

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**BACA GAZI KÜKÜRT GİDERMEDE DOĞAL SODA KÜLÜ ÜRETİM SÜRECİ  
ATIĞININ KULLANIMININ ARAŞTIRILMASI**

**Yasemin İLHAN**

**KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**ANKARA  
2012**

**Her hakkı saklıdır**

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### BACA GAZI KÜKÜRT GİDERMEDE DOĞAL SODA KÜLÜ ÜRETİM SÜRECİ ATIĞININ KULLANIMININ ARAŞTIRILMASI

Yasemin İLHAN

Ankara Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Y. Doç. Dr. Suna ERTUNÇ

Baca gazından SO<sub>2</sub> gideriminde kalsiyum ve sodyum içeren bileşikler başta olmak üzere birçok sorbent kullanılmaktadır. Bu çalışmada; sodyumlu bileşikler içinde yer alan tronadan, doğal soda külü üretim süreci atığı olan, sodyum karbonat (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) ve sodyum bikarbonat (NaHCO<sub>3</sub>) içerikli malzemenin, ıslak proseste baca gazından SO<sub>2</sub> gideriminde kullanımı araştırılmıştır

Çalışmada ilk olarak CaCO<sub>3</sub> ve Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> sorbentleri ile ıslak desülfürizasyon proseslerinin CHEMCAD©6.0 programında benzetimleri gerçekleştirilmiş ve baca gazı desülfürizasyonunda Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> kullanıldığında daha iyi bir giderim sağladığı görülmüştür. İkinci adımda doğal soda külü üretim süreci atığının ıslak proseste baca gazından SO<sub>2</sub> gideriminde kullanımı için benzetim çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Eti Soda A.Ş. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ve NaHCO<sub>3</sub> üretim sürecinden alınan ortalama atık bileşimi 3,056x10<sup>-3</sup> kmol Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/L ve 0,321x10<sup>-3</sup> kmol NaHCO<sub>3</sub>/L'dir. CHEMCAD benzetim programında, 15,283 kmol/h Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 1,607 kmol/h NaHCO<sub>3</sub> ve 4745 kmol/h H<sub>2</sub>O içeriğinde doğal soda külü üretim süreci atığının kullanımıyla SO<sub>2</sub> giderimi sağlanmıştır. SO<sub>2</sub> giderimi üzerine, baca gazındaki SO<sub>2</sub> akış hızının, baca gazı giriş sıcaklığının ve su akış hızının etkisi incelenmiştir. Baca gazı içeriğindeki SO<sub>2</sub>'nin artması ile SO<sub>2</sub> gideriminin azaldığı, su akış hızının azalması ile SO<sub>2</sub> gideriminin azaldığı gözlenmiştir. Design Expert®7.0 paket programı kullanılarak doğal soda külü üretim süreci atığının kullanıldığı SO<sub>2</sub> giderim prosesinde, baca gazındaki SO<sub>2</sub> akış hızının (F<sub>SO<sub>2</sub>,g</sub>, kmol/h), baca gazı giriş sıcaklığının (T<sub>BG,g</sub>, °C) ve H<sub>2</sub>O akış hızının (F<sub>H<sub>2</sub>O,g</sub>, kmol/h) optimum değerleri yanıt yüzey yöntemi (Response Surface Methodology, RSM) ile merkezi bileşik deney tasarımı (Central Composite Design) kullanılarak belirlenmiştir. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ve NaHCO<sub>3</sub> içerikli atığın SO<sub>2</sub> ile reaksiyonu sonucu oluşan sodyum sülfite (Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>), sodyum sülfata (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) dönüşümünü incelemek amacıyla CHEMCAD benzetim programında proses geliştirilerek Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oluşumu irdelenmiştir. Atık içeriğindeki H<sub>2</sub>O akış hızının, beslenen oksidasyon havası akış hızının ve oksidasyon havası sıcaklığının, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oluşumunu önemli oranda etkilemediği sonucuna varılmıştır.

150 MW kapasiteli, %35 termal verimli, yakıt olarak pulverize kömürün ve %30 fazla hava kullanılan bir termik santrale ait baca gazı bileşimi stokiyometrik hesaplamalar ile bulunmuştur. Ağırlıkça %2'lik atık çözeltisi ile % 33,83'lük SO<sub>2</sub> giderim verimi (η) sağlanmıştır. Atık derişimleri ağırlıkça % 8-10 oranlarına yükseltildiğinde %100 SO<sub>2</sub> giderim verimi (η) sağlanmıştır. Elde edilen sonuçlar Sanayi Kaynaklı Hava Kirliliğinin Kontrolü Yönetmeliği ve Büyük Yakma Tesisleri Yönetmeliği kapsamında belirtilen SO<sub>2</sub> emisyon sınır değerleri dahilinde değerlendirilmiştir.

**Haziran 2012,129 sayfa**

**Anahtar Kelimeler:** Desülfürizasyon, Trona, Islak sistem, CHEMCAD benzetimi, RSM

## ABSTRACT

Master Thesis

### INVESTIGATION OF THE USE OF NATURAL SODA ASH PRODUCTION PROCESS WASTE FOR FLUE GAS DESULFURIZATION

Yasemin İLHAN

Ankara University  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Department of Chemical Engineering

Supervisor: Asst.Prof.Dr. Suna ERTUNÇ

Many sorbents particularly calcium and sodium compounds are used to remove SO<sub>2</sub> from flue gas. In this study, the use of natural soda ash production process waste containing sodium carbonate (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) and sodium bicarbonate (NaHCO<sub>3</sub>) for flue gas desulphurization with wet desulphurization process is investigated. Wet flue gas desulphurization simulations were carried out on CHEMCAD©6.0.

As a first step in simulation studies, CaCO<sub>3</sub> and Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> are used as sorbent and it was determined that Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> provides better SO<sub>2</sub> removal efficiency from flue gas. The second step of simulation is the use of natural soda ash production process waste for flue gas desulphurization. The composition of the waste owned by Eti Soda A.Ş. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and NaHCO<sub>3</sub> production process is approximately 3.056x10<sup>-3</sup> kmol Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/L and 0.321x10<sup>-3</sup> kmol NaHCO<sub>3</sub>/L. The simulation runs were carried on CHEMCAD©6.0 with wet desulphurization process. SO<sub>2</sub> removal were provided with using the waste of natural soda ash production process containing 15.283 kmol/h Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 1.607 kmol/h NaHCO<sub>3</sub> and 4745 kmol/h H<sub>2</sub>O. The effects of flue gas SO<sub>2</sub> flow rate (F<sub>SO<sub>2,g</sub></sub>, kmol/h), flue gas input temperature (T<sub>BG,g</sub>, °C) and water flow rate (FH<sub>2O,g</sub>, kmol/h) are investigated on SO<sub>2</sub> removal. SO<sub>2</sub> removal decreased with increasing SO<sub>2</sub> content of the flue gas and SO<sub>2</sub> removal decreased with the reduction of feed flow rate of water were observed. Optimum values of F<sub>SO<sub>2,g</sub></sub>, kmol/h, T<sub>BG,g</sub>, °C and FH<sub>2O,g</sub> are determined for SO<sub>2</sub> removal process using natural soda ash production process waste with Design Expert®7.0 programme based on Central Composite Design and Response Surface Methodology (RSM). A simulation process is developed on CHEMCAD to examine the conversion of sodium sulphite (Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>) formed as a result of the reaction of SO<sub>2</sub> and the waste consisting Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and NaHCO<sub>3</sub> to sodium sulphate (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). It is concluded that H<sub>2</sub>O flow rate of the waste, feed oxidation air flow rate and oxidation air temperature are not significantly effected Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> formation.

Flue gas composition of a 150 MW capacity thermal power plant with 35% thermal efficiency which uses pulverized coal with 30% excess air is determined by stoichiometric calculations. 33.83% SO<sub>2</sub> removal efficiency (η) with a waste solution of 2% by weight is provided. When the concentrations of waste solution is raised to 8-10% by weight, 100% (η) is provided. The results were evaluated in the scope of limit values in the regulations.

**June 2012, 129 pages**

**Key Words:** Desulphurization, Trona, Wet process, CHEMCAD simulation, RSM

## TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca ilgi ve önerileri ile beni destekleyen ve bana yol gösteren danışman hocam Sayın Yrd. Doç.Dr. Suna ERTUNÇ'a (Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği) sonsuz teşekkür ederim. Çalışmalarımda bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan Ciner Grubu Çevre Koordinatörü Sayın Murat AYTEKİN'e çok teşekkür ederim. Değerli önerileri ile çalışmama katkıda bulunan Sayın Prof. Dr. Bülent AKAY (Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği) ve eşi Sayın Dr. Aslı AKAY'a, yardımlarını gördüğüm Sayın Prof. Dr. Mustafa ALPAZ'a (Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği) teşekkür eder ve saygılarımı sunarım. Ayrıca Proses Laboratuvarı'nda çalışan arkadaşlarıma ve her türlü konuda yardımını esirgemeyen Arş. Gör. Dr. Özlem TÜRKŞEN (Ankara Üniversitesi İstatistik) ve Araş. Gör. Baran ÖZYURT'a (Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği) teşekkür ederim.

Her zaman yanımda olan ve her konuda beni sabırla destekleyen canım aileme sonsuz teşekkür ederim.

Yasemin İLHAN

Ankara, Haziran 2012

## İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT .....	ii
TEŞEKKÜR .....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ .....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	x
1. GİRİŞ .....	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI .....	3
3. KURAMSAL BİLGİLER.....	7
3.1 Kükürt Dioksit (SO <sub>2</sub> ), Kaynakları ve Zararlı Etkileri .....	7
3.2 Baca Gazı Kükürt Gidermenin Çevre Mevzuatı Kapsamında Değerlendirilmesi .....	10
3.3 Baca Gazı Desülfürizasyon Yöntemleri .....	15
3.3.1 Birincil yöntemler.....	15
3.3.2 İkincil yöntemler .....	16
3.3.2.1 Islak sistemler .....	17
3.3.2.2 Kuru sistemler .....	23
4. MATERYAL VE YÖNTEM.....	30
4.1 Materyal .....	30
4.1.1 Doğal soda külü üretim süreci .....	30
4.1.2 Atık özellikleri ve içeriği.....	38
4.1.3 Baca gazı bileşimi .....	41
4.2 Yöntem .....	45
4.2.1 CHEMCAD benzetim programı.....	45

4.2.2 Yanıt yüzey yöntemi (Response surface methodology- RSM) .....	50
5. BULGULAR .....	56
5.1 CaCO <sub>3</sub> ve Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ile CHEMCAD Uygulamaları.....	56
5.2 Doğal Soda Külü Üretim Süreci Atığı ile SO <sub>2</sub> Giderme .....	66
5.2.1 SO <sub>2</sub> akış hızının etkisi .....	68
5.2.2 Sıcaklığın etkisi.....	69
5.2.3 H <sub>2</sub> O akış hızının etkisi .....	71
5.2.4 SO <sub>2</sub> gidermede sıcaklık, SO <sub>2</sub> ve H <sub>2</sub> O akış hızının optimizasyonu .....	73
5.2.5 Sülfat oluşumu .....	79
5.2.6 Doğal soda külü üretim süreci atığı ile baca gazından SO <sub>2</sub> giderme.....	82
5. SONUÇ VE TARTIŞMA.....	85
KAYNAKLAR .....	89
EKLER.....	95
EK 1 CHEMCAD Benzetim Programında Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ile Desülfürizasyon Çalışmasına Ait Örnek Rapor .....	96
EK 2 Doğal Soda Külü Üretim Süreci Atığı ile CHEMCAD Benzetim Programında SO <sub>2</sub> Giderme Çalışmasına Ait Örnek Rapor .....	106
EK 3 CHEMCAD Benzetim Programında Sülfat Oluşumu Çalışması Örnek Rapor .....	116
ÖZGEÇMİŞ.....	128

## SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

$\mu\text{g}/\text{m}^3$	mikrogram / metreküp
ppm	parts per million
kPa	kilopaskal
Cp	Sabit basınç altında ısınma ısısı (j/mol.K)
Cv	Sabit hacim altında ısınma ısısı (j/mol.K)
SKHKKY	Sanayi Kaynaklı Hava Kirliliğinin Kontrolü Yönetmeliği
BYT	Büyük Yakma Tesisleri Yönetmeliği
MW	Megawatt
LPG	Liquified Petroleum Gas
LCP	Large Combustion Plants
AB	Avrupa Birliği
deSO <sub>x</sub>	Desülfürizasyon
BM	Birleşmiş Milletler
BAT	Best Available Techniques
IPPC	Integrated Pollution Prevention and Control
$\gamma$	Faz dengesi
K <sub>eq</sub>	Reaksiyon denge sabiti
a <sub>i</sub>	i bileşenin aktivitesi
$\Delta G$	Sistemin Gibbs serbest enerjisindeki değişim
R	Gaz sabiti
H	Henry sabiti (kg.atm/mol)
$\Sigma \varepsilon$	Toplam hata/hatalar toplamı
R <sup>2</sup>	Belirtme katsayısı
$\hat{y}_i$	i. çalışmaya ait Design Expert model yanıtı

$y_i$	i. çalışmaya ait CHEMCAD benzetiminden elde edilen yanıt
$\bar{y}$	CHEMCAD benzetiminden elde edilen yanıtların ortalaması
$\eta$	SO <sub>2</sub> giderimi verimi (%)
$\rho$	Yoğunluk (g/mL)
$C_{Na_2CO_3}$	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> derişimi (g/L)
$C_{NaHCO_3}$	NaHCO <sub>3</sub> derişimi (g/L)
$C_{Atık}$	Atık çözeltisi derişimi (%)
$F_{SO_2,g}$	Baca gazı SO <sub>2</sub> giriş akış hızı (kmol/h)
$F_{SO_2,\ç}$	Baca gazı SO <sub>2</sub> çıkış akış hızı (kmol/h)
$T_{BG,g}$	Baca gazı giriş sıcaklığı (°C)
$F_{CaCO_3,g}$	CaCO <sub>3</sub> giriş akış hızı (kmol/h)
$F_{Na_2CO_3,g}$	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> giriş akış hızı (kmol/h)
$F_{NaHCO_3,g}$	NaHCO <sub>3</sub> giriş akış hızı (kmol/h)
$F_{Atık,g}$	Atık giriş akış hızı (kmol/h)
$F_{H_2O,g}$	H <sub>2</sub> O giriş akış hızı (kmol/h)
$F_{O_2,g}$	Oksidasyon havasındaki O <sub>2</sub> giriş akış hızı (kmol/h)
$F_{Na_2SO_4,\ç}$	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çıkış akış hızı (kmol/h)



## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 3.1 Islak yöntem baca gazı arıtma sistemine ait akım şeması .....	19
Şekil 3.2 Baca gazı arıtma ünitesi sıyırıcı kolon .....	20
Şekil 3.3 Baca gazı desülfürizasyonunda deniz suyunun kullanıldığı sisteme ait akım şeması .....	23
Şekil 3.4 Baca gazı desülfürizasyonunda kullanılan püskürtmeli kurutucu akım şeması .....	26
Şekil 3.5 Baca gazı desülfürizasyonunda kuru sorbent enjeksiyonu akım şeması .....	28
Şekil 4.1 Beypazarı trona cevheri .....	31
Şekil 4.2 Çözelti madenciliği genel gösterimi .....	31
Şekil 4.3 Soda külü ve sodyum bikarbonat üretimi aşamaları .....	32
Şekil 4.4 Ağır soda külü üretimi akım şeması .....	34
Şekil 4.5 CHEMCAD VI genel görünümü ve kullanılan başlıca bölümleri.....	46
Şekil 4.6 Baca gazı desülfürizasyonu için CHEMCAD programında oluşturulan ıslak kolon benzetimi .....	47
Şekil 4.7 Merkezi bileşik deney tasarımında iki değişkenli bir sistem için deney noktaları örneği.....	52
Şekil 4.8 Merkezi bileşik deney tasarımında üç değişkenli bir sistem için deney noktaları örneği.....	52
Şekil 5.1 CHEMCAD benzetim programında oluşturulan CaCO <sub>3</sub> beslemeli ıslak kolon .....	57
Şekil 5.2 CaCO <sub>3</sub> kullanılan sistemde FSO <sub>2,g</sub> ile η değişimi.....	59
Şekil 5.3 CaCO <sub>3</sub> kullanılan sistemde FCaCO <sub>3,g</sub> değişimi ile η değişimi.....	60
Şekil 5.4 CHEMCAD benzetim programında oluşturulan Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> beslemeli ıslak kolon .....	62
Şekil 5.5 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> kullanılan sistemde FSO <sub>2,g</sub> ile η değişimi .....	62
Şekil 5.6 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> kullanılan sistemde FNa <sub>2</sub> CO <sub>3,g</sub> ile η değişimi.....	65
Şekil 5.7 Doğal soda külü üretim süreci atığı kullanılarak oluşturulan ıslak kolon benzetimi .....	66
Şekil 5.8 Atık kullanılan sistemlerde FSO <sub>2,g</sub> - η değişimi .....	69
Şekil 5.9 Atık kullanılan sistemlerde FH <sub>2</sub> O <sub>g</sub> - η değişimi.....	72

Şekil 5.10 SO <sub>2</sub> gideriminin C: FH <sub>2</sub> O <sub>g</sub> en yüksek iken A: FSO <sub>2,g</sub> ve B: TBG <sub>g</sub> ile değişimini gösteren yanıt yüzey grafiği.....	77
Şekil 5.11 SO <sub>2</sub> gideriminin C: FH <sub>2</sub> O <sub>g</sub> en düşük iken A: FSO <sub>2,g</sub> ve B: TBG <sub>g</sub> ile değişimini gösteren yanıt yüzey grafiği.....	78
Şekil 5.12 SO <sub>2</sub> gideriminin B: TBG <sub>g</sub> en yüksek iken A: FSO <sub>2,g</sub> ve C: FH <sub>2</sub> O <sub>g</sub> ile değişimini gösteren yanıt yüzey grafiği.....	78
Şekil 5.13 SO <sub>2</sub> gideriminin B: TBG <sub>g</sub> en düşük iken A: FSO <sub>2,g</sub> ve C: FH <sub>2</sub> O <sub>g</sub> ile değişimini gösteren yanıt yüzey grafiği.....	79
Şekil 5.14 Doğal soda külü üretim süreci atığının SO <sub>2</sub> gideriminde kullanımı sonrası Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> oluşumu CHEMCAD benzetimi akım şeması .....	81

## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1 SO <sub>2</sub> 'e ait bazı fiziksel, kimyasal ve termodinamik özellikler.....	8
Çizelge 3.2 Değişik konsantrasyonlardaki SO <sub>2</sub> 'nin etkileri.....	9
Çizelge 3.3 Sanayi kaynaklı hava kirliliğinin kontrolü yönetmeliği SO <sub>2</sub> emisyon sınır değerleri.....	12
Çizelge 3.4 Büyük yakma tesisleri yönetmeliği EK-5, EK-6, EK-7 mevcut tesislerde SO <sub>2</sub> emisyon sınır değerleri.....	13
Çizelge 3.5 Büyük yakma tesisleri yönetmeliği EK-1, EK-2, EK-3 yeni tesislerde SO <sub>2</sub> emisyon sınır değerleri .....	14
Çizelge 4.1 Çalışma kapsamında kullanılan atık özellikleri .....	38
Çizelge 4.2 Kömür özellikleri .....	41
Çizelge 4.3 Kömür bileşimi ve mol miktarları.....	42
Çizelge 4.4 Yanma reaksiyonları ve ürünleri.....	42
Çizelge 4.5 100 kg yakıt temelinde baca gazı bileşimi ve kaynağı .....	43
Çizelge 4.6 Baca gazı bileşimi .....	44
Çizelge 4.7 Reaksiyon denge sabiti formülasyonu katsayıları .....	49
Çizelge 4.8 Üç faktörlü merkezi bileşik deney tasarım matrisi .....	53
Çizelge 5.1 CaCO <sub>3</sub> kullanılan sistemde FSO <sub>2,g</sub> değişimi ile elde edilen CHEMCAD benzetim sonuçları.....	58
Çizelge 5.2 CaCO <sub>3</sub> kullanılan sistemde TBG <sub>g</sub> değişimi ile elde edilen CHEMCAD benzetim sonuçları.....	59
Çizelge 5.3 CaCO <sub>3</sub> kullanılan sistemde FCaCO <sub>3,g</sub> değişimi ile elde edilen CHEMCAD benzetim sonuçları.....	60
Çizelge 5.4 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> kullanılan sistemde FSO <sub>2,g</sub> değişimi ile elde edilen CHEMCAD benzetim sonuçları.....	63
Çizelge 5.5 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> kullanılan sistemde TBG <sub>g</sub> değişimi ile elde edilen CHEMCAD benzetim sonuçları.....	64
Çizelge 5.6 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> kullanılan sistemde FNa <sub>2</sub> CO <sub>3,g</sub> değişimi ile elde edilen CHEMCAD benzetim sonuçları.....	65
Çizelge 5.7 Atık kullanılan sistemde Fso <sub>2,g</sub> değişimi ile elde edilen CHEMCAD benzetim sonuçları.....	68

Çizelge 5.8 Atık kullanılan sistemde TBG <sub>g</sub> değişimi ile elde edilen CHEMCAD benzetim sonuçları.....	70
Çizelge 5.9 Atık kullanılan sistemde FH <sub>2</sub> O <sub>g</sub> değişimi ile elde edilen CHEMCAD benzetim sonuçları.....	71
Çizelge 5.10 Atık kullanılan sistemde FH <sub>2</sub> O <sub>g</sub> değişimi ile CHEMCAD benzetimlerinden elde edilen pH <sub>Atık</sub> değerleri.....	72
Çizelge 5.11 Merkezi bileşik tasarımda kullanılan bağımsız değişkenler ve bu değişkenler için kodlanan seviyeler .....	73
Çizelge 5.12 Merkezi bileşik tasarım programında belirlenen 3 bağımsız değişkenli ve 20 çalışma noktalı deney tasarımının noktaları, kodları ve değerleri .....	74
Çizelge 5.13 Merkezi bileşik deney tasarımındaki çalışma noktaları, kodları ve CHEMCAD benzetim programında elde edilen yanıtları .....	75
Çizelge 5.14 Varyans analiz (ANOVA) sonuçları .....	76
Çizelge 5.15 FO <sub>2</sub> g değişimi ile elde edilen FN <sub>a2</sub> SO <sub>4</sub> ç değerleri.....	80
Çizelge 5.16 TO <sub>2</sub> g değişimi ile elde edilen FN <sub>a2</sub> SO <sub>4</sub> ç değerleri.....	80
Çizelge 5.17 FH <sub>2</sub> O <sub>g</sub> değişimi ile elde edilen FN <sub>a2</sub> SO <sub>4</sub> ç değerleri.....	81
Çizelge 5.18 FSO <sub>2</sub> g, FSO <sub>2</sub> ç akış hızları, atık çözeltilisi bileşimi ve derişimi.....	83
Çizelge 5.19 F <sub>SO2,ç</sub> akış hızları (mg/Nm <sup>3</sup> ) ve SO <sub>2</sub> giderme verimleri .....	84
Çizelge 5.20 150 MW kapasiteli katı yakıt kullanan tesis için F <sub>so2,ç</sub> ve emisyon sınır değerleri.....	84

## 1. GİRİŞ

Sanayileşme insan yaşamında önemli rol oynamaktadır. Gerekli önlemler alınmadığı takdirde ise çevre kirliliği sorunu da sanayileşme ile beraber gündeme gelmektedir. Endüstriyel ve ekonomik gelişmeye paralel olarak artan enerji üretim ve tüketimi önemli ölçüde, hava, su ve toprak kirliliğini de beraberinde getirmiştir. Yaşam standardı yükseltilirken ve ekonomik karlılık korunurken çevrenin korunması da ihmal edilmemelidir.

Sanayileşme ile birlikte ülkemizin artan enerji ihtiyacını karşılamak amacıyla enerji tasarrufuna, yeni ve yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelirken yerli enerji kaynağımız olan linyit kömürünün değerlendirilmesi de kaçınılmazdır. Yerli linyitlerimizin düşük ısıl değerli ve yüksek kükürt içerikli (%1,4-4,65) olması hava-çevre kirliliği ve dolayısıyla insan sağlığı açısından önemli sakıncalar yaratmaktadır (Anonim 2010). Linyitlerin yakılması ile yanma gazlarının bacalardan atılması ciddi hava kirliliğine neden olmaktadır.

Yüksek kükürt içeriğine sahip linyitlerimizin enerji üretmek amacıyla yakılması sonucu oluşan kükürt oksitler atmosferdeki en önemli kirleticilerdendir. Bu kirleticiler sadece canlı organizmaya değil, toprak, su ve diğer doğal kaynaklara da ciddi zararlar verdiği kaçınılmaz bir gerçektir. Bu nedenle, hava kirliliğinde büyük paya sahip kükürt dioksitin yayılması ve zararları ile ilgili araştırmalar yapılmakta ve giderilmesi için çeşitli yöntemler geliştirilmektedir.

Dünyada ve ülkemizde çevre kirliliğine karşı duyarlılığında artması ile birlikte hava kirliliği konusunda birçok kanun ve yönetmelik yayımlanmakta ve kirliliği önleme yönünde önemli adımlar atılmaktadır. Yayımlanan yönetmeliklerde, atmosfere salınan diğer hava kirleticileri ile birlikte kükürt dioksit için de emisyon sınır değerleri belirlenmekte ve gerekli önlemlerin alınması sağlanmaktadır. Diğer taraftan, ülkemizin Avrupa Birliği yolunda olması nedeniyle, Türk çevre mevzuatının, Avrupa Birliği çevre mevzuatı ile uyumlaştırılması yönündeki çalışmalar devam etmektedir. Bu kapsamda hazırlanan yönetmeliklerde belirtilen emisyon sınır değerlerine ve çevre teknolojilerinin gereklerine uyulması, baca gazlarından SO<sub>2</sub> gideriminin önemini arttırmaktadır.

Bu çalışmada; atmosfere kükürt dioksit yayınında önemli bir paya sahip olan katı yakıtlı termik santrallerden kaynaklı SO<sub>2</sub> emisyonunun çevre mevzuatı kapsamında değerlendirilmesi ve bu tesislerde kullanılan desülfürizasyon yöntemleri ve hakkında bilgi verilmesi amaçlanmıştır.

Baca gazından SO<sub>2</sub> gideriminde kalsiyum ve sodyum içeren bileşikler başta olmak üzere birçok sorbent kullanılmaktadır. Bu çalışmada; sodyumlu bileşikler içinde yer alan tronadan, doğal soda külü üretim süreci atığı olan, sodyum karbonat (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) ve sodyum bikarbonat (NaHCO<sub>3</sub>) içerikli malzemenin, ıslak proseste baca gazından SO<sub>2</sub> gideriminde kullanımı araştırılmıştır.

Çalışma kapsamında doğal soda minerallerinden olan tronadan, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ve NaHCO<sub>3</sub> üretimine dayanan prosese ait atığın oluşum süreci ve içeriğinden bahsedilerek, bu atığın baca gazından kükürt dioksit gideriminde kullanılan ıslak yöntem prosesinin CHEMCAD benzetimi yapılmıştır. SO<sub>2</sub> giderimi üzerine, baca gazındaki SO<sub>2</sub> akış hızının, baca gazı giriş sıcaklığının ve beslenen sorbent akış hızının etkisi incelenmiştir. Atığın kullanıldığı ıslak kolonda sistemde belirlenen parametrelere pozitif basamak etkiler verilerek sistemin dinamik yanıtını incelenmiştir.

Design Expert®7.0 paket programı kullanılarak doğal soda külü üretim süreci atığının kullanıldığı SO<sub>2</sub> giderim prosesinin işletim parametrelerinin optimal değerleri yanıt yüzey yöntemi (Response Surface Methodology, RSM) kullanılarak merkezi bileşik deney tasarımı (Central Composite Design) belirlenmesi amaçlanmıştır.

## 2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Baca gazından kükürt dioksit gideriminde farklı maddeler kullanılarak çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Bu kapsamda gerçekleştirilen çalışmalardan bazıları aşağıda yer almaktadır.

Hongliang vd. (2011), çalışmalarında özgün tip bir ıslak desülfürizasyon absorpsiyon kolonu geliştirerek deneysel çalışmalar gerçekleştirmişlerdir. Çalışma; pH, besleme akımındaki kireçtaşı derişimi, giriş akımı SO<sub>2</sub> içeriği, sıvı-gaz oranı ve gaz hızı gibi çeşitli proses parametrelerinin etkilerini içermektedir. Makale sonuçlarında, özgün tip desülfürizasyon cihazının, oldukça küçük başınç düşmeleriyle, baca gazı arıtımında yüksek kapasite, yüksek absorpsiyon hızı ve iyi susuzlandırma performansı gösterdiği gözlenmiştir.

Hongliang vd. (2010), bu çalışmada özgün tip bir ıslak baca gazı desülfürizasyon prosesi geliştirerek incelemişlerdir. CaCO<sub>3</sub> kullanılarak SO<sub>2</sub> absorblanması amaçlanan proste hesaplanan ve deneysel veriler karşılaştırılmıştır. Gaz akış hızı ve damlacık boyutunun artışı ve sıvı gaz oranının azalmasının, SO<sub>2</sub> giderim verimliliğini azalttığı gözlenmiştir. Hesaplanan ve deneysel sonuçların birbiriyle uyumlu olduğu belirtilmiştir.

Ogenga vd. (2010), makalelerinde Güney Afrika kireç taşının desülfürizasyon üzerinde sorbent olarak etkisini incelemişlerdir. Çalışmanın temel amacı, kuru tip baca gazı desülfürizasyon sistemlerinde SO<sub>2</sub> gideriminde, sorbentin kimyasal bileşimi ve yapısal özelliklerinin etkisini irdelemektir.

Liu vd. (2010), makalelerinde kömür yakan termik santrallerin baca gazlarında emisyon kontrolü için kullanılan özgün tip sorbentler hakkındaki son gelişmeleri derlemişlerdir.

Erdöl-Aydın vd. (2007), çalışmalarında, trona (doğal soda) kullanarak sprey kurutucuda SO<sub>2</sub> giderim verimliliğini araştırmışlardır. Makalede, trona ve SO<sub>2</sub> arasındaki reaksiyon modeli sunulmuş ve gaz sıcaklığı, stokiyometrik oran ve trona

çözültüsü konsantrasyonunun SO<sub>2</sub> giderimi üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Çalışmada model tahmininin deneysel sonuçlar ile uyumlu olduğu görülmüştür.

Wu vd. (2004), çalışmalarında baca gazında sülfür dioksit giderimi için kuru sodyum bikarbonat enjeksiyonu üzerine matematiksel model geliştirmişlerdir. Proses simülasyonunda çeşitli işletme parametrelerinin desülfürizasyon üzerindeki etkileri incelenmiştir. Proses için tüm işletme koşullarında, ana faktörlerin sıcaklık, parçacık boyutu ve SO<sub>2</sub> gaz derişimi olduğu belirtilmiştir. Çalışmada düşük sıcaklıklarda; SO<sub>2</sub> gideriminin sıcaklığın artması ile arttığı, yüksek sıcaklıklarda ise sodyum bikarbonatın termal bozunma reaksiyonunun etkisi ile giderimin azaldığı sonucuna varılmıştır.

Recelj vd. (2004), çalışmalarında bir endüstriyel desülfürizasyon prosesini temel kütle ve kütle aktarımı denklikleriyle tesis verilerine dayanarak modellemişlerdir. Tüm desülfürizasyon prosesi; SO<sub>2</sub> absorpsiyonu, sülfid bisülfid reaksiyonu, kireçtaşı çözünmesi ve reaksiyonu, O<sub>2</sub> absorpsiyonu, CaSO<sub>3</sub> oksidasyonu ve jips kristalizasyonu kütle denkliği ve kütle transferini içeren prosesin bölümsel analizleri üzerinden çalışılmıştır. Model, endüstriyel tesisten alınan veriler ile test edilmiştir.

Hill vd. (2000), makalelerinde püskürtmeli kuru absorpsiyon yönteminde sülfür dioksitin absorpsiyon verimliliği üzerinde çalışmışlardır. Model tahminleri ve deneysel veriler karşılaştırılarak, kurutma şartlarının ve stokiyometrik oranın absorpsiyon verimliliği üzerindeki etkisi gözlenmiştir.

Doğu vd. (1991), makalelerinde trona ve SO<sub>2</sub> reaksiyon mekanizmasını incelenmişlerdir ve tronanın baca gazı desülfürizasyonunda kullanıldığı sistemleri araştırarak, SO<sub>2</sub> tutma etkinliklerini değerlendirmişlerdir. Yaptıkları çalışmalarında tronanın baca gazı desülfürizasyonunda büyük bir etkinlikle kullanılabileceğini göstermişlerdir. Trona'nın en büyük avantajının ise 100-200°C aralığında %100'e varan oranda Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>'ce Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'e dönüşebilmesi olduğunu belirtmişlerdir.



Benzetim programları alanlara göre farklılık göstermekle beraber, kimya mühendisliği açısından incelendiğinde en fazla tercih edilen benzetim programlarından birisi CHEMCAD programıdır. CHEMCAD programı kullanılarak gerçekleştirilmiş olan çalışmalardan bazılarını aşağıda değinilmektedir.

Valderrama vd. (2012), simülasyon paket programlarının özellikle CHEMCAD programının kullanılabilirliğini araştırmak için üç örnek çalışma gerçekleştirmişlerdir. Bu çalışmalar, ikili kesikli damıtma ile viski üretimi, tek sürekli kolonda konyak üretimi ve çok kademeli kolonlarda saf alkol üretimi üzerinedir. Çalışmalarının sonucunda simülatörlerin alkol distilasyon proseslerini anlamada önemli rol oynadığı kanısına varılmıştır.

Lam vd. (2011), aseton-etanol karışımının mikrofabiike distilasyon ile ayrıştırılmasında optimum tasarım için anahtar parametrelerin belirlenmesi üzerine bir çalışma gerçekleştirmişlerdir. Çalışmada benzetim programı olarak CHEMCAD yazılımını kullanmışlar ve deneysel veriler ile benzetim sonuçlarını karşılaştırmışlardır.

Maxim vd. (2010), çalışmalarında çeşitli gazlaştırma teknolojilerini matematiksel modelleme ve simülasyon metodları ile değerlendirmeyi bununla birlikte karbon tutma ve yakalama için en uygun gazlaştırıcının seçilmesini amaçlamışlardır. En uygun gazifikasyon teknolojileri için, proses modellenmiş ve proses akım modeli simülasyonları CHEMCAD ve Aspen programlarında gerçekleştirilmiştir. Besleme olarak kömürün kullanıldığı Shell, Siemens, GE-Texaco, Conaco-Phillips gibi teknolojileri kullanılmıştır.

Calabro vd. (2008), çalışmalarında, ENEA projesi olan sıfır emisyon ile kömürden yüksek verimde hidrojen ve elektrik üreten termik santrali ZECOMIX üzerinde optimizasyon çalışmaları yürütmüşlerdir. Bu çalışmada termodinamik model benzetiminde CHEMCAD programını kullanmışlardır.

Yanıt yüzey yöntemi optimizasyon çalışmalarında geniş bir alana sahip olup, merkezi bileşik deney tasarımı kullanılarak birçok çalışma gerçekleştirilmiştir. Bu çalışma

kapsamında araştırılan, yanıt yüzey yöntemini kullanan çalışmaların birkaçına aşağıda değinilmektedir.

Arami-Niya vd. (2011), makalelerinde yanıt yüzey yöntemini kullanarak metan adsorpsiyonu için mikro-gözenekli aktif karbon esaslı palmiye kabuğu üretimi optimizasyonu üzerine çalışmışlardır. Merkezi bileşik deney tasarımında fiziksel aktivasyon sıcaklığı, kimyasal aşılama ve fiziksel aktivasyon süresi bağımsız değişkenler olarak seçilmiş ve metan adsorpsiyonu gözlenen yanıt olarak belirlenmiştir.

Dahlan vd. (2010), yanıt yüzey yöntemi (RSM) ve neural modelleri kullanarak, pirinç çeltiği külü/CaO/CeO<sub>2</sub> sorbent ile SO<sub>2</sub>/NO soğrulma kapasitesini incelemişlerdir. Sorbentler merkezi bileşik deney tasarımına göre dört bağımsız değişken seçilerek oluşturulmuştur. Neural model ve yanıt yüzey yönteminden elde edilen sonuçlar birbirine çok yakındır.

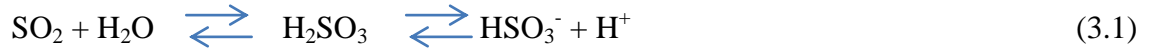
Soloman vd. (2009), kağıt hamuru ve kağıt endüstrisi atık suları biyolojik arıtımının basit bir elektrokimyasal ön artıma ile etkin hale getirilmesi üzerinde çalışmışlar ve maksimum biyolojik bozunabilirlik için optimum işletme parametrelerini bulmak için yanıt yüzey yönteminden faydalanmışlardır.

Yanıt yüzey yöntemi sadece deneysel verilerde değil, aynı zamanda simülasyon çalışmaları sonuçlarını da optimize etmek için kullanılmaktadır. Bu çalışmalara örnek olarak; Bahloul vd. (2006), metal levha bükülmesi optimizasyonunda sayısal simülasyon sonuçlarının optimizasyonu için yanıt yüzey yöntemini kullanmışlardır. Çalışmada, bükme işlemi esnasında RSM ile maksimum baskı yükünü minimize etmek amaçlanmıştır.

### 3. KURAMSAL BİLGİLER

#### 3.1 Kükürt Dioksit (SO<sub>2</sub>), Kaynakları ve Zararlı Etkileri

**Kükürt Dioksit (SO<sub>2</sub>):** Kükürt dioksit, renksiz, kötü, şok edici bir kokusu ve zehirli bir gaz olup havadaki konsantrasyonu 1000-3000 µg/m<sup>3</sup> (0,35 – 1,05 ppm) olduğunda hissedilmektedir. Daha yüksek konsantrasyonlarda (10000 µg/m<sup>3</sup>'ün üstünde, 3,5 ppm) keskin bir kokusu vardır. Oda sıcaklığında kükürt dioksit gazdır. Kolaylıkla sıvılaşabilir. Kaynama noktası -10°C'dir. Suda çözünür, hızla sülfüroz aside (H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>) dönüşmektedir.



