



FOSFAT KAYASININ İZOTERMAL OLMAYAN BOZUNMA KİNETİĞİ NON-ISOTHERMAL CALCINATION KINETICS OF PHOSPHATE ROCK

Hatice BAYRAKÇEKEN^{1*}, Jale NAKTİYOK¹, Hüseyin OKUR¹, A. Kadir ÖZER¹, M. Şahin GÜLABOĞLU¹

¹Kimya Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Atatürk Üniversitesi, Erzurum, Türkiye.
hatbay@atauni.edu.tr, jalenaktiyok@atauni.edu.tr, huseyin@atauni.edu.tr, kadirozer@atauni.edu.tr, msahin@atauni.edu.tr

Geliş Tarihi/Received: 09.10.2013, Kabul Tarihi/Accepted: 08.01.2014

doi: 10.5505/pajes.2014.67044

* Yazışılan yazar/Corresponding author

Araştırma Makalesi/Research Article

Öz

Mazıdağı fosfat kayasının inert (N_2) ortamda ısı bozunma kinetiği 2, 5, 10 ve 20 $K\text{ dak}^{-1}$ ısıtma hızlarında termal analiz teknikleri (TG/DTG) ile incelendi. TG ve DTG ölçümlerinde 873-1173 K sıcaklık aralığında fosfat kayasının ısı bozunmasının tek basamaklı bozunma olduğu görüldü. TG ve DTG eğrilerinden elde edilen verilere eş dönüşüm metotları Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) ve Flynn-Wall-Ozawa (FWO) uygulanarak aktivasyon enerjileri sırasıyla 170 ve 187 kJmol^{-1} olarak bulundu. Fosfat kayasının ısı bozunmasının çekirdeklenme ve büyüme ($-\ln(1-\alpha)^{2/3}$) mekanizmasına göre meydana geldiği belirlendi. Ön üssel faktör ($\ln A$) ise 20.47 olarak tespit edildi.

Anahtar kelimeler: Fosfat kayası, Eş dönüşüm metotları, Aktivasyon enerjisi, İzotermal olmayan kinetik analiz.

Abstract

The kinetics of thermal decomposition of the phosphate rock was studied by means of thermal analysis techniques (TG/DTG) in inert nitrogen (N_2) atmosphere at heating rates of 2, 5, 10, and 20 $K\text{ min}^{-1}$. TG and DTG measurements indicated that calcination of the phosphate rock has single-stage degradation in between 873-1173 K. Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) and Flynn-Wall-Ozawa (FWO) isoconversional methods were applied to the data obtained from TG and DTG curves and the activation energies were found as 170 ve 187 kJmol^{-1} , respectively. It was determined that the thermal decomposition mechanism of phosphate rock was occurred via nucleation and growth ($-\ln(1-\alpha)^{2/3}$) mechanism. Pre-exponential factor ($\ln A$) was determined as 20.47.

Keywords: Phosphate rock, Isoconversional methods, Activation energy, Non-isothermal kinetic analysis.

1 Giriş

Fosfat kayası kimya endüstrisinde önemli bir ekonomik kaynaktır. Fosfatlar, gübre üretiminde, ziraat sektöründe, ayrıca hayvansal yem, gıda ve diğer kimyasal endüstri alanlarında çok önemli bir bileşendir [1].

Dünyada en çok bilinen fosfat yatakları sedimenter kaynaklıdır. Bu yataklar, sediment içinde fosfat olmayan materyallerle beraber bulunurlar. Fosfat kayaçlarının kalsitleşmiş kayaçların erozyonu, fosfatlaşma evresinde yeniden çökme ve bunun gibi sebeplerden dolayı meydana geldiği ileri sürülmektedir. Sedimenter fosfat cevherleri bileşimlerinde farklı gang minerallerine sahiptirler. Genellikle silisli, killi ve kalkerli olmak üzere üç grupta incelenirler [2],[3]. Sedimenter kalkerli fosfat cevherleri önemli miktarda karbonat içerirler ve bunlar da karbonat apatit ya da frankolit olarak isimlendirilirler. Karbonat apatit yapısındaki fosfat kayasından karbonat minerallerini flotasyon ya da fiziksel ayırma yöntemleriyle etkin bir şekilde uzaklaştırmak zordur. Çünkü fosfat ve karbonatın fiziksel ve yüzeysel özellikleri birbirine çok benzemektedir ve ayrıca karbonat mineralleri fosfat partiküllerinin içinde dağınık halde bulunmaktadır. Bundan dolayı kalsinasyon işlemi, bu yapıdaki cevherlerin zenginleştirilmesi işleminde en uygun metottur [4],[5]. Kalsinasyondaki ısı işlemin amacı, fosfat kayasındaki su ve organik maddenin uzaklaşmasını ve fosfat kayası içerisinde mevcut CaCO_3 'ün CaO ve CO_2 'e dönüşümünü sağlamaktır. Kaya içeriği ile ilişkili olası ısı bozunma 100-1000 $^{\circ}\text{C}$ arasında meydana gelmektedir [6].

Termal analiz teknikleri, (TG/DTG, DTA ve DSC) katı maddenin ısıtılmasıyla meydana gelen bozunma proseslerinin açıklanması için kullanılmaktadır.

