

**AFŞİN / ELBİSTAN TERMİK SANTRALİ UÇUCU KÜLLERİNDEN  
ÇÖKTÜRÜLMÜŞ KALSİYUM KARBONAT (CaCO<sub>3</sub>) KAZANIM KOŞULLARININ  
ARAŞTIRILMASI\***

*The Investigation Of Recovery Conditions Of Precipitated Calcium Carbonate From  
Afsin – Elbistan Power Plant Fly Ashes*

Özkan DOĞAN  
Maden Mühendisliği Anabilim Dalı

Mehmet YILDIRIM  
Maden Mühendisliği Anabilim Dalı

**ÖZET**

Bu çalışmanın amacı Afşin/Elbistan uçucu küllerinden çöktürülmüş kalsiyum karbonat (Ç.K.K.) kazanım koşullarının araştırılmasıdır. Deneysel çalışmalar hidroklorik asidin (HCl), CO<sub>2</sub> basıncının, çöktürme süresinin ve çökeltme sıcaklığının etkileri belirlenmiştir. Sonuç olarak, 70 °C sıcaklıkta ve 200 KPa CO<sub>2</sub> basıncında ve 4dk. reaksiyon süresinde 97,43 CaCO<sub>3</sub> içeren Ç.K.K.'ın %93,52 verimle kazanıldığı gözlenmiştir.

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

**ABSTRACT**

Aim of this study is to investigate the processing conditions of precipitated calcium carbonate from Afsin/Elbistan power plant fly ashes. In the experimental works, effects of hydrochloric acid (HCl) leaching conditions, CO<sub>2</sub> pressure, precipitation period and bulk temperature were determined. In the end, a precipitated calcium carbonate (P.C.C.) containing 97,43% CaCO<sub>3</sub> was obtained with the recovery of 93,52%, at 200 KPa CO<sub>2</sub> pressure, 70 °C temperature for 4 minutes.

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

**Giriş**

Ülkemizde artan enerji ihtiyacı kömür ile çalışan termik santrallerin yaygınlaşmasını kaçınılmaz hale getirmiştir. Bu santraller genellikle diğer alanlarda kullanım imkânı bulunmayan düşük kalorili kömür yataklarının kurulmakta ve her biri önemli çevre sorunlarına yol açmaktadır. Bu sorunları atmosfere bırakılan gazlardan kaynaklanan hava kirliliği ve atık sahalarında depolanan kömür yanma ürünlerinin yol açtığı toprak kirliliği olarak sıralamak mümkündür.

Türkiye linyit rezervlerinin yaklaşık % 46'sını oluşturan Elbistan Linyit Havzası'nın, elektrik enerjisi üretimimizdeki yeri oldukça önemlidir. Ülkemizde kömürle çalışan termik santrallerin en büyüğü Afşin-Elbistan'da Kurulu bulunan

---

\* Yüksek Lisans Tezi – MSc Thesis

termik santraldir. Ekonomik işletilebilir linyit rezervi ise, 1.7 milyar ton bulunmuştur.(Koçak ve ark., 2001).

Afşin Elbistan termik santrali yılda 18.000.000 ton kömür tüketmektedir ve yaklaşık olarak yılda 3.240.000 ton uçucu kül açığa çıkarmaktadır.

Mikronize kalsit inşaat sektöründe beyaz renkli, çimento esaslı sıva ve macunlar toz polimerlerle karıştırılıp duvara tatbik edildiğinde kaba sıva, ince sıva, macun ve hatta boya işlemi bir kalemde çözülmektedir. Polimerlerle karıştırılan kalsit dolgusu inşaat ve otomotiv sektöründe yoğun olarak kullanılmaktadır. Kimyasal saflığı, rengi nedeniyle maliyeti düşürücü dolaylı kalsiyum kaynağı olarak kullanılmaktadır. Türkiye’de yeni gelişmekte olan hazır sıva, macun v.b. olanlarda beyaz dolgu kullanılması, Avrupa ve ABD’de çok yaygındır(DPT, 2001).

