ZONGULDAK BÜLENT ECEVİT ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TERMİK SANTRALLERİN FGD ÜNİTELERİNDE KÜKÜRT DİOKSİT ARITMA VERİMİNİN BELİRLENMESİ

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

SEMİH ERYILMAZ

AĞUSTOS 2019

ZONGULDAK BÜLENT ECEVİT ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TERMİK SANTRALLERİN FGD ÜNİTELERİNDE KÜKÜRT DİOKSİT ARITMA VERİMİNİN BELİRLENMESİ

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Semih ERYILMAZ

DANIŞMAN: Prof. Dr. Ayten GENÇ

ZONGULDAK Ağustos 2019

KABUL:

Semih ERYILMAZ tarafından hazırlanan "Termik Santrallerin FGD Ünitelerinde Kükürt Dioksit Arıtma Veriminin Belirlenmesi" başlıklı bu çalışma jürimiz tarafından değerlendirilerek Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans Tezi olarak oybirliğiyle kabul edilmiştir. 07/08/2019

Danışman: Prof. Dr. Ayten GENÇ

Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Özgür ZEYDAN Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Nejdet DEĞERMENCİ Kastamonu Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü

ONAY:

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım./..../2019

Prof. Dr. Ahmet ÖZARSLAN Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

"Bu tezdeki tüm bilgilerin akademik kurallara ve etik ilkelere uygun olarak elde edildiğini ve sunulduğunu; ayrıca bu kuralların ve ilkelerin gerektirdiği şekilde, bu çalışmadan kaynaklanmayan bütün atıfları yaptığımı beyan ederim."

sinhor

Semih ERYILMAZ

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

TERMİK SANTRALLERİN FGD ÜNİTELERİNDE KÜKÜRT DİOKSİT ARITMA VERİMİNİN BELİRLENMESİ

Semih ERYILMAZ

Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Ayten GENÇ Ağustos 2019, 75 sayfa

Bu çalışmada termik santrallerdeki baca gazı kükürt arıtma ünitelerinde (FGD) kireçtaşı çözeltisi ile baca gazından kükürt dioksitin uzaklaştırılmasında verimin belirlenmesi hedeflenmiştir. Öncelikle literatürdeki kükürt dioksit giderim verimi modelleme çalışmaları detaylı olarak araştırılmış ve iki film teorisi ile kütle transfer yasalarına bağlı bir model seçilmiştir. Seçilen kükürt dioksit giderim modelinde verimi etkileyen parametreler toplam gaz kütle transfer katsayısı, sıvı-gaz arayüzey alanı, baca gazı debisi, çözelti debisi, absorpsiyon kolonu hacmi ve sıcaklıktır. Ayrıca kükürt dioksit giderim modelinin geçerliliği Zonguldak ilinde bulunan termik santraldeki dört FGD ünitesinin bir yıllık işletme verileri analiz edilerek değerlendirilmiştir.

FGD ünitelerinde kütle transfer katsayısı fiziksel ortam şartlarının yanında temel olarak sıvıgaz temas alanı ve akış dinamiğine bağlıdır. Kütle transfer iyileştirme faktörü 5 olduğunda kükürt dioksit işletme giderim verimlerine en yakın model tahminleri elde edilmiştir. Bu sonuç,

ÖZET (devam ediyor)

kükürt dioksit gazının kireçtaşı çözeltisine transferinde en önemli adımın difüzyon olmasına rağmen, çözeltide oluşan reaksiyon hızlarının da etkili olduğunu göstermektedir.

Çözelti debisinin (L) baca gazı debisine (G) oranı arttığında, kükürt dioksit giderim modelinden elde edilen verim tahminlerinde artış elde edilmiştir. Benzer durum FGD ünitelerinden elde edilen işletme giderim verimleri için de geçerlidir. L/G oranına bağlı olarak elde edilen model ve işletme giderim verimleri arasındaki en yüksek fark %4,1'dir. Ayrıca kükürt dioksit giderim modelinden Tesis I ve Tesis II'deki FGD ünitelerinde en uygun L/G çalışma oranları sırasıyla 15,5 ve 13,3 olarak elde edilmiştir. Bu oranların FGD ünitelerinde işletmede uygulanan L/G oranları ile eşleştiği belirlenmiştir. Bu sonuçlar kükürt dioksit giderim modelinin çalışılan dört FGD ünitesinden elde edilen işletme verileri ile uyumlu olduğunu göstermektedir.

Damlacık çapı sıvı-gaz arasındaki arayüzey alanını belirleyen önemli bir parametredir. Damlacık çapındaki artış sıvı-gaz temas alanında azalışa neden olacağından kükürt dioksit giderim veriminde azalma tahmin edilmektedir. Kükürt dioksit giderim modelinden elde edilen sonuçlar damlacık çapı 1600 µm'den 2000 µm'ye artırıldığında giderim veriminde yaklaşık %3 oranında düşüş olduğunu göstermiştir.

FGD ünitelerinden elde edilen işletme verileri incelendiğinde, absorpsiyon kolonundaki sıcaklık ve pH değerleri arttığında kükürt dioksit giderim veriminin arttığı gözlenmiştir. Ancak seçilen kükürt dioksit giderim modeli FGD ünitesinde sabit sıcaklık ve pH için geçerli olduğundan bu parametrelerdeki değişimlerin giderim verimine olumlu etkisi belirlenememiştir.

Anahtar Kelimeler: Baca gazı kükürt arıtma, kükürt dioksit absorpsiyonu, kükürt dioksit giderimi, kükürt dioksit emisyonu kontrolü.

Bilim Kodu: 615.01.01

ABSTRACT

M. Sc. Thesis

DETERMINATION OF SULFUR DIOXIDE REMOVAL EFFICIENCY IN FGD UNITS OF THERMAL POWER PLANTS

Semih ERYILMAZ

Zonguldak Bülent Ecevit University Graduate School of Natural and Applied Sciences Department of Environmental Engineering

> Thesis Advisor: Prof. Dr. Ayten GENÇ August 2019, 75 pages

In this study, the efficiency of desulphurisation from flue gas was aimed to be determined with limestone solution in flue gas desulphurisation unit (FGD) at thermal power plants. First, the modeling studies on sulfur dioxide removal efficiency in the literature have been examined in detail and a model based on two film theory and mass transfer laws have been chosen. The total gas mass transfer coefficient, liquid-gas interface area, flue gas flow rate, solution flow rate, absorber volume and temperature are the parameters, which affect removal efficiency in the sulfur dioxide removal model. In addition, the validity of the sulfur dioxide removal model was evaluated by analyzing the operating data of the four FGD units of Plant I and Plant II thermal power plants located at Zonguldak.

In FGD units, the mass transfer coefficient is mainly dependent on the fluid-gas contact area and flow dynamics, as well as the physical environment conditions. When the mass transfer improvement factor is 5, the closest model estimations were obtained to the operational removal

ABSTRACT (continued)

efficiencies. This result shows that even though diffusion is the most important step in the transfer of sulfur dioxide gas to the limestone solution, the reaction rates formed in the solution are also effective.

When the ratio of solution flow rate (L) to flue gas flow rate (G) is increased, the removal efficiency estimates obtained from the sulfur dioxide removal model also increase. The same conclusion was also observed in the analysis of the operational removal efficiencies obtained from FGD units. Depending on the L/G ratio, the highest difference between the model and operational removal efficiencies is 4.1%. In addition, the optimum L/G working ratios were obtained from the sulfur dioxide removal model as 15,5 and 13,3, respectively, in the FGD units in Plant I and Plant II. It was observed that these L/G ratios were applied in FGD units. These results show that the sulfur dioxide removal model is consistent with the operating data obtained from the four FGD units studied.

The droplet diameter is an important parameter that determines the interface area between liquid and gas. Since the increase in droplet diameter will cause a decrease in the liquid-gas contact area, a decrease in sulfur dioxide removal efficiency is predicted. The sulfur dioxide removal model results shows approximately 3% decreases in removal efficiency as the droplet diameter increased from 1600 to 2000 μ m.

The analysis of the operating data of FGD units shows that increases in temperature and pH cause increases in sulfur dioxide removal efficiency. However, since the developed sulfur dioxide removal model is valid for constant temperature and pH in FGD unit, the effect of variations in these parameters on removal efficiency could not be determined.

Keywords: Flue Gas Desulfurization (FGD), Sulfur dioxide absorption, Sulfur dioxide removal, Sulfur dioxide emission control.

Science Code: 615.01.01

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım sırasında bilgi, deneyim ve desteğini esirgemeyen, değerli görüş ve düşünceleriyle bana her konuda yol gösteren saygıdeğer tez danışman hocam Sayın Prof. Dr. Ayten GENÇ'e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Tüm hayatım boyunca bana inanan, yanımda olan ve hiçbir desteği esirgemeyen sevgili aileme, her zaman yanımda olup en zor anlarımı paylaşan, eşim Candan ERYILMAZ'a şükranlarımı sunarım.



İÇİNDEKİLER

Sayfa
KABULii
ÖZETv
ABSTRACT
TEŞEKKÜRvii
İÇİNDEKİLERix
ŞEKİLLER DİZİNİxiii
ÇİZELGELER DİZİNİxv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİxvii
BÖLÜM 1 GİRİŞ 1
BÖLÜM 2 LİTERATÜR ÇALIŞMALARI
2.1 FGD TESİSLERİNİN MODELLENMESİ İLE İLGİLİ YAPILAN ÇALIŞMALAR 3
2.1.1 Film ve İki Film Teorisi Kullanılarak Yapılan Modelleme Çalışmaları
2.1.2 Penetrasyon Teorisi Kullanılarak Yapılan Modelleme Çalışmaları 5
2.1.3 Euler-Euler ve Euler-Lagrange Yaklaşımları Kullanılarak Yapılan Modelleme
Çalışmaları7
BÖLÜM 3 BACA GAZI KÜKÜRT ARITMA SİSTEMLERİ 11
3.1 BACA GAZI KÜKÜRT ARITMA YÖNTEMLERİ 11
3.2 ISLAK KİREÇTAŞI ÇÖZELTİSİ İLE BACA GAZI KÜKÜRT ARITMA SİSTEMİ 13
3.2.1 Kireçtaşı Çözeltisi Hazırlama14
3.2.2 Absorpsiyon Kolonunda SO ₂ Arıtma İşlemi16
3.2.3 Alçıtaşı Çözeltisi Susuzlaştırma İşlemi17
3.3 ALÇITAŞI KULLANIM ALANLARI VE KALİTE PARAMETRELERİ 18

	<u>Sayfa</u>
BÖLÜM 4 KÜTLE TRANSFERİNİN TEMELLERİ	
	21
4.1 DIFUZYON TEORISI	
4.1.1 Gazlarda Difúzyon	
4.1.2 Sivilarda Difúzyon	
4.2 KONVEKTIF KUTLE TRANSFERI	
4.3 KUTLE TRANSFER KATSAYILARI	
4.4 KUTLE TRANSFER TEORILERI	
4.4.1 Iki Film Teorisi	
4.4.2 Penetrasyon Teorisi	
4.4.3 Yüzey Yenileme Teorisi	
4.5 FAZLAR ARASI KÜTLE TRANSFERİ	
4.6 KÜTLE TRANSFER KATSAYILARI	
4.6.1 Boyutsuz Sayılar	
4.6.2 Kütle Transfer Katsayısı Denklemleri	
4.6.3 Kütle Transfer Katsayılarının Hesaplanması	
4.7 GAZ ABSORPSİYONU	
4.7.1 Arayüzeyde Reaksiyon ve Gaz Absorpsiyonu	
BÖLÜM 5 MODELLEME ÇALIŞMALARI	
5.1 SO ₂ ABSORPSİYONU MODELLEMESİ	45
5.2 MODEL PARAMETRELERININ HESAPLANMASI	
BÖLÜM 6 BULGULAR VE TARTIŞMA	
6.1 FGD ÜNİTESİNDE SO2 GİDERİM VERİMİ MODELİ	55
6.2 FGD MODELİNDEKİ KÜTLE TRANSFER KATSAYILARI	
6.3 KÜTLE TRANSFERİ İYİLEŞTİRME FAKTÖRÜNÜN SO2 GİDERİM	
VERİMİNE ETKİSİ	
6.4 L/G ORANININ SO2 GİDERİM VERİMİNE ETKİSİ	
6.5 DAMLACIK ÇAPININ SO2 GİDERİM VERİMİNE ETKİSİ	

İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

	<u>Sayfa</u>
6.6 SICAKLIĞIN SO2 GİDERİM VERİMİNE ETKİSİ	
6.7 ÇÖZELTİ pH DEĞERİNİN SO2 GİDERİM VERİMİNE ETKİSİ	
BÖLÜM 7 SONUÇ VE ÖNERİLER	
KAYNAKLAR	71
ÖZGEÇMİŞ	75



ŞEKİLLER DİZİNİ

No

Şekil 3.1 Baca gazı kükürt arıtma yöntemleri	12
Şekil 3.2 Islak kireçtaşı çözeltisi ile baca gazı arıtma sistemi akım şeması	14
Şekil 3.3 Kireçtaşı çözeltisi hazırlama tesisi akım şeması	15
Şekil 3.4 Islak tipli bilyeli değirmen	16
Sekil 3.5 Absorpsiyon kolonu	16
Şekil 3.6 (a) Absorpsiyon kolonu karıştırıcıları ve oksidasyon hava hattı (b) Sirkülasyon	
pompası nozulları	17
Şekil 3.7 Vakum bandı	18
Şekil 4.1 İki film teorisi şematik gösterimi	27
Şekil 4.2 Higbie modeli şematik gösterimi	27
Şekil 4.3 Yüzey yenileme teorisi şematik gösterimi	28
Şekil 4.4 Fazlar arası konsantrasyon profili.	30
Şekil 4.5 Fazlar arası kütle transferinde arayüzey konsantrasyonları.	31
Şekil 4.6 Dolgulu kolon	37
Şekil 4.7 Dolgu malzemesi çeşitleri a) Raschig Halkaları, b) Metal Pall Halkaları,	
c) Plastik Halkaları, d) Berl Eyeri, e) Seramik Intalox Eyeri, f) Plastik Intalox	
Eyeri, g) Metal Intalox Eyeri	38
Şekil 4.8 Kütle denkliği diyagramı.	39
Şekil 4.9 Absorpsiyon işletme eğrisi ve arayüzey konsantrasyonları	41
Şekil 4.10 Birinci derece gaz sıvı reaksiyonunda Krevelen ve Hoftijzer nümerik çözümür	ne
göre iyileştirme faktörü	43
Şekil 5.1 FGD ₃ ve FGD ₄ üniteleri.	50
Şekil 6.1 SO ₂ giderim verimi model tahminlerinin kütle transferi iyileştirme faktörüne	
bağlı olarak model değişimi (Tesis I L/G=15,5 ve Tesis II L/G=13,3)	58
Şekil 6.2 SO ₂ giderim verimi model tahminlerinin L/G oranına bağlı değişimi ($E = 5$)	59
Şekil 6.3 Tesis I'de SO ₂ giderim verimi model tahminlerinin işletme giderim verimleri il	e
karşılaştırılması (E = 5).	60
Şekil 6.4 Tesis II'de SO ₂ giderim verimi model tahminlerinin işletme giderim verimleri i	le
karşılaştırılması (E = 5).	62
Şekil 6.5 SO ₂ giderim verimi model tahminlerinin damlacık çapına göre değişimi ($E = 5$,	
Tesis I L/G = 15,5 ve Tesis II L/G = 13,3)	62
Şekil 6.6 Tesis II'de sıcaklığa bağlı olarak elde edilen SO ₂ giderim verimi model	
tahminlerinin işletme giderim verimleri ile karşılaştırılması ($E = 5$, $L/G=13$,3).	63
Şekil 6.7 Tesis I'de SO ₂ işletme giderim verimlerinin pH ile değişimi	64
Şekil 6.8 Tesis II'de SO ₂ işletme giderim verimlerinin pH ile değişimi	65



ÇİZELGELER DİZİNİ

No	<u>Sayfa</u>
Çizelge 3.1 FGD ünitesinde gerçekleşen ara ve toplam reaksiyonlar	
Çizelge 3.2 Kireçtaşı özellikleri.	
Çizelge 3.3 Alçıtaşı kalite parametreleri	
Cizelge 5.1 Kimyasal reaksiyonlar	
Cizelge 5.2 FGD ünitelerinin boyut ve kapasite verileri	
Cizelge 5.3 Suyun fiziksel özellikleri.	
Cizelge 5.4 Kütle transfer katsayıları ve boyutsuz sayılar.	



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

SİMGELER

- C_{SO_2} : SO₂ Molekülünün Konsantrasyonu (mol/m³)
- D : Boru çapı (m)
- *D_{AB}* : "A" Molekülünün "B" Ortamında Difüzyon Katsayısı (m²/s)
- $D_{A,e}$: Toplam Etkin Difüzyon Katsayısıdır (m²/s)
- D_K : Knudsen Difüzyon Katsayısı (m²/s)

 d_p : Damlacık Çapı (m)

- *E* : Kütle Transferi İyileştirme Faktörü
- f : Damlacığın Titreşim Frekansı (1/s)
- G : Gaz Debisi (m³/s)
- *H*^{*} : Henry Katsayısı (m³ atm /kmol)
- *H* : Termodinamik denge sabiti (kmol/m³ atm)
- J_A : A Molekülünün Molar Akısı (mol/m² s)
- $J_{A,x}$: A Molekülünün x Yönündeki Molar Akısı (mol/m² s)
- $J_{A,t}$: Türbülanslı Akış Nedeniyle A Molekülünün Molar Akısı (mol/m² s)
- *k* : Kütle Transfer Katsayısı (m/s)
- k_B : Boltzman Sabiti (1,38×10⁻²³ J/K)
- k_c : Konvektif Kütle Transfer Katsayısı (m/s)
- k_G : Gaz Fazı Kütle Transfer Katsayısı (mol/m² s atm)
- k_L : Sıvı Faz Kütle Transfer Katsayısı, (m/s)
- : Mol Oranına Göre Gaz Faz Kütle Transfer Katsayısı (mol/m² s mol oranı)
- : Mol Oranına Göre Sıvı Faz Kütle Transfer Katsayısı (mol/m² s mol oranı)
- K_v : Mol Oranına Göre Toplam Gaz Fazı Kütle Transfer Katsayısı (mol/m² s mol oranı)
- K_x : Mol Oranına Göre Toplam Sıvı Faz Kütle Transfer Katsayısı (mol/m² s mol oranı)
- K_G : Toplam Gaz Kütle Transfer Katsayısı (mol/m² s atm)

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam ediyor)

l : Karakteristik Uzunluk (m)

L : Sıvı debisi (m³/s)

m_p : Damlacık Kütlesi (kg)

M : Moleküler Ağırlık (kg/kmol)

 M_A : A Maddelerinin Moleküler Ağırlığı (g/mol)

 M_B : B Maddelerinin Moleküler Ağırlığı (g/mol)

 N_A : A Molekülünün Kütle Transfer Akısı (mol/m³ s)

 N_{SO_2} : SO₂ Molekülünün Kütle Transfer Akısı (mol/m³ s)

P : Basınç (atm)

P_A : A Molekülünün Gaz Fazındaki Kısmi Basıncı (atm)

*P*_{SO2} : SO₂ Molekülünün Gaz Fazındaki Kısmi Basıncı (atm)

P_{SO2,1} : SO₂ gazının FGD ünitesine giriş kısmi basıncı (atm)

 $P_{SO_2,2}$: SO₂ gazının FGD ünitesinden çıkış kısmi basıncı (atm)

 Q_L : Sıvı Molar Akış Hızı (mol/sa)

 $Q_{L,a}$: Sıvı giriş molar hızı (mol/sa)

- $Q_{L,b}$: Sıvı çıkış molar hızı (mol/sa)
- Q_V : Gaz Molar Akış Hızı (mol/sa)
- $Q_{V,a}$: Gaz Çıkış Molar Hızı (mol/sa)
- $Q_{V,b}$: Gaz Giriş Molar Hızı (mol/sa)
- R : Evrensel Gaz Sabiti (atm m³/kmol K)
- *r* : Gözenek Yarıçapıdır (m)
- r_A : Reaksiyon Hızı
- r_0 : Moleküler Yarıçap (cm)
- *s* : Yüzey Yenileme Frekansı (1/s)

T : Sıcaklık (K)

- t_0 : Alıkonma Süresi
- u : H₁z (m/s)
- u_A : A Maddesinin Hızı (m/s)
- u_B : B Maddesinin H1z1 (m/s)
- u_0 : Hacimsel Ortalama Hız (m/s)