Eş dönüşüm metotları birçok araştırmacı tarafından tavsiye edilmektedir [7],[8]. Bu metotların kullanılması ile herhangi bir prosesin aktivasyon enerjisi dönüşüm derecesinin fonksiyonu olarak değerlendirilmekte ve reaksiyon mekanizması hakkında önemli bilgiler sağlanmaktadır [9]-[11].

Fosfat kayasının bileşimi bir kayaçtan ötekine farklı özellikler gösterdiğinden, farklı kaynaklı fosfat cevherlerinin termal bozunma işlemlerinde de farklı davranışlar göstermesi beklenen bir durumdur. Karbonat içeriği fazla olan fosfat kayalarının fosfat asidi ve süper fosfat üretiminde kullanılmasında, hem fazla miktarda sülfat asidi harcandığı hem de sistemde köpürme ve tıkanma gibi çeşitli problemlerin ortaya çıktığı bilinmektedir [12]. Bu nedenle fosfat kayasının fosforik asit üretiminde, kullanılmadan önce kalsine edilmesi hem bu problemlerin azalmasını hem de cevherin P_2O_5 açısından zenginleşmesini sağlayacaktır. Araştırma grubumuz tarafından yapılan bir çalışmada, Mazıdağı fosfat kayasının fiziksel yapısı ve mineralojik kompozisyonu incelenmiş ve kayanın ana bileşenlerinin flor apatit ile karbonat apatit olduğu ve kalkerli cevherler sınıfına girdiği belirlenmiştir [13]. Araştırma grubumuzun daha önceki çalışmalarında, Mazıdağı fosfat kayasının kalsinasyonunda fiziksel yapı ve kimyasal bileşimindeki değişimler ve kalsinasyon sonucunda oluşan CaO 'ün suyla söndürülmesi sonucunda fosfat kayası içerisindeki P_2O_5 oranı %21'den %34'e kadar zenginleştirilmiştir [5],[13].

Bu çalışmada ise, termal analiz cihazında Mazıdağı fosfat kayasının farklı ısıtma hızlarında ısı bozunması incelenerek, birçok araştırmacı tarafından önerilen eş dönüşüm metotlarıyla, bozunmanın dönüşüm derecesine göre aktivasyon enerjisinin değişimi ve önerilen mekanizmalardan hangisine uyduğunun tespiti ve kinetik parametrelerinin hesaplanması amaçlanmıştır.

2 Teorik Modeller

Verilerin değerlendirilmesinde esas amaç ICTAC-2000 (11th International Congress on Thermal Analysis and Calorimetry) [15]-[19] protokolü dikkate alınarak en basit fakat en yaygın metotların kullanılmasıdır. 'Bir modele dayanmayan' metotlar hem diferansiyel hem de integral değişkenlerde tercih edilmektedir. Bu metotlar, herhangi bir reaksiyon modelini seçmeden Arrhenius parametrelerini değerlendirmeyi sağlamaktadır. Kinetik analizde en önemli adım, dönüşüm derecesine (α) karşılık aktivasyon enerjisinin (E) değişiminin bilinmesidir. Bu sayede çok basamaklı prosesler tanımlanmakta ve reaksiyon mekanizması hakkında bilgi sağlanmaktadır.

Termogravimetrik ölçümlerde dönüşüm derecesi aşağıdaki şekilde hesaplanır [20]:

$$\alpha = \frac{W_0 - W_t}{W_0 - W_\infty} \quad (1)$$

Bir katının reaksiyon hızı ise,

$$\frac{d\alpha}{dt} = f(\alpha) \quad (2)$$

şeklinde ifade edilir ve α , t sürede reaksiyona girmiş maddenin kesrini gösterir. $f(\alpha)$ reaksiyon mekanizmasına bağlı bir fonksiyon, k ise Arrhenius ifadesinde verilen spesifik hız sabitidir:

$$k = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (3)$$

İzotermal olmayan bir sistem için sabit ısıtma hızı;

$$\frac{dT}{dt} = \beta \quad (4)$$

şeklinde verilir.

Denklem (2)'den aşağıdaki denklem elde edilir:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \left(\frac{d\alpha}{dT}\right) \cdot \left(\frac{dT}{dt}\right) = kf(\alpha) \quad (5)$$

Denklem (4)'teki dT/dt ve Denklem (3)'teki k değeri, Denklem (5)'te yerine yazılıp yeniden düzenlendiğinde,

$$\frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \cdot dT \quad (6)$$

elde edilir. Genellikle düşük sıcaklıklarda reaksiyon hızının ihmal edilebilecek kadar düşük olduğu göz önüne alınarak, Denklem (6)'nın sol ve sağ tarafları 0'dan α 'ya ve 0'dan T 'ye kadar integre edilebilir:

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \left(\frac{A}{\beta}\right) \int_0^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT \quad (7)$$

Burada $g(\alpha)$ yeni bir fonksiyondur ve Denklem (7)'nin sağ tarafındaki $\int_0^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT$ ifadesi sıcaklık integrali olarak isimlendirilir. Bunun analitik bir çözümü yoktur.