Çöktürülmüş kalsiyum karbonat (Ç.K.K.), son 20 yılın en çok üretilen ve tüketilen mineral maddelerinden biridir. Dünya tüketimi 2005 yılı itibarıyla 8000000 t/yıl, fiyatı ise kalitesine bağlı olarak 150–600 \$/t’ dur. Türkiye’de tüketicinin ihtiyacı olan kalsit, öğütülmüş mikronize kalsit ile karşılanmaktadır ve yılda 500 tonluk tüketim potansiyeli vardır (DPT, 2001). Türkiye’nin ithal ettiği kalsiyum karbonat miktarı ise 10000–15000 ton/yıl’dır. Başlıca kullanım alanları olan kağıt sektöründe 49.000 ton/yıl, boya sektöründe 81.000 ton/yıl, plastik sektöründe 84.000 ton/yıl ve inşaat sektöründe 30.000 ton/yıl tüketilmektedir. (Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, 2001)

### **Materyal Metot Kimyasal Analiz**

Termik santralden alınan temsili numuneden 5 gr uçucu kül alınarak etüvde 105 °C sıcaklıkta 2 saat boyunca kurutulmuştur. Etüvden çıkardıktan sonra 1 gm numune alınarak asit çözeltisi içerisine konulmuş ve karıştırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan çözelti filtre edilerek titrasyon yöntemi ile CaO tayini yapılmıştır.

### **XRD Analizi**

Afşin-Elbistan uçucu kül stok sahasından alınan kül örneklerinin XRD çekimi Anadolu Üniversitesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü’nde gerçekleştirilmiştir. XRD çekimleri Rigaku difraktometre ile Cu K $\alpha$  tüple, 5° - 60° arasında, 0,02 °/dakika ganyometre hızında yapılmış ve sonuçlar sayısal olarak bir dosyaya kaydedilmiştir. Bu dosyalar SIROQUANT bilgisayar yazılımına tanıtılarak kristal haldeki mineraller ve bunların miktarları belirlenmiştir.

### **Uçucu Külün Hidroklorik Asit (HCl) ile Çözeltiye Alınması**

Yapılan ön deneyler sonucunda uçucu kül içerisindeki CaO’in çözeltiye geçebilmesi için bir miktar hidroklorik asit kullanılması gerektiği düşünülmüştür. Hazırlanan değişik yüzdelere sahip asitli çözeltiler içerisine 1 gr numune konularak karıştırma işlemi yapılmıştır. Karıştırmadan sonra filtre edilen çözeltilere ait CaO miktarı potasyum hidroksit (KOH) titrasyonu ile tespit edilmiştir.

### **Kalsiyum Karbonatın Çöktürülmesi**

Uçucu küldeki Ca<sup>+2</sup> içeriğini çözeltiye aldıktan sonra elde edilen çözeltilerden Ca<sup>+2</sup> iyonlarının CaCO<sub>3</sub> olarak çöktürülmesi çalışmanın en önemli kısmını

oluşturmaktadır. Bunun için, çözelti mavi süzgeç kâğıdından geçirilerek temiz bir çözelti hazırlanmıştır. Kapalı bir sistem oluşturulan düzenekte, sıcaklık, reaksiyon süresi ve basınç parametreleri değiştirilerek CO<sub>2</sub> ile reaksiyona tabi tutulmuştur. Yapılan çok sayıda deneyle CO<sub>2</sub> ile çözeltinin reaksiyon süresi, CO<sub>2</sub> basıncı ve ortamın sıcaklığının çöktürmeye etkileri belirlenmiştir.

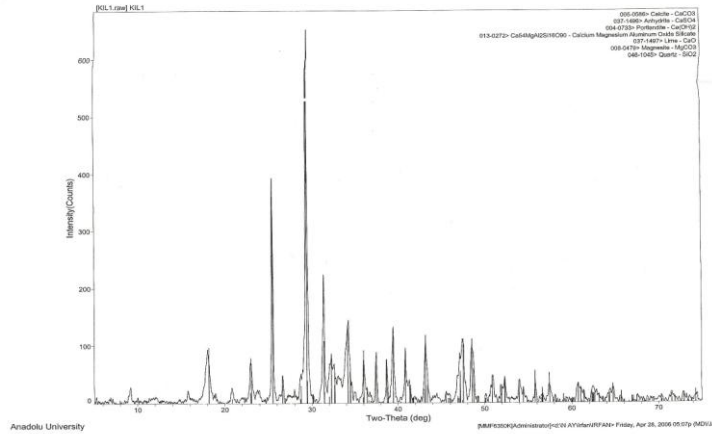
### Araştırma Bulguları Kimyasal Analiz

Çizelge 1. Deneylerde kullanılan uçucu kül numunesinin kimyasal analizi

| İçerik | CaO   | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MgO | MnO <sub>2</sub> | K <sub>2</sub> O | CO <sub>2</sub> | K.K.  |
|--------|-------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-----|------------------|------------------|-----------------|-------|
| %      | 47,29 | 15,60            | 4,91                           | 2,45                           | 1,6 | 1,3              | 0,1              | 1,3             | 17,57 |

Çizelge 1'den görüldüğü üzere kızdırma kaybı %17,57 olarak belirlenmiştir. Bunun nedeninin uçucu kül içerisinde az miktarda yanmamış karbon ile birlikte daha çok CaCO<sub>3</sub> oluşumundan olduğu düşünülmektedir.