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam ediyor)

- \overline{u} : Ortalama Moleküler Hız (m/s)
- V : H₁z (m/s)
- *V_A* : Çözünen Maddenin Normal Kaynama Sıcaklığındaki Molar Hacmi (m³/kmol)
- V_d : Absorpsiyon Kolonu Hacmi (m³)

x : Uzaklık (m)

- *x*_a : A Molekülünün Sıvı Giriş Mol Oranı
- x_{ky} : A Molekülünün Kontrol Yüzeyinde Sıvı Fazdaki Mol Oranı
- *x_b* : A Molekülünün Sıvı Çıkış Mol Oranı
- *x*_A : A Molekülünün Sıvı Fazdaki Mol Oranı
- *x*_{A,i} : A Molekülünün Arayüzeyde Sıvı Fazdaki Mol Oranı
- x_A^* : A Molekülünün Sıvı Fazındaki Denge Mol Oranı
- *y_A* : A Molekülünün Gaz Fazındaki Mol Oranı
- *y*_a : A Molekülünün Gaz Çıkış Mol Oranı
- *y_b* : A Molekülünün Gaz Giriş Mol Oranı
- *y*_{*A,i*} : A Molekülünün Arayüzeyde Gaz Fazdaki Mol Oranı
- y_A^* : A Molekülünün Gaz Fazındaki Denge Mol Oranı
- y_{ky} : A Molekülünün Kontrol Yüzeyinde Gaz Fazdaki Mol Oranı

Yunan Harfleri

- α : Hacim başına düşen arayüzey (m²/m³)
- ϵ_{AB} : A ve B Moleküllerinin Maksimum Çekme Enerjisi
- ϵ_A : A Molekülünün Moleküler Çekme Enerjisi
- ϵ_B : B Molekülünün Moleküler Çekme Enerjisi
- ε_N : Türbülans Difüzyon Katsayısıdır (m²/s)
- $\varepsilon_{N,ort}$: Ortalama Türbülans Difüzyon Katsayısı (m²/s)
- ε_G : Gaz Fraksiyonu
- μ : Viskozite (cP)
- v : Dinamik Viskozite (m²/s)
- ρ : Yoğunluk (kg/m³)
- ρ_M : Molar Yoğunluk (mol/m³)
- δ_L : Sıvı Film Kalınlığı (m)

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam ediyor)

- θ : Temas Süresi (s)
- λ : Ortalama Yol (m)
- σ : Sıvının Yüzey Gerilimi (N/m)
- σ_{AB} : A ve B Moleküllerine Ait Efektif Çarpışma Çapı (m)
- σ_A : A Molekülünün Çarpışma Çapı (m)
- σ_B : B Molekülünün Çarpışma Çapı (m)
- $\Omega_{D,AB}$: A ve B Moleküllerine Ait Boyutsuz Çarpışma İntegrali
- ψ_B : Çözücünün Birleşme Parametresi
- η : Verim (%)
- η_{SO_2} : SO₂ giderim verimi (%)
- $\eta_{SO_2isl.}$: İşletme Verilerine Göre SO₂ Giderim Verimi (%)

KISALTMALAR

- FGD : Flue Gas Desulphurisation (Baca Gazı Kükürt Arıtma)
- Re : Reynold Sayısı
- Sc : Schmidt Sayısı
- Sh : Sherwood Sayısı
- Ha : Hatta Sayısı
- CFD : Computational Fluid Dynamics (Hesaplamalı Akışkanlar Dinamiği)

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Kükürt dioksit (SO₂) kömür gibi fosil yakıtların yanması sırasında kükürdün oksidasyonu sonucu oluşan bir üründür. Kükürt dioksitin hem çevreye hem de insan sağlığına olumsuz etkileri bulunmaktadır. Fazla miktarda kükürt dioksite maruz kalındığında nefes darlığı, göğüs sıkışması ve soluma güçlüğü görülür. SO₂ gazının çevre üzerindeki en büyük etkisi ise asit yağmurlarıdır. Gaz fazındaki SO₂ su ile birleştiğinde sülfüroz asidi (H₂SO₃) oluşur. Sülfüroz asidi atmosferde oksidasyona uğrayarak sülfürik aside (H₂SO₄) dönüşür. Oluşan asit yağmurları akarsuların, göllerin ve toprağın zarar görmesine neden olmaktadır. Bu durum ekolojik dengeyi bozmaktadır. SO₂ gazının hem insan sağlığına hem de doğaya zarar vermesi SO₂ emisyonunun kontrol edilmesini zorunlu kılmıştır. Ülkemizdeki SO₂ gazının emisyon değerleri 03.07.2009 tarihli 27277 sayılı Resmi Gazete'de yayınlanan "Sanayi Kaynaklı Hava Kirliliğinin Kontrolü Yönetmeliği" (SKHKKY) ile belirlenmiştir. 20.12.2014 tarihli 29211 sayılı Resmi Gazete'de yayınlanan değişiklikle güncellenen "Sanayi Kaynaklı Hava Kirliliğinin Kontrolü Yönetmeliği" ile bu tezin konusunu oluşturan yakma tesisleri için SO₂ emisyon sınır değeri yakıt ısıl gücü ≥ 100 MW olan tesisler için 200 mg/Nm³ olarak belirlenmiştir.

Kükürt oksitlerin emisyonları yakıt içerisindeki kükürtten kaynaklanır. Fosil yakıtlar içerisindeki kükürt inorganik sülfitler ve organik bileşikler şeklinde bulunur. Örneğin, kömür içerisindeki kükürt; pritik kükürt, organik kükürt, kükürt tuzları ve elemental kükürt şeklinde bulunur. Yanma sırasında kükürt oksitlerin büyük çoğunluğu kükürt dioksit (SO₂) formunda oluşur (IPPC 2006).

Yanma sonucunda açığa çıkan kükürt dioksitin arıtılması için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Baca gazı kükürt arıtma sistemi (Flue Gas Desulphurisation, FGD) geleneksel olarak büyük elektrik üretim kazanlarında oluşan SO₂ emisyonunu azaltmak amacıyla sulu yıkayıcılardan oluşur. FGD sistemleri sanayi alanında kömür yakıtlı termik santrallerde ve diğer endüstri proseslerinde 1970'li yıllarda Amerika ve Japonya'da kurulmuş olup, 1980'li yıllarda Avrupa'da çoğalmıştır (Córdoba 2015). Baca gazı kükürt arıtma sistemleri kullanılan absorbanın tekrar kullanılıp kullanılamayacağına göre ikiye ayrılır. Absorbanın tekrar kullanıldığı sistemler yenilenebilir sistemler, tekrar kullanılamadığı sistemler ise yenilenemeyen sistemler olarak adlandırılır. Yenilenebilir ve yenilenemeyen sistemlerde başta ıslak ve kuru sistemler olmak üzere alt gruplara ayrılır. Dünyada uygulanan baca gazı arıtma sistemlerinin %80'nine yakını ıslak kireçtaşı çözeltisi ile kükürt giderme yöntemiyle çalışmaktadır (IPPC 2006). Bu sistemin tercih edilmesinin en önemli nedenleri kireçtaşının kolay temin edilmesi ve sistem veriminin yüksek olmasıdır (Çay 2013).

Bu çalışmada termik santrallerde baca gazındaki kükürt dioksitin kireçtaşı çözeltisi ile arıtımında SO₂ giderim verimini tahmin edilmesi için geçerli bir model kullanılması hedeflenmistir. Çalışmanın ilk aşamaşında kükürt dioksit arıtımı konusunda literatürde bulunan modelleme çalışmaları detaylı incelenmiş ve iki film teorisi temelli bir kükürt dioksit giderim modeli (Dou et al. 2008) seçilmiştir. Seçilen kükürt dioksit modelinin ara basamakları kütle transfer yasaları kullanılarak model varsayımları belirlenmiştir. Kullanılan modelde kükürt dioksit verimini etkileyen parametrelerin en önemlileri toplam gaz kütle transfer katsayısı, kütle transferi iyileştirme faktörü, baca gaz debisi, çözelti debisi, absorpsiyon kolonu hacmi ve sıcaklıktır. Zonguldak ilinde bulunan bir termik santralin FGD ünitelerinin kapasite bilgileri ve işletme verileri kullanılarak SO2 giderim verimine etki eden parametrelerin sayısal değerleri hesaplanmıştır. Hesaplamalarda Tesis I olarak adlandırılan tesiste yer alan ve özdeş kapasiteli FGD1 ve FGD2 üniteleri ile Tesis II olarak adlandırılan tesiste yer alan özdeş kapasiteli FGD3 ve FGD4 ünitelerinin verileri kullanılmıştır. Modele göre SO2 giderim verimleri tahmin edilmiş ve L/G oranının, damlacık çapının, sistem sıcaklığının, kütle transferi iyileştirme faktörünün giderim verimine olan etkisi incelenmiştir. Modelden elde edilen sonuçlar FGD ünitelerinin bir yıllık işletme verileri ile karşılaştırılmıştır. Yapılan çalışma sonucunda model ile işletme giderim verimlerinin benzer olması nedeni ile modelin SO2 giderim verimi tahmininde kullanılabileceği düşünülmektedir.

BÖLÜM 2

LİTERATÜR ÇALIŞMALARI

Literatürde FGD üniteleri ile ilgili birçok çalışma bulunmaktadır. Bu çalışmaların konu başlıkları genel olarak FGD ünitelerinde hesaplamalı akışkanlar dinamiği (Computational Fluid Dynamics, CFD) analizi, modelleme çalışmaları, optimizasyon çalışmaları ve maliyet çalışmaları şeklindedir. Bu çalışmanın amacı FGD ünitelerinde kükürt dioksit arıtma veriminin belirlenmesi olduğundan modelleme ile ilgili çalışmalar üzerinde durulmuştur. Diğer konu başlıkları ise genel bilgi olması amacıyla verilmiştir. Literatür araştırılması sırasında güncel tarihli makalelerden başlanmış ve eskiye doğru gidilmiştir.

2.1 FGD TESİSLERİNİN MODELLENMESİ İLE İLGİLİ YAPILAN ÇALIŞMALAR

FGD tesislerinin modellenmesinde iki film teorisi, penetrasyon teorisi, yüzey yenileme teorisi kullanılabilir. Ayrıca Euler-Euler ve Euler-Langrage yaklaşımlarının kullanıldığı çalışmalarda bulunmaktadır. Her bir teori ya da yaklaşım ile ilgili yapılan çalışmalar aşağıda özetlenmiştir.

2.1.1 Film ve İki Film Teorisi Kullanılarak Yapılan Modelleme Çalışmaları

FGD ünitesinin yatırım maliyetinin hesaplanması, yatırım ve işletme maliyetinin azaltılması ile ilgili yapılan bir çalışmada maliyeti etkileyen tüm parametreler dahil edilerek ve film teorisi kullanılarak model geliştirilmiştir (Warych and Szymanowski 2001). Geliştirilen model ile L/G oranı, damlacık yarıçapı, Ca/S oranı, baca gazı hızı, çözelti Mg⁺², Cl⁻ içeriği, çözelti pH'ı gibi parametrelerin SO₂ giderim verimine olan etkisi incelenmiştir. Sonuçlar Polonya'daki Belchatow Termik Santralinin (4×360 MW) işletme verileri ile kıyaslanmıştır. Model ile termik santral işletme verilerinin kıyaslanması farklı işletme değerlerinde yapılmıştır: Gaz akışı 1000-3000 kNm³/sa, SO₂ giriş gaz konsantrasyonu 1000-4000 mg/Nm³, çözelti pH'ı 5,2-5,6, çözelti klor değeri 0,1 kmol/m³, çözelti sülfit konsantrasyonu 0,2 mol/m³, çözelti içerisindeki kireçtaşı 3,0 kg/m³, ortalama damlacık yarıçapı 2900 μm olarak alınmıştır. Kükürt giderim verimi için elde edilen model ile işletme verileri arasındaki fark ortalama %1-3 arasındadır.

Bu oran yüksek/düşük SO₂ giriş baca gazı konsantrasyonlarında %5 olmaktadır. SO₂ çıkış konsantrasyonu arasındaki fark maksimum 200-250 ppm olup genel olarak 80 ppm'den fazla değildir. Bu yüksek fark bazı değerlerin (klor konsantrasyonu, kireçtaşı magnezyum muhtevası, vb. gibi) sabit kabul edilmesinden kaynaklanmaktadır.

Baca gazı kükürt arıtma tesisinin modellemesinin yapıldığı bir başka çalışmada (Zhong et al. 2008), sıvı/gaz akış oranına, SO₂ giriş gaz konsantrasyonuna ve sprey hatları yüksekliğine göre kararsız teori kullanılarak model geliştirilmiş ve nümerik olarak çözümlenmiştir. Model, Çin'de bulunan ve 300 MW kapasiteli bir santralin işletme verileri ile karşılaştırılmıştır. Karşılaştırma sonuçlarına göre gerçek veriler ile geliştirilen model kullanılarak hesaplanan veriler arasında %0,87 fark olduğu (standart sapma %1,14) tespit edilmiştir. Bu durum model ile hesaplanan sonuçların işletme sonuçları ile uyuştuğunu göstermektedir. Genel olarak farklı giriş gaz konsantrasyonları için (3000-4000-5000 mg/Nm³) sıvı/gaz oranının artmasıyla giderim verimi artmaktadır. Baca gazı debisi sabit iken SO₂ giriş konsantrasyonunun artması ile giderim verimi artmaktadır. Aynı giriş konsantrasyonunda baca gazı debisi azalırken SO₂ giderim verimi artmaktadır. Aynı giriş konsantrasyonunda baca gazı debisi azalırken SO₂ giderim verimi artmaktadır. Aynı giriş kansantrasyonunda baca gazı debisi azalırken SO₂ ginaş konsantrasıyla giderim verimi artmaktadır. Aynı giriş konsantrasyonunda baca gazı debisi azalırken SO₂ giriş nektedir.

Islak baca gazı kükürt arıtma tesisleri yüksek giderim verimleri sebebiyle termik santrallerde en yaygın kullanılan sistemlerdir. Sistem performansı çok fazla değişkene bağlı olduğundan giderim verimlerini tahmin etmek zordur. Bu konu ile ilgili yapılan bir çalışmada kireçtaşı çözeltisi ile SO₂ giderimi yapılan deney setinde sıvı faz pH değeri, çözeltinin tanecik boyutu, sıvı ve gaz debileri değiştirilerek giderim verimine olan etkileri incelenmiştir. Giderim verimi iki film teorisi kullanılarak analiz edilmiş olup verim gaz film ve sıvı film tarafından kontrol edilmektedir. Deneyler kireçtaşı çözeltisinin ağırlıkça %15, pH'ın 5,5, SO₂ giriş konsantrasyonunun 1500 mg/m³ ve ortalama sprey çapının 500 µm olduğu durumda gerçekçi sonuçlar vermiştir. Çalışma sonucunda spreylenen tanecik boyutunun küçülmesiyle SO₂ giderim verimi artmıştır. Gaz debisinin azaltılması ya da sıvı debisinin arttırılması ile SO₂ giderim verimi artmıştır. Teorik olarak hesaplanan giderim verimi ile deneyler sonucunda elde edilen giderim veriminin örtüştüğü gözlenmiştir (Dou et al. 2009). Başka bir çalışmada (Kallinikos et al. 2010) ise sistem performansını belirlemek amacıyla iki film teorisi kullanılarak dinamik bir model oluşturulmuştur. Sistemde gerçekleşen tüm fiziksel ve kimyasal süreçler (kireçtaşı çözünmesi, kalsiyum sülfit oksidasyonu, alçıtaşı kristalizasyonu, vb.) modele dahil edilmiştir ve model verileri ile işletme verileri kıyaslanmıştır. Böylelikle sistem sınırlarının belirlenmesi amaçlanmıştır. Çalışma sonucuna göre, geliştirilen model farklı SO₂ yüklerine cevap verebilmektedir. SO₂ kütle transferi iyileştirme faktörü absorpsiyon kolonu boyunca 60-10 arasında pH ise 6-4,8 aralığında değişmektedir. Absorpsiyon kolonu boyunca pH azalması nedeniyle kireçtaşı çözünme oranının absorpsiyon kolonunun altında üstüne göre 6 kat daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Sistem performansı spreylenen çözeltinin tanecik yarıçapından önemli ölçüde etkilenmektedir.

İki film teorisinin kullanıldığı diğer bir çalışmada (Zhu et al. 2015) ise absorpsiyon kolonunun yükseklik tahmini için kısa bir algoritma oluşturulmuştur. Sonuçlar fabrika ölçekli verilerden (10 m iç çaplı absorpsiyon kolonu kullanılarak) elde edilmiştir. Model hassasiyeti ise daha önce yapılan literatür çalışmalarının verileri kullanılarak belirlenmiştir. İşletme verilerinin absorpsiyon kolonu yüksekliğine olan etkisi incelenmiştir. Sonuçlara göre absorpsiyon kolonu yüksekliği, damlacık yarıçapından, sıvı/gaz oranından ve giderim veriminden etkilenmektedir. Sıvı/gaz oranının artması ile absorpsiyon kolonu yüksekliği azalmaktadır ve böylelikle damlacık yarıçapı azalmaktadır. Daha düşük absorpsiyon kolonu yüksekliği ortalama damlacık yarıçapının küçültülmesi veya sıvı/gaz oranının arttırılması ile sağlanabilir. Hassasiyet analizi sonuçlarına göre damlacık yarıçapı sıvı dispersiyonu ile belirlenen en önemli model parametresidir. Ancak Sherwood sayısının modele olan etkisi tam olarak belirlenememiştir. Yapılan çalışmanın FGD sistemlerinde absorpsiyon kolonunda yükseklik hesabı ile ilgili rehber olacağı düşünülmektedir.

2.1.2 Penetrasyon Teorisi Kullanılarak Yapılan Modelleme Çalışmaları

Yapılan bir çalışmada (Brogren and Karlsson 1997) SO₂'nin dinamik absropsiyon oranını hesaplayabilmek için penetrasyon teorisi kullanılarak bir model geliştirilmiştir. Model denge reaksiyonlarını, kireçtaşı çözünmesini, sülfit oksidasyonunu, alçıtaşı kristalizasyonunu ve CO₂'nin hidroliz reaksiyonunu kapsayacak şekilde geliştirilmiştir. Geliştirilen model absorpsiyon kolonunda gerçekleşen kütle transfer katsayılarını belirlemek için kullanılmıştır. Absorpsiyon kolonunun en üst bölgesinde yüksek alkaliniteye sahip çözelti düşük SO₂ konsantrasyonlarındaki gaz ile buluştuğunda gaz film direnci en yüksek değerini almaktadır. Bu şartlardaki gaz film direnci yaklaşık %60 değerindedir. Gaz film direnci nozuldan uzaklaştıkça çözelti pH değerinin düşmesine bağlı olarak azalmaktadır. Absorpsiyon kolonunun alt bölgesinde ise gaz film direnci %10-15 arasındadır. Yapılan hesaplamalar sonucunda SO₂ gazının kireçtaşı çözeltisi içerisine olan absorpsiyonunu sıvı film kontrol etmektedir. Gaz sıvı arayüzey bölgesinde kireçtaşı çözünmesi kireçtaşının reaktivitesinin artması nedeniyle önem arz etmektedir. Kireçtaşı reaktivitesi kireçtaşının konsantrasyonunun arttırılması ya da partikül boyutunun küçültülmesi ile arttırılabilir. Bikarbonat ve suda çözünmüş karbon dioksitin dengede olduğunun varsayılması ve reaksiyon oranının modele dahil edilmesi halinde yerelde olduğundan daha yüksek absorpsiyon oranı elde edilir. Bu farklılık bikarbonat iyonu konsantrasyonun en yüksek değerde olması ve reaksiyon hızının düşük olması sebebiyle nozula yakın olan bölgede daha fazladır. Absorpsiyon kolonunda gaz sıvı temas süresinin yeteri kadar uzun olması bikarbonat ile CO₂'nin dengede olmasını sağlamaktadır ve bu durum SO₂ giderim oranını etkilemektedir. Model sülfit oksidasyonunun SO₂ absorpsiyonunu olumsuz yönde (az miktarda) etkilediğini göstermektedir. Ancak alçıtaşı kristalizasyonuna herhangi bir etkisi yoktur.

