

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ
ENSTİTÜSÜ

YENİ KOMPOZİT POLİMERİK
REAKTÖRLERDE SO₂
GİDERİMİNİN İNCELENMESİ

Ercan GÜRBULAK
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

GEBZE

2008

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ
ENSTİTÜSÜ

YENİ KOMPOZİT POLİMERİK
REAKTÖRLERDE SO₂
GİDERİMİNİN İNCELENMESİ

Ercan GÜRBULAK
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI
Yrd. Doç. Dr. Pınar ERGENEKON

GEBZE

2008



**GEBZE YÜKSEK
TEKNOLOJİ
ENSTİTÜSÜ**

**MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ
ENSTİTÜSÜ
JÜRİ ONAY FORMU**

JÜRİ

ÜYE (BAŞKAN) : Prof. Dr. Bülent KESKİNLER

ÜYE : Yrd. Doç. Dr. Pınar ERGENEKON

ÜYE : Doç. Dr. Aziz TANRISEVEN

Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 23/06/2008 tarih ve 2008/22 sayılı kararı ile yukarıdaki öğretim elemanlarından oluşmuş jüri tarafından düzenlenen 15/08/2008 tarihli Tez Savunma Tutanağı neticesinde Yüksek Lisans öğrencisi **Ercan GÜRBULAK** 'ın çalışması GYTE Mühendislik ve Fen Bilimleri Yönetim Kurulu .../.../.... tarih ve .../... sayılı kararıyla Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak onaylanmıştır.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

TEZİN BAŞLIĞI: Yeni Kompozit Polimerik Reaktörlerde SO₂ Gideriminin İncelenmesi

YAZAR: Ercan GÜRBULAK

Sülfür içeren fosil yakıtların yanması veya sülfürik asit üretimi gibi birçok endüstriden kaynaklanabilen SO_x emisyonlarının, insan sağlığına ve çevreye verdiği zararlardan dolayı zaruri olan arıtım işlemi farklı adsorbentler kullanılarak yapılabilmektedir. Bu çalışmada, SO₂'in belli bir miktar H₂O₂ içeren STY-DVB kopolimeri esaslı adsorbent yatakta uzaklaştırılması amaçlanmıştır. Öngörülen sistemde adsorbent yatağından geçirilen SO₂ içeren gaz karışımı ile aynı zamanda polimer-H₂O₂ karışımı kompozit malzemenin sülfonlanması sağlanmıştır. Sentezlenen adsorbent malzemenin SO₂'i adsorblama özellikleri, adsorpsiyon kapasitesi, maksimum SO₂ giderimi için optimum H₂O₂ miktarı ile disk reaktörlerdeki SO₂ adsorpsiyonu sonucu meydana gelen sülfonlanmış polimer morfolojik, fiziksel ve kimyasal özellikleri ve sülfonlanma derecesi açısından değerlendirilmiştir. Çalışmada optimum hacimsel H₂O₂ içeriği %13, maksimum sülfonlanma derecesi %47 olarak bulunmuştur. Sülfonlanmış polimerlerin gerek tarımsal uygulamalarda su tutucu ve uygun modifikasyonlarla biyogübre olarak gerekse iyon değiştirici reçine olarak su ve atıksu arıtımında kullanıldığı bilinmektedir. Sülfonlanmış kopolimerin kullanıldığı metal adsorpsiyonu deneyleri sonucunda kopolimerin kapasitesi 0.78meq/g ve su tutma kapasitesi de 2.61 g H₂O/g polimer olarak bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: STY-DVB kopolimer, SO₂ kontrol, Sülfonlanma, Adsorpsiyon

SUMMARY

TITLE OF THE THESIS: Investigation of SO₂ Removal by Using Novel Composite Polymeric Reactors

AUTHOR: Ercan GÜRBULAK

SO_x emissions from anthropogenic sources such as burning of fossil fuels and production of sulfuric acid, can be controlled by using various adsorbents. The aim of this study is to develop a non regenerative removal system for SO₂ gas using disc reactor filled with a special adsorbent based on STY-DVB porous polymer modified with H₂O₂. The removal system also provides sulfonation of the adsorbent at the same time. Sulfonated copolymer that is the result of SO₂ adsorption can be used in agricultural, industrial and environmental applications. In this study SO₂ adsorption capacity, properties of sulfonated adsorbent polymer, and amount of required optimum H₂O₂ were investigated using monolithic disk reactors. Optimum H₂O₂ content and maximum sulfonation degree were found as 13 % and 47 %, respectively. Besides, metal adsorption capacity of sulfonated polymer was determined as 0.78 meq/g.

Key Words : STY-DVB copolymer, SO₂ control, Sulfonation, Adsorption

TEŞEKKÜR

Tez çalışmamın başlangıcından son aşamasına kadar bilgi ve deneyimlerini çalışmama yansıtan, yardımlarını esirgemeyen ve yakından takip eden tez danışmanım sayın Yrd. Doç. Dr. Pınar ERGENEKON'a

Deneyimlerinden ve Bilgisinden çalışmamın sonuna kadar yararlandığım Prof. Dr.Bülent KESKİNLER'e

Bilgi ve desteğini hiç bir zaman esirgemeyen sayın Doç Dr. Ahmet KARAGÜNDÜZ ve Doç Dr. Elif ERHAN'a

Çalışmalarında, bilgilerinden yararlandığım sayın Dr. Necla BARLIK'a

Manevi desteklerini ve yardımlarını esirgemeyen değerli dostlarım İbrahim TAN, Araş. Gör. Aytuğ ve Mesut TEKBAŞ, Gözde ÖZKAN, Meltem Uslan ve Çevre Yük. Müh. Caner Araz'a

Hayatımın her noktasında desteklerini, yardımlarını ve en önemlisi bana olan güvenlerini gösteren değerli aileme,

En içten sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

Ercan GÜRBULAK

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

ÖZET	iii
SUMMARY	iv
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
1. GİRİŞ	1
1.2 Çalışmanın Amaç ve Kapsamı	2
2. KURAMSAL TEMELLER	4
2.1 Kükürtdiokist Kirliliği	4
2.2 SO ₂ Kaynakları	4
2.2.1 Antropojenik Kaynaklar	5
2.2.1.1 Endüstriyel işlemeden kaynaklanan SO ₂ kirliliği	5
i- Maden Endüstrisi	6
ii- Petrokimya endüstrisi	6
iii Kağıt Endüstrisi	7
iv- Tekstil Endüstrisi	7
v- Şeker Endüstrisi	7
2.2.1.2 Yakıtlardan Kaynaklanan SO ₂ Kirliliği	7
2.3 SO ₂ 'in Atmosferde Uğradığı Reaksiyonlar	8
2.4 Hava Kalitesi Standartları	9
2.5 SO ₂ Kirliliğinin Çevre ve Sağlık Üzerindeki Etkileri	10
2.5.1 İnsan Sağlığına Etkileri	10
2.5.2 Yapı ve Malzemeler Üzerindeki Etkileri	11
2.5.3. Bitkiler Üzerindeki Etkileri	11
2.6 SO ₂ Arıtma Yöntemleri	11
2.6.1 Klasik Desülfirizasyon Sistemleri	14
2.6.2 Adsorpsiyon	15
2.6.2.1. Adsorbanın Geri Kazanılması	16
2.6.2.2. Katı Faz Üzerinde Adsorpsiyon Desorpsiyon İşlemleri	16
2.6.2.3 Adsorbentler	17
2.7 STY-DVB Kopolimerinin Yapısı	20
2.8 Sülfonasyon	24
3. YÖNTEM	26
3.1 Adsorbent Polimerin Hazırlanması	26
3.2 STY-DVB Disk Reaktörde SO ₂ Giderimi	29
3.3 STY-DVB Disk Reaktörlerin Adsorpsiyon Kapasitesinin Belirlenmesi	31
3.4 Sülfonlanmış STY-DVB Disk Polimerlerin Özelliklerinin Belirlenmesi	32
3.4.1 Sülfonasyon Derecelerinin Belirlenmesi	32
3.4.2 Sülfonlanmış Disklerin Su Tutma Kapasitelerinin Bulunması	33
3.4.3 IR Analiz	34

3.4.4 Isıl Kütle Analizi	34
3.4.5 SEM Analizi.....	35
3.4.6 Sülfonlanmış Disk Polimerlerin İyon Değişirme Kapasitelerinin Belirlenmesi	35
4. TARTIŞMA VE SONUÇ	36
4.1. Adsorpsiyon Kapasitelerinin Tespiti.....	36
4.2 Sülfonasyon Derecelerinin Belirlenmesi.....	39
4.3 Sülfon Bağlarının Tespiti	41
4.3.1 IR Analiz Sonuçları.....	41
4.3.2 TGA Sonuçları	42
4.3.3 SEM Analiz Sonuçları.....	45
4.3.4 Su Tutma Kapasitelerinin Belirlenmesi	47
4.3.5 Cu ⁺⁺ Gideriminde Sülfonlanmış Kopolimerin Verimi.....	47
5.SONUÇ ve ÖNERİLER.....	49
6.KAYNAKLAR	53
ÖZGEÇMİŞ	57

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simge	Açıklama
SO _x	Kükürt oksitler
SO ₂	Kükürtdioksit
AC	Aktif Karbon
STY	Stiren
DVB	Divinilbenzen
~SO ₃ H	Sülfonik Asit Grubu
H ₂ O ₂	Hidrojenperoksit
UV	Ultraviöle Işık
O ₂	Oksijen
UVS	Uzun vadeli sınır değeri
KVS	Kısa vadeli sınır değeri
Po	Buhar Basıncı
CaO	Kalsiyum oksit
HIPE	High Internal Phase Emulsion
PHP	Polihipe polimeri
SEM	Scanning Electron Microscope
K ₂ O ₈ S ₂	Potasyumperoksidisülfat
ÇBD	Çapraz Bağlanma Derecesi
SD	Sülfonlanma Derecesi
ŞP	Şişme Potansiyeli
W	Kuru Polimer Kütlesi
W _w	Polimerin Su emdikten Sonraki Kütlesi
IR	İnfrared Analiz
TGA	Isıl Kütle Analizi
Cu(NO ₃) ₂	Bakır Nitrat
Cu ⁺⁺	Bakır İyonu
AAS	Atomik Adsorpsiyon Spektroskopisi

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge	Sayfa
2.1 Türkiye'de SO ₂ Kaynaklarının Dağılımı	6
2.2. Farklı Ülkeler ve Kurumlarca Belirlenmiş SO ₂ Standardları	9
2.3. Türkiye'de SO ₂ için Belirlenen Hava Kalitesi Standardları	9
2.4 Desülfirizasyon Yöntemleri ve Özellikleri	13
3.1 STY ve DVB oranlarına göre ÇBD Değişimi	27
4.1 Deneysel Sonuçların H ₂ O ₂ içeriklerinin oksitleyebileceği maksimum teorik SO ₂ miktarı ile karşılaştırması	39
4.2 Polimerlerin Isıl Kütle Analiz Sonuçları	43
4.3 %11 H ₂ O ₂ İçerikli Sülfonlanmış Kopolimerlerin Su Tutma Verimleri	47

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekiller	Sayfa
2.1 Türkiye’de SO ₂ kirliliğine Sebep olan Endüstrilerin Bölgesel Dağılımı	7
2.2 Tipik desülfirizasyon sisteminin şematik gösterimi	14
2.3 Katı faz üzerinde adsorpsiyon ve desorpsiyon işlemleri	17
2.4 Polihipe polimerinin şekillenmesinin şematik diyagramı	20
2.5 STY-DVB kopolimerinin SEM görüntüsü	22
3.1 Emülsiyon Hazırlama Düzeneginin Şematik Gösterimi	27
3.2 Disk Reaktörün Şematik Gösterimi	28
3.3 Deney Düzeneginin Şematik Gösterimi	29
4.1 Saf ve %11 H ₂ O ₂ içerikli Kopolimerlerin Adsorpsiyon Eğrileri	37
4.2 Farklı H ₂ O ₂ içerikleri için Adsorpsiyon Eğrileri	37
4.3 H ₂ O ₂ İçeriğine Göre Adsorpsiyon Kapasitesinin Değişimi	38
4.4 Değişen H ₂ O ₂ İçeriklerine Göre Sülfonlanma Dereceleri	40
4.5 %11 H ₂ O ₂ İçeriğine Sahip Polimerin Zamana Bağlı Aktivite Değişimi	40
4.6 % 11 H ₂ O ₂ İçeren Kopolimer için IR Analiz sonucu	41
4.7 %11 H ₂ O ₂ İçeren Sülfonlanmış Kopolimer için IR Analiz Sonucu	42
4.8 Saf kopolimer (kırmızı çizgi) ile %11 (mavi çizgi) ve %6 H ₂ O ₂ (siyah çizgi) İçeren Kopolimerlerin Termogramı	43
4.9 Termogramlar (a) Saf Kopolimer için Termogram, (b) %11 H ₂ O ₂ İçerikli Sülfonlanmış Kopolimer için Termogram, (c) %6 H ₂ O ₂ İçerikli Sülfonlanmış Kopolimer için Termogram	45
4.10 STY-DVB Kopolimerinin SEM Görüntüsü (a) Saf STY-DVB Kopolimerinin SEM Görüntüsü (b) ve (c) %11 H ₂ O ₂ içeren Sülfonlanmış Kopolimerin SEM Görüntüsü	47

1.GİRİŞ

Nüfusun hızla artması, kentleşme ve endüstriyelleşme beraberinde çevre kirliliği sorununu karşımıza çıkarmaktadır. Çevre kirliliği problemlerinden biri de toprak su gibi kirlenebilen bir ortam olan havanın kirlenmesidir. Hava kirliliği atmosferde bulunan kirleticilerin insan sağlığı, bitki, yapı ve malzemelerde zararlı etkiler meydana getirecek miktar (konsantrasyon) ve sürede bulunması olayıdır. Havayı kirleten en önemli etken yanma olayıdır. Yakıt içerisinde bulunan safsızlıklar, havanın veriliş oran ve şekli ve yanma sıcaklığına bağlı olarak yanma reaksiyonu tam olarak gerçekleşmemekte ve bu nedenle hava kirleticileri meydana gelmektedir. Bunlardan bir tanesi de gaz halindeki kirleticiler arasında en çok bilinen ve birincil kirletici olan kükürt oksitlerdir (SO_x).

Kükürt yağ, kömür, madenler gibi birçok hammadenin içinde bulunur. Kükürt oksit gazları (SO_x) kükürt içeren yakıtların kullanılması, ham petrolün ve madenlerin işlenmesi ile sülfirik asit üretimi gibi prosesler sonucunda ortaya çıkar. İnsan yapımı olan bu kaynaklar dışında volkan patlamaları ve denizlerdeki mikroorganizmaların biyolojik faaliyetleri de atmosfere kükürtlü bileşiklerin girmesini sağlar (Seinfeld, John H.,1986). Kükürt dioksit (SO_2) yanıcı olmayan renksiz bir gazdır. 0,3 ppm –1 ppm derişimlerinde ağızda karakteristik bir tad bırakmakta, 3 ppm'in üstünde ise boğucu bir hisse yol açmaktadır. SO_2 kolayca suda çözünebildiğinden asit formunda diğer gazlar ve partiküllerle etkileşime girerek insan ve çevre için zararlı bir hal alır. Bununla beraber son 40 yılda gözlenen SO_2 değerleri iklim değişikliğinde de rol almaktadır (Tayanç M. *vd.*, 1997).

SO_2 'in sayısal değerleri incelendiğinde ise toplam küresel emisyonların 132 milyon ton, insan yapımı emisyonların ise 50-75 milyon ton olduğu tahmin edilmektedir (Seinfeld, John H.,1986).

Birincil kirletici olması sebebiyle SO_2 'in literatürde birçok yöntemle kontrol edildiğini görülmektedir. Bu yöntemlerden biri de katı bir yüzey üzerine SO_2 'in

adsorplanmasıdır. Adsorbent olarak çoğunlukla aktif karbon (AC), zeolitler ve son zamanlarda geliştirilmekte olan sentetik adsorbentler kullanılmaktadır.

Günümüzde geliştirilmekte olan sentetik adsorbentlerin büyük bir kısmının temeli polimerlere dayanmaktadır. Polistiren-divinilbenzen (STY-DVB) polimeri üretim kolaylığı ve yapısı sebebiyle en çok bilinen çapraz bağlı polimerdir. Polistiren doğası itibariyle lineer bir polimerdir. Divinilbenzenle stirenin yaptığı radikalik reaksiyon sonucunda çapraz bağlanmış ağ yapılı bir polimere dönüşür.

Polimerler genellikle üretildikleri gibi kullanım alanı bulamazlar. Fiziksel veya kimyasal yöntemlerle polimerin özelliklerinin geliştirileceği modifikasyonlara tabii tutulurlar. Böylece polimer istenilen özelliklere sahip hale getirilebilir.

Sülfonasyon polimerlerin kimyasal ve fiziksel yapısını değiştiren modifikasyon yöntemlerinden biridir. Genel tanımıyla sülfonasyon yapıdaki C atomuna sülfonik asit ($\sim\text{SO}_3\text{H}$) grubu bağlanmasıyla gerçekleşen bir yer değiştirme reaksiyonudur. Polimer sülfonasyonu hidrokarbonlarda ya da klorlanmış solventlerde bir heterojen reaksiyon ya da bir homojen reaksiyon olarak gerçekleştirilebilir. SO_3 , H_2SO_4 , $\text{Cl SO}_3\text{H}$, asetil sülfat, C12 –lauril süfat, C18 – stearil sülfat ve alkil fosfatlı ve dioksanlı SO_3 kompleksleri farklı polimerlerin sülfonasyonunda yaygın bir şekilde kullanılır. Polimerlere kimyasal modifikasyon özellikle sülfonlama yapılması durumunda polimerler biyolojik uyum ateşe dayanıklılık yapışkanlık iyon değişimi, su tutma v.b özellikler kazanırlar (Oliveira et al, 2004, Kućera and Jančár,1998) .

1.2 Çalışmanın Amaç ve Kapsamı

Bu çalışmada istenilen gözenek çapında H_2O_2 ilave edilerek kompozit yapıda üretilen STY-DVB kopolimeri adsorbent olarak kullanılarak atık gazlardaki SO_2 'in giderimi ve aynı zamanda disk reaktörde tutulan SO_2 'in kopolimeri sülfonlayarak ekonomik değere sahip bir ürün oluşturması incelenmiştir. Başka bir deyişle H_2O_2 içeren STY-DVB kopolimeri üzerine SO_2 kemisorpsiyonu ile adsorbent kopolimerin sülfonlanması sağlanmıştır. Bu şekilde tasarladığımız SO_2 kontrol teknolojisi daha temiz ve çevreyle dost orijinal bir sülfonlama teknolojisi haline dönüştürülmüştür.