$x=E/RT$ tanımlanıp, sonra $\int_0^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT$ ifadesine $\frac{E}{R} \int_x^\infty \frac{e^{-x}}{x^2} dx = \left(\frac{E}{R}\right) P(x)$ dönüştürülür. $P(x)$, x 'in sonsuz bir fonksiyonudur. Böylece Denklem (7)'deki sıcaklık integral değeri yerine yazılarak aşağıdaki ifade elde edilir:

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{EAP(x)}{R\beta} \quad (8)$$

E/R değeri sabit olduğu için $\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)}$ değeri, $P(x)$ fonksiyonunun değerine bağlıdır.

Doyle [19], $P(x)$ fonksiyonunu değerlendirerek x' in $20 \leq x \leq 60$ aralığında $P(x)$ 'in $\log(P(x)) = -2.315 - 0.4567x$ olduğunu önermektedir.

2.1 Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) Metodu

KAS metodu reaksiyon mertebesi bilinmeksizin dönüşümün (α) değerleri için aktivasyon enerjisinin tayin edilebildiği bir integral metottur. KAS metodu [22],[23] Denklem (6)'nın diferansiyelinin alınmasına dayanır. Buna göre,

$$\ln \frac{\beta}{T^2} = \ln \left[\frac{AR}{E} \right] - \frac{E}{RT} + \ln \frac{df(\alpha)}{d\alpha} \quad (9)$$

elde edilir. Sabit ısıtma hızında her bir α için aktivasyon enerjisi, $\ln \beta/T^2$ ye karşı $1/T$ grafiğinin eğiminden hesaplanır.

2.2 Flynn-Wall-Ozawa (FWO) Metodu

FWO metodu olarak adlandırılan Ozawa [24] and Flynn-Wall [25] tarafından bağımsız bir şekilde geliştirilmiş izotermal olmayan verileri hesaplamak için bir diğer integral metottur.

Doyle [21] yaklaşımı ve Denklem (7)'nin logaritmik formu kullanılarak, FWO metodunun lineer eşitliği elde edilir:

$$\log(\beta) = \log\left(\frac{AE}{g(\alpha)R}\right) - 2.315 - 0.457\left(\frac{E}{RT}\right) \quad (10)$$

Logaritmik ifade doğal logaritmaya (\ln) dönüştürülerek, Denklem (10) yeniden yazılabilir.

$$\ln(\beta) = \ln\left(\frac{AE}{g(\alpha)R}\right) - 5.331 - 1.052\left(\frac{E}{RT}\right) \quad (11)$$

Farklı ısıtma hızları için reaksiyonun aynı dönüşümü (α) göz önüne alınarak, $\ln\beta$ 'ya karşı $1/T$ grafiklerinin eğimlerinden aktivasyon enerjileri hesaplanır. Çalışmada aktivasyon enerjileri her iki metot ile elde edilip karşılaştırılmıştır.

2.3 $g(\alpha)$ Reaksiyon Mekanizmasının Tahmini

Reaksiyonların mekanizması Ortega [26] tarafından önerilen metotlardan tahmin edilmektedir. KAS ve FWO metoduyla elde edilen aktivasyon enerjilerinin ortalaması alınarak reaksiyon mekanizmasını bulmak için kullanılır. Denklem (11) yeniden düzenlenerek Denklem (12) elde edilir.

$$\ln(g(\alpha)) = \ln\left(\frac{AE}{\beta R}\right) - 5.331 - 1.052\left(\frac{E}{RT}\right) \quad (12)$$

Çeşitli katı hal mekanizmaları denenerek elde edilen aktivasyon enerjileri, FWO'dan elde edilen ortalama aktivasyon enerjisi ile karşılaştırılarak bu değere en yakın bulunan aktivasyon enerjisinin elde edildiği mekanizma seçilmektedir. Daha sonra mekanizma bilindiğinden aktivasyon enerji değeri Denklem (12)'de yerine konularak $\ln(A)$ değeri hesaplanır.

Katı hal reaksiyonlarında hız belirleyici adımlar: difüzyon ve kimyasal reaksiyon şeklindedir. Her iki adımı da ele alan ortalama bir davranış ya da ikisinin arasında geçiş durumları kullanılabilir. Geçiş durumları şu varsayımlardır. Birinci varsayım, başlangıçta yüzey difüzyonu; sürekli oluşan ürün

tabakasının reaktantın yüzeyini çabucak sarmasıdır. İkinci varsayım ise aktif sitelerde ürünlerin çekirdeklenmesini ve çekirdeklenmiş partiküllerin büyüme hızını ele almaktadır. Bu duruma göre kinetik fonksiyonlar üç gruptadır. Difüzyon, kimyasal reaksiyon ve çekirdeklenme [27].

Çekirdeklenme (An), katı bir reaktantın içinde yeni ve farklı bir ürünün oluşumu olarak tanımlanabilir. Reaktantın, ürün bileşenlerine dönüşümü ve ürün fazının kafes yapısındaki reaksiyona girmiş maddenin tekrardan kristallenmesi şeklinde gerçekleşebilir. Belki de birkaç adım gerektiren çekirdeklenme olayı, çekirdek büyüdükçe; reaksiyonun, reaktantın içine doğru ilerlemesiyle meydana geldiği aktif reaktant-ürün ara yüzeyinde oluşmaktadır [28]. Eğer partikül çekirdeklenmesi rastgele meydana geliyorsa böyle bir kinetik davranış tozların bozunmasında gözlemlenebilir. O zaman büyüme çekirdeklenmiş tek bir kristalde ilerlemez [27].

