadeleri, bununla birlikte birçok sabit değeri içermektedir. Böylelikle, sabit değerler bir araya toplanarak, denklemlerin sade bir şekilde gösterimi mümkün olabilir. Dönüşmeye bağlı fonksiyonlar, sırasıyla yüzey tepkimesi için K ve difüzyon bölgesi için D ile sırasıyla Denklemler (3.19) ve (3.20) ifade edilirse,

$$K(x)=\left[1-(1-x)^{1/3}\right] \quad (3.19)$$

$$D(x)=\left[1-3(1-x)^{2/3}+2(1-x)\right] \quad (3.20)$$

ve fiziksel sabitler gene her iki bölge için φ fonksiyonu (kinetik bölge sabitleri için Denklem (3.21) ve difüzyon bölgesi sabitleri için Denklem (3.22) altında toplanırsa,

$$\varphi_s=\frac{\left(\rho_{NaBO_2}/M_{NaBO_2}\right)}{(4)\,C_{CO_2,\text{yığın}}}a_p R_p \quad (3.21)$$

$$\varphi_d = \frac{\left(\rho_{NaBO_2} \diagup M_{NaBO_2}\right)}{(4)(6)C_{CO_2,yığın}} R_P^2 \qquad (3.22)$$

$$a_p = \vartheta^{-1}.S_{BET} \qquad (3.23)$$

Kinetik bölge ve difüzyon bölgeleri için, hız sabitlerinin genel ifadesi Denklemler (3.24) ve (3.25) şeklinde verilebilir,

$$A_1 = f\left(\varphi_s \; x \frac{1}{k_s}\right) \qquad (3.24)$$

$$A_2 = f\left(\varphi_d \; x \frac{1}{k_d}\right) \qquad (3.25)$$

Böylece, hız sabitleri ile zaman arasındaki doğrusal ilişki ifadeleri Denklemler (3.26) ve (3.27);

$$t_k = K(x)A_1 \qquad \left(\text{yüzey tepkimesi-kontrollü bölge için geçen zaman}\right) \qquad (3.26)$$

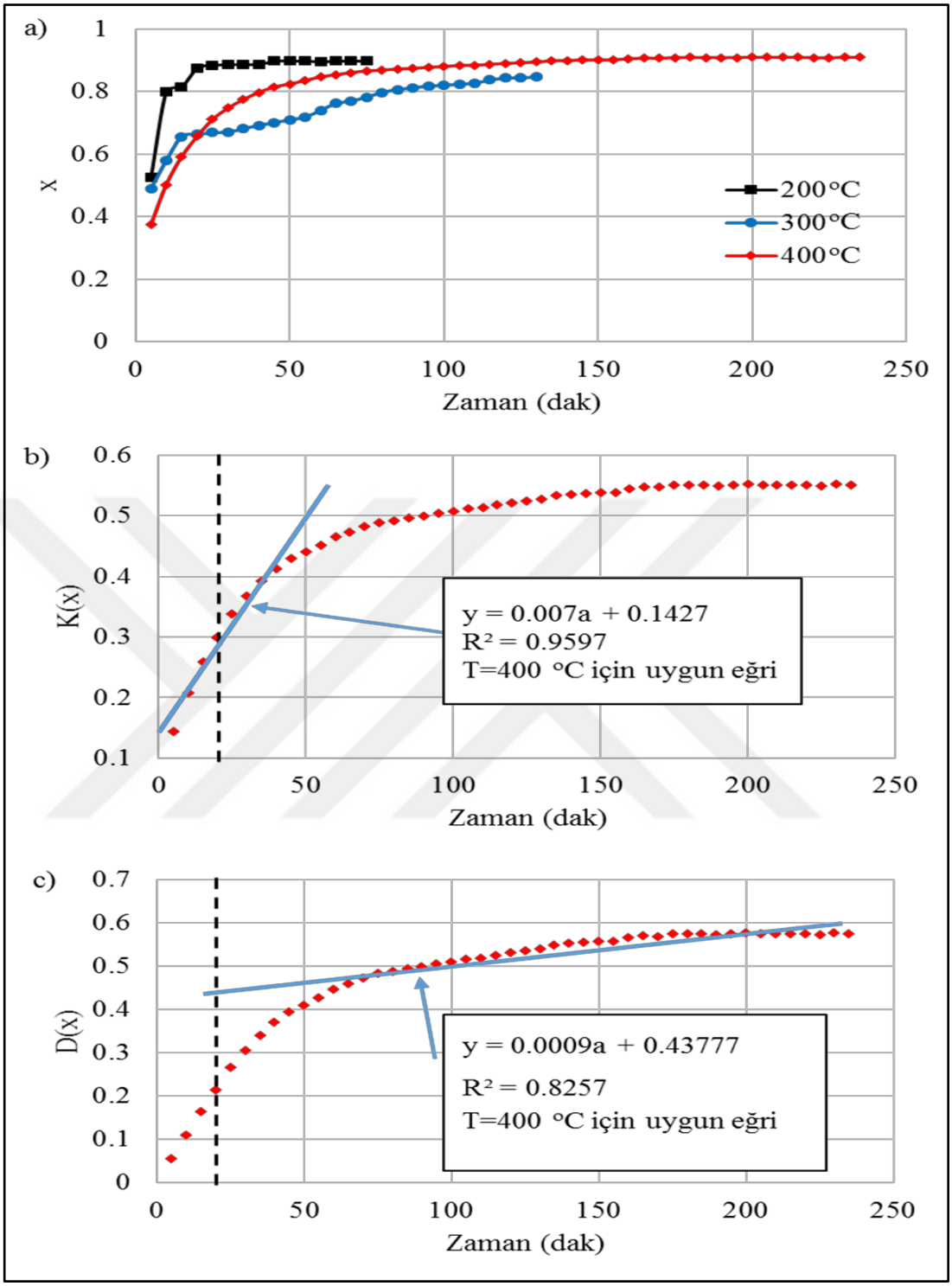
$$t_d = D(x)A_2 \qquad \left(\text{difüzyon-kontrollü bölge için geçen zaman}\right) \qquad (3.27)$$

olacak şekilde son halini alır.

Denklemlerde CO_2 ve $NaBO_2$ için kullanılan fiziksel sabitler; ρ_B (1,74 g/cm^3), R_p (5 X 10^{-4} cm), M_B (137,9 g/mol), C_{CO2} (5,04 x 10^{-2} mol/cm^3), ϑ (4,67 x 10^{-4} cm^3/g) ve S_{BET} (4305 cm^2/g) şeklindedir.

Denklemler (3.26) ve (3.27)'ye bağlı olarak, zamana karşı çizilen K(x) ve D(x) fonksiyonlarıyla, hız sabitlerinin o koşullardaki değerleri hesaplanabilir.

Büzülen çekirdek modelinin bu sisteme bağlı olarak oluşturulan denklemlere göre, 400 ^oC'de hesaplanan sonuçlar Şekil 3.17'de verilmiştir. Şekil 3.17.a'da, karbonlama tepkimesinin zamana bağlı olarak dönüşme değerleri verilmiştir. Şekil 3.17.b ve c'de ise, deneysel veriler Denklem (3.26) ve (3.27)'nin kullanılmasıyla belirlenmiştir.



Şekil 3.17. Karbonlama tepkimesi sonuçları (a) dönüşme, (b) Denklem (3.26)'ya göre (c) Denklem (3.27)'ye göre

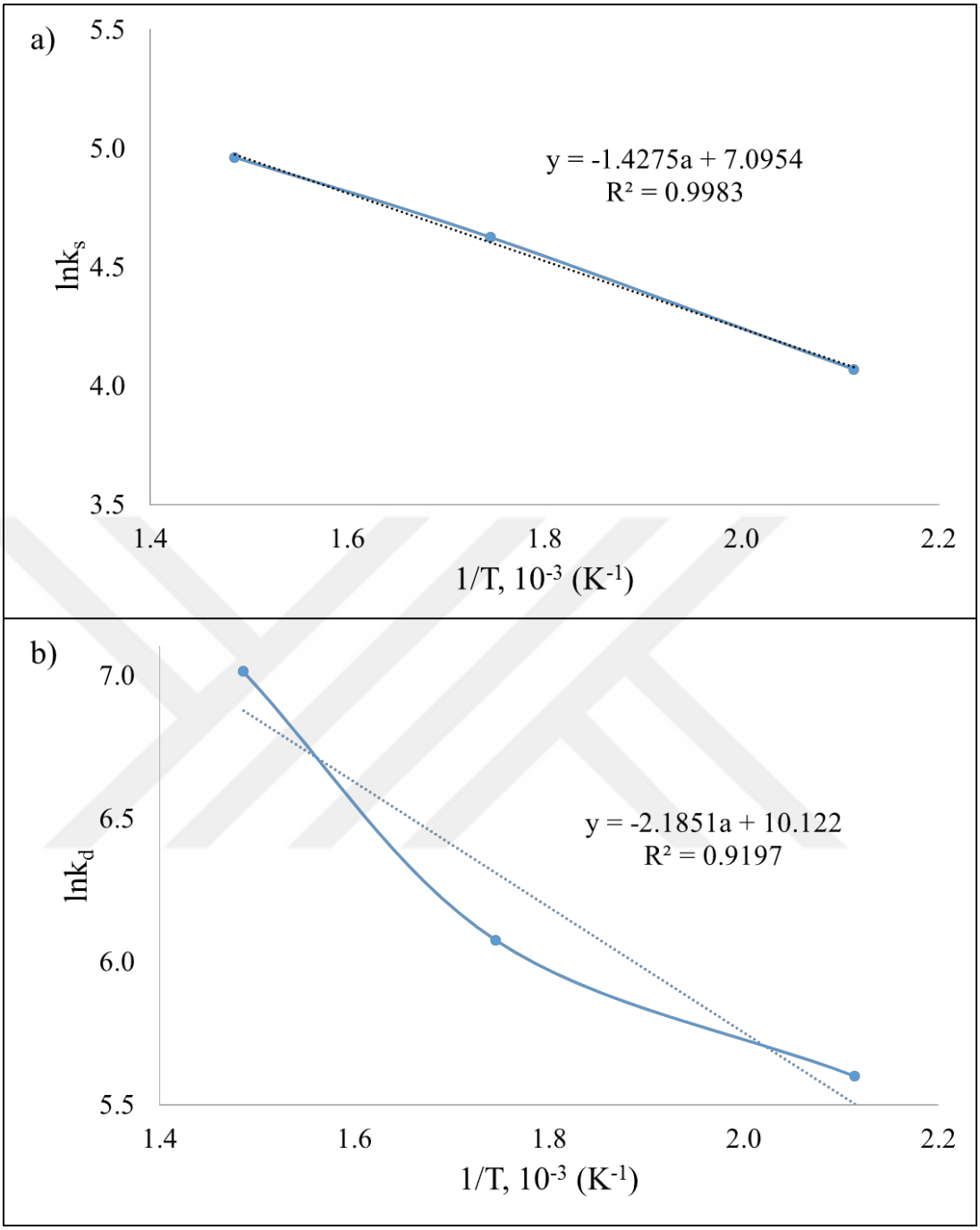
Şekil 3.17.a'da görüldüğü üzere, 200°C ve 300°C için karbonlama dönüşmesi 15 dak. içinde çok hızlı bir şekilde artış göstermiştir. Bu sonucun en olası açıklaması, 200 °C ve 300 °C'deki numunelerin hidrasyon faktörünün farklılığından kaynaklanmaktadır. Elde edilen bulgulara bağlı olarak, yüzeyde gerçekleşen tepkime, $NaHCO_3$ ve

Na_2CO_3 ürünlerini oluşturma eğilimindedir. Aynı zamanda, 25 dak. içerisinde 400 ^oC'de gerçekleştirilen durum için, yüzey tepkimesinin tamamlandığı sonucuna varılmıştır. Tablo 3.6'da Denklemler (3.24) ve (3.25) kullanılarak hem kinetik bölge hem de difüzyon bölgesindeki hız sabitleri ile elde edilmiş olan eğimler için korelasyon sabitleri verilmiştir.

Tablo 3.6. Karbonlama tepkimesi hız sabitleri

Sıcaklık (^oC)	k_s x 10^4 (dak^{-1}) (Tepkime kontrollü bölge)	R^2	k_d x 10^{-6} (cm^2 dak^{-1}) (Difüzyon kontrollü bölge)	R^2
200	6,8	0,8444	2,8	0,6105
300	11,8	0,9999	4,5	0,9767
400	16,5	0,9597	12,0	0,8257

Şekil 3.18'de, k_s and k_d değerlerinin Arrhenius eğrileri verilmiştir.