Başka bir çalışmada (Gerbec et al. 1995) ıslak kireçtaşı kükürt giderme sisteminde meydana gelen fiziksel ve kimyasal olayları incelemek için model geliştirilmiştir. Geliştirilen modelde damlacık içine SO₂ absorpsiyonu, kimyasal denge, kireçtaşı çözünmesi, sülfit oksidasyonu gibi proses adımları dikkate alınmıştır. Model geliştirilirken sıvı kütle transfer katsayısı Higbie modeline göre hesaplanmıştır. Model sonuçları ile Slovenya'da bulunan 3 MWe kapasilteli pilot ölçekli Sostanj Termik Santralinin verileri ile doğrulama yapılmıştır. Santralde 2 adet 30 m³ şartlandırma tankı ve absorpsiyon kolonunda 6 adet sprey katı bulunmaktadır. Baca gazı debisi 17000 m³/sa'tir. Model ile pilot ölçekli tesisin işletme verimlerini karşılaştırmak için farklı L/G oranları, farklı pH değerleri kullanılmıştır. Deneyler baca gazı debisinin 10000 m³/sa, SO₂ giriş konsantrasyonunu 2800 ppm(v), pH değerinin 5,5 ve sıcaklığın 60°C olduğu şartlarda gerçekleştirilmiştir. Deney sonuçları ile model verimi arasındaki farkın çok az olduğu görülmüştür. Çalışma sonucunda modelin tasarım ve optimizasyon için kullanılabileceği görülmüştür.

2.1.3 Euler-Euler ve Euler-Lagrange Yaklaşımları Kullanılarak Yapılan Modelleme Çalışmaları

Euler-Euler yaklaşımının kullanıldığı çalışmada CFD analizi yapılmış ve İspanya'da bulunan Teruel Termik Santraline uygulanmıştır. FGD ıslak tipli kireçtaşı sistemi olup paralel akış ve ters akış kısımlarından oluşmaktadır. Baca gazı absorpsiyon kolonunun üst kısmından kireçtaşı çözelti akışı ile paralel yönde olarak sisteme girmektedir. Bu kısımda kireçtaşı çözeltisinin nozullardan püskürtülmesiyle SO2'nin bir kısmı giderilir. Baca gazı ters akım bölgesine geldiğinde ise SO₂'nin kalan kısmı giderilir. Absorpsiyon kolonunun en altında ise oksidasyon ve nötralizasyon tankı bulunmaktadır. Paralel akım bölgesinde baca gazından kurtularak tanka düşen damlacıklar gazın 180° dönmesi sonucunda ters akımlı bölgeye girmesiyle tekrar püskürtülür. Zıt akımlı bölgede spreylenen çözelti alttaki tanka dökülür ve baca gazı nem tutuculardan geçerek bacaya doğru ilerler. Kükürt içeriğinin %3,5 ve %4,5 olduğu iki farklı durum ve giderim veriminin %95 ve %50 olduğu iki farklı durum olmak üzere toplamda dört farklı senaryo modellenmiştir. Yapılan çalışma sonucunda detaylı aerodinamik, hidrodinamik ve kimyasal model elde edilmiştir. Sonuçlar termik santralin işletme verileri ile kıyaslandığında oldukça makuldür. Model santralin işletme parametrelerinde meydana gelen değişikliklerde (sıvı/gaz oranı, baca gazı kütlesel debisi, oksidasyon hava debisi, vb.) rahatlıkla uygulanabilir. Ayrıca detaylı bir model olduğundan gelişime açıktır (Gómez et al. 2007).

Başka bir çalışmada (Neveux and Le Moullec 2011) FGD ünitesinin modellenmesinde dinamik bir model geliştirilmiştir. Çalışmanın amacı FGD ünitesinin yeni SO₂ emisyon yönetmeliğine uygunluğunu saptayabilmek ve NO_x giderme işlemi sırasında meydana gelen amonyak kaymasının alçıtaşı üzerine etkisini belirleyebilmektir. Katı, sıvı ve gaz fazları arasındaki tüm etkileşimler, asit-baz dengesi dahil tüm sıvı kimyası ile ideal olmayan termodinamik davranışlar modele dahil edilmiştir. Kireçtaşı çözünürlüğü, sülfit oksidasyonu, alçıtaşı çökmesi gibi tüm kontrol mekanizmaları da modele dahil edilmiştir. Absorpsiyon kolonunda baca gazı ile damlacık arasındaki zıt akım hidrodinamiği Euler-Euler yaklaşımı kullanılarak modellenmiştir. Model Fortran 90'da kodlanmış ve dördüncü dereceden Runge-Kutta algoritması kullanılarak nümerik olarak çözülmüştür. Model sonuçları Fransa'da bulunan Cordemais Termik Santrali verileri ile kıyaslanmıştır. Model sonuçları ile endüstriyel veriler arasındaki ortalama sapma %5'tir. Bu sapmanın en önemli nedeni gerçek sıvı kompozisyonunun kesin olarak bilinmemesidir. Gaz giriş bölgesinin aerodinamik yapısı tahmini ile damlacık boyutu tahmini model sonuçlarını önemli ölçüde etkilemektedir. Ayrıca SO₂ absorpsiyonunu iyi bir şekilde belirleyebilmek için kütle transferi faktörünü doğru belirleyebilmek çok önemlidir. Çalışmada kullanılan küle transferi iyileştirme faktörü iyi sonuçlar vermiştir.

Başka bir çalışmada ise, iki fazlı akış simülasyonu ve bu simülasyonun elek plakalı küçük ölçekli FGD ünitesinde gerçekleşen kimyasal reaksiyonla etkileşimini belirten güvenilir bir CFD aracının geliştirmesi amaçlanmıştır. Mevcut çalışmaların çoğu akış yapısını kimyasal etkilesimleri dikkate almadan incelediğinden, bu çalışmada kimyasal etkilerin akış yapısına olan etkisi ele alınmış ve kimyasal reaksiyonlarda taşınım denklemleri uygulanmıştır. Hesaplamalar Navier-Stokes Favre-Averaged denkleminden oluşur. Sıvı fazın hacimsel kesri 0,1'den büyük olabileceğinden Euler-Lagrange modeline göre ayrık faz olarak düşünülemeyeceğinden Euler-Euler modeli kullanılmıştır. Sıvı ve gaz fazın her ikisi de sürekli faz olarak ele alınmıştır. Gaz fazı SO2 ve hava içerirken sıvı faz Mg(OH)2 çözeltisini ve reaksiyon sonucu oluşan çözeltiyi içermektedir. Çalışmada A ve B olarak belirtilen iki farklı durum nümerik olarak incelenmiş ve sonuçlar ölçüm verileri ile kıyaslanmıştır. Durum A için L/G orani 4,8, sprey nozullardaki sıvı akış hızı 0,766 m/s, girişteki Reynolds Sayısı 16000 ve SO₂ giriş konsatrasyonu 128 ppm olup Durum B için ise L/G oranı 3,2, sprey nozullardaki sıvı akış hızı 0,511 m/s, girişteki Reynolds Sayısı 10700 ve SO₂ giriş konsatrasyonu 122 ppm'dir. Elekli plakaya ait özellikler: kalınlığı 15 mm, delik çapı 20 mm, elek plaka çapı 60 cm, delik sayısı 308, gözeneklilik %34,3'tür. Ölçümler GT1, GT2, GT3 olarak adlandırılan 3 farklı noktadan alınmıştır. GT1 noktasından alınan ölçüm sonucuna göre SO₂ giderim verimi Durum A için %59,1 Durum B için %49, CFD analiz sonucuna göre SO₂ giderim verimi ise Durum A için %62,2 Durum B için %51,6'dır. Hata payı Durum A için %5,2 Durum B için %6,3 olarak hesaplanmıştır. GT2 noktasından alınan ölçüm sonucuna göre SO₂ giderim verimi Durum A için %78 Durum B için %68, CFD analiz sonucuna göre SO₂ giderim verimi ise Durum A için %71,4 Durum B için %67,7'dir. Hata payı Durum A için -%8,5 Durum B için -%5,4 olarak hesaplanmıştır. GT3 noktasından alınan ölçüm sonucuna göre SO2 giderim verimi Durum A için %65,8 Durum B için %57,7, CFD analiz sonucuna göre SO₂ giderim verimi ise Durum A için %69,1 Durum B için %63,3'dır. Hata payı Durum A için %5 Durum B için %9,7 olarak hesaplanmıştır. CFD analizi sonuçları ile ölçüm sonuçlarına göre SO₂ giderim verimi %5-%9,3 arasında farklılık göstermektedir. Sıvı ve gaz arasındaki temas süresini ve temas yüzeyini arttırmak amacıyla kullanılan delikli plakaların SO₂ giderim verimini önemli ölçüde arttırdığı gözlenmiştir. Burada önemli olan dizayn parametreleri delik çapı, delik kalınlığı, plaka kalınlığı gibi delikli plakaların karakteristik özellikleridir (Tseng and Li 2018).

Sprey kulesinde gaz ve sıvı hidrodinamiğinin incelendiği çalışmada geleneksel CFD (Computational Fluid Dynamics) kodları kullanılarak SO₂ absorpsiyonu ile ilgili model geliştirilmiştir (Marocco and Inzoli 2009). SO₂ absorpsiyonunun yanı sıra çözelti damlacık buharlaşması ve damlacık duvar arasındaki etkileşimde göz önüne alınmış ve sonunda ampirik denklem geliştirilmiştir. Sürekli gaz fazı Eulerian modeli ve disperse olan sıvı fazı ise Lagrangian yaklaşımı kullanılarak geliştirilmiştir. SO₂'nin fiziksel absorpsiyonu iki film teorisi ve uygun ampirik formüller kullanılarak modellenmiştir. Pilot tesise ait sayısal simülasyon yapılmış olup sonuçlar ölçülen verilerle kıyaslanmıştır. Ölçüm verilerine göre hesaplanan basınç kaybı, baca gazı sıcaklığı, SO₂ giderim verimi deneysel sonuçlar ile uyuşmaktadır.





BÖLÜM 3

BACA GAZI KÜKÜRT ARITMA SİSTEMLERİ

Çalışmanın bu bölümünde baca gazı kükürt arıtma sistemleri ile ilgili genel bilgi verilmiş ve ıslak kireçtaşı çözeltisi ile baca gazı kükürt arıtma yöntemi anlatılmıştır.

3.1 BACA GAZI KÜKÜRT ARITMA YÖNTEMLERİ

Baca gazı kükürt arıtma sistemi (Flue Gas Desulphurisation, FGD) geleneksel olarak büyük elektrik üretim kazanlarında oluşan SO₂ emisyonunu azaltmak amacıyla sulu yıkayıcılardan oluşur. FGD sistemleri sanayi alanında kömür yakıtlı termik santrallerde ve diğer endüstri proseslerinde 1970'li yıllarda Amerika ve Japonya'da kurulmuş olup, 1980'li yıllarda Avrupa'da çoğalmıştır (Córdoba 2015).

FGD prosesinde baca gazı absorpsiyon kolonu ya da yıkayıcı içerisinde yüksek katı kükürt içeren çözelti oluşturmak üzere absorban ile reaksiyona girer (Córdoba 2015). Entegre Kirlilik Önleme ve Kontrolü'ne (Integrated Pollution Prevention and Control, IPPC) göre baca gazı kükürt arıtma sistemleri Şekil 3.1'de belirtilmiştir. IPPC'ye göre FGD sistemleri kükürt bileşenlerinin absorbandan ayrılıp ayrılamayacağına göre yenilenebilir ve yenilenemez olmak üzere ikiye ayrılır. Yenilenemez sistemlerde SO₂ gazı absorban üzerine kalıcı olarak tutunur ve atık ya da yan ürün olarak bertaraf edilir. Yenilenebilir teknolojilerde ise SO₂ rejenerasyon sırasında absorbandan ayrılarak sülfürik asit, elemental kükürt veya sıvı SO₂ elde etmek üzere işleme tabii tutulur. Absorban ise yıkayıcılarda rejenerasyon işlemine tabii tutulur. Yenilenebilir ve yenilenemez sistemlerde baca gazı absorpsiyon kolonundan neme doymuş olarak ayrılır. Kuru sistemlerde ise kuru atık madde üretilir ve baca gazı absorpsiyon kolonundan neme doymuş olarak ayrılır. Kuru sistemlerde ise kuru atık madde üretilir ve baca gazı absorpsiyon kolonundan toymamış şekilde ayrılır (Srivastava and Jozewicz 2001). Her bir sistem ise kullanılan absorban tipine bağlı olarak alt gruba ayrılır.



Şekil 3.1 Baca gazı kükürt arıtma yöntemleri (IPPC 2006).

3.2 ISLAK KİREÇTAŞI ÇÖZELTİSİ İLE BACA GAZI KÜKÜRT ARITMA SİSTEMİ

Islak kireçtaşı çözeltisi ile baca gazı kükürt arıtma sistemleri karmaşık asit-baz reaksiyonlarına dayanır (Córdoba 2015). Toz tutma sisteminden geçen baca gazı ısı değiştiriciden geçerek öğütülmüş kireçtaşı çözeltisi ile reaksiyona girmek üzere absorpsiyon kolonuna gelir. Taze kireçtaşı çözeltisi sisteme sürekli beslenir. Tepkimeye uğramış baca gazı nem tutuculardan geçerek bacaya gelir ve atmosfere salınır. Reaksiyon ürünleri ise susuzlaştırma işlemine gönderilir.

Baca gazından ıslak kireçtaşı çözeltisi ile kükürt arıtmada oluşan ara reaksiyonlar ve toplam reaksiyon Çizelge 3.1'de gösterilmektedir.

Çizelge 3.1 FGD ünitesinde gerçekleşen ara ve toplam reaksiyonlar (IPPC 2006).

Ara Reaksiyonlar
$SO_2 + H_2O \rightarrow H_2SO_3$
$CaCO_3 + H_2SO_3 \rightarrow CaSO_3 + CO_2 + H_2O$
$CaSO_3 + \frac{1}{2}O_2 + 2H_2O \rightarrow CaSO_4 \times 2H_2O$
Toplam Reaksiyon
$CaCO_3 + SO_2 + \frac{1}{2}O_2 + 2H_2O \rightarrow CaSO_4 \times 2H_2O + CO_2$

Kireçtaşı, birçok ülkede büyük miktarlarda bulunması ve diğer maddelere göre üç-dört kat daha ucuz olması nedeniyle en çok kullanılan absorbandır. Bu sistem yüksek kükürt giderme verimine ve işletme esnasında sistem parametrelerinin optimizasyonuna elverişlidir. Bu nedenle dünyada uygulanan baca gazı arıtma sistemlerinin %80'nine yakını ıslak kireçtaşı çözeltisi ile kükürt giderme yöntemiyle çalışmaktadır (IPPC 2006). Islak kireçtaşı kükürt arıtma yöntemi için akım şeması Şekil 3.2'de sunulmuştur. Yöntem kireçtaşı çözeltisi hazırlama, absorpsiyon kolonunda SO₂'nin uzaklaştırılması ve alçıtaşı susuzlaştırma kısmı olmak üzere 3 alt başlıkta incelenecektir.



Şekil 3.2 Islak kireçtaşı çözeltisi ile baca gazı arıtma sistemi akım şeması (Gansley 2008).

3.2.1 Kireçtaşı Çözeltisi Hazırlama

Tesise getirilen kireçtaşı silolarda depolanır. Kullanılabilecek kireçtaşına ait özellikler Çizelge 3.2'de örnek olarak verilmiştir.

Kimyasal madde	Kütlece (%)
CaCO ₃	90
MgO	0,94
SiO ₂	4,11
Fe ₂ O ₃	0,49
MgCO ₃	1,97
Al ₂ O ₃	2,29
CaO	50,68

Çizelge 3.2 Kireçtaşı özelliklei

Kireçtaşı çözeltisi hazırlama kısmına ait akım şeması Şekil 3.3'de verilmiştir. Sistemde kullanılacak kireçtaşının tane boyutu 20 mm'den küçük olmalıdır. Bu nedenle eğer sisteme 20 mm'den daha büyük taneli kireçtaşı geliyorsa kırma işlemi uygulanmalıdır. 20 mm'den küçük taneli kireçtaşı için ise öğütme işlemi yeterlidir. Öğütme işlemi için genellikle ıslak tipli bilyeli
değirmenler kullanılır. Islak tipli bilyeli değirmenlere kireçtaşı ve su beslemesi yapılarak kireçtaşı çözeltisi elde edilir. Çözeltinin kalitesini belirleyen en önemli parametreler yoğunluk ve öğütülmüş kireçtaşının partikül boyutudur. Değirmende üretilen çözelti hidrosiklona gönderilerek partikül boyutuna göre ayrılması sağlanır. Tane boyutu küçük olanlar absorpsiyon kolonuna beslenilmek üzere sisteme gönderilir. Tane boyutu büyük olan kireçtaşı ise öğütülmek üzere değirmene tekrar geri gönderilir. Genel olarak değirmende üretilen kireçtaşı çözeltisinin yoğunluğu 1450-1550 kg/m³ iken ünitelere beslenen çözelti yoğunluğu ise 1200-1250 kg/m³ aralığındadır.



Şekil 3.3 Kireçtaşı çözeltisi hazırlama tesisi akım şeması (Gansley 2008).

Sistemde kullanılan değirmen Şekil 3.4'de gösterilmiştir. Değirmende öğütme işlemi için farklı boyutlarda (Ø30 mm – Ø90 mm arası) çelik bilyeler kullanılır.



Şekil 3.4 Islak tipli bilyeli değirmen (Gansley 2008).

3.2.2 Absorpsiyon Kolonunda SO2 Arıtma İşlemi

Elektrostatik filtreden çıkan baca gazı önce ısı değiştiricisine girerek absorpsiyon kolonuna gelir. Absorpsiyon kolonu içerisinde bulunan kireçtaşı ve alçıtaşı karışımı sirkülasyon pompaları ile absorpsiyon kolonunun yukarısına basılır. Böylelikle absorpsiyon kolonuna belirli bir seviyeden gelen baca gazı ile çözeltinin teması sağlanır. Sisteme ayrıca su ve hava beslenerek reaksiyonun tamamlanması sağlanır. Absorpsiyon kolonu Şekil 3.5'de belirtilmiştir.



Şekil 3.5 Absorpsiyon kolonu (Gansley 2008).

Absorpsiyon kolonu içeriside bulunan karıştırıcılar ve oksidasyon hava hattı ile sirkülasyon pompalarının nozulları Şekil 3.6'da gösterilmiştir.



Şekil 3.6 (a) Absorpsiyon kolonu karıştırıcıları ve oksidasyon hava hattı (b) Sirkülasyon pompası nozulları (Gansley 2008).

3.2.3 Alçıtaşı Çözeltisi Susuzlaştırma İşlemi

Absorpsiyon kolonunda meydana gelen reaksiyon sonucunda oluşan alçıtaşı çözeltisi susuzlaştırma işlemine tabii tutulur. Susuzlaştırma işlemi için vakum bantları, filtre presler ve dekantörler kullanılabilir (Küspert 2012). Susuzlaştırma işlemi için kullanılan vakum bandı Şekil 3.7'de gösterilmiştir. Absorpsiyon kolonunda oluşan çözelti ilk olarak alçıtaşı hidrosiklonuna gönderilir. Burada hidrosiklonun alt akışını oluşturan kalın taneli alçıtaşı partikülleri susuzlaştırılmak üzere vakum bantlarına gönderilir. Genel olarak absorpsiyon kolonunda oluşan çözeltinin katı oranı %20, hidrosiklonun alt akışında katı oranı %50 değerindedir. Vakum bandına dökülen alçıtaşı çözeltisi içerisindeki su vakum pompaları ile çekilerek uzaklaştırılmaşı sağlanır. Böylelikle çözelti bant boyunca ilerlerken susuzlaştırılmış olur. Susuzlaştırılmış alçıtaşı içerisindeki nem değerinin %10'un altında olması istenir. Hidrosiklonun üst akışında bulunan ince taneli partiküllerin bir kısmı sisteme geri gönderilir diğer kısmı ise atıksu arıtma tesisine gönderilir. Böylelikle absorpsiyon kolonu içerisindeki klor dengesi ayarlanır.



Şekil 3.7 Vakum bandı (Gansley 2008).

3.3 ALÇITAŞI KULLANIM ALANLARI VE KALİTE PARAMETRELERİ

FGD-alçıtaşı SO₂'nin kireçtaşı çözeltisi ile absorpsiyonu sonrasında oluşan sentetik katı formda bir yan üründür (Córdoba 2015). Alçıtaşı, çimento ve alçıpan üretiminde yaygın olarak kullanıldığından ticari öneme sahiptir. Alçıpanın en önemli hammaddesidir (IPPC 2006). FGDalçıtaşı, doğal alçıtaşının özellikleri ile benzer özellikte olmalıdır. Yüksek kalitede FGD-alçıtaşı elde edebilmek için aşağıda belirtilen parametrelere dikkat edilmelidir (Córdoba 2015).

