

45627



T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SORPSİYON YÖNTEMİ İLE BACA GAZINDAN
KÜKÜRT DİOKSİTİN GİDERİLMESİ**

Mehtap DEMİR

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

Bu Tez, Tarihinde, Aşağıda Belirtilen Jüri Tarafından
Oybirliği/Oyçokluğu İle Başarılı/Başarısız Olarak Değerlendirilmiştir.

(İmza)

(İmza)

(İmza)

ÖZET
Yüksek Lisans Tezi

SORPSİYON YÖNTEMİ İLE BACA GAZINDAN
KÜKÜRT DİOKSİTİN GİDERİLMESİ

Mehtap DEMİR
Fırat Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı
1995, Sayfa: 34

Kış aylarında, yerleşim yerlerindeki hava kirliliği önemli bir sorun olarak görülmektedir. Kirliliğin en önemli nedeni ısı üretmek amacıyla tüketilmekte olan yakıtlardır. Sıvı ve katı yakıtların kimyasal yapısında bulunan yanar kükürtün yanması sonucu, yanar kükürtün iki katı miktarda kükürt dioksit kent atmosferine yayılmaktadır.

Bu çalışmada, atmosfere yayılan kükürt dioksit miktarını azaltmak amacıyla, soba ve ısı kazanlarında yakılan yakıttan oluşan kükürt dioksitin baca gazından adsorbsiyonu için kuru sabit yataklı filtre denenmiştir. Sorpsiyon maddesi olarak kireç taşı, mermer tozu ve uçucu kül kullanılmıştır. Kükürt dioksitin sorpsiyonu üzerinde, sorpsiyon maddesinin kolon uzunluğunun ve kolona giren kükürt dioksit miktarın etkisi 90 °C'lik kolon sıcaklığı altında araştırılmıştır.

Çalışmanın sonunda, sorpsiyon maddesi olarak kullanılan uçucu külün sorpsiyon üzerinde daha etkili olduğu görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Hava kirliliği, kükürt dioksit, adsorbsiyon, kükürt giderme.

SUMMARY
Masters Thesis

**THE REMOVAL OF SO₂ FROM FLUE GASES BY
SORPTION**

Mehtap DEMİR

Firat University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Environmental Engineering
1995, Page: 34

Air pollution is seen as an important problem in urban regions in winter months. The most important reason of pollution is fuels which are consumed for producing domestic heat. Because of burning of burnable sulphure which is found in the chemical structure of solid and liquid fuels, sulphur dioxide is discharged to urban atmosphere about twice amount of burnable sulphur.

In this study, with the purpose of reduction the sulphur dioxide emissions which is discharged to atmosphere, dry bed filters are tested for sorption the sulphur dioxide from flue gas that occurs from fired fuels in stoves and boilers for materials. The effects of sorption materials, length of column and the amount of sulphur dioxide flown through the column on the sorption rate of sulphur dioxide are investigated under 90 °C column temperature condition.

At the end of this study, it is seen that fly ash used as adsorbtion material has the most effect on the sorption rate.

Key Words: Air pollution, sulphur dioxide, adsorbtion, desulphurization.

ÖNSÖZ

Endüstrileşmeye ve şehirleşmeye bağlı olarak artan hava kirliliği canlı ve cansız varlıkları tehdit edecek düzeye gelmiştir. Isınma ve enerji ihtiyacı için kullanılması zorunlu olan yakıtların düşük kalorili ve yüksek kükürt içerikli oluşları havayı kirleten en önemli sebeplerdendir. Kirletici oranı yüksek yakıtların temiz yakıtlara dönüştürülmesi için geliştirilmeye çalışılan işlemler tam olarak uygulama alanı bulamamıştır. Mevcut temiz yakıtlar ise ihtiyacı karşılayacak düzeyde değildir. Bu nedenle yanma olayı sonucu oluşan baca gazlarından kirleticilerin giderilerek, atmosfere verilmesinin engellenmesi gerekir. Bu amaçla yapılan çalışmanın planlanıp yürütülmesinde değerli bilgi ve önerilerinden faydalandığım, Sayın Prof. Dr. Sücaattin KIRIMHAN'a ve Sayın Prof. Dr. Fikret TÜMEN'e teşekkürü bir borç bilirim. Ayrıca, laboratuvar çalışmaları sırasında her türlü yardımı esirgemeyen Laborant Atilla ARSLAN'a teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa No:

ÖZET	i
SUMMARY	ii
ÖNSÖZ	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER LİSTESİ	v
TABLolar LİSTESİ	vi
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	4
2.1 Kükürt Dioksitin Özellikleri	4
2.2. Kükürt Dioksitin Kaynakları	4
2.3. Kükürt Dioksitin Etkileri	7
2.4. Gazlarda Kükürt Dioksitin Giderilmesi	9
2.4.1. Absorbsiyon yöntemleri	9
2.4.2. Adsorbsiyon yöntemleri	13
3. MATERYAL VE METOD	18
3.1. Deney Düzeneginde Kullanılan Materyal	18
3.2. Deney Düzeneginde Kullanılan Reaktifler	18
3.3. Sorplayıcı Maddelerin Kimyasal Özelliklerinin Belirlenmesi	20
3.4. Kuru Sabit Yataklı Deney Düzeneginin Hazırlanması	22
3.5. Deneylerin Yapılması	23
3.5.1. Kükürt dioksit elde edilişi	23
3.5.2. H ₂ O ₂ aborbsiyonu yöntemi ile SO ₂ analizi	25
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	26
4.1. Sorpsiyon Maddelerinin SO ₂ Giderme Üzerine Etkisi	26
4.2. Kolon Uzunluğunun SO ₂ Giderme Üzerine Etkisi	27
4.3. Kolona Giren Kükürt Dioksit Miktarının SO ₂ Giderme Üzerindeki Etkisi	29
KAYNAKLAR	33

ŞEKİLLER LİSTESİ**Sayfa No:**

Şekil 1. Atmosferdeki Kükürtlü Bileşiklerin Kaynakları Ve Çevrimi	6
Şekil 2. Sorpsiyon Yöntemiyle SO ₂ Giderilmesine Ait Deneş Düzenegi	19
Şekil 3. Sorpsiyon Yöntemiyle SO ₂ Giderilmesine Ait Deneş Düzeneginin Çalışmalar Sırasındaki Görünüşü	19
Şekil 4. Kolon Boyu, Sorbent Cinsi ve Giren Kükürt Dioksit Miktarı Değişiminin Kükürt Dioksit Giderme %'sine Etkileri	30

TABLolar LİSTESİ

Sayfa No:

Tablo 1. İnsan Faaliyetlerine Bağlı Olarak Değişik Kaynaklardan Bir Yıl İçerisinde Atmosfere Yayılan Kükürt Dioksit Miktarı	6
Tablo 2. CaCO ₃ Esaslı Sorpsiyon Maddelerinin % CaCO ₃ Değerleri	22
Tablo 3. Sorpsiyon Maddesi, Kolon Uzunluğu Ve Kükürt Dioksit Miktarına Bağlı Olarak SO ₂ Giderme Miktarının Değişimi	28



1. GİRİŞ

Hava kirliliği; herhangi bir atmosferik ortamda, havanın doğal olarak içerdiği madde miktarının çeşitli nedenlerle artarak çevredeki canlı ve cansız varlıklara zarar verecek seviyeye ulaşması olarak tanımlanabilir. Hava kirliliği, üç esas bileşenden oluşan bir sistem olarak düşünülebilir. Bu bileşenlerden birincisi kaynaktır. Kirletici kaynaktan çevreye yayılan gaz ve parçacık durumundaki kirletici maddeler atmosfer içerisinde, radyasyon, nisbi nem, hava sıcaklığı, atmosfer basıncı ve hava akımları gibi atmosferik faktörlerin etkisi ile hava karışımına katılarak ve bir kısım kimyasal değişimlere uğrayarak yayılırlar. Bu nedenle hava kirliliği sisteminde ikinci önemli bileşen atmosferin kendisidir. Diğer bir ifade ile, hava kirliliği olayında atmosfer, kirletici maddeleri taşıyan ve içinde bulunduran ortamdır. Sistemin üçüncü bileşeni ise, canlı ve cansız varlıklardan oluşan ve hava kirliliğinden etkilenen alıcı ortamdır.

Kirletici kaynak --> Atmosfer --> Alıcı ortam

Hava kirliliğine neden olan faktörler; doğal olaylar ve insan faaliyetleri olarak iki grup halinde toplanabilir. Doğal yollarla görülen hava kirliliği sorunu, yıldırımların meydana getirdiği orman yangınları, toz fırtınaları, polen dağılımı ve volkan patlaması gibi olayların sonucudur.