Şekil 3.18. Arrhenius sabitlerinin belirlenmesi (a) tepkime kontrollü bölge (b) difüzyon kontrollü bölge

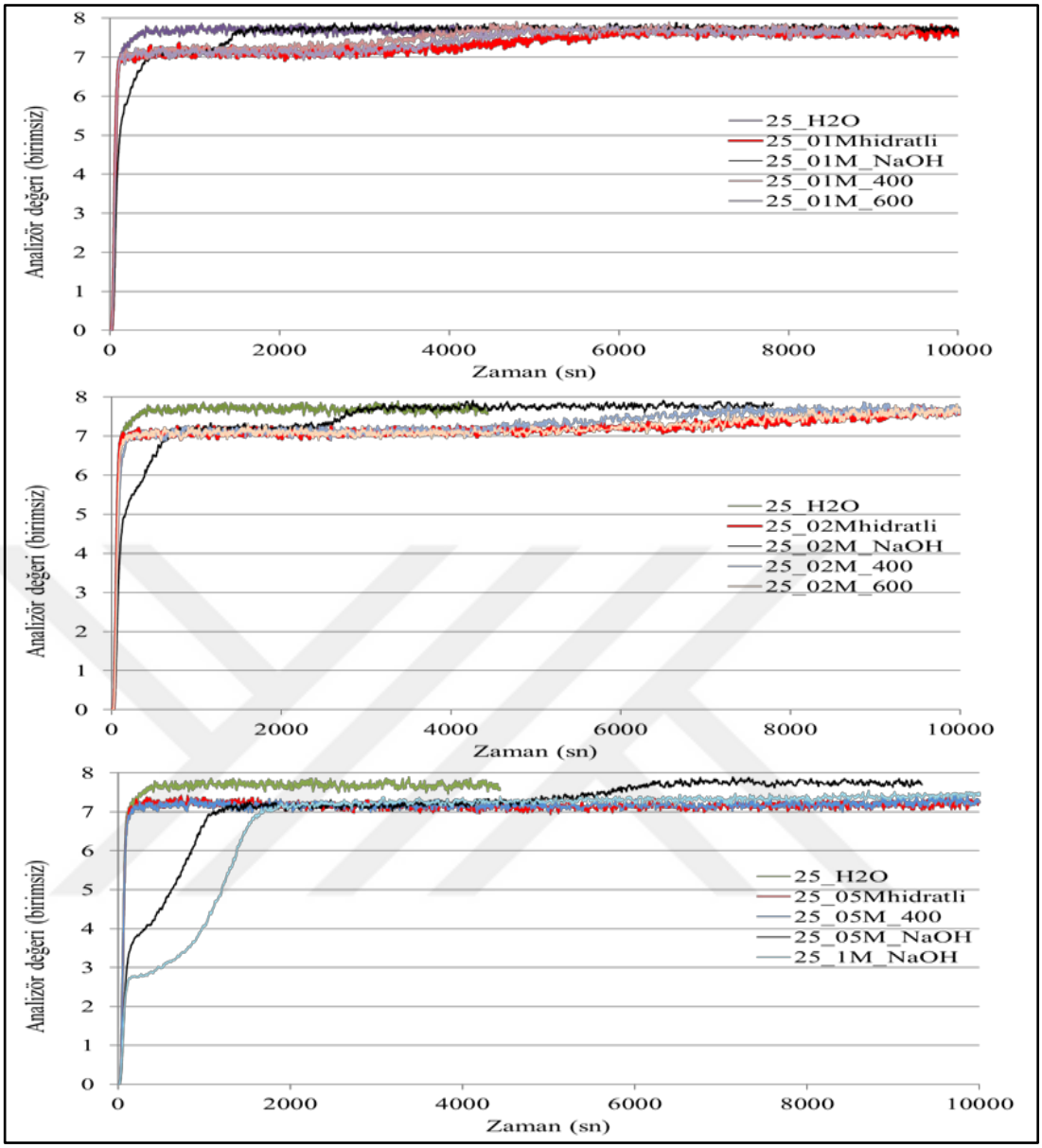
Şekil 3.18'de elde edilmiş eğrilerin, eğim ve kayım noktalarından sırasıyla, her iki bölge için aktivasyon enerjisi ve Arrhenius sabiti hesaplanmıştır. Buna göre, tepkime kontrollü bölge için, aktivasyon enerjisi ve Arrhenius sabiti, sırasıyla, 11,8 kJ/mol ve 1,4 x 10^6 cm^2/dak bulunmuştur. Benzer hesaplama yöntemiyle, difüzyon kontrollü bölge için, aktivasyon enerjisi ve Arrhenius sabiti, sırasıyla, 18,2 kJ/mol ve 2,6 x 10^{-4} cm^2/dak şeklindedir.

3.5. Gaz-Çözelti Tepkimeleri

$NaBH_4$'ün hidroliz tepkimesi oda sıcaklığında geçekleşen ekzotermik bir tepkimedir. Temel basamaklarıyla, hidroliz tepkimesi, $NaBH_4$'ün sulu çözeltisinin hazırlanması ardından katalizör ile temasının sağlanması şeklinde özetlenebilir. Çözelti hazırlanırken, $NaBH_4$ hızlı bir şekilde hidroliz olmak isteyecektir. Bu sebeple, tepkimenin hızını kontrol etmek için sulu çözelti genel olarak bir baz kimyasal ortamında hazırlanır. Bu baz genelde NaOH olarak seçilmektedir. Böylece hidroliz tepkimesi, katalizörün kompozisyonuna bağlı olarak kontrollü bir şekilde istenilen hızda gerçekleştirilir. Teorik olarak NaOH hidroliz tepkimesi sonunda değişime uğramadan çıkar. Böyle bir durumda ise, hidroliz tepkimesi ürünü gaz H_2'nin yanında, çözelti fazında $NaBO_2$ ve gene çözelti fazında NaOH bulunacaktır.

Bu nedenle, çalışmanın bu kısmında, $NaBH_4$ hidroliz tepkimesinin yan ürünü olan $NaBO_2$'nin gerçekçi koşullarda geri kazanımını incelemek amacıyla $NaBO_2$'nin sulu çözeltilerinin CO_2 ile tepkimesi incelenmiştir.

Bu amaçla Tablo 2.1'de listelenen ön deneyler, $NaBO_2$ konsantrasyonu, kalsinasyon sıcaklığının etkisi, tepkime sıcaklığının etkisi, tepkime hacminin etkisi ve NaOH konsantrasyonunun etkisi arasındaki ilişkinin nasıl olduğunu vermeye yönelik olarak planlanmıştır. Şekil 3.19'da 0,1 M, 0,2 M ve 0,5 M sulu çözelti olarak hazırlanmış, hem kalsine edilen hem de ticari olarak alınan malzemelerin karbonlama tepkimeleri için elde edilen CO_2 analizörü çıktısı verilmiştir. Karşılaştırma amacıyla, şekilde verilen tepkime sonuçları, 25 ^oC'de gerçekleştirilen sabit toplam akış hızı 600 mL/dak olan hacimce % 16,67 CO_2-N_2 (F_{N2}=500 mL/dak ve F_{CO2}=100 mL/dak) gaz karışımı şeklindedir.

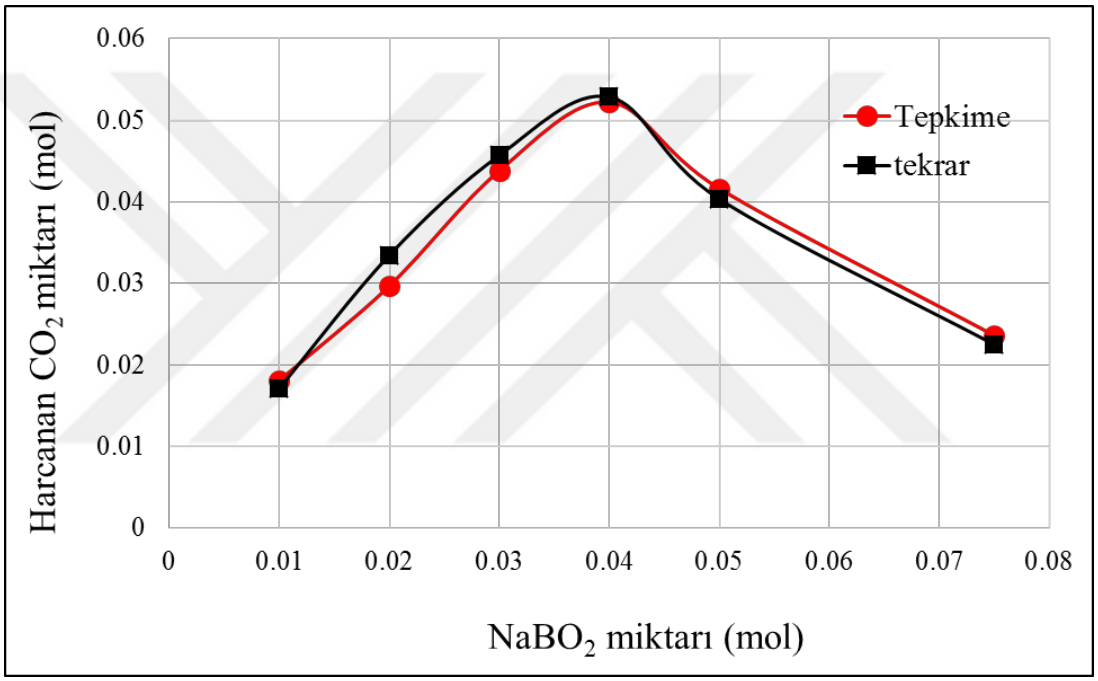


Şekil 3.19. $NaBO_2$ çözeltilerinin karbonlama eğrileri; a) 0,1 M b) 0,2 M c) 0,5 M

Şekil 3.19 a,b ve c karşılaştırıldığında, $NaBO_2$ konsantrasyonun artmasıyla daha fazla CO_2 ile karbonlama tepkimesinin gerçekleştirildiği görülmüştür. Şekil 3.19.a'da, 0,1 M olarak hazırlanan çözeltilerde, NaOH için tepkime 1700 sn sonunda tamamlanmıştır. $NaBO_2$ çözeltilerinde ise, tepkimenin sonlanması 6500 sn'yi bulmaktadır. 0,2 M'lık çözeltilerde, NaOH'ın tepkimeyi tamamlaması için geçen süre 3100 sn iken, $NaBO_2$ çözeltilerinde bu süre 10000 sn'yi bulmaktadır. Aynı şekilde, 0,5 M'lık çözeltilerin karbonlama tepkimesinde de, 6500 sn sonunda NaOH ile olan tepkime tamamlanırken, 10000 sn sonunda $NaBO_2$ tepkimesi hala devam etmektedir. Kalsinasyon sıcaklığının toplam harcanan CO_2 miktarına önemli bir

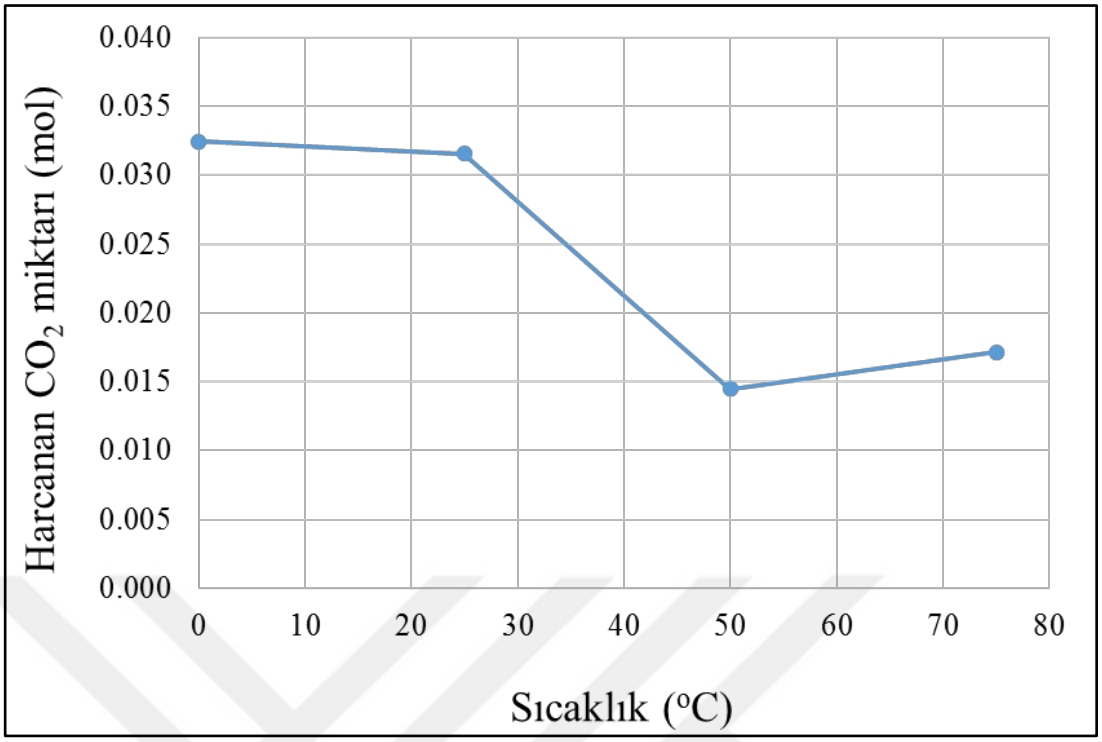
etkisi gözlenmemiştir. Yukarıda elde edilmiş sonuçlara bağlı olarak, ticari $NaBO_2$ tam olarak hidratsız forma geçtiği için, çözelti içinde Na^+ ve BO_2^- iyonları aynı konsantrasyondadır. Aynı zamanda hidrat miktarının tepkime hacmine göre düşük olması sebebiyle de tepkimede bir etkisi olmadığı sonucuna varılmıştır. Böylece bundan sonraki çalışmalara hidratlı yapıdaki $NaBO_2$ ile devam edilmiştir.