Kükürt dioksit, diğer hava kirleticileri ve fotokimyasal veya katalitik olarak kükürt trioksit, sülfürik asit veya sülfatları oluşturabilmektedir. Kükürt trioksit de nemli havada sülfürik asite dönüşmektedir (Demir 1995). çizelge 3.1'de kükürt dioksite ait fiziksel, kimyasal ve termodinamik özellikler verilmiştir.



**Kükürt Dioksit Kaynakları ve Zararlı Etkileri:** SO<sub>x</sub> kirleticileri doğal kaynaklardan ve endüstriyel sistemlerden kaynaklanmaktadır. Atmosfere gönderilen kirleticilerin 1/3'ü fabrika, domestik alanlar gibi kaynaklardan oluşmakta ve bunun büyük bir kısmı ise SO<sub>2</sub> halinde bulunmaktadır. Geriye kalan kısmını ise volkanik yapılar oluşturmaktadır. SO<sub>2</sub>'nin ana kaynakları termik santraller, endüstriyel sistemler, evsel ısıtma, ulaşım başlıkları halinde toplanabilir (Stoker 1972, Mahajen 1985).

Çizelge 3.1 SO<sub>2</sub>'e ait bazı fiziksel, kimyasal ve termodinamik özellikler (Var 1990, Altuntaş 2001)

<b>Renk</b>	Renksiz	
<b>Koku</b>	Yakıcı	
<b>Molekül Ağırlığı (g/gmol)</b>	64,063	
<b>Kaynama Noktası (°C)</b>	-10	
<b>Erime Noktası (°C)</b>	-72,7	
<b>Buhar Basıncı (kPa)</b>	10 °C	230
	20 °C	330
	30 °C	462
	40 °C	630
<b>C<sub>p</sub> (j/(mol.K))</b>	25 °C	39,884
<b>C<sub>v</sub> (j/(mol.K))</b>	25 °C	30,982
<b>Viskozite (cp)</b>	0 °C	0,400
	10 °C	0,012

Ulaşım, SO<sub>2</sub>'nin önemli kaynaklarından biri değildir. Diğer yandan SO<sub>2</sub>'nin büyük bir kısmı yüksek kükürt içeren yakıtların yanmasından kaynaklanmaktadır. SO<sub>2</sub> yayınının %73'ü fosil yakıtlı termik santraller, %20'si endüstriyel sistemlerden kaynaklanmaktadır (Anonymous 2011).

Zehirli ve korozif bir gaz olan SO<sub>2</sub>, havanın nemi ile birleştiği ve oksitlendiği zaman sülfürik aside dönüşmektedir. 0,3 ile 1,0 ppm konsantrasyonlarında iken tadı ile, 3,0 ppm de ise farkedilebilir bir koku ile kendini belli etmektedir. 6-12 ppm konsantrasyonlarında iken burun-boğaz ve gözü tahriş ederken, 400-500 ppm'de yaşamı tehlikeye sokmaktadır (Sax 1975).

Kükürt dioksitin yaşayan organizmalar ve materyaller üzerinde de çok önemli etkileri vardır. Bitkiler uzun süre düşük SO<sub>2</sub> konsantrasyonuna maruz bırakıldığında yaprakları sararır. Diğer yandan SO<sub>2</sub>'nin yüksek konsantrasyonuna kısa sürede maruz kalırsa bitkiler ölmektedir. Kükürt dioksit metal korozyonuna da sebep olmaktadır. SO<sub>2</sub>

atmosferde ya da metal yüzeyinde öncelikle H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oluşturarak metal korozyonunu arttırmaktadır (Pryde 1973, Doğu 1979).

Kükürt dioksitin insanlar ve hayvanlar üzerinde de çok fazla zararlı etkileri vardır. SO<sub>2</sub> genelde solunum rahatsızlıklarına sebep olmaktadır. Eğer 24 saat içinde atmosferdeki SO<sub>2</sub> miktarı 286 µg/m<sup>3</sup> (0,1 ppm)'ü geçerse ve yıllık ortalaması 114,4 µg/m<sup>3</sup> (0,4 ppm)'ü geçerse insan sağlığı tehlikeli boyutlara ulaşmaktadır. Değişik konsantrasyondaki kükürt dioksitin yaşayan organizmalar üzerinde etkileri çizelge 3.2'de verilmiştir.

Çizelge 3.2 Değişik konsantrasyonlardaki SO<sub>2</sub>'nin etkileri (Güldür 1995)

<b>Konsantrasyon</b>	<b>Etkisi</b>
0,03 ppm, yıllık ortalama	Bitkilerin hasar görmesi
0,037-0,092 ppm, yıllık ortalama	185 µg/m <sup>3</sup> partikül konsantrasyonunda, solunum septumları ve akciğer hastalıklarında artış
0,11-0,19 ppm, 24 saat ortalama	Düşük partikül seviyesinde, yaşlı insanlarda solunum hastalıklarında artış
0,19 ppm, 24 saat ortalama	Düşük partikül seviyesinde ölüm sayısında artış
0,25 ppm, 24 saat ortalama	750 µg/m <sup>3</sup> duman konsantrasyonunda günlük ölüm oranlarında artış, hastalık oranında artış
0,3 ppm, 8 saat	Bazı ağaçların zarar görmesi
0,52 ppm, 24 saat ortalama	Ölüm oranında artış

### 3.2 Baca Gazı Kükürt Gidermenin Çevre Mevzuatı Kapsamında Değerlendirilmesi

Gelişen sanayi ile birlikte her geçen gün enerji ihtiyacı artmaktadır. Artan enerji ihtiyacını karşılamak amacıyla yeni ve yenilebilir enerji kaynaklarına, enerji tasarrufuna yönelirken; yerli enerji kaynaklarımızdan olan kömürünün değerlendirildiği de ihmal edilmemelidir. Yerli linyitlerimizin düşük ısıl değerli (%65'i 2000 kcal/kg'ın altında) ve yüksek kükürt içerikli (%1,4 – 4,65) olması hava-çevre kirliliği ve dolayısıyla insan sağlığı açısından önemli sakıncalar yaratmaktadır (Ekinci vd. 1994, Altun 2002).

Bu noktada; atmosfere SO<sub>2</sub> yayınımlarında büyük bir paya sahip olan termik santrallerden kaynaklı SO<sub>2</sub> giderme konusunda kontrol yükümlülükleri olması kaçınılmazdır.

1970'li yıllarda, dünyada çevre bilincinin artması ve 1979 yılında, Birleşmiş Milletler tarafından hazırlanan "Uzun Menzilli Hava Kirliliğinin Sınırlarötesi Taşınımı Sözleşmesi" bir süre sonra, kirletici emisyonları sınırlayıcı tedbirlerin alınmasını zorunlu hale getirmiş ve başta Avrupa Birliği'nde (AB) olmak üzere, ülkelerde ilgili mevzuatın oluşmasını sağlamıştır (Anonim 2010).

Emisyon sınırlamalarının getirilmesi, termik santrallerde emisyon azaltıcı teknolojilerin kurulmasını gerektirmiştir. Böylece, SO<sub>2</sub> emisyonlarının limit değerlere uyulabilmesi için dünyada desülfürizasyon teknolojileri geliştirilmiştir. Başta Avrupa Birliği mevzuatında olmak üzere, çevre mevzuatlarında limit değerlerin aşağı çekilmesine paralel olarak söz konusu teknolojiler gün geçtikçe daha da gelişmektedir.

Türkiye'de, "Uzun Menzilli Sınırlarötesi Hava Kirlenmesi Sözleşmesinin Onaylanmasının Uygun Bulunduğu Hakkında Kanun" 28.04.1982 tarih 2667 sayılı ile kabul edilmiştir. 09.08.1983 tarih ve 2872 sayılı "Çevre Kanunu" yayımlanmıştır. Çevre Kanunu çerçevesinde ise hava kirleticileri ile ilgili olarak aşağıdaki Yönetmelikler yayımlanmıştır.

- 02.11.1986 tarih 19269 sayılı Resmi Gazetede yayımlanan "Hava Kalitesinin Korunması Yönetmeliği"

- 07.10.2004 tarih 25606 sayılı Resmi Gazetede yayımlanan "Endüstriyel Kaynaklı Hava Kirliliğinin Kontrolü Yönetmeliği"
- 22.07.2006 tarih 26236 sayılı Resmi Gazetede yayımlanan "Endüstri Tesislerinden Kaynaklanan Hava Kirliliğinin Kontrolü Yönetmeliği"
- 03.07.2009 tarih 27277 sayılı Resmi Gazetede yayımlanan "Sanayi Kaynaklı Hava Kirliliğinin Kontrolü Yönetmeliği"

Yukarıda sıralanan Yönetmelikler arasında "Sanayi Kaynaklı Hava Kirliliğinin Kontrolü Yönetmeliği" 30 Mart 2010 tarihinde revize edilerek 27537 sayılı Resmi Gazetede yayımlanmış olup halen yürürlüktedir. Bu yönetmeliğin amacı, sanayi ve enerji üretim tesislerinin faaliyeti sonucu atmosfere yayılan is, duman, toz, gaz, buhar ve aerosol halindeki emisyonları kontrol altına almak; insanı ve çevresini hava alıcı ortamındaki kirlenmelerden doğacak tehlikelerden korumak; hava kirlenmeleri sebebiyle çevrede ortaya çıkan umuma ve komşuluk münasebetlerine önemli zararlar veren olumsuz etkileri gidermek ve bu etkilerin ortaya çıkmamasını sağlamaktır.

Sanayi Kaynaklı Hava Kirliliğinin Kontrolü Yönetmeliği'nde kirletici vasfı yüksek tesisler için özel emisyon sınırları bulunmaktadır ve bu sınır değerler çizelge 3.3'de verilmektedir. Yakıt olarak katı yakıt, petrol koku ve biyokütle kullanılan tesisler için belirlenen kükürt dioksit emisyon sınır değerlerinde % 6 hacimsel oksijen değeri baz alınmakta; yakıt olarak sıvı ve gaz yakıt kullanılan tesislerde ise % 3 hacimsel oksijen değeri baz alınmaktadır.

Diğer taraftan, Türkiye'nin AB üyeliği yolunda olması nedeniyle, Türk çevre mevzuatının AB çevre mevzuatı ile uyumlaştırılması gerekmektedir. Ancak, AB mevzuatı çok daha sıkı hükümler içermektedir. "Büyük Yakma Tesislerinden Kaynaklanan Kirletici Emisyonların Sınırlandırılması" konulu ve kısaca Large Combustion Plants (LCP) olarak adlandırılan AB Direktifi (2001/80/EC) SO<sub>2</sub> değeri için katı, sıvı ve gaz yakıtlı mevcut ve yeni tesislere yönelik oldukça düşük seviyede limitler getirmektedir.

Çizelge 3.3 Sanayi kaynaklı hava kirliliğinin kontrolü yönetmeliği SO<sub>2</sub> emisyon sınır değerleri (Resmi Gazete 27537, 2010)

Yakıt Türü	Yakıt Isıl Gücü	SO <sub>2</sub> Limit Değerler (mg/Nm <sup>3</sup> )
Katı yakıt	< 100 MW	2000
	100 ≤ Yakıt ısı gücü < 300 MW	1300
	Yakıt ısı gücü ≥ 300 MW	1000
Petrol Koku	Tüm tesisler	400
Biyokütle	500kW ≤ Yakıt ısı gücü < 15 MW	200
	15MW ≤ Yakıt ısı gücü < 50 MW	200
	Yakıt ısı gücü ≥ 50 MW	200
Sıvı yakıt	Yakıt ısı gücü < 100MW	1700
	100 MW ≤ Yakıt ısı gücü < 300 MW	1700
	Yakıt ısı gücü ≥ 300MW	800
Gaz yakıt (Doğal gaz, LPG, Rafineri gazı)	Yakıt ısı gücü ≤ 100MW	100
	Yakıt ısı gücü ≥ 100MW	60

Mevzuat uyumu çerçevesinde, ülkemizde 8 Haziran 2010 tarihli 27605 sayılı Resmi Gazetede “Büyük Yakma Tesisleri Yönetmeliği” yayımlanmıştır. Bu Yönetmeliğin amacı, enerji üretim tesislerinin faaliyeti sonucu atmosfere yayılan ısı, duman, toz, gaz, buhar ve aerosol halindeki emisyonları kontrol altına almak; insanı ve çevresini hava alıcı ortamındaki kirlenmelerden doğacak tehlikelerden korumak; hava kirlenmeleri sebebiyle çevrede ortaya çıkan umuma ve komşuluk münasebetlerine önemli zararlar veren olumsuz etkileri gidermek ve bu etkilerin ortaya çıkmamasını sağlamak için gerekli usul ve esasları belirlemektir ve ısı gücü 50 MW veya daha fazla olan, yalnızca enerji üretimi için inşa edilen, katı, sıvı veya gaz yakıtların kullanıldığı yakma tesislerini kapsamaktadır.

“Büyük Yakma Tesisleri Yönetmeliği”nde kükürt dioksit ile ilgili emisyon sınır değerleri mevcut tesisler ve yeni tesisler olmak üzere ayrı ayrı belirtilmiştir. Sınır



değerler çizelge 3.4-3.5’de belirtilmiştir. Mevcut ve yeni tesisler için belirlenen kükürt dioksit emisyon sınır değerlerinde; yakıt olarak katı yakıt, petrol koku ve biyokütle kullanılan tesisler için belirlenen kükürt dioksit emisyon sınır değerlerinde % 6 hacimsel oksijen değeri baz alınmakta; yakıt olarak sıvı ve gaz yakıt kullanılan tesislerde ise % 3 hacimsel oksijen değeri baz alınmaktadır.

Çizelge 3.4 Büyük yakma tesisleri yönetmeliği EK-5, EK-6, EK-7 mevcut tesislerde SO<sub>2</sub> emisyon sınır değerleri (Resmi Gazete 27605, 2010)

Yakıt türü	Yakıt Isıl Gücü	SO <sub>2</sub> Emisyon Sınır Değerleri (mg/Nm <sup>3</sup> )
Katı yakıt	50 MW ≤ Yakıt ısı gücü <100MW	2000
	100 MW ≤ Yakıt ısı gücü <500 MW	2000-400 (lineer azalma)
	Yakıt ısı gücü ≥ 500 MW	400
Petrol koku	50 MW ≤ Yakıt ısı gücü <100MW	400
	Yakıt ısı gücü ≥ 100 MW	400
Sıvı yakıt	50 MW ≤ Yakıt ısı gücü <300MW	1700
	300 MW ≤ Yakıt ısı gücü <500 MW	1700 – 400 (lineer azalma)
	Yakıt ısı gücü ≥ 500 MW	400
Gaz yakıt (Genel Durum Doğal gaz, fuel gaz, LPG vb.)	50 MW ≤ Yakıt ısı gücü <500MW	35
	Yakıt ısı gücü ≥ 500 MW	35

Kirliliğin Entegre Olarak Önlenmesi ve Kontrolü (Integrated Pollution Prevention and Control - IPPC) konulu AB Direktifinde ise "Mevcut en iyi tekniklerin (Best Available Techniques - BAT)" uygulanmasının öngörülmesinden dolayı bu limit değerler daha da düşmektedir. Ayrıca, LCP ve IPPC direktiflerinin birleştirilmesi konusunda çalışmalar yapılmakta olup, daha da düşük sınır değerlerin belirlenmesi söz konusu olabilecektir. Bu konuda AB’de yapılan çalışmalar hızla devam etmektedir.

Çizelge 3.5 Büyük yakma tesisleri yönetmeliği EK-1, EK-2, EK-3 yeni tesislerde SO<sub>2</sub> emisyon sınır değerleri (Resmi Gazete 27605, 2010)

Yakıt Türü	Yakıt Isıl Gücü	Emisyon Sınır Değerleri (mg/Nm <sup>3</sup> )
		SO <sub>2</sub>
Katı yakıt	50 MW ≤ Yakıt ısı gücü < 100 MW	850
	Yakıt ısı gücü ≥ 100 MW	200
Petrol koku	50 MW ≤ Yakıt ısı gücü <100MW	400
	Yakıt ısı gücü ≥ 100 MW	200
Biyokütle	50 MW ≤ Yakıt ısı gücü <100MW	200
	100 MW ≤ Yakıt ısı gücü <300 MW	200
	Yakıt ısı gücü ≥ 300 MW	200
Sıvı yakıt	50 MW ≤ Yakıt ısı gücü <100MW	850
	100 MW ≤ Yakıt ısı gücü <300 MW	400-200 (lineer azalma)
	Yakıt ısı gücü ≥ 300 MW	200
Gaz yakıt (Genel Durum Doğal gaz, fuel gaz, LPG vb.)	50 MW ≤ Yakıt ısı gücü <300MW	35
	Yakıt ısı gücü ≥ 300 MW	35

Bu nedenle, AB adaylığı söz konusu olan ülkemizde çevre teknolojilerinin uygulanması daha da önem kazanacaktır. Bu kapsamda hazırlanan yönetmeliklerde belirtilen emisyon sınır değerlerine ve çevre teknolojilerinin gereklerine uyulması, baca gazlarından SO<sub>2</sub> gideriminin önemini arttırmaktadır.

### **3.3 Baca Gazı Desülfürizasyon Yöntemleri**

Yeterli önlemler alınmadan enerji üretmek amacıyla yakılan fosil yakıtlar çevre ve canlı-cansız tüm varlıklar için tehlike oluşturmaktadır. Enerji üretiminde yadsınamaz bir kaynak olan yerli linyitlerimizin düşük ısıl değerlidir ve yüksek kükürt içeriğine sahiptir (Ekinci vd. 1994). Yüksek kükürt içerikli bu gibi yakıtların yakılması sonucu hava kirliliğinde büyük payı olan kükürt dioksit atmosfere salınmaktadır. Çevreye zararlı SO<sub>2</sub> emisyonlarını azaltmak amacıyla birçok yöntem geliştirilmiştir. Bu yöntemler; birincil yöntemler ve ikincil yöntemler olmak üzere temel olarak ikiye ayrılmaktadır.

#### **3.3.1 Birincil yöntemler**

Birincil yöntemler, yakıtın iyileştirilmesini ve yanma odasında kükürt dioksitin tutulmasını kapsamaktadır.

Yakıtın bileşimindeki kirleticinin yanmadan önce azaltılması yani yakıtın iyileştirilmesi olarak bilinen bu önlemler, yıkama, çöktürme, koklaştırma, gazlaştırma ve Fueloil'e dönüştürme şeklindedir. Fiziksel ve kimyasal yöntemler kullanılarak uygulanan bu yöntem, kömürün tümüne dağılmış bulunan kükürt ve buna bağlı organik kükürt için yetersiz kalmaktadır.

Yakıtın bir sorbent ile birlikte kullanılması yani kirleticinin yanma odasında tutulması olarak bilinen diğer yöntemde ise, yakıtla birlikte yanma birimine verilerek yanma, kalsinasyon ve desülfürizasyon tepkimelerinin eş anlı gerçekleşmesi sağlanmaktadır.

Yakıt ile belirli oranlarda karıştırılmış sorbent kazanların yüksek sıcaklık bölgesine pulverize edilerek, akışkan yatak yakma sistemlerine beslenerek veya briketlenerek sabit yataklı yakma sistemlerinde yakılabilmektedir. Pulverize kazanlarda kalma süresinin düşük olması, akışkan yatak yakma sistemlerinde katı parçacıkların yüzeylerde birikerek ısı aktarımını azaltması ve sabit yataklı yakma sistemlerinde ise eş

anlı yürüyen tepkimeler nedeniyle SO<sub>2</sub>'nin sorbent ile temas etme süresinin düşük olması SO<sub>2</sub> giderme verimini düşürmektedir (Suyadal 1997, Aydoğan 1994)

### 3.3.2 İkincil yöntemler

İkincil yöntemler; yanma sonrası oluşan baca gazındaki kükürt dioksitin giderimine yönelik sistemleri kapsamaktadır.

Kömür veya petrol ürünleri yakan santrallerde kazan veya yanma odası baca gazlarından kükürt dioksiti ayıran teknolojilere baca gazı kükürt arıtma tesisleri veya baca gazı desülfürizasyon tesisleri – BGD (FGD-Flue Gas Desulphurization Plant) adı verilmektedir (Anonymous 2002).

Baca gazındaki SO<sub>2</sub>'i arıtmak amacıyla uygulanmakta olan sistemler genel olarak kuru ve ıslak olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır. Kuru sistemlerde, SO<sub>2</sub> giderilmesi gaz-katı sorbent (gazı emen, absorbe eden madde) teması ile sağlanmaktadır. Islak sistemlerde ise, baca gazı, sorbent içeren sulu çözeltiler ile temas ettirilerek, kimyasal absorpsiyon yoluyla SO<sub>2</sub> giderimi sağlanmakta ve temizlenmiş baca gazı su buharı ile doymuş olarak sistemden çıkmaktadır. Baca gazı desülfürizasyon sistemleri genel sınıflandırması aşağıdaki şekildedir (Doğu vd. 1991).

#### Islak Sistemler

- i.Kalsiyum bileşikleri kullanan sistemler (kireç, kireçtaşı)
- ii.Magnezyum bileşikleri kullanan sistemler (magnezyum oksit, magnezyum karbonat)
- iii.Sodyum bileşikleri kullanan sistemler (sodyum hidroksit, karbonat, sitrat, v.b.)
- iv.Amonyak bileşikleri kullanan sistemler (amonyum hidroksit, sülfat v.b.)
- v.İkili alkali sistemler (sodyum karbonat-kireç, amonyak-kireç)
- vi.Organik maddelerin kullanıldığı sistemler
- vii.Deniz suyunun kullanıldığı sistemler

### Kuru Sistemler

- i. Püskürtmeli kurutma sistemi (Yarı ıslak ya da yarı kuru olarak da adlandırılmaktadır. Kireç, kireçtaşı ve soda çözeltisi kullanılmaktadır.)
- ii. Alkali enjeksiyon sistemleri (Kireç, kireçtaşı, soda enjeksiyonu yapılmaktadır.)
- iii. Aktif kömür, metal oksitleri ve diğer adsorbanların kullanıldığı adsorpsiyon sistemleri
- iv. Katalitik oksidasyon sistemleri
- v. Kükürt dioksit indirgeme sistemleri

### **3.3.2.1 Islak sistemler**

Başlıca ıslak SO<sub>2</sub> tutma sistemleri aşağıda verilmektedir.

***Kalsiyum içeren bileşiklerin kullanıldığı sistemler:*** Kükürt dioksitin baca gazından giderilmesi amacıyla geliştirilmiş sistemler arasında en geniş uygulama alanı bulmuş olanlarda sorbent olarak, kireçtaşı ve kirecin sulu çözeltileri kullanılmaktadır. Kireçtaşının ucuz ve kolay bulunabilen bir madde olması bu sistemlere önem kazandırmıştır.

SO<sub>2</sub> su tarafından absorblanarak HSO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> iyonları oluşmakta, ardından bu iyonların kireçtaşı ile tepkimesi sonucunda ise kalsiyum sülfid ve kalsiyum sülfat meydana gelmektedir. Bu yöntemin verimli olabilmesi için pH aralığının 4-7 olması gerektiği, bu aralığın altında çözeltinin SO<sub>2</sub> tutma veriminin düştüğü belirtilmektedir. Oluşan çamur şeklindeki ürünün atılması çevre sorunları yarattığı için, absorpsiyon kulesine veya absorpsiyon kulesi çıkışında bulunan tanktaki çözelti içine hava enjekte edilerek, kalsiyum sülfid'in jips'e (alçı taşı) dönüşmesi sağlanmaktadır. Jips, hafif inşaat malzemesi yapımında ve dolgu malzemesi olarak değerlendirilebilmektedir (Altun 2002). SO<sub>2</sub> absorplama esnasında absorplayıcıda aşağıdaki reaksiyonlar gerçekleşmektedir (Çift 2008).

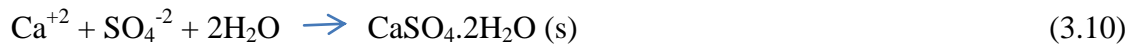




Kireçtaşından kalsiyum eldesi aşağıdaki reaksiyonlar sonucudur.



Sülfit iyonu aşağıdaki reaksiyonlarla alçıtaşına dönüşmektedir.



Baca gazlarından kükürt dioksit gidermede, sorbent olarak kullanılan kireçtaşının yerine kireç de kullanılabilir. Kirecin kullanıldığı sistemlerde alkalinite daha yüksek olduğu için, sorbentin çözünme hızı yüksek, kükürt dioksitin absorpsiyon hızı fazla ve buna bağlı olarak desülfürizasyon etkinliği daha yüksek olmaktadır. Bu sistemlerde baca gazının çözelti ile temas süresi, sorbent olarak kireçtaşının kullanıldığı sistemlerden daha kısa olduğu için, ksidasyon da daha az gerçekleşmektedir.

Kireç çözeltisi kireçtaşınıninkine oranla daha aktiftir ve sistemde daha az korozyona neden olmaktadır. Ancak kireç, kireçtaşının kalsinasyonu ile elde edildiğinden kireçtaşına oranla daha pahalı bir sorbenttir (Altun 2002, Anonim 2010).

Kireç sisteminde kalsiyum iyonu aşağıdaki reaksiyonlara göre oluşmaktadır.



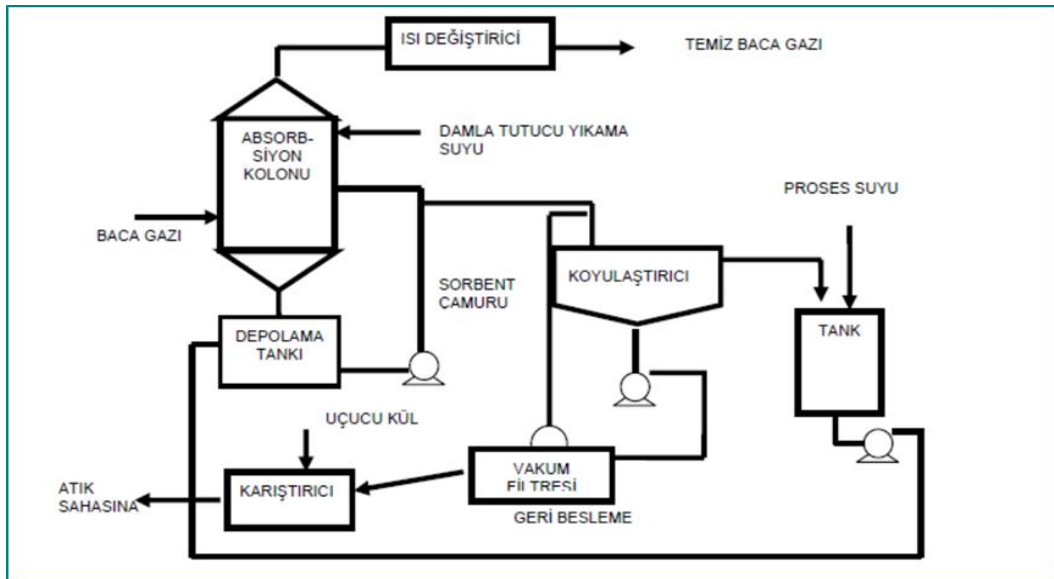
Sorbentin hazırlanma aşamasında doğal kireçtaşı önce kalsine edilip söndürüldükten sonra sisteme beslendiği için, bu sistemin enerji ihtiyacı ve maliyeti daha yüksektir. Bu

nedenle günümüzde, sahip olduğu üstünlüklere rağmen kirecin yerini kireçtaşı almaktadır.

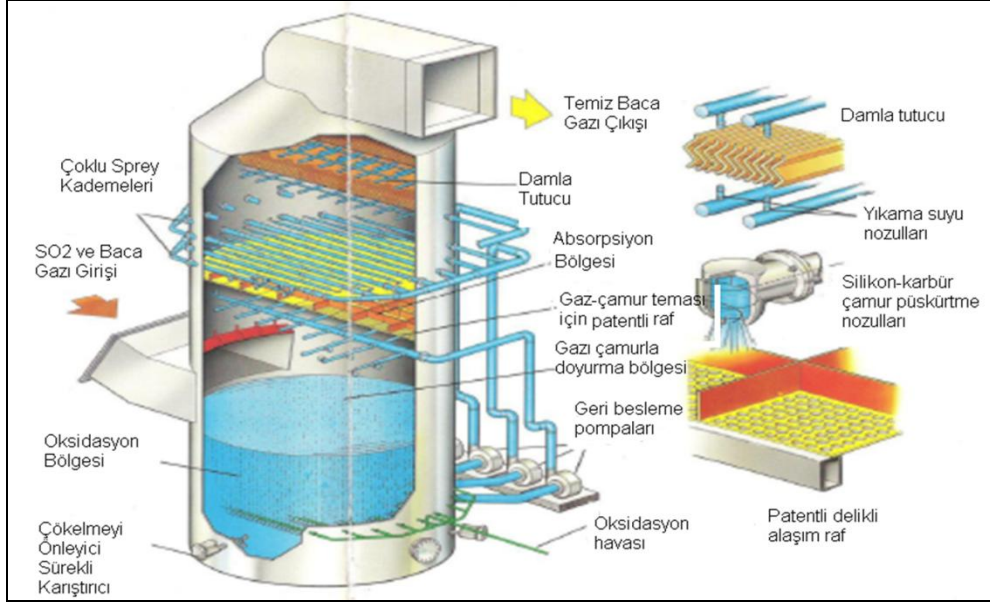
Kireç ve kireçtaşı çözeltilerinin kullanıldığı bu sistemlerde, absorbere 95°C'da giren baca gazı, sistemden 50 °C'da ve su buharı ile doymuş olarak çıkmaktadır. Genel olarak Ca/S oranının yaklaşık 1,05 olduğu durumda, baca gazının içerdiği SO<sub>2</sub>'in %95'den fazlası tutulabilmektedir.

Islak kireç/kireçtaşı sistemlerinin santral işletmecileri tarafından tercih edilmesinin ve yaygın olarak uygulanmasının başlıca nedeni; sistem yönünden basit olması, artııcı maddenin bol ve ucuz olması, teknolojik olarak gelişmesini tamamlamış olduğundan devre dışı süresinin kısa olmasıdır.

Kireç ve kireçtaşı kullanılarak kükürt dioksit tutan ıslak sistemlerde en önemli sorun sistem sonunda çıkacak olan kalsiyum sülfat-sülfat çözeltilisinin atılması, absorpsiyon kulesi ve diğer ünitelerde olabilecek kabuk oluşumu, tıkanma ve erozyon problemidir (Çift 2008, Altun 2002, Anonim 2010, Doğu vd 1991). Kireç/kireçtaşının kullanıldığı ıslak sisteme ait akım şeması şekil 3.1- 3.2'de verilmektedir.

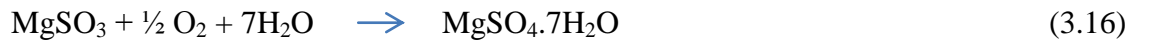
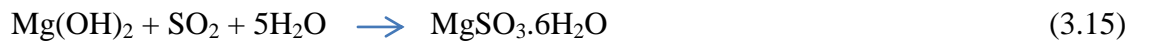


Şekil 3.1 Islak yöntem baca gazı arıtma sistemine ait akım şeması (Benitez 1993)



Şekil 3.2 Baca gazı arıtma ünitesi sıyrıcı kolon (Kemerköy) (Köknel 2008)

**Magnezyum içeren bileşiklerin kullanıldığı sistemler:** Magnezyum oksit ve magnezyum karbonat içeren sulu çözeltiler kullanılarak, baca gazı içerisindeki  $\text{SO}_2$ 'in  $\text{MgSO}_3$  veya  $\text{MgSO}_4$  tuzları şeklinde tutulduğu sistemler bu gruba girmektedir. Kükürt dioksitin giderilmesi sırasında gerçekleşen başlıca tepkimeler aşağıdaki gibidir.



Bu sistemleri kalsiyum içeren bileşiklerin kullanıldığı sistemlerden ayıran en önemli özellik, oluşan  $\text{MgSO}_3$  ve  $\text{MgSO}_4$  tuzlarının rejenere edilebilmesi ve bu nedenle de sistemin daha ekonomik olmasıdır.  $\text{MgSO}_3$  ve  $\text{MgSO}_4$  tuzlarının kalsine edilmesi şeklinde gerçekleştirilen rejenerasyon sırasında % 10-15  $\text{SO}_2$  içeren bir gaz akımı elde edilebilmekte ve bu gaz akımının  $\text{H}_2\text{SO}_4$  üretimi amaçlı kullanımı uygun olmaktadır. Ancak, rejenerasyon için fazla miktarda enerji ihtiyacı söz konusudur; ayrıca işlem sırasında soğuyan gazların bacadan kolaylıkla atılabilmesi amacıyla yeniden ısıtılması için de enerji tüketilmektedir.

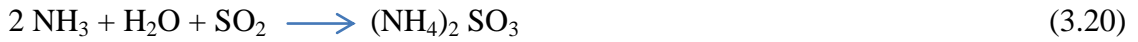


**Sodyum bileşiklerinin kullanıldığı sistemler:** Tek alkali ile sıyırma esasına dayanan bu sistemde baca gazındaki SO<sub>2</sub>, sodyum karbonat veya sodyum bikarbonatın sulu çözeltileri tarafından absorblanmaktadır. Baca gazındaki SO<sub>2</sub>, kimyasal absorpsiyon sonucunda sodyum sülfite ve sodyum bisülfite dönüşmektedir. Oluşan sodyum sülfitin bir kısmı, baca gazındaki oksijen ile oksitlenerek sodyum sülfata dönüşmekte ve sülfite ile sülfat tuzlarını içeren çözelti atık sıvı olarak sistemden uzaklaştırılmaktadır.



Sodyuma dayalı bu sistemde, kireç ve kireçtaşı kullanılan tek ve ikili alkali sistemlerinde olduğu gibi katı atık oluşmamakta, çözülmüş sodyum tuzlarını içeren sıvı atık, su arıtım teknikleri uygulanarak temizlenebilmektedir. Bu sistemin kükürt giderme verimi %90'ın üzerindedir( Altun 2002, Wu vd. 2004, Anonim 2010).

**Amonyak kullanıldığı sistemler:** Yakma havasının ön ısıtılması amacıyla kullanılan baca gazı, elektronik toz tutuculardan geçirilip tozlarından arındırılır ve 70 °C'a soğutulur. Soğuk gaz üzerine amonyaklı gaz püskürtülerek SO<sub>2</sub> amonyum tuzları (amonyum sülfite ve amonyum sülfate) şeklinde gaz karışımından sıyırılmaktadır.



Oluşan amonyum sülfate tuzu, suyu püskürtmeli kurutucuda uzaklaştırıldıktan sonra toz halde gübre olarak pazarlanmaktadır. Sistem verimi %90'ın üzerinde SO<sub>2</sub> arıtımını sağlar, ancak dezavantajı yatırım maliyetinin yüksek olmasıdır.

**İkili alkali (sodyum karbonat-kireç, amonyak-kireç) sistemleri:** Endüstriyel alanda kullanım alanı bulmuş ıslak sistemlerden bir diğeri de ikili alkali sistemlerdir. Sodyum

hidroksit veya sodyum karbonat çözeltilerinin SO<sub>2</sub> tutma aktivitesi kireç çözeltilisine oranla çok daha fazladır. Absorpsiyon kulesi içinde herhangi bir kabuk oluşumu ve tıkanma gerçekleşmemektedir.

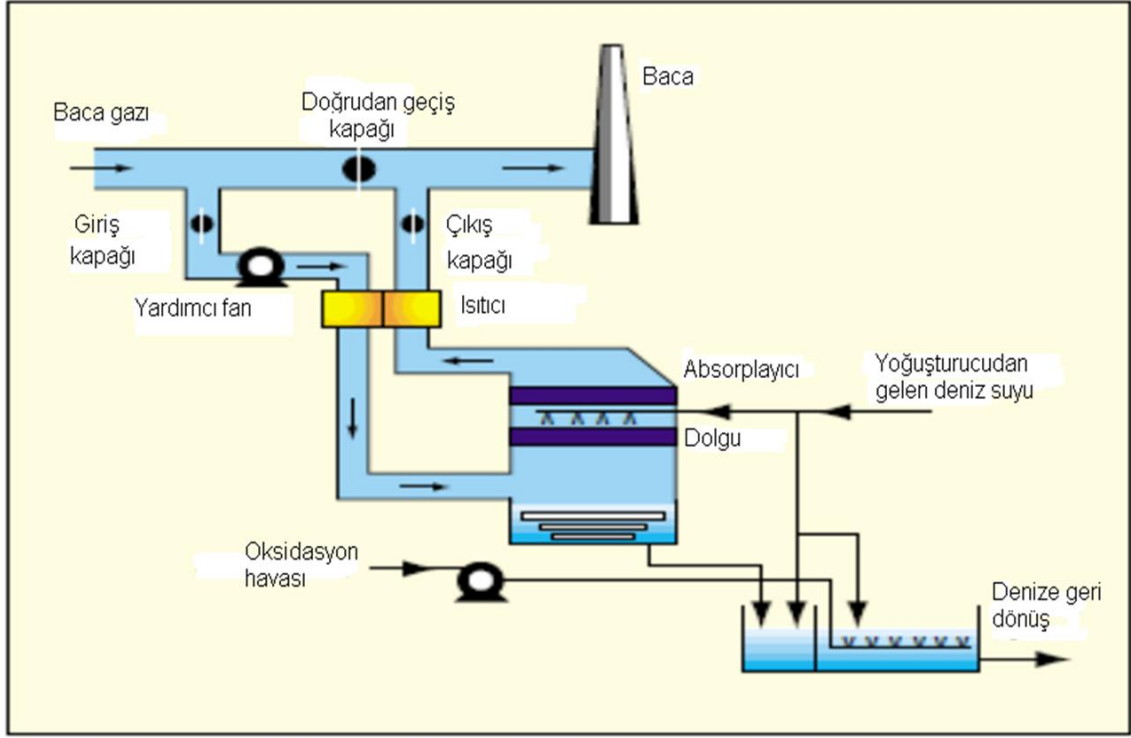
Bu sistemde, absorpsiyon kulesinde oluşan sodyum sülfat-sülfat ve bisülfat ikinci bir üniteye kireç ile reaksiyona sokularak sodyum hidroksit geri kazanılmakta ve yine sistemden kalsiyum sülfat-sülfat çamuru atılmaktadır. Bu sistemlerde jips üretebilecek şekilde ksidasyon ünitesi eklenebilmektedir. Yöntemin uygulanması esnasında pH 5,5-6,0 değerleri arasında tutulduğunda, baca gazının kükürt dioksit içeriğinin %90'ın üzerinde giderilmesi sağlanabilmektedir. Sodyum hidroksitin geri kazanıldığı ünitelerde kabuk oluşumu problemleri mevcuttur. Sistemin kireçtaşı sistemine göre daha karmaşık olduğu ve yatırım maliyetinin daha yüksek olacağı göz önünde bulundurulmalıdır (Doğu vd. 1991, Altun 2002, Anonim 2010).