İnsan faaliyetleri sonucu meydana gelen hava kirliliğinin sebepleri genel olarak şehirleşme ve endüstridir. Hızlı şehirleşme hava kirliliğinin en önemli sebeplerindendir. Evsel ısıtma amacıyla yakılan yakıtın yüksek oranda kükürt ve mineral madde içermesi, ısıtma sistemlerinde yanmanın genellikle

kükürt ve mineral madde içermesi, ısıtma sistemlerinde yanmanın genellikle tam olmaması kış aylarında HC, CO gibi kirleticilerin konsantrasyonlarını arttırmaktadır. Endüstriden kaynaklanan hava kirliliği esas olarak yanlış yer seçimi ve atık gazların yeterli teknik önlemler alınmadan atmosfere bırakılması sonucu meydana gelmektedir. Endüstri türüne bağlı bazı özel kirlilikler olmakla birlikte, endüstriyel kirliliğin en önemli kaynağı tesislerde kullanılan yakıttan gelen kirleticilerdir. Ayrıca endüstrilerin çevreye etkilerini baca yüksekliğine bağlı olarak iki ölçekte düşünmek gerekir. Bacaları alçak olan endüstrilerden atılan kirleticiler tesis yöresinde yoğun kirliliğe sebep olmakla birlikte, etkileri tesisten uzaklaştıkça hızla azalmaktadır. Buna karşılık son yıllarda yöresel kirlilik problemlerine çözüm olarak yapılan yüksek bacalardan atılan kirleticiler ise, daha uzak mesafelerde kirliliğe sebep olmaktadır. Hava kirliliğinin bahsedilen sebepleri bütün yerleşim yerleri için geçerli olmakla birlikte, hava kirliliğinin bazı yerlerde diğer yerlerden daha fazla olmasının sebebi, kirleticilerin kaynaktan uzaklaşma hızını belirleyen topografya, meteorolojik koşullar ve şehirleşme sonucunda yüzey rüzgarlarının önünün kesilmesi gibi faktörler olmaktadır.

Hava kirlenmesinin sağlık üzerine etkilerinde görülen en önemli hedef organ akciğerlerdir. Kirletici maddeler toz veya gaz halinde insan sağlığını etkileyebilirler. Kirliliğin etkileri, havadaki kirletici madde konsantrasyonlarına maruz kalma süreleri, ciğere çekilen hava miktarı ve yüksek kirlilik seviyelerinin zaman içindeki artışına bağlı olarak değişir.

Hava kirleticilerin en önemlilerinden biri olan kükürtdioksit insan sağlığı üzerinde birçok olumsuz etki yapmaktadır. Ayrıca atmosferde subuharıyla reaksiyona girerek H_2SO_4 oluşturmakta ve asit yağışları olarak

yeryüzüne dönmektedir. Bu sebeple, SO₂'nin baca gazlarıyla birlikte atmosfere verilmesinin engellenmesi gerekir. Termik santraller ve diğer endüstri kuruluşlarından atmosfere SO₂ yayılmasını engellemek amacıyla, yeterli olmamakla birlikte çalışmalar yapılmaktadır. Ancak ısınma amacıyla kullanılan kalitesiz yakıtların yanması sonucu oluşan baca gazlarının sebep olduğu kirliliği önlemek için çalışma yapılmamıştır.

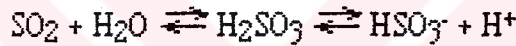
Bu nedenle, yerleşim yerlerinde, gerek tek tek yakılmakta olan sobalardan ve gerekse kalorifer kazanlarından atmosfere yayılan SO₂ miktarını azaltmak amacıyla, kükürt dioksidin bacayı terk etmeden önce, yanma olayını takiben duman borusu içerisinde sorpsiyonu ile giderilmesini sağlamak amacıyla bu çalışma planlanmıştır. Soba borularının içerisine ve kalorifer kazanı çıkışında bacaya giden ana duman borusu içerisine yerleştirilebilecek, en ekonomik ve kükürt dioksit sorplama oranı en yüksek olan kuru filtre sistemi araştırılmıştır.



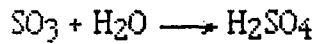
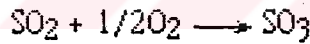
2. GENEL BİLGİLER

2.1. Kükürt Dioksit'in Özellikleri

Kükürt dioksit, renksiz, kötü, şok edici bir kokusu ve biraz da zehirli bir gaz olup havadaki konsantrasyonu $1000-3000 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.35 - 1.05 ppm) olduğunda hissedilebilir. Daha yüksek konsantrasyonlarda ($10000 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 'ün üstünde, 3.5 ppm) keskin bir kokusu vardır. Oda sıcaklığında kükürt dioksit gazdır. Kolaylıkla sıvılaştırılabilir. Kaynama noktası $-10 \text{ }^\circ\text{C}$ 'dir. Suda çözünür, hızla sülfüroz aside (H_2SO_3) dönüşür. (Habashi, 1976: Sarıkaya'dan 1993).

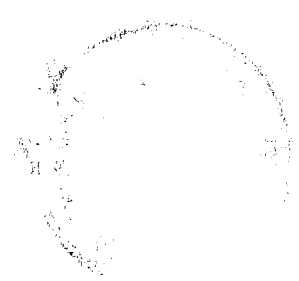


Kükürt dioksit, diğer hava kirleticileri ile fotokimyasal veya katalitik olarak kükürt trioksit, sülfürik asit veya sülfatları oluşturabilir. Kükürt trioksit de nemli havada sülfürik asite dönüşür.



2.2. Kükürt Dioksitin Kaynakları

Atmosferdeki kükürtlü bileşiklerin kaynakları; fosil yakıtların yakılması, organik maddelerin yakılması ve mikrobiyolojik yollarla ayrışması kuvvetli rüzgarlarla okyanus ve deniz suyunun püskürmesi sonucu sudaki sülfatlı tuzların atmosfere karışması, volkan patlaması ve kükürt ihtiva eden madenlerin ergitilmesi veya işlenmesi esnasında kükürtlü bileşiklerin çevreye



yayılmasıdır. Bu kaynaklardan atmosfere yayılan kükürtlü bileşikler, ıslak veya kuru çökelme yoluyla yeniden yeryüzüne dönebilmektedirler (Kırımhan, 1984).

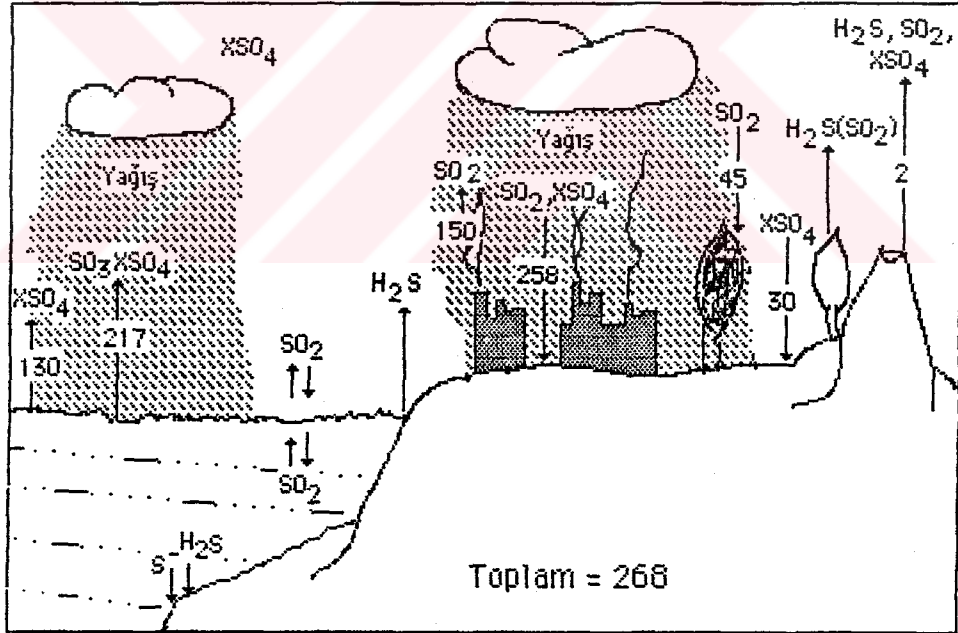
Yapılan tahminlere göre, bir yıl içerisinde atmosfere yayılan toplam kükürt miktarı 200×10^6 ton dolayındadır. Bunun 75×10^6 ton'luk bölümü insan faaliyetleri sonucu ortaya çıkmaktadır. Bu miktar her yıl %4 oranında bir artış göstermektedir. Tablo 1'de, bir yıl içerisinde insan faaliyetlerine bağlı olarak çeşitli kaynaklardan atmosfere yayılan kükürt dioksit miktarları verilmiştir. Tablonun incelenmesiyle görüleceği gibi; yıllık kükürt dioksit yayılımının büyük bir bölümünü kömür yakımına bağlı olarak atmosfere yayılan kükürt dioksit oluşturmaktadır. İkinci sırayı ise, petrol rafinerisi ve petrol ürünlerinin kullanımı esnasındaki kükürt dioksit yayılımı almaktadır. Cevher işlemesine bağlı olarak yayılan kükürt dioksit miktarı ise üçüncü sırayı almaktadır (Kırımhan, 1984).

Doğal olaylar veya insan faaliyetleri sonucunda atmosfere yayılan kükürtlü bileşikler, atmosferde bir kısım kimyasal reaksiyonlarla değişikliklere uğrayarak, yağışlarla, toprak ve bitkiler tarafından tutularak veya kuru-sülfat tuzları halinde yeryüzüne geri dönebilirler. Şekil 1'de kükürtlü gazların atmosferdeki çevrimi daha ayrıntılı bir şekilde görülmektedir. Bu çevrim nedeniyle, değişik kaynaklardan çevreye yayılan kirlenici maddeler su-toprak-atmosfer ortamları arasında sürekli olarak yenilenmektedir (Kırımhan, 1984).