Farklı mol değerlerinde (100 mL hacimde) hazırlanmış $NaBO_2$ çözeltilerinin karbonlama tepkimesi sonucu harcanan CO_2 mol değerleri hesaplanmış ve tekrar edilen aynı koşulların tekrarlanabilirlik değerleri Şekil 3.20'de verilmiştir.



Şekil 3.20. Gaz-çözelti tepkimesi için tekrarlanabilirlik sonuçları

Şekil 3.20'de görüldüğü üzere, tepkimenin tekrarlanabilirliği oldukça yüksektir. En fazla harcanan CO_2 miktarı 0,04 mol $NaBO_2$ için elde edilmiştir. Ayrıca çok yüksek $NaBO_2$ konsantrasyonlarında karbonlama için harcanan CO_2 mol değerlerinde bir azalma görülmüştür. Böylece 25 ^oC tepkime ortamı için en yüksek CO_2 tüketiminde olması gereken $NaBO_2$ konsantrasyonu belirlenmiş olmaktadır. Bölüm 2.2.2.'de tepkenlerin sıcaklığa bağlı olarak çözünürlük eğrileri verilmişti. Yukarıda elde edilen sonuçlara göre karbonlama tepkimesinde en yüksek miktarda tepkimeye girmemiş CO_2 koşul alınarak (0,2 M'lık $NaBO_2$ çözeltisi) sıcaklığın tepkime üzerindeki etkisi ile elde edilmiş sonuçlar Şekil 3.21'de verilmiştir.



Şekil 3.21. Sıcaklığın karbonlama tepkimesine etkisi

Böylece sıcaklığın etkisinin, hem katının çözünürlülüğüne hem de gazın çözünürlülüğüne ve bu çözünürlük değişimlerinin tepkimedeki rolünün incelemesi amaçlanmıştır. Şekil 3.21'de, görüldüğü üzere düşük sıcaklıklardaki karbonlama tepkimesinde harcanan CO_2 miktarı yüksek sıcaklıklara göre fazladır. Bunun sebebi düşük sıcaklıklarda gazların çözünürlüğünün daha yüksek olmasıdır.

Çözelti fazında gerçekleşebilecek olası tepkimeler Denklemler (3.28)-(3.34)'te verilmiştir;

$$NaBO_2 \rightarrow Na^+_{(aq)} + BO^-_{2(aq)} \quad (3.28)$$

$$2H_2O \rightarrow H_3O^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)} \quad (3.29)$$

$$CO_{2(g)} + H_2O \leftrightarrow H_2CO_3 \leftrightarrow H^+_{(aq)} + HCO^-_{3(aq)} \leftrightarrow 2H^+_{(aq)} + CO^-_{3(aq)} \quad (3.30)$$

$$CO_{2(g)} + H_2O \leftrightarrow H_2CO_3 \leftrightarrow 2H^+_{(aq)} + CO^-_{3(aq)} \quad (3.31)$$

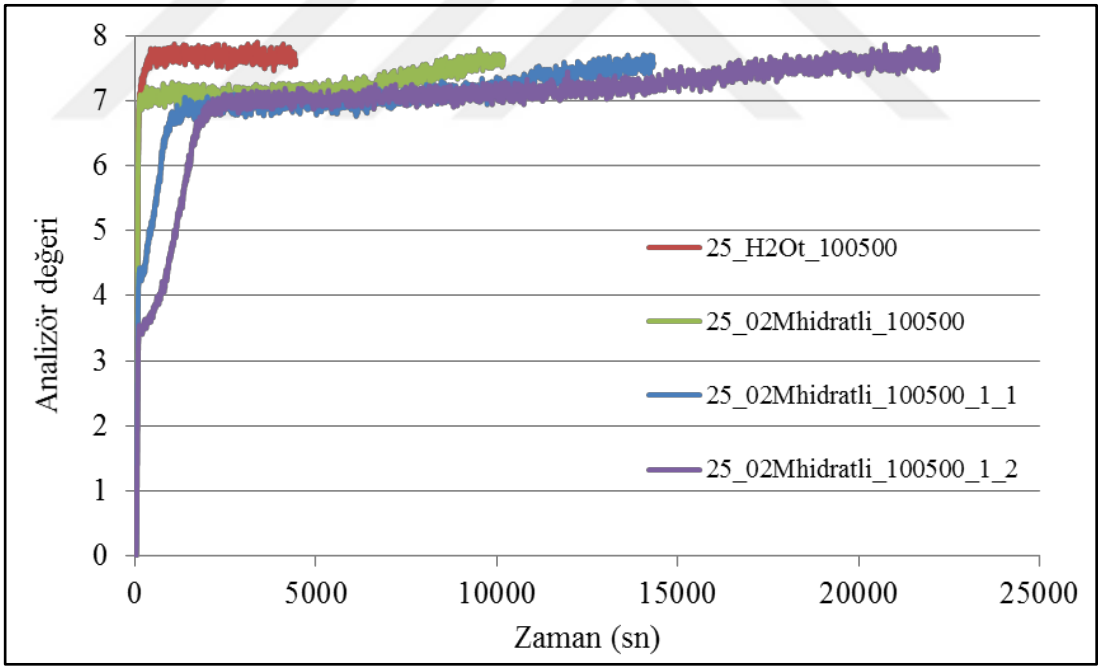
$$Na^+_{(aq)} + HCO^-_{3(aq)} \rightarrow NaHCO_{3(k)} \quad (3.32)$$

$$2Na^{+}_{(aq)} + CO^{-}_{3(aq)} \rightarrow Na_2CO_{3(k)} \quad (3.33)$$

$$H_3O^{+}_{(aq)} + BO^{-}_{2(aq)} \rightarrow H_3BO_{3(k)} \quad (3.34)$$

Çözeltide gerçekleşebilecek tepkimeler (Uysal ve diğ., 2000) karbonlama tepkimesinin iyonlar üzerinden olacağını göstermektedir.

Karbonlama tepkimesinin düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilmesi, fazla miktarda çözünmüş gaz ile sıvı fazda bulunan iyonların tepkime olasılığını arttırmış olacaktır. Yüksek sıcaklıklarda, katıların çözünürlüğünün fazla olmasına rağmen daha düşük CO_2 harcanması ise CO_2'nin çözünürlüğünde düşme yani gaz tepkenin suda az çözündüğünü dolayısıyla tepken miktarının azaldığı sonucunu vermektedir. Şekil 3.22'de karbonlama tepkimesinde önemli olan NaOH ile farklı $NaBO_2$/NaOH mol oranlarında hazırlanmış çözeltilerin tepkime süresince göstermiş olduğu değişim verilmiştir.

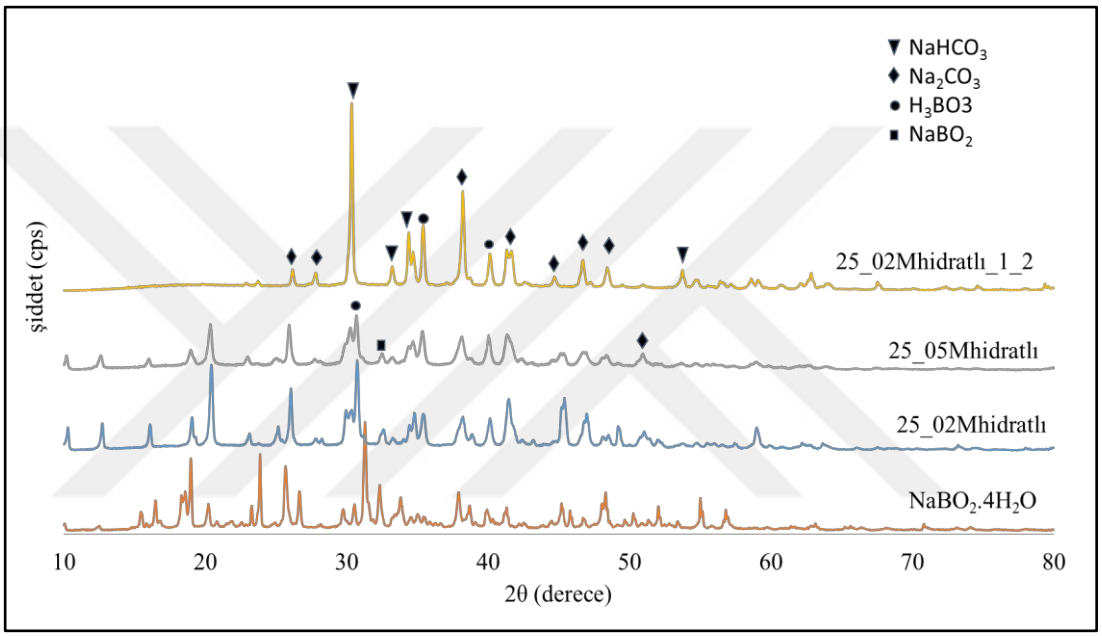


Şekil 3.22. NaOH varlığının ve miktarının, $NaBO_2$-NaOH çözeltisinde karbonlama tepkimesine etkisi

Şekilde görüldüğü üzere NaOH konsantrasyonunun artması toplam CO_2'nin daha fazla miktarda tepkimeye girmesini doğurmaktadır. Bu sonuç ise hidroliz

tepkimelerinde kullanılan NaOH miktarının da önemli bir etken olduğu sonucunu vermektedir.

Şekil 3.23'de, çözelti-gaz karbonlama tepkimesi sonunda elde edilen ürünlerin XRD desenleri verilmiştir. Katıda bulunan fazların dekompozisyonun engellenmesi amacıyla, çözücü 70 ^{o}C'deki su banyosunda tutulmuş ve tamamen uzaklaşıncaya kadar buharlaştırılmıştır. Ayrıca buna ek olarak, $NaBO_2.4H_2O$'da saf suda çözülüp aynı işlemlere tabi tutulmuştur.



Şekil 3.23. Çözelti-gaz karbonlama tepkimesi ürünlerinin XRD spektrumu

Şekil 3.23'de görüldüğü üzere, karbonlama tepkimesi, Denklemler (3.27)-(3.33)'de önerilen basamaklardan geçmekte ve $NaHCO_3$ (PDF No. 99-100-8785), Na_2CO_3 (PDF No. 99-101-1517), H_3BO_3 (PDF No. 99-100-9191) yapılarını oluşturmaktadır. Bu veriler ışığında Denklemler (3.28)-(3.34) için toplam tepkime stokiyometrisine bağlı olarak oluşturulmuş ve Denklem (3.35)'te verilmiştir,

$$3NaBO_2 + 2CO_2 + 5H_2O \leftrightarrow Na_2CO_3 + NaHCO_3 + 3H_3BO_3 \qquad (3.35)$$

Yapılan ve değerlendirilen ön deneyler sonunda karbonlama tepkimesinde birçok etkenin ($NaBO_2$ konsantrasyonu, sıcaklık, CO_2 miktarı ve $NaBO_2$/NaOH mol oranı) verimi etkilediği bulunmuştur. Buna bağlı olarak da deneysel tasarım yöntemleri uygulanarak CO_2'nin akış hızı, $NaBO_2$'nin konsantrasyonu, tepkime sıcaklığı ve

$NaBO_2$/NaOH mol oranı gibi etkenlerin modellenmesi yapılmıştır. Belirlenen deneysel tasarım desenleri Bölüm 2.2.2'de verilmiştir. Hem katı hem de gaz tepkenlerin çözünürlüklerinin karbonlama tepkimesinde sınırlayıcı etkisi olduğu için deneysel tasarım iki kısımda incelenmiştir. Deneysel Tasarım 1 (DT-1), düşük sıcaklık aralığının incelenmesi amacıyla belirlenmiştir. Düşük sıcaklıklarda katının çözünürlüğünün az olması sebebiyle de konsantrasyon aralığı Bölüm 2.2.2.'de verilmiş olan Denklem (2.2)'ye göre belirlenmiştir. Deneysel Tasarım 2 (DT-2) ise yüksek sıcaklıklarda karbonlama tepkimesinin incelenmesi amacıyla oluşturulmuştur.

