



**YÜKSEK KONSANTRASYONDA SO₂
İÇEREN BACAGAZININ FOSFAT
KAYASI SÜSPANSİYONUNDA ÜÇ
FAZLI REAKSİYONUN İNCELENMESİ**

Esra FALCİ

**Yüksek Lisans Tezi
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Temel İşlemler ve Termodinamik Bilim Dalı
Prof. Dr. M. Şahin GÜLABOĞLU
2018**

Her hakkı saklıdır

**ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**YÜKSEK KONSANTRASYONDA SO₂ İÇEREN BACAGAZININ
FOSFAT KAYASI SÜSPANSİYONUNDA ÜÇ FAZLI
REAKSİYONUN İNCELENMESİ**

Esra FALCI

**KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
Temel İşlemler ve Termodinamik Bilim Dalı**

**ERZURUM
2018**

Her hakkı saklıdır



T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



TEZ ONAY FORMU

YÜKSEK KONSANTRASYONDA SO₂ İÇEREN BACAGAZININ FOSFAT KAYASI SÜSPANSİYONUNDA ÜÇ FAZLI REAKSİYONUN İNCELENMESİ

Prof. Dr. M. Şahin GÜLABOĞLU danışmanlığında, Esra FALCI tarafından hazırlanan bu çalışma, 28./08/2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı – Temel İşlemler ve Termodinamik Bilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak oybirliği / oy çaklığı (3/4) ile kabul edilmiştir.

Başkan : Prof.Dr. M.Şahin Gülaboğlu

İmza :

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Ramazan Orhan

İmza :

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Hatice Bayrakçeken

İmza :

Yukarıdaki sonuç;

Enstitü Yönetim Kurulu 29./08./2018 tarih ve 34./13..... nolu kararı ile onaylanmıştır.

Prof. Dr. Mehmet KARAKAN
Enstitü Müdürü ✓

Bu çalışma BAP, projeleri kapsamında desteklenmiştir.
Proje No: FHD-2018-6744

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

YÜKSEK KONSANTRASYONDA SO₂ İÇEREN BACAGAZININ FOSFAT KAYASI SÜSPANSİYONUNDA ÜÇ FAZLI REAKSİYONUN İNCELENMESİ

Esra FALCI

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Temel İşlemler ve Termodinamik Bilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. M. Şahin GÜLABOĞLU

Bu çalışmada, yaş baca gazı desülfürizasyonu için Mardin-Mazıdağı fosfat kayası kullanılmış ve çeşitli parametrelerin SO₂ absorpsiyonu üzerine etkisi incelenmiştir. Deneyle üç fazlı, çifte karıştırmalı reaktör içerisinde gerçekleştirilmiştir. Bu reaktör içine; hava + SO₂ + CO₂ gaz karışımı ve fosfat kayası süspansiyonu sürekli olarak beslenmiş ve SO₂'nin absorpsiyonu sağlanmıştır. Deneyle, gerçek sistemlere uygunluğundan 40°C ve 55°C sıcaklıklarda yapılmıştır.

SO₂ absorpsiyonunun sıcaklığın artması ile azaldığı, CO₂ konsantrasyonunun artması ile arttığı gözlenmiştir. Bu çalışmalardan elde edilen en iyi verim şartlarında gaz fazının sürekliliği sağlanarak yarı kesikli çalıştırılan sistemde 8 saat reaksiyona girmiş cevherin yapısı incelenmiştir. SO₂ ile fosfat kayasının reaksiyonu sonucunda yapısında bulunan CaCO₃'ün uzaklaştırıldığı tespit edilmiştir.

2018, 69 sayfa

Anahtar Kelimeler: Fosfat kayası, Yaş baca gazı desülfürizasyonu, SO₂ absorpsiyonu, Üç fazlı reaksiyon

ABSTRACT

Master Thesis

INVESTIGATION OF THREE-PHASE REACTION IN PHOSPHATE ROCK SUSPENSION OF FLUE GAS CONTAINING SO₂ AT HIGH CONCENTRATION

Esra FALCI

Ataturk University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemical Engineering
Department of Basic Operations and Thermodynamics

Supervisor: Prof. Dr. M. Şahin GÜLABOĞLU

In this study, Mardin-Mazıdağı phosphate rock has been used for wet flue gas desulphurization and the effect of various parameters on SO₂ have been analyzed. Experiments have been done in three-phase and double mixing reactor. Air + SO₂ + CO₂ gas mixture and phosphate rock suspension have been send continually inside of this reactor and the absorption of SO₂ has been ensured. Experiments have been done in 40°C and 55°C temperatures in terms of suitability with real systems.

It has been seen that when the temperature increases, SO₂ absorption decreases and when CO₂ concentration increases, it increases. In the best yield conditions obtained from these studies, ensuring the gas phase continually, the structure of ore which reacted for 8 hours in the semi-batch run systems has been analyzed. It is determined that CaCO₃ which is being found in the structure of phosphate rock has been removed as a result of the reaction of SO₂ with the phosphate rock.

2018, 69 pages

Keywords: Phosphate rock, Wet flue gas desulphurization, SO₂ absorption, Three phase reaction

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans sürecimin her aşamasında yardımını eksik etmeyen bilgisi ve tecrübesi ile bana yol gösteren tez yöneticim Sayın Prof. Dr. M. Şahin GÜLABOĞLU'na saygı ve teşekkürlerimi sunuyorum.

Tez çalışmalarım sırasında tecrübe ve bilgilerini benden esirgemeyen Sayın Dr. Öğretim Üyesi Hayrunnisa MAZLUMOĞLU'na, Sayın Dr. Öğretim Üyesi Hatice BAYRAKÇEKEN'e, Fırat Üniversitesi öğretim görevlilerinden Arş. Gör. Dr. Hasan ARSLANOĞLU'na teşekkürlerimi sunuyorum. Kıymetli arkadaşım Fatma YILDIRIM'a ve teknik yardımlarından dolayı Sayın Cemil Cahit BİLGİN'e teşekkür ederim.

Hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini benden esirgemeyen, bugünlere gelmemde en büyük emeğe sahip olan sevgili aileme, sonsuz teşekkür ederim.

Tez çalışmamı destekleyen Atatürk Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Fonuna teşekkür ederim.

Esra FALCİ

Ağustos, 2018

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	viii
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	3
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	36
3.1. Cevherin Hazırlanması ve İncelenmesi	36
3.2. Deney Düzenegi	37
3.3. Analiz için Kullanılan Cihazlar	39
3.3.1. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR)	39
3.3.2. Termal analiz	40
3.4. Kimyasal Analizin Yapılışı	41
3.4.1. Fosfat cevherinin çözünmesi	41
3.4.2. Fosfat cevherinde SiO ₂ tayini.....	41
3.4.3. Fosfat cevherinde P ₂ O ₅ tayini.....	41
3.4.4. Fosfat cevherinde flor tayini.....	42
3.4.5. Fosfat cevherinde Fe ₂ O ₃ tayini.....	43
3.4.6. Fosfat cevherinde Al ₂ O ₃ tayini.....	43
3.4.7. Fosfat cevherinde CaO ve MgO tayini	44
3.4.8. Fosfat cevherinde CO ₂ tayini	44
3.4.9. Fosfat cevherinde kızdırma kaybı	45
4. ARAŞTIRMA BULGULARI	46
4.1. SO ₂ Molar Akısı Üzerine Sıvı Karıştırma Hızının Etkisi.....	46
4.2. SO ₂ Molar Akısı Üzerine Gaz Karıştırma Hızının Etkisi.....	47
4.3. Sıcaklığın SO ₂ Molar Akısı Üzerine Etkisi.....	48
4.4. O ₂ Konsantrasyonunun SO ₂ Molar Akısı Üzerine Etkisi.....	49

4.5. CO ₂ Konsantrasyonunun SO ₂ Molar Akısı Üzerine Etkisi	53
4.6. SO ₂ Konsantrasyonunun SO ₂ Molar Akı Üzerine Etkisi	57
4.7. SO ₂ Molar Akısı Üzerine Gaz Debinin Etkisi	59
4.8. Yarı Kesikli Sistemde SO ₂ 'nin Fosfat Cevheri Üzerine Etkisi	60
5. TARTIŞMA ve SONUÇ.....	61
KAYNAKÇA.....	66
ÖZGEÇMİŞ	70



SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

\dot{V}	Gaz Debisi ($L \cdot s^{-1}$)
θ	Açı ($^{\circ}$)
$Y_{SO_2,Çıkış}$	SO ₂ 'nin Çıkış Akımındaki Gaz Faz Fraksiyonu
$Y_{SO_2,Giriş}$	SO ₂ 'nin Giriş Akımındaki Gaz Faz Fraksiyonu
A	Alan (cm^2)
mL	Mililitre
mmHg	Milimetre Civa
N_{SO_2}	SO ₂ 'nin Molar Akısı ($mol \cdot cm^{-2} \cdot s^{-1}$)
$N_{SO_2,s}$	SO ₂ 'nin Süspansiyon İçindeki Molar Akısı ($mol \cdot cm^{-2} \cdot s^{-1}$)
P	Atmosfer Basıncı (atm)
ppm	Milyonda Bir Birim
R	Gaz Sabiti ($atm \cdot L \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)
Re	Reynolds Sayısı
rpm	Dakikada Devir Sayısı
T	Sıcaklık (K)
μg	Mikrogram
μm	Mikrometre

Kısaltmalar

FGD	Baca Gazı Desülfürizasyonu
HKDY	Hava Kalitesi Değerlendirme ve Yönetimi Yönetmeliği
KVS	Kısa Vadeli Sınır Değer
SWFGD	Deniz Suyu Baca Gazı Desülfürizasyonu

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Katı ürünün ortamda çözünmesi.....	28
Şekil 2.2. Katı ürünün ortamda çözünmediği durum.....	29
Şekil 2.3. Katı partikülün ortamda az miktarda çözündüğü durum.....	30
Şekil 2.4. Katı partikül çapının film kalınlığından büyük olduğu durum.....	31
Şekil 2.5. Katı partikül çapının sıvı film kalınlığından küçük olduğu durum.....	32
Şekil 3.1. Ham fosfat cevherinin TG diyagramı.....	37
Şekil 3.2. Yaş baca gazı desülfürizasyonu için kullanılan deney düzeneği.....	38
Şekil 4.1. SO ₂ Molar akısının sıvı karıştırma hızı ile değişimi.....	47
Şekil 4.2. SO ₂ Molar akısının gaz karıştırma hızı ile değişimi.....	48
Şekil 4.3. Sıcaklığın SO ₂ molar akısı üzerine etkisi.....	49
Şekil 4.4. 2000 ppm SO ₂ değerinde O ₂ konsantrasyonuna karşı SO ₂ molar akısının değişimi.....	50
Şekil 4.5. 3000 ppm SO ₂ değerinde O ₂ konsantrasyonuna karşı SO ₂ molar akısının değişimi.....	51
Şekil 4.6. 4000 ppm SO ₂ değerinde O ₂ konsantrasyonuna karşı SO ₂ molar akısının değişimi.....	52
Şekil 4.7. 5000 ppm SO ₂ değerinde O ₂ konsantrasyonuna karşı SO ₂ molar akısının değişimi.....	53
Şekil 4.8. 2000 ppm SO ₂ değerinde CO ₂ konsantrasyonuna karşı SO ₂ molar akısının değişimi.....	54
Şekil 4.9. 3000 ppm SO ₂ değerinde CO ₂ konsantrasyonuna karşı SO ₂ molar akısının değişimi.....	55
Şekil 4.10. 4000 ppm SO ₂ değerinde CO ₂ konsantrasyonuna karşı SO ₂ molar akısının değişimi.....	56
Şekil 4.11. 5000 ppm SO ₂ değerinde CO ₂ konsantrasyonuna karşı SO ₂ molar akısının değişimi.....	57
Şekil 4.12. SO ₂ konsantrasyonunun SO ₂ molar akısı üzerine etkisi.....	58
Şekil 4.13. Gaz debisinin SO ₂ molar akısı üzerine etkisi.....	59
Şekil 4.14. 8 saat muamele görmüş cevherin TG diyagramı.....	60

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1 SO ₂ 'e ait bazı fiziksel, kimyasal ve termodinamik özellikler.....	4
Çizelge 2.2. Hava kalitesi değerlendirme ve yönetimi (HKDY)yönetmeliği geçiş dönemi uzun vadeli ve kısa vadeli sınır değerlerinde kademeli azaltım.....	8
Çizelge 2.3. Sanayi kaynaklı hava kirliliğinin kontrolü yönetmeliği SO ₂ emisyon sınır değerleri.....	10
Çizelge 2.4. Türkiye'de kurulmuş termik santral ve yağ baca gazı üniteleri.....	23
Çizelge 2.5. Önemli fosfat mineralleri.....	24
Çizelge 2.6. Türkiye'de fosfat yatağı rezervleri	25
Çizelge 3.1. Fosfat Cevherinin Kimyasal Analizi	36
Çizelge 4.1. SO ₂ Molar Akısının Sıvı Karıştırma Hızı ile Değişimi (%2 çamur konsantrasyonu, % 15 CO ₂ konsantrasyonu, % 15 O ₂ konsantrasyonu, 4000 mL/dk gaz karışımının debisi, 3000 ppm SO ₂ konsantrasyonu, 40°C sıcaklık,1000 rpm gaz karıştırma hızında değerler sabit tutulmuştur.).....	46
Çizelge 4.2. SO ₂ Molar Akısının Gaz Karıştırma Hızı ile Değişimi (%2 çamur konsantrasyonu, % 15 CO ₂ debisi 4000 mL/dk gaz karışımının debisi, 3000 ppm SO ₂ konsantrasyonu, 40°C sıcaklık, 300rpm sıvı karıştırma hızında değerler sabit tutulmuştur).....	47
Çizelge 4.3. Sıcaklığın SO ₂ Molar Akısı Üzerine Etkisi (%2 çamur konsantrasyonu, % 15 CO ₂ konsantrasyonu, 4000 mL/dk gaz debisi, 300rpm sıvı karıştırma hızı, 800 rpm gaz karıştırma hızı, 3000 ppm SO ₂ konsantrasyonunda değerler sabit tutulmuştur).....	48
Çizelge 4.4. 2000 ppm SO ₂ değerinde O ₂ Konsantrasyonuna Karşı SO ₂ Molar Akısının Değişimi (%2 çamur konsantrasyonu, %15 CO ₂ konsantrasyonu, 4000 mL/dk gaz karışım debisi, 300 rpm sıvı karıştırma hızı, 800 rpm gaz karıştırma hızı, 2000 ppm SO ₂ konsantrasyonu değerleri sabit tutulmuştur)	50
Çizelge 4.5. 3000 ppm SO ₂ değerinde O ₂ Konsantrasyonuna Karşı SO ₂ Molar Akısının Değişimi (%2 çamur konsantrasyonu, %15CO ₂ konsantrasyonu, 4000	

mL/dk gaz karışım debisi, 300 rpm sıvı karıştırma hızı, 800 rpm gaz karıştırma hızı, 3000 ppm SO ₂ konsantrasyonu değerleri sabit tutulmuştur)	51
Çizelge 4.6. 4000 ppm SO ₂ değerinde O ₂ Konsantrasyonuna Karşı SO ₂ Molar Akısının Değişimi (%2 çamur konsantrasyonu, %15 CO ₂ konsantrasyonu, 4000 mL/dk gaz karışım debisi, 300 rpm sıvı karıştırma hızı, 800 rpm gaz karıştırma hızı, 4000 ppm SO ₂ konsantrasyonu değerleri sabit tutulmuştur)	52
Çizelge 4.7. 5000 ppm SO ₂ değerinde O ₂ Konsantrasyonuna Karşı SO ₂ Molar Akısının Değişimi (%2 çamur konsantrasyonu, %15 CO ₂ konsantrasyonu, 4000 mL/dk gaz karışım debisi, 300 rpm sıvı karıştırma hızı, 800 rpm gaz karıştırma hızı, 5000 ppm SO ₂ konsantrasyonu değerleri sabit tutulmuştur)	53
Çizelge 4.8. 2000 ppm SO ₂ değerinde CO ₂ Konsantrasyonuna Karşı SO ₂ Molar Akısının Değişimi (%2 çamur konsantrasyonu, %15 O ₂ konsantrasyonu, 4000 mL/dk gaz debisi, 300 rpm sıvı karıştırma hızı, 800 rpm gaz karıştırma hızı sabit şartlarda)	54
Çizelge 4.9. 3000 ppm SO ₂ değerinde CO ₂ Konsantrasyonuna Karşı SO ₂ Molar Akısının Değişimi (%2 çamur konsantrasyonu, %15 O ₂ konsantrasyonu, 4000 mL/dk gaz debisi, 300 rpm sıvı karıştırma hızı, 800 rpm gaz karıştırma hızı sabit şartlarında)	55
Çizelge 4.10. 4000 ppm SO ₂ değerinde CO ₂ Konsantrasyonuna Karşı SO ₂ Molar Akısının Değişimi (%2 çamur konsantrasyonu, %15 O ₂ konsantrasyonu, 4000 mL/dk gaz debisi, 300 rpm sıvı karıştırma hızı, 800 rpm gaz karıştırma hızı sabit şartlarda)	56
Çizelge 4.11. 5000 ppm SO ₂ değerinde CO ₂ Konsantrasyonuna Karşı SO ₂ Molar Akısının Değişimi (%2 çamur konsantrasyonu, %15 O ₂ konsantrasyonu, 4000 mL/dk gaz debisi, 300 rpm sıvı karıştırma hızı, 800 rpm gaz karıştırma hızı sabit şartlarda)	57
Çizelge 4.12. SO ₂ Konsantrasyonunun SO ₂ Molar Akısı Üzerine Etkisi (%2 çamur konsantrasyonu, %15 CO ₂ konsantrasyonu, %15 O ₂ konsantrasyonu	

4000 mL/dk gaz debisi, 300 rpm sıvı karıştırma hızı, 800 rpm gaz karıştırma hızında sabit tutulmuştur).....58

Çizelge 4.13. Gaz Debisinin SO₂ Molar Akısı Üzerine Etkisi (%2 çamur konsantrasyonu, %15 CO₂ konsantrasyonu, 15 O₂ konsantrasyonu, 40°C, 3000 ppm SO₂, 300 rpm sıvı karıştırma hızı 800 rpm gaz karıştırma hızında değerler sabit tutulmuştur).....59



1. GİRİŞ

Endüstriyel devrimin gelişmesi ve globalleşen dünyada yaşam standartları artmakta şehirler büyümekte, endüstrileşme hızla ilerlemektedir. Bunun yanı sıra çevresel düzenlemelerdeki eksiklikler sonucu gittikçe artan hava kirliliği pek çok ülkede sağlık ve çevre sorunlarına yol açmaktadır. Sıkışık düzende, içinde kendimizi yaşamaya hapsettiğimiz kentlerde; ulaşım, ısınma, aydınlanma için gerekli enerji için kullanılan yakıtlar ve her gün çeşitlenen tüketim artıkları havayı yoğun gaz ve toz kalıntılarıyla kirletmektedir (Muezzinoglu 2000).

Hava kirliliğine sebep olan en büyük etken fosil yakıtlarının yanmasıdır. Dünyanın büyük bir kısmın enerji ihtiyacını fosil yakıtlardan karşılamaktadır. Fosil yakıtları; petrol, doğalgaz, kömür olarak bilinmektedir. Bu fosil yakıtlarından en çok bulunanı kömürdür. Petrol rezervlerinin kısıtlı olmasından dolayı en çok kullanılan yakıt kömürdür. Fosil yakıtların yanması sonucunda çeşitli zehirli gazlar açığa çıkmakta ve atmosfere ciddi zararlar vermektedir. Zehirli gazlar solunum yoluyla insan sağlığına ciddi zararlar verebilir. Yüksek oranda kirletici ihtiva eden kömürlerin yakılması ile özellikle şehir merkezlerinde hava kirliliğine neden olmaktadır. Bu kirlilik sonucunda yine biz insanlar dolaylı ve direkt olarak zarar görmekteyiz. Hastalıklar ve yaşam kalitesinin düşmesi gibi farklı şekillerde etkilenmekteyiz.

Fosil yakıt bağımlılığının yol açtığı emisyonlar, yerel, bölgesel ve küresel çevre sorunlarına yol açıyor; bu sorunları giderek, iklim değişikliği boyutlarına büyütüyor. Dolayısıyla, bu kaynaklardan dolayı oluşan kirliliği insan sağlığına zarar vermeyecek ve ekolojik dengeyi bozmayacak duruma getirmek gerekiyor.

Bu problemlerin çözümüne yönelik olarak yakıtların kükürtsüzleştirilmesi konusunda geniş çapta araştırmalar yapılmış ve kömürün temizlenmesi için değişik yöntemler uygulanır hale getirilmiştir. Yalnız bu yöntemler verimli ve ekonomik bir şekilde bazı kömür cinslerine uygulanması mümkün olmamıştır. Özellikle düşük kalitedeki

kömürlerin önceden desülfürizasyonu yerine yanma sonrası baca gazlarının kükürtsüzleştirilmesi geniş kapsamda uygulanır hale getirilmiştir. Bu konuda kuru, yarı kuru ve yaş desülfürizasyon (kükürtsüzleştirme) yöntemleri geliştirilmiş ve etkinliğin artırılması konusunda çalışmalar devam etmektedir. Ülkemizde büyük kuvvet santrallerinde baca gazlarına değişik yöntemlerde desülfürizasyon uygulanmaktadır. Desülfürizasyon sonucu elde edilen katı artıklar herhangi bir işlemde kullanılmadığından depolanmakta ve ilave çevre problemleri oluşturmaktadır.

Bu çalışmada baca gazı desülfürizasyonu için depolama problemi olmayacak, sanayide kullanılabilecek katı ürünün eldesine yönelik yaş usul kapsamında bir yöntem geliştirilmesi amaçlanmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER

Hava kirliliği, “atmosferde bulunan kirleticilerin insan sağlığı, bitki ve ekolojik dengeye zararlı etkiler meydana getirecek konsantrasyon ve sürede atmosferde bulunması” şeklinde tanımlanabilir. Hava kirliliğinin birincil kaynağı yanma reaksiyonlarıdır. Hava kirliliğinin başlıca nedenleri fabrikalar, motorlu araçlar, ısınma, enerji üretimi olarak sayılabilir. Teorik olarak yanma gerçekleştiğinde yakıt içindeki hidrojen ve karbon havanın oksijeni ile birleşerek ısı, ışık, karbondioksit ve su buharı açığa çıkar. Bununla beraber yakıttaki safsızlıklar, uygun olmayan hava/yakıt oranı ve ya çok yüksek ya da çok düşük yanma sıcaklıkları karbon monoksit, kükürt oksitleri, azot oksitleri, uçucu kül ve yanmayan hidrokarbonlar gibi hepsi hava kirleticileri olan maddelerin açığa çıkmasına sebep olabilir. En önemli hava kirleticilerinden; Azot Oksit (NO_x), Karbon monoksit (CO), Partikül maddeler (PM) ve Kükürt Oksit (SO_x) öncelikli olarak, araç emisyonlarından ve fosil yakıtların fabrikalarda, termik santrallerde rafinerilerde, ofis binalarında, evlerde ve yakma tesislerinde, yakılması sonucu ortaya çıkmaktadır (Özdemir 2008).

NO , NO_2 ve benzeri bileşiklerin tümü azot oksit (NO_x) olarak tanımlanmaktadır. NO_x 'in atmosferdeki bulunuşu yaklaşık olarak yarı yarıya taşıt egzozu ve sabit yakma tesislerinden dolaydır. Yanma olayında sıcaklık yükselmesi hava azotunun oksitlenmesine sebep olur. Meydana gelen NO atmosferde düşük sıcaklıkta havadaki oksijen ile reaksiyona girerek NO_2 oluşturur. Bu da havadaki nem ile birleşerek HNO_3 e dönüşür. Karbon monoksit gazı, yakıtın yüksek sıcaklıklarda yanması sonucu ortaya çıkar. Yanma olaylarının çok yüksek sıcaklıkta yürütülmemesi halinde bu iki oluşumunda çevresel tehlike önemsenecek derecededir.

