

**İNORGANİK TUZ KATKILI KALSİYUM HİDROKSİT
SORBENTLERİNİN SÜLFATASYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Kimya Müh. İlbige Çiğdem ARIK
506981011**

10/1/28

101128

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 5 Haziran 2000
Tezin Savunulduğu Tarih : 23 Haziran 2000**

Tez Danışmanı :

Doç.Dr. Ayşegül ERSOY - MERİÇBOYU

Diğer Jüri Üyeleri

Prof.Dr. Nusret BULUTÇU

Prof.Dr. Tülay TULUN

HAZİRAN 2000

ÖNSÖZ

Bu çalışmada, yüksek kükürt içeriğine sahip fosil yakıtların yakılmasından kaynaklanan ve atmosferdeki en önemli kirleticilerden biri olan kükürt dioksitin derişiminin kontrol altında tutulması amacıyla, kullanılabilecek aktif sorbentler hazırlanmış ve bu sorbentlerin sülfatasyon özellikleri incelenmiştir.

Bu çalışmanın gerçekleştirilmesi sırasında, gösterdiği emek, sabır ve her türlü destekle çalışmamın kısa sürede sonuca ulaşmasını sağlayan; sahip olduğu bilgi ve deneyimleriyle, derin anlayışıyla ve hoşgörüsüyle, karşılaştığım bütün sorunları çözümlenmekte bana yardımcı olan değerli hocam Doç. Dr. Ayşegül Ersoy-Meriçboyu'na ve çalışmam süresince manevi desteğini ve fikirlerini benden esirgemeyen Anabilim Dalı Başkanımız, değerli hocam Prof. Dr. Sadriye Küçükbayrak-Oskay'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalarım sırasında bilgi ve deneyimlerinden her zaman faydalandığım, gösterdikleri özveri ve sabırla büyük yardımlarını gördüğüm değerli hocalarım Kimya Yük. Müh. Ayşe Arifoğlu ve Dr. Nilgün Karatepe'ye içten teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca, gerek tez çalışmamla ilgili gerekse manevi yönden bana destek olan sevgili arkadaşlarım Kimya Müh. Çiğdem Uzuner'e, Kimya Yük. Müh. Melek Erol'a ve Kimya Müh. Tuğba Ulubaş'a çok teşekkür ederim.

Yaşamım boyunca, maddi manevi desteklerini esirgemeyen, bana her konuda yön veren aileme ise her zaman minnet duymaktayım.

Haziran 2000

İlbige Çiğdem ARIK

İÇİNDEKİLER

TABLO LİSTESİ	vi
ŞEKİL LİSTESİ	vii
ÖZET	ix
SUMMARY	x
1.GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. BACA GAZINDAN KÜKÜRT OKSİTLERİN GİDERİLMESİ	4
2.1. Giriş	4
2.2. Islak Prosesler	4
2.2.1. Kalsiyum İçeren Bileşiklerin (Kireç, Kireçtaşı) Kullanıldığı Prosesler	4
2.2.2. Magnezyum İçeren Bileşiklerin (Magnezyum Oksit, Magnezyum Karbonat) Kullanıldığı Prosesler	5
2.2.3. İkili Alkali (Sodyum Karbonat-Kireç, Amonyak-Kireç) Prosesleri	6
2.2.4. Amonyakın Kullanıldığı Prosesler	7
2.2.5. Sodyum Bileşiklerinin (Sodyum Hidroksit, Sodyum Karbonat vb.) Kullanıldığı Prosesler	7
2.2.6. Organik Maddelerin Kullanıldığı Prosesler	8
2.2.7. Deniz Suyunun Kullanıldığı Prosesler	9
2.3. Kuru Prosesler	10
2.3.1. Püskürtmeli Kurutma Prosesleri	10
2.3.2. Alkali Enjeksiyon Prosesleri	10
2.3.2.1. Kalsiyum İçeren Alkali Enjeksiyon Prosesi	11
2.3.2.2. Sodyum İçeren Alkali Enjeksiyon Prosesi	11
2.3.2.3. Nemlendirmeli Alkali Enjeksiyon Prosesi	12
2.3.3. Aktif Kömür ile Adsorpsiyon Prosesi	14
2.3.4. Katalitik Oksidasyon Prosesi	15
2.3.5. Elektronla Işıma Prosesi	16
3. AKTİF SORBENTLERİN HAZIRLANMASI	17
3.1. Kullanılan Maddelerin Tanıtılması	17
3.1.1. Kireçtaşı	17
3.1.1.1. Kireçtaşının Oluşumu	17
3.1.1.2. Kireçtaşının Sınıflandırılması	18
3.1.1.3. Kireçtaşının Fiziksel Özellikleri	18
3.1.1.4. Kireçtaşının Kimyasal Özellikleri	19
3.1.1.5. Kireçtaşının Kullanım Alanları	19
3.1.2. Uçucu Kül	20
3.1.2.1. Uçucu Külün Tanımı ve Sınıflandırılması	20
3.1.2.2. Uçucu külün Mineralojik ve Kimyasal Yapısı	21
3.1.2.3. Uçucu Külün Fiziksel Özellikleri	22
3.1.2.4. Uçucu Külün Manyetik Özellikleri	23

3.1.2.5. Uçucu Külün Puzolanik Özellikleri	23
3.1.2.6. Uçucu Külün Kimyasal Özellikleri	23
3.1.2.7. Uçucu Külün Kullanım Alanları	23
3.1.3. Silis Dumanı	24
3.1.3.1. Silis Dumanının Tanımı	24
3.1.3.2. Silis Dumanının Mineralojik ve Kimyasal Yapısı	24
3.1.3.3. Silis Dumanının Fiziksel Özellikleri	25
3.1.3.4. Silis Dumanının Puzolanik Özellikleri	26
3.1.3.5. Silis Dumanının Kullanım Alanları	26
3.2. Kalsiyum Hidroksitin Puzolanik Maddelerle Hidratasyon Yoluyla Aktiflenmesi	26
3.2.1. Puzolanik Tepkimeler	27
3.2.2. Puzolanik Tepkime Mekanizması	28
3.2.3. Hidratasyon Koşullarının Aktif Sorbentlerin Hazırlanmasına Etkileri	29
3.2.3.1. Sıcaklığın Etkisi	31
3.2.3.2. Sürenin Etkisi	33
3.2.3.3. Puzolan/Ca(OH) ₂ Oranının Etkisi	34
3.2.3.4. Basıncın Etkisi	34
3.2.3.5. Tane Boyutunun Etkisi	35
3.2.3.6. Alkali İlavesinin Etkisi	36
3.2.3.7. İnorganik Tuz İlavesinin Etkisi	39
3.3. Kalsiyum Hidroksitin Nem Çekici Özelliğe Sahip İnorganik Tuz ile Aktiflenmesi	41
4. AKTİFLENMİŞ KALSİYUM HİDROKSİT SORBENTLERİNİN SÜLFATASYONU	44
4.1. Sülfatasyon Tepkimesinin Mekanizması	44
4.2. Sorbentin Fiziksel Özelliklerinin Sülfatasyona Etkisi	46
4.3. Tepkime Ortamındaki Bağlı Nemin Sülfatasyona Etkisi	48
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	50
5.1. Uçucu Kül, Silis Dumanı ve Kireçtaşı Numunelerine Uygulanan Analizler	50
5.1.1. Toplam Gözeneklilik Ölçümü	50
5.1.2. Yüzey Alanı Ölçümü	52
5.1.3. Taramalı Elektron Mikroskobu Deney Koşulları	54
5.2. Hidratasyon Deney Koşulları	54
5.3. Nem Çekici Tuz İlavesinin Gerçekleştirildiği Deney Koşulları	56
5.4. Sülfatasyon Deney Koşulları	56
5.5. Sonuçların Değerlendirilmesi	59
5.5.1. Hidratasyon Sonuçlarının Değerlendirilmesi	59
5.5.1.1. Sıcaklığın Etkisi	61
5.5.1.2. İnorganik Tuz İlavesinin Etkisi	62
5.5.1.3. Puzolan Cinsinin ve Kimyasal Bileşiminin Etkisi	67
5.5.2. Sülfatasyon Sonuçlarının Değerlendirilmesi	68
5.5.2.1. Hidratasyon Yoluyla Hazırlanan Sorbentlerin Sülfatasyon Sonuçları	68
5.5.2.1.1. Sülfatasyon TG Verilerinden Türetilen Dönüşüm-Zaman Eğrilerinin Değerlendirilmesi	72

5.5.2.2. Nem Çekici Tuz İlave Edilerek Hazırlanmış Sorbentlerin Sülfatasyon Sonuçları	76
5.5.2.2.1. Sülfatasyon TG Verilerinden Türetilen Sülfatasyon Kapasitesi-Zaman Eğrilerinin Değerlendirilmesi	77
6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	81
KAYNAKLAR	84
ÖZGEÇMİŞ	94



TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 3.1. Türk Standartlarına Göre Uçucu Küllerin Kimyasal Özellikleri.....	21
Tablo 3.2. Ferrosilis Alaşımlarının Üretiminden Elde Edilen Silis Dumanının SiO_2 İçerikleri.....	25
Tablo 5.1. Uçucu Kül, Silis Dumanı ve Kireçtaşı Numunelerinin Kimyasal Analiz Sonuçları.....	55
Tablo 5.2. Uçucu Kül, Silis Dumanı ve Kireçtaşı Numunelerinin Yoğunluk, Gözenek Hacmi, Yüzey Alanı, Ortalama Gözenek Yarıçapı ve Ortalama Tanecik Çapı Değerleri.....	55
Tablo 5.3. Çan Uçucu Külü ile $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 'in Atmosfer Basıncında CaSO_4 İlavesiz ve İlaveli Ortamda Hidratasyonu Sonucu Elde Edilen Aktif Sorbentlerin Toplam Gözenek Hacmi, Ortalama Gözenek Yarıçapı ve Yüzey Alanı Değerleri.....	59
Tablo 5.4. Yatağan Uçucu Külü ile $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 'in Atmosfer Basıncında CaSO_4 İlavesiz ve İlaveli Ortamda Hidratasyonu Sonucu Elde Edilen Aktif Sorbentlerin Toplam Gözenek Hacmi, Ortalama Gözenek Yarıçapı ve Yüzey Alanı Değerleri.....	60
Tablo 5.5. Silis Dumanı ile $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 'in Atmosfer Basıncında CaSO_4 İlavesiz ve İlaveli Ortamda Hidratasyonu Sonucu Elde Edilen Aktif Sorbentlerin Toplam Gözenek Hacmi, Ortalama Gözenek Yarıçapı ve Yüzey Alanı Değerleri.....	60
Tablo 5.6. Kalsiyum Hidrositin ve Farklı Koşullarda Hidratlanarak Hazırlanmış Sorbentlerin Sülfatasyon Sonuçları.....	70
Tablo 5.7. Kalsiyum Hidroksite Nem Çekici Tuz İlave Edilerek Hazırlanmış Sorbentlerin Sülfatasyon Sonuçları.....	76

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1. Kuru Sorbent Kullanılan Nemlendirmeli Alkali Enjeksiyon Prosesi.....	13
Şekil 2.2. Sulu Bulamaçlar Kullanılan Nemlendirmeli Alkali Enjeksiyon Prosesi.....	13
Şekil 3.1. Camsı Fazdaki Silisin Yapısı.....	28
Şekil 3.2. Kalsiyum-Hidroksit-Puzolan Sistemindeki Hidratasyon Mekanizması.....	30
Şekil 3.3. Kalsiyum Hidroksit ve Silisyum Dioksit'in Çözünürlüğünün Sıcaklık ile Değişimi.....	31
Şekil 3.4. Hidratasyon Sıcaklığının Kalsiyum Çözünürlüğüne Etkisi.....	32
Şekil 3.5. Uçucu Külde Bulunan SiO_2 'in NaOH ve KOH Çözeltilerindeki Çözünürlüğü.....	37
Şekil 3.6. Uçucu Külde Bulunan Al_2O_3 'in NaOH ve KOH Çözeltilerindeki Çözünürlüğü.....	37
Şekil 3.7. SiO_2 'in Kireç İçeren ve İçermeyen Çözeltilerdeki Çözünürlüğünün Çözelti pH'ına Bağlı Olarak Değişimi.....	38
Şekil 4.1. Düşük Sıcaklıklardaki Sülfatasyon Tepkimesi.....	46
Şekil 4.2. Sülfatasyon Sırasında Aktif Sorbentin Yapısında Meydana Gelen Değişimler.....	47
Şekil 5.1. Sülfatasyon Deney Düzenegi.....	58
Şekil 5.2. Çan uçucu külü+ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ karışımının 363 K'de hidratasyonu ile üretilen aktif sorbentin x2000'de ve Çan uçucu külü+ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ + CaSO_4 karışımının 363 K'de hidratasyonu ile üretilen aktif sorbentin x1500'de çekilmiş SEM görüntüleri.....	65
Şekil 5.3. Silis Dumanı+ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ karışımının 363 K'de hidratasyonu ile üretilen aktif sorbentin x2000'de ve Silis Dumanı+ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ + CaSO_4 karışımının 363 K'de hidratasyonu ile üretilen aktif sorbentin x1500'de çekilmiş SEM görüntüleri.....	66
Şekil 5.4. Sorbetlerin % $\text{Ca}(\text{OH})_2$ Dönüşümlerinin Yüzey Alanı ile Değişimi.....	71
Şekil 5.5. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ve Yatağan Uçucu Külü ile $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 'in Farklı Koşullarda Hidratasyonu ile Elde Edilen Sorbentlerin Sülfatasyonlarına Ait Dönüşüm-Zaman Eğrileri.....	73
Şekil 5.6. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ve Çan Uçucu Külü ile $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 'in Farklı Koşullarda Hidratasyonu ile Elde Edilen Sorbentlerin Sülfatasyonlarına Ait Dönüşüm-Zaman Eğrileri.....	74

Şekil 5.7. Ca(OH)_2 ve Silis Dumanı ile Ca(OH)_2 'in Farklı Koşullarda Hidratasyonu ile Elde Edilen Sorbentlerin Sülfatasyonlarına Ait Dönüşüm-Zaman Eğrileri.....	74
Şekil 5.8. Ca(OH)_2 ve NaCl İlaveli Ca(OH)_2 'in Sülfatasyonlarına Ait Sülfatasyon Kapasitesi-Zaman Eğrileri.....	78
Şekil 5.9. Ca(OH)_2 ve CaCl_2 İlaveli Ca(OH)_2 'in Sülfatasyonlarına Ait Sülfatasyon Kapasitesi-Zaman Eğrileri.....	79
Şekil 5.10. Ca(OH)_2 ve KCl İlaveli Ca(OH)_2 'in Sülfatasyonlarına Ait Sülfatasyon Kapasitesi-Zaman Eğrileri.....	79



İNORGANİK TUZ KATKILI KALSİYUM HİDROKSİT SORBENTLERİNİN SÜLFATASYONU

ÖZET

Fosil yakıtların yakılması sonucu oluşan kükürt oksitler, atmosferdeki en önemli kirleticilerdir ve bu kirleticiler sadece canlı organizmaya değil, toprak, su ve diğer doğal kaynaklara da ciddi zararlar vermektedir. Bu nedenle, baca gazlarının atmosfere verilmeden önce temizlenmesi ve kükürt oksitlerin atmosferdeki derişiminin kontrol altında tutulması gerekmektedir.

Baca gazı desülfürizasyon prosesleri arasında, düşük sıcaklıklarda uygulanabilen, yüksek yatırım gerektiren üniteler içermeyen ve mevcut güç santrallerine kolaylıkla uygulanabilen nemlendirmeli alkali enjeksiyon prosesleri en uygun prosesler olarak karşımıza çıkmaktadır.

Desülfürizasyonun sorbent enjeksiyon bölgesinde başlayıp, esas olarak toz tutucu sistemlerde (torba, elektrostatik filtreler) gerçekleştiği bu proseslerde, değişik sorbentler 333-373 K'deki nemli gaz içine enjekte edilmektedir. Yaygın olarak kullanılan sorbent kalsiyum hidroksittir. Ancak bu sistemlerde kalsiyum hidroksitin, kükürt dioksit ile temas süresi, yaş sistemlere kıyasla çok kısa olduğu için kullanım verimi oldukça düşük olmaktadır. Bu nedenle, kalsiyum hidroksit çeşitli katkı maddeleri ile tepkimeye sokularak kükürt dioksit'e karşı reaktif yapılar oluşturulmakta ve desülfürizasyon etkinliği artırılmaktadır. Kullanılan katkı maddeleri, silis içeriği yüksek maddeler (uçucu kül, diatomit, silis dumanı vb.) ile inorganik tuzlardır ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$, NaCl , KCl , CaCl_2 , LiCl , NaNO_3 , NaSO_3 vb.).

Uçucu kül, kömürle çalışan termik santrallerde; silis dumanı, silisyum ile bazı alaşımların üretiminde; $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ ise kireç ve/veya kireçtaşı kullanılan desülfürizasyon proseslerinde ortaya çıkan atık malzemelerdir. Bu atıkların değerlendirilmesi, hem çok kısıtlı olan doğal maddelerin kullanımını azaltarak doğanın tahrip edilmesini önlemekte, hem de bu malzemelerin atılmak üzere depolanması durumunda çevrede meydana gelecek problemleri en aza indirmektedir.

Bu çalışmada, uçucu kül/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ve silis dumanı/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ karışımları $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ ilaveli ve ilavesiz ortamlarda hidratlanmış ve elde edilen aktif sorbentlerin sülfatasyon kapasiteleri belirlenmiştir. Ayrıca, kalsiyum hidroksite nem çekici özelliğe sahip NaCl , KCl ve CaCl_2 gibi inorganik tuzlar katılarak, bu tuzların, sülfatasyon kapasitesine olan etkileri belirlenmiştir.

SULPHATION OF INORGANIC SALT ADDED CALCIUM HYDROXIDE SORBENTS

SUMMARY

The sulphur oxides resulting from fossil fuel combustion are the major atmospheric pollutants and they cause serious damage not only to living organisms but also to soil, water, and other natural sources. Therefore, flue gases must be desulphurized before leaving the combustion system to control sulphur oxides emissions into the atmosphere.

Among flue gas desulphurization processes, low temperature humidified duct injection processes are probably the best ones, because they do not require costly equipments and can be easily set up in an existing power plant.

In these desulphurization processes, desulphurization begins in the sorbent injection point (in the ductwork) and is mostly carried out in the dust collection systems (bag, electrostatic filters). Different sorbents are injected into the humidified flue gas at the temperature range of 333-373 K. The common sorbent material, which is used in these systems is hydrated lime $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$. The main drawback of these systems is that the sorbent utilization is lower than that of conventional wet flue gas desulphurization processes due to the short residence time of calcium hydroxide with sulphur dioxide. In order to increase desulphurization efficiency, hydrated lime is activated toward sulphur dioxide by reacting with different additives; such as materials containing high SiO_2 (fly ash, diatomite, silica fume etc.) and inorganic salts ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$, NaCl , KCl , CaCl_2 , NaNO_3 , NaSO_3 etc.).

Fly ash is a waste product of coal-fired power plants; silica fume is an industrial waste that forms during the production of siliceous alloys; $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ is also a waste product of desulphurization processes using hydrated lime and/or limestone. To utilize those waste materials prevents and reduces the utilization of natural materials and also minimizes environmental problems which will appear by storing those waste materials.

In this project, the mixtures of fly ash/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and silica fume/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ were hydrated with and without of $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ additive and sulphation capacities of hydrated sorbents were determined. Also deliquescent inorganic salts such as NaCl , KCl and CaCl_2 were added to $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and the effects of these salts to the sulphation capacity of sorbents were determined.

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Enerji üretimi, dağıtımı ve tüketimi endüstrileşmiş toplum yaşantısının en temel öğelerindendir. Enerji, insan hayatının ve başarısının olduğu kadar çevre rehabilitasyonunun da hayati önem arzeden bir bileşenidir. Yaşam standardı yükseltilir ve ekonomik kararlılık korunurken çevre de korunmalıdır. Dünyada ve ülkemizde, sürekli artan talebi karşılamak için üretilen enerji, aynı zamanda çevre kirliliğindeki artışın da önemli bir nedenidir.

Ülkemiz enerji kaynakları içinde rezervi en yüksek olan linyit kömürünün daha uzun yıllar önemini koruyacağına inanılmaktadır ve linyitin toplam enerji üretimindeki payının artırılması planlanmaktadır.

Ülkemizde, düşük değerli, yani kül ve nem içeriği yüksek, ısı değeri ise düşük linyitlerden kaliteli linyitlere kadar çok çeşitli linyitler bulunmaktadır ve ne yazık ki düşük değerli linyitlerin rezerv içindeki payı oldukça yüksektir. Ayrıca, Türk linyitlerinin toplam kükürt içeriği dünya ortalamalarının çok üzerindedir.

Linyitlerin yakılması sonucu oluşan kükürt dioksit atmosferdeki en önemli kirleticilerden biridir ve canlı organizmaya olumsuz etkileri vardır. Atmosferdeki kükürt dioksit derişiminin 24 saatlik ortalamasının $300 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 'ü aşması veya yıllık ortalamasının $115 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 'den fazla olması halinde insan sağlığının olumsuz yönde etkilendiği saptanmıştır; atmosferdeki kükürt dioksit'in 24 saatlik ortalamasının $1500 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 'e ulaşması durumunda ise ölüm olaylarında artışlar gözlenmiştir [1-3].

Kükürt dioksit'in bitkilere etkisinin araştırılması sonucunda, kronik bitki zararı ve aşırı yaprak dökülmesinin, yıllık ortalama kükürt dioksit derişiminin $85 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 'e yükselmesiyle ortaya çıktığı gözlenmiştir [3].

Bu nedenle kükürt dioksit'in yarattığı hava kirliliğini azaltmaya yönelik önlemlerin alınması gerekmektedir. Bu amaçla uygulanabilecek işlemleri üç ana grupta toplamak mümkündür;

- 1) Kömürün kükürdünün yakıt olarak kullanılmadan önce azaltılması
- 2) Kömürün yakılması sırasında katkı maddeleri kullanılarak oluşan kükürt dioksit'in tutulması ve
- 3) Kömür yakıldıktan sonra oluşan baca gazlarının temizlenmesi suretiyle kükürt dioksit içeriğinin azaltılması

Son yıllarda baca gazlarından kükürt dioksit'in giderilmesi amacıyla, düşük sıcaklıklarda uygulanabilen iki önemli nemlendirilmeli alkali enjeksiyon prosesi geliştirilmiştir. Bu proseslerde, ıslak proseslerde kullanılan atomizör, bulamaç hazırlama ve ürün kurutma sistemleri gibi yüksek yatırım gerektiren üniteler kullanılmamaktadır.

Birinci proseste, kuru sorbent hava önısıtıcısı ile toz tutucu arasındaki bölgeye enjekte edilmekte, baca gazının nemlendirilmesi ise su püskürtülerek ya da buhar ile sağlanmaktadır. İkinci proseste ise, kullanılacak sorbent sulu bulamaç halinde yine aynı bölgeye enjekte edilmekte, suyun buharlaşması esnasında baca gazı nemlenirken, kükürt dioksit alkali madde ile tepkimeye girerek tutulmakta ve kuru ürün olarak sistemden alınmaktadır.

Her iki sistemde de, kükürt dioksit tutulması enjeksiyon bölgesinde başlayıp, toz tutma ünitelerinde (özellikle torba filtrelerde) devam etmektedir. Kükürt dioksit tutma verimini etkileyen en önemli parametreler; bağıl nem ile kullanılan sorbentin fiziksel özellikleridir [4,5].

Yaygın olarak kullanılan sorbent, Ca(OH)_2 'dir; ancak, bu sorbentin kullanım veriminin düşük olması, reaktivitesini artırmaya yönelik çalışmaların yapılmasını gerektirmiştir. Bu amaçla yapılan çalışmalarda, Ca(OH)_2 farklı katkı maddeleri ile karıştırılarak kükürt dioksit'e karşı daha reaktif olan yapılar oluşturulmuş ve Ca(OH)_2 'in kullanım oranı arttırılmıştır. Kullanılan katkı maddeleri, silis içeriği yüksek maddeler ile inorganik tuzlardır. Silis içeriği yüksek madde olarak uçucu kül, silis dumanı, diatomit, feldispat,

kaolen vb.; inorganik tuz olarak da $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$, NaCl , KCl , CaCl_2 , LiCl , NaNO_3 , NaSO_3 vb. Kullanılmakta ve uygun hidratasyon şartlarında oldukça reaktif sorbentler elde edilmektedir.

Uçucu kül, kömürle çalışan termik santrallerde; silis dumanı, silisyum ile bazı alaşımların üretiminde oluşan; $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ kireç ve/veya kireçtaşı kullanılan desülfürizasyon proseslerinde ortaya çıkan atık malzemelerdir. Bu atıkların değerlendirilmesi, hem çok kısıtlı olan doğal maddelerin kullanımını azaltarak doğanın tahrip edilmesini önlemekte, hem de bu malzemelerin atılmak üzere depolanması durumunda çevrede meydana gelecek problemleri en aza indirmektedir.

Bu çalışmada, uçucu kül/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ve silis dumanı/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ karışımları $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ ilaveli ve ilavesiz ortamlarda hidratlanmış ve elde edilen aktif sorbentlerin sülfatasyon kapasiteleri belirlenmiştir. Ayrıca, kalsiyum hidroksite NaCl , KCl ve CaCl_2 gibi nem çekici özelliğe sahip inorganik tuzlar katılarak, bu tuzların, sorbentlerin sülfatasyon kapasitelerine etkileri incelenmiştir.

2. BACA GAZINDAN KÜKÜRT OKSİTLERİN GİDERİLMESİ

2.1. GİRİŞ

Baca gazından kükürt oksitlerini gidermeye yönelik 200'ün üzerinde proses sözkonusudur. Bu proseslerin bir kısmı ekonomik ve teknik zorluklar nedeniyle uygulanamamış, bir kısmı endüstriyel ölçekte uygulanmakta, bir kısmı ise henüz uygulamaya geçmemiş olup araştırma ve geliştirme safhasındadır.

Baca gazındaki kükürt dioksit'i uzaklaştırmak amacıyla uygulanmakta olan prosesler genel olarak ıslak ve kuru olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır [6-9]. Islak proseslerde; baca gazı sorbent içeren sulu çözeltiler ile temas ettirilerek, kimyasal absorpsiyon yoluyla kükürt dioksit giderimi sağlanmakta ve temizlenmiş baca gazı su buharı ile doymuş olarak sistemden çıkmaktadır. Kuru proseslerde ise, kükürt dioksit giderilmesi gaz-katı sorbent teması ile sağlanmaktadır.

2.2. ISLAK PROSESLER

2.2.1. Kalsiyum İçeren Bileşiklerin (Kireç, Kireçtaşı) Kullanıldığı Prosesler

Kükürt dioksit'in baca gazından giderilmesi amacıyla geliştirilmiş prosesler arasında en geniş uygulama alanı bulmuş olanlarda sorbent olarak, kireç ve kireçtaşının sulu çözeltileri kullanılmaktadır. Kireçtaşının ucuz ve kolay bulunabilen bir madde olması bu proseslere önem kazandırmıştır.

Kireçtaşının kullanıldığı proseslerde, kükürt dioksit'in su tarafından absorpsiyonu sonucunda HSO_3^- , SO_3^{2-} ve SO_4^{2-} iyonları, bu iyonların kireçtaşı ile tepkimesi sonucunda ise kalsiyum sülfid ve kalsiyum sülfat meydana gelmektedir. Bu yöntemin verimli olabilmesi için çözeltinin pH aralığının 4-7 olması gerektiği, bu aralığın altında çözeltinin kükürt dioksit tutma veriminin düştüğü, üzerinde ise SO_3^{2-} oluşumunun arttığı belirtilmektedir. Oluşan çamur şeklindeki ürünün atılması çevre sorunları yarattığı için, absorpsiyon kulesine veya absorpsiyon kulesi çıkışında

bulunan tanktaki çözelti içine hava enjekte edilerek, kalsiyum sülfid'in jips'e (alçıtaşı) dönüşmesi sağlanmaktadır. Jips, hafif inşaat malzemesi yapımında ve dolgu malzemesi olarak değerlendirilebilmektedir [10].

Baca gazlarından kükürt dioksit gidermede, kireç çözeltisi kireçtaşınıninkine oranla daha aktiftir ve sistemde daha az korozyona neden olmaktadır. Ancak kireç, kireçtaşının kalsinasyonu ile elde edildiğinden kireçtaşına oranla daha pahalı bir sorbenttir.



Kireç ya da kireçtaşı kullanılarak baca gazından kükürt dioksit'in giderildiği ıslak proseslerdeki en önemli sorunlar, proses sonunda oluşan kalsiyum sülfid-sülfat çamurunun atılması, absorpsiyon kulesi ve diğer ünitelerde olabilecek kabuk oluşumu, tıkanma ve korozyondur.

Kireç ve kireçtaşı çözeltilerinin kullanıldığı bu proseslerde, absorbere 368 K'de giren baca gazı, sistemden 323 K'de ve su buharı ile doymuş olarak çıkmaktadır. Genel olarak Ca/S oranının yaklaşık 1.05 olduğu durumda, baca gazının içerdiği kükürt dioksit'in % 95'den fazlası giderilebilmektedir [11].

2.2.2. Magnezyum İçeren Bileşiklerin (Magnezyum Oksit, Magnezyum Karbonat) Kullanıldığı Prosesler

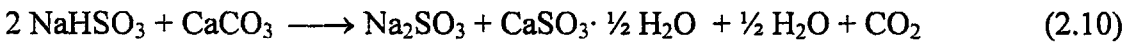
Magnezyum oksit ve magnezyum karbonat içeren sulu çözeltiler kullanılarak, baca gazı içerisindeki kükürt dioksit'in MgSO_3 veya MgSO_4 tuzları şeklinde tutulduğu prosesler bu gruba girmektedir. Bu prosesleri kalsiyum içeren bileşiklerinin kullanıldığı proseslerden ayıran en önemli özellik, oluşan MgSO_3 ve MgSO_4 tuzlarının rejenere edilebilmesi ve bu nedenle de prosesin daha ekonomik olmasıdır. Kükürt dioksit'in giderilmesi sırasında gerçekleşen başlıca tepkimeler aşağıdaki gibidir:



MgSO₃ ve MgSO₄ tuzlarının kalsine edilmesi şeklinde gerçekleştirilen rejenerasyon sırasında %10-15 kükürt dioksit içeren bir gaz akımı elde edilebilmekte ve bu gaz akımının sülfürik asit üretimi amaçlı kullanımı uygun olmaktadır [12]. Ancak, rejenerasyon için fazla miktarda enerji gereksinimi sözkonusudur; ayrıca, işlem sırasında soğuyan gazların bacadan kolaylıkla atılabilmesi amacıyla yeniden ısıtılması için de enerji tüketilmektedir.

2.2.3. İkili Alkali (Sodyum Karbonat-Kireç, Amonyak-Kireç) Prosesleri

İkili alkali prosesleri, endüstriyel ölçekte kullanım alanı bulmuş ıslak proseslerdir. Sodyum hidroksit veya sodyum karbonat çözeltilerinin kükürt dioksit tutma aktivitesinin kireç çözeltisine oranla çok daha fazla olması; ayrıca, absorpsiyon kulesi içinde herhangi bir kabuk oluşumu ve tıkanmanın gerçekleşmemesi, bu prosese önem kazandırmıştır. Bu sistemde, absorpsiyon kulesinde oluşan sodyum sülfid, sülfat ve bisülfid tuzları kireç veya kireçtaşı ile tepkimeye sokularak, sodyum hidroksit veya sodyum karbonat olarak geri kazanılmakta ve oluşan kalsiyum sülfat ve kalsiyum sülfid, çamur olarak atılmaktadır.



Jips üretmek amacıyla bu sisteme de oksidasyon ünitesi eklenebilmektedir. Yöntemin uygulanması esnasında pH 5.5-6.0 değerleri arasında tutulduğunda, baca gazının kükürt dioksit içeriğinin % 90'ın üzerinde giderilmesi sağlanabilmektedir [13,14]. Bu proses, kireçtaşı kullanılan prosese oranla daha karmaşıktır ve yatırım maliyeti daha yüksektir. Sodyum karbonat ve sodyum hidroksit yerine absorpsiyon kulesinde

amonyağın kullanıldığı diğer ikili alkali proses, amonyağın pahalı olması ve işletme zorlukları nedeniyle, geniş kullanım alanı bulamamıştır.

2.2.4. Amonyağın Kullanıldığı Prosesler

Bu sistemde, yakma havasının önısıtılması amacıyla kullanılan baca gazı, elektrostatik toz tutuculardan geçirilip tozlarından arındırıldıktan sonra, yaklaşık 403 K'den 343 K'e soğutulmakta, soğuk gaz üzerine amonyaklı su püskürtülerek kükürt dioksit amonyum tuzları (amonyum sülfat ve amonyum sülfat) şeklinde gaz karışımından sıyrılmaktadır. Prosesin tepkime denklikleri aşağıdaki gibidir:



Oluşan amonyum sülfat tuzu, suyu püskürtmeli kurutucuda uzaklaştırıldıktan sonra toz halde gübre olarak pazarlanmaktadır. %90'ın üzerinde kükürt dioksit gideriminin sağlandığı bu prosesin en önemli üstünlüğü, atık sorununun bulunmayışı; dezavantajı ise, yatırım maliyetinin yüksek oluşudur [15]. Bu yöntemin endüstriyel uygulamaları içinde en gelişmiş olanı Walther prosesidir.