Tablo 1. İnsan faaliyetlerine Bağlı Olarak Değişik Kaynaklardan Bir Yıl İçerisinde Atmosfere Yayılan Kükürt Dioksit Miktarı (Kırımhan, 1984).

Kaynak	Kükürt dioksit (10^6 ton)
Kömür Yakımı	102.0
Petrol Rafinerisi ve Yakımı	28.5
Ergitme İşlemleri	
Bakır	12.9
Kurşun	1.5
Çinko	1.3
TOPLAM	146.2



Şekil 1. Atmosferdeki Kükürtlü Bileşiklerin Kaynakları ve Çevrimi (Kırımhan, 1984). (Değerler 10^6 ton olarak verilmiştir.)

2.3. Kükürt Dioksit'in Etkileri [Müezzinoğlu, 1987'den özetle]

Kükürt oksitler hem gaz ve hem de parçacık formunda bulunurlar. Havadaki kükürt oksitler içerisinde en önemli pay kükürt dioksit gazına aittir. Bu gaz yanmayan, renksiz bir madde olup 0.3-1 ppm derişimlerde ağızda karakteristik bir tad bırakmakta, 3 ppm'in üstünde boğucu bir hisse yol açmaktadır. Atmosferde oldukça hızlı bir oksitlenme ile kükürt trioksit ve sülfatlara dönüşür. Kükürt trioksit ise yağmur veya yoğunmuş nem (sis) damlalarıyla birleşerek havada sülfürik asit (H_2SO_4) oluşmasına yol açar. Sülfatlar ise çoğunluğu 0.2-0.9 m çapa sahip katı tanecikler şeklinde olup, görüş uzaklığını azaltırlar. Kent atmosferinde SO_2 'nin tipik derişimlerinde, bağıl nemin de %50'den fazla olduğu günlerde önemli görüş kayıpları olur.

Kükürtlü gazların en önemli etkisi asit yağışları meydana getirmesidir. Asit yağışları CO_2 , SO_2 , NO_x gibi suyla birleşince asit oluşturan gaz kirleticilerin bulutlar içerisinde tutulup, asit yağmurları yağdırmasına verilen addır. Bu gazlardan CO_2 suda çok yüksek derişimlerdeki doygunluk çözünürlüğünde bile sadece 5.65 pH yaratabilen zayıf bir asidik gazdır. Bu nedenle asit yağışlarında rastlanan 2-6 pH'taki sudan tek başına sorumlu olamaz. SO_2 ve NO_x ise atmosferde önce oksitlenip sonra nem tarafından absorblanarak bu düşük pH'lı yağışlara yol açmaktadırlar. Hidrolojik çevrimde atmosferdeki su buharının yoğunlaşarak yağışa dönüşmesiyle meydana gelen nötral (pH=7) saf su, içerisinde her hangi bir çözünmüş madde bulunmadığı için tüm pH değışikliklerine son derece açık bir ortamdır. Böylece çok az miktarlarda bile olsa asidik gazların yağış içerisinde çözünmesiyle çok şiddetli asidik (pH=2-6) yağışlar oluşur. Yapılan çalışmalar asit yağışlarının %60-70'inin SO_2 ; kalanının ise NO_x gazları etkisiyle oluştuğunu göstermiştir. Burada

SO₂'nin bilhassa ağır sanayi ve termik santrallardan; NO_x'in ise daha çok taşıt araçlarından kaynaklandığı söylenebilir. Atmosferin en alt 2km'lik kalınlığında bu gibi gazlarca zengin dumanların, kaynaklarından yüzlerce km. uzaklıklara kadar ulaştıkları ve bu çok uzun menziller içerisinde asit yağışına yol açtığı belirlenmiştir. Asit yağışların, lokal kirliliğe çözüm olarak yapılan yüksek bacalardan teknik önlemler alınmadan atılan gazların, çok uzak mesafelere kadar kıtasal boyutlu hava hareketleriyle ulaşması sonucu ortaya çıktığı bilinmektedir.

Asit yağışlarının başlıca iki kötü etkisi bilinmektedir. Bunlardan biri yere düşen asitli yağış sularının yüzeysel akış sonunda karıştıkları alıcı ortamda doğal dengeyi bozmalarıdır. Özellikle tatlı su göllerinde görülen bu durum, göl suyunun pH'sının 5.5'ten aşağıya düşmesiyle kütleli balık ölümlerine, flora ve fauna değişmelerine yol açar. Diğer bir zarar ise toprakta kendini gösterir. Asidik yağışlarla yıkanan topraktaki besin maddeleri bu suda daha çok çözünerek suyla birlikte topraktan kaçıp giderler. Ayrıca toprağın üzerindeki bitki örtüsüne de zarar verir. Asit yağışları sanat ve kültür yapılarına da zarar vermekte, özellikle mermerden yapılan tarihi yapı ve eserler zarar görmektedir.

Kükürtlü gazların, insan sağlığı, bitkiler ve eşyalar üzerinde olumsuz etkiler yaptığı yapılan araştırmalar sonucunda belirlenmiştir. İnsan sağlığı üzerinde daha çok akciğerlere tesir ederler. Özellikle akciğer yetmezliği ve solunum sistemi hastaları için öldürücü olabildiği düşünülmektedir. Kükürtlü bileşikler eşya ve bitkiler üzerinde de hasarlara yolaçarlar. Kireç, mermer ve siva gibi yapı malzemelerini kısa sürede tahrip ederler, yağlı boyaların kuruma süresini artırır ve boyanın ömrünü azaltırlar. Metal yüzeylerinin

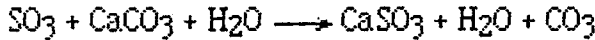
korozyon ile aşınmasına yol açarlar. Hatta naylon türü plastik eşyanın bile kükürtlü gaz ve asit zerrelerinden zarar gördüğü belirlenmiştir.

2.4. Gazlardan Kükürt Dioksit'in Giderilmesi

2.4.1. Absorbsiyon yöntemleri

Absorbsiyon: bir sıvı faz tarafından bir gazın çözünmesindeki gibi bir maddenin başka bir madde tarafından kütleli olarak tutulmasıdır.

Kükürt dioksitin tutulması amacıyla geliştirilen prosesler arasında en geniş uygulama alanı bulmuş olanlar kireçtaşı ve kireci aktif madde olarak kullananlardır. Kireçtaşının ucuz ve dünyanın her bölgesinde bulunabilmesi nedeniyle bu prosesler önem kazanmıştır. Kireç-kireçtaşı proseslerini üç ana başlık altında toplamak mümkündür. Bunlardan birinci grup doğrudan kireçtaşının kullanıldığı proseslerdir. Bu sistemlerde absorpsiyon kulesinde sulu ortamda kükürt dioksit suda absorblanarak HSO_3^- iyonları oluşmakta ve kireçtaşıyla reaksiyonu sonucu kalsiyum sülfid (CaSO_3) meydana gelmektedir.



oluşan kalsiyum sülfid çamuru arazi dolgusu olarak kullanılır.

Kullanılan kireçtaşı partiküllerinin büyüklüğü, kristal, şeker veya tuz iriliğinde ve un iriliğinde olmalıdır. Farklı kireç taşları eşit çaplarda bile olsalar SO_2 absorpsiyonunda farklı etkiler gösterirler. Kalsiyum karbonatın saflığı arttıkça absorpsiyon verimi artar (Doğu, G. vd., 1991, Statnick, 1980).

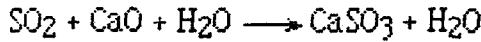
Literatüre bakıldığında, örneğin, CaCO_3 'ün sulu bir süspansiyonuyla gaz karışımında SO_2 'ün giderilmesi absorpsiyon; yine CaCO_3 'ün kuru sistemde

SO₂ giderilmesi olayı adsorpsiyon diye terimlendirilmektedir. Gerçekte birçok durum için adsorpsiyon ve absorpsiyon aynı bir sistemde birlikte oluşabilmektedir. Bu nedenle birbirinden kolayca ayırdedilemeyen bu durumlarda sorpsiyon terimini kullanmak daha doğrudur.

İkinci grup proseslerde ise kireçtaşı yerine kireç kullanılmaktadır. Kireç çözeltisi kireç taşına göre kükürt dioksit tutmada daha aktiftir. Sistemdeki erozyon kireç taşına göre daha azdır. İşletme maliyeti kireç taşına göre daha pahalıdır. Çünkü kireç, kireçtaşının kalsinasyonundan elde edilir. Kükürt tutma kapasitesi daha yüksek olduğundan %90'ın üzerinde kükürt dioksit tutulması sağlanabilir.

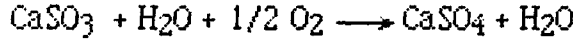


Prosesin reaksiyonu, kireçli su karışımı içerisinde, kükürt dioksitin kireç ile reaksiyona girerek kalsiyum sülfid ve su oluşturması şeklinde olur. Oluşan sulu kalsiyum sülfid çamuru arazi dolgusu olarak kullanılabilir (Doğu, G. vd., 1991, Statnick, 1980).