Hava kirletici emisyonların en yaygın olanı kükürt dioksit (SO_2) dir. SO_2 , renksiz bir gaz olup havada 0,3-1 ppm seviyelerine ulaştığı zaman ağızda karakteristik bir tat bırakıp, 3 ppm'in üstünde ise boğucu bir hisse yol açmaktadır. Her yıl tonlarca SO_2 çeşitli kaynaklardan yayılarak, atmosfere karışmaktadır. Bu emisyonların en önemli bölümü elektrik üretmek amacıyla çok büyük miktarlarda kükürtlü katı ve sıvı yakıtlar

yakan termik santrallerden meydana gelmektedir (İlhan vd. 2011). SO₂ yakıt olarak kömürün kullanıldığı şehirlerde daha yüksek konsantrasyon da olduğu görülmektedir. SO₂ oluşumunun %69,4 endüstri kaynaklı, %10'luk kısmı volkanik patlamalar ve bitki çürümesi gibi doğal olaylardan %3,7'si ise ulaşımdan, %16'sı diğer sebeplerden kaynaklanmaktadır.

Yüksek konsantrasyonda kükürt dioksit solunması halinde, solunan SO₂'nin büyük bir bölümü üst solunum yollarında tutulur. Bunun sonucu olarak; bronşit ve akciğer hastalıkları meydana gelir. Solunmasıyla beraber oluşan etki, solunum yollarında değişme, hırıltılı solunum ve nefes darlığı gibi semptomlarda artış şeklinde ortaya çıkar. Düşük düzeylerde SO₂ etkileşiminde bile kalp ve solunum sistemi hastalıklarına bağlı ölümlerde artışlar gözlenmiştir (Cankaytar vd 2013).

Çizelge 2.1 SO₂'e ait bazı fiziksel, kimyasal ve termodinamik özellikler

Renk	Renksiz	
Koku	Keskin	
Molekül Ağırlığı (kg/kmol)	64,063	
Kaynama Noktası (°C)	-10	
Erime Noktası (°C)	-72,7	
C_p (J/(mol.K))	25°C	39,89
C_v (J/(mol.K))	25°C	31,58
Viskozite(poise)	0°C	0,400
	10°C	0,012

Çevre kirliliğine neden olan ve insan sağlığına olumsuz etkileyen kükürt, kömürde üç farklı şekilde bulunur. Bunlar; organik, piritik ve sülfat olarak bilinir.

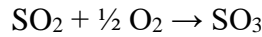
Organik kükürt; kömürün organik matriksinin bir elemanı olup alifatik ve aromatik tiyoller, alifatik-aromatik ve karışık tiyoeterler, ditiyoeterler ve halkalı sülfürler şeklinde bulunabilmektedir. Kömürden kömüre, bu kükürt türlerinin oranları farklılıklar

göstermekte ve yüksek ranklı kömürlerde, aromatik bileşikler şeklindeki kükürt oranının daha fazla olduğu belirtilmektedir (Elliott 1981).

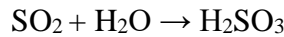
Piritik kükürt olarak adlandırılan, markazit ve pirit şeklinde bulunan kısım çoğu zaman kömürün toplam kükürdünün yarısından daha fazlasını oluşturmaktadır. Piritik kükürdün kömür içerisindeki oranı ve fiziksel dağılımı, kömürden kömüre farklılıklar göstermektedir. Kömür yapısı içerisindeki pirit; ince damarlar, büyük kristaller ve/veya çok ince dağılmış küçük kristaller şeklinde bulunabilmektedir (Elliott 1981).

Sülfat kükürdü başlıca demir, kalsiyum ve baryum sülfatları halinde olup oranı, kömürün havaya maruz kalma süresi ile artmaktadır. Sülfat şeklindeki kükürt, en yüksek oksidasyon basamağında olduğundan daha fazla yükseltgenmez ve yüksek olmayan sıcaklıklardaki yanma sonunda genelde külde kalmaktadır (Attar 1978).

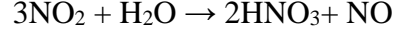
Kükürt içeren kömürlerin yanması sonucu ortamda bulunan kükürt türleri SO₂ ye dönüşür. Atmosferde tozların ve güneş ışığının katalitik etkisiyle SO₂'nin SO₃ dönüşümü de bu süreçte yer alır.



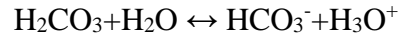
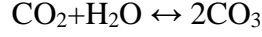
Atmosferde bulunan nem ile bu yanma ürünü gazların reaksiyonu sonucu asit yağmurları oluşur. Kükürt dioksit ve kükürt trioksit suda yüksek oranda çözünen maddelerdir.



NO_x ler de yine havadaki nem ile reaksiyona girerek nitrik asit (HNO₃) oluşumuna neden olur.



Yağmur suyu içinde çözülmüş CO_2 ihtiva ettiği için de asidiktir. Yağmur suyunda çözünen CO_2 , karbonik aside (H_2CO_3) dönüşür. Karbonik asit zayıf asittir.



Asit yağışlarında genel olarak H_2SO_4 ; (H^+) ve (SO_4^-), HNO_3 ise (H^+), (NO_3^-) şeklinde ayrılarak yağmur suyu içerisinde çözülmüş olarak bulunmaktadır.

Normal koşullarda yağmur suyunun pH'sının 5,6 olması gerekir. Yukarıda bahsedilen gazların çözülmüş olduğu yağmur suyunun pH değeri 5 den küçüktür. (Toros, 2000). Asit yağmurlarının toprak, bitkiler, yeraltı suları ve hayvanlar üzerinde de olumsuz etkileri vardır.

Asit yağmurları özellikle göllerde asitliği artırarak bu göllerde yaşayan canlıların yaşamını olumsuz etkileyerek türlerinin azalmasına neden olmaktadır. Göller üzerinde kar ve don halinde bulunan asitli tabaka, havanın ilkbahar da ani ısınmasıyla göl ekosistemini bozmaktadır. Bu hızlı değişime ayak uyduramayan canlılar zarar görmektedir. Sülfürik asit balıkların yaşamını sağlayan oksijen tuz ve gıdaların azalmasına neden olur(Toros, 2000).

Asit yağmurlarının bitkiler üzerine olumsuz etkisi bilimsel olarak kanıtlanmıştır. Asit yağmurları, ağaçların en önemli organı olan ve fotosentez yoluyla asimilatların üretildiği yaprakların yüzeyine ulaşan asitler, yaprak yüzeyinde kloroz ve nekrozlara neden olarak ağaçların büyümesini ve gelişmesini sekteye uğratmaktadır. Bunun sonucunda, ana ve yan tomurcukların uzunluğuna büyümesi azalmakta, yapraklar küçülerek vaktinden önce solmakta ve dökülmekte, doruk kısımlar kurumakta ve yıllık

halkalar daralmaktadır. Kükürt dioksit (SO₂) gazı bitkiler üzerine doğrudan da etki eder. Bunun sonucunda, bitkinin stomaları kapanarak fazla miktarda su kaybeder ve bitkinin kurumasına neden olur. Stomalardan giren SO₂, yaprak içerisine doğru ilerlemekte ve bir taraftan karbonhidratları değişikliğe uğratarak bitki gelişimini olumsuz yönde etkilerken, diğer taraftan solunumu teşvik etmek suretiyle net fotosentezde azalmaya yol açmaktadır (Elkoca 2003).

Toprağın kimyasal yapısına asit yağmurları zarar vermektedir. Bunlar toprağın asitliğini artırmaktadır. Toprağın yapısında bulunan minerallerin çözünür hale gelmesine, yer altı sularına karışmasına ve toprağın kaybettiği mineraller yüzünden veriminin düşmesine neden olmaktadır. Toprak, demir alüminyum, mangan gibi metaller içerir. Asit yağmurları nedeniyle toprakta bulunan bu metaller açığa çıkar, toksik yapılarından dolayı bitki ve ağaçlara zarar vermektedir. Ayrıca asit yağışları, kumaşlarda ve diğer eşyalar üzerinde lekeler meydana getirerek yüzeyi tahrip eder ve rengini değiştirir, kauçuk ve lastik malzemelerin çürümelerini hızlandırır. Kireç taşı, kum taşı ve kalsiyum karbonattan yapılmış binaların, tarihi ve antik eserlerin yüzeylerini tahrip ederek onların aşınmasına yol açarlar. Karbon çeliği, çinko, nikel, bakır, alüminyum gibi metalleri de korozyona uğratarak tonlarca metalin yok olmasına neden olurlar. Bunların sonucunda da küçümsenmeyecek kadar ekonomik kayıplar ortaya çıkar (Tarr 2003).Asit yağmurlarına sanayinin gelişmiş olduğu bölgelerde sıklıkla rastlanır. Sanayinin gelişmiş olduğu bölgelerde görülmesine rağmen komşu ülkeleri de etkileyebilir. Rüzgârla birlikte taşınan gazlar bir başka bölgede yağışa dönüşebilir.

Hava kirliliğine ve asit yağmurlarına neden olan zehirli gazların belirli sınır değerlere uyması gerekir. AB mevzuatına uygun olarak hazırlanan “Hava Kalitesi Değerlendirme ve Yönetimi Yönetmeliği” (HKDY) 06 Haziran 2008 tarihli ve 26 898 sayılı Resmi Gazete’de yayımlanarak yürürlüğe girmiştir (Çizelge 2.2). Hava Kalitesi Değerlendirme ve Yönetimi Yönetmeliği’in amacı; hava kirliliğinin çevre ve insan sağlığı üzerindeki zararlı etkilerini önlemek veya azaltmak için hava kalitesi hedeflerini tanımlamak ve oluşturmak, tanımlanmış metotları ve kriterleri esas alarak hava kalitesini değerlendirmek, hava kalitesinin iyi olduğu yerlerde mevcut durumu korumak ve diğer

durumlarda iyileştirmek, hava kalitesi ile ilgili yeterli bilgi toplamak ve uyarı eşikleri aracılığı ile halkın bilgilendirilmesini sağlamaktır. Yönetmelik, ayrıca kirliliğin kontrolü ve hava kalitesi alanlarında izleme, yaptırım ve kurumsal güçlendirmeyi hedeflemektedir.

Çizelge 2.2. Hava kalitesi değerlendirme ve yönetimi (HKDY)yönetmeliği geçiş dönemi uzun vadeli ve kısa vadeli sınır değerlerinde kademeli azaltım

Gaz	Süre	Sınır Değer($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Yıl				
			2009	2010	2011	2012	2013
SO ₂	Saatlik	900	900	900	900	900	900
	KVS	400	370	340	310	280	250
	UVS	150	150	150	150	150	150
	Hedef Sınır Değer	60	60	60	60	60	60
NO ₂	KVS	300	300	300	300	300	300
	UVS	100	92	84	76	68	60
Partikül	KVS	300	260	220	180	140	100
Madde(PM)	UVS	150	132	114	96	78	60

UVS: Uzun Vadeli Sınır Değer, aşılmaması gereken ve tüm ölçüm sonuçlarının aritmetik ortalaması olan değer.

KVS: Kısa vadeli sınır değer, maksimum günlük ortalama değerler veya istatistik olarak bütün ölçüm sonuçları sayısal değerlerinin büyüklüğüne göre dizildiğinde, ölçüm sonuçlarının yüzde doksan beşini aşmaması gereken değer.

PM: EN 12341 ile tanımlanan 10 μm aerodinamik çaplı geçirgen bir girişten %50 verimle geçen partiküler madde.

Daha sonra oluşturulan ve 03.07.2009 tarih 27277 sayılı Resmi Gazetede yayımlanan "Sanayi Kaynaklı Hava Kirliliğinin Kontrolü Yönetmeliği"nin 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 2.3'de verilmektedir. Yakıt olarak katı yakıt, petrol koku ve biokütle 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. 1990-2000 yılları arasında özellikle sanayinin gelişmiş olduğu; İstanbul, İzmir, Ankara gibi şehirlerde hava kirliliği hususunda alınan tedbirler neticesinde özellikle kükürt gazı (SO₂) konsantrasyonu düşmüş neredeyse kontrol altına alınmıştır. Bu yıllarda doğalgaz kullanımı yaygınlaşmış, kömür yakma ve zenginleştirme sistemlerindeki gelişme bu durumu önemli ölçü de etkilemektedir. Fakat nispeten küçük şehirlerde sonuç böyle değildir. Bu sonuç küçük şehirlerde denetimin sıkı olmaması ve kontrol dışı kalitesiz yakıt kullanımından kaynaklanmaktadır.

Hava kirliliği ile ilgili alınan tedbirlerin yanı sıra yakıt olarak kömürün kullanıldığı tesislerde kömürden kükürdün uzaklaştırılması veya yakma sonrası oluşan gazın atmosfere atılmadan önce tutulması gerekmektedir.

Yakma öncesi kömürden kükürdün uzaklaştırılması fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemlerle gerçekleştirilmektedir.

Fiziksel yöntemlerle kömürden sadece piritik kükürt ve çözünebilir sülfatlar giderilmektedir. Fiziksel yöntemlerin başlıcaları;

1. Ağır ortam ve hidrolik ayırma; piritin ve kömür maddesinin yoğunluklarının farklı olması,
2. Flotasyon ve yağ aglomerasyonu yöntemleri; piritin ve kömür maddesinin yüzey özelliklerinin farklı olması,
3. Magnetik ve elektrostatik ayırma; pirit ve kömür maddesinin elektriksel ve magnetik özelliklerinin farklı olması esasına dayanır.

Çizelge 2.3. Sanayi kaynaklı hava kirliliğinin kontrolü yönetmeliği SO₂ emisyon sınır değerleri (Resmi Gazete 27537, 2010)

Yakıt Türü	Yakıt Isıl Türü	SO ₂ Limit Değerler (mg/m ³)
Katı Yakıt	<100MW	2000
	100≤ Yakıt Isıl Gücü < 300MW	1300
	Yakıt Isıl Gücü≥ 300MW	1000
Petrol Koku	Tüm Tesisler	400
Biokütle	500MW≤ Yakıt Isıl Gücü< 15MW	200
	15MW≤ Yakıt Isıl Gücü< 50MW	200
	Yakıt Isıl Gücü≥ 50MW	200
Sıvı Yakıt	Yakıt Isıl Gücü< 100MW	1700
	100MW≤ Yakıt Isıl Gücü< 300MW	1700
	Yakıt Isıl Gücü≥ 300MW	800
Gaz Yakıt (LPG, Doğal gaz)	Yakıt Isıl Gücü≤ 100MW	100
	Yakıt Isıl Gücü≥	60

Ancak sözü edilen bu fiziksel yöntemlerin başarılı bir şekilde uygulanması için pirit taneciklerinin serbest hale getirilmesi ve metot için gerekli ön işlemlerden geçirilmesi

gerekir. Bu yöntemlerle sadece kaba taneli pirit giderilmekte, kömür matriksi içerisinde ince bir şekilde dağılmış pirit ve organik kükürt giderilememektedir (Özer 1996).

Kimyasal yöntemlerle ise kömürün yapısındaki piritik kükürdün yanında organik kükürt de uzaklaştırılabilmektedir. Kömür, kimyasal işlemlerin çoğunda oksitleyici reaktiflerle muamele edilmektedir ve yapısında bulunan kükürt çözünür forma dönüşmektedir. Çözünür hale dönüşmüş kükürt, kömürün yıkanıp süzülmesiyle giderilebilmektedir. Hem piritik kükürdü hem de organik kükürdü azaltabilen “Solvent Refined” çözücü ile giderim metodunda, organik kükürt hidrojen ile birleşip hidrojen sülfür oluşturmakta ve piritik kükürt ise çözünen kömürden filtre ünitesinde ayrılmaktadır (Boyabat 1994).

Biyolojik olarak Thio bakterilerinin katalitik etkisiyle kömür içindeki kükürtlü bileşiklerin oksitleneceği ve sülfürik asit oluşturarak kükürdün ayrılacağı gösterilmiştir (Baykan 2004).

Petrol ürünlerinin desülfürizasyonu ise teknolojik araştırma safhasını gerilerde bırakmış olup söz konusu kükürt giderme işlemi petrolün rafinasyonu esnasında yapılmaktadır. Rafinerilerde kükürt hidro desülfürizasyon ünitelerinde hidrojenin, kükürtlü bileşiklerle katalitik olarak reaksiyona girmesi ve hidrojen sülfür meydana gelmesi ile sıvı ürünlerden ayrılır. Bu yöntemle ağır petrol ürünlerindeki kükürt bile %55-80 arasında azaltılabilmektedir (Özer 1996).

Yüksek oranda piritik kükürt ihtiva eden kömürlerin kendiliğinde tutuşma eğilimleri fazla olduğundan emniyetli bir şekilde depolanması ve taşınabilmesi zordur. Taşıma ve öğütme sistemlerinde piritin sertliğinden dolayı kömürle temas eden yüzeylerin aşınmasına sebep olmaktadır. Piritin hava ile oksidasyonu sonucu oluşan ürünlerle kaplanması sonucu ısı transferi zorlaşmaktadır. Küçük işletmelerde yakma esnasında ve sonrasında desülfürizasyon mümkün olmamaktadır.

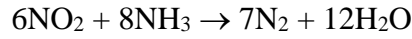
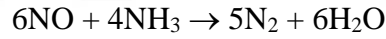
Yakma öncesi kükürt giderme işleminin pahalı bir yöntem olması nedeniyle genellikle yakma sonrası desülfürizasyon yöntemleri tercih edilmektedir. Bu türden

desülfürizasyon işlemleri; adsorbsiyon, kuru, yarı kuru ve yaş olmak üzere dört farklı yolla yapılabilir.

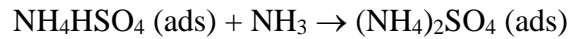
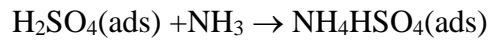
Bir adsorbsiyon metodu olan Bergbauforschung (Heiting,1984) usulünde adsorbsiyon maddesi olarak aktif kok kullanılmaktadır. Hem adsorbsiyon hem de katalizör görevi yapan aktif kokun 90-150°C’de baca gazı ile temasında SO₂, aktif kokun iç yüzeyinde aşağıdaki reaksiyona göre H₂SO₄’e dönüşerek adsorblanır;



%85’lik bir kükürtsüzleşmede aktif kokun SO₂ içeriği %10-15’e ulaşır. Aynı anda baca gazında bulan NO_x’ler; 120°C’de amonyağın, gaz içine püskürtülmesi ile aktif kok yüzeyinde N₂’a dönüşür. Burada aktif kok, aşağıda verilen reaksiyonlarda katalizör görevi yapmaktadır;



SO₂’nin varlığında veya daha önce sülfat asidi olarak bağlanmış halde baca gazına amonyağın beslenmesiyle aktif kokun iç yüzeyinde aşağıdaki reaksiyon meydana gelir.

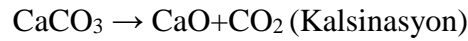


Aktif kok kızgın kum ile rejener edilir. Bu işlemde sülfat asidi ve amonyum sülfat parçalanır ve ortamdan SO₂ gaz halinde ayrılır. Burada rejener edilmiş kok, ilave kok ile tekrar sisteme geri verilir. Elde edilen SO₂, ya H₂SO₄ üretiminde kullanılır ya da temizlenerek sıvılaştırılabilir.

Baca gazı desülfürizasyonunda kullanılan diğer adsorpsiyon yöntemleri: Aktif kömür ve zeolitler (Frank and Wolfgang 1984) ile uygulanan usullerdir. Sabit yatakta, baca gazının teması sonucu SO₂, aktif kömür ve zeolit tarafından adsorblanır. Bunlar rejenere edilebilen adsorbanlardır. Aktif kömürden rejenere edilen kükürt; elementel olarak kazanılmakta, zeolitlerin rejenerasyonundan elde edilen SO₂ ise H₂SO₄ üretiminde kullanılmaktadır.

Kuru usul desulfurizasyon yöntemlerinde (FGD) absorban kuru olarak ya yanan yakıt üzerine veya yanma sonrası baca gazı üzerine püskürtülmekte ya da gazın akışkan yatak veya sabit yatakta yanma esnasında absorban ile teması sağlanarak SO₂ tutulmaktadır.

Kuru baca gazı desülfürizasyonu çeşitli proseslerle gerçekleştirilmektedir. Kuru baca gazı desülfürizasyonu, en yaygın kullanılan yöntemlerden biridir. Kuru usulde aktif madde olarak kireç taşı kullanıldığı zaman SO₂ giderimi üç adımda gerçekleşir. Kuru usulde, kalsinasyon, sülfitleme ve yükseltgenme gibi çeşitli reaksiyonlar meydana gelmektedir.



Kalsinasyon tepkimesinin gerçekleşebilmesi için ortam sıcaklığının 900°C civarında olması gerekir. Sülfitlemenin gerçekleşmesi için bu reaksiyon şarttır (Özer 1996).

Fırın İçine Sorbent Enjeksiyon Yöntemi kuru sorbentin doğrudan kazana gaz akış yönünde enjekte edilmesi ile gerçekleşir. Sorbent ya yakıt ile beraber reaktöre gönderilir veya alev bölgesine püskürtülür. Genellikle kullanılan sorbentler CaCO₃ ve MgCO₃'dır. Fırında CaCO₃'ın kalsinasyonu sonucunda CaO partikülleri oluşur. CaO ve SO₂

reaksiyonu sonunda CaSO_3 ve CaSO_4 oluşur. Reaksiyon sonunda oluşan kalıntı elektrostatik çöktürücü ile yakalanabilirler. Bu kalıntı, ön işlem gerektirmeden inşaat malzemesi olarak kullanılabilir. SO_2 giderim verimliliğinin yaklaşık %50'si, kireçtaşı kazan fırını uygulamasına enjekte edildiğinde optimum %4-5'lik sorbent, molar oranında (Ca/S) elde edilir. Bununla birlikte, reaksiyon ürününün geri dönüşümü ile SO_2 giderimi verimliliğini %70 den %80 e çıkarabilir (Córdoba 2015).

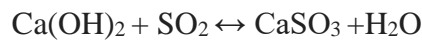
Absorbanın kömür tozu ile karıştırılıp püskürtülmesi halinde kükürt bağlaması yarıya düşmektedir. Sıcaklığın yüksek olması durumunda CaSO_4 'ün 1200°C 'nin üzerinde bozunmasından dolayı absorbanın püskürtülmesinde uzun kalma zamanına rağmen verim artmaz. Ayrıca bu sıcaklıkta CaO partiküllerin sinterlenmeye başladığından absorbanın yüzeyi inaktif olacak ve SO_2 bağlama derecesini düşürecek (Sınırkaya, 2008).

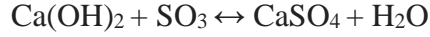
Kaliteli kömürler yüksek sıcaklıkta yandıkları için püskürtme ile kükürt dioksit tutulması verimi az olacaktır. CaO ile küllerin teması sonucu oluşan ara bileşiklerin, erime hatta yumuşama noktasının düşmesi ile reaktör içinde sıvanmalar ve yüzeyde yapışmalar meydana gelmektedir. Yakma odasında külün birikmesi veya cüruflaşması, ısı dirençlerinin kirlenmesine sebep olmakta ve kazan tesisinin fonksiyonunu azaltmaktadır (Schotz 1984).

Kanal sorbent enjeksiyonu, baca gazına $\text{Ca}(\text{OH})_2$ veya NaHSO_3 enjeksiyonuna dayanan kuru bir FGD sistemidir. Bununla birlikte, SO_2 -sorbent reaksiyonunu arttırmak için sorbentin beslenmesinden sonraki kısımlarda: baca gazına su enjekte edilebilir. Elde edilen tortuların, uçucu küllerin, reaksiyon ürünlerinin ve partikül kontrol cihazında toplanan reaksiyona girmemiş herhangi bir sorbentin bir kısmı, sorbent kullanımını arttırmak için kanal içerisine dolaştırılırken geri kalan oran bertaraf edilir. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ kullanılarak SO_2 'nin yaklaşık %50'si giderilirken NaHSO_3 ilave edilmesi ile %80'e çıkması beklenir (Córdoba 2015).