***Organik maddelerin kullanıldığı sistemler:*** Organik madde seçilirken ilk olarak göz önüne alınacak nokta, kullanılan organik maddelerin insan ve çevre sağlığına zarar vermemesidir. Sorbent olarak genelde sitrik asit, kisilidin, toiuidin, dimetil anilin, glikolik asit ve etilendiamin kullanılır. Bu sistemler rejenerasyon içerir ve yüksek oranda SO<sub>2</sub> İçeren gazlar, %95'den daha yüksek verimlerle arıtılabilmektedir.

Absorplanan SO<sub>2</sub>'den saf kükürt elde edilmekte ve pazarlanabilmektedir. Katı atık sorunu olmadığı gibi sorbent olarak kullanılan organik asit hem zehirli değildir, hem de biyolojik yolla ayrışabilen bir maddedir.

***Deniz suyunun kullanıldığı sistemler:*** Sistemin temel prensibi, deniz suyunun sahip olduğu doğal alkaliliğin SO<sub>2</sub>'i nötralize etmesidir. Deniz suyunun genelde pH'ı 8,0-8,3, alkaliliği ise 2,2-2,4 milieq./l aralığındadır ancak tek başına SO<sub>2</sub> gidermek için kullanılmak istenirse, çok büyük hacimde su kullanımı gerektirmektedir. Alkaliliği artırmak için sisteme kireç veya kireçtaşı ilavesi yapılır. Bu sistemin en büyük üstünlüğü, atık sorununun olmamasıdır. Oluşan atık çözelti, canlılar ve bitkiler için zararlı madde içermediği için tekrar denize verilebilmekte, bir kısmı ise sisteme geri

beslenebilmektedir. Alkaliliği artırmak için sisteme ilave edilen kireç veya kireçtaşı, atık çözeltilerin rejenere edilmesini de sağlamaktadır. Bu sistem ile %96'nın üzerinde SO<sub>2</sub> giderimi elde edilmektedir. Sisteme ait akım şeması şekil 3.3'te verilmiştir.



Şekil 3.3 Baca gazı desülfürizasyonunda deniz suyunun kullanıldığı sisteme ait akım şeması (Anonymous, 2002)

### 3.3.2.2 Kuru sistemler

Şu anda kuru ve rejenere edilemeyen yaş baca gazı desülfürizasyon sistemleri en yaygın kullanılan sistemlerdir. Kuru sistemlerin; yan ürün oluşumu az olması, yararlı kükürt içeren ürünler için kükürtün geri dönüşümünün mümkün olması, SO<sub>2</sub> ve NO<sub>x</sub>'in aynı anda uzaklaştırılabilmesi, baca gazının tekrar ısıtılmasına ve fazla su tüketimine gerek olmaması gibi birçok avantajı bulunmaktadır.

**Püskürtmeli kurutma sistemleri:** Baca gazındaki SO<sub>2</sub>'in alkali çözeltiler kullanılarak püskürtmeli kurutucuda tutulması esasına dayanan sistemler, ıslak sistemlere oranla daha düşük yatırım maliyeti gerektirmesi, sonuç ürünün katı olması, tıkanma, erozyon, korozyon sorunlarının azlığı ve işletme kolaylıkları nedeniyle önem kazanmıştır. Bu sistemlerde genellikle kireç, kireçtaşı ve soda kullanılarak hazırlanan alkali çözelti

kurutucuya küçük damlacıklar halinde püskürtülerek, damlacıkların baca gazı ile teması sonucu SO<sub>2</sub> tutulmaktadır. Oluşan ürün kuru olarak sistemden alınmaktadır. Kireç yerine kireç taşının aktif madde olarak kullanılması sistemi daha ekonomik hale getirmektedir. Ancak, kireçtaşı kullanılması durumunda SO<sub>2</sub> tutma veriminin düştüğü bilinmektedir. Püskürtmeli kurutuculardan ürün olarak çıkan katı taneciklerin toplanması amacıyla çıkışta bir torba filtre bulunmaktadır. Katı ürünün yeterince kurutulmaması halinde, torba filtrelerde çeşitli sorunların meydana gelmesi, bu sistemin en önemli dezavantajıdır.

Tipik bir püskürtmeli kurutucu sistemi (partikül toplayıcılı); püskürtmeli kurutucu, torba filtre, kireç hazırlama sistemi ve katı tanecik geri besleme sisteminden oluşmaktadır. Boyler hava ısıtıcısını terk ederek püskürtmeli kurutucuya giren baca gazı yaklaşık 149°C'dır ve atomize edilmiş SO<sub>2</sub> giderici çamurla temas etmektedir. Eşanlı olarak baca gazının ısısı atomize çamur içindeki suyun buharlaşmasına ve baca gazının rutubetlenmesine sebep olmaktadır. Baca gazı içindeki SO<sub>2</sub>, alkali çamur tarafından absorbe edilmekte ve kalsiyum tuzları karışımı oluşturmak üzere, kireç ile reaksiyona girmektedir. Bu atomize alkali çamur püskürtmeli kurutucuda (50-100 mikron damlacıklar halinde) gerçekleşmektedir. Damlacıklar içerisindeki alkali SO<sub>2</sub>, HCl ve CO<sub>2</sub> ile reaksiyona girmekte ve damlacıklar içindeki su buharlaşarak kalsiyum bazlı partikül madde meydana getirmektedir. Aşağıdaki birincil kimyasal reaksiyonlar oluşmaktadır.



İlave olarak, aşağıdaki ikincil reaksiyonlar da meydana gelmektedir:



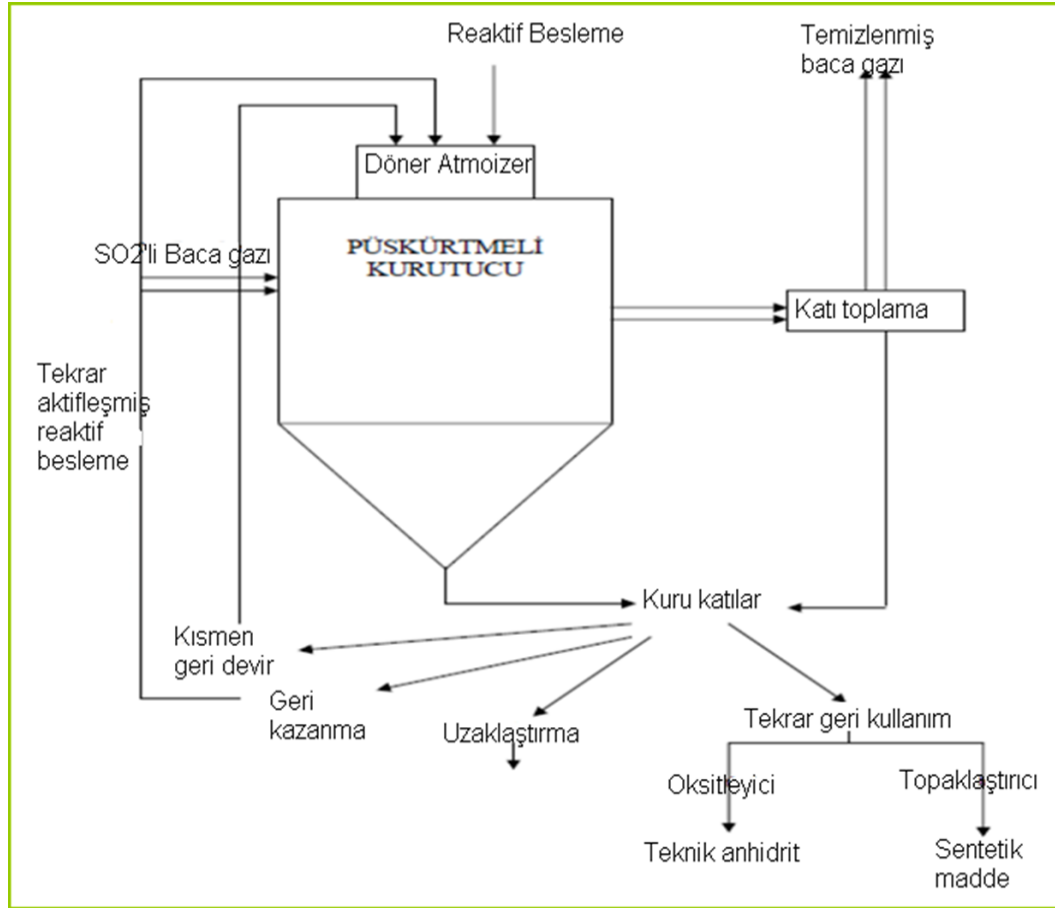
Bazı tanecikler püskürtmeli kurutucunun tabanında toplanmakta kalanlar ise baca gazı ile birlikte ayrılmaktadır. Atık gaz partikül toplama cihazına, torba filtre'ye gönderilerek ilave SO<sub>2</sub> giderilmesi gerçekleştirilmektedir (torbalar üzerindeki kek tabakasında). Torba filtrelerdeki SO<sub>2</sub> giderimi %20-30'lara kadar ulaşmaktadır. Partikül maddeler torba filtreler üzerinde kek olarak tutulduktan sonra periyodik olarak ters yön hava akımı ile atık arazisine tahliye edilmektedir. Silolara düşen partikül maddeler geri dönüşüm silolarına nakledilerek su ile çamura dönüştürülüp tekrar püskürtmeli kurutucuya beslenmektedir. Bu şekildeki geri besleme boş tanktaki taşma çevrimi sayesinde sabit akışla püskürtmeli kurutucuya verilmektedir.

Püskürtmeli kurutma sisteminde beslenen suyun miktarı, baca gazının tamamen doygunluğa erişmemesi açısından, kontrol edilmektedir. %70-90 gibi yüksek SO<sub>2</sub> giderme verimine erişmek için doygunluk sıcaklığına (-7)-2°C'a kadar yakın çalışılmalıdır. Sorbent besleme hızı, çamurun atomizasyon derecesi (damla büyüklüğü), baca gazının püskürtmeli kurutucuda kalma süresi ve baca gazı doygunluk sıcaklığına yaklaşma derecesi gibi faktörler kabul edilebilir bir SO<sub>2</sub> giderme performansını sağlarken damlacık sürüklenmesi ve kurutma süreci tamamlanmamış katıların oluşturacağı kek birikmesi problemlerini de önlemektedir. Çamur içerisindeki kalsiyum miktarı, %35 katı içeriği için pompalanma kabiliyeti ile sınırlıdır. Tipik bir püskürtmeli kurutucu da baca gazının bekleme süresi 8-12 saniye arasındadır. Şekil 3.4'te püskürtmeli kurutma yöntemi için akım şeması görülmektedir.

Bu yöntemde, SO<sub>2</sub> tutma verimini etkileyen en önemli parametre kurutucu çıkışındaki bağıl nemdir. Örneğin bağıl nemin %10'dan %65'e yükselmesi, sistemdeki SO<sub>2</sub> tutulma veriminin bir saniyeden kısa temas süresi içinde %20' den %76'ya çıkmasını sağlamıştır. Sistemdeki Ca/S mol oranı, bağıl nemin yüksek olması durumunda önem kazanmaktadır.

**Alkali enjeksiyon sistemleri:** Islak sistemlere göre yatırım maliyeti daha düşük olan alkali enjeksiyon sistemleri son yıllarda oldukça önem kazanmıştır. Bu sistemlerde

kullanılan sorbentin cinsine bağı olarak enjeksiyon bölgesi farklılık göstermektedir. Enjeksiyon sistemleri aşağıda anlatılmaktadır.



Şekil 3.4 Baca gazı desülfürizasyonunda kullanılan püskürtmeli kurutucu akım şeması (Çift 2008)

**Kalsiyum içeren alkali enjeksiyon sistemi:** Sorbent olarak kireç, kireçtaşı veya dolomitin kullanıldığı bu sistemin en önemli üstünlüğü, yatırım maliyetinin düşük olmasıdır. Özellikle kireçtaşının doğada bol bulunması ve ucuz olması, bu yöntemin tercih nedenlerindedir. Kireçtaşı enjeksiyonu için, sıcaklığın yüksek olduğu alev yakın bir bölge tercih edilmektedir. Bu bölgede, kireçtaşının kalsinasyonu sonucu gözenekli yapıya sahip kalsiyum oksit oluşmakta, SO<sub>2</sub> bu gözenekli katı madde ile tepkimeye girerek tutulmaktadır.

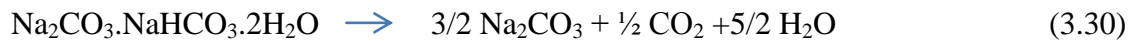




Kireçtaşı'nın kalsinasyonu sonucunda oluşan kalsiyum oksidin gözenekli yapısı, SO<sub>2</sub>'e olan reaktivitesini büyük ölçüde etkilemektedir. Gözenek yapısı hem aktif yüzey alanını belirlemekte hem de SO<sub>2</sub>'in gözenekler içindeki difüzyon direncini etkilemektedir. Kalsiyum oksidin gözenek yapısını, kullanılan kayacın orijini ve kalsinasyon koşulları büyük ölçüde etkilemektedir. Sisteme beslenen kireçtaşı miktarı ve tanecik boyutu SO<sub>2</sub> tutma verimini etkileyen diğer parametrelerdir. Kireçtaşı enjeksiyon sisteminin en büyük dezavantajı, sorbent dönüşümünün düşük olması nedeniyle, sisteme fazla miktarda sorbent enjekte edilmesini gerektirmesidir. Sülfatasyon sonucu oluşan kalsiyum sülfatın molar hacminin üç katı kadar olması, tepkime sırasında gözeneklerin tıkanmasına ve dönüşüm oranının düşük olmasına neden olmaktadır.

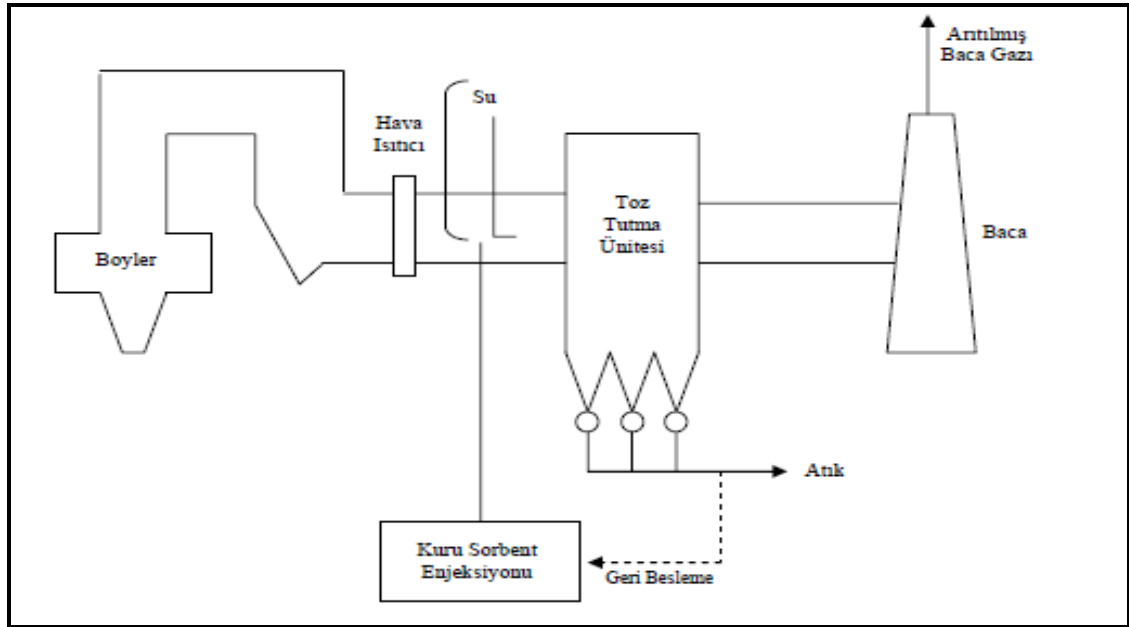
**Sodyum içeren alkali enjeksiyon sistemi:** Sodyum bileşiklerinin, baca gazı sıcaklığının 15-200 °C olduğu bölgeye enjekte edildiği bu sistemde, sorbent tanecikleri torba filtrelerde tutulmakta ve SO<sub>2</sub> ile olan tepkimeleri filtrelerde de devam etmektedir. Sodyum bileşikleri olarak en çok kullanılan doğal sorbentler, trona (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> NaHCO<sub>3</sub> 2H<sub>2</sub>O) ve nahkolit (NaHCO<sub>3</sub>)'dir. Bu bileşiklerin, kireçtaşı'na oranla SO<sub>2</sub>'e karşı çok daha yüksek bir reaktiviteye sahip olmaları, konu ile ilgili çalışmalarını hızlandırmıştır.

Nahkolit ve tronanın kalsinasyonu sonucu sodyum bikarbonat parçalanarak sodyum karbonat (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) oluşmaktadır. Oluşan sodyum karbonat mikro gözenekli yapıya sahip olup aktif soda olarak isimlendirilmektedir. Aktif soda 150-200 °C sıcaklık aralığında SO<sub>2</sub> ile reaksiyona girmekte, Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> ve Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oluşmaktadır. Tepkimenin reaksiyonları aşağıdaki gibidir (Altun 2002).



Sodyum karbonatın sodyum sülfid ve sülfata dönüşümü 1'e çok yakın değerler vermektedir. Soda-kükürt dioksit tepkimesinde ise, oluşan  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ 'ün  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 'a mol oranı 1,14 civarında olduğu için gözenek tıkanması önemli bir faktör olmamakta ve çok yüksek dönüşüm değerleri elde etmek mümkün olabilmektedir.

Nahkolit kullanılarak gerçekleştirilen çalışmalarda, baca gazındaki  $\text{SO}_2$ 'nin %70'den fazlası giderilebilmiştir. Bu sistemin diğer üstünlükleri; sistemde kabuklaşma ve tıkanma sorunlarının olmaması, Na/S oranının stokiometrik olarak gerekenin iki katına çıkarılmasıyla %90'ın üzerinde  $\text{SO}_2$  gideriminin sağlanabilmesidir. Kuru sorbent enjeksiyonuna ilişkin akım şeması şekil 3.5'te verilmiştir.



Şekil 3.5 Baca gazı desülfürizasyonunda kuru sorbent enjeksiyonu akım şeması (Altun 2002)

Aktif sodanın  $\text{SO}_2$ 'i tutmada kireçtaşına oranla önemli üstünlükleri, tepkimenin düşük sıcaklıklarda ( $150-200^\circ\text{C}$ ) gerçekleşmesi ve dönüşüm oranının çok yüksek olmasıdır. Kalsiyum oksit- $\text{SO}_2$  tepkimesini önemli ölçüde etkileyen gözenek tıkanması, soda- $\text{SO}_2$  tepkimesinde, önemli bir rol oynamamaktadır.

**Aktif kömür ile adsorpsiyon sistemi:** Kuru ve rejenere edilebilen sorbentlerden aktif karbon, oda sıcaklığında  $\text{SO}_2$  adsorplama kapasitesi yüksek olduğundan dikkat



çekmektedir. Daha yüksek sıcaklıklarda aktif kömürün kükürt kapasitesi azaldığından bu teknik, 100 °C'dan daha düşük sıcaklıklarda daha iyi sonuç verir. 300 °C'dan yüksek sıcaklıklarda SO<sub>2</sub>'in uzaklaştırılması için CuO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve Na gibi bileşikler içeren alümina ve silika destekli sorbentler üzerinde de çalışılmıştır. Buna karşılık SO<sub>2</sub>'in 120-250 °C aralığında uzaklaştırılmasının ekonomik olduğu saptanmıştır.

**Katalitik oksidasyon sistemi:** Bu sistemde, SO<sub>2</sub>'in katalitik oksidasyonu sonucu kükürt trioksit (SO<sub>3</sub>) oluşmakta ve oluşan SO<sub>3</sub>, sülfürik asit (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) ya da sülfatlı bileşiklere dönüştürülmektedir. SO<sub>2</sub>'in, katalitik oksidasyonu iki farklı yöntemle gerçekleştirilmektedir. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> üretim sistemine benzeyen birinci yöntemde oksidasyon, yüksek sıcaklıkta ve genellikle vanadyum katalizörü kullanılarak sağlanırken; ikinci yöntemde oksidasyon, suda çözülmüş katalizör kullanılarak sağlanmaktadır. SO<sub>2</sub>'den arındırılmış olan baca gazı her iki yöntemde de sistemi yaklaşık 200°C'da terk etmektedir. Baca gazındaki SO<sub>2</sub>'in giderilme oranı, katalitik dönüşümünün derecesine bağlı olarak değişmektedir. TiO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MoO ve WO en çok kullanılan katalizörlerdir. Katalizör yardımıyla SO<sub>2</sub> ve azot oksitlerin birlikte giderilmesini sağlayan sistemler endüstride yaygın olarak kullanılmaktadır.

## 4. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu çalışmada, doğal soda külü üretim süreci atığının baca gazı desülfürizasyonunda kullanımı araştırılmıştır. Bu kapsamda, doğal soda minerallerinden olan tronadan  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ve  $\text{NaHCO}_3$  üretimine dayanan prosese ait atığın oluşum süreci ve içeriğinden bahsedilerek, baca gazından kükürt dioksit gideriminde kullanılan ıslak yöntem prosesinin benzetimlerinin gerçekleştirildiği CHEMCAD benzetim programı ve optimizasyon çalışmalarının yürütüldüğü Design Expert programı aktarılmaktadır.

### 4.1 Materyal

Çalışma kapsamında, Ankara ili Beypazarı ilçesinde bulunan Eti Soda A.Ş.'ne ait soda külü ve sodyum bikarbonat üretim süreci atığı materyal olarak seçilmiştir. Bu başlık altında, doğal soda külü üretim süreci ve çalışmada kullanılan atığın özellikleri verilmektedir.

#### 4.1.1 Doğal soda külü üretim süreci

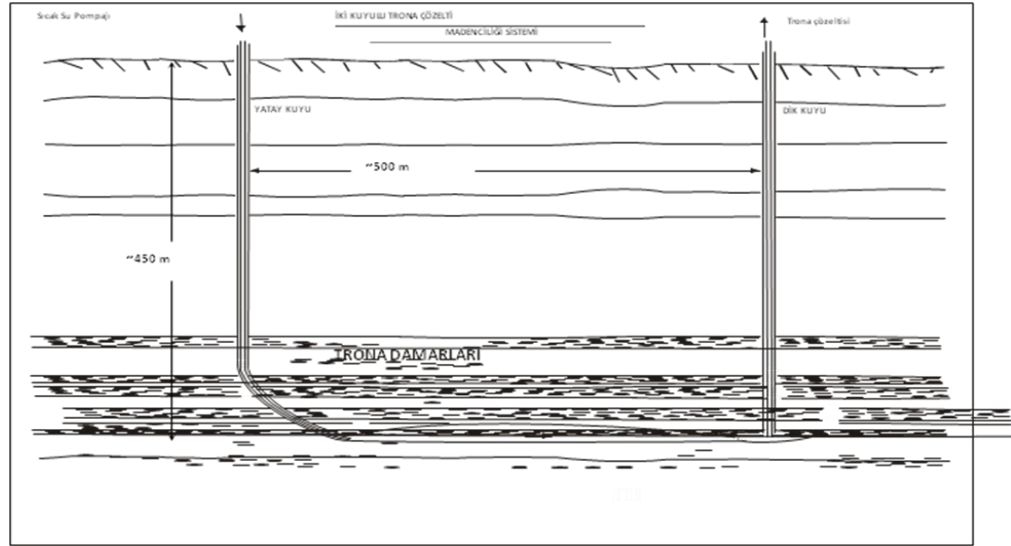
Trona, tabiatta doğal olarak bulunan soda minerallerinden en yaygın olanıdır. Trona mineralinin özellikleri; Trona doğal olarak oluşmuş hidrat sodyum seskikarbonatın ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) saf olmayan şeklidir. Alkali bir mineral olan trona cevheri içerdiği organik maddelerin dağılışına bağlı olarak kahverengiden sarıya kadar değişen renklerde olabilir. Saf numunelerde genellikle beyaz renkli cevher, şeffaf kristalleşen tronanın Mohrs ölçeğine göre sertliği 2,5-3, yoğunluğu  $2,1 \text{ g/cm}^3$ 'tür. Asitte köpürür, suda çözünmekte ve ısının etkisi ile kalsinasyona uğrayarak soda külüne ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) dönüşmektedir (Durmaz 1990). Şekil 4.1'de trona cevheri görüntüsü verilmektedir.

Bugün dünyadaki işlenebilir trona rezervlerinin yaklaşık 40 milyar ton civarında olduğu tahmin edilmektedir. Bu rezervin yaklaşık 38 milyar tonluk kısmı Amerika Birleşik Devletleri'ndedir. Türkiye, Ankara yakınlarında Beypazarı ilçesindeki yaklaşık 250 milyon ton rezerve ile dünyadaki en büyük ikinci trona rezervine sahiptir (Anonim 2006).



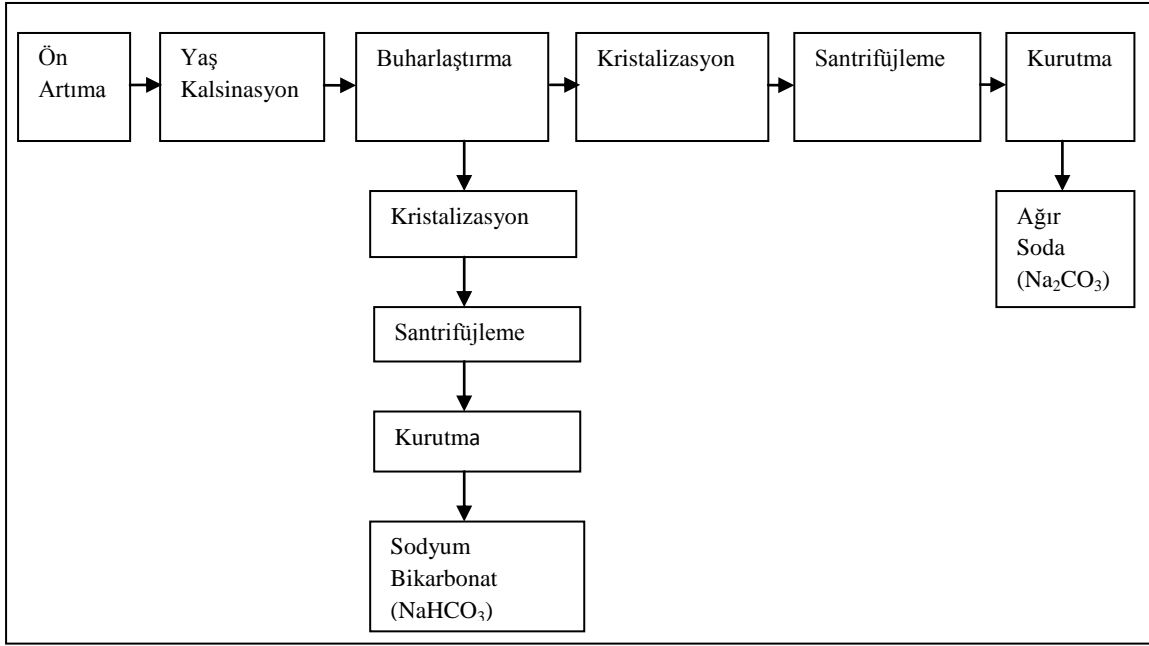
Şekil 4.1 Beypazarı trona cevheri (Çift 2008)

Ankara İli Beypazarı ilçesinde bulununan trona rezervi Eti Soda A.Ş. tarafından işletilmekte olup, soda külü ve sodyum bikarbonat üretimi tesisi hammaddesi olan trona çözeltilisinin elde edilmesi esnasında, madencilik yöntemi olarak “Çözelti Madenciliği” kullanılmaktadır. Çözelti madenciliği yöntemi; toprak yüzeyinde açılan bir sondaj kuyusu ile cevher yatağına ulaşarak, cevher karakteristiğine uygun bir çözücü, yani sıcak su ile çözündürme yapılması ve trona'nın çözeltili halinde yeryüzüne çıkartılması esasına dayanmaktadır. Çözelti madenciliğinin genel gösterimi şekil 4.2’de verilmektedir.



Şekil 4.2 Çözelti madenciliği genel gösterimi (Aytekin 2011)

Eti Soda A.Ş. soda külü ve sodyum bikarbonat üretimi aşamaları şekil 4.3’de verilmektedir.



Şekil 4.3 Soda külü ve sodyum bikarbonat üretimi aşamaları (Aytekin 2011)

Tesise ait üniteler aşağıdaki şekilde özetlenmektedir (Aytekin 2011).

Eti Soda A. Ş., soda külü, sodyum bikarbonat üretim tesisi ve yardımcı üniteleri

Kojenerasyon Santrali

- Buhar Kazanları
- Su Tasfiye Ünitesi
- Su Yumuşatma Ünitesi

Ağır Soda Külü Üretim Ünitesi

- Arıtma Ünitesi
- Ön-Isıtma Ünitesi
- Yaş Kalsinasyon-Buharlaştırma Ünitesi
- Monohidrat Kristalizasyon Ünitesi
- Monohidrat Santrifüj Ünitesi
- Ağır Soda Kurutma Ünitesi
- Dekahidrat ve Purge Hattı

Sodyum Bikarbonat Üretim Ünitesi

- Sodyum Bikarbonat Karbonasyon Ünitesi
- Sodyum Bikarbonat Santrifüjleme Ünitesi
- Sodyum Bikarbonat Kurutma Ünitesi

### Paketleme ve Depolama Ünitesi

**Kojenerasyon Santrali:** Kojenerasyon ünitesi 2 adet akışkan yataklı sistemden oluşmaktadır. Kazanların her birinin ısı gücü 81 MW'tır. 81 MW'lık ısı gücü elde edilebilmesi için ortalama 35 ton/saat kömür kullanılmaktadır. Mevcut iki kazan aynı anda çalışmamakta olup, ikinci kazan birinci kazanda çıkması olası onarım, bakım vb. durumlarda devreye alınmaktadır.

Akışkan yataklı sistemler, pulverize yakma sistemlerine göre daha yeni teknoloji olup, işletme maliyetleri diğer yakma sistemlerine göre daha yüksektir. Akışkan yataklı santrallerde çok sayıda hava fanı gerekmektedir. Bu nedenle iç ihtiyaçta tüketilen elektrik enerjisi pulverize sistemlerde tüketilen elektrik enerjisinden yüksek olmasına rağmen çevre politikası gereği "Çevre Dostu" ve temiz kömür yakma teknolojisi olarak kendisini ispatlamış olan dolaşımli akışkan yatak (Circulating Fluidized Bed-CFB) Teknolojisi kullanılmıştır.

**Buhar Kazanları:** Tesise gerekli olan buhar, iki adet 100 ton/saat kapasiteli buhar kazanından elde edilmektedir. Kazanlarda linyit kömürü yakılmaktadır. Yanma işlemi sonucu kazan bacalarından çıkan uçucu küllerin atmosfere yayılmasını engellemek amacıyla torbalı filtre kullanılmaktadır. Kazanlardaki yakma sistemi sonucu atmosfere atılacak SO<sub>2</sub> emisyonunu önlemek için, akışkan yataklı kazanlara kömür ile birlikte, kireçtaşı beslenmektedir.

**Su Tasfiye Ünitesi:** Santral sahasında tesis edilmiş olan su tasfiye tesisleri içinde; su temini için demineralize üniteleri yer almaktadır. Üniteler besleme pompaları ısıtıcılar, anyon ve katyon değiştiricileri, HCl ve kostik tankları ve pompaları, Multi-media filtreleri, aktif karbon filtreleri, ters osmoz ekipmanları, nötralizasyon havuzu ve pompaları, ölçüm cihazları ve gerekli kontrol sistemlerini içermektedir.

Sisteme beslenen su ilk olarak kum filtrelere gönderilerek Fe ve Mn tutulmaktadır. Kum filtreden çıkan su, ön arıtma havuzuna buradan da su arıtmaya (su tasfiye) iletilmektedir. Multimedya filtrelerinden geçirilen su ağır metallere arındırılmakta ve aktif karbon

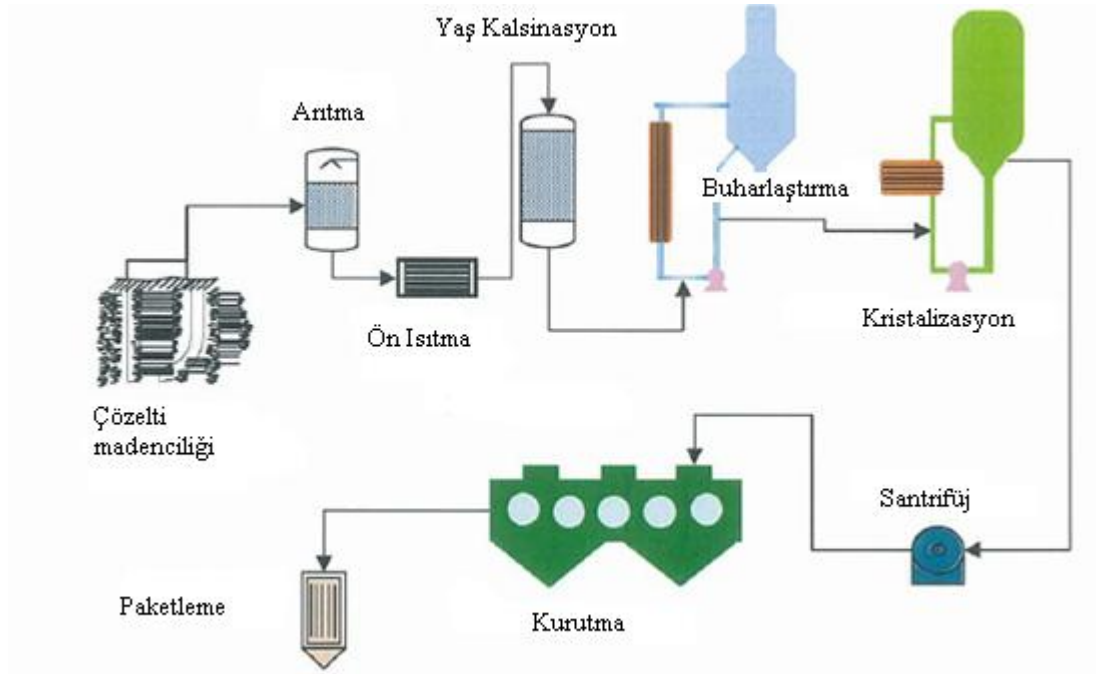
filtrelerine gönderilerek organik maddelerin tutulması sağlanmaktadır. Aktif karbon ünitesinden, osmoz kolonlarına gönderilmektedir.

Osmoz kolonlarından çıkan su içerisindeki çözülmüş gazlar arındırılmaktadır. Buradan iyon değiştiricilere gelen suyun iletkenliği 0,2  $\mu\text{s}$ 'nin altına dūřürölmektedir. İyon değiştiriciden çıkan su tanklara aktarılmakta ve tanktan kazan besleme pompasıyla kazana veya santrale aktarılmaktadır.

*Su Yumuşatma Ünitesi:* Proses birimine ait soda külü ve sodyum bikarbonat ünitesinde kullanılmak üzere temin edilen su, su arıtma ünitesinde kum filtre ve multimedia filtrelerden geçirilerek ağır metallere arındırılmaktadır.

#### ***Ağır Soda Külü Üretim Ünitesi:***

Çözelti madenciliği ile yüzeye çıkarılan tronadan ağır soda külü üretimine ait akım şeması şekil 4.4'de verilmektedir.



şekil 4.4 Ağır soda külü üretim akım şeması (Aytekin 2011)

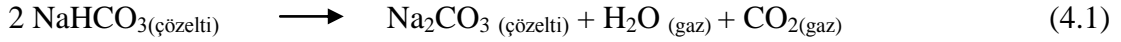
Arıtma Ünitesi: % 15 toplam alkaliteye sahip trona çözeltisi ana pompa istasyonundaki çözelti depolama tanklarından askıdaki katı maddelerin tutulması için öncelikle kum filtrelerle gönderilmektedir.

Daha sonra içeriğindeki toplam organik karbon, diğer safsızlıklar ve Fe içeriğinden arındırılması için sırasıyla aktif karbon filtrelerinden ve  $\alpha$ -selüloz filtrelerden geçirilmektedir.

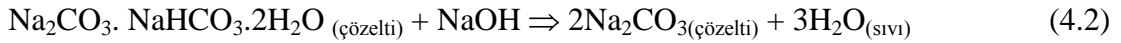
Ön- Isıtma Ünitesi: Arıtılmış çözelti, ön-ısıtma eşanjörlerinde, prosten çıkan yüksek ısılı kondensatlar ile ön ısıtma işlemine tabii tutularak 80-95 °C sıcaklığa getirilmektedir.

Yaş Kalsinasyon (Stripper)-Buharlaştırma (Evaporasyon) Ünitesi: Sıcak trona çözeltisi yaş kalsinasyon-buharlaştırma birimlerine beslenmektedir.