Üçüncü grup proseslerde, kireç veya kireçtaşı prosesleri sonucu oluşan kalsiyum sülfid çamuru oksidasyona zorlanır. Kalsiyum sülfidin oluşması yıkamada önemli problemler ortaya koyar. Çökelir ve güçlükle temizlenir. Ayrıca, değerlendirilmediği takdirde önemli katı atık sorunu oluşturur. Bu nedenle zorla oksitlenmesi gerekir. Hava ile oksidasyona zorlanan kalsiyum sülfid kalsiyum sülfata (CaSO₄) dönüşür. Kalsiyum sülfat, kalsiyum sülfite göre daha iyi kristal yapıya sahiptir. Bu nedenle kolaylıkla filtre ortamından alınabilir. Jips hafif inşaat malzemesi yapımında, arazi

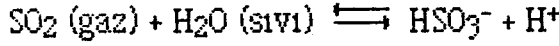
dolgununda, tahta imalatında ve gübrelerde ilave madde olarak kullanılabilir. Ancak bu prosesde, jips (kalsiyum sülfat) sertleşip ekipman üzerinde tabaka oluşturabilir ve verimliliği azaltabilir (Statnick, 1980).



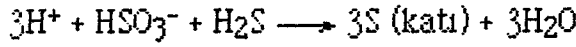
Endüstriyel alanda kullanım alanı bulmuş absorpsiyon proseslerinden biri de ikili alkali sistemlerdir. Bu proses sodyum hidroksit veya sodyum karbonatın kükürt tutmada kirece göre çok daha aktif olması ve absorpsiyon kulesi içinde kabuk oluşumu ve tıkanmaların olmaması nedeniyle önem kazanmıştır. Bu proseste, absorpsiyon kulesinde oluşan sodyum sülfid - sülfat ve bisülfid ikinci bir üniteye kireç ile reaksiyona sokularak sodyum hidroksit geri kazanılmakta ve yine sistemden kalsiyum sülfat-sülfid çamuru atılmaktadır. Bu proseslerde de jips üretilecek şekilde oksidasyon ünitesi eklenebilmektedir (Doğu, G. vd., 1991).

Baca gazındaki kükürt dioksidin; sitrik asit ve sodyum tiyosülfat eklenerek elde edilen sodyum sitrat çözeltisi yardımıyla absorpsiyonu diğer bir kükürt giderme yöntemidir. Sitrat yıkaması olarak bilinen bu yöntemde termik santral, petrol rafinerisi veya metalurji sanayii atık gazları arıtılabilmektedir. Bunun nedeni bu prosesin yüksek SO₂ içeren gazların (hacimsel olarak %0.05-5) en az %80-90 hatta çoğunlukla %99'dan daha başarılı verimlerle arıtılmasıdır. Proseste SO₂'den saf kükürt elde edilmekte ve pazarlanabilmektedir. Çamur bertaraf sorunu yoktur, kullanılan organik ise hem zehirsiz hem de biyolojik ayrışabilir maddedir. Birim gaz hacmi başına yıkama sıvısı ihtiyacı oldukça azdır. Bu da reaktör ve tank hacimleriyle, pompaj ve basınç kayıpları dolayısıyla ihtiyaç duyulan enerji ihtiyacını azaltır.

Ancak sitrat prosesine girecek gazların içerisindeki tozların önceden tutulmuş olması gerekir. Kullanılan yıkama sıvısı sitrik asitin 0.2 M sulu çözeltisi olup bu organik asit pH 4.5 'ta tampon görevi üstlenmiştir. Böylece SO₂ su ile absorblanıp sülfüroz asite dönüşür;

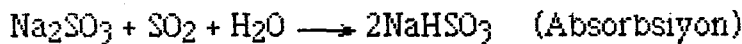


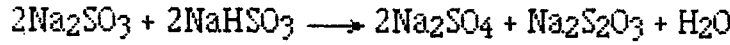
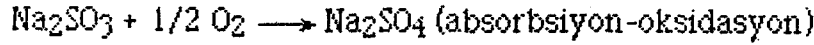
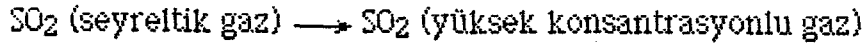
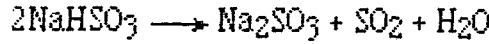
Bu yöntem sitrik asit rejenerasyonunu da sağlayan;



reaksiyonu yardımıyla elementel kükürt oluşumuyla sonuçlanır. Oluşan kükürt blokları basınçlı hava flotasyonu ile sudan ayrılır. Sulu kısım SO₂ yıkama ünitesine geri gider. Bisülfite kükürt dönüşümünü sağlayan hidrojen sülfürün temininde güçlük çekildiği takdirde, hidrojen, metan, metanol buharı veya karbonmonoksit gibi indirgen gazlar da kullanılabilir (Müezzinoğlu, 1987).

Wellman-Lord prosesi, absorblayıcı olarak sodyum sülfite kullanır. Absorbsiyon ünitesinde SO₂ atık gazdan ayrılarak sodyum bisülfite (NaHSO₃) formuna dönüşür. Sodyum bisülfite rejenerasyonla tekrar absorblama ünitesine döner. Bu nedenle absorblayıcı madde sadece azaldığı ölçüde ilave edilir. Prosesin sonunda sıvı SO₂, sülfürik asit ve saf kükürt elde edilir. SO₂ arıtma derecesi %97 civarındadır. Proses, özellikle kükürt oranı yüksek yakıtlarla çalışan termik santrallerde uygulanmaktadır. Wellman-Lord prosesinde meydana gelen reaksiyonlar;



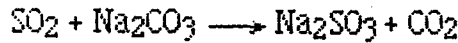
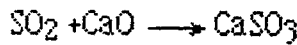


şeklindedir (Mckee, 1987).

2.4.2. Adsorbsiyon yöntemleri

Adsorbsiyon; molekül, atom ve iyonların, katı ve sıvı yüzeylerde tutulmasıdır.

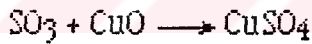
Kükürtlü gazların giderilmesi için uygulanan proseslerden biri olan, sodyum karbonat (Na_2CO_3) veya kireç (CaO) adsorbsiyonu metodunda sodyum karbonat veya kireç çok ince parçacıklar halinde öğütülerek, kuru gözenekli bir sistem oluşturulur. Atık gaz, bu kuru gözenekli sistemden geçirilerek reaksiyonun oluşması sağlanır.



Bu proseste baca gazları çok sıcak olduğu için verim kısmen düşer. Atık temizleme oranı %70 civarındadır. Islak yıkamalı adsorbsiyondan %15-30 oranında daha ucuzdur. Fakat ıslak yıkamada verim daha iyi olduğundan tercih edilir. Kuru yıkama ise yüksek kükürt içerikli kömürlerin kullanıldığı endüstrilerde uygulanır (Statnick, 1980).

Aktif kömür ile yapılan adsorbsiyonda çalışma sıcaklığı 120 °C olup, proseste atık gazın tekrar ısıtılması gerekmemektedir. SO₂ bir hareketli aktif kömür yatakta, kükürt trioksite oksitlenerek H₂SO₄ olarak adsorblanmakta, sülfürik asit (H₂SO₄) ile yüklenen aktif kömür, rejenere edilerek tekrar kullanılabilir. Rejenerasyon maddesi olarak 400 °C'ye ısıtılmış kum kullanılmakta ve buradan saf kükürt dioksit gazı elde edilmektedir. Ayrıca sülfürik asit, elementel kükürt ve sıvı SO₂ elde edilmesi de mümkündür. Desorbe edilmiş aktif kömür 100 °C'ye soğutulup, kumundan ayrılır ve adsorbere tekrar verilir. Bu sistemde iki veya üç paralel adsorbsiyon kolonu yardımıyla ve amonyak (NH₃) beslemek suretiyle azot oksitlerin (NO_x) de giderilmesi mümkündür (Kaytakoğlu vd., 1991).

Bakır oksit (CuO) ile yapılan adsorbsiyonda kükürtlü gazların yanında azotlu gazlar da giderilebilmektedir. Proseste, atık gazlar akışkan yataktaki bakır oksit üzerinden harekete geçirilir. Kükürt oksitler bakır sülfatlar (CuSO₄) haline dönüşür.



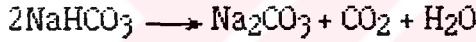
Periyodik olarak kalsiyum oksit üzerinde seyreltilmiş hidrojen (H₂) geçirilerek kükürt dioksit konsantrasyonu yüksek gaz üretilir. Sürekli kükürt giderme için iki veya daha fazla bakır oksit reaktörü kullanılır. Atık gazdan azot oksitleri gidermek için sisteme amonyak (NH₃) verilir. Bakır sülfatın da katalitik olarak görev aldığı reaksiyonla azot oksitler nitrojen ve suya dönüşerek dışarı atılır (Statnick, 1980).