2.2.5. Sodyum Bileşiklerinin (Sodyum Hidroksit, Sodyum Karbonat vb.)

Kullanıldığı Prosesler

Tek alkali ile sıyırma esasına dayanan bu proseste baca gazındaki kükürt dioksit, sodyum karbonat veya sodyum bikarbonat'ın sulu çözeltileri tarafından absorplanmaktadır. Baca gazındaki kükürt dioksit, kimyasal absorpsiyon sonucunda sodyum sülfat ve sodyum bisülfat'e dönüşmektedir. Oluşan sodyum sülfat'ın bir kısmı, baca gazındaki oksijen ile oksitlenerek sodyum sülfat'a dönüşmekte, sülfat ve sülfat tuzlarını içeren çözelti atık sıvı olarak sistemden uzaklaştırılmaktadır. Sodyum'a dayalı bu proseste, kireç ve kireçtaşı kullanılan tek ve ikili alkali proseslerinde olduğu gibi katı atık oluşmamakta, çözünmüş sodyum tuzlarını içeren sıvı atık, su arıtım teknikleri uygulanarak temizlenebilmektedir. Bu prosesin kükürt giderme verimi %90'ın üzerindedir.

Sodyum bileşiklerinin kullanıldığı prosesler arasında en gelişmiş olan Welman-Lord prosesinde [16], kapalı sisteme sodyum beslemesi soda (Na_2CO_3) eklenerek yapılmasına rağmen aktif madde Na_2SO_3 'dir. Kükürt giderme ve rejenerasyon işlemleri aşağıdaki tepkimeler uyarınca gerçekleşmektedir.



Rejenerasyon sonucu oluşan Na_2SO_3 sisteme geri beslenirken, % 90 kükürt dioksit içeren gaz akımı da kükürt dioksit işleme bölümünde değerlendirilerek; amorf kükürt, sülfürik asit ve sıvı kükürt dioksit üretilmektedir [16].

2.2.6. Organik Maddelerin Kullanıldığı Prosesler

Aktif sorbentin rejenere edilerek tekrar kullanıldığı bu prosesler, teknolojik yönden rejenerasyon kademesi içermeyen diğer proseslere oranla daha karmaşıktır. Bu proseslerde kullanılan organik maddelerin insan ve çevre sağlığına zarar vermemesi de gerekmektedir. Bu amaçla, sitrik asit, kisilidin, toluidin, dimetil anilin, glikolik asit, ve etilendiamin gibi organik maddelerin sorbent olarak kullanıldığı literatürde belirtilmektedir [17].

Organik madde olarak sitrik asit'in kullanıldığı proseste baca gazındaki kükürt dioksit, sitrik asit'e sodyum tiyosülfat eklenerek elde edilen sodyum sitrat çözeltisi yardımıyla absorplanır. Bu yöntem uygulanarak yüksek oranda kükürt dioksit içeren gazlar, %95'den daha yüksek verimlerle arıtılabilmektedir. Absorblanan kükürt dioksit'den saf kükürt elde edilmekte ve pazarlanabilmektedir; katı atık sorunu yoktur, sorbent olarak kullanılan organik asit hem zehirli değildir, hem de biyolojik yolla ayrışabilen bir maddedir.

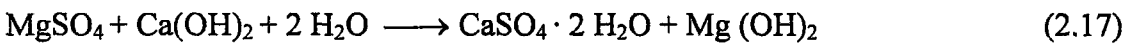
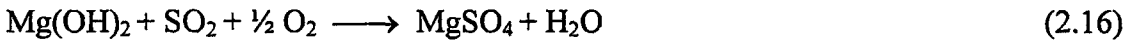
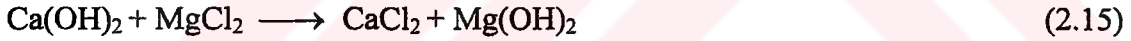
Organik bazlı sorbentin kullanıldığı bir diğer desülfürizasyon prosesi de "ASARCO"dur [18]. Bu proseste kükürt dioksit, dimetilanilin-su karışımıyla absorplanmakta, oluşan dimetilanilin sülfat, buhar kullanılarak rejenere edilmektedir.

Rejenerasyon sonucunda açığa çıkan kükürt dioksit, sülfürik asit üretiminde kullanılmaktadır.

Lurgi Co. tarafından geliştirilen sülfidin prosesinde ise; kükürt dioksit kisilidin-su karışımı ile absorplanmaktadır. Absorpsiyon sonucu oluşan kisilidin-sülfat doğrudan ısıtılarak rejenere edilmektedir [18]

2.2.7. Deniz Suyunun Kullanıldığı Prosesler

Baca gazlarından kükürt dioksit'in giderilmesi amacıyla, sorbent olarak deniz suyu kullanılan çeşitli prosesler geliştirilmiştir [19]. Burada temel prensip, deniz suyunun sahip olduğu doğal alkaliliğin kükürt dioksit'i nötralize etmede kullanılmasıdır. Genellikle deniz suyunun pH'sı 8.0-8.3, alkaliliği ise 2.2-2.4 milieq./l aralığındadır. Ancak deniz suyu tek başına kükürt dioksit gidermek için kullanılmak istenirse, çok büyük hacimde su kullanımı gerektirmektedir. Bu nedenle, alkaliliği arttırmak için sisteme kireç veya kireçtaşı ilavesi yapılır. Deniz suyunda çözünmüş halde bulunan magnezyum bileşikleri, ilave edilen kireç ve kireçtaşı ile tepkimeye girerek magnezyum hidroksit'i oluşturmaktadır. Magnezyum hidroksit ise, kükürt dioksit ile hızla tepkimeye girerek, magnezyum sülfat'a dönüşmektedir.



Bu prosesin en büyük üstünlüğü, atık sorununun olmamasıdır. Oluşan atık çözelti, canlılar ve bitkiler için zararlı madde içermediği için tekrar denize verilebilmekte, bir kısmı ise sisteme geri beslenebilmektedir. Alkaliliği arttırmak için sisteme ilave edilen kireç veya kireçtaşı, atık çözeltinin (2.17) nolu denklem uyarınca rejenere olmasını da sağlamaktadır. %96'nın üzerinde kükürt dioksit gideriminin sağlanabildiği bu yöntemin en bilineni "Bechtel's Seawater Scrubbing" prosesidir [19].

2.3. KURU PROSESLER

2.3.1. Püskürtmeli Kurutma Prosesleri

Baca gazındaki kükürt dioksit'in alkali çözeltiler kullanılarak püskürtmeli kurutucuda tutulması esasına dayanan prosesler, ıslak proseslere oranla daha düşük yatırım maliyeti gerektirmesi, sonuç ürünün katı olması, tıkanma, erozyon, korozyon sorunlarının azlığı ve işletme kolaylıkları nedeniyle önem kazanmıştır. Bu proseslerde, genellikle kireç, kireçtaşı ve soda kullanılarak hazırlanan alkali çözelti kurutucuya küçük damlacıklar halinde püskürtülerek, damlacıkların baca gazı ile teması sonucu kükürt dioksit tutulmaktadır. Oluşan ürün kuru olarak sistemden alınmaktadır. Kireç yerine kireçtaşının aktif madde olarak kullanılması sistemi daha ekonomik hale getirmektedir; ancak, kireçtaşı kullanılması durumunda kükürt dioksit tutma veriminin düştüğü bilinmektedir. Püskürtmeli kurutuculardan ürün olarak çıkan katı taneciklerin toplanması amacıyla çıkışta bir torba filtre bulunmaktadır. Katı ürünün yeterince kurutulmaması halinde, torba filtrelerde çeşitli sorunların meydana gelmesi, bu prosesin en önemli dezavantajıdır.

Bu yöntemde, kükürt dioksit tutma verimini etkileyen en önemli parametre kurutucu çıkışındaki bağıl nemdir. Örneğin; bağıl nemin %10'dan %65'e yükselmesi, sistemdeki kükürt dioksit tutulma veriminin bir saniyeden kısa temas süresi içinde %20'den %76'ya çıkmasını sağlamıştır [20]. Sistemdeki Ca/S veya Na/S mol oranı, bağıl nemin yüksek olması durumunda önem kazanmaktadır. Uçar [21] tarafından trona çözeltisi kullanılarak püskürtmeli kurutucuda yürütülen deneylerin sonucunda, kükürt dioksit tutma veriminin Na/S mol oranının büyümesiyle arttığı, bu oranın stokiometrik değer olarak seçilmesi halinde verimin % 80 olduğu, Na/S oranının daha da büyümesiyle % 100'e varan tutma verimlerine ulaşıldığı gösterilmiştir.

2.3.2. Alkali Enjeksiyon Prosesleri

Islak proseslere göre yatırım maliyeti daha düşük olan alkali enjeksiyon prosesleri son yıllarda oldukça önem kazanmıştır. Bu proseslerde, kullanılan sorbentin cinsine

bağlı olarak enjeksiyon bölgesi farklılık göstermektedir. Önemli enjeksiyon prosesleri ve çalışma şartları aşağıda ayrıntılı olarak açıklanmıştır.

2.3.2.1. Kalsiyum İçeren Alkali Enjeksiyon Prosesi

Sorbent olarak kireç, kireçtaşı veya dolomit'in kullanıldığı bu prosesin en önemli üstünlüğü, çok düşük yatırım gerektirmesidir. Özellikle kireçtaşının doğada bol bulunması ve ucuz olması, bu yöntemin tercih nedenlerindendir. Kireçtaşı enjeksiyonu için, sıcaklığın yüksek olduğu aleve yakın bir bölge tercih edilmektedir. Bu bölgede, kireçtaşının kalsinasyonu sonucu gözenekli yapıya sahip kalsiyum oksit oluşmakta, kükürt dioksit bu gözenekli katı ile tepkimeye girerek tutulmaktadır.

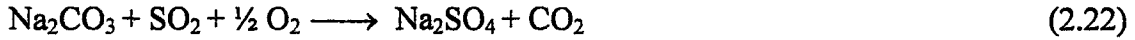
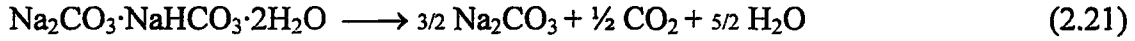


Kireçtaşının kalsinasyonu sonucunda oluşan kalsiyum oksit'in gözenek yapısı, kükürt dioksit'e olan reaktivitesini büyük ölçüde etkilemektedir. Gözenek yapısı hem aktif yüzey alanını belirlemekte hem de kükürt dioksit'in gözenekler içindeki difüzyon direncini etkilemektedir. Kalsiyum oksit'in gözenek yapısını, kullanılan kayacın orijini ve kalsinasyon koşulları büyük ölçüde etkilemektedir [22]. Sisteme beslenen kireçtaşı miktarı ve tanecik boyutu kükürt dioksit tutma verimini etkileyen diğer parametrelerdir. Kireçtaşı enjeksiyon prosesinin en büyük dezavantajı, sorbent dönüşümünün düşük olması nedeniyle, sisteme fazla miktarda sorbent enjekte edilmesini gerektirmesidir. Sülfatasyon sonucu oluşan kalsiyum sülfat'ın molar hacminin, kalsiyum oksit'in molar hacminin üç katı kadar olması, tepkime sırasında gözeneklerin tıkanmasına ve dönüşüm oranının düşük olmasına neden olmaktadır.

2.3.2.2. Sodyum İçeren Alkali Enjeksiyon Prosesi

Sodyum bileşiklerinin, baca gazı sıcaklığının 423-473 K olduğu bölgeye enjekte edildiği bu proseste, sorbent tanecikleri torba filtrelerde tutulmakta ve kükürt dioksit ile olan tepkimeleri filtrelerde de devam etmektedir. Sodyum bileşikleri olarak en çok kullanılan doğal sorbentler, trona ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ve nahkolit (NaHCO_3)'dir. Bu bileşiklerin, kireçtaşına oranla kükürt dioksit'e karşı çok daha yüksek bir reaktiviteye sahip olmaları, konu ile ilgili çalışmaları hızlandırmıştır [23].

Nahkolit ve trona'nın 473 K'de kalsinasyonu sonucu oluşan aktif soda (Na_2CO_3) yüksek bir yüzey alanına sahiptir ve 423-473 K sıcaklık aralığında kükürt dioksit ile çok hızlı tepkimeye girmektedir.



Aktif sodanın kükürt dioksit'i tutmada kireçtaşına oranla önemli üstünlükleri, tepkimenin düşük sıcaklıklarda (423-473 K) gerçekleşmesi ve dönüşüm oranının çok yüksek olmasıdır. Kalsiyum oksit-kükürt dioksit tepkimesini önemli ölçüde etkileyen gözenek tıkanması, soda-kükürt dioksit tepkimesinde, Na_2SO_3 'ün Na_2CO_3 'e mol oranının 1.14 civarında olması nedeniyle, önemli bir rol oynamamaktadır.

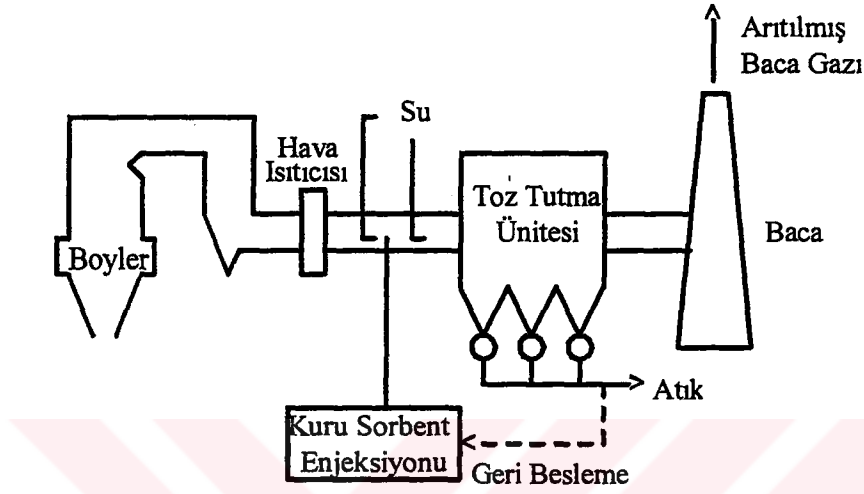
Nahkolit kullanılarak gerçekleştirilen çalışmalarda, baca gazındaki kükürt dioksit'in %70'den fazlası giderilebilmiştir. Bu prosesin diğer üstünlükleri; sistemde kabuklaşma ve tıkanma sorunlarının olmaması, Na/S oranının stokiometrik olarak gerekenin iki katına çıkarılmasıyla % 90'ın üzerinde kükürt dioksit gideriminin sağlanabilmesidir [24].

2.3.2.3. Nemlendirmeli Alkali Enjeksiyon Prosesi

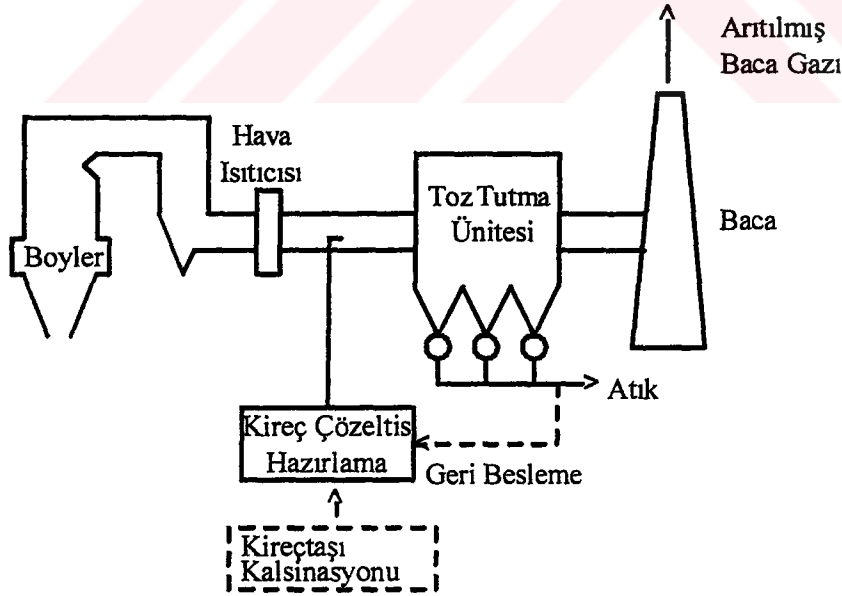
Son yıllarda baca gazlarından kükürt dioksit'in giderilmesi amacıyla, düşük sıcaklıklarda uygulanabilen iki önemli nemlendirilmeli alkali enjeksiyon prosesi geliştirilmiştir. Bu proseslerde, ıslak proseslerde kullanılan atomizör, bulamaç hazırlama ve ürün kurutma sistemleri gibi yüksek yatırım gerektiren üniteler kullanılmamaktadır.

Birinci tip proseste, kuru sorbent hava önısıtıcısı ile toz tutucu arasındaki bölgeye enjekte edilmekte, baca gazının nemlendirilmesi ise su püskürtülerek ya da buhar ile sağlanmaktadır (Şekil 2.1). Dravo Halt, Epri ve Consol Coolside [25] gibi çeşitli firmalar bu prosesi uygulamaktadırlar.

İkinci tip proseste, kullanılacak sorbent sulu bulamaç halinde yine aynı bölgeye enjekte edilmekte, suyun buharlaşması esnasında baca gazı nemlenirken, kükürt dioksit alkali madde ile tepkimeye girerek tutulmakta ve kuru ürün olarak sistemden alınmaktadır (Şekil 2.2). Bechtel Czd, General Electric IDS ve Epa & Sox firmaları [25] bu prosesi uygulamaktadır.



Şekil 2.1. Kuru Sorbent Kullanılan Nemlendirmeli Alkali Enjeksiyon Prosesi [25]

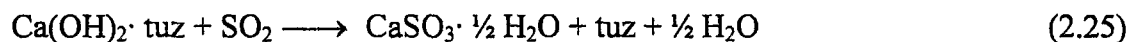
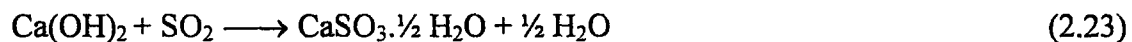


Şekil 2.2. Sulu Bulamaçlar Kullanılan Nemlendirmeli Alkali Enjeksiyon Prosesi [25]

Her iki sistemde de, kükürt dioksit tutulması enjeksiyon bölgesinde başlayıp, toz tutma ünitelerinde (özellikle torba filtrelerde) devam etmektedir. Kükürt dioksit tutma verimini etkileyen en önemli parametreler; bağıl nem ile kullanılan sorbentin alkaliliği ve fiziksel özellikleridir [25].

Yaygın olarak kullanılan sorbent, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 'dir; ancak, bu sorbentin dönüşüm veriminin düşük olması, reaktivitesini artırmaya yönelik çalışmaların yapılmasını gerektirmiştir. Bu amaçla yapılan çalışmalarda, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ farklı katkı maddeleri ile karıştırılarak kükürt dioksit'e karşı daha reaktif olan yapılar oluşturulmuş ve $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 'in kullanım oranı artırılmıştır. Kullanılan katkı maddeleri, silis içeriği yüksek maddeler ile inorganik tuzlardır. Silis içeriği yüksek madde olarak; uçucu kül, diatomit, feldispat, kaolen vb. kullanılmakta ve uygun hidratasyon şartlarında oldukça reaktif sorbentler elde edilmektedir [26]. Kömür yakma sistemlerinde oluşan ve çevre açısından sorun yaratan uçucu külün katkı maddesi olarak kullanımı oldukça ekonomiktir.

Katkı maddesi olarak kullanılan inorganik tuzların en önemlileri ise; NaCl , KCl , LiCl , CaCl_2 , BaCl_2 , Na_2SO_4 , NaSO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, NaNO_3 , NaNO_2 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, NaBr ve benzerleridir. Tuzların varlığı elde edilen sorbent yüzeyinde daha fazla su absorplanmasına neden olmakta ve $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 'in reaktivitesi artmaktadır. Bu proseslerin uygulanması sonucunda, çalışma şartlarına bağlı olarak, baca gazlarındaki kükürt dioksit'in %70'den fazlası giderilebilmektedir [26].



2.3.3. Aktif Kömür ile Adsorpsiyon Prosesi

Aktif kömür, 383-443 K gibi düşük sıcaklıklarda kükürt dioksit'i tutabilen iyi bir adsorbandır. Kükürt dioksit, gözenekli yapıya sahip olan aktif kömür yüzeyinde, SO_3 'e oksitlenerek, H_2SO_4 olarak adsorplanmakta; H_2SO_4 ile yüklenen aktif kömür ise rejenere edilerek tekrar kullanılabilir.



Rejenerasyon amacıyla 673 K'e kadar ısıtılmış olan kum kullanılmakta ve saf kükürt dioksit gazı elde edilmektedir. Rejenerasyon sonucu ayrıca, H_2SO_4 , elementel kükürt ve sıvı kükürt dioksit eldesi de mümkün olmaktadır. Desorbe edilmiş aktif kömür 373 K'e soğutulup, kumdan ayrılmakta ve tekrar kullanılmaktadır. Bu proseste, iki veya üç paralel adsorpsiyon kolonu yardımıyla ve amonyak beslemesi ile baca gazının içerdiği azot oksitlerin giderimi de sözkonusu olabilmektedir. Ayrıca, tutulamayan kükürt dioksit'in bir kısmı bu kolonlarda amonyak ile tepkimeye girerek, amonyum sülfat haline dönüşmekte ve oluşan amonyum sülfat gübre sanayiinde kullanılmaktadır [27].



2.3.4. Katalitik Oksidasyon Prosesi

Bu proseste, kükürt dioksit'in katalitik oksidasyonu sonucu kükürt trioksit oluşmakta ve oluşan kükürt trioksit sülfürik asit ya da sülfatlı bileşiklere dönüştürülmektedir.

Kükürt dioksit'in, katalitik oksidasyonu iki farklı yöntemle gerçekleştirilmektedir. Sülfürik asit üretim prosesine benzeyen birinci yöntemde oksidasyon, yüksek sıcaklıkta ve genellikle vanadyum katalizörü kullanılarak sağlanırken; ikinci yöntemde oksidasyon, suda çözünmüş katalizör kullanılarak sağlanmaktadır. Kükürt dioksit'den arındırılmış olan baca gazı, her iki yöntemde de sistemi yaklaşık 373 K'de terketmektedir. Baca gazındaki kükürt dioksit'in giderilme oranı, katalitik dönüşümün derecesine bağlı olarak değişmektedir [18]. TiO_2 , V_2O_5 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , MoO_3 ve WO_3 en çok kullanılan katalizörlerdir.

Katalizör yardımıyla kükürt dioksit ve azot oksitlerinin birlikte giderilmesini sağlayan prosesler endüstride yaygın olarak uygulanmaktadır. Bunlar arasında Shell'in 1964 yılında geliştirdiği ve $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizörü kullanılarak, ilk uygulamasını 1973 yılında Japonya'da gerçekleştirdiği yöntem en bilinenidir. Bu yöntemde kükürt dioksit, katalizör üzerinde 675 K'de oksijen ile tepkimeye girerek

CuSO_4 oluşturmakta; CuSO_4 ve dönüşmeden kalan CuO 'ın katalitik etkisi ile azot oksitleri sisteme eklenen amonyak ile giderilebilmektedir. Ayrıca, CuSO_4 'ın tekrar CuO olarak geri kazanımı hidrojen ile sağlanmaktadır. Geri kazanım sırasında oluşan gaz karışımı %70 kadar kükürt dioksit içermektedir. Katalizörün geri kazanım aşamalarına ve NH_3/NO_x mol oranına bağlı olarak, kükürt dioksit ve azot oksitleri için %90'a varan giderme verimlerine ulaşıldığı belirtilmektedir [28].

2.3.5. Elektronla ışıma prosesi

Bu yeni teknik ilk olarak Japonya'da geliştirilmiştir. Kükürt dioksit ve azot oksitlerinin birlikte giderilmesinin amaçlandığı bu proses, elektron ışımalı kuru yıkayıcı olarak da adlandırılmaktadır. Bu yöntemde atık gaz, filtre edildikten sonra bir ısı değiştiricide 343-393 K sıcaklık aralığına soğutulmakta, gaz karışımına içerdii kükürt dioksit ve azot oksitlerin miktarıyla orantılı olarak amonyak eklenmekte ve karışım reaktörde elektron ışımasına tabi tutulmaktadır. Baca gazının içerdii azot oksitlerin amonyak kullanılarak giderilme verimi, kükürt dioksit'in varlığında artmakta; oldukça etkin bir $\text{NO}_x + \text{SO}_2$ giderimine ulaşılabilmektedir. Örneğin; baca gazının 2500 ppm kükürt dioksit içerdii durumda azot oksit'in %90'ı, kükürt dioksit'in ise %80'i giderilebilmektedir [29].

3. AKTİF SORBENTLERİN HAZIRLANMASI

3.1. Kullanılan Maddelerin Tanıtılması

Bu bölümde, hidratasyon işlemlerinde kullanılan Ca(OH)_2 doğal kireçtaşı, uçucu kül ve silis dumanı hakkında bilgi verilmiştir.

3.1.1. Kireçtaşı

Kireçtaşı, kimyasal ve organik etkilerle akarsularda çöken maddelerin oluşturduğu bir kayadır. Jeologlar kireçtaşının, safsızlıklar hariç, kalsit, aragonit, dolomit ve manyezit minerallerinden oluştuğunu belirtmektedirler [30].

3.1.1.1. Kireçtaşının Oluşumu

Yerkabuğunun üst katmanında en sık rastlanan minerallerden biri olan kireçtaşı, aşağıdaki açıklanan çeşitli süreçlerde oluşmuştur:

Hidrotermal etkiyle oluşan kireçtaşı genellikle kristal yapıdadır. Değişik granit türlerindeki kalsiyum karbonat hidrotermal etkilerle oluşmaktadır. Genel olarak kalsiyum karbonat pek çok maden yatağında diğer minerallerden sonra kristalleşmektedir; yani, maden yatağını oluşturan tüm mineraller kristalleştikten sonra kalsiyum karbonat kristalleşmektedir. Kireçtüfü içeren maden yatakları, bileşiminde ayrıca aragonit ve kalsiyum karbonat da bulundurmaktadır [31].

Karbonik ve diğer mineral asitleri içeren çözeltilerin ve aşınmanın etkisiyle, yapısında kalsiyum bulunduran kayalar parçalanmakta; bu şekilde serbest kalan kalsiyum akarsularla denize taşınmaktadır. Çözünmüş halde bulunan kalsiyum karbonat'ın bir kısmı, deniz suyundaki düşük çözünürlük nedeniyle, tortulaşmaktadır [32]. Kireçtaşı içeren mağaralardaki dikitler, kireç içeren tuzlu çözeltilerden, yapısında karbon dioksit bulunduran kireçlerin çökmesi sonucunda oluşmaktadır. Tuzlu çözelti oyuklara sızmakta ve su, ısı etkisiyle buharlaşmaktadır; çözelti bu

şekilde fazlasıyla doygun hale geldiğinden, çok iyi dağılmış olan tortular ayrılmakta, yavaş yavaş sertleşmekte ve süregelen dehidrasyon sonucunda da kristalleşmektedir.

Özellikle geniş deniz dibi bölgelerinde, kalsiyum karbonat içeren çok büyük kütleler oluşmaktadır. Kurumuş deniz bitkileri ve omurgasız hayvanlar, bu kireç çamuru içindeki kirecin iskeletini oluşturmaktadır. Bütün bu maddeler daha sonra kireçtaşı haline dönüşmektedir [33].

3.1.1.2. Kireçtaşının Sınıflandırılması

Kireçtaşı, oluştuğu bölgeye, kimyasal bileşimine, yapısına ve jeolojik oluşumuna göre sınıflandırılabilir. Kireçtaşı, kimyasal bileşimi esas alınarak şu şekilde sınıflandırılmaktadır [30, 34]:

- 1) Kalsiyum içeriği yüksek kireçtaşı: Yüksek oranda kalsiyum karbonat ile %5'den daha az magnezyum karbonat içerir.
- 2) Magnezyum içeriği yüksek kireçtaşı: Kalsiyum karbonat'ın yanısıra %5-20 kadar da magnezyum karbonat içerir.

3.1.1.3. Kireçtaşının Fiziksel Özellikleri

Kireçtaşının fiziksel özellikleri, yapısındaki safsızlıkların türüne ve derişimine bağlı olarak değişiklikler göstermektedir [30,32,33,35-37].

Saf CaCO_3 ve MgCO_3 'ın renkleri beyazdır, safsızlık olarak karbon içeren kireçtaşlarının rengi, griden siyaha kadar değişmektedir. Demir içeren kireçtaşları, açık kahverengi, siyah veya deve tüyü renginde olabilmektedir. Pirit, siderit, ve markasit gibi safsızlıklar, havada okside olmaları nedeniyle, yüzeyin rengini değiştirebilmektedir. Mermer ve traverten daha parlak renklere sahiptir.

Bütün kireçtaşlarının belirli bir kristal şekli olduğu halde, boyutlarında ve kristal kafeslerinin düzenlenmesinde çok büyük farklar vardır. Kristal yapının farklı olması, taşın farklı yoğunluk ve sertlikte olmasına neden olmaktadır. Mermer en düşük gözenekliliğe sahip (%0.1 kadar) kireçtaşı türüdür. Kireçtaşlarının gözenekliliği

değiştii için birim hacminin ağırlığı da 2000-2800 kg/m³ arasında değişmektedir. Mohs skalasına göre, kalsit 3, aragonit ise 3.5-4.0 sertlik derecesine sahiptir. Dolomitik kireçtaşı yüksek oranda kalsiyum içeren kireçtaşlarından daha serttir.

3.1.1.4. Kireçtaşının Kimyasal Özellikleri

Kireçtaşının bütün türleri oldukça karalıdır. Sadece çok derişik ve kuvvetli asitlerin etkisiyle veya 101.3 kPa basınç altında, kalsiyum içeriğı fazla olan kireçtaşları yaklaşık 1171 K, dolomitik kireçtaşları ise yaklaşık 998 K kalsinasyon sıcaklığında bozunurlar. Kalsiyum oksit ve kalsiyum hidroksit'in kararlılığı aynıdır, fakat bunlar oluştukları kireçtaşları kadar kararlı değildir. [38].

Kalsiyum içeriğı fazla olan kireçtaşı, CO₂ içermeyen soğuk suda genellikle çözünmez; 290 ve 298 K'de çözünürlüğü yalnızca 14-15 mg/l'dir. Sıcaklıkla beraber çözünürlük de artar ve 373 K'de çözünürlük 30-40 mg/l değerine ulaşır. Kalsiyum içeriğı yüksek hidratin çözünürlük değeri 1.330 g CaO/l'dir. Bu durumdaki kireç, kalsiyum içeriğı yüksek olan kireçtaşı ile kıyaslanırsa, kirecin 75 kez daha fazla çözüldüğü görülür. Hidratin çözünürlüğü CO₂'siz sudaki kireçtaşının çözünürlüğünün aksine, sıcaklığın yükselmesi sonucunda azalır [38].

Kireç içeren çözeltilerin pH'ı 12.5 civarındadır. Kalsiyum içeriğı yüksek kireçtaşı çözeltilisinin pH değeri 8-9; magnezyum içeriğı yüksek kireçtaşı çözeltilisinin pH'ı ise 8.5-9.2 aralığındadır.

3.1.1.5. Kireçtaşının Kullanım Alanları

Kireçtaşının en yaygın kullanım alanı, toplam tüketimin yaklaşık %60'ını kapsayan yapım işleridir (asfalt dolgu maddesi, yol taşı vb.). Diğer kullanım alanları içinde; boyarmadde, kağıt, plastik, yapıştırıcı, hayvan yemi, cam, ısıya dayanıklı malzeme üretimi ile asit nötralizasyonu sayılabilmektedir. Ayrıca, kimya endüstrisinin en ucuz alkali kaynağı olan kireçtaşı, güncel sorunlarımızdan biri olan hava kirliliğini önlemek amacıyla yanma süreçlerinde kükürt dioksit'i tutmak için de kullanılmaktadır [39].

3.1.2. Uçucu Kül

3.1.2.1. Uçucu Külün Tanımı ve Sınıflandırılması

Uçucu kül, katı fosil yakıtlardan elektrik üreten termik santrallerin bir yan ürünü olarak elde edilmektedir. Termik santrallerde yakıt olarak genellikle, endüstride kullanılmayan düşük kaliteli kömürler kullanılır. Kömürün yakılması sonucu oluşan külün, yaklaşık %20'si yakma sistemindeki ızgaraların altına düşerek su ile sistemden uzaklaştırılan kazan altı külüdür; %80'i ise, baca gazları ile birlikte sistemden sürüklenir. Uçucu kül olarak isimlendirilen bu kül, bacanın üst kısmında bulunan elektrofiltre veya siklonda tutulurak, periyodik olarak santral dışına alınır. Genellikle küresel bir yapıya sahip olan uçucu külün tanecik çapı 1-100 μm arasında değişmektedir [40,41].

Uçucu kül, termik santralde yakılan yakıt cinsine bağlı olarak:

- 1) Taşkömürü uçucu külü ve
 - 2) Linyit kömürü uçucu külü
- olmak üzere iki ana gruba ayrılmaktadır.