Yaş kalsinasyona ünitesinde, çözelti, içeriğindeki sodyum bikarbonatın ( $\text{NaHCO}_3$ ) sodyum karbonata ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) dönüştürülmesi için aşağıdaki reaksiyon uyarınca buharla muamele edilmektedir.



Çözelti konsantrasyonunu arttırmak amacıyla, 1. ve 2. kademe buharlaştırcılarda, çözeltiye kostik ilave edilip buharlaşma işlemi yapılmaktadır. Reaksiyon aşağıdaki gibidir.



Yaş kalsinasyon-buharlaştırma sisteminde çözültideki  $\text{NaHCO}_3$  içeriği %5-6'dan, %1'e kadar düşürülmektedir. Buharlaştırmalar sonucu çözültinin toplam alkalitesi %15-17'den, %26-27'ye yükseltilmektedir.

Bu üniteden kazanılan buhar, buhar kompresörleri ile sıkıştırılıp enerjisi yükseltilerek tekrar yaş kalsinasyon ve buharlaştırcıya geri verilerek, ısı kaynağı olarak kullanılmaktadır. Buharlaştırma işleminden açığa çıkan kondensatlar (95-103°C) ise, ön ısıtma işleminde ve çözelti madenciliği kuyularına sıcak su sağlanması amacıyla

kullanılmaktadır. Ön ısıtma işleminden çıkan soğuk kondensatlar (45-50<sup>0</sup>C) buhar kazanlarına su temini amacıyla demineralizasyon ünitesine gönderilmektedir.

Bu ünite de sodyum bikarbonatın, sodyum karbonata dönüştürülmesi sonucu açığa çıkan gazlar soğutularak, içerdiği su yoğunlaştırılmakta ve elde edilen karbon dioksit gazı, sodyum bikarbonat üretiminde değerlendirilmektedir. Böylece bu sistemden herhangi bir atık veya emisyon oluşmamaktadır.

Monohidrat Kristalizasyon Ünitesi: NaHCO<sub>3</sub> içeriği azaltılan ve toplam alkalinitesi yükseltilecek çözelti, kristalizasyon ünitesine beslenmektedir. Çözelti bu ünite de buharlaştırılarak kristalize edilmektedir.

Buharlaştırma işleminden açığa çıkan kondensat, ön ısıtma işleminde ve çözelti madenciliği kuyularına sıcak su sağlanması amacıyla kullanılmaktadır. Ön ısıtma işleminden çıkan soğuk kondensatlar (45-50<sup>0</sup>C) buhar kazanlarına su temini amacıyla demineralizasyon ünitesine gönderilmektedir.

Monohidrat Santrifüj Ünitesi: Kristalizasyon ünitesinde elde edilen ve sodyum karbonat monohidrat (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O) kristalleri içeren (mağma, kristal+çözelti karışımı) santrifüjleme ünitesine gönderilmektedir. Burada, yoğun çözelti ve Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O kristalleri birbirinden ayrılmaktadır. Yoğun çözelti kristalizasyon ünitesine geri beslenirken, diğer bölüm ise kurutma ünitesine gönderilmektedir.

Ağır Soda Kurutma Ünitesi: Santrifüjleme ünitesinden alınan Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O kristalleri (maksimum %5 serbest nemli), kurutulmak amacıyla kurutma ünitesine beslenmektedir. Burada, akışkan yataklı kurutucularda kristal suyu, parçalanmış ve nemsizleştirilen kristaller susuz sodyum karbonat (Ağır Soda) olarak elde edilmektedir. Elde edilen ağır soda kristalleri depolama silolarına gönderilmekte ve farklı ambalajlarda veya dökme olarak pazara sunulmaktadır.

Dekahidrat ve Purge Hattı: Ağır soda külü üretimi ünitesindeki santrifüjden (monohidrat santrifüj) çıkan purge, geri kazanılmak amacıyla, dekahidrat prosesine gönderilmektedir.



Purge çözeltisine %50'lik sodyum hidroksit (kostik soda) çözeltisi ilavesi yapılarak içeriğindeki sodyum bikarbonat tamamıyla sodyum karbonata çevrilmektedir.



Sodyum karbonat çözeltisi, soğutmalı kristalleştiricide 10-30 °C aralığında kristalize edilerek sodyum karbonat dekahidrat kristalleri içeren bir magma elde edilmektedir. Bu magma, dekahidrat santrifüjleme ünitesine gönderilerek sodyum karbonat dekahidrat kristalleri ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) ve filtrat olarak ayrılmaktadır.

Dekahidrat kristalinin, yapı olarak bünyesinde safsızlıkları barındırmama özelliğinden dolayı oldukça saf olan nemli sodyum karbonat dekahidrat kristalleri, eritme ünitesinde ısıtılarak eritilmektedir. Böylece elde edilen yoğun sodyum karbonat çözeltisi monohidrat kristalizasyon ünitesine geri beslenmektedir.

#### ***Sodyum Bikarbonat Üretim Üniteleri:***

Yaş kalsinasyona-buharlaştırma ünitesinden alınan %26-27 toplam alkalinitedeki çözeltinin bir kısmı sodyum bikarbonat üretiminde kullanılmak üzere, bikarbonat ünitesine gönderilmektedir.

*Sodyum Bikarbonat Karbonasyon Ünitesi:* Çözelti, karbonasyon ünitesinde karbondioksit gazı ile muamele edilerek, içindeki sodyum karbonat, sodyum bikarbonata dönüştürülmektedir. Burada, yaş kalsinasyon-buharlaştırma ünitesinden açığa çıkan karbondioksit gazı kullanılmaktadır. Karbonasyon ünitesinde aynı zamanda sodyum bikarbonat çözeltisi soğutularak kristallendirilmektedir.

*Sodyum Bikarbonat Santrifüjleme Ünitesi:* Karbonasyon ünitesinde elde edilen sodyum bikarbonat kristalleri, susuzlaştırmak amacıyla santrifüjleme işlemine tabi tutulmaktadır. Bikarbonat santrifüjünden çıkan sodyum bikarbonat çözeltisi yaş kalsinasyon-buharlaştırma ünitesi girişine geri beslenmektedir.

Sodyum Bikarbonat Kurutma Ünitesi: Santrifüjden alınan nemli sodyum bikarbonat kristalleri ise kurutucuda kurutulduktan ve soğutulduktan sonra paketleme sistemine konveyörlerle taşınmaktadır. Kurutma sisteminden çıkan sodyum bikarbonat tozları, yıkama kolonlarında tutularak elde edilen seyreltik sodyum bikarbonat çözeltisi, bikarbonat santrifüjünde yıkama suyu olarak kullanılmaktadır.

**Paketleme ve Depolama Ünitesi:** Soda külü ve sodyum bikarbonat üretim ünitesinden çıkan ürün 25kg, 50kg'lık ambalajlar ve 1 ton'luk "bigbag"ler ve silobaslarla piyasaya sürülmektedir (Aytekin 2011).

#### 4.1.2 Atık özellikleri ve içeriği

Dekahidrat ve purge hattı santrifüjünden alınan çözelti, çözelti barajlarında depolanmaktadır. Söz konusu çözelti gerekli olduğu durumlarda yer altındaki trona cevherinin yüzeye çıkarılması işlemi olan çözelti madenciliğinde kullanılmakta olup, içeriğinde  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$  ve  $\text{H}_2\text{O}$  bulunmaktadır. Atık özellikleri ve ortalama içeriği çizelge 4.1'de verilmektedir.

Çizelge 4.1 Çalışma kapsamında kullanılan atık özellikleri (Aytekin 2011)

Özellik	Değer
$\rho$ (g/mL)	1,3
T ( $^{\circ}$ C)	20
$C_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$ (kmol $\text{Na}_2\text{CO}_3$ /L)	$3,056 \times 10^{-3}$
$C_{\text{NaHCO}_3}$ (kmol $\text{NaHCO}_3$ /L)	$0,321 \times 10^{-3}$

Sistemden çözelti iki hat olarak alınmakta ve her bir akımın ortalama akış hızı  $25 \text{ m}^3/\text{h}$  olup, toplam akış hızı  $50 \text{ m}^3/\text{h}$  'tir. Bu akış hızı dikkate alınarak hesaplanan  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$  ve  $\text{H}_2\text{O}$  akış hızları ve derişimleri (4.4)-(4.10). eşitliklerinde verilmektedir.

Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> Akış Hızı ve Derişimi:

$$\frac{50 \text{ m}^3}{\text{h}} \text{ atık} * \frac{1000 \text{ L}}{1 \text{ m}^3} * \frac{3,0566 * 10^{-3} \text{ kmol}}{\text{L}} \text{ Na}_2\text{CO}_3 = 152,83 \frac{\text{kmol}}{\text{h}} \text{ Na}_2\text{CO}_3 \quad (4.4)$$

$$3.056 * 10^{-3} \frac{\text{kmol}}{\text{L}} \text{ Na}_2\text{CO}_3 * \frac{1 \text{ mol}}{10^{-3} \text{ kmol}} * \frac{106 \text{ g Na}_2\text{CO}_3}{1 \text{ mol Na}_2\text{CO}_3} = 324 \frac{\text{g}}{\text{L}} \text{ Na}_2\text{CO}_3 \quad (4.5)$$

NaHCO<sub>3</sub> Akış Hızı ve Derişimi:

$$\frac{50 \text{ m}^3}{\text{h}} \text{ atık} * \frac{1000 \text{ L}}{1 \text{ m}^3} * \frac{0,3214 * 10^{-3} \text{ kmol}}{\text{L}} \text{ NaHCO}_3 = 16,071 \frac{\text{kmol}}{\text{h}} \text{ NaHCO}_3 \quad (4.6)$$

$$0.321 * 10^{-3} \frac{\text{kmol}}{\text{L}} \text{ NaHCO}_3 * \frac{1 \text{ mol}}{10^{-3} \text{ kmol}} * \frac{84 \text{ g NaHCO}_3}{1 \text{ mol NaHCO}_3} = 27 \frac{\text{g}}{\text{L}} \text{ NaHCO}_3 \quad (4.7)$$

Atık Derişimi:

$\rho_{\text{Atık}} : 1,3 \text{ g/ml}$

$$\frac{1.3 \text{ g}}{\text{mL}} \text{ atık} * \frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L}} = 1300 \frac{\text{g}}{\text{L}} \text{ atık} \quad (4.8)$$

1 L Atık Bileşimindeki H<sub>2</sub>O Miktarı:

$$1300 \frac{\text{g}}{\text{L}} \text{ atık} - (324 \frac{\text{g}}{\text{L}} \text{ Na}_2\text{CO}_3 + 27 \frac{\text{g}}{\text{L}} \text{ NaHCO}_3) = 949 \frac{\text{g}}{\text{L}} \text{ H}_2\text{O} \quad (4.9)$$

Atık İçeriğindeki H<sub>2</sub>O Akış Hızı:

$$\frac{50 \text{ m}^3}{\text{h}} \text{ atık} * \frac{1000 \text{ L}}{1 \text{ m}^3} * \frac{949 \text{ g}}{\text{L}} \text{ H}_2\text{O} * \frac{1 \text{ kmol}}{0,018 \text{ g}} \text{ H}_2\text{O} = 2636,11 \frac{\text{kmol}}{\text{h}} \text{ H}_2\text{O} \quad (4.10)$$

CHEMCAD benzetim programında gerçekleştirilen çalışmalarda atık akış hızının yüksek olması sebebiyle yakınsama sorunları meydana geldiğinden, atık içeriğindeki  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ve  $\text{NaHCO}_3$  akış hızları % 10 oranında azaltılarak kullanılmıştır.

UNEP 2002'den alınan  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ve  $\text{NaHCO}_3$ 'ün  $20^\circ\text{C}$ 'daki sudaki çözünürlük değerleri sırasıyla 215 g/L ve 96 g/L'dir. Bu sudaki çözünürlük değerleri dikkate alındığında, atık çözeltisindeki  $\text{H}_2\text{O}$  miktarı  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ve  $\text{NaHCO}_3$ 'ün suda çözünmesi için yeterli olmadığından, çözelti içeriğindeki su miktarı artırılarak daha seyreltik bir çözelti ile çalışılmıştır. Benzetim çalışmalarında,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  akış hızı: 15,283 kmol/h ve  $\text{NaHCO}_3$  akış hızı: 1,607 kmol/h ve  $\text{H}_2\text{O}$  akış hızı: 4745 kmol/h olarak alınmıştır. Bileşenlere ait akış hızı ve çözelti derişimi hesaplamaları (4.11)-(4.15) eşitliklerinde verilmektedir.

#### Çalışmalar Kapsamında Kullanılan Atık Derişimi

$$15,283 \frac{\text{kmol}}{\text{h}} \text{Na}_2\text{CO}_3 * \frac{106 \text{ kg Na}_2\text{CO}_3}{1 \text{ kmol Na}_2\text{CO}_3} = 1620 \frac{\text{kg}}{\text{h}} \text{Na}_2\text{CO}_3 \quad (4.11)$$

$$1,6071 \frac{\text{kmol}}{\text{h}} \text{NaHCO}_3 * \frac{84 \text{ kg NaHCO}_3}{1 \text{ kmol NaHCO}_3} = 135 \frac{\text{kg}}{\text{h}} \text{NaHCO}_3 \quad (4.12)$$

$$4745 \frac{\text{kmol}}{\text{h}} \text{H}_2\text{O} * \frac{18 \text{ kg H}_2\text{O}}{1 \text{ kmol H}_2\text{O}} = 85410 \frac{\text{kg}}{\text{h}} \text{H}_2\text{O} \quad (4.13)$$

#### Çözeltinin Ağırlıkça Yüzdesinin Hesaplanması:

$$\% \frac{w}{w} = \frac{\text{Çözünen Maddenin Ağırlığı}}{\text{Çözünen Madde + Çözücü Ağırlığı}} * 100 \quad (4.14)$$

$$\% \frac{w}{w} = \frac{1620 + 135}{1620 + 135 + 85410} * 100 = \% 2 \quad (4.15)$$

### 4.1.3 Baca gazı bileşimi

Çalışmada doğal soda külü üretim süreci atığı ile baca gazından SO<sub>2</sub> giderimi araştırılmıştır. Bu kapsamda yakıt olarak pulverize linyit kömürü kullanan 150 MW kapasiteli bir termik santrale ait baca gazı bileşimi kullanılmıştır. Yakma sistemi termal verimi %35 olan ve %30 fazla hava beslenen bir termik santralde baca gazı bileşimi stokiyometrik hesaplamalar sonucu elde edilmiştir. Termik santralde yakıt olarak kullanılan kömüre ait özellikler çizelge 4.2’de verilmektedir.

Çizelge 4.2 Kömür özellikleri (Aytekin 2011)

Özellik	Değer
C	% 25,12
H	% 2,01
S	% 1,87
O	% 8,49
N	% 0,76
Kül	% 41,89
Nem	% 19,86
Alt Isıl Değer	2248 kcal/kg

Yanma sonucu oluşacak baca gazları, yanma reaksiyonları sonucu oluşan gaz ürünlerin toplamı olacaktır. Bunun yanında herhangi bir reaksiyona girmeyip yanma odasını olduğu gibi terk edecek gaz fazındaki bileşenler de baca gazının bir bölümünü oluşturacaktır. Yanma odasında meydana gelen temel yanma reaksiyonları çizelge 4.4’de verilmektedir. Bu reaksiyonlarda, reaksiyona giren maddelerin molar miktarları 100 kg kömür temel alınarak elemental analiz yüzdeleri üzerinden hesaplanmıştır. Oluşacak ürünlerin miktarı stokiyometrik olarak bulunmuştur. Bulunan mol miktarları çizelge 4.4’de verilen temel yanma reaksiyonlarında oluşan yanma gaz ürünleri hesaplanmıştır. Yanma reaksiyonlarında tam yanma olduğu varsayılmıştır.

Çizelge 4.3 Kömür bileşimi ve mol miktarları

Parametre	Ağırlık Yüzdesi (%)	Mol Ağırlığı (kg/kmol)	Mol Miktarları (kmol)
Karbon	25,12	12	2,093 C olarak
Hidrojen	2,01	2	1,005 H <sub>2</sub> olarak
Kükürt	1,87	32	0,058 S olarak
Oksijen	8,49	32	0,265 O <sub>2</sub> olarak
Azot	0,76	28	0,027 N <sub>2</sub> olarak
Nem	19,86	18	2,327 H <sub>2</sub> O olarak
Kül	41,89	-	-

Çizelge 4.4 Yanma reaksiyonları ve ürünleri

Yanma Reaksiyonları	Girenler	Ürünler
$C+O_2 \longrightarrow CO_2$	2,093 kmol C 2,093 kmol O <sub>2</sub>	2,093 kmol CO <sub>2</sub>
$2H_2+O_2 \longrightarrow 2H_2O(g)$	1,005 kmol H <sub>2</sub> 0,5025 kmol O <sub>2</sub>	1,005 kmol H <sub>2</sub> O*
$H_2O(s) \longrightarrow H_2O(g)$	2,327 kmol H <sub>2</sub> O	2,327 kmol H <sub>2</sub> O*
$S+O_2 \longrightarrow SO_2$	0,058 kmol S 0,058 kmol O <sub>2</sub>	0,058 kmol SO <sub>2</sub>
$N_2 \longrightarrow N_2$	0,027 kmol N <sub>2</sub>	0,027kmol N <sub>2</sub> **

\*Havadan gelen nem hariçtir.

\*\* Sadece yakıttaki azotu ifade etmektedir.

Bu reaksiyonlarda gerekli olan stokiyometrik O<sub>2</sub> miktarı:

$$2,093 + 0,5025 + 0,058 = 2,6535 \text{ kmol} \quad (4.16)$$

Yakıtta mevcut oksijen 0,265 kmol olup bu yanma reaksiyonlarında kullanılabilir.

Dolayısıyla gerekli net stokiyometrik O<sub>2</sub> miktarı:

$$2,6535 - 0,265 = 2,3885 \text{ kmol O}_2 \quad (4.17)$$

Yakma sisteminin % 30 fazla hava ile çalıştığını varsaydığımızda yanma odasına giren toplam O<sub>2</sub> miktarı:

$$2,3885 \times 1,30 = 3,105 \text{ kmol O}_2 \quad (4.18)$$

Oksijen ile beraber gelen N<sub>2</sub> miktarı:

$$3,1051 \times (79/21) = 11,681 \text{ kmol N}_2 \quad (4.19)$$

Yakma sistemine beslenen hava miktarı:

$$11,681 + 3,105 = 14,786 \text{ kmol} \quad (4.20)$$

Kalan oksijen fazlası:

$$3,105 - 2,3885 = 0,717 \text{ kmol O}_2 \quad (4.21)$$

Kalan oksijen fazlası ve reaksiyona girmeyen azotun tamamı baca gazı ile atılmaktadır. Yakma için alınan hava nem ihtiva ettiğinden, bu miktar da baca gazından atılmaktadır. Ankara ili için Meteoroloji Genel Müdürlüğü internet sayfasından alınan yıllık ortalama nem miktarı % 4 olarak verilmektedir.

Ancak havadan gelen nem miktarı genellikle nispi nem olarak ölçüldüğü için, havadan gelen su buharı miktarı hesabı gerçekte havanın kuru sıcaklığının yanında yaş sıcaklığının ölçülmesi ve psikometrik grafikler kullanılarak hesaplanmaktadır. Stokiyometrik hesaplamalar sonucu temel alınan 100 kg kömür için oluşan baca gazı bileşimi ve kaynakları çizelge 4.5’de verilmektedir. Baca gazı bileşimi hesaplanırken mevcut su buharı hesaba katılarak ıslak bazda hesaplanmıştır.

Havadan gelen nem miktarı:

$$14,7862 \text{ kmol kuru havax}(4 \text{ mol H}_2\text{O}/100 \text{ mol kuru hava}) = 0,5915 \text{ kmol H}_2\text{O} \quad (4.22)$$

Çizelge 4.5 100 kg yakıt temelinde baca gazı bileşimi ve kaynağı

Bileşen	Miktar (kmol)	Kaynağı
CO <sub>2</sub>	2,093	Yanma reaksiyonu
SO <sub>2</sub>	0,058	Yanma reaksiyonu
N <sub>2</sub>	0,027	Yakıttan
N <sub>2</sub>	11,681	Havadan
H <sub>2</sub> O	1,005	Yanma reaksiyonu
H <sub>2</sub> O	2,327	Yakıttan
H <sub>2</sub> O	0,5914	Havadan
O <sub>2</sub>	0,717	Havadan (fazla hava)
Islak Bazda Toplam: 18,499 kmolbaca gazı/100 kg yakıt		

Kirletici emisyon değerleri için, 150MW olarak alınan tesis ısııl gücü, termal verim ve yakıtın kalorifik değeri üzerinden yakıt tüketim miktarı hesaplanmıştır.

$$\text{Isıl güç: } (150 \text{ MW}) \times (238,8 \text{ kcal/s} / 1 \text{ MW}) = 35820 \text{ kcal/s} \quad (4.23)$$

Kullanılan kömürün kalorifik değeri: 2248 kcal/kg olarak alınmıştır.

$$\text{Teorik yakıt tüketim miktarı: } (35820 \text{ kcal/s} / 2248 \text{ kcal/kg}) = 15,934 \text{ kg kömür/s} \quad (4.24)$$

Santral % 35 verimle çalıştığına göre;

$$\text{Gerçek yakıt tüketimi: } 15,934 / 0,35 = 45,526 \text{ kg/s kömür} \quad (4.25)$$

$$45,526 \text{ kg/s kömür} \times (3600 \text{ s} / 1 \text{ h}) = 163893,6 \text{ kg/h kömür} \quad (4.26)$$

Temel alınan 100 kg yakıt için çizelge 4.3'de verilen kömür özelliklerinden hesaplanan ıslak baca gazı 18,499 kmol olarak hesaplanmıştır. Bu durumda; 163893,6 kg/h kömür kullanılan santralden oluşacak ıslak baca gazı:

$$163893,6 \text{ kg/h kömür} \times (18,499 \text{ kmol ıslak baca gaz} / 100 \text{ kg kömür}) = 30318,67 \text{ kmol/h ıslak baca gazı} \quad (4.27)$$

150 MW ısııl güce sahip % 35 termal verimle ve % 30 fazla havayla ile çalışan termik santralden elde edilecek ıslak baca gazı 30318,67 kmol/h akış hızındadır. Baca gazı bileşimi çizelge 4.6'da verilmektedir.

Çizelge 4.6 Baca gazı bileşimi

Bileşen	18,499 kmol baca gazı için	%	30318,67 kmol/h baca gazı için
	Miktar (kmol)		Miktar (kmol)
CO <sub>2</sub>	2,093	11,31	3429,04
SO <sub>2</sub>	0,058	0,31	93,99
N <sub>2</sub>	11,708	63,29	19188,69
H <sub>2</sub> O	3,9234	21,21	6430,59
O <sub>2</sub>	0,717	3,88	1176,36
Toplam	18,499	100	30318,67



## 4.2 Yöntem

Bu çalışma kapsamında, doğal soda külü üretim süreci atığının baca gazından kükürt dioksit gidermede kullanımı araştırılırken benzetim çalışmalarında CHEMCAD simülasyon programı, optimizasyon çalışmalarında ise Design Expert programı kullanılmıştır.

### 4.2.1 CHEMCAD benzetim programı

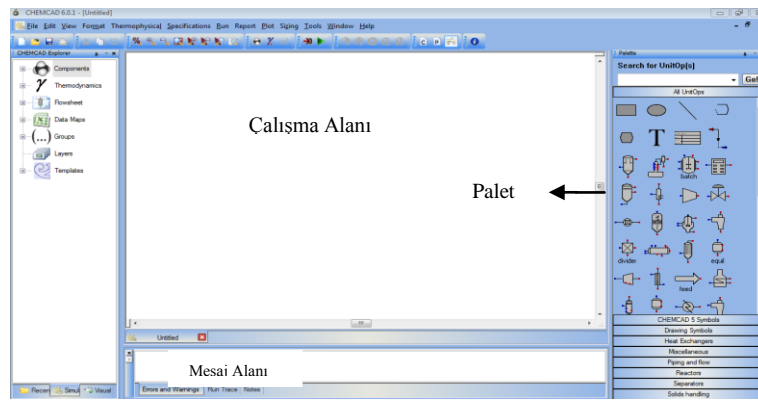
CHEMCAD genelde kimya mühendisleri tarafından kullanılan, kimyasal proseslerin benzetimleri için kullanılabilen güçlü ve etkili bir yazılımdır. CHEMCAD benzetim programı; akımlar oluşturma, proses benzetim ve şekillendirmeleri, mevcut süreçlerde optimizasyon, yeni süreçlerde ilk tasarım, proses ekipmanları tasarımı, güvenlik, para ve zaman tasarrufu gibi konularda yarar sağlamaktadır.

CHEMCAD benzetim programının yıllara göre gösterdiği gelişim ve değişiklikler göstermektedir. 1968-Dr. Rudy Motard ve Dr. Ernest Henley Amerikadan aldıkları burs karşılığında CHESS adlı programı geliştirerek CHEMCAD'in bu güne gelmesine çok büyük yarar sağlayan ilk adımı atmışlardır. 1983'de CHESS adlı program bilgisayarlara taşınmıştır ve adı MicroCHESS olarak değiştirilmiştir. 1985'de MicroCHESS adını günümüzde kullanılmakta olan CHEMCAD olarak değiştirmiştir. 1988'de Chemstations tarafından hakları alınmıştır ve Dr.Mingder Lu CHEMCAD gelişimine öncelik etmiştir. 1989'da CHEMCAD II yeni hesaplama sistemi ile ortaya çıkmıştır. 1993'de tamamen GUI'ye integre olmuş ve C diliyle yazılmış bir şekilde CHEMCAD III 'e güncellenmiştir. 1997'de Windows-Compatible versiyonu olan CHEMCAD IV şekline güncellenmiştir. 2000 yılında Microsoft-Compatible araçları ile birlikte Visual C++ diliyle yeniden yazılarak CHEMCAD V halini almıştır. 2007'de günümüzde de kullanılmakta olan CHEMCAD VI versiyonu kullanıcının amacına yönelik bir şekilde tasarlanmıştır (Anonymous 2011).

CHEMCAD genellikle bir süreç tasarımında ya da olan bir süreci optimize etme amacıyla kullanılmaktadır. Program, birim sistemleri konusunda kolaylıkla geçiş,

entalpi modelleri, yakınsama metotları, birçok kimyasal madde, kullanıcının isteğine göre ayarlanabilen ekipmanlar, kütle ve enerji denklikleri gibi birçok özellik ve fonksiyon içermektedir. Bu bölümde CHEMCAD VI programından birkaç resim ile kısa bir tanıtımı yapılmıştır. Şekil 4.5’de CHEMCAD VI benzetim programının genel görünümü verilmektedir.

Palet: Bu bölümde bir prosesi kurmak ya da geliştirmek amaçlı kullanılacak ekipmanlar bulunmaktadır. Bu ekipmanlar, çalışma alanına taşınabilmektedir ve birden fazla şekilde spesifikasyonları mevcuttur.



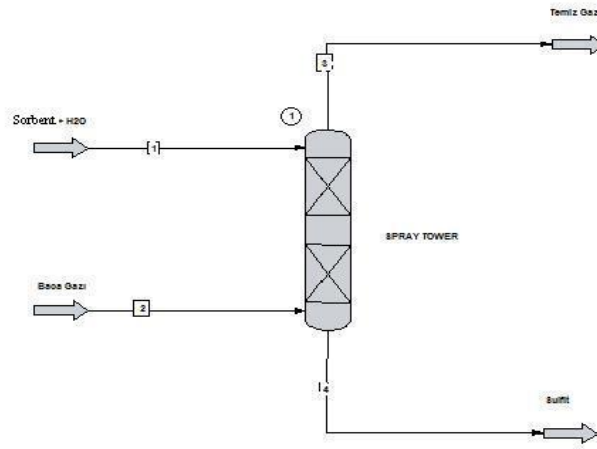
Şekil 4.5 CHEMCAD VI genel görünümü ve kullanılan başlıca bölümleri

Çalışma Alanı: Paletten aldığımız ekipmanlar ve akımlar yardımıyla kullanılacak sistemin oluşturulduğu bölümdür.

Mesaj Alanı: Çalıştığımız sistemde karşılaşılan hata ve/veya uyarı mevcut ise, bu komutlar bir uyarı şeklinde mesaj alanı bölümünde verilmektedir.

Bu çalışmada, benzetim çalışmaları CHEMCAD©6.0 benzetim programında, sorbent olarak  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ve doğal soda külü üretim süreci atığının kullanıldığı ıslak desülfürizasyon prosesleri üzerinden yürütülmüştür. Islak desülfürizasyon sistemi benzetimi, kimyasal reaksiyon özelliklerini eklemek için bir platform veya şablon olarak SCDS kullanımıyla gerçekleştirilmektedir. Benzetim çalışmaları CHEMCAD benzetim programı paleti SCDS şablonundan sprey kule seçilerek yürütülmüştür. SCDS, damıtma kolonları, absorplayıcılar ve sıyırıcı kolonlar dahil olmak üzere

herhangi bir tek kolon hesaplama benzetimini gerçekleştirebilen, çok aşamalı titiz bir buhar-sıvı denge modülüdür. Temel olarak ideal olmayan K-değeri kıyasal sistemlerinin benzetimi için tasarlanmıştır. Newton-Raphson yakınsama metodunu kullanmakta ve her bir eşitliğin türevini özenle hesaplamaktadır. Özellikle 10'dan büyük bileşen sayısı içeren sistemlerde işletim süresi diğer kolonlara kıyasla daha uzun sürmektedir. Baca gazından SO<sub>2</sub> gidermede, kazan ve yoğunlaştırıcı içermeyen buhar-sıvı denge modeli benzetim modeli olarak seçilmiştir ve kolonun genel görüntüsü şekil 4.6'da verilmektedir.



Şekil 4.6 Baca gazı desülfürizasyonu için CHEMCAD programında oluşturulan ıslak kolon benzetimi

SO<sub>2</sub> gideriminin gerçekleştirileceği sistem oluşturulurken besleme akımları, özellikleri tanımlanmaktadır. Kullanılan sorbente göre sistemdeki bileşenler seçilmektedir.. Bu çalışma kapsamında CaCO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ve doğal soda külü üretim süreci atığının kullanıldığı ıslak desülfürizasyon proseslerinde elektrolit model seçilerek Pitzer metodu kullanılmıştır. Pitzer methodunun çalışması elektrolit reaksiyonların denge ilişkisinin hesaplanması üzerinedir. Pitzer methodu ile sistemin faz dengesi ( $\gamma$ ) hesaplanmaktadır. Bu model elektrolit reaksiyonların çözünme derecelerini hesaplamamaktadır, bu nedenle iyonik denge modeli kullanılmaktadır. Sistemde stokiometrik oranları ile beraber her bir reaksiyon tanımlanmaktadır ve tüm elektrolit bileşenlerin denge

derişimlerini belirlemek için reaksiyon denge sabiti  $K_{eq}$  kullanılmaktadır. Kuramsal olarak  $K_{eq}$  hesaplanması eşitlik (4.28) ve (4.29)'de verilmektedir.



$$K_{eq} = \frac{a_A^+ \cdot a_B^-}{a_{AB}} \quad (4.29)$$

$K_{eq}$  değerleri, sıcaklığın (T) derece Kelvin (K) cinsinden alınmasıyla CHEMCAD veri tabanından eşitlik (4.29)'da formda elde edilmektedir.

$$\ln K = A + \frac{B}{T} + C \ln T + DT + ET^2 \quad (4.29)$$

Baca gazı desülfürizasyonu benzetimlerinde sorbent olarak  $CaCO_3$ ,  $Na_2CO_3$  ve doğal soda külü üretim süreci atığının kullanımına bağlı olarak, sorbentlerin iyonlaşma reaksiyonları çeşitlilik göstermektedir. Bu nedenle çalışmada her üç sorbentin kullanıldığı desülfürizasyon sistemlerinde gerçekleşen temel iyonlaşma reaksiyonları eşitlik (4.30)-(4.34) arasında verilmektedir.



CHEMCAD benzetim programında yukarıda tanımlanan reaksiyonlara ait denge sabitlerinin hesaplanmasında eşitlik (4.29) kullanılmaktadır ve eşitlikte belirtilen katsayılara ait değerler çizelge 4.7'de verilmektedir.

Çizelge 4.7 Reaksiyon denge sabiti formülasyonu katsayıları

Reaksiyon No	A	B	C	D	E
(5.13)	1.4093e+002	-1.3446e+004	-2.2477e+001	0.0000e+000	0.0000e+000
(5.14)	-1.9621e+000	6.3740e+002	0.0000e+000	-1.5134e-002	0.0000e+00
(5.15)	-2.1274e+001	1.3334e+003	0.0000e+000	0.0000e+000	0.0000e+000
(5.17)	2.2007e+002	-1.2432e+004	-3.5482e+001	0.0000e+000	0.0000e+000
(5.18)	2.3548e+002	-1.2092e+004	-3.6782e+001	0.0000e+000	0.0000e+000

Sorbentlerin iyonlaşma reaksiyonlarını içeren K denge sabiti katsayıları belirtilmeyen reaksiyonlarda ise, tepkimeye katılan iyon ve moleküllerin termodinamik özelliklerine dayanarak CHEMCAD tarafından Gibbs enerji minimizasyonu kestirimleri ile eşitlik (4.35)'daki şekilde hesaplanmaktadır.

$$K_{eq} = \frac{-\Delta G}{RT} \quad (4.35)$$

Elektrolit sistemlerinde, sudaki gazların Henry sabitleri, sıcaklığın (T) "K" cinsinden alınmasıyla eşitlik (4.36) kullanılarak hesaplanmaktadır.

$$\ln(H) = A + \frac{B}{T} + C \ln T + DT \quad (4.36)$$

CHEMCAD benzetim çalışmaları sonucu ıslak kolon çıkış akımlarındaki bileşenlerin akış hızı değerleri elde edilmektedir. Çalışma kapsamına konu olan baca gazından SO<sub>2</sub> giderim verimi, benzetim çalışmalarından elde edilen baca gazı ve temiz gaz çıkış akımlarındaki SO<sub>2</sub> akış hızları üzerinden eşitlik (4.37) doğrultusunda hesaplanmıştır.

$$SO_2 \text{ Giderimi Verimi } (\eta) (\%) = \frac{F_{SO_2,g} - F_{SO_2,f}}{F_{SO_2,g}} * 100 \quad (4.37)$$

#### 4.2.2 Yanıt yüzey yöntemi (Response surface methodology- RSM)

Yanıt yüzey yöntemi, istatistiksel ve matematiksel tekniklerin bir arada kullanıldığı bir yöntemdir. Prosesler bağımlı ve bağımsız değişkenlerden oluşmaktadır ve yanıt yüzey yöntemi bağımsız değişkenleri parametre veya faktör, bağımlı değişkenleri ise tepki veya çıktı olarak değerlendirmektedir. RSM bağımlı değişkenin çok sayıda bağımsız değişkenden etkilendiği proseslerin analizinde, modellemesinde ve tepkinin optimizasyonunda uygulanan bir seri deney prosedürüdür. RSM ile birçok endüstriyel problemin çözümünde pek çok yarar sağlamaktadır. RSM ile bir seferde, seçilen bağımsız değişkenlerin tepki üzerindeki etkileri görülebilmekte ve özel deney tasarımları kullanılarak optimizasyon için gerekli deney sayısı azaltılabilmektedir (Myers vd. 2008).

RSM teknikleri üzerinde yapılan ilk çalışmalar 1951 yılında Box ve Wilson tarafından yürütülmüştür. Daha sonra, 1957 yılında Box ve Hunter'in, 1958 yılında Bradley'in, 1960 yılında Davies'in, 1987 yılında Khuri ve Cornell'in ve 1995 yılında Myers ve Montgomery'in RSM üzerindeki çalışmaları kullanılan teknikleri geliştirmiştir. Bu tekniklerin tümünde deneylerin tasarımı ve elde edilen deneysel sonuçların analizi yer almaktadır (Kent 2009).

RSM kullanılırken tepki üzerine en fazla etki ettiği düşünülen değişkenlerin seçilmesi en doğru sonuçların alınması açısından son derece önemlidir. Değişkenlerin seçiminden sonra ön denemeler ve bu değişkenlerin ölçülebilecekleri değer aralıkları belirlenmekte daha sonra proses için en uygun model denkleminin seçilmesi gerekmektedir. Model denklem, ölçülen tepkiyi proses değişkenlerinin bir fonksiyonu olarak ifade edilmesidir. RSM'de kullanılan model denklemler birinci veya ikinci dereceden olabilmektedir. RSM ile yapılan çalışmalarda daha çok ikinci dereceden model denklemler tercih edilmektedir (Myers vd. 2008).

Model denklemin belirlenmesinin ardından optimum noktaya ulaşmak için kullanılan deneysel tasarım yönteminin seçilmesi gerekmektedir. RSM'de en çok kullanılan deneysel tasarımlara merkezi bileşik veya Box Behnken deney tasarımları örnek olarak gösterilebilir. Bu tasarımlar doğrusal ve doğrusal olmayan modeller içermektedirler.

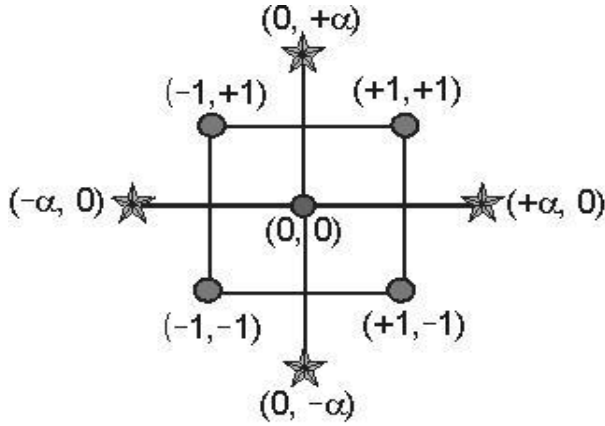
İkinci dereceden terimler içeren modeller, bağımsız değişkenler ile çıktı değeri arasında doğrusal yaklaşımın ötesinde bir bağlantı ifade etmektedir. Bu modeller ile elde edilen sonuçlar yanıt yüzey ve izdüşüm (contour) grafikleri ile gösterilerek yorumlanabilmektedir. Tüm bu tasarımlar ile optimizasyon için gerçekleştirilmesi gereken deneylerin koşulları ve deney sayıları belirlenmiş olmaktadır. Yanıt yüzey ve izdüşüm grafiklerinde iki bağımsız değişkenin çeşitli seviyelerinde elde edilen tepki değerleri y ekseninde gösterilmektedir. Bu şekilde optimizasyon için önemli bir veri olan iki faktörün çıktı üzerindeki etkileri bir cevap yüzeyi şeklinde gösterilmiş olmaktadır (Myers vd. 2008).