3 Deneysel Çalışma

Yapılan çalışmada kullanılan fosfat kayası Mardin-Mazıdağı fosfat yataklarından temin edilmiştir. Örnekler kırılıp öğütüldükten sonra ASTM elekleri kullanılarak tane boyutlarına ayrılmıştır. Bu çalışmada, 500-710 µm aralığındaki tane boyutu kullanılmıştır. Bu tane boyutundaki fosfat kayasının kimyasal analizleri gravimetrik, volumetrik ve spektroskopik yöntemler kullanılarak yapılmış ve sonuçlar Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1: Fosfat kayasının kimyasal analizi.

| Bileşen | Ağırlık (%) |
|--------------------------------|-------------|
| CaO | 50.27 |
| P ₂ O ₅ | 23.27 |
| MgO | 1.60 |
| Fe ₂ O ₃ | 0.03 |
| Al ₂ O ₃ | 1.13 |
| SiO ₂ | 4.05 |
| F ₂ | 3.60 |
| Kızdırma Kaybı | 15.21 |
| Tayin edilemeyenler | 0.84 |

Fosfat kayası ile ilgili detaylı mineralojik çalışma Özer [13] tarafından yapılmıştır. Söz konusu çalışmada, X-ışını toz kırınımı (XRD) analizi fosfat kayasının ana bileşeninin kalsit ve flor apatit olduğunu göstermiştir. Mikroskopik incelemeler sonucunda fosfatın iki farklı fazdan oluştuğu ve bu fazların birinin kalsitçe diğerinin fosfatça zengin olduğu bulunmuştur.

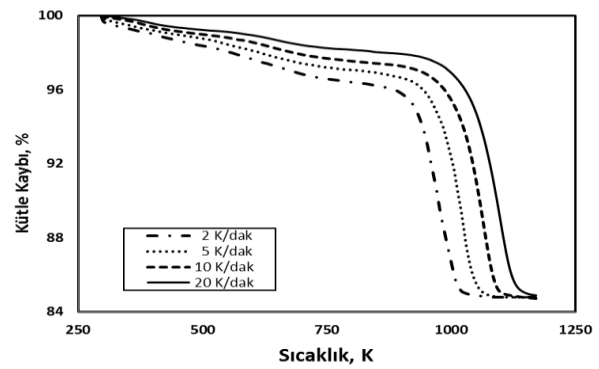
Termal analiz deneyleri NETZSCH STA 409 PC Luxx marka cihazda yapılmıştır. Yaklaşık olarak 15-20 mg örnek platin krozede 2, 5, 10 ve 20 K dak⁻¹ ısıtma hızlarında 60 mL dak⁻¹ akış hızındaki N₂ ortamında ısıtma işlemi tabii tutulmuştur. Referans madde olarak kalsine α-Al₂O₃ tozu kullanılmıştır. TG çalışmaları 298-1173 K sıcaklık aralığında yapılmış ve tekrarlanabilir sonuçlar elde edilmiştir. 298-873 K sıcaklık aralığında yüzey nemi, yapıya bağlı kristal su ve organik madde uzaklaşmaktadır. Fosfat kayası içerisinde bu maddelerin az olması ve ağırlık kaybının bozunma bölgesinde fazla olmasından dolayı kinetik hesaplamalarda 873-1173 K sıcaklık aralığı dikkate alınmıştır. Bozunma bölgesinin seçilmesinin bir nedeni de, bir diğer çalışma konumuz olan ham ve kalsine fosfat kayası ile baca gazı desülfürizasyonu çalışmalarına ışık tutmasıdır.

4 Sonuçlar ve Tartışma

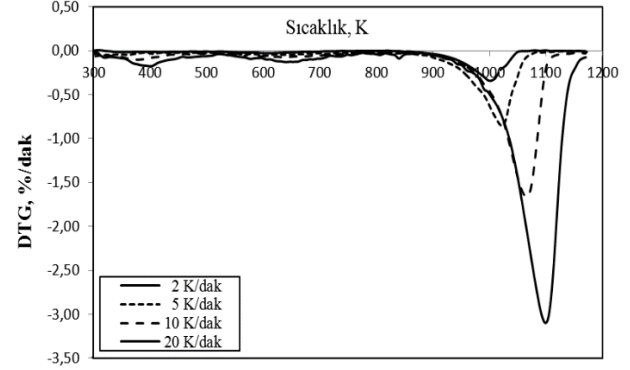
4.1 Termal Analiz

Fosfat kayasının azot atmosferinde 2, 5, 10 ve 20 K dak⁻¹ ısıtma hızlarında elde edilen TG eğrileri Şekil 1'de ve DTG eğrileri Şekil 2'de verilmiştir.

Her iki şekilden de görüldüğü gibi yaklaşık 900K den itibaren örnek bozunmaya başlamakta ve artan ısıtma hızıyla bozunma sıcaklığı artmaktadır. Düşük ısıtma hızlarında sistemin ısıtma enerjisinde büyük bir artış meydana gelmekte ve örneğin sıcaklığının fırının sıcaklığı ile dengeye gelebilmesi için uzun süre gerekmektedir. Aynı sürede ve aynı sıcaklık bölgesinde daha yüksek bir ısıtma hızında reaksiyon süresi daha kısa olup bu yüzden örneğin bozunması için gerekli olan sıcaklık daha fazladır. Bu da maksimum hız eğrisinin sağa kaymasına neden olmaktadır.