### XRD Analizi



Şekil 1. Uçucu küle ait XRD analiz sonucu

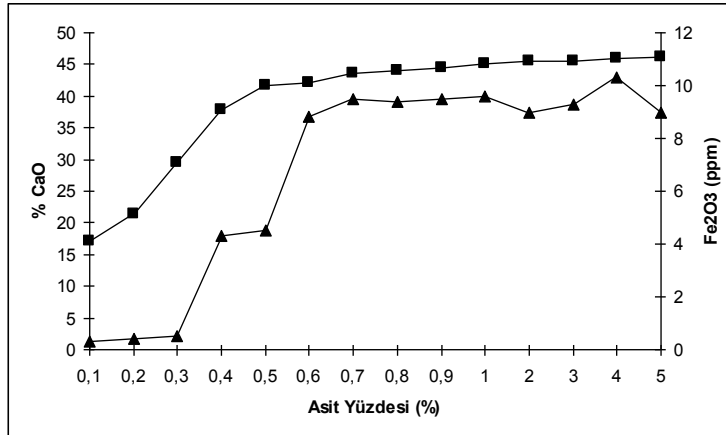
Şekil 1.'de uçucu küle ait XRD analiz sonuçları görülmektedir. Buradaki en yüksek pik değeri CaCO<sub>3</sub>'a aittir. Linyit kömürü içerisinde bulunan CaCO<sub>3</sub> termik santralde yakılırken yüksek sıcaklık nedeni ile CO<sub>2</sub> kaybına uğrar ve CaO olarak uçucu kül içerisinde kalır. XRD analizi sonrasında elde edilen sonuçlarda uçucu kül içerisinde CaO olması beklenirken CaCO<sub>3</sub> ile karşılaşılmıştır (Çizelge 2). Bunun nedeninin stok sahasına alınan uçucu kül burada bekletilirken nemi ve havadaki CO<sub>2</sub> ile tekrar reaksiyona girmesi sonucu tekrar CaCO<sub>3</sub>'a dönüşmüş olabileceği düşünülmektedir.

Çizelge 2. Uçucu külün XRD analiz sonuçları

| #   | Mineral                           | Standart Sapma 3,99 |               |
|-----|-----------------------------------|---------------------|---------------|
|     |                                   | Ağırlık (%)         | Hata Payı (%) |
| 80  | Anhidrit (CaSO <sub>4</sub> )     | 25,2                | 0,35          |
| 11  | Kalsit (CaCO <sub>3</sub> )       | 42,9                | 0,47          |
| 45  | Lepidokrosit (FeO(OH))            | 0,7                 | 0,14          |
| 42  | Götüt (FeOOH)                     | 8,4                 | 0,40          |
| 150 | Kireç (CaO)                       | 0,6                 | 0,03          |
| 129 | Magnezit (MgCO <sub>3</sub> )     | 8,2                 | 0,60          |
| 124 | Portlandit (Ca(OH) <sub>2</sub> ) | 10,1                | 0,28          |
| 1   | Kuvars (SiO <sub>2</sub> )        | 2,5                 | 0,31          |
| 142 | Wuestit (FeO)                     | 1,4                 | 0,18          |

### Uçucu Külün Hidroklorik Asit (HCl) ile Çözeltiye Alınması

Şekil 2'de görüldüğü gibi seyreltik asit kullanımında uçucu kül içerisindeki CaO'nun tamamına yakını çözeltiye geçmiştir. Bu arada çözeltiye geçen demir miktarları da şekilde görülmektedir.