Sülfonlanmış polimerler son yıllarda günlük hayatın birçok yerinde kullanılmaya başlanmışlardır. Özellikle tarımda ve endüstride, bunun yanında çevre mühendisliği alanında içmesuyu ve atıksu arıtımında reçine olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Szlak et al. ,1999)

Çalışmamızın amacı insan ve çevre için birincil kirletici olarak tanımlanan SO₂'i kopolimerin sülfonlanması için kullanarak eş zamanlı olarak hem kirlilik kontrolünü hem de ticari değere sahip sülfonlanmış polimer üretimini sağlamaktır.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1 Kükürtdiokist Kirliliği

Gaz halindeki kirleticiler arasında SO_x en çok bilinen birincil hava kirleticilerdendir. Bunlar çoğunlukla sabit kaynaklarda fosil yakıtların yanması sonucunda meydana gelirler. Antropojenik kükürt oksitlerin % 80'inden fazlasının sabit kaynaklardan meydana geldiği bilinmektedir. Bu emisyonların dünya üzerindeki durumuna bakıldığında en büyük payın Avrupa'nın endüstrileşmiş bölümü ile Kuzey Amerika olduğu görülür (Seinfeld, John H.,1986). Petrol ve kömür gibi fosil yakıtlar kabaca % 0.5 ila % 6 arasında kükürt içerirler. Dolayısıyla bu yakıtların yanması sonucunda kükürt çoğunlukla SO₂ şeklinde atmosfere bırakılır. Atmosferde kükürtün yoğunlaşma fazındaki şekli ise SO₄⁻² dir. SO₂'in sayısal değerleri incelendiğinde küresel emisyonların 132 milyon tonu, antropojenik emisyonların ise 50–75 milyon tonu bulunduğu tahmin edilmektedir. Avrupa'da ise her yıl yaklaşık 20 milyon tonun üzerinde SO₂'in salındığı bilinmektedir. Bu değer Türkiye için yıllık yaklaşık 2 milyon tona yaklaşmıştır (Devlet İstatistik Enstitüsü 1990–1997 Bülteni)

2.2 SO₂ Kaynakları

SO₂ kirliliğine yol açan kaynaklar antropojenik ve doğal kaynaklar olarak iki grupta toplanabilir. Denizlerdeki mikroorganizmaların biyolojik faaliyetleri, volkanlar ve yangınlar atmosfere yüksek miktarda kükürtlü bileşiklerin girmesine sebep olan doğal etkenlerdir (Lutgens, K. F. , Tarbuck, J. E. ,1998) . Bunlar içinde en büyük paya sahip olan kaynak volkanlardır. Volkanlar önemli miktarda SO₂ yayan bir kaynak olsa da bu kaynak rastgele zamanlar da SO₂ kirliliğine sebep olur. Doğal kaynaklardan atmosfere atılan emisyonların kontrolünün yapılamıyor olması ve kaynaklar süreklilik açısından göz önüne alındığında antropojenik kaynakların SO₂ kirliliğinin en önemli sebebi olduğu görülmektedir. SO₂'nin atmosfere yayılmasına sebep olan antropojenik kaynaklar aşağıda ayrıntılı olarak açıklanmıştır.

2.2.1 Antropojenik Kaynaklar

İnsan kaynaklı olan SO₂ kirliliğinin temel sebebi fosil yakıtların ısınma, enerji üretimi ve endüstriyel faaliyetler için kullanılmasıdır. Türkiye SO₂ emisyonu bakımından tüm Avrupa ülkelerinden kaynaklanan emisyon ile kıyaslandığında %10'luk bir paya sahiptir. Gelişmiş olan Avrupa ülkelerinde endüstriyel faaliyetlerin fazla olması nedeniyle emisyon miktarında büyük ölçüde bir artışın olması gerekirken, gelişmişlik ile kullanılan yakıtların kalitesinin arttığı başka bir deyişle yakıtın içerdiği S oranının düşük olması ve daha sıkı SO₂ emisyon standartlarının bulunması SO₂ emisyonunun artışını sınırlandırmaktadır. Türkiye'de SO₂'nin kaynakları çizelge 2.1'de verilmiştir.

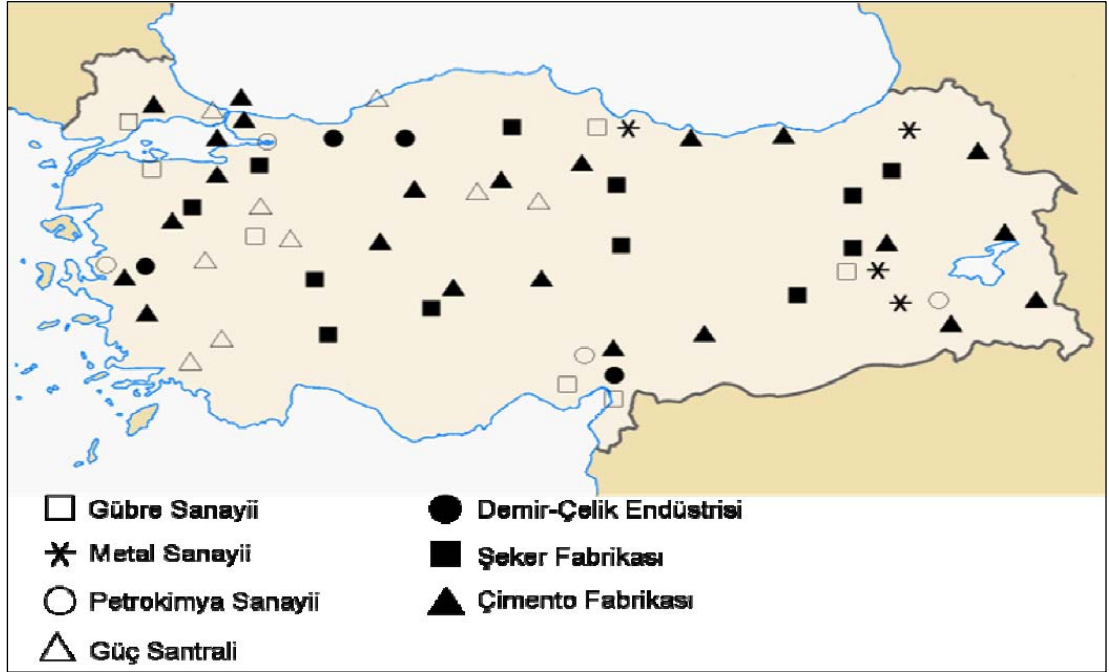
Çizelge 2.1 Türkiye'de SO₂ Kaynaklarının Dağılımı

Sektör	SO ₂ (Ton/yıl)
Konut Isınma	337434
Endüstriyel Yanma	450926
Endüstriyel İşleme	143000
Enerji Santralleri	846130

Aşağıda endüstriyel işleme esnasında SO₂ salınımına sebep olan belli başlı endüstriler geniş kapsamda incelenmiştir. Güç santralleri ve endüstriyel yakmada kaynaklanan SO₂ kirliliği ise yakıtlardan kaynaklanan SO₂ kirliliği bölümünde ele alınmıştır.

2.2.1.1 Endüstriyel işlemeden kaynaklanan SO₂ kirliliği

Endüstriyel faaliyetler ve enerji üretim faaliyetleri insan kaynaklı olarak sınıflandırılan SO₂ kirlilik kaynaklarının başında gelmektedir. Aşağıdaki şekilde de görüldüğü gibi Türkiye için SO₂ kirliliği hemen hemen her bölgede mevcut olan çok çeşitli endüstri tipleri ve santrallerden kaynaklanmaktadır.



Şekil 2.1 Türkiyede SO₂ kirliliğine Sebep olan Endüstrilerin Bölgesel Dağılımı

Endüstriyel işlemeden kaynaklanan emisyonlar diğer kaynaklara göre en az paya sahiptir.

i- Maden Endüstrisi

Özellikle demir çelik ile çalışılan pirit kavurma (sinter) tesisleri; başta bakır, kurşun ve çinko olmak üzere diğer madenlerin eritme tesisleri endüstriyel SO₂ kaynaklarının en başında yer alır. Bu tip tesislerde SO₂ kirliliğinin en önemli problem olduğu söylenebilir (Müezzinoğlu, A., 1987).

ii-Petrokimya endüstrisi

Rafinerilerde ham petrolün işlenmesi esnasında ortaya çıkan ;organik kükürlü gazlar H₂S ve sülfürler bileşiklerinin oksitlenmesi sonucunda oluşan; SO₂, SO₃ büyük sorunlar oluşturur (Müezzinoğlu, A., 1987)

iii Kağıt Endüstrisi

Kağıt endüstrisinde kağıt hamurunun işlenmesi esnasında yüksek miktarlarda buhara gereksinme duyulur. Buharın elde edilmesinde kullanılan fosil yakıtlar nedeniyle SO₂ kirliliği söz konusudur (Müezzinoğlu, A., 1987).

iv-Tekstil Endüstrisi

Kumaş üzerinde yapılan çeşitli işlemler SO₂ çıkmasına sebebiyet verir.

v-Şeker Endüstrisi

Şeker üretimi esnasında şekerin renginin açılması amacıyla kullanılan SO₂ in bir kısmında atmosfere bırakılmaktadır. Bu yüzden şeker üretimi fazla olan bölgeler için bu üretim sorun olmaktadır (Müezzinoğlu,A.,1987).

2.2.1.2 Yakıtlardan Kaynaklanan SO₂ Kirliliği

Evsel veya endüstriyel amaçlı enerji üretimi için termik santrallerde fosil yakıt kullanımı SO₂ çıkışına sebep olan en büyük faktördür. Evsel veya endüstriyel kullanımda SO₂ kirliliğine sebep olabilecek yakıtlar kömür ve fuel-oil türleridir. Kömür bünyesinde organik ve anorganik kükürt olmak üzere başlıca iki halde bulunur. Anorganik kükürt piritik veya sülfat halde genellikle külde bulunur. Organik kükürt ise kömürdeki karbonun yandığı gibi yanarak SO₂'ye dönüşür ve atmosfere bırakılır. (Müezzinoğlu, A., 1987).

Bazı fuel oil türleri ham petrol distilasyon kalıntısı katran, yüksek kül ve kükürt içeriğine sahip olabilmektedir. Özellikle bazı tür ham petrolerden elde edilen bu grup yakıtlarda bu ve benzeri zararlı maddeler daha fazla olabilmektedir.(İncecik, S.,1984).

2.3 SO₂'in Atmosferde Uğradığı Reaksiyonlar

SO₂ atmosfere bırakıldıktan sonra bir dizi reaksiyona uğramaktadır. Reaksiyonlar SO₂'in gaz fazında ve su fazında bulunma durumuna göre farklı şekillerde gerçekleşmektedir.

Gaz fazda SO₂ O₂ ile tepkimeye girerek SO₃'e yükseltgenirken reaksiyon aşağıdaki gibi gerçekleşmektedir.



Atmosferdeki nem varlığında Denklem 2.2'deki gibi SO₃ H₂SO₄'e dönüşebilir.



Fakat burada 2.1 reaksiyonunun termodinamik olarak gerçekleşmesi çok muhtemel olmasına rağmen katalizör yokluğunda çok yavaş gerçekleşmesi SO₂'in oksidasyonunda bu reaksiyonu atmosferde etkisiz kılmaktadır.

Bunun yanında OH serbest radikali ile olan reaksiyon SO₂'in gaz fazda oksidasyonuna sebep olan en önemli reaksiyondur. Burada;



meydana gelir.

SO₃ havadaki su buharı ile reaksiyona girerek Denklem 2.2'de verildiği gibi asit yağmurlarının temel sebebi olan H₂SO₄'e dönüşebilir.

Sulu fazda ise SO₂'nin O₃ (aq), H₂O₂ (aq) ve metallerin katalistliğindeki O₂(aq) ile oksidasyonunun yanı sıra OH, organik peroksitler ve nitrojen oksitler de sulu fazda SO₂ oksidasyonunu gerçekleştirirler. Bunlardan SO₂ yükseltgenmesine sebep olan en hızlı ve önemli reaksiyon SO₂ ile H₂O₂ arasında gerçekleşir. Reaksiyonda ara ürün peroksimonosülfuroz asittir.





2.4 Hava Kalitesi Standartları

Hava kalitesi standartları Avrupa ve diğer ülkeler özellikle gelişmiş olan ülkelerde uzun yıllardır yasalar ile denetim altına alınmıştır. Standartları artırım teknolojilerinin, ölçüm yöntemlerinin ve refah seviyesinin artışına da bağlı olarak zaman içinde değişiklik göstermektedir.

Çizelge 2.2’de kükürt dioksit için Türkiye’de uzun ve kısa vadede sınır değerler verilmiştir. Bu değerler çizelge 2.3’ de verilen Avrupa Birliği, ABD ve Dünya Sağlık Örgütü’nün öngördüğü değerlerle kıyaslandığında Türkiye için özellikle uzun vade sınır değerlerinin oldukça yüksek olduğu görülmektedir.

Çizelge 2.2. Türkiye’de SO₂ için Belirlenen Hava Kalitesi Standartları

Kükürtdioksit (SO ₂ + SO ₃)	Birim	UVS	KVS
Genel	µg/m ³	150	400(900)
Endüstri Bölgeleri	µg/m ³	200	400(900)

NOT: Parantez içindeki rakamlar referans maksimum saatlik sınır değerlerdir.

UVS: (Uzun vadeli sınır değer): Aşılmaması gereken, bütün ölçüm sonuçlarının aritmetik ortalaması olan değerlerdir.

KVS: (Kısa vadeli sınır değer): Maksimum günlük ortalama değerler veya istatistik olarak bütün ölçüm sonuçları sayısal değerlerinin büyüklüğüne göre dizildiğinde, ölçüm sonuçlarının % 95’i aşmaması gereken değerlerdir.

Çizelge 2.3. Farklı Ülkeler ve Kurumlarca Belirlenmiş SO₂ Standartları

Ülkeler	Korunma Gerekçesi	Ortalama Süre	Limit Değer	Marjinal Tolerans
Avrupa Birliği (AB)	İnsan Sağlığını Korumak	1 saat	350 µg/m ³	Bir yıl içinde 24 defadan fazla olmaz
	Halk Sağlığını Korumak	24 saat	125 µg/m ³	Bir yıl içinde 3 defadan fazla bu değer aşılamaz
	Ekosistem	Yıllık Kış ayı	20 µg/m ³	
Dünya Sağlık Teşkilatı (WHO)		10 dakika	500 µg/m ³	
		24 saat	125 µg/m ³	
		Yıllık	50 µg/m ³	
ABD (EPA)		Yıllık	80 µg/m ³	
		24 saat	365 µg/m ³	

2.5 SO₂ Kirliliğinin Çevre ve Sağlık Üzerindeki Etkileri

2.5.1 İnsan Sağlığına Etkileri

SO₂'in insan sağlığı üzerindeki en bilinen etkisi solunum yollarını tahriş etmesidir. 1972'de New York'ta yapılan bir çalışmada SO₂ konsantrasyonunun yoğun olduğu bölgelerde, 1-12 yaş grubu arasındaki çocuklarda akut bronşit hastalıklarında % 18 artış olduğu gözlenmiştir (Knelson,J., 1978). Eskişehir'de ve İstanbul'da yapılan diğer çalışmalarda SO₂ ve duman konsantrasyonları artışına bağlı olarak akciğer ve solunum yolları hastalıkları ile alerjik rinit semptomları nedeniyle hastanelere yapılan müracaat sayısında artış görülmüştür. (Keleş N. vd. ,1999, Ünsal A. vd. , 1999)

SO₂ konsantrasyonlarının yüksek olması ve konsantrasyonun yüksek olduğu dönemlerin sıklığının artması hastalık ve ölüm oranlarında artışlara sebep olmuştur. Aralık 1952'de Londra'da meydana gelen episod'da SO₂ partikül

konsantrasyonlarının normal seviyelerinin birkaç katına ulaşması neticesinde hava kirliliğinden dolayı ölen insanların sayısında önemli bir artış gözlenmiştir (Lutgens, K. F. , Tarbuck, J. E. ,1998).

2.5.2 Yapı ve Malzemeler Üzerindeki Etkileri

Yapılan gözlemler, SO₂'in boya filmlerinin kuruma süresini, atmosferde veya metal yüzeylerinde H₂SO₄ oluşturmak suretiyle, metallerin ve binaların dış cephelerinin korozyon hızlarını artırdığını belirlemiştir.

2.5.3. Bitkiler Üzerindeki Etkileri

Hava kirleticileri doğrudan veya dolaylı olmak üzere üç yoldan etkiler. Doğrudan etki, bitki yaprağının yüzeylerinde bulunan ve stomata adı verilen deliklerden girmeleri neticesinde ve bitkinin büyümesinde problemler meydana gelir. Bunun yanında kloroplastların sayısında azalma nedeniyle renk solması veya sararması (klorosis) ve yüzeyde benekleşme şeklinde fiziksel etkiler veya mekanizmalarında aksaklıklar, verimde düşmeler gibi fizyolojik ve biyokimyasal etkiler şeklinde belirir. Yapılan çalışmalarda 0.3 ppm SO₂ ye 8 saat süreyle maruz kalan bitkilerde dokusal bozukluklar meydana gelmiştir (Müezzinoğlu A.,1987).

2.6 SO2 Arıtma Yöntemleri

Baca gazından SO₂ uzaklaştırılması amacıyla bir çok proses geliştirilmiştir Fakat bu proseslerin küçük bir kısmı SO₂ giderimi için uygulanmakta geri kalanlar ise uygulanabilirlik açısından (ekonomik ve teknik açıdan) geliştirilmek zorunda olan proseslerdir.

Çeşitli proseslerden meydana gelen emisyonlar içerisindeki kükürt oksitlerin (SO_x) arıtımı için kullanılan sistemler temelde iki şekilde gruplanabilirler.

- a) Aktif Maddenin atıldığı veya yeniden geri kazanıldığı prosesler
- b) Islak veya kuru prosesler

Birinci grupta aktif madde olarak tanımladığımız SO₂ içeren gazların gideriminde kullanılan kimyasalların proses sonundaki özellikleri sınıflandırma için önemlidir. Aktif maddenin atıldığı sistemlerde proses sonucunda genellikle sülfür içeren atıklar oluşturmaktadır. Bu atıklar sistemden alınmakta ve arıtım için tekrar kimyasal madde eklenmektedir. Aktif maddenin yeniden kazanıldığı sistemlerde ise SO₂ giderimi yapan kimyasalların sistem sonunda yeniden aktif hale getirilmesiyle tekrar tekrar kullanımı sağlanmaktadır.

Diğer grupta ise SO₂ içeren gazların gideriminde kullanılan aktif maddenin fiziksel durumu proseslerin sınıflandırılması için önemlidir. Islak sistemlerde baca gazı su buharı ile doymuş olarak sistemden çıkar. Kuru sistemlerde ise SO₂ arıtılması gaz-katı teması ile sağlanmaktadır. Islak ve kuru prosesler genel olarak şu şekilde gruplandırılabilir:

Islak Sistemler

1. Ca bileşikleri kullanan sistemler
2. Mg bileşikleri kullanan sistemler
3. Tek Alkali Sistemler
 - a - Na bileşikleri kullanan sistemler
 - b- NH₃ bileşikleri kullanan sistemler
4. Çift alkali sistemler
5. Deniz suyunun kullanıldığı sistemler
6. Organik maddelerin kullanıldığı sistemler
7. Klasik FGD Prosesleri

Kuru Sistemler

1. Püskürtmeli kurutma sistemleri
2. Alkali enjeksiyon sistemleri
 - a - Ca bileşikleri içeren alkali enjeksiyon sistemleri
 - b - Soda içeren alkali enjeksiyon sistemleri
3. Adsorpsiyon sistemleri

Önerilen iki yüze yakın procesten yalnızca yirmi kadarı SO₂ arıtımında kullanılmaktadır. Halen kullanılmakta olan sistemlerin %90'ında SO₂ sadece

tutulmakta, proses sonucunda meydana gelen ürünün ticari olarak değerlendirilmesi mümkün olmamakta, sadece giderim için kullanılan aktif madde sistem sonunda rejenera edilerek yeniden kullanılabilir hale gelmektedir (Müezzinoğlu,1986). Rejenerasyon işlemi ise günümüzde kullanılan tekniklerle maliyeti artırmaktadır. Bu sebepten dolayı endüstriyel uygulamalarda hem yatırım hem de işletme maliyeti açısından genellikle ucuz olan aktif maddeler seçilerek arıtım işlemi sonunda atılmaktadır. Ancak bu işlemler sonucunda gaz formundaki kirleticinin form değiştirerek sıvı yada katı atık haline dönüşmesi sistemler için en büyük problemdir. Bu nedenle sistem sonunda oluşan ürünlerin ekonomik açıdan değerlendirildiği sistemler üzerinde araştırmalar yapılmaktadır.

Çizelge 2.4, desülfürizasyon yöntemlerinin rejenerasyon ve oluşan ürün açısından özet bir değerlendirmesini içermektedir.