- Yüksek verimli partikül madde kontrolü (toz tutma veriminin yüksek olması)
- Alçıtaşının Cl⁻ ve F⁻ muhtevasının düşük olması
- Yüksek verimli zorlanmış oksidasyon sistemi ile CaSO₃ × 1/2 H₂O ya da Ca(HSO₃)₂'nin CaSO₄ × 2 H₂O'ya dönüşümü
- Yüksek saflıkta kireçtaşı kullanarak yüksek saflıkta alçıtaşı eldesi (safsızlıkların düşük olması)

Alçıtaşı kalitesini belirleyen parametreler ve sınır değerleri Çizelge 3.3'de sunularak her bir parametrenin alçıtaşı kalitesine etkisi ayrı ayrı açıklanmıştır.

Parametre	Değer*
Nem (H ₂ O)	< %10
Kalsiyum Sülfat Dihidrat (CaSO ₄ \times 2 H ₂ O)	> %95
Magnezyum Tuzları, suda çözülebilen (MgO)	< %0,1
Klorür (Cl [*])	< %0,01
Sodyum Tuzları (suda çözülebilen Na ₂ O)	< %0,06
Kalsiyum Sülfit Semihidrat (CaSO $_3 \times \frac{1}{2} H_2 O$)	< %0,5
рН	5-9
Renk (Ry $L^x a^x b^x$)	Beyaz
Koku	Nötr
Toksisite	Toksik değil
Toplam Karbonat	<% 1,5

Cizelge 3.3 Alçıtaşı kalite parametreleri (Eurogypsum 2012).

*Yüzde değerler kütlece hesaplanmıştır.

Nem: FGD ünitesinde oluşan alçıtaşının susuzlaştırma işleminden sonraki nem değerinin %10'un altında olması istenir. Nem miktarını belirleyen en önemli parametreler susuzlaştırma işlemi (vakum bandı filtrasyon kapasitesi), alçıtaşının kristal yapısı, alçıtaşının partikül boyut dağılımı ve toz tutma sisteminde tutulamayıp FGD ünitesinde alçıtaşına karışan küllerin içindeki minerallerdir.

Saflık: FGD ünitesinde üretilen alçıtaşının saflığının %95'den büyük olması istenir. Burada önemli olan safsızlığı oluşturan maddelerin kimyasal bileşenleridir.

Magnezyun Oksit (MgO): Alçıtaşı içerisindeki magnezyum oksit toplam magnezyum ve suda çözülebilen magnezyum tuzları olmak üzere iki formda bulunur. Magnezyum karbonat ya da dolomit formunda olan MgO inerttir. Magnezyum sülfat formunda olan MgO ise kurutma işlemi sırasında alçıtaşı elementinde tozlanmaya ve alçıpanda bağ kaybına neden olmaktadır. Bu nedenle alçıtaşı içerisindeki suda çözünebilir MgO miktarı %0,1'den az olmalıdır.

Sodyum Oksit (Na₂O): Alçıtaşı içerisindeki sodyum oksit toplam sodyum ve suda çözülebilen sodyum tuzları olmak üzere iki formda bulunur. Tuzlar (sodyum, magnezyum, potasyum) genel olarak kurutma işlemi sırasında alçıpan yüzeyine yapışır ve hidroskopik yapılarından dolayı bağ etrafında neme neden olduklarından içeriklerinin kontrol edilmesi gerekir.

Kalsiyum Sülfit Semihidrat ($CaSO_3 \times 1/2 H_2O$) FGD ünitesine beslenen hava ile yükseltgenerek alçıtaşına dönüşür. Eğer bu bileşenin miktarı fazla ise gelen hava debisi kontrol edilmelidir.

Toplam karbonat (CaCO₃+MgCO₃): Alçıtaşı içerisindeki tepkimeye girmemiş kireçtaşını ifade etmektedir. Bu değerin yüksek olmasının nedeni alçıtaşı çözeltisinin sistemden çok erken uzaklaştırılmasıdır.

Toplam Karbon: Alçıtaşı içerisindeki kül miktarını ifade eder. Eğer bu değer yüksekse baca gazı toz tutma sistemi iyileştirilmelidir.



BÖLÜM 4

KÜTLE TRANSFERİNİN TEMELLERİ

Bu bölümde kütle transferinin temelleri, difüzyon teorisi, kütle transfer katsayıları, kütle transfer teorileri ve gaz absorpsiyonu ile ilgili bilgiler verilmiştir. Bir sonraki bölümde anlatılan FGD sisteminin modellemesi bu bölümde anlatılan teorik kurallara göre oluşturulmuştur.

4.1 DİFÜZYON TEORİSİ

Difüzyon bir maddenin fiziksel bir sürükleyici kuvvetin etkisi altında karışıma doğru olan hareketidir. Difüzyona sebep olan en önemli sürükleyici kuvvet konsantrasyon gradyanıdır. Konsantrasyon gradyanı molekülü konsantrasyonu eşitleyici doğrultuda harekete zorlar ve böylelikle gradyanı ortadan kaldırır. Genel olarak difüzyona neden olan etken konsantrasyon gradyanı olmakla birlikte sıcaklık gradyanı veya basınç gradyanı da olabilir. Kararlı hal durumunda "A" molekülünün difüzyon ile tek boyutlu (x-yönünde) taşınımı Fick yasası ile:

$$J_{A,x} = -D_{AB} \frac{dC_A}{dx} \tag{4.1}$$

ifade edilir. Burada " J_{Ax} ", " D_{AB} ", " C_A " ve "x" sırasıyla "A" molekülünün molar akısını (mol/m²s), "A" molekülünün "B" ortamında difüzyon katsayısını (m²/s), "A" molekülünün konsantrasyonunu (mol/m³) ve "x" uzaklığı (m) göstermektedir.

Türbülanslı akışta döngüler, girdaplar (eddy) maddeyi bir noktadan diğerine taşırlar. Türbülanslı akıştaki kütle transferi Denklem (4.2) ile ifade edilmiştir.

$$J_{A,t} = -\varepsilon_N \frac{dc_A}{dx} \tag{4.2}$$

Burada " $J_{A,t}$ " türbülanslı akış nedeniyle "A" molekülünün molar akısı (mol/m²s) ve " ε_N " ise türbülans difüzyon katsayısıdır (m²/s).

Türbülanslı akış olduğu durumda toplam molar akı (J_A) ise Denklem (4.3) ile ifade edilir.

$$J_A = -(D_{AB} + \varepsilon_N) \frac{dC_A}{dx}$$
(4.3)

Denklem (4.3)'den görülebileceği gibi toplam molar akı moleküler ve türbülans difüzyonunun oluşturduğu akıların toplamı ile bulunur (Mccabe et al. 2005).

4.1.1 Gazlarda Difüzyon

Gazlarda difüzyon katsayısı (D_{AB}) ortalama moleküler hız (\overline{u}) ve ortalama yol (λ) ile orantılıdır.

$$D_{AB} \cong \frac{1}{3}\overline{u}\lambda \tag{4.4}$$

İdeal gazlarda ortalama yol ve ortalama hız, basınç ve sıcaklık ile değiştiğinden difüzyon katsayısı da basınç ve sıcaklığın fonksiyonudur. Modern kinetik teori ile farklı boyut ve hızlardaki moleküller ile birbirini etkileyen yaklaşımlar daha doğru olarak açıklanmaktadır. (Mccabe et al. 2005). Düşük yoğunluklu gazlar için difüzyon katsayısı Chapman-Enskog teorisi kullanılarak Denklem (4.5) ile hesaplanabilir (Uysal 2003).

$$D_{AB} = \frac{1,8583 \times 10^{-27} \sqrt{\left(T^3 \times \frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}\right)}}{P \sigma_{AB}^2 \Omega_{D,AB}}$$
(4.5)

Burada "*T*" sıcaklık (K), "*M*_A, *M*_B" A ve B moleküllerinin ağırlığı (g/mol), "*P*" basınç (atm), " σ_{AB} " efektif çarpışma çapı (m) ve " $\Omega_{D,AB}$ " A ve B moleküllerine ait boyutsuz çarpışma integrali olarak tanımlanır. Efektif çarpışma çapı:

$$\sigma_{AB} = \frac{\sigma_A + \sigma_B}{2} \tag{4.6}$$

denklemi ile elde edilir. Burada " σ_A " ve " σ_B " A ve B moleküllerine ait çarpışma çapıdır (m). Boyutsuz çarpışma integrali ise maksimum çekme enerjisi ile sıcaklığın bir fonksiyonudur ve Denklem (4.7) ile ifade edilir.

$$\Omega_{D,AB} = f(\frac{k_B T}{\epsilon_{AB}}) \tag{4.7}$$

Burada " k_B " Boltzmann sabitidir (1,380 × 10⁻²³ J/K). " ϵ_{AB} " maksimum çekme enerjisi, A ve B moleküllerinin moleküler çekme (ϵ_A ve ϵ_B) ve enerjilerine bağlı olarak:

$$\epsilon_{AB} = \sqrt{\epsilon_A \epsilon_B} \tag{4.8}$$

ile ifade edilir. Burada " ϵ_A " ve " ϵ_B " A ve B moleküllerine ait moleküler çekme enerjisi olarak tanımlanır.

Gazların katılardaki küçük gözenekler içerisindeki difüzyonu adsorpsiyon prosesinde, gözenekli katıların kurutulmasında ve bazı membran ayırma işlemlerinde gerçekleşebilir. Bu durumda moleküllerin gözenek duvarlarına çarpmasından dolayı difüzyon normalden daha düşük oranda gerçekleşir. Gözenek boyutu ortalama yoldan çok daha düşükse bu proses Knudsen Difüzyonu olarak adlandırılır ve Denklem (4.9) ile ifade edilir.

$$D_K = 97r\sqrt{\frac{T}{M}} \tag{4.9}$$

Burada " D_K " Knudsen difüzyon katsayısı (m²/s), "r" gözenek yarıçapıdır (m).

Gözenekli partikül içinde hem moleküler difüzyonun hem de Knudsen difüzyonunun olabileceği durumlarda ise bir toplam etkin difüzyon katsayısının kullanılması gerekmektedir. Toplam etkin difüzyon katsayısı Denklem (4.10) ile belirtilmiştir.

$$\frac{1}{D_{A,e}} = \frac{1}{D_{AB}} + \frac{1}{D_K}$$
(4.10)

Burada " $D_{A,e}$ " toplam etkin difüzyon katsayısıdır (m²/s). Eğer toplam etkin difüzyon katsayısının sayısal değeri Knudsen difüzyon katsayısının değerine yakınsa kütle transferini kontrol eden difüzyon tipinin Knudsen difüzyonu olduğu anlaşılır (Uysal 2003).

4.1.2 Sıvılarda Difüzyon

Sıvıların difüzyonu molekül içindeki kuvvetlerin etkisi ve moleküller arasındaki uzaklığın az olması nedeniyle gazlara göre çok daha düşük orandadır. Büyük küresel moleküllerin difüzyonu Stokes-Einstein Denklemi ile bulunabilir.

$$D_{AB} = \frac{k_B T}{6\pi r_0 \mu} \tag{4.11}$$

Burada " r_0 " moleküler yarıçap (cm) ve " μ " viskozite (cP) olarak verilmiştir.

Düşük ve orta moleküler ağırlıkta olan çözünen maddelerin (M<400) difüzyon katsayısı sürüklemenin tahmin edilenden az olması nedeniyle Stokes-Einstein Denklemi ile hesaplanandan daha büyüktür. Bu nedenle küçük moleküllerin difüzyon katsayısı bulunurken Wilke-Chang Denklemi kullanılabilir (Mccabe et al 2005).

$$D_{AB} = \frac{1.17 \times 10^{-13} (\psi_B M_B)^{\frac{1}{2}} T}{\mu V_A^{0.6}}$$
(4.12)

Burada " V_A " çözünen maddenin normal kaynama sıcaklığındaki molar hacmi (m³/kmol), " ψ_B " çözücünün birleşme parametresidir ve bu değer su için 2,6'dır (Uysal 2003).

4.2 KONVEKTİF KÜTLE TRANSFERİ

A maddesinin kütle taşınımı moleküler boyutta konsantrasyon gradyan farkı ile olabileceği gibi konveksiyon ile taşınımı da mümkündür. Bu durumda A maddesinin toplam kütle akısı:

$$J_{Toplam} = J_{difuzyon} + J_{konveksiyon}$$
(4.13)

denklemi ile elde edilir. Konveksiyon ile taşınımda A molekülü akışkanın ortalama hızı (u_0) ile taşınmaktadır. Bu durumda A molekülünün u_0 ortalama hızına sahip bir akışkanda konveksiyon ile taşınımı:

$$J_{A,konveksiyon} = C_A * u_0 \tag{4.14}$$

ile ifade edilmektedir. Denklem (4.1)'de tanımlanan mokelüler difüzyon denklemi, Denklem (4.13) ve Denklem (4.14) birleştirildiğinde, A molekülünün toplam kütle akısı Denklem (4.15) ile ifade edilir.

$$J_{A,Toplam} = -D_{AB} \frac{dC_A}{dx} + C_A u_0$$
(4.15)

Gazlar için konsantrasyon yerine mol oranı kullanılabilir.

$$C_A = \rho_M * y_A \tag{4.16}$$

burada " ρ_M " molar yoğunluk (mol/m³), " y_A " A molekülünün gaz fazındaki mol oranıdır. Bu durumda Denklem (4.15) gazlar için yazıldığında:

$$J_{A,Toplam} = -D_{AB} \rho_M \frac{dy_A}{dx} + \rho_M y_A u_0$$
(4.17)

elde edilir (Mccabe et al. 2005).

4.3 KÜTLE TRANSFER KATSAYILARI

Birçok kütle transferi işlemlerinde alan başına düşen transfer oranı ile bir molekülün diğeri içerisindeki dağılımını arttırmak ve daha fazla arayüzey oluşturmak için türbülanslı akış istenmektedir (Mccabe et al. 2005). Ayrıca akışkan arayüzeyine doğru gerçekleşen kütle transferi genellikle kararsız haldedir; konsantrasyon gradyanı ve kütle transfer oranı değişmektedir. Bu nedenle A molekülünün iki farklı fazda kütle transferini belirlemede fazlar arasında oluşan arayüzeyde kütle transfer katsayıları (k) tanımlanmaktadır.

Sıvı akışkanlar için konsantrasyon yerine mol oranı ve gaz akışkanlar için konsantrasyon yerine kısmi basınçları kullanarak kütle transfer katsayısı çeşitli şekillerde ifade edilebilir. A molekülünün sıvı fazdaki mol oranı x_A , gaz fazdaki mol oranı y_A ve gaz fazdaki kısmi basıncı P_A ile tanımlanırsa, A molekülünün konsantrasyon farkına bağlı olarak kütle transfer akısı kütle transfer katsayılarına bağlı olarak aşağıdaki denklemler ile belirlenebilmektedir:

$$J_A = k_c (C_{A1} - C_{A2}) = k_G (P_{A1} - P_{A2}) = k_y (y_{A1} - y_{A2})$$
(4.18)

$$J_A = k_c (C_{A1} - C_{A2}) = k_L (C_{A1} - C_{A2}) = k_x (x_{A1} - x_{A2})$$
(4.19)

Burada " k_G " (mol/m² s atm), " k_L " (m/s), " k_y " (mol/m² s mol oranı) ve " k_x " (mol/m² s mol oranı) sırasıyla gaz fazı kütle transfer katsayısını, sıvı fazı kütle transfer katsayısını, mol oranına bağlı gaz fazı kütle transfer katsayısını ve mol oranına bağlı sıvı fazı kütle transfer katsayısını ifade etmektedir (Geankoplis 1993).

4.4 KÜTLE TRANSFER TEORİLERİ

Kimyasal absorpsiyon/desorpsiyon; kimyasal reaksiyon kinetiğini, kütle transfer işlemlerini, faz dengesini ve akışkanlar mekaniği içeren karmaşık bir işlemdir. Kimyasal reaksiyon içeren oldukça karmaşık absorpsiyon ve desorpsiyon proseslerini tanımlamak için çok fazla parametreye bağlı olmayan ve durumu iyi tanımlayan basitleştirilmiş modeller kullanarak çeşitli tahminler geliştirilmiştir. Bunlar iki film teorisi, penetrasyon teorisi ve yüzey yenileme teorisi olarak verilebilir (Al-Rawajfeh 2004).

4.4.1 İki Film Teorisi

İki film teorisi Lewis ve Whitman tarafından 1924 yılında geliştirilen ve gaz-sıvı arasındaki kütle transfer prosesini tanımlayan en eski yöntemdir. Teori arayüzey ile ayrılan sıvı ve gaz fazlarında ince bir film tabakasının (δ) olduğunu farz etmektedir ve ayrıca aşağıdaki kabulleri varsaymaktadır:

- Kütle transferi film tabakasına doğru moleküler difüzyon ile gerçekleşir.
- Film tabakasına doğru gerçekleşen kütle transferi kararlı hal şartlarındadır.
- Kütle transferi düşük konsantrasyonlarda gerçekleşir ve akı düşüktür.

Yukarıdaki kabullere ek olarak konvektif kütle transferinde konsantrasyon profili doğrusaldır ve Şekil 4.1'de gösterilmiştir (Morsi and Basha 2015).



Şekil 4.1 İki film teorisi şematik gösterimi (Morsi and Basha 2015).

Sıvı film kütle transfer katsayısı aşağıdaki formülle ifade edilmektedir.

$$k_L = \frac{D_{AB}}{\delta_L} \tag{4.20}$$

burada " k_L " sıvı film kütle transfer katsayısı (m/s) ve " δ_L " sıvı film kalınlığıdır (m).

4.4.2 Penetrasyon Teorisi

Penetrasyon teorisi ya da Higbie modelde gaz sıvı arayüzeyinde bulunan her bir sıvı damlasının gaza kısa bir süre maruz kaldığı varsayılır. Bu durum Şekil 4.2'de gösterilmiştir.



Şekil 4.2 Higbie modeli şematik gösterimi (Morsi and Basha 2015).

Penetrasyon teorisi aşağıdaki kabulleri varsaymaktadır.

- Gazdan sıvı taneciğe doğru gerçekleşen kütle transferi kararlı olmayan durumda gerçekleşir.
- Her bir sıvı taneciğinin gaz ile temas süresi aynıdır.
- Denge gaz sıvı arayüzeyinde gerçekleşir.

Bu teori çoğu endüstriyel prosesler için kütle transferinin kararlı olmayan halde gerçekleşmesi nedeniyle iki film teorisinin gelişmiş hali olarak kabul edilmektedir. Penetrasyon teorisinde sıvı film kütle transfer katsayısı temas süresi (θ) ve gazın sıvı içerisindeki moleküler difüzyonu ile Denklem (4.21)'da belirtildiği şekilde ifade edilir (Morsi and Basha 2015).

$$k_L = 2 \times \left(\frac{D_{AB}}{\pi\theta}\right)^{0.5} \tag{4.21}$$

4.4.3 Yüzey Yenileme Teorisi

Danckwerts tarafından geliştirilen yüzey yenileme teorisi daha gerçekçi sonuçlar elde edebilmek için penetrasyon teorisine matematiğin uygulanmış halidir. Şekil 4.3'de gösterildiği gibi sıvı yığını kalın bir film gibi davranacak kadar hızlı bir şekilde yenilenen büyük, iyi karıştırılmış sıvı kütle bölgesi ve bir arayüzey bölgesi olmak üzere iki ayrı bölge olarak kabul edilmiştir.



Şekil 4.3 Yüzey yenileme teorisi şematik gösterimi (Morsi and Basha 2015).

Yüzey yenileme teorisi aşağıdaki kabulleri varsaymaktadır.

- Arayüzey bölgesinde bulunan sıvı tanecikler sıvı kütlesinden gelen yeni tanecikler ile rastgele yer değiştirir.
- Herhangi bir anda arayüzeydeki sıvı taneciklerinden her birinin yeni tanecik ile yer değiştirme ihtimali aynıdır.
- Arayüzeyde kaldığı süre boyunca gazdan sıvı taneciğe doğru geçen kütle transferi, kararsız koşullar altında gerçekleşir. Böylece, sabit bir temas süresi (θ) kullanmak yerine, gaz-sıvı arayüzeyindeki diferansiyel sıvı hacmi, yüzey yenileme frekansı olarak adlandırılan arayüzeyin etrafındaki türbülans nedeniyle yenilenir.