Şekil 1: Fosfat kayasının farklı ısıtma hızlarındaki TG eğrileri.



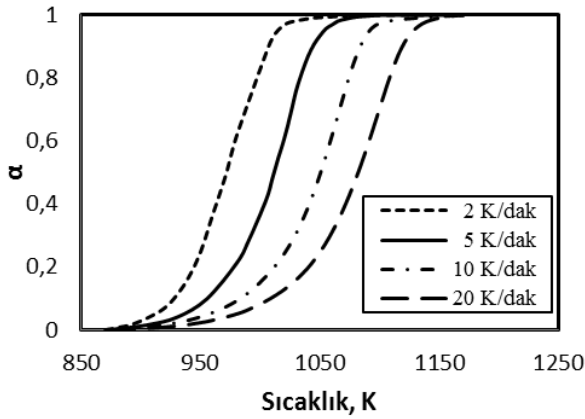
Şekil 2: Fosfat kayasının farklı ısıtma hızlarındaki DTG eğrileri.

4.2 Kinetik Analiz

Dönüşüm (α) üzerine kinetik parametrelerin etkisini belirlemek için termogravimetrik çalışma ile farklı ısıtma hızlarında elde edilen ağırlık kaybı eğrilerinin analizi yapılır. Dönüşüm değerleri her bir sıcaklık basamağı için TG verilerinden hesaplanmış ve Şekil 3'te verilmiştir.

Bu değerler, kinetik parametrelerin hesaplanması için yukarıda açıklanan FWO ve KAS metodlarında kullanılmıştır. Eş. 9'daki KAS metodu kullanılarak $\alpha=0.1-0.9$ aralığındaki dönüşüm değerleri için $\ln(\beta/T^2)$ 'ye karşı $1000/T$ 'nin grafikleri Şekil 4'te verilmiştir. Elde edilen doğruların eğiminden aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. Ayrıca Eş. 10 ile verilmiş olan FWO metodu ile de aktivasyon enerjileri bulunmuştur. Burada, farklı dönüşümler için $\ln \beta$ 'ya karşı $1/T$ 'nin grafikleri Şekil 5'te verilmiş olup, elde edilen

doğruların eğiminden aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. Bu eğimler $-E/R$ değerine eşittir. Şekil 4 ve 5'te KAS ve FWO metotları kullanılarak elde edilen doğruların oldukça paralel olduğu ve dönüşüm kesri ile hesaplanan aktivasyon enerjilerinin değişiminin birbirine yakın olduğu görülmektedir. Lineer integrasyon metotları (KAS ve FWO) kullanılarak elde edilen E değerleri arasında gözlenen farklılıklar sıcaklık integrasyonunun farklı yaklaşımları ile açıklanabilir. Her iki metotla hesaplanan aktivasyon enerjileri (E) ve korelasyon katsayıları (r^2) Tablo 2'de verilmiştir.



Şekil 3: Çeşitli ısıtma hızlarında sıcaklığa karşı dönüşüm derecesi eğrileri.

Fosfat kayasının kalsinasyonu için KAS metodu kullanılarak elde edilen ortalama aktivasyon enerjisi 170.38 kJ/mol, FWO metodu kullanılarak elde edilen ortalama aktivasyon enerjisi 187.35 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

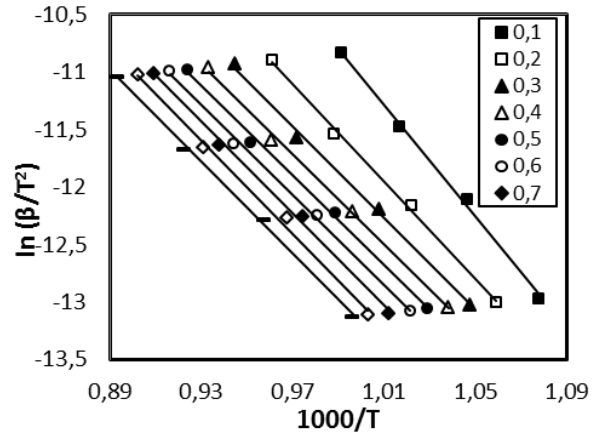
Katı hal reaksiyonları için bazı önemli bozunma mekanizmalarının $g(\alpha)$ genel formları Tablo 3'te verilmiştir. Her bir ısıtma hızı için, $\alpha = 0.1-0.9$ arasındaki değerlerden $g(\alpha)$ değerleri bulunmuştur. Bu değerler Denklem 12'de yerine yazılarak $\ln(g(\alpha))$ ya karşı $1/T$ grafik edilerek seçilen $g(\alpha)$ mekanizması için aktivasyon enerji değeri eğimden hesaplanmıştır. Bu şekil de farklı mümkün mekanizmalar için bulunan aktivasyon enerjileri Tablo 3'te verilmiştir.