Çizelge 2.4 Desülfürizasyon Yöntemleri ve Özellikleri

PROSES	SİSTEM	AKTİF MADDE	AKTİF MADDE DURUMU	SON ÜRÜN
Kireçtaşı-kireç	ISLAK	Kireç-Kireçtaşı	Kazanılmıyor	CaSO ₃ çamuru
	ISLAK	Kireç-Kireçtaşı	Kazanılmıyor	CaSO ₄ (jips)
Alkali Kül	ISLAK	Uçucu Kül	Kazanılmıyor	Çamur
Çift alkali	ISLAK	NaOH	NaOH kazanılıyor	CaSO ₃ + CaSO ₄
		veya NaCO ₃		
Mag-Ox	ISLAK	MgO	Kazanılıyor	SO ₂ (S veya H ₂ SO ₄ üretiminde kullanılabilir)
Na Bileşikleri	ISLAK	NaCO ₃	Kazanılmıyor	NaSO ₃
Na Bileşikleri	ISLAK	NaOH veya NaCO ₃	Na ₂ SO ₃ kazanılıyor	SO ₂ (S veya H ₂ SO ₄ üretiminde kullanılabilir)
Püskürtmeli Kurutma	KURU	Kireç, Kireçtaşı, soda (nahcolite veya trona)	Kazanılmıyor	Kuru CaSO ₃ veya NaSO ₃
Amonyum Sülfat	ISLAK	NH ₃	Kazanılmıyor	(NH ₄) ₂ SO ₄

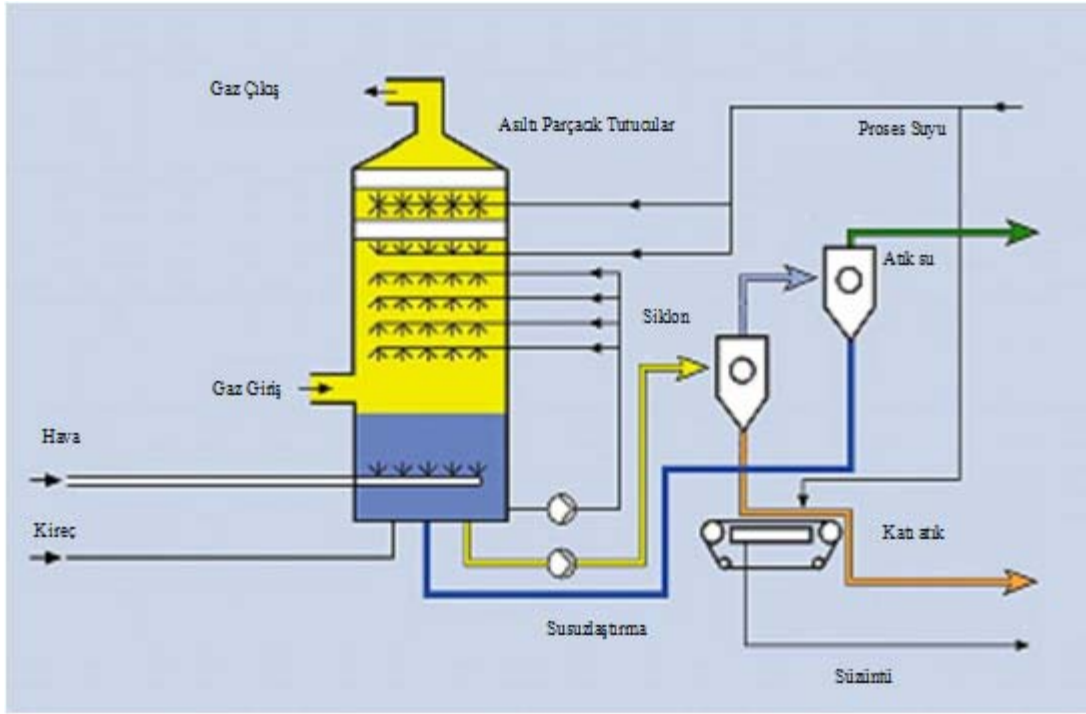
Kuru Enjeksiyon (baca gazına)	KURU	Trona, nahcolite (kireç)	Kazanılmıyor	$\text{Na}_2\text{SO}_3, (\text{CaSO}_3 + \text{CaSO}_4)$
NH_3 -ikili alkali	ISLAK	NH_3	NH_3 kazanılıyor	CaSO_3 veya CaSO_4
NH_3 absorpsiyonu	ISLAK	NH_3	Kazanılıyor	SO_2 (S veya H_2SO_4 üretiminde kullanılabilir)
Adsorpsiyon	KURU	Aktif Kömür	Kazanılıyor	SO_2 (S veya H_2SO_4 üretiminde kullanılabilir)
Alüminyum Sülfat	ISLAK	Bazik alüminyum sülfat	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Al_2O_3 kazanılıyor	CaSO_4 (jips)

Günümüzde sanayide ve termik santrallerde SO_2 kontrolü için en çok seçilen sistem kirecin absorblama özelliğinin kullanıldığı ve proses sonucunda oluşan son ürünün hiçbir şekilde geri dönüşümü yada kullanımı olmayan klasik desülfürizasyon sistemidir. Sistemin ayrıntıları aşağıdaki bölümde verilmiştir.

2.6.1 Klasik Desülfürizasyon Sistemleri

Sistem temelde absorban olarak kullanılan kireç çözletisinin SO_2 ile reaksiyona girmesi yoluyla çalışmaktadır. Sistem, sonundaki çamur yoğunlaştırıcılar ile susuzlaştırılır ve fiziksel veya kimyasal yöntemler kullanılarak stabilize edildikten sonra atık olarak gömülür. Oluşan çamurun bertarafı sistem için en büyük işletme ve maliyet problemidir.

Tipik kireç desülfürizasyon sisteminin şematik görünüşü Şekil 2.2 de verilmiştir.



Şekil 2.2 Tipik desülfürizasyon sisteminin şematik gösterimi

Klasik desülfürizasyon yöntemleri dışında adsorpsiyon sistemleri günümüzde geliştirilmekte olan sistemlerdir.

2.6.2 Adsorpsiyon

SO₂ gideriminde kullanılan bir diğer yöntem de adsorpsiyondur. Adsorpsiyon, moleküllerin bir katı yüzeyine yapışması mekanizmasıdır. Gazların adsorpsiyonunda kütle transferi, gaz fazından adsorbant olarak kullanılan bir katı fazın yüzeyine doğrudur ve tutulma sadece katı fazın yüzeyinde meydana gelir. Hava kirliliği kontrolünde adsorpsiyon en çok hava veya gaz karışımında seyreltik halde bulunan bir kirleticinin konsantre edilmesi için uygulanır.

Adsorpsiyon fiziksel ve kimyasal olmak üzere iki şekilde meydana gelebilir. *Fiziksel adsorpsiyon* katı yüzey ile adsorbant molekülleri arasında Van der Waal kuvvetlerine benzer kuvvetlerden dolayı meydana gelir. Bu kuvvetler, P basıncı adsorbantın buhar basıncına (P₀) eşit olduğunda buharın sıvıya yoğunlaşmasına yol açar.

Adsorpsiyon enerjileri 2-20 kJ/gmol arasında değişir. Genelde fiziksel adsorpsiyon, P/P_0 oranı 0.05'den daha yüksek olduğunda etkili olmaya başlar. Yüksek P/P_0 oranlarında adsorpsiyon hızlı bir şekilde artış gösterir ve yüzeyde yoğuşmaya yol açar. Yoğuşma olmadan önce de yüzeyde birkaç tabaka adsorbat oluşabilir. Fiziksel adsorpsiyon genellikle geri dönüşümlüdür, yani adsorplanan gaz tekrar yüzeyden geri alınabilir (desorbe olabilir). Ancak, çok ince gözeneklerin veya kapillerlerin bulunduğu adsorbentde geri dönüşüm olmayabilir.

Kimyasal adsorpsiyon ise kimyasal bileşiklerin teşekkülünde olduğu gibi çok daha kuvvetli bağlayıcı kuvvetler sonucunda meydana gelir. Burada bir nevi yüzeysel bileşik teşekkülü olup adsorpsiyon enerjisi 20-400 kJ/gmol arasında olabilir. Kemisorpsiyon çok az bir istisna haricinde geri dönüşümsüzdür. Genellikle kemisorpsiyona uğrayan gazı gidermek için katı fazın daha yüksek bir sıcaklığa ısıtılması ve yüksek vakum altında pompalanması gerekir. Bazı durumlarda desorbe olan gaz adsorbe olan gazdan farklı olabilir. Kemisorpsiyon, adsorbant yüzeyi tek bir adsorbat tabakası tarafından kaplandığında tamamlanır. Buna mukabil, fiziksel adsorpsiyonda birkaç tabaka oluşabilir.

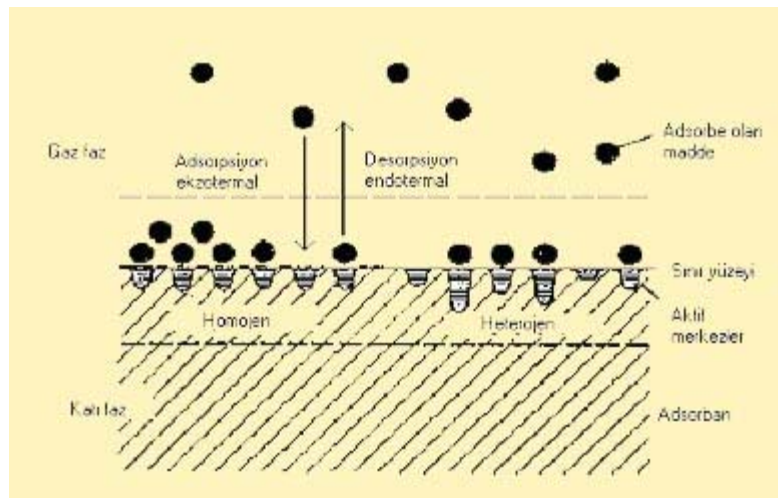
2.6.2.1. Adsorbanın Geri Kazanılması

Adsorbent yüzeyine moleküller adsorplandıkça yeni moleküllerin adsorpsiyonu için daha az yer kalır ve sonuçta adsorbent etkin adsorpsiyon özelliğini kaybeder. Adsorbente etkin adsorpsiyon özelliğini yeniden kazandırma işlemine geri kazanım denir. Adsorbentin fiziksel kuvveti geri kazanım süreci boyunca dayanabilecek büyüklükte olmalıdır. Ancak zamanla ısısız yayılma, büzülme ve nihayet yapının parçalanması nedeniyle adsorbent oksitlenir ve aktifliği kaybolur.

2.6.2.2. Katı Faz Üzerinde Adsorpsiyon Desorpsiyon İşlemleri

Aktif merkez olarak adlandırılan adsorbent yüzeyi üzerinde yer alan atomlar arasındaki bağ kuvvetleri tamamen doyurulmamıştır. Bu aktif merkezlerde yabancı moleküllerin adsorpsiyonu yer alır. Adsorbent üzerinde adsorplanmış bir madde,

kendisine oranla daha şiddetle adsorplanan bir madde tarafından yer değiştirir. Yer değiştiren madde karbon tarafından desorplanır veya serbest bırakılır. Bu olay daha çok tercih edilen türlerin adsorpsiyonu boyunca devam eder. Kimyasal adsorpsiyon, adsorplanan maddenin fonksiyonel gruplarından dolayı oluşur ve adsorban kararlı bir bağ oluşturmak için etkileşir. Desorpsiyon olayı, kimyasal olarak adsorplanan maddelerden daha çok fiziksel olarak adsorplanan maddeler için daha uygundur. Katı faz üzerindeki adsorpsiyon ve desorpsiyon işlemleri Şekil 2.3’ de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.3 Katı faz üzerinde adsorpsiyon ve desorpsiyon işlemleri

2.6.2.3 Adsorbentler

Düşük sıcaklıklarda endüstriyel gazlardan SO_2 gidermek için çoğunlukla aktif karbonun adsorbent olarak kullanıldığı bilinmektedir (Jünghten, H. and Köhl, H. 1989, Derbyshire, F., et.al,2001). AC’ nin yüzey kimyası, gözenek yapısı gibi maddenin fizikokimyasal karakteristikleri katalitik aktiviteyi ve adsorpsiyon kapasitesini belirler. Yüzeyde kromen, kuinon, benzopiren ve piren gibi SO_2 ’ye afinitesi yüksek temel oksijen yüzey gruplarının oluşturduğu aktif alanlarda adsorpsiyon gerçekleşir.

Karbon yüzeyine SO₂'in adsorpsiyonu iki adsorpsiyon enerjisine sahip olabilir. Fiziksel adsorpsiyon olan SO₂'in zayıf bağlarla adsorbente tutunduğu sistemlerde enerji 50 kJmol⁻¹ dir. 80 kJmol⁻¹'den ve daha yüksek enerjiye sahip olan SO₂'nin AC yüzeyinde meydana gelen oksidasyonla adsorbente tutunması olan kimyasal adsorpsiyondur (kemisorpsiyon) (Martin C, et al. ,2002).

383-443 K aralığındaki sıcaklıklarda SO₂ gaz fazında oksijen ve su buharının da mevcudiyetinde katalitik olarak oksitlenerek, H₂SO₄ olarak adsorplanmakta; H₂SO₄ ile yüklenen aktif kömür ise rejenere edilerek tekrar kullanılabilir (Raymundo et al.,2002).

AC partikül boyutları, genellikle 8 – 30 mesh (en geniş), 12 – 40 mesh (orta) ve 20 – 50 mesh (en ince) olarak sınıflandırılır. Yüzey alanının artması yüksek giderim verimi sağlamasına rağmen işletme basıncının artması dolayısıyla en ince mesh boyutundaki AC baca gazlarının arıtımında fazla kullanılmamaktadır. Genel bir kaide olarak 20 – 50 meshlerin 12 – 40 meshlerden 2 – 3 kat, 8 – 30 meshlerden 10 – 20 kat daha yüksek uzaklaştırma kapasitesine sahip olduğu kabul edilir (DeSilva F.,2000) .

Düşük sıcaklıklarda AC tek başına yüksek giderim verimi sağlasa da 300 °C'den yüksek sıcaklıklarda SO₂ 'nin uzaklaştırılması için AC; metal oksit bileşiklerinin katalizörlüğünde kullanılmaktadır. Katalizör olarak en çok kullanılan aktif metaller Cu, Co, Ni, Fe ve V içermektedir. Bu metaller arasında Fe ve Cu düşük maliyete sahiptirler ve büyük ölçekli uygulamalar için uygundur. Cu/aktif kömür sorbenti ile ilgili çalışmalar 120-250 °C 'de yüksek SO₂ uzaklaştırma aktivitesi ve 350 °C 'de NH₃ veya H₂ ile iyi rejenerasyon kabiliyeti göstermiştir. Yüksek sıcaklıklarda maliyet yüksek olmasına rağmen en iyi giderim verimi Vanadyum (V) katalizörlüğünde elde edilmiştir (Liu, Z., et al., 2003)

SO₂ adsorpsiyonu için rejenere edilebilen Fe/Aktif kömür üzerindeki çalışmalarda adsorpsiyonun SO₂'nin Fe/Aktif kömür üzerindeki adsorpsiyonu H₂SO₄ ve Fe₂(SO₄)₃ oluşumu ile sonuçlandığı ve H₂O ve O₂'nin varlığı adsorplanan SO₂ miktarı artırdığı belirlenmiştir. Kullanılmış Fe/Aktif kömür 350 °C'de amonyakta rejenere edilir. Reaktör çıkışında katı amonyum sülfat tuzlan oluşumu

SO₂'nin katı veya sıvı ürünlere dönüşümünü gerektiren ek prosesi elimine etmektedir (Ma, J.,et al.,2003).

Bunun yanısıra yüksek sıcaklıkta giderim için alümina ve silika destekli sorbentler üzerinde de çalışılmıştır. Yapılan çalışmalarda SO₂'in 120 ile 250 °C aralığında uzaklaştırılmasının daha ekonomik olduğu saptanmıştır.

SO₂ giderimi için kullanılabilir diğer bir adsorbent de Alumina- CaO adsorbentidir Yapılan çalışmalarda Alumina-CaO adsorbentinin 120–240 °C'de yüksek SO₂ uzaklaştırma aktivitesine sahiptir. Adsorbentin rejenerasyon H₂ gazı ile 750-850 °C'de yapılmıştır. Rejenerasyon sıcaklığının çok yüksek olması adsorbentin endüstriyel alanda kullanımını sınırlamaktadır (Svodoba ve çalışma arkadaşları).

Doğal adsorbentlerin en çok bilineni olan zeolitlerin SO₂ giderimindeki performansları yapılan birçok çalışmada araştırılmaktadır. Doğada çok farklı türlerde bulunan zeolitler kullanarak zeolit türlerinin SO₂ giderimindeki verimlerini incelendiğini çalışmada Y-zeolit olarak adlandırılan zeolit tipinin en yüksek giderim verimine sahip olduğunu bulunmuştur. Bu zeolitlerin SO₂ adsorplama kapasitelerinin oda sıcaklığı 100°C, 100-150 °C ve 150 °C üstü sıcaklık aralıklarında 20-150 mgSO₂/g olduğunu ve 200 °C üstü sıcaklıklarda adsorpsiyon kapasitesinin sıfıra kadar düştüğünü belirtilmiştir (Sándelescu and Marcu ,2004).

Son olarak geçmiş 20 yıl içinde adsorpsiyonda pratik olarak iyonik organikleri adsorplamada iyon değiştirici reçineler yaygın olarak kullanılmaktadır. Daha sonraları daha büyük kapasitelerde adsorpsiyon gerçekleştirebilmek için büyük ağı yapıda reçineler geliştirilmiştir. Gözenekli büyük ağı iyon değiştirici reçinelerin hazırlanması çalışmalarıyla sentetik polimerik adsorbentler oluşturulmuştur.(Kunin et al., 1962). Günümüzde geliştirilmekte olan sentetik adsorbentlerin büyük bir kısmının temeli polimerlere dayanmaktadır. Polistiren-divinilbenzen (STY-DVB) polimeri üretim kolaylığı ve poroz aynı zamanda rigid yapısı sebebiyle arıtım teknolojileri için performansı araştırılmaktadır (Barlık,N.,2006).

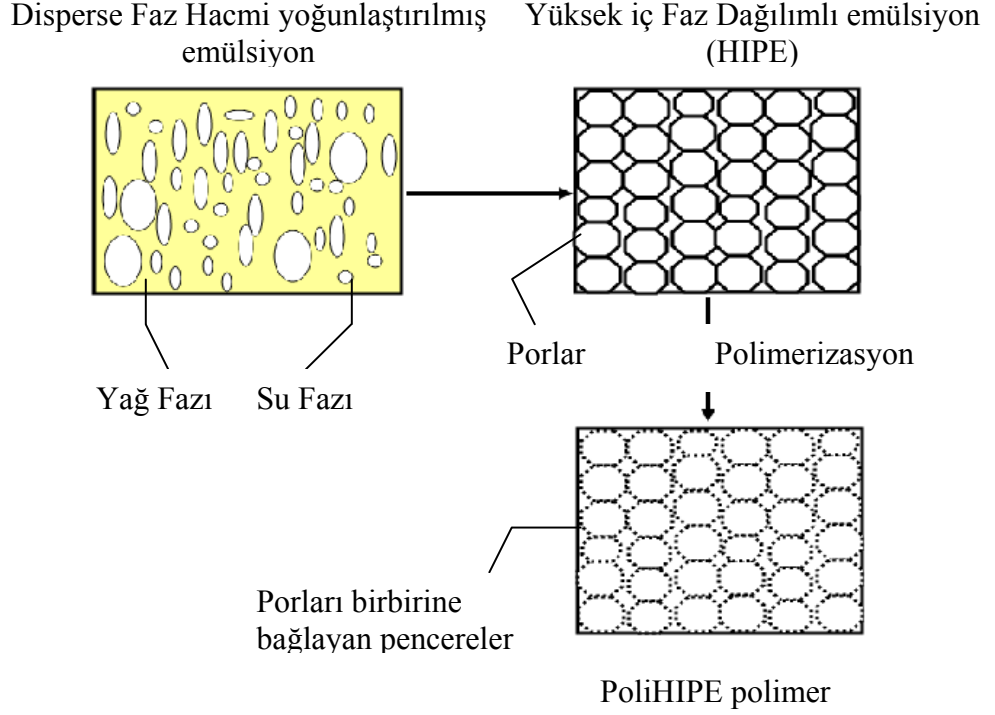
2.7 STY-DVB Kopolimerinin Yapısı

Gözenekli katıların üretimi için farklı birçok yöntem mevcuttur. Ticari olarak üretilen mevcut polimerlerin birçoğu, sıvı ya da sıcak polimerden gaz habbeleri geçirilerek yapılır. Proses esnasında habbelerin büyümemesi ve stabil kalması sağlanır. Daha sonra soğuma ya da çapraz bağlanma ile karışım katılaştır.