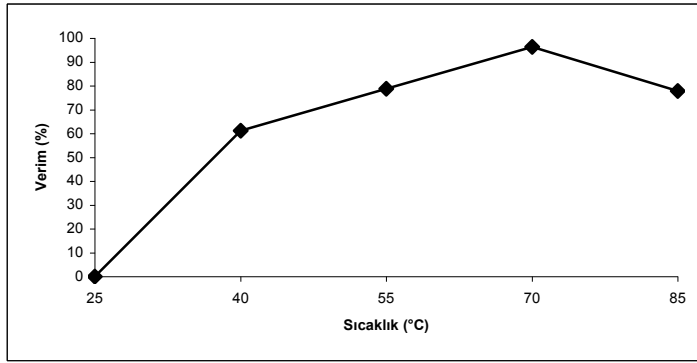


Şekil 2. Uçucu külün asit ile çözeltiye alınması

Burada asit ile çözeltiye alma işlemlerinden sonra deneylerde kullanılması düşünülen optimum asit yüzdesi olarak %0,5 asit yüzdesine sahip değer uygun görülmüştür. %0,5'ten fazla asit tüketiminde çözeltinin renginde bir değişim gözlenmiştir. Bu renk değişimi çöken ürüne de etki edeceğinden üst değerler kullanılmamıştır. Bu değerdeki asit çözeltisinde %47'lik CaO miktarının %88'i çözeltiye alınmış ve çözeltiye 45 ppm demir geçişi gözlenmiştir.

### Kalsiyum Karbonatın Çöktürülmesinde Sıcaklığın Etkisi

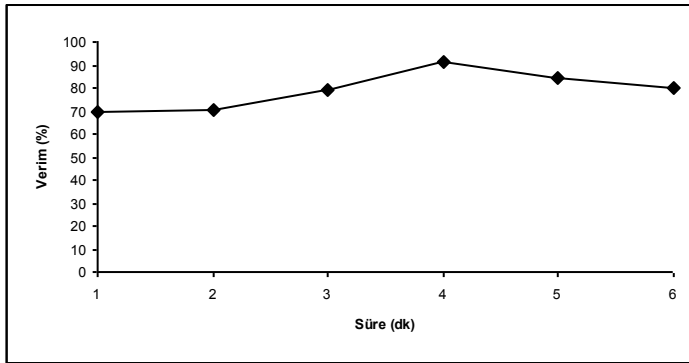
Reaksiyonun sıcaklıkla olan ilişkisini belirlemek için 4 dk süre ile 200 KPa basınç sabit tutularak 25°C, 40°C, 55°C, 70°C ve 85°C sıcaklıklarda ayrı ayrı gerçekleştirilmiştir. Her deneyde çöken katı miktarı Şekil 1'de görülmektedir. Süre ve basınç sabit tutularak değişik sıcaklıklarda yapılan çöktürme deneylerinde sıcaklığın önemli bir parametre olduğu görülmektedir. En yüksek verimliliğe sahip optimum sıcaklık 70°C olarak belirlenmiştir.



Şekil 3. Kalsiyum karbonat çöktürmesinde sıcaklığın etkisi

### Kalsiyum Karbonatın Çöktürülmesinde Reaksiyon Süresinin Etkisi

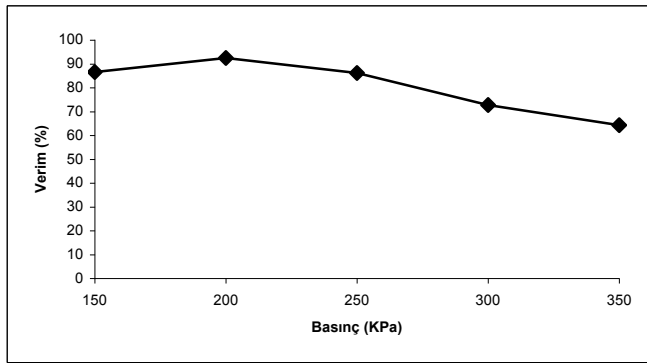
200 KPa basınç ve 70°C sıcaklık sabit tutularak, reaksiyon süreleri farklı olmak 1, 2, 3, 4, 5, 6 dk süren 6 adet deney yapılmıştır. Deneyler sonucu çöktürülen katı miktarı belirlenmiş olup elde edilen veriler Şekil 2'de verilmiştir. Şekil 4'den görüldüğü üzere CaCO<sub>3</sub> çöktürme verimi belirli bir süreye kadar artmakta ve bu süreden itibaren azalmaya başlamaktadır. Elde edilen optimum çökelme süresi 4 dk'dır.