3.5.1. Deneysel tasarım 1 (DT-1)

Tablo 3.7'de belirlenen koşullarda yapılan deney sonuçları verilmiştir. Şekil 3.22'de, görüldüğü üzere çözeltiye NaOH eklenmesi ve miktarının arttırılmasıyla tepkimeye giren CO_2'nin ortamdaki NaOH'dan gelen Na^+ iyonları ile de tepkimeye girmesi söz konusudur. Böylece, Tablo 3.6'daki yanıt kolonu hem OH^- iyon miktarına eşdeğer Na^+ için harcanan CO_2'yi hem de BO_2^- iyon miktarına eşdeğer Na^+ için harcanan toplam CO_2'yi kapsayacak şekilde modellemede kullanılmıştır.

Tablo 3.7. DT-1 için elde edilen sonuçlar

Deney No.	Etken 1	Etken 2	Etken 3	Etken 4	Yanıt 1
	Sıcaklık	$NaBO_2$ konsantrasyonu	CO_2 akış hızı	$NaBO_2$/NaOH	Toplam Harcanan CO_2
	(^oC)	(M)	(mL/dak)	(mol/mol)	(mol/dak)
1	0	0,3	500	1,8	1,094
2	15	0,2	300	1,0	0,762
3	0	0,1	500	0,2	0,823
4	15	0,2	300	0,2	0,481
5	15	0,2	300	1,8	0,499
6	15	0,1	300	1,0	0,543
7	30	0,1	100	0,2	0,276
8	15	0,2	300	1,0	0,787
9	15	0,2	300	1,0	0,778
10	30	0,3	100	0,2	0,360
11	15	0,2	100	1,0	0,146
12	0	0,2	300	1,0	0,855
13	0	0,1	500	1,8	1,239
14	15	0,3	300	1,0	0,502
15	30	0,1	500	1,8	1,448
16	15	0,2	300	1,0	0,783
17	15	0,2	300	1,0	0,797
18	0	0,1	100	1,8	0,264
19	15	0,2	300	1,0	0,808
20	30	0,2	300	1,0	0,784
21	30	0,3	100	1,8	0,162
22	30	0,1	100	1,8	0,257
23	0	0,3	500	0,2	1,452
24	15	0,2	500	1,0	1,116
25	30	0,3	500	0,2	1,267
26	0	0,3	100	1,8	0,159
27	0	0,1	100	0,2	0,230
28	30	0,3	500	1,8	1,161
29	30	0,1	500	0,2	1,239
30	0	0,3	100	0,2	0,246

Böylece Tablo 3.7 ile oluşturulacak matematik model belirlenmiş etkenlere (sıcaklık, $NaBO_2$ konsantrasyonu, CO_2 akış hızı ve $NaBO_2$/NaOH) göre ifadeleri içerir. İstatistiksel veri analizi için kullanılan Design Expert V9 programı, verileri

değerlendirerek, kullanıcıya olası modelleri önermektedir. Ancak, önerilen modellerin değerlendirilmesi sırasında, başta F değeri olmak üzere, korelasyon faktörü (R^2), ayarlanmış (adjusted) R^2, tahmin edilen (predicted) R^2 değerleri ve model uygunsuzluğu değeri de göz önünde bulundurulmalıdır. Elde edilen bu istatistiksel değerlere göre de gerekirse, program tarafından önerilen temel modeller üzerinde, yanıta transformasyon uygulanması, yanıta etki değeri az ya da çok olan etkenler için, etken azaltma ya da etken arttırma gibi yöntemlere başvurulmalıdır.

Tablo 3.8'de yanıt olarak toplam harcanan CO_2 durumu için program tarafından, üçüncü mertebe, ikinci mertebe, iki faktörlü ve doğrusal modeller önerilmiştir. İstatistiksel değerler incelenmiş ve üçüncü mertebeden denklemde etken azaltma yöntemi ile oluşturulmuş ikinci mertebe fonksiyon için ANOVA verilmiştir.

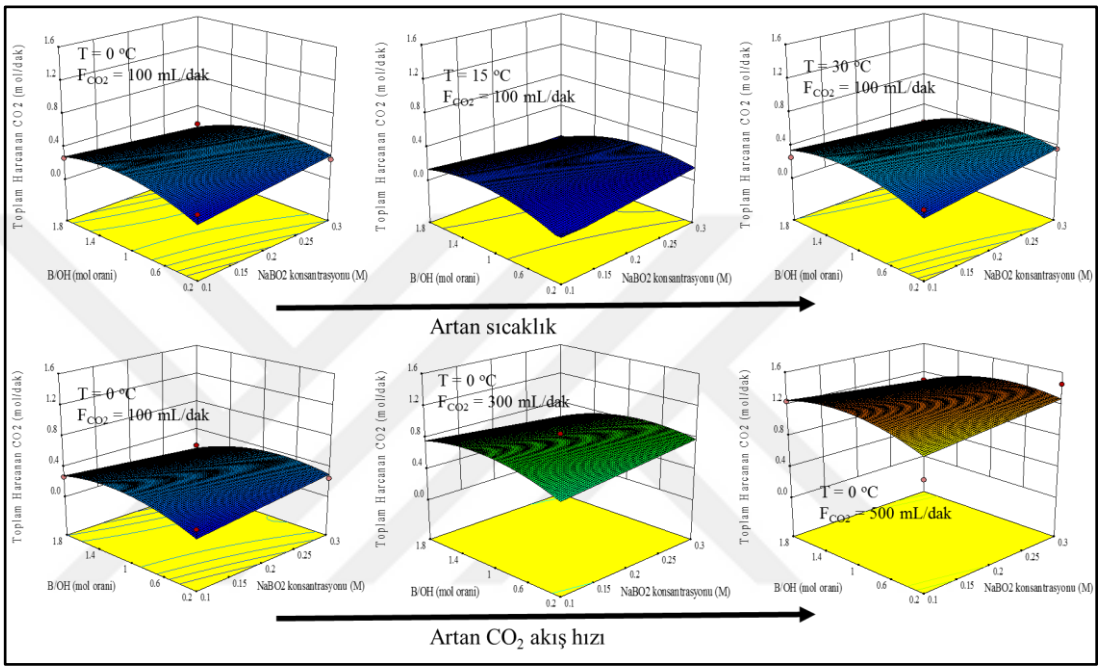
Tablo 3.8. DT-1, toplam harcanan CO_2 için ANOVA

Kaynak	Kareler toplamı	F değeri	p-değeri Prob > F	Yorum
Model	4,50	45,86	< 0,0001	anlamlı
A-Sıcaklık	0,020	1,40	0,2498	
B-$NaBO_2$ konsantrasyonu	3,9E-004	0,028	0,8689	
C-CO_2 akış hızı	4,24	302,77	< 0,0001	
D- $NaBO_2$/NaOH	4,6E-004	0,033	0,8577	
BD	0,12	8,62	0,0077	
A^2	0,11	8,01	0,0097	
D^2	0,076	5,46	0,0290	
Artık	0,31			
Model uygunsuzluğu	0,31	70,70	< 0,0001	anlamlı
Hata	1,3E-003			
R^2				0,9359

Elde edilen modelin sonuçları incelendiğinde toplam harcanan CO_2 için anlamlı bir model oluşturulmuştur. Değişkenler için ikinci mertebeden elde edilen ve R^2 değeri 0,9359 olan fonksiyon Denklem (3.36)'de verilmiştir,

$$\text{Toplam harcanan } CO_2 = 0,69+0,033A+4,66x10^{-3}B+0,49C \\ -5,063x10^{-3}-0,087BD+0,18A^2-0,152 \quad (3.36)$$

Denklem incelendiğinde $NaBO_2$ konsantrasyonunun ve $NaBO_2$/NaOH oranının toplam harcanan CO_2 üzerinde çok etkili olmadığı belirlenmektedir. Ancak $NaBO_2$ konsantrasyonu ile $NaBO_2$/NaOH etkenleri birbirini etkilemekte ve bu etki nispeten yüksek oranda yanıtı etkilemektedir. Ayrıca bu etkenler birbirleri ile de matematiksel olarak ilişkilidir. Bu ilişkinin belirlenmesi için Şekil 3.24'te yazılım tarafından sağlanan grafikler, etkenlerin farklı seviyeleri için çizdirilmiş ve gösterilmiştir.



Şekil 3.24. DT-1'de yanıt olarak toplam harcanan CO_2 (Yanıt 1) için, sıcaklık ve CO_2 akış hızı etkenlerinin tasarıma etkisi

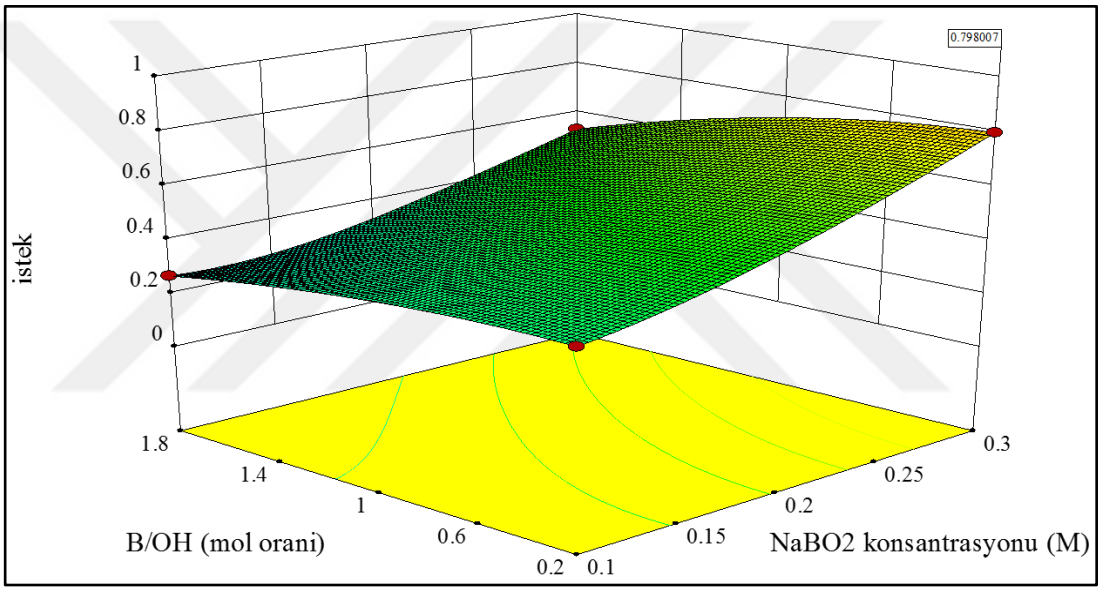
Şekil 3.24'te görüldüğü üzere, sabit CO_2 akış hızlarında, sıcaklığın artmasıyla toplam harcanan CO_2 yanıtında öncelikle azalma daha sonra da tekrar bir artış durumu söz konusudur. Ancak sıcaklık etkeninin yanıt üzerinde belirgin bir etkisi gözlenmemektedir. CO_2 akış hızının arttırılması ise, yanıta oldukça yüksek pozitif etki sağlamaktadır.

En iyileme için seçilen koşullar, toplam harcanan CO_2'nin dönüşmesi maksimum seçilerek, deneysel olarak elde edilen yanıt sınırlarında yapılmıştır. Etkenler ise sınır koşulları içinde kalacak şekilde belirlenmiştir. Tablo 3.9'da en iyileme koşulları verilmektedir.

Tablo 3.9. DT-1'de, etkenler ve cevaplar için en iyileme koşulları

İsim	Hedef	Alt Değer	Üst Değer	Önem
A:Sıcaklık	aralıkta	0	30	3
B:$NaBO_2$ konsantrasyonu	aralıkta	0,1	0,3	3
C:CO_2 akış hızı	aralıkta	100	500	3
D: $NaBO_2$/NaOH	aralıkta	0,2	1,8	3
Toplam Harcanan CO_2	En yüksek	0,146186	1,45247	3

Elde edilmiş olan tüm verilere göre, yapılan en iyileme (optimizasyon) çalışması için elde edilen grafik Şekil 3.25'te verilmiştir.



Şekil 3.25. DT-1 için istek fonksiyonu grafiği

İstek fonksiyonunun grafiği Tablo 3.6'daki koşullara göre incelendiğinde, tepkime sırasında CO_2 akış hızının yüksek olması gerekliliği bir kez daha görülmüştür. CO_2 akış hızının düşük olması durumunda ise özellikle en yüksek istek değeri elde edilen noktada ($NaBO_2$ konsantrasyonu = 0,3 ve $NaBO_2$/NaOH mol oranı = 0,2) değer 0,1'e kadar düşmektedir. Buna ek olarak sıcaklık değerinin 27,2 ^oC'den yüksek ve CO_2 akış hızı değerinin 289,2 mL/dak'dan düşük değerlerde olması istek fonksiyonunda tanımsızlığa sebep olmaktadır. Böylece düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilecek tepkime için gerekli koşullar belirlenirken, belirli sıcaklık değerleri için minimum olması gereken CO_2 akış hızı, bu kriterlere göre belirlenmelidir.