Baca gazından adsorbsiyonla kükürdün giderilmesi için diğer bir yöntem de, arıtıcı madde olarak soda kullanılmasıdır. Sodyum karbonatın 200

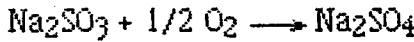
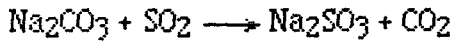


°C dolayında kalsinasyonu sonucu meydana gelen aktif soda, kükürt dioksitine karşı yüksek aktivite gösterir. Sodyum karbonat (Na_2CO_3), sodyum sülfite (Na_2SO_3) ve sodyum sülfat (Na_2SO_4) 'a dönüşümü %100'e ulaşabilir. Ancak soda pahalı bir arıtıcı maddedir. Fakat doğal sodanın bulunması durumunda kükürt giderme proseslerinde soda kullanımı ekonomik olmaktadır. Doğal soda, sodyum bikarbonat (NaHCO_3) ve Trona ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) şekillerinde bulunabilmektedir. Kükürt giderme prosesinde, ya soda baca gazı içine kuru olarak püskürtülür ve torba filtrelerde tutulur ya da püskürtmeli kurutucularda baca gazı ile temas ettirilir. 150-200 °C dolayında SO_2 ile aktif soda çok hızlı reaksiyona girer (Doğu, T. vd., 1991).

Trona'nın ısıtılmasıyla önce kristal suyu ayrılmakta daha sonra da 200 °C'nin altında sodyum bikarbonat parçalanarak sodyum karbonat vermektedir.



Bu şekilde üretilen sodyum karbonat mikrogözenekli ve yüzey alanı oldukça yüksek bir yapıya sahip olup aktif soda olarak isimlendirilmektedir. 120-200 °C aralığında kükürt dioksitin tutulmasında çok aktiftir.



oluşan sodyum sülfite kağıt sanayinde kullanılır (Doğu, T. vd., 1991).

Kükürt dioksitin gazlardan giderilmesi amacıyla yapılan diğer çalışmalardan bazıları aşağıda açıklanmıştır.

Martinez vd. (1991) Ca(OH)_2 ve uçucu kül karışımını SO_2 adsorbsiyonunda kullanmak amacıyla hidratlaştırmışlardır. Adsorbsiyona sıcaklık, hidratlaşma süresi, uçucu kül/ Ca(OH)_2 oranının etkilerini incelemişlerdir. 20-80 °C arasında yapılan çalışmada, reaksiyon yüzeyinin ve rölatif nemin artmasıyla, baca gazından SO_2 ayrılmasında artış olduğu belirlenmiştir.

Iraiben vd. (1990) adsorbent olarak Ca(OH)_2 kullanarak kömür yakımından meydana gelen atık gazlardan SO_2 'in uzaklaştırılmasını incelemişlerdir. Atık gaz sabit yatak reaktörlerinden geçirilmiş ve SO_2 - Ca(OH)_2 reaksiyonu gerçekleştirilerek SO_2 'in katı yüzeyindeki adsorbsiyon mekanizmasını belirlemişlerdir. Düşük sıcaklıkta Ca(OH)_2 tarafından adsorbe edilen SO_2 konsantrasyonu 0 ppm ile 6000 ppm arasında sıralanmıştır.

Sung Ho, Shih (1992) püskürtmeli kurutma sistemli akışkan gaz desülfürizasyonunda, farklı sabit yatak reaktörleri kullanarak Ca(OH)_2 /uçucu kül tutucularının SO_2 ile reaksiyon kabiliyetleri üzerinde çalışmışlardır. Çalışmanın sonucunda, uçucu kül/ Ca(OH)_2 oranının ve çamurlaşma sıcaklığının yüksek, çamurlaşma süresinin uzun ve tutucunun küçük parçacıklar halinde olmasıyla desülfürizasyonun başarılı olacağını belirtmişlerdir.

Doğu, G. vd. (1991) püskürtmeli kurutucuda kükürt dioksit tutulması üzerine yaptıkları çalışmada sorbent olarak kireç taşı kullanmışlardır. Deneylerde baca gazı yerine hava ile SO_2 gaz karışımını kurutucu içine besleyerek SO_2 'in kireç taşı tarafından tutulmasını sağlamışlardır. Kurutucuda temas süresi 1 saniyenin altında tutulmuştur. Kurutucudaki kireç çözeltisinin sıcaklığı 90 °C, SO_2 derişimi % 0,1 - 0,3 ve çıkış sıcaklığı 60 °C - 87 °C olarak

belirlenen deney şartlarında kullanılan kireç taşının SO₂ tutulmasında oldukça yüksek aktivite gösterdiğini belirlemişlerdir.

Ar vd. (1991), değişik yörelerden alınan farklı fiziksel ve kimyasal yapıya sahip kireç taşlarının SO₂ tutma kapasitelerini ve reaktivitelerini araştırmışlardır. On ayrı taş ile yürütülen deneylerde kalsiyum sülfata dönüşüm oranının %2 ile %64 arasında değiştiğini gözlemişlerdir. Taşların reaktivitelerinin yüzey alanına ve maksimum dönüşüm oranının ise taşların gözenek hacminin katı hacmine oranının artmasına bağlı olarak arttığını belirlemişlerdir.

Bu çalışmalar gözönüne alınarak yakıt kullanımı sırasında meydana gelen atık gazdan SO₂'in giderilmesi için sabit yataklı kuru filtre sistemi hazırlanmıştır. Çalışmada, baca gazı yerine sodyum sülfid ve sülfürik asit reaksiyonu ile elde edilen SO₂ gazı hava ile sürülerek filtreden geçirilmiştir. Sorpsiyon maddeleri olarak kireçtaşı, mermer tozu ve uçucu kül kullanılmıştır.

3. MATERYAL VE METOD

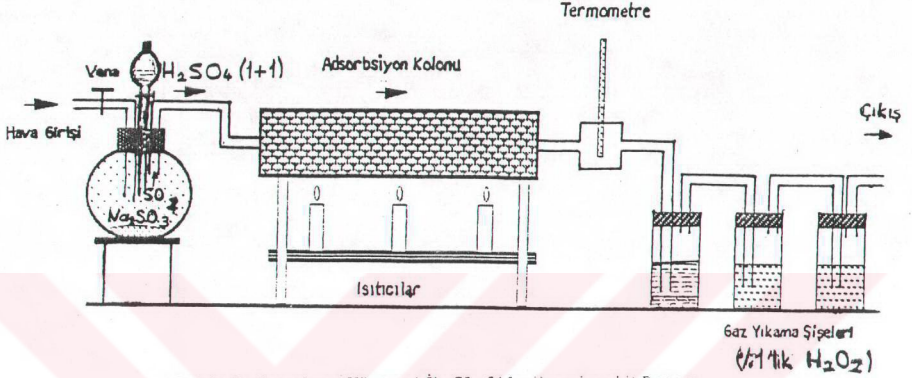
Kuru filtre sisteminin hazırlanması amacıyla Şekil 2 ve Şekil 3'de gösterilen deney düzeneği hazırlanmıştır.

3.1 Deney Düzeneginde Kullanılan Materyal

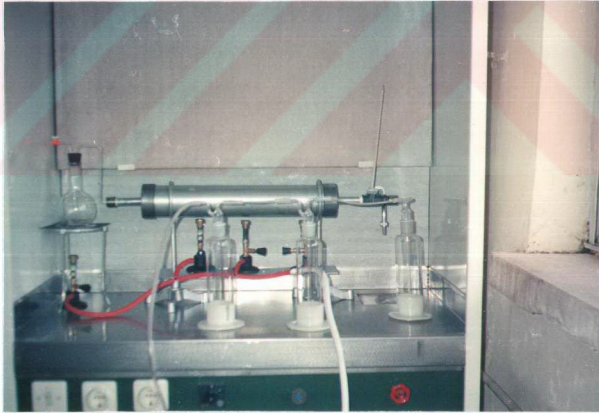
1. 500 ml'lik cam balon
2. Ayırma hunisi
3. 420 °C'lik termometre
4. 500 ml'lik gaz yıkama şişeleri
5. Akvaryum pompası
6. 9 cm dış çaplı, 30, 40, 50 cm uzunluklarında galvanizli demir borular
7. Galvanizli demir boruların içerisine girebilecek aynı uzunluklarında galvanizli çelikten yapılmış tel borular
8. Beş adet bek bulunan ısıtma sistemi

3. 2.Deneylerde Kullanılan Reaktifler

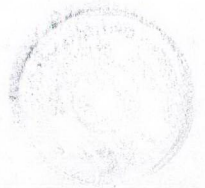
1. 1N HCl
2. 1N NaOH
3. Hidrojen peroksit, %35'lik



Şekil 2. Sorpsiyon Yöntemi İle SO_2 Giderilmesine Ait Deney Düzeneği.



Şekil 3. Sorpsiyon Yöntemi İle SO_2 Giderilmesine Ait Deney Düzeneğinin Çalışmalar Sırasındaki Görünüşü.