Kimyasal yapılarına bağlı olarak uçucu kül 4 gruba ayrılabilir [41]:

- 1) Silikat-alumina esaslı uçucu kül: Yapılarının büyük bir kısmı kuvars (SiO_2) ve bir miktar alüminadan (Al_2O_3) oluşmaktadır. Genellikle taşkömüründen kaynaklanan uçucu kül bu sınıfa girmektedir.
- 2) Silikat-kalsit esaslı uçucu kül: Yapısındaki ana bileşenler kuvars (SiO_2) ve kalsit'tir (CaO). Bu küldeki kalsit miktarı oldukça yüksektir.
- 3) Sülfür-kalsit esaslı uçucu kül: Yapılarının büyük bir bölümü kükürt trioksit (SO_3) ve kalsitten (CaO) meydana gelmiştir. Linyit kömüründen kaynaklanan uçucu kül genellikle bu sınıfa girmektedir.
- 4) Sınıflandırılmayan uçucu kül: Termik santrallerdeki yakma sisteminin homojen olmamasından dolayı belirli bir kimyasal yapıya sahip olmayan küldür. Bu sınıfa giren külün kimyasal yapısı sürekli değişebilmektedir.

3.1.2.2. Uçucu Külün Mineralojik ve Kimyasal Yapısı

Uçucu kül, gözenekli veya dolu camsı küresel taneler ile yanmamış mineralleri içeren süngerimsi ve köşeli aglomere tanelerden meydana gelmektedir.

Uçucu külde genellikle; SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , SO_3 , MgO , Na_2O , K_2O ve TiO_2 gibi oksitlerin hemen hemen tamamına rastlanmaktadır. Ancak, bunların küldeki yüzdeleri değişmektedir. Örneğin, silikat-alumina esaslı bir uçucu külde SiO_2 ve Al_2O_3 , sülfür-kalsit esaslı bir uçucu külde ise SO_3 ve CaCO_3 ana bileşenlerdir. Genelde taşkömüründen kaynaklanan uçucu külün, toprak alkali element içeriği linyit kömüründen kaynaklanan uçucu külünkinden daha fazladır [42].

Uçucu külde en fazla bulunan oksitler; kuvars (SiO_2), mullit ($3 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{ SiO}_2$), hematit (Fe_2O_3), manyetit (Fe_3O_4), ve kalsit (CaO)'dir [43]. Minerolojik analizlerde, genellikle uçucu kül içerisindeki silisyumun bir kısmının kuvars kristalleri halinde, diğer kısmının ise mullit ve camsı yapıda olduğu saptanmıştır. Demirin kısmen manyetit ve hematit bileşiminde, geri kalanının ise camsı fazda olduğu görülmüştür. İdeal şartlarda elde edilen uçucu küllerin % 66-88'inin camsı yapıda olduğu, %70-88'inin SiO_2 ve Al_2O_3 , geri kalan kısmının ise demir, kalsiyum, magnezyum, sodyum, potasyum ve titanyum oksitlerinden meydana geldiği saptanmıştır [44,45].

Termik santrallerde kullanılan yakıta ve yakma koşullarına bağlı olarak, oluşan uçucu küllerin kimyasal özellikleri değişiklikler göstermektedir. Türk Standartları Enstitüsü'ne göre uçucu küllerin kimyasal özellikleri Tablo 3.1'de verilmiştir [46].

Tablo 3.1. Türk Standartlarına Göre Uçucu Küllerin Kimyasal Özellikleri [46].

<u>Kimyasal Bileşik</u>	<u>% (Ağırlıkça)</u>
$\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$	70 (en az)
MgO	5 (en çok)
SO_3	3 (en çok)
Nem	3 (en çok)
Kızdırma kaybı	10 (en çok)

ASTM'e göre ise uçucu küller, F ve C sınıfı olarak ikiye ayrılmıştır. F sınıfı uçucu küllerde SiO_2 ve Al_2O_3 oranı oldukça yüksektir. C sınıfı uçucu küllerde ise en fazla bulunan oksit SiO_2 olmasına rağmen, bu küller %10'dan fazla miktarlarda CaO 'de içermektedir [47].

3.1.2.3. Uçucu Külün Fiziksel Özellikleri

1. Görünüşü: Uçucu küllerin renkleri açık ve koyu gri ile siyah arasında değişmektedir. Külün içerdiği karbon, demir ve nem oranı rengini etkilemektedir [44]. Mikroskop altında incelenen uçucu küllerin süngerimsi, gözenekli veya gözeneksiz küresel ve aglomere tanelerden meydana geldikleri görülmüştür. Linyit kömürü uçucu külleri, taşkömürü uçucu küllerinden daha koyudur. İyi yanmış uçucu küller, iyi yanmamış küllerden daha açık renktedir. Küllerin sahip olduğu koyu renk, yapılarında mevcut yanmamış karbondan ileri gelmektedir.

2. Tane Boyutu: Uçucu küllerin tane boyutu, kullanılan kömürün cinsine ve öğütme derecesine bağlı olarak değişmektedir. Taşkömürü uçucu küllerinin tane boyutu, linyit kömürü uçucu küllerinin tane boyutundan daha küçüktür. Tane boyutuna etki eden ikinci faktör ise, filtre ve siklonların tutabildiği tane boyutudur. Elektrofiltreler çok ince uçucu külleri tutabildiği için; burada tutulan küllerin tane boyutu, siklonlarda tutulandan daha küçüktür. Genel olarak uçucu küllerin tane boyutlarının 1-100 μm , özgül yüzeylerinin ise 0.1- 0.5 m^2/g arasında değiştiği saptanmıştır [41].

3. Yoğunluğu: Uçucu küllerin ortalama yoğunluğu 2150 kg/m^3 'dür [48]. Ancak küldeki kuvars, alümina, demir ve karbon miktarları yoğunluğu değiştirmektedir. Örneğin; uçucu küldeki demir miktarı arttıkça yoğunluk da artmaktadır [41].

4. Karbon Miktarı: Yanma veriminin yüksek olduğu termik santrallerde oluşan uçucu küllerin karbon içeriği çok düşük olmaktadır. Eski tip santrallerde bu oran yaklaşık %10 iken, yenilerde % 3'ün altında kalmaktadır [44].

Uçucu küllerdeki karbon, yanıcı olmayan tanelerin yüzeyi üzerinde ince bir tabaka halinde veya ayrı taneler olarak bulunabilmektedir. Karbonlu tanelerin boyutu, genellikle diğer tanelerden daha büyüktür [49].

3.1.2.4. Uçucu Külün Manyetik Özellikleri

Uçucu kül içerisine bir mıknatıs sokulduğunda, uçucu külün bir kısmının mıknatısa yapıştığı görülmektedir. Mıknatıs bir hava akımına tutularak manyetik olmadığı halde yapışan taneler uzaklaştırılmış; bu deney bir kaç defa yapıldıktan sonra uçucu külün % 25'inin mıknatısta kaldığı saptanmıştır. Fe_2O_3 içeriği %7.7 olan bir uçucu külün %6.8'inin mıknatısa yapıştığı, yapışan kısmın Fe_2O_3 içeriği %63 iken yapışmayan kısmın Fe_2O_3 içeriğinin ise %4 olduğu saptanmıştır [41].

3.1.2.5. Uçucu Külün Pozolanik Özellikleri

Uçucu küller, kireç ve su ile karıştırıldığında belirli bir süre sonunda dayanıklılığı artar. Uçucu küllerin pozolanik özelliğinin esas olan bu dayanım kazanma oldukça yavaş olarak ortaya çıkar. Artan süreyle birlikte, uçucu küllerin pozolanik özelliklerinin arttığı [41]; ayrıca, CaO miktarı yüksek uçucu küllerin daha iyi pozolanik özellik gösterdiği saptanmıştır [50].

3.1.2.6. Uçucu Külün Kimyasal Özellikleri

Uçucu küllerin kimyasal özellikleri, suda çözünürlük ve asitlerin etkisi olmak üzere iki grupta incelenmektedir:

1. Suda çözünürlük : Uçucu küller % 2-3 oranında suda çözünürler. Oluşan çözelti, kalsiyum sülfat içerdiği için alkali tepkime vermektedir [51]. Külün MgO, Na_2O , K_2O , SiO_2 , Al_2O_3 ve Fe_2O_3 bileşenlerinin suda çözünürlükleri çok düşüktür ve külün çözünürlüğü sıcaklıkla doğru orantılı olarak değişmektedir [41].

2. Asitlerin etkisi : Uçucu küllere asitlerin etkisi çok azdır. Seyreltik asit içerisinde uçucu küllerin çözünürlüğünün en fazla %15 olduğu gözlenmiştir. Ancak bu miktar, uçucu küllerin kimyasal ve minerolojik yapısına bağlı olarak daha da düşük olabilmektedir [41].

3.1.2.7. Uçucu Külün Kullanım Alanları [40, 41, 52-56]

Yapılan araştırmalar uçucu küllerin; çimento, beton, tuğla, hafif agrega, gaz beton ve yol yapımı gibi birçok alanda değerlendirilebileceğini ortaya koymuştur. Ayrıca,

uçucu küllerin yukarıda verilen kullanım alanlarının dışında; taşkın önlenmesinde, döküm kumu olarak, duvar harçlarında, metal yüzeylerinin püskürtme ile temizlenmesinde, asfalt yol yüzeylerinde kaymayı önleyici olarak, petrol kuyuları sondajlarında, içerisindeki bazı nadir elementlerin elde edilmesinde ve seramik sanayiinde de kullanımının mümkün olduğu belirtilmektedir.

3.1.3. Silis Dumanı

3.1.3.1. Silis Dumanının Tanımı

Silis dumanı, silisyum ve silisyum alaşımlarının elektrikli ark fırınlarında üretimi sırasında oluşan, çimentodan 30-100 kat daha ince toz halinde olan endüstriyel bir atıktır. Bacaya yerleştirilen filtre yardımıyla tutulan silis dumanı, uçucu küle göre çok daha ince taneli olup % 90 civarında amorf SiO_2 içermektedir [57].

Çok aktif bir puzolan olan bu malzeme, özellikle son yıllarda yüksek dayanımlı veya dayanıklı beton yapımında kullanılan bir mineral katkı olarak değer kazanmıştır. Türkiye’de silis dumanı, Etibank’ın Antalya Elektrometalürji sanayii tesislerinde ferrosilisyum ve silikoferrokrom fırınlarından elde edilmektedir. Yılda elde edilen toplam miktar 1000 ton civarındadır [58]. Dünyadaki yıllık üretimi ile ilgili veriler tam olarak bilinmemektedir. Silis dumanının bulunabilirliği, çelik endüstrisindeki ferrosilis alaşımlarının kullanımına bağlıdır.

3.1.3.2. Silis Dumanının Mineralojik ve Kimyasal Yapısı

Silis dumanı, oldukça ince, gözenekli camsı taneciklerden meydana gelmektedir. Genellikle, %90’nın üzerinde amorf yapıda SiO_2 içermektedir.

Silis dumanında; SiO_2 dışında Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , SO_3 , MgO , Na_2O , ve K_2O gibi oksitlere de rastlanmaktadır. Ancak, bu oksitlerin silis dumanındaki yüzdeleri, üretilen alaşım çeşitlerine veya silis üretimine bağlı olarak değişmektedir. Örneğin; ferrosilis fırınından elde edilen silis dumanı, silisyum üretilen fırından elde edilen silis dumanından daha fazla demir ve magnezyum oksit içermektedir [59].

Ferrosilis alaşımlarının üretiminden elde edilen silis dumanlarının SiO_2 içerikleri Tablo 3.2’de verilmektedir.

Tablo 3.2. Ferrosilis Alaşımlarının Üretiminden Elde Edilen Silis Dumanının SiO_2 İçerikleri [59]

Ferrosilis Alaşımları *	% SiO_2
% 50 ferrosilis	72-77
% 70 ferrosilis	84-88
% 98 ferrosilis	93-98

* Ferrosilis alaşımları %50, 75 ve 90 silisyum içerecek şekilde üretilmektedir. Silisyum içeriği %98’e ulaştığında, ürün ferrosilis yerine silisyum metali olarak adlandırılmaktadır. Alaşımdaki silisyum içeriği arttıkça, silis dumanındaki SiO_2 miktarı da artmaktadır.

3.1.3.3. Silis Dumanının Fiziksel Özellikleri

1. Görünüşü: Silis dumanının rengi açık gri ile koyu gri arasında değişmektedir. Silis dumanı, silisyum ve ferrosilisyum alaşımlarının üretiminde, elektrikli ark fırınlarında karbon ile yüksek saflıktaki kuvars’ın indirgenmesi sonucu oluşan bir atık olması nedeniyle, yapısında bir miktar karbon içermektedir. Karbon miktarı düşük olan silis dumanı daha açık renkte, yüksek olan ise daha koyu renkte olmaktadır [59].

2. Tane Boyutu ve Yoğunluğu: Silis dumanı oldukça ince, camsı taneciklerden meydana gelmektedir. Ortalama tanecik boyutu yaklaşık olarak $0.1 \mu\text{m}$; azot adsorpsiyonu yöntemine göre ölçülen yüzey alanı $20 \text{ m}^2/\text{g}$ ’dır. Genel olarak silis dumanının yoğunluğu $250\text{-}300 \text{ kg/m}^3$ arasında değişmektedir

3.1.3.4. Silis Dumanının Puzolanik Özellikleri

Silis dumanı, kireç ve su ile karıştırıldığında belirli bir süre sonunda dayanıklılık kazanır. Silis dumanında, puzolanik özelliğin esası olan bu dayanım kazanma özelliği, uçucu küle göre daha hızlı olarak ortaya çıkar. Bu maddenin silis içeriğinin yüksek olması ve daha ince taneciklerden meydana gelmesi puzolanik aktiviteyi artırmaktadır [60,61].

3.1.3.5. Silis Dumanının Kullanım Alanları

Silis dumanı, çimento ve beton yapımında en çok kullanılan maddelerden birisidir. Puzolanik özellik gösteren silis dumanının tek başına bağlayıcı özelliği yoktur. Ancak, çimento ile birlikte kullanıldığında, çimentonun hidrasyonu sırasında açığa çıkan kalsiyum hidroksit ile kimyasal tepkimeye girerek bağlayıcı özellik kazanmaktadır [62,63].

Silis dumanı beton yapımında kullanıldığı zaman, betonun yüzey temizliği ve işlenebilirlik özelliği iyileşmektedir. Aynı zamanda betonun su geçirgenliği, büzülme ve kanaması azalmakta olup, dayanımı artmaktadır [64,65]. Ayrıca hafif agrega yapımında da kullanım alanı bulmaktadır [66].

Son yıllarda, baca gazlarından kükürt dioksit'i gidermek amacıyla uygulanan nemlendirmeli alkali enjeksiyon proseslerinde, aktif sorbentlerin hazırlanmasında yaygın olarak kullanılmaktadır.

3.2. Kalsiyum Hidroksit'in Puzolanik Maddelerle Hidratasyon Yoluyla

Aktiflenmesi

Kalsiyum hidroksit ile yüksek silis içeriğine sahip maddelerin sulu ortamda tepkimesi sonucunda, kükürt dioksit'e karşı aktif olan hidratlı yapılar oluşmaktadır. Silis içeriği yüksek olan bu maddeler puzolan, meydana gelen tepkime ise "puzolanik tepkime" olarak adlandırılmaktadır [67,68].

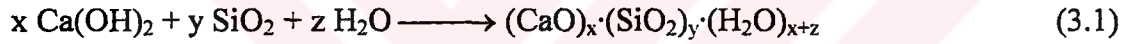
Puzolan, bağlayıcı özelliği çok az olan ya da hiç olmayan silis veya silis-alüminyum bileşiklerini içeren, ancak sulu ortamda ve uygun sıcaklıkta kalsiyum hidroksit ile

kimyasal tepkimeye girerek bağlayıcı özellikleri olan ürünler oluşturan madde olarak tanımlanmaktadır [69]. Bu tür maddelere, puzolanik aktiviteli madde de denilmektedir.

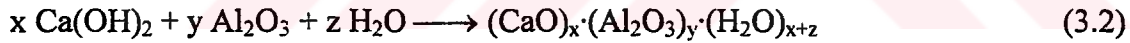
Puzolanik aktivite, kalsiyum hidroksit-puzolan tepkimesinin bir göstergesidir; fakat, tam olarak aydınlatılamamıştır [70,71]. Uchikawa ve arkadaşları [72], puzolanik aktiviteyi açıklamak için bazı mekanizmalar önermişler ve difüzyon kontrollü çözünme olarak tanımlamışlardır.

3.2.1. Puzolanik Tepkimeler

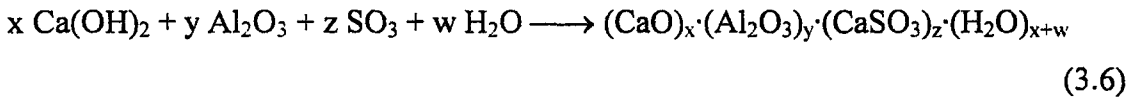
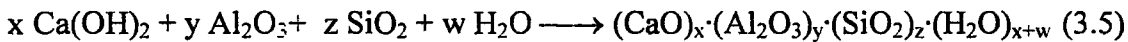
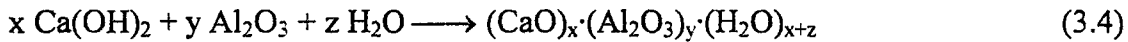
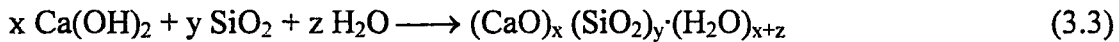
En önemli puzolanik tepkimeler, silisyum dioksit ile kalsiyum hidroksit reaktanları arasında meydana gelmekte ve tepkime sonucunda ürün olarak kalsiyum-silikat-hidratlar oluşmaktadır [73-78]. Tepkime, saf maddeler için aşağıdaki denklemle ifade edilmektedir.



Kalsiyum hidroksit-puzolan sistemlerinde, alümina da puzolanik tepkime vermekte ve kalsiyum-alümina-hidratlar oluşmaktadır [79].



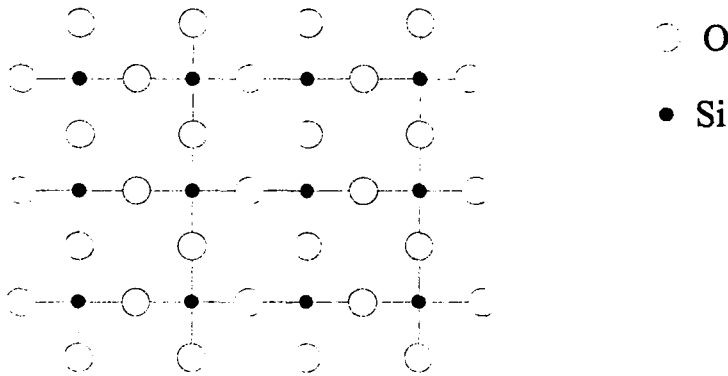
Puzolanik aktiviteli madde olarak uçucu kül kullanıldığında gerçekleşen puzolanik tepkimeler sonucunda oluşan yapılar aşağıdaki denklemlerle ifade edilmektedir [80]:



Puzolanik tepkimeler sonucunda oluşan hidratlı bileşikler, zayıf kristal yapıdadırlar; fakat, oldukça yüksek bir yüzey alanına sahiptirler. Bu nedenle kükürt dioksit tutma kapasiteleri yüksektir.

3.2.2. Puzolanik Tepkime Mekanizması

Kalsiyum hidroksit-puzolan sistemlerinde gerçekleşen puzolanik tepkimelerin mekanizması bir çok araştırmacı tarafından incelenmiştir [81-83]. Puzolanik tepkimeler, beton üretimindeki alkali-agrega tepkimelerine benzer kimyasal mekanizmalar içerirler [73]. Tepkimeleri kontrol eden kademe, silis ve alüminyum içeren yapıların camsı fazdan çözünerek sıvı faza geçmesidir. Camsı fazda silis, oksijen atomları ile bağlanmış olup tetrahedra silis formundadır (Şekil 3.1). Dört oksijen atomundan her biri merkezdeki iki komşu silis atomuna bağlıdır. Ayrıca, camsı faz yüzeyleri, OH^- iyonlarının oluşmasını sağlayan doymamış oksijen ve silis bağları içermektedir. Sersale [74], puzolanik tepkimeleri şu mekanizma ile açıklamıştır: Camsı faz yüzeyindeki O^{2-} iyonlarının su ile tepkimesi sonucu OH^- iyonları oluşmakta, bu nedenle tetrahedra silis'in yüzeyindeki bağlar zayıflamakta ve bağların kırılması sonucunda silis, H_3SiO_4^- olarak çözeltiye geçmektedir. Eğer çözelti Ca^{+2} iyonları içeriyorsa, kalsiyum-silikat-hidratlar oluşmaktadır. Oluşan bu hidratlı bileşikler oldukça zayıf kristal yapıdadırlar.



Şekil 3.1. Camsı Fazdaki Silisin Yapısı [74]

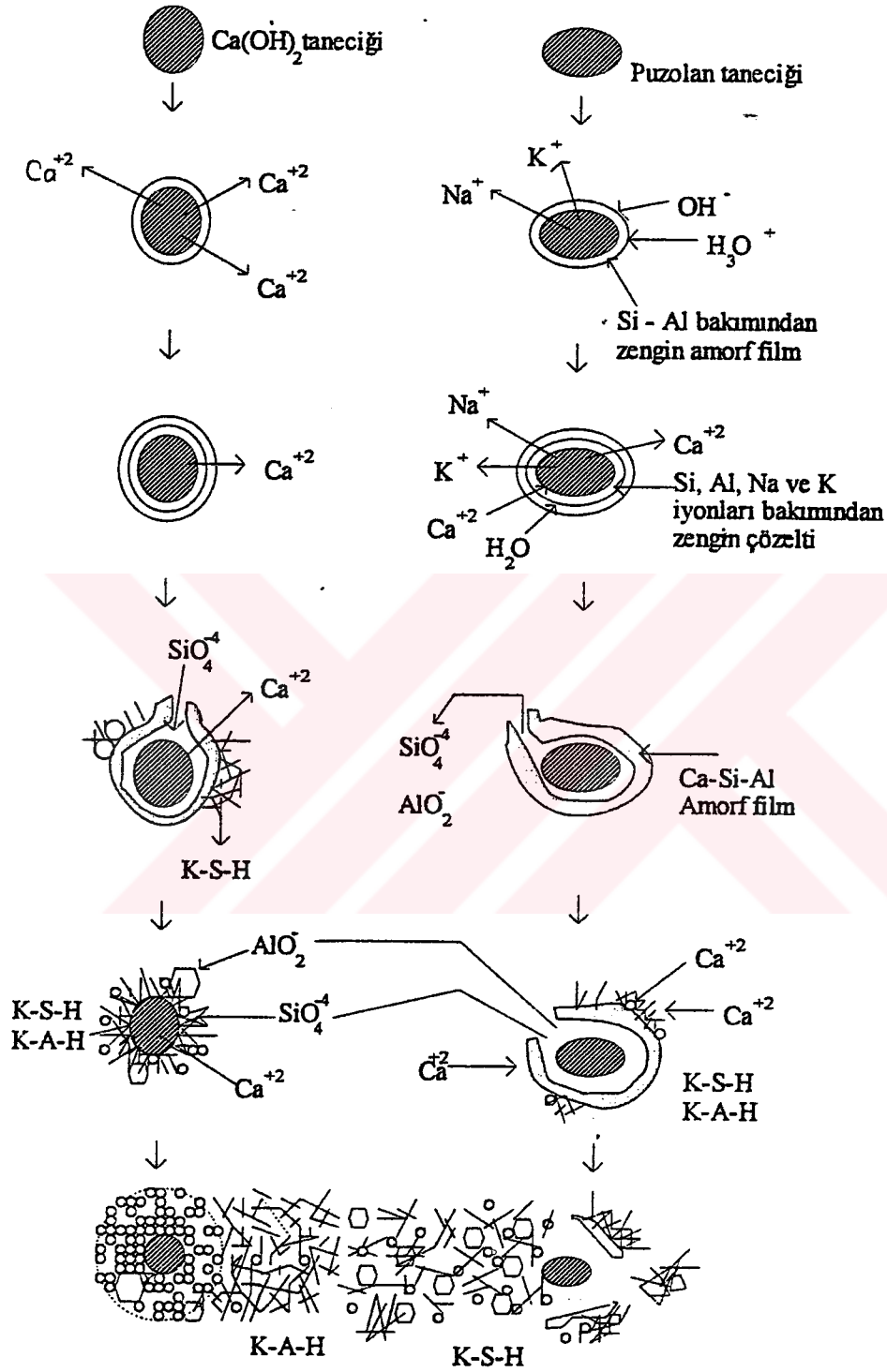
Takemoto ve Uchikawa ise [84], kalsiyum hidroksit'in puzolanlarla olan tepkime mekanizmasını şöyle özetlemişlerdir (Şekil 3.2): Puzolan ve kalsiyum hidroksit su ile karıştırıldıktan sonra, çözelti kalsiyum hidroksit ile doymun hale gelmekte ve pH

12.7'nin üzerine çıkmaktadır. pH değeri yüksek olan bu çözeltide, silis yüzeyindeki SiOH grupları, SiO^- ve H^+ iyonlarına ayrışmakta ve negatif yüklü tanecikler yüzeyden uzaklaşmaktadır. Kalsiyum iyonları bu negatif yüzeylerde adsorplanmakta ve camsı fazın alkalileri sıvı faz içerisinde çözünmektedir. Böylece, yüzeyinde alüminyumca zengin film olan, oldukça ince amorf silis tabakası kalmaktadır. Daha sonra bu tabakadaki SiO_4^{4-} ve AlO_2^- iyonlarının çözünerek, Ca^{+2} ile tepkimesi sonucunda hidratlı bileşikler oluşmaktadır. Bu hidratlı bileşiklerle kalınlığı artan tabaka, osmotik basıncın etkisiyle bozulmakta ve erimektedir. Tepkimeler bu şekilde sürekli olarak devam etmektedir. AlO_2^- iyonları, SiO_4^{4-} iyonlarına göre daha hızlı diffüze olduğundan, genel olarak kalsiyum-silikat-hidratların oluşması için gerekli olan kalsiyum derişiminden daha fazlasına gereksinim duymaktadır. Alüminyum hidratlar daha uzak mesafelerde oluşurken, kalsiyum-silikat-hidratlar camsı faz yüzeyi üzerinde çökmeye eğilim göstermektedirler.

Tepkime ürünleri, ortamdaki puzolanın ve kalsiyum hidroksit'in derişimlerine bağlı olarak değişmektedir. Sersale ve Orsini [85], oluşan başlıca hidratlı yapıların, kalsiyum-silikat-hidrat ($\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) ve dikalsiyum-alümina-silikat-hidrat ($((\text{CaO})_2 \text{Al}_2\text{O}_3 \text{SiO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O})$) olduğunu saptamışlardır. Watt ve Thorne [86], uçucu külün kalsiyum hidroksit ile tepkimesinin, tepkimeye giren silisyum dioksit ve alüminyum oksit miktarlarıyla artış gösterdiğini; fakat demir oksit miktarı ile çok az değiştiğini belirlemişlerdir. Clifton ve arkadaşlarına göre ise [87], tepkime mekanizması, puzolanın belirli özellikleri ve bileşimi yanında daha birçok faktöre bağlı olarak değişmektedir.

3.2.3. Hidratasyon Koşullarının Aktif Sorbentlerin Hazırlanmasına Etkileri

Kalsiyum hidroksit ile yüksek silis içeriğine sahip maddelerin hidratasyonunda, meydana gelen puzolanik tepkimeyi kontrol eden kademe, silis ve alüminyum içeren yapıların çözünerek camsı fazdan sıvı faza geçmesidir [67,88]. Ancak, bu çözünme oldukça yavaş gerçekleşmekte ve hidratasyon koşullarından büyük ölçüde etkilenmektedir. Hidratasyon sırasında oluşan hidratlı yapıların cinsi ve miktarı hidratasyon koşullarına bağlı olarak değişmekte; bu nedenle, elde edilen ürünün fiziksel özellikleri de farklı olmaktadır.



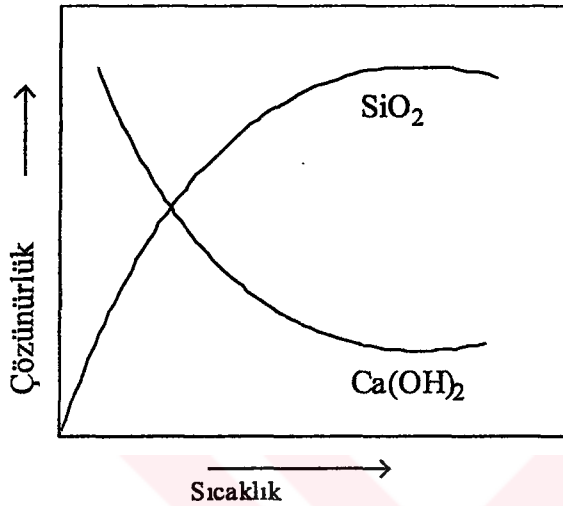
Şekil 3.2. Kalsiyum Hidroksit-Puzolan Sistemindeki Hidratasyon Mekanizması

K-A-H : Kalsiyum Alumina Hidratlar

K-S-H : Kalsiyum Silikat Hidratlar

3.2.3.1. Sıcaklığın Etkisi

Sıcaklık, hidrasyonu etkileyen en önemli değişkenlerden biridir. Sıcaklık yükseldikçe, camsı fazdaki silisyum dioksit'in çözünürlüğü artmakta, buna karşılık kalsiyum hidroksit'in çözünürlüğü azalmaktadır (Şekil 3.3).

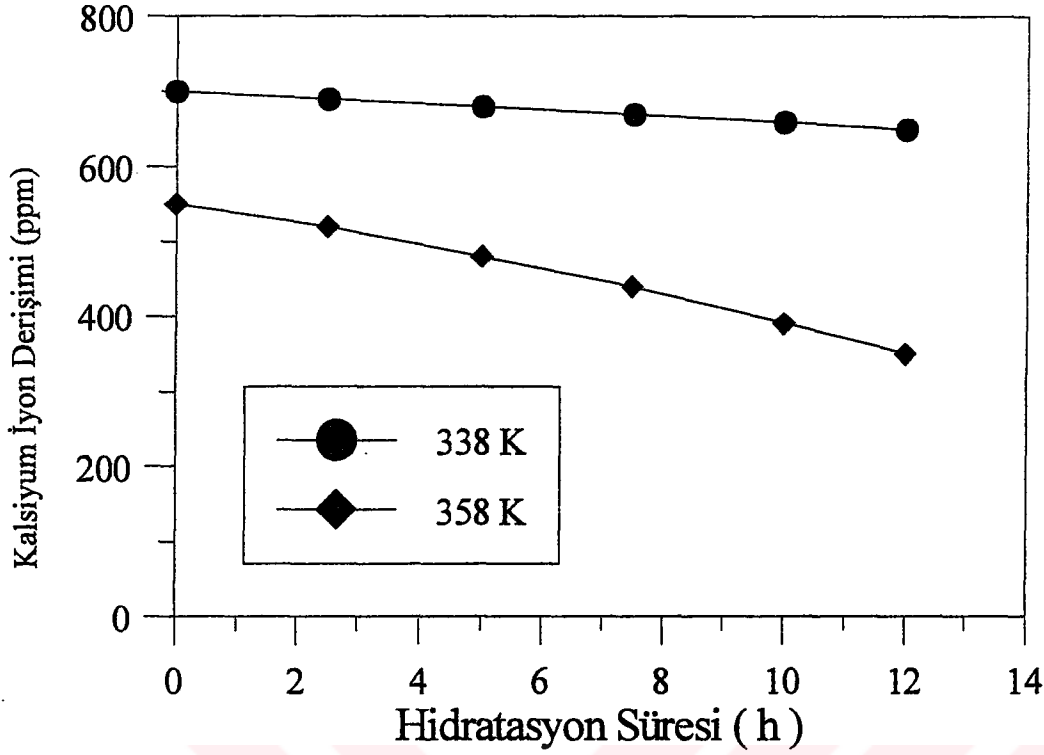


Şekil 3.3 Kalsiyum Hidroksit ve Silisyum Dioksit'in Çözünürlüğünün Sıcaklık ile Değişimi [88]

Puzolanik tepkimeyi kontrol eden kademe, silisyum dioksit ve alüminyum oksit'in çözünürlüğü olduğundan, reaktif yapıların oluşma hızı sıcaklıkla artmaktadır.

Jozewicz ve arkadaşları [89], 343 ve 363 K'de 10-15 µm çapındaki kuvars taneciklerinin sudaki çözünürlüğünü 0.55×10^{-3} ve 0.90×10^{-3} mol SiO₂/kg su olarak saptamışlardır. Sıcaklıktaki 20 K'lik artış, çözünmüş silisyum dioksit miktarını iki katına çıkarmaktadır.

Peterson ve Rochelle [90] hidrasyon sıcaklığının etkisini incelemek amacıyla; 338 ve 358 K aralığını seçmişler ve 12 saatlik hidrasyon süresinde çözeltideki kalsiyum derişimini belirlemişlerdir (Şekil 3.4).



Şekil 3.4 Hidratasyon Sıcaklığının Kalsiyum Çözünürlüğüne Etkisi [90]

Düşük hidratasyon sıcaklığında (338 K), kalsiyum hidroksit'in çözünürlüğünün daha fazla olması nedeniyle başlangıçtaki kalsiyum iyonu derişimi, yüksek hidratasyon sıcaklığındakine göre daha yüksektir. Aynı şekilde, düşük sıcaklık hidratasyonu sonucu elde edilen çözeltinin kalsiyum iyonu derişimi yüksek sıcaklık hidratasyonu sonucu elde edilen çözeltininkinden daha yüksektir. Bunun nedeni silisyum dioksit'in çözünürlüğünün düşük sıcaklıklarda yavaş ve az olması; buna karşılık daha az kalsiyumun iyonunun tepkimeye girmesidir. Sonuçta, elde edilen sorbentin reaktivitesi daha düşük olmaktadır.