DT-1'den elde edilen sonuçlar toparlanacak olursa, düşük sıcaklıklardaki karbonlama tepkimesi için CO_2 akış hızı en önemli etkendir yani sisteme gönderilen CO_2'nin molü karbonlama tepkimesinde çok önemlidir. Sıcaklık her iki tepken için de çözünürlük açısından önemlidir ve tepkime koşullarının belirlenmesinde önemli rolü vardır.

3.5.2. Deneysel tasarım 2 (DT-2)

Yüksek sıcaklıkta (25 ^{o}C – 75 ^{o}C) gerçekleştirilen karbonlama tepkimesi sonuçları Tablo 3.10'da verilmiştir. Literatür (Sarı ve diğ., 2012) bilgisine bağlı olarak, $NaBO_2$'nin çözünürlüğü sıcaklık artışı ile doğrusal olarak artmaktadır. Böylece, DT-2, karbonlama tepkimesinin, asıl olarak $NaBO_2$ üzerinden nasıl gerçekleştiğini belirlemek amacıyla elde edilmiştir. Bu sebeple, DT-1'den farklı olarak, $NaBO_2$ konsantrasyonu için yüksek değerler ve daha geniş bir aralık (0,4 – 2,0 M) taranmıştır.

Tablo 3.10. DT-2 için elde edilen sonuçlar

Deney No.	Etken 1	Etken 2	Etken 3	Etken 4	Yanıt 1
	Sıcaklık	$NaBO_2$ konsantrasyonu	CO_2 akış hızı	$NaBO_2$/NaOH	Toplam Harcanan CO_2
	(^oC)	(M)	(mL/dak)	(mol/mol)	(mol/dak)
1	50	1,2	300	1,0	1,117
2	25	0,4	100	0,2	0,986
3	50	1,2	500	1,0	1,124
4	75	0,4	100	0,2	1,069
5	50	1,2	300	1,8	0,957
6	50	1,2	300	1,0	1,148
7	25	1,2	300	1,0	0,861
8	25	2,0	100	0,2	1,002
9	75	1,2	300	1,0	0,737
10	50	1,2	100	1,0	0,980
11	50	0,4	300	1,0	0,895
12	25	2,0	500	0,2	1,720
13	25	0,4	500	0,2	0,674
14	75	2,0	100	0,2	0,286
15	75	0,4	100	1,8	0,374
16	50	1,2	300	0,2	0,468
17	50	1,2	300	1,0	0,589
18	25	0,4	500	1,8	0,527
19	75	2,0	500	1,8	0,496
20	50	2,0	300	1,0	0,580
21	75	0,4	500	1,8	1,034
22	50	1,2	300	1,0	0,504
23	25	2,0	500	1,8	0,718
24	25	0,4	100	1,8	0,154
25	50	1,2	300	1,0	0,571
26	25	2,0	100	1,8	0,093
27	50	1,2	300	1,0	0,545
28	75	0,4	500	0,2	1,250
29	75	2,0	500	0,2	0,711
30	75	2,0	100	1,8	0,210

Tablo 3.11'de DT-2 için toplam harcanan CO_2'ye bağlı olarak ANOVA oluşturulmuştur. İzlenen yöntem DT-1'de olduğu gibi, toplam harcanan CO_2, şeklindedir.

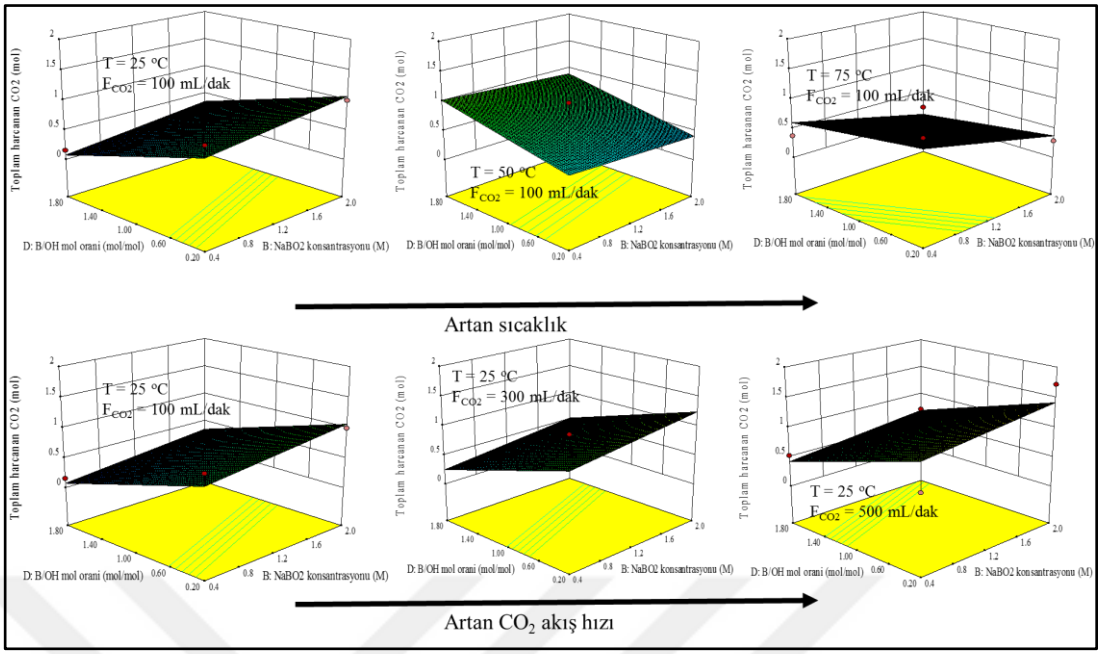
Tablo 3.11. DT-2, toplam harcanan CO_2 için ANOVA

Kaynak	Kareler toplamı	F değeri	p-değeri Prob > F	Yorum
Model	2,68	4,23	0,0034	anlamlı
A-Sıcaklık	0,018	0,28	0,6017	
B-$NaBO_2$ konsantrasyonu	0,073	1,15	0,2963	
C-CO_2 akış hızı	0,010	0,16	0,6901	
D- $NaBO_2$/NaOH mol oranı	0,12	1,89	0,1853	
AB	0,65	10,21	0,0048	
AC	1,4E-003	0,021	0,8853	
AD	0,18	2,82	0,1095	
A^2	0,038	0,61	0,4457	
A^2C	0,023	0,36	0,5572	
A^2D	0,44	7,03	0,0158	
Artık	1,20			
Model uygunsuzluğu	0,75	0,59	0,7993	Anlamlı değil
Hata	0,45			
R^2				0,6901

Tablo 3.11'de elde edilen verilere göre, ikinci mertebeden anlamlı bir model oluşturulmuştur. Toplam harcanan CO_2 için matematiksel model Denklem (3.37)'de verilmiştir,

$$\begin{aligned}\text{Toplam harcanan } CO_2 &= 0,79 - 0,031A - 0,064B + 0,072C \\ &+0,24D - 0,20AB + 9,2x10^{-3}AC + 0,11AD \\ &-0,073A^2 + 0,11A^2C - 0,50A^2D\end{aligned} \quad (3.37)$$

Denklem elemanları incelendiğinde, yanıta en önemli $NaBO_2$/NaOH mol oranı etkeni tarafından olmaktadır. Ayrıca sıcaklık etkeni, yanıtı, hem doğrusal hem de ikinci mertebeden etkilemektedir. Şekil 3.26'da, etkenlerin toplam harcanan CO_2 yanıtı üzerindeki etkileri gösterilmiştir.



Şekil 3.26. DT-2'de yanıt olarak toplam harcanan CO_2 (Yanıt 1) için, sıcaklık ve CO_2 akış hızı etkenlerinin tasarıma etkisi

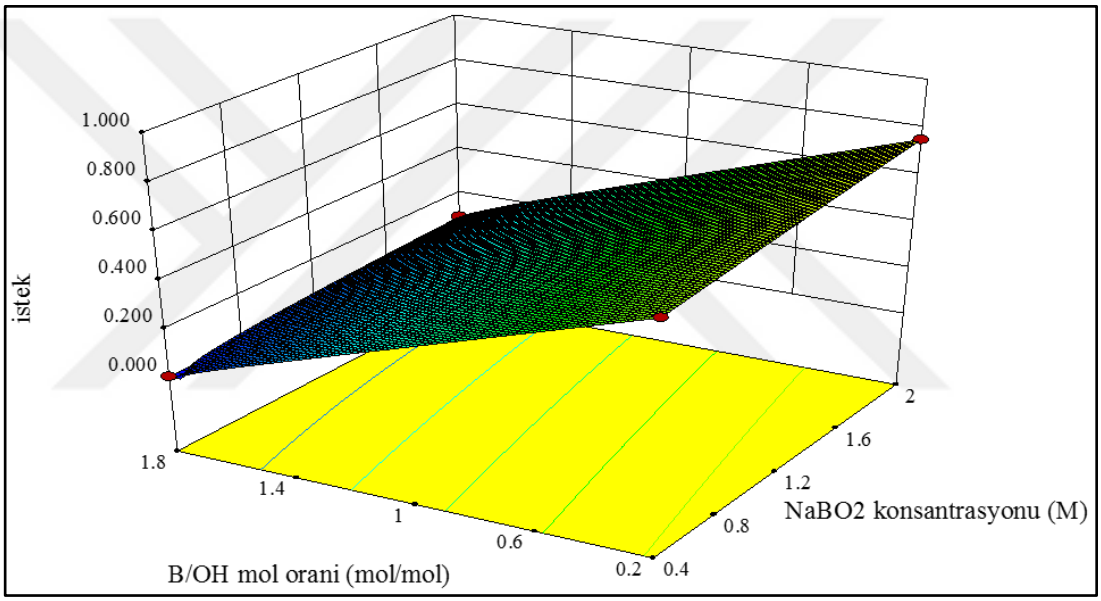
Artan sıcaklık etkisinin yanıta etkisi Şekil 3.26'da net olarak gözlenmektedir. Düşük sıcaklıklarda en yüksek CO_2 tükemi için, yüksek $NaBO_2$ konsantrasyonu ve düşük $NaBO_2$/NaOH mol oranında sağlanırken, sıcaklık etkeninin dereceli olarak artması ile $NaBO_2$ konsantrasyonundan bağımsız ancak yüksek $NaBO_2$/NaOH mol oranına doğru kaymaktadır. Sıcaklığın en yüksek seviyeye ulaşması durumunda ise, düşük $NaBO_2$ konsantrasyonu ile düşük $NaBO_2$/NaOH mol oranına doğru yüksek CO_2 tüketimi sağlanabilmektedir. Sonuç olarak, sıcaklık ve CO_2 akış hızı etkenleri, 0 seviyesinde tüketim hızına etkili değilken, -1 ve +1 seviyelerini büyük ölçüde etkilemektedir.

En iyileme için seçilen koşullar DT-1'de olduğu gibi, toplam harcanan CO_2'nin dönüşmesi maksimum seçilerek, deneysel olarak elde edilen yanıt sınırlarında yapılmıştır. Etkenler ise sınır koşulları içinde kalacak şekilde belirlenmiştir. Tablo 3.12, en iyileme koşullarını vermektedir.

Tablo 3.12. DT-2'de, etkenler ve cevaplar için en iyileme koşulları

İsim	Hedef	Alt Değer	Üst Değer	Önem
A:Sıcaklık	aralıkta	25	75	3
B:$NaBO_2$ konsantrasyonu	aralıkta	0,4	2	3
C:CO_2 akış hızı	aralıkta	100	500	3
D: $NaBO_2$/NaOH mol oranı	aralıkta	0,2	1,8	3
Toplam harcanan CO_2	En yüksek	0,0927806	1,72004	3

Elde edilmiş olan tüm verilere göre, yapılan en iyileme (optimizasyon) çalışması için elde edilen grafik Şekil 3.27'de verilmiştir.



Şekil 3.27. DT-2 için istek fonksiyonu grafiği

Çoklu değişkenli tasarımlarda istek fonksiyonu, belirlenen hedefe ulaşmada etkenlerin birbirleriyle olan ilişkilerinin incelemesi açısından kullanışlı bir araçtır. Şekil 3.27'de görüldüğü üzere, belirlenen hedefler için elde edilen en yüksek istek değeri 0,754 bulunmuştur. Elde edilen başka bir sonuç ise, yüksek sıcaklıklarda CO_2 akış hızının düşük olmasıyla, istek fonksiyonunda tanımsızlık meydana gelmektedir. Böylece, $NaBO_2$ ve CO_2'nin çözünürlükleri ile tepkime koşulları arasında uygun bir tasarım yapılmıştır.