**Merkezi bileşik deney tasarımları:** Merkezi bileşik deney tasarımları uygulanırken çeşitli deneysel noktalar kullanılmaktadır. Bu deneysel noktalar, faktöriyel noktalar (factorial points), yıldız noktalar (star points) ve merkez noktaları (center points) olmak üzere üç çeşittir. Faktöriyel noktaları için kodlanan bağımsız değişken değerleri  $\pm 1$ 'dir. Yıldız noktalar  $\pm \alpha$  ile kodlanan noktalardır. Burada,  $\alpha=2^{k/4}$  olarak tanımlıdır. Diğer nokta grubu ise koordinatları her zaman (0,0) olan ve tasarım merkezinde yerleşen merkez noktalarıdır. Merkezi bileşik deney tasarımında, "k" bağımsız değişken sayısı olmak üzere, deneyin faktöriyel kısmı  $2^k$  tasarım noktası, yıldız kısmı  $2k$  tasarım noktası ve merkezde tekrarlanan merkez noktaların toplamı merkezi bileşik tasarım için tasarım noktalarını vermektedir. Tasarımda kullanılan deneme noktaları kendine özel öneme sahiptir. Faktöriyel noktalar ile etkileşimli terimlerin tahmine katkısı belirlenirken, yıldız noktalar ikinci dereceli terimlerin tahmini için bilgi sağlar. Merkez noktaları hatanın tanımlanması için gerekli olup, deneysel hataların bağımsızlığını sağlayacağı için oldukça önemlidir. Sözü geçen tasarım noktaları, üç boyutlu uzayda bir küpün köşelerinde veya eksenleri üzerinde bulunur (Türkşen 2011).

Merkezi bileşik deney tasarımları, döndürülebilir, sınırlandırılmış, dışından çemberlenmiş ve yüzey merkezli olmak üzere kendi içlerinde farklı türlere ayrılmaktadır. Bu tasarım türlerinin birbirlerinden ayrılmasında deneyler için kullanılan faktörlerin seviye değerleri etkili olmaktadır (Collins ve Seeney 1999, Kent 2009).

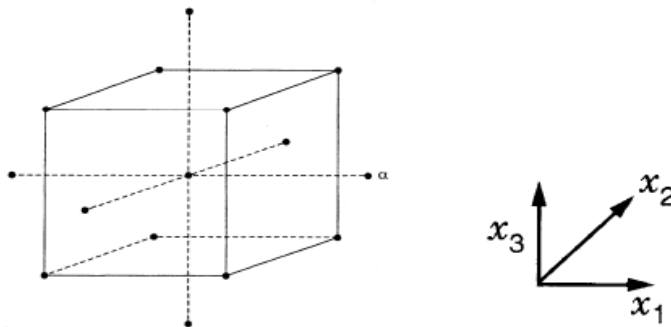
Merkezi bileşik deney tasarımında iki değişkenli bir sistem için faktöriyel noktalar; (-1, -1), (+1, -1), (-1, +1) ve (+1, +1) ve ikinci nokta grubunu oluşturan yıldız

noktalarının  $(-\alpha, 0)$ ,  $(+\alpha, 0)$ ,  $(0, -\alpha)$  ve  $(0, +\alpha)$  şeklinde kodlanmaktadır. Tasarım merkezi ise  $(0, 0)$  koordinatlarına sahip merkez noktadır. Şekil 4.7’de iki değişkenli bir sistem için merkezi bileşik deney tasarım noktaları görülmektedir.



Şekil 4.7 Merkezi bileşik deney tasarımında iki değişkenli bir sistem için deney noktaları örneği (Anonymous 2012)

Merkezi bileşik deney tasarımında üç değişkenli bir sistem için ( $k=3$ ); faktöriyel noktalar  $2^k$  olmak üzere  $2^3=8$  tasarım noktası, yıldız noktalar  $2k$  olmak üzere  $2 \times 3=6$  tasarım noktası içermektedir. Merkezi bileşik deney tasarımında 4-6 arasında merkez nokta olması gerekli olup,  $(0,0)$  koordinatında bulunmaktadır. Merkezi bileşik deney tasarımında üç değişkenli bir sistem için deney noktaları şekil 4.8’de görülmektedir. Değişkenler  $X_1$ ,  $X_2$  ve  $X_3$  şeklinde ifade edilmektedir. Üç değişkenli merkezi bileşik deney tasarımında  $\pm \alpha$  olarak kodlanan yıldız noktalar için  $\alpha=2^{k/4}$  olmak üzere  $\alpha=2^{3/4}=1.68179$ ’dur. Çizelge 4.8’de üç faktörlü üç seviyeli sistem için 6 adet merkez noktası içeren merkezi bileşik deney tasarımı noktaları matrisi verilmektedir.



Şekil 4.8 Merkezi bileşik deney tasarımında üç değişkenli bir sistem için deney noktaları örneği (Myers vd. 2008)



Çizelge 4.8 Üç faktörlü merkezi bileşik deney tasarım matrisi

Deney No	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>
1	-1	-1	-1
2	-1	-1	1
3	-1	1	-1
4	-1	1	1
5	1	-1	-1
6	1	-1	1
7	1	1	-1
8	1	1	1
9	-1,682	0	0
10	1,682	0	0
11	0	-1,682	0
12	0	1,682	0
13	0	0	-1,682
14	0	0	1,682
15	0	0	0
16	0	0	0
17	0	0	0
18	0	0	0
19	0	0	0
20	0	0	0

**Varyans analizi (ANOVA):** Varyans analizi özellikle birçok değişkenin bulunduğu, çok seviyeli modellerde deneysel sonuçların tamamının toplu olarak yorumlanmasını sağlamaktadır. Kısaca ANOVA olarak da bilinen varyans analizi, istatistiksel tekniklerin genel toplamıdır. ANOVA nicel ölçümleri kapsayan deneysel verilerin analizi ve elde edilen model hakkında karar verebilmek için geliştirilmiş bir tekniktir (Myers vd. 2008, Kent 2009).

Varyans analizlerinden elde edilen önem seviyesi, deneyler sonucunda verilen kararın doğruluğunun ne kadar olasılıkla güvenli olduğunu belirlemektedir. Önem seviyesi anlamlılık düzeyi olarak da bilinmektedir. Anlamlılık düzeyi, çoğu zaman deneysel sonuçların elde edilmesinde önce tayin edilmektedir. Böylece, elde edilen sonuçların

yapılan seçimden etkilenmemiş olması sağlanmaktadır. Varyans analizi sırasında daha çok 0,05 ve 0,01 anlamlılık düzeyleri kullanılmaktadır (Collins ve Seeney 1999).

Varyans analizinde kurulan modele ait keyfi bir anlamlılık düzeyi seçilmekte ve anlamlılık düzeylerine göre hazırlanmış F tablolarında serbestlik derecelerinin kesişim noktasında bulunan F oranı değerleri ile kıyaslanmaktadır. F oranı, ANOVA tablosunda model varyansının hata varyansına oranını ifade etmektedir. Modelin geçerliliği  $F_{\text{hesaplanan}}$  ve  $F_{\text{tablo}}$  değerleri kıyaslanarak anlaşılmaktadır. Modelin geçerli olabilmesi için  $F_{\text{hesaplanan}} > F_{\text{tablo}}$  olmalıdır (Kent 2009).

**Regresyon analizi:** Regresyon analizinde bağımlı ve bağımsız değişkenler arasında en uygun bağlantı tespit edilmektedir. Bunu gerçekleştirmek için en uygun deneysel tasarım seçilmektedir. Yapılan deneylerle elde edilen veriler, regresyon analizi sonucunda matematiksel bir formül şeklinde ifade edilmektedir (Myers vd. 2008, Kent 2009)

**Toplam Hata/Hatalar Toplamı ( $\Sigma \epsilon$ ):** Deneylerde gözlenen tepki değerleri ile deneysel tasarımdan elde edilen tepki değerlerinin birbirine yakınlıkları, oluşturulan modelin doğruluğunu göstermektedir. Deneylerde gözlenen çıktı değerleri  $y$ , deneysel tasarımdan elde edilen çıktı değerleri ise  $\hat{y}$  şeklinde gösterilmektedir. Kalanların toplamı, bu değerlerin arasındaki farkların toplamıdır ve seçilen modelin doğru bir model olduğunun göstergesi olarak bu toplamın sıfır ya da sıfıra yakın bir değer olması gerekmektedir (Myers vd. 2008, Kent 2009). Matematiksel ifadesi aşağıdaki gibidir.

$$\Sigma \epsilon = \Sigma (y - \hat{y}) \approx 0 \quad (4.38)$$

**Belirtme katsayısı ( $R^2$ ):** Tasarımda kullanılan değişkenler arasında etkileşimin olup olmadığı, varsa etkileşimin kuvvetli ya da zayıf olduğu belirtme katsayısı ile belirlenebilmektedir. Belirtme katsayısı ( $R$ ), tasarımdan elde edilen değerler ( $\hat{y}$ ) ile deneysel değerlerin ( $y$ ), deneysel sonuçların ortalama değerinden ( $\bar{y}$ ) uzaklaşma derecesini vermektedir ve aşağıdaki ifadeden bulunmaktadır (Kent 2009).

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y})}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2} \quad (4.39)$$

Optimizasyon için parametrelerin ve parametre aralıklarının seçimi önemli olup, sadece sisteme göre değil aynı zamanda ekonomiklik ve uygulanabilirlik faktörleri de dikkate alınarak seçilmelidir. Optimizasyon için parametrelerin etki aralıklarının seçiminde çok yönlü düşünülmelidir. Bu nedenle RSM ile deneylerin tasarımında parametreler için seçilecek seviye değerleri sistemde yapılacak ön denemeler ile belirlenmelidir.

Bu çalışmada, Design Expert®7.0 paket programı kullanılarak doğal soda külü üretim süreci atığının kullanıldığı SO<sub>2</sub> giderim prosesinin işletim parametrelerinin optimum değerleri merkezi bileşik deney tasarımı ile yanıt yüzey yöntemine dayalı olarak belirlenmesi amaçlanmıştır.

Doğal soda külü üretim süreci atığı ile ıslak kolonda SO<sub>2</sub> gideriminde, beslenen baca gazı SO<sub>2</sub> akış hızı, beslenen H<sub>2</sub>O akış hızı ve baca gazı giriş sıcaklığı, bağımsız değişkenler olarak seçilmiştir. Çalışmada parametre aralıkları belirlenirken CHEMCAD benzetim programında yapılan çalışmalar ve kullanılan atık içeriği dikkate alınmıştır.

## 5. BULGULAR

### 5.1 CaCO<sub>3</sub> ve Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ile CHEMCAD Uygulamaları

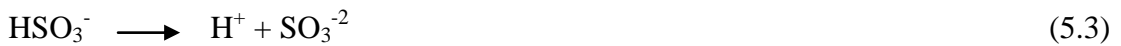
Baca gazı desülfürizasyonunda CHEMCAD benzetim programı kullanılarak ıslak kolonda SO<sub>2</sub> giderim sistemi oluşturulmuştur. Benzetim sisteminde sorbent ve baca gazının beslendiği akımlar olmak üzere iki adet besleme akımı mevcuttur. Bu akımlardan endüstriyel proseslerde olduğu gibi sorbent akımı üst besleme akımı olarak, baca gazı ise alt besleme akımı olarak sisteme beslenmektedir. Sistemde iki adet ürün akımı mevcut olup, üst ürün akımı olarak temizlenmiş baca gazı, alt ürün akımı olarak ise sülfür alınmaktadır.

Bu kapsamda oluşturulan benzetim sisteminde, SO<sub>2</sub> giderimi üzerine etki eden parametreler belirlenerek ve bunlar üzerinde yapılan değişimlerle SO<sub>2</sub> giderim verimindeki değişim gözlenmiştir.

SO<sub>2</sub> giderimi üzerinde;

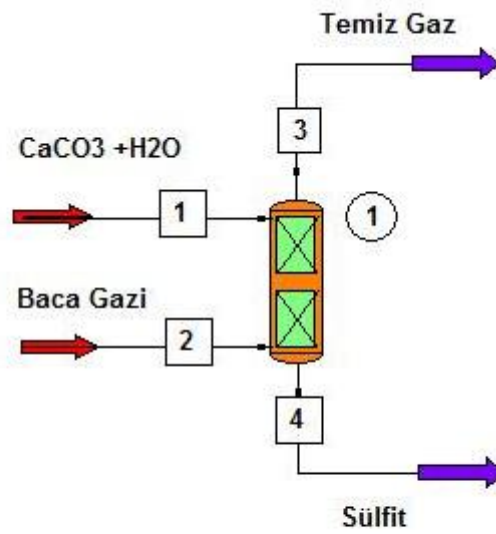
- i. Baca gazındaki SO<sub>2</sub> akış hızının ( $F_{SO_2,g}$ , kmol/h),
  - ii. Baca gazı giriş sıcaklığının ( $T_{BG,g}$ , °C),
  - iii. Sorbent akış hızının ( $F_{Sorbent,g}$ , kmol/h)
- etkisi incelenmiştir.

**CaCO<sub>3</sub> Kullanılan Uygulamalar:** Baca gazı desülfürizasyon sistemlerinde, kolay bulunabilir ve ucuz olması sebebiyle en çok kullanılan sorbentlerden biri CaCO<sub>3</sub>'tür. CHEMCAD benzetim programında oluşturulan sistem ile giriş akımları belirlenerek ıslak kolon içinde gerçekleşecek reaksiyonlar tanımlanmıştır. Sistemde tanımlanan reaksiyonlar aşağıdaki şekildedir.





Sistemin CHEMCAD benzetim programında oluşturulmuş genel akım şeması şekil 5.1'de verilmektedir.



Stream No.	1	2	3	4
Name	CaCO3 + H2O	Baca Gazi	Temiz Gaz	Sülfit
-- Overall --				
Molar flow kmol/h	2826.9586	57792.0976	58766.3644	1880.1428
Mass flow kg/h	55273.2141	1620000.7269	1636979.7099	38294.0185
Temp C	20.0000	40.0000	15.9688	15.8045
Pres bar	1.1000	1.1000	1.1000	1.1000
Vapor mole fraction	0.0000	1.000	1.000	0.0000
Enth MJ/h	-8.5789E+005	16472.	-2.6257E+005	-5.7885E+005
Actual vol m3/h	51.0290	1367835.4204	1283717.5091	33.6561
Std vap 0 C m3/h	63362.4555	1295331.7204	1317168.5398	42140.8585

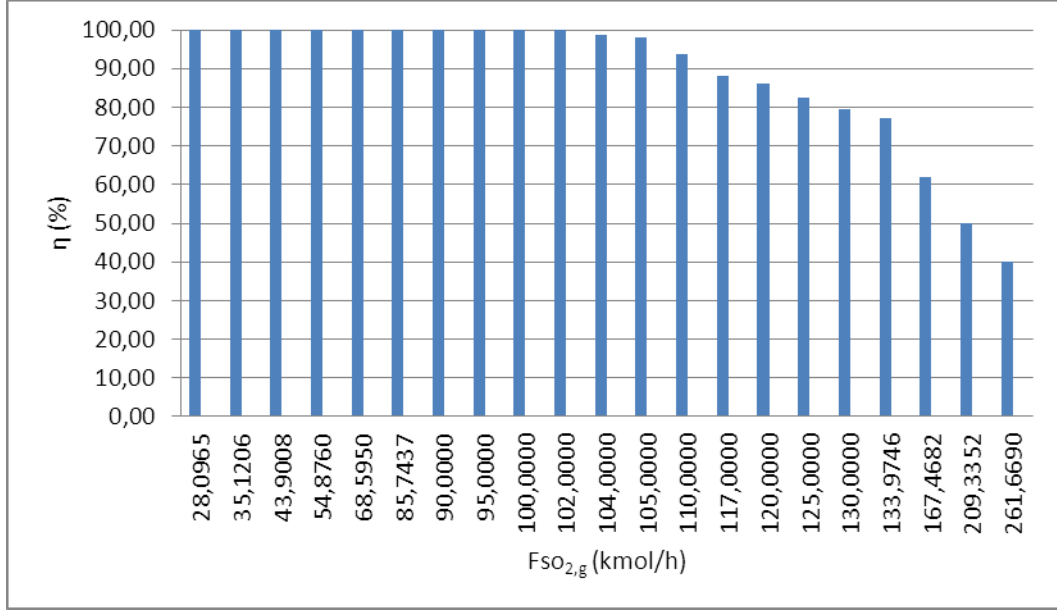
Şekil 5.1 CHEMCAD benzetim programında oluşturulan CaCO<sub>3</sub> beslemeli ıslak kolon

Tüm sistem özellikleri sabit alınarak sadece giren baca gazındaki SO<sub>2</sub> derişiminin artması ile SO<sub>2</sub> gideriminin değişimini incelemek amacıyla yapılan çalışmalar çizelge

5.1 ve şekil 5.2’de verilmektedir. Sistemde,  $T_{BG,g}= 40^{\circ}\text{C}$ ,  $F_{H_2O}=2774$  kmol/h ve  $F_{CaCO_3}=52,95$  kmol/h değerlerinde sabit alınmıştır.

Çizelge 5.1  $CaCO_3$  kullanılan sistemde  $F_{SO_2,g}$  değişimi ile elde edilen CHEMCAD benzetim sonuçları

Çalışma No	$F_{SO_2,g}$ (kmol/h)	$F_{SO_2,\varphi}$ (kmol/h)	$\eta$ (%)
1	28,0965	4,41E-05	100,00
2	35,1206	5,51E-05	100,00
3	43,9008	6,89E-05	100,00
4	54,8760	4,58E-07	100,00
5	68,5950	2,18E-04	100,00
6	85,7437	1,55E-04	100,00
7	90,0000	1,73E-04	100,00
8	95,0000	3,24E-04	100,00
9	100,0000	2,00E-04	100,00
10	102,0000	1,03E-03	100,00
11	104,0000	1,20E+00	98,84
12	105,0000	2,17E+00	97,93
13	110,0000	7,03E+00	93,61
14	117,0000	1,39E+01	88,15
15	120,0000	1,68E+01	86,00
16	125,0000	2,17E+01	82,64
17	130,0000	2,66E+01	79,54
18	133,9746	30,49838	77,24
19	167,4682	6,35E+01	62,09
20	209,3352	1,05E+02	49,87
21	261,6690	1,57E+02	40,04



Şekil 5.2 CaCO<sub>3</sub> kullanılan sistemde F<sub>SO<sub>2,g</sub></sub> ile η değişimi

Tüm sistem özellikleri sabit alınarak sadece giren baca gazı sıcaklığının değişimi ile SO<sub>2</sub> gideriminin değişimini incelemek amacıyla yapılan çalışmalar çizelge 5.2’de verilmektedir. Sistemde F<sub>H<sub>2</sub>O</sub> = 2774 kmol/h ve F<sub>CaCO<sub>3</sub></sub> = 52,95 kmol/h değerlerinde sabit alınmıştır.

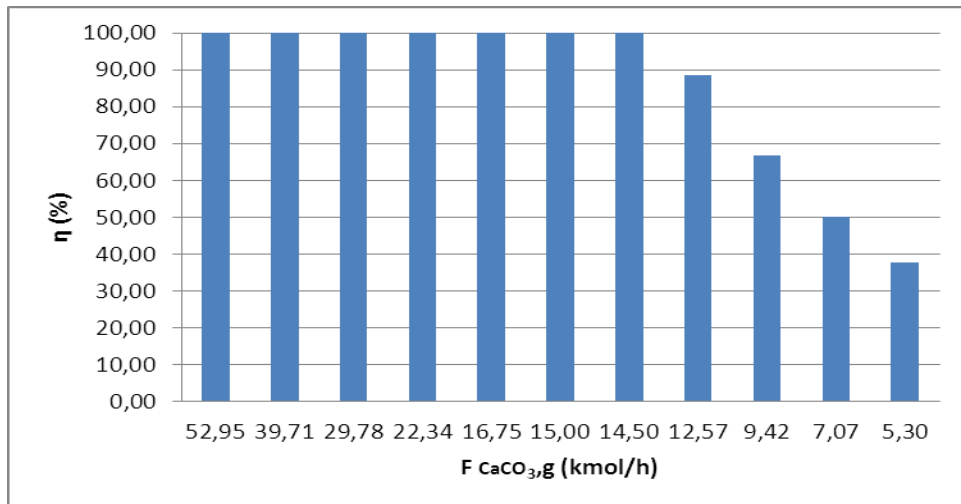
Çizelge 5.2 CaCO<sub>3</sub> kullanılan sistemde T<sub>BG,g</sub> değişimi ile elde edilen CHEMCAD benzetim sonuçları

Çalışma No	T <sub>BG,g</sub> (°C)	F <sub>SO<sub>2,g</sub></sub> (kmol/h)	F <sub>SO<sub>2,ç</sub></sub> (kmol/h)	η (%)
1	40	28,0965	4,41E-05	100,00
2	50	28,0965	4,43E-05	100,00
3	60	28,0965	4,45E-05	100,00
4	70	28,0965	4,47E-05	100,00
5	80	28,0965	4,49E-05	100,00
6	90	28,0965	4,51E-05	100,00
7	100	28,0965	4,53E-05	100,00

Tüm sistem özellikleri sabit alınarak sadece beslenen  $\text{CaCO}_3$  akış hızının değişimi ile  $\text{SO}_2$  gideriminin değişimini incelemek amacıyla yapılan çalışmalar çizelge 5.3 ve şekil 5.3'de verilmektedir.  $T_{\text{B,g}}= 40^\circ\text{C}$  ve  $F_{\text{H}_2\text{O}}= 2774$  kmol/h parametreleri sistemde sabit alınmıştır.

Çizelge 5.3  $\text{CaCO}_3$  kullanılan sistemde  $F_{\text{CaCO}_3,\text{g}}$  değişimi ile elde edilen CHEMCAD benzetim sonuçları

Çalışma No	$F_{\text{CaCO}_3,\text{g}}$ (kmol/h)	$F_{\text{SO}_2,\text{g}}$ (kmol/h)	$F_{\text{SO}_2,\text{ç}}$ (kmol/h)	$\eta$ (%)
1	52,95	28,0965	4,41E-05	100,00
2	39,71	28,0965	4,41E-05	100,00
3	29,78	28,0965	4,41E-05	100,00
4	22,34	28,0965	1,77E-04	100,00
5	16,75	28,0965	1,95E-04	100,00
6	15,00	28,0965	1,10E-04	100,00
7	14,50	28,0965	1,23E-04	100,00
8	12,57	28,0965	3,24E+00	88,47
9	9,42	28,0965	9,38E+00	66,61
10	7,07	28,0965	1,40E+01	50,16
11	5,30	28,0965	1,75E+01	37,70



Şekil 5.3  $\text{CaCO}_3$  kullanılan sistemde  $F_{\text{CaCO}_3,\text{g}}$  değişimi ile  $\eta$  değişimi

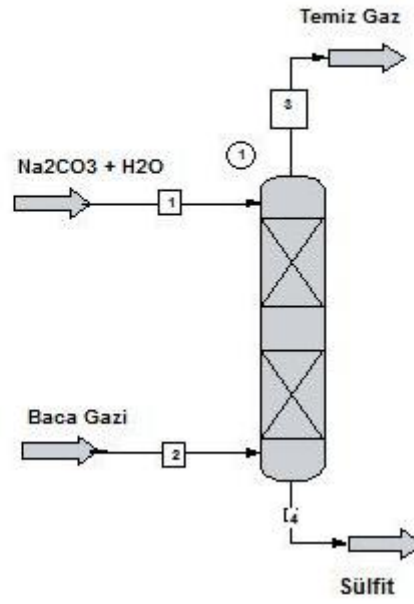


**NaCO<sub>3</sub> Kullanılan Uygulamalar:** Baca gazı desülfürizasyon ünitelerinde çok iyi verim elde edilen fakat maliyetinin yüksek olması sebebi ile çok fazla kullanılmayan bir diğer sorbent ise Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>'tür. CHEMCAD benzetim programında Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ile ıslak giderim benzetimi yapılması amacıyla sistem ıslak kolon tercih edilmiştir. Oluşturulan sistemde giriş akımları belirlenerek, reaksiyonlar tanımlanmıştır. Tanımlanan reaksiyonlar aşağıda gibidir.



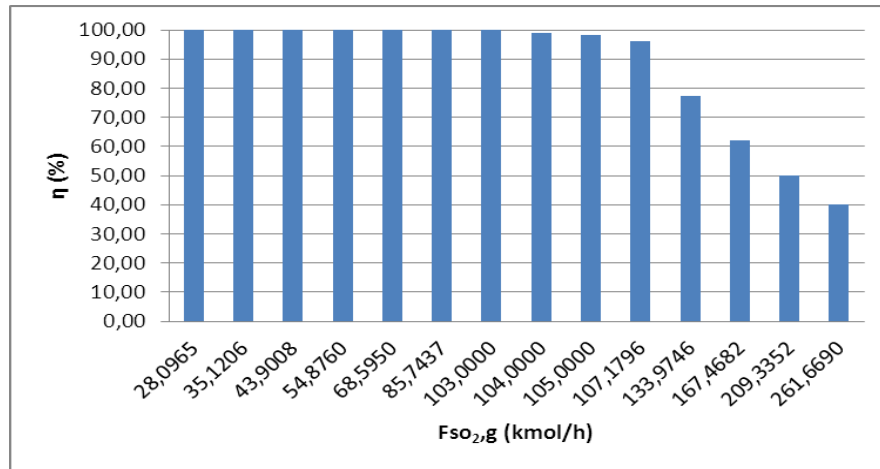
Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ile oluşturulan sistemin CHEMCAD benzetim programında oluşturulmuş genel akım şeması şekil 5.4'de verilmektedir.

Tüm sistem özellikleri sabit alınarak sadece giren baca gazındaki SO<sub>2</sub> derişiminin artması ile SO<sub>2</sub> gideriminin değişimini incelemek amacıyla yapılan çalışmalar izelge 5.4 ve şekil 5.5'de verilmektedir. Sistemde T<sub>BG,g</sub>: 40°C, F<sub>H<sub>2</sub>O</sub>: 2774 kmol/h ve F<sub>Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></sub>: 52,95 kmol/h değerlerinde alınmıştır. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> kullanılan sistemde ıslak kolon ile SO<sub>2</sub> giderimine ait CHEMCAD benzetim programından elde edilen örnek sonuç raporu EK 1'de verilmektedir.



Stream No.	1	2	3	4
Name	Na2CO3 + H2O	Baca Gazi	Temiz Gaz	Sülfit
-- Overall --				
Molar flow kmol/h	2932.8494	57792.0976	58768.6677	1952.0080
Temp C	20.0000	40.0000	15.3838	15.2420
Pres bar	1.1000	1.1000	1.0000	1.0000
Vapor mole fraction	0.0000	1.000	1.000	0.0000
Enth MJ/h	-8.5526E+005	16483.	-2.6294E+005	-5.7584E+005
Actual vol m3/h	50.1902	1367835.4204	1409310.5392	33.1969
Std vap 0 C m3/h	65735.8533	1295331.7204	1317220.1898	43751.6164
-- Liquid only --				
PH value	11.4752			9.7962
Flowrates in kmol/h				
Sulfur Dioxide	0.0000	28.0965	0.0000	0.0000
Water	2773.6879	0.0000	980.8683	1788.8650
Na2CO3	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000

Şekil 5.4 CHEMCAD benzetim programında oluşturulan Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> beslemeli ıslak kolon



Şekil 5.5 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> kullanılan sistemde F<sub>so<sub>2,g</sub></sub> ile η değişimi

Çizelge 5.4 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> kullanılan sistemde F<sub>SO<sub>2,g</sub></sub> değişimi ile elde edilen CHEMCAD benzetim sonuçları

Çalışma No	F <sub>SO<sub>2,g</sub></sub> (kmol/h)	F <sub>SO<sub>2,ç</sub></sub> (kmol/h)	η (%)
1	28,0965	6,14E-07	100,00
2	35,1206	8,04E-18	100,00
3	43,9008	1,39E-12	100,00
4	54,8760	1,22E-16	100,00
5	68,5950	1,52E-17	100,00
6	85,7437	1,55E-09	100,00
7	103,0000	3,30E-16	100,00
8	104,0000	9,82E-01	99,06
9	105,0000	1,93E+00	98,16
10	107,1796	4,07E+00	96,20
11	133,9746	3,03E+01	77,37
12	167,4682	6,33E+01	62,17
13	209,3352	1,05E+02	49,93
14	261,6690	1,57E+02	40,07

Tüm sistem özellikleri sabit alınarak sadece giren baca gazı sıcaklığının değişimi ile SO<sub>2</sub> gideriminin değişimini incelemek amacıyla yapılan çalışmalar çizelge 5.5’de verilmektedir. Sistemdeki akımlara ait F<sub>H<sub>2</sub>O</sub> = 2774 kmol/h ve F<sub>Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></sub> = 52,95 kmol/h değerleri sabit alınmıştır.

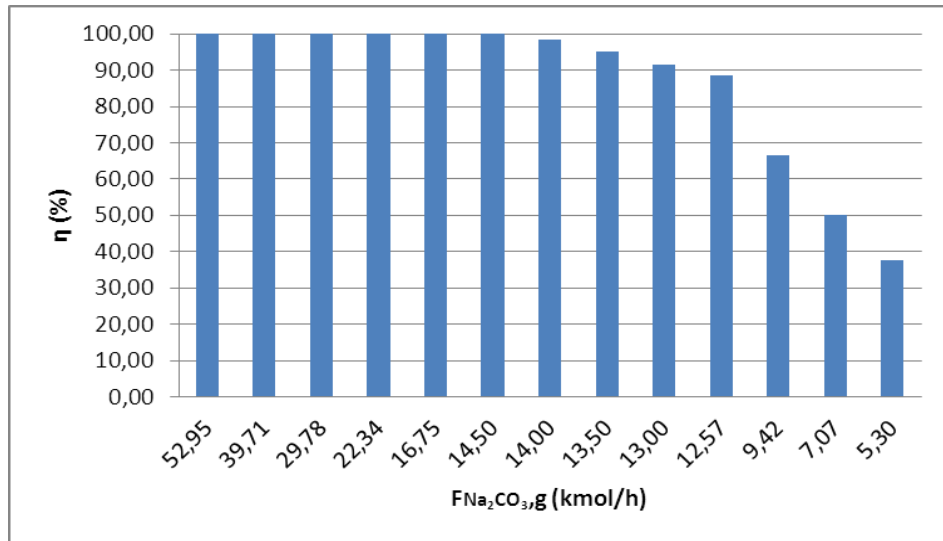
Çizelge 5.5 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> kullanılan sistemde T<sub>BG,g</sub> değişimi ile elde edilen CHEMCAD benzetim sonuçları

Çalışma No	T <sub>BG,g</sub> (°C)	F <sub>SO<sub>2,g</sub></sub> (kmol/h)	F <sub>SO<sub>2,ç</sub></sub> (kmol/h)	η (%)
1	40	28,0965	6,14E-07	100,00
2	50	28,0965	2,41E-15	100,00
3	60	28,0965	5,93E-03	99,98
4	70	28,0965	7,55E-05	100,00
5	80	28,0965	2,57E-11	100,00
6	90	28,0965	7,32E-02	99,74
7	100	28,0965	2,42E-01	99,14
8	110	28,0965	8,76E-07	100,00
9	120	28,0965	4,10E-10	100,00
10	130	28,0965	1,38E-06	100,00
11	140	28,0965	2,52E-08	100,00
12	150	28,0965	5,22E-07	100,00
13	160	28,0965	7,28E-07	100,00
14	170	28,0965	7,60E-07	100,00

Tüm sistem özellikleri sabit alınarak sadece beslenen NaCO<sub>3</sub> akış hızının değişimi ile η değişimini incelemek amacıyla yapılan çalışmalar çizelge 5.6 ve şekil 5.6'de verilmektedir. Sistemde baca gazı giriş sıcaklığı T<sub>BG,g</sub>= 40°C, beslenen su akış hızı F<sub>H<sub>2</sub>O</sub>= 2774 kmol/h değerlerinde sabit alınmıştır.

Çizelge 5.6 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> kullanılan sistemde F<sub>Na<sub>2</sub>CO<sub>3,g</sub></sub> değişimi ile elde edilen CHEMCAD benzetim sonuçları

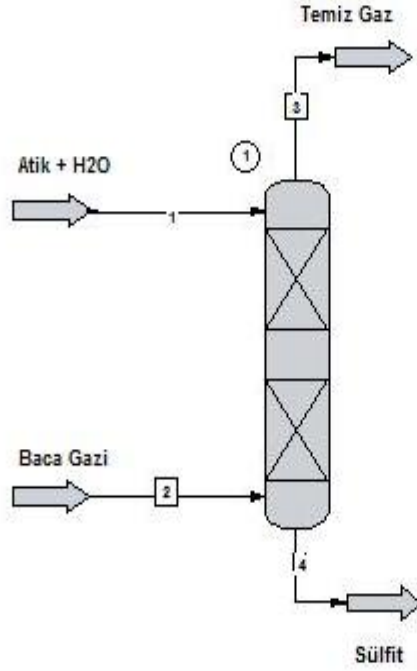
Çalışma No	F <sub>Na<sub>2</sub>CO<sub>3,g</sub></sub> (kmol/h)	F <sub>SO<sub>2,g</sub></sub> (kmol/h)	F <sub>SO<sub>2,ç</sub></sub> (kmol/h)	η (%)
1	52,95	28,0965	6,14E-07	100,00
2	39,71	28,0965	1,12E-08	100,00
3	29,78	28,0965	3,60E-12	100,00
4	22,34	28,0965	9,22E-11	100,00
5	16,75	28,0965	3,81E-16	100,00
6	14,50	28,0965	1,39E-10	100,00
7	14,00	28,0965	4,42E-01	98,43
8	13,50	28,0965	1,41E+00	94,98
9	13,00	28,0965	2,38E+00	91,53
10	12,57	28,0965	3,22E+00	88,55
11	9,42	28,0965	9,37E+00	66,64
12	7,07	28,0965	1,40E+01	50,17
13	5,30	28,0965	1,75E+01	37,70



Şekil 5.6 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> kullanılan sistemde F<sub>Na<sub>2</sub>CO<sub>3,g</sub></sub> ile η değişimi

## 5.2 Doğal Soda Külü Üretim Süreci Atığı ile SO<sub>2</sub> Giderme

Doğal soda külü üretim sürecinden atık olarak alınan Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ve NaHCO<sub>3</sub> içerikli malzemenin baca gazı desülfürizasyonunda kullanımı irdelemek amacıyla yapılan CHEMCAD benzetiminde ıslak kolon kullanılmıştır. Sistemin CHEMCAD programında oluşturulan akım şeması şekil 5.7’de verilmektedir.



Stream No.	1	2	3	4
Name	Atık + H2O	Baca Gazi	Temiz Gaz	Sülfit
-- Overall --				
Molar flow kmol/h	4793.8003	57792.0976	58784.0190	3790.5811
Temp C	20.0000	40.0000	15.0688	14.6570
Pres bar	1.1000	1.1000	1.0000	1.0000
Vapor mole fraction	0.0000	1.000	1.000	0.0000
Enth MJ/h	-1.3772E+006	16483.	-2.6614E+005	-1.0946E+006
Actual vol m3/h	85.6058	1367835.4204	1408131.7655	67.5232
Std vap 0 C m3/h	107446.5471	1295331.7204	1317564.2961	84960.7480
-- Liquid only --				
PH value	10.5458			5.5620
Flowrates in kmol/h				
Sulfur Dioxide	0.0000	28.0965	0.0000	0.0016
Water	4744.9492	0.0000	1003.2720	3730.4331
Sodium Bicarbona	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Na2CO3	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000

Şekil 5.7 Doğal soda külü üretim süreci atığı kullanılarak oluşturulan ıslak kolon benzetimi

SO<sub>2</sub> gideriminin gerçekleştirileceği sistem oluşturulurken besleme akımları ve reaksiyonlar tanımlanmıştır. Sistemde tanımlanan reaksiyonlar (5.13) – (5.19) arasındaki eşitliklerde verilmektedir.



Bu çalışmada; atık çözültisi kullanılarak benzetim çalışmaları gerçekleştirilmiş ve doğal soda külü üretim süreci atığı kullanılarak SO<sub>2</sub> akış hızının, sıcaklığın, beslenen su akış hızının ve atık çözültisi pH'nın SO<sub>2</sub> giderimi üzerindeki etkileri incelenmiştir. SO<sub>2</sub> akış hızının, sıcaklığın ve beslenen su akış hızının optimum değerlerini bulmak amacıyla Design Expert programında optimizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Kükürt dioksit giderimi devamında ıslak kolondan çıkış akımı olarak alınan sülfid akımının değerlendirilmesi açısından, sisteme oksijen beslemesi ile stokiyometrik reaktör eklenerek sülfat oluşumu üzerine etki eden parametreler incelenmiştir. Son olarak, çizelge 4.6'da verilmiş olan baca gazı bileşimi kullanılarak doğal soda külü üretim süreci atığının baca gazı desülfürizasyonunda kullanımı araştırılmıştır.