Ho ve Shih [91], 328 ve 338 K'de gerçekleştirdikleri hidratasyon deneyleri sonucunda elde edilen sorbentlerin reaktivitelerinde oldukça büyük farklılık olduğunu saptamışlardır. 328 K'de elde edilen reaktif yapıların kalsiyum hidroksit dönüşümü %50 iken, 338 K'de elde edilen reaktif yapıların kalsiyum hidroksit dönüşümü %75 olarak belirlenmiştir.

3.2.3.2. Sürenin Etkisi

Aktif sorbent hazırlamayı etkileyen bir diğer değişken de süredir. Uzun hidratasyon sürelerinde, puzolanın yapısında bulunan silisyum dioksit ve alüminyum oksit'in büyük kısmı çözünmekte ve ortamdaki kalsiyum ile tepkimeye girerek, aktif olan hidratlı yapıları oluşturmaktadır [91]. Ancak, Jozewicz ve Rochelle [92] uçucu kül ile yaptıkları çalışmalarda, her bir sıcaklık için kritik bir hidratasyon süresinin olduğunu saptamışlardır. Kritik hidratasyon süresi, hazırlanan aktif sorbentteki $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 'in dönüşümünün en yüksek olduğu süredir. Kritik hidratasyon süresi, artan sıcaklık ile azalmaktadır. Örneğin; 298 K'de 16 saatlik hidratasyon süresi sonunda elde edilen sorbentin kalsiyum hidroksit dönüşümü %40 iken, 365 K'de 5 saatlik hidratasyon süresi sonunda üretilen sorbentin kalsiyum hidroksit dönüşümü %80 olmaktadır.

Ho ve Shih [91], puzolan olarak uçucu kül kullanarak gerçekleştirdikleri çalışmalarda, 3, 6 ve 12 saatlik hidratasyon sürelerinin sorbentin reaktivitesine etkisini incelemişler ve 6 saatin üzerindeki hidratasyon sürelerinde, sorbentin reaktivitesinde fazla bir değişme olmadığını gözlemişlerdir. Bu durumu, hidratasyon başladıktan sonra, kalsiyum hidroksit ile uçucu küldeki silisyum dioksit'in hemen çözünmeye başladığını ve birbirleri ile tepkimeye girerek, uçucu kül taneciği üzerinde kükürt dioksit'e karşı aktif yapılar oluşturdıkları şeklinde açıklamışlardır.

Grutzeck ve arkadaşları [83], benzer durumu silis dumanı ile yaptıkları çalışmalarda gözlemişlerdir ve buldukları sonuçları aşağıdaki gibi özetlemişlerdir:

- 1) Silis dumanı, kalsiyum hidroksit çözeltisi içinde hızla çözünmektedir,
- 2) Çok kısa bir süre içinde çözelti içindeki silisyum dioksit derişimi doygunluğa ulaşmakta ve silis dumanı taneciği silis açısından zengin bir jel tabakası ile kaplanmaktadır,
- 3) Oluşan bu jel tabakası oldukça kararsızdır ve hızla çözünerek aktif olan kalsiyum-silikat-hidratların oluşumunda bir alt katman rolü oynamaktadır.

Barret ve arkadaşları [93] ise, hidratasyon başladıktan sonra, silisyum dioksit'in çözünürlüğünün oldukça yavaş olmasına rağmen, çözünen kısmın hızla kalsiyum iyonu ile tepkimeye girdiğini ve hidratlı bileşikleri oluşturduğunu gözlemişlerdir.

Bununla birlikte, uzun hidratasyon sürelerinde silisyum dioksit'in çözünürlük hızının düştüğünü ve hidratlı yapıların oluşumunun yavaşladığını tespit etmişlerdir.

3.2.3.3. Puzolan/Ca(OH)₂ Oranının Etkisi

Puzolan/Ca(OH)₂ oranının etkisi, kullanılan puzolanın silisyum dioksit içeriğine bağlıdır. Bu oran, silis dumanı, diyatomit gibi yüksek silisyum dioksit içeriğine sahip olan puzolanlar kullanıldığında düşük değerlerde iken, uçucu kül gibi silisyum dioksit içeriği daha düşük olan puzolanlar için daha yüksek değerlere ulaşmaktadır.

Ho ve Shih [91], uçucu kül ile yaptıkları çalışmalarda, uçucu kül/Ca(OH)₂ oranını 1/1-64/1 aralığında değiştirerek, bu oranın elde edilen sorbentin reaktivite-sine olan etkisini incelemişlerdir. Oranın 1/1-4/1 arasında olduğu durumlarda sorbentin reaktivitesinde bir değişimin olmadığı ve sorbentin kalsiyum hidroksit dönüşümünün %40 olduğu saptanmıştır. Oranın 4/1 ve 32/1 arasında olduğu durumlarda ise, sorbentin reaktivitesi, logaritmik olarak artmış; 32/1 oranının üstündeki değerlerde ise kalsiyum hidroksit dönüşümü %100'e ulaşmıştır. Bunun nedeni, ilave edilen kalsiyum hidroksit'in tamamının hidratlı yapılara dönüşmesidir. Benzer sonuçlara Jozewicz ve arkadaşlarının [92] yaptığı çalışmalarda da varılmıştır. Ancak, puzolan olarak diyatomit kullanıldığında en uygun diyatomit/kalsiyum hidroksit oranının 1/1 olduğu tespit edilmiş ve kullanılan puzolanın silisyum dioksit içeriğinin, oranın belirlenmesinde önemli bir etken olduğu vurgulanmıştır.

Yüksek uçucu kül/Ca(OH)₂ oranlarında sorbentin reaktivitesi artmaktadır; ancak, toz tutma ünitelerinde aşırı partikül yüklenmesi olmaktadır. Bunu engellemek amacıyla, sisteme NaOH, (NH₄)₂HPO₄ vb. maddeler ile alkali ilavesi yapılarak çözeltinin pH'ı yükseltilip, uçucu küldeki silisyum dioksit'in çözünürlüğü artırılmaktadır. Bir diğer alternatif ise, hidratasyon basıncının yükseltilmesidir.

3.2.3.4. Basıncın Etkisi

Puzolan/kalsiyum hidroksit oranının yüksek olması nedeniyle, toz tutma ünitelerindeki aşırı partikül yüklenmesini önlemenin bir yolu, hidratasyonu basınç altında gerçekleştirmektir. Basıncın artmasıyla, puzolanın yapısında bulunan silisyum dioksit

ve alüminyum oksit'in çözünürlüğü hızla artacağından, atmosfer basıncında gerçekleştirilen hidrasyon için gerekli süreden daha kısa sürede ve daha düşük puzolan/kalsiyum hidroksit oranlarında aktif yapılar elde edilmektedir.

Diffenbach ve arkadaşları [25], puzolan olarak uçucu kül kullanarak gerçekleştirdikleri basınçlı hidrasyon çalışmalarında; puzolan/kalsiyum hidroksit oranını (1/1-3/1) aralığında, hidrasyon sıcaklığını 408, 438 ve 473 K, hidrasyon süresini 0.5, 1 ve 2 saat olarak seçerek, bu koşulların sorbent reaktivitesine olan etkilerini incelemişlerdir. 408, 438 ve 473 K hidrasyon sıcaklıklarında uygulanan basınçlar sırasıyla 0.313, 0.701 ve 1.554 MPa'dır. Basıncın artmasıyla silisyum dioksit'in çözünürlüğü hızlanmış; ancak, 1.554 MPa basınca karşılık gelen sıcaklıkta (473 K) oluşan bazı aktif yapıların (kalsiyum-alümina-silikatlar) bozunması, sorbent reaktivitesinde azalmaya neden olmuştur. Basıncın etkisiyle silisyum dioksit'in hemen hemen tamamı kısa bir süre içinde çözündüğü için, hidrasyon süresinin artması sorbent reaktivitesinde önemli bir değişiklik yaratmamıştır. Bu durum, puzolan/kalsiyum hidroksit oranının da optimum bir değerde olmasını gerektirmektedir. Puzolan/kalsiyum hidroksit oranı büyük olduğunda, çözünmüş silisyum dioksit'in tepkimeye girdiği kalsiyum miktarı az olduğundan, elde edilen sorbentin reaktivitesinde düşme olmaktadır.

3.2.3.5. Tane Boyutunun Etkisi

Kullanılan puzolanın tane boyutu, hidrasyon sonucu elde edilen sorbentin reaktivitesini belirleyen bir diğer değişkendir. Tane boyutu küçüldükçe, puzolanın silisyum dioksit içeriği ve yüzey alanı artmaktadır. Bu nedenle, silisyum dioksit'in çözünürlüğü daha hızlı olmakta ve büyük çoğunluğunun da çözünmesiyle daha aktif yapıları sorbentler elde edilmektedir.

Ho ve Shih [91] uçucu kül ile yaptıkları çalışmalarında; -45 μm , +45-53 μm ve +53-88 μm tane boyutu aralığını seçmişlerdir. Eleme işlemi yapılmamış %66.01 SiO_2 içeren uçucu külün;

- 45 μm tanecik aralığında % 77 SiO_2
- + 45 μm - 53 μm tanecik aralığında % 74 SiO_2
- + 53 μm - 88 μm tanecik aralığında % 67 SiO_2

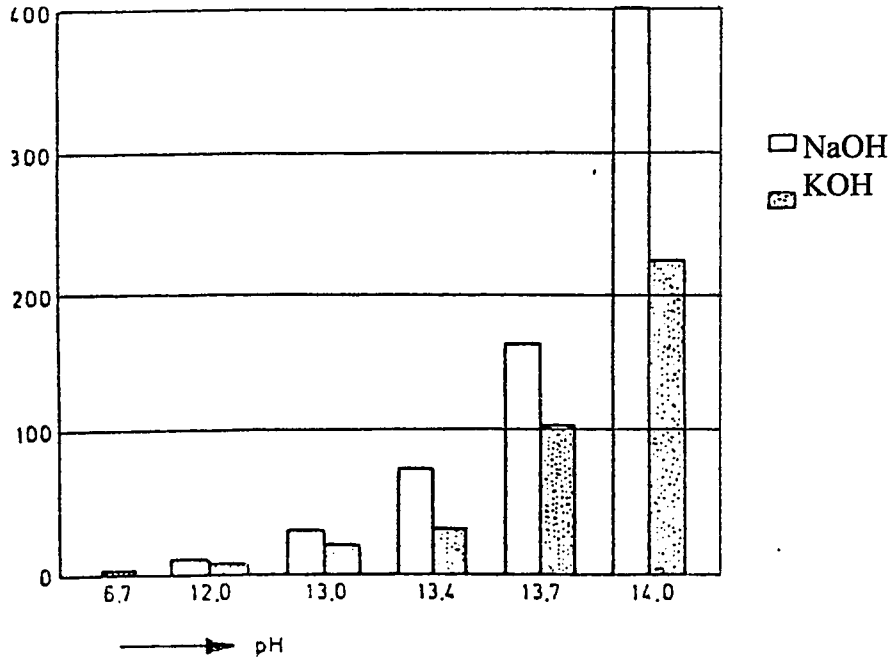
içerdiğini tespit etmişlerdir. - 45 μm tanecik boyutuna sahip uçucu külün hidratasyonu sonucu elde edilen sorbentin, kalsiyum hidroksit dönüşümünün %78, +53-88 μm tanecik boyut aralığındaki uçucu külün hidratasyonu sonucu elde edilen sorbentin kalsiyum hidroksit dönüşümünün ise %56 olduğunu saptamışlardır.

Uçucu küle göre çok daha ince taneli olan silis dumanının veya diatomit'in puzolan olarak kullanıldığı sistemlerde de, hidratasyon sonucu elde edilen sorbentlerin uçucu külden elde edilen sorbentlere göre çok daha reaktif olduğu da saptanmıştır [89].

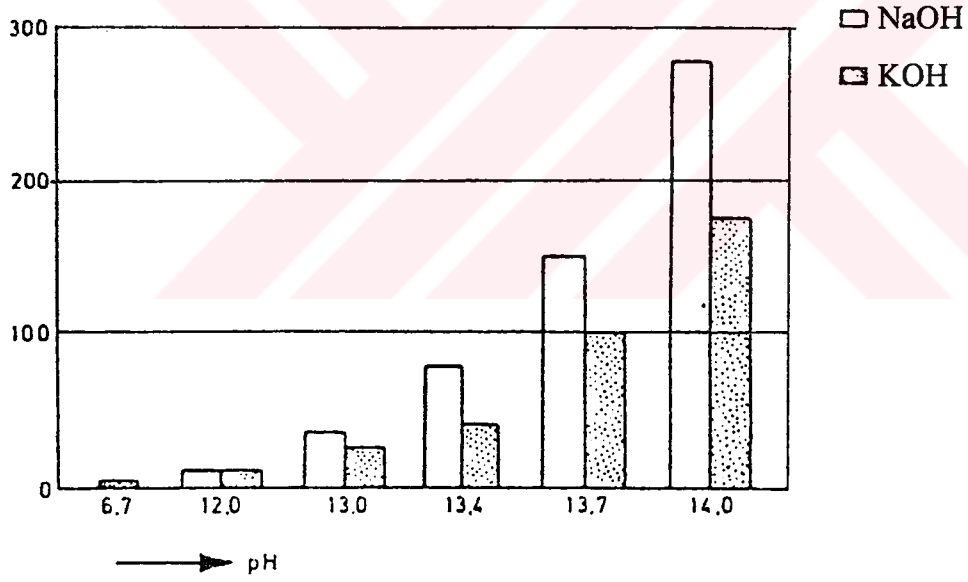
3.2.3.6. Alkali İlavesinin Etkisi

Hidratasyonda puzolanik tepkime, puzolanın yapısında olan silisyum dioksit ve alüminyum oksit'in çözünmesi ile başlar. Ancak, bu çözünme oldukça yavaş gerçekleştiğinden, özellikle silis içeriği düşük olan puzolanlar kullanıldığında sisteme fazla miktarda puzolan eklenmesi gerekmektedir. Bu nedenle, alkali ilavesi ile çözeltinin pH'ı artırılarak çözünürlük hızlandırılmaktadır. Bu amaçla yaygın olarak kullanılan alkali, sodyum hidroksit'tir.

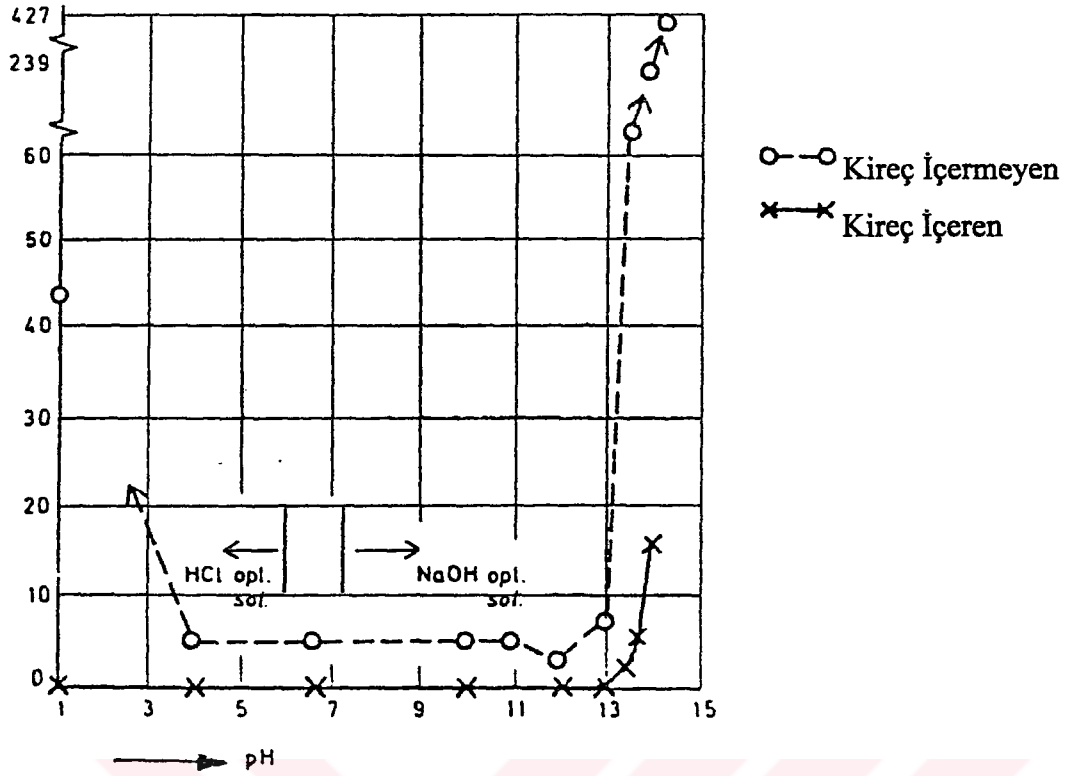
Faraay ve arkadaşları [88] yaptıkları çalışmada, uçucu külde bulunan SiO_2 ve Al_2O_3 'in NaOH ve KOH çözeltilerindeki çözünürlüğünü incelemişlerdir. Araştırmalardan elde ettikleri sonuçlar Şekil 3.5 ve 3.6'daki grafiklerde gösterilmiştir. SiO_2 'in kireç içeren ve içermeyen çözeltilerdeki çözünürlüğünün çözelti pH'ına bağlı olarak değişimi ise Şekil 3.7'deki gibi verilmektedir [94].



Şekil 3.5 Uçucu Külde Bulunan SiO_2 'nin NaOH ve KOH Çözeltilerindeki Çözünürlüğü [94]



Şekil 3.6 Uçucu Külde Bulunan Al_2O_3 'in NaOH ve KOH Çözeltisindeki Çözünürlüğü [94]



Şekil 3.7. SiO_2 'in Kireç İçeren ve İçermeyen Çözeltilerdeki Çözünürlüğünün Çözelti pH'ına Bağlı Olarak Değişimi [94]

Şekil 3.5 ve 3.6'dan görüldüğü gibi, SiO_2 ve Al_2O_3 'in NaOH çözeltisindeki çözünürlüğü KOH çözeltisinden daha fazladır. Şekil 3.7'de verilen sonuçlar uçucu küldeki camsı yapının esas olarak $\text{pH} > 13$ (> 3000 ppm OH^-) olması halinde çözündüğünü göstermektedir. Aynı pH değerine sahip kireç içeren ve içermeyen çözeltilerdeki SiO_2 derişiminin farklı olması ise kireç içeren çözeltide kalsiyum silikatların oluşarak uçucu kül tanecikleri üzerine çökmesiyle açıklanmaktadır [94].

Hidratasyon sırasında uçucu külde bulunan camsı yapının çözünme hızını artıran birçok katkı maddesi çeşitli araştırmacılar tarafından test edilmiştir [95,96]. NaOH'in alkaliniteyi artırıcı ve camsı yapıyı aşındırıcı bir etkisi olması nedeniyle Chu ve Rochelle [95], uçucu kül- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ hidratasyonunu sodyum hidroksit varlığında gerçekleştirmiştir. Yaptıkları çalışmada, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -uçucu kül hidratasyonunun NaOH derişiminin 0.08 M olduğu ortamda gerçekleştirilmesi ile üretilen sorbentin reaktivitesinin arttığını bulmuşlardır. NaOH içermeyen ve 0.08 M NaOH derişimine sahip çözeltilerde gerçekleştirilen hidratasyon ile üretilen sorbentlerin toplam sülfatasyon kapasitelerinin sırasıyla 18 ve 65 mol SO_2 /100 mol $\text{Ca}(\text{OH})_2$ olduğu

bulunmuştur. Peterson ve Rochelle [90] uçucu kül ile yaptıkları çalışmalarda, 0-0.25 M aralığında değişen derişimlerdeki sodyum hidroksit ilavesinin sorbent reaktivitesine olan etkisini incelemişler ve optimum derişimde NaOH ilavesinin gerekli olduğunu saptamışlardır. Yaptıkları çalışmalarda 0.08 M derişiminde NaOH ilave edildiğinde, elde edilen sorbentin kükürt dioksit tutma kapasitesi %41'den %52'ye çıkarken, 0.25 M derişiminde NaOH ilavesinde bu değerin %36'ya düştüğünü gözlemişlerdir.

Ortama sodyum hidroksit ilavesi hidratasyon sıcaklığını da etkilemekte ve düşük hidratasyon sıcaklıklarında elde edilen sorbentin reaktivitesi, yüksek hidratasyon sıcaklıklarında elde edilen sorbentin reaktivitesinden daha yüksek olmaktadır. Bunun nedeni, düşük hidratasyon sıcaklığında kalsiyum hidroksit'in çözünürlüğü arttığı için çözeltideki kalsiyum miktarının artmasıdır. Sodyum hidroksit'in etkisi sonucunda çözünürlüğü artan silis ile tepkimeye giren kalsiyum miktarı artacağından, hidratasyon sonucu elde edilen sorbentler daha aktif olmaktadır. Peterson ve Rochelle [90], sodyum hidroksit ilavesi ile gerçekleştirdikleri hidratasyon deneylerinde; 338 K'de elde edilen sorbentlerin, 358 K'de elde edilen sorbentlerden daha reaktif olduklarını gözlemişlerdir.

Jozewicz ve çalışma arkadaşları [96] uçucu kül/Ca(OH)₂ oranı 23/1 olan karışımı, NaOH derişimi farklı çözeltilere kullanarak 363 K'de 8 saat süre ile hidratlanmıştır. Çözeltideki NaOH derişimini, karışımındaki kalsiyum hidroksit mol miktarının % 0-15'i olacak şekilde değiştirmişlerdir. En yüksek reaktiviteye sahip sorbentin Ca(OH)₂ mol miktarının % 4'ü kadar NaOH içeren çözelti ile gerçekleştirilen hidratasyon sonucu elde edildiğini saptamışlardır.

3.2.3.7. İnorganik Tuz İlavesinin Etkisi

Kalsiyum hidroksit ile silis içeriği yüksek maddelerin hidratasyonu sırasında ortama ilave edilen inorganik tuzlar oluşan hidratlı yapıların cinsini ve miktarını etkileyerek elde edilen sorbentin fiziksel özelliklerini değiştirmektedir.

Kind ve arkadaşları [97], puzolan olarak düşük kalsiyum içeriğine sahip uçucu kül kullanarak yaptıkları çalışmada hidratasyon karışımına CaCl₂, CaSO₃.1/2H₂O,

$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, NaNO_3 , NaOH ve NaCl tuzlarını ilave etmiş ve bu tuzların sorbent reaktivitesine olan etkilerini incelemişlerdir. Hidratasyon karışımına CaCl_2 , $\text{CaSO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tuzlarının ilavesi sonucu elde edilen sorbentlerin yüzey alanının arttığını saptamışlardır. Bu artışın, hidratasyon ortamındaki Ca^{+2} iyonu derişiminin artmasından kaynaklandığı belirtilmiştir. Klorür tuzlarını içeren sorbentlerin nem tutma kapasitelerinin arttığı ve bunun sonucunda SO_2 reaktivitesinin de arttığı belirlenmiştir. Diğer taraftan Na_2SO_3 'ün sorbent reaktivitesini çok az etkilediği, NaNO_3 'ün ise sorbent reaktivitesinde CaCl_2 ile aynı artışı meydana getirdiği gözlenmiştir.

Ishizuka ve arkadaşları tarafından yayınlanan makalede [98], Hokkaido Electric Power Co. Inc. ve Mitsubishi Heavy Industries Ltd. tarafından geliştirilen yeni bir baca gazı desülfürizasyon prosesi tanıtılmıştır. Bu prosesin en önemli özelliği, kireç, alçı ve uçucu külün sıcak su içerisinde bekletilmesi ile üretilen çok aktif bir sorbentin kullanılmasıdır. Proseste, LILAC-50 ve LILAC-85 isimli iki farklı sorbent kullanılmıştır. LILAC-50 sorbenti, % 50 oranında $\text{Ca}(\text{OH})_2$ içeren, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ /uçucu kül/alçı (veya atık sorbent) karışımının 95°C 'de 15 dakika süreyle hidratasyonu ve daha sonra 95°C 'de 12 h bekletilmesiyle; LILAC-85 sorbenti ise % 85 oranında $\text{Ca}(\text{OH})_2$ içeren karışımın hidratasyon sonrası sadece 20 dakika bekletilmesiyle hazırlanmıştır. Bu sorbentlerin desülfürizasyon etkinlikleri, sıcaklığın 288-290 K, SO_2 derişiminin 2000 ppm ve Ca/S mol oranının 1.2 olduğu koşullarda belirlenmiştir. Bu koşullarda, kalsiyum hidroksitin kükürt dioksit giderme verimliliği % 55, LILAC-50 sorbentininki % 75, LILAC-85 sorbentininki ise % 62 olmuştur.

Ho ve Shih [99] yaptıkları çalışmalarda, $\text{CaSO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tuzlarının sorbent reaktivitelerine etkilerini incelemişlerdir. Bu amaçla, öncelikle $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ile $\text{CaSO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ ve/veya $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tuzlarını bulamaç haline getirerek karıştırmış ve kurutmuş; daha sonra aynı tuzlar ile $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ve uçucu külü karıştırarak hidratlamışlardır. Elde edilen sorbentlerin sülfatasyon kapasiteleri karşılaştırıldığında, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 'e göre, uçucu kül içermeyen sorbentlerin ($\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve/veya $\text{CaSO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$) sülfatasyon kapasitelerinin daha düşük olduğu, uçucu kül içerenlerin ise daha yüksek olduğu bulunmuştur. Gerçekleştirdikleri sülfatasyon tepkimesindeki

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ kullanımı, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ için $\% 22.4 \pm 1.1$; $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{CaSO}_3/\text{CaSO}_4$ sorbenti için $\% 14.6 \pm 1.9$ ve uçucu kül/ $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{CaSO}_3/\text{CaSO}_4$ sorbenti için $\% 79.5 \pm 7.8$ olmuştur.

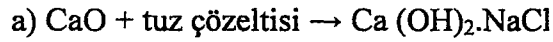
Tsuchiai ve arkadaşları [100], ağırlıkça $\% 30 \text{Ca}(\text{OH})_2$, $\% 30 \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve $\% 40$ uçucu kül içeren karışımın hidrasyonu ile elde ettikleri sorbentin SO_2 ve NO_x 'e karşı reaktivitesinin oldukça yüksek olduğunu saptamışlardır. Sorbent olarak $\text{Ca}(\text{OH})_2$ kullanıldığında sülfatasyon tepkimesindeki Ca kullanımı $\% 36$ iken; hidrasyon yoluyla hazırlanan sorbent için bu değer $\% 84$ olmuştur. Sorbent reaktivitesinde meydana gelen bu değişimin, hidrasyon sırasında oluşan kalsiyum silikat ve etringit yapıları nedeniyle sorbentin yüzey alanında meydana gelen artıştan kaynaklandığı sonucuna varılmıştır.

Uçucu kül/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ oranı 23/1 olan karışımdan hazırlanan sorbentlerin reaktivitesini artırmak amacıyla üç farklı fosfat bileşiği ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, NH_4HPO_4 ve H_3PO_4) test edilmiştir. Fosfat bileşiklerinin uçucu küldeki camsı yapıyı kırıp çözünürlüğü artırarak külün pozolanik reaktivitesini artırdığı saptanmıştır. En yüksek reaktiviteye sahip uçucu kül/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sorbentinin, kalsiyum hidroksit mol miktarının $\%4$ 'ü kadar sodyum ve amonyum fosfat veya $\% 5$ 'i kadar fosforik asit içeren hidrasyon çözeltisi kullanıldığında elde edildiği saptanmıştır [101].

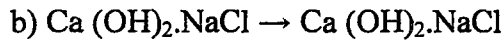
Chu ve Rochelle [95], NaOH ve NaSO_3 katkılı gerçekleştirilen uçucu kül- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ hidrasyonu sonucu elde edilen sorbentlerin SO_2 ve NO_x giderme özelliklerini incelemişlerdir. Katkı maddesi olarak NaOH kullanılması halinde elde edilen sorbentin bazı koşullarda NO_x giderme kapasitesinin birkaç kat arttığını; ancak Na_2SO_3 'ün NO_x gidermede herhangi bir yararlı etkisinin olmadığını saptamışlardır. Buna karşılık, NaOH ve NaSO_3 katkılı hidrasyon sonucu elde edilen sorbentlerin SO_2 giderme kapasitelerindeki artış hemen hemen aynı olmuştur.

3.3. Kalsiyum Hidroksitin Nem Çekici Özelliğe Sahip İnorganik Tuz İlavesi ile Aktiflenmesi

Nem çekici özelliğe sahip inorganik tuzlar, kalsiyum hidroksite ilave edildiğinde, sorbentin yüzeyinde su adsorplama kapasitesinde bir artış meydana gelmektedir.



bulamaç



bulamaç

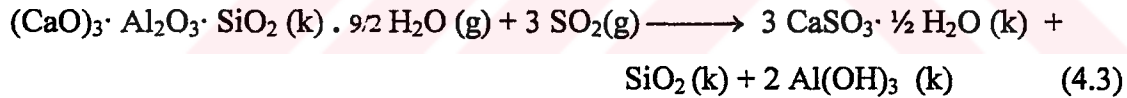
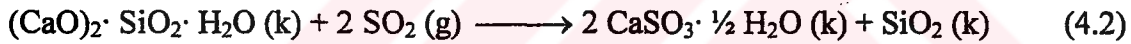
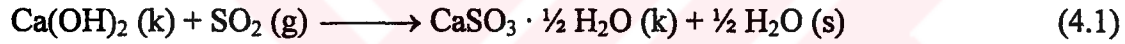
kuru

Saf kalsiyum hidroksite CaCl_2 , NaCl , NaOH ve NaNO_3 tuzları kuru olarak homojen bir şekilde katılmış ve bu tuzların sülfatasyon tepkime dönüşümüne olan etkileri incelenmiştir [105]. Sülfatasyon tepkimesi, 337.4 K'de, 500 ppm SO_2 derişiminde farklı relatif nem içeriğine sahip ortamlarda gerçekleştirilmiştir. Elde edilen en yüksek dönüşüm değerleri (mol SO_2 /mol Ca(OH)_2) incelendiğinde, inorganik tuz ilavesi ile dönüşüm değerlerinde genel olarak bir artmanın olduğu görülmektedir. Ancak, meydana gelen artış, ilave edilen tuzun cinsine ve tepkimenin gerçekleştirildiği ortamın relatif nemine bağlı olarak değişmiştir. Saf kalsiyum hidroksite kıyasla, adsorplanan kükürt dioksit miktarındaki en belirgin artış; % 5 mol oranında CaCl_2 içeren sorbentin, % 72 relatif neme sahip ortamda sülfatasyonu sonucu gerçekleştirilmiştir.

Sülfatasyon kapasitesi % 57 olan kalsiyum hidroksite, NaOH , NaCl ve CaCl_2 tuzları katı olarak katılmış ve bu tuzların etkilerini incelenmiştir [106]. Kalsiyum hidroksite, % 4, 12 ve 18 oranında NaOH katılması sonucu, sülfatasyon kapasitesi lineer olarak artmış ve % 18 NaOH katkısı için % 74'e ulaşmıştır. NaCl ilavesi (% 6, 12 ve 18) sülfatasyon kapasitesini çok az etkilemiş ve bu değerin % 61'e ulaşmasını sağlamıştır. CaCl_2 ise test edilen katkı maddeleri içerisinde en iyi sonucu vermiştir. Bu tuzun, kalsiyum hidroksite % 12 ve 18 oranında katılması sülfatasyon kapasitesinin sırasıyla, % 87 ve 89'a çıkmasını sağlamıştır.

4. AKTİFLENMİŞ KALSİYUM HİDROKSİT SORBENTLERİNİN SÜLFATASYONU

Yatırım maliyeti oldukça düşük olan nemlendirmeli alkali enjeksiyon proseslerinin uygulanması ile kömürün yakılması sonucu oluşan kükürt dioksit'in yarattığı hava kirliliğini önemli ölçüde önlemek mümkündür. Bu proseslerde, baca gazındaki kükürt dioksit'i tutmak amacıyla en yaygın kullanılan sorbent, kalsiyum hidroksit'tir. Ancak, sadece kalsiyum hidroksit'in kullanım veriminin çok düşük olması nedeniyle, aktif hale getirilmiş kalsiyum-silikat-hidratlar, kalsiyum-alümina-silikat-hidratlar gibi sorbentlerin kullanımı tercih edilmektedir. Kükürt dioksit'in aktif hale getirilmiş sorbentler ile verdiği tepkimelerin mekanizması tam olarak anlaşılamamıştır [107-111]. Bu tepkimeler, genel olarak aşağıdaki denklemler ile ifade edilmektedir:



4.1. Sülfatasyon Tepkimesinin Mekanizması

Yukarıda da belirtildiği gibi kalsiyum hidroksitin ve aktif sorbentlerin kükürt dioksit ile olan tepkime mekanizması tam olarak anlaşılamamış; ancak, birçok araştırmacı tarafından olası mekanizmalar ileri sürülmüştür [104, 111-118].