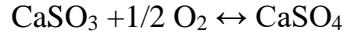
Akışkan yatakta yakma tekniği en kullanışlı ve en verimli yöntemlerden biridir. Akışkan yatakta yanma, kömür taneciklerinin sıcak akışkanlaştırılmış kum, kül ve/veya tutucu yatağında yanmasıdır. Dağıtıcı plakadan geçen primer hava- yatak malzemesini akışkanlaştırır ve yatağa alttan veya üstten beslenen kömürün yanmasını sağlar. Akışkan yataktan oluşmuş yanma odasında optimum sıcaklığın 850°C civarında olması çevre için en uygun şartları sağlar. Çünkü bu sıcaklığın üstünde termal NO oluşumu çok hızlı bir şekilde artar. Atmosfere NO atılması yeni çevre problemleri oluşturur. Absorbanın dakika seviyesinde ortalama kalma zamanı toz yakmadakine göre çok büyüktür. Gaz ve katı madde arasındaki kütle transferi, akışkan yatak içinde çok hızlıdır. Buna rağmen kireçtaşı için stokiometrik miktarın iki katı madde kullanmak zorundadır. Çünkü kireçtaşı taneciğinin genelde yüzeyinde sulfatama olmaktadır. Sorbentin yüzey alanının artırılması için ince öğütülmesi daha iyi sulfatlanmayı sağlamasına karşın, akışkan yataktan daha hızlı taşınmasına sebep olur. Bu durumu önlemek için sirkülasyonlu akışkan yatak geliştirilmiştir. Sirkülasyonlu akışkan yatakla üstten kaçan tanecikler siklonlarda tutulur ve geri dönüş borusu ile tekrar yanma bölgesine geri gönderilirler. Bu arada reaksiyona girmeden kaçan absorben taneciklerinin de yeniden SO₂ ile teması sağlanır (Chughtai and Michelfelder 1983; Córdoba 2015).

Yarı kuru usulde en yaygın olarak Ca(OH)₂ süspansiyonu kullanılmaktadır. Yüksek katı içeriğine sahip olan bu süspansiyon, dönen bir püskürtücü yardımı ile mümkün olan en büyük reaksiyon yüzeyi oluşturacak şekilde sıcak gaz akımına püskürtülür. Yeterli süre reaktör içinde kalan süspansiyon SO₂ ile reaksiyona girer ve su buharlaşır. Reaksiyona giren sorbent katı bir ürüne dönüşür ve çöker. Genelde CaSO₃, jips ve uçucu küllerden oluşan ağır tozlar alttan alınır. Hava ile sürüklenen hafif tozlar ise elektro filtre veya torbalı filtrelerde tutulur. Ürünler özel atık olarak depolanırlar. Daha ziyade çöp yakma tesislerinde uygulanan püskürtme usulü ile SO₂'nin %60-80'i absorblanır. Yarı kuru FGD sistemlerinde birincil reaksiyonlar aşağıda verilmiştir: Baca gazındaki SO₂, sıvıya absorbe edilir ve bir kireç bulamacı ile yukarıda gösterildiği gibi reaksiyona girer.





Bu birincil reaksiyonlara ek olarak, aşağıdaki ikincil reaksiyon da oluşur:



Ortaya çıkan yan ürün, $\text{CaSO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ reaksiyona girmemiş kireç ve uçucu kül karışımı baca gazı içine sürüklenir ve genellikle elektrostatik toz toplayıcılarla uzaklaştırılır. Tortu daha sonra geri beslenerek taze CaO çamuru ile karıştırılır. Kuru baca gazı desülfürizasyon yöntemine göre maliyeti daha yüksek bir prosestir.

Yaş usulde, (WFGD) ısı değiştiricilerden çıkan gazlar tozlardan arındırılmak için ön tutuculardan ve yıkayıcılardan geçirilir. Baca gazının sıcaklığı yaklaşık 50°C 'ye kadar düşürülür. Daha sonra gaz, reaktör içerisinde SO_2 ile reaksiyona girebilecek bir kimyasal maddenin sulu çözeltisi veya süspansiyonu ile yıkanır. Yıkama işleminden sonra temizlenmiş gaz reaktör çıkışında neme doymuş haldedir ve sıcaklığı düşmüştür. Gaz bu haliyle bacadan dışarı atıldığında atmosferde su buharı aniden yoğunlaşır ve çevreyi asidik bileşiminden dolayı rahatsız eder. Bu olumsuz etkiyi minimuma indirmek için bacanın yeterli yükseklikte olması ve baca gazlarının çığlenme noktasının üstünde atmosfere atılması için ısıtılması gerekir (Stein 1988). Yaş baca gazı desülfürizasyonu için bir çok proses geliştirilmiştir.

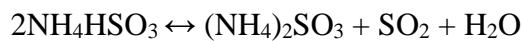
SO_2 zenginleştirme proseslerinden en bilindik ve sık kullanılanı Welman-Lord Prosesidir. Bu prosede gaz ilk olarak ön tutucularda geçirilerek safsızlıklardan arındırılır. SO_2 gazı sodyum sülfid çözeltisi ile yıkanır. Reaksiyon neticesinde sodyum bisülfid çözeltisi oluşur. Oluşan çözeltiden termal sıyırma yöntemiyle SO_2 gazı ayrılır soğutulularak depolanır. Sodyum bisülfid çözeltiden sodyum sülfat çöktürülerek ayrılır ve çözelti tekrar absorpsiyon kolonuna gönderilmeden taze çözelti ile birleştirilerek desülfürizasyon için kullanılır (Byrd *et al.* 1981). Prosesin dezavantajı pahalı bir yöntem olmasıdır.

SO₂ zenginleştirme proseslerinden bir diğeri ise Termal Rejenerasyonlu Amin Prosesidir. Bu proste de yine SO₂ içeren baca gazı ön yıkayıcılardan geçirilir ve safsızlıklardan arındırılır. Absorban olarak da sulu amin çözeltileri kullanılır. Arındırılmış baca gazı absorpsiyon kulesinde amin çözeltileri ile muamele edilir. Kulenin altından alınan çözeltilerden SO₂ ısıtılarak ayrılır, soğutulan çözeltiler tekrar kuleye beslenir. Ayrılan saf SO₂ depolanır. Yüksek maliyetli olması prosesin dezavantajıdır (EPA 1978; Lunt *et al.* 2000).

Cominco prosesi de yine bir sülfürik asit prosesidir. Baca gazı seyreltik amonyak çözeltileri ile yıkanır. Bu çözeltiler daha sonra sülfürik asit ile temas ettirilir, içerdiği SO₂ derişik gaz halinde elde edilir. Çözeltiler buharlaştırılır, amonyum sülfat kristallendirilir ve gübre olarak kullanılabilir. Oluşan SO₂ gazı, sülfürik asit üretimi için kullanılır. Bu proste de yine amonyak kaybı ana problemdir (Weisenbenrg *et al.* 1980).

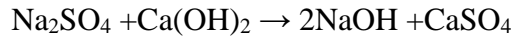
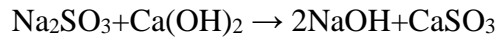
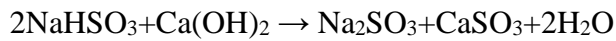
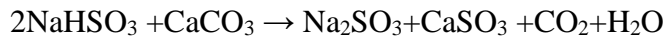
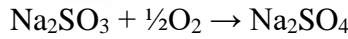
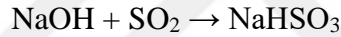
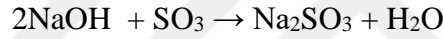
Walther Prosesi bir Amonyak (NH₃) prosesidir. Tozu giderilmiş sıcak baca gazına amonyak çözeltileri püskürtülür. Kurutucudan ve elektrofiltreden geçirilen baca gazı yıkama kolonlarına gönderilir. Yıkama kolonlarından çıkan arıtılmış gaz, sıcak gaz ile ısıtılıp atmosfere atılır. Çıkan çözeltiler, havanın oksijeni ile (NH₄)₂SO₄'a yükseltgenir, püskürtmeli kurutucuda buharlaştırılır. Ortamda bulunan amonyum sülfid ve amonyum karbonat parçalanarak NH₃, SO₂ ve CO₂'e dönüşür ve (NH₄)₂SO₄ katı halde elde edilir. Walther prosesi, (NH₄)₂SO₄ suni gübresini üreten NH₃ kullanılan, bir WFGD prosesidir. (NH₄)₂SO₄ gübresi üretilmesi, giriş gazında çok miktarda bulunan SO₂'yi tutma kapasitesi yüksek olması prosesin artılarıyken, zararlı kimyasal maddelerin gübrede kalması bu prosesin olumsuz tarafıdır (Kaminsky 1983; Lunt *et al.* 2000).

Isıl Rejenerasyonlu Amonyak Prosesi, bu yöntem de SO₂, (NH₄)₂SO₃ çözeltileri ile absorblanır. SO₂'nin geri kazanılması için termal sıyırma işlemi yapılır. Elde edilen SO₂, H₂SO₄'e dönüştürülür. Bu prosesin temeli aşağıdaki reaksiyondur;



Amonyakın uçuculuğu çok yüksek olduğu için amonyağın buharlaşması reaksiyonun gerçekleşmesini engeller (Kohl and Nielsen 1997).

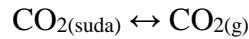
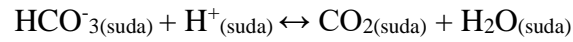
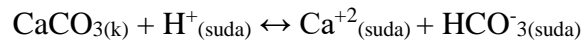
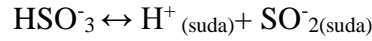
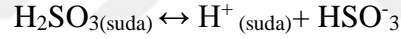
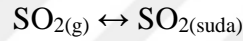
Çift Alkali Prosesi, jips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) proseslerinden biridir. Çift alkali prosesi sodyum bazlı çözeltilerin kullanıldığı proseslerden biridir. Bu işlemde SO_2 , Na_2CO_3 , NaOH , NaHCO_3 , Na_2SO_3 çözeltileri ile yıkanarak NaHSO_3 , Na_2SO_4 ve Na_2SO_3 oluşturulur. Sodyum alkali çözeltisi SO_2 'yi absorblar ve aşağıdaki reaksiyonlara göre CaCO_3 veya $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ile rejenere edilir. Rejenere edilen çözelti sistem geri döndürülür. Çift alkali sistemler, %98'e kadar SO_2 tutma verimine ulaşma avantajına sahiptir. Çift alkali proseslerde amonyum, potasyum ve sodyum tuzları da kullanılabilir (EPA 1981; Biswal *et al.* 1982).



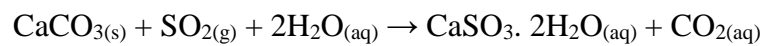
Amonyak ve Kireç Çift Alkali Prosesi jips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) proseslerine dahildir. Proses de absorban çözeltisinin aktif bileşeni sodyum tuzları yerine amonyak kullanıldığı prosesdir. NH_3 içeren çift alkali prosesi, ıslak kireç/kireç taşı prosesi ile karşılaştırıldığında absorpsiyon basamağında temiz çözelti kullanılan sodyum içerikli proses ile aynı avantajlara sahiptir. Ancak her iki çift alkali proses de yüksek yatırım maliyeti gerektiren kireç/kireçtaşı prosesinden daha komplekstir. Amonyum tuzu

çözeltisinde kükürt dioksit absorplanır daha sonra absorbanın rejenerasyonu ve jipsin çöktürülmesi için kireç ile reaksiyona sokulur (Kohl and Nielsen 1997; Lunt *et al.* 2000).

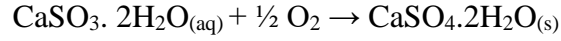
Toprak Alkali Metal Prosesi, jips prosesinden biridir. Kireç, kireç taşı prosesleri WFGD sistemlerinde en çok kullanılan yöntemlerden biridir. Islak kireçtaşı desülfürizasyon işlemi (rejenere edilemeyen), zorlanmış veya doğal oksidasyon koşulları altında gerçekleşen kompleks asit-baz reaksiyonlarına dayanır. Kükürt giderme işleminin reaksiyonlarına göre, gaz-sıvı temas bölgesi ve oksidasyon tankı sistemde yer alır. İlgili reaksiyonlar aşağıda verilmiştir (BREFs 2006).



Gaz-sıvı temas bölgesinde aşağıdaki genel reaksiyon, yukarıda ifade edilen denklemlerin birleştirilmesiyle elde edilir. Gaz ile sıvı temas bölgesinde pH 5 ila 6 aralığında bulunur (Córdoba 2015).



Gaz-sıvı temas bölgesinde başlatılan reaksiyonlar reaksiyon tankında oksidasyonla tamamlanır. Aşağıdaki reaksiyona göre SO_3^{-2} 'ün tam oksidasyonu için reaktör de yeterli bir kalma süresi sağlanır:



Kawasaki prosesine göre magnezyum çamuru ile yapılan baca gazı desülfürizasyonu jips proseslerinden bir diğeridir. Baca gazı kulelerde ön arıtma işleminden geçirilerek safsızlıklardan arındırılır. $\text{Mg}(\text{OH})_2$ içeren çamur ile arıtmadan geçen baca gazı temas ettirilir. Reaksiyon sonucu ilk olarak magnezyum sülfid oluşur daha sonra bu da magnezyum bisülfid oluşturur ve oksitleyiciler yardımıyla sülfata dönüştürülür ve $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ilavesi ile CaSO_4 çöktürülür. Ayrılan çözelti sisteme geri beslenir (Lunt *et al* 2000).

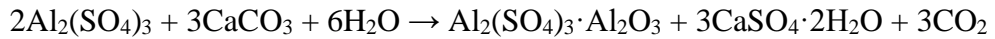
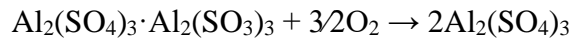
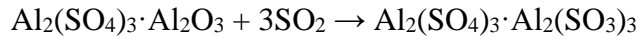
Çinko oksit prosesi jips proseslerine dahildir. Gazlar Na_2SO_3 ve NaHSO_3 'in süspansiyonu ile absorpsiyon kulesinde yıkanır, alttan alınan çözeltiliye çinko oksit eklenir ve sonuçta çözünmeyen çinko sülfid bileşiği ve NaOH çözeltisi oluşur. Çözelti, absorpsiyon kulesine geri besleme yapılır, oluşan çökelti süzülüp, kurutulup kalsine edilir. Kükürt dioksit ve yeniden kullanılabilir çinko oksit elde edilir. Temiz çözelti kullanımı sayesinde oksitlenme ve tıkanma problemlerinin minimize olması, absorplama miktarının maksimum olması, kükürt dioksit üretilmesi gibi üstünlüklerinin yanı sıra ilk yatırım maliyetlerinin yüksek olması prosesin olumsuz yanındır (Gressingh *et al.* 1970).

Sülfür prosesine örnek olarak sitrat prosesi verilebilir. Sitrat prosesi, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$ (sodyum sitrat), $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (sitrik asit) ve $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (sodyum tiosülfattan) oluşan çözelti yardımı ile soğumuş ve arındırılmış baca gazından SO_2 absorplanır. Absorplanan kükürt dioksit, S(kükürt) olarak çöktürülmek için H_2S ile muamele edilir ve çöken katı kükürt sistemden alınır. Kalan çözelti absorpsiyon işlemi için geri gönderilir (Yamamichi and Nagoa 1976). Tıkanma problemleriyle karşılaşmamak için berrak çözelti kullanılır. Sitrat prosesi yüksek SO_2 konsantrasyonu için uygulanabilir, direkt olarak elementel

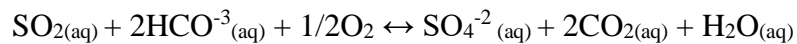
kükürt elde edilir. Buna rağmen yüksek korozif koşullar nedeniyle uygun malzeme kullanılmalıdır.

Sülfür prosesine verilebilecek bir diğer örnek ise Sulf-X olarak bilinen FeS içeren süspansiyon prosesidir. SO₂ içeren baca gazı FeS içeren süspansiyon ile yıkanır ve karmaşık yapıda demir kükürt bileşenleri ve demir sülfat oluşturur. Demir sülfatı sodyum sülfata dönüştürmek için absorban çözeltisi Na₂S ile muamele ettirilir. Çöken kısım 760°C'de kok ile kalsine edilir. Kalsinasyon sonucunda elde edilen katı Fe_xS_y içerir. Bunun süspansiyonu (Sulf-X) tekrar geri beslenip kullanılabilir. Kalsinasyon sonucunda oluşan elementel kükürt depolanarak kullanılabilir (Shapiro and Ellison 1984).

Alüminyum Sülfat Prosesi, absorpsiyon kulesinde bazik alüminyum sülfat çözeltisi ile baca gazı zıt yönlü temas ettirilir ve SO₂ absorpsiyonu sağlanır. Daha sonra çözelti hava ile oksitlenir. Oksitlenmiş çözeltiliye kireç taşı ilave edilerek nötrleştirilir. Çözelti absorpsiyon kulesine geri beslenir. Prosesin temel kimyasal reaksiyonları aşağıdaki gibidir (Madenburg *et al.* 1978).



Deniz suyu yaş bacagazı desülfürizasyon prosesi (SWFGD) de deniz suyunun alkaliliğinden faydalanılarak SO₂ nötralize edilir. Deniz suyunun içerdiği HCO₃⁻ ve CO₃⁻², SO₂ gazının emilimini sağlar. Deniz suyu prosesi aşağıdaki reaksiyonların temeline dayanır:



Baca gazının da bulunan SO₂'nin tutulması için deniz suyu ile absorpsiyon kolonun da muamele edilir. Bekletme havuzunda hava ile oksitlenir. Havuzdan alınan temiz çözelti, denize geri gönderilir (BREFs 2006).

Erimiş tuz prosesinde eritilmiş alkali metal karbonat karışımı baca gazı ile 350°C'de muamele edilir ve SO₂ absorplanır. SO₂ metal sülfütlere dönüşür. Metal sülfitler 500°C de hidrojen ve karbondioksit içeren gaz ile reaksiyona sokulur sonuçta metal karbonat ve H₂S elde edilir. Metal karbonat SO₂ absorbanı olarak yeniden kullanılır. (Heredy *et al.* 1969).

Baca gazı desülfürizasyonunun anlatıldığı gibi birçok farklı yöntemi vardır. Baca gazı temizleme ünitelerinde maksat kükürt dioksit gazının tutulmasıdır. Fakat kükürt dioksitin tutulmasının yanı sıra oluşan ürünlerin de değerlendirilmesi önemlidir. Genellikle katı absorban kullanılan tesislerde reaksiyon sonunda oluşan ürünlerin depolanmasında önemli çevre sorunları yaşanmaktadır. Katı atığın reaksiyon sonunda rejenere edilerek yeniden kullanılma veya sanayide kullanılabilir formda getirilebilirse hem katı atık depolama problemi ortadan kalkacak hem de proses daha ekonomik hale gelecektir. Yaş baca gazı desülfürizasyon sistemlerinde çeşitli ürünler oluşur. Oluşan bu ürünler; gübre, zenginleştirilmiş cevher, elementel kükürt gibi genelde sanayi hammaddesi olarak kullanılır. Bu yöntemler uygulanacak tesise amaca uygun olanı seçilebilir. Bu yöntemlerin birbirlerine göre üstünlükleri vardır. Yaş baca gazı desülfürizasyonu, kuru ve yarı kuru yöntemlere göre ilk yatırım maliyeti daha fazladır, fakat verimi ve absorplama kapasitesi diğer proseslere nazaran daha yüksektir ve yaş bacagazı desülfürizasyonunda oluşan ürünlerin kullanımı mümkündür.

Desülfürizasyon işlemlerine en fazla ihtiyaç; enerji üretilen termik santrallerde duyulmaktadır. Aşağıdaki tabloda Türkiye'de bulunan termik santraller ve desülfürizasyon üniteleri verilmiştir.

Çizelge 2.4. Türkiye’de kurulmuş termik santral ve yaş baca gazı üniteleri

Termik Santral Adı	Kurulu Güç (MW)	Kireç Taşı (ton/saat)	Minimum Desülfürizasyon(%)
AfşinElbistan	1440	36	93
Yeniköy	420	41	90,3
Kangal	750	23	89,3
Orhaneli	210	13	83
Çayırhan	300	51	90
Kemerköy	630	6	91,4
Yatağan	630	58	82,1

Yaş baca gazı desülfürizasyon proseslerinde kullanılan kirecin hammaddesi olan kireç taşı veya kalker, kalsiyum karbonattan (CaCO_3) oluşur. Kireç taşı dünya da çok çeşitli formlarda bulunabilir. Bunlar jeolojik formasyon, mineralojik yapı, kristal yapısı, kimyasal bileşim, renk ve sertlik özelliklerine göre gruplandırılır.

İçerdiği CaCO_3 miktarına bağlı kireç taşı örnekleri;

1. Çok yüksek kalsiyumlu kireç taşı; CaCO_3 min. %97
2. Yüksek kalsiyumlu kireç taşı; CaCO_3 min. %95
3. Yüksek karbonatlı kireç taşı; CaCO_3 min. %95
4. Kalsitik kireç taşı; MgCO_3 %5 + CaCO_3 %95
5. Magnezyumlu kireç taşı; MgCO_3 %5-20
6. Dolomitik kireç taşı (Dolomit); MgCO_3 %20-40
7. Yüksek magnezyumlu dolomit; MgCO_3 %40-46

Bazı önemli cevherlerin de uygun bir şekilde CaCO_3 içermesi halinde baca gazı desülfürizasyonunda kullanılabilirdiği düşünülebilir. Ülkemizde önemli miktarda CaCO_3 içeren fosfat kayası oluşumları bulunmaktadır. Fosfat kayası bir veya birkaç

fosfat mineralini içeren kayalar için kullanılan bir terimdir. Fosfat cevherinin aşağıdaki gibi sınıflandırılmıştır:

1. Düşük tenörlü cevherler; P_2O_5 miktarı %12-16
2. Orta tenörlü cevherler; P_2O_5 miktarı %17-25
3. Yüksek tenörlü cevherler; P_2O_5 miktarı %26-34

Yerkabuğundaki belli başlı fosfat minerali, mağmatik kayalarda bulunan “apatit” dir. Aşağıdaki çizelge de çeşitli fosfat mineralleri ve formülleri verilmiştir.

Çizelge 2.5. Önemli fosfat mineralleri

Minarel Adı	Formülü
Klor Apatit	$CaCl_2 \cdot 3Ca_3(PO_4)_2$
Hidroksi Apatit	$Ca(OH)_2 \cdot 3Ca_3(PO_4)_2$
Karbonat Apatit	$CaCO_3 \cdot 3Ca_3(PO_4)_2 \cdot H_2O$
Kollofanit	$Ca_3P_2O_8 \cdot H_2O$
Flor Apatit	$CaF_2 \cdot 3Ca_3(PO_4)_2$

Ekonomik olarak işletilmekte olan fosfat kayası cevheri yataklarında genellikle yukarıda belirtilen minarelerden bir veya birkaçı birlikte bulunabilirler. Dünya da işletilmekte olan fosfat kayası yataklarında gerek fosfat tenörü gerekse içerdikleri diğer elementlerin oranları ve türleri değişik olduğu gibi ayrıca mineralojik ve fiziksel özellikleri de birbirinden farklıdır.

Genellikle fosfat kayasının %85’lik kısmı gübre üretiminde, %15’lik kısmı ise yem, gıda, deterjan, alaşım metalürjisi, kağıt, kibrit, su tasfiyesi, harp sanayi ve kimya sanayisinde kullanılmaktadır.

Fosfat kayası üretiminin yaklaşık %50’lik bir kısmı fosforik asite dönüştürülerek kullanılmaktadır. Nadir olsa da bir kısmı da elementer fosfora dönüştürülmektedir.

Oluşan fosforik asit amonyakla veya fosfat kayası ile reaksiyona girerek yüksek verimlilikte gübre üretilebilmektedir.

Türkiye’de bulunan fosfat rezervlerinin neredeyse tamamı Güney Doğu Anadolu Bölgesinde olmak üzere başlıca 3 alt bölgede toplanmaktadır;

- Mardin-Mazıdağı Alt Bölgesi
- Bingöl-Bitlis Alt Bölgesi
- Aşağı Fırat Alt Bölgesi

Yapılan araştırmalar sonucunda ülkemizde bulunan fosfat kayası yatakları dünyada 2’inci derecede önemli büyük çapta fosfat kayası yataklarının olduğu ve bu rezervlerin hiçbirinin işletilemediği tespit edilmiştir. İşletmecilik sıkıntıları; düşük tenör, demir, alüminyum, kalsiyum miktarlarının yüksek olması, kurulu sanayi tesis teknolojilerinin daha yüksek tenörlü fosfat gereksinimi, bu malzemelerin yapısı nedeni ile ihracat imkanlarının olmaması; işletilememesinin ana sebepleri olarak gözükmektedir.