Bir başka yöntemde polimer /tuz kompoziti hazırlanır, daha sonra kurutulmuş kompozit yapıdan tuz partikülleri uzaklaştırılır. Bu şekilde açık gözenekli bir yapı elde edilmiş olur. Bu maddeler oldukça yaygın bir şekilde kullanılmasına rağmen yapıları oldukça düzensiz ve kontrol etmek zordur.(Mercier, et al.,2000)

Yeni bir metod olan, sürekli bir yağ fazı ve onun içerisinde iyi dağıtılmış bir su fazından oluşmuş emülsiyon anlamına gelen HIPE (high internal phase emulsion) ile bu poroz maddeleri daha düzenli bir yapıda üretmek mümkün olmuştur. HIPE, disperse su fazının sürekli yağ fazı içerisinde yüksek oranda dağıtılmasıyla elde edilen yağda su (W/O) emülsiyonudur. Bir emülsiyonun disperse fazı teorik olarak toplam hacmin %74 'ü olabilir. Bu, üniform ve küresel yapıda damlalar esasına dayanır. HIPE ' de iç faz hacmini yaklaşık % 97 olarak belirlemek mümkündür.(Tai,et al., 2001)

Bu emülsiyonun; yağ fazının polimerleştirilmesiyle ve ardından kurutulmasıyla disperse faz, yapıda boşluk olarak kalacaktır. Ürün; porozitesi yüksek, düşük yoğunluklu, açık hücresel yapıya sahip, rijit bir polimerdir ve polyhipe (PHP) olarak adlandırılır. (Barby and Haq ,1985)

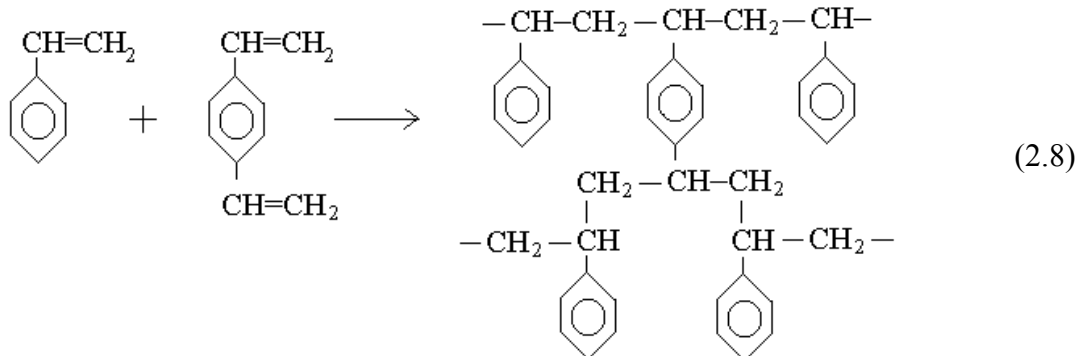


Şekil 2.4 Polihipe polimerinin şekillenmesinin şematik diyagramı

Şekil 2.4’de polimerik köpüğün şekillenmesi şematik olarak verilmiştir. Polihipe nin en önemli özelliklerinden birisi açık hücresel yapısı yani porları birbirine bağlayan daha küçük çaplı pencerelerin oluşmasıdır. (Akay, 1998).

Hem Unilever Araştırma, Port Sunlight Laboratuvarı hem de Los Alamos National Laboratuvarı farklı yollarla bu özel köpüğü araştırmışlardır. Polyhipe üretimini Unilever tanımlamıştır. Monomer, stiren (STY) ya da STY-DVB (divinil benzen) karışımıdır ve yağ faza kıyasla yüksek bir iç faz emülsiyonunu şekillendirdikten sonra polimerleştirmişlerdir (Barby and Haq, 1985).

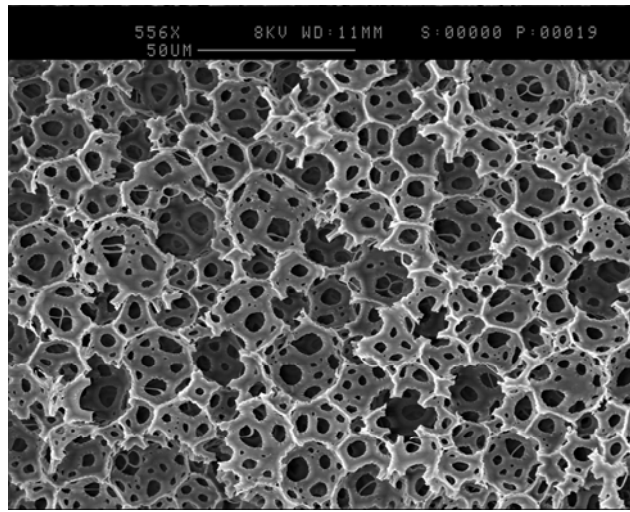
STY ile DVB arasındaki bu reaksiyon şu şekildedir.



STY-DVB kopolimeri olarak üretilen polihipe (PHP) polimeri en önemli karakteristiklerini hazırlanma tekniğinden almaktadır. İç fazın sürekli fazda yüksek oran da dağıtılmasıyla elde edilen emülsiyonun polimerleşme ürünü olarak polihipe; açık hücresel yapısına, düşük yoğunluğa ve yüksek poroziteye sahiptir. Emülsiyonun hazırlanmasında kontrol edilebilir etken parametreler karıştırma hızı ve süresidir. Bir akışkan olarak emülsiyon girdiği kabın şeklini almakta ve farklı amaçlara uygun geometrilerde polimer üretimi sağlanmaktadır.

Por çapını ve dağılımın uniform olup olmamasını etkileyen en önemli parametre yağ fazının dozlanma hızıdır. Dozlama hızının yüksek olduğu durumlarda daha büyük ve daha uniform boşluklar elde edilebileceği gibi dozlama hızının azalması küçük por ebatlarının oluşmasını sağlar. Bunun yanında yağ fazının ilk eklenen hacmi ile son hacmi aynı oranda karışamayacağından uniform boşluklar elde edilemez (Barlık,N.,2006)

Karıştırma hızı ve süresinin seçiminde yine por dağılımının uniformluğunu etkileyen diğer bir parametredir. 300 rpm hızında 30 dk ve 45 süren karıştırma sürelerinde polimerlerin por çapları sırasıyla 5.6 μm -9.6 μm ve 0.3 μm - 1.5 μm arasında ve porlar arası bağlantıyı sağlayan pencerelerin çapları ise 0.4 μm - 2 μm ile 0.1 μm - 0.4 μm aralıklarında belirlenmiştir (Barlık,2006). Şekil 2.5’de verilen STY-DVB polimerinin SEM görüntüsünde polimerin boşluk yapısı ve pencere yapıları görülmektedir.



Şekil 2.5 STY-DVB Kopolimerinin SEM görüntüsü

Akay ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada PHP'nin en önemli özellikleri şöyle sıralanmıştır:

- Por hacmi % 97'ye kadar yükseltilebilir.
- Porlar küçük hollerle birleştirilirler veya delikli yapılabilir.
- Por ve hol ebatları birbirlerinden bağımsız olarak kontrol edilebilir.
- Katılma veya polikondenzasyon reaksiyonları yapılabilir.
- Proteinler, silikatlar ya da organik polimer ile çapraz bağlanabilir. Bu yüzden geniş aralıkta poroz materyaller elde edilebilir.
- PHP'nin post polimerizasyonu / çapraz bağlanma modifikasyonu mümkündür. Bu, emülsiyon halde monomerler kullanılarak daha da kolaylaştırılabilir.
- PHP, blok ya da partiküler halde üretilebilir.
- Emülsiyon pompalanabildiğinden modül şeklinde üretmek mümkündür.(Akay, et al.,1995)

STY-DVB polimeri yapısı sebebiyle birçok alanda kullanım alanı bulmaktadır. Polimer kimya sektöründe katı fazdaki diğer polimer ve yapıların sentezlenmesinde destek vazifesi görür. Bir çalışmada Polyacrylamide jel üretiminde STY-DVB polimerini peptit sentezinde kullanılmıştır (Sherrington and Small,1989). Bunun yanında polimer poroz olma özellikleri dolayısıyla elektrokimyasal sensör geliştirilmesinde sıkça kullanım alanı bulmaktadır. Ayrıca biyoloji ve biyomedikal alanlarda da kullanım alanı bulan polihipe doku mühendisliğinde biyolojik olarak parçalanabilen polyester yapısıyla substrat ve enzim immobilizasyonunda destek malzemesi olarak kullanılmaktadır (Cameron, et al.,2001,2002). Bunların dışında kimya ve mühendislik alanında; iyon değiştirici reçine üretiminde ve diğer amaçlar için ve tarımda su tutucu olmak üzere günlük hayatta da birçok kullanım alanına sahiptir. Spesifik olarak bu köpüklerin atık su arıtımında kullanılabilecek potansiyelleri olduğu bulunmuştur (Barlık,2006).

Uygulamalar açısından bu polimer çoğunlukla sentezlendiği gibi kullanılamazlar. Yukarıda anlatılan alanlarda kullanım özelliklerini kazandırabilmek için bu polimerlere çoğu zaman kimyasal modifikasyon yapılır. Modifikasyon, polimerlere biyolojik uyum ateşe dayanıklılık yapışkanlık iyon değişimi vb. gibi özellikler kazandır. Sülfonasyon bu tip modifikasyonlardan en çok bilinenidir.

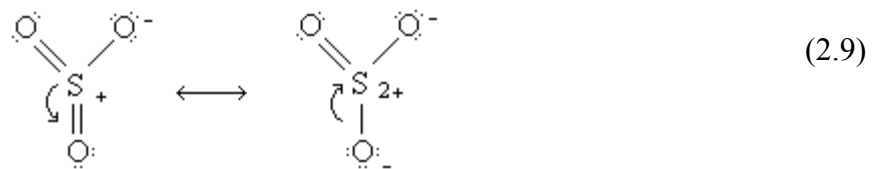
2.8 Sülfonasyon

Sülfonasyon, bir organik bileşikte ki karbon (ya da bazen azot atomuna) sülfonik asit ($\sim\text{SO}_3\text{H}$) grubunun bağlanmasıyla oluşan bir yer değiştirme reaksiyonudur. Sülfonlama ajanı ile yapıda ki karbona bağlı hidrojen yer değiştirir. H_2SO_4 , SO_3 , asil ve alkil sülfatlar ve klorosülfonik asit (HSO_3Cl) gibi bileşikler sülfonlama ajanı olarak kullanılabilir (Kúcera et al.,1998, Kúcera 2001).

Sülfonlanmış düşük molar kütleli organik bileşiklerin hazırlanması yöntemleri iyi bilinir. Özellikle alifatik bileşiklerin aksine daha kolay bir şekilde sülfonlanan ve alifatik sülfonik asitlerden daha büyük ticari öneme sahip olan aromatik halka içeren moleküllerin sülfonasyonu oldukça iyi bilinir. Düşük moleküler kütleli hidrokarbonların sülfonasyon mekanizması ile yüksek moleküler kütleli polimerlerin sülfonasyon mekanizmalarının aynı olması beklenir.

Polistiren gibi yüksek polimerlerin sülfonasyonu ile ilgili ilk bilgiler II. Dünya Savaşı'ndan önce yayımlanmıştır. O zamandan beri farklı endüstrilerde, içme suyunda, atık su arıtımında ve medikal uygulamalarda sülfonlanmış polimer kullanımı sürekli artmıştır.

Sülfonasyon tipik bir elektrofilik yer değiştirme reaksiyonudur. Daha elektronegatif olan oksijen atomları kükürtten elektron yoğunluğunu çektikleri için bir elektrofilik merkez oluşur.(Hart et al. 1999).

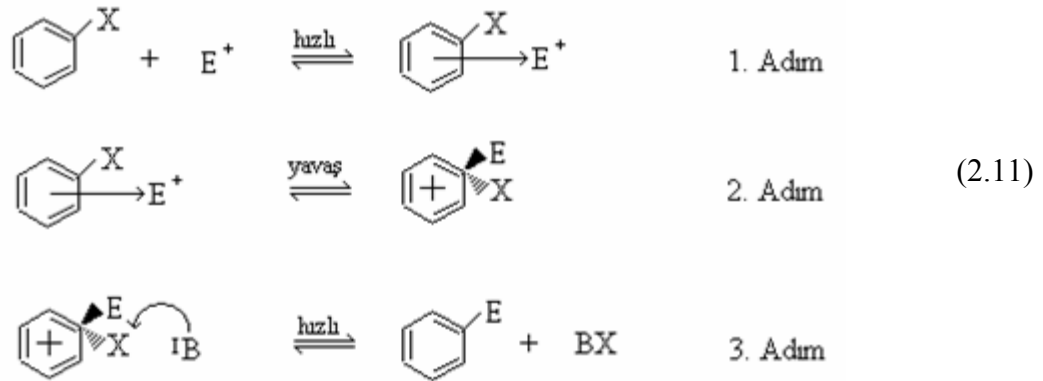


Bu elektrofilik merkez, en yüksek elektron yoğunluklu pozisyonda aromatik halkanın delokalize π elektronları ile reaksiyona girebilir. Aromatik halkada ki en yüksek elektron yoğunluğunu halkanın çevresine yerleşmiş bulunan diğer grupların cinsleri ve pozisyonları belirler. Cl^- , NH_2^- , OH^- , SH^- gibi gruplar elektron yoğunluğunu artırarak sülfonasyon reaksiyonunun kolayca ilerlemesini sağlarken =

NR₂, = O gibi elektron yoğunluğunu azaltan gruplar reaksiyonun daha yavaş ilerlemesine sebep olur. H₂SO₄ kullanılarak yapılan aromatik sülfonasyon reaksiyonu şöyledir;



Sülfonasyonun hızını reaksiyona giren her iki molekül belirler ve bu elektrofilik yer değiştirme ikinci dereceden bir bimoleküler reaksiyon olarak düşünülebilir. (Kúcera et al.,1998)



Reaksiyonun 1. adımında SO₃ gibi elektrofilik bir ajan ile aromatik bileşik arasında hızlı dönüşümlü bir reaksiyonun π kompleksini oluşturduğu kabul edilir. π-kompleksinin oluşumu deneysel olarak ispatlanmamıştır ancak 2. adımda verilen π-kompleksinin σ-kompleksine (arenyum iyonuna) dönüşümünün yavaş olduğu kabul edilir. Bu adım, reaksiyon hızını belirleyen adımdır. σ-kompleksi izole edilmesine rağmen bir reaksiyonla stabilize edilmesi gereken oldukça reaktif bir üründür. Sonlanma adımında ise elektrofilik yer değiştirme X⁺ iyonlarının açığa çıkmasıyla oldukça hızlı bir şekilde sonuçlanır.

Polistirenin sülfonlanma denemeleri ilk olarak 1936 yılında -20°C de SO₃ kullanılarak bir kloroform çözeltisinde yapılmıştır (Breuers, et al.). Buna ek olarak asetil sülfatın sülfonlama ajanı olarak kullanıldığı diğer bir çalışmada 1 saatte 50°C de nispeten sülfonlanmış polistiren polimerleri üretilmiştir (Makowski et al, 1975).

3.YÖNTEM

Bu deneysel tez çalışmasının amacı laboratuarda üretilen STY-DVB kopolimerinin adsorbent disk olarak kullanarak SO₂ giderimini ve aynı zamanda STY-DVB kopolimerinin sülfanasyonunu incelemektir. Bu amaçla SO₂ gaz karışımı kullanılarak tek parça disk polimer içeren reaktörde SO₂ adsorplanması farklı H₂O₂ içeriklerinde incelenerek sistemin yeni bir SO₂ giderim teknolojisi olarak potansiyeli araştırılmak istenmiştir. Deneyler, adsorbent malzemenin hazırlanması akabinde SO₂ içeren gaz karışımının disk reaktörden geçirilerek çıkış konsantrasyonunun sürekli ölçülerek adsorpsiyon kapasitesinin belirlenmesi ve SO₂ adsorpsiyonu sonucunda sülfonlan disk kopolimerin özelliklerinin çeşitli cihaz ve yöntemlerle belirlenmesini içerir.

3.1 Adsorbent Polimerin Hazırlanması

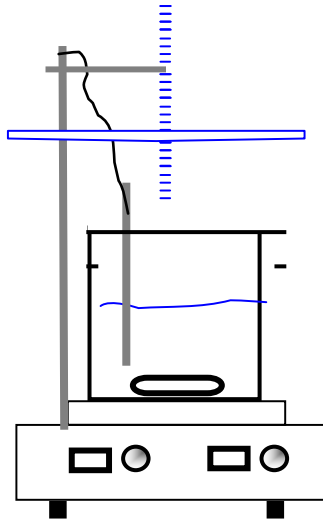
Bu çalışmada kullanılan polimerin üretimi için yağ fazında monomer olarak stiren (STY), çapraz bağlanma ajanı olarak divinil benzen (DVB) ile yağda çözünen surfaktan Span80 (Sorbitan monoleate) kullanılmıştır.

Su ve hidrokarbon yağ arasında yüzey gerilimi sebebiyle meydana gelen ara yüzey bölgede su molekülleri, su-su etkileşimleriyle (dispersiyon kuvvetleri ve hidrojen bağı) su fazının iç kısmına doğru ve su-yağ etkileşimleriyle (sadece dispersiyon kuvvetleri) yağ fazına doğru çekilirler. Aynı şekilde, ara yüzey bölgede hidrokarbon yağ molekülleri yağ-yağ dispersiyon kuvvetleriyle yağ fazına ve yağ-su dispersiyon kuvvetleriyle su fazına çekilirler. İşte iki faz arasında oluşan bu gerilimin aşılması için surfaktanlar kullanılmaktadır. Span 80 polimerizasyonun gerçekleşeceği sıcaklıkta ve reaksiyon süresi boyunca kararlı kalabildiği için seçilmiştir.

Bununla beraber polimer sentezi için gerekli olan su fazında ise polimerizasyon reaksiyonunun başlatıcısı olarak yağ fazında da çözünebilen potasyum peroksidisülfat

($K_2O_8S_2$) ve polimeri modifiye etmek için % 30'luk Hidrojen peroksit (H_2O_2) çözeltisi kullanılmıştır. %30'luk sulu çözeltisi yükseltgenme işlemlerinde yaygın olarak kullanılan H_2O_2 'in $60^\circ C$ ve üstü sıcaklıklarda, güneş ışığına maruz kalma durumlarında ve eser miktardaki ağır metal varlığında bozunduğu bilinmektedir.

HIPE Emülsiyonun hazırlanmasında Şekil 3.1'deki düzenek kullanılmıştır. Polimer üretimi için gerekli olan yağ fazı için monomer, çapraz bağlanma ajanı ve surfaktan polietilen bir kaptaki karıştırılmıştır. Barby ve arkadaşları (1985) surfaktan hacminin HIPE üretiminde önemli olduğunu belirlemiş ve surfaktan hacminin toplam hacmin %15- 25'i arasında olması gerektiğini belirtmişlerdir. Ayrıca Wakeman ve arkadaşları (1998) tarafından yapılan çalışmada surfaktan hacmi %15, yağ fazını oluşturan diğer bileşenlerin toplamını da %85 olarak belirlemişlerdir. Çalışmamızda bu oranlara uyularak span 80 hacmi toplam yağ faz hacminin %15'i olarak alınmıştır.