Tablo 3: Fosfat kayasının kalsinasyonu için değişik ısıtma hızlarında farklı katı durum mekanizmaları için elde edilen aktivasyon enerjileri.

| Mekanizmalar | Sembol | $g(\alpha)$ | E (Kj mol ⁻¹) | | | |
|--|------------------|----------------------------------|---------------------------|-----------|------------|------------|
| | | | $\beta=2$ | $\beta=5$ | $\beta=10$ | $\beta=20$ |
| Kimyasal reaksiyon (1.mertebe) | F ₁ | $-\ln(1-\alpha)$ | 304.87 | 290.79 | 272.04 | 263.06 |
| Kimyasal reaksiyon (2.mertebe) | F ₂ | $(1-\alpha)^{-1}-1$ | 424.58 | 400.70 | 372.62 | 360.50 |
| Kimyasal reaksiyon (3.mertebe) | F ₃ | $[(1-\alpha)^{-2}-1]/2$ | 573.10 | 536.74 | 496.87 | 480.87 |
| Bir boyutlu difüzyon | D ₁ | α^2 | 438.83 | 423.78 | 399.01 | 385.68 |
| İki boyutlu difüzyon | D ₂ | $\alpha+(1-\alpha)\ln(1-\alpha)$ | 485.63 | 467.17 | 439.03 | 424.41 |
| Üç boyutlu difüzyon (Ginstling Brounshtein eşitliği) | D ₄ | $(1-2\alpha/3)-(1-\alpha)^{2/3}$ | 520.41 | 485.25 | 455.66 | 440.51 |
| Üç boyutlu difüzyon (Zhuravlev eşitliği) | D ₅ | $[(1-\alpha)^{-1/3}-1]^2$ | 682.06 | 648.06 | 604.99 | 585.13 |
| Büzülmüş geometri şekli (silindirik simetri) | R ₂ | $1-(1-\alpha)^{1/2}$ | 257.97 | 247.56 | 232.35 | 224.64 |
| Büzülmüş geometri şekli (küre simetri) | R ₃ | $1-(1-\alpha)^{1/3}$ | 272.64 | 261.09 | 244.79 | 236.68 |
| Çekirdeklenme ve büyüme (n=1.5) | A _{1.5} | $-\ln(1-\alpha)^{2/3}$ | 203.24 | 193.86 | 181.36 | 175.38 |
| Çekirdeklenme ve büyüme (n=2) | A ₂ | $-\ln(1-\alpha)^{1/2}$ | 152.44 | 145.40 | 136.02 | 131.54 |
| Çekirdeklenme ve büyüme (n=3) | A ₃ | $-\ln(1-\alpha)^{1/3}$ | 101.62 | 96.93 | 90.68 | 87.69 |
| Çekirdeklenme ve büyüme (n=4) | A ₄ | $-\ln(1-\alpha)^{1/4}$ | 76.22 | 61.93 | 68.00 | 65.77 |

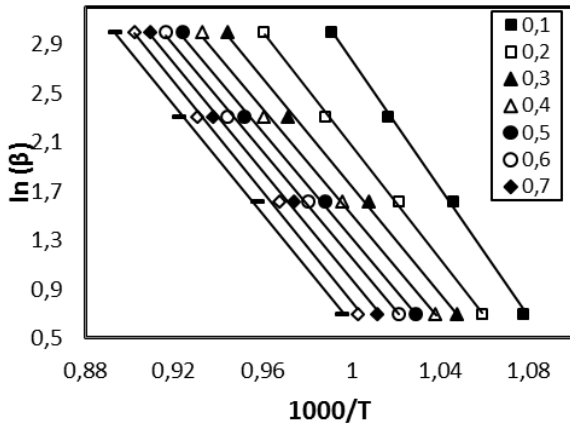
Tablo 2: Fosfat kayasının kalsinasyonu için KAS ve FWO metotları ile hesaplanan aktivasyon enerjileri ve korelasyon katsayıları.

| α | KAS Metodu | | FWO Metodu | |
|----------|------------------------|----------------|------------------------|----------------|
| | E/kj mol ⁻¹ | r ² | E/kj mol ⁻¹ | r ² |
| 0.1 | 202.35±0.51 | 0.998 | 218.43±0.50 | 0.9983 |
| 0.2 | 175.98±0.42 | 0.9988 | 192.45±0.41 | 0.9986 |
| 0.3 | 165.99±0.68 | 0.9972 | 182.69±0.69 | 0.9976 |
| 0.4 | 162.91±0.57 | 0.9972 | 179.79±0.59 | 0.9980 |
| 0.5 | 162.36±0.62 | 0.9974 | 179.39±0.63 | 0.9978 |
| 0.6 | 162.46±0.51 | 0.9978 | 179.63±0.52 | 0.9982 |
| 0.7 | 165.75±0.74 | 0.9969 | 183.07±0.74 | 0.9975 |
| 0.8 | 168.97±1.08 | 0.9955 | 186.43±1.06 | 0.9963 |
| 0.9 | 166.66±0.40 | 0.9983 | 184.26±0.39 | 0.9987 |
| Ort. | 170.38±0.61 | | 187.35±0.61 | |



Şekil 4: Farklı dönüşümlerde fosfat kayasının kalsinasyonu için KAS doğruları.

Fosfat kayasının ısıl bozunmasının modellenmesi üzerine literatür bulunmamasına rağmen CaCO₃ ile ilgili çok sayıda literatür bulunmaktadır. Bu bozunmaya ait kinetik parametreler madde miktarı, partikül boyutu, uygulanan basınç, inert atmosfer, safsızlıklar ve bununla beraber izotermal ya da non-izotermal yöntemlerden birisinin kullanımı gibi kritik faktörlerden çok etkilenmektedir [27].