Şekil 4. Kalsiyum karbonat çöktürmesinde reaksiyon süresinin etkisi

### Kalsiyum Karbonatın Çöktürülmesinde Basıncın Etkisi

70°C sıcaklık ve 4 dk reaksiyon sürelerinde 150, 200, 250, 300, 350 KPa basınçlarda 5 deney yapılmıştır. Deney sonucunda çöktürülen katı miktarı Şekil 3'de görülmektedir. Basınç arttıkça çöktürülen  $\text{CaCO}_3$  verimi azalmaktadır. Bu deneylerin sonucunda  $\text{CaCO}_3$  çökmesi için gereken basınç miktarı 200 KPa olarak belirlenmiştir. Artan basınç sonucu ortamda reaksiyonun ürünler yönünde kayması sonucu  $\text{H}_2\text{CO}_3$  (karbonik asit) oluşumunun arttığı gözlenir. Bu da  $\text{CO}_2$ 'in  $\text{Ca}(\text{OH})$  ile bileşik oluşturarak  $\text{CaCO}_3$  çökmesini engellediği düşünülmektedir.



Şekil 5. Kalsiyum karbonat çöktürmesinde basıncın etkisi

### Kalsiyum Karbonatın Çöktürülmesinde Karıştırma Hızının Etkisi

Kalsiyum karbonatın çökmesinde karıştırıcının dönme hızının da önemli olduğu bir parametre olarak karşımıza çıkmıştır. Şekil 3.4'de görülen çöktürme düzeneği kabına konan uçucu kül çözeltisinin  $\text{CO}_2$  ile reaksiyonu karıştırma yapmaksızın gerçekleştirilememiştir. Belirlenen sıcaklık (70°C), süre (4 dk) ve basınç (200 KPa) olduğunda 1500dv/dk karıştırma hızında %96,35 çöktürme verimine ulaşılmıştır.

### Elde Edilen Çöktürülmüş Kalsiyum Karbonatın Kimyasal Analizi

Çizelge 3. Çöktürülmüş kalsiyum karbonatın kimyasal analizi

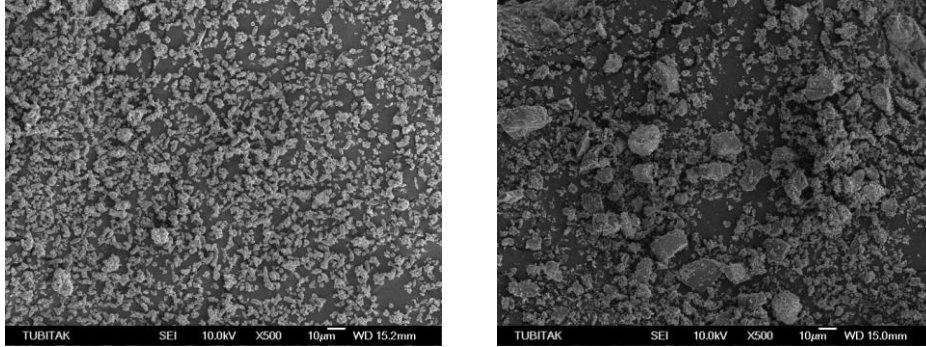
| Ürünün İçerisindeki Malzeme    | Ürünün İçerisindeki Yüzdeleri (%) | Ürünün İçerisindeki Malzeme | Ürünün İçerisindeki Yüzdeleri (%) |
|--------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------|-----------------------------------|
| CaO                            | 53,80                             | Na <sub>2</sub> O           | 0,03                              |
| CO <sub>2</sub>                | 43,63                             | K <sub>2</sub> O            | 0,02                              |
| MgO                            | 0,03                              | Zn                          | 0,02                              |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,04                              | Ti                          | 0,07                              |
| SiO <sub>2</sub>               | 0,04                              | Pb                          | 0,004                             |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,03                              | Mn                          | 0,002                             |

Çizelge 3'de görüldüğü üzere uçucu kül içerisinde yüksek miktarda CaO vardır. CO<sub>2</sub> ile birleşince %97,43'lük bir saflığa sahip olmaktadır. Üretilen ürün ve mikronize kalsite ait SEM (Scanning Electron Microscope) fotoğrafları . Şekil 6'da verilmiştir. 1 numaralı resim çöktürülmüş kalsiyum karbonata 2 numaralı resim ise mikronize kalsite aittir. Çöktürülmüş kalsiyum karbonata ait tanelerin boyut dağılımı mikronize kalsite oranla daha homojendir. Mikronize kalsitte tane boyları birbirinden farklıdır. Kullanıldığı yere göre çöktürülmüş kalsiyum karbonatın mikronize kalsite göre uygun boyut dağılımında olduğu görülmektedir (Hill, 2000).