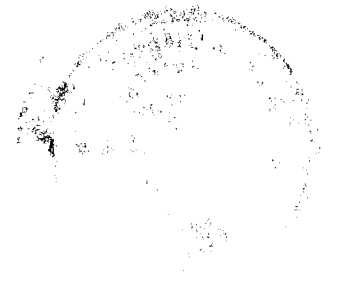


4. Hidrojen peroksit çözeltisi, %1'lik
5. 0,01 N Na_2CO_3 çözeltisi
6. 0,01 N HCl çözeltisi
7. 0,01 NaOH çözeltisi
8. BDH (pH 4,5) indikatörü
9. H_2SO_4 çözeltisi, (1+1)'lik
10. Na_2SO_3 , kuru

3.3. Sorplayıcı Maddelerin Kimyasal Özelliklerinin Belirlenmesi

Sorplayıcı maddeler olarak, Elazığ çevresindeki Hanpınar ve Maden-Ergani yolu üzerindeki kireç ocaklarından alınan kireç taşları, Organize Sanayi Bölgesi'ndeki Elmersan Mermer İşleme Tesisi'nden alınan mermer tozu ve Afşin-Elbistan Termik Santrali uçucu külü kullanılmıştır.

Kireç taşı ve mermerin, % CaCO_3 , % Ca ve % Mg miktarları araştırılarak kimyasal özellikleri belirlenmiştir. % CaCO_3 tayini asit nötralizasyonu ile yapılmıştır. Tayinde, kireçtaşları ve mermerden öğütülmüş ve 0,5 mm elekten geçirilmiş 1'er gram örnek alınarak 25 ml 1 N HCl içerisinde çözülmüş, bir saat beklendikten sonra çözeltiler saf su ile 100 ml'ye tamamlanarak, kuru bir filtre kağıdından süzöldükten sonra CO_2 'i uçurmak amacıyla 5 dakika kaynatılmıştır. Üzerlerine 0,2 ml fenolftalein damlatılarak 1 N NaOH ile sıcak bir şekilde titre edilmiştir. Çözeltiler karanfil pembesi renk alınca titrasyona



son verilmiştir. Deneyler üç tekerrürlü olarak yapılmış ve sonuçların hesaplanmasında aşağıdaki denklem kullanılmıştır

$$\%CaCO_3 = \frac{5(25 - T)}{W}$$

T: Titrasyonda harcanan NaOH miktarı, ml

W: Alınan örnek ağırlığı, g

Mermer ve kireçtaşlarının % CaCO₃ değerleri Tablo 2' de verilmiştir.

Sorpsiyon maddelerinin bileşiminin % CaO cinsinden değerleri, Elmersan Mermer'de 54,6, Hanpınar kireç taşında 44,8, Maden kireç taşında 53,76 olarak bulunmuştur.

% Ca ve % Mg tayinleri için kireçtaşı ve mermer örneklerinden 1'er gram alınarak 100'er ml'lik çözeltiler haline getirilmiştir. Çözeltiden 0,1 ml alınıp 50 ml' ye saf su ile seyreltilmiştir. Atomik absorpsiyon spektrofotometresinde Ca ve Mg değerleri ppm olarak bulunmuş ve % değerine dönüştürülmüştür. Sonuçta, standart % CaCO₃ stokiometrisine uygun miktarda Ca ve eser miktarda Mg içerdikleri tesbit edilmiştir.

Linyit uçucu külünün çözünürlüğü üzerine, Tümen (1988) tarafından yapılan bir araştırmada, Afşin-Elbistan Termik Santrali uçucu külünde; % ağırlık olarak, 22,68 SiO₂, 12,36 Al₂O₃, 3,57 Fe₂O₃, 42,47 CaO, 2,33 MgO, 0,88 Na₂O, 1,37 K₂O ve 12,40 SO₃ bulunmuştur.



Tablo 2. CaCO₃ Esaslı Sorpsiyon Maddelerinin % CaCO₃ Değerleri.

Sorpsiyon Maddeleri	CaCO ₃ (%)
Elmersan	97,5
Hanpınar	80
Maden	96

3.4. Kuru Akışkan Yataklı Deney Düzeneginin Hazırlanması

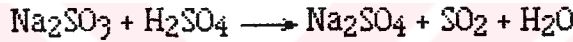
Akışkan yataklı, gözenekli ortam kolonunun oluşturulabilmesi amacıyla Elazığ-Yeniköy'den doğal volkan curufu ve Mardin yöresinden pomza taşı temin edilmiştir. Kireçtaşları, pomza taşı ve doğal volkan curufu ince parçacıklar halinde öğütülmüştür. Uçucu kül, kireç taşları 50 mesh (0,300 mm)'lik elekten geçirilmiş ve eleğin altında kalan kısım kullanılmıştır. Bu şekilde hazırlanan uçucu kül tanelerinin % 47,03'ü, kireç taşı ve mermerin % 62,8'i 200 mesh (0,075 mm)'in altına geçebilmektedir. Bağlayıcı madde olarak bütün kolonlarda aynı miktarda kireç kullanılmıştır. Deneylerde, sorplayıcı madde, kireç ve gözenekli ortam oluşturan maddeler hafif sulu olarak karıştırılıp homojen hale getirilmiş ve deneyden sonra kolonun daha kolay boşaltılmasını sağlamak üzere bir beze sarılmıştır. Daha sonra, her kolon için ayrı yaptırılan çelik tel borular içerisine yerleştirilerek kurutulmuştur. Sorplayıcı maddenin cinsine ve miktarına göre farklılık gösteren kolonlar hazırlanarak deney düzenegine yerleştirilmiştir. Sorpsiyon kolonunun altına, dışarıdan ısıtmayı sağlamak için bek yerleştirilmiştir. Sorpsiyon kolonuna gazın giriş ve çıkışını sağlamak için cam borular ve gaz sızıntılarını önlemek amacıyla silikon ve teflon bant kullanılmıştır. Kolonda meydana gelen sülfat ve sülfid oluşturma

reaksiyonlarına göre; sorpsiyon maddesinin ayrı denemeler için 2, 4, 6 g olarak belirlenen ve kolona gönderilen SO₂'yi sorplayabilecek kadardır.

3.5. Deneylerin Yapılması

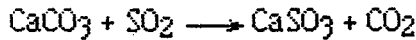
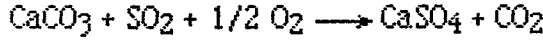
3.5.1 Kükürt dioksit elde edilişi

Deneylerde kükürt dioksit, sodyum sülfid (Na₂SO₃) ve sülfürik asit (H₂SO₄) reaksiyonu sonucunda elde edilmiştir. Sodyum sülfid kullanılmadan önce, etüvde nemi uçurularak sabit tartıma getirilmiştir. Kolona gönderilecek SO₂ miktarına göre, reaksiyon stokiometrisinden Na₂SO₃ miktarı hesaplanmıştır. H₂SO₄ (1+1)'lik çözeltisi %98'lik H₂SO₄ hazırlanmıştır.

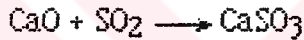
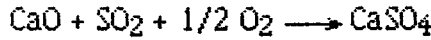


Sodyum sülfid'in molekül ağırlığı 126 g'dır. Sülfürik asidin molekül ağırlığı 98 g'dır. 126 g. sodyum sülfid 64 g. kükürt dioksit meydana getirir. Buradan yola çıkılarak reaksiyon stokiometrisine göre 2 g kükürt dioksit elde edebilmek için 3,93 g sodyum sülfid, 4 g kükürt dioksit elde edebilmek için 7,875 g sodyum sülfid ve 6 g kükürt dioksit elde edebilmek için 11,8125 g sodyum sülfid kullanılmıştır. Dördüncü hanesine kadar hassas olarak tartılan Na₂SO₃ cam balona konulmuş ve üzerine ayırma hunisinden H₂SO₄ damla damla boşaltılarak reaksiyonun gerçekleşmesi sağlanmıştır. Oluşan kükürt dioksidi kolondan sürükleyebilmek için, cam boru ile reaksiyonun meydana geldiği cam balona bağlantısı sağlanan akvaryum pompası kullanılmıştır. Reaksiyon başlarken akvaryum pompası çalıştırılmış ve meydana gelen SO₂ sorpsiyon kolonundan havayla sürülmüştür. Gaz sürme işlemine reaksiyon tamamlandıktan sonra 20 dk daha devam edilmiştir. Kolondan geçen SO₂

kolondaki sorpsiyon maddesi ve havanın oksijeni ile reaksiyona girerek sülfat ve sülfid oluşturmıştır. Kireç taşı ve mermer kullanılarak gerçekleştirilen sorpsiyonda SO_2 , $CaCO_3$ ile reaksiyona girerek kalsiyum sülfat ($CaSO_4$) ve kalsiyum sülfid ($CaSO_3$) halinde kolonda tutulmuştur.



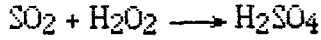
Uçucu kül kullanılan kolonlarda da ise küldeki kalsiyum oksit (CaO) ile SO_2 reaksiyona girerek kalsiyum sülfat ve kalsiyum sülfid meydana gelir.