Şekil 5: Farklı dönüşümlerde fosfat kayasının kalsinasyonu için FWO doğruları.

Ninan ve arkadaşları [29] termogravimetrik datalardan faydalanarak ve deneysel şartlara da bağlı kalarak CaCO_3 'ün termal bozunma modelini R_2 olarak bulmuşlardır. Başka bir çalışmada [30] ise Flynn-Ozawa yöntemine göre, azot, argon ve vakum ortamlarında elde edilen aktivasyon enerjileri (E_a) sırasıyla büyük tane boyutlu CaCO_3 'lar için 220-194 kJmol^{-1} , 349-159 kJmol^{-1} ve 162-110 kJmol^{-1} bulunmuştur. Ayrıca küçük tane boyutlu CaCO_3 'lar için ise sadece argon ortamında aktivasyon enerjisi 218-184 kJmol^{-1} olarak hesaplanmıştır. Non-linear regrasyon yöntemini kullanarak argon ortamında yapılan analizde bu bozunmanın F_n modeline uyduğu görülmüştür.

Başka bir literatürde ise azot ortamında elde edilen dataların genellikle F_1 ve R_1 modellerine; vakum ortamında ise A_1 ve A_2 modellerine (Bu modellere ait E_a sırasıyla 204,88 kJmol^{-1} ve 102,74 kJmol^{-1}) uyduğu görülmüştür [31]. Bu sonuçlardan da anlaşılıyor ki CaCO_3 'ün bozunması sonucunda elde edilen E_a değerleri ve model yorumları deneysel şartlardan oldukça etkilenmektedir.

5 Sonuçlar

Fosfat kayasının, inert atmosferde ısıl bozunmasının TG ve DTG ölçümlerinden tek basamaklı olduğu tespit edilmiştir. TG ve DTG eğrilerinden elde edilen verilere eş dönüşüm metotları KAS ve FWO uygulanarak elde edilen kinetik parametreler; aktivasyon enerjisi KAS metoduna göre 170 ve FWO metoduna göre 187 kJmol^{-1} , ön üssel faktör ($\ln A$) 20,47 olarak bulunmuştur. Fosfat kayasının ısıl bozunmasının çekirdeklenme ve büyüme ($-\ln(1-\alpha)^{2/3}$) mekanizmasına uyduğu tespit edilmiştir.

6 Semboller ve Kısaltmalar

A = Arrhenius ön üssel faktör

E =Aktivasyon enerjisi (kJ mol^{-1})

k = spesifik hız sabiti (s^{-1})

R = İdeal gaz sabiti ($\text{kJ mol}^{-1}\text{K}^{-1}$)

r^2 =Korelasyon katsayısı

T = Mutlak sıcaklık (K)

W_0 = Başlangıçtaki madde miktarı (mg)

W_∞ = Isıl işlem sonundaki madde miktarı (mg)

W_t = Herhangi bir t anındaki kütle (mg)

α =Dönüşüm derecesi

β =Isıtma hızı (K dak^{-1})

t= Süre (dak)

$f(\alpha)$ = reaksiyon mekanizmasına bağlı bir fonksiyon

$g(\alpha)$ = $f(\alpha)$ 'nın integre edilmiş formu

$P(x)$ = x'in sınırlı bir fonksiyonu

7 Kaynaklar

- [1] Maden Tetkik ve Arama. "Mazıdağı ve Fosfat Gerçeği Raporu". Maden Tetkik ve Arama, Ankara, Türkiye, 2006.
- [2] Jasinski SM. "Phosphate Rock". Minerals Yearbook, 56, 2005.
- [3] Aydın I, Imamoglu Ş, Aydın F, Saydut A, Hamamci C. "Determination of Mineral Phosphate Species in Sedimentary Phosphate Rock in Mardin, SE Anatolia, Turkey by Sequential Extraction". *Microchemical Journal*, 91(1), 63-69, 2009.
- [4] Abouzeid AZM. "Physical and Thermal Treatment of Phosphate Ores-An Overview". *International Journal of Mineral Processing*, 85(4), 59-84, 2008.
- [5] Özer AK. "The Characteristics of Phosphate Rock for Upgrading in a Fluidized Bed". *Advanced Powder Technology*, 14(1), 33-42, 2003.
- [6] Abouzeid AZM, El-Jallad IS, Orphy MK. "Calcareous Phosphates and Their Calcined Products". *Minerals Science and Engineering*, 12(2), 73-83, 1980.
- [7] Simon P. "Isoconversional Methods: Fundamental, Meaning and Application". *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 76(1), 123-132, 2004.
- [8] Sbirrazzuoli N, Vincent L, Mija A, Guio N. "Integral, Differential and Advanced Isoconversional Methods: Complex Mechanisms and Isothermal Predicted Conversion-Time Curves". *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 96(2), 219-226, 2009.
- [9] Vyazovkin S. "A Unified Approach to Kinetic Processing of Nonisothermal Data". *International Journal of Chemical Kinetics*, 28(2), 95-101, 1996.
- [10] Vyazovkin S, Wight CA. "Isothermal and Nonisothermal Reaction Kinetics in Solids: In Search of Ways Toward Consensus". *The Journal of Physical Chemistry A*, 101(44), 8279-8284, 1997.
- [11] Opfermann JR, Kaisersberger E, Flammersheim HJ. "Model-Free Analysis of Thermoanalytical Data-Advantages and Limitations". *Thermochemica Acta*, 391(1-2), 119-127, 2002.
- [12] Lodha TR, Sinha NK, Srivastava AC. "Characterization of Low Grade rock Phosphate and Their Beneficiation for the Fertilizer Industry". *Chemical age of India*, 35(1), 15-22, 1984.
- [13] Özer AK, Gülaboğlu MŞ, Bayrakçeken S. "Physical Structure and Chemical and Mineralogical Composition of the Mazıdağı (Turkey) Phosphate Rock". *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 39(3), 679-683, 2000.
- [14] Özer AK, Gulaboglu M., Bayrakceken S, Weisweiler W. "Changes in Physical Structure and Chemical Composition of Phosphate Rock During Calcination in Fluidized and Fixed Beds". *Advanced Powder Technology*, 17(5), 481-94, 2006.