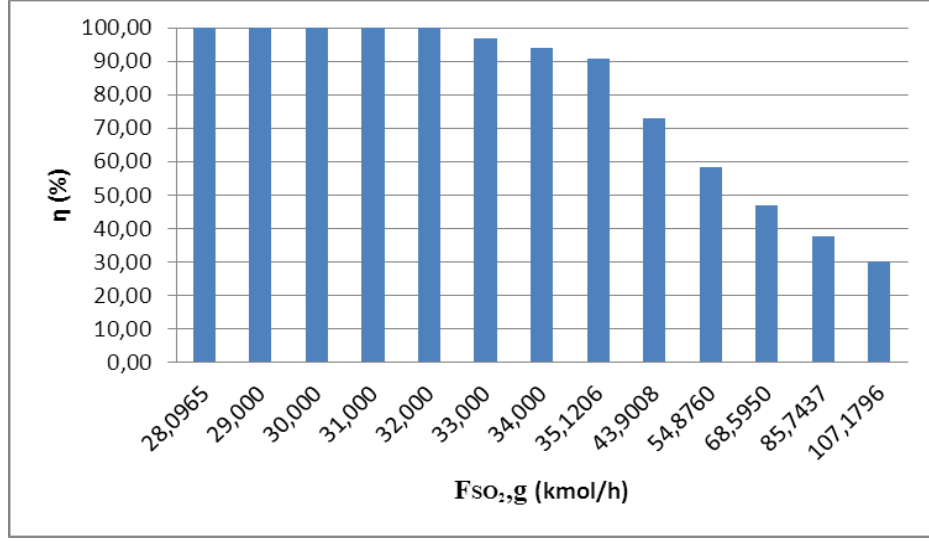
### 5.2.1 SO<sub>2</sub> akış hızının etkisi

Kullanılana atık içeriğinde, baca gazı SO<sub>2</sub> akış hızı ile SO<sub>2</sub> gideriminin değişimi ile ilgili yapılan çalışmalar çizelge 5.7 ve şekil 5.8’de verilmektedir. Sisteme ait aşağıda belirtilmiş olan diğer tüm değerler sabit alınarak sadece F<sub>SO<sub>2,g</sub></sub> değeri değişimi izlenmiştir. Sistemde atık bileşimi F<sub>Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></sub>: 15,283 kmol/h, F<sub>NaHCO<sub>3</sub></sub>: 1,607 kmol/h F<sub>H<sub>2</sub>O</sub>: 4745 kmol/h akış hızlarında sabit alınarak baca gazı giriş sıcaklığı ise T<sub>BG</sub>: 40°C değerinde alınmıştır. Belirlenen doğal soda külü üretim süreci atığının kullanıldığı sistemde ıslak kolon ile SO<sub>2</sub> giderimine ait CHEMCAD benzetim çalışmasında programdan elde edilen örnek sonuç raporu EK 2’de verilmektedir.

Çizelge 5.7 Atık kullanılan sistemde F<sub>SO<sub>2,g</sub></sub> değişimi ile elde edilen CHEMCAD benzetim sonuçları

Çalışma No	F <sub>SO<sub>2,g</sub></sub> (kmol/h)	F <sub>SO<sub>2,ç</sub></sub> (kmol/h)	F <sub>SO<sub>2,ç</sub></sub> (mg/Nm <sup>3</sup> )	η (%)
1	28,0965	3,48E-10	1,69E-08	100,00
2	29,000	3,48E-10	1,69E-08	100,00
3	30,000	1,08E-09	5,22E-08	100,00
4	31,000	2,85E-07	1,39E-05	100,00
5	32,000	8,28E-09	4,02E-07	100,00
6	33,000	1,09E+00	5,27E+01	96,71
7	34,000	2,08E+00	1,01E+02	93,88
8	35,1206	3,193	1,55E+02	90,91
9	43,9008	11,924	5,79E+02	72,84
10	54,8760	22,85206	1,11E+03	58,36
11	68,5950	36,522	1,77E+03	46,76
12	85,7437	53,618	2,60E+03	37,47
13	107,1796	74,995	3,64E+03	30,03





Şekil 5.8 Atık kullanılan sistemlerde F<sub>SO<sub>2,g</sub></sub> - η değişimi

### 5.2.2 Sıcaklığın etkisi

Kullanılana atık içeriğinde, baca gazı giriş sıcaklığı ile SO<sub>2</sub> gideriminin değişimi ile ilgili yapılan çalışmalar çizelge 5.8'de verilmektedir. Sisteme ait aşağıda belirtilmiş olan diğer tüm akış hızları sabit alınarak sadece T<sub>BG,g</sub> değeri değişimi izlenmiştir. Sistemde F<sub>Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></sub>=15,283 kmol/h, F<sub>NaHCO<sub>3</sub></sub>=1,607 kmol/h ve F<sub>H<sub>2</sub>O</sub>: 4745 kmol/h değerinde alınmıştır.

Çizelge 5.8 Atık kullanılan sistemde  $T_{BG,g}$  değişimi ile elde edilen CHEMCAD benzetim sonuçları

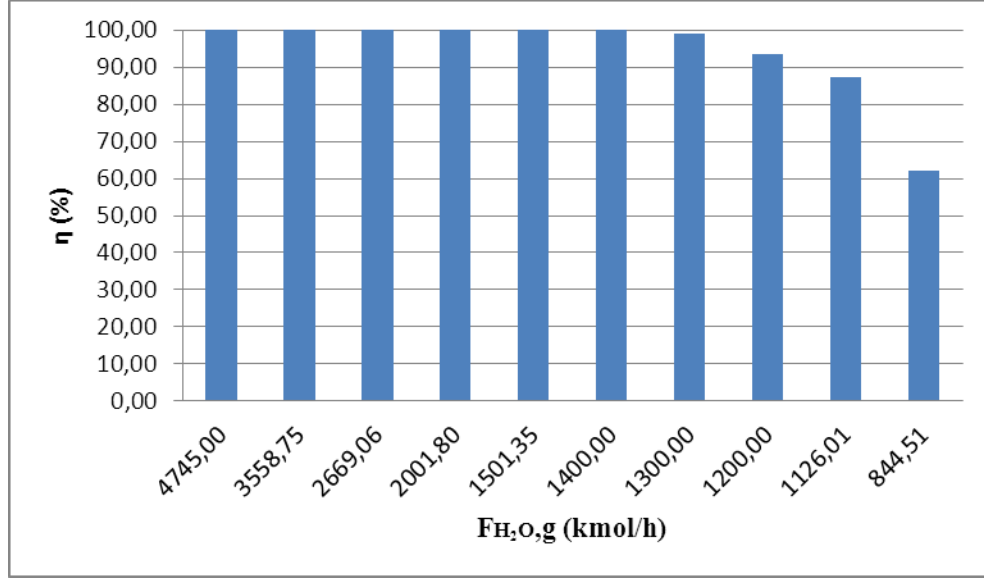
Çalışma No	$T_{BG,g}$ (°C)	$F_{SO_2,g}$ (kmol/h)	$F_{SO_2,\zeta}$ (kmol/h)	$F_{SO_2,\zeta}$ (mg/Nm <sup>3</sup> )	$\eta$ (%)
1	40	28,0965	3,48E-10	1,69E-08	100,00
2	50	28,0965	6,37E-10	3,09E-08	100,00
3	60	28,0965	2,72E-16	1,32E-14	100,00
4	70	28,0965	5,74E-21	2,77E-19	100,00
5	80	28,0965	2,69E-09	1,29E-07	100,00
6	90	28,0965	4,29E-09	2,05E-07	100,00
7	100	28,0965	7,05E-09	3,35E-07	100,00
8	110	28,0965	3,17E-07	1,50E-05	100,00
9	120	28,0965	2,45E-08	1,15E-06	100,00
10	130	28,0965	3,04E-07	1,41E-05	100,00
11	140	28,0965	9,80E-05	4,54E-03	100,00
12	150	28,0965	8,55E-01	3,96E+01	96,96
13	160	28,0965	5,01E+00	2,29E+02	82,18

### 5.2.3 H<sub>2</sub>O akış hızının etkisi

Kullanılan atık içeriğinde, beslenen H<sub>2</sub>O akış hızı ile SO<sub>2</sub> gideriminin değişimi ile ilgili yapılan çalışmalar çizelge 5.9 ve şekil 5.9'da verilmektedir. Sisteme ait aşağıda belirtilmiş olan diğer tüm değerler sabit alınarak sadece F<sub>H<sub>2</sub>O,g</sub> değeri değişimi izlenmiştir. Sistemde F<sub>Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></sub>=15,283 kmol/h, F<sub>NaHCO<sub>3</sub></sub>=1,607 kmol/h ve T<sub>BG</sub>: 40°C değerlerinde alınmıştır.

Çizelge 5.9 Atık kullanılan sistemde F<sub>H<sub>2</sub>O,g</sub> değişimi ile elde edilen CHEMCAD benzetim sonuçları

Çalışma No	F <sub>H<sub>2</sub>O,g</sub> (kmol/h)	F <sub>SO<sub>2,g</sub></sub> (kmol/h)	F <sub>SO<sub>2,ç</sub></sub> (kmol/h)	F <sub>SO<sub>2,ç</sub></sub> (mg/Nm <sup>3</sup> )	η (%)
1	4745,00	28,0965	3,48E-10	1,69E-08	100,00
2	3558,75	28,0965	3,58E-07	1,74E-05	100,00
3	2669,06	28,0965	9,22E-10	4,48E-08	100,00
4	2001,80	28,0965	2,14E-09	1,04E-07	100,00
5	1501,35	28,0965	1,27E-07	6,17E-06	100,00
6	1400,00	28,0965	5,66E-12	2,75E-10	100,00
7	1300,00	28,0965	2,44E-01	1,19E+01	99,13
8	1200,00	28,0965	1,81E+00	8,79E+01	93,57
9	1126,01	28,0965	3,61E+00	1,75E+02	87,16
10	844,51	28,0965	1,07E+01	5,21E+02	61,96



Şekil 5.9 Atık kullanılan sistemlerde  $F_{H_2O,g}$  -  $\eta$  değişimi

Sisteme beslenen  $H_2O$  akış hızı ile beraber atık akımına ait pH değeri değişmektedir. Sisteme beslenen  $H_2O$  akış hızı ve pH değerlerinin değişimi çizelge 5.10'da verilmektedir.

Çizelge 5.10 Atık kullanılan sistemde  $F_{H_2O,g}$  değişimi ile CHEMCAD benzetimlerinden elde edilen  $pH_{Atık}$  değerleri

Çalışma No	$F_{H_2O,g}$ (kmol/h)	$\eta$ (%)	$pH_{Atık}$
1	4745,00	100,00	10,55
2	3558,75	100,00	10,62
3	2669,06	100,00	10,43
4	2001,80	100,00	10,38
5	1501,35	100,00	10,33
6	1400,00	100,00	10,32
7	1300,00	99,13	10,30
8	1200,00	93,57	10,29
9	1126,01	87,16	10,28
10	844,51	61,96	10,24

#### 5.2.4 SO<sub>2</sub> gidermede sıcaklık, SO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>O akış hızının optimizasyonu

Design Expert®7.0 paket programı kullanılarak doğal soda külü üretim süreci atığının kullanıldığı SO<sub>2</sub> giderim prosesinin işletim parametrelerinin optimum değerleri yanıt yüzey yöntemi ile merkezi bileşik deney tasarımına dayalı olarak belirlenmiştir.

Çalışmada 3 değişkenli ve 20 çalışma noktalı merkezi bileşik tasarım uygulanmıştır. Doğal soda külü üretim süreci atığı ile ıslak kolonda SO<sub>2</sub> gideriminde, beslenen baca gazı SO<sub>2</sub> akış hızı, beslenen H<sub>2</sub>O akış hızı ve baca gazı giriş sıcaklığı parametreleri değişken olarak seçilmiştir. Çalışmada parametre aralıkları belirlenirken CHEMCAD benzetim programında yapılan çalışmalar ve kullanılacak atık içeriği dikkate alınmıştır. Deney tasarımında seçilen bağımsız değişkenler ve bu değişkenlerin CHEMCAD benzetim programında elde edilen seviye değerleri çizelge 5.11’de verilmektedir.

Çizelge 5.11 Merkezi bileşik tasarımda kullanılan bağımsız değişkenler ve bu değişkenler için kodlanan seviyeler

Bağımsız Değişkenler		Kodlanan Değişken Seviyeleri				
		-1	0	+1	- $\alpha$	+ $\alpha$
A	F <sub>SO<sub>2,g</sub></sub> (kmol/h)	28,10	67,64	107,18	1,14	134,14
B	T <sub>BG,g</sub> (°C)	50	80	110	29,55	130,45
C	F <sub>H<sub>2</sub>O,g</sub>	3200	3972,50	4745	2673,32	5271,68

Merkezi bileşik tasarıma göre belirlenen 3 bağımsız değişkenli ve 20 çalışma noktalı deney tasarımının noktaları, kodları ve değerleri çizelge 5.12’de verilmektedir. Çizelge 5.12’ de belirtilmiş olan Design Expert programı tarafından belirlenen çalışma noktalarının SO<sub>2</sub> giderimi (%) yanıt değerleri CHEMCAD benzetim programında yapılmış olan çalışmalar sonucu elde edilmiştir. SO<sub>2</sub> giderimi verimi (%), baca gazı ve temiz gazlardaki SO<sub>2</sub> eşitlik (4.32) doğrultusunda hesaplanmıştır.

Çizelge 5.12 Merkezi bileşik tasarım programında belirlenen 3 bağımsız değişkenli ve 20 çalışma noktalı deney tasarımının noktaları, kodları ve değerleri

Çalışma No	A: F <sub>SO<sub>2,g</sub></sub> (kmol/h)		B: T <sub>BG,g</sub> (°C)		C: F <sub>H<sub>2</sub>O,g</sub> (kmol/h)	
1	0	67,64	0	80	0	3972,50
2	+1	107,18	-1	50	-1	3200
3	0	67,64	0	80	0	3972,50
4	+α	134,14	0	80	0	3972,50
5	0	67,64	0	80	0	3972,50
6	0	67,64	0	80	-α	2673,32
7	0	67,64	0	80	0	3972,50
8	-1	28,10	-1	50	-1	3200
9	0	67,64	0	80	+α	5271,68
10	+1	107,18	+1	110	+1	4745
11	0	67,64	-α	29,55	0	3972,50
12	0	67,64	0	80	0	3972,50
13	-α	1,14	0	80	0	3972,50
14	-1	28,10	+1	110	+1	4745
15	-1	28,10	-1	50	+1	4745
16	+1	107,18	+1	110	-1	3200
17	0	67,64	+α	130,45	0	3972,50
18	+1	107,18	-1	50	+1	4745
19	-1	28,10	+1	110	-1	3200
20	0	67,64	0	80	0	3972,50

Design Expert programından elde edilmiş çalışma noktaları doğrultusunda CHEMCAD benzetim programından elde edilen sonuçları ve bu sonuçlar üzerinden eşitlik (4.32) üzerinden hesaplanan SO<sub>2</sub> giderimi verimi (%) yanıt değerleri çizelge 5.13'de verilmektedir.

Çizelge 5.13 Merkezi bileşik deney tasarımındaki çalışma noktaları, kodları ve CHEMCAD benzetim programında elde edilen yanıtları

Çalışma No	A: F <sub>SO<sub>2,g</sub></sub> (kmol/h)		B: T <sub>BG,g</sub> (°C)		C: F <sub>H<sub>2</sub>O,g</sub> (kmol/h)		Yanıt: η (%)
1	0	67,64	0	80	0	3972,50	47,1332
2	+1	107,18	-1	50	-1	3200	29,9769
3	0	67,64	0	80	0	3972,50	47,1332
4	+α	134,14	0	80	0	3972,50	23,9235
5	0	67,64	0	80	0	3972,50	47,1332
6	0	67,64	0	80	-α	2673,32	45,1633
7	0	67,64	0	80	0	3972,50	47,1332
8	-1	28,10	-1	50	-1	3200	100
9	0	67,64	0	80	+α	5271,68	47,442
10	+1	107,18	+1	110	+1	4745	29,7805
11	0	67,64	-α	29,55	0	3972,50	47,6662
12	0	67,64	0	80	0	3972,50	47,1332
13	-α	1,14	0	80	0	3972,50	100
14	-1	28,10	+1	110	+1	4745	100
15	-1	28,10	-1	50	+1	4745	100
16	+1	107,18	+1	110	-1	3200	25,9639
17	0	67,64	+α	130,45	0	3972,50	41,7763
18	+1	107,18	-1	50	+1	4745	30,1347
19	-1	28,10	+1	110	-1	3200	88,4387
20	0	67,64	0	80	0	3972,50	47,1332

SO<sub>2</sub> giderimi üzerinde, bağımsız değişkenler (baca gazı SO<sub>2</sub> akış hızı, sıcaklık ve H<sub>2</sub>O akış hızı) ile % SO<sub>2</sub> giderimi tepki değeri arasındaki ilişkiye bağlı olarak, design expert programı tarafından önerilen lineer modelde varyans analiz sonuçları (ANOVA) çizelge 5.14'de verilmektedir.

Çizelge 5.14 Varyans analiz (ANOVA) sonuçları

	Kareler toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F Değeri	P değeri
Model	11822,98	3	3940,99	34,35	< 0,0001
A: F <sub>SO<sub>2</sub>,g</sub> (kmol/h)	11746,65	1	11746,65	102,37	< 0,0001
B: T <sub>BG,g</sub> (°C)	48,87	1	48,87	0,43	0,5233
C: F <sub>H<sub>2</sub>O,g</sub> (kmol/h)	27,47	1	27,47	0,24	0,6313

Design Expert programında çizelge 5.24’de belirtilmiş olan model anlamlı bulunmuştur. Çizelgelerde gösterilen p değeri anlamlılık testi için gerekli bir değerdir. P değerinin < 0,0500 olduğu durumlarda model parametrelerinin etkili olduğu anlamına gelmektedir. P değerinin>0,0500 olduğu durumlarda ise model parametrelerinin etkili olmadığı belirtilmiştir. Bu durumda model üzerinde baca gazı giriş sıcaklığı ve beslenen su akış hızının etkili olmadığı anlamı çıkmaktadır fakat modelden elde edilen bu sonuç, çizelge 5.21’de belirlenmiş olan baca gazı giriş sıcaklığı ve beslenen su akış hızına ait değişken seviyelerinden kaynaklanmaktadır. Söz konusu değişken seviyeleri, CHEMCAD programında tüm çalışmaların yakınsanabilmesi amacıyla indirgenmiştir. Seviyelerin indirgenmesi ile beraber çalışma aralıkları daraldığından baca gazı giriş sıcaklığı ve beslenen su akış hızının, model üzerindeki etkisi azalmıştır.

Doğal soda külü üretim süreci atığı kullanılarak SO<sub>2</sub> gideriminde, SO<sub>2</sub> giderim yüzdesinin ( $\eta$ ) hesaplanması için oluşturulan model denklemi Eşitlik (5.24)’de verilmektedir. SO<sub>2</sub> giderimi model denklemin belirtme katsayısı ( $R^2$ ) 0,8656 olarak bulunmuştur. Tanımlanan bağımsız değişkenler A: F<sub>SO<sub>2</sub>,g</sub> , B: T<sub>BG,g</sub> ve C: F<sub>H<sub>2</sub>O,g</sub> ‘dır ve Design Expert programından elde edilen baca gazından SO<sub>2</sub> giderme verimi eşitlik (5.20)’de tanımlanmaktadır.

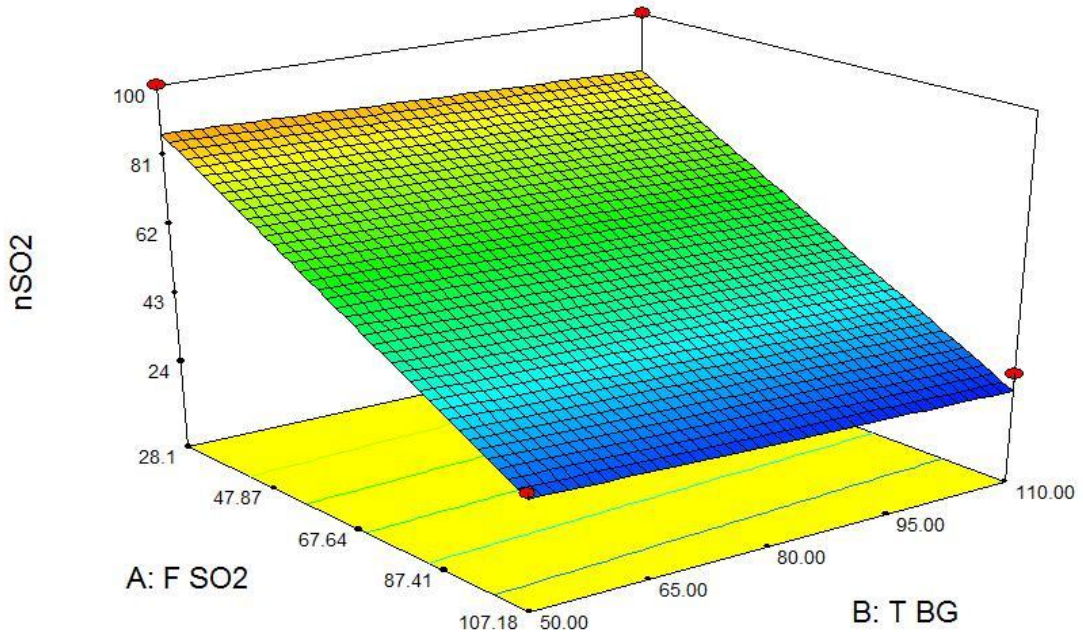
$$\% \eta = +102,57535 - 0,74173 * F_{SO_2,g} - 0,063055 * T_{BG,g} + 1,83584E-003 * F_{H_2O,g} \quad (5.20)$$



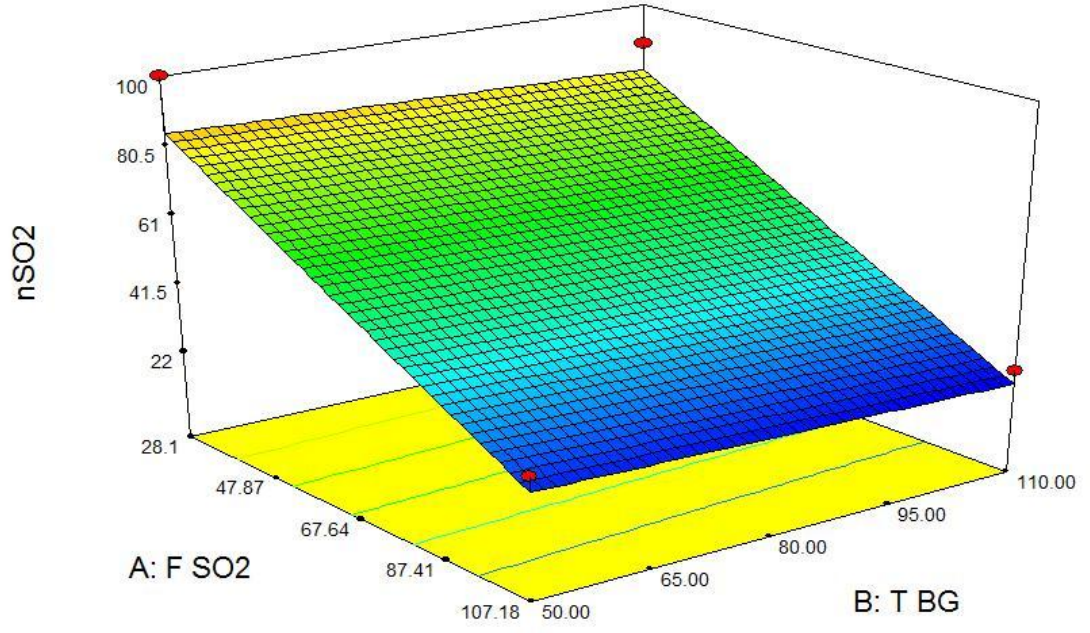
Doğal soda külü üretim süreci atığı kullanılarak  $\text{SO}_2$  giderim modelinde, şekil 5.26-5.27’de A: $\text{F}_{\text{SO}_2, \text{g}}$  ve B: $\text{T}_{\text{BG}, \text{g}}$  bağımsız değişkenleri ile %  $\eta$  tepki değeri arasındaki yanıt yüzey grafikleri verilmekte olup, sırasıyla şekil 5.14’de C: $\text{F}_{\text{H}_2\text{O}, \text{g}}$  parametresinin en yüksek ve şekil 5.15de C: $\text{F}_{\text{H}_2\text{O}, \text{g}}$  parametresinin en düşük olduğu şartlar altında tepki değerleri gösterilmektedir.

Şekil 5.10-5.11’de A: $\text{F}_{\text{SO}_2, \text{g}}$  ve C: $\text{F}_{\text{H}_2\text{O}, \text{g}}$  bağımsız değişkenleri ile %  $\eta$  tepki değeri arasındaki yanıt yüzey grafikleri verilmekte olup, sırasıyla şekil 5.12’de B: $\text{T}_{\text{BG}, \text{g}}$  parametresinin en yüksek ve şekil 5.13’de B: $\text{T}_{\text{BG}, \text{g}}$  parametresinin en düşük olduğu şartlar altında tepki değerleri gösterilmektedir.

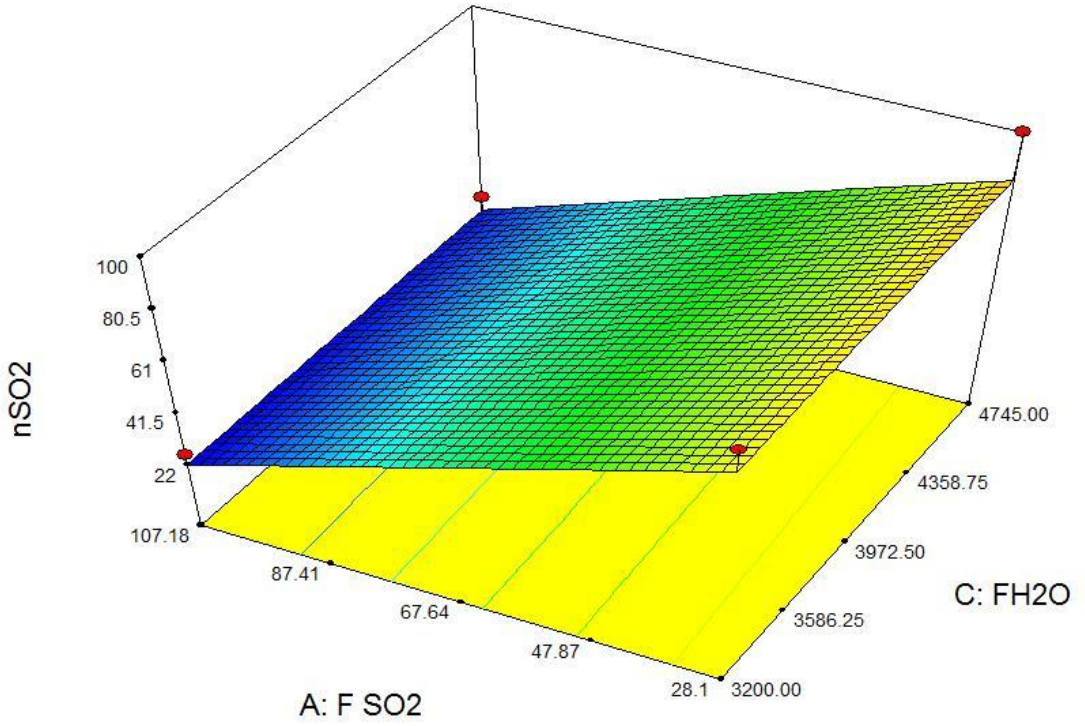
Merkezi bileşik tasarımda kullanılan çizelge 5.11’de belirtilen A: $\text{F}_{\text{SO}_2, \text{g}}$  ve B: $\text{T}_{\text{BG}, \text{g}}$  C: $\text{F}_{\text{H}_2\text{O}, \text{g}}$  parametrelerine ait aralık değerleri ile, programdan elde edilen optimum değerler; A: $\text{F}_{\text{SO}_2, \text{g}}=28,10$  kmol/h, B: $\text{T}_{\text{BG}, \text{g}}=50^\circ\text{C}$  ve C: $\text{F}_{\text{H}_2\text{O}, \text{g}}=4745$  kmol/h şeklindedir.



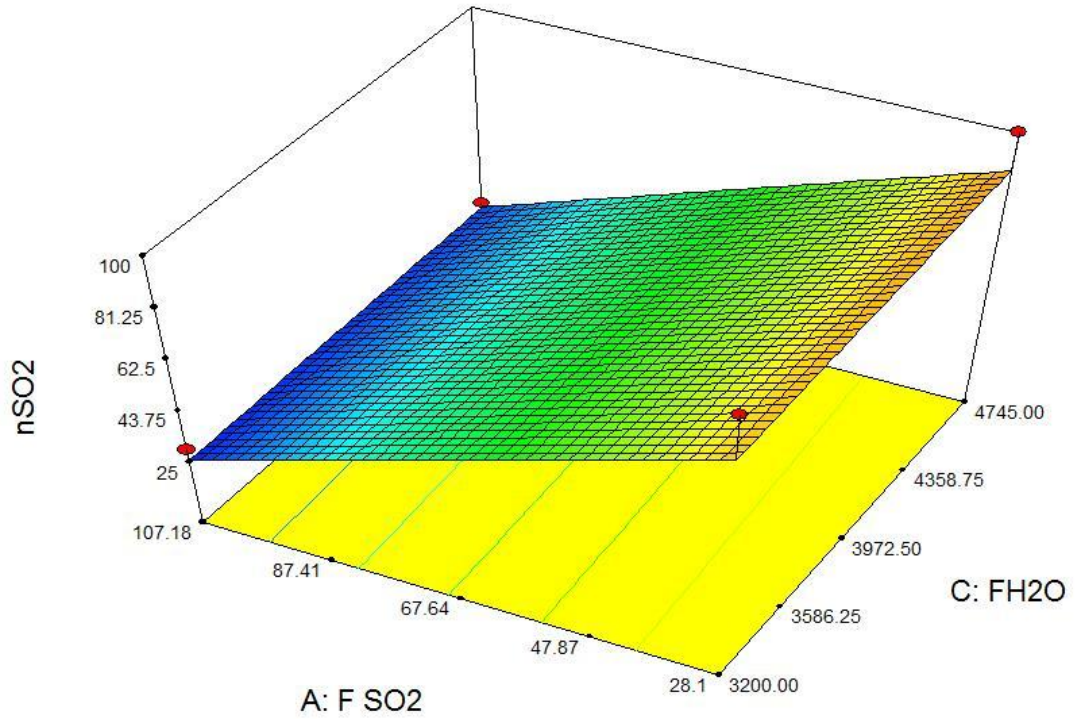
Şekil 5.10  $\text{SO}_2$  gideriminin C:  $\text{F}_{\text{H}_2\text{O}, \text{g}}$  en yüksek iken A:  $\text{F}_{\text{SO}_2, \text{g}}$  ve B:  $\text{T}_{\text{BG}, \text{g}}$  ile değişimini gösteren yanıt yüzey grafiği



Şekil 5.11 SO<sub>2</sub> gideriminin C: F<sub>H<sub>2</sub>O,g</sub> en düşük iken A: F<sub>SO<sub>2,g</sub></sub> ve B: T<sub>BG,g</sub> ile değişimini gösteren yanıt yüzey grafiği



Şekil 5.12 SO<sub>2</sub> gideriminin B: T<sub>BG,g</sub> en yüksek iken A: F<sub>SO<sub>2,g</sub></sub> ve C: F<sub>H<sub>2</sub>O,g</sub> ile değişimini gösteren yanıt yüzey grafiği



Şekil 5.13 SO<sub>2</sub> gideriminin B: TBG<sub>g</sub> en düşük iken A: FSO<sub>2,g</sub> ve C: FH<sub>2O,g</sub> ile değişimini gösteren yanıt yüzey grafiği

### 5.2.5 Sülfat oluşumu

Doğal soda külü üretim süreci atığının SO<sub>2</sub> giderimi amacıyla ıslak kolonda kullanılması sonucu, ıslak kolon ürün akımlardan alt akım Na<sup>+</sup> ve SO<sub>3</sub><sup>-</sup> iyonları içermektedir. Altun (2002) tezinde sodyum içerikli sorbentlerle baca gazı gideriminde ortamda oksijen bulunması halinde Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oluştuğunu belirtmiştir. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oluşumu aşağıda verilen reaksiyonlar üzerinden yürümektedir.



Doğal soda külü üretim süreci atığı ile ıslak kolonda SO<sub>2</sub> giderimi sonucu oluşan Na<sup>+</sup> ve SO<sub>3</sub><sup>-</sup> ile ortama oksidasyon havası beslenerek Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oluşmasına yönelik yapılan

CHEMCAD benzetimi genel akım şeması şekil 5.14’de verilmektedir. Sülfat oluşumuna yönelik CHEMCAD benzetim programından elde edilen örnek sonuç raporu EK 4’de verilmektedir.

Doğal soda külü üretim süreci atığının SO<sub>2</sub> gideriminde ıslak kolonda kullanılması sonucu, kolon alt akımından ürün olarak alınan Na<sup>+</sup> ve SO<sub>3</sub><sup>-</sup> iyonlarının, sisteme beslenen O<sub>2</sub> ile stokiyometrik reaktörde Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oluşumunda; sisteme beslenen O<sub>2</sub> akış hızı, beslenen oksidasyon havası sıcaklığı ve atık içeriğindeki H<sub>2</sub>O miktarı değişimi ile Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oluşumunun değişimi incelenmiştir. Sistemde atık içeriği F<sub>Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></sub>: 15,283 kmol/h, F<sub>NaHCO<sub>3</sub></sub>: 1,607 kmol/h F<sub>H<sub>2</sub>O</sub>: 4745 kmol/h olarak ve baca gazı işletim parametreleri T<sub>BG</sub>: 40°C ve F<sub>SO<sub>2,g</sub></sub>: 28,0965 kmol/h değerlerinde alınmıştır.

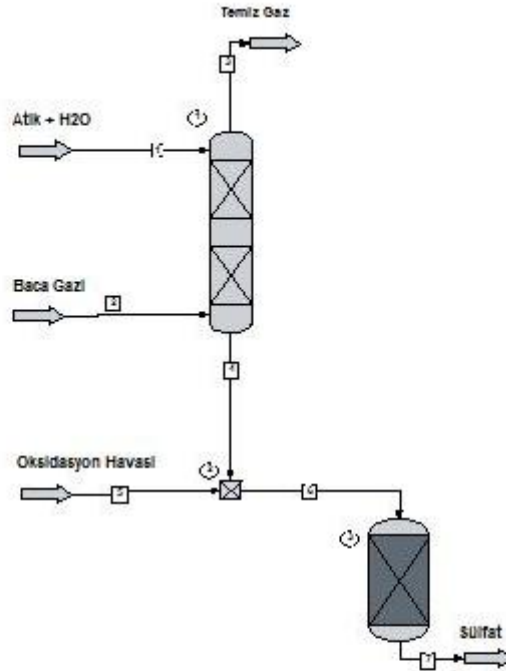
Sisteme beslenen oksidasyon havası akımında bulunan O<sub>2</sub> akış hızının, O<sub>2</sub> giriş sıcaklığının ve atık ile beraber beslenen H<sub>2</sub>O akış hızının değişimi ile oluşan Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> miktarının değişimine yönelik CHEMCAD benzetim programından elde edilen değerler sırasıyla çizelge 5.15-5.17’de verilmektedir.