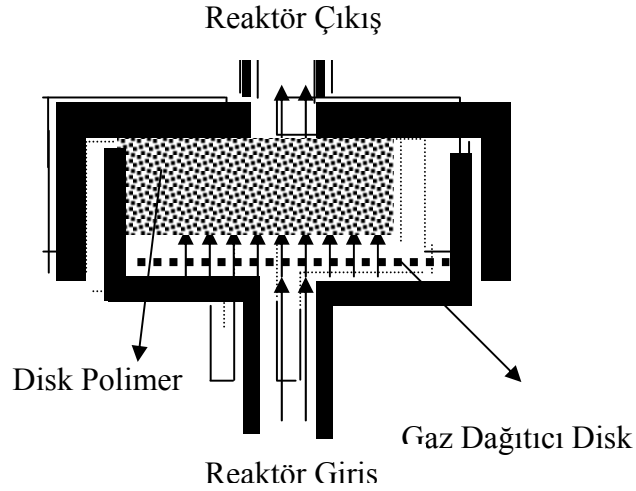
Şekil 3.1 Emülsiyon Hazırlama Düzeneginin Şematik Gösterimi

Yağ fazını oluşturan STY, DVB kimyasalların oranının değiştirilmesiyle çapraz bağlanma derecesi farklı polimerler sentezlenebilir. Çizelge 3.1'de farklı oranlar için polimerin çapraz bağlanma derecesi (ÇBD) verilmiştir.

Çizelge 3.1 STY ve DVB Oranlarına göre ÇBD Değişimi

(%)	
92:8	3
81:19	8
73:27	12
68:32	15
50:50	26

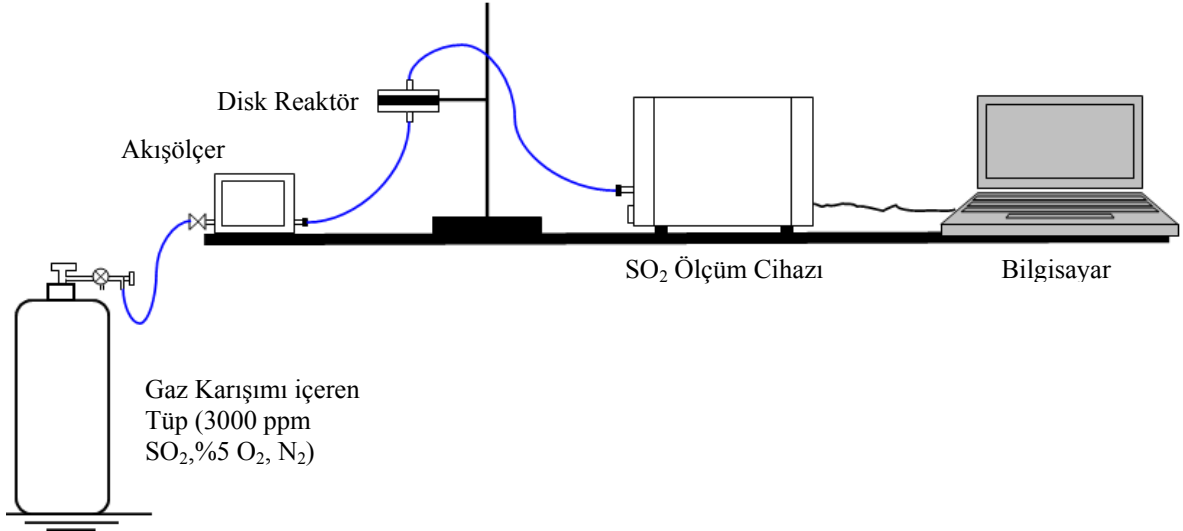
Bu çalışmada yağ fazı hacimce %2.5 DVB, %82.5 STY oranlarında hazırlanarak %1 çapraz bağlanma derecesine sahip polimerler sentezlenmiştir. Diğer taraftan kütlesi 100 ml'lik bir polimer için 0.5 g olacak şekilde tartılmış olan polimerizasyon başlatıcısı $K_2O_8S_2$ distile suda çözülerek su fazı hazırlanmıştır. Aynı zamanda su fazına, SO_2 adsorpsiyonu sonucunda polimer sülfonlanmasında gerekli olan sülfonlanma ajanı (H_2SO_4) oluşumunu sağlayabilmek için H_2O_2 ilave edilmiştir. % 30'luk H_2O_2 toplam polimer hacminin % 5 ile 20 arasında olan değerlerde su fazına eklenmiştir. Yağ faz, su faz içine 1:9 oranında 2.5 ml/dk hızıyla eklenerek emülsiyonun homojen dağılması için 30 dk manyetik karıştırıcı yardımıyla 500 devir/dk hızıyla karıştırılmıştır. Bu işlem sonucunda çapı 25 mm olan 50 ml'lik polietilen tüplere aktarılan viskoz sıvı ısıtılarak polimerizasyon gerçekleştirilmiştir. Polimerizasyon reaksiyonları $30^{\circ}C-80^{\circ}C$ arasında gerçekleştirilmektedir. Çalışmamızda polimer içinde bulunan hidrojen peroksit kaybının en aza indirgenmesi için H_2O_2 'in bozunma sıcaklığının altında ($50^{\circ}C$ 'de) 3 saat bekletilerek kompozit yapıda 25 mm çapında 10 cm boyunda silindirik kopolimerler üretilmiştir. Genel polimerizasyon işlemleri esnasında polimerleşme sağlandıktan sonra polimer tamamen kurutularak disperse faz olan su fazı polimerden uçurulur ve boşluk hacmi disperse su fazına eşit olan polimerler sentezlenir. Bu tez kapsamında yürütülen çalışmalarda H_2O_2 'in kaybının engellenmesi için kurutma işlemi gerçekleştirilmemiştir.



Şekil 3.2 Disk Reaktörün Şematik Gösterimi

3.2 STY-DVB Disk Reaktörde SO₂ Giderimi

Yukarıda anlatıldığı şekilde sentezlenen H₂O₂ içeren silindirik kopolimerler çapı 2mm olacak şekilde zımparalanıp 5 mm kalınlığında kesilerek tartılmıştır. Daha sonra şematik olarak Şekil 3.2’de görülen 20 mm çapında 6.5 mm uzunluğunda, diskin yerleştirileceği bir yuvaya sahip olan sızdırmaz çelik disk reaktör içine yerleştirilmiştir. Gaz ilk olarak reaktör girişine gazın homojen olarak difüze olması amacıyla yerleştirilmiş olan 1.5 mm kalınlığında 20 mm çapında 25 tane 0.4 mm'lik delik çapına sahip dağıtıcı diskten geçerek polimer diske ulaşmıştır. Polimer disk bir adsorpsiyon diski olarak kullanılmış ve gazın kimyasal olarak kopolimere bağlanması sağlanmıştır. Adsorpsiyon deneylerinin yürütüldüğü deney düzeneği şematik olarak Şekil 3.3’de gösterilmiştir.



Şekil 3.3 Deney Düzeneginin Şematik Gösterimi

Her adsorpsiyon deneyi öncesinde ilk olarak tüp reaktör ve MRU SO₂ analizleme cihazını birbirine bağlayan toplam uzunluğu 110 cm olan silikon hortumunun kullanıldığı Şekil 3.3'deki sistemde reaktör boşken akış hızı 700-1000 ml/dk olacak şekilde GC ile kalibre edilmiş olan 3000ppm SO₂ ± 63, %5 O₂ ± 0.095 ve N₂ ± 0.18947 içeren gaz sistemden geçirilmiştir. Böylece okuma yaparken cihazdan kaynaklanan hata payı (± 195 ppm) ve SO₂ gazının ölçüm cihazına ulaşma süresi (33 saniye) belirlenmiştir. Daha sonra aynı düzenek ile ve aynı akış değerlerinde gaz karışımı reaktör içine yukarıda anlatılan boyut ve özelliklerdeki polimer disk koyularak adsorpsiyon deneylerine başlanmıştır. Oda sıcaklığında (20 °C' de) gerçekleştirilen denemelerde reaktör çıkışındaki SO₂ konsantrasyonu MRU SO₂ analizör yardımıyla okunmuş ve çıkış SO₂ konsantrasyonu giriş konsantrasyonu ile aynı olduğu noktada deneyler kesilmiştir. Daha sonra adsorplama kapasitesini doldurmuş olan disk polimerlerin 90°C sıcaklıkta etüvde bir gece bekletilerek sülfonlanması sağlanmıştır.

3.3 STY-DVB Disk Reaktörlerin Adsorpsiyon Kapasitesinin Belirlenmesi

Adsorpsiyon deneyleri sonrasında sülfonlanacak duruma gelmiş olan disklerin adsorpsiyon kapasitesinin hesaplanması için deney boyunca SO₂ analizleme cihazı ile anlık kontrol edilen SO₂ çıkış değerleri kullanılmıştır. Bu değerlerin zamana bağlı olarak artışının gösterildiği adsorpsiyon grafiklerinde eğri altında kalan alan ile grafiğin toplam alanı arasındaki fark adsorpsiyon kapasitesinin bir fonksiyonudur. Eğri altında kalan alan fonksiyonun integrasyonu sonucunda bulunabilir. İntegrasyon işlemleri numerik yöntemlerle kolaylıkla yapılabilmektedir. Çalışmamızda toplam alan birim alanlara bölünerek integrasyonun tanımı olan riemann toplamı ile hesaplanmıştır. Riemann toplamı ;

$$\sum_{i=1}^n f(p_i) * \Delta x_i \quad (3.1)$$

formülizasyonu ile gösterilmektedir. Burada p_i f fonksiyonun bir değişkeni, Δx_i ler fonksiyonun tanımlı olduğu aralıktaki n sayıdaki parçayı, n ise tanım aralığının bölündüğü toplam parça sayısını göstermektedir.

Çalışmada cihazın tepki süreside göz önüne alınarak ve yukarıdaki formülden yola çıkılarak adsorpsiyon grafiklerindeki birim zaman aralıkları aynı aralıktaki konsantrasyon değişimi ile çarpımı tüm grafik için yapılmış ve toplanmıştır. Bulunan toplam; SO₂ gazının diskten geçerken ölçülmüş olan akış hızı ile çarpılmış ve gerekli birim düzeltmeler sonucunda adsorpsiyon kapasitesi hesaplanmıştır.

$$\text{mgSO}_2 = A \times Q \times \frac{RT}{PM} \times 10^{-6} m^3 \times \frac{60sn}{1dk} \quad (3.2)$$

Burada;
 Q: Gaz akış hızı (ml/dk)
 A: Grafik Alanı (ppm × sn)
 R: Gaz Sabiti
 T: Sıcaklık (°K)
 P : Basınç (atm)
 M: SO₂ mol kütlesi (g)

Adsorplanan SO₂ miktarı yukarıdaki formülden hesaplandıktan sonra, polimerin adsorpsiyon kapasitesi (W); adsorplanan SO₂ kütlesinin adsorpsiyon diskinin toplam kütlesine bölünerek bulunmaktadır.

$$W = \frac{\text{mg SO}_2}{\text{g Adsorbent}} \quad (3.3)$$

Deneysel olarak yukarıdaki gibi hesaplanan adsorpsiyon kapasitesi reaksiyon 2.1 ve 2.2 temel alınarak teorik olarak ta hesaplanmıştır. Bu, yaklaşık olarak H₂O₂ kaybı ve buna bağlı olarak sistem verimliliği açısından değerlendirme yapma olanağı sağlamaktadır.

Reaksiyon 2.1 ve 2.2 den $n_{H_2O_2} = n_{SO_2}$ olmak üzere ve denklem 3.2'den

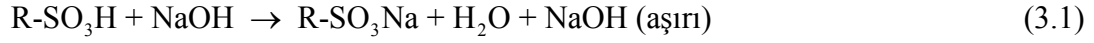
$n_{SO_2} = Q \times \frac{RT}{PM} \times 10^{-6} m^3 \times \frac{60sn}{1dk} \times \frac{1}{64} \times \frac{1g}{1000mg}$ ise denklemden $n_{H_2O_2}$ bulunabilir ve gerçekte adsorplanan SO₂ miktarına buradan geçilerek teorik değerlerle kıyaslanabilmektedir.

3.4 Sülfonlanmış STY-DVB Disk Polimerlerin Özelliklerinin Belirlenmesi

3.4.1 Sülfonasyon Derecelerinin Belirlenmesi

Bu aşamadaki deneysel çalışmalara sülfonlanmış disk örnekleriyle devam edilmiştir. Diskler önce bütün SO₃⁻ gruplarının H⁺ formunda olmasını sağlamak için 2 M

HCl ile muamele edilmiştir. Yapıdan fazla asidin uzaklaştırılması için yada başka bir deyişle disklerin pH' ları 5-5.5 arasında bir değerde sabitleninceye kadar saf suyla iyice yıkanmış ve bu işlemden sonra 60°C de bir gece kurutulmuştur. Yıkanıp kurutulan disk örnekleri ufalanarak toz haline getirilmiş ve örneklerin 100'er mg'ı 0.02 N ayarlı NaOH ile 30 dk muamele edilmiş ve süzölmüştür. Aşırı NaOH'ın geri kalanı fenolftaleyn indikatörlüğünde ayarlı HCl ile titre edilerek aşağıdaki denklemlere göre sülfonasyon derecesi belirlenmiştir.



Yukarıdaki denklemlerden de görüldüğü üzere kopolimer yapısındaki sülfon köküne bağlı H ile Na yer değiştirmektedir. Buradan tepkimeye giren NaOH'in mol sayısı ile yapıdaki SO_3^- gruplarının mol sayısı birbirine olacaktır. Tepkimeye girmeyen NaOH in ayarlı HCl ile titrasyonu sonucundaki bulunan mol sayısı tepkime öncesi NaOH in mol sayısı arasındaki fark bize SO_3^- gruplarının mol sayısını verir.

Sülfonlanma derecesi (SD) tespiti için polimerin mol kütlesi $M_{PHP} = 184 + (0.26 \times \text{ÇBD})$ (3.4), başlangıçta ilave edilen NaOH'in mol sayısı “ n_o ” ve reaksiyon dengeye geldikten sonra kalan NaOH'in mol sayısı “ n_e ” olmak üzere sülfonlanma derecesi

$$SD = \frac{M_{PHP}}{g \text{ PHP}} \times (n_o - n_e) \times 100 \quad (3.5)$$

formülü ile hesaplanmıştır.

3.4.2 Sülfonlanmış Disklerin Su Tutma Kapasitelerinin Bulunması

Sülfonlanmış olan STY-DVB kopolimeri çapraz hidrofilik yapı kazandığından su tutmaya başlar ve aynı zamanda çapraz bağlanma derecesine (ÇBD) bağlı olarak polimer

şişer. Sülfonlamış kopolimerlerin su tutma ve şişme potansiyellerinin belirlenebilmesi için disk polimerler ilk olarak üzerlerindeki nemden tamamen kurtulması için 2 sa 60 °C ,lik etüvde bekletildikten sonra kumpas yardımıyla çapı ve kalınlığı ve son olarak kütlesi ölçülmüştür. Daha sonra polimer 1 gece oda şartlarında saf su içinde bekletilmiştir.

Diskler sudan çıkarıldıktan sonra yüzeydeki aşırı su bir kağıt havlu yardımıyla alınarak ikinci ölçümler alınmıştır. Son olarak yeniden 2 sa boyunca 60 °C sıcaklıkta kurutulan disklerden üçüncü ölçüm alınarak birinci ölçüme yakınlığına bakılmıştır. Ölçümler arasındaki fark kabul edilebilir seviyede değilse son olarak 1 gece daha 60 °C de bekletilerek yapısındaki suyu tamamen atması sağlanmış ve dördüncü ölçümler alınmıştır. Tüm işlemler 2 numune içinde tekrarlanmıştır.

Suyla şişen polimerlerin hacimlerinin kuru hacimlerine oranlanarak şişme potansiyelleri (ŞP) belirlenmiştir. Şişme miktarını birbirlerini destekler nitelikte olan boyutlarındaki değişim ve tartım sonuçlarında bulunan su miktarından hesaplanmıştır. W (gr) polimerin ilk kütlesi W_w (gr) suyu emdikten sonraki kütlesi ise şişme kapasitesi Denklem 3.6 ile hesaplanmıştır.

$$\text{ŞP} = (W_w - W) / W \quad (3.6)$$

3.4.3 IR Analiz

Polimerlerin kimyasal yapıları IR-spektrumları ile aydınlatılmıştır. Polimerlerden sülfonlanma öncesi ve sonrasında olmak üzere numuneler $2\text{mg} \pm 0.1 \text{ g}$ olarak tartılıp analiz için hazırlanmıştır. IR Spektrumları Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Kimya Mühendisliği Bölümü'nde çektirilerek yapıda oluşan $\text{SO}_3\text{H} \sim$ bağları ve yapıda meydana gelen kimyasal değişimler tespit edilmiştir.

3.4.4 Isıl Kütle Analizi

Polimerlere kimyasal modifikasyon yapılması sonucunda polimerler ısıya dayanıklılık, iyon değişimi, yapışkanlık v.b özellikler kazanırlar. Isıl kütle analizi (TGA) yardımıyla sülfonlayarak modifiye ettiğimiz polimerlerin ısıya dayanıklılık profilleri incelenmiştir. Bu analiz sülfonlanmamış ve sülfonlanmış disk polimer için yapılmıştır. Isıl Kütle Analizi Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Kimya Mühendisliği Bölümü'nde Mettler TOLEDO marka TGA cihazı ile yapılmıştır. Cihaz 25°C-700°C arasında , N₂ gazı ortamında çalıştırılmıştır.

3.4.5 SEM Analizi

Kopolimerlerin sentezlendikten ve adsorpsiyon denemeleri sonunda sülfonlandıktan sonra SEM fotoğrafları Sabancı Üniversitesi SEM (LEO Supra 35) cihazında çekilerek poroz olan yapıdaki değişimler incelenmiştir.

3.4.6 Sülfonlanmış Disk Polimerlerin İyon Değiştirme Kapasitelerinin Belirlenmesi

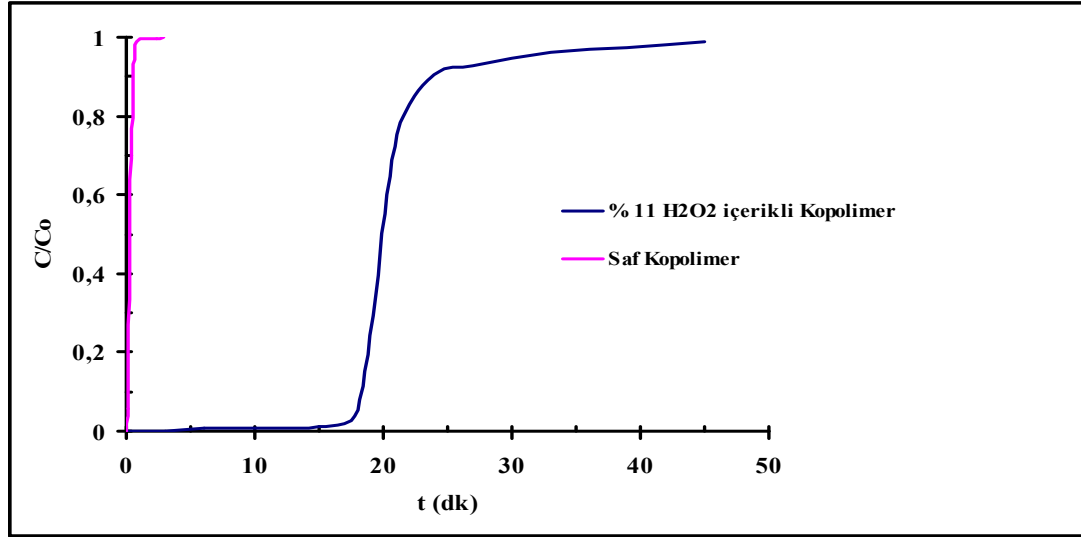
Sülfonlanma dereceleri tespit edilmiş olan disk polimerlerin iyon değiştirme kapasitelerinin belirlenmesi için Cu(NO₃)₂ tuzu kullanılarak ilk olarak 100 ppm Cu⁺² içeren çözeltiler hazırlanmıştır. Bu çözeltilerin bilinen hacimleri içine sülfonlanma derecesi hesaplanmış olan disk polimerler; ilk olarak pH değişiminin metal adsorpsiyonuna etkisi düşünülerek saf suyla tekrar yıkanarak pH ın 5-5.5 arasındaki bir değere gelmesi sağlanmıştır. Daha sonra yüzey alanını artırmak amacıyla toz haline getirilen polimer, çözelti içinde 24 sa süreyle 500 rpm hızında karıştırılmış ve süzölmüştür. Daha sonra hazırlanmış olan çözeltilerin de hata payının belirlenebilmesi için standard Cu⁺² çözeltisi ile Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Çevre Mühendisliği Bölümünde bulunan Atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS) cihazı kalibre edilerek süzöntüdeki Cu⁺⁺ analiz edilmiştir..