- [15] Brown ME, Maciejewski M, Vyazovkin S, Nomen R, Sempere J, Burnham A, Opfermann J, Strey R, Anderson HL, Kemmler A, Keuleers R, Janssens J, Desseyn HO, Li Chao-Rui, Tang, Tong B, Roduit B, Malek J, Mitsuhashi T. "Computational Aspects of Kinetic Analysis: Part A: The ICTAC Kinetics Project-Data, Methods and Results". *Thermochimica Acta*, 355(1-2), 125-143, 2000.
- [16] Maciejewski M. "Computational Aspects of Kinetic Analysis. Part B: The ICTAC Kinetics Project-The Decomposition Kinetics of Calcium Carbonate Revisited, or Some Tips on Survival in the Kinetic Minefield". *Thermochimica Acta*, 355(1-2), 145-154, 2000.
- [17] Vyazovkin S. "Computational Aspects of Kinetic Analysis. Part C. The ICTAC Kinetics Project-The Light at the End of the Tunnel". *Thermochimica Acta*, 355(1-2), 155-163, 2000.
- [18] Burnham AK. "Computational Aspects of Kinetic Analysis. Part D: The ICTAC Kinetics Project-Multi-Thermal-History Model-Fitting Methods and Their Relation to Isoconversional Methods". *Thermochimica Acta*, 355(1-2), 165-170, 2000.
- [19] Roduit B. "Computational Aspects of Kinetic Analysis. Part E: The ICTAC Kinetics Project-Numerical Techniques and Kinetics of Solid State Processes". *Thermochimica Acta*, 355(1-2), 171-180, 2000.
- [20] Morancho JM, Salla JM, Cadenato A, Fernández-Francos, X, Ramis X, Colomer P, Calventus Y, Ruíz R. "Kinetic Studies of the Degradation of Poly(vinyl alcohol)-Based Proton-Conducting Membranes at Low Temperatures". *Thermochimica Acta*, 521(1-2), 139-147, 2011.
- [21] Doyle CD. "Estimating Isothermal Life From Thermogravimetric Data". *Journal of Applied Polymer Science*, 6(24), 639-642, 1962.
- [22] Kissinger H. "Variation of Peak Temperature With Heating Rate in Differential Thermal Analysis". *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 57(4), 217-221, 1956.
- [23] Akahira T, Sunose T. "Joint Convention of Four Electrical Institutes". *Science Technology*, 16, 22-31, 1971.
- [24] Ozawa T. "A New Method of Analyzing Thermogravimetric Data". *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 38(11), 1881-1886, 1965.
- [25] Flynn J, Wall L. "A Quick, Direct Method for the Determination of Activation Energy from Thermogravimetric Data". *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters*, 4(5), 323-328, 1966.
- [26] Ortega A. "Some Successes and Failures of the Methods Based on Several Experiments". *Thermochimica Acta*, 284(2), 379-387, 1996.
- [27] Halikia I, Zoumpoulakis L, Christodoulou E, Prattis D. "Kinetic Study of the Thermal Decomposition of Calcium Carbonate by Isothermal Methods of Analysis". *The European Journal of Mineral Processing and Environmental Protection*, 1(2), 89-102, 2001.
- [28] Galwey AK, Brown ME. *Kinetic Background to Thermal Analysis and Calorimetry*. Editor: Brown ME. Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry Principles and Practice, 691, Amsterdam, Holland, Elsevier Scientific, 1998.
- [29] Ninan KN, Krishnan K, Krishnamurthy VN. "Kinetics and Mechanism of Thermal Decomposition of in Situ generated Calcium Carbonate". *Journal of Thermal Analysis*, 37(7), 1533-1543, 1991.
- [30] Sanders JP, Gallagher .K. "Kinetic Analyses Using Simultaneous TG/DSC Measurements Part I: Decomposition of Calcium Carbonate in Argon". *Thermochimica Acta*, 388(1-2), 115-128, 2002.
- [31] Roduit B. "Computational Aspects of Kinetic Analysis. Part E: The ICTAC Kinetics Project-Numerical Techniques and Kinetics of Solid State Processes". *Thermochimica Acta*, 355(1-2), 171-180, 2000.