Kolondan geçen gaz, içerisinde 100'er ml %1'lik H_2O_2 çözeltisi bulunan 3 adet yıkama şişesinden geçirilmiştir. Böylece kolonda tutulamayan SO_2 , H_2O_2 içerisinde tutularak H_2SO_4 'e dönüştürülmüş ve analiz edilmiştir. Açığa çıkan karbon dioksit (CO_2)'in çözünmesini önlemek amacıyla yıkama şişelerindeki hidrojen peroksit (H_2O_2) çözeltisinin pH'ı 4.5 olarak ayarlanmıştır. Kolonda tutulan SO_2 miktarını belirlemek için, başlangıçta kolona gönderilen SO_2 miktarından yıkama şişelerinde tutulan SO_2 miktarı çıkarılmıştır.

3.5.2. H₂O₂ absorpsiyonu yöntemi ile SO₂ analizi

İşlemin prensibi, kükürt dioksitin sulu hidrojen peroksit çözeltisinde absorblanması sonucu oluşturduğu sülfirik asidin sodyum karbonat çözeltisi ile titrasyonudur (TS 2360, 1976).



% 35'lik H₂O₂ den %1'lik H₂O₂ çözeltisi hazırlanmıştır. Çözeltinin pH'ı 0,01 N HCl ve 0,01 N NaOH kullanılarak 4,5'e ayarlanmıştır. Çözeltiden 100'er ml alınarak gaz yıkama şişelerine bırakılmış ve kolondan çıkan gazın içerisinden geçmesi sağlanmıştır. İşlem bittikten sonra bir beherde toplanarak karıştırılmış ve bundan 50 ml alt örnek alınarak içerisine 0,1 ml BDH pH 4,5 indikatörü damlatılmıştır. Renk dönüşümüne kadar 0,01 N Na₂CO₃ ile titre edilmiştir. Titrasyon bitiminde renk kırmızıdan saydam griye dönmüştür. Titrasyonla harcanan 0,01 N Na₂CO₃ miktarından yararlanılarak H₂SO₄ halinde absorblanan SO₂ miktarı belirlenmiştir.

Sorpsiyon maddesi kolona bırakılmadan yalnız gözenekli ortam oluşturan madde ile yapılan kör denemede, %3'lük SO₂ kaybı tesbit edilmiştir. Tablo 3'de verilen sorpsiyon %'leri, deneylerde elde edilen sonuçlardan %3'lük kayıp çıkarıldıktan sonraki sonuçlardır.

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Sorpsiyon maddesi, kolon uzunluğu ve kolona giren kükürt dioksit miktarı bakımından farklılık gösteren filtrelerin, özellikleri ve giderme % leri Tablo 3'de verilmiştir.

Bu sonuçlardan yararlanılarak sorpsiyon maddesi kolon uzunluğu ve kolona gönderilen kükürt dioksit miktarı değişiminin % giderme üzerindeki etkileri değerlendirilmiştir. Şekil 4'de her sorbent için kolon boyu ve giren SO₂ miktarı değiştikçe, SO₂ giderilmesinin değişimi görülmektedir.

4.1. Sorpsiyon Maddelerinin SO₂ Giderme Üzerine Etkisi

Uçucu kül, Hanpınar, Maden, Elmersan olarak adlandırılan sorpsiyon maddelerinin % sorpsiyon üzerindeki etkileri ayrı ayrı incelenmiştir. Her bir sorpsiyon maddesi için kolon uzunlukları ve kükürt dioksit miktarı değiştirilerek yapılan tüm deneylerden elde edilen sonuçlar (Şekil 4) karşılaştırıldığında, kükürt dioksit giderilmesinde en yüksek etkinin uçucu külde olduğu görülmektedir. Uçucu külün % SO₂ giderme miktarları % 93.64 - % 96.9 arasında değişmektedir. Uçucu külün bünyesindeki serbest kalsiyum oksit nedeniyle ve bunun SO₂ ile reaksiyona kolay girmesi sonucunda miktarının fazlalığı ve ince taneli olması sonucunda yüksek sorpsiyon etkisi gösterdiği söylenebilir.

Kükürt dioksit gidermede kullanılan diğer sorpsiyon maddelerinin % SO₂ giderme miktarları; Elmersan Mermer'de % 82.0 - % 91.3, Maden kireç taşında % 80.7 - % 89.1, Hanpınar kireç taşında ise % 65.6 - % 82.0 arasında değişmektedir. Bu sıralama ile, sorpsiyon maddelerinin % SO₂ giderme

etkinliklerinin, içerdikleri % CaCO_3 miktarı ile doğru orantılı olduğu görülmektedir. Sorpsiyon sırasında kalsiyum sülfat ve kalsiyum sülfid oluşmaktadır. Beklendiği gibi sorbentteki kalsiyum karbonat miktarı arttıkça sülfat ve sülfite dönüştürülen SO_2 miktarı artmaktadır.

4.2. Kolon Uzunluğunun SO_2 Giderme Üzerindeki Etkisi

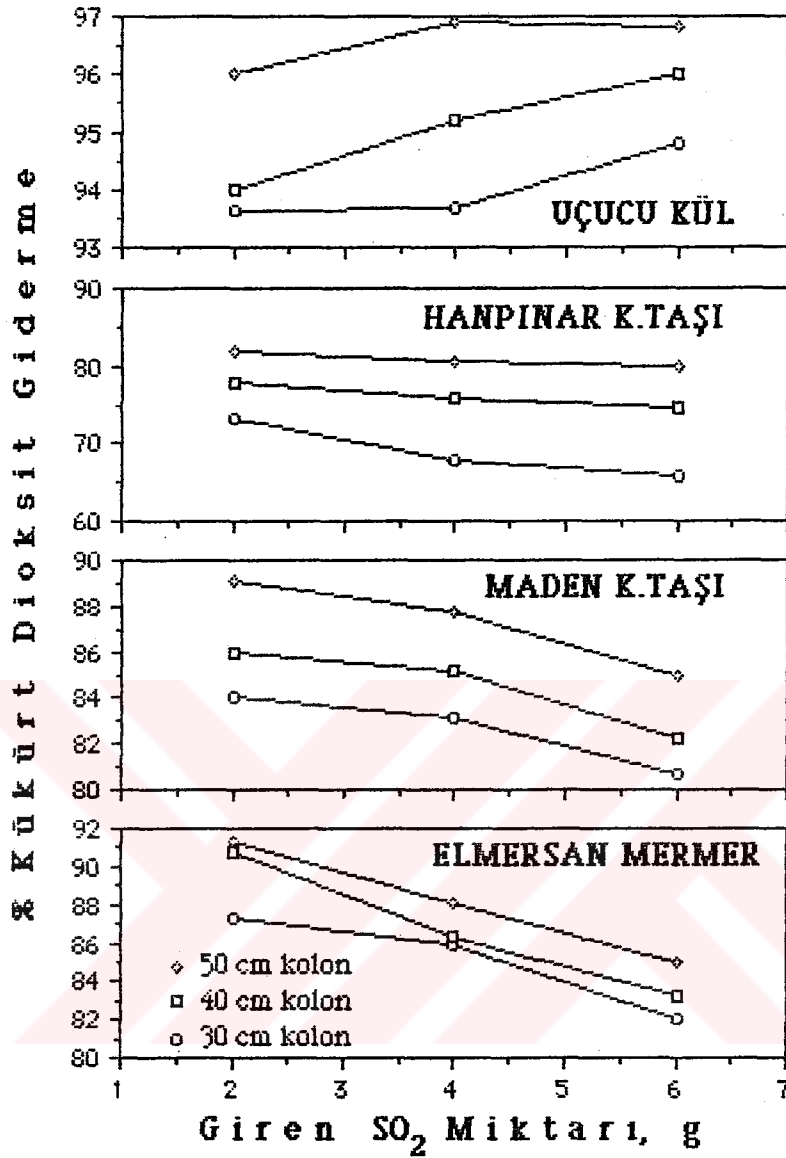
Galvanizli demir borulardan yapılan, 30, 40, 50 cm uzunluklarındaki sorpsiyon kolonlarının her biri için, sorpsiyon maddesi ve giren kükürt dioksit miktarları değiştirilerek yapılan deneylerden elde edilen sonuçlar kolon uzunluğu arttıkça, % SO_2 gidermenin arttığını göstermektedir (Şekil 4). Kolon uzunluğunun artmasıyla, kolona bırakılan sorpsiyon maddesinin miktarı ve kolona gönderilen kükürt dioksitin sorpsiyon maddesi ile temas yüzeyi ve buna bağlı olarak reaksiyon süresi artmaktadır. Bu nedenle de daha uzun kolonla daha etkin sonuç alınmaktadır.

Tablo 3. Sorpsiyon maddesi, kolon uzunluğu ve kükürt dioksit miktarına bağlı olarak giderme miktarının değişimi.