4. TARTIŞMA VE SONUÇ

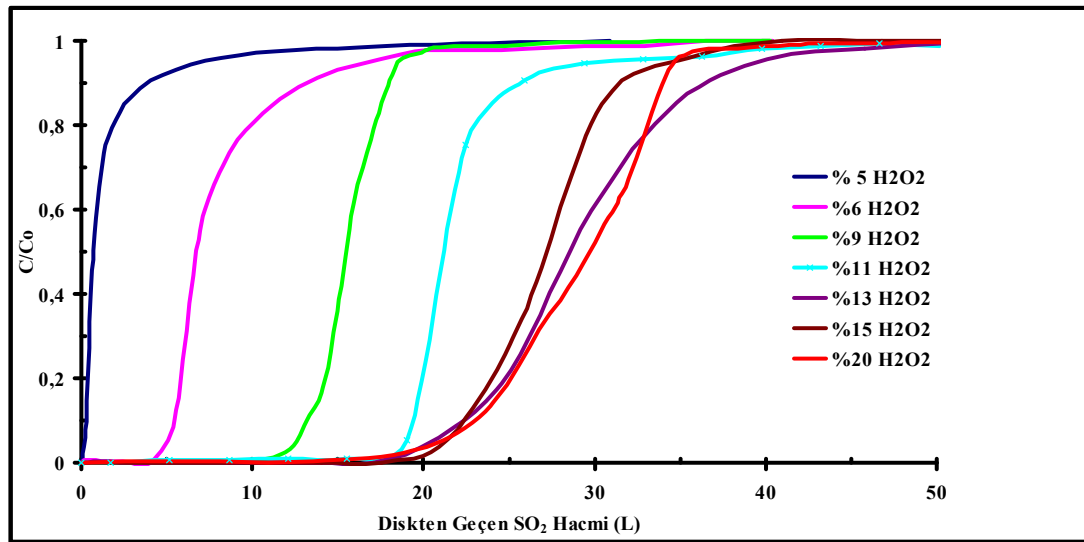
Bu çalışmada laboratuvar ortamında farklı H_2O_2 içeriklerinde sentezlenmiş olan STY-DVB kopolimeri esaslı adsorbentlerin oda sıcaklığında SO_2 adsorpsiyon kapasitesi ve bununla doğru orantılı olarak değişen polimerin sülfonlanma derecesi belirlenmiştir. SO_2 giderimi yoluyla sülfonlanarak fiziksel ve kimyasal olarak yapısı değişen, yeni özellikler kazanan bu kopolimerin yapısındaki değişimler bölüm 3’de anlatılan metodlar kullanılarak incelenmiştir. H_2O_2 ’in bozunmasının kolay olması sebebiyle sentezlenen STY-DVB adsorbentinin zamana bağlı olarak aktivitesindeki değişim gözlenmiştir. Son olarak sülfonlanmış olan STY-DVB kopolimerinin farklı alanlardaki kullanım verimlerinin incelenmesi için kopolimerin Cu^{++} adsorpsiyonundaki verimi aynı amaçla kullanılan diğer adsorbentlerle kıyaslanmıştır. Ayrıca tarımda su tutucu olarak da kullanılan sülfonlanmış kopolimerlerin su tutma kapasiteleri belirlenmiştir.

4.1. Adsorpsiyon Kapasitelerinin Tespiti

Adsorpsiyon kapasitesi, maliyetin yanı sıra adsorbentlerin farklı amaçlardaki kullanımı için seçiminde en önemli rolü oynayan faktörlerden biridir. Çoğunlukla adsorpsiyon kapasitesi yüksek olan adsorbentler baca gazı arıtımında tercih edilir. Hacimce % 2 - % 20 arasında %30’luk H_2O_2 içeren STY-DVB kopolimeri esaslı adsorbentlerin kullanıldığı çalışmada kullanılan gaz karışımı için adsorpsiyon kapasiteleri hesaplanmıştır. Şekil 4.2 ve Çizelge 4.1 de sırasıyla Farklı H_2O_2 içeren kopolimerler için adsorpsiyon eğrileri ve bu eğrilerden yola çıkılarak hesaplanmış olan adsorpsiyon kapasiteleri verilmiştir.



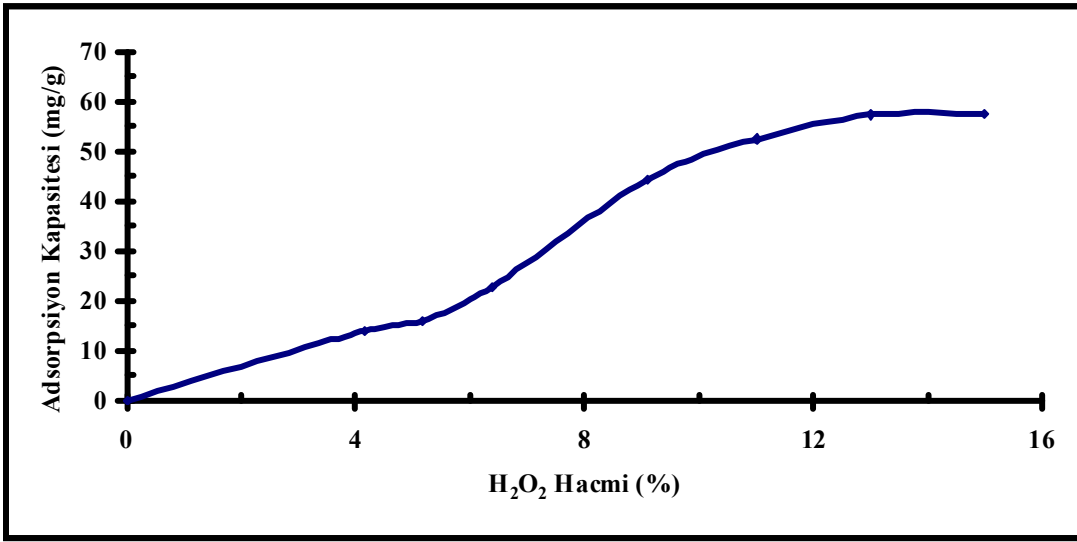
Şekil 4.1 Saf ve %11 H₂O₂ içerikli Kopolimerlerin Adsorpsiyon Eğrileri



Şekil 4.2 Farklı H₂O₂ içerikleri için Adsorpsiyon Eğrileri

Şekil 4.2'de %5-%20 arasındaki H₂O₂ içeriklerindeki kopolimer disklerin adsorpsiyon eğrileri görülmektedir. % 5 H₂O₂ içeriğine sahip 1.11 g'lık disk polimerin adsorbent olarak kullanıldığı deneylerdeki sonuçlara bakıldığında disk adsorbentin kapasitesi 14 ± 0.120 mg/ g SO₂'dir. Diğer eğrilere baktığımızda H₂O₂ içeriğinin artışına bağlı olarak görüldüğü atılım süresi ve kapasitesi belli bir değere kadar artmaktadır. Bunun yanında H₂O₂ içeriğinin %13 ve %15 olduğu durumlarda adsorpsiyon

kapasitesinin en yüksek değerlerde olduğu görülmektedir. Bu içeriklerde adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla 57.28 mg SO₂/g polimer ve 57.63 mg SO₂/g polimer olarak hesaplanmıştır. H₂O₂ içeriğinin %13'ün üzerine çıkması adsorpsiyon kapasitesinde anlamlı bir artış getirmemiştir. Bu durum sülfonlama ajanı olarak oluşan H₂SO₄'in SO₂ ile H₂O₂ arasında gerçekleşen tepkimenin kinetik parametrelerini ve SO₂ çözünürlüğünü azaltması sebebiyle oluştuğu düşünülmektedir. Bu sebepten kullanılan SO₂ konsantrasyonu için en uygun hacimsel H₂O₂ içeriği %13 olarak belirlenmiştir. H₂O₂ içeriğinin adsorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkisi şekil 4.3'de açıkça görülmektedir.



Şekil 4.3 H₂O₂ İçeriğine Göre Adsorpsiyon Kapasitesinin Değişimi

SO₂ ve H₂O₂ in aralarındaki reaksiyon yalnızca su fazında gerçekleşmektedir. Yapılan bir çok çalışmada SO₂'in asidik ortamdaki çözünürlüğünün bir çok parametreye bağlı ve karmaşık bir reaksiyon mekanizmasına sahip olduğu belirtilmiştir (Kuseyre, I,1989,Colle,S.,2007,Krishna,G.,1994). SO₂'in çözünürlüğünün pH'nın düşmesi ile azaldığı ve tepkime hızlarının da artan asidik ortam nedeniyle düştüğü bilinmektedir. Şekil 4.1'den hacimce % 13 H₂O₂ içeren 1.20 gr kütledeki disk şeklindeki polimer için adsorpsiyon eğrisinden adsorpsiyon kapasitesi 57.3 mg SO₂/g polimer olarak bulunmuştur. Reaksiyonu etkileyen faktörler göz ardı edildiğinde stokiometrik olarak H₂O₂'in oksitleyebileceği maksimum SO₂ miktarı 94.6 mg SO₂/g polimer olarak bulunmaktadır. Diğer H₂O₂ içerikleri için bu değerler çizelge 4.1'de verilmiştir.

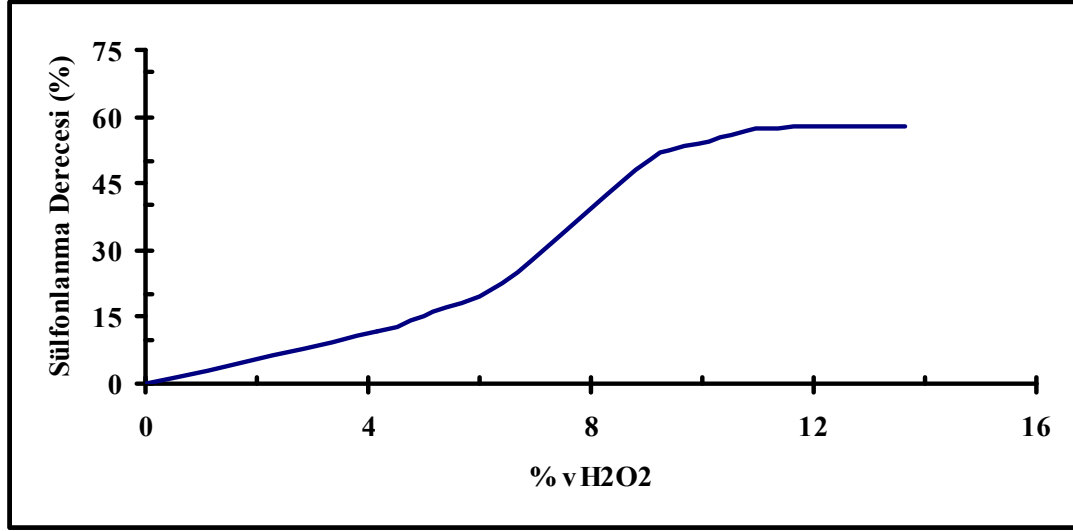
Çizelgede görüldüğü gibi başlangıçta konulan H₂O₂ miktarı polimerin sentezlenmesi ve reaktörde kullanılacağı zamana kadar geçen sürede kaybedildiği şeklinde yorumlanabilir. H₂O₂ içeriğinin %11'in altında olduğu durumlar için ortalama 15–20 mgSO₂/gpolimer'lik fark sabit H₂O₂ kaybına işaret etmektedir. Ancak H₂O₂ hacimsel oranı %9'un üzerine çıktığında deneysel olarak bulunan adsorplanmış SO₂ miktarında teorik olarak hesaplanan değere ziyade dramatik bir düşüş gözlenmektedir. Artan H₂O₂ içeriği yukarıda belirtilen kimyasal mekanizma dikkate alındığında belli bir noktadan sonra engelleyici hale gelerek tutulan SO₂ miktarının azalmasına neden olmaktadır. Burada SO₂ çözünürlüğünü etkileyen faktörlerden kısmi basınç, çözeltinin çözünen gaz miktarına göre değişen pH'sı ve gazın difüzyonunu etkileyen fiziksel faktörler iyileştirilerek diskte bulunan H₂O₂'in daha fazla SO₂ oksitlemesi diğer bir deyişle adsorpsiyon kapasitesi artırılabilir.

Çizelge 4.1 Deneysel Sonuçların H₂O₂ İçeriklerinin Oksitleyebileceği Maksimum Teorik SO₂ Miktarı ile Karşılaştırması

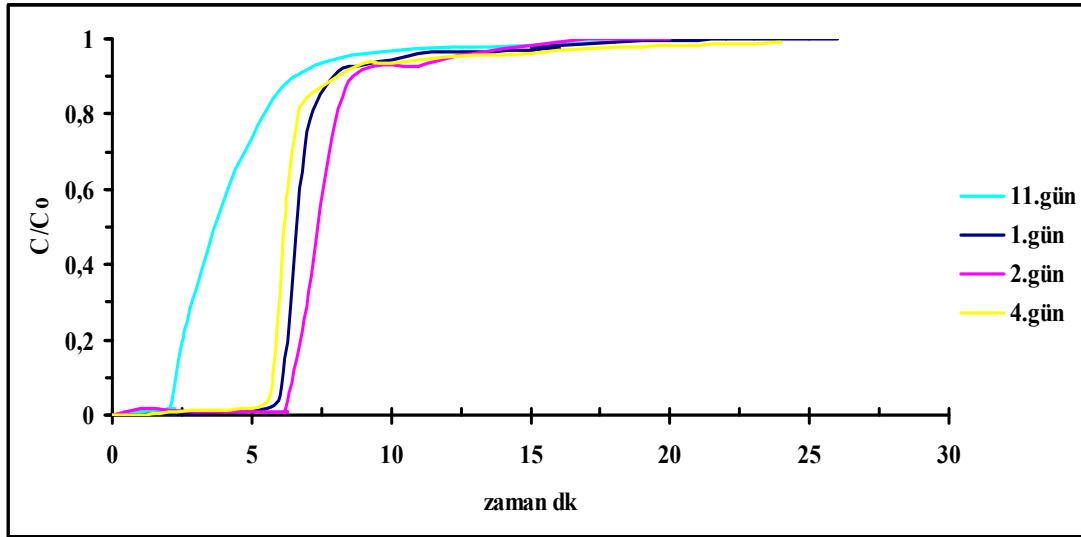
H ₂ O ₂ Hacmi (%)	Deneysel (mgSO ₂ /gPolimer)	Teorik (mgSO ₂ /g Polimer)	Fark Teorik-Deneysel (mgSO ₂ /gPolimer)
0	0	0	0
4	14	29,1	15.1
5	16	36,4	20.4
6	22,8	43,7	20.9
9	50,5	65,5	15
11	52,4	80,1	27.7
13	57,3	94,6	37.3
15	57,6	109,2	51.6

4.2 Sülfonasyon Derecelerinin Belirlenmesi

Sülfonlanma derecesi kopolimer tarafından adsorplanan SO₂ miktarına bağlı olduğundan, H₂O₂ içeriğine göre sülfonlanma derecesindeki değişim adsorpsiyon kapasitesindeki değişim ile aynıdır. En yüksek sülfonlanma derecesi deneysel çalışmalar sonucunda %47 olarak bulunmuştur. Şekil 4.4 de H₂O₂ miktarına göre değişim verilmiştir.



Şekil 4.4 Değişen H₂O₂ İçeriklerine Göre Sülfonlanma Dereceleri



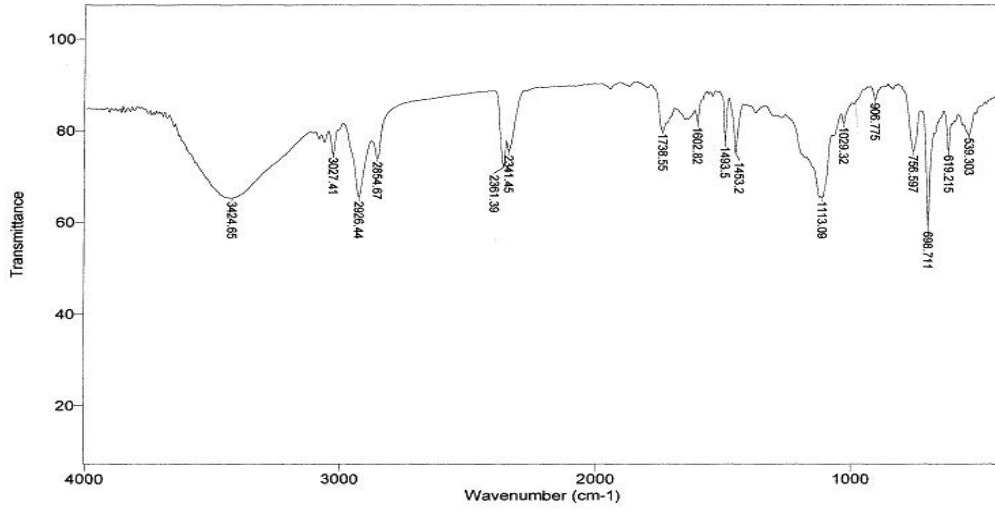
Şekil 4.5 %11 H₂O₂ İçeriğine Sahip Polimerin Zamana Bağlı Aktivite Değişimi

Şekil 4.5’de aynı zamanda sentezlenmiş hacimce %11 H₂O₂ içeren özdeş kopolimerlerin farklı zamanlarda elde edilmiş adsorpsiyon grafikleri görülmektedir. Sentezlenmiş kopolimer H₂O₂’in bozunmasının en aza indirgenmesi için bozunmayı etkileyen güneş ışığı ve sıcaklık faktörleri düşünülerek uygun şartlarda saklanmıştır. Görüldüğü üzere sentezlenme ile kullanma zaman arasında geçen süre 4 gün oluncaya kadar adsorpsiyon kapasitesinde bir azalma gözlenmezken süre 11 gün olduğunda SO₂’nin adsorplanma kapasitesinde yaklaşık %50 bir düşüş olmaktadır.