DT-1 ve DT-2 karşılaştırıldığında, etkenlerin yanıta olan bireysel etkileri yanında, etkenlerin de birbirlerini etkilemesi sözkonusudur. Bu sebeple, herhangi bir etkendeki değişim, diğer etkeni bu da yanıtı etkilemektedir. Seçilen etkenler ayrıca

tasarımlar için uygun aralıklarda belirlenmiştir. Her iki tasarımda da en az bir etkenin değişiminin yanıta etkisi olan diğer etkenlerin de değiştirilerek yanıtın maksimize edilebileceğidir. Tasarımlardaki temel farklılıklar ise, DT-1'de yanıtı belirleyici şekilde CO2 akış hızı etkeni rol alırken, DT-2'de, sıcaklık etkeninin yanıta büyük etkisi olmaktadır.

Sonuç olarak, gaz-çözelti karbonlama tepkimesi için verim, belirlenmiş tüm etkenlere bağlıdır. Seçilen herhangi bir etken için, artışı ile karbonlama verimini arttırır veya tam tersini söylemek mümkün değildir. Yüksek karbonlama verimi elde etmek için, tepkime koşullarının iyi belirlenmesi ve tolerans değerlerinin göz önünde bulundurulması gerekmektedir.

4. SONUÇ VE ÖNERİLER

Tüm dünyada enerji ihtiyacı büyümekte, buna bağlı olarak, hem akademik hem de endüstriyel çalışmalar büyük bir hızla devam etmektedir. Sınırlı kaynak olmasından dolayı fosil yakıtları destekleyici sistemlerin oluşturulması ve alternatif enerji kaynaklarının kullanılması şarttır. Enerji taşıyıcısı olarak hidrojen değerli bir kimyasaldır ve bu kimyasal ılıman koşullarda hidroliz tepkimesiyle sodyum borhidrürden sağlanabilmektedir ancak bu tepkimede yan ürün olarak oluşan sodyum metaboratın geri kazanımı bu döngüdeki dar boğazı oluşturmaktadır.

Aynı şekilde, enerji ihtiyacının fazla olması, yanında küresel ısınma sorununu da doğurmaktadır. Hem enerji üretimi hem de tüketimi sırasında atmosfere birçok gaz salınmaktadır ve bu sera gazlarından karbondioksit küresel ısınmanın asıl sorumlusudur.

Yapılan bu çalışmada, bu iki öge birleştirilmiş ve sodyum metaborat kullanılarak karbondioksit giderimi için yeni bir süreç geliştirilmiştir. Bu amaçla, temel olarak katı-gaz ve çözelti-gaz tepkimeleri incelenmiştir. Sodyum metaborat detaylı olarak karakterize edilmiş ve karbonlama tepkimesindeki rolü ve değişimi belirlenmiştir. Ayrıca gaz-katı karbonlama tepkimesinin kinetiği çalışılmış ve hız etkenleri bulunmuştur. Çözelti-gaz karbonlama tepkimesi için de, karbonlamanın birçok etkene bağlı olarak verimi etkilediği ve bu değişimin nasıl değiştirilebileceği ile ilgili deneysel tasarım yöntemi uygulanmıştır. Bu temel başlıklar altında, elde edilen sonuçlar ve öneriler aşağıdaki şekilde özetlenebilir.

4.1. Sonuçlar

1. $NaBO_2.X_hH_2O$ katı fazda oda sıcaklığında CO_2 ile belirli bir süre içerisinde tepkime vermemektedir. Sıcaklığın arttırılması ile dehidrasyon gerçekleşmektedir.

2. Ticari $NaBO_2.4H_2O$'nun dehidrasyonu beş basamakta (30-89, 89-125, 125-165, 165-230 ve 230-300 ^oC sıcaklık aralıklarında) gerçekleşmektedir ve bu sıcaklıklarda hidrasyon faktörü x_h, 4 ile 0 arasında değer almaktadır. $4 \geq X_h \geq 0$ durumunda oluşan kristal fazlar birbirlerinden farklılık gösterir ve bu yapılar karbonlama tepkimesinin mekanizmasını etkiler.

3. Kalsinasyon süreci sırasında, sıcaklığın arttırılmasıyla, $NaBO_2.4H_2O$'da ani hacim artışı gözlenmiştir. FTIR ve XRD analizleri ile, 400 ^oC'ye kadar, hidratlı yapılar gözlenirken, 400 ^oC'den yukarı sıcaklıklarda hidratsız yapı oluşmuştur. Oluşan bu yapının adsorpsiyon-desorpsiyon izotermlerine bağlı olarak Tip II ve H3 histeri gösterdiği bulunmuştur. Böylece, gözeneksiz ve levha formunda olduğu belirlenmiş ve ESEM analizi ile desteklenmiştir.

4. $NaBO_2$ ile CO_2 arasında gerçekleşebilecek tepkime Denklem (3.1)'de önerilmiştir. Ürün analizleri sonucunda görülmüştür ki 400 ^oC orta noktada olmak üzere, düşük ve yüksek kalsinasyon sıcaklıklarında farklı faz oluşumları bulunmaktadır. 400 ^oC ve üzerinde kalsine edilen ve karbonlama tepkimesine sokulan malzeme dönüşümleri, sodyum karbonat ve boraks şeklindeyken, 400^oC'nin altında kalsine edilen ve tepkimeye sokulan malzeme, ürün olarak sodyum karbonat, sodyum bikarbonat, sodyum perborat yapılarını vermektedir. Bu sonuca bağlı olarak, karbon dioksit, hidratlı yapı ile de tepkimeye girmektedir.

5. 400 ^oC'de ve hava ortamında kalsine edilerek tepkimeye sokulmuş olan örneğin, TEM analizi sonunda ise ürün oluşumunun yüzeyde gerçekleştiği sonucuna varılmıştır. Bu veri, tepkimenin yavaş gerçekleştiği gerçeğiyle de örtüşmektedir. Böylece oluşan ürünler yüzeyde bir katman oluştururlar ve bu katman tepkimeye girmemiş sodyum metaboratın, karbondioksitle karşılaşmasında bir direnç oluşturur. Bu direnç ise, karbondioksitin, tepkimeye girmemiş sodyum metaborata ancak difüzyon ile ulaşabileceği sonucunu doğurmaktadır. Tepkime, sodyum metaborat ile karbondioksitin ilk karşılaşmalarında hızlı bir şekilde gerçekleşmektedir. Bu iki sonuç ise, sodyum metaborat ve karbondioksit arasında gerçekleşen tepkimenin, öncelikle yüzey tepkimesi kontrollü ardından da difüzyon kontrollü olarak gerçekleştiğini göstermektedir.

6. Büzülen çekirdek modeline göre, tepkime kontrollü bölge için, aktivasyon enerjisi ve Arrhenius sabiti, sırasıyla, 11,8 kJ/mol ve 1,4 x 10^6 cm^2/dak, difüzyon kontrollü bölge için, aktivasyon enerjisi ve Arrhenius sabiti, sırasıyla, 18,2 kJ/mol ve 2,6 x 10^{-4} cm^2/dak olarak bulunmuştur.

7. Gaz-çözelti karbonlama tepkimesinde, Na_2CO_3, $NaHCO_3$ ve H_3BO_3 elde edilmiştir.

8. Düşük sıcaklık deney tasarımında, yanıt için elde edilen tüm matematiksel modellerin korelasyon katsayısı yüksektir. Ancak, model uygunsuzluğu ANOVA verilerinde anlamlı olduğundan, tepkime sisteminin bozucu etkilere karşı kararlılığı (stabilitesi) düşüktür. Herbir etken karbonlama tepkimesinde etkili olmakla beraber, özellikle karbondioksit akış hızı yanıtta belirleyici özelliktedir. Bu etkenin yanıtta belirleyici olmasının sebebi ise çözünürlüğüdür. Çözünürlüğü etkilediğinden sıcaklık etkeni de yanıta değişikliğe neden olur. Düşük sodyum metaborat konsantrasyonlarında çalışılmış olan DT-1'in yanıtında katı maddelerin (sodyum metaborat ve sodyum hidroksit) çözünürlüğünün çok etkili olmadığı sonucuna varılmıştır.

9. Yüksek sıcaklık deney tasarımında, daha düşük korelasyon katsayısı olan matematiksel model oluşturulmakla birlikte, model uygunsuzluk değeri anlamlı değildir. Böylece, yüksek sıcaklıklarda elde edilen modeller, karbonlama tepkime sisteminin bozucu etkilerden daha az etkilendiğini göstermektedir. Sıcaklık etkeni bu tasarımda daha baskındır ve katı maddelerin çözünürlüğü, gazın çözünürlüğü ve bunlarla ilişkili olarak mol oranlarının etkisi yanıtı etkilemektedir.

10. Her iki deney tasarımı için de elde edilen sonuç, herhangi bir etkenin arttırılmasıyla ya da azaltılmasıyla yanıtın da artacağı ya da azalacağı anlamı oluşmamaktadır çünkü çalışma koşullarında etkenler de birbirlerini etkilemektedir.

4.2. Öneriler

Bu çalışmada, sodyum metaborat detaylı olarak karakterize edilmiş ve farklı tepkime ortamlarında CO_2 giderimi için yeni bir süreç geliştirilmiştir. Geliştirilen süreç, tepkime koşullarının iyileştirilmesi ve ürünlerin değerlendirilmesi konularında daha ileri boyutta çalışmaya açıktır.

Tepkime sistemi düşünüldüğünde,

1. Difüzyon bölgesinde tepkime, ürün direncinden dolayı oldukça yavaş ilerlemektedir. Gaz-katı karbonlama tepkimesinde, basınç arttırılmasıyla sürücü güç arttırılabilir. Gaz-çözelti sistemi için katalizör vb. uygulamaları ile tepkime süresinde veya veriminde iyileştirmeler yapılabilir.

2. Sodyum metaborata katkı maddeleri eklenerek karbondioksitin giderimi arttırılabilir. Ayrıca, eklenebilecek bu katkı maddeleri, ihtiyaç sahiplerinin istekleri doğrultusunda belirlenip farklı uygulama alanlarında verimli bir şekilde kullanılabilinir. Örneğin baca gazı, sistemlere entegre edilebilir.

3. Karbonlama tepkime süreci, hidroliz tepkimesinin ardına entegre edilebilir. Bunun için elde edilen gaz-çözelti tepkimelerinde kullanılan deneysel tasarım sonuçları değerlendirilerek, hidroliz tepkimesinin kontrol edilmesi için kullanılan sodyum hidroksit miktarının ayarlanmasında kullanılabilinir.

Ürün bazında değerlendirildiğinde,

1. Farklı ortamlardaki tepkime sonunda elde edilen ürünlerde bazı farklılıklar olmakla birlikte, başta sodyum borhidrürün üretilmesinde hammadde olarak kullanılabileceği gibi seramik ve cam sanayinde hammadde veya katkı maddesi olarak kullanılabilir.

2. Tepkime sonunda elde edilen ürün karışım halindedir. Bu karışım ayırılarak saflığı yüksek maddeler elde edilebilir.

KAYNAKLAR

Ay M., Midilli A., Dincer I., Investigation of hydrogen production from boron compounds for pem fuel cells, *Journal of Power Sources*, 2006, **157**(1), 104–113.

Ball M., Weeda M., The hydrogen economy - Vision or reality?, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015, **40**(25), 7903–7919.

Baltrusaitis J., Grassian V. H., Surface reactions of carbon dioxide at the adsorbed water-iron oxide interface, *Journal of Physical Chemistry B*, 2005, **109**(25), 12227–12230.

Bargigli S., Raugei M., Ulgiati S., Comparison of thermodynamic and environmental indexes of natural gas, syngas and hydrogen production processes, *Energy*, 2004, **29**(2004), 2145–2159.

Barzagli F., Mani F., Peruzzini M., From greenhouse gas to feedstock: formation of ammonium carbamate from CO_2 and NH_3 in organic solvents and its catalytic conversion into urea under mild conditions, *Green Chemistry*, 2011, **13**(5), 1267.

Bezerra M. A., Santelli R. E., Oliveira E. P., Villar L. S., Escaleira L. A., Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry, *Talanta*, 2008, **76**(5), 965–977.

Birol F., CO_2 Emissions From Fuel Combustion Highlights, *The Organisation for Economic Co-operation and Development/International Energy Agency (OECD/IEA)*, 1–39, 2015.