Çizelge 2.6. Türkiye’de fosfat yatağı rezervleri (1000 Ton)

Yatağın Adı	Görünür Rezerv	Muhtemel Rezerv	Mümkün Rezerv	Tenör %P2O5	Toplam Rezerv
Mardin Mazıdağı (Kasrık Yatağı)	21.496	22.964	12.294	39.57	56.754
Mardin Mazıdağı (Şemikan Yatağı)	43.363	28.476	6.898	39.57	79.277
Mardin Mazıdağı (Taşıt Yatağı)	141.000	50.000	68.000	11.00	259.000
Mardin Mazıdağı (Akraz Yatağı)	-	2.000	-	11.00	2.000
Hatay Yayladağı Yatakları	10.000	10.000	10.000	12.50	30.000
Kilis Yatağı	2.000	-	-	10.00	2.000
Adıyaman Pembeği (Tut Yatağı)	6.000	-	-	10.00	15.000
Bitlis-Van (Keliktas Yatağı)	3.000	5.000	2.000	10.00	6.000
Bitlis-Van (Meselik Yatağı)	3.000	1.500	4.000	10.00	6.000
Bitlis-Van (Ünaldı Yatağı)	3.000	1.500	1.500	10.00	6.000
Bingöl-Muş (Miskel Yatağı)	6.000	1.500	1.500	10.00	6.000
Bingöl Muş (Ganaç Yatağı)	3.000	1.500	1.500	10.00	6.000
Bingöl – Muş (Haylan Yatağı)	3.000	1.500	1.500	10.00	6.000
Toplam	242.399	125.940	110.692		479.031

Türkiye’de fosfat kayası tüketiminin neredeyse tamamı gübre üretimine yönelik ve ithal kaynaklıdır. Yurtiçi talebin karşılanmasında, ithalata bağımlılığın yüksek düzeyde olduğu ürünler içinde olan fosfat; maden aramaları açısından özel öneme sahiptir. Bu konumdaki diğer önemli ürünler içerisinde petrol, doğal gaz, kömür ve demir cevheri bulunmaktadır (Amber vd 2010).

Suni gübre, fosforik asit, fosfat tuzları tüketimi son zamanlarda önemli derecede artış göstermesinin temel nedeni milli tarım kuruluşlarının ve üreticilerin bilinçli olması ve giderek artan bir şekilde tüketimleri olmuştur. Dünyada çeşitli fosfat endüstrileri hem üretim hem de dağıtım giderlerini düşürerek hızlı bir adım atmışlar ve böylelikle fosfor, fosforik asit ve tuzlarının daha geniş bir alanda kullanılmaları sağlanmış ve yeni türevleri bulunarak piyasaya sürülmüştür.

Türkiye’de bulunan Mazıdağı fosfat kayası bileşiminde fazla miktarda karbonat bulunmaktadır. Fosfat asidi veya süper fosfat üretiminde kullanılacak sülfürik asidin büyük bir kısmı fosfattan daha bazik olan CaCO_3 tarafından harcanacağı için sülfürik asit sarfiyatı fazla olacaktır. Ayrıca CaCO_3 , sülfürik asit ile reaksiyona girdiği zaman ortamda gaz halinde olan CO_2 meydana gelecek ve bu da köpürmelere neden olacaktır. Köpürme oranı artınca proses kontrolü zorlaşacaktır. Bir diğer reaksiyon ürünü olan CaSO_4 , hareketli ortamlarda çökmezken durgun ortamlarda hemen çökecek ve özellikle sulu ortamlarda meydana gelecek bu çökme olayı, prosesin yürüyüşünü engelleyecektir.

Mazıdağı fosfat cevherinin yüksek oranda karbonat içeriğinin yapısından dolayı sahip olduğu aktivitesi dolayısıyla yukarıda belirtilen sakıncaları, karbonatlı kısmın önceden herhangi bir işlemle büyük ölçüde ortadan kaldırıldığı zaman; bu cevherin fosfat asidi üretiminde ve gübre endüstrisinde kullanılabilme şansı artmaktadır. Bu nedenle ya fosfat kayasını zenginleştirilip CaCO_3 içeriği azaltılmalı ya da karbonatlı kısım bağlanmalıdır. Mazıdağı fosfat kayasının yaş baca gazı desülfürizasyon sistemlerinde SO_2 tutucu eleman olarak kullanılması; yüksek aktivitesinden dolayı WFGD veriminin artmasına sebep olabileceği gibi elde edilecek ürün faydasız bir katı atık olmayacak yani depolama problemi oluşturmayacaktır. Bunun yanında karbonatlı kısım

sülfatlandığından dolayı fosfat asidi üretimine hazır bir hammadde olarak kullanılabilir. Bu nedenlerle fosfat kayası süspansiyonu ile baca gazı konsantrasyonundaki SO₂ arasında reaksiyonun incelenmesi gerekli görülmüştür.

Bu yüzden WFGD için teorik temellerin incelenmesi zorunludur. WFGD; gaz, sıvı ve katıdan oluşan üç fazlı sistemlerdeki taşınım ve dönüşümleri içerir.

Ramachandran ve Sharma (1969), az çözünen ince taneli partikül içeren bir çamur içinde, hızlı gerçekleşen bir kimyasal reaksiyonla beraber meydana gelen, gaz absorpsiyonunu ele almış, absorpsiyon hızı üzerine, aynı anda meydana gelen katı çözünmesinin etkisini tespit eden analitik bir eşitlik üretmiştir. Belli şartlar altında ince katı partiküllerin varlığında absorpsiyon hızı, katı taneciklerin olmadığı duruma göre önemli ölçüde daha yüksektir.

Üç fazlı reaksiyonlar üç gruba ayrılır:

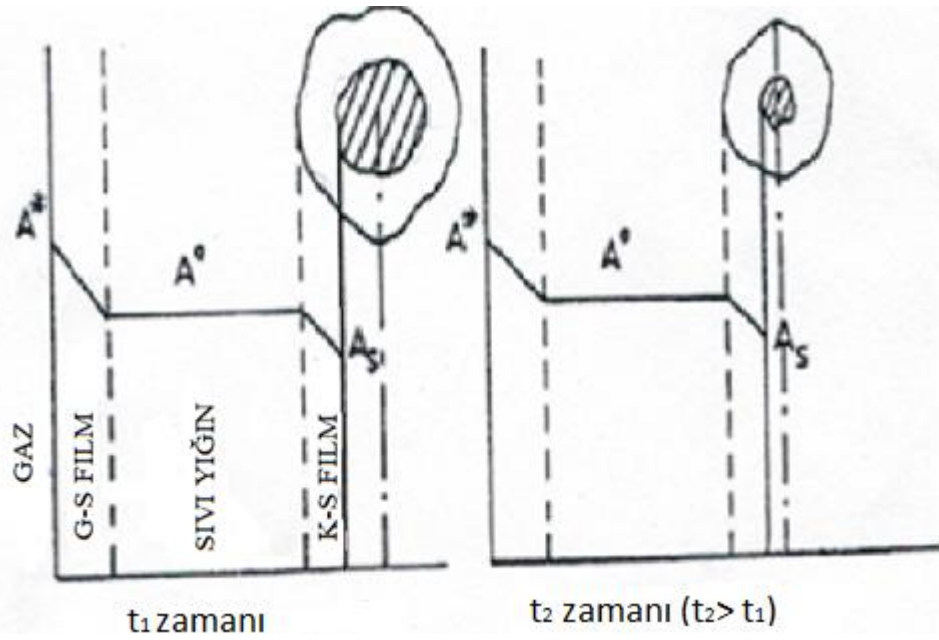
1. Her üç faz da reaktan veya üründür. Gaz ile sıvı reaksiyona girerek ürün verir, bu ürün katı ile reaksiyona girer veya katı katalizör görevi de yapabilir.
2. Gaz ve katı reaksiyona girer bu durumda sıvı inerttir. Sıvı ısı transferini kütle transferini ve katalizör yüzeyinde konsantrasyon dağılımını sağlar.
3. İki faz reaktif üçüncüsü inerttir. Gaz inertken sıvı ve katı reaksiyona girer ve gaz karışımı sağlar.

Üç fazlı reaksiyonlar katı reaktanın durumuna göre iki gruba ayrılır:

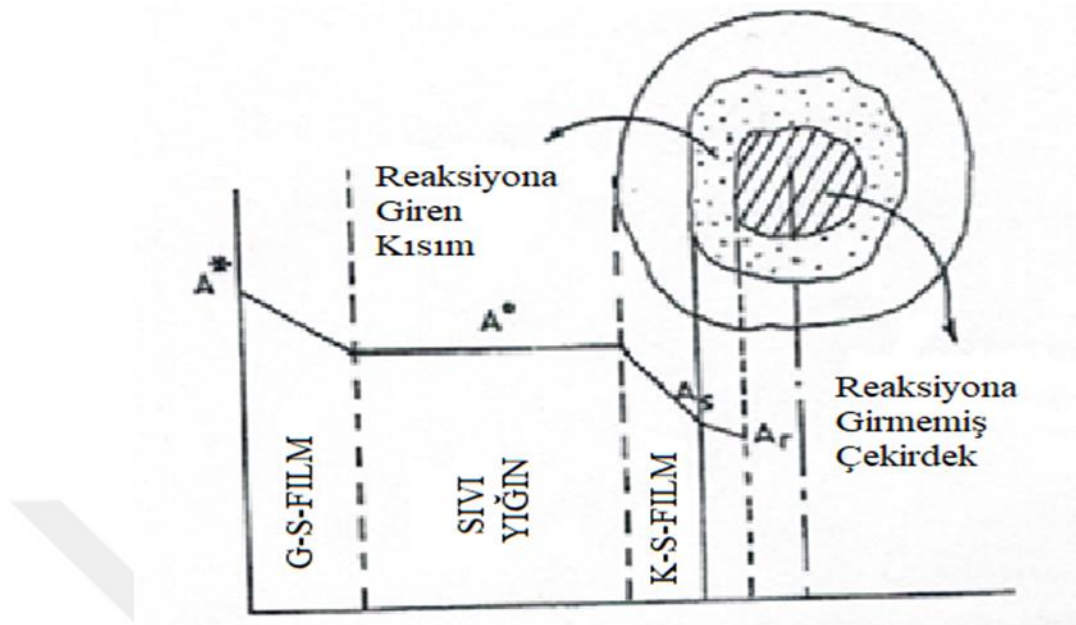
1. Katı reaktanın ortamda çözünmediği durumdur.

Eğer katı ortamda çözünmezse çözülmüş gaz ve katı arasında yüzey reaksiyonu gerçekleşir. Bu reaksiyon genellikle iki kategoride sınıflandırılır:

- a. Katı partikül boyutunun değiştiği durum; gaz ve katının reaksiyonu sonucunda oluşan katı partikül ortamda çözünüyorsa katının partikül boyutu değişir. Şekil 2.1'de görüldüğü gibi yüzeyde kabuklaşma olmayacağı için reaksiyon reaktanın içine kadar ilerleyebilir ve büzülen çekirdek modeli oluşturur.
- b. Katı partikül boyutunun değişmediği durum; gaz ve katının reaksiyonu sonucunda oluşan ürün ortamda çözünmüyorsa ve reaktant katının yüzeyinde oluşan ürün yapışıp kalıyorsa Şekil 2.2'de görüldüğü gibi katının partikül boyutu değişmez.



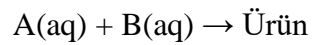
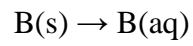
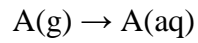
Şekil 2.1. Katı ürünün ortamda çözünmesi

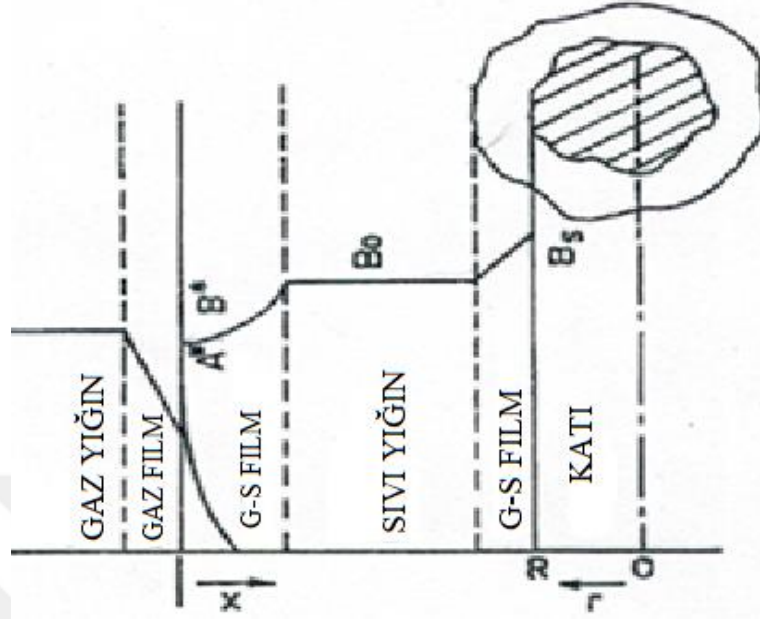


Şekil 2.2. Katı ürünün ortamda çözünmediği durum

2. Ramachandran ve Sharma katı partikülün ortamda az miktarda çözündüğü ve reaksiyonun çözünmüş gaz ve katı partiküllerin çözünmesinden elde edilen çözünmüş reaktif türler arasında meydana gelmesini Şekil 2.3'deki gibi ifade etmiştir

Gaz ve katı partiküller sıvı fazda az miktarda çözünür:



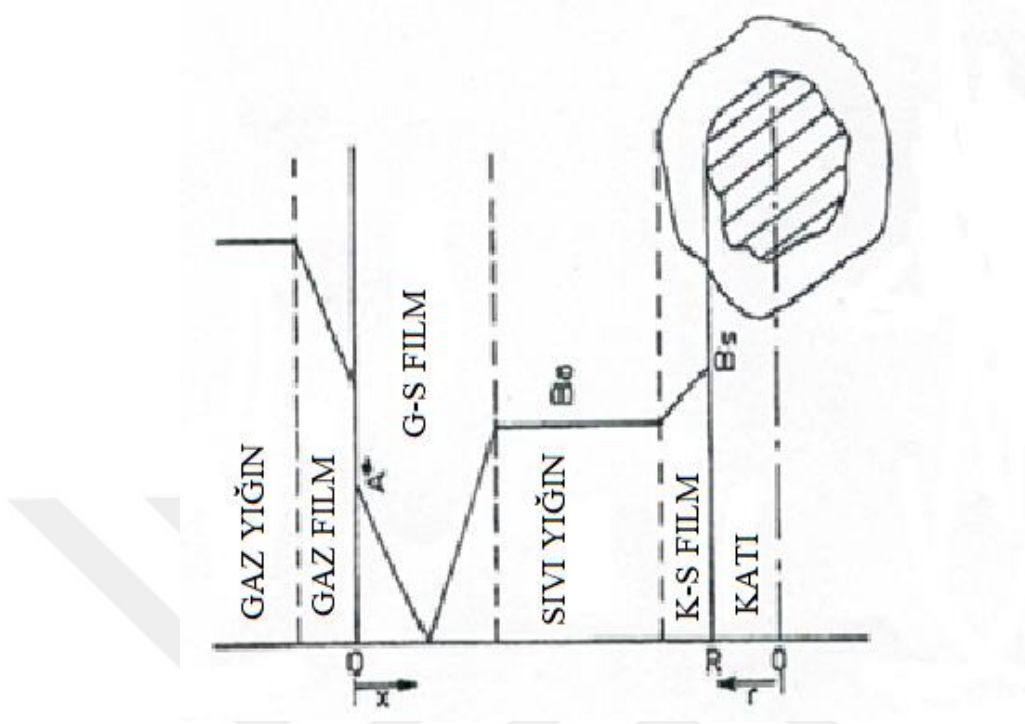


Şekil 2.3. Katı partikülün ortamda az miktarda çözündüğü durum

Film modeli yukarıda gösterildiği gibidir. Ayrıca katı partikül boyutu sıvı film kalınlığından büyük veya küçük olabilir.

a. Katı partiküllerin film kalınlığından büyük olduğu durum:

Sıvı faz içine ara yüzeyden çözülmüş gaz difüzyonu ve katı partikül çözünmesi seridir. Bu şartlar altında gaz sıvı ara yüzeyine yakın filmde katının çözünmesi Şekil 2.4'de gösterilmiştir.

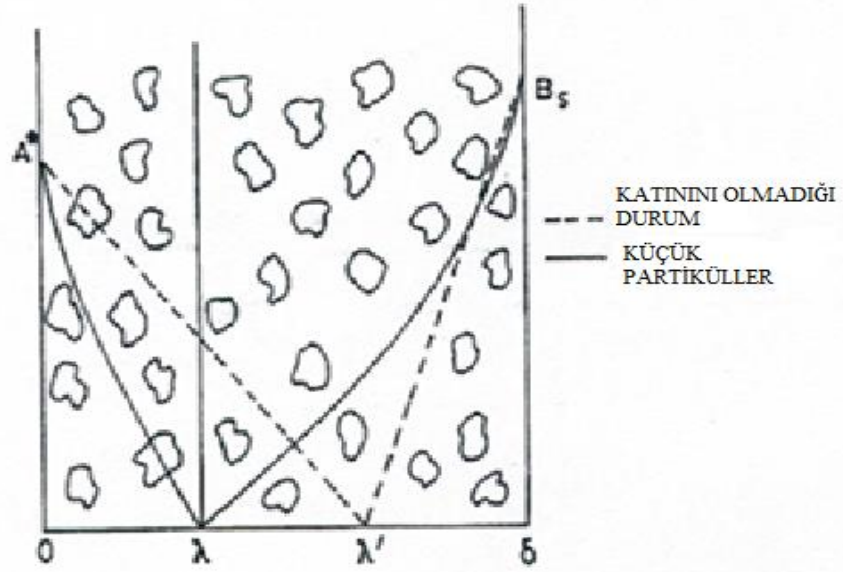


Şekil 2.4. Katı partikül çapının film kalınlığından büyük olduğu durum

Katı partikül çözünme hızı gaz difüzyonundan daha hızlı gerçekleşir ve reaksiyon gaz sıvı filminde anlık olarak gerçekleşir.

b. Katı partiküllerin sıvı film kalınlığından küçük olduğu durum:

Üç fazlı reaksiyonlarda sıvı film kalınlığı(5-100 micron) arasında değişir. Katı partiküllerin ortalama çapı sıvı film kalınlığından küçüktür. Yığın sıvı fazda gazın çözünmesi yanı sıra katı partiküllerin çözünmesi de söz konusudur. Daha sonra sıvı film içinde reaktif türlerin konsantrasyonu eşit olabilir veya gaz sıvı ara yüzeyine yakın bölgede sıfır olabilir. Şekil 2.5’de şematize edilmiştir.



Şekil 2.5. Katı partikül çapının sıvı film kalınlığından küçük olduğu durum

Uchida *et al.* (1978) bir tank reaktör içinde, kireç taşı çamuru ile düşük konsantrasyona sahip SO_2 'nin absorpsiyonu üzerine, deneysel incelemeler yapmıştır. Partikül çözünmesinin emilim hızına etkisini açıklayan modeli geliştirmişlerdir ve yapılan deneyler sonucunda sıcaklığın absorpsiyon hızına etkisinin çok az olduğu görülmüştür. Reaksiyon anlık reaksiyonlara yakındır. Reaksiyon prosesi, absorpsiyonda hız kontrollü adım olarak ele alınmaz. Çözünme hızı, çözülmüş kireç taşı ve absorplanan SO_2 arasındaki reaksiyon ile artar. Kireç taşı partiküllerinin yüzey alanı ve katı konsantrasyonu absorpsiyon hızını etkiler. Katı partikül boyutunun $20 \mu\text{m}$ 'den küçük olduğu durumda SO_2 absorblama yüzdesi katı konsantrasyonu ile değişmediği gözlenmiştir.

Sada *et al.* (1979) Ca(OH)_2 ve Mg(OH)_2 sulu çamuru içinde SO_2 veya NO_2 'nin absorpsiyon hızını düz bir gaz-sıvı ara yüzeyine sahip karıştırılmalı bir tankta incelemiştir. NO_2 çamur sistemi için olan deneysel verilerden, NO_2 ve $\text{Ca(OH)}_2/\text{Mg(OH)}_2$ sulu çamuru arasındaki reaksiyon ile NO_2 ve su arasında olan reaksiyonun uyumlu olduğu gösterilmiştir. NO_2 ve su arasındaki reaksiyonun, NO_2 'e göre ikinci mertebeden bir reaksiyondur. Mg(OH)_2 'in sulu çamuru içinde SO_2 ile

NO₂'in beraber bulunması durumunda NO₂'in absorpsiyon hızının, aynı sülfid konsantrasyonlu bir çözeltide NO₂'in yalnız olduğu durumda meydana gelen absorpsiyon hızından önemli ölçüde fazla olduğu belirtilmiştir.

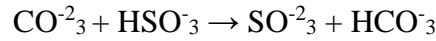
Sada *et al.* (1980), film de çözünen gaz ve çözünmüş katı partiküller arasındaki ani reaksiyonları içeren film modeli geliştirilmiştir. Ca(OH)₂ ve Mg(OH)₂'nin parçacıkları reaktiftir, bulamaçta SO₂'nin emilim hızını arttırmaya yardımcı olur. Mg(OH)₂ sulu çamuru içinde SO₂'nin absorpsiyon prosesini iki reaksiyon düzlemi modeline göre analiz etmiştir. Bunun yanı sıra SO₂-Mg(OH)₂ çamur sisteminde sıvı filme doğru reaktantın difüzyonunun önemli olduğunu ve absorpsiyon hızının, katı konsantrasyonu ile arttığını belirtmiştir. Ca(OH)₂ çamuru içinde SO₂'nin absorpsiyonu, bu çalışmada ele alınan kısmi basınç değerleri altında neredeyse gaz film kontrollü olarak tespit edilmiştir. Ayrıca CaCO₃ sulu çamuru içinde SO₂'nin absorpsiyonu, deneysel verilere göre çözünmüş CaCO₃ iyonu HCO₃⁻ ile arasında gerçekleşen reaksiyonların baskın olduğu ve absorpsiyon hızını arttırdığı görülmüştür. CaCO₃ çamuru içine MgSO₄ ilave edilen deneyler sonucunda absorpsiyon hızının sadece katı çözünmesi ile sınırlandırıldığı zaman yani çamur konsantrasyonu düşük veya sıvı tarafı kütle transfer katsayısı çok yüksek olduğunda SO₂ absorpsiyon hızında artış gözlenmiştir.

Dagaonkar *et al.* (2001) çift karıştırmalı reaktörde 4,5 µm ye öğütülmüş Ca(OH)₂ ve 21,4 µm öğütülmüş Mg(OH)₂'in sulu çamuru içine SO₂ absorpsiyonu ve kütle transfer katsayılarını incelemiştir. Yapılan deneyler neticesinde bulamaç konsantrasyonundaki artış gaz absorpsiyon yüzdesini de artırdığı gözlenmiştir. Bu prosesde iki ayrı absorpsiyon modeli tanımlanmıştır SO₂-Ca(OH)₂ sistemi için tek reaksiyon düzlemli model kullanılmış ve SO₂-Mg(OH)₂ sistemi için ise sıvı filmde absorplanan SO₂'nin reaksiyonları ile artan katı çözünmesini de içine alan iki reaksiyon düzlemli bir model ele alınmıştır. SO₂-Mg(OH)₂ sisteminde gözlemlenen ilave artışın nedeni olarak, SO₂ ve çözünmüş (SO₃)⁻² arasında gerçekleşen reaksiyonun gösterilebileceği belirtilmiştir.

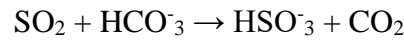
Lv *et al.* (2017) yaptıkları çalışmada çözünme hızı üzerine sıcaklık, karıştırma hızı, kireçtaşı tipi, parçacık boyutu ve kükürt giderme katkılarının etkisini incelemişlerdir.