Yüzey yenileme teorisi sıvı film kütle transfer katsayısını, yüzey yenileme frekansı ve gazdan sıvıya gerçekleşen moleküler difüzyonu kullanarak Denklem (4.22)'de belirtildiği şekilde ifade eder (Morsi and Basha 2015).

$$k_{\rm L} = (D_{AB} \, s)^{0.5} \tag{4.22}$$

burada "s" yüzey yenileme frekansıdır (1/s).

4.5 FAZLAR ARASI KÜTLE TRANSFERİ

Kütle transferi sistemlerinin büyük çoğunluğunda birbiri ile karışmayan iki faz bulunmaktadır. Gaz fazındaki A molekülünün Şekil 4.4'de gösterildiği gibi sıvı faza doğru taşındığı ve A molekülünün sıvı fazda çözündüğü kabul edilmiştir. A molekülü gaz fazından arayüzeyden geçerek sıvı faza doğru ilerleyecektir. Bu olayın gerçekleşebilmesi için fazlar arasında konsantrasyon farkının olması gerekmektedir. A molekülünün gaz fazındaki mol oranı (y_A) arayüzeye yaklaştıkça azalacaktır. A molekülünün arayüzeydeki sıvı fazdaki mol oranı (x_{Ai}) , sıvı fazdaki mol oranından (x_A) daha yüksek olacaktır.



Şekil 4.4 Fazlar arası konsantrasyon profili (Geankoplis 1993).

Arayüzeyde kütle transferini etkileyen bir direnç olmadığından x_{Ai} ve y_{Ai} dengededir. Bu denge Henry yasası ile açıklanır.

Seyreltik çözeltilerde molekülün gaz fazındaki kısmi basıncı ile sıvı fazdaki mol oranı arasındaki ilişki Denklem (4.23) ile belirtilen Henry Yasası ile açıklanır.

$$P_A = H^* \times C_A \tag{4.23}$$

Burada " P_A " A molekülünün gaz fazındaki kısmi basıncı (atm), " H^* " Henry katsayısıdır (atm m³/mol) (Levenspiel 1999).

Şekil 4.5'te A molekülünün sıvı fazdaki denge mol oranı (x_A^*) ile gaz fazındaki denge mol oranı (y_A^*) arasındaki bağlantıyı içeren eğri sunulmuştur. P noktasındaki mol oranlarına karşılık gelen arayüzey mol oranları (M noktası) sıvı film kütle transfer katsayısı ile gaz filmi kütle transfer katsayısı oranına bağlıdır. P noktasındaki sıvıyla dengede olan gazın konsantrasyonu E noktası ile; P noktasındaki gaz ile dengede olan sıvı konsantrasyonu ise D noktasında gösterilmektedir. Bu durumda A molekülünün gaz fazından sıvı faza taşınmasındaki konsantrasyon gradyantı $(y_A - y_A^*)$ olacaktır. Bu durumda şekilden:



Şekil 4.5 Fazlar arası kütle transferinde arayüzey konsantrasyonları (Geankoplis 1993).

$$y_A - y_A^* = (y_A - y_{Ai}) + (y_{Ai} - y_A^*)$$
(4.24)

elde edilir. Ayrıca "*M*" noktasının eğimi denge ve arayüzey mol oranlarına bağlı olarak:

$$m' = \frac{y_{Ai} - y_A^*}{x_{Ai} - x_A} \tag{4.25}$$

elde edilir. Denklem (4.24) ve Denklem (4.25) birleştirildiğinde:

$$y_A - y_A^* = (y_A - y_{Ai}) + m'(x_{Ai} - x_A)$$
(4.26)

elde edilir.

Denklem (4.18) ve Denklem (4.19) ile tanımlanan gaz ve sıvı film kütle transfer katsayılarının deneysel olarak belirlenmesi zordur ve bir fazdaki konsantrasyon farkı küçük olması nedeniyle ihmal edilebilir. Bu nedenle gaz ve sıvı faz için toplam kütle transfer katsayısı ölçülmektedir. Toplam kütle transfer katsayısı gaz fazı için Denklem (4.27) ve sıvı faz için Denklem (4.28) ile ifade edilir.

$$J_A = K_y (y_A - y_A^*) \tag{4.27}$$

$$J_A = K_x (x_A^* - x_A) (4.28)$$

Burada " K_y " ve " K_x " sırasıyla gaz fazı ve sıvı fazı toplam kütle transfer katsayılarıdır ve birimleri mol/m² s mol oranı'dır.

Denklem (4.26) ve Denklem (4.27) birleştirilirse:

$$J_A = K_y[(y_A - y_{Ai}) + m'(x_{Ai} - x_A)]$$
(4.29)

elde edilir. Bu durumda A molekülünün gaz fazından arayüzeye ve arayüzeyden sıvı faza taşınım denklemleri mol oranları ile ifade edildiğinde:

$$J_A = k_y (y_A - y_{Ai}) (4.30)$$

$$J_A = k_x (x_{Ai} - x_A) (4.31)$$

elde edilir. Bu durumda Denklem (4.30) ve Denklem (4.31) Denklem (4.29)'da yerleştirildiğinde elde edilen sonuç aşağıdaki denklemde sunulmuştur:

$$\frac{1}{k_y} = \frac{1}{k_y} + \frac{m'}{k_x}$$
(4.32)

Benzer şekilde $(x_A^* - x_A)$ yazılarak, Şekil 4.5'te sunulan eğimler kullanıldığında, sıvı faz toplam kütle transfer katsayısının, sıvı ve gaz film kütle transfer katsayılarına bağlı eşitliği elde edilir:

$$\frac{1}{k_x} = \frac{1}{k_x} + \frac{1}{m''k_y}$$
(4.33)

Burada "m''" terimi D noktasındaki eğimdir ve Şekil 4.5'teki değerlere göre:

$$m'' = \frac{y_A - y_{Ai}}{x_A^* - x_{Ai}} \tag{4.34}$$

yazılabilir. Eğer A molekülünün kütle transferini, arayüzeydeki gaz filmi kontrol ediyorsa ve sıvı filmi kütle transfer katsayısı çok büyük bir değerde ise toplam kütle transfer katsayısı yaklaşık olarak gaz filmi kütle transfer katsayına eşit kabul edilebilir $(\frac{1}{K_V} \cong \frac{1}{k_V})$.

4.6 KÜTLE TRANSFER KATSAYILARI

Kütle transferi mekanizmasında kütle transfer katsayısının (k), difüzyon katsayısı (D_{AB}), hız (u), viskozite (μ) ve yoğunluk (ρ) gibi akışı kontrol eden parametrelere bağlı olması beklenir. Ayrıca arayüzey geometrisinin de kütle aktarımında etkili olacağı beklendiğinden her bir geometri için farklı formüller geliştirilmiştir. Bu durumda herhangi bir geometriye sahip bir arayüzeyde kütle transfer katsayısının bağlı olduğu parametreler aşağıda sunulmuştur:

$$k = \psi(D_{AB}, u, \mu, \rho) \tag{4.35}$$

Boyut analizine göre:

$$\frac{kD}{D_{AB}} = \psi_1\left(\frac{Du\rho}{\mu}, \frac{\mu}{\rho D_{AB}}\right) \tag{4.36}$$

Boyutsuz gruplara göre aşağıda belirtilen boyutsuz sayılar tanımlanmaktadır (Mccabe et al. 2005).

4.6.1 Boyutsuz Sayılar

Kütle transfer katsayılarının hesabında kullanılan boyutsuz sayılar aşağıda tanımlanmıştır.

a) Reynolds Sayısı (Re)

Reynolds sayısı atalet kuvvetlerinin viskoz kuvvetlere oranı olarak tanımlanmaktadır ve Denklem (4.37)'de sunulmuştur (Mccabe et al. 2005).

$$Re = \frac{u\rho D}{\mu} \tag{4.37}$$

Burada "u" akışkan hızı (m/s) ve "D" ise boru çapıdır (m).

Reynolds sayısı 2100'den küçük ise laminer akış, 2100-4000 arasında ise geçiş bölgesi ve 4000'den büyük ise türbülans akış olarak tanımlanır.

b) Schmidt Sayısı (Sc)

Schmidt sayısı momentum difüzyon katsayısının moleküler difüzyon katsayısına oranı olarak tanımlanmaktadır:

$$Sc = \frac{v}{D_{AB}} = \frac{\mu}{\rho D_{AB}} \tag{4.38}$$

burada "v" kinematik viskozite (m²/s) olarak tanımlanır (Annesini et al. 2017).

Düşük *Sc* sayılarında partiküller boyut olarak küçüktür ve difüzyonla taşınımı yüksektir; ortam viskozitesinin etkisi azdır ve türbülans akışta pürüzsüz yüzeylerde bulunan film tabakasından geçmeleri kolaydır. Yüksek *Sc* sayılarında partiküllerin difüzyonla taşınımı düşüktür, başka bir ifade ile partiküllerin boyutları büyüktür çünkü difüzyon katsayıları daha düşüktür.

c) Sherwood Sayısı (Sh)

Sherwood sayısı kütle transfer katsayısının karakteristik uzunluk ile çarpımının difüzyon ile kütle taşınım hızına oranı olarak tanımlanmaktadır:

$$Sh = \frac{k \times l}{D_{AB}} \tag{4.39}$$

Burada "l" karakteristik uzunluk (m), "k" kütle transfer katsayısıdır (Annesini et al. 2017).

Boyut analizine göre Sherwood sayının Reynolds ve Schmidt sayısının fonksiyonu olduğu görülmektedir (Annesini et al. 2017).

$$Sh = f(Re, Sc) \tag{4.40}$$

Çok düşük Reynolds sayısı için Sherwood sayısı 2 değerine yaklaşmaktadır. Teorik olarak bu değer, küre şeklindeki bir damladan yüksek hacimli durgun gaza moleküler difüzyon ile kütle taşınımında elde edilir.

4.6.2 Kütle Transfer Katsayısı Denklemleri

Sherwood sayısı bilindiğinde kütle transfer katsayını hesaplamak mümkündür. Sherwood sayısını Reynolds ve Schmidt sayılarının fonksiyonu olarak tanımlayan empirik denklemler aşağıda sunulmuştur.

a) Frossling Denklemi

$$Sh = 2 + 0.6Re^{1/2}Sc^{1/3}$$
(4.41)

Denklem Re sayısının 1000'den küçük olduğu durumda kullanılabilir (Mccabe et al. 2005).

b) Steinberger ve Treybal Denklemi	
Frossling denklemine çok benzerdir.	
$Sh = 2 + 0,552Re^{0,53}Sc^{1/3}$	(4.42)

Denklem $1500 \le Re \le 12000$ ve $0.6 \le Sc \le 1.8$ değer aralığında kullanılabilir.

Steinberger-Treybal tarafından elde edilen diğer bir eşitlik ise:	
$Sh = 2 + 0.347Re^{0.62}Sc^{1/3}$	(4.43)

tanımlanır ve $2000 \le Re \le 16900$ değer aralığında kullanılabilir (Tosun 2007).

4.6.3 Kütle Transfer Katsayılarının Hesaplanması

Yukarıdaki bölümde boyutsuz sayıların birbirleri ile olan ilişkileri anlatılmıştı. Bu bölümde boyutsuz sayıları kullanarak kütle transfer katsayılarının hesaplanmasından bahsedilecektir.

Çalışmada gaz kütle transfer katsayısı Sherwood Sayısının bir fonksiyonu olarak Denklem (4.44) ile hesaplanabilir.

$$Sh = \frac{k_G d_p RT}{D_{SO_2,gaz}} \tag{4.44}$$

burada " d_p " damlacık çapı (m) olarak tanımlanır. (Zhong et al. 2008).

b) Sıvı Kütle Transfer Katsayısı

Sıvı transfer katsayısının hesaplanabileceği formül ise Denklem (4.45)'de belirtilmiştir.

$$k_L = 0,88\sqrt{fD_{SO_2,SU}} \tag{4.45}$$

Burada "f" damlacığın titreşim frekansı olarak tanımlanır (1/s) ve sıvının yüzey gerilimi ile damlacık kütlesine bağlı bir katsayıdır.

$$f = \sqrt{\frac{8\sigma}{3\pi m_p}} \tag{4.46}$$

Burada σ sıvının yüzey gerilimi (N/m), m_p damlacık kütlesi (kg)'dir (Dou et al. 2009).

4.7 GAZ ABSORPSİYONU

Absorpsiyon gaz karışımındaki A molekülünün sıvı faza geçerek sıvı içinde çözünmesidir. Hava amonyak karışımındaki amonyağın suda çözünmesi absorpsiyona örnek olarak verilebilir. Kömür yakıtlı termik santrallerde oluşan baca gazındaki kükürt dioksit (SO₂) gazı sulu kireçtaşı (CaCO₃) çözeltisi ile temas ettirilerek baca gazından absorpsiyon ile uzaklaştırılır. Gaz absorpsiyonunda sıvı-gaz arayüzeyinde artış sağlamak için dolgulu kolonlar veya çok kademeli temas sağlayan raflı kolonlar kullanılmaktadır. Şekil 4.6'da dolgulu kolon örneği gösterilmektedir (Mccabe et al. 2005).



Şekil 4.6 Dolgulu kolon (Mccabe et al. 2005).

Şekil 4.6'da görüleceği üzere sistem silindirik bir kolon ya da kuleden oluşmaktadır. Gaz kolonun altından girmektedir ve kolon çapı boyunca dağılmaktadır. Sıvı girişi kolonun üst kısmındandır ve homojen bir dağılım için sıvı dağıtıcı kullanılmaktadır. Gaz ve sıvı temas alanını arttırmak ve absorpsiyon işlemini sağlamak için sistemde dolgu malzemesi kullanılmaktadır (Mccabe et al. 2005). Dolgu malzemeleri farklı malzemelerde ve farklı geometrik şekillerde imal edilebilmektedir. Kil, porselen, alüminyum, grafit, çelik ve plastik en çok kullanılan dolgu malzemesidir (Uysal 2003). Endüstride yaygın olarak kullanılan değişik dolgu malzemesi çeşitleri de Şekil 4.7' de gösterilmiştir.



Şekil 4.7 Dolgu malzemesi çeşitleri a) Raschig Halkaları, b) Metal Pall Halkaları, c) Plastik Halkaları, d) Berl Eyeri, e) Seramik Intalox Eyeri, f) Plastik Intalox Eyeri, g) Metal Intalox Eyeri. (Mccabe et al. 2005).

Şekil 4.8'de bir dolgulu kolonun çizimi gösterilmiştir. Burada " Q_L " ve " Q_V " sıvı ve gaz molar akış hızı (mol/sa); " $Q_{L,a}$ ", " $Q_{L,b}$ " $Q_{V,b}$ ", " $Q_{V,a}$ " sıvı ve gaz giriş ve çıkış molar hızı (mol/sa), " x_a ", " x_b ", " y_b ", " y_a " ise A molekülünün sıvı ve gaz giriş ve çıkışındaki mol oranları olarak tanımlanır.



Şekil 4.8 Kütle denkliği diyagramı. (Mccabe et al. 2005).

Kontrol yüzeyi için toplam kütle denkliği Denklem (4.47) ile tanımlanır.

$$Q_{L,a} + Q_V = Q_L + Q_{V,a} \tag{4.47}$$

Kontrol yüzeyinde "A" molekülü için yazılan kütle denkliği Denklem (4.48) ile tanımlanır.

$$Q_{L,a}x_a + Q_V y_{ky} = Q_L x_{ky} + Q_{V,a} y_a$$
(4.48)

Benzer şekilde dolgulu kolonun tamamındaki toplam kütle denklemi:

$$Q_{L,a} + Q_{V,b} = Q_{L,b} + Q_{V,a} \tag{4.49}$$

ve "A" molekülünün kütle denkliği:

$$Q_{L,a}x_a + Q_{V,b}y_b = Q_{L,b}x_b + Q_{V,a}y_a$$
(4.50)

eşitlikleri ile tanımlanır. Kolonun herhangi bir noktasında "A" molekülünün sıvı ve gaz fazlarındaki mol oranları arasındaki bağlantı Denklem (4.48)'in yeniden düzenlenmesiyle bulunabilir.

$$y_{ky} = \frac{Q_L}{Q_V} x_{ky} + \frac{Q_{V,a} y_a - Q_{L,a} x_a}{Q_V}$$
(4.51)

Denklem (4.51) işletme eğrisi olarak adlandırılmaktadır.

Gaz ve sıvı faz kütle transferi bağlantıları Denklem (4.27) ve Denklem (4.28) ile tanımlanmıştı. Belirtilen denklemler kullanılarak absorpsiyon prosesindeki kütle transferi dört faklı şekilde yazılabilir.

$$N_A = k_y \alpha (y - y_i) \tag{4.52}$$

$$N_A = k_x \alpha (x_i - x) \tag{4.53}$$

$$N_A = K_y \alpha (y - y^*) \tag{4.54}$$

$$N_A = K_x \alpha (x^* - x) \tag{4.55}$$

Burada " N_A " ve " α " sırasıyla birim hacimdeki A molekülünün absorpsiyon hızı (mol/m³s) ve birim hacimdeki arayüzey alanı (m²/m³) olarak tanımlanır. Şekil 4.9'da bir absorpsiyon kolonu için işletme ve denge eğrisi sunulmuştur.



Şekil 4.9 Absorpsiyon işletme eğrisi ve arayüzey konsantrasyonları (Mccabe et al. 2005).

Bu durumda Şekil 4.9'dan arayüzeydeki mol oranları (x_i, y_i) :

$$\frac{y - y_i}{x_i - x} = \frac{k_x \alpha}{k_y \alpha} \tag{4.56}$$

olarak elde edilir. Gaz fazı için toplam gaz kütle transfer katsayısı ve Şekil 4.9'ta gösterilen denge mol oranları arasındaki bağlantılar kullanıldığında aşağıdaki eşitlik elde edilir:

$$\frac{1}{k_y \alpha} = \frac{1}{k_y \alpha} + \frac{m'}{k_x \alpha} \tag{4.57}$$

Burada $\frac{1}{k_y \alpha}$ ve $\frac{m'}{k_x \alpha}$ terimleri gaz ve sıvı filmdeki dirençler olarak tanımlanmaktadır ve kütle transferini kontrol eden mekanizma bu dirençlerin birbirine göre büyüklüğü ile belirlenir. Aynı şekilde toplam sıvı kütle transfer katsayısı:

$$\frac{1}{K_x \alpha} = \frac{1}{k_x \alpha} + \frac{1}{m'' k_y \alpha} \tag{4.58}$$

eşitliği ile elde edilir (Mccabe et al. 2005).

4.7.1 Arayüzeyde Reaksiyon ve Gaz Absorpsiyonu

Kimyasal reaksiyonun olduğu durumda iki film teorisi gaz-sıvı kütle transferini yorumlamak için kullanılabilmesine rağmen konsantrasyon profilinin lineer olmaması nedeniyle teoride çeşitli modifikasyonlara ihtiyaç duyulmaktadır. Reaksiyon hızı arayüzeydeki konsantrasyon

profilini belirleyen en önemli parametre olmaktadır. Arayüzeyde hızlı reaksiyonlar sıvı film içinde dar bir bölgede oluşurken, yavaş reaksiyonlar film boyunca ve sıvı kütlesi içinde yayılacaktır. Bu nedenle kimyasal reaksiyonun kütle transferine etkisini belirlemek için kütle transferi iyileştirme faktörü (E) tanımlanmıştır:

$$E = \frac{Kimyasal reaksiyon varlığındaki kütle transfer oranı}{Kimyasal reaksiyon olmadığı durumda kütle trasnfer oranı}$$
(4.59)

Kütle transferi iyileştirme faktörünü tanımlayabilmek için birçok yaklaşım kullanılmaktadır ve en yaygın kullanılan yaklaşım kütle transferi iyileştirme faktörünü Hatta sayısının bir fonksiyonu olarak tanımlayan Krevelen ve Hoftijzer'e ait olan nümerik çözümdür (Morsi and Basha 2015). Kimyasal reaksiyon:

$$mA + nB \rightarrow P$$
 (4.60)

ifade edildiğinde ve reaksiyon hızı:

$$-r_A = k_{m,n} C_A^m C_B^n \tag{4.61}$$

olduğunda Hatta sayısı (Ha) aşağıdaki eşitliğe göre tanımlanmaktadır.

$$Ha = \frac{\sqrt{\frac{2}{(m+1)}}k_{m,n}c_{A,i}^{m-1}c_{B,yl\check{g}ln}^{n}D_{A,B}}{k_L}$$
(4.62)

Şekil 4.10'da gösterildiği gibi Ha sayısı filme doğru gerçekleşen difüzyonun kimyasal reaksiyon oranı ile sonsuz hızdaki reaksiyonun iyileştirme faktörü ile karşılaştırılmaktadır.