Bodénan F., Bourgeois F., Petiot C., Augé T., Bonfils B., Julcour-Lebigue C., Guyot F., Boukary A., Tremosa J., Lassin A., Gaucher E. C., Chiquet P., Ex situ mineral carbonation for CO_2 mitigation: Evaluation of mining waste resources, aqueous carbonation processability and life cycle assessment (Carmex project), *Minerals Engineering*, 2014, **59**(2014), 52–63.

Box G. E. P., Wilson K. B., On the Experimental Attainment of Optimum Conditions, *Journal of the Royal Statistical Society*, 1951, **13**(1), 1–45.

Candioti L. V., De Z. M. M., Cámara M. S., Goicoechea H. C., Experimental design and multiple response optimization. Using the desirability function in analytical methods development, *Talanta*, 2014, **124**(2014), 123–138.

Carroll J. J., Slupsky J. D., Mather A. E., The Solubility of Carbon Dioxide in Water at Low Pressure, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 1991, **20**(6), 1201–1209.

Chang E. E., Chen C. H., Chen Y. H., Pan S. Y., Chiang P. C., Performance evaluation for carbonation of steel-making slags in a slurry reactor, *Journal of Hazardous Materials*, 2011, **186**(1), 558–564.

Chen H., Zhao C., Li Y., Chen X., CO_2 capture performance of calcium-based sorbents in a pressurized carbonation/calcination loop, *Energy and Fuels*, 2010, **24**(10), 5751–5756.

Costa G., Baciocchi R., Polettini A., Pomi R., Hills C. D., Carey P. J., Current status and perspectives of accelerated carbonation processes on municipal waste combustion residues, *Environmental Monitoring and Assessment*, 2007, **135**(1-3), 55–75.

Cunha A. G., Freire C., Silvestre A., Neto C. P., Gandini A., Belgacem M. N., Chaussy D., Beneventi D., Preparation of highly hydrophobic and lipophobic cellulose fibers by a straightforward gas-solid reaction, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2010, **344**(2), 588–595.

Derringer G., Suich R., Simultaneous Optimization of Several Response Variables, *Journal of Quality Technology*, 1980, **12**(4), 214–219.

Desideri U., Proietti S., Sdringola P., Cinti G., Curbis F., MCFC-based CO_2 capture system for small scale CHP plants, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, **37**(24), 19295–19303.

Friedrichs O., Borgschulte A., Kato S., Buchter F., Gremaud R., Remhof A., Züttel A., Low-temperature synthesis of LiBH4 by gas-solid reaction, *Chemistry - A European Journal*, 2009, **15**(22), 5531–5534.

Fukuoka S., *Non-phosgene Polycarbonate From CO_2-industrialization Of Green Chemical Process*, Nova Science Publishers Inc., Hauppauge, N.Y., 2012.

Galan I., Glasser F. P., Andrade C., Calcium carbonate decomposition, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2013, **111**(2), 1197–1202.

Galhotra P., Navea J. G., Larsen S. C., Grassian V. H., Carbon dioxide ($C_{16}O_2$ and $C_{18}O_2$) adsorption in zeolite Y materials: effect of cation, adsorbed water and particle size, *Energy & Environmental Science*, 2009, **2**(1), 401.

Garenne A., Montes-Hernandez G., Beck P., Schmitt B., Brissaud O., Pommerol A., Gas-solid carbonation as a possible source of carbonates in cold planetary environments, *Planetary and Space Science*, 2013, **76**(1), 28–41.

Grasa G., Abanades J. C., Anthony E. J., Effect of partial carbonation on the cyclic CaO carbonation reaction, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2009, **48**(20), 9090–9096.

Güldür F. Ç., Trona - Kükürtdioksit Reaksiyonunun Kinetiği ve Mekanizması, Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 1995, 45555.

Harrison A. L., Power I. M., Dipple G. M., Accelerated carbonation of brucite in

mine tailings for carbon sequestration, *Environmental Science and Technology*, 2013, **47**(1), 126–134.

Hartman M., Svoboda K., Pohořelý M., Šyc M., Thermal decomposition of sodium hydrogen carbonate and textural features of its calcines, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2013, **52**(31), 10619–10626.

Hasib-ur-Rahman M., Siaj M., Larachi F., Ionic liquids for CO2 capture-Development and progress, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 2010, **49**(4), 313–322.

Homma S., Ogata S., Koga J., Matsumoto S., Gas-solid reaction model for a shrinking spherical particle with unreacted shrinking core, *Chemical Engineering Science*, 2005, **60**(18), 4971–4980.

Jain I. P., Jain P., Jain A., Novel hydrogen storage materials: A review of lightweight complex hydrides, *Journal of Alloys and Compounds*, 2010, **503**(2), 303–339.

Jain I. P., Hydrogen the fuel for 21st century, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009, **34**(17), 7368–7378.

Jaques B. J., Marx B. M., Hamdy A. S., Butt D. P., Synthesis of uranium nitride by a mechanically induced gas-solid reaction, *Journal of Nuclear Materials*, 2008, **381**(3), 309–311.

Jeyalakshmi V., Rajalakshmi K., Mahalakshmy R., Krishnamurthy K. R., Viswanathan B., Application of photo catalysis for mitigation of carbon dioxide, *Research on Chemical Intermediates*, 2013, **39**(6), 2565–2602.

Kantürk F. A., Pişkin S., Parametric investigation on anhydrous sodium metaborate ($NaBO_2$) synthesis from concentrated tincal, *Advanced Powder Technology*, 2010, **21**(5), 513–520.

Katende E., Jutan A., Nonlinear Predictive Control of Complex Processes, *Ind*. *Eng*. *Chem*. *Res*., 1996, **35**(1987), 3539–3546.

Keener T. C., Fraizer G. C., Davis W. T., Thermal Decomposition of Sodium Bicarbonate, *Chemical Engineering Communications*, 1985, **33**(1), 93–105.

Kemmitt T., Gainsford G. J., Regeneration of sodium borohydride from sodium metaborate, and isolation of intermediate compounds, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009, **34**(14), 5726–5731.

Kianpour M., Sobati M. A., Shahhosseini S., Experimental and modeling of CO_2 capture by dry sodium hydroxide carbonation, *Chemical Engineering Research and Design*, 2012, **90**(2012), 2041–2050.

Kibar M. E., Özcan O., Dusova-Teke Y., Yonel-Gumruk E., Akin A. N., Optimization, modeling and characterization of sol-gel process parameters for the synthesis of nanostructured boron doped alumina catalyst supports, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2016, **229**(2016), 134–144.

Kibar M. E., CO'in düşük sıcaklıkta seçimli oksidasyonu için CoOx -CuOx-CeO2 katalizörlerinin deneysel tasarım yöntemi ile hazırlanma koşullarının incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2005, 168845.

Kojima Y., Haga T., Recycling process of sodium metaborate to sodium borohydride, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2003, **28**(9), 989–993.

Koornneef J., van Breevoort P., Hamelinck C., Hendriks C., Hoogwijk M., Koop K., Koper M., Dixon T., Camps A., Global potential for biomass and carbon dioxide capture, transport and storage up to 2050, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2012, **11**(2012), 117–132.

Kwon S. W., Kim E. H., Ahn B. G., Yoo J. H., Ahn H. G., Fluorination of metals and metal oxides by gas-solid reaction, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2002, **8**(5), 477–482.

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

Levenspiel O., *Chemical Reaction Engineering*, 3rd. ed., John Wiley and Sons, New York, 1964.

Li H. W., Yan Y., Orimo S. I., Züttel A., Jensen C. M., Recent progress in metal borohydrides for hydrogen storage, *Energies*, 2011, **4**(1), 185–214.

Li J., Li B., Gao S., Calculation of thermodynamic properties of hydrated borates by group contribution method, *Physics and Chemistry of Minerals*, 2000, **27**(5), 342–346.

Li J., Luo Z. H., Lan X. Y., Xu C. M., Gao J. S., Numerical simulation of the turbulent gas-solid flow and reaction in a polydisperse FCC riser reactor, *Powder Technology*, 2013, **237**(2013), 569–580.

Li P., Xi S., Zhou J., Phase transformation and gas-solid reaction of Al_2O_3 during high-energy ball milling in N_2 atmosphere, *Ceramics International*, 2009, **35**(1), 247–251.

Lide D. R., *CRC Handbook Of Chemistry And Physics Internet Version 2005*, CRC Press, Boca Raton, FL, 2005.

Lim M., Han G. C., Ahn J. W., You K. S., Environmental remediation and conversion of carbon dioxide (CO_2) into useful green products by accelerated carbonation technology, *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2010, **7**(1), 203–228.

Liu B. H., Li Z. P., Suda S., Solid sodium borohydride as a hydrogen source for fuel cells, *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, **468**(1-2), 493–498.

Ma G., Yan H., Zong X., Ma B., Jiang H., Wen F., Li C., Photocatalytic Splitting of

H_2S to Produce Hydrogen by Gas-Solid Phase Reaction, *Chinese Journal of Catalysis*, 2008, **29**(4), 313–315.

Marrero-Alfonso E. Y., Beaird A. M., Davis T. A., Matthews M. A., Hydrogen generation from chemical hydrides, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2009, **48**(8), 3703–3712.

Marrero-Alfonso E. Y., Gray J. R., Davis T. A., Matthews M. A., Minimizing water utilization in hydrolysis of sodium borohydride: The role of sodium metaborate hydrates, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2007, **32**(18), 4723–4730.

Minissale M., Congiu E., Baouche S., Chaabouni H., Moudens A., Dulieu F., Manicó G., Pirronello V., Formation of nitrogen oxides via NO + O_2 gas-solid reaction on cold surfaces, *Chemical Physics Letters*, 2013, **565**(2013), 52–55.

Montes-Hernandez G., Pommerol a., Renard F., Beck P., Quirico E., Brissaud O., In situ kinetic measurements of gas-solid carbonation of $Ca(OH)_2$ by using an infrared microscope coupled to a reaction cell, *Chemical Engineering Journal*, 2010, **161**(1-2), 250–256.

Myers R. H., Montgomery D. C., Anderson-Cook C., *Response Surface Methodology: Process And Product Optimization Using Designed Experiments*, 3rd. ed., Wiley, New York, 2009.

Nakamori Y., Li H. W., Matsuo M., Miwa K., Towata S., Orimo S., Development of metal borohydrides for hydrogen storage, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2008, **69**(9), 2292–2296.

Newkirk A. E., Aliferis I., Drying and decomposition of sodium carbonate, *Analytical chemistry*, 1958, **30**(5), 982–984.

Nicoletti G., Arcuri N., Nicoletti G., Bruno R., A technical and environmental comparison between hydrogen and some fossil fuels, *Energy Conversion and Management*, 2015, **89**(2015), 205–213.

Olajire A. A., CO_2 capture and separation technologies for end-of-pipe applications - A review, *Energy*, 2010, **35**(6), 2610–2628.

Olajire A. A., A review of mineral carbonation technology in sequestration of CO_2, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2013, **109**(2013), 364–392.

Pan S. Y., Chang E. E., Chiang P. C., CO_2 capture by accelerated carbonation of alkaline wastes: A review on its principles and applications, *Aerosol and Air Quality Research*, 2012, **12**(5), 770–791.

Park E. H., Uk J. S., Ho J.U., Kim S.H., Lee J., Woo N. S., Hoon L. T., Jun P. Y., Ho Y. Y., Recycling of sodium metaborate to borax, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2007, **32**(14), 2982–2987.

Power I. M., Wilson S. A., Dipple G. M., Serpentinite carbonation for CO_2 sequestration, *Elements*, 2013, **9**(2), 115–121.

Prigiobbe V., Polettini A., Baciocchi R., Gas-solid carbonation kinetics of Air Pollution Control residues for CO_2 storage, *Chemical Engineering Journal*, 2009, **148**(2009), 270–278.

Ramdin M., De L. T. W., Vlugt T. J. H., State-of-the-art of CO_2 capture with ionic liquids, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2012, **51**(24), 8149–8177.

Rocha D., Paetzold E., Kanswohl N., The shrinking core model applied on anaerobic digestion, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 2013, **70**(2013), 294–300.

Rout K. R., Fermoso J., Chen D., Jakobsen H. A., Kinetic rate of CO_2 uptake of a synthetic Ca-based sorbent: Experimental data and numerical simulations, *Fuel*, 2014, **120**(2014), 53–65.

Ruatta S. A., Hintz P. A., Anderson S. L., Boron cluster ion oxidation: Reactions with CO_2, dissociation of boron cluster oxide (BnO^+) ions, and sequential oxidation, *The Journal of Chemical Physics*, 1991, **94**(4), 2833.

Sakintuna B., Lamari-Darkrim F., Hirscher M., Metal hydride materials for solid hydrogen storage: A review, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2007, **32**(9), 1121–1140.

Sarı Y. M., Kantürk F. A., Pişkin S., Production of sodium metaborate tetrahydrate ($NaB(OH)_4 \cdot 2H_2O$) using ultrasonic irradiation, *Powder Technology*, 2012, **215-216**(2012), 166–173.