Yapılan çalışmalarda, ilk adım olarak tepkime ürününün ne olduğu belirlenmek istenmiş ve kalsiyum sülfat, kalsiyum sülfat gibi bileşiklerin oluşabileceği saptanmıştır. Glasson ve O'Neill [111], 573 K'den daha düşük sıcaklıklardaki tepkime ürününün kalsiyum sülfat (CaSO_3), 573 - 1273 K arasında ise kalsiyum sülfat (CaSO_4) olduğunu göstermişler ve düşük sıcaklıklardaki tepkime ürününü $\text{CaSO}_3 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ formülü ile ifade etmişlerdir. Ruis-Alsop ve Rochelle [110],

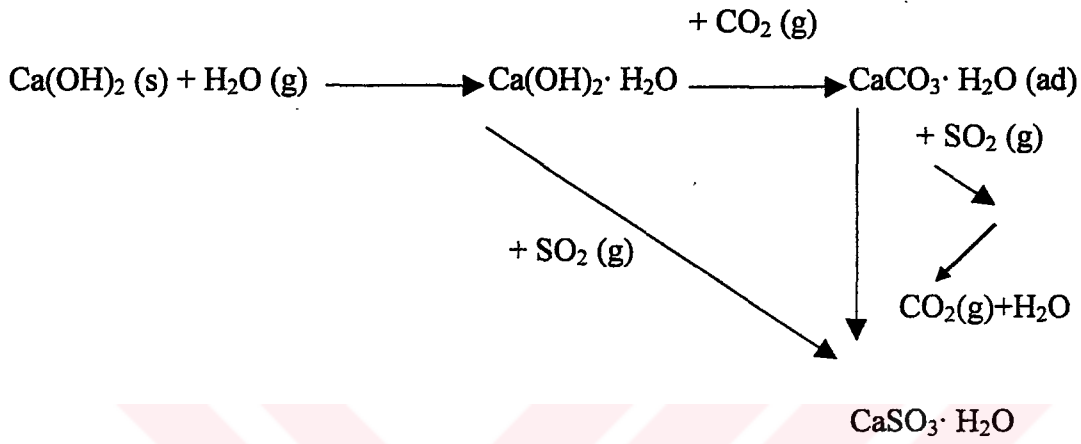
Diffenbach ve arkadaşları [104], Moyeda ve arkadaşları [112] da düşük sıcaklıklardaki tepkime ürününün $\text{CaSO}_3 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ olduğunu saptamışlardır. Lindbauer [113] ile Rice ve Bond [108] ise, baca gazında bulunan oksijen ile bir oksidasyonun gerçekleştiğini ve bunun sonucundaki tepkime ürününün kalsiyum sülfat olduğunu ileri sürmüşlerdir. Klingspor ve arkadaşları [114], sülfatasyon tepkime ürününün ne olduğunu tanımlamamışlar; fakat, benzer koşullarda çalışan Seeker ve arkadaşları [115-116], sabit yataklı bir sistemde 336 ve 411 K'de gerçekleştirdikleri sülfatasyon deneylerinde tepkime ürününün %69-96 oranlarında kalsiyum sülfat içerdiğini, bunun yanında HSO_3^- veya $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{SO}_2$ gibi ara ürünlerin oksidasyonu ile ihmal edilebilecek oranlarda kalsiyum sülfatın oluşabileceğini de belirlemişlerdir. Borgwardt ve arkadaşları da [117], düşük sıcaklıklarda oluşan kalsiyum sülfatın kalsiyum sülfatin oksidasyonu sonucu meydana geldiğini göstermişlerdir.

Sülfatasyon tepkimesinin mekanizması ile ilgili ayrıntılı bir araştırma yapan Irabien ve arkadaşları [118], aşağıda özetlenen sonuçlara ulaşmışlardır:

Sülfatasyon; katı sorbent ile kükürt dioksit arasında bir katı-gaz tepkimesi ve SO_3^{-2} ve Ca^{+2} iyonlarının bir sıvı faz tepkimesi ile $\text{CaSO}_3 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ ürününü oluşturması şeklinde gerçekleşmektedir. Sülfatasyonun başlangıcında; ortamdaki su buharı sorbent yüzeyi üzerinde adsorplanmakta ve adsorplanan miktar tepkimenin gerçekleşmesinde önemli bir rol oynamaktadır (Şekil 4.1). Bağlı nem düşük ise (< %20) tepkime ortamında yeterli miktarda H_2O molekülü bulunmadığı için tepkime gerçekleşmemekte; bağlı nem yüksek ise, yüzeyde adsorplanan su miktarı arttığı için kükürt dioksit molekülü etrafında HSO_3 , $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{SO}_2$ gibi ara ürünlerin simetrik olarak dağılımı sağlandığından tepkime hızı da artmaktadır. Yüksek bağlı nemlerde, tepkime hızının kükürt dioksit derişimine göre sıfırıncı mertebeden olduğu kabul edilmektedir.

Hattori ve arkadaşları [119], kalsiyum silikat hidratlar'ın sülfatasyon tepkime mekanizması konusunda bir araştırma yapmış ve sülfatasyon sırasında sorbentlerin yapısında meydana gelen değişimleri incelemişlerdir. Bu araştırmacıların bulduğu sonuçlara göre, tepkimenin başlangıcında kükürt dioksit, silikat zincirleri içeren taneciğin dış yüzeyinde bulunan kalsiyum tarafından absorplanmaktadır. Bu nedenle,

tepkimenin başlangıcında oldukça yüksek oranlarda kükürt dioksit giderimi sağlanmaktadır. Tepkime başlangıcında oluşan kalsiyum sülfat, tanecik yüzeyinden ayrılırken Si-O-Si bağları oluşmakta ve tanecik içinde bulunan tepkimeye girmemiş kalsiyum yüzeye çıkarak kükürt dioksit ile tepkimeye girmektedir. Bu nedenle, bu tip sorbentlerde kalsiyum kullanım verimi %90'ın üzerine çıkmaktadır (Şekil 4.2).

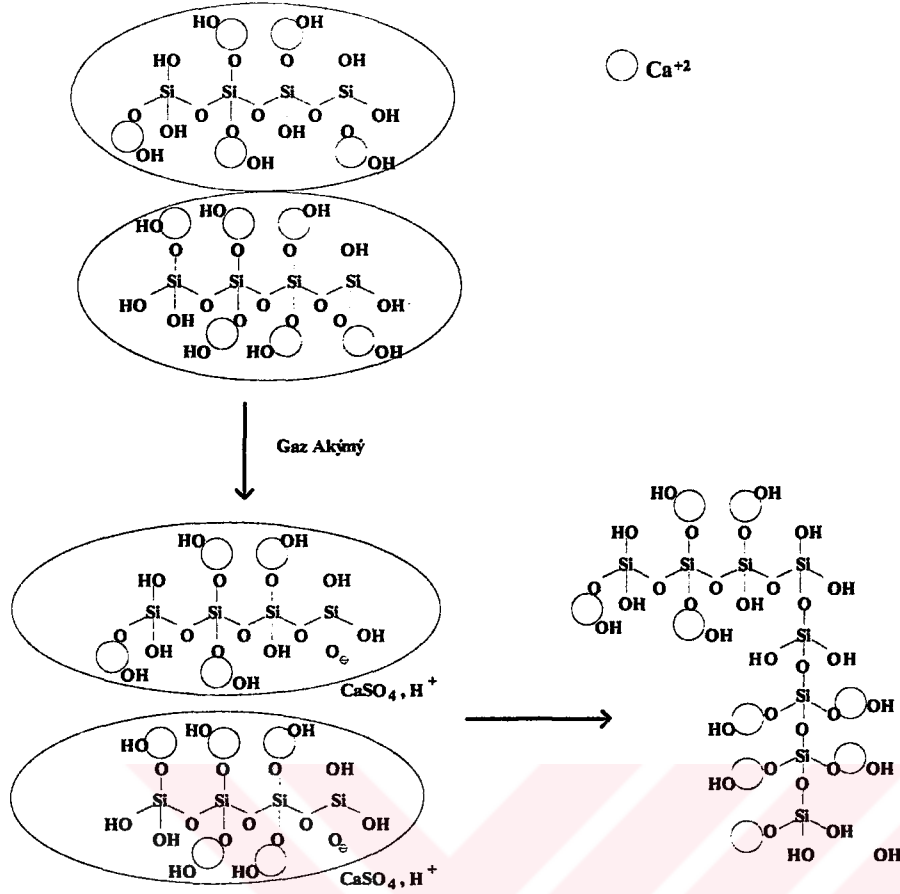


Şekil 4.1 Düşük Sıcaklıklardaki Sülfatasyon Tepkimesi [118]

Sorbent olarak kalsiyum hidroksit'in kullanıldığı durumda ise; tanecik dış yüzeyinde sülfatasyon sonucu kalsiyum sülfat oluşmakta, tepkimeye girmemiş kalsiyum hidroksit taneciği oluşan ürün tabakası ile kaplandığından gözenek tıkanması nedeniyle tepkime durmakta ve bu nedenle sülfatasyon verimi düşük olmaktadır.

4.2. Sorbentin Fiziksel Özelliklerinin Sülfatasyona Etkisi

Kalsiyum hidroksit'in sülfatasyonu gibi katalitik olmayan katı-gaz tepkimelerinde oluşan ürünün molar hacminin, tepkimeye giren katının molar hacminden daha büyük olması toplam gözeneklilik, yüzey alanı, tanecik boyutu, gözenek çap dağılımı gibi fiziksel özelliklerin tepkimedeki önemini artırmaktadır [105,108]. Bu tip tepkimelerde, tepkimeye giren taneciğin yüzeyindeki gözeneklerin oluşan ürün tarafından tıkanması sonucunda dönüşüm tam olarak sağlanamamaktadır [120].



Şekil 4.2. Sülfatasyon Sırasında Aktif Sorbentin Yapısında Meydana Gelen Değişimler [119]

Kükürt dioksit, kalsiyum hidroksit taneciklerinin dış yüzeyindeki gözeneklerden difüze olurken tepkimeye girmekte, kalsiyum sülfat ürün tabakası dış yüzeyde oluşturduktan sonra, tepkimenin devam edebilmesi için kükürt dioksit'in bu tabakanın içinden difüze olması gerekmektedir. Genellikle, oluşan ürünün gözenekleri, kükürt dioksit'in tanecik merkezine ulaşmasını engellemekte ve tepkimenin yavaşlayarak %100'lük dönüşüme ulaşmadan durmasına neden olmaktadır. Bu nedenle, sorbentin toplam gözenek hacmi ve yüzey alanı gibi fiziksel özellikleri, kükürt dioksit tutma kapasitesini önemli ölçüde etkilemektedir. Özellikle sorbentin toplam yüzey alanı, düşük sıcaklıkta gerçekleştirilen sülfatasyon tepkimelerini önemli ölçüde etkilemektedir. Sülfatasyon kapasitesini artırmak için yüksek yüzey alanına sahip aktif sorbentler kullanılmaktadır [89,92,121].

Sorbentlerin sülfatasyon kapasitesini etkileyen bir diğer değişken de tanecik boyutudur. Tanecik boyutunun küçük olması, kükürt dioksit'in tepkimeye girebileceği yüzeyin artmasına neden olmakta ve yüksek dönüşümlere daha kısa sürelerde ulaşılabilir [122].

4.3. Tepkime Ortamındaki Bağlı Nemin Sülfatasyona Etkisi

Kalsiyum hidroksit ve aktif sorbentlerin düşük sıcaklıkta kükürt dioksit tutma kapasitelerini belirleyen en önemli etken tepkime ortamının bağlı nemidir [104,106,123]. Baca gazının bağlı nemi arttıkça, sorbentin adsorblayacağı su miktarı da buna paralel olarak artmaktadır. Sorbent tarafından adsorblanan su miktarı ise kükürt dioksit tutma veriminde önemli rol oynamaktadır.

Aichinger ve arkadaşları [123], sülfatasyon tepkimesinin esas olarak adsorblanan su fazında meydana geldiğini; bu nedenle bağlı nem %20'nin altında ise, sülfatasyon tepkimesinin hiç veya çok az gerçekleştiğini; bağlı nem bu değerin üzerinde ise, nem artış miktarına bağlı olarak, tepkimenin dönüşüm yüzdesinin arttığını saptamışlardır.

Klingspor ve arkadaşları da [114], bağlı nemin düşük olması halinde sorbent tarafından adsorblanan H₂O moleküllerinin hareket etme yeteneğinin çok az olmasının, kalsiyum ve kükürt dioksit'in çözünürlüğünü sınırladığını; bağlı nem yüksek ise, sülfatasyon tepkimesinin adsorblanan su tabakasının kalınlığının artması ile hızlandığını ileri sürmüşlerdir.

Jorgensen ve arkadaşları [105] ise; bağlı nemin artmasıyla, adsorblanan su miktarındaki artışın sülfatasyon sırasında meydana gelen gözenek tıkanmasını en aza indirmede önemli rol oynadığını savunmuşlardır.

Cunill ve arkadaşları [106], aktif sorbent hazırlamada katkı maddesi olarak inorganik tuz kullanımının, yüksek bağlı nemlerde sorbentin yüzeyinde adsorblanan su miktarını artırarak, daha etkin bir kükürt dioksit giderimini sağladığını tespit etmişlerdir. Ruiz-Alsop ve Rochelle [110] de, yaptıkları çalışmada aynı sonuca ulaşmışlardır.

Chu ve Rochelle [95], uçucu kül ile Ca(OH)_2 'in hidratlanmasıyla elde ettikleri sorbentlerin sülfatasyon tepkimesinde tutulan kükürt dioksit miktarının, kükürt dioksit derişimine bağılı olmadığını; kükürt dioksit gideriminin düşük sıcaklıklarda ve yüksek bağıl nemlerde en yüksek değere ulaştığını saptamışlardır. Ayrıca, sorbent hazırlamada kullanılan sodyum hidroksit'in NO_x 'lerin tutulmasını da sağladığını tespit etmişlerdir.



BÖLÜM 5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1. Uçucu Kül, Silis Dumanı ve Kireçtaşı Numunelerine Uygulanan Analizler

Uçucu kül, silis dumanı ve kireçtaşı numunelerinin SiO₂, CaO, MgO, Fe₂O₃, Al₂O₃, SO₃ içerikleri ile kızdırma kayıpları standart analiz yöntemleri uygulanarak saptanmıştır [124-126].

Numunelerin, gözeneklilik, yüzey alanı, ortalama gözenek yarıçapı ve yoğunluk gibi fiziksel özellikleri ise civa porozimetresi ve BET yüzey alanı ölçer kullanılarak saptanmıştır. Ayrıca aktiflenen sorbentlerin taramalı elektron mikroskobu fotoğrafları da çekilmiştir.

5.1.1. Toplam Gözeneklilik Ölçümü

Katıların gözenekliliğinin, gözenek çap dağılımlarının ve yüzey alanlarının civa porozimetresi kullanılarak ölçülmesi, civanın yüksek yüzey gerilimi nedeni ile katı yüzeylerini ıslatmaması prensibine dayanmaktadır. Islatma açısı 90°'den büyük olan bir sıvı, küçük gözeneklere yüzey gerilimi nedeni ile kendiliğinden giremez; sıvının gözeneğin içine girmesi ancak bir dış basınç etkisi ile gerçekleşebilmekte ve uygulanması gereken basıncın büyüklüğü gözenek çapına bağlı olmaktadır. Gözenek çapı küçüldükçe uygulanması gereken basınç artmaktadır. Gözenek çapı ve basınç arasındaki ilişki Washburn eşitliği ile ifade edilmektedir [127].

$$p \cdot r = - 2 \cdot \gamma \cdot \cos \theta \quad (5.1)$$

p : Uygulanan basınç (Pa),

r : Gözenek yarıçapı (μm),

γ : Civanın yüzey gerilimi (N/m)

θ : Civanın ıslatma açısı

Bir civa porozimetresi genel olarak iki kısımdan oluşmaktadır:

- 1) Gözeneklerde tutulan havanın vakum uygulanarak alındığı ve civanın numune kabına dolmasının sağlandığı “civa doldurma hücresi”,
- 2) Basınç uygulanarak civanın katı gözeneklerine girmesinin sağlandığı “basınç hücresi”.

Bu çalışmada kullanılan civa porozimetresi de

- 1) Quantachrome FILLING APPARATUS (Doldurma Hücresi),
 - 2) Quantachrome AUTOSCAN-33 (Basınç Hücresi)
- olmak üzere iki kısımdan oluşmaktadır.

Gözenekliliği ve yüzey alanı ölçülecek numune, tartımı alındıktan sonra cam ölçüm kabına (penetrometre) konulmakta ve ölçüm kabı doldurma hücresine yerleştirilmektedir; burada numuneyi içeren ölçüm kabına vakum uygulanmakta ve mutlak basınç yaklaşık 6.7 Pa değerine düşürüldükten sonra, seçici vananın konumu değiştirilerek ve basınç yavaş yavaş 10.4-13.8 kPa’ a kadar artırılarak ölçüm kabının civa ile dolması sağlanmaktadır; doldurma hücresinin basıncı atmosferik basınca kadar yükseltilerek yarıçapı 200-7 μm aralığında olan gözeneklerin hacmi ölçülmektedir.

Numune ile civanın içinde bulunduğu numune kabı, doldurma hücresinden alınarak AUTOSCAN 33’ deki basınç hücresine yerleştirildikten sonra bir piston kullanılarak yaratılan ve sabit hızla 227.7 MPa’ a çıkarılan basınç, hidrolik bir yağ vasıtasıyla basınç hücresine iletilmektedir. Bu şekilde, yarıçapları 0.0032-7 μm aralığında olan gözeneklerin hacmi ve boyut dağılımları ölçülebilmektedir. Basınç 227.7 MPa değerine ulaştıktan sonra, basınç seçilen bir hızla otomatik olarak ortam basıncına kadar düşürülmekte ve gözeneklere giren civanın bir kısmının dışarı çıkması sağlanmaktadır.

Civanın, uygulanan basıncın etkisiyle girdiği gözenek hacmi ham veri olarak ölçülmektedir. Her iki hücrede de, civanın numune gözeneklerine girmesi sonucu, civa seviyesi azalmakta ve fark bir kapasitans yardımı ile ölçülmektedir. Ölçülen seviye farkı ile ölçüm kabının kesit alanı çarpılmak suretiyle gözenek hacim değerleri elde edilmektedir.

Deneysel olarak ölçülen bu ham veriler, bir paket bilgisayar programı yardımı ile, gözeneklerin silindirik olduğu varsayımı yapılarak, değerlendirilmekte ve numunenin yaklaşık yüzey alanı ile gözenek çap dağılımı saptanabilmektedir.

Ayrıca, ölçülen gözenek hacmi, toplam numune hacminden çıkartılarak gerçek numune hacmi ile yığın ve görünür yoğunluk değerleri de hesaplanabilmektedir.

5.1.2. Yüzey Alanı Ölçümü

Granül veya toz halindeki gözenekli katıların yüzey alanı, numunenin üzerinde tek tabaka moleküller halinde adsorplanan gaz miktarı ölçülerek bulunmaktadır. Gaz fazı ile katı yüzeyi arasında adsorbat moleküllerinin denge dağılımlarının, basınç, sıcaklık, adsorban alanının karakteristiği ile adsorbatın cinsine bağlı olduğu deneysel olarak kanıtlanmıştır. Sabit sıcaklıkta, denge basıncına karşı adsorplanan madde miktarı arasındaki bağıntıya adsorpsiyon izotermi denilmektedir.

Brunauer, Emmett ve Teller (BET) çok katlı adsorpsiyon için basit bir model izoterm geliştirmiş ve bu modeli tek tabaka kapasitesinin ve yüzey alanının elde edilmesinde kullanmışlardır. Aşağıdaki eşitlikleri verilen BET modeli hala yüzey alanı hesaplamasında en çok kullanılan yöntemdir [128].

$$V_a = \frac{V_m C P}{(P_0 - P) \left[1 + (C-1) \frac{P}{P_0} \right]} \quad (5.1.)$$

$$C \propto \exp \frac{q_1 - q_L}{R^* T} \quad (5.2.)$$

V_a : P basıncında adsorplanan gaz hacmi

V_m : Yüzeyin monomoleküler tabaka halinde kaplandığı zamanki gaz hacmi

C : Sabit

P_0 : Adsorplanan gazın doyma buhar basıncı

q_1 : Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı

q_L : Adsorbatın sıvılaştırma ısısı

R : Gaz sabiti

T: Mutlak sıcaklık

Bu eşitlik aşağıdaki gibi lineerleştirilir:

$$\frac{P}{V_a * (P_0 - P)} = \frac{1}{V_m * C} + \frac{C - 1}{V_m * C} \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad (5.3.)$$

$P/[V_a(P_0-P)]$ 'ye karşı P/P_0 grafiğe çizildiğinde elde edilen doğrunun kayımı ve eğiminden V_m ve C değerleri elde edilebilir.

Bazı durumlarda V_a 'ya karşı P/P_0 noktalarının serisini elde etmek zordur veya uygun değildir. Bu koşullarda lineer kısmın en uç noktasına yakın olan tek bir nokta belirlenir ve 1 no'lu eşitlikteki kayım teriminin eğime göre genellikle küçük olduğu kabul edilerek doğrunun orijinden geçtiği varsayılır; eğim çok az bir değişim gösterir.

Bu durumda $\frac{1}{V_m * C} = 0$ veya $C \gg 1$ olacaktır. Eğer $C \gg 1$ ise $C - 1 \approx C$ 'dir. 1

no'lu eşitlik aşağıdaki gibi basitleştirilir:

$$\frac{P}{V_a * (P_0 - P)} = \left(\frac{1}{V_m} \right) * \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad (5.4.)$$

4 no'lu eşitlikten hesaplanan V_m değeri aşağıdaki formülde yerine konularak 1 g adsorbanın yüzey alanı hesaplanır.

$$S = \frac{V_m * \sigma * N_A}{m * V_0} \quad (5.5.)$$

σ : Tek bir adsorplanmış gaz molekülü tarafından kaplanan alan

N_A : Avogadro sayısı

m : Adsorbanın kütlesi

V_0 : Gazın molar hacmi

Bu çalışmada, sorbentlerin BET yüzey alanları Micromeritics marka FlowSorb 2300 model yüzey alan ölçer kullanılarak belirlenmiştir. Yüzey alanı ölçülecek numune,

cam ölçüm kabına konulduktan sonra vakumda ve 383 K'de gaz giderme işlemine tabi tutulmuştur. Bu işlemten sonra numune, yüzey alanı ölçme bölümüne yerleştirilmiş ve adsorbat olarak azot kullanılarak çoklu nokta BET yöntemi ile yüzey alanı ölçülmüştür.

5.1.3.Taramalı Elektron Mikroskobu Deney Koşulları

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) deneyleri JEOL Marka, JSM T330 Model elektron mikroskobunda gerçekleştirilmiştir. SEM çalışmaları, hidratasyon sonucu elde edilen aktif sorbentlerin farklı büyütmelemlerde mikroyapı incelemelerini kapsamaktadır. Aktif sorbentler yaklaşık 30 µm kalınlığında altın ile kaplanmış ve gerilim 20 kV olarak seçilmiştir.

5.2. Hidratasyon Deney Koşulları

Aktif sorbentlerin hazırlanması amacıyla uygulanan hidratasyon işlemleri, inorganik tuz ilaveli ve ilavesiz olarak atmosfer basıncında gerçekleştirilmiştir. İnorganik tuz ilaveli hidratasyon işlemlerinde $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ tuzu kullanılmıştır.

Hidratasyon deneyleri, ağırlıkça puzolan/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ve puzolan/ $(\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O})$ oranları 1/1, su/katı oranı 15/1 olan bulamaçlar kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Hidratasyon işleminde puzolan olarak, Çan ve Yatağan uçucu külleri ile silis dumanı kullanılmıştır. Kullanılan uçucu küllerin ve silis dumanının kimyasal analiz sonuçları ile fiziksel özellikleri Tablo 5.1 ve Tablo 5.2'de verilmiştir.

Hidratasyon deneylerinde kullanılan kalsiyum hidroksit ise, kimyasal bileşimi Tablo 5.1.'de verilen kireçtaşının kalsinasyonu sonucu oluşan kalsiyum oksit'in, su ile hidratasyonu ile elde edilmiştir. Tane boyutu < 250 µm olan kireçtaşı numunesi, büyük bir porselen kapsül içine ince bir tabaka halinde yayılarak 1123 K'de yarım saat süre ile kalsine edilmiştir. Numunenin kalsinasyonu sonucu oluşan kalsiyum oksit, bir beher içinde ve stokiometrik olarak gerekli olan su miktarından daha fazlası ilave edilerek hidratlanmıştır. Elde edilen kalsiyum hidroksit'in içerdiği nem, 383 K sıcaklığındaki etüvde bir gece bekletilerek giderilmiştir.

Tablo 5.1. Uçucu Kül, Silis Dumanı ve Kireçtaşı Numunelerinin Kimyasal Analiz Sonuçları

Numune Adı	SiO ₂ (%)	CaO (%)	MgO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Na ₂ O (%)	K ₂ O (%)	K.Kaybı (%)	SO ₃ (%)
Yatağan Uçucu Külü	48.45	16.56	2.95	5.60	17.80	2.57	2.90	1.25	1.77
Çan Uçucu Külü	52.65	3.85	0.54	12.13	26.61	0.78	1.05	-	2.44
Silis Dumanı	90.80	2.55	0.94	1.93	1.02	-	-	1.57	0.49
Kireçtaşı	3.66	49.91	2.70	0.46	2.04	-	-	41.53	-

Tablo 5.2 Uçucu Kül, Silis Dumanı ve Kireçtaşı Numunelerinin Yoğunluk, Gözenek Hacmi, Yüzey Alanı, Ortalama Gözenek Yarıçapı ve Ortalama Tanecik Çapı Değerleri

Numune Adı	Yığın Yoğunluğu (g/cc)	Görünür Yoğunluk (g/cc)	Gözenek Hacmi (cc/g)	BET Yüzey Alanı (m ² /g)	Ort.Gözenek Yarıçapı (µm)	Ort.Tanecik Çapı (mm)
Yatağan Uçucu Külü	1.47	1.92	0.1565	3.03	0.042	0.047
Çan Uçucu Külü	1.14	1.69	0.2895	18.74	0.041	0.103
Silis Dumanı	0.56	1.06	0.48	13.21	0.150	0.020
Kireçtaşı	1.37	2.29	0.2920	2.45	0.237	0.125

Atmosfer basıncında inorganik tuz ilaveli ve ilavesiz ortamda gerçekleştirilen hidrasyon deneylerinde, Köttermann marka çalkalamalı bir su banyosu kullanılmıştır. Hidrasyon sonucu elde edilen aktif sorbentlerin fiziksel özelliklerine, hidrasyon sıcaklığı ile inorganik tuz ilavesinin etkisi incelenmiştir. Kullanılan su banyosu paslanmaz çelikten olup, en yüksek çalkalama hızı 250 rpm'dir.

Hidrasyon deneyleri farklı sıcaklıklarda (333 ve 363 K), maksimum karıştırma hızında (250 rpm) ve 8 saatlik sürede gerçekleştirilmiştir. Hidrasyon karışımına,

mol Ca(OH)_2 /mol CaSO_4 oranı 2/1 ve 4/1 olacak şekilde farklı miktarlarda $\text{CaSO}_4.1/2\text{H}_2\text{O}$ eklenmiştir. Toplam ağırlığı yaklaşık 12 g olan puzolan+ Ca(OH)_2 ve puzolan+ Ca(OH)_2 + $\text{CaSO}_4.1/2\text{H}_2\text{O}$ karışımları, ağzı kapalı polietilen şişelere konularak, CO_2 içermeyen 180 ml damıtık su ile karıştırılmış ve istenilen hidratasyon sıcaklığındaki su banyosuna yerleştirilmiştir. Su banyosunun hızı 250 rpm'e ayarlanmış ve 8 saatlik süre ile hidratasyon işlemi gerçekleştirilmiştir.

Hidratasyon tamamlandıktan sonra, aktif yapıları içeren çözelti vakum altında filtre edilmiş ve katı madde 378 K'deki etüvde bir gece bekletilerek kurutulmuştur. Daha sonra katı madde havanda öğütülerek $< 250\mu\text{m}$ tanecik boyutuna sahip toz numune elde edilmiştir.

İnorganik tuz ($\text{CaSO}_4.1/2\text{H}_2\text{O}$) ilaveli ve ilavesiz ortamda hidratasyon sonucu elde edilen aktif sorbentlerin, gözenek hacmi, gözenek yarıçapı ve yüzey alanı değerleri Tablo 5.3., 5.4., 5.5'te verilmiştir.

5.3. Nem Çekici Tuz İlavesinin Gerçekleştirildiği Deney Koşulları

Kalsiyum hidroksitin kükürdioksit'e karşı reaktivitesini arttırmanın bir diğer yolu da, bu sorbente nem çekici özelliğe sahip tuz ilave etmektir. Bu amaçla, kalsiyum hidroksite farklı mol oranlarında CaCl_2 , NaCl ve KCl tuzları ilave edilmiştir.

Kalsiyum hidroksite nem çekici tuzların ilavesi mol tuz/mol Ca(OH)_2 oranları 0.05 ve 0.10; tuz çözeltisi/ Ca(OH)_2 oranı 1.5 ml/1 g olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Deneylerde 10 g kalsiyum hidroksit iki farklı tuz içeriğine sahip çözelti ile 303 K'de 10 dakika süre ile karıştırılmıştır. Elde edilen bulamaç 378 K'deki etüvde bir gece bekletilerek kurutulmuştur.

5.4. Sülfatasyon Deney Koşulları

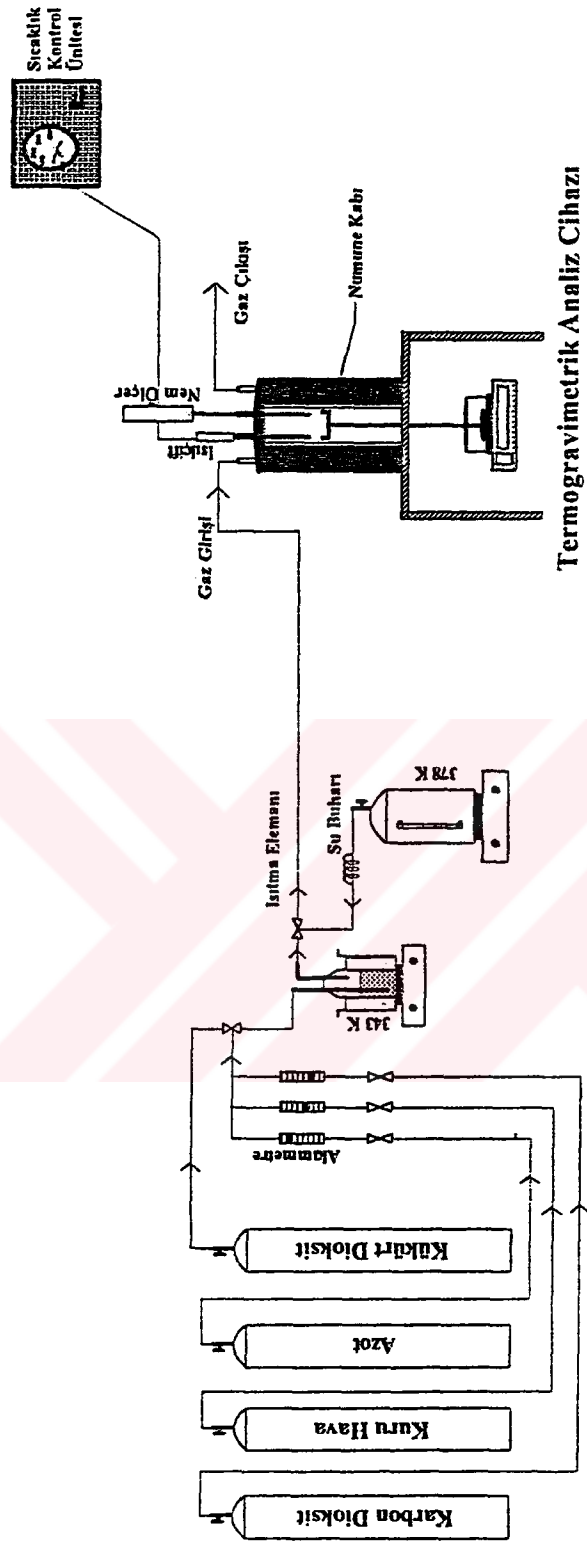
Farklı koşullarda hazırlanan aktif sorbentlerin sülfatasyonu, termogravimetrik analiz prensibine göre çalışan bir sistem kullanılarak da gerçekleştirilmiştir. Bu sistemde; 90 mm çapında ve 115 mm yüksekliğinde bir reaktör kullanılmış ve reaktör sıcaklığı, demir-konstant ısı çifti kullanılarak kontrol edilmiştir (Şekil 5.5).

Sülfatlanacak sorbent, çapı 55 mm olan cam kaba ince bir tabaka halinde yayılarak reaktöre yerleştirilmiştir.

Sülfatasyon öncesi sorbent numunesi, %10 CO₂, %5 O₂, %85 N₂ içeren ve bağıl nemi %55 olan 355 cc/dak debideki gaz karışımı ile ağırlık sabit kalıncaya kadar (~ 60 dak) nemlendirilmiş, daha sonra nemli gaz karışımına 5000 ppm derişiminde kükürt dioksit katılmak suretiyle sabit sıcaklık (338 K) sülfatlanmıştır.

Nemlendirme ve sülfatasyon işlemleri sırasında numunede meydana gelen ağırlık değişimleri ise, Scaltec marka SBA 41 model hassas terazi ile saptanmıştır.





Şekil 5.1 Sulfatasyon Deney Düzenegi

5.5. Sonuçların Değerlendirilmesi

5.5.1. Hidratasyon Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Hidratasyon koşullarının sorbentlerin fiziksel özelliklerine etkilerini saptamak amacıyla, hidratasyon sonrası elde edilen aktif sorbentlerin,

- 1) Toplam gözenek hacimleri (cc/g),
- 2) BET Yüzey alanları (m^2/g) ve
- 3) Ortalama gözenek yarıçapları (μm) ölçülmüştür.