Şekil 4.10 Birinci derece gaz sıvı reaksiyonunda Krevelen ve Hoftijzer nümerik çözümüne göre iyileştirme faktörü (Morsi and Basha 2015).

Bu çalışmada kütle transferi iyileştirme faktörü hesaplanırken gaz-sıvı arayüzeyindeki SO₂ konsantrasyonuna ve sıvı fazdaki Ca⁺² iyonunun konsantrasyonuna ihtiyaç duyulmaktadır. Bu nedenle iyileştirme faktörü genellikle modelleme çalışmalarında kullanılmaktadır. Literatürdeki çalışmalarda absorpsiyon kolonundaki kütle transferi iyileştirme faktörünün genellikle 5-15 arasında değiştiği gözlenmiştir (Zhu et al. 2015).



BÖLÜM 5

MODELLEME ÇALIŞMALARI

Bu bölümde FGD sistemine ait modelleme çalışmaları anlatılmıştır. Zonguldak ilinde bulunan bir termik santralin FGD ünitelerinin verileri kullanılarak model parametreleri hesaplanmıştır. Bir sonraki bölümde ise teorik verim ile işletme verimi karşılaştırılarak verime etki eden parametreler incelenmiştir.

5.1 SO₂ ABSORPSİYONU MODELLEMESİ

Kömür yakıtlı santrallerde yanma sonrasında açığa çıkan SO₂ gazının baca gazından arıtımı kireçtaşı çözeltisi kullanılarak absorpsiyon ile sağlanmaktadır. Absorbsiyon kolonunda kireçtaşı çözeltisi sirkülasyon pompaları ile baca gazı üzerine püskürtülür ve SO₂ gazının kireçtaşı çözeltisine absorpsiyonu sonucu alçıtaşı (CaSO₄) çözeltisi oluşur. SO₂ gazının absorpsiyonu esnasında gerçekleşen kimyasal reaksiyonlar Çizelge 5.1'de sunulmuştur.

Çizelge 5.1 Kimyasal reaksiyonlar.

$SO_{2,aq} + H_2O \leftrightarrow HSO_3^- + H^+$
$\mathrm{HSO}_3^- \leftrightarrow \mathrm{SO}_3^{-2} + \mathrm{H}^+$
$CaCO_{3,k} \rightarrow Ca^{+2} + CO_3^{-2}$
$\mathrm{CO}_3^{-2} + \mathrm{H}^+ \leftrightarrow \mathrm{HCO}_3^-$
$HCO_3^- + H^+ \leftrightarrow CO_{2,aq} + H_2O$
$\mathrm{HSO}_3^- + \frac{1}{2}\mathrm{O}_2 \leftrightarrow \mathrm{SO}_4^{-2} + \mathrm{H}^+$
$\mathrm{SO}_3^{-2} + \frac{1}{2}\mathrm{O}_2 \leftrightarrow \mathrm{SO}_4^{-2}$
$\mathrm{Ca^{+2}} + \mathrm{SO_4^{-2}} + \mathrm{2H_2O} \leftrightarrow \mathrm{CaSO_4} \times \mathrm{2H_2O}$
$CaCO_3 + SO_2 + \frac{1}{2}O_2 + 2 H_2O \rightarrow CaSO_4 \times 2 H_2O + CO_2$

Baca gazından kireçtaşı çözeltisine geçen SO₂ absorpsiyon hızı (mol/m³ s) toplam gaz kütle transfer katsayısı kullanılarak:

$$N_{SO_2} = K_G \alpha \Delta P_{SO_2} \tag{5.1}$$

elde edilir.

Damlalarının küresel olduğu kabulünde, hacim başına düşen arayüzey:

$$\alpha = \frac{6\varepsilon_G}{d_p} \tag{5.2}$$

olarak tanımlanır. Burada " ε_G " gaz fraksiyonu ve " d_p " sıvı damlanın ortalama çapıdır (m).

Baca gazındaki SO₂ konsantrasyonu kısmi basınç ile ifade edildiğinde; sıvı filmdeki SO₂ konsantrasyonun sıvıdaki SO₂ konsantrasyonuna eşit olduğu varsayımında, SO₂ molekülünün kütle transferindeki itici kuvvet basınç farkına eşittir:

$$\Delta P_{SO_2} = P_{SO_2} - \frac{c_{SO_2}}{H} \tag{5.3}$$

Bu denklemde sıvı film arayüzeyindeki SO₂ konsantrasyonu, kireçtaşı çözeltisindeki SO₂ konsantrasyonuna eşit kabul edilmiştir. Ayrıca kireçtaşı çözeltisine geçen SO₂ gazının neredeyse tamamının reaksiyona girerek alçıtaşı (CaSO₄) oluşturduğu varsayılmıştır. Çizelge 5.1'de sunulan alçıtaşı oluşum reaksiyon hızı oldukça yüksektir (Ebrahimi et al. 2003). Bu durumda SO₂ gazının fazlar arası kütle transferini belirleyen en önemli parametre baca gazındaki SO₂ gazının kısmi basıncı olmaktadır.

Baca gazındaki SO₂ gazının kireçtaşı çözeltisine absorpsiyonunda toplam gaz kütle transfer katsayısı Denklem (4.32) kullanılarak yazıldığında:

$$\frac{1}{K_G} = \frac{1}{EHk_L} + \frac{1}{k_G}$$
(5.4)

elde edilir. Burada eğimin (m') gazlarda çözünürlüğü içeren Henry sabitinin (H^*) tersine eşit olduğu gözlenmektedir. SO₂ gazının suda çözünmesinde elde edilen termodinamik denge sabitinin (H) sıcaklığa bağlı değişimi aşağıdaki denklemde sunulmuştur (Bandyopadhyay and Biswas 2006):

$$H = exp\left(\frac{32143,3}{T} + 198,14\ln T - 0,3394 \times T - 1135,62\right)$$
(5.5)

Bu denklemde "*T*" ortam sıcaklığıdır ve mutlak sıcaklık (K) biriminde kullanılmalıdır. Denklem (5.4)'de kütle transferi iyileştirme faktörünün de (*E*) yer aldığı gözlenmektedir. Kütle transferi iyileştirme faktörünün Denklem (4.59)'a göre tanımı göz önüne alındığında, kireçtaşı oluşum reaksiyonun hızı yüksek olduğundan kütle transferinde direncin moleküler taşınımda olduğu belirlenmektedir ve kütle transferi iyileştirme faktörü aşağıdaki eşitlik ile tanımlanmaktadır (Dou et al. 2009):

$$E = 1 + \xi \frac{D_{Ca,su}}{D_{SO_2,su}} \frac{C_{CaCO_3}}{c_{i,SO_2}}$$
(5.6)

Burada " $D_{SO_2,su}$ " SO₂'nin sudaki difüzyon katsayısı (m²/s), " $D_{Ca,su}$ " Ca⁺²'nin sudaki difüzyon katsayısı (m²/s), " C_{caCO_3} " kireçtaşının sudaki konsantrasyonu (kmol/m³), " C_{i,SO_2} " SO₂'nin arayüzeyde sıvı fazdaki konsantrasyonu (kmol/m³), " ξ " ise SO₂/CaCO₃ mol oranı olarak tanımlanmıştır.

FGD ünitesinde çözelti sirkülasyon pompaları ile sisteme pompalanarak karışım sağlandığından, sistem tam karışımlı bir reaktör olarak modellenmiştir (Dagaonkar et al. 2001). Sabit hacimli bir sıvıdan geçen gazdaki SO₂ konsantrasyonunun zamana göre değişimi, SO₂ gazının absorpsiyon hızını verecektir:

$$N_{SO_2} = -\frac{dC_{SO_2}}{dt} \tag{5.7}$$

İdeal gaz kabulünde kısmi basınç ile konsantrasyon arasındaki bağlantı:

$$C_{SO_2} = \frac{P_{SO_2}}{RT}$$
(5.8)

olduğundan Denklem (5.7) SO₂ gazının kısmi basıncına bağlı olarak:

$$N_{SO_2} = -\frac{1}{RT} \frac{dP_{SO_2}}{dt}$$
(5.9)

ifade edilir.

Bu durumda sürekli bir sistemde çözelti debisi "L" ve baca gazı debisi "G" olduğunda, SO₂ molekülünün baca gazından kireçtaşı çözeltisine absorblanan mol sayıları eşit olacağından:

$$N_{SO_2} = \frac{G}{L R T} \left(\frac{-dP_{SO_2}}{dt} \right)$$
(5.10)

elde edilir. Denklem (5.1) ve Denklem (5.10)'da tanımlanan SO₂ absorpsiyon hızları birbirine eşittir:

$$\frac{G}{LRT}\left(\frac{-dP_{SO_2}}{dt}\right) = K_G \alpha P_{SO_2} \tag{5.11}$$

Gaz ve sıvı debilerinin zamana bağlı olarak değişmediği ve sıcaklığın sabit olduğu durumda Denklem (5.11)'in integrali aşağıdaki eşitlikte sunulmuştur:

$$ln\frac{P_{SO_{22}}}{P_{SO_{21}}} = -\frac{K_G \,\alpha \,L \,R \,T t_o}{G} \tag{5.12}$$

Burada " $P_{SO_2,1}$ "ve " $P_{SO_2,2}$ " FGD ünitesinin giriş ve çıkışındaki SO₂ gazının kısmi basınçlarıdır. Ayrıca FGD ünitesinde baca gazının alıkonma süresi (t_o), FGD ünitesinde absorpsiyon kolonu hacmi ve baca gazı debisi bilindiğinden:

$$t_0 = \frac{V_d}{G} \tag{5.13}$$

elde edilir. Burada " V_d " FGD ünitesinde absorpsiyon kolonunun toplam hacmidir (m³). Denklem (5.13) Denklem (5.12)'de yerleştirildiğinde:

$$ln\frac{P_{SO_{22}}}{P_{SO_{21}}} = -\frac{K_G \,\alpha \,L \,R \,TV_d}{G^2} \tag{5.14}$$

elde edilir. FGD ünitesinde SO₂ gazının arıtım verimi (η_{SO_2}) giriş ve çıkıştaki baca gazındaki SO₂ gazının konsantrasyonuna bağlıdır:

$$\eta_{SO_2} = 1 - \frac{P_{SO_2,2}}{P_{SO_2,1}} \tag{5.15}$$

Denklem (5.14) ve Denklem (5.15) birleştirildiğinde, SO₂ giderim verimi:

$$\eta_{SO_2} = 1 - e^{-\frac{\alpha K_G R T V_d L}{G^2}}$$
(5.16)

elde edilir (Dou et al. 2008).

5.2 MODEL PARAMETRELERININ HESAPLANMASI

Bu çalışmada 2×615 MW (Tesis I) ve 2×700 MW (Tesis II) kapasiteli termik santrallerde yer alan dört farklı FGD ünitesinin SO₂ giderim verimleri karşılaştırılmıştır. Tesis I olarak ifade edilen santralde 615 MW kapasiteli iki tesis bulunmaktadır ve her bir tesise ait ayrı bir FGD ünitesi bulunmaktadır. Tesis I'deki FGD üniteleri FGD₁ ve FGD₂ olarak isimlendirilmiştir. Tesis II olarak tanımlanan ikinci termik santralde de 700 MW kapasiteli iki tesis bulunmaktadır ve bu tesislere ait FGD üniteleri de FGD₃ ve FGD₄ olarak tanımlanmıştır.

Her iki termik santralde (Tesis I ve Tesis II) aynı özellikte kömür kullanılmaktadır. Kazanlara beslenen kömürün kükürt içeriği ortalama %0,6-0,7 aralığındadır. Ayrıca dört FGD ünitesinde SO₂ arıtımında kullanılan kireçtaşının kimyasal özellikleri de benzerdir (Çizelge 3.2).

Şekil 5.1'de Tesis II'ye ait FGD₃ ve FGD₄ ünitelerinde gaz ve sıvı akış bölgeleri gösterilmiştir. FGD₁ ve FGD₂ üniteleri de benzer yapıdadır ancak sirkülasyon pompa sayısı ve buna bağlı olarak sprey hatları sayısı farklılık göstermektedir. Her bir FGD ünitesi için boyut ve kapasite değerleri Çizelge 5.2'de sunulmuştur. Elektrik enerjisi üretim değerlerine göre Tesis II'nin SO₂ arıtma kapasitesinin Tesis I'den daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu nedenle Tesis II'de aborber çapı, sirkülasyon pompa sayısı, her katmandaki nozul sayısı, sıvı ve gaz hacimleri Tesis I'e göre daha fazladır. Ancak Tesis I'de sirkülasyon pompa sayısı daha az olmakla birlikte karışımı daha iyi sağlayabilmek için sıvı debisi Tesis II'den daha yüksektir. Tüm FGD ünitelerinde pH çalışma aralığı normal işletme şartlarında 5,2-5,4'tür. Ayrıca tüm FGD ünitelerinde baca gazı sıcaklığı girişte ortalama 100°C ve çıkışta ortalama 50°C'dir. Bu nedenle modelleme çalışmalarında gaz fazındaki parametrelerin hesabında ortalama sıcaklık (75°C) kullanılmıştır. Sıvı faz için ise parametre hesaplamalarında absorpsiyon kolonundaki çözeltisinin ortalama sıcaklık değeri olan 40°C kullanılmıştır.



Şekil 5.1 FGD₃ ve FGD₄ üniteleri.

Tesis I ve Tesis II'de FGD ünitelerinde işletme şartlarında çoğunlukla sıvı seviyeleri genellikle 7 m ve 10,5 m'de sabit tutulduğundan modelleme çalışmalarında sıvı hacim hesaplamalarında bu seviyeler kullanılmıştır. Gaz hacmi hesaplamalarında ise baca gazı giriş noktası ile en yüksekte bulunan sprey hattı arasındaki yükseklik esas alınmıştır. Damlacık çapı olarak FGD ünitelerinde kullanılan nozulların kataloğunda sunulan Sauter çapı kullanılmıştır. Damlacık kütlesi damlacık hacmi ve yoğunluğu kullanılarak hesaplanmıştır. Kireçtaşı çözeltisinin yoğunluğu 1100 kg/m³ kabul edilmiştir. Gaz – sıvı arayüzey alanı α (m²/m³) ise Denklem (5.2)
ile hesaplanmıştır. Bunlara ek olarak baca gazı ortalama hızı baca gazı debisinin absorpsiyon kolonunun kesit alanına bölünmesiyle elde edilmiştir.

	TESIS I		TESIS II	
	FGD ₁	FGD ₂	FGD ₃	FGD ₄
Güç (MW)	615	615	700	700
Sıvı hacmi (m ³)	1.800	1.800	3.600	3.600
Gaz hacmi (m ³)	2.200	2.200	4.600	4.600
Reaktör Çapı / Absorpsiyon Kolonu Çapı (m)	18,2/15,6	18,2/15,6	21/17,5	21/17,5
Sıvı yüksekliği (m)	7-7,5	7-7,5	10-11	10-11
Sirkülasyon pompa debisi (m ³ /sa)	10.020	10.020	8.800	8.800
Sirkülasyon pompası sayısı	3	3	6	6
Nozul sayısı (her katman için)	80	80	204	204
Damlacık çapı (µm)	2000	2000	2000	2000
Damlacık kütlesi (kg)	4,61×10 ⁻⁶	4,61×10-6	4,61×10 ⁻⁶	4,61×10 ⁻⁶
Baca gazı yoğunluğu (kg/m ³)	1,28	1,28	1,28	1,28
Sıcaklık (°C)	75	75	75	75
pH	5,2-5,4	5,2-5,4	5,2-5,4	5,2-5,4
Gaz debisi (m ³ /s)	540	540	550	550
Sıvı debisi (m ³ /s) (1 pompa için)	10.020	10.020	8.800	8.800
Gaz Sıvı Arayüzey Alanı/Sıvı Hacmi	1650	1650	1683	1683
Gaz Hızı (m/s)	2,83	2,83	2,29	2,29

Çizelge 5.2 FGD ünitelerinin boyut ve kapasite verileri.

SO₂ gazının su içerisindeki difüzyon katsayısı ($D_{SO_2,su}$) Çizelge 5.3'te sunulan suyun fiziksel özellikleri kullanılarak Denklem (4.12)'ye göre 2,45 × 10⁻⁹ m^2/s olarak hesaplanmıştır. Bu değer literatür değerleri ile tutarlıdır (Dou et al. 2009, Bravo et al. 2002).

	Su	Kaynak
Viskozite (cP) (40°C)	0,65858	(Maloney 2008)
Yüzey Gerilimi (N/m) (40°C)	0,0696	(Enginnering Toolbox)
Birleşme Parametresi	2,6	(Uysal 2003)
Molar Hacim (m ³ /kmol)	0,0448	(Uysal 2003)

Çizelge 5.3 Suyun fiziksel özellikleri.

SO₂'nin havadaki difüzyon katsayısı ise $(D_{SO_2,gaz})$ Chapman-Enskog teorisi ile Denklem (4.5) kullanılarak hesaplanmıştır. SO₂ ve hava için " $\frac{\epsilon_A}{K}$ " ve " σ_A " değerleri sırasıyla 335,4 K, 4,112 × 10⁻¹⁰m ve 78,6 K, 3,711 × 10⁻¹⁰m olarak alınmıştır (Uysal 2003). Efektif çarpışma çapı (σ_{AB}) Denklem (4.6) ile hesaplanmıştır. Boyutsuz çarpışma integrali ($\Omega_{D,AB}$) 1,0506 (Uysal 2003) alınarak difüzyon katsayısı ($D_{SO_2,gaz}$) 1,68 × 10⁻⁵ m²/s olarak hesaplanmıştır. Bu değer literatür değerleri ile tutarlıdır (Dou et al. 2009). Kireçtaşının sudaki difüzyon katsayısı ($D_{Ca,su}$) ise 40°C için 1,14 × 10⁻⁹ (Bravo, 2002) ve aynı sıcaklıktaki sıvının yüzey gerilimi 6,96 × 10⁻² $\frac{N}{m}$ olarak alınmıştır (Engineering Toolbox).

Baca gazının FGD ünitesine giriş ve çıkış sıcaklıklarının aritmetik ortalama değeri 75°C'dir. Bu sıcaklıktaki termodinamik denge sabiti (H) Denklem (5.5) ile hesaplanmıştır ve 0,23 $kmol/m^3 atm$ olarak bulunmuştur. Hesaplamalarda baca gazının viskozitesi 75°C'deki havanın viskozitesine eşit olduğu kabul edilmiştir (2,0 * 10⁻⁵ kg/m s) (Mccabe et al. 2005).

Denklem (5.7)'ye göre kütle transferi iyileştirme faktörünü (*E*) hesaplayabilmek için gaz-sıvı arayüzeyindeki SO₂ konsantrasyonun ve Ca⁺² iyonunun sıvı fazdaki konsantrasyonun bilinmesi gerekmektedir. Bu değerlerin FGD ünitelerinde ölçümü mümkün olmadığından modelleme çalışmalarında kütle transferi iyileştirme faktörü için literatürde sunulan değerler kullanılmıştır. Literatür çalışmalarına göre "*E*" genellikle 5-15 arasında değişmektedir (Zhu et al. 2015).

Reynolds, Schmidt ve Sherwood sayıları sırasıyla Denklem (4.37), Denklem (4.38) ve Denklem (4.39); sıvı kütle transfer katsayısı (k_L) Denklem (4.45); gaz kütle transfer katsayısı (k_G) Frossling denklemi kullanılarak Denklem (4.41) ve Denklem (4.44) ile hesaplanmıştır. Toplam gaz kütle transfer katsayısı (K_G) Denklem (5.4) ile hesaplanmıştır. Kütle transferi iyileştirme faktörü 5 olarak kabul edildiğinde Tesis I ve Tesis II'de yer alan FGD ünitelerinde hesaplanan kütle transfer katsayıları ve boyutsuz sayıların sayısal değerleri Çizelge 5.4'de gösterilmiştir.