Çizelge 5.15 F<sub>O<sub>2,g</sub></sub> değişimi ile elde edilen F<sub>Na<sub>2</sub>SO<sub>4,ç</sub></sub> değerleri

Çalışma No	F <sub>O<sub>2,g</sub></sub> (kmol/h)	% F <sub>O<sub>2</sub></sub>	F <sub>SO<sub>2,ç</sub></sub> (kmol/h)	F <sub>Na<sub>2</sub>SO<sub>4,ç</sub></sub> (kmol/h)
1	16,086495	0	1,37E-09	4,0784
2	16,890820	+5	1,37E-09	4,078419
3	17,695145	+10	1,37E-09	4,078428
4	20,108119	+25	1,37E-09	4,078465
5	24,129743	+50	1,37E-09	4,078524

Çizelge 5.16 T<sub>O<sub>2,g</sub></sub> değişimi ile elde edilen F<sub>Na<sub>2</sub>SO<sub>4,ç</sub></sub> değerleri

Çalışma No	F <sub>O<sub>2,g</sub></sub> (kmol/h)	T <sub>O<sub>2,g</sub></sub> (°C)	% T <sub>O<sub>2</sub></sub>	F <sub>SO<sub>2,ç</sub></sub> (kmol/h)	F <sub>Na<sub>2</sub>SO<sub>4,ç</sub></sub> (kmol/h)
1	16,086495	20	0	1,37E-09	4,0784
2	16,086495	21	+5	1,37E-09	4,078407
3	16,086495	22	+10	1,37E-09	4,078403
4	16,086495	25	+25	1,37E-09	4,078402
5	16,086495	30	+50	1,37E-09	4,078402



Stream No.	1	2	3	4	5	6	7
Name	Atık + H2O	Beca Gazı	Temiz Gaz	Sulfite	Oksidasyon H		Sülfat
-- Overall --							
Molar flow kmol/h	4784.0634	57792.0976	58754.1112	3790.8420	16.8908	3507.7334	3797.6188
Temp C	20.0000	40.0000	15.0895	14.8578	20.0000	14.8301	15.8145
Press bar	1.1000	1.1000	1.0000	1.0000	1.1000	1.1000	1.1000
Vapor mole fraction	0.0000	1.0000	1.0000	0.0000	1.0000	0.004458	0.003975
Enth MJ/h	-1.3773E+006	18483.	-2.8617E+005	-1.0946E+006	-2.6131	-1.0946E+006	-1.0946E+006
Actual vol m3/h	85.8058	1367535.4204	1408137.5422	67.5261	373.8551	438.8278	400.8173
Std vap D C m3/h	107452.4440	1295331.7204	1317588.3349	84966.8954	378.5849	85345.1917	85118.4870
-- Liquid only --							
PH value	10.5452			5.5808		5.5807	4.0284
Flowrates in kmol/h							
Sulfur Dioxide	0.0000	28.0985	0.0000	0.0018	0.0000	0.0018	0.0075
Water	4744.9492	0.0000	1003.2740	3730.5208	0.0000	3730.5213	3730.5970
Sodium Bicarbonate	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Sodium Sulfite	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Na2CO3	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Na2SO4	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	4.0784
Oxygen	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	16.8908	16.8908	14.8516

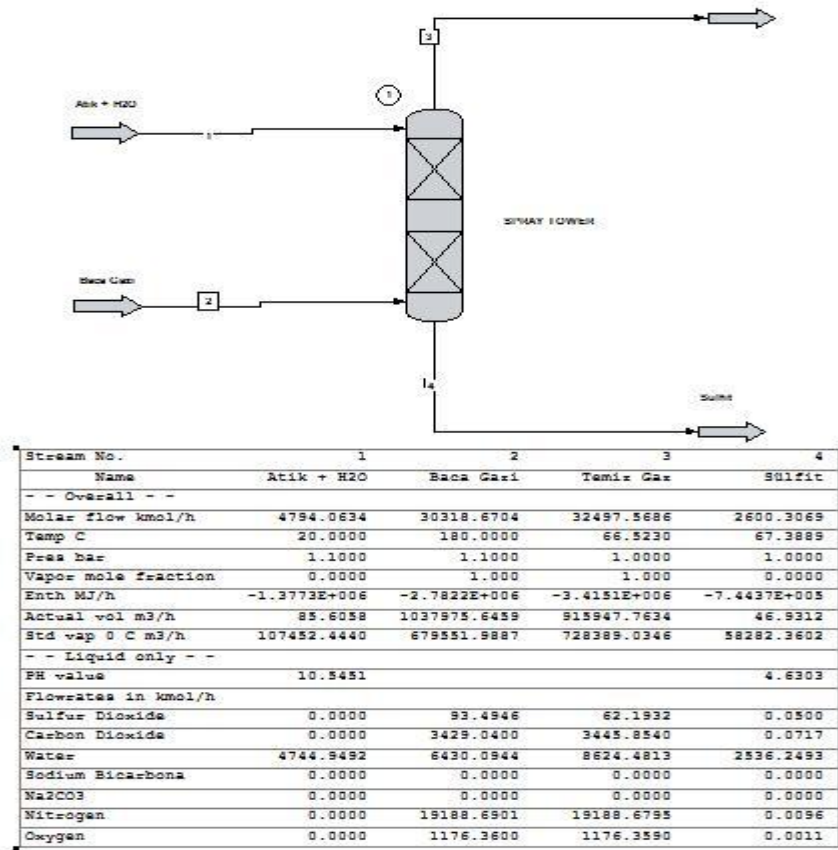
Şekil 5.14 Doğal soda küllü üretim süreci atığının SO<sub>2</sub> gideriminde kullanımı sonrası Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oluşumu CHEMCAD benzetimi akım şeması

Çizelge 5.17 F<sub>H<sub>2</sub>O,g</sub> değişimi ile elde edilen F<sub>Na<sub>2</sub>SO<sub>4,ç</sub></sub> değerleri

Çalışma No	F <sub>H<sub>2</sub>O,g</sub> (kmol/h)	% F <sub>H<sub>2</sub>O,g</sub>	F <sub>O<sub>2,g</sub></sub> (kmol/h)	F <sub>SO<sub>2,ç</sub></sub> (kmol/h)	F <sub>Na<sub>2</sub>SO<sub>4,ç</sub></sub> (kmol/h)
1	4745,00	0	16,086495	1,37E-09	4,0784
2	4507,75	-5	16,086495	1,06E-11	4,0789
3	4270,5	-10	16,086495	3,09E-07	4,0785
4	3558,75	-25	16,086495	1,34E-06	4,0787
5	2372,5	-50	16,086495	1,23E-09	4,0799

## 5.2.6 Doğal soda külü üretim süreci atığı ile baca gazından SO<sub>2</sub> giderme

Doğal soda külü üretim sürecinden atık olarak alınan Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ve NaHCO<sub>3</sub> içerikli malzemenin baca gazı desülfürizasyonunda kullanımı irdelemek amacıyla yapılan CHEMCAD benzetiminde ıslak kolon kullanılmıştır. Sistemde baca gazı bileşimi olarak 150 MW ısıl güce sahip termik santral için stokiyometrik hesaplamalarla elde edilen çizelge 4.6'da verilen baca gazı bileşimi kullanılmıştır. Benzetim çalışmalarında doğal soda külü üretim süreci atığı bileşimi daha önce yapılan çalışmalarda olduğu gibi Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> akış hızı: 15,283 kmol/h ve NaHCO<sub>3</sub> akış hızı: 1,607 kmol/h ve H<sub>2</sub>O akış hızı: 4745 kmol/h olarak alınmıştır. Baca gazı giriş sıcaklığı ise 180°C olarak alınmıştır. Sistemin CHEMCAD programında oluşturulan akım şeması şekil 5.15'de verilmektedir.



Şekil 5.15 Doğal soda külü üretim süreci atığı ile baca gazından SO<sub>2</sub> giderimi CHEMCAD benzetimi akım şeması

Benzetim çalışmalarında baca gazından SO<sub>2</sub> giderim verimini arttırmak amacıyla farklı derişimlerdeki doğal soda külü üretim süreci atığı kullanılmıştır. Bu çalışmalarda ağırlıkça %2-10 derişimlerinde atık çözeltisi kullanılmıştır ve atık çözeltisi %8-10 derişimlerinde olduğunda F<sub>SO<sub>2,ç</sub></sub> akımında çok düşük SO<sub>2</sub> akış hızları sağlanmıştır. çizelge 5.18’de, kullanılan atık çözeltisi miktarları, ağırlıkça yüzde derişimleri (C<sub>Atık</sub>), baca gazı SO<sub>2</sub> giriş ve çıkış akış hızı değerleri verilmektedir.

Çizelge 5.18 F<sub>SO<sub>2,g</sub></sub>, F<sub>SO<sub>2,ç</sub></sub> akış hızları, atık çözeltisi bileşimi ve derişimi

Ç.N.	F <sub>Na<sub>2</sub>CO<sub>3,g</sub></sub> (kmol/h)	F <sub>NaHCO<sub>3,g</sub></sub> (kmol/h)	F <sub>H<sub>2</sub>O,g</sub>	C <sub>Atık</sub> (%)	F <sub>SO<sub>2,g</sub></sub> (kmol/)	F <sub>SO<sub>2,ç</sub></sub> (kmol/h)
1	15,283	1,607	4745,00	2	93,99	62,19321
2	19,104	2,009	4745,00	3	93,99	54,45699
3	38,208	4,018	4745,00	5	93,99	17,36109
4	45,849	4,8213	4745,00	6	93,99	3,304437
5	61,132	6,4284	4745,00	8	93,99	6,67E-13
6	84,057	8,839	4745,00	10	93,99	7,52E-08

Çalışılan % atık derişimlerinde baca gazı çıkış akımında bulunan SO<sub>2</sub> akış hızları, yönetmeliklerde belirtilen sınır değer birimi olan mg/Nm<sup>3</sup> cinsinden de hesaplanmıştır. Hesaplanan bu değerler ve % SO<sub>2</sub> giderim verimi (η) değerleri çizelge 5.19’da verilmektedir.

Doğal soda külü üretim süreci atığı kullanılarak, 150 MW termal ısı güce sahip termik santralden stokiyometrik hesaplarla elde edilen baca gazından SO<sub>2</sub> giderimine yönelik gerçekleştirilen benzetim çalışmaları sonucunda temiz gaz akımındaki F<sub>SO<sub>2,ç</sub></sub> değerleri, “Sanayi Kaynaklı Hava Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği” ve “Büyük Yakma Tesisleri Yönetmeliği” kapsamında değerlendirilmiştir. Elde edilen F<sub>SO<sub>2,ç</sub></sub> değerleri ve yönetmeliklerdeki sınır değerler çizelge 5.20’de verilmektedir.

Çizelge 5.19  $F_{SO_2,ç}$  akış hızları ( $mg/Nm^3$ ) ve  $SO_2$  giderme verimleri

Ç.N.	$C_{Atık}$ (%)	$F_{SO_2,ç}$ ( $kmol/h$ )	$F_{SO_2,ç}$ ( $mg/Nm^3$ )	$\eta$ (%)
1	2	62,19321	5464,61	33,83
2	3	54,45699	4783,88	42,06
3	5	17,36109	1524,62	81,53
4	6	3,304437	290,13	96,48
5	8	6,67E-13	5,86E-11	100,00
6	10	7,52E-08	6,59E-06	100,00

Çizelge 5.20 150 MW kapasiteli katı yakıt kullanan tesis için  $F_{SO_2,ç}$  ve emisyon sınır değerleri

Ç.N.	$C_{Atık}$ (%)	150 MW Kapasiteli Katı Yakıt Kullanan Tesisler İçin Sınır Değerler ( $mg/Nm^3$ )		$F_{SO_2,ç}$ ( $mg/Nm^3$ )	$\eta$ (%)
		SKHKKY	BYT (yeni tesis)		
1	2	1300	200	5464,61	33,83
2	3	1300	200	4783,88	42,06
3	5	1300	200	1524,62	81,53
4	6	1300	200	290,13	96,48
5	8	1300	200	5,86E-11	100,00
6	10	1300	200	6,59E-06	100,00



## 5. SONUÇ VE TARTIŞMA

Gelişen sanayi ve artan enerji ihtiyacı ile birlikte geçmişte olduğu gibi gelecekte de sürdürülebilir kalkınma ve enerjide güvenilirlik açısından fosil yakıtlar enerji üretiminde önemli bir role sahip olmaya devam edecektir. Bununla beraber geliştirilen desülfürizasyon yöntemleri ile yüksek kükürt içerikli fosil yakıtların da enerji üretimi amacıyla kullanılması söz konusudur.

1970'lerden günümüze hem uluslararası anlaşmalar hem de başta Avrupa Birliği ülkeleri olmak üzere çevre mevzuatının gelişmesi ile, belirlenen emisyon limit değerlerinin altında kalınması için, çevre kontrol teknolojilerinin uygulanması kaçınılmazdır.

Kükürt dioksit emisyonunda en büyük paya sahip olan fosil yakıtlı termik santrallerde, kükürt dioksit giderme sistemleri genel olarak ıslak ve kuru sistemler olmak üzere iki başlık altında incelenmektedir. Kükürt dioksitin tutulması amacıyla kullanılan yöntemler arasında en geniş uygulama alanı bulmuş olanlar kireçtaşı ve kirecin aktif madde olarak kullanıldığı yöntemlerdir. Kireçtaşının ucuz ve kolay bulunabilir olması nedeniyle bu prosesler önem kazanmaktadır. Günümüzde halen kullanılmakta olan kükürt dioksit giderme sistemlerinin büyük bir kısmında sadece kükürt dioksitin tutulması amaç edinilmekte, oluşan ürünün değerlendirilmesi arka planda kalmaktadır. Bu nedenle yan ürünlerin değerlendirildiği ya da SO<sub>2</sub> tutucu maddenin geri kazanıldığı sistemler çevre açısından önem arz etmektedir.

Tabiatta doğal olarak bulunan soda minerallerinden en yaygın olan trona minerali, hidrate sodyum seskikarbonatın (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.NaHCO<sub>3</sub>.2H<sub>2</sub>O) saf olmayan şeklidir. Ankara İli Beypazarı ilçesinde bulunan trona rezervi Eti Soda A.Ş. tarafından işletilmekte olup, soda külü ve sodyum bikarbonat üretilmektedir. Bu çalışma kapsamında, doğal soda külü üretim süreci atığının SO<sub>2</sub> gideriminde kullanılabilirliğini araştırmak amacıyla CHEMCAD©6.0 benzetim programı kullanılmıştır.

Benzetim çalışmalarında öncelikle, CHEMCAD programında, sorbent olarak  $\text{CaCO}_3$ , ve  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ıslak desülfürizasyon prosesleri üzerinden yürütülmüştür. Sorbentler arasındaki ilişkiyi gözlemleyebilmek adına eşit akış hızlarında ve parametreler üzerindeki eşit miktarlarda verilen etkiler ile  $\text{SO}_2$  giderimi incelenmiştir.  $\text{SO}_2$  giderimi üzerine, baca gazındaki  $\text{SO}_2$  akış hızının, baca gazı giriş sıcaklığının ve beslenen sorbent akış hızının etkisi incelendiğinde; her iki sorbent için de, baca gazı içeriğindeki  $\text{SO}_2$ 'nin artması ile  $\text{SO}_2$  gideriminin azaldığı, beslenen sorbent akış hızının azalması ile  $\text{SO}_2$  gideriminin azaldığı gözlenmiştir. En yüksek baca gazı giriş sıcaklık aralığına sahip sorbent  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  iken en düşük baca gazı giriş sıcaklık aralığına sahip sorbentin  $\text{CaCO}_3$  olduğu belirlenmiştir.

CHEMCAD benzetim programında, ağırlıkça %2'lik atık çözeltisi kullanılarak,  $\text{SO}_2$  giderimi üzerinde; baca gazındaki  $\text{SO}_2$  akış hızının ( $F_{\text{SO}_2,g}$ , kmol/h), baca gazı giriş sıcaklığının ( $T_{\text{BG},g}$ , °C),  $\text{H}_2\text{O}$  akış hızının ( $F_{\text{H}_2\text{O},g}$ , kmol/h), atık çözeltisi pH'nın etkisi incelenmiştir. Benzetim çalışmalarında kullanılan atık içeriği; 15,283 kmol/h  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 1,607 kmol/h  $\text{NaHCO}_3$  ve 4745 kmol/h  $\text{H}_2\text{O}$  akış hızlarında alınmıştır.  $F_{\text{SO}_2,g}$  artması ile %  $\eta$  değeri azalmış ve kullanılan atık içeriğinde en yüksek  $F_{\text{SO}_2,g}$ , 32 kmol/h olduğunda % 100 giderim sağlanmıştır.  $T_{\text{BG},g}$ , °C ile yapılan çalışmalarda ise, 40 °C ve 140 °C sıcaklık aralıklarında % 100 giderim elde edilmiş ve sıcaklığın 150 °C ve 160°C'a yükselmesi ile sırasıyla  $\text{SO}_2$  giderim verimi %96,96 ve %82,18'e düşmüştür. Atık içeriğinde  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ve  $\text{NaHCO}_3$  miktarlarını değiştirmeden sadece  $F_{\text{H}_2\text{O},g}$  azaltılması ile yapılan benzetim çalışmalarında ise,  $F_{\text{H}_2\text{O},g}$  azalması ile %  $\eta$  değerinin azaldığı gözlenmiştir.  $F_{\text{H}_2\text{O},g}$  1400 kmol/h değerine kadar azaltıldığında % 100 giderim sağlanmış, kademeli olarak daha düşük değerlere indikçe ise giderimin azaldığı görülmüştür. Sistemde  $F_{\text{H}_2\text{O},g}$  azalması ile  $\text{pH}_{\text{Atık},g}$  değerinin de azaldığı gözlenmiştir.

Design Expert®7.0 paket programı kullanılarak doğal soda külü üretim süreci atığının kullanıldığı  $\text{SO}_2$  giderim prosesinde, baca gazındaki  $\text{SO}_2$  akış hızının ( $F_{\text{SO}_2,g}$ , kmol/h), baca gazı giriş sıcaklığının ( $T_{\text{BG},g}$ , °C) ve  $\text{H}_2\text{O}$  akış hızının ( $F_{\text{H}_2\text{O},g}$ , kmol/h) optimum değerleri yanıt yüzey yöntemi ile merkezi bileşik deney tasarımına dayalı olarak belirlenmiştir. Doğal soda külü üretim süreci atığı kullanılarak baca gazından  $\text{SO}_2$  gidermede,  $\text{SO}_2$  giderim yüzdesinin ( $\eta$ ) hesaplanması için oluşturulan lineer model denklem elde edilmiş ve  $\text{SO}_2$  giderimi model denklemin belirtme katsayısı ( $R^2$ ) 0,87

olarak bulunmuştur. Merkezi bileşik tasarımda kullanılan A:F<sub>SO<sub>2</sub>,g</sub> ve B:T<sub>BG,g</sub> C:F<sub>H<sub>2</sub>O,g</sub> parametrelerine ait aralık değerleri ile, programdan elde edilen optimum değerler; A:F<sub>SO<sub>2</sub>,g</sub>= 28,10 kmol/h, B:T<sub>BG,g</sub>= 50°C ve C:F<sub>H<sub>2</sub>O,g</sub> =4745 kmol/h'tir.

Doğal soda külü üretim süreci atığının SO<sub>2</sub> gideriminde ıslak kolonda kullanılması sonucu, kolon alt akımından ürün olarak alınan Na<sup>+</sup> ve SO<sub>3</sub><sup>-</sup> iyonlarının, sisteme beslenen O<sub>2</sub> ile stokiyometrik reaktörde Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oluşumunda; sisteme beslenen O<sub>2</sub> akış hızında, beslenen oksidasyon havası sıcaklığında ve atık içeriğindeki H<sub>2</sub>O miktarında %5, %10, %25 ve %50 oranlarında yapılan artış ile Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oluşumunun değişimi incelenmiştir. Atık içeriğindeki H<sub>2</sub>O akış hızının, beslenen oksidasyon havası akış hızının ve oksidasyon havası sıcaklığının, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oluşumunu önemli oranda etkilemediği, oluşan Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> akış hızının çoğunlukla 4,078 kmol/h değerinde olduğu görülmüştür.

150 MW kapasiteli, %35 termal verimli, yakıt olarak pulverize kömürün ve %30 fazla hava kullanılan bir termik santrale ait baca gazı bileşimi stokiyometrik hesaplamalar ile bulunmuştur. Hesaplanan baca gazı bileşimi ile doğal soda külü üretim süreci atığı kullanılarak baca gazından SO<sub>2</sub> giderimi benzetim çalışmaları CHEMCAD programında ıslak desülfürizasyon kolonunda gerçekleştirilmiştir. Baca gazı giriş sıcaklığı 180°C olarak alınmıştır. Atık içeriği ağırlıkça %2'lik olan 15,283 kmol/h Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 1,607 kmol/h NaHCO<sub>3</sub> ve 4745 kmol/h H<sub>2</sub>O akış hızlarında çözelti sorbent olarak kullanıldığında, % 33,83'lük SO<sub>2</sub> giderim verimi (η) sağlanmıştır. Daha yüksek verimlere ulaşabilmek için atık çözeltisi deriştirilerek ağırlıkça % 2-10 arasındaki atık çözeltileri ile çalışmalar tekrarlanmıştır. Sonuç olarak ağırlıkça derişimleri % 8-10 olan atık çözeltilerinde %100 SO<sub>2</sub> giderim verimi (η) sağlanmıştır. Elde edilen sonuçlar SKHKKY ve BYT yönetmelikleri kapsamında değerlendirilmiştir. 150 MW kapasitesinde katı yakıt kullanan tesisler için SKHKKY'de belirlenen SO<sub>2</sub> emisyonu sınır değeri 1300 mg/Nm<sub>3</sub> olarak verilmektedir ve ağırlıkça % 6 veya daha derişik atık çözeltileri kullanıldığında bu sınır değeri altına inilmektedir. BYT yönetmeliğinde 150 MW kapasiteli katı yakıt kullanan yeni tesisler için belirlenen SO<sub>2</sub> emisyonu sınır değeri ise 200 mg/Nm<sub>3</sub> değerindedir ve %8 veya daha derişik atık çözeltileri ile bu sınır değerlerin çok daha düşük SO<sub>2</sub> emisyon değerleri sağlanmaktadır.

Çalışma sonucunda CHEMCAD benzetim programlarından elde edilen veriler doğrultusunda, doğal soda külü üretim süreci atığının farklı derişimlerde kullanılması ile baca gazı desülfürizasyon ünitelerinde kullanılabileceği kanısına varılmıştır. İstenilen giderim veriminin sağlanabilmesi açısından, arıtma yapılacak tesisin kapasitesi ve yakıtın kalitesi önem kazanmaktadır, bu doğrultuda yapılan hesaplamalar ile atık çözültisi derişimi ayarlanmalıdır. Yapılan çalışmaların deneysel olarak tekrarlanması sonuçların teyit edilmesi açısından önemlidir. Doğal soda külü üretim prosesi atığının baca gazı desülfürizasyon proseslerinde kullanılması gerek bir proses atığının değerlendirilmesi gerekse de kükürt dioksit giderimine yönelik bir çalışma olması açısından önem arz etmektedir.

## KAYNAKLAR

- Anonim. 2006. Soda Külü ve Krom Kimyasalları Çalışma Grubu Raporu. Kimya Sanayi Özel İhtisas Komisyonu. Dokuzuncu Kalkınma Planı (2007-2013). Ankara
- Anonim. 2009. Kömür Sektör Raporu. Türkiye Kömür İşletmeleri Kurumu Genel Müdürlüğü
- Anonim. 2010. Temiz Kömür Teknolojileri. Dünya Enerji Konseyi Türk Milli Komitesi.
- Anonymous. 2002. Flue Gas Desulphurisation (FGD) Technologies. Cleaner Coal Technology Programme, Technology Status Report, 012.
- Anonymous. 1980. Committee on Evaluation of Sulfur Oxides Control Technology, Flue-Gas Desulphurization Technology. National Academy of Sciences, Washington, D.C.
- Anonymous. 2007. Chemstations CHEMCAD 6 User Guide.
- Anonymous. 2011. Environmental Protection Agency, Sulfur Dioxide Web sitesi: <http://www.epa.gov/oaqps001/sulfurdioxide/> , Erişim Tarihi: 10/04/2011.
- Anonymous. 2011. Web sitesi: [http://www.chemstations.com/About\\_Us](http://www.chemstations.com/About_Us) , Erişim Tarihi: 11/10/2011.
- Anonymous. 2012. Design Expert ® 7.0, Help.
- Altun, G.A. 2002. Çeşitli Katkı Maddelerinin Yaş Baca Gazı Desülfürizasyon Sistemine Etkileri. Yüksek lisans tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, 60 s., İstanbul.
- Altuntaş, S. 2002. Self-Tuning PID Kontrolün Bir Nötralizasyon Sistemine Uygulanması. Yüksek Lisans Tezi. Ankara Üniversitesi, 75 s., Ankara.
- Arami-Niya, A. Daud, W.M.A.W., Mjalli, F.S., Abnisa, F. And Shafeeyan, M. S., 2011. Production of Microporous Palm Shell Based Activated Carbon for Methane Adsorption: Modelling and Optimization Using REsponse Surface Methodology. Chemical Engineering Research and Design, 9 pages.

- Aydoğan, S. 1994. Bakteriyel ve Kostik Liç Yöntemiyle Linyitlerden Kükürt Giderim Araştırması. Yüksek Lisans Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi, 63 s., Sivas.
- Aytekin, M. 2011. Sözlü Görüşme, Ciner Grubu SİM İş Merkezi Beştepler Ankara.
- Bahloul, R. Mkaddem, A., Santo, D. and Potiron, A. 2006. Sheet Metal Bending Optimization Using Numerical Simulation and Design of Experiments. International Journal of Mechanical Sciences, 48; (991-1003).
- Benitez, J. 1993. Process Engineering and Design for Air Pollution Control. Prentice Hall Inc., New Jersey.
- Calabro, A., Deiana, P., Fiorini, P., Girardri, G. and Stendardo, S., 2008. Possible Optimal Configurationns for the ZECOMIX High Efficiency Zero Emission Hydrogen and Power Plant. Energy, 33; (952-962).
- Collins, C.A. and Seeney, F.M. 1999. Statistical Experiment Design and Interpretation: An Introduction with Agricultural Examples, Wiley, Chichester.
- Çift, B.D. 2008. Linyit Kullanılan Termik Santrallerde Baca Gazı Desülfürizasyon Sistemlerinin Ekonomik ve Teknik Analizi. Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, 241 s., İstanbul.
- Dahlan, I., Ahmad, A., Fadly, M., Lee, K.T., Kamaruddin, A.H. and Mohamed, A.R. 2010. Parameters Optimization of Rice Husk Ash (RHA)/CaO/CeO<sub>2</sub> Sorbent For Predicting SO<sub>2</sub>/NO Sorption Capacity Using Response Surface and Neural Network Models. Journal of Hazardous Materials, 178; (249-257)
- Demir, M. 1995. Sorpsiyon Yöntemi ile Baca Gazından Kükürt Dioksitin Giderilmesi. Yüksek lisans tezi. Fırat Üniversitesi, 34 s., Elazığ.
- Doğu, G., Ercan, Y., Durmaz, A. ve Çulfaz, M. 1991. Baca Gazı Desülfürizasyon Sistemlerinin Genel Değerlendirmesi, Yanma ve Hava Kirliliği Kontrolü I. Ulusal Sempozyumu.

- Doğu, T. 1979. Gözenekli Kireçtaşı ve SO<sub>2</sub> Arasındaki Heterojen Reaksiyon. Doçentlik Tezi, O.D.T.Ü., Ankara.
- Doğu, T., Güldür, Ç., Kopaç, T. Ve Doğu, G. 1991. Trona'nın Baca Gazındaki Kükürt Dioksit Tutma Etkinliği. Yanma ve Hava Kirliliği Kontrolü I. Ulusal Sempozyumu.
- Durmaz, N. 1990. Trona Mineralinden Ticari Ölçek Soda Üretim Proseslerinin Bilgisayar Destekli tasarımı ve Maliyetlendirilmesi, Yüksek Lisans Tezi,. İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul
- Ekinci, E., Tırıs. M. ve Okutan, H. 1994. Termik Santraller ve Emisyon Kontrolü. Gökova Körfezi Çevre Sorunları ve Çevre Yönetimi Sempozyumu.
- Erdöl-Aydın, N. and Nasün-Saygılı, G. 2007. Modelling of trona based spray dry scrubbing of SO<sub>2</sub>. Chemical Engineering Journal, Vol.126; pp.45-50.
- Garea, A., Viguri, J.R., Irabien, A., 1997. Kinetics of Flue Gas Desulphurization at Low Temperatures: Fly Ash/Calcium (3/1) Sorbent Behaviour. Chemical Engineering Science, Vol.52, Number:5, pp.715-732.
- Gerard, P., Segantini, G. and Vanderschuren, J. 1996. Modeling of Dilute Sulfur Dioxide Absorption into Calcium Sulfite Slurries, Chemical Engineering Science, Vol.51, Number:12, pp. 3349-3358.
- Güldür, F.Ç. 1995. Trona- Kükürtdioksit Reaksiyonunun Kinetiği ve Mekanizması. Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi, 303 s., Ankara.
- Hill, F.F. and Zank, J. 2000. Flue Gas Desulphurization by Spray Dry Absorption. Chemical Engineering and Processing, Vol.39; pp.45-52.
- Hongliang G., Caiting L., Guangming Z., Wei Z., Lin S., Shanhong L., Yanan Z., Xiaopeng F., Qingbo W. and Xin S. 2010. Prediction and Experimental Validation Studies of Wet Flue Gas Desulphurization with a Novel Type PCF Device Based on Limestone-Gypsum. Energy Fuels, Vol.24, pp.4944–4951.

- Hongliang G., Caiting L., Guangming Z., Wei Z., Lin S., Shanhong L., Yanan Z., Xiaopeng F., Qingbo W. and Xin S. 2011. Flue Gas Desulphurization Based on Limestone-Gypsum with a Novel Type PCF Device. Separation and Purification Technology, vol.76; pp.253–260.
- Hüyükpınar, T. 2010. Çeşitli Organik Asit Çözeltileri ve Sub-kritik Su Kullanılarak Bazı Türk Kömürlerinin Keminalizasyon ve Desülfürizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, 75s., Adana.
- Kent, L. 2009. Çoklu Doymamış Yağ Asitleri Eldesi: Tepki Yüzey Metodolojisi ile Optimizasyonu, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, 133s., İstanbul.
- Köknal, A.R. 2008. Baca Gazı Kükürt Arıtma Tesisleri. Turkish-American Clean Energy Conference, İstanbul.
- Lam, K.F., Sorensen, E. and Gavriilidis A. 2011. Towards an understanding of the Effects of Operating Conditions on Separation By Microfluidic Distillation. Chemical Engineering Science, Vol. 66; pp.2098-2106.
- Liu, Y. Bisson, T.M. Yang, H. and Xu, Z. 2010. Recent Developments in Novel Sorbent for Flue Gas Clean up. Fuel Processing Technology, Vol. 91; pp.1175-1197.
- Lunt, R.R. and Cunic, J.D. 2000. Profiles in Flue Gas Desulphurization. American Institute of Chemical Engineers, 137 pages, pp.26-30.
- Mahajen, S.P. 1985. Pollution Control in Process Industries. Mc. Graw Hill Publishing Company. New Delhi.
- Maxim, V., Cormos, C-C., Cormos, A-M. and Agachi, S. 2010. Mathematical Modeling and Simulation of Gasification Processes With Carbon Capture and Storage (CCS) For Energy Vectors Poly-Generation. 20<sup>th</sup> European Symposium on Computer Aided Process Engineering-ESCAPE20.
- Myers, R.H., Montgomery, D.C. and Anderson-Cook, C.M. 2008. Response Surface Methodolgy Process and Product Optimization Using Designed Experiments, John Wiley & Sons, Inc. Newyork.



- Ogenga, D.O. Mbarawa, M.M. Lee, K.T. Mohamed A.R. and Dahlan, I. 2010. Sulphur Dioxide Removal Using South African Limestone/Siliceous Materials. Fuel, Vol.89; pp.2549-2555.
- Oğuz, H., Schmitt, R. and Weisweiler, W. 1991. Baca Gazlarının Desülfürizasyonu ve Denitrifikasyonu, Yanma ve Hava Kirliliği Kontrolü I. Ulusal Sempozyumu.
- Özdemir, F. 2008. Türkiye Genelinde Kükürt Dioksit ve Partiküler Madde Kirlilik Dağılımlarının Analizi. Yüksek Lisans Tezi. Yıldız Teknik Üniversitesi, 130 s., İstanbul.
- Pryde, T.L. 1973. Chemistry of the Air Environment. Cuming publishing Company Inc., New York.
- Recelj, T. And Golob, J. 2004. Equilibrium and Mass Transfer in the  $Ca^{2+}$  -  $SO_2$ - $H_2O$  System for the Analysis of the Flue Gas Desulphurization Process. Process Safety and Environmental Protection, Vol.82(B5); pp.371-380.
- Resmi Gazete. 30 Mart 2010. Sayı:27537. Sanayi Kaynaklı Hava Kirliliğinin Kontrolü Yönetmeliği.
- Resmi Gazete. 8 Haziran 2010. Sayı:27605. Büyük Yakma Tesisleri Yönetmeliği.
- Sargent and Lundy. 2003. Wet Flue Gas Desulphurization Technology Evaluation. Nation Lime Association, Project Number: 11311-000.
- Sax,I.N. 1975. Dangerous Properties of Industrial Materials. Dördüncü Baskı, Van Nostrand Reinhold Company, New York.
- Sodium Bicarbonate, 2002. SIDS Initial Assessment Report For SIAM 15,Unep Publications, USA.
- Sodium Carbonate, 2002. SIDS Initial Assessment Report For SIAM 15,Unep Publications, USA.

- Soloman, P.A., Basha, C.A., Velan, M., Balasubramanian, N. and Marimuthu, P. 2009. Augmentation of Biodegradability of Pulp and Paper Industry Wastewater by Electrochemical Pre-treatment and Optimization by RSM. Separation and Purification Technology, Vol.69; pp.109-117.
- Stoker, H.S. and Seager, S.L. 1972. Environmental Chemistry: Air and Water Pollution. Scot. Foreman Company, London.
- Suyadal, Y.1997. Sanayi Baca Gazındaki SO<sub>2</sub>'in Ca İçeren Yerli Sorbentlerle Kuru Giderilmesi ve Sistem Mühendisliği Açısından İncelenmesi. Doktora Tezi. Ankara Üniversitesi, 218 s., Ankara.
- Türkşen, Ö. 2011. Çoklu Yanıt Problemlerinin Çözümüne Bulanık ve Sezgisel Yaklaşım. Doktora Tezi. Ankara Üniversitesi, 138 s., Ankara.
- Valderramma, J.O., Toselli, L.A. and Faundez, C.A. 2012. Advances on Modelling and Simulation of Alcoholic Distillation Part 2: Process Simulation. Food and Bioproducts Processing, Accepted Manuscript.
- Var, F. 1990. Bazı Hava Kirleticiler için Örnek Toplama Deneysel Analiz ve Veri Değerlendirme Yöntemleri. Yüksek Lisans Tezi. Ankara Üniversitesi, Ankara.
- Wu, C., Khang, S-J., Keener, T.C. and Lee, S-K. 2004. A Model for Sodium Bicarbonate Duct Injection Flue Gas Desulphurization. Advances in Environmental Research Vol.8, pp.655-666.

## **EKLER**

- EK 1 CHEMCAD Benzetim Programında  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ile Desülfürizasyon Çalışmasına Ait Örnek Rapor
- EK 2 Doğal Soda Külü Üretim Süreci Atığı ile CHEMCAD Benzetim Programında  $\text{SO}_2$  Giderme Çalışmasına Ait Örnek Rapor
- EK 3 CHEMCAD Benzetim Programında Sülfat Oluşumu Çalışması Örnek Raporu

# EK 1 CHEMCAD Benzetim Programında Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ile Desülfürizasyon Çalışmasına Ait Örnek Rapor

CHEMCAD 6.0.1

Page 1

Job Name: 1N-1

## FLWSHEET SUMMARY

Equipment	Label	Stream Numbers
1	SCDS	1 2 -3 -4

## Stream Connections

Stream	Equipment From	To
1		1
2		1
3	1	
4	1	

Calculation mode : Sequential  
Flash algorithm : Electrolyte

Equipment Calculation Sequence  
1

No recycle loops in the flowsheet.

Flash Damping factor            0.30

Job Name: 1N-1

Overall Mass Balance	kmol/h		kg/h	
	Input	Output	Input	Output
Sulfur Dioxide	28.097	0.000	1800.002	0.000
Carbon Dioxide	0.000	23.832	0.000	1048.836
Water	2773.688	2769.733	49968.000	49896.745
Na2CO3	0.000	0.000	0.000	0.000
Oxygen	0.000	0.000	0.000	0.000
Nitrogen	57764.000	57764.000	1618200.682	1618200.484
OH-	0.312	0.002	5.300	0.033
HCO3-	0.312	8.530	19.015	520.458
CO3--	52.638	20.588	3158.790	1235.502
H+	0.000	0.000	0.000	0.000
SO3--	0.000	28.095	0.000	2249.326
HSO3-	0.000	0.002	0.000	0.143
Na+	105.900	105.900	2434.643	2434.643
<b>Total</b>	<b>60725.000</b>	<b>60720.667</b>	<b>1675586.544</b>	<b>1675586.204</b>

Job Name: 1N-1

## COMPONENTS

	ID #	Name	Formula
1	51	Sulfur Dioxide	O2S
2	49	Carbon Dioxide	CO2
3	62	Water	H2O
4	648	Na2CO3	CNa2O3
5	47	Oxygen	O2
6	46	Nitrogen	N2
7	1004	OH-	HO
8	1060	HCO3-	CHO3
9	1059	CO3--	CO3
10	1002	H+	H
11	1026	SO3--	O3S
12	1030	HSO3-	HO3S
13	1198	Na+	Na

## THERMODYNAMICS

K-value model : Ideal Vapor Pressure  
 Enthalpy model : Latent Heat  
 Liquid density : Library

Std vapor rate reference temperature is 0 C.  
 Atmospheric pressure is 1.0132 bar.

## ELECTROLYTE DATA INPUT

Electrolyte model: Pitzer

	ID #	Species
1	648	Na2CO3
2	1005	H2O
3	1025	SO2
4	1026	SO3--
5	1030	HSO3-
6	1058	CO2
7	1198	Na+
8	1002	H+
9	1004	OH-
10	1059	CO3--
11	1060	HCO3-

No. of reactions 6

Solid formation species:

1 Na2CO3

Reaction Stoichiometrics and Parameters:

Reaction Ln K = A + B / T + C Ln T + D \* T + E \* T \* T; T, deg K

Reaction 1 Base = Molal

A	B	C	D	E
-1.9621e+000	6.3740e+002	0.0000e+000	-1.5134e-002	0.0000e+000

Species	Stoichiometrics	Form
3	-1.0	SO2
2	-1.0	H2O
5	1.0	HSO3-
8	1.0	H+

Reaction 2 Base = Molal

A	B	C	D	E
-2.1274e+001	1.3334e+003	0.0000e+000	0.0000e+000	0.0000e+000

Species	Stoichiometrics	Form
5	-1.0	HSO3-
8	1.0	H+
4	1.0	SO3--

Reaction 3 Base = Molal

A	B	C	D	E
0.0000e+000	0.0000e+000	0.0000e+000	0.0000e+000	0.0000e+000

Species	Stoichiometrics	Form
1	-1.0	Na2CO3
10	1.0	CO3--
7	2.0	Na+

Reaction 4 Base = Molal

A	B	C	D	E
2.2007e+002	-1.2432e+004	-3.5482e+001	0.0000e+000	0.0000e+000

Species	Stoichiometrics	Form
11	-1.0	HCO3-
8	1.0	H+
10	1.0	CO3--

Reaction 5 Base = Molal

A	B	C	D	E
1.4093e+002	-1.3446e+004	-2.2477e+001	0.0000e+000	0.0000e+000

Species	Stoichiometrics	Form
2	-1.0	H2O
8	1.0	H+
9	1.0	OH-

Reaction 6 Base = Molal

A	B	C	D	E
2.3548e+002	-1.2092e+004	-3.6782e+001	0.0000e+000	0.0000e+000

Species	Stoichiometrics	Form
6	-1.0	CO2
2	-1.0	H2O
8	1.0	H+
11	1.0	HCO3-

Henry's Constants:  $\ln H = A + B / T + C \ln T + D * T$   
 $H = \text{kg-atm/mole}; T, \text{deg K}$

A B C D

Job Name: 1N-1

1 Sulfur Dioxide	6.8418e+001	-5.5788e+003	-8.7615e+000
0.0000e+000			
2 Carbon Dioxide	9.4491e+001	-6.7890e+003	-1.1452e+001 -
1.0454e-002			
5 Oxygen	1.0459e+001	-1.0854e+003	0.0000e+000
0.0000e+000			

## Pitzer Interaction Parameters:

Id1	Id2	Eq.form	B0a	B0b	B0c	B1	B2
C							
1025	1025	0	0.0275	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
0.0000							
1026	1058	0	0.0680	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
0.0000							
1026	1002	0	0.1030	0.0000	0.0000	0.3332	0.0000
0.0000							
1030	1058	0	-0.0300	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
0.0000							
1030	1002	0	0.0850	0.0000	0.0000	0.2781	0.0000
0.0000							
1058	1058	2	-0.4922	149.2000	0.0000	0.0000	0.0000
0.0000							
1058	1002	0	0.0330	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
0.0000							
1058	1004	1	0.2600	-0.0016	0.0000	0.0000	0.0000
0.0000							
1198	1002	0	0.0360	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
0.0000							
1198	1004	0	0.0864	0.0000	0.0000	0.2530	0.0000
0.0022							
1198	1059	0	0.1898	0.0000	0.0000	0.8460	0.0000
0.0170							
1002	1004	0	0.2080	0.0000	0.0000	0.6545	0.0000
0.0000							
1002	1059	0	0.0860	0.0000	0.0000	0.2812	0.0000
0.0000							
1002	1060	0	0.0710	0.0000	0.0000	0.2352	0.0000
0.0000							

Electrolyte enthalpy model.