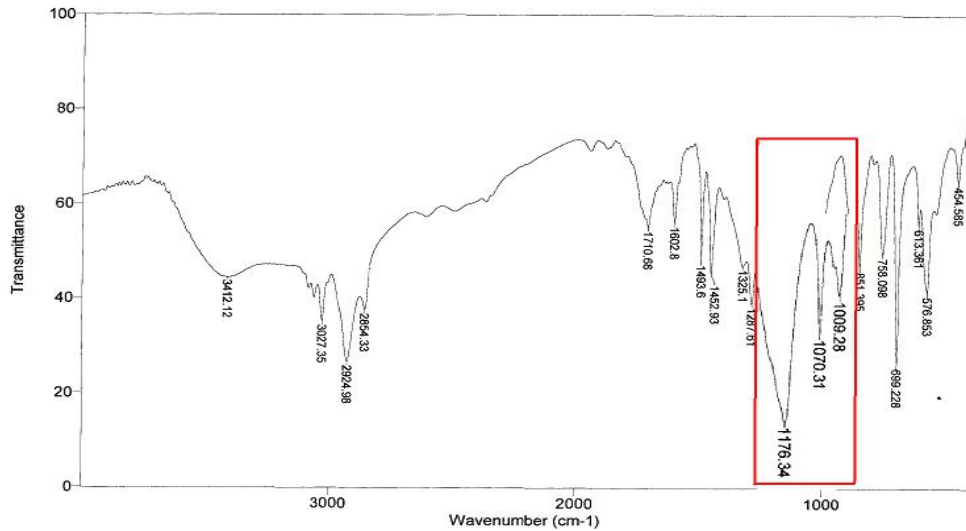
4.3 Sülfon Bağlarının Tespiti

4.3.1 IR Analiz Sonuçları

Kopolimerin sülfonlanması sonucunda yapıda sülfonik asit ($R-SO_2-OH$) bağlarının oluşması beklenmektedir ve bu bağ yapısı IR analizi ile $1250 - 1160\text{cm}^{-1}$ ile $1080-1000\text{cm}^{-1}$ frekans değerleri arasında belirlenebilmektedir. Şekil 4.6 ve 4.7'de sırasıyla hacimce %11 H_2O_2 içeren STY-DVB esaslı kopolimerin sülfonlanma öncesindeki ve sonrasındaki yapısını göstermektedir (Erdik, E., 1998)



Şekil 4.6 % 11 H_2O_2 İçeren Kopolimer için IR Analiz sonucu

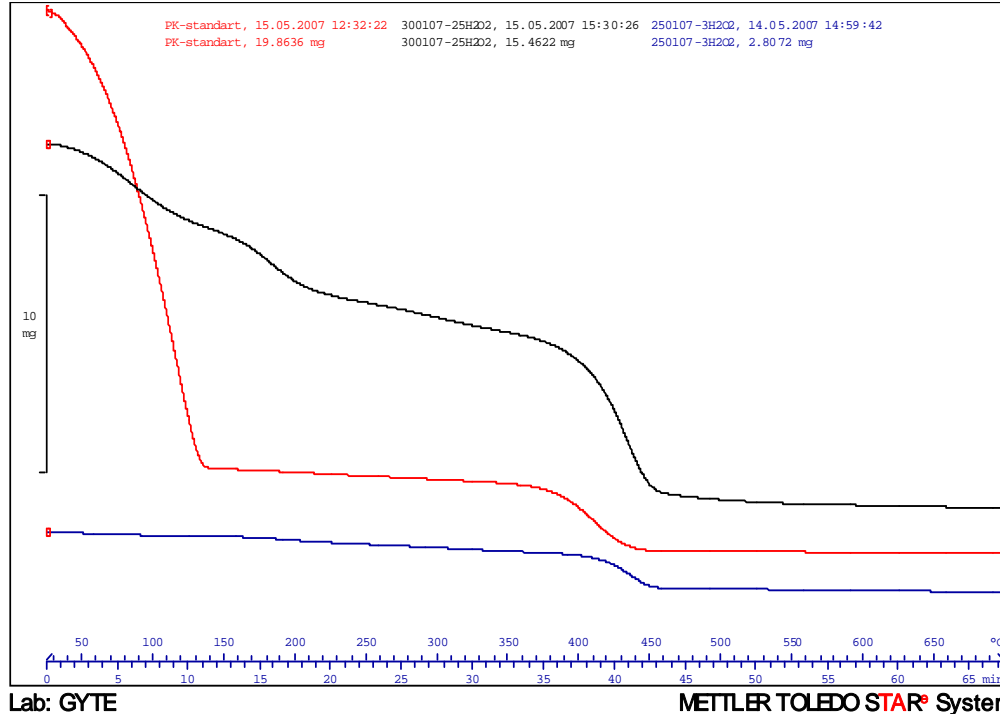


Şekil 4.7 %11 H_2O_2 İçeren Sülfonlanmış Kopolimer için IR Analiz Sonucu

4.3.2 TGA Sonuçları

STY-DVB kopolimeri ile %11 ve %6 H₂O₂ içeren sülfonlanmış kopolimerler için çekilen termogram Şekil 4.8’de görülmektedir. Şekil 4.8 ve Çizelge 4.2’ de %6 ve %11 H₂O₂ içeren sülfonlanmış kopolimer ile saf polimerin termogramları ve kütle kayıpları bir arada verilmiştir. Termogramdan da anlaşıldığı gibi sülfonlanmış kopolimerlerin ısı dayanaklılığı artmıştır. %11 H₂O₂ içeren kopolimerin bozunma sıcaklığı (%90 bozunma 450 °C’de) diğer sülfonlanan %6 H₂O₂ içeren polimerden daha yüksektir. Sülfonlanmamış saf STY-DVB kopolimeri ise en düşük bozunma sıcaklığına (60% bozunma 100 °C’de) sahiptir.

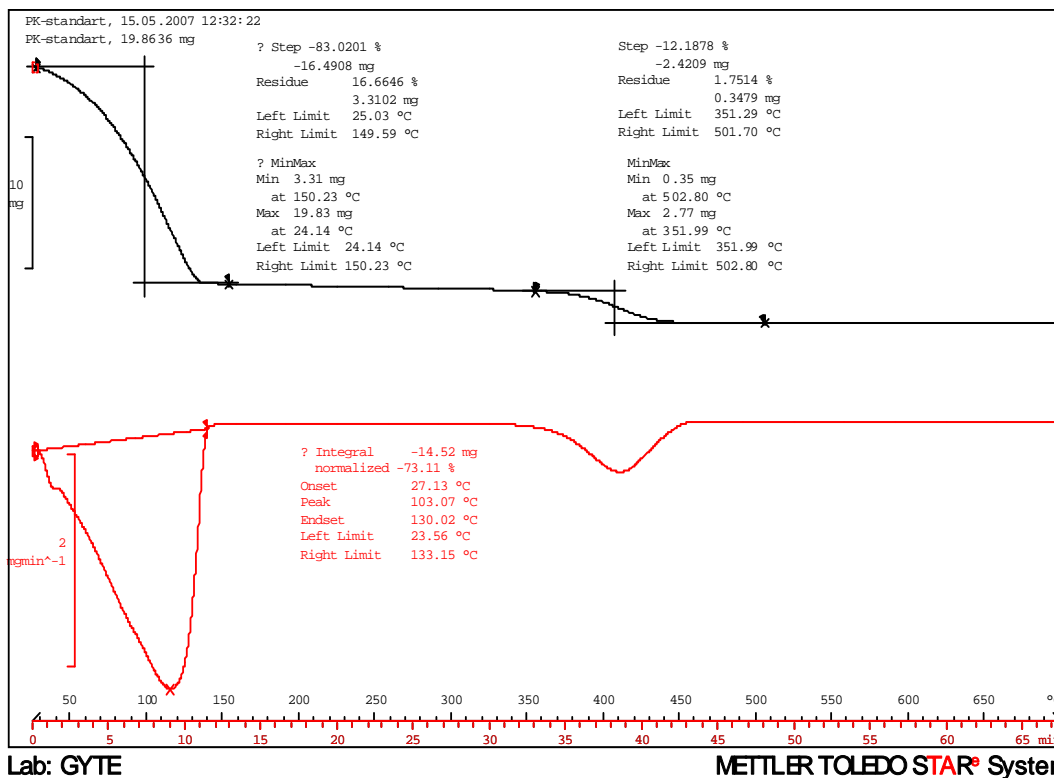
Şekil 4.9 (a)’da saf kopolimer 25°C sıcaklıkta başlayan analizde sıcaklığın zamana bağlı olarak artışına göre iki aşamada bozunmaktadır. İlk aşamada sıcaklık 25°C den 100°C ye çıkarıldığı zaman polimer toplam ağırlığının %60’ını kaybetmekte sıcaklığın 450°C ye çıktığı ikinci aşamada ise tamamen bozunmaktadır. %11 H₂O₂ içerikli sülfonlanmış kopolimerin şekil 4.9 (b)’de verilen termogramına bakıldığında kopolimerin üç aşamalı olarak bozunduğu görülmektedir. Sıcaklığın 100 °C ve daha sonra 230 °C ye çıkarıldığı ilk iki aşamada kopolimerin kütlesinde önemsenecek bir kayıp olmamaktadır. Buradaki kayıplar polimer yapısında bulunan suyun buharlaşması sonucunda gerçekleşmektedir. Polimerin kütlesindeki en büyük kaybın diğer bir deyişle bozunmanın üçüncü aşama olan sıcaklığın 400 °C’ye çıkması ile artmaya başladığı ve 450 °C’de kopolimerin toplam kütlesinin %90’ını kaybettiği görülmektedir. Bundan sonraki aşamada sülfonlanma derecesinin ısı dayanaklılık üzerindeki etkisinin belirlenebilmesi için % 6 H₂O₂ içerikli kopolimerin ısı kütle analizi yapılmıştır. Şekil 4.9 (c)’de görülen termogramda %11 H₂O₂ içerikli sülfonlanmış kopolimerle benzer olarak aynı sıcaklıklarda gerçekleşmiş üç aşamalı bir bozunma görülmektedir.



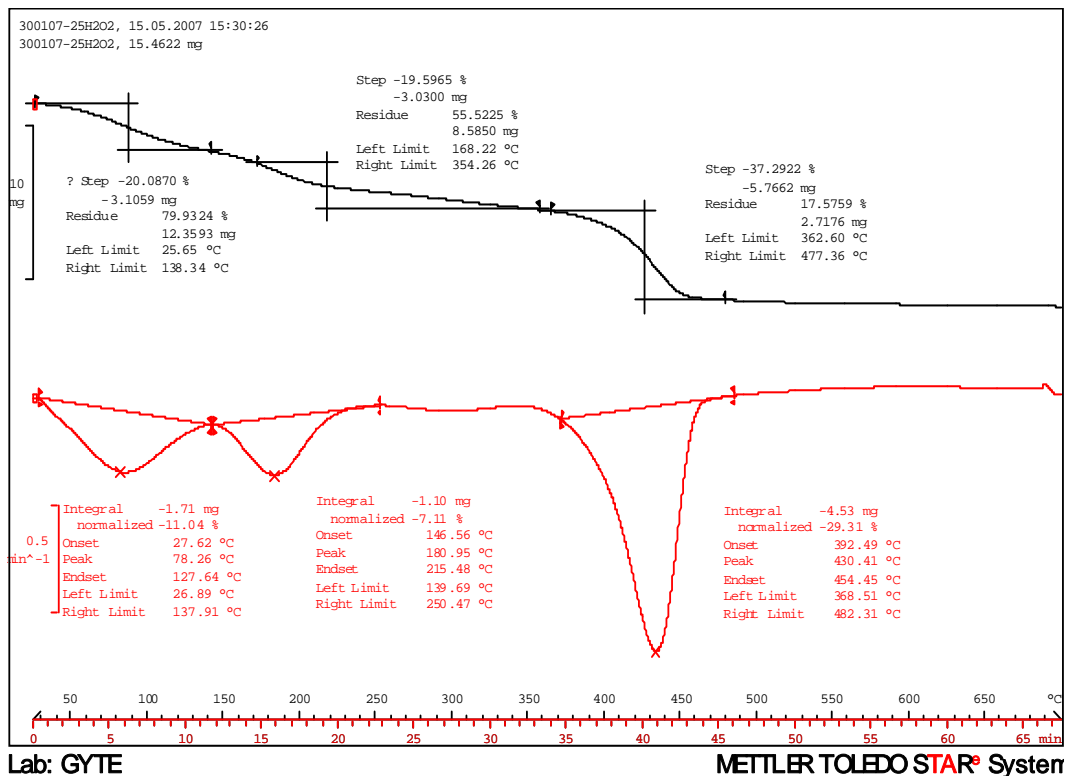
Şekil 4.8 Saf kopolimer (kırmızı çizgi) ile %11 (mavi çizgi) ve %6 H₂O₂ (siyah çizgi) İçeren Kopolimerlerin Termogramı

Çizelge 4.2 Polimerlerin Isıl Kütle Analiz Sonuçları

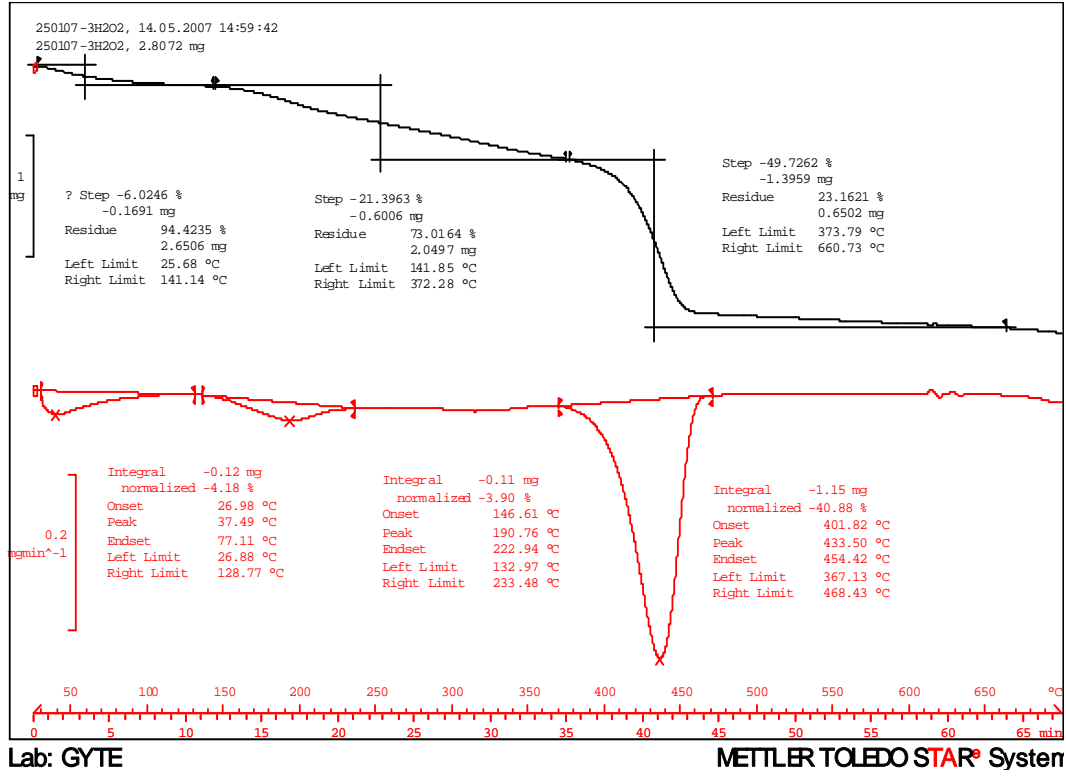
Saf Polimer		%11 H ₂ O ₂		%6 H ₂ O ₂	
°C	%	°C	%	°C	%
0	99,99	0	99,99	0	99,99
26,6	0	26,26	0	26,93	0
100,57	60,52	100,15	6,37	100,69	16,84
174,54	84,76	174,03	10,56	174,46	31,06
248,5	85,76	247,92	20,99	248,22	43,58
322,47	86,74	321,8	29,58	321,98	49,76
396,44	91,62	395,69	38,8	395,74	59,28
470,4	99,66	469,58	93,2	469,5	96,52
544,37	99,79	543,46	95,32	543,27	98,57
618,34	99,98	617,35	97,38	617,02	99,22



(a)



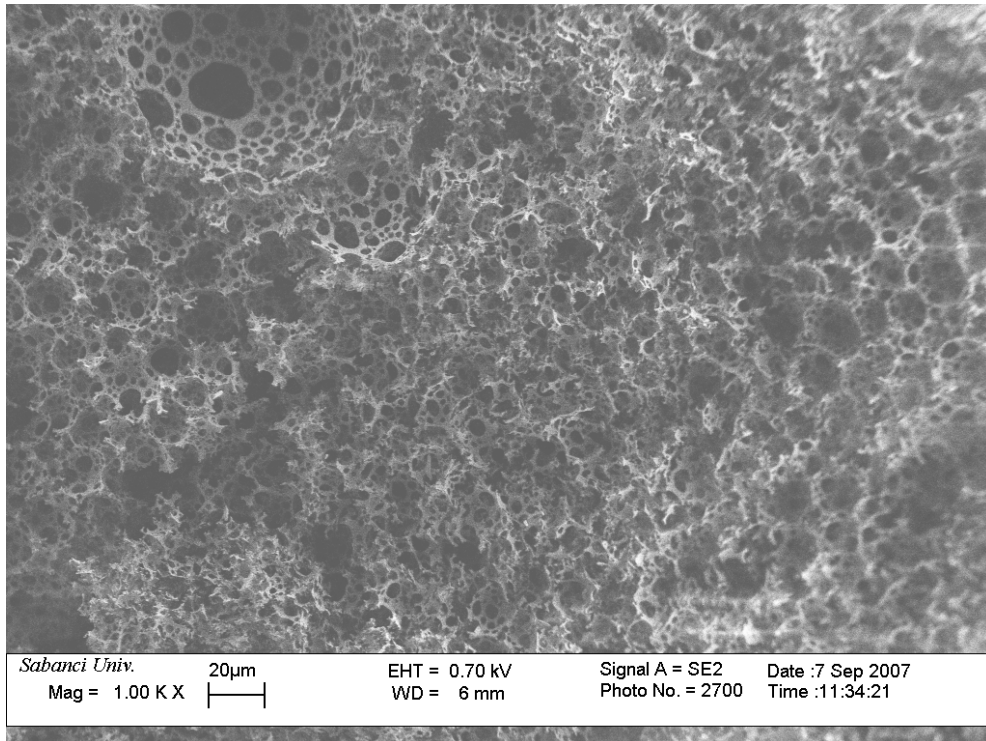
(b)



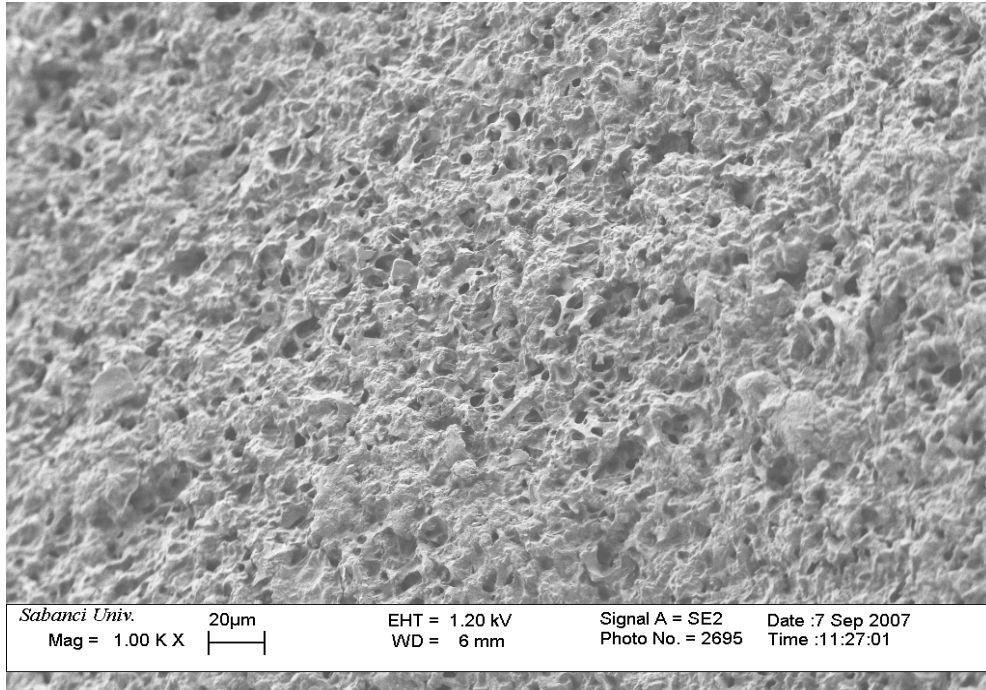
(c)