Farklı koşullarda hidratlanarak elde edilen sorbentlerin yukarıda belirtilen fiziksel özellikleri Tablo 5.3, 5.4, 5.5'de özetlenmiştir.

Tablo 5.3. Çan Uçucu Külü ile $Ca(OH)_2$ 'in Atmosfer Basıncında $CaSO_4$ İlavesiz ve İlaveli Ortamda Hidratasyonu Sonucu Elde Edilen Aktif Sorbentlerin Toplam Gözenek Hacmi, Ortalama Gözenek Yarıçapı ve Yüzey Alanı Değerleri

$CaSO_4/Ca(OH)_2$ Mol oranı	Sıcaklık (K)	Toplam Gözenek Hacmi (cc/g)	Ortalama Gözenek Yarıçapı (m^2/g)	BET Yüzey Alanı (m^2/g)
0	333	0.8639	0.0577	29.9256
	363	1.0055	0.0514	39.0827
1 / 4	333	1.0627	0.0668	31.8128
	363	1.0649	0.0409	52.0364
1 / 2	333	1.0400	0.0831	25.0202
	363	1.0888	0.0612	35.6039

Tablo 5.4. Yatağan Uçucu Külü ile $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 'in Atmosfer Basıncında CaSO_4 İlavesiz ve İlaveli Ortamda Hidratasyonu Sonucu Elde Edilen Aktif Sorbentlerin Toplam Gözenek Hacmi, Ortalama Gözenek Yarıçapı ve Yüzey Alanı Değerleri

$\text{CaSO}_4/\text{Ca}(\text{OH})_2$ Mol oranı	Sıcaklık (K)	Toplam Gözenek Hacmi (cc/g)	Ortalama Gözenek Yarıçapı (m ² /g)	BET Yüzey Alanı (m ² /g)
0	333	0.7403	0.0831	17.8132
	363	0.8229	0.0665	24.7623
1 / 4	333	0.6315	0.0711	17.7634
	363	0.8679	0.0659	26.3545
1 / 2	333	0.7273	0.1450	10.0305
	363	0.8167	0.1209	13.5073

Tablo 5.5. Silis Dumanı ile $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 'in Atmosfer Basıncında CaSO_4 İlavesiz ve İlaveli Ortamda Hidratasyonu Sonucu Elde Edilen Aktif Sorbentlerin Toplam Gözenek Hacmi, Ortalama Gözenek Yarıçapı ve Yüzey Alanı Değerleri

$\text{CaSO}_4/\text{Ca}(\text{OH})_2$ Mol oranı	Sıcaklık (K)	ToplamGözenek Hacmi (cc/g)	Ortalama Gözenek Yarıçapı (m ² /g)	BET Yüzey Alanı (m ² /g)
0	333	1.2895	0.0468	55.1027
	363	1.4188	0.0468	60.6880
1 / 4	333	1.3109	0.0506	51.8006
	363	1.2288	0.0271	90.6123
1 / 2	333	1.2241	0.0578	42.3714
	363	1.2991	0.0277	93.6644

Tablodaki sonuçlar incelendiğinde, aktif sorbentlerin fiziksel özelliklerinin, hidratasyon sıcaklığı ve ilave edilen CaSO_4 miktarından etkilendiği görülmektedir. Bölüm 3'te açıklandığı gibi, hidratasyon sırasında oluşan kalsiyum-silikat-hidrat ve kalsiyum-alümina-silikat-hidrat gibi hidratlı yapıların cinsi ve miktarı, elde edilen sorbentlerin fiziksel özelliklerini değiştirmektedir [73-78].

Bu çalışmada elde edilen sorbentlerin fiziksel özelliklerinin hidratasyon koşullarına bağlı olarak değişimi ve varılan sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

5.5.1.1. Sıcaklığın Etkisi

Farklı sıcaklıklarda hidratasyon sonucu hazırlanan aktif sorbentlerin fiziksel özelliklerinin özetlendiği Tablo 5.3., 5.4., 5.5.'deki sonuçlar incelendiğinde, hidratasyon sıcaklığının artmasıyla elde edilen sorbentlerin toplam gözenek hacminin genel olarak çok az arttığı, ortalama gözenek yarıçapının küçüldüğü ve buna paralel olarak, sorbentlerin yüzey alanlarında sıcaklık artışıyla belirgin bir artma olduğu gözlenmiştir.

Hidratasyon sonrası elde edilen sorbentlerin yüzey alanlarındaki artış, hidratasyon sırasında gerçekleşen puzolanik tepkime sonucu oluşan hidratlı yapıların miktarıyla doğru orantılıdır. Hidratasyon sıcaklığının artması sonucu uçucu kül ve silis dumanındaki camsı fazda bulunan silisyum dioksitin çözünürlüğü artmakta, buna karşılık kalsiyum hidroksitin çözünürlüğü azalmaktadır. Puzolanik tepkimeyi kontrol eden adım, puzolandaki silisyum dioksit ve alüminyum oksitlerin çözünerek camsı fazdan sıvı faza geçmesidir [92,93]. Atmosfer basıncında gerçekleştirilen hidratasyonda, sıcaklığın artmasıyla sorbentlerin yüzey alanının artması, puzolanın camsı yapısının çözünürlüğünün, puzolanik tepkime sırasında oluşan hidratlı yapıların miktarını, kalsiyum çözünürlüğünün etkilemesinden daha fazla etkilediğini göstermektedir.

Uçucu külün puzolanik aktivitesinin incelendiği bir çalışmada da hidratasyon sıcaklığındaki artışa paralel olarak ortamdaki alkalinite oluşum hızının ve buna bağlı olarak da uçucu küldeki camsı yapının reaktivitesinin (puzolanik aktivitenin) arttığı saptanmıştır [78].

Düşük sıcaklıkta, baca gazlarından kükürt dioksiti gidermek amacıyla kullanılan sorbentlerin, toplam sülfatasyon kapasitesini (reaktivitesini) belirleyen en önemli özelliklerinden biri sahip oldukları yüzey alanıdır [25, 93]. Bu nedenle, sorbentlerin yüzey alanlarının en yüksek değere ulaştığı 363 K'in en uygun hidratasyon sıcaklığı olduğu sonucuna varılmıştır.

5.5.1.2. İnorganik Tuz İlavesinin Etkisi

Bölüm 3.2.3.7’de de açıklandığı gibi kalsiyum hidroksit ile silis içeriği yüksek maddelerin hidratasyonu sırasında ortama ilave edilen inorganik tuzlar, oluşan hidratlı yapıların cinsini ve miktarını etkileyerek, elde edilen sorbentlerin fiziksel özelliklerini değiştirmektedir.

Bu çalışmada, hidratasyon ortamına farklı oranlarda $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ tuzu ilave edilmiş ve bu tuzun elde edilen aktif sorbentlerin fiziksel özelliklerine olan etkisi incelenmiştir. Katkı maddesi olarak $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ ’ın seçilmesindeki neden, bu maddenin sorbent olarak kireç ve/veya kireçtaşının kullanıldığı desülfürizasyon proseslerinde atık olarak ortaya çıkmasıdır.

Tablo 5.3., 5.4. ve 5.5.’deki sonuçlar incelendiğinde; 333 K’de gerçekleştirilen hidratasyon işlemlerinde, puzolan olarak uçucu kül kullanılması halinde, mol CaSO_4 /mol $\text{Ca}(\text{OH})_2$ oranının 0’dan 1/4’e çıkması, elde edilen sorbentlerin yüzey alanını çok fazla değiştirmemiş; oranın 1/2’ye çıkması ise yüzey alanında bir küçülmeye neden olmuştur. Puzolan olarak silis dumanının kullanıldığı hidratasyon deneylerinde ise, ortama $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ ilavesi, elde edilen sorbentlerin yüzey alanında az da olsa bir azalma meydana getirmiştir. Bunun nedeninin, hidratasyon ortamında çözünmüş Ca^{+} iyonu derişiminin yeterince yüksek olmasına karşılık, düşük sıcaklık nedeniyle puzolanın camsı fazının çözünürlüğünün azalması ve sonuç olarak az miktarda hidratlı yapı oluşması; ayrıca, ortamda bulunan SO_4^{-2} iyonunun, oluşan hidratlı yapıların bir kısmı ile tepkimeye girmesi olduğu sonucuna varılmıştır [99, 129].

Hidratasyon sıcaklığının 363 K’e çıkarılması, hidratasyon karışımına ilave edilen $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ tuzunun, elde edilen sorbentlerin fiziksel özelliklerine etkisinin çok farklı olmasını sağlamıştır (Tablo 5.3., 5.4. ve 5.5).

Puzolan olarak Çan ve Yatağan uçucu külleri kullanılarak hazırlanan sorbentler için, hidratasyon karışımındaki mol CaSO_4 /mol $\text{Ca}(\text{OH})_2$ oranı 1/4 olduğunda elde edilen sorbentlerin yüzey alanlarının en büyük değere ulaştığı görülmüştür. Çan ve Yatağan uçucu külleri kullanılarak gerçekleştirilen hidratasyon işlemlerinde mol CaSO_4 /mol

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ oranı 1/4 olduğunda elde edilen sorbentlerin yüzey alanlarında, CaSO_4 ilavesi yapılmadan elde edilen sorbentlerinkine kıyasla, sırasıyla % 33.14 ve % 6.43 oranında bir artma meydana gelmiştir. Puzolan olarak silis dumanı kullanılması halinde ise hidratasyon karışımına ilave edilen $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ tuzu, elde edilen sorbentlerin yüzey alanlarının artmasını sağlamıştır. Mol CaSO_4 /mol $\text{Ca}(\text{OH})_2$ oranının 1/4 ve 1/2 olduğu karışımların hidratasyonu sonucu elde edilen sorbentlerin yüzey alanlarında, CaSO_4 içermeyen karışımın hidratasyonu ile elde edilen sorbentinkine kıyasla, sırasıyla % 49.31 ve % 54.34 oranında bir artma meydana gelmiştir.

Hidratasyon karışımına ilave edilen $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ tuzunun, elde edilen sorbentlerin yüzey alanında meydana getirdiği artışın, hidratasyon sırasında farklı hidratlı yapıların oluşmasından kaynaklandığı sonucuna varılmıştır. Bu sonucu kanıtlamak amacıyla yüzey alanlarında en fazla değişimin gözlemlendiği Çan uçucu külü ve silis dumanı kullanılarak hazırlanan sorbentlerin tanecik yapıları, Bölüm 5.1.3'te tanıtılan taramalı elektron mikroskobu kullanılarak incelenmiştir. Çan uçucu külü/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ve Çan uçucu külü/ $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CaSO}_4$ karışımlarının, sırasıyla x2000 ve x1500'de çekilmiş görüntüleri Şekil 5.2.'te; silis dumanı/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ve silis dumanı/ $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CaSO}_4$ karışımlarının, sırasıyla x2000 ve x1500'de alınmış görüntüleri Şekil 5.3.'te verilmiştir.

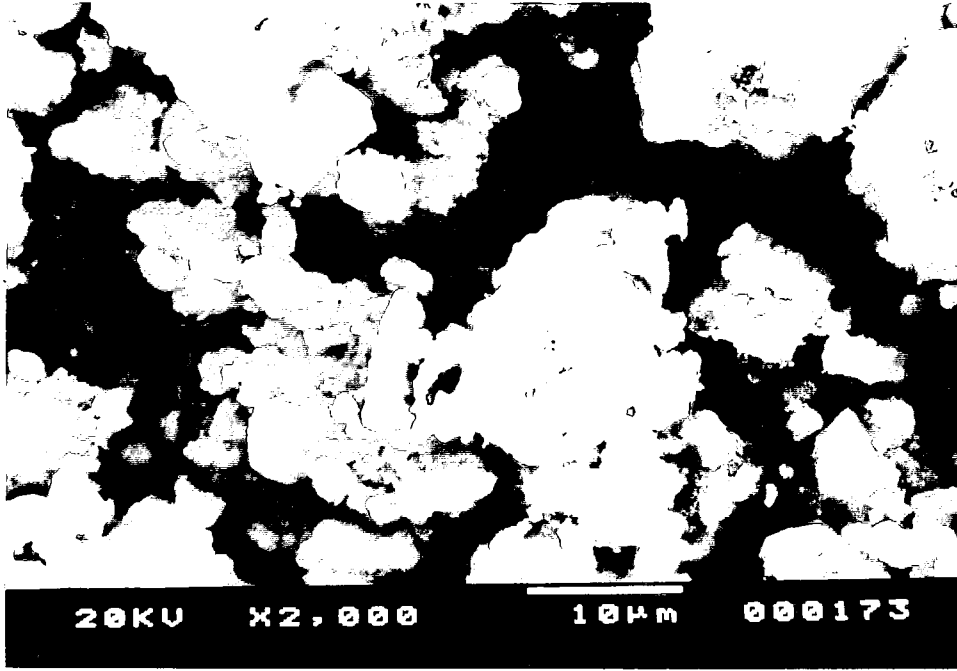
Şekil 5.2. ve Şekil 5.3. incelendiğinde, hidratasyon karışımına CaSO_4 ilavesinin, elde edilen sorbentlerin tanecik yapısını çok fazla etkilediği açıkça görülmektedir. CaSO_4 ilavesiz gerçekleştirilen hidratasyon işlemi sonucu elde edilen aktif sorbentlerin küresel tanecikler üzerine çökmüş şekilsiz ve pürüzlü yapıya sahip hidratlı yapılardan oluştuğu (Şekil 5.2.a ve 5.3.a); hidratasyon karışımına mol CaSO_4 /mol $\text{Ca}(\text{OH})_2$ oranı 1/4 olacak şekilde CaSO_4 ilavesi yapıldığında elde edilen sorbentlerin ise, şekilsiz ve pürüzlü yapıya sahip hidratlı yapıların yanısıra iğne şekle sahip olan kalsiyum alüminat sülfat hidrat yapılarını da içerdiği (Şekil 5.2.b ve Şekil 5.3.b) açıkça görülmektedir.

Ho ve Shih [99], uçucu kül/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ karışımına CaSO_3 ve CaSO_4 tuzlarını ilave ederek gerçekleştirdikleri hidratasyon işlemi sonucu elde ettikleri aktif sorbentlerin

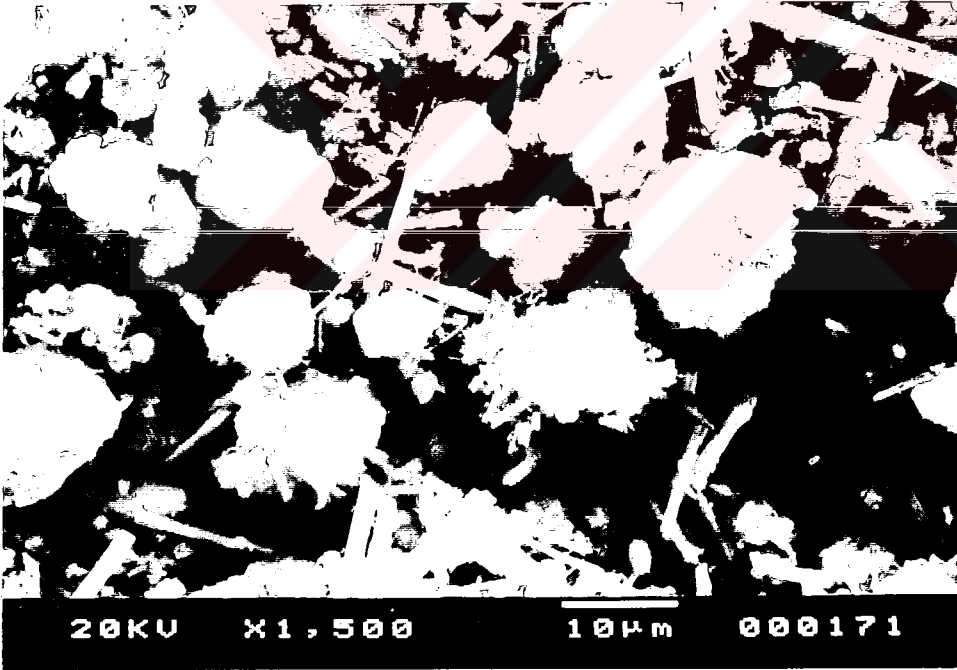
fiziksel özelliklerini incelemişlerdir. Yaptıkları X-Ray ve taramalı elektron mikroskobu deneyleri sonucunda, hidrasyon karışımına CaSO_3 ve/veya CaSO_4 tuzlarının ilavesinin önemli miktarda iğne şekle sahip olan $\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{12}(\text{SO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ (etringit) yapılarının oluşmasına neden olduğunu gözlemişlerdir.

Benzer sonuçlar, başka araştırmacılar tarafından da ortaya konmuştur [92, 98, 100]. Bu çalışmalarda uçucu kül+kalsiyum hidroksit+kalsiyum sülfat içeren karışımın hidrasyonu ile elde edilen sorbentlerin yüzey alanının, hidrasyon sırasında iğne şekle sahip etringit ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$) oluşumu nedeniyle arttığı ve bunun sonucunda sorbent aktivitesinin de arttığı belirtilmiştir.



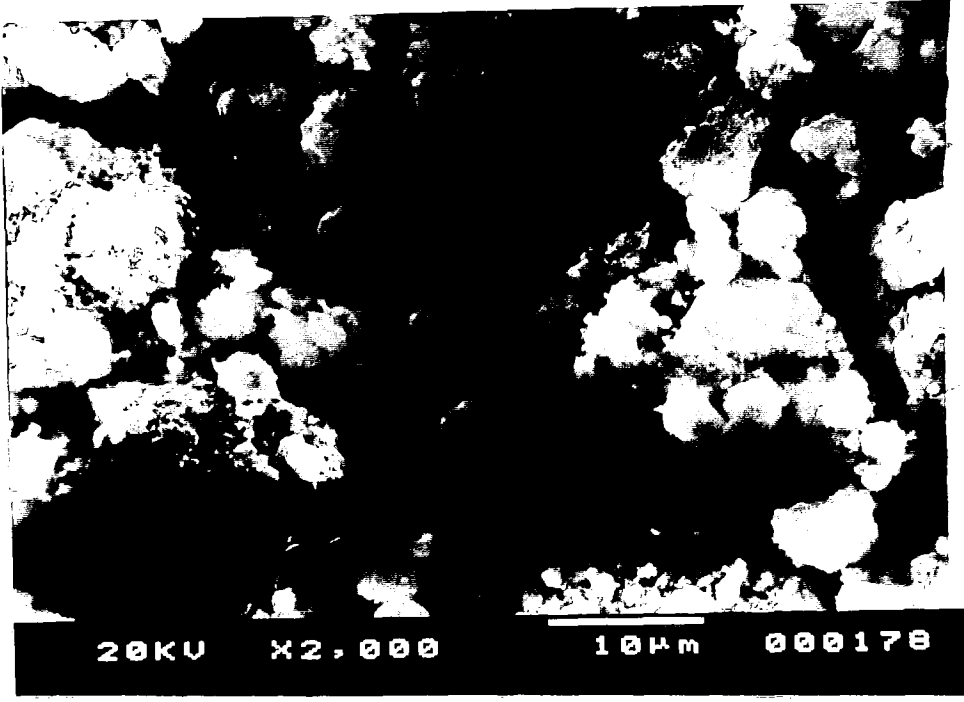


(a)

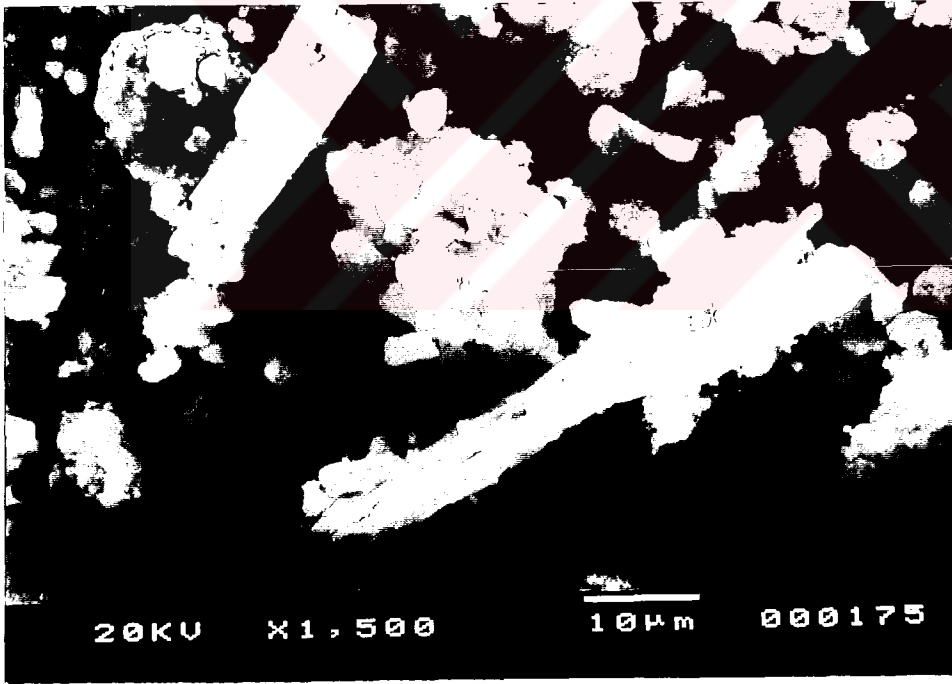


(b)

Şekil 5.2. (a) Çan uçucu külü+Ca(OH)₂ karışımının 363 K’de hidratasyonu ile üretilen aktif sorbentin x2000’de,
(b) Çan uçucu külü+Ca(OH)₂+CaSO₄ karışımının 363 K’de hidratasyonu ile üretilen aktif sorbentin x1500’de çekilmiş SEM görüntüleri



(a)



(b)

Şekil 5.3. (a) Silis Dumanı+Ca(OH)₂ karışımının 363 K’de hidratasyonu ile üretilen aktif sorbentin x2000’de
(b) Silis Dumanı+Ca(OH)₂+CaSO₄ karışımının 363 K’de hidratasyonu ile üretilen aktif sorbentin x1500’de çekilmiş SEM görüntüleri

Mol CaSO_4 /mol $\text{Ca}(\text{OH})_2$ oranının 1/4'ten 1/2'ye çıkarılması puzolan olarak uçucu kül kullanılarak hazırlanan sorbentlerin yüzey alanında bir azalma meydana getirmiştir. Mol CaSO_4 /mol $\text{Ca}(\text{OH})_2$ oranının 1/4'ten 1/2'ye çıkarılması sonucu Çan ve Yatağan uçucu külleri kullanılarak hazırlanan sorbentlerin yüzey alanlarında sırasıyla, % 31.58 ve % 48.75 oranında bir azalma olmuştur. Yüzey alanında meydana gelen azalmanın, hidratasyon ortamında derişimi artan SO_4^{-2} iyonunun, oluşan kalsiyum silikat hidrat ve kalsiyum alümina silikat hidrat yapıları ile tepkimeye girmesinden kaynaklandığı sonucuna varılmıştır [99, 129]. Buna karşılık puzolan olarak silis dumanı kullanıldığında, yüzey alanı, hidratasyon karışımındaki CaSO_4 miktarının artışına paralel olarak az da olsa bir artma (% 3.37) göstermiştir. Bu farklılık, hidratasyon işleminde kullanılan puzolanın kimyasal özelliklerinden kaynaklanmaktadır.

5.5.1.3 Puzolan Cinsinin ve Kimyasal Bileşiminin Etkisi

Hidratasyon işleminde kullanılan puzolan cinsinin ve kimyasal bileşiminin, elde edilen aktif sorbentin fiziksel özelliklerini ve buna bağlı olarak reaktivitesini etkilediği bilinmektedir.

Tablo 5.3., 5.4. ve 5.5'de verilen sonuçlar incelendiğinde, 363 K'de gerçekleştirilen hidratasyon sonucu üretilen sorbentlerin yüzey alanlarının kullanılan puzolanın cinsine ve kimyasal bileşimine bağlı olarak değiştiği görülmektedir. Aynı hidratasyon koşullarında hazırlanan sorbentlerin fiziksel özellikleri, kullanılan puzolanın kimyasal bileşimine bağlı olarak değişmiştir.

Hidratasyon karışımındaki puzolan/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ve puzolan/ $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CaSO}_4$ oranının 1/1 olması hidratasyon ortamındaki çözünmüş Ca^{+2} iyon derişiminin yeterince yüksek olmasını sağlamaktadır. Bu durumda, hidratasyon sırasında oluşan hidratlı yapıların miktarını belirleyen en önemli parametre, hidratasyon sırasında puzolanın camsı yapısından çözünerek çözeltiye geçen SiO_2 ve Al_2O_3 miktarıdır. [130, 131].

SiO_2 içeriği en yüksek puzolan olan silis dumanı (% 90.80) kullanıldığında, hidratasyon ortamında çözünmüş Ca^{+2} ile tepkimeye girecek yeterli miktarda

çözünmüş SiO_2 'in olması oluşan hidratlı yapıların miktarının fazla olmasını sağlamıştır. Buna paralel olarak, elde edilen sorbentlerin yüzey alanları, aynı koşullarda sorbent olarak uçucu kül kullanılarak hazırlanan sorbentlerinkinden büyük olmuştur.

Puzolan olarak kullanılan uçucu küller kıyaslandığında ise, yine % 52.65 SiO_2 içeriğine sahip Çan uçucu külü kullanılarak hazırlanan sorbentlerin yüzey alanının, aynı koşullarda % 48.45 SiO_2 içeriğine sahip Yatağan uçucu külü kullanılarak hazırlanan sorbentlerinkinden daha yüksek olduğu görülmektedir. Buradaki farklılığı yaratan bir diğer faktör, uçucu külün camı yapısında bulunan Al_2O_3 'in de çözeltiye geçmesi ve hidratlı yapı oluşumuna katkıda bulunmasıdır [130]. Bu nedenle puzolan olarak % 26.61 Al_2O_3 içeriğine sahip Çan uçucu külü kullanılması sonucu elde edilen sorbentlerin yüzey alanı, Al_2O_3 içeriği % 17.80 olan Yatağan uçucu külü kullanılarak elde edilenlerinkinden daha yüksek olmuştur.

Puzolan olarak kullanılan maddelerin içerdiği SiO_2 'in kristal yapısı da SiO_2 çözünürlüğünü etkilemektedir. Uçucu küldeki SiO_2 'in kuvars formunda [43], silis dumanındaki SiO_2 'in ise amorf formda olduğu [67] bilinmektedir. Bu nedenle silis dumanının puzolanik aktivitesi uçucu küle kıyasla çok daha yüksektir.

5.5.2. Sülfatasyon Sonuçlarının Değerlendirilmesi

5.5.2.1. Hidratasyon Yoluyla Hazırlanan Sorbentlerin Sülfatasyon Sonuçları

Hidratlanmamış kalsiyum hidroksit ve hidratasyon sonucu elde edilen aktif sorbentler 338 K'de ve % 55 bağıl neme sahip gaz atmosferinde sülfatlanarak toplam sülfatasyon kapasiteleri saptanmıştır. Sülfatasyon deneylerinde aktif sorbent olarak 363 K'de CaSO_4 ilavesiz ve mol CaSO_4 /mol $\text{Ca}(\text{OH})_2$ oranı 1/4 olacak şekilde $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ ilaveli hidratasyon sonucu elde edilen sorbentler kullanılmıştır. Hidratasyon karışımındaki mol CaSO_4 /mol $\text{Ca}(\text{OH})_2$ oranının 1/2 olduğu koşullarda hazırlanan aktif sorbentlerin yüzey alanları daha düşük olduğu (puzolan olarak uçucu kül kullanıldığında) veya çok az arttığı için (puzolan olarak silis dumanı kullanıldığında), bu sorbentlerin sülfatasyon tepkimesi gerçekleştirilmemiştir. Ayrıca,

333 K'de hidratasyon sonucu elde edilen sorbentler de yüzey alanları düşük olduğu için sülfatlanmamıştır.

Sülfatasyonun gerçekleştiği sıcaklığın sülfatlanma verimini etkilemediği daha önce yapılan çalışmalarda belirlenmiştir [91, 131]. Bu nedenle sülfatasyon tepkimeleri, toz tutma ünitelerindeki sıcaklık göz önünde bulundurularak 338 K'de gerçekleştirilmiştir. Düşük sıcaklık sülfatasyon tepkimelerinde, gaz atmosferindeki nem miktarının artmasıyla sorbentlerin sülfatasyon veriminin de arttığı bir çok araştırmacı tarafından saptanmıştır [104, 106, 123, 130]. Ancak endüstriyel uygulamalarda toz tutma ünitelerindeki katı taneciklerin yapışması, korozyon vb. nedenlerden dolayı bağıl nemin % 60'ın üzerinde olmasına izin verilmemektedir. Bu nedenle, sülfatasyon gaz atmosferinin bağıl nem içeriği % 55 olarak seçilmiştir.

Sülfatasyon sırasında meydana gelen ağırlık artışları belli zaman aralıklarında kaydedilerek sülfatasyon TG eğrileri elde edilmiştir. Bu eğrilerden yararlanarak hidratlanmamış Ca(OH)_2 'in ve aktif sorbentlerin toplam sülfatasyon kapasiteleri ve Ca(OH)_2 dönüşümleri hesaplanmış ve Tablo 5.6'da verilmiştir. Ca(OH)_2 dönüşümü aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplanmıştır [91]:

$$\text{Ca(OH)}_2 \text{ dönüşümü (\%)} = \frac{\frac{\Delta W}{(M_1 - M_2)}}{\left(\frac{W_s}{M_2}\right) * R} * 100 \quad (5.6.)$$

W_s : Sorbent miktarı (mg)

ΔW : Sülfatasyon sonucunda gerçekleşen ağırlık artışı (mg)

M_1 : $\text{CaSO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ molekül ağırlığı (mg/mmol)

M_2 : Ca(OH)_2 molekül ağırlığı (mg/mmol)

R : Sorbentin içerdiği Ca(OH)_2 'in ağırlık fraksiyonu

Tablo 5.6. Kalsiyum Hidroksitin ve Farklı Koşullarda Hidratlanarak Hazırlanmış Sorbentlerin Sülfatasyon Sonuçları

Numune Adı	Hidratasyon Karışımındaki CaSO ₄ /Ca(OH) ₂ Oranı	Ca(OH) ₂ Dönüşümü (%)	Toplam Sülfatasyon Kapasitesi (mmol SO ₂ / g sorbent)
Ca(OH) ₂	-	13.25	1.54
Yatağan	0	33.59	1.95
	1 / 4	34.14	1.98
Çan	0	42.11	2.45
	1 / 4	53.40	3.10
Silis Dumanı	0	54.25	3.15
	1 / 4	69.65	4.04

Tablo 5.6'daki sonuçlar incelendiğinde, sorbent olarak kalsiyum hidroksit'in kullanılması halinde, kalsiyum hidroksit dönüşümünün oldukça düşük bir değer olan % 13.25'e ulaşabildiği görülmektedir. Bunun nedeni, sülfatasyon ilerledikçe oluşan ürünün, sorbent taneciğinin yüzeyini kaplayarak, kükürt dioksitin taneciğin iç kısmına difüzyonunu engellemesidir. Bilindiği gibi, sülfatasyon sonucu oluşan ürünün molar hacminin, kalsiyum hidroksitinkinden daha büyük olması, tanecik yüzeyinin ürün tabakası ile tıkanmasına neden olmaktadır. Bunun sonucunda, kalsiyum hidroksit taneciklerinin dış yüzeyi sülfatlanırken, taneciğin iç kısmı sülfatlanmadan kalır ve tepkime % 100 dönüşüme ulaşmadan durur. [100, 105].

Kalsiyum hidroksit dönüşümünü arttırmak amacıyla büyük yüzey alanına sahip aktif sorbentlerin kullanımı tercih edilmelidir. Bölüm 5.2'de belirtilen hidratasyon koşullarında hazırlanmış olan aktif sorbentlerin Ca(OH)₂ dönüşümlerinin % 33.59-69.65 aralığında değiştiği görülmektedir.

Sorbentlerin toplam sülfatasyon kapasitelerinin, kalsiyum hidroksit için 1.54 mmol SO₂/g sorbent olduğu; aktif sorbentler için ise 1.95-4.04 mmol SO₂/g sorbent aralığında değiştiği de saptanmıştır.

Katalitik olmayan katı sorbent-kükürt dioksit tepkimesinde toplam sülfatasyon kapasitesini etkileyen en önemli faktörlerden biri sorbentin yüzey alanı olduğu için, hidrasyon sonucu aktif yapılar oluşturularak yüzey alanı artırılmaktadır. Sorbentin yüzey alanı ile Ca(OH)_2 dönüşümü (%) arasındaki değişimin verildiği grafik incelendiğinde (Şekil 5.4.), dönüşümün yüzey alanındaki artışa paralel olarak arttığı görülmektedir.