Çizelge 5.4'te verilen değerlere göre her iki tesis için hesaplanan Reynolds sayısının 2100'den küçük olması gaz akışının laminer olduğunu göstermektedir. Schmidt sayısının her iki tesis için bire yakın oluşu moleküler momentum difüzyonunun ve moleküler kütle difüzyonunun benzer olduğunu göstermektedir. Tesis I ve II için $\frac{1}{k_L} > \frac{1}{k_G}$ olması nedeniyle SO₂ gazının kireçtaşı çözeltisine kütle transferinde direncin sıvı fazda olduğu belirlenmiştir.

	Parametre	Tesis I	Tesis II
Sıvı Film Kütle Transfer Katsayısı (m/s)	k_L	0,00046	0,00046
Gaz Film Kütle Transfer Katsayısı (kmol/m ² s atm)	k _G	0,00386	0,00353
Toplam Gaz Kütle Transfer Katsayısı (kmol/m ² s atm)	K _G	0,000472	0,000466
Schmidt Sayısı	Sc	0,93	0,93
Reynold Sayısı	Re	361,8	292,8
Sherwood Sayısı	Sh	13,14	12,02

Çizelge 5.4 Kütle transfer katsayıları ve boyutsuz sayılar.





BÖLÜM 6

BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu bölümde termik santrallerde yanma sonucu oluşan baca gazındaki kükürt dioksitin kireçtaşı çözeltisi ile arıtımında kullanılan model (Dou et al. 2008) ile FGD ünitesinde sıvı/gaz oranı, sıcaklık, kütle transferi iyileştirme faktörü ve damlacık boyutunun arıtma verimine olan etkisi araştırılmıştır. Ayrıca modelden elde edilen SO₂ giderim verimi tahmin değerleri, Zonguldak ilinde bulunan termik santraldeki dört FGD ünitesinden elde edilen işletme verimleri ile karşılaştırılmıştır.

6.1 FGD ÜNİTESİNDE SO2 GİDERİM VERİMİ MODELİ

Bölüm 5'te baca gazından kükürt dioksitin FGD ünitesinde kireçtaşı çözeltisi ile arıtımı için verilen model empirik bir modeldir ve Dou et al. (2008) tarafından elde edilmiştir. SO₂ giderim verimi yüzde olarak ifade edildiğinde:

$$\eta_{SO_2} = \left(1 - e^{-\frac{\alpha K_G R T V_d L}{G^2}}\right) \times 100 \tag{6.1}$$

elde edilir. Bu modelde gaz ve sıvı sıcaklıklarının sabit kaldığı kabul edilmiştir. Model parametrelerinin hesabında baca gazı sıcaklığı 75°C ve çözelti sıcaklığı 40°C olarak alınmıştır. FGD ünitelerinde basıncın (1 atm) ve sıcaklıkların sabit olması nedeniyle modelde kullanılan termodinamik denge sabiti (H) ve difüzyon katsayıları da sabittir. Ayrıca modelde kireçtaşı çözeltisinde karışımın mükemmel olduğu ve sıvı damlacıkların küre şeklinde olduğu varsayılmıştır. Bunlara ek olarak sıvı film arayüzeyindeki SO₂ konsantrasyonu kireçtaşı çözeltisindeki SO₂ konsantrasyonuna eşit kabul edilmiştir. Çalışmada Tesis I ve Tesis II olarak adlandırılan iki termik santralde bunulan FGD ünitelerinde işletme verimleri hesaplanmıştır. İşletme verimleri FGD ünitesinin girişindeki ve çıkışındaki SO₂ konsantrasyonları kullanılarak Denklem (6.2) ile hesaplanmıştır.

$$\eta_{SO_2i\$l.} = \frac{Giri\$ SO_2 \ konsantrasyonu-\zeta_{lkl\$} \ SO_2 \ konsantrasyonu}{Giri\$ \ SO_2 \ konsantrasyonu} \tag{6.2}$$

Bu çalışmada Tesis I için kullanılan işletme değerleri bir yılı kapsayacak şekilde sistemden otomatik olarak alınmıştır. Tesis II için kullanılan işletme değerleri ise manuel olarak kaydedilmiştir. Bu nedenle Tesis I'e ait çok daha fazla veri bulunmaktadır. Ayrıca sıcaklık değerleri Tesis I'de otomatik olarak kaydedilmemektedir. Bu nedenle sıcaklığın SO₂ giderim verimine etkisi incelenirken model tahmin sonuçları sadece Tesis II'den elde edilen işletme sonuçları ile karşılaştırılmıştır. Tesis I ve Tesis II'de yer alan ünitelerde kömür içerisindeki kükürt oranına bağlı olarak genelde iki ya da üç adet sirkülasyon pompası çalışmaktadır. Bu nedenle işletmeden elde edilen veriler değerlendirilerek sirkülasyon pompa sayılarına bağlı L/G oranları hesaplanmış ve bu oranlarda model giderim verimi tahminleri elde edilmiştir.

6.2 FGD MODELİNDEKİ KÜTLE TRANSFER KATSAYILARI

Tesis I ve Tesis II'de yer alan FGD üniteleri boyut olarak incelendiğinde FGD₁'in FGD₂ ve FGD₃'ün FGD₄ ile eşdeğer boyutta olduğu gözlenmektedir (Çizelge 5.2).

Sıvı film kütle transfer katsayısı (k_L) Denklem (4.45) ve Denklem (4.46) kullanılarak hesaplanmıştır. Bu denklemlere göre k_L kükürt dioksitin difüzyon katsayısı ile damlacık çapının fonksiyonudur. Çalışılan FGD ünitelerinde sıcaklıklar eşit ve sabit olduğundan; ayrıca damlacık çapı eşit alındığından her bir ünitedeki k_L eşittir (Çizelge 5.4).

Gaz film kütle transfer katsayısı (k_G) Sherwood (Sh) sayısının değerine göre hesaplanmaktadır (Denklem (4.44)) ve karakteristik uzunluk damlacık çapı olarak alınmıştır. Sherwood sayısı ise Reynolds (Re) ve Schmidt (Sc) sayılarına bağlıdır (Denklem (4.41) – Denklem (4.43)). Çizelge 5.4'te hesaplanan Re ve Sc sayıları incelendiğinde tüm FGD ünitelerinde Sh sayısının hesabında Frossling denkleminin (Denklem (4.41) geçerli olduğu görülmektedir. FGD₁ ve FGD₂ için hesaplanan Sh sayısı 13,14 iken FGD₃ ve FGD₄ için 12,02'dir. Elde edilen Sh sayılarından Denklem (4.44) yardımıyla Tesis I ve Tesis II'deki FGD üniteleri için k_G sırasıyla 0,00386 kmol/m² s atm ve 0,00353 kmol/m² s atm olarak elde edilmiştir.

FGD ünitelerinde toplam gaz kütle transfer katsayısı (K_G) Denklem (5.4) kullanılarak hesaplanmıştır. Bu denkleme göre K_G sıvı ve gaz film kütle transfer katsayıları (k_L ve k_G), termodinamik denge sabiti (H) ve kütle transfer iyileştirme faktörüne bağlıdır (E). Eşit sıcaklıklar kullanıldığından her bir FGD ünitesinde termodinamik denge sabiti sayısal olarak aynı değerdedir. Ayrıca tüm FGD ünitelerinde E'nin değeri 5 olarak kullanılmıştır ve nedeni bir sonraki başlıkta detaylı bir şekilde açıklanacaktır. Bu durumda FGD₁ ve FGD₂'de K_G 0,000472 kmol/ m^2 s atm; FGD₃ ve FGD₄'te 0,000466 kmol/ m^2 s atm olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlara göre Tesis I'de yer alan FGD ünitelerindeki SO₂ absorpsiyonu çok az bir fark olmakla birlikte Tesis II'deki FGD ünitelerinden daha verimli çalışmaktadır. Bu nedenle FGD₁ ve FGD₂'de absorpsiyonda sıvı ve gaz arayüzeyinin daha iyi sağlandığı düşünülmektedir. Çizelge 5.4'te sunulan değerlere göre Tesis I'de yer alan FGD ünitelerinde *Re* sayısı (361.8) Tesis II'deki FGD ünitelerindeki *Re* sayısından (292.8) az da olsa daha yüksektir.

6.3 KÜTLE TRANSFERİ İYİLEŞTİRME FAKTÖRÜNÜN SO2 GİDERİM VERİMİNE ETKİSİ

Kütle transferi iyileştirme faktörü "*E*" nin hesaplanabilmesi için gaz-sıvı arayüzeyindeki SO₂ konsantrasyonu ve Ca⁺² iyonunun sıvı fazdaki konsantrasyonunun bilinmesi gerekmektedir. Arayüzeydeki konsantrasyon tahminleri deneysel olarak ölçülemediğinden genellikle bu değerler model tahmini ile elde edilmektedir. Literatürde baca gazından SO₂ giderimi üzerine yapılan birçok çalışma bulunmaktadır (Zhu et al. 2015, Warych and Szymanowski 2001, Zhong et al. 2008, Kallinikos et al. 2010). Bu çalışmalarda genel olarak L/G oranı, damlacık yarıçapı, Ca/S oranı, baca gazı hızı, çözelti pH'ı, sprey hatları yüksekliği gibi FGD ünitelerinde SO₂ giderim verimini etkileyen parametrelere bağlı model elde edilmiştir ve belirtilen parametrelerin giderim verimine etkisi incelenmiştir.

Literatürde yer alan çalışmalara göre FGD ünitelerinde "E" çoğunlukla 5-15 arasında değişmektedir (Zhu et al. 2015). Bahsi geçen E değerleri için Denklem (6.1) kullanılarak elde edilen model SO₂ giderim verimleri Şekil 6.1'de sunulmuştur. Bu sonuçlar modelde kullanılan E'nin SO₂ giderim verimini önemli ölçüde etkilediğini göstermektedir. Tesis I için (FGD₁ ve

FGD₂) E'nin 5'ten 15'e artması durumunda giderim verimi %92,17'den %99,78'e yükselmiştir. Tesis II için (FGD₃ ve FGD₄) ise aynı şartlar altında giderim verimi %98,84'ten %100'e yükselmiştir. Ayrıca E'nin 15'ten büyük değerleri için arıtma verimi çalışılan tüm FGD ünitelerinde %100'dür.



Şekil 6.1 SO₂ giderim verimi model tahminlerinin kütle transferi iyileştirme faktörüne bağlı olarak model değişimi (Tesis I L/G=15,5 ve Tesis II L/G=13,3).

Ayrıca Denklem (6.1)'de sunulan SO₂ arıtma modeline göre verimi etkileyen en önemli parametre çözelti debisinin baca gazı debisine oranıdır (L/G). Şekil 6.1'de sunulan sonuçlar L/G oranının Tesis I için 15,5 ve Tesis II için 13,3 olduğu durumda geçerlidir. Bu sonuçlar FGD ünitelerinde elde edilen SO₂ işletme verimleri ile karşılaştırıldığında en yakın sonuçların E'nin 5 değeri için elde edildiği gözlenmiştir. Farklı L/G oranlarında hesaplamalar tekrarlandığında benzer sonuçlar elde edilmiştir. Bu bölümden sonraki yapılan tüm model tahminlerinde E değeri 5 olarak alınmıştır.

6.4 L/G ORANININ SO2 GİDERİM VERİMİNE ETKİSİ

Bu çalışmada sirküle olan sıvı debisi (L) ile baca gazı debisi (G) arasındaki oran için çalışma aralığının belirlenmesinde işletme verileri kullanılmıştır. Sirküle olan sıvı debisi çalışan sirkülasyon pompalarının toplam debisine eşittir. Bu nedenle işletme şartlarında farklı sayıda sirkülasyon pompası çalışması L/G oranını değiştirmektedir. İşletme şartlarında Tesis I ve Tesis II için genellikle FGD girişindeki SO2 konsantrasyonuna bağlı olarak iki ya da üç adet sirkülasyon pompası çalışmaktadır. Sirkülasyon pompalarının debileri ile baca gazı debisi kullanılarak işletme şartlarındaki L/G oranları hesaplanmıştır. Tesis I ve Tesis II ünitelerinde işletme verileri incelendiğinde L/G oranının 5-25 L/m³ aralığında değiştiği gözlenmiştir. L/G oranının artmasıyla gazla temas eden sıvı miktarı artmaktadır. Bu durumda baca gazındaki SO2 daha fazla kireçtaşı ile reaksiyona girmektedir. Bu nedenle teorik olarak L/G oranındaki artış ile SO2 giderim veriminde artış beklenmektedir. Tesis I ve Tesis II'de yer alan FGD ünitelerinde Denklem (6.1) ile tanımlanan modele göre elde edilen SO2 giderim verimleri Şekil 6.2'de sunulmuştur. Her iki tesiste 2 FGD ünitesi bulunmasına rağmen, ünitelerin eşdeğer boyutta olması nedeniyle, her bir tesis için belirli bir L/G oranında sadece bir teorik giderim verimi elde edilmiştir. Sonuçlar L/G oranındaki artış ile SO2'nin baca gazından daha yüksek oranda uzaklaştırıldığını göstermektedir. Bu sonuçlar literatürde elde edilen sonuçlar ile benzerlik icermektedir (Zhong et al. 2008, Neveux and Le Moullec 2011, Gerbec et al. 1995). Model sonuçlarına göre FGD ünitelerinde L/G oranının 5 L/m³'ten 10 L/m³'e artırımı SO₂ giderim veriminde yüksek bir değişim sağlamaktadır. L/G oranı 20 L/m³'ten yüksek değerlerde ise bacagazındaki SO2'nin tamamı uzaklaştırılmaktadır. Bu sonuçlar her bir FGD ünitesi için optimum bir L/G oranı bulunduğu göstermektedir. Şekil 6.2'deki sonuçlar Tesis I ve Tesis II'de en uygun L/G çalışma oranlarının sırasıyla 15,5 ve 13,3 olduğunu göstermektedir. Teorik olarak elde edilen bu oranların işletmede uygulanan L/G oranları ile eşleştiği gözlenmiştir ve bu oranlarda çalışan FGD tesisleri tasarım giderim verimlerini sağlamaktadır.



Şekil 6.2 SO₂ giderim verimi model tahminlerinin L/G oranına bağlı değişimi (E = 5).

Tesis I ve Tesis II'de yer alan FGD ünitelerinde L/G oranları FGD girişindeki SO₂ konsantrasyonuma göre belirlenmektedir. Çalışılan termik santrallerde yakılan kömürün kükürt içeriği %0,5-%0,8 arasında değişmektedir ve ortalama olarak %0,6-%0,7 aralığındadır. Ayrıca baca gazındaki kükürt konsantrasyonu ortalama1200-1400 mg/Nm³ aralığında değişmektedir. Tesis I ve Tesis II'deki FGD ünitelerinde kükürt dioksit konsantrasyonuna bağlı olarak iki ya da üç sirkülasyon pompası çalıştırılmaktadır. Tesis I'de 2 ve 3 sirkülasyon pompasına karşılık gelen L/G oranları sırasıyla 10,3 ve 15,5'tir. FGD₁ ve FGD₂ üniteleri için farklı L/G oranlarında modele göre elde edilen tahmini SO₂ giderim verimleri ile işletme SO₂ giderim verimleri Şekil 6.3'de sunulmuştur.



Şekil 6.3 Tesis I'de SO₂ giderim verimi model tahminlerinin işletme giderim verimleri ile karşılaştırılması (E = 5).

Şekil 6.3'e göre L/G oranının yaklaşık 10,3 olduğu durumda (2 adet sirkülasyon pompası çalışıyorken) model verimi %81,7, FGD₁ ve FGD₂ ünitelerinin işletme verimleri %83,9 ve %80,2'dir. L/G oranının 15,5 olduğu durumda ise model verimi %92,2, FGD₁ ve FGD₂ ünitelerinin işletme verimleri %91,4 ve %88,8'dir. FGD₁ ünitesinde elde edilen model ve işletme verimleri birbirleri ile çok yakın değerdedir. Buna karşılık, her iki L/G oranında da, FGD₂ ünitesinde elde edilen işletme giderim verimi modelden ve FGD₁ ünitesinin veriminden daha düşüktür. FGD₂ ünitesinin yıllık bakımında 3 adet sirkülasyon pompasından bir tanesinin nozullarda oluşan tıkanıklık nedeniyle verimli çalışmadığı tespit edilmiştir. Bu nedenle işletme şartlarındaki L/G oranları modelde kullanılan L/G oranlarından daha düşük olacağından işletme giderim verimleri tahminlerden daha düşük elde edilmiştir.

Tesis II'de yer alan FGD₃ ve FGD₄ ünitelerinde model SO₂ giderim verimleri ile işletme giderim verimleri L/G oranına bağlı olarak Şekil 6.4'de sunulmuştur. L/G oranının 8,9 (iki sirkülasyon pompası) olduğu durumda model verimi %94,9; FGD₃ ve FGD₄ ünitelerindeki işletme giderim verimleri %92,3 ve %92,7'dir. L/G oranı 13,3 (üç sirkülasyon pompası) olduğu durumda ise model verimi (%98,8) her iki ünitedeki işletme verimlerinden çok daha yüksek değerdedir (%94,7 ve %95,8).

Şekil 6.3 ve Şekil 6.4'teki sonuçlar karşılaştırıldığında öncelikle FGD1 ve FGD2 ünitelerinin işletme verimlerinin birbirlerinden farklı olduğu ve model giderim tahminlerinin FGD1 ünitesinde daha başarılı sonuçlar verdiği gözlenmektedir. Buna karşılık FGD3 ve FGD4 ünitelerinde işletme giderim verimlerinin birbirlerine daha yakın olduğu gözlenmekle birlikte model tahmin değerlerinin her iki ünite içinde çok daha yüksek olduğu görülmektedir. FGD₃ ünitesi için L/G oranı 13,3 olduğunda model ve işletme giderim verimleri arasındaki fark maksimumdur (%4,1). Bu durumun ilk nedeni model oluşturulurken hesaplanan gaz hacmidir. Modelde gaz hacmi olarak gaz giriş seviyesi ile en üstte bulunan sprey hattı arasındaki hacim alınmıştır. Ancak işletme sırasında en üst sprey hattının bağlı olduğu sirkülasyon pompası her zaman çalışmamaktadır. Bu durum model ve işletme verimleri arasındaki farka neden olmaktadır. Eğer her bir işletme şartına uygun gaz hacmi seçilirse iki verim arasındaki fark azalacaktır. İkinci neden ise sıvı hacmidir. Absorpsiyon kolonundaki sıvı seviyesi çalışma esnasında değişmektedir ve yaklaşık 2 m artış/azalış göstermektedir. Modelde ise sıvı seviyesi sabit kabul edilmiştir. Tesis II'de yer alan FGD3 ve FGD4 ünitelerinin işletme verimleri ile model veriminin farklı olmasına neden olan bu iki durum temelde Tesis I' de yer alan FGD₁ ve FGD₂ üniteleri içinde geçerlidir. Ancak Tesis I'deki ünitelerde üç adet sirkülasyon pompasının olması (Tesis II' deki ünitelerde 6 adet sirkülasyon pompası bulunmaktadır) ve bu üç pompanın da çoğu zaman çalışıyor olması nedeni ile gaz hacminin neden olduğu verimler arasındaki fark Tesis I için çok daha azdır. Ayrıca Tesis I'deki ünitelerde (FGD1 ve FGD2) sıvı seviyesindeki değişim daha düşüktür (yaklaşık 1 m artış/azalış). Absorpsiyon kolonu çapının Tesis I'deki ünitelerde daha küçük olması nedeniyle de sıvı hacminin etkisi Tesis I'de çok daha azdır. Ayrıca absorpsiyon esnasında oluşan damlacık boyutu, sıcaklık ve pH değerlerindeki değişimlerin, FGD ünitelerinde elde edilen model ve işletme kükürt giderim verimleri arasındaki farka neden olabileceği değerlendirilmektedir. Her bir parametrenin kükürt giderim verimine etkisi aşağıdaki başlıklarda detaylı olarak incelenmiştir.



Şekil 6.4 Tesis II'de SO₂ giderim verimi model tahminlerinin işletme giderim verimleri ile karşılaştırılması (E = 5).

6.5 DAMLACIK ÇAPININ SO2 GİDERİM VERİMİNE ETKİSİ

Baca gazındaki SO₂ gazının kireçtaşı çözeltisi ile arıtımında sıvı-gaz arasındaki temas alanı (arayüzey alanı) arıtma verimini etkileyen en önemli parametrelerden birisidir. Bu çalışmada sıvı damlacık çaplarının SO₂ giderim verimine etkisi elde edilen model kullanılarak tahmin edilmiştir. Tesis I ve Tesis II'de yer alan FGD ünitelerinde kullanılan nozulların üretici firma katalog değerlerine göre nozul püskürtme çapları 2000 µm'dir. Şekil 6.5'de farklı damlacık çaplarının model verimine etkisi gösterilmiştir.