Şekil 4.9 Termogramlar (a) Saf Kopolimer için Termogram, (b) %11 H₂O₂ İçerikli Sülfonlanmış Kopolimer için Termogram, (c) %6 H₂O₂ İçerikli Sülfonlanmış Kopolimer için Termogram

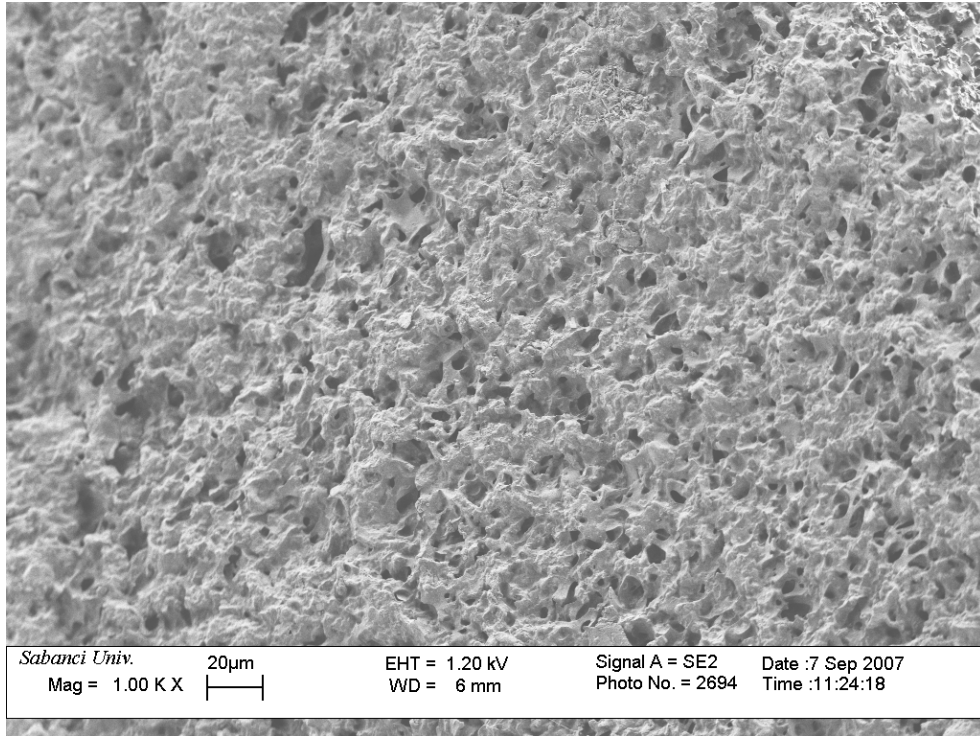
4.3.3 SEM Analiz Sonuçları



(a)



(b)



(c)

Şekil 4.10 STY-DVB Kopolimerinin SEM Görüntüsü (a) Saf STY-DVB Kopolimerinin SEM Görüntüsü (b) ve (c) %11 H₂O₂ İçeren Sülfonlanmış Kopolimerin SEM Görüntüsü

Şekil 4.10 (a), (b) ve (c)'de STY-DVB kopolimerinin sırasıyla sülfonlanmadan önce ve sonraki yapıları görülmektedir. Şekil 4.10 (a)'da tipik STY-DVB polimerinin boşluklu ve boşlukları birbirine bağlayan pencereci yapısi görülmektedir. Sülfonlanmadan sonra şekil 4.10 b ve c de görüldüğü gibi polimerin temel morfolojik yapısi büyük ölçüde değişmiştir. Sülfonlanmadan önceki boşluklu yapı üstüne daha kalın duvarlara sahip bir yapıya dönüşmüştür.

4.3.4 Su Tutma Kapasitelerinin Belirlenmesi

%11 H₂O₂ içeriikli kopolimer sülfonlanması sonucunda su tutma özelliği kazanmıştır. Su tutma kapasitelerinin belirlenmesi çalışması sonucunda %44 sülfonlanma derecesine sahip 0.39 g kütleindeki kopolimer 24 sa sonunda 1.06 g ± 0.05 diğer bir deyişle kendi kütleinin 3 katı kadar su tutabildiği belirlenmiştir. Çizelge 4.3' de gH₂O/g kuru polimer cinsinden su tutma kapasiteleri verilmiştir.

Çizelge 4.3 %11 H₂O₂ İçeriikli Sülfonlanmış Kopolimerlerin Su tutma Verimleri

	Kuru Kütle (g)	g H ₂ O	Su Tutma Kapasitesi (gH ₂ O/gKuru polimer)
1. örnek	0.39	1.09	2.79
2.örnek	0.39	1.02	2.61
3.örnek	0.41	1,07	2.60

Tarımda kullanılan su tutucular kendi ağırlıklarının yaklaşık olarak 50 ila 60 misli fazlası suyu bünyelerinde tutabildikleri düşünöldüğünde polimerin su tutma kapasitesinin çok düşük bir değer olduğu görölmektedir. Bununla beraber H₂SO₄ kullanılarak %96 oranında sülfonlanması sağlanan STY-DVB kopolimerleri g kuru polimer başına 4.79 g H₂O tutabilmektedirler.

4.3.5 Cu⁺⁺ Gideriminde Sülfonlanmış Kopolimerin Verimi

Sülfonlanmış kopolimerin katyonik iyon değiştirici özelliklerinin araştırıldığı ve 100 ppm ve 300 ppm Cu⁺⁺ içeren çözeltilerin kullanıldığı çalışmada 24 saat içerisinde

%44 sülfolanma derecesine sahip kopolimer sırasıyla 0.78 meq/g \pm 0.3 ve 0.61 meq/g Cu⁺⁺ iyonu adsorplamıştır.

5.SONUÇ ve ÖNERİLER

Gerçekleştirilen bu çalışma ile ilk olarak H₂O₂ ile kompozit olarak sentezlenen STY-DVB polimerinin adsorpsiyon yolu ile 3000 ppm SO₂ içeriğine sahip sentetik atık gaz karışımından SO₂ giderimi sağladığı görülmüştür. Aynı zamanda disk içinde tutulan SO₂'in kopolimeri sülfonladığı belirlenmiştir. H₂O₂ miktarındaki değişiminin adsorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkisi araştırılarak H₂O₂ içeriğinin etkisi belirlenmiştir. Bunun yanında SO₂ adsorpsiyonu sonrasında sülfonlanarak fiziksel ve kimyasal modifikasyona uğrayan kopolimerin sülfonlanma verimi çeşitli analiz metodları ile incelenerek klasik sülfonlanma teknikleriyle elde edilen sülfonlanma verimleri ile kıyaslanmıştır. Son olarak sülfonlanma ile suya ilgisi artan ve katyonik bir reçine gibi davranan kopolimerin ağır metallere Cu⁺⁺ giderimindeki verimleri incelenerek günümüzde kullanılan katyonik reçinelerle ve adsorbentlerle karşılaştırılması yapılmıştır.

%30'luk H₂O₂ in kullanılarak adsorpsiyon kapasitesinin incelendiği deneysel çalışmalarda hacimce %5 ile %20 arasında H₂O₂ içeren kopolimerler kullanılmış ve %13 'in üzerindeki değerler de adsorpsiyon kapasitesindeki artışın anlamlı olmaması sebebiyle %13 H₂O₂ içeriğinin kullanılan gaz konsantrasyonu için en uygun değer olduğu belirlenmiştir. Bu miktarın kullanıldığı adsorbentler için SO₂ adsorplama kapasitesi 57 mg/g olarak hesaplanmıştır. SO₂ gideriminde çokça kullanılan bir adsorbent olan AC nin kullanıldığı sistemler de bu değer 60 mg/g'dır. Aynı zamanda AC nin katalizör yardımıyla adsorplama kapasitesinin artırıldığı çalışmalarda en yüksek adsorplama kapasitesini sağlayan Vanadyum ile bu değer 128 mg/g değerlerine kadar çıkmaktadır. Doğal bir adsorbent olması sebebiyle SO₂ gideriminde kullanımı düşünülen zeolit, tiplerine göre gösterdiği farklı adsorplama kapasiteleri içinde en yüksek adsorpsiyon kapasitesinin Y-zeolit adsorbenti ile maksimum 150 mg/g olarak göstermiştir. Çalışmada öngörülen kontrol ve sülfonlama metodu sonunda atık

oluşturmayıp bunun yerine farklı alanlarda kullanılabilen yeni malzeme üretmesi büyük bir avantaj olarak görülebilir.

Adsorpsiyon kapasitesinden sonra polimerlerin sülfonlanma dereceleri incelendiğinde optimum H_2O_2 içeriğinde bu değer yaklaşık % 47 olduğu belirlenmiştir. Sülfonlanma ajanı olarak konsantre H_2SO_4 ün kullanıldığı sülfonlama tekniği ile sülfonlanma derecesi %96 ya kadar çıkmaktadır. Burada adsorplanacak SO_2 konsantrasyonunun değeri, SO_2 ve H_2O_2 arasındaki reaksiyonu etkileyen faktörlerin bulunması sülfonlanma derecesinin artışını sınırlandırmıştır.

Metal adsorpsiyon kapasitesi sülfonlanma derecesi ile doğru orantılı olarak değişmektedir. Yapılan çalışmalarda sülfonlanma derecesi yüksek olan kopolimerlerde metal adsorpsiyonu diğer adsorbentlere yakın değerler vermiştir. Ağır metal adsorpsiyonunda çokça kullanılan kitosan adsorbentinin Cu^{++} tutma kapasitesi 6.34 meq/g'dır. STY-DVB kopolimerinin H_2SO_4 ile sülfonlanması sonucunda %96 sülfonlanma derecesine sahip kopolimerin iyon değiştirici reçine olarak kullanıldığı diğer bir çalışmada 3.66 meq/g metal adsorpsiyonu sağlanmıştır. Çalışmamızda %44 sülfonlanma derecesine sahip kopolimerin metal adsorpsiyon kapasitesi 0.78 meq/g olarak bulunmuştur. Sistem daha yüksek sülfonlama derecesi sağlama yönünde optimize edildiğinde metal tutma kapasitesi de artacaktır.

Çalışma bir ön çalışma olarak önemlidir. Sülfonlama derecesinin artırılmasında sülfonlamanın arkasındaki mekanizmanın detaylı olarak bilinmesi, gözenek çap ve hacminin etkisi, reaktör dinamiğinin etkileri, sıcaklık, giriş gazının içeriği ve nem durumu gibi birçok faktöre bağlı olabileceğinden bunların detaylı incelenmesi sistemin daha verimli hale getirilmesi ve kullanım alanı bulabilmesi için gereklidir.

Gelecek Çalışmalar ve Öneriler

Bu çalışma öngörülen sistemin laboratuvar ölçekteki disk reaktörde çalıştığını kanıtladığı için konsept kanıtı olarak görülebilir. İstenilen morfoloji, geometride ve modifikasyonlarda sentezlenme esnekliği bulunan poroz yapısı ve sentezlenme metodunun kolaylığı dikkate alınarak sistemin kimyasal ve reaktör mekanizmasının daha detaylı bir şekilde incelenerek sistemin daha yüksek sülfonlama dereceleri elde edilecek şekilde ve daha büyük ölçeklerde tasarımı ileriki çalışmalarda ele alınabilir.

Ayrıca nemin ve gaz içeriğinin sistemin verimine etkisi de ileriki çalışmalarda incelenebilir. Bu tez çalışmasının verdiği ön bilgiler ışığında aşağıdaki çalışmalar yapılabilir:

1. Üretilen kopolimerin yüzey özelliklerini ve morfolojisini etkileyecek farklı monomer ve surfaktanlar kullanılarak adsorpsiyon veriminin artırılması sağlanabilir.
2. Sistemin farklı SO₂ gaz konsantrasyonlarında da kullanılabilirliğinin araştırılması ve bu tezde bulunan sonuçlarında kullanılması ile sistemin ileriki çalışmalarda matematiksel olarak modellenmesi yapılabilir.
3. Sistemin geliştirilebilmesi için SO₂ gazı yanında diğer emisyonlardan özellikle NO_x'lerin bulunduğu gaz karışımları kullanılarak çıkacak sonuçlara göre sistem geliştirilebilir.
4. Bir kez kullanılmış disk H₂O₂ çözeltisinde bekletilip yeniden SO₂'i tutma kapasitesi kazandırıldıktan sonra tekrar SO₂ gideriminde kullanılarak kopolimerin sülfonlanma derecesinin artışı sağlanabilir.
5. Sistemin bir baca gazı kontrol sistemi haricinde geliştirilebilecek bir sülfonlama tekniği olarak ta düşünülüp bu konuda çalışmalar yapılabilir.

6. UV ışığın oksidant olarak kullanımı ile SO_2 nin SO_3 'e dönüşebildiği bilgisinden yararlanılarak sistemde H_2O_2 yükseltgeyicisi yerine UV ışık kullanılarak oluşturulacak sistemde SO_2 giderim ve sülfonlanma verimi araştırılabilir.

6.KAYNAKLAR

Akay, G., Erhan, E., Can, M., Keskinler, B. A new micro-celular for enzyme immobilization, IXth International Symposium on Biomedical Science and Technology, BIOMED , September 9-12 (2002), Antalya, Türkiye

Barby, D., Haq, Z., Low density porous cross linked polymeric materials and their preparation and use as carriers for included liquids, U.S. Patent 4522953 (1985)

Akay, G., Bhumgara, Z., Wakeman, R.J., Self-supported porous channel filtration modules; Preparation, properties and performance, Trans, 1.Chem. E., Part A 73,782 (1995)

Barlık, N., “PHP Köpüklerinin su ve Atıksu Arıtımındaki Kullanım Potansiyeli” Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Erzurum, Türkiye (2006)

Bhumgara, Z., A study of the development of PHP foam materials for use in separation processes, PhD thesis, University of Exeter (1995)

Burford, Ö., Roth, D.,P., T., Clean Coal Technology, Advanced Technologies for the Control of Sulfür Dioxide Emissions from Coal-Fired Boilers,, Topical Report Number 12, June 1999, 5-18

Derbyshire F, Jagtoyen M, Andrews R, Rao A, Martin Gullón I, Grulke EA. Carbon materials in environmental applications. In: Radovic LR, editor, Chemistry and physics of carbon, Vol.27, New York: Marcel Dekker, 2001, pp. 1–66

DeSilva F., Activated Carbon Filtration, Water Quality Products, 2000.

Edwards, C.J., Gregory D.P., Sharples, M., Low density porous elastic cross linked polymeric materials and their preparation, European Patent 0 239 360 (1987)

Edwards, C.J., Hitchen, D.A., Sharples, M., Porous carbon structures and methods for their preparation, European Patent 0 223 574 (1986)

Elme, A.R., Hammond, K., Sherrington, D.C., Porous materials and its preparation, European Patent 0 289 238 (1988)

Erdik, E., (1998), "Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler", Gazi Kitabevi, 104-125

F.B. Chaaban*, T. Mezher, M. Ouwayjan, Options For Emissions Reduction From Power Plants: An Economic Evaluation, Electrical Power and Energy Systems, 26, 57-63. (2004)

Haq, Z., Porous cross linked absorbent polymeric materials, U.S. Patent 4536521 (1985)

Hiroyuki Kamata, Hiroaki Ohara, Katsumi Takahashi, Akinori Yukimura and Yorimasa Seo, SO₂ oxidation over the V₂O₅/TiO SCR catalyst, Catalysis Letters Vol. 73, No. 1, 2001

IS. Akiti Jr., T.T., K.P., Constant, L.K., Doraîswamy, T.D., Wheelock, Development of an Advanced Calcium-Based Sorbent for Desulfurizing Höt Coal Gas, Advances in Environmental Research, 5(2001), 31-38

Jünghten H, Kühl H. Mechanisms and physical properties of carbon catalysts for flue gas cleaning. In: Thrower PA, editor, Chemistry and physics of carbon, Vol. 22, New York: Marcel Dekker, 1989, pp. 145–195.

Karatepe, N., Değişik sorbentler yardımıyla baca gazlarından kükürt dioksit'in giderilmesi, Doktora Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul. (1996)

Karatepe, N., Yavuz, R., Meriçboyu, A., E., Öztürk, M., Kömürün yakılmasından kaynaklanan kirleticiler ve emisyon değerleri; Enerji, Çevre ve Hukuku Ders Notları

Keleş N. Ilıcalı C, Değer K. The effects of different levels of air pollution on atopy and rhinitis. *Am J Rhinol* 1999; 13 (3),185–190.

Kisamori, S., Kuroda, K., Kawano, S., Mochida, I., Matsumura, Y., and Yoshikawa, M., “Oxidative Removal of SO₂ and Recovery of H₂SO₄ over Poly(acrylonitrile)-Based Active Carbon Fiber”, *Energy and Fuel* 8, 1337-1340 (1994)

KOCAELİ VALİLİĞİ İL ÇEVRE VE ORMAN MÜDÜRLÜĞÜ, Kocaeli İli Çevre Durum Raporu, 2006

Kučera, F. and Jančář, J., Homogeneous and Heterogeneous Sulfonation of Polymers: A Review. *Polymer Engineering and Science*, 38 (5),783-792.(1998)

Kučera, F., 2001. Homogeneous and Heterogeneous Sulfonation of Polystyrene. PhD Thesis, Brno University of Technology, Brno, Czech Republic

Lizzio, A., DeBarr, J. A., (1997) “Mechanism of SO₂ removal by carbon”, *Energy and Fuels* 11,284-291

Ma, J., Liu, Z., Liu, S., Zhu, Z., A regenerable Fe/Aç desulfurizer for SO₂ adsorption at low temperatures, *Applied Catalysis B: Environmental*, 45, 301-309. (2003)

Mercier, A., Deleuze, H., Mondain, O., Mondain-Monval, O., Preparation and functionalization of (vinyl) polystyrene polyHIPE. Short routes to binding functional groups through a dimethylene spacer, *Reactive & Functional Polymers*, 46,67-79,(2000)

Meriçboyu, A., Beker, Ü., G., Küçükbayrak, S., Kömür ve Çevre İlişkileri, Enerji, Çevre ve Hukuku Ders Notlan

Oliveira, A., Aguiar, A., Aguiar, M., Santa Maria, L., ” How to maintain the morphology of styrene-divinylbenzene copolymer beads during the sulfonation reaction”, *Materials Letters* 59 ,1089– 1094 (2004)

Raymundo, E.,Cazorola Amoros, D., Salinas-Martinez de Lecea, C., “ Factors controlling the SO₂ removal by porous carbons:relevance of the oxidation step”, *Carbon* 38 335-344 (1999)

Seinfeld, John H., “Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution”, John Wiley & Sons Inc, Somerset, New Jersey, U.S.A 9-12,617-620 (1986)

Tai, H. W., Sergienko, A., Silverstein, M. S., High internal phase emulsion foams: Copolymers and interpenetrating polymer networks, *Polymer Engineering and Science*, 41,1540-1554 (2001)

Ünsal A, Metintaş S, Öner S, İnan OÇ. Eskişehir’de Hava Kirliliği ve Bazı Hastalıklar Nedeniyle Acil Başvurularının İncelenmesi. *Tüberküloz ve Toraks* 1999; 47 (4): 449–455

Wakeman, R.J., Bhumgara, Z.G., Akay, G., Ion exchange modules formed from polyhipe foam precursors, *Chem. Eng. Journal* 70, 133–141 (1998)

Williams, J.M. and Wroblewski, D.A., Microstructures and properties of some microcellular foams, *J. Mat. Sci. Letters*, 24, 4062 (1989)

ÖZGEÇMİŞ

16 Eylül 1981 tarihinde doğdu. Lise öğrenimini Kocaeli Atafen Fen Lisesi'nde tamamladı. 1999 yılında Marmara Üniversitesi Çevre Mühendisliği bölümünü kazanarak, 2005 yılında bu bölümden mezun oldu. Aynı yıl Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Çevre Mühendisli Ana Bilim Dalı'nda Yüksek Lisans öğrenimi almaya başladı. Halen bu bölümde Yüksek Lisans öğrenimine (bitirme aşamasında) devam etmektedir.