Kireç taşı gözenekli bir yapı olduğundan büzülen çekirdek modeli ile modellenmiştir. Ham kireç taşı partikül boyutunun etkisinin incelenebilmesi için, dört farklı boyutta kireç taşı kullanılmıştır. Kireç taşı partikülleri 48 µm altına, 48-58 µm arası, 58-75µm arası ve 75 µm üstün de olacak şekilde dört farklı boyutta incelenmiştir. Kireçtaşı dönüşümünün deney sonuçlarına göre, her bir kireçtaşının farklı büyüklükteki çözünme reaksiyon hızı sabitleri tanımlanmıştır. Kireçtaşı çözünme oranı, parçacık boyutu azaldıkça artmıştır. CaCO₃ kireçtaşı içeriği arttıkça, parçacık büyüklüğünün çözünme oranı üzerindeki etkisinin gittikçe daha önemli olduğu bulunmuştur. Sıvı karıştırma hızı 300rpm gaz karıştırma hızı 600rpm olarak belirlenmiş en yüksek verim bu karıştırma hızlarında elde edilmiştir. Sıcaklık olarak 323K de çalışılmıştır. Sıcaklık arttıkça, çözünme reaksiyon hızı hızla artmıştır ve aktivasyon enerjisi 25.76 kJ / mol olmuştur.

Sada *et.al* (1979) sulu Na₂CO₃ çözeltisinde SO₂ absorpsiyonu ve CO₂ desorpsiyonunu incelemiştir. Reaksiyonun sıvı filmde gerçekleşmiştir. Sodyum karbonat suda çözünür ve suda çözülmüş SO₂ ile aşağıdaki gibi reaksiyona girer:



Reaktant bikarbonat kükürtdioksit ile reaksiyona girerek bisülfid ve karbondioksit oluşur:



Oluşan CO₂ sıvı fazdan desorbe olurken SO₂ absorpsiyonu devam eder ve sıvı filmde çözülmüş SO₂ ve desorbe olan CO₂ dengededir. Yapılan çalışmalarda SO₂'nin kısmi basıncı 0.002 atm den büyük olduğu sürece SO₂ absorpsiyonu gerçekleştiği görülmüştür. Yapılan deneyler neticesinde CO₂ desorpsiyonu SO₂ konsantrasyonundan bağımsız olarak sabittir. Bunun nedeni olarak CO₂'nin kısmi basıncının sabit olması gösterilmiştir.

Lu *et al.* (2007) K_2CO_3 sulu çözeltisinde CO_2 absorpsiyonu incelemiş ve aktif karbon kullanarak emilimi artırmaya çalışmışlardır. $5\mu m$ çapında aktif karbon varlığında karıştırma hızları ve katı partikül yoğunluğun absorpsiyon üzerine etkisi incelenmiş tutulmanın en yüksek olduğu karıştırma hızının en düşük ($1s^{-1}$) olduğu değer olarak bulunmuştur. Yüksek karıştırma hızlarında parçacıklar kısmi olarak kaplanır ve çoğu parçacık ara yüzeye geçmeden yığın içinde kalır buda absorblamanın düşmesine neden olur. Aktif karbon partikül boyutunun absorblama üzerine etkisi; farklı partikül çaplarında katı partikül ($5-1000\mu m$) absorblama artan partikül çapı ile azalır, büyük partiküller ara yüzeyi kapatarak kütle transferinin gerçekleşmesin olumsuz bir etkiye yol açtığı gözlemlendi.

Levenspiel ve Godfrey (1973), üç fazlı reaksiyonlar için tasarlanan reaktör modelini geliştirdi. Geliştirilen modelde, ara yüzeyde gaz sıvı fazın bileşiminin uniform olması sağlanmıştır. Reaktör çift karıştırmalıdır ve kinetik modelin geliştirilmesinde kullanılması uygundur Gradientsiz reaktör eğilimi gösteren bu kontaktörün, heterojen katalizli ve iki akışlı sistemler için sık kullanıldığı görülmüştür. Bu reaktör kullanılmakta olan ıslatılmış duvar kolon, laminer jet, disk kontaktörü ve karıştırılmış hücre, gibi reaktör türlerinden farklı olarak fiziksel faktörlerin bağımsız olarak kontrolü yapılabilmektedir. Levenspiel ve Godfrey tasarladıkları bu reaktör modelinde sıvı ve gaz faz ayrı ayrı karıştırılmaktadır. Sıvı fazın karıştırılması esnasında ortaya çıkan girdapların önlenmesi için girdap önleyicilerin yerleştirilmesi ve sıvı yüzeyin düz olabilmesi için uygun karıştırma hızı 500 rpm olarak belirlenmiştir. Girdap önleyiciler reaktörün sıvı bölmesine yerleştirilmiştir 8 cm boyunda ve 2cm genişliğindedir. Gaz fazda ise bu durum ile vorteks olarak karşılaşmıştır. Gaz fazda 700 rpm karıştırma hızının üstüne çıkıldığı takdirde süspansiyon ile gaz arasında yeterli temasın sağlanamadığı ve kırılmaların meydana geldiği görülmüştür. Ara yüzey reaktörün yaklaşık ortasına yerleştirilmiş olup, ara yüzeyde 0,635 cm çapında gözenekler bulunmaktadır. Yüzey alanının %2, %10, %30'unu kaplayacak şekilde yerleştirilmiştir.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

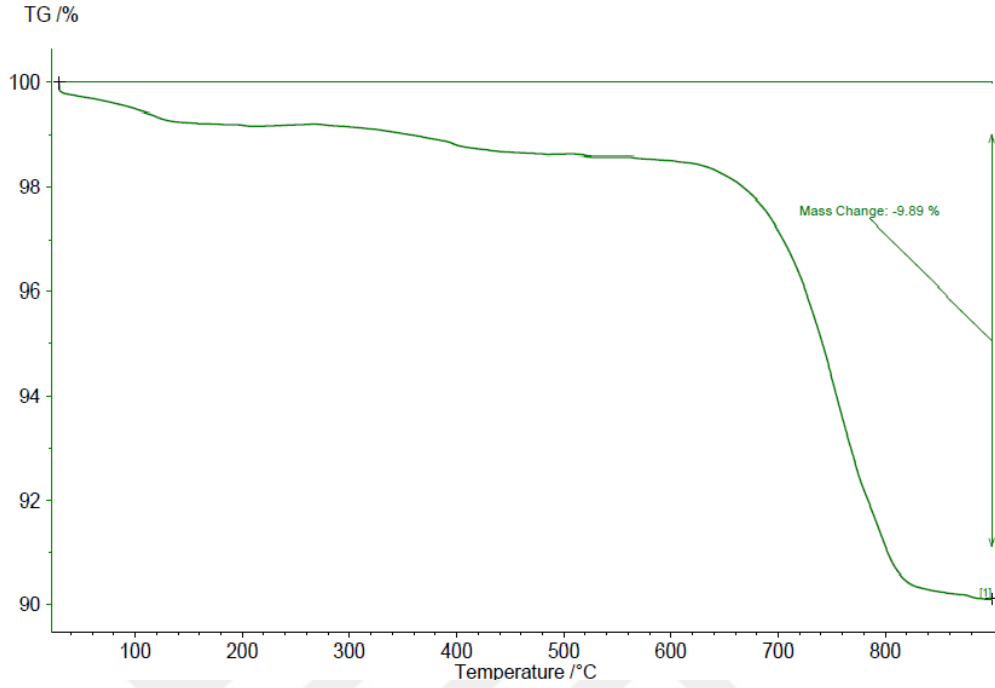
3.1. Cevherin Hazırlanması ve İncelenmesi

Mardin Mazıdağı fosfat kayası çalışmada kullanılabilmesi için çeneli kırıcıda kırılmış 75- 200 μm arasında ince partiküller halinde kullanıma hazırlanmıştır. Fosfat kayasının karakteristik özelliklerinin belirlenebilmesi için Kimyasal Analizi yapılarak cevherin bileşimi ve Termal Analiz cihazlarında yapı özellikleri incelenmiştir.

Fosfat cevherinin kimyasal analiz sonuçları Çizelge 3.1’de gösterilmiştir. Bu sonuçlara göre orta dereceli fosfat cevheri sınıfına giren örnek, fazla miktarda karbonat içerdiği görülmektedir.

Çizelge 3.1. Fosfat Cevherinin Kimyasal Analizi

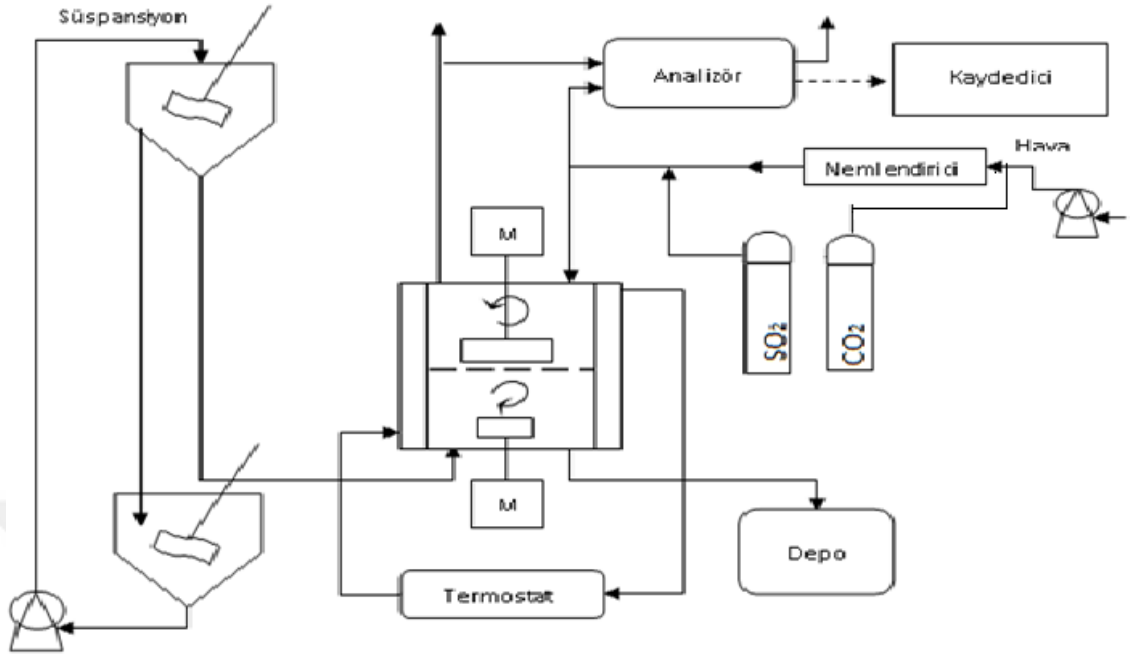
Bileşenler	%
SiO ₂	2,0
P ₂ O ₅	32,38
Al ₂ O ₃	1,74
F ₂	2,12
CaO	48,95
MgO	2,01
Fe ₂ O ₃	0,89
Kızdırma Kaybı (CO ₂)	9,89 (8,4)



Şekil 3.1. Ham fosfat cevherinin TG diyagramı

3.2. Deneş Düzeneği

Yaş baca gazı desülfürizasyonunu incelemek amacıyla, literatürde tarif edilen üç fazlı reaktörün çalışması için kurulan deneş düzeneği, şematik olarak Şekil 3.2'de verilmiştir.



Şekil 3.2. Yaş baca gazı desülfürizasyonu için kullanılan deney düzeneği

Fosfat kayası ile hazırlanan süspansiyonu beslemek maksadı ile 60 litre hacminde dökümden yapılmış bir tank ve yaklaşık 2 metre yukarısında 30 litre hacminde yine dökümden yapılmış bir tank bulunur. Bir pompa yardımı ile alttaki tanktan alınan süspansiyon üst tanka gönderilir bu işlem deney esnasında çökme olmaması için sürekli devam eder ve üst tank içinde yine bir mekanik karıştırıcı mevcuttur. Üst tankın alt kısmından akan süspansiyonun bir kısmı çapı küçük bir hortum vasıtası ile reaktörün alt kısmına beslenir. Bu tanka pompa ile gelen süspansiyonun kalan kısmı alttaki tanka sürekli akar. Bu şekilde sürekli akan süspansiyonun homojenliği korunmuş olur. Reaktör; pleksi glas malzemedden yapılmıştır. Reaktörün orta kısmında gaz ve sıvı fazın ayrıldığı üzerinde gözeneklerin bulunduğu pleksi glas bir ara yüzey bulunmaktadır ve bu ara yüzeyin alanı 42cm^2 dir. Ara yüzey üzerinde bulunan gözenekler gaz ve sıvı fazının temasının sağlanması için mevcuttur. Reaktörün içinde sıvı ve gaz faz ayrı ayrı karıştırılmaktadır. Sıvı fazın karışımını manyetik karıştırıcı sayesinde, gaz faz karışımını ise mekanik karıştırıcı ile sağlamaktayız. Reaktörün dışında bir ceket mevcuttur ve bu ceketten reaktörün çalışma sıcaklığında su sirkülasyonu sağlanmakta ve sıcaklık sabit tutulmaktadır. Reaktörün çalışma aralığı 25°C ile 55°C 'dir

Reaktörün üst bölümüne gaz karışımı gönderilmektedir. Gaz karışımını hava, karbondioksit, kükürt dioksit oluşturmaktadır. Gazlar reaktöre gönderilmeden önce debisinin belirlendiği flowmetrelerden geçirilir.

Reaktöre gönderilecek hava ve karbondioksit önce neme doyurulur, istenilen oranlarda SO₂ ilave edilir ve daha sonra sisteme gönderilir. Bu gaz karışımının bir kısmı direkt IR spektrometresine gönderilir SO₂ ve CO₂ konsantrasyonu tespit edilir. Diğer taraftan reaktör çıkışında gazın bir kısmı dışarı atılır bir kısmı da SO₂ analizi yapılmak üzere aynı analizöre gönderilir. Analizörde okunan değerler bir bilgisayar yardımıyla kaydedilir. Bu sayede reaktöre giriş ve çıkışta gaz karışım konsantrasyonları belirlenir. Absorblanan SO₂ miktarı molar akı cinsinden aşağıdaki eşitlik yardımı ile bulunur.

$$N_{SO_2} = \frac{P \dot{V} (Y_{SO_2, Giriş} - Y_{SO_2, Çıkış})}{RTA}$$

Deneyle sürekli sistemde gerçekleştirilmiştir. Reaktörden çıkan reaksiyona girmiş süspansiyon depolanmıştır süzülüp kurutularak analizi yapılmıştır. Yaş baca gazı desülfürizasyonu için gerçekleştirilen deneyler, Erzurum'da yapılmış ve atmosfer basıncı 610 mmHg'dır.

3.3. Analiz için Kullanılan Cihazlar

3.3.1. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR)

Bu yöntem ile, moleküler bağ karakterizasyonu yapılarak; katı, sıvı, gaz veya çözelti halindeki organik bileşiklerin yapısındaki fonksiyonel gruplar, iki bileşiğin aynı olup olmadığı, yapıdaki bağların durumu, bağlanma yerleri ve yapının aromatik ya da alifatik olup olmadığı belirlenebilir. Ayrıca biyokimyasal olarak; karbonhidrat, fosfolipit, aminoasit ve proteinlerin yapı analizlerinde belirleyicidir.

Bir foto diyot serisi veya yük eşleşmiş düzenek spektrumu tek seferde ölçülebilir. Spektrum kendisini oluşturan dalga boylarına ayrılır ve her bir dalga boyu bir dedektör elemanına yönlendirilir. FTIR cihazının can damarı interferometredir. Işın kaynağından çıkan ışımaya, bir ışın demeti bölücüsüne çarpar. Işın demeti bölücüsü ışığın bir kısmını geçirirken, bir kısmını yansıtır. Numunenin içinden geçen ışının bir kısmı soğrulur. Soğrulmayan ışın dedektöre ulaşır ve burada çeşitli dalga boylarında pikler verir (Harris 2015).

3.3.2. Termal analiz

Termal analiz, termogravimetrik inceleme ve diferansiyel termal analiz olmak üzere ikiye ayrılır. Termogravimetrik analizde kontrol edilen bir atmosferdeki bir numunenin kütlesi, sıcaklığın veya zamanın fonksiyonu olarak sıcaklığa (zamanla doğrusal olarak) karşı kaydedilir. Kütlenin veya kütle yüzdesinin, zamana, sıcaklığa ve atmosferdeki değişime karşı grafiği, termogram veya termal bozunma eğrisi olarak adlandırılır.

DTA yöntemi ise sıcaklıkla faz değişimi ve kimyasal değişim göstermeyen bir referans madde ile beraber örnek aynı ortamda ısıtıldığında, örnekteki herhangi bir fiziksel veya kimyasal değişim olduğunda ortaya çıkan sıcaklık farkını ölçen yöntemdir. Yine elde edilen veriler bir bilgisayar tarafından kaydedilir.

Kristal madde ister saf olsun, isterse karışımda bulunsun özgün bir kırınım verir. Bu, kimyasal analiz kırınım yönteminin temelidir. Özel bir madde için bu cismin verilerine bakarak kalitatif analiz yapılabilir. Kantitatif analiz de mümkündür. Çünkü bir karışımın bir bileşenin verdiği kırınım piklerinin şiddeti bu bileşenin örnek içindeki oranına bağlıdır.

TG analizleri Netzsch STA 409 PC cihazında yapılmıştır.

3.4. Kimyasal Analizin Yapılışı

3.4.1. Fosfat cevherinin çözünmesi

Çok ince toz haline getirilen fosfat cevheri 105°C'de 1 saat kurutulduktan sonra yaklaşık 1 g tartılıp, bir beher içerisine konulur. Üzerine bir miktar %10'luk HCl ilave edilerek kuruyuncaya kadar buharlaştırılır. Daha sonra bir miktar seyreltik HCl ve derişik HNO₃ ilave edilip kahverengi dumanlar uzaklaşınca kadar ısıtılır. Bir miktar saf su ilave edildikten sonra oda sıcaklığına kadar soğutulup, süzgeç kağıdından süzülerek, süzüntü belli bir hacme tamamlanır. Süzgeç kağıdı üzerinde kalan kalıntıda SiO₂, süzüntüde Fe₂O₃, Al₂O₃, CaO, MgO, P₂O₅ ve F₂ tayinleri yapılır.

3.4.2. Fosfat cevherinde SiO₂ tayini

Süzgeç kağıdı üzerinde kalan kalıntılar kurutulduktan sonra sabit tartıma getirilip bir platin krozede 900°C'de iyice yakılarak, tartım alınır. Daha sonra üzerine HF ilave edilip kum banyosunda yavaş yavaş buharlaştırılır. Kroze tekrar 900°C'de kızdırılıp, tartım alınır. İki tartım arasındaki farktan SiO₂ miktarı bulunur.

3.4.3. Fosfat cevherinde P₂O₅ tayini

Bu tayin için gravimetrik metod kullanılmıştır. İlk olarak 118 g amonyum molibdat 400 mL su ve 80 mL'lık NH₃ karışımında iyice çözünüp amonyum molibdat çözeltisi hazırlanır. Kuvvetli bir şekilde karıştırıldıktan sonra içine 400 mL derişik HNO₃ ve 600 mL suyun karışımı ilave edilerek yeniden bu karışım tam olarak çözününceye ve hiçbir katı madde ihtiva etmeyinceye kadar kuvvetli bir şekilde çalkalanır. Yaklaşık 0,05 g Na₂HPO₄'ün az miktar suda çözünmesiyle elde edilen çözeltiden ilave edilerek yeniden karıştırılıp ve 24 saat bekletildikten sonra süzülür.

Daha sonra 110 g magnezyum klorür ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$), az miktarda suda çözüldükten sonra bu süspansiyona 280 g amonyum klorür (NH_4Cl) ve 700 mL amonyak (NH_3) ilave edilir. Daha sonra çözelti distile suyla 2 L tamamlandıktan sonra birkaç saatliğine dinlenmeye bırakılır.

Fosfat cevherinin çözünmüşünden elde edilen çözülden 50 mL'lik bir hacim alınıp, 100 mL'ye seyreltilir ve %0,1'lik metiloranj indikatöründen bir damla ilave edilip derişik NH_3 ile asitin fazlası nötrale edilir. 5-8 g NH_4NO_3 kristali ilave edilir. NH_4NO_3 , çözelti içinde çözülmüşken karıştırılarak oda sıcaklığında soğutulur ve karıştırma esnasında 60 mL amonyum molibdat çözeltisinden eklenir. Birkaç dakika daha karıştırılıp, yaklaşık beş dakika içinde süzülür.

Kalıntı 25 mL %1'lik KNO_3 ile yıkanır ve süzülür. Çalkalama işlemi birkaç kez tekrarlanır. Amonyum fosfomolibdat olarak çöktürülen çökelek %1'lik HNO_3 ile dört beş kez yıkanır. Bu çökelek, 1:1 oranında seyreltilmiş sıcak amonyak çözeltisi ile süzgeç kağıdında çözümlü ve yıkanır. Çözeltinin son hacmi 100-150 mL'den fazla olmamalıdır. Soğutulan çözeltinin nötralizasyonu için HCl ilave edilir. Soğuk çözeltiyeye karıştırılarak damla damla magnezya çözeltisi eklenir. Daha sonra çözeltiyeye amonyak çözeltisi ilave edilerek karıştırılır ve iki saat bekletilir. Çökelek süzgeç kağıdından süzülür ve amonyak çözeltisi yıkanır. Süzülen çökelek porselen kroze konulur. NH_4NO_3 'ün doymuş çözeltisinden birkaç damla çökeleğin üzerine ilave edilir ve $100^\circ C$ 'deki etüvde kurutulur. Kroze içeriği soğuk bir fırına konulup $1100^\circ C$ 'ye kadar yavaşça ısıtılır. $Mg_2P_2O_7$ halinde sabit tartıma getirilen miktar 0,6373 ile çarpılarak miktarı bulunur.

3.4.4. Fosfat cevherinde flor tayini

Fosfat cevherinin çözünmüşünden elde edilen çözülden belli bir miktar alınır. Bu çözeltinin asidik olmasından dolayı 2N'lik sodyum karbonat çözeltisinden birkaç mL ilave edilir. Daha sonra $CaCl_2$ çözeltisi ile flor ve karbonat, kalsiyum florür ve kalsiyum karbonat şeklinde çöktürülür. Çökelek süzülüp, sıcak su ile yıkanır. Kalsiyum florür ve

karbonattan oluşan çökelek kurutulup sabit tartıma getirilmiş krozeye konularak kül fırınında 900°C'de 2 saat kalsine edilir. Soğutulan krozeye seyreltik asetik asitin aşırısı ilave edilir. Kalsiyum florür etkilenmeden kalırken kireç, kalsiyum asetat haline dönüştürülür. Daha sonra kroze su banyosunda çözeltinin tamamı buharlaşınca kadar bekletilir. Çökelek az miktardaki su ile muamele edilip süzöldükten sonra sıcak su ile yıkanır. Kalsiyum asetatın uzaklaştırılması ile kalsiyum florür süzgeç kağıdı üzerinde kalır. Kalan atık kurutulduktan sonra 900°C'de 2 saat kül fırınında sabit tartıma getirilir ve CaF₂ miktarından F miktarı hesaplanır.

3.4.5. Fosfat cevherinde Fe₂O₃ tayini

Fosfat cevherinin çözünmesinden elde edilen çözeltiden belli hacimde örnek alınır ve çözeltinin pH'sı 2-2,5'a ayarlanır. İndikatör olarak 1 mL sülfosalisilik asidi konur. Renk kırmızıdan sarıya dönene kadar 0,1 M. Titriplex III ile titre edilir ve Fe₂O₃ miktarı hesaplanır.

$$1 \text{ ml } 0,1 \text{ M. Titriplex III} = 7,984 \text{ mg Fe}_2\text{O}_3$$

3.4.6. Fosfat cevherinde Al₂O₃ tayini

Fosfat cevherinin çözünmesinden elde edilen çözeltiden 50 mL alınarak, üzerine 5-8 mL derişik HCl ilave edilir ve 200 mL'ye seyreltilir. Kaynatılarak NH₃ ile çöktürölür ve çökmenin tam olabilmesi için çözeltiye 2 damla %2'lik alkollü metil kırmızısı ilave edilerek renk sarıya dönünceye kadar NH₃ ilave edilir. Sıcak halde süzölerek, çökelek NH₄NO₃ ile yıkanır. Sıcak su ile birkaç kez yıkanan çökelek süzgeç kağıdı ile beraber bir porselen kroze kıl oluncaya kadar yakılır. Daha sonra fırında 10 dakika kadar kızdırılıp, sabit tartıma getirilerek tartım alınır. Bulunan miktar "Al₂O₃ + Fe₂O₃" miktarını vermektedir. Bu miktardan yukarıda elde edilen Fe₂O₃ miktarı çıkarıldığında Al₂O₃ miktarı bulunur.