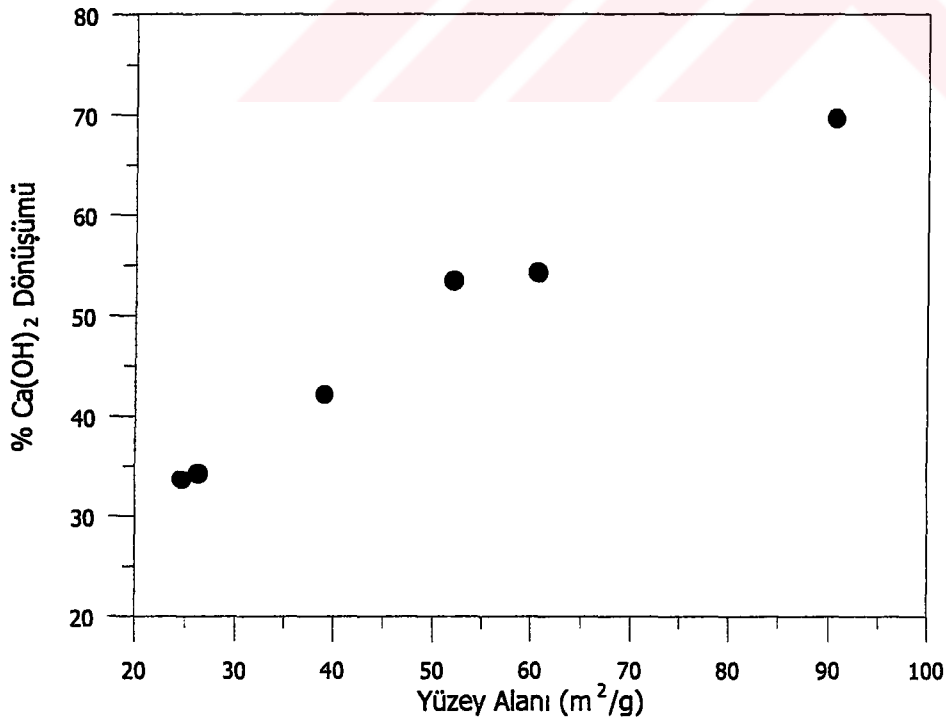
Sorbentin yüzey alanı ile Ca(OH)_2 dönüşümü (%) arasında, korelasyon katsayısı $r^2= 0.981$ olan aşağıdaki lineer eşitlik elde edilmiştir:

$$y= 20.631 + 0.5565 x \quad (5.7.)$$

y: Ca(OH)_2 dönüşümü (%)

x: Sorbentin yüzey alanı (m^2/g)

5.7. eşitliğini kullanarak hesaplanan Ca(OH)_2 dönüşümleri (%) ile deneysel veriler kıyaslandığında en küçük hatanın % 0.28, en büyük hatanın ise % 7.14 olduğu belirlenmiştir.



Şekil 5.4. Sorbentlerin % Ca(OH)_2 Dönüşümlerinin Yüzey Alanı ile Değişimi

Aktif sorbentlerin % Ca(OH)_2 dönüşümü ve toplam sülfatasyon kapasitesinde meydana gelen artış, kullanılan puzolanın cinsine bağlı olarak da değişmiştir. Puzolan olarak silis dumanı kullanıldığında elde edilen sorbentlerin yüzey alanı en büyük olmuş ve bu sorbentlerin toplam sülfatasyon kapasiteleri, aktif sorbentler içinde en yüksek değerlere ulaşmıştır. Puzolan olarak kullanılan uçucu küller karşılaştırıldığında ise, yüksek SiO_2 ve Al_2O_3 içeriğine sahip Çan uçucu külü kullanılarak hazırlanan sorbentlerin yüzey alanları ile toplam sülfatasyon kapasiteleri, aynı koşullarda Yatağan uçucu külü kullanılarak hazırlanan sorbentlerinkinden daha fazla olmuştur.

Hidratasyon karışımına mol CaSO_4 /mol Ca(OH)_2 oranı 1/4 olacak şekilde $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ tuzu ilave edilerek hazırlanan aktif sorbentlerin Ca(OH)_2 dönüşümleri ile toplam sülfatasyon kapasitelerinin, tuz ilavesiz hazırlanan sorbentlere kıyasla daha yüksek olduğu yine Tablo 5.6.'dan görülmektedir. Bu artışın nedeni, 5.5.1.2.'de açıklandığı gibi, $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ ilavesi ile iğne şekle sahip kalsiyum alüminat sülfat hidratlı yapıların oluşması ve sorbentin yüzey alanının artmasıdır.

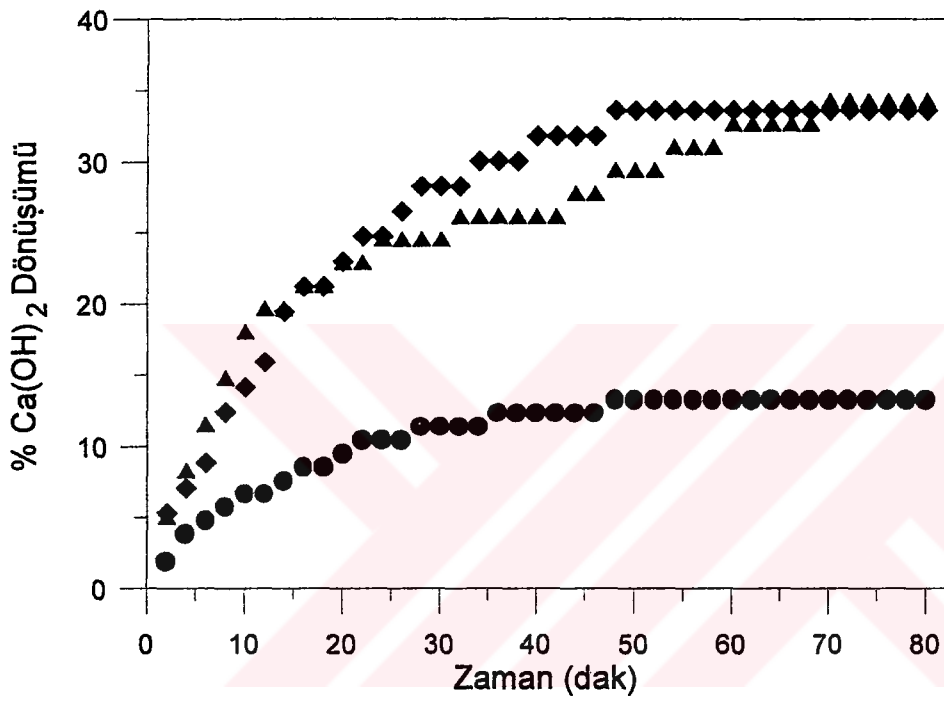
Ho ve Shih [99] yaptıkları çalışmada, kalsiyum hidroksiti farklı oranlarda CaSO_4 ve CaSO_3 tuzları ile karıştırarak hidratlamış ve hidratasyon sonucu elde ettikleri maddenin toplam sülfatasyon kapasitesinin, kalsiyum hidroksite kıyasla çok düşük olduğunu saptamışlardır. Bunun, çözünen CaSO_3 ve CaSO_4 kristallerinin kalsiyum hidroksit taneciklerinin yüzeyine çökerek sülfatasyonu engellemesinden kaynaklandığını ileri sürmüşlerdir. Bu sonuç, $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ tuzunun sülfatasyon tepkimesini negatif yönde etkilediğini açıkça ortaya koymaktadır. Ancak, puzolan+ Ca(OH)_2 + CaSO_4 veya CaSO_3 karışımının hidratasyonu sırasında oluşan kalsiyum alüminat sülfat hidratlı yapılar sülfatasyon tepkimesinde inert davranmaktadır; ancak bu yapılar sorbentin yüzey alanını arttırdığı için, sülfatasyon kapasitesi daha yüksek olmaktadır.

5.5.2.1.1. Sülfatasyon TG Verilerinden Türetilen Dönüşüm-Zaman Eğrilerinin Değerlendirilmesi

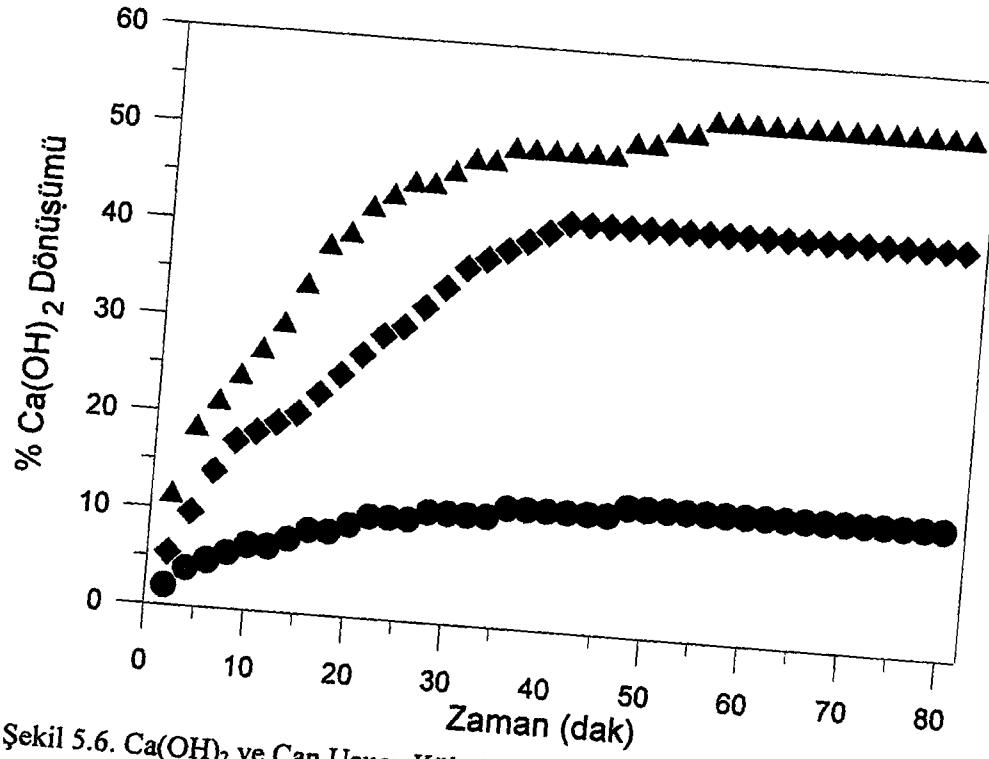
Sorbentlerin sülfatasyon TG verilerinden türetilen Ca(OH)_2 dönüşümü-zaman grafikleri Şekil 5.5.-5.7.'de verilmiştir. Grafiklerde, kalsiyum hidroksit ile farklı

koşullarda hidratlanarak aktiflenmiş sorbentlerin Ca(OH)_2 dönüşümü (%)-zaman eğrileri karşılaştırılmıştır.

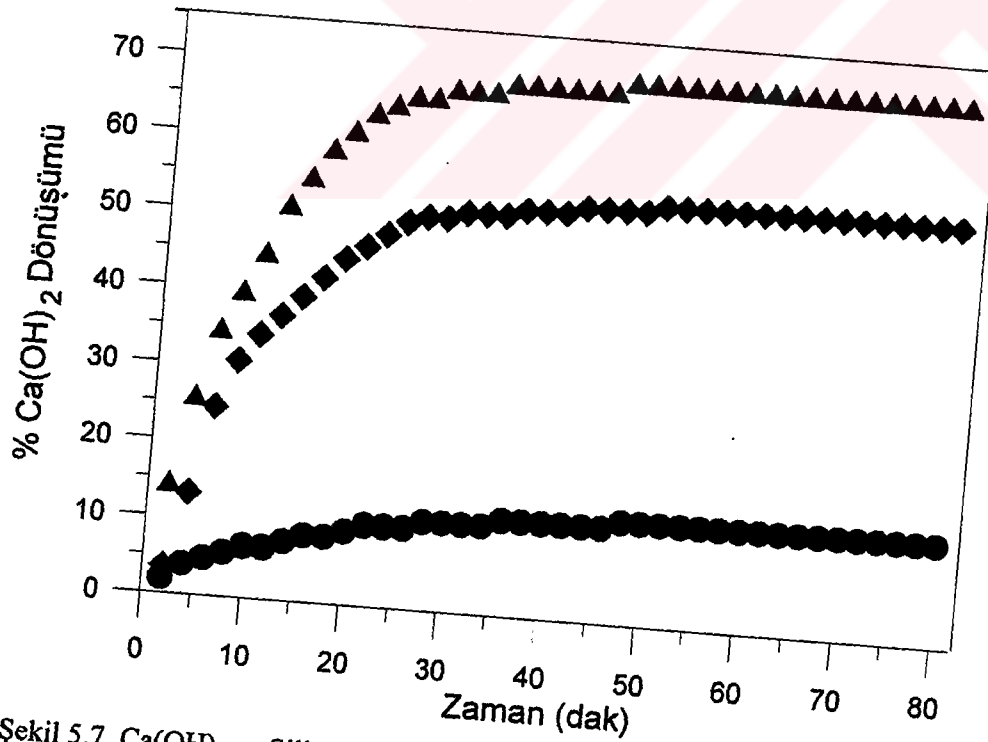
Grafikler incelendiğinde, farklı koşullarda hidratasyon yolu ile üretilen aktif sorbentlerin sülfatasyon hızının ve en yüksek dönüşüm değerlerinin, hidratlanmamış Ca(OH)_2 'e göre çok yüksek olduğu görülmektedir.



Şekil 5.5. Ca(OH)_2 ve Yatağan Uçucu Külü ile Ca(OH)_2 'in Farklı Koşullarda Hidratasyonu ile Elde Edilen Sorbentlerin Sülfatasyonlarına Ait Dönüşüm-Zaman Eğrileri (● : Ca(OH)_2 ; ◆ : Ca(OH)_2 -U.Kül ; ▲ : Ca(OH)_2 - CaSO_4 - U.Kül)



Şekil 5.6. Ca(OH)_2 ve Çan Uçucu Külü ile Ca(OH)_2 'in Farklı Koşullarda Hidratasyonu ile Elde Edilen Sorbentlerin Sülfatasyonlarına Ait Dönüşüm-Zaman Eğrileri (● : Ca(OH)_2 ; ♦ : Ca(OH)_2 -U.Kül ; ▲ : Ca(OH)_2 - CaSO_4 - U.Kül)



Şekil 5.7. Ca(OH)_2 ve Silis Dumanı ile Ca(OH)_2 'in Farklı Koşullarda Hidratasyonu ile Elde Edilen Sorbentlerin Sülfatasyonlarına Ait Dönüşüm-Zaman Eğrileri (● : Ca(OH)_2 ; ♦ : Ca(OH)_2 -S.Dumanı ; ▲ : Ca(OH)_2 - CaSO_4 - S.Dumanı)

Puzolanlar içinde en düşük SiO_2 içeriğine sahip Yatağan uçucu külü kullanılarak hazırlanan aktif sorbentlerin sülfatasyon özelliklerinin diğerlerinden farklı olduğu görülmektedir (Şekil 5.5.). Bu puzolan kullanılarak $\text{CaSO}_4.1/2\text{H}_2\text{O}$ ilaveli ve ilavesiz koşullarda hidratasyon ile elde edilen sorbentlerin, kalsiyum hidroksit dönüşümlerinin zamanla değişimi hemen hemen birbirinin aynı olmuştur. Bunun nedeni $\text{CaSO}_4.1/2\text{H}_2\text{O}$ ilaveli ve ilavesiz koşullarda elde edilen sorbentlerin yüzey alanlarının birbirine çok yakın olmasıdır (Tablo 5.4.). SiO_2 içeriği daha yüksek olan Çan uçucu külü kullanılarak hazırlanan aktif sorbentler karşılaştırıldığında ise (Şekil 5.6.), $\text{CaSO}_4.1/2\text{H}_2\text{O}$ ilaveli hidratasyon ile hazırlanan sorbentin yüzey alanı diğerinden daha yüksek olduğu için (Tablo 5.3.) bu sorbentin sülfatasyon hızı ve % $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dönüşümü daha yüksek olmuştur. Aynı değişim en yüksek SiO_2 içeriğine sahip puzolan olan silis dumanı kullanılarak hazırlanan aktif sorbentler için de söz konusudur (Şekil 5.7.).

Hidratasyon yoluyla elde edilen aktif sorbentlere ait $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dönüşümü-zaman eğrilerinin, ürün tabakasından difüzyonunu etkin olmadığı sülfatasyon başlangıcında doğrusal, daha sonra iç bükey şekle sahip olduğu görülmektedir (Şekil 5.5-5.7.).

Yatağan uçucu külü kullanılarak hazırlanan $\text{CaSO}_4.1/2\text{H}_2\text{O}$ ilaveli ve ilavesiz aktif sorbentlerin sülfatasyon tepkimeleri $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dönüşümleri ~ % 20 değerine ulaşınca kadar hızlı gerçekleşmiş, daha sonra yavaşlamış ve ~ % 34 dönüşüme ulaşınca durmuştur (Şekil 5.5.). Çan uçucu külü kullanılarak $\text{CaSO}_4.1/2\text{H}_2\text{O}$ ilavesiz hidratasyon ile elde edilen aktif sorbentin sülfatasyon tepkimesi, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dönüşümü ~ % 35'e ulaşınca kadar hızlı gerçekleşmiş ve dönüşüm % 42.11 olunca durmuştur. Aynı uçucu kül kullanılarak $\text{CaSO}_4.1/2\text{H}_2\text{O}$ ilaveli hidratasyon ile elde edilen sorbent için bu değerler sırasıyla, ~ % 45 ve % 53.4 olmuştur (Şekil 5.6.). Silis dumanı kullanılarak $\text{CaSO}_4.1/2\text{H}_2\text{O}$ ilavesiz ve ilaveli hidratasyon sonucu hazırlanan sorbentler için sülfatasyon tepkime hızının yavaşladığı ve durduğu $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dönüşümü değerleri ise sırasıyla; ~ % 49 ve % 54.25 ve ~ % 65 ve % 69.65 olmuştur (Şekil 5.7.). Bu değişimin nedeni, aktif sorbentlerin yüzey alanlarını birbirinden farklı olmasıdır.

5.5.2.2 Nem Çekici Tuz İlave Edilerek Hazırlanmış Sorbentlerin Sülfatasyon Sonuçları

Kalsiyum hidroksite nem çekici özelliğe sahip CaCl_2 , KCl , NaCl tuzlarının Bölüm 5.3'te açıklanan koşullarda ilavesiyle hazırlanan aktif sorbentler de 338 K'de % 55 bağıl neme sahip gaz atmosferinde sülfatlanarak toplam sülfatasyon kapasitesi saptanmıştır.

Sülfatasyon sırasında meydana gelen ağırlık artışları kaydedilmiş ve bu verilerden yararlanılarak toplam sülfatasyon kapasiteleri hesaplanarak Tablo 5.7'de verilmiştir. Ayrıca sorbentlerin toplam sülfatasyon kapasitelerinin zamanla değişimi de Şekil 5.8.-5.10.'daki grafiklerde gösterilmiştir.

Tablo 5.7. Kalsiyum Hidroksite Nem Çekici Tuz İlave Edilerek Hazırlanmış Sorbentlerin Sülfatasyon Sonuçları

Numune Adı	Karışımındaki mol tuz / mol $\text{Ca}(\text{OH})_2$ oranı	Toplam Sülfatasyon Kapasitesi (mmol SO_2 / g sorbent)	Süre (dak)
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	-	1.54	48
CaCl_2	0.05	2.34	68
	0.10	8.77	184
KCl	0.05	3.82	82
	0.10	8.75	174
NaCl	0.05	3.42	74
	0.10	8.35	136

Tablo 5.7. incelendiğinde kalsiyum hidroksitin toplam sülfatasyon kapasitesinin 1.54 mmol SO_2 /g sorbent gibi düşük bir değere ulaştığı görülmektedir. Kalsiyum hidroksite toplam sülfatasyon kapasitesini arttırmak amacıyla CaCl_2 , KCl , NaCl gibi nem çekici tuzların ilave edilmesiyle hazırlanan aktif sorbentlerin toplam sülfatasyon kapasiteleri ise 2.34-8.77 mmol SO_2 /g sorbent aralığında değişmiştir. Kalsiyum hidroksite ilave edilen tuz miktarının artması, toplam sülfatasyon kapasitesinin de

artmasını sağlamıştır. Tuz/Ca(OH)₂ mol oranının 0.05'ten 0.10'e çıkması, elde edilen sorbentin toplam sülfatasyon kapasitesinin, CaCl₂ için 3.75, KCl için 2.29, NaCl için 2.44 katına çıkmasını sağlamıştır. Ancak, mol tuz/mol Ca(OH)₂ oranının artması yapışma ve tıkanma problemi yarattığı için ilave edilen tuz miktarı daha fazla artırılmamıştır.

Kalsiyum hidroksit-kükürt dioksit tepkimesinde sülfatasyonun ilerlemesiyle, kükürt dioksitin ürün tabakasından difüzyonunun engellenmesi ve buna bağlı olarak sülfatasyonun düşük dönüşümlerde durmasının, sorbent yüzeyinde adsorplanan su miktarı artırılarak önlenilebileceği çeşitli araştırmacılar tarafından belirtilmiştir. Bu amaçla kalsiyum hidroksite eklenen nem çekici tuzların CaSO₃.1/2H₂O ürün tabakasının özelliklerini modifiye ederek, kükürt dioksitin taneciğinin içinde tepkimeye girmemiş kalsiyum hidroksite ulaşmasını kolaylaştırdığı belirtilmiştir [104, 105, 106].

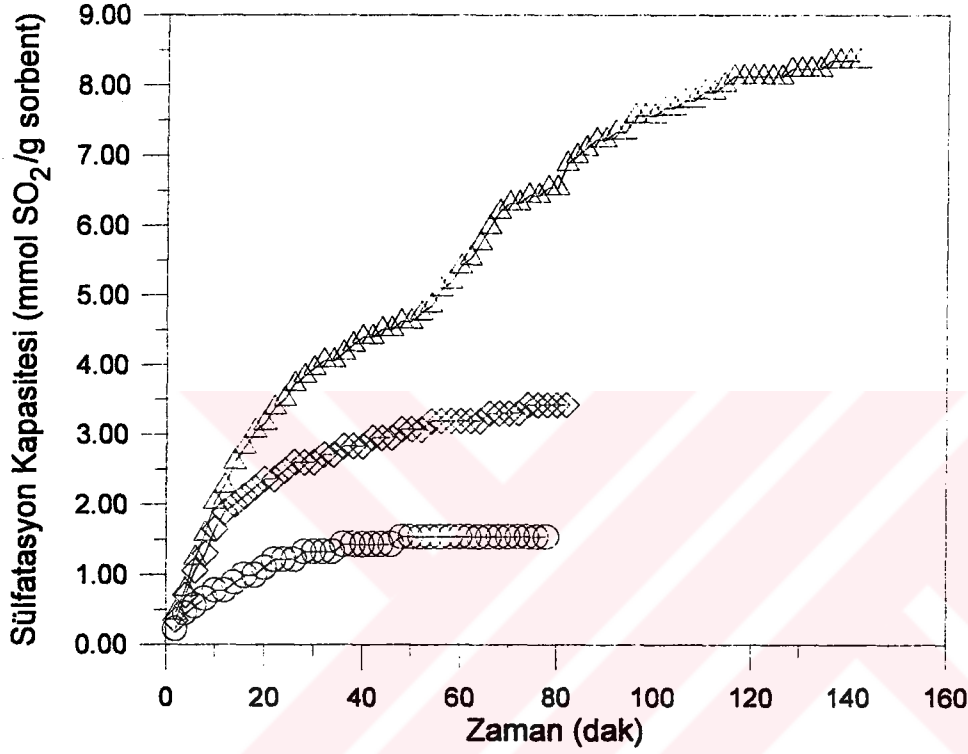
5.5.2.2.1. Sülfatasyon TG Verilerinden Türetilen Sülfatasyon Kapasitesi-Zaman Eğrilerinin Değerlendirilmesi

Nem çekici tuz ilavesiyle hazırlanan sorbentlerin sülfatasyon TG verilerinden türetilen sülfatasyon kapasitesi-zaman grafikleri Şekil 5.8-5.10'da verilmiştir. Sülfatasyon kapasitesi-zaman grafiklerinde, kalsiyum hidroksit ile 0.05 ve 0.10 mol tuz/mol Ca(OH)₂ oranlarında tuz ilavesi ile hazırlanmış sorbentlerin sülfatasyon kapasitelerinin zamanla değişimi karşılaştırılmıştır.

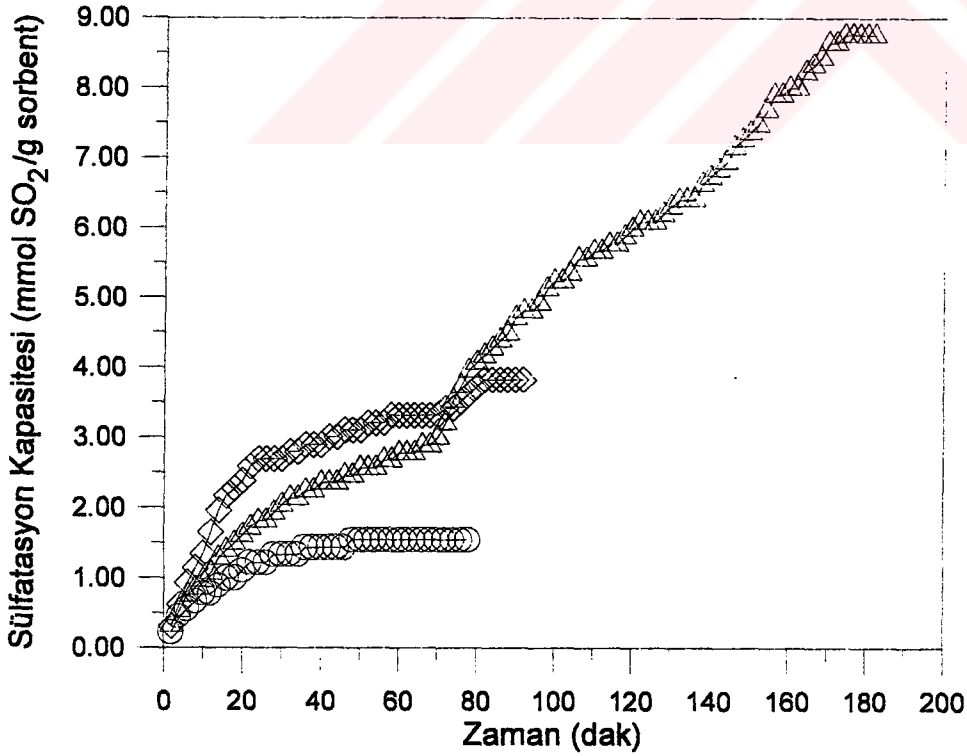
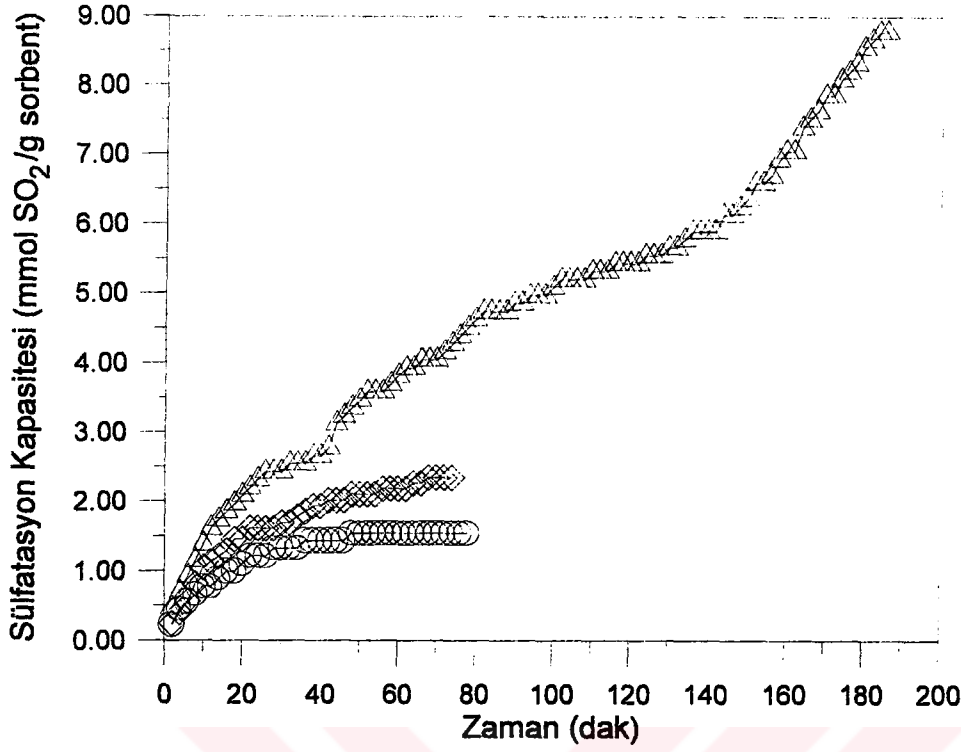
Grafikler incelendiğinde nem çekici tuz ilavesiyle elde edilen sorbentlerin sülfatasyon kapasitelerinin, kalsiyum hidroksite göre çok daha yüksek olduğu görülmektedir. Yine grafiklerden mol tuz/mol Ca(OH)₂ oranının artmasıyla sorbentin sülfatasyon kapasitelerinde artma meydana geldiği de görülmektedir.

Tuz/Ca(OH)₂ mol oranının 0.05 olduğu sorbentlerin sülfatasyon tepkimelerinin genel olarak ilk 20 dakikada hızlı gerçekleştiği ve sülfatasyonun ilerlemesiyle oluşan ürün tabakasından kaynaklanan tıkanma nedeniyle yavaşlayarak ~60-80 dakika sonunda durduğu görülmektedir (Şekil 5.8.-5.10.).

Tuz/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ mol oranının 0.10'e çıkarılmasının, elde edilen sorbentlerin sülfatasyon özelliklerinin çok farklı olmasını sağladığı Şekil 5.8.-5.10.'da verilen grafiklerden açıkça görülmektedir. Kalsiyum hidroksite ilave edilen tuz miktarının artırılması, toplam sülfatasyon kapasitesini artırırken, sülfatasyon süresinin çok uzamasına neden olmuştur.



Şekil 5.8. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ve NaCl ilaveli $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 'in Sülfatasyonlarına Ait Sülfatasyon Kapasitesi-Zaman Eğrileri (O: $\text{Ca}(\text{OH})_2$;
◊: mol NaCl/mol $\text{Ca}(\text{OH})_2 = 0.05$; Δ: mol NaCl/mol $\text{Ca}(\text{OH})_2 = 0.10$)



Tuz/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ mol oranı 0.10 olan sorbentlerin sülfatasyon eğrileri incelendiğinde, ürün tabakasından difüzyonunu etkin olmadığı tepkime başlangıcında (ilk 25 dakika), sülfatasyon tepkimesinin hızlı olduğu; daha sonra bir süre yavaşlayarak tekrar hızlandığı ve bu olayın en az iki kez tekrarlandığı görülmektedir. Bunun nedeni, nem çekici tuzların sülfatasyon gaz karışımındaki su buharının etkisiyle aşırı nem tutmaları sonucu erimeleri ve ürün tabakası tarafından tıkanan sorbent yüzeyindeki gözeneklerin açılmasını sağlamalarıdır. Bu etki sonucu açılan gözenekler, kükürt dioksitin tanecik iç yüzeyine difüze olmasını ve burada tepkimeye girmemiş kalsiyum hidroksiti sülfatlamasını sağlamaktadır [104, 105, 106].

Nem çekici tuz ilaveli sorbentlerin sülfatasyon eğrilerinden açıkça görüldüğü gibi (Şekil 5.8.-5.10.), mol tuz/mol $\text{Ca}(\text{OH})_2$ oranının 0.10 olması durumunda toplam sülfatasyon süresi 3 saati aşmıştır. Özellikle, CaCl_2 ilavesi ile hazırlanan sorbentin sülfatasyonunun 3 saatin sonunda hala devam ettiği görülmektedir. Bu sorbentlerin kullanılacağı düşük sıcaklık desülfürizasyon proseslerinde, enjeksiyon bölgesinde başlayan sülfatasyonun esas olarak toz tutma ünitelerinde (torba filtreler, elektrostatik filtreler) gerçekleştiği bu sistemlerde sorbent-gaz temas süresinin 1/2-1 h arasında olduğu bilinmektedir [25]. Bu durumda sorbentlerin 1 h sonundaki sülfatasyon kapasiteleri temel alındığında, mol tuz/mol $\text{Ca}(\text{OH})_2$ oranının 0.10 olduğu sorbentler için en iyi sonucu veren tuzun NaCl olduğu, bunu CaCl_2 ve KCl'ün izlediği; 0.05 mol tuz/mol $\text{Ca}(\text{OH})_2$ oranı için ise en iyi sonucu veren tuzun KCl olduğu, bunu NaCl ve CaCl_2 'ün izlediği sonucuna varılmıştır.