Scibioh A., Viswanathan B., Electrochemical reduction of carbón dioxide a status report, *Proceedings of the National Academy of Sciences, India Section A: Physical Sciences*, 2004, **70**(3), 407.

Sreenivasulu B., Gayatri D. V, Sreedhar I., Raghavan K. V., A journey into the process and engineering aspects of carbon capture technologies, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2015, **41**(2016), 1324–1350.

Teir S., Fixation of carbon dioxide by producting carbonates from minerals and steelmakingslags, Doktora Tezi, Helsinki Teknoloji Üniversitesi, Enerji Teknolojileri Bölümü, Finlandiya, 2008.

Thommes M., Kaneko K., Neimark A. V., Olivier J. P., Rodriguez-Reinoso F., Rouquerol J., Sing K. S. W., Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), *Pure and Applied Chemistry*, 2015, **87**(9-10), 1051–1069.

Tian S., Jiang J., Sequestration of flue gas CO_2 by direct gas-solid carbonation of air pollution control system residues, *Environmental Science and Technology*, 2012, **46**(24), 13545–13551.

Uysal D., Murat Ö., Uysal B. Z., Kabarcıklı Kolonda Sodyum Metaborat Çözeltisine Karbon Dioksitin Absorpsiyonu, *UKMK 11-Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi*, Eskişehir, Türkiye, 2-5 Eylül 2014.

Vinoba M., Bhagiyalakshmi M., Grace A. N., Chu D. H., Nam S. C., Yoon Y., Yoon S. H., Jeong S. K., CO_2 absorption and sequestration as various polymorphs of $CaCO_3$ using sterically hindered amine, *Langmuir*, 2013, **29**(50), 15655–15663.

Wang Q., Li J. X., Li G. D., Cao X. J., Wang K. J., Chen J. S., Formation of CuS nanotube arrays from CuCl Nanorods through a gas-solid reaction route, *Journal of Crystal Growth*, 2007, **299**(2), 386–392.

Wen C. Y., Noncatalytic Heterogeneous Solid Fluid Reaction Models, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 1968, **60**(5), 34–54.

Wu C., Cheng Y., Ding Y., Jin Y., CFD-DEM simulation of gas-solid reacting flows in fluid catalytic cracking (FCC) process, *Chemical Engineering Science*, 2010, **65**(1), 542–549.

Wu Y., Kelly M. T., Ortega J. V., Review of Chemical Processes for the Synthesis of Sodium Borohydride, *Millennium Cell Inc*., DE-FC36-04GO14008, 1–24, 2004.

Yang H., Xu Z., Fan M., Gupta R., Slimane R. B., Bland A. E., Wright I., Progress in carbon dioxide separation and capture: A review, *Journal of Environmental Sciences*, 2008, **20**(1), 14–27.

Yu C. H., Huang C. H., Tan C. S., A review of CO_2 capture by absorption and adsorption, *Aerosol and Air Quality Research*, 2012, **12**(5), 745–769.

Zhang K., Li X. S., Duan Y., King D. L., Singh P., Li L., Roles of double salt formation and $NaNO_3$ in Na_2CO_3-promoted MgO absorbent for intermediate temperature CO_2 removal, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2013, **12**(2013), 351–358.

Zhang Z. G., Wang H., Liu J. W., Zhu M., Synthesis and hydrogen storage characteristics of Mg-B-H compounds by a gas-solid reaction, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, **38**(13), 5309–5315.

KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER

Kibar M. E., Özcan O., Dusova-Teke Y., Yonel-Gumruk E., Akın A. N., Optimization, modeling and characterization of sol-gel process parameters for the synthesis of nanostructured boron doped alumina catalyst supports, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2016, **229**(2016), 134–144.

Kerkez-Kuyumcu Ö., **Kibar E.**, Dayıoğlu K., Gedik F., Akın A. N., Özkara-Aydınoğlu Ş., A comparative study for removal of different dyes over M/TiO_2 (M = Cu, Ni, Co, Fe, Mn and Cr) photocatalysts under visible light irradiation, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2015, **311**(2015), 176–185.

Kibar M. E., Veli S., Arslan A., Ketizmen S., Akın A. N., Catalytic Wet Air Oxidation of Pulp and Paper Industry Wastewater, *International Journal of Water Chemistry and Technology*, 2016, (kabul edildi).

Teke Y. D., Yönel-Gumruk E., Özcan O., **Kibar M. E.**, Akın A. N., Influence of boron loading sequence on HDS catalyst activity, *8th International Exergy, Energy and Environment Symposium (IEEES-8)*, Antalya, 1-4 Mayıs 2016.

Dogan M., Engintepe E., Özcan O., **Kibar M. E.**, Akın A. N., Synthesis gas production from tri-reforming and partial oxidation of simulated biogas over Ni/ZrO_2-MgO-Al_2O_3, *8th International Exergy, Energy and Environment Symposium (IEEES-8)*, Antalya, 1-4 Mayıs 2016.

Engintepe E., Dogan M., Özcan O., **Kibar M. E.**, Akın A. N, Partial oxidation of biogas for hydrogen production over NiCe/MgAl Hydrotalcite-like catalyst, *8th International Exergy, Energy and Environment Symposium (IEEES-8)*, Antalya, 1-4 Mayıs 2016.

Kibar M. E., Gürgür G, Akın A. N., Development of CuO_x /nr-TiO_2 Catalysts for CO_2 abatement, *NCC6-The 6th Catalysis Conference*, Bursa, 27-30 Nisan 2016.

Parlar Ö., **Kibar M. E.**, Akın A. N., Karaman M., Investıgatıon Of Catalyst, Reactıon Condıtıons And Process Desıgn For Hydrogen Productıon From Steam Reformıng Of Glycerol, *NCC6-The 6th Catalysis Conference*, Bursa, 27-30 Nisan 2016.

Doğan M., Özcan O., **Kibar M. E.**, Akın, A. N., Oxidative Steam Reforming of Biogas by over NiCe/MgAl Hydrotalcite-like catalysts, *NCC6-The 6th Catalysis Conference*, Bursa, 27-30 Nisan 2016.

Özcan O., Teke-Düşova Y., **Kibar M. E.**, Seçkin C., Yönel-Gümrük E., Akın A. N., Modelling and Optimization of Sol-Gel Process Parameters to Synthesize Nano-Structured Boria-Alumina Catalysts Supports: Response Surface Methodology Approach, *12*. *European Congress on Catalysis*, Kazan-Rusya, 31 Ağustos-5 Eylül 2015.

Yönel-Gümrük E., Düşova-Teke Y., Seçkin C., Özcan O., **Kibar M. E.**, Akın A. N., Investigation of the Effects of Boric acid on Boria-Alumina Catalyst Support, *4th Nano Today Conference*, Dubai, 6-10 Aralık 2015.

Yonel-Gümrük E., Kartal-Berker A. M., Özcan O., **Kibar M. E.**, Akın A. N., Development of a hydroprocessing catalyst containing Boron and Nano-boron compounds, *Nanotech Advanced Materials and Applications*, Washington-Amerika, 14-17 Haziran 2014.

Teke Y., Özcan O., **Kibar M. E.**, Seçkin C., Yönel-Gümrük E., Akın A. N., Sol-gel Yöntemiyle Bor-Alumina Destek Malzemesinin Hazırlanması, *On Birinci Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi UKMK-11,* Eskişehir, 2-5 Eylül 2014.

Doğan M., Yüksel D. İ., **Kibar M. E.**, Akın A. N., Preparation of Ni/MgAl Hydrotalcite Catalysts for Steam Reforming of Glycerol, *5th National Catalysis Congress*, Adana, 23-26 Nisan 2014.

Doğan M., Tekin G. N., **Kibar M. E.**, Akın A. N., Dünyada Fosil Kökenli Kaynakların Rezervleri ve Geleceği, *Uluslararası Güvenlik Kongresi*, Kocaeli, Türkiye, 8-9 Ekim 2013.

Tekin G. N., Doğan M., **Kibar M. E.**, Akın A. N., Günümüzde Kimyasal Silahların Sınıflandırılması ve Korunma Yöntemleri, *Uluslararası Güvenlik Kongresi*, Kocaeli, Türkiye, 8-9 Ekim 2013.

Tekin G. N., Doğan M., **Kibar M. E.**, Akın A. N., Günümüzde Kitle İmha Silahlarının Yayılması, Güvenliği ve Korunma Yöntemleri, *Uluslararası Güvenlik Kongresi*, Kocaeli, Türkiye, 8-9 Ekim 2013.

Doğan M., **Kibar M. E.**, Akın A. N., Yenilenebilir Enerji Kaynaklarından Hidrojen Eldesi, *Uluslararası Güvenlik Kongresi*, Kocaeli, Türkiye, 8-9 Ekim 2013.

Tekin G. N., Doğan M., **Kibar M. E.**, Akın A. N., Kimyasal Silahların Kimyası ve Üretim Teknolojileri, *Uluslararası Güvenlik Kongresi*, Kocaeli, Türkiye, 8-9 Ekim 2013.

Özcan O., **Kibar M. E.**, Akın A. N., Preparation and Characterization of Co-Mo/Al2O3 Catalysts Prepared by Sol-Gel Method For Catalytic Hydrotreatment Reaction of Algae-Oil, *Recent Advances and New Trends in Catalysis*, EFCATS, İtalya, 11-15 Eylül 2012.

Özcan O., **Kibar M. E.**, Akın A. N., Alglerden Yakıt Üretim Teknolojileri, *III. İleri Teknolojiler Çalıştayı*, İstanbul, 4-6 Ekim 2012.

Kibar M. E., Kaya T., Akın A. N., Treatment of a Baker's Yeast Industry Effluent by Heterogenous Fenton OxidationInternational, *Conference on Recycling and Reuse, R&R*, İstanbul, 4-6 Haziran 2012.

Kibar M. E., Özcan O., Akın A. N., Üçüncü Nesil Biyoyakıt Üretiminde Kullanılacak Nanokatalizörlerin Sol-Gel Yöntemi ile Sentezi, *III. İleri Teknolojiler Çalıştayı*, İstanbul, 4-6 Ekim 2012.

Özcan, O., **Kibar, M. E.**, Akın, A. N., Alglerden Yakıt Üretim Teknolojileri, 3.*İleri Teknolojiler Çalıştayı İTÇ 2012*, İstanbul, 4-6 Ekim, 2012.

Kibar M. E., Akın A. N., An Alternating Process of Carbon Dioxide Removal : Assessment of Sodium Metaborate, *12th International Combustion Symposium ICS*, Kocaeli, 24-26 Mayıs 2012.

Kaya T, **Kibar M. E.**, Akın A. N., Development of an Active FeOx Based Catalyst for Advanced Oxidation Processes, *4. Ulusal Kataliz Konferansı, NCC-4*, Kocaeli, 21-24 Mart 2012.

Kibar M. E., Akın A. N., Sodyum Borhidrür Üretim Süreçleri, *IV. Ulusal Hidrojen Kongresi ve Sergisi*, Kocaeli, 15-16 Ekim 2009.

Kibar M. E., Akın A. N., Sodyum Metaboratın Geri Kazanımı, *IV. Ulusal Hidrojen Kongresi ve Sergisi*, Kocaeli, 15-16 Ekim 2009.

Arslan A., Doğan E.C., **Kibar M. E.**, Akin A. N., Kombine Atıksuların Arıtımında Ön Arıtım Basamağı Olarak Islak Oksidasyon Prosesinin Uygulanabilirliği, *Çevre Sorunları Sempozyumu*, Kocaeli, 14-17 Mayıs 2008.

Kibar M. E.,Yıldırım R., Akın A. N., An effective CuO_x-CoO_x-CeO_2 catalysts for preferential oxidation of CO, *17 th International Conference on Chemical Reactors*, Yunanistan, 15-19 Mayıs 2006.

Kibar M. E., Yıldırım R., Akın A. N., Preparation of Coprecipitated CuO_x-CoO_x-CeO_2 catalysts for selective CO oxidation at low temperatures, *Yedinci Avrupa Katalizör Kongresi-EuropaCatVII*, Bulgaristan, 28 Ağustos-1 Eylül 2005.

Kibar M. E., CO'in düşük sıcaklıkta seçimli oksidasyonu için CoOx -CuOx-CeO2 katalizörlerinin deneysel tasarım yöntemi ile hazırlanma koşullarının incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2005, 168845.

ÖZGEÇMİŞ

Hacaettepe Üniversitesi Kimya Mühendisliği bölümünü 2002 yılında tamamlamıştır. 2005 yılında Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalında yüksek lisansını tamamlamıştır. 2003 yılından itibaren Kocaeli Üniversitesi Kimya Mühendisliği bölümünde araştırma görevlisi olarak çalışmaktadır.