3.4.7. Fosfat cevherinde CaO ve MgO tayini

Fosfat cevherinin çözünmesinden elde edilen çözeltilerden 50 mL alınıp, EDTA ile yapılan titrimetrik tayinde meydana gelebilecek negatif hataları ortadan kaldırmak için ortamda bulunan fosfat anyonları, amonyum fosfomolibdat halinde çöktürülüp mavi bant süzgeç kağıdından süzülerek uzaklaştırılır. Çözelti belli bir hacme tamamlandıktan sonra bu çözeltilerde Ca^{+2} ve Mg^{+2} tayinleri yapılır. Ca^{+2} tayini için elde edilen çözeltilerden, belli bir miktar alınarak pH'sı 12'ye getirildikten sonra müreksit indikatörü ilavesiyle renk kırmızıdan menekşeye dönünceye kadar EDTA ile titrasyon yapılır.

1 mL 0,1M Titripleks çözeltisi = 5,608 mg CaO

Mg tayini için yine elde edilen çözeltilerden belli bir miktar alınarak pH'sı 10-11 arasına getirilip Eriochromschwarz T indikatörü ile renk şarap kırmızısından yeşile dönünceye kadar titripleks III çözeltisi ile toplam kalsiyum ve magnezyum miktarı tayin edilir. Bu miktardan kalsiyum çıkarılarak magnezyum miktarı hesaplanır.

1 mL 0,1M Titripleks çözeltisi = 4,032 mg MgO

3.4.8. Fosfat cevherinde CO₂ tayini

İçinde %10 HCl ihtiva eden ayırma hunisi bir balon üzerine lastik tıpa ile yerleştirilir. Balona cam borular ile giriş ve çıkış konulur. Giriş borusuna oluşacak CO₂ gazını NaOH içerisinde süpürmesi için azot gazı beslenir. Çıkış borusuna, seri olarak bağlanmış içerisinde konsantrasyonu belli NaOH çözeltilerinden belirli hacimlerde doldurulmuş iki gaz yıkama şişesi bağlanır. Deneye başlamadan önce azot gazı, sistemden sürekli geçirilir. Balon ısıtıcısı üzerine konulup, alttan ısıtılırken ayırma hunisinden damla damla HCl ilave edilerek fosfat cevheri çözülür. Cevher çözülürken çıkan CO₂ gazı asit gazı ile beraber yıkama şişeleri içinden geçirilerek NaOH çözeltisi içerisinde Na₂CO₃ ve NaHCO₃ şeklinde tutulması sağlanır. Cevher tamamen çözüldükten sonra gaz yıkama şişeleri içinde bulunan çözeltiler alınıp belli bir hacme tamamlanır. Ondan alınan bir

miktar çözelti üzerine 1-2 damla metil oranj ilave edilerek renk kırmızı oluncaya kadar 0,1N HCl ile titre edilir. Aynı şekilde ikinci bir numune alınıp, üzerine 1-2 damla fenolftalein indikatörü konulur. Çözeltinin rengi kayboluncaya kadar numune iyice karıştırılarak 0,1N HCl ile titre edilir. Hesaplanan NaOH, NaHCO₃ ve Na₂CO₃ miktarı üzerinden CO₂ miktarı bulunur.

3.4.9. Fosfat cevherinde kızdırma kaybı

Toz halinde getirilip kurutulan fosfat cevherinden yaklaşık 1 g, hassas bir şekilde tartılıp sabit tartıma getirilmiş bir porselen kroze konulur. Porselen kroze kül fırının içine yerleştirilir ve fırın 900°C'ye kadar ısıtılır. 900°C'ye kadar geldikten sonra yaklaşık 2 saat bekletilir ve fırından çıkarılıp tartım alınır. İlk ve son tartım farkından kızdırma kaybı hesaplanır.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

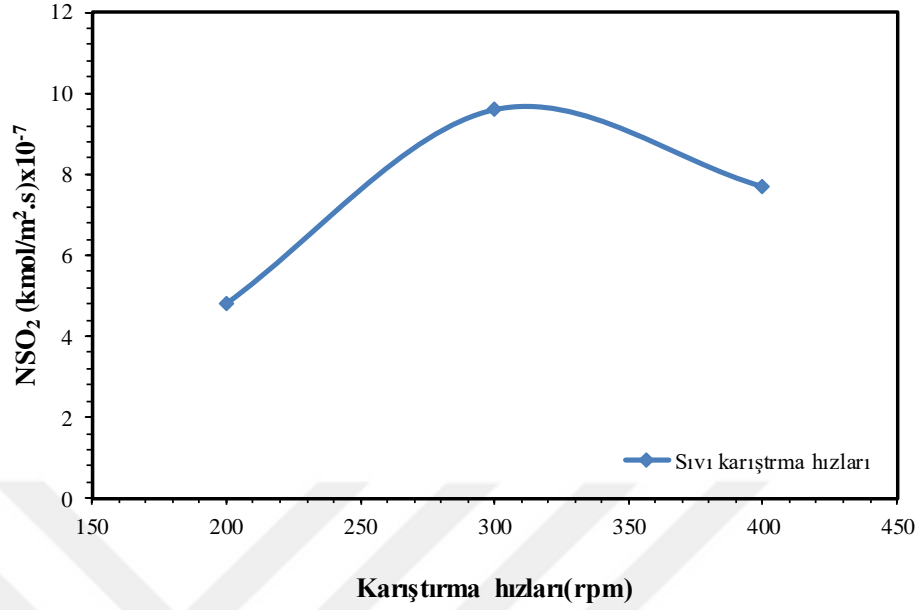
ardin-Mazıdağı fosfat kayasının yaş baca gazı desülfürizasyon yönteminde incelenmesi, sürekli akışlı bir reaktörde yapılmıştır. Sıvı tarafı karıştırma hızının, gaz tarafı karıştırma hızının, sıcaklığın, oksijen konsantrasyonunun, karbondioksit konsantrasyonunun, SO₂ konsantrasyonunun ve gaz debisinin SO₂ absorpsiyonu üzerine etkileri incelenmiştir. Daha sonra sistem yarı kesikli olarak çalıştırılıp fosfat cevherinde meydana gelen değişimler termal analiz yöntemiyle tayin edilmiştir.

4.1. SO₂ Molar Akısı Üzerine Sıvı Karıştırma Hızının Etkisi

SO₂ absorpsiyonun sıvı karıştırma hızı ile değişimini incelemek için sıvı karıştırma hızı 200, 300, 400 rpm olarak değiştirilmiştir. Birim alandan, birim zamanda aktarılan SO₂'nin mol miktarı yani molar akısı (N_{SO₂}) hesaplanmıştır. N_{SO₂,s} ifadesi süspansiyon (çamur) için kullanılmıştır, molar akılar Çizelge 4.1 ve Şekil 4.1'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.1. SO₂ Molar Akısının Sıvı Karıştırma Hızı ile Değişimi (%2 çamur konsantrasyonu, %15 CO₂ konsantrasyonu, %15 O₂ konsantrasyonu, 4000 mL/dk gaz karışımının debisi, 3000 ppm SO₂ konsantrasyonu, 40°C sıcaklık, 1000 rpm gaz karıştırma hızında değerler sabit tutulmuştur.)

Sıvı Karıştırma Hızı (rpm)	N _{SO₂,s} (kmol/m ² ·s)
200	4.8×10 ⁻⁷
300	9.6×10 ⁻⁷
400	7.7×10 ⁻⁷



Şekil 4.1. SO₂ Molar akısının sıvı karıştırma hızı ile değişimi

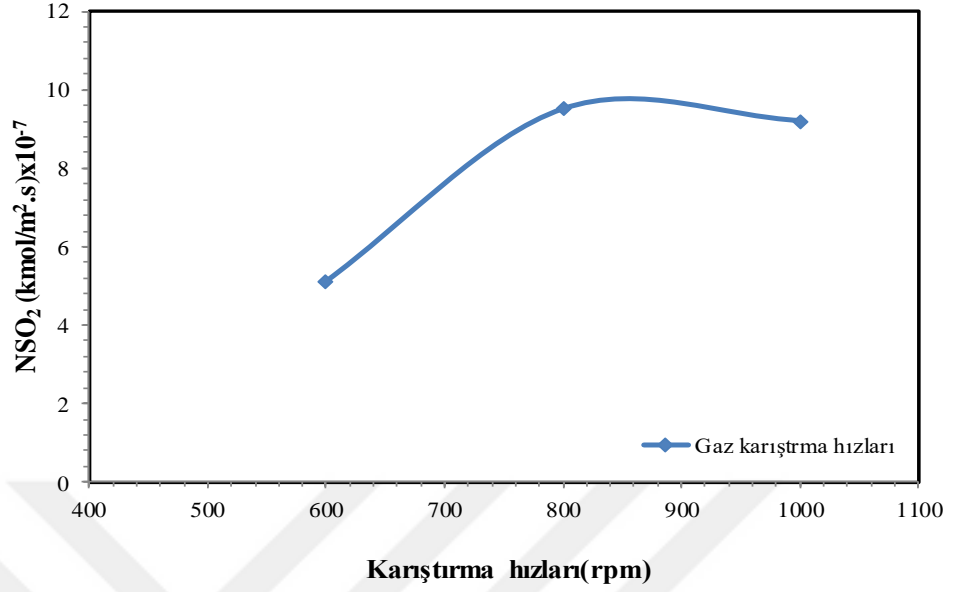
Yukarıdaki şekilde görüldüğü gibi 300rpm karıştırma hızında en yüksek akı değerine ulaşılmıştır.

4.2. SO₂ Molar Akısı Üzerine Gaz Karıştırma Hızının Etkisi

SO₂ absorpsiyonun gaz karıştırma hızı ile değişimini incelemek için gaz karıştırma hızı belirlenen aralık içinde değiştirilmiştir. Deney sonuçları Çizelge 4.2’de ve Şekil 4.2’de gösterilmiştir.

Çizelge 4.2. SO₂ Molar Akısının Gaz Karıştırma Hızı ile Değişimi (%2 çamur konsantrasyonu, %15 CO₂ debisi 4000 mL/dk gaz karışımının debisi, 3000 ppm SO₂ konsantrasyonu, 40°C sıcaklık, 300rpm sıvı karıştırma hızında değerler sabit tutulmuştur)

Gaz Karıştırma Hızı (rpm)	N _{SO_{2,s}} (kmol/m ² .s)
600	5.1×10 ⁻⁷
800	9.5×10 ⁻⁷
1000	9.2×10 ⁻⁷



Şekil 4.2. SO₂ Molar akısının gaz karıştırma hızı ile değişimi

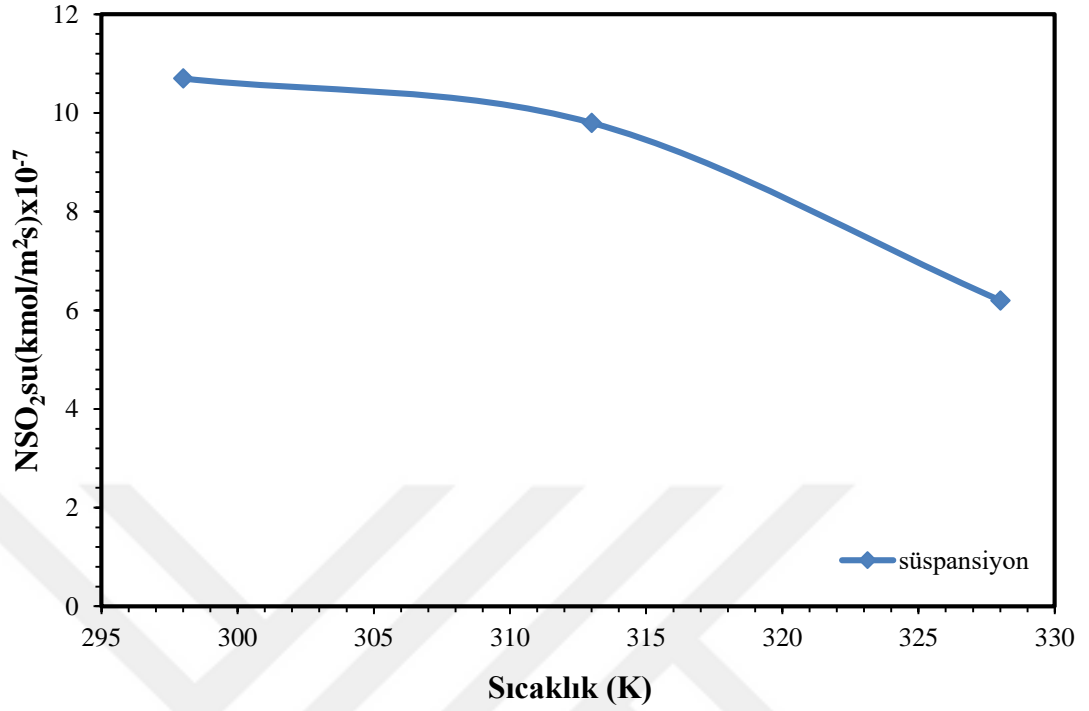
Şekil 4.2'de görüldüğü gibi 800 rpm karıştırma hızında en yüksek akı değerine ulaşılmıştır.

4.3. Sıcaklığın SO₂ Molar Akısı Üzerine Etkisi

Sıcaklığın, SO₂ absorpsiyonu üzerine etkisini incelemek için yapılan deneylerde sıcaklık; 298, 313, 328°K olarak değiştirilmiştir. Elde edilen deney verilerinden hesaplanan sonuçlar Çizelge 4.3'de ve Şekil 4.3'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.3. Sıcaklığın SO₂ Molar Akısı Üzerine Etkisi (%2 çamur konsantrasyonu, %15 CO₂ konsantrasyonu, 4000 mL/dk gaz debisi, 300rpm sıvı karıştırma hızı, 800 rpm gaz karıştırma hızı, 3000 ppm SO₂ konsantrasyonunda değerler sabit tutulmuştur)

Sıcaklık (K)	N _{SO₂,s} (kmol/m ² .s)
298	10.7×10 ⁻⁷
313	9.8×10 ⁻⁷
328	6.2×10 ⁻⁷



Şekil 4.3. Sıcaklığın SO₂ molar akısı üzerine etkisi

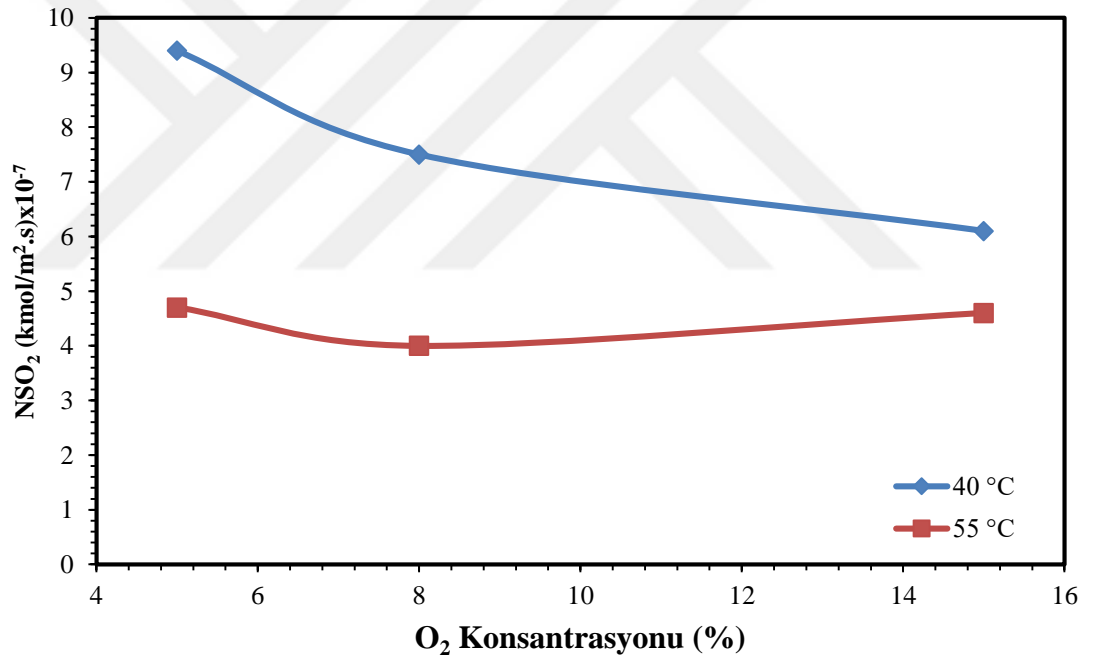
Çizelge 4.3 ve Şekil 4.3'de sıcaklığın artmasıyla SO₂ akısı düşmüştür. Ayrıca su ile süspansiyon kıyaslandığında süspansiyonda absorblanan miktarın daha yüksek olduğu görülmektedir.

4.4. O₂ Konsantrasyonunun SO₂ Molar Akısı Üzerine Etkisi

O₂'nin molar akı üzerine etkisini incelemek için iki farklı sıcaklık değerleri (40°C ve 55°C) için O₂'nin değerleri %5, %8, %15 olarak değiştirilmiştir ve her bir SO₂ konsantrasyonu için deneyler tekrarlanmıştır. Çizelge 4.4 ve Şekil 4.4'de ifade edilmiştir.

Çizelge 4.4. 2000 ppm SO₂ değerinde O₂ Konsantrasyonuna Karşı SO₂ Molar Akısının Değişimi (%2 çamur konsantrasyonu, %15 CO₂ konsantrasyonu, 4000 mL/dk gaz karışım debisi, 300 rpm sıvı karıştırma hızı, 800 rpm gaz karıştırma hızı, 2000 ppm SO₂ konsantrasyonu değerleri sabit tutulmuştur)

40°C		55°C	
O ₂ (%)	N _{SO_{2,s}} (kmol/m ² ·s)	O ₂ (%)	N _{SO_{2,s}} (kmol/m ² ·s)
5	9.4 x10 ⁻⁷	5	4.7 x10 ⁻⁷
8	7.5 x10 ⁻⁷	8	4 x10 ⁻⁷
15	6.1 x10 ⁻⁷	15	4.6 x10 ⁻⁷

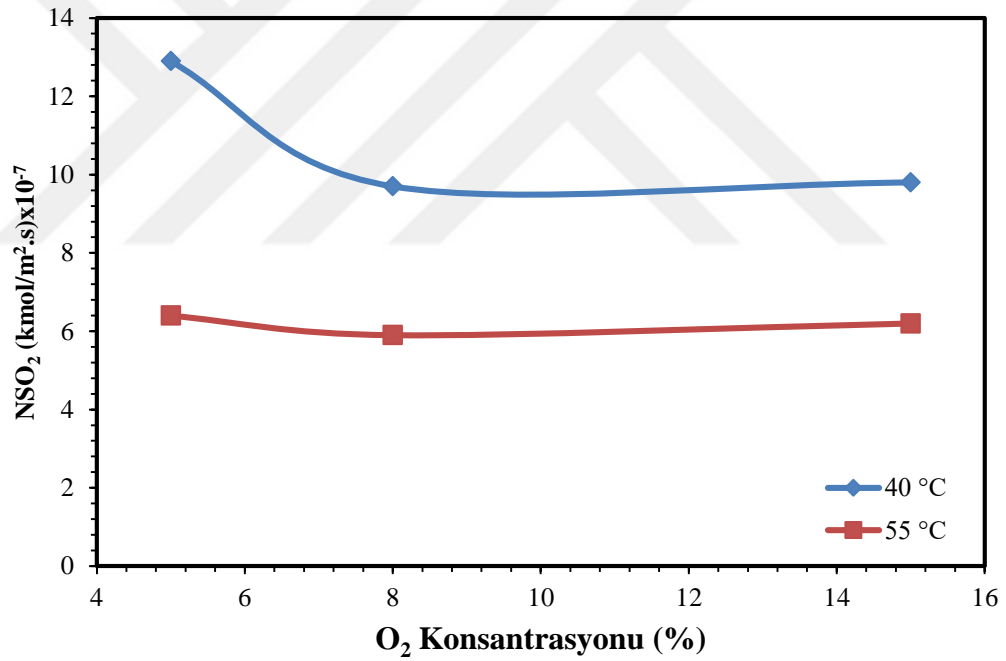


Şekil 4.4. 2000 ppm SO₂ değerinde O₂ konsantrasyonuna karşı SO₂ molar akısının değişimi

3000 ppm SO₂ konsantrasyonu için O₂ konsantrasyonuna karşı SO₂ akısındaki değişim Şekil 4.5 ve Çizelge 4.5’de ifade edilmiştir.

Çizelge 4.5. 3000 ppm SO₂ değerinde O₂ Konsantrasyonuna Karşı SO₂ Molar Akısının Değişimi (%2 çamur konsantrasyonu, %15CO₂ konsantrasyonu, 4000 mL/dk gaz karışım debisi, 300 rpm sıvı karıştırma hızı, 800 rpm gaz karıştırma hızı, 3000 ppm SO₂ konsantrasyonu değerleri sabit tutulmuştur)

40°C		55°C	
O ₂ (%)	N _{SO_{2,s}} (kmol/m ² ·s)x10 ⁷	O ₂ (%)	N _{SO_{2,s}} (kmol/m ² ·s)
5	12.9	5	6.4
8	9.7	8	5.9
15	9.8	15	6.2

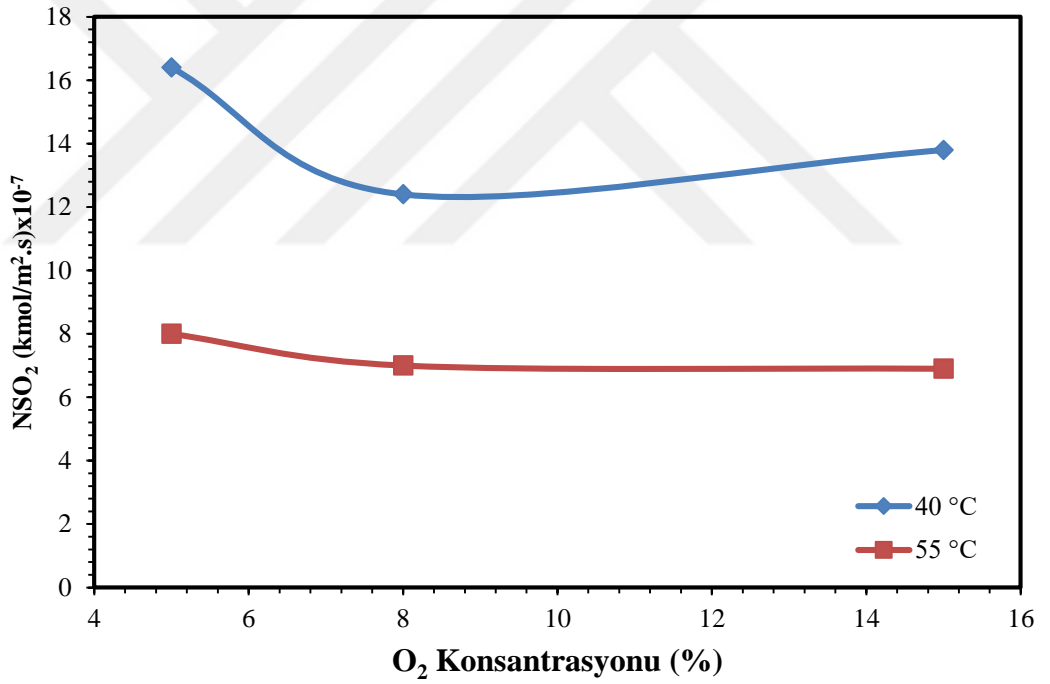


Şekil 4.5. 3000 ppm SO₂ değerinde O₂ konsantrasyonuna karşı SO₂ molar akısının değişimi

4000 ppm SO₂ konsantrasyonunda O₂ konsantrasyonuna karşı SO₂ akısındaki değişim Şekil 4.6 ve Çizelge 4.6'da ifade edilmiştir.