Numunenin %10'unun, %50'sinin ve %90'ının geçtiği boyut aralıkları aşağıdaki gibidir. Buna göre çöktürülmüş kalsiyum karbonatın tanelerinin daha homojen boyutta olduğu görülmektedir (Şekil 6).

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

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



Şekil 6. Çöktürülmüş kalsiyum karbonat ve mikronize kalsite ait SEM fotoğrafları

### Sonuçlar ve Öneriler

1. CaO'nin asidik ortamda çözeltiye alma deneylerinde seyreltik HCl kullanılmıştır. Yapılan deneylerde %5'lik HCl çözeltisinde %98'in üzerinde çözünme sağlanmıştır. Ancak %5'lik HCl'de ortama CaO ile beraber yüksek miktarda demirde geçmektedir. Bu nedenle asit derişimi azaltılarak deneyler yapılmıştır. Deneylerde kullanılan asit yüzdesi %0,5 olarak seçilmiştir. Bu miktarda yüksek oranda CaO geçişi gözlenmiş ve demir miktarının da oldukça düşük olduğu belirlenmiştir.
2. Çökeltme deneylerinde karıştırma hızının etkisi oldukça fazladır. Yüksek orandaki çöktürme verimine ulaşabilmek için cihazın 1500 dv/dk'dan daha fazla hızda çalışması gerektiği gözlenmiştir.

3. 70°C sıcaklık, 200KPa basınç ve 4 dk'lık reaksiyon süresi elde edilen optimum değerlerdir. Bu şartlar yeterli sayıda deneylerle kontrol edilmiştir. Çöktürülen kalsiyum karbonat ( $\text{CaCO}_3$ ) % 97,43 saflıkta ve %93,52 verimle elde edilmiştir. Ayrıca % 0,03 MgO, %0,04  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , %0,04  $\text{SiO}_2$ , %0,03  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , %0,03  $\text{Na}_2\text{O}$ , %0,02  $\text{K}_2\text{O}$ , %0,02Zn, %0,07 Ti ve iz elementler içermektedir.
4. Yapılan deneysel çalışmalar sonrasında 1 gr uçucu kül kullanıldığında ürün olarak 0,47 gr katı CaO oluşmaktadır.
5. Çeşitli tane boylarında ve beyazlıkta pazarlanan kalsitte belli standartlar yoktur. Ancak genel olarak boya, kağıt ve plastik sanayinde kullanılması düşünülen kalsitin teknik özellikleri şu şekildedir: %95 – 98  $\text{CaCO}_3$ , %0,2  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , %0,2  $\text{SiO}_2$ , Beyazlık min. %95, d(50) plastik: 3.5, d(50) boya: 3.5, d(50) kağıt: 3.0.

#### **Kaynaklar**

- AKARSU, H., 2004. İçel - Yavca Dolomitlerinden Yüksek İçerikli MgO Üretilmesinin Araştırılması. Çukurova Üniversitesi, Adana
- DPT, 2001. Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, 2618-Öik: 629, Ankara
- HILL, R. D., 2000. "The White Stuff: Fillers and Containg Pigments for the Paper Industry, Asia Pulp and Paper", 5-6 December, 1288, Grant Hyatt, New Delhi, India
- JELENA, P., Et. Al., 1993. "Precipitation of Calcium Carbonate by Carbonation of Milk of Lime", Sinopsisi, XIII. Skup Hrvatskih Kemieara, Zagreb, P. 359
- KOÇAK, Ç., KÜRKÇÜ, S. N., YILMAZ, S. 2001. Afşin – Elbistan Linyit Havzasının Değerlendirilmesi ve Linyit Kaynakları Arasındaki Yeri, Ankara
- MADENCİLİK ÖZEL İHTİSAS KOMİSYONU RAPORU, 2001.
- MATTIGOD, S. V., RAI, D., EARY, L. E. 1990. Geochemical Factors Controlling the Mobilizaion of Inorganc Contituents from Fosil Fuel Combustion Residues, J. Environment Quality, c.19, 188 – 201
- RIETVELD, H. M., 1969. A Profile Refinement Method For Nuclear and Magnetic Structures, Journal of Applied Crystallography, Vol. 2: 65 – 71
- TAYLOR, J. C., 1991. Computer Programs For Strandardless Quantitative Analysis of Minerals Using The Full Powder Diffraction Profile, Powder Diffraction 6:2 – 9