Sorpsiyon Maddesi	Kolon Uzunluğu	Kükürt Dioksit Miktarı	Giderme %
Uçucu Kül	30 cm	2 g	93.64
Uçucu Kül	30 cm	4 g	93.69
Uçucu Kül	30 cm	6 g	94.8
Uçucu Kül	40 cm	2 g	94.0
Uçucu Kül	40 cm	4 g	95.2
Uçucu Kül	40 cm	6 g	96.0
Uçucu Kül	50 cm	2 g	96.0
Uçucu Kül	50 cm	4 g	96.9
Uçucu Kül	50 cm	6 g	96.8
Hanpınar	30 cm	2 g	73.2
Hanpınar	30 cm	4 g	67.9
Hanpınar	30 cm	6 g	65.6
Hanpınar	40 cm	2 g	78.0
Hanpınar	40 cm	4 g	75.8
Hanpınar	40 cm	6 g	74.4
Hanpınar	50 cm	2 g	82.0
Hanpınar	50 cm	4 g	80.6
Hanpınar	50 cm	6 g	79.9
Maden	30 cm	2 g	84.1
Maden	30 cm	4 g	83.2
Maden	30 cm	6 g	80.7
Maden	40 cm	2 g	86.0
Maden	40 cm	4 g	85.2
Maden	40 cm	6 g	82.3
Maden	50 cm	2 g	89.1
Maden	50 cm	4 g	87.7
Maden	50 cm	6 g	84.9
Elmersan	30 cm	2 g	87.3
Elmersan	30 cm	4 g	85.9
Elmersan	30 cm	6 g	82.0
Elmersan	40 cm	2 g	90.8
Elmersan	40 cm	4 g	86.4
Elmersan	40 cm	6 g	83.2
Elmersan	50 cm	2 g	91.3
Elmersan	50 cm	4 g	88.1
Elmersan	50 cm	6 g	85.0

4.3. Kolona Giren Kükürt Dioksit Miktarının SO₂ Giderme Üzerindeki Etkisi

Kolona gönderilen SO₂ miktarları 2; 4; 6 g olarak belirlenmiş ve yapılan deneylerden elde edilen sonuçlar, Şekil 4'deki grafikte değerlendirilmiştir. Grafikte görüldüğü gibi kolona gönderilen kükürt dioksit miktarı arttıkça, SO₂ giderme yüzdesi azalmaktadır. Sorplayıcı madde tarafından SO₂ miktarı, kolona gönderilen SO₂ miktarına bağlı olarak artar. Ancak kolonda tutulan kükürt dioksitin yüzdesi azalır. Bu beklenen bir sonuçtur. Bazı deneylerde, % SO₂ giderme miktarının, kolona giren SO₂ miktarı ile artması deneylerin yapılması sırasında meydana gelen hatalardan kaynaklanabilir. Ayrıca SO₂'nin kolona gönderilmeden önce hızının kontrol edilememesi ve bütün deneylerde sabit tutulamaması bazı sonuçların düzensiz çıkmasını teşkil edebilir.



Şekil 4. Kolon boyu, sorbent cinsi ve giren kükürt dioksit miktarı değişiminin kükürt dioksit giderme %'sine etkileri.

Deneyleer 90 °C sabit sıcaklıkta yapılmış ve % SO₂ giderme miktarlarının %65,6 ile %96,9 arasında değiştiği gözlenmiştir. Literatürün incelenmesiyle, düşük sıcaklıkta yapılan sorpsiyon çalışmalarının daha iyi sonuç verdiği gözlenmiştir. Baca gazları çok sıcak olduğu takdirde sorpsiyon veriminin düştüğü yapılan bazı çalışmalarda belirtilmiştir (Statnick, 1980). Ayrıca baca gazı çıkış sıcaklığının 90 °C olarak hedeflenmesinin diğer amacı, ısının dışarı atılmadan önce binada doladıştırılarak soğutulması, böylece ısı tasarrufu sağlanmasıdır. Yüksek sıcaklıkta atmosfere verilen baca gazları azot oksitli oluşumuna neden oldukları için ayrıca kirliliğe yol açarlar.

Kükürt dioksit giderme proseslerinin geçerliliği için, kullanılan sorbentlerin bol bulunabilir olması gerekir. Bu çalışmada kullanılan sorplayıcı maddelerden kireç taşları ve mermer tozları, doğada bulunabilmektedir. Uçucu kül ise, termik santrallerde alt ısı değeri 1000-3300 kcal/kg olan ve kül oranı % 50'ye kadar çıkabilen kömürlerin pulverize halde yakılması sonucu 1100-1600 °C'de oluşan yanma atıklarıdır. Genellikle koyu renkte ve yuvarlak partiküllerdir. Ortaya çıkan büyük hacimlerdeki bu katı atığın değerlendirilmesi ekonomik ve çevre sorunları bakımından büyük önem taşımaktadır (Boybay ve Arslan,1989). Kullanım alanının dar olması ve çevreyi kirliletecek maddeler içermesi bakımından, uçucu külün değerlendirilmesi için çalışmaların yapılması zorunludur. SO₂ sorpsiyonunda çok etkili olan uçucu külün sorplayıcı madde olarak kullanılması, bu atığın meydana getireceği sorunları azaltacaktır.

Sonuç olarak, yapılan bu çalışmaya göre, hazırlanan kuru sabit yataklı filtre, soba ve ısı kazanlarında yakılan yakıttan meydana gelen kükürt dioksitin atmosfere verilmeden önce baca gazından giderilmesi için

kullanılabilir. Kullanılmış filtre malzemesinin katı atık sorunu oluşturmaması için değerlendirilme imkanları araştırılmalıdır. Kalsiyum sülfat ve kalsiyum sülfitten oluşan ikincil atık, çimento yapımında ve arazi dolgu maddesi olarak kullanılabilir. Ayrıca bu madde bileşiminin uygunluğu nedeniyle bazı toprakların ıslahında da kullanılabilir.



KAYNAKLAR

- AR, İ., DOĞU, G., SARAÇOĞLU, N., DOĞU, T. (1991). Kireçtaşlarının Kükürt Dioksit Tutma Kapasitelerinin Karakterizasyonu. **Yanma ve Hava Kirliliği Kontrolü I Ulusal Sempozyumu**, Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Ankara.
- BOYBAY, M., ARSLAN, M., (1989). Uçucu Külün Özellikleri ve Değerlendirilmesi, **Çevre Sempozyumu**, Fırat Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Elazığ.
- DOĞU, G., ERCAN, Y., DURMAZA, Ç., CULFAZ, M., (1991). Baca Gazı Desülfürizasyon Proseslerinin Genel Değerlendirilmesi. **Yanma ve Hava Kirliliği Kontrolü I Ulusal Sempozyumu**, Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Ankara.
- DOĞU, G., ÖLMEZ, G., DOĞU, T., (1991). Püskürtmeli Kurutucuda Kükürt Dioksit Tutulması. **Yanma ve Hava Kirliliği Kontrolü I Ulusal Sempozyumu**, Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Ankara.
- DOĞU, T., GÜLDÜR, Ç., KOPAÇ, T., DOĞU, G., (1991). Tronanın Baca Gazındaki Kükürt Dioksiti Tutmadaki Etkinliği. **Yanma ve Hava Kirliliği Kontrolü I Ulusal Sempozyumu**, Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Ankara.
- HABASHI, F., (1976). **Sülfür Dioxide in Metallurgy**, The Sulphur Institute, J- 13, 3-4.
- IRAIBEN, A., CORTABITARTE, F., VIGURI, J., ORTIZ, M. I., (1990). Kinetic Model For Desulfurization at Low Temperatures Using Calcium Hydroxide. **Chemical Engineering Science**. Universidad del Pais Vasko, Bilbao, Spain.
- KAYTAKOĞLU, S., DÖĞEROĞLU, T., KARA, S., (1991) Yakma Kökenli Kükürt Oksit ve Azot Oksit Gazlarının Birincil ve İkincil Kontrol Yöntemleri ve Bireysel/Birlikte Giderme Teknolojilerinin Karşılaştırılması.

- Yanma ve Hava Kirliliği Kontrolü I Ulusal Sempozyumu**, Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Ankara.
- KIRIMHAN, S., (1984). **Çevre Bilimleri ve Teknolojisi Ders Notları**, Atatürk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Erzurum.
- MARTINEZ, J., (1991). Reactivation of Fly Ash and $\text{Ca}(\text{OH})_2$ Mixtures for SO_2 Removal of Flue Gas. **Chemical Engineering Departmen**, University of Barcelona. Spain.
- McKEE, D., (1987). **Wellman-Lord Process For Flue Gas Desulphurization**, Germany.
- MÜEZZİNOĞLU, A., (1987). Hava Kirliliğinin ve Kontrolunun Esasları. **Dokuz Eylül Üniversitesi Yayınları**. İzmir.
- SARIKAYA, H. Y., (1993). Atmosferdeki Kükürt Dioksidin Eliminasyonu Üzerine Bir Model Çalışması, **Yüksek Lisans Tezi**, Kimya Anabilim Dalı, Fırat Üniversitesi, Elazığ.
- STATNICK, R., (1980). Fuel Gas Desulfurization & Coal Limestone Combustion **Controlling Sulfur Oxides**. US. EPA Research Summary.
- SUNG HO, CH'UN, SHIH, SHIN-MIN, (1992). $\text{Ca}(\text{OH})_2$ /Fly Ash Sorbent For SO_2 Removal. **Industrial Engineering Chemistry Research**, Nat 1 Taiwan Univ., Taiwan.
- TS 2360. (1976). Hava Kirliliği Ölçme Metotları Kükürt Dioksit Miktarı Tayini. **Türk Standartları**.
- TÜMEN, F., (1988) A Study on the Solubility of Lignite Fly Ash. **Doğa Türk J. Chem.** 12:1, 88-96.