Çizelge 4.6. 4000 ppm SO₂ değerinde O₂ Konsantrasyonuna Karşı SO₂ Molar Akısının Değişimi (%2 çamur konsantrasyonu, %15CO₂ konsantrasyonu, 4000 mL/dk gaz karışım debisi, 300 rpm sıvı karıştırma hızı, 800 rpm gaz karıştırma hızı, 4000 ppm SO₂ konsantrasyonu değerleri sabit tutulmuştur)

40°C		55°C	
O ₂ (%)	N _{SO_{2,s}}	O ₂ (%)	N _{SO_{2,s}}
5	16.4 x10 ⁻⁷	5	8.0 x10 ⁻⁷
8	12.4 x10 ⁻⁷	8	7.0 x10 ⁻⁷
15	13.8 x10 ⁻⁷	15	6.9 x10 ⁻⁷

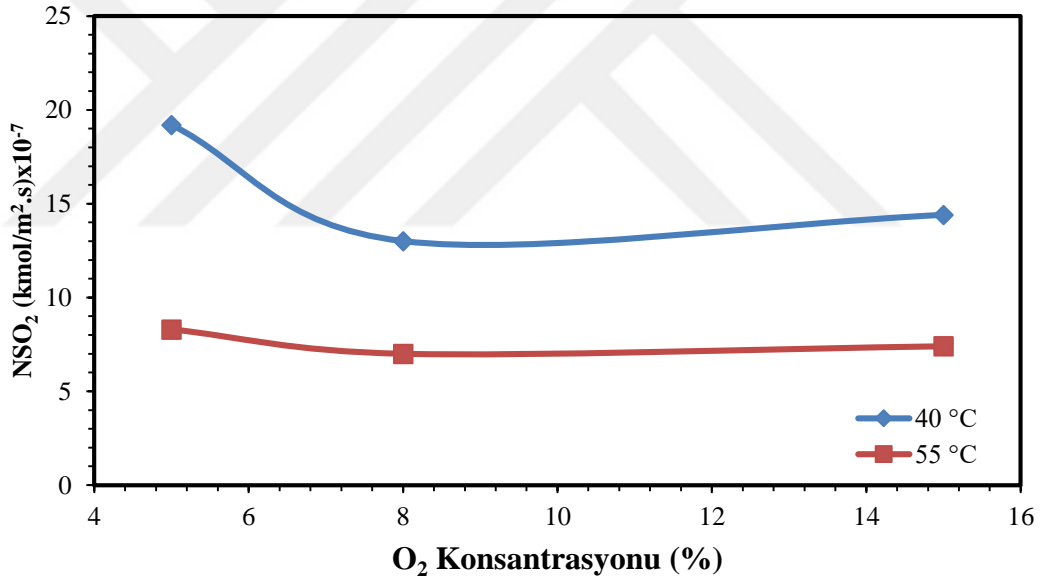


Şekil 4.6. 4000 ppm SO₂ değerinde O₂ konsantrasyonuna karşı SO₂ molar akısının değişimi

5000 ppm SO₂ konsantrasyonunda O₂ konsantrasyonuna karşı SO₂ akısındaki değişim Şekil 4.7 ve Çizelge 4.7'de ifade edilmiştir.

Çizelge 4.7. 5000 ppm SO₂ değerinde O₂ Konsantrasyonuna Karşı SO₂ Molar Akısının Değişimi (%2 çamur konsantrasyonu, %15 CO₂ konsantrasyonu, 4000 mL/dk gaz karışım debisi, 300 rpm sıvı karıştırma hızı, 800 rpm gaz karıştırma hızı, 5000 ppm SO₂ konsantrasyonu değerleri sabit tutulmuştur)

40°C		55°C	
O ₂ (%)	N _{SO_{2,s}} (kmol/m ² ·s)	O ₂ (%)	N _{SO_{2,s}} (kmol/m ² ·s)
5	19.2 x10 ⁻⁷	5	8.3 x10 ⁻⁷
8	13.0x10 ⁻⁷	8	7.0 x10 ⁻⁷
15	14.4x10 ⁻⁷	15	7.4 x10 ⁻⁷



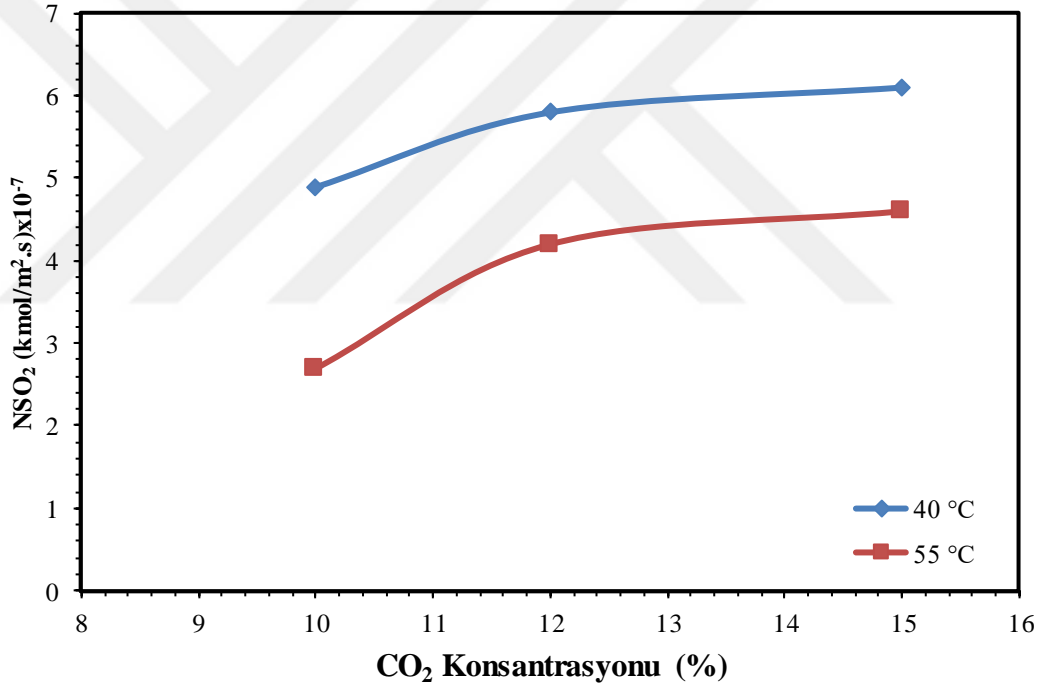
Şekil 4.7. 5000 ppm SO₂ değerinde O₂ konsantrasyonuna karşı SO₂ molar akısının değişimi

4.5. CO₂ Konsantrasyonunun SO₂ Molar Akısı Üzerine Etkisi

CO₂'in SO₂ molar akısı üzerine etkisini incelemek için CO₂'in değeri %10, %12, %15 olarak değiştirilmiş, 40°C ve 55°C sıcaklık değerinde deneyler gerçekleştirilmiştir Çizelge 4.8 ve Şekil 4.8 de ifade edilmiştir.

Çizelge 4.8. 2000 ppm SO₂ değerinde CO₂ Konsantrasyonuna Karşı SO₂ Molar Akısının Değişimi (%2 çamur konsantrasyonu, %15 O₂ konsantrasyonu, 4000 mL/dk gaz debisi, 300 rpm sıvı karıştırma hızı, 800 rpm gaz karıştırma hızı sabit şartlarda)

40°C		55°C	
CO ₂ (%)	N _{SO_{2,s}} (kmol/m ² ·s)	CO ₂ (%)	N _{SO_{2,s}} (kmol/m ² ·s)
10	4.9 x10 ⁻⁷	10	2.7 x10 ⁻⁷
12	5.8 x10 ⁻⁷	12	4.2 x10 ⁻⁷
15	6.1 x10 ⁻⁷	15	4.6 x10 ⁻⁷

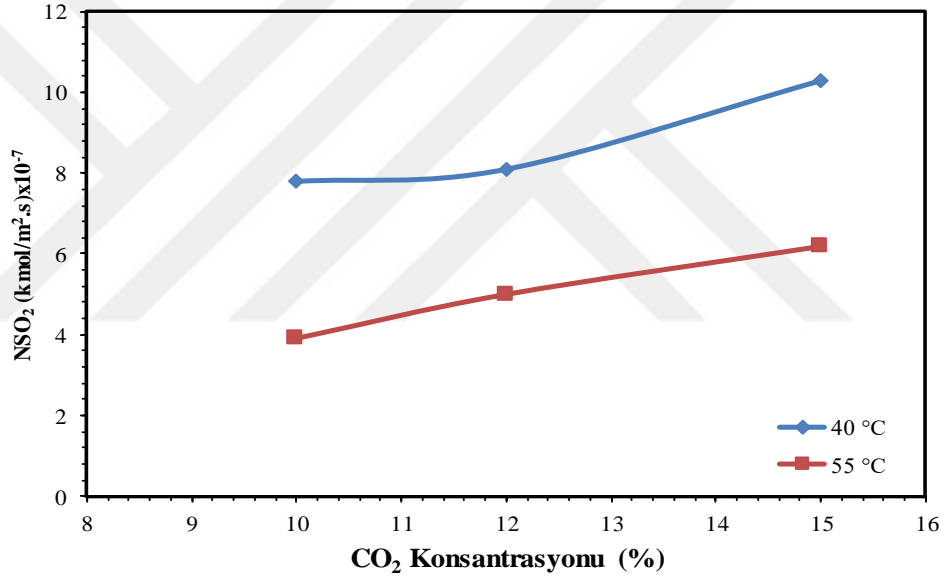


Şekil 4.8. 2000 ppm SO₂ değerinde CO₂ konsantrasyonuna karşı SO₂ molar akısının değişimi

CO₂ konsantrasyonu %10, %12, %15 olarak değiştirilmiş, sıcaklık ise 40°C ve 55°C olarak değiştirilmiş ve akı hesaplanmış; Çizelge 4.9 ve Şekil 4.9 ifade edilmiştir.

Çizelge 4.9. 3000 ppm SO₂ değerinde CO₂ Konsantrasyonuna Karşı SO₂ Molar Akısının Değişimi (%2 çamur konsantrasyonu, %15 O₂ konsantrasyonu, 4000 mL/dk gaz debisi, 300 rpm sıvı karıştırma hızı, 800 rpm gaz karıştırma hızı sabit şartlarında)

40°C		55°C	
CO ₂ (%)	N _{SO_{2,s}} (kmol/m ² ·s)	CO ₂ (%)	N _{SO_{2,s}} (kmol/m ² ·s)
10	7.8x10 ⁻⁷	10	3.9 x10 ⁻⁷
12	8.1 x10 ⁻⁷	12	5 x10 ⁻⁷
15	10.3 x10 ⁻⁷	15	6.2 x10 ⁻⁷

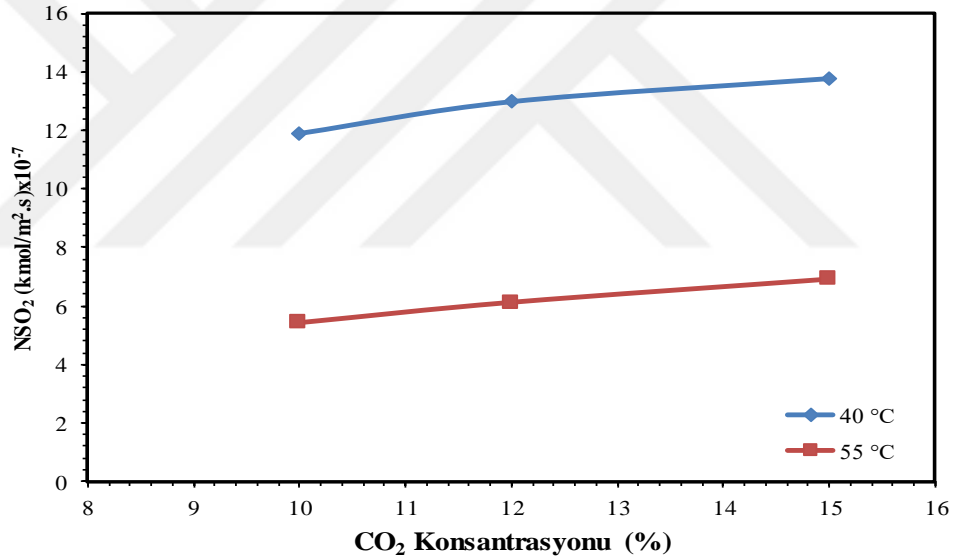


Şekil 4.9. 3000 ppm SO₂ değerinde CO₂ konsantrasyonuna karşı SO₂ molar akısının değişimi

CO₂ konsantrasyonu %10, %12, %15 olarak değiştirilmiş, sıcaklık ise 40°C ve 55°C olarak değiştirilmiştir, akı hesaplanmış ve Çizelge 4.10, Şekil 4.10'da ifade edilmiştir.

Çizelge 4.10. 4000 ppm SO₂ değerinde CO₂ Konsantrasyonuna Karşı SO₂ Molar Akısının Değişimi (%2 çamur konsantrasyonu, %15 O₂ konsantrasyonu, 4000 mL/dk gaz debisi, 300 rpm sıvı karıştırma hızı, 800 rpm gaz karıştırma hızı sabit şartlarda)

40°C		55°C	
CO ₂ (%)	N _{SO_{2,s}}	CO ₂ (%)	N _{SO_{2,s}}
10	11.9 x10 ⁻⁷	10	5.4 x10 ⁻⁷
12	13.0 x10 ⁻⁷	12	6.1 x10 ⁻⁷
15	13.8 x10 ⁻⁷	15	6.9 x10 ⁻⁷

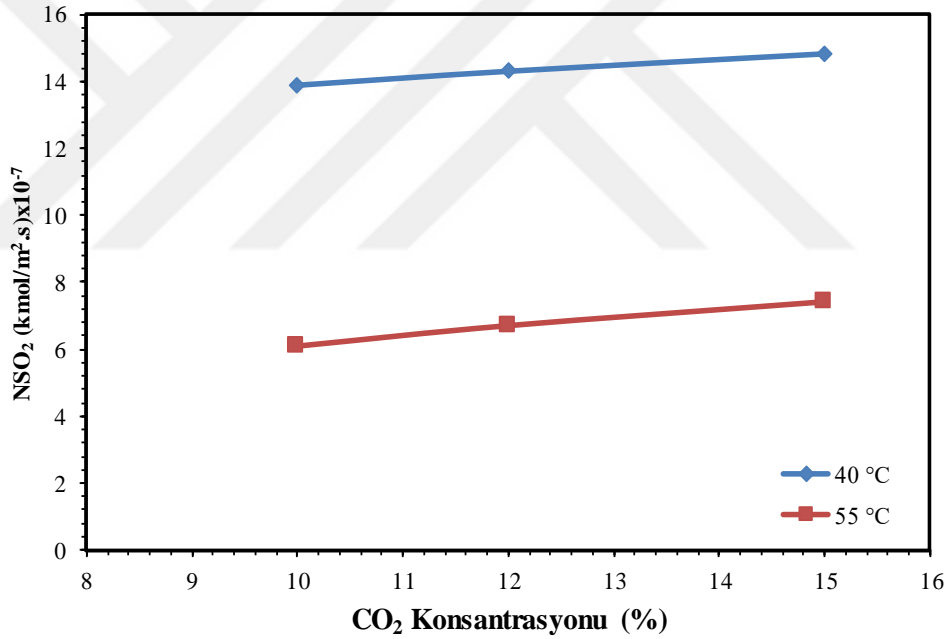


Şekil 4.10. 4000 ppm SO₂ değerinde CO₂ konsantrasyonuna karşı SO₂ molar akısının değişimi

CO₂ konsantrasyonu %10, %12, %15 olarak değiştirilmiş, sıcaklık ise 40°C ve 55°C olarak değiştirilmiştir. akı hesaplanmış; Çizelge 4.11 ve Şekil 4.11 ifade edilmiştir.

Çizelge 4.11. 5000 ppm SO₂ değerinde CO₂ Konsantrasyonuna Karşı SO₂ Molar Akısının Değişimi (%2 çamur konsantrasyonu, %15 O₂ konsantrasyonu, 4000 mL/dk gaz debisi, 300 rpm sıvı karıştırma hızı, 800 rpm gaz karıştırma hızı sabit şartlarda)

40°C		55°C	
CO ₂ (%)	N _{SO_{2,s}} (kmol/m ² ·s)	CO ₂ (%)	N _{SO_{2,s}} (kmol/m ² ·s)
10	13.9 x10 ⁻⁷	10	6.1 x10 ⁻⁷
12	14.3 x10 ⁻⁷	12	6.7 x10 ⁻⁷
15	14.8 x10 ⁻⁷	15	7.4 x10 ⁻⁷



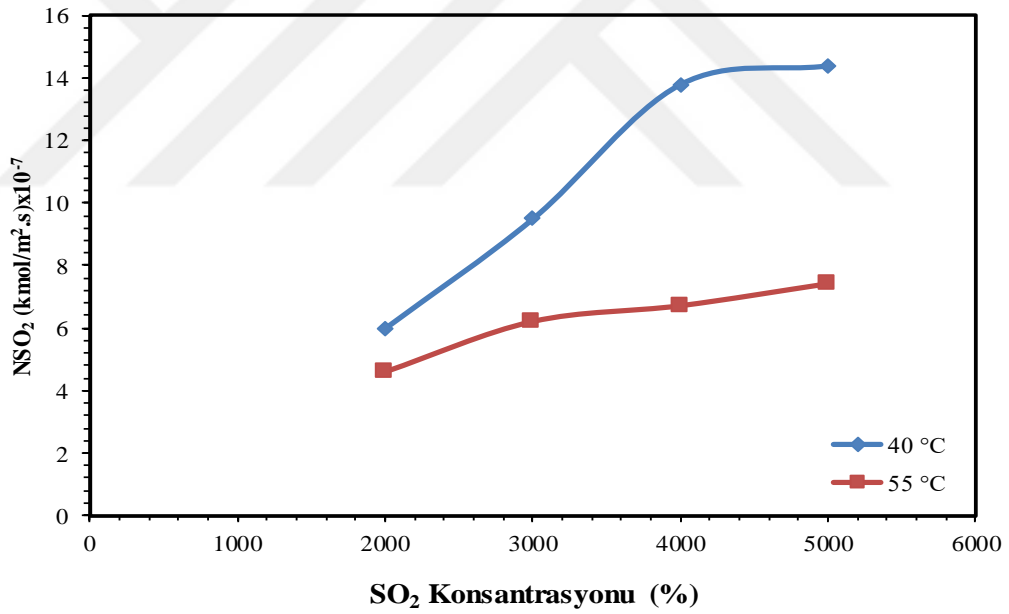
Şekil 4.11. 5000 ppm SO₂ değerinde CO₂ konsantrasyonuna karşı SO₂ molar akısının değişimi

4.6. SO₂ Konsantrasyonunun SO₂ Molar Akı Üzerine Etkisi

SO₂ konsantrasyonu 2000, 3000, 4000, 5000 ppm konsantrasyonu aralığında değiştirilmiş molar akı üzerine etkisi 40°C ve 55°C sıcaklıkta incelenmiş diğer parametreler sabit tutulmuştur.

Çizelge 4.12. SO₂ Konsantrasyonunun SO₂ Molar Akısı Üzerine Etkisi (%2 çamur konsantrasyonu, %15 CO₂ konsantrasyonu, %15 O₂ konsantrasyonu 4000 mL/dk gaz debisi, 300 rpm sıvı karıştırma hızı, 800 rpm gaz karıştırma hızında sabit tutulmuştur)

40°C		55°C	
SO ₂ Kons. (mg/l)	N _{SO_{2,s}} (kmol/m ² ·s)	SO ₂ Kons. (mg/l)	N _{SO_{2,s}} (kmol/m ² ·s)
2000	6×10^{-7}	2000	4.6×10^{-7}
3000	9.5×10^{-7}	3000	6.2×10^{-7}
4000	13.8×10^{-7}	4000	6.7×10^{-7}
5000	14.4×10^{-7}	5000	7.4×10^{-7}



Şekil 4.12. SO₂ konsantrasyonunun SO₂ molar akısı üzerine etkisi

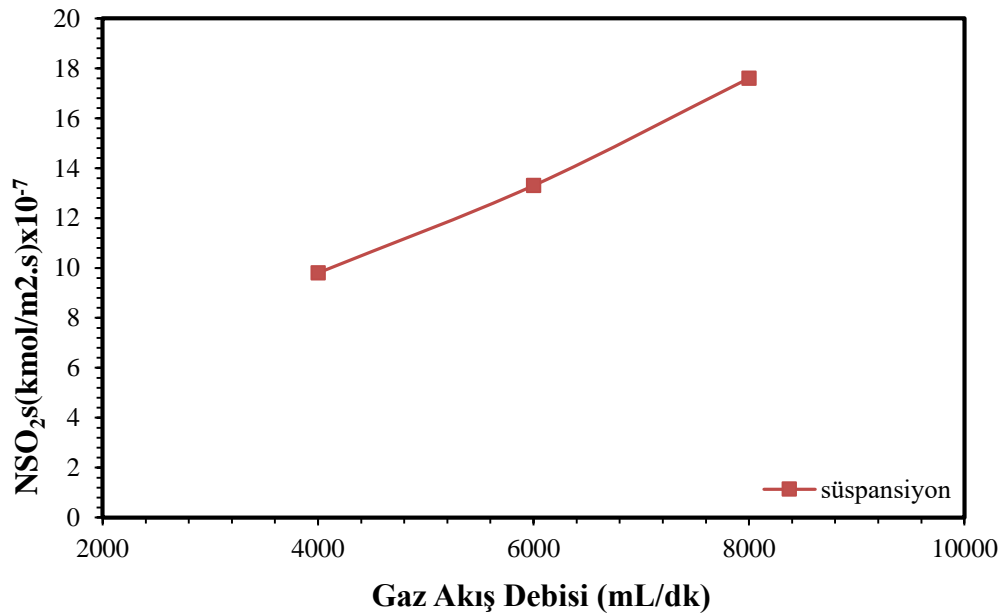
Şekil 4.12 ve Çizelge 4.12 görüldüğü gibi 40°C ve 55°C SO₂ gaz konsantrasyonunun artması ile molar akıda artış gözlenmiştir.

4.7. SO₂ Molar Akısı Üzerine Gaz Debisinin Etkisi

Gaz debisinin molar akı üzerine etkisini incelemek için gaz debisinin değeri 4000, 6000 ve 8000 mL/dk olarak değiştirilmiş ve SO₂ molar akısı üzerine etkisi incelenmiştir. Deney sonuçları Çizelge 4.13’de ve Şekil 4.13’de verilmiştir.

Çizelge 4.13. Gaz Debisinin SO₂ Molar Akısı Üzerine Etkisi (%2 çamur konsantrasyonu, %15 CO₂ konsantrasyonu, 15 O₂ konsantrasyonu, 40°C, 3000 ppm SO₂, 300 rpm sıvı karıştırma hızı 800 rpm gaz karıştırma hızında değerler sabit tutulmuştur)

Gaz Debisi (ml/dk)	N _{SO_{2,s}} (kmol/m ² ·s)
4000	9.8×10^{-7}
6000	13.3×10^{-7}
8000	17.6×10^{-7}



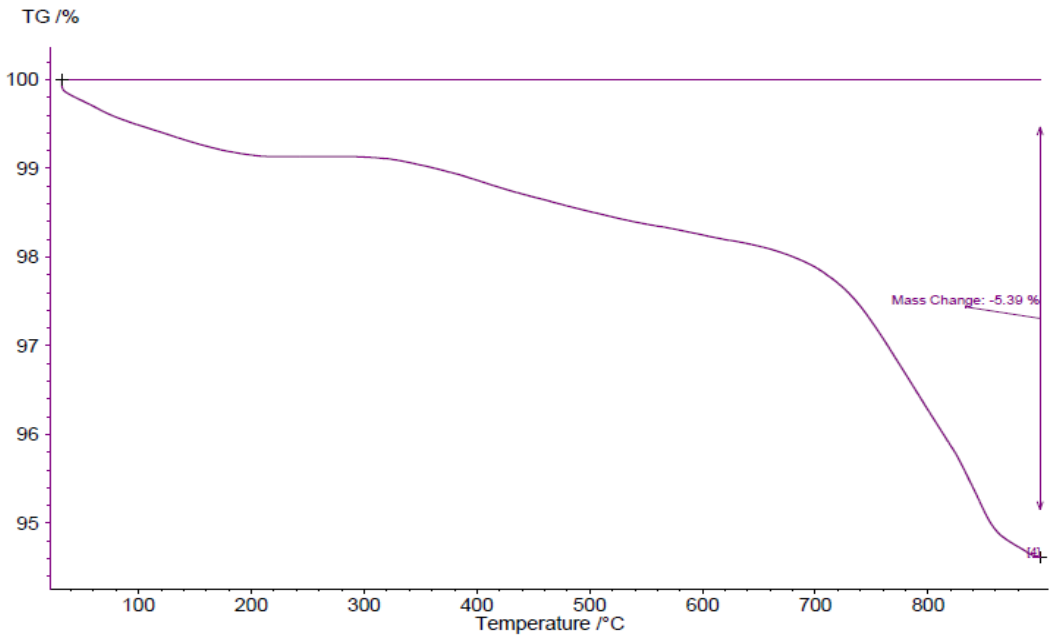
Şekil 4.13. Gaz debisinin SO₂ molar akısı üzerine etkisi

Çizelge 4.13 ve Şekil 4.13’de görüldüğü gibi gaz akış debisinin artması akıyı artırmıştır.