Job Name: 1N-1  
EQUIPMENT SUMMARIES

## Scds Rigorous Distillation Summary

Equip. No.	1
Name	
No. of stages	4
1st feed stage	1
2nd feed stage	4
Condenser spec	50.0000
Top pressure bar	1.0000
Iterations	1000
Initial flag	6
Damping factor	0.3000
Calc Reflux mole	2916.1824
(kmol/h)	
Calc Reflux mass kg/h	55578.6484
Optimization flag	1
Calc. tolerance	1.5602

## Profile Estimations:

Stage	Temp C	Vapor kmol/h	Liquid kmol/h	Pressure bar
-------	-----------	-----------------	------------------	-----------------

Job Name: 1N-1  
STREAM PROPERTIES

Stream No.	1	2	3
4			
Name	Na2CO3 + H2O	Baca Gazı	Temiz Gaz
Sülfit			
- - Overall - -			
Molar flow kmol/h	2932.8499	57792.0976	58768.6677
1952.0080			
Mass flow kg/h	55585.7428	1620000.7269	1636918.9285
38667.2470			
Temp C	20.0000	40.0000	15.3838
15.2420			
Pres bar	1.1000	1.1000	1.0000
1.0000			
Vapor mole fraction	0.0000	1.000	1.000
0.0000			
Enth MJ/h	-8.5526E+005	16483.	-2.6294E+005 -
5.7584E+005			
Tc C	1350.7303	-146.7462	-140.6111
1596.0381			
Pc bar	2061.4437	34.0510	33.0354
2259.4064			
Std. sp gr. air = 1	0.654	0.968	0.962
0.684			
Degree API	-1.7483	43.5172	43.2368 -
9.3602			
Average mol wt	18.9528	28.0315	27.8536
19.8090			
Actual dens kg/m3	1107.5019	1.1844	1.1615
1164.7859			
Actual vol m3/h	50.1902	1367835.4204	1409310.5392
33.1969			
Std vap 0 C m3/h	65735.8604	1295331.7204	1317220.1898
43751.6164			
- - Vapor only - -			
Molar flow kmol/h		57792.0976	58768.6677
Mass flow kg/h		1620000.7269	1636918.9285
Average mol wt		28.0315	27.8536
Actual dens kg/m3		1.1844	1.1615
Actual vol m3/h		1367835.4204	1409310.5392
Std liq m3/h		2003.7339	2021.4160
Std vap 0 C m3/h		1295331.7204	1317220.1898
Cp J/kmol-K		29140.4883	29198.4406
Z factor		1.0001	0.9998
Visc Pa-sec		1.843e-005	1.715e-005
Th cond W/m-K		0.0264	0.0245
- - Liquid only - -			
Molar flow kmol/h	2932.8499		
1952.0080			
Mass flow kg/h	55585.7428		
38667.2470			
Average mol wt	18.9528		
19.8090			
Actual dens kg/m3	1107.5019		
1164.7859			

Actual vol m3/h	50.1902
33.1969	
Std vap 0 C m3/h	65735.8604
43751.6164	
Cp J/kmol-K	73435.0715
72601.6660	
Z factor	0.0086
0.0115	
Visc Pa-sec	0.001905
0.002288	
Th cond W/m-K	0.6056
0.6029	
Surf tens N/m	0.0706
0.0696	

Job Name: 1N-1  
FLOW SUMMARIES

Stream No.	1	2	3
4			
Stream Name	Na2CO3 + H2O	Baca Gazı	Temiz Gaz
Sülfit			
Temp C	20.0000	40.0000	15.3838
15.2420			
Pres bar	1.1000	1.1000	1.0000
1.0000			
Enth MJ/h	-8.5526E+005	16483.	-2.6294E+005
5.7584E+005			
Vapor mole fraction	0.00000	1.0000	1.0000
0.00000			
Ph value	11.4752	0.0000	0.0000
9.7962			
Ionic strength molal	3.1727	0.0000	0.0000
4.7967			
Total kmol/h	2932.8499	57792.0976	58768.6677
1952.0080			
Flowrates in kmol/h			
Sulfur Dioxide	0.0000	28.0965	0.0000
0.0000			
Carbon Dioxide	0.0000	0.0000	23.8311
0.0007			
Water	2773.6883	0.0000	980.8683
1788.8650			
Na2CO3	0.0000	0.0000	0.0000
0.0000			
Oxygen	0.0000	0.0000	0.0000
0.0000			
Nitrogen	0.0000	57764.0000	57764.0000
0.0254			
OH-	0.3116	0.0000	0.0000
0.0020			
HCO3-	0.3116	0.0000	0.0000
8.5297			
CO3--	52.6383	0.0000	0.0000
20.5885			
H+	0.0000	0.0000	0.0000
0.0000			
SO3--	0.0000	0.0000	0.0000
28.0947			
HSO3-	0.0000	0.0000	0.0000
0.0018			
Na+	105.9001	0.0000	0.0000
105.9001			

Job Name: 1N-1  
DISTILLATION PROFILE

Unit type : SCDS Unit name: Eqp # 1

Duties Stg	Temp C	Pres bar	* Net Flows *		Feeds kmol/h	Product kmol/h
			Liquid kmol/h	Vapor kmol/h		
MJ/h						
1	15.4	1.00	2916.18		2932.85	58768.67
2	15.1	1.00	2915.01	58758.64		
3	15.1	1.00	2909.65	58758.33		
4	15.2	1.00		58753.08	57792.10	1952.01

Total liquid entering stage 1 at 20.000 C, 2932.850 kmol/h.  
Total liquid entering stage 4 at 15.106 C, 2909.654 kmol/h.

## EK 2 Doğal Soda Külü Üretim Süreci Atığı ile CHEMCAD Benzetim Programında SO<sub>2</sub> Giderme Çalışmasına Ait Örnek Rapor

CHEMCAD 6.0.1

Page 1

Job Name: Ex-1  
FLOWSHEET SUMMARY

Equipment	Label	Stream Numbers
1	SCDS	1 2 -3 -4

### Stream Connections

Stream	Equipment	
	From	To
1		1
2		1
3	1	
4	1	

Calculation mode : Sequential  
Flash algorithm : Electrolyte

Equipment Calculation Sequence  
1

No recycle loops in the flowsheet.

Flash Damping factor            0.70

Job Name: Ex-1

Overall Mass Balance	kmol/h		kg/h	
	Input	Output	Input	Output
Sulfur Dioxide	28.097	0.002	1800.002	0.106
Carbon Dioxide	0.000	16.800	0.002	739.353
Water	4744.949	4733.705	85480.256	85277.693
Sodium Bicarbona	0.000	0.000	0.000	0.000
Na2CO3	0.000	0.000	0.000	0.000
Oxygen	0.000	0.000	0.000	0.000
Nitrogen	57764.000	57764.000	1618200.682	1618200.682
OH-	0.051	0.000	0.866	0.000
HCO3-	1.651	0.000	100.729	0.021
CO3--	15.149	0.000	909.090	0.000
H+	0.000	0.000	0.000	0.000
SO3--	0.000	3.905	0.000	312.643
HSO3-	0.000	24.190	0.000	1961.076
Na+	32.000	32.000	735.680	735.680
Total	62585.889	62574.598	1707227.333	1707227.333

Job Name: Ex-1

## COMPONENTS

	ID #	Name	Formula
1	51	Sulfur Dioxide	O2S
2	49	Carbon Dioxide	CO2
3	62	Water	H2O
4	1219	Sodium Bicarbona	CHNaO3
5	648	Na2CO3	CNa2O3
6	47	Oxygen	O2
7	46	Nitrogen	N2
8	1004	OH-	HO
9	1060	HCO3-	CHO3
10	1059	CO3--	CO3
11	1002	H+	H
12	1026	SO3--	O3S
13	1030	HSO3-	HO3S
14	1198	Na+	Na

## THERMODYNAMICS

K-value model : Ideal Vapor Pressure  
 Enthalpy model : Latent Heat  
 Liquid density : Library

Std vapor rate reference temperature is 0 C.  
 Atmospheric pressure is 1.0132 bar.

## ELECTROLYTE DATA INPUT

Electrolyte model: Pitzer

	ID #	Species
1	648	Na2CO3
2	1219	Sodium Bicarbona
3	1005	H2O
4	1025	SO2
5	1026	SO3--
6	1030	HSO3-
7	1058	CO2
8	1198	Na+
9	1002	H+
10	1004	OH-
11	1059	CO3--
12	1060	HCO3-

No. of reactions 7

Solid formation species:

- 1 Na2CO3
- 2 Sodium Bicarbona

Reaction Stoichiometrics and Parameters:

Reaction  $\ln K = A + B / T + C \ln T + D * T + E * T * T; T, \text{ deg K}$ 

Reaction 1 Base = Molal



A	B	C	D	E
-1.9621e+000	6.3740e+002	0.0000e+000	-1.5134e-002	0.0000e+000

Species	Stoichiometrics	Form
4	-1.0	SO2
3	-1.0	H2O
6	1.0	HSO3-
9	1.0	H+

Reaction 2 Base = Molal

A	B	C	D	E
-2.1274e+001	1.3334e+003	0.0000e+000	0.0000e+000	0.0000e+000

Species	Stoichiometrics	Form
6	-1.0	HSO3-
9	1.0	H+
5	1.0	SO3--

Reaction 3 Base = Molal

A	B	C	D	E
0.0000e+000	0.0000e+000	0.0000e+000	0.0000e+000	0.0000e+000

Species	Stoichiometrics	Form
1	-1.0	Na2CO3
11	1.0	CO3--
8	2.0	Na+

Reaction 4 Base = Molal

A	B	C	D	E
2.2007e+002	-1.2432e+004	-3.5482e+001	0.0000e+000	0.0000e+000

Species	Stoichiometrics	Form
12	-1.0	HCO3-
9	1.0	H+
11	1.0	CO3--

Reaction 5 Base = Molal

A	B	C	D	E
1.4093e+002	-1.3446e+004	-2.2477e+001	0.0000e+000	0.0000e+000

Species	Stoichiometrics	Form
3	-1.0	H2O
9	1.0	H+
10	1.0	OH-

Reaction 6 Base = Molal

A	B	C	D	E
2.3548e+002	-1.2092e+004	-3.6782e+001	0.0000e+000	0.0000e+000

Species	Stoichiometrics	Form
7	-1.0	CO2
3	-1.0	H2O
9	1.0	H+
12	1.0	HCO3-

Reaction 7 Base = Molal

Job Name: Ex-1

A	B	C	D	E
0.0000e+000	0.0000e+000	0.0000e+000	0.0000e+000	0.0000e+000

Species	Stoichiometrics	Form
2	-1.0	Sodium Bicarbona
8	1.0	Na+
12	1.0	HCO3-

Henry's Constants:  $\ln H = A + B / T + C \ln T + D * T$   
 $H = \text{kg-atm/mole}; T, \text{deg K}$

	A	B	C	D
1 Sulfur Dioxide 0.0000e+000	6.8418e+001	-5.5788e+003	-8.7615e+000	
2 Carbon Dioxide 1.0454e-002	9.4491e+001	-6.7890e+003	-1.1452e+001	-
6 Oxygen 0.0000e+000	1.0459e+001	-1.0854e+003	0.0000e+000	

Pitzer Interaction Parameters:

Id1	Id2	Eq.form	B0a	B0b	B0c	B1	B2
C							
1025	1025	0	0.0275	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
0.0000							
1026	1058	0	0.0680	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
0.0000							
1026	1002	0	0.1030	0.0000	0.0000	0.3332	0.0000
0.0000							
1030	1058	0	-0.0300	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
0.0000							
1030	1002	0	0.0850	0.0000	0.0000	0.2781	0.0000
0.0000							
1058	1058	2	-0.4922	149.2000	0.0000	0.0000	0.0000
0.0000							
1058	1002	0	0.0330	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
0.0000							
1058	1004	1	0.2600	-0.0016	0.0000	0.0000	0.0000
0.0000							
1198	1002	0	0.0360	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
0.0000							
1198	1004	0	0.0864	0.0000	0.0000	0.2530	0.0000
0.0022							
1198	1059	0	0.1898	0.0000	0.0000	0.8460	0.0000
0.0170							
1002	1004	0	0.2080	0.0000	0.0000	0.6545	0.0000
0.0000							
1002	1059	0	0.0860	0.0000	0.0000	0.2812	0.0000
0.0000							
1002	1060	0	0.0710	0.0000	0.0000	0.2352	0.0000
0.0000							

Electrolyte enthalpy model.

Job Name: Ex-1  
EQUIPMENT SUMMARIES

## Scds Rigorous Distillation Summary

Equip. No.	1
Name	
No. of stages	4
1st feed stage	1
2nd feed stage	4
Condenser spec	50.0000
Top pressure bar	1.0000
Iterations	1000
Initial flag	6
Damping factor	0.3000
Calc Reflux mole (kmol/h)	4767.5171
Calc Reflux mass kg/h	86896.5391
Optimization flag	1
Calc. tolerance	1.2610

## Profile Estimations:

Stage	Temp C	Vapor kmol/h	Liquid kmol/h	Pressure bar
-------	-----------	-----------------	------------------	-----------------

Job Name: Ex-1  
 STREAM PROPERTIES

Stream No.	1	2	3
4			
Name	Atık + H2O	Baca Gazı	Temiz Gaz
Sülfit			
- - Overall - -			
Molar flow kmol/h	4793.8003	57792.0976	58784.0190
3790.5811			
Mass flow kg/h	87226.6136	1620000.7269	1637012.5954
70214.7310			
Temp C	20.0000	40.0000	15.0688
14.6570			
Pres bar	1.1000	1.1000	1.0000
1.0000			
Vapor mole fraction	0.0000	1.000	1.000
0.0000			
Enth MJ/h	-1.3772E+006	16483.	-2.6614E+005 -
1.0946E+006			
Tc C	655.0369	-146.7462	-140.4914
783.1739			
Pc bar	862.0492	34.0510	33.0068
1131.1868			
Std. sp gr. air = 1	0.628	0.968	0.962
0.640			
Degree API	7.6727	43.5172	43.2293
5.0183			
Average mol wt	18.1957	28.0315	27.8479
18.5235			
Actual dens kg/m3	1018.9335	1.1844	1.1625
1039.8613			
Actual vol m3/h	85.6058	1367835.4204	1408131.7655
67.5232			
Std vap 0 C m3/h	107446.5471	1295331.7204	1317564.2961
84960.7480			
- - Vapor only - -			
Molar flow kmol/h		57792.0976	58784.0190
Mass flow kg/h		1620000.7269	1637012.5954
Average mol wt		28.0315	27.8479
Actual dens kg/m3		1.1844	1.1625
Actual vol m3/h		1367835.4204	1408131.7655
Std liq m3/h		2003.7339	2021.4448
Std vap 0 C m3/h		1295331.7204	1317564.2961
Cp J/kmol-K		29140.4883	29199.0396
Z factor		1.0001	0.9997
Visc Pa-sec		1.843e-005	1.713e-005
Th cond W/m-K		0.0264	0.0245
- - Liquid only - -			
Molar flow kmol/h	4793.8003		
3790.5811			
Mass flow kg/h	87226.6136		
70214.7310			
Average mol wt	18.1957		
18.5235			
Actual dens kg/m3	1018.9335		
1039.8613			

Actual vol m3/h	85.6058
67.5232	
Std vap 0 C m3/h	107446.5471
84960.7480	
Cp J/kmol-K	75099.1036
75191.1470	
Z factor	0.0026
0.0031	
Visc Pa-sec	0.001140
0.001228	
Th cond W/m-K	0.6002
0.5932	
Surf tens N/m	0.0725
0.0729	

## Job Name: Ex-1 FLOW SUMMARIES

Stream No.	1	2	3
4			
Stream Name	Atık + H2O	Baca Gazı	Temiz Gaz
Sülfit			
Temp C	20.0000	40.0000	15.0688
14.6570			
Pres bar	1.1000	1.1000	1.0000
1.0000			
Enth MJ/h	-1.3772E+006	16483.	-2.6614E+005 -
1.0946E+006			
Vapor mole fraction	0.00000	1.0000	1.0000
0.00000			
Ph value	10.5458	0.0000	0.0000
5.5620			
Ionic strength molal	0.5516	0.0000	0.0000
0.5343			
Total kmol/h	4793.8003	57792.0976	58784.0190
3790.5811			
Flowrates in kmol/h			
Sulfur Dioxide	0.0000	28.0965	0.0000
0.0016			
Carbon Dioxide	0.0000	0.0000	16.7986
0.0011			
Water	4744.9492	0.0000	1003.2720
3730.4331			
Sodium Bicarbona	0.0000	0.0000	0.0000
0.0000			
Na2CO3	0.0000	0.0000	0.0000
0.0000			
Oxygen	0.0000	0.0000	0.0000
0.0000			
Nitrogen	0.0000	57764.0000	57764.0000
0.0501			
OH-	0.0509	0.0000	0.0000
0.0000			
HCO3-	1.6508	0.0000	0.0000
0.0003			
CO3--	15.1491	0.0000	0.0000
0.0000			
H+	0.0000	0.0000	0.0000
0.0002			
SO3--	0.0000	0.0000	0.0000
3.9050			
HSO3-	0.0000	0.0000	0.0000
24.1899			
Na+	32.0000	0.0000	0.0000
32.0000			

Job Name: Ex-1  
DISTILLATION PROFILE

Unit type : SCDS Unit name: Eqp # 1

Duties Stg	Temp C	Pres bar	* Net Flows *		Feeds kmol/h	Product kmol/h
			Liquid kmol/h	Vapor kmol/h		
MJ/h						
1	15.1	1.00	4767.52		4793.80	58784.02
2	14.7	1.00	4765.37	58761.00		
3	14.6	1.00	4763.04	58759.18		
4	14.7	1.00		58756.76	57792.10	3790.58

Total liquid entering stage 1 at 20.000 C, 4793.800 kmol/h.  
Total liquid entering stage 4 at 14.628 C, 4763.040 kmol/h.

## EK 3 CHEMCAD Benzetim Programında Sülfat Oluşumu Çalışması Örnek Rapor

CHEMCAD 6.0.1

Page 1

Job Name: ATS2Ex-1

### FLWSHEET SUMMARY

Equipment	Label	Stream Numbers			
1	SCDS	1	2	-3	-4
2	MIXE	5	4	-6	
3	REAC	6	-7		

### Stream Connections

Stream	Equipment		Stream	Equipment		Stream	
Equipment	From	To		From	To		From
To							
1		1	4	1	2	7	3
2		1	5		2		
3	1		6	2	3		

Calculation mode : Sequential  
Flash algorithm : Electrolyte

Equipment Calculation Sequence  
1 2 3

No recycle loops in the flowsheet.

Flash Damping factor 0.70



Job Name: ATS2Ex-1

Overall Mass Balance	kmol/h		kg/h	
	Input	Output	Input	Output
Sulfur Dioxide	28.097	0.078	1800.002	4.967
Carbon Dioxide	0.000	16.890	0.002	743.330
Water	4744.949	4733.871	85480.256	85280.686
Sodium Bicarbona	0.000	0.000	0.000	0.000
Sodium Sulfite	0.000	0.000	0.000	0.000
Na2CO3	0.000	0.000	0.000	0.000
Na2SO4	0.000	4.078	0.000	579.311
Oxygen	16.891	14.852	540.489	475.237
Nitrogen	57764.000	57764.000	1618200.682	1618200.682
OH-	0.051	0.000	0.866	0.000
HCO3-	1.658	0.000	101.156	0.000
CO3--	15.232	0.000	914.072	0.000
H+	0.000	0.006	0.000	0.006
SO3--	0.000	0.082	0.000	6.562
HSO3-	0.000	23.859	0.000	1934.221
Na+	32.173	24.016	739.657	552.131
<b>Total</b>	<b>62603.047</b>	<b>62581.735</b>	<b>1707777.314</b>	<b>1707777.201</b>

Job Name: ATS2Ex-1

## COMPONENTS

	ID #	Name	Formula
1	51	Sulfur Dioxide	O2S
2	49	Carbon Dioxide	CO2
3	62	Water	H2O
4	1219	Sodium Bicarbona	CHNaO3
5	1911	Sodium Sulfite	Na2O3S
6	648	Na2CO3	CNa2O3
7	982	Na2SO4	Na2O4S
8	47	Oxygen	O2
9	46	Nitrogen	N2
10	1004	OH-	HO
11	1060	HCO3-	CHO3
12	1059	CO3--	CO3
13	1002	H+	H
14	1026	SO3--	O3S
15	1030	HSO3-	HO3S
16	1198	Na+	Na

## THERMODYNAMICS

K-value model : Ideal Vapor Pressure  
 Enthalpy model : Latent Heat  
 Liquid density : Library

Std vapor rate reference temperature is 0 C.  
 Atmospheric pressure is 1.0132 bar.

## ELECTROLYTE DATA INPUT

Electrolyte model: Pitzer

	ID #	Species
1	648	Na2CO3
2	1219	Sodium Bicarbona
3	1005	H2O
4	1025	SO2
5	1026	SO3--
6	1030	HSO3-
7	1058	CO2
8	1198	Na+
9	1002	H+
10	1004	OH-
11	1059	CO3--
12	1060	HCO3-

No. of reactions 7

Solid formation species:

- 1 Na2CO3
- 2 Sodium Bicarbona

Reaction Stoichiometrics and Parameters:

Reaction  $\ln K = A + B / T + C \ln T + D * T + E * T * T; T, \text{ deg K}$

Job Name: ATS2Ex-1

Reaction 1 Base = Molal

A	B	C	D	E
-1.9621e+000	6.3740e+002	0.0000e+000	-1.5134e-002	0.0000e+000

Species	Stoichiometrics	Form
4	-1.0	SO2
3	-1.0	H2O
6	1.0	HSO3-
9	1.0	H+

Reaction 2 Base = Molal

A	B	C	D	E
-2.1274e+001	1.3334e+003	0.0000e+000	0.0000e+000	0.0000e+000

Species	Stoichiometrics	Form
6	-1.0	HSO3-
9	1.0	H+
5	1.0	SO3--

Reaction 3 Base = Molal

A	B	C	D	E
0.0000e+000	0.0000e+000	0.0000e+000	0.0000e+000	0.0000e+000

Species	Stoichiometrics	Form
1	-1.0	Na2CO3
11	1.0	CO3--
8	2.0	Na+

Reaction 4 Base = Molal

A	B	C	D	E
2.2007e+002	-1.2432e+004	-3.5482e+001	0.0000e+000	0.0000e+000

Species	Stoichiometrics	Form
12	-1.0	HCO3-
9	1.0	H+
11	1.0	CO3--

Reaction 5 Base = Molal

A	B	C	D	E
1.4093e+002	-1.3446e+004	-2.2477e+001	0.0000e+000	0.0000e+000

Species	Stoichiometrics	Form
3	-1.0	H2O
9	1.0	H+
10	1.0	OH-

Reaction 6 Base = Molal

A	B	C	D	E
2.3548e+002	-1.2092e+004	-3.6782e+001	0.0000e+000	0.0000e+000

Species	Stoichiometrics	Form
7	-1.0	CO2
3	-1.0	H2O
9	1.0	H+
12	1.0	HCO3-

Job Name: ATS2Ex-1

Reaction 7 Base = Molal

A	B	C	D	E
0.0000e+000	0.0000e+000	0.0000e+000	0.0000e+000	0.0000e+000

Species	Stoichiometrics	Form
2	-1.0	Sodium Bicarbona
8	1.0	Na+
12	1.0	HCO3-

Henry's Constants:  $\ln H = A + B / T + C \ln T + D * T$   
 $H = \text{kg-atm/mole}; T, \text{deg K}$

	A	B	C	D
1 Sulfur Dioxide 0.0000e+000	6.8418e+001	-5.5788e+003	-8.7615e+000	
2 Carbon Dioxide 1.0454e-002	9.4491e+001	-6.7890e+003	-1.1452e+001	-
8 Oxygen 0.0000e+000	1.0459e+001	-1.0854e+003	0.0000e+000	

Pitzer Interaction Parameters:

Id1	Id2	Eq.form	B0a	B0b	B0c	B1	B2
C							
1025	1025	0	0.0275	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
0.0000							
1026	1058	0	0.0680	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
0.0000							
1026	1002	0	0.1030	0.0000	0.0000	0.3332	0.0000
0.0000							
1030	1058	0	-0.0300	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
0.0000							
1030	1002	0	0.0850	0.0000	0.0000	0.2781	0.0000
0.0000							
1058	1058	2	-0.4922	149.2000	0.0000	0.0000	0.0000
0.0000							
1058	1002	0	0.0330	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
0.0000							
1058	1004	1	0.2600	-0.0016	0.0000	0.0000	0.0000
0.0000							
1198	1002	0	0.0360	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
0.0000							
1198	1004	0	0.0864	0.0000	0.0000	0.2530	0.0000
0.0022							
1198	1059	0	0.1898	0.0000	0.0000	0.8460	0.0000
0.0170							-
1002	1004	0	0.2080	0.0000	0.0000	0.6545	0.0000
0.0000							
1002	1059	0	0.0860	0.0000	0.0000	0.2812	0.0000
0.0000							
1002	1060	0	0.0710	0.0000	0.0000	0.2352	0.0000
0.0000							

Electrolyte enthalpy model.

Job Name: ATS2Ex-1  
EQUIPMENT SUMMARIES

## Scds Rigorous Distillation Summary

Equip. No.	1
Name	
No. of stages	4
1st feed stage	1
2nd feed stage	4
Condenser spec	50.0000
Top pressure bar	1.0000
Iterations	1000
Initial flag	6
Damping factor	0.3000
Calc Reflux mole (kmol/h)	4767.7778
Calc Reflux mass kg/h	86906.6563
Optimization flag	1
Calc. tolerance	1.2611

## Profile Estimations:

Stage	Temp C	Vapor kmol/h	Liquid kmol/h	Pressure bar
-------	-----------	-----------------	------------------	-----------------

## Mixer Summary

Equip. No.	2
Name	
Output Pressure bar	1.1000

## Reactor Summary

Equip. No.	3
Name	
Thermal mode	1
Temperature C	18.8145
Key Component	14
Frac. Conversion	1.0000
Calc H of Reac. (J/kmol)	-2.7130e+008

## Stoichiometrics:

Na2SO4	1.000
Oxygen	-0.500
SO3--	-1.000
Na+	-2.000

Job Name: ATS2Ex-1  
 STREAM PROPERTIES

Stream No.	1	2	3
4			
Name	Atık + H2O	Baca Gazı	Temiz Gaz
Sulfite			
- - Overall - -			
Molar flow kmol/h	4794.0634	57792.0976	58784.1112
3790.8420			
Mass flow kg/h	87236.0115	1620000.7269	1637016.5643
70220.1174			
Temp C	20.0000	40.0000	15.0695
14.6578			
Pres bar	1.1000	1.1000	1.0000
1.0000			
Vapor mole fraction	0.0000	1.000	1.000
0.0000			
Enth MJ/h	-1.3773E+006	16483.	-2.6617E+005
1.0946E+006			
Tc C	656.3485	-146.7462	-140.4911
784.1175			
Pc bar	864.8856	34.0510	33.0069
1133.1059			
Std. sp gr. air = 1	0.628	0.968	0.962
0.640			
Degree API	7.6604	43.5172	43.2293
5.0124			
Average mol wt	18.1967	28.0315	27.8479
18.5236			
Actual dens kg/m3	1019.0437	1.1844	1.1625
1039.8960			
Actual vol m3/h	85.6058	1367835.4204	1408137.5422
67.5261			
Std vap 0 C m3/h	107452.4440	1295331.7204	1317566.3349
84966.5954			
- - Vapor only - -			
Molar flow kmol/h		57792.0976	58784.1112
Mass flow kg/h		1620000.7269	1637016.5643
Average mol wt		28.0315	27.8479
Actual dens kg/m3		1.1844	1.1625
Actual vol m3/h		1367835.4204	1408137.5422
Std liq m3/h		2003.7339	2021.4496
Std vap 0 C m3/h		1295331.7204	1317566.3349
Cp J/kmol-K		29140.4883	29199.0495
Z factor		1.0001	0.9997
Visc Pa-sec		1.843e-005	1.713e-005
Th cond W/m-K		0.0264	0.0245
- - Liquid only - -			
Molar flow kmol/h	4794.0634		
3790.8420			
Mass flow kg/h	87236.0115		
70220.1174			
Average mol wt	18.1967		
18.5236			
Actual dens kg/m3	1019.0437		
1039.8960			

Actual vol m3/h	85.6058
67.5261	
Std vap 0 C m3/h	107452.4440
84966.5954	
Cp J/kmol-K	75044.2737
75250.0976	
Z factor	0.0026
0.0031	
Visc Pa-sec	0.001141
0.001229	
Th cond W/m-K	0.6002
0.5932	
Surf tens N/m	0.0725
0.0729	

Job Name: ATS2Ex-1  
 STREAM PROPERTIES

Stream No.	5	6	7
Name	Oksidasyon H		Sülfat
- - Overall - -			
Molar flow kmol/h	16.8908	3807.7334	3797.6188
Mass flow kg/h	540.4894	70760.6153	70760.6011
Temp C	20.0000	14.6301	18.8145
Pres bar	1.1000	1.1000	1.1000
Vapor mole fraction	1.000	0.004488	0.003978
Enth MJ/h	-2.6131	-1.0946E+006	-1.0946E+006
Tc C	-118.5700	780.3149	734.4270
Pc bar	50.7638	1127.9124	1033.2091
Std. sp gr. air = 1	1.105	0.642	0.643
Degree API	-6.0011	4.9283	5.0969
Average mol wt	31.9990	18.5834	18.6329
Actual dens kg/m3	1.4453	161.2492	176.5408
Actual vol m3/h	373.9551	438.8278	400.8173
Std vap 0 C m3/h	378.5849	85345.1917	85118.4870
- - Vapor only - -			
Molar flow kmol/h	16.8908	17.0873	15.1081
Mass flow kg/h	540.4894	543.0093	479.4073
Average mol wt	31.9990	31.7785	31.7319
Actual dens kg/m3	1.4453	1.4624	1.4393
Actual vol m3/h	373.9551	371.3030	333.0745
Std liq m3/h	0.4794	0.4826	0.4262
Std vap 0 C m3/h	378.5849	382.9892	338.6270
Cp J/kmol-K	29325.2538	29365.8373	29409.3754
Z factor	0.9993	0.9991	0.9991
Visc Pa-sec	2.013e-005	1.964e-005	1.981e-005
Th cond W/m-K	0.0259	0.0254	0.0257
- - Liquid only - -			
Molar flow kmol/h		3790.6461	3782.5108
Mass flow kg/h		70217.6059	70281.1938
Average mol wt		18.5239	18.5806
Actual dens kg/m3		1039.8778	1037.4719
Actual vol m3/h		67.5249	67.7427
Std vap 0 C m3/h		84962.1992	84779.8600
Cp J/kmol-K		75189.8613	75447.9678
Z factor		0.0035	0.0031
Visc Pa-sec		0.001230	0.001076
Th cond W/m-K		0.5931	0.5979
Surf tens N/m		0.0729	0.0728



Job Name: ATS2Ex-1  
FLOW SUMMARIES

Stream No.	1	2	3
4			
Stream Name	Atık + H2O	Baca Gazı	Temiz Gaz
Sulfite			
Temp C	20.0000	40.0000	15.0695
14.6578			
Pres bar	1.1000	1.1000	1.0000
1.0000			
Enth MJ/h	-1.3773E+006	16483.	-2.6617E+005 -
1.0946E+006			
Vapor mole fraction	0.00000	1.0000	1.0000
0.00000			
Ph value	10.5452	0.0000	0.0000
5.5808			
Ionic strength molal	0.5546	0.0000	0.0000
0.5394			
Total kmol/h	4794.0634	57792.0976	58784.1112
3790.8420			
Flowrates in kmol/h			
Sulfur Dioxide	0.0000	28.0965	0.0000
0.0016			
Carbon Dioxide	0.0000	0.0000	16.8886
0.0011			
Water	4744.9492	0.0000	1003.2740
3730.5208			
Sodium Bicarbona	0.0000	0.0000	0.0000
0.0000			
Sodium Sulfite	0.0000	0.0000	0.0000
0.0000			
Na2CO3	0.0000	0.0000	0.0000
0.0000			
Na2SO4	0.0000	0.0000	0.0000
0.0000			
Oxygen	0.0000	0.0000	0.0000
0.0000			
Nitrogen	0.0000	57764.0000	57764.0000
0.0501			
OH-	0.0509	0.0000	0.0000
0.0000			
HCO3-	1.6578	0.0000	0.0000
0.0004			
CO3--	15.2321	0.0000	0.0000
0.0000			
H+	0.0000	0.0000	0.0000
0.0002			
SO3--	0.0000	0.0000	0.0000
4.0779			
HSO3-	0.0000	0.0000	0.0000
24.0170			
Na+	32.1730	0.0000	0.0000
32.1730			
Stream No.	5	6	7

Stream Name	Oksidasyon H		Sülfat
Temp C	20.0000	14.6301	18.8145
Pres bar	1.1000	1.1000	1.1000
Enth MJ/h	-2.6131	-1.0946E+006	-1.0946E+006
Vapor mole fraction	1.0000	0.0044875	0.0039783
Ph value	0.0000	5.5807	4.0284
Ionic strength molal	0.0000	0.5394	0.3587
Total kmol/h	16.8908	3807.7330	3797.6188
Flowrates in kmol/h			
Sulfur Dioxide	0.0000	0.0018	0.0775
Carbon Dioxide	0.0000	0.0014	0.0014
Water	0.0000	3730.5213	3730.5970
Sodium Bicarbona	0.0000	0.0000	0.0000
Sodium Sulfite	0.0000	0.0000	0.0000
Na2CO3	0.0000	0.0000	0.0000
Na2SO4	0.0000	0.0000	4.0784
Oxygen	16.8908	16.8908	14.8516
Nitrogen	0.0000	0.0501	0.0501
OH-	0.0000	0.0000	0.0000
HCO3-	0.0000	0.0001	0.0000
CO3--	0.0000	0.0000	0.0000
H+	0.0000	0.0002	0.0063
SO3--	0.0000	4.0784	0.0820
HSO3-	0.0000	24.0163	23.8586
Na+	0.0000	32.1730	24.0161

Job Name: ATS2Ex-1 DISTILLATION PROFILE

Unit type : SCDS Unit name: Eqp # 1

Duties Stg	Temp C	Pres bar	* Net Flows *		Feeds kmol/h	Product kmol/h
			Liquid kmol/h	Vapor kmol/h		
MJ/h						
1	15.1	1.00	4767.78		4794.06	58784.11
2	14.7	1.00	4765.62	58761.09		
3	14.6	1.00	4763.34	58759.29		
4	14.7	1.00		58756.92	57792.10	3790.84

Total liquid entering stage 1 at 20.000 C, 4794.063 kmol/h.  
 Total liquid entering stage 4 at 14.629 C, 4763.342 kmol/h.

## ÖZGEÇMİŞ

**Adı Soyadı** : Yasemin İLHAN

**Doğum Yeri** : ANKARA

**Doğum Tarihi** : 11 Ekim 1985

**Medeni Hali** : Evli

**Yabancı Dili** : İngilizce, Almanca

### **Eğitim Durumu (Kurum ve yıl)**

**Lise** : Bilim Fen Lisesi (1999 - 2003)

**Lisans** : Ankara Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya  
Mühendisliği (2004-2009)

: Erasmus Öğrenci Değişim Programı, Technische Universitaet  
Clausthal, Chemieingenieurwesen (2007-2008)

: Anadolu Üniversitesi, İktisadi ve İdari bilimler Fakültesi,  
İşletme Bölümü (2005- 2010)

**Yüksek Lisans** : Ankara Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya  
Mühendisliği Anabilim Dalı (Şubat 2010-Temmuz 2012)

### **Çalıştığı Kurumlar ve Yıl**

Ciner Grubu, Ankara, Proje Mühendisi (2009 –Halen)

Çevre Görevlisi Belgesi, 2011

Ankara Şeker Fabrikası, Ankara, (2008, Yaz Stajı)

Unilever, İzmit (2007, Yaz Stajı)

Paramount's Kings Dominion, ABD (2006, 3 Ay)

### **Yayınları**

ICCI Enerji ve Çevre Fuarı ve Konferansı, Bildiri Sunumu, 12-14 Mayıs 2010, Asfaltitin Sıvılaştırılması Sonucu Elde Edilen Ham Petrolün Diğer Ham Petrol Örnekleriyle Karşılaştırılması

9. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, Bildiri Sunumu, 22-25 Haziran 2010, Zeolit Türevlerinden Olan Klinoptilolitin Baca Gazı Arıtım Sistemlerinde Kullanımının Değerlendirilmesi

9. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, Poster Sunumu, 22-25 Haziran 2010, Zeolit ile CO<sub>2</sub> Tutulması ve Depolanmasının Değerlendirilmesi