Şekil 6.5 SO₂ giderim verimi model tahminlerinin damlacık çapına göre değişimi (E = 5, Tesis I L/G = 15,5 ve Tesis II L/G = 13,3).

Sonuçlar göstermektedir ki damlacık çapı büyüdükçe SO_2 giderim verimi azalmaktadır. Damlacık çapının 1600 µm'den 2000 µm'ye yükseltilmesi, giderim verimlerinde Tesis I'de (FGD₁ ve FGD₂) %2,8 ve Tesis II'de (FGD₃ ve FGD₄) %0,6 oranlarında azalışa neden olmuştur. Elde edilen sonuçlar literatürdeki çalışmalar ile paralellik göstermektedir (Dou et al. 2009, Neveux and Le Moullec 2011).

6.6 SICAKLIĞIN SO2 GİDERİM VERİMİNE ETKİSİ

Denklem (6.1)'e göre SO₂ giderim verimi sıcaklığın bir fonksiyonudur. Ayrıca sıvı-gaz fazları arasındaki SO₂ denge konsantrasyonlarını belirleyen termodinamik denge sabiti sıcaklığa bağlı olarak değişmektedir. FGD ünitelerinde sıcaklığın SO₂ giderim verimine etkisi ünitedeki ortalama sıcaklığın değişimi ile incelenmiştir. Ortalama sıcaklık baca gazının absorpsiyon kolonuna giriş ve çıkış sıcaklığının aritmetik ortalamasına eşdeğer kabul edilmiş ve termodinamik denge sabiti (*H*) bu sıcaklıkta hesaplanmıştır. Çalışılan sıcaklık aralığında SO₂ gazının hava ve su içerisindeki çözünürlükleri çok fazla değişmediğinden sabit kabul edilmiştir. Tesis I'de sıcaklık değerlerine gösterge panelinde yer verilmediğinden sıcaklığa bağlı işletme giderim verimleri Tesis II'den elde edilmiştir. Sonuçlar Şekil 6.6'da gösterilmiştir.



Şekil 6.6 Tesis II'de sıcaklığa bağlı olarak elde edilen SO₂ giderim verimi model tahminlerinin işletme giderim verimleri ile karşılaştırılması (E = 5, L/G=13,3).

Şekil 6.6 incelendiğinde FGD₃ ve FGD₄ ünitelerinde SO₂ işletme giderim verimleri sıcaklık artışı ile az da olsa artış göstermektedir. Her iki ünitede de ortalama sıcaklığın 70°C'den 85°C'ye yükselmesi ile işletme giderim verimlerinde ortalama %1 oranında artış elde edilmiştir. Ancak model verilerine göre ortalama sıcaklığın 70°C'den 85°C'ye yükselmesi ile SO₂ giderim verimi ortalama %3 oranında azalmıştır. Reaksiyon hız sabitlerinin sıcaklığa bağlı değişimlerinin model tahminlerindeki farklılığa neden olabileceği değerlendirilmektedir.

6.7 ÇÖZELTİ pH DEĞERİNİN SO2 GİDERİM VERİMİNE ETKİSİ

Çizelge 5.1'de sunulan reaksiyonlar pH değerine bağlıdır (Córdoba 2015) ve FGD ünitelerinde pH çalışma aralığı 5,2-5,4 değerlerinde sabit tutulmaktadır (Çizelge 5.2). Bu durumun nedeni pH değerinin 5'ten düşük olduğu durumda SO₂ giderim veriminin az olması ve pH değerinin 6'dan büyük olduğu durumda ise kireçtaşı çözeltisinin sistemde çökelti oluşturmasıdır. Denklem 6.1'de sunulan SO₂ giderim verimi modelinde ise pH'ın etkisi yer almamaktadır. FGD₁ ve FGD₂ ünitelerinde elde edilen işletme verilerine göre farklı pH ve L/G oranlarında SO₂ giderim verimleri Şekil 6.7'de gösterilmiştir.



Şekil 6.7 Tesis I'de SO₂ işletme giderim verimlerinin pH ile değişimi.

Tesis I'den elde edilen işletme verilerine göre FGD₁ ve FGD₂ ünitelerinde SO₂ giderim verimleri pH artışı ile artmaktadır. Her iki ünitede de L/G oranlarının 10,3 ve 15,5 olduğu durumda benzer sonuçlar elde edilmiştir. Absorpsiyon kolonunda SO₂ kireçtaşı (CaCO₃) ile reaksiyona girerek alçıtaşını (CaSO₄) oluşturmaktadır ve karbondioksit ortaya çıkmaktadır (Çizelge 5.1). Bu nedenle çözeltinin pH'ı alçıtaşı oluşumu ile azalış göstermektedir. Bu nedenle

çözelti pH'ını artırmak için absorpsiyon kolonuna kireçtaşı çözeltisi beslenmektedir. Bu durumda ortamdaki kireçtaşı konsantrasyonu arttığından SO₂ giderim veriminde artış sağlanacaktır. L/G oranı 10,3 olduğunda pH değerinin 5,2'den 6'ya yükselmesi ile FGD₁'de giderim verimi %81,74-%85,8 aralığında (%4,06 artış); FGD₂'de ise %76,59-%83,84 (%7,25 artış) aralığında değişmektedir. Benzer şekilde L/G oranı 15,5 olduğunda aynı ünitede giderim verimi %90,1-%93,16 (%3,06 artış) ve %87,16-%91,27 (%4,11 artış) aralığında değişmektedir.

Benzer sonuçlar Tesis II'de yer alan ünitelerde de elde edilmiştir (Şekil 6.8). L/G oranı 8,9 iken pH değeri 5,2'den 5,6'ya yükseldiğinde FGD₃'te giderim verimi %91,42-%92,80 aralığında (%1,38 artış) ve pH değeri 5,4'den 5,6'ya yükseldiğinde FGD₄'te giderim verimi %92,07-%93,26 (%1,19 artış) gözlenmiştir. L/G oranı 13,3 iken pH değeri 5'den 5,8'e değiştiğinde FGD₃'te giderim verimi %93,55-%95,39 (%1,84 artış) ve FGD₄'te giderim verimi %95,32-%96,33 aralığında (%1 artış) değişmektedir.



Şekil 6.8 Tesis II'de SO₂ işletme giderim verimlerinin pH ile değişimi.



BÖLÜM 7

SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada termik santrallerde yanma sonucu ortaya çıkan baca gazındaki kükürt dioksitin kireçtaşı çözeltisi kullanılarak arıtımında giderim verimini etkileyen parametreler belirlenerek etkileri incelenmiştir. Bu nedenle literatürde bulunan modeller incelenerek bir SO₂ giderim modeli seçilmiş (Dou et al. 2008) ve endüstriyel boyuttaki dört FGD ünitesi için model parametreleri belirlenmiştir. Modelde yer alan en önemli parametreler toplam gaz kütle transfer katsayısı, baca gazı debisi, çözelti debisi, absorpsiyon kolonu hacmi ve sıcaklıktır. Öncelikle suyun ve SO₂ gazının fiziksel özellikleri ile akış dinamikleri kullanılarak kütle transfer katsayıları hesaplanarak dört FGD ünitesindeki teorik SO₂ giderim verimleri model yardımıyla tahmin edilmiştir. Kullanılan modelin geçerliliği FGD ünitelerinin bir yıllık çalışması esnasında elde edilen işletme giderim verimleriyle karşılaştırılarak değerlendirilmiştir. Endüstriyel boyuttaki FGD üniteleri Zonguldak ilinde bulunan bir termik santralde yer almaktadır. Bu çalışmada yer alan FGD₁ ünitesi FGD₂ ünitesi ile ve FGD₃ ünitesi FGD₄ ünitesi ile eşdeğer boyuttadır. Elde edilen sonuçlara göre:

- Kükürt dioksit giderim modelinden elde edilen verim tahminleri, FGD ünitelerindeki işletme giderim verimleri ile uyum içerisindedir.
- Kükürt dioksit giderim modelinde verimi belirleyen en önemli parametre toplam gaz kütle transfer katsayısıdır. FGD ünitelerinde kütle transfer katsayısı fiziksel ortam şartlarının yanında temel olarak gaz-sıvı ara yüzey alanı ve akış dinamiğine bağlıdır.
- Kükürt dioksit giderim modelinden elde edilen verim tahmin sonuçları, verimin kütle transfer iyileştirme faktörünün kuvvetli bir fonksiyonu olduğunu göstermiştir. Çalışmada üç farklı kütle transferi iyileştirme faktörü (5, 10 ve 15) test edilmiştir. Kütle transfer iyileştirme faktörü 5'ten 15'e artırıldığında, Tesis I ve Tesis II'deki FGD ünitelerinde giderim verimlerinde sırasıyla %7,61 ve %1,16 artış belirlenmiştir. Elde

edilen model tahmin sonuçları işletme giderim verimleri ile karşılaştırıldığında, çalışılan FGD ünitelerinin tamamında, kütle transfer iyileştirme faktörü 5 olduğunda en yakın sonuçlar elde edilmiştir. Bu sonuç FGD ünitelerinde baca gazından SO₂'in difüzyon ile kireçtaşı çözeltisine taşınımı en önemli adım olmakla birlikte çözeltide oluşan reaksiyon hızlarının da etkili olduğunu göstermektedir.

- L/G oranındaki artış kükürt dioksit giderim modelinden elde edilen verim tahminlerinde artışa neden olmuştur. Benzer durum FGD ünitelerinden elde edilen işletme giderim verimleri için de geçerlidir. L/G oranına bağlı olarak elde edilen model ve işletme giderim verimleri arasında maksimum %4,1 oranında bir fark bulunmaktadır. Bu sonuçlar kullanılan kükürt giderim modelinin çalışılan dört FGD ünitesinden elde edilen işletme verileri ile uyumlu olduğunu göstermektedir.
- Kükürt dioksit giderim modeli ile elde edilen verim tahminlerine göre Tesis I ve Tesis II'deki FGD üniteleri için en uygun L/G oranları sırasıyla 15,5 ve 13,3 olarak belirlenmiştir. Teorik olarak elde edilen bu oranların FGD ünitelerinde işletmede uygulanan L/G oranları ile eşleştiği gözlenmiştir.
- Kükürt giderim modeline göre damlacık çapı attıkça verim azalmaktadır. Damlacık çapının 1600 µm'den 2000 µm'ye artırılması giderim veriminde Tesis I'de %2,8 ve Tesis II'de %0,6 oranında azalışa neden olmuştur.
- Tesis II'deki FGD₃ ve FGD₄ ünitelerinde işletme verileri incelendiğinde, baca gazı sıcaklığının işletme şartlarına bağlı olarak ortalama 70°C 85°C aralığında değiştiği tespit edilmiştir. Ayrıca baca gazı sıcaklığındaki 15°C artış ile işletme giderim verimlerinde %1 oranında artış olduğu gözlenmiştir. Buna karşılık kükürt giderim modelinde 15°C sıcaklık artışında giderim veriminde %3 oranında azalma elde edilmiştir. Bu sonuçlar kullanılan modelin absorpsiyon kolonunda sıcaklığın değişmediği durumlarda anlamlı sonuçlar verdiğini göstermektedir.
- Kükürt dioksit giderim modeli FGD ünitesinde sabit sıcaklık ve pH için geçerlidir. Bu nedenle modelde kullanılan fiziksel ve kimyasal parametreler (denge sabitleri, reaksiyon hızları vb.) belirli bir sıcaklık değerinde hesaplanarak sabit kabul edilmiştir.

Ancak işletme verilerine göre çözelti pH değerinin artması ile SO₂ giderim verimi artmaktadır. Buna karşılık kullanılan kükürt giderim modelinden çözelti pH değerinin model verimine herhangi bir etkisi yoktur. Bu nedenle kükürt giderim modelinde sıcaklık ve pH değişimleri ele alınarak geliştirildiğinde, model tahminleri ile işletme verimleri arasındaki farkın daha da azalacağı öngörülmektedir. Reaksiyonlardaki denge sabitlerinin sıcaklık ve pH değerine bağlı fonksiyonları kullanılarak modele eklenebileceği düşünülmektedir.





KAYNAKLAR

- **Al-Rawajfeh A E** (2004) Modelling and Simulation of CO₂ Release in Multiple-Effect Distillers for Seawater Desalination. *PhD Thesis*, Martin-Luther University, Institute of Thermal Process Engineering, Department of Engineering Sciences, Halle 116 p.
- Annesini M C, Marrelli L, Piemonte V and Turchetti L (2017) Artificial Organ Engineering. 1st edition. ISBN: 978-1-4471-6443-2, Springer, London (e-book), 265 p.
- **Bandyopadhyay A and Biswas MN** (2006) Prediction of the removal efficiency of a novel two-stage hybrid scrubber for flue gas desulfurization. *Chemical Engineering & Technology*, 29 (1): 130-145.
- **Bravo R V, Camacho R F, Moya V M and García L A I** (2002) Desulphurization of SO₂-N₂ mixtures by limestone slurries. *Chemical Engineering Sciences*, 57: 2047-2058.
- **Brogren C and Karlsson HT** (1997) Modeling the absorption of SO₂ in a spray scrubber using the penetration theory. *Chemical Engineering Science*, 52 (18): 3085-3099.
- **Córdoba P** (2015) Status of Flue Gas Desulphurisation (FGD) systems from coal-fired power plants: Overview of the physic-chemical control processes of wet limestone FGDs. *Fuel*, 144: 274-286.
- **Çay M S** (2013) Kömür Yakıtlı Termik Santrallarda Baca Gazı Kanalına Kuru Sorbent Enjeksiyonu İle Kükürt Giderme Sisteminin İncelenmesi. *Yüksek Lisans Tezi*, Hitit Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Makine Mühendisliği Anabilim Dalı, Çorum, 72 s.
- **Dagaonkar M V, Beenackers A A C M and A, Pangarkar V G** (2001) Absorption of sulfur dioxide into aqueous reactive slurries of calcium and magnesium hydroxide in a stirre cell. *Chemical Engineering Sciences*, 56: 1095-1101.
- **Dou B, Byun YC and Hwang J** (2008) Flue gas desulfurization with an electrostatic spraying absorber. *Energy and Fuels*, 22: 1041-1045.
- **Dou B, Pan W, Jin Q, Wang W and Li Y** (2009) Prediction of SO₂ removal efficiency for wet Flue Gas Desulfurization. *Energy Conversion and Management*, 50: 2547-2553.
- **Ebrahimi S, Picioreanu C, Kleerebezem R, Heijen JJ, van Loosdrecht MCM** (2003) Ratebased modelling of SO₂ absorption into aqueous NaHCO₃/Na₈CO₃ solutions accompained by the desorption of CO₂. *Chemical Engineering Science*, 58: 3589-3600.
- **Engineering Toolbox**, (01.07.2019) Adres: https://www.engineeringtoolbox.com/watersurface-tension-d_597.html

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- **Eurogypsum** (2012) FGD gypsum quality criteria and analysis methods. Brussels, Association of European Gypsum Industries.
- Gansley R (2008) Wet FGD System Overview and Operation. WPCA Wet FGD Seminar (1 December 2008) Orlando,
- Geankoplis CJ (1993) *Transport Processes and Unit Operations*. 3rd Edition. ISBN: 0-13-045253-X, Prentice-Hall International, USA, 921 p.
- Gerbec M, Stergaršek and Kocjančič R (1995) Simulation model of wet flue gas desulphurization plant. *Computers Chemical Engineering*, 19: 283-286.
- **Gómez A, Fueyo N and Tomás A** (2007) Detailed modelling of a flue-gas desulfurisation plant. *Computers Chemical Engineering*, 31: 1419-1431.
- **IPPC** (2006) Integrated Pollution Prevention and Control Reference Document on Best Available Techniques for Large Combustion Plants.
- Kallinikos LE, Farsari EI, Spartinos DN and Papayannakos NG (2010) Simulation of the operation of an industrial wet flue gas desulfurization system. *Fuel Processing Technology*, 91: 194-1802.
- **Küspert R** (2012) Flue gases: Gypsum dewatering in desulphurisation. *Filtration* + *Seperation*, 49 (3): 30-33.
- Levenspiel O (1999) *Chemical Reaction Engineering*. 3rd Edition ISBN: 0-471-25424-X, John Wiley & Sons, USA, 668 p.
- Maloney J O (2008) *Perry's Chemical Engineerings' Handbook*. 8th Edition. ISBN: 0-07-154208-6, The McGraw Hill Companies, USA, Section 1.
- **Marocco L and Inzoli F** (2009) Multiphase Euler-Lagrange CFD simulation applied to Wet Flue Gas Desulphurisation technology. *International Journal of Multiphase Flow*. 35: 185-194.
- Mccabe W, Smith J C, and Harriott P (2005) *Unit Operations of Chemical Engineering*.7th Edition. ISBN: 007-124710-6, McGraw Hill, USA, 1140 p.
- Morsi B I and Basha O M (2015) Mass Transfer in Multiphase System. *Mass Transfer Advances in Process Modelling*, Solecki M (Ed.), 1st Edition, ISBN: 978-953-51-2192-3, Intech, e-book, 190-217.
- **Neveux T and Le Moullec Y** (2011) Wet industrial flue gas desulfurization unit: Model development and validation on industrial data. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50: 7579-7592.
- **SKHKKY** (2009) Sanayi Kaynaklı Hava Kirliliğinin Kontrolü Yönetmeliği, T.C. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, Ankara.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Srivastava RK and Jozewicz W (2001) Flue gas desulfurization: The state of the art. *Journal* of the Air & Waste Management Association, 51 (12): 1676-1688.
- **Tosun İ** (2007) *Modeling in Transport Phenomena A Conceptual Approach*.2nd Edition. ISBN -13: 978-0-444-53021-9, Elsevier,Oxford, 628 p.
- **Tseng CC and Li CJ** (2018) Eulerian-Eulerian numerical simulation for a flue gas desulfurization tower with perforated sieve trays. *International Journal of Heat and Mass* Transfer, 116: 329-345.
- **Uysal B Z** (2003) *Kütle Transferi Esasları ve Uygulamaları*. 2. Baskı. ISBN: 975-507-072-9, Gazi Üniversitesi Yayınları (211), Ankara,418 s.
- Warych J and Szymanowski M (2001) Model of the wet limestone flue gas desulfurization process for cost optimization. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 40: 2057-2605.
- Zhong Y, Gao X, Huo W, Luo ZY, Ni MJ and Cen KF (2008) A model for performance optimization of wet flue gas desulfurization systems of power plants. *Fuel Processing Technology*, 89: 1025-1032.
- Zhu J, Ye SC, Bai J, Wu ZY, Liu ZH and Yang YF (2015) A concise algorithm for calculating absorption height in spray tower for wet limestone-gypsum flue gas desulfurization. *Fuel Processing Technology*, 129: 15-23.



ÖZGEÇMİŞ

1988 yılında Bursa'da doğan Semih ERYILMAZ ilköğretimini Ahmet UYAR İlköğretim Okulu'nda, ortaöğretimini Bursa Gazi Anadolu Lisesi'nde tamamladı. 2006 yılında Eskişehir Anadolu Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü'nde üniversite eğitimine başladı. Üniversite eğitimini sırasında çift anadal programı ile Çevre Mühendisliği Bölümü'ne kayıt yaptırdı. 2012 yılında Kimya Mühendisliği Bölümü'nden, 2013 yılında ise Çevre Mühendisliği Bölümü'nden mezun oldu. 2013 yılında Eren Enerji Elektrik A.Ş.'nde FGD ve Kül İşletme Mühendisi olarak çalışmaya başladı. 2014 yılında Bülent Ecevit Üniversitesi Çevre Mühendisliği ABD'nda yüksek lisansa başladı. 2015 yılında girdiği Bülent Ecevit Üniversite Makine Mühendisliği Bölümü'nden 2018 yılında mezun oldu. Çalışma hayatına Eren Enerji Elektrik üretim A.Ş.'nde devam etmektedir.

ADRES BİLGİLERİ:

Adres: İncivez Mah. Aydoğmuş Sok. Alagözler Mevsim Evleri Sitesi, A/12 Merkez/ZONGULDAK

Tel: 0530 543 44 55 E-posta: semihery@hotmail.com