4.8. Yarı Kesikli Sistemde SO₂'nin Fosfat Cevheri Üzerine Etkisi

Üç fazlı reaksiyon sisteminde katı fazın reaksiyon sisteminde katı fazın dönüşümünü incelemek amacıyla sistem kesikli olarak çalıştırılmıştır yani gaz fazı sürekli akış sağlanmış sıvı faz ise reaktöre yüklenip sürekli karıştırma sağlanmıştır. 8 saat boyunca cevher ile baca gazı muamele edilmiştir. Sıcaklığın baca gazı desülfürizasyon ünitelerine uygun olması açısından 55°C olarak belirlenmiştir. %5 O₂ ve 5000 ppm SO₂ konsantrasyonu akının en yüksek olduğu şartlardır. Buna bağlı olarak deney 300 rpm sıvı karıştırma hızı, 800 rpm gaz karıştırma hızı, 4000 mL/dk gaz debisi, %2 çamur konsantrasyonu, %15 CO₂ konsantrasyonu, %5 O₂ konsantrasyonu, 55°C ve 5000 ppm SO₂ konsantrasyonunda deney gerçekleştirilmiştir.

Elde edilen katı örnek süzülüp yıkanıp kurutulmuştur. Kütle kaybı 5.39 düşmüştür.



Şekil 4.14. 8 saat muamele görmüş cevherin TG diyagramı

5. TARTIŞMA ve SONUÇ

Ülkemiz termik santrallerinde kullanılan yaş bacagazı desulfurizasyon sistemlerinde kalker kullanılmakta, burada elde edilen ürün depolanmakta ve bu yüzden çoğu zaman yeni çevre problemleri oluşturmaktadır. Diğer taraftan ülkemizde mevcut fosfat cevherleri fazla miktarda karbonat içerdiklerinden dolayı doğrudan gübre üretiminde kullanılmamaktadır.

Fosfat kayasının yaş bacagazı desulfurizasyonunda etkin bir şekilde kullanılması halinde hem çevresel bir problem (SO_2 emisyonu) çözülmüş olacak, hem de doğrudan gübre sanayiinde kullanabilecek fosfat kaynağı üretilmiş olacaktır.

Sunulan bu çalışmada yerli fosfat kayasının yaş baca gazı desulfurizasyonunda kullanılması için uygun şartların araştırılması amaçlanmıştır.

Yaş baca gazı desulfurizasyonunda bir katı reaktanı içeren sulu süspansiyon ile temasta olan gaz fazının içerdiği gaz reaktan arasındaki kimyasal olaylar üç fazlı reaktörler kapsamında incelenmesi gereklidir. Bu yüzden Levenspiel ve Godfrey (1973) tarafından açıklanmış reaktör modeli sistemde kullanılmış, etki eden değişkenlerin birbirinden bağımsız olarak incelenmesi mümkün olmuştur. Bağımsız değişkenlerin etkiledikleri bağımlı değişken olarak SO_2 'nin Molar Akısı (N_{SO_2}) seçilmiştir.

Araştırmaya önce sıvı ve gaz fazlarının reaktör içindeki en uygun akış hızlarının tespiti ile başlandı. SO_2 'nin absorplanması, fazlar arası kütle transferi olayıdır. Fazlar arası kütle transferinde her iki fazda da konsantrasyon gradienti mevcuttur. Bu yüzden reaktantlar her iki fazda da taşınır ve ara yüzey yardımı ile bir fazdan diğerine geçer. Ara yüzeyin hem gaz tarafında hem de sıvı tarafında, aktarıma karşı direnç gösteren çok ince hareketsiz film tabakaları oluşur. Bunlar içinden taşınım, difüzyon yolu ile olur. İlgili fazın film tabakasının dışında, akışkanın hareketliliğinden dolayı ediler yardımı ile madde çok hızlı bir şekilde taşınır. Aktarımın hemen hemen tüm direnci bu film

içindedir ve bu; filmin kalınlığı ile orantılıdır. Akışkanın hareketi arttığında filmin kalınlığı azalır ve taşınım hızlanır (Alpay 2005). Levenspiel ve Godfrey (1973) sıvı karıştırma hızı, 550 rpm'in üzerine çıktığı zaman yüzeyde kırılmaların meydana geldiğini belirtir. Bu nedenle optimum bir değerde çalışması gerektiğini ifade eder. Ayrıca sıvı film tabakası içinde reaksiyon düzleminin bulunması konsantrasyon gradientini artırır. Şekil 4.1'de de görüldüğü gibi SO₂ absorpsiyon hızı 300 rpm sıvı karıştırma hızına kadar artış göstermiş 300 rpm den sonra düşmüştür. Diğer bütün ölçümlerde sıvı fazın karıştırma hızı bu değerde tutulmuştur.

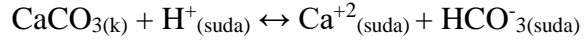
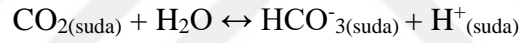
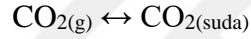
Şekil 4.2'de görüldüğü gibi gaz fazının 800 rpm karıştırma hızında en yüksek akı değerine ulaşılmıştır. Gaz karıştırma hızı tespit edilirken gaz fazda vorteksin oluşmamasına dikkat edilmesi gerektiğini belirtmiştir. Belli bir değer üstünde çalışıldığı zaman ara yüzeyde istenmeyen bir durum olan, kırılma meydana geldiği görülmüştür. Bu etkiden kaçınmak için gaz fazında ölçülen değer üstüne çıkılmaması gerekir. Böylece düz bir yüzey oluşacaktır (Levenspiel and Godfrey 1973) Bundan dolayı sonraki bütün işlemlerde gaz karıştırma hızı 800 rpm'de sabit tutulmuştur.

Sıcaklığın etkisinin incelendiği çalışmada sıcaklığın artışı; molar akıyı azalttığı görülmektedir. Desülfürizasyon sistemlerinde 50°C civarında çalışıldığı için; 25°C'de en yüksek akı elde edilmesine rağmen bu sıcaklık tekrar kullanılmamıştır. Kimyasal reaksiyonlu absorpsiyonu inceleyen Long *et al.* (2005) ve Mao *et al.* (2008) tarafından yapılan deneyler sonucunda sıcaklığın molar akıyı belli bir dereceye kadar artırıp daha sonra düşürdüğü belirtilmiştir. Çavuşoğlu (2012) yapmış olduğu çalışmalarda 20°C ile 30°C arasında molar akıda az miktarda artış olduğunu ve 30°C'den sonra düşüşe geçtiğini gözlemiştir. Bu durum, Kiil *et al.* (1998) ve Mao *et al.* (2008) tarafından SO₂'nin su içinde çözünürlüğünün, yüksek sıcaklıklarda azalmasına dayandırılmıştır.

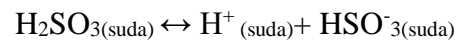
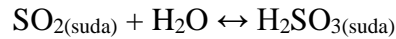
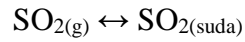
Kömürün yakılması sırasında yanmanın tam olması için gerekenden fazla oksijen kullanılması sebebiyle baca gazında %5 civarında oksijen bulunur. Oksijen etkisini daha belirgin incelemek için %8 ve %15 oksijen içeren model baca gazları ile de ölçümler yapılmıştır. Oksijen oranının artışı ve sıcaklığın yükselişi ile molar akı ve buna bağlı

olan reaksiyon hızında önemli ölçüde düştüğü ortaya çıkmıştır. Buradaki duruma benzer bir yürüyüş literatürde rastlanılmamıştır. Oksijen fazlalığında oluşan bir maddenin katı yüzeyini kaplayıp reaksiyonları durdurması da mümkün olabilir. Yüzey incelemesi (SEM) yapılamadığından bu açıklamanın da geçerliliği düşüktür.

CO₂ konsantrasyonunun incelendiği çalışmalarda konsantrasyonun artışı ile her iki sıcaklıkta da SO₂ molar akısının artışı yani sulu süspansiyonda tutulmasının artışı çok belirgindir. Fakat sıcaklığın artışı ile absopsiyon hızı düşmektedir. Bu da yine sıcaklığın yükselmesi ile gazların çözünürlüklerinin azalması gerçeğine uygundur. Sada *et al.* (1979) yapmış olduğu çalışmada CO₂'nin ortamdaki etkileşimi aşağıdaki reaksiyonlarla açıklamıştır:



CO₂'nin konsantrasyonu SO₂'ye oranla çok büyük olduğundan fazlar arası geçişte de daha hızlı hareket eder, katı yüzeyine daha önce varır ve katı karbonat yüzeyini parçalar. Açığa çıkan ortamda Ca⁺² serbest hareketine başlar. SO₂ ise;



reaksiyonları sonucu HSO_3^- (suda) ortamda dolaşırken Ca^{2+} ile $\text{CaSO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ veya $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ yapılarını oluştururlar. O yüzden ortamda ne kadar fazla CO_2 varsa SO_2 daha fazla reaksiyona girecek ve akısı o kadar artacaktır.

SO_2 Konsantrasyonunun SO_2 Molar Akısı Üzerine Etkisinin incelendiği çalışmalarda konsantrasyonun artışı diğer sonuçlarla benzer yürümektedir. Fazlar arası kütle transferinde fazların her birinde ayrı ayrı konsantrasyon azalışı vardır. Fazlar arası yüzeyde hem gaz tarafında, hem de sıvı tarafında hareketsiz çok ince film tabakaları oluşur. Bu film tabakaları içindeki kütle aktarımı difüzyon olayına uygun olarak yürür, film tabakalarının konsantrasyon farkı burada itici güçtür. Kütle akışı da konsantrasyonun düştüğü yönde olur. Fazlar arası konsantrasyon farkı arttığında molar akı da artmaktadır. 40°C 'de konsantrasyonun artışı ile akı daha hızlı akarken, 55°C 'de akı çok daha az değişme göstermektedir. Yine ana sebep yüksek sıcaklıklarda çözünüğün azalmasıdır.

İlgili fazın film tabakasının dışında, akışkanın hareketliliğinden dolayı ediler yardımı ile madde çok hızlı bir şekilde taşınır. Aktarımın hemen hemen tüm direnci bu film içindedir ve bu; filmin kalınlığı ile orantılıdır. Akışkanın hareketi arttığında filmin kalınlığı azalır ve taşınım hızlanır (Alpay 2005). Bu nedenle gaz debisinin artışı da molar akıyı daha büyük değerlere taşımıştır. Debinin yükselmesi de ara yüzeyde kırılmalara sebep olabilir. Fakat çalışılan bölgede bu olay oluşmamıştır.

Bu ölçümler sonucu elde edilen değerler arasında en uygun şartlar seçilmiş ve bu şartlar sıvı fazın akışının olmadığı kesikli sisteme uygulanmıştır. 8 saat süre sonunda süspansiyon süzölmüş, saf su ile yıkanmış ve kurutulmuştur. Örneğin termo gravimetrik analizi yapılmıştır. Kullanılan ham cevherin TG diyagramı ile karşılaştırıldığında CaCO_3 'ün bozunmaya başladığı 650°C 'ye kadar olan bölgede hiçbir değişimin olmadığı görülmektedir. 650°C 'den sonra kalsinasyona karşılık gelen ağırlık kaybı azalmıştır. 600°C 'den önceki bölgelerde olması gereken kalsiyum sülfid bileşiklerine ait dehidrasyon, kalsinasyon ve yükseltgenme olaylarının ağırlık değişimi görülmemektedir. Ham cevher ile desülfürizasyon uygulanmış cevherin ağırlık kayıpları

arasındaki fark %4,5 olmuştur. Bu da ham cevherdeki kalsitin %45,5 oranında azaldığının bir göstergesidir. Ayrıca desülfürizasyon sırasında oluşan ürünün katı yüzeyinde birikmediği de kesin bir şekilde ortaya çıkmıştır. Bu da cevherin zenginleştiğinin bir kanıtıdır.



KAYNAKÇA

- Alpay, E., (2005). Kütle Aktarımı ve Kütle Aktarım İşlemleri. Ege Üniversitesi Basımevi, 417, İzmir.
- Amber, K., Demir, A., Paça, M. E., (2010). Mazıdağı Fosfat Tesisleri'nin Yenide Ekonomiye Kazandırılmasına Yönelik Alternatif Yatırım İmkanları ve İşletme Modelleri. Dicle Kalkınma Ajansı.
- Attar, Amir., 1978. 'Chemistry, thermodynamics and kinetics of reactions of sulphur in coal-gas reactions: A review', Fuel, 57: 201-12.
- Baykan, A. R., 2004. Türkiye Çevre Atlası. Ankara.
- Bayram, H., Dörtbudak, Z., Evyapan, F., Kargın, M., Bülbül, B., (2006) Hava Kirliliğinin İnsan Sağlığına Etkileri, Dünyada, Ülkemizde ve Bölgemizde Hava Kirliliği Sorunu. Dicle Tıp Dergisi.
- Biswal, K. C. and Roy, G. K., 1982. "Sulphur Dioxide Pollution Control by Wet Scrubbing Methods", Reprinted from the Journal of the Institution of Engineers, 62(1), 120-126,
- Boyabat, N., 1994. Değişik Gaz Atmosferinde Pirit Mineralinin Termal Bozunma Kinetiği. Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- BREFs, 2006. Reference Document on Best Available Techniques for Large Combustion Plants, European Commission.
- Byrd, J. R., Anderson, K. D., Tomilinson, S. V. and Torstrick, R. L., 1981. Definitive SO_x Control Process Evaluations; Aqueous Carbonate and Wellman-Lord (Acid, Allied Chemical and Resox), FGD Technologies. EPA-600/7-81-099, Washington, 320.
- Cankaytar, Ö., Soyer, Ö. U., Şekerel, B. E., (2013). Türkiye'de Hava Kirliliğinden Kaynaklanan Sağlık Sorunları. Hava Kirliliği Araştırmaları Dergisi.
- Chughtai, M.Y., and Michelfelder, S., 1983. Untersuchungen zur Schadstoffeinbindung durch die Additiveinblasung um die Flamme VDI Berichte, 498(1), 39-55.
- Córdoba, Patricia., 2015. Status of flue gas desulphurisation (FGD) systems from coal-fired power plants: overview of the physic-chemical control process of wet limestone FGDs, Science Direct, 144(2), 74-86.
- Çavuşoğlu, H., 2012. Mardin-Mazıdağı Fosfat Kayasının Yaş Bacagazı Desülfürizasyonda Kullanımının İncelenmesi. Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Dagaonkar, M. V., Beenackers, A., Pangarkar, V. G., 2001. Gas Absorption into Aqueous Reactive Slurries of Calcium and Magnesium Hydroxide in a Multiphase Reactor. Catalysis Today, 66(1), 495-501.
- Devitt, T., Gerstle, R., Gibbs, L., Hartman, S., Klier, R., 1978. Flue Gas Desulfurization System Capabilities for Coal-Fired Steam Generators, EPA, 78(2)-032b, Washington, , 512.
- Elkoca, E., 2003. Hava Kirliliği ve Bitkiler Üzerindeki Etkileri, Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, 34(1), 367-74.
- Elliott, M.A., Yohe, G.R., 1981, Coal Industry and Coal Research and Development in Perspective, Chemistry of Coal Utilization, Wiley, New York, 1-55.
- EPA (Environmental Protection Agency), "Dimethylaniline (DMA) Scrubbing Systems", Background Information for New Source Performance

- Standards; Primary Copper, Zinc and Lead Smelters, EPA-450/2-74-002a, Vol. 1, North Carolina, 1974, 790.
- EPA (Environmental Protection Agency), "Flue Gas Desulfurization" Control Techniques for Sulfur Oxide Emissions from Stationary Sources, EPA 450/3-81-004, North Carolina, 1981, 570.
- Frank, A., Wolfgang, B., 1984. NO_x-Abscheidung aus Abgasen, Brennst.-Warme-Kraft, 36, 235-236.
- Gressingh, L. E., Graefe, A. F., Miller, F. E., Barber, H., "Zinc Oxide Process Applicability of Aqueous Solution to the Removal of SO₂ from Flue Gases", Air Pollution Control Department, 1970, California, Vol. 1, 1970, 410.
- Harris, D. (2015). Ankara: Palme Yayıncılık.
- Heiting, B., 1984, Abscheidung von NO_x und SO₂ aus Rauchgasen BKW Bd 36, 409-419.
- Heredy, L. A., Mc Kenzie, D. E., Yosim, S. J., 1969. Removal of Sulfur Oxides from Flue Gas, U. S. Pat, 23(2), 438-724.
- İlhan, A. C., Dündar, N. Ö., Kılınç H., 2011. Hava kirliliği ve asit yağmurlarının çevre ve insan sağlığı üzerine etkileri, Devlet Meteoroloji İşleri Genel Müdürlüğü, Ankara.
- İlhan, Y., 2012. Baca Gazı Kükürt Gidermede Doğal Soda Külü Üretim Süreci Atığının Kullanımının Araştırılması. Doktora Tezi, Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Kamall, R., 2000. Flue Gas Desulphurisation (FGD) technologies. Cleaner coal technology programme, Department of Trade and Industry, 1 Victoria Street, 503(2), 327-355.
- Kaminsky, W., 1983. Verfahren zur Enstschwefelung von Rauchgas, Chem.-Ing.-Tech, 55 (9), 667-683,
- Kiil, S., Michelsen, M. L., Dam-Johansen, K., 1998. Experimental Investigation and Modeling of a Wet Flue Gas Desulphurization Pilot Plant. Industrial and Engineerin Chemistry Research, 37, 2792-2806.
- Kohl, A. and Nielsen, R., 1997. Gas Purification, Gulf Publishing Company, Houston, Texas, 469-603.
- Levenspiel, O., Godfrey, J. H., 1973. A Dradientless Contactor for Experimental Study of Interphase Mass Transfer with/without Reaction. Chemical Engineering Science, 29, 1723-1730.
- Long, X., Xiao W., Yuan, W., 2005. Kinetics of Gas-Liquid Reaction between NO and Co(en)₃⁺³, Ind. Eng. Chem. Res, 44, 4200-4205.
- Lu, S., Ma, Y., Zhu, C., Shen, S., 2007. The enhancement of CO₂ chemical absorption by K₂CO₃ aqueous solution in the presence of activated carbon particles. Chinese Journal of Chemical Engineering, 10, 842-846.
- Lunt, R. R., Little, A. D., Cunic, J. D., 2000. Profiles in Flue Gas Desulfurization, AIChE, New York. 1-140,
- Lv, L., Yang, J., Shen, Z., Zhou, Y., 2017. Effect of additives on limestone reactivity in flue gas desulfurization, Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, 39(2), 166-171.
- Madenburg, R. S. and Kurey, R. A., 1978. Citrate Process Demonstration Plant Proceeding, Symposium on Flue Gas Desulfurization, EPA-600/7-78-058b, Vol.2, Washington, 1042.

- Mao, Y. P., Bi, W., Long, X. L., Xiao, W. D., Li, W., Yuan, W. K., 2008. Kinetics for the Simultaneous Absorption of Nitric Oxide and Sulfur Dioxide with the Hexamminecobalt Solution. *Separation Purification Technology*, 62, 183-191.
- Muezzinoglu, A. 2000. Hava Kirliligi ve Kontrolunun Esasları, Dokuz Eylul Yayinlari, Izmir, Turkey.
- Özdemir, F., 2008. Türkiye Genelinde Kükürt Dioksit ve Partiküler Madde Kirlilik Dağılımlarının Analizi, Yüksek Lisans Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Özer, A., 1996. Fosfat Kayası ile Bacagazı Desülfürizasyonu. Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Ramachandran, P.A., Sharma, M. M., 1969. Absorption with Fast Reaction in a Slurry Containing Sparingly Soluble Fine Particles, *Chemical Engineering Science*, 24, 1681-1689.
- Sada, E., Single and Simultaneous Absorptions of Lean SO₂ and NO₂ Into Aqueous Slurries of Ca(OH)₂ or Mg(OH)₂ Particles, *Journal of Chemical Engineering Of Japan* 12(2),111-117.
- Sada, E., Kumazawa H., Butt, M. A., 1979b. Absorption of lean SO₂ in Aqueous Solutions of Na₂CO₃ and Gesorption of CO₂, *Chemical Engineering Journal*, 18(2),125-130.
- Sada, E., Kumazawa H., Butt, M. A., 1980. Absorption of Sulfur Dioxide in Aqueous Slurries of sparingly Soluble Fine Particles, *Chemical Engineering Journal*, 19(2),131-138.
- Schotz F.,1984. Entwicklungsstand der Rauchgasreinigung, *Brennst.-Warme-Kraft*,36, 1-2.
- Shapiro, E. and Ellison, W., 1984The SULF-X Process, *Proceeding; Eighth Symposium on Flue Gas Desulfurization*, EPRI CS-3706, Vol.2, Washington, 129.
- Sımrkaya, M. (2008). Mardin Mazıdağı Fosfat Kayası ile Baca Gazı Desülfürizasyonunda Elde Elde Edilen Ürünün Zenginleştirilmesi ve Sülfürik Asitte Çözünürlüğünün İncelenmesi. Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Stein, R.M., 1988. Trockene Schwefeldioxid Sorption mit Dolomit, Dolomitkalk und Dolomitkalkhydrat in Wirbelschicht-Reaktor Dissertation, Univ, Karlsruhe.
- Tarr, M.A., 2003. *Chemical degradation methods for wastes and pollutants: environmental and industrial applications* (CRC Press).
- Toros, H., 2000. İstanbul'da Asit Yağışları Kaynakları ve Etkileri. Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Türk Mühendis ve Mimar Odaları Birliği. 2006. Mazıdağı ve Fosfat Gerçeği Raporu Mattek Yayınevi, Ankara.
- Uchida, S., Moriguchi, H., Maejima, H., Koide, K., Kageyama, S., 1978. Absorption of Sulfur Dioxide into Limestone Slurry in a Stirred Tank Reactor. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 56(6), 690-697
- Weisenberg, I. J., Archer, T., Winkler, F. M., Browder, T. J. and Prem, A., 1980. Cominco Ammonia Scrubbing System, Feasibility of Primary Copper Smelter Weak Sulfur Dioxide Stream Control, Applicability of Aqueous Solution to the Removal of SO₂ from Flue Gases, EPA-600/2-80-152, Vol.1, California, 520.

- Williamson, P. C. and Puschaver, E. J., 1977. Ammonia Absorption/Ammonium Bisulfate Regeneration Pilot Plant for Flue Gas Desulfurization EPA-600/2-77-149, Washington, , 214.
- Yamamichi, Y. and Nagao, J., 1976. The Dow's Basic Aluminum Sulfate-Gypsum Flue Gas Desulfurization Process, Proceeding; Symposium on Flue Gas Desulfurization, EPA-600/2-76-136b, Vol.2, New Orleans, 1016.



ÖZGEÇMİŞ

1991 yılında Erzurum'da doğdu. İlk ve orta eğitimini Erzurum'da tamamladı. 2015 yılında Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümünden mezun oldu. Aynı yıl Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı'nda yüksek lisans programına kabul edildi.