6. Sonuçlar ve neriler

Sonuçlar

Kalsiyum hidroksitin çeşitli puzolanlar ile $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ ilaveli ve ilavesiz ortamda hidratasyon ve ayrıca nem çekici inorganik tuz ilavesi yoluyla aktiflenmesi sonucu elde edilen sorbentlerin sülfatasyon özelliklerinin incelendiği bu çalışmada aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

- 1) Düşük sıcaklıkta (333 K) gerçekleştirilen hidratasyon sonucu üretilen sorbentlerin yüzey alanları, 363 K'de üretilenlere kıyasla çok düşük olmuştur.
- 2) Hidratasyon sıcaklığının 333 K'den 363 K'e çıkarılmasıyla, sorbentlerin gözenek yarıçapının küçüldüğü, buna paralel olarak yüzey alanlarında belirgin bir artış olduğu gözlenmiştir.
- 3) Atmosfer basıncında, hidratasyon yoluyla aktif sorbent hazırlamada uygun sıcaklığın, yüzey alanlarının en yüksek değere ulaştığı 363 K olduğu belirlenmiştir.
- 4) 333 K'de gerçekleştirilen hidratasyon işlemlerinde, puzolan olarak uçucu kül kullanılması halinde, mol CaSO_4 /mol Ca(OH)_2 oranının 0'dan 1/4'e çıkması, elde edilen sorbentlerin yüzey alanlarını çok fazla değiştirmemiş; oranın 1/2'ye çıkması ise yüzey alanlarında bir klmeye neden olmuştur.
- 5) Puzolan olarak an ve Yatağan uçucu külleri kullanılması halinde, 363 K'de gerçekleştirilen hidratasyon karışımındaki mol CaSO_4 /mol Ca(OH)_2 oranının 0'dan 1/4'e çıkması, elde edilen sorbentlerin yüzey alanlarında, sırasıyla % 33.14 ve % 6.43 oranında bir artış meydana getirmiştir. Oranın 1/2'ye çıkması ise yüzey alanında, an uçucu külü kullanılması halinde % 31.58, Yatağan uçucu külü kullanılması halinde % 48.75 oranında bir azalmaya neden olmuştur.
- 6) Puzolan olarak silis dumanının kullanıldığı ve 363 K'de gerçekleştirilen hidratasyon deneylerinde mol CaSO_4 /mol Ca(OH)_2 oranının 1/4 olması halinde, elde edilen sorbentlerin yüzey alanlarında, CaSO_4 içermeyen karışımın hidratasyonu sonucu elde edilen sorbentinkine kıyasla, % 49.31 oranında bir artma meydana gelmiştir. Mol CaSO_4 /mol Ca(OH)_2 oranı 1/4'ten 1/2'ye

çıkarıldığında, elde edilen sorbentin yüzey alanında % 3.37'lik bir artış görülmüştür.

- 7) Hidratasyon karışımına ilave edilen $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ tuzunun, iğne şekle sahip kalsiyum alüminat sülfat hidrat yapılarının oluşumunu sağladığı taramalı elektron mikroskobu fotoğraflarından açıkça görülmüştür. Bu yapılar sorbentin yüzey alanının artmasını sağlamıştır.
- 8) Hidratasyon yoluyla elde edilen sorbentlerin fiziksel özellikleri (özellikle yüzey alanları), kullanılan puzolanın SiO_2 ve Al_2O_3 içeriğine bağlı olarak değişmiştir.
- 9) Sorbent olarak kalsiyum hidroksit kullanılması halinde, Ca(OH)_2 dönüşümü, oldukça düşük bir değer olan % 13.25'e ulaşabilmiştir. Hidratasyon yoluyla hazırlanmış aktif sorbentlerin % Ca(OH)_2 dönüşümlerinin % 33.59-69.65 aralığında değiştiği belirlenmiştir.
- 10) Sorbentlerin toplam sülfatasyon kapasitelerinin, kalsiyum hidroksit için 1.54 mmol SO_2/g sorbent olduğu; aktif sorbentler için ise 1.95-4.04 mmol SO_2/g sorbent aralığında değiştiği de saptanmıştır.
- 11) Sorbentin yüzey alanı ile Ca(OH)_2 dönüşümü arasında korelasyon katsayısı $r^2 = 0.981$ olan lineer bir ilişki mevcuttur.
- 12) Kalsiyum hidroksite ilave edilen nem çekici özelliğe sahip tuz miktarının artması, toplam sülfatasyon kapasitesini arttırmıştır.
- 13) Nem çekici tuz ilave edilerek hazırlanmış sorbentlerin sülfatasyon sonuçları incelendiğinde, kalsiyum hidroksitin toplam sülfatasyon kapasitesinin, 1.54 mmol SO_2/g sorbent gibi düşük bir değere ulaştığı görülmektedir. Nem çekici tuz ilavesiyle hazırlanan aktif sorbentlerin toplam sülfatasyon kapasiteleri ise 2.34 - 8.77 mmol SO_2/g sorbent aralığında değişmiştir.
- 14) 1 h sonundaki sülfatasyon kapasiteleri temel alındığında tuz/ Ca(OH)_2 mol oranının 0.05 olduğu sorbentler için en iyi sonucu veren tuz KCl olmuş, bunu NaCl ve CaCl_2 izlemiş; tuz/ Ca(OH)_2 mol oranının 0.10 olduğu sorbentler için ise en iyi sonucu veren tuz NaCl olmuş, bunu CaCl_2 ve KCl izlemiştir.

Öneriler

- 1) Hidratasyon yoluyla aktif sorbent hazırlamada puzolan olarak bentonit, diyatomit, feldispat gibi yüksek SiO_2 içeriğine sahip farklı maddeler kullanılarak sonuçlar karşılaştırılabilir.
- 2) Hidratasyon karışımına $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ yerine farklı inorganik ve/veya organik maddeler katılarak elde edilen aktif sorbentlerin reaktiviteleri kıyaslanabilir.
- 3) Kalsiyum hidroksite nem çekici özelliğe sahip diğer maddeler katılarak, bunların sülfatasyon tepkimesine etkileri incelenebilir.
- 4) Elde edilen aktif sorbentlerin, gerçek yakma sistemlerindeki sülfatasyon kapasiteleri belirlenerek laboratuvar koşullarında elde edilen sonuçlar ile kıyaslanmalıdır.

KAYNAKLAR

- [1] **Cross, F.L.**, 1974. Handbook on Air Pollution Control, Technomic Publ. Co., Conn..
- [2] **Tomany, J.P.**, 1975. Air Pollution: The Emissions, The Regulations and The Controls, Amer. Elsevier Co., New York,
- [3] **Painter, D.E.**, 1974. Air Pollution Technology, Pitt. Technical Institute, Greenville, North Caroline, Reston Publishing Company, 258-259.
- [4] **Statnick, R.M., Burke, F.P., Koch, B.J., McCoy, D.C. and Yoon, H.**, 1987. Status of Flue Gas Sorbent Injection Technologies, Proceedings of the Fourth Annual Pittsburgh Coal Conference, Pittsburgh, PA, Sep.
- [5] **Mc Elroy, M.**, 1985. Status of Dry Sorbent Injection SO₂ Control", Joint Symposium on Stationary Combustion NO_x Control, Boston, MA, May.
- [6] **Slack, A.V. and Hallinden, G.A.**, 1975. Sulphur Dioxide Removal from Waste Gases", 2. Baskı, Noyes Data Corp. Park Ridge, NS,
- [7] Hava Kalitesinin Korunması Yönetmeliği, 1986. T.C. Başbakanlık Çevre Genel Müdürlüğü, Kasım.
- [8] **Felsvang, K.**, 1986. Flue Gas Desulfurization by Spray Drier Absorption A Flexible and Worldwide Application Technology", NIRO Atomizer China Enviro 86, Pekin.
- [9] **Boscak, V. and Saleem, A.**, 1981. Flue Gas Desulphurization for Industrial and Commercial Boiler, 3th Annual Symp. on Industrial Coal Utilization, Tennessee.
- [10] **Midkiff, L.A.**, 1979. Lime System Scrubs SO₂, Yields Gypsum, Power, 123, (5), 65-70.
- [11] **Gleason, R.J., AND HEACOCK, F.**, 1972. Limestone Wet Scrubbing of Sulfur Dioxide from Power Generation Flue Gas for High and Low Sulfur Fuels, Ad. in Chem. Series, 127, 153-160.
- [12] **Rochelle, G.T. and King, C.I.**, "1978. Alternatives for Stack Gas Desulfurization by Throwaway Scrubbing, CEP February, 65-70.
- [13] **Valencia, J.A.**, 1982. The Limestone dual Alkali Process for Flue Gas, ACS Symp. Series, 188, 325-349.

- [14] **Chang, J.C.S. and Kaplan, N.**, 1984. SO₂ Removal by Limestone Dual Alkali, Environmental Progress, 3 (4), 267-274.
- [15] **Schrod, M., Semel, J. and Steiner, R.**, 1985. Processes for Lowering NO_x Emissions in Flue Gas, Chem. Ing. Tech., 57, 717-727.
- [16] **Mc Kee, D.**, 1986. Wellman-Lord Regenerative Flue Gas Desulphurization, Technical Report, No. 2752 a 5-16.
- [17] **Walker, R.J., Wildman, D.J. and Gasior, S.J.**, 1983. Evaluation of Some Regenerable Sulphur Dioxide Absorbents for Flue Gas Desulphurization, JAPCA, 33 (11), 1061-1067.
- [18] **Bretschneider, B. (Ed.)**, 1987. Air Pollution Control Technology, Elsevier Pub., Amsterdam, 248-250.
- [19] **Abrams, J.Z., Zaczek, S.S., Benz, A.D., Awerbuch, L. and Haidinger, J.**, 1988. Use of Seawater in Flue Gas Desulphurization, JAPCA, 38 (7), 969-975.
- [20] **Doğu, G., Ölmez, G., Doğu, T.**, 1991. Püskürtmeli Kurutucuda Kükürt Dioksit Tutulması, Yanma ve Hava Kirliliği Kont. I. Ulus. Semp., Haziran, 296-307.
- [21] **Uçar, Ç., Doğu, G., Durmaz, A., Ercan, Y., Gürüz, G.**, 1990. Trona Based Scrubbing of SO₂ in a Spray Drier, 5th Mediterranean Congress on Chemical Engineering, 5-7 November, Barcelona, Spain.
- [22] **Ersoy-Meriçboyu, A., Küçükbayrak S. and Yaman, S.**, 1993. Sulphation Capacities of Natural Turkish Limestones and Dolomites, Environ. Tech., 14, 787-794.
- [23] **Doğu, T.**, 1986. Yanma Sırasında Oluşan Kükürt Dioksitin Kireçtaşı ve Aktif Soda ile Tutulması, Çevre, 1, 1-8.
- [24] **Samuel, E.A., FURLONG, D.A. and BRNA, T.G.**, 1981. SO₂ Removal Using-Dry Sodium Compounds, AIChE Symposium Series, 77 (211), 54-57, 1981.
- [25] **Diffenbach, R.A., Hiltermann, M.J., Frommell, E.A., Booher, H.B. and Hedges, S.W.**, 1991. Characterization of Calcium Oxide-Fly Ash Sorbents for SO₂ Removal, Thermochimica Acta, 189, 1-24.
- [26] **Josewicz, W., Chang, J.C.S., Sedman, C.G. and Brna, T.G.**, 1988. Silica-Enhanced Sorbents for Dry Injection Removal of SO₂ from Flue Gas, JAPCA, 38, No.8, 1027-1034, 1988.
- [27] **Fujitsu, H., Mochida, I., Verheyen, T.V., Perry, G.J. and Allordice, D.J.**, 1993. The Influence of Modifications to the Surface Groups of Brown Coal Chars on their Flue Gas Cleaning Ability, Fuel, 72, 109-113.

- [28] **Bosch, H. and Janssen, F.**, 1998. Catalytic Reduction of Nitrogen Oxide-A Review on the Fundamentals and Technology, *Catalysis Today*, **2**, 372.
- [29] **Sato, S.**, 1993. Electron Beam Treatment Reduces SO₂ and NO_x in Coal Combustion Flue Gas, *Colliery Guardian*, November, 211-223.
- [30] **Boynton, R.S.**, 1980. *Chemistry and Technology of Lime and Limestone*", John Wiley and Sons., Inc., Second Edition, New York, 7-190.
- [31] **Grout, F.F.**, 1932. *Petrography and Petrology*, Mc Graw-Hill Company, New York.
- [32] **Othmer, K.**, 1978. *Encyclopedia of Chemical Technology*, **14**, Third Edition, John Wiley and Sons., Inc., New York, 343-381.
- [33] **Betehtin, A.G., Leutwein, H.F., Somer, M., Prescher, H. and Tölle, H.**, 1957. *Lehrbuch der Speziellen Mineralogie*, Porta-Verlag, München, 346-356
- [34] **Kraus, E.H., Hunt, W.F. and Ramsdell, L.S.**, 1959. *Mineralogy an Introduction to the Study of Minerals and Crystals*, New York, 325-351.
- [35] **Kraus, E.H., Hunt, W.F. and Ramsdell, L.S.**, 1930. *Tables for the Determination of Minerals*, Mc Graw-Hill Company, New York, 84-231.
- [36] **Köhler, A.**, 1949. *Das Bestimm der Minerale*, Springer -Verlag, Wien, 93-99.
- [37] **Kleber, W. and Bouvier, H.**, 1948. *Tabellen zum Bestimmen von Mineralien nach ausseren Kennzeichen*, Co. Verlag, Bonn, 90-93.
- [38] **Othmer, K.**, 1967. *Encyclopedia of Chemical Technology*, **12**, Second Edition, John Wiley and Sons., Inc., New York.
- [39] **Douglas, M.C.**, 1974. *Chemical and Process Technology Encyclopedia*, Mc Graw-Hill Book Company, New York.
- [40] **Anderson, M. and Jackson, G.**, 1983. *The Benefication of Power Station Coal and its Use in Heavy Clay Ceramics*", *Trans. J., Brit. Ceram. Soc.*, **82**, No.2, 50-55.
- [41] 1983. *Türkiye Uçucu Küllerinin Özellikleri ve Kullanılma Olanakları*, E.İ.E Genel Direktörlüğü, Yayın No. 81-45.
- [42] **Tokyay, M., Çetin, B.**, 1991. *Preslenmiş, Buhar Kürü Uygulanmış Uçucu Kül-Kireç Tuğlalarının Dayanım ve Su Emme Özellikleri*", *Teknik Dergi*, T.M.M.O.B. İnş. Müh. Odası Yayını, Cilt 2, 385-394.

- [43] **White, S.C., Case, E.D.**, 1990. Characterization of Fly Ash from Coal-Fired Power Plants”, J. Mater. Sci., **25**, No.12, 5215-5219.
- [44] 1974. Sintered PFA as a Lightweight Aggregate”, PFA Data Book, Cent. Elec. Gen. Board, England.
- [45] 1967. Bricks and Other Structural Ceramics”, PFA Data Book, Cent. Elec. Gen.Board, England.
- [46] 1975. Uçucu Küller Standardı, TS 639.
- [47] 1980. Fly Ash and Raw or Calcined Natural Puzzolan for Use as a Mineral Admixture in Portland Cement Concrete”, ASTM C 618-80, Annual Book of ASTM Standards, **14**, 381-384.
- [48] 1990. PFA Information, Powergen Broch., England.
- [49] **Anderson, M.**, 1984. Processed High Carbon PFA as a Fuel Additive in Brickmaking, Inter. Con. on Ash Tech., 16-22 Sept., London-England, 563-568, 1984.
- [50] **He, J.Y., Scheetz, B.E. and Roy, D.M.**, 1985. Comparison of Tuff and Fly Ash in Blended Cement, Am. Ceram. Soc., **64**, No.5, 707-711.
- [51] 1990. An Introduction to Pulverized Fuel Ash, Powergen Broch., England.
- [52] **Ölmez, H.**, 1978. Soma Garp Linyitleri İşletmesi, Dekopaj Kütlesi ile Soma Termik Santrali Uçucu Külünün Endüstriyel Değerlendirilmesi, Doktora Tezi, K.T.Ü. Tem. Bil. Fak., Trabzon.
- [53] **Tanişan, H.H., Mete, Z.**, 1986. Seramik Teknolojisi ve Uygulaması, Cilt 1, Söğüt.
- [54] 1986. Kiremit ve Tuğla, Standart; Ekonomik ve Teknik Dergi, Özel sayı 3, T.S.E. Yayını.
- [55] **Özkan, L.**, 1986. Isıl İşlem Uygulaması ile Birlikte Uçucu Kül Kullanımının Beton Özelliklerine Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü. Fen Bil. Ens., İstanbul.
- [56] 1982. Türkiye Uçucu Külleri (Üretim, Kullanılma Alanları, Sorunlar, Öneriler), E.İ.E. Genel Direktörlüğü Yayın No. 82-19.
- [57] **Aköz, F., Yüzer N. ve Koral, S.**, 1995. Silis Dumanı Katkılı ve Katkısız Harç İçindeki Çeliğe Farklı Konsantrasyonlardaki Sodyum Klorürün Etkisi, Endüstriyel Atıkların İnşaat Sektöründe Kullanılması Sempozyumu, T.M..M.O.B. İnşaat Müh. Odası Ankara Şubesi, 29-30 Kasım, Ankara, 185-199.

- [58] **Temiz, H. ve Yeğinoğlu, A.**, 1995. Uçucu Kül ve Silis Dumanı Katkılı Çimento Hamur ve Hamur Harçlarının Bazı Özellikleri, Endüstriyel Atıkların İnşaat Sektöründe Kullanılması Sempozyumu, T.M.M.O.B. İnşaat Müh. Odası Ankara Şubesi, 29-30 Kasım, Ankara, 213-225.
- [59] 1987. Silica Fume, ACI Materials Journal, March-April, 159-166.
- [60] **Cheng-Yi, H. and Feldman, R.F.**, 1985. Hydration Reactions in Portland-Cement-Silica Fume Blends, Cement and Concrete Research, **15**, No.4, 585-592.
- [61] **Asgeirsson, H. and Gudmundsson, G.**, 1979. Pozzolanic Activity of Silica Dust, Cement and Concrete, **9**, No.2, 249-252.
- [62] **Scheetz, B.E. Grutzeck, M. and Strickler, D.W.**, 1981. Effect of Composition of Additives upon Microstructures of Hydrated Portland Cement Composites, 3rd Int. Conf. On Cement Microscopy, Houston, 307-318.
- [63] **Buck, A. and Burkers, J.P.**, 1981. Characterization and Reactivity of Silica Fume, 3rd Int. Conf. On Cement Microscopy, Houston, 379-385.
- [64] **Mehta, P.K. and Gjørv, O.E.**, 1982. Properties of Portland Cement Concrete Containing Fly Ash and Condensed Silica-Fume, Cement and Concrete Research, **12**, No.5, 587-595.
- [65] **Wolseifer, J.**, 1984. Ultra High-Strength Field Placeable Concrete with Silica Fume Admixture, Concrete International: Design&Construction, **6**, No.4, 25-31.
- [66] **Traetteberg, A.**, 1977. Waste Materials in the Construction Industry, Cement and Concrete Research Institute, The Norwegian Institute of Technology, Trondheim, 13.
- [67] **Balkoma, A.A. (Ed.)**, 1992. Pozzolanic Reaction Mechanism in Fly Ash as Addition to Concrete, CUR Report: 144, Rotterdam, Brookfield, 99.
- [68] **Lea, F.M., and Desch, C.H.**, 1971. Pozzolans and Pozzolanic Cements", in the Chemistry of Cement and Concrete, Edward Arnold & CO., London, 244-267.
- [69] 1986. ASTM C 618-85, "Standard Specification for Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use as a Mineral Admixture in Portland Cement Concrete", Annual Book of ASTM Standards, Part 14, 385-388.
- [70] **Skalny, J. and Young, J.F.**, 1980. Mechanism of Portland Cement Hydration, 7th International Congress on the Chemistry of Cement, Vol. 1, Sub-Theme-II, 1-45.

- [71] **Brizzi, A., Puccio, M. and Valenti, G.L.,** 1989. Correlations Between Physico-Chemical Characteristics of Fly Ash and Its Technical Properties for Use in Concrete, Proceedings, 3rd CANMET/ACI Int. Conference on the Use of Fly Ash, Silica Fume, Slag, and Natural Pozzolans in Concrete, Supplementary Paper, 139-156, June, Norway..
- [72] **Uchikawa, H.,** 1986. Effect of Blending Components on Hydration and Structure Formation”, Proceedings, 5th Int. Congress on the Chemistry of Cement,.1, 22-27, Brazil.
- [73] **Helmuth, R.(Ed.),** 1987. Pozzolan Reaction Chemistry, in Fly Ash, in Cement and Concrete, Portland Cement Association, Part 7, 91-99.
- [74] **Sersale, R.,** 1980. Structure and Characterization of Pozzolans and of Fly Ashes, Proceedings 7th Int. Congress on the Chemistry of Cement, 1, IV-1/3-18, Paris, (Kaynak 125).
- [75] **Turriziani, R.,** 1964. Aspects of the Chemistry of Pozzolans”, The Chemistry of Cements, H.F.W. Taylor (Ed.),. 2, 69-86, New York, (Kaynak 125).
- [76] **Malquori, G.,** 1962. Portland-Pozzolan Cement”, Proceedings, 4th Int. Symp. on the Chemistry of Cements, II, 983-1000, Washington, (Kaynak 125).
- [77] **Kokubu, M. and Yamada, J.,** 1974. Fly Ash Comments, 6th Int. Congress on the Chemistry of Cement, principal paper III-3, 51, Moscow (Kaynak 125).
- [78] **Massazza, F.,** 1976. Chemistry of Pozzolan Additions and Mixed Cements, II Cemento, 73, No. 1, 3-39, 1976 (Kaynak 125).
- [79] **Verhasselt, A.,** 1980. Characterization of the Pozzolinity of Fly Ash, Proceedings 7th Int. Congress on the Chemistry of Cement, III, IV-116-121, Paris (Kaynak 125).
- [80] **Pollard, T.J.S., Montgomery, M.D. and Sollar, J.C.,** 1989. Organic Compounds in the Cement Based Stabilization/Solidification of Hazardous Mixed Waste-Mechanistic and Process Consideration, Imperial College of Science, Technology and Medicine, SW7 2BU, London.
- [81] **Bakker, R.F.M.,** 1985. Permeability of Blended Cement Congreates, Paper SP, 79-30, ACI-SP-79, (Kaynak 125).
- [82] **Glasser, L.S.D. and Kataoka, N.,** 1981. NaOH-Silica Reactions, Alkali-Aggregate, Mechanisms, Cement and Concrete, 11, 1-9, 1981.

- [83] **Grutzeck, M.W., Atkinson, S. and Roy, D.M.**, 1983. Mechanism of Hydration of Condensed Silica Fume in Calcium Hydroxide Solutions, in Fly Ash, Silica Fume, Slag & Other Mineral By-products in Concrete; V.M. Malhotra (Ed.), American Concrete Institute, II, 643-9-664, Detroit.
- [84] **Takemoto, K. and Uchikawa, H.**, 1980. Hydration of Pozzolanic Cement, Proceedings 7th Int. Congress on the Chemistry of Cement, I, IV-2/1-29, Paris, (Kaynak 125).
- [85] **Sersale, R. and Orsini, P.G.**, 1969. Hydrated Phases After Reaction of Lime with Pozzolanic Materials or with Blast Furnace Slags, Proceedings, 5th Int. Symposium on the Chemistry of Cement, Cement Association of Japan, Part IV, 114-121, Tokyo, (Kaynak 125).
- [86] **Watt, J.D. and Thorne, D.J.**, 1965. Composition and Pozzolanic Properties of Pulverized Fuel Ashes from Some British Power Stations and Properties of their Component Particles, Journal of Applied Chemistry, 15, 585-594, 1965.
- [87] **Clifton, J.R., Brown, P.W. and Frohnsdorff, G.**, 1978. Reactivity of Fly Ashes with Cement, Cement Research Progress, 15, 321-341, (Kaynak 125).
- [88] **Fraay, A.L.A., Bijen, J.M., Haan, Y.M. and Larbi, J.M.**, 1989. The Reaction of Fly Ash in Concrete, Third CANMET/ACI Int. Conference on Fly Ash, Silica Fume, Slag & Natural Pozzolans in Concrete, Compiled by Mohamad Alasali, June, 33-48.
- [89] **Jozewicz, W., Jorgensen, C., Chang, J.C.S., Sedman, C.B. and Brna, T.G.**, 1988. Development and Pilot Plant Evaluation of Silica-Enhanced Lime Sorbents for Dry Flue Gas Desulfurization, JAPCA, 38, 796-805.
- [90] **Peterson, J.R. and Rochelle, G.T.**, 1988. Aqueous Reaction of Fly Ash and $\text{Ca}(\text{OH})_2$ to Produce Calcium Silicate Absorbents for Flue Gas Desulfurization, Environ. Sci. Technology, 22, 1299-1304.
- [91] **Ho, C.S. and SHIH, S.M.**, 1992. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ /Fly Sorbents for SO_2 Removal", Ind. Eng. Chem. Res., 31, 1130-1135.
- [92] **Jozewicz, W. and Rochelle, G.T.**, 1986. Fly Ash Recycle in Dry Scrubbing", Environmental Progress, 5 (4), 219-224.
- [93] **Barret, P.P., Menetrier, Derating, Cottin, B.**, 1977. Study of Silica-lime Solution Reactions", Cement and Concrete Research, 7, 61-68.
- [94] 1987. Vilegas in Beton, 21st Betonvereniging, S&E Publication, Gouda, December.

- [95] **Chu, P. and Rochelle, G.T.**, 1989. Removal of SO₂ and NO_x from Stack Gas by Reaction with Calcium Hydroxide Solids", JAPCA, **39**, 175-179.
- [96] **Jozewicz, W., Chang, J.C.S., Sedman, C.B., Brna, T.G.**, 1988. Characterization of Advanced Sorbents for Dry SO₂ Control Reactivity Solids, **6**, 243-262, 1988.
- [97] **Kind, K.K., Wasserman, P.D. and Rochelle, G.T.**, 1984. Effects of Salts on Preparation and Use of Calcium Silicates for Flue Gas Desulfurization, Environ. Sci. Technol, **28**, No.2, 277-283.
- [98] **Ishizuka, T., Ueno, T., Tatani, A. and Kotake, S.**, 1995. Advanced Flue Gas Treatment System Using LILAC Absorbent Prepared from Fly Ash, Elsevier Science, 1855-1858
- [99] **Ho, C.S. and Shih, S.M.**, 1993. Characteristics and SO₂ Capture Capacities of Sorbents Prepared from Products of Spray-Drying Flue Gas Desulfurization, The Canadian Journal of Chemical Engineering, **71**, 934-939.
- [100] **Tsuchiai, H., Ishizuka, T., Ueno, T., Hattori, H. and Kita, H.**, 1995. Highly Active Absorbent for SO₂ Removal Prepared from Coal Fly Ash, Ind. Eng. Chem. Res., **34**, No.4, 1404-1411.
- [101] **Santoro, L., Aletta, O. and Valenti, G.L.**, 1986. Thermochemica Acta, **98**, 77.
- [102] **Ruiz-Alsop, R.N. and Rochelle, G.T.**, 1985. Presented at American Chemical Society National Meeting, Miami Beach, FL, April.
- [103] **Ruiz-Alsop, R.N. and Rochelle, G.T.**, 1986. Fossil Fuels Utilization: Environmental Concerns, Am. Chem. Soc., 209-222.
- [104] **Diffenbach, R.A., Hedges, S.W. and Friedman, S.**, 1988. Thermogravimetric Study of Promoted Hydrated Lime Sorbents for Flue Gas Clean-Up, Thermochemica Acta, **127**, 57-71.
- [105] **Jorgensen, C., Chang, J.C.S. and Brna, T.G.**, "Evaluation of Sorbents and Additives for Dry SO₂ Removal, Environ. Prog., **6**, 26, 1987.
- [106] **Cunill, F., Izquierdo, J.F., Martinez, J.C., Tejero, J. and Querol, 1991.** Influence of Different Additives on the Reaction Between Hydrated Lime and Sulfur Dioxide" J.,Environmental Progress, **10** (4), 273- 277.
- [107] **Cortabitarte, F., Ortiz, M.I. and Irabien, A.**, 1992. Flue Gas Desulphurization at Low Temperatures. Thermogravimetric Characterization of the Reaction Product", Thermochemica Acta, **20**, 255-264, 1992.

- [108] **Rice, R.V.W. and Bond, G.A.**, 1990. Flue Gas Desulfurization by In-Duct Dry Scrubbing Using Calcium Hydroxide, *AIChE Journal*, **36**, No.3, 473-477, 1990.
- [109] **Hartman, M. and Trnka, O.**, 1993. Reactions Between Calcium Oxide and Flue Gas Containing Sulfur Dioxide at Lower Temperatures, *AIChE Journal*, **39**, No.4, 615-624.
- [110] **Ruiz-Alsop, R.N. and Rochelle, G.T.**, 1986. Effect of Deliquescent Salt Additives on the Reaction of SO_2 with $\text{Ca}(\text{OH})_2$, *ACS Symp. Ser.*, 88-97, 1986.
- [111] **Glasson, D.R. and O'Neill, P.**, 1978. Thermogravimetric Studies of Alkaline Earth Metal Sulphites", *Symp. On Characterisation of Porous Solids*, Neuchatel, Switzerland, (Kaynak 148)
- [112] **Moyeda, D.K., Newton, G.H., La Fond, J.F., Payner, R. and Kramlich, J.C.**, 1988. Rate Controlling Processes and Enhancement Strategies in Humidification for Duct SO_2 Capture Rep. EPA/600/2.88/047, Order No.PB 88-2459615, Gov. Rep. Announce, (U.S.), **88** (24), (Kaynak 148).
- [113] **Lindbauer, R.L.**, 1988. Reduction of Acid Gas Emission from Refuse Incinerators with two Stage, Dry Flue Gas Cleaning Process, *Research Institute Energy from Solid Waste*, Waagner-Biro A.G., Vienna, (Kaynak 148).
- [114] **Klingspor, J., Stromberg, A.M., Karlsson, H., Bjerle, I.**, 1984. Similarities between Lime and Limestone in Wet-Dry Scrubbing, *Chemical Eng. Process*, **18**, 239-247.
- [115] **Seeker, W.R., Chen, S.L., Kramlich, J.C., Greene, S.B., Overmoe, B.J.**, 1986. Fundamental Studies of Low Temperature Sulfur Capture by Dry Calcitic Sorbent Injection, *Proc. Joint Symp. On Dry SO_2 and Simultaneous SO_2/NO_x Control Technology Raleigh, North Carolina*, **2**, 32/1-32/17, (Kaynak 148).
- [116] **Seeker, W.R., Chen, S.L., Kramlich, J.C., Greene, S.B. and Overmoe, B.J.**, 1987. Low Temperature Capture of SO_2 Using Calcium-Based Sorbents; Kinetics of Sulfur and Nitrogen Reactions", *Draft Rep., Contract No. DE-AC 22-84PC70771, Task 2.5*, U.S. Environmental Protection Agency, (Kaynak 148).
- [117] **Borgwardt, R.H. and Bruce, K.R.**, 1986. Effect of Specific Surface Area on the Reactivity of CaO with SO_2 ", *AIChE Journal*, **32**, 230-239,
- [118] **Irabien, A., Cortabitarte, F. and Ortiz, M.I.**, 1992. Kinetics of Flue Gas Desulfurization at Low Temperatures: Nonideal Surface Adsorption Model, *Chem. Eng. Sci.*, **47**, 1533-1543.

- [119] **Hattori, H., Kanuka, N. and Kanai, R.**, 1995. Si-NMR Study of the Absorbent for Flue Gas Desulfurization, Proc. Coal Science, J.A. Pajares and J.M.D. Tascon (Eds.), Elsevier Sci. B.V., 1875-1878.
- [120] **Ortiz, M.I., Garea, A. and Irabien, A.**, 1993. Flue Gas Desulfurization at Low Temperatures. Characterization of the Structural Changes in the Solid Sorbent", Powder Tech., **75**, 167-172.
- [121] **Izquierdo, J.F., Cunill, F., Martinez, J.C., Tejero, J. and Garcia, A.**, 1992. Fly Ash Reactivation for the Desulfurization of Coal Fired Utility Station's Flue Gas, Separation Sci. And Tech., **27**, No.1, 61-72.
- [122] **Sotirchos, S.V. and Yu, H.C.**, 1985. Mathematical Modelling of Gas-Solid Reactions with Solid Product, Chem. Eng. Sci., **40**, 2039.
- [123] **Aichinger, G., Brunner, C., Khinast, J., Seebauer, V., Staunger, G., Garea, A., Fernandez, I., Viguri, J.R. and Irabien, A.**, 1995. Kinetic Studies on Low Temperature, Dry Flue Gas Desulphurization", Proc. Coal Science, J.A. Pajares and J.M.D. Tascon (Eds.), Elsevier Sci. B.V., 1859-1862.
- [124] 1977. Annual Book of ASTM Standards, Part 13, Method C-25-72.
- [125] 1982. Merck Reagents, Complexometric Assay Methods with Titriplex, (30-47), (72-73)
- [126] 1977. Annual Book of ASTM Standards, Part 26, D 2795-63, Analysis of Coal and Coke Ash.
- [127] **Washburn, E.W.**, 1921. Physical Review, **17**, 273.
- [128] **Webb, P.A. and Orr, C.**, 1997. Analytical Methods in Fine Particle Technology, Micromeritics Instrument Corporation, U.S.A., 60-62.
- [129] **Brown, C.A., Maibodi, M. and McGuire, L.M.**, 1991. 1.7 MW Pilot Results for the Duct Injection FGD Process Using Hydrated Lime Upstream of an ESP. Proceeding, The 1991 SO₂ Control Symposium, Washington, DC, December.
- [130] **Meriçboyu, A.E.**, 1999. Removal of Sulphur Dioxide from Flue Gases, Energy Sources, **21**, 611-619.
- [131] **Karatepe, N.**, 1996. Değişik Sorbentler Yardımıyla Baca Gazlarından Kükürt Dioksit'in Giderilmesi, Doktora Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

ÖZGEÇMİŞ

1976 yılında İstanbul'da doğan İlbige Çiğdem Arık, ilk öğrenimini Erenköy İlkokulu'nda, orta öğrenimini İstanbul Erkek Lisesi'nde tamamladı. 1998 yılında İTÜ Kimya Mühendisliği lisans öğrenimini bitirdikten sonra, aynı yıl İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Programında yüksek lisans öğrenimine başladı. Halen bu öğrenimine devam eden İlbige Çiğdem Arık, Almanca ve İngilizce bilmektedir.

