

127119

**ÇEŞİTLİ KATKI MADDELERİNİN YAŞ BACA GAZI
DESÜLFÜRİZASYON SİSTEMİNE ETKİLERİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Kim. Müh. Gökçen Alev ALTUN
(506001119)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 2 Ocak 2002
Tezin Savunulduğu Tarih : 18 Ocak 2002

T.C. YÖNEKÖCÜLÜK KURULU
DOĞRUMANTASYON MERKEZİ

Tez Danışmanı : Doç.Dr. Ayşegül ERSOY-MERİÇBOYU
Diğer Jüri Üyeleri Prof.Dr. Sadriye KÜÇÜKBAYRAK-OSKAY
Doç.Dr. İsmail TORÖZ

127119

OCAK 2002

ÖNSÖZ

Bu çalışmada, yüksek kükürt içeriğine sahip fosil yakıtların yakılmasından kaynaklanan ve atmosferdeki en önemli kirleticilerden biri olan kükürt dioksit'in derişiminin kontrol altında tutulması amacıyla, hazırlanan katkı maddeli ve katkısız kireçtaşı çözeltilerin sülfatasyon kapasiteleri incelenmiştir.

Öncelikle Sayın Hocam Doç. Dr. Ayşegül ERSOY-MERİÇBOYU'na bana tez danışmanım olması ve tez çalışmalarımın her aşamasında her türlü yardımı ilgiyle vermesi dolayısıyla şükran ve teşekkürlerimi sunmak isterim. Bölüm anabilim dalı başkanı Sayın Hocam Prof. Dr. Sadriye KÜÇÜKBAYRAK-OSKAY'a ilgi ve yardımlarından dolayı teşekkürlerimi arz ederim.

Tez çalışmalarım esnasında hiçbir zaman yardım, bilgi ve desteğini esirgemeyen değerli hocam Sayın Kimya Yük. Müh. Ayşe ARİFOĞLU'na candan ve sonsuz teşekkür ederim. Tez arkadaşım Kimya Müh. Gül ŞENTÜRK'e labratuardaki tez çalışmalarımın üzerindeki yardımlarından ve her zaman benimle birlikte olduğu için sonsuz teşekkür ederim.

Sevgili babam Prof. Dr. Zikri ALTUN'a bana olan güveni ve hiç eksik olmayan maddi ve manevi desteği dolayısıyla teşekkür ediyorum. Diabet Eğitim Yüksek Hemşiresi sevgili annem Aynur ALTUN'a sonsuz sevgi ve desteği için şükranlarımı iletiyorum.

Lisans eğitimini tamamladığım Yıldız Teknik Üniversitesi'ndeki ve yüksek lisans eğitimimi sürdürdüğüm İstanbul Teknik Üniversitesi'ndeki tüm hocalarımla ellerinden öpüyor, sevgi ve saygılarımı sunuyor, sağlıklı uzun ömürler geçirmelerini diliyorum.

Ocak 2002

Gökçen Alev ALTUN

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	ii
TABLO LİSTESİ	v
ŞEKİL LİSTESİ	vi
ÖZET	vii
SUMMARY	viii
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. BACA GAZINDAN KÜKÜRT OKSİTLERİN GİDERİLMESİ	4
2.1. Giriş	4
2.2. Yaş Prosesler	4
2.2.1. Kalsiyum İçeren Bileşiklerin (Kireçtaşı, Kireç) Kullanıldığı Prosesler	4
2.2.2. Magnezyum İçeren Bileşiklerin (Magnezyum Oksit, Magnezyum Karbonat) Kullanıldığı Prosesler	5
2.2.3. Sodyum İçeren Bileşiklerin (Sodyum Hidroksit, Sodyum Karbonat) Kullanıldığı Prosesler	6
2.2.4. Amonyakın Kullanıldığı Prosesler	7
2.2.5. İkili Alkali (Sodyum Karbonat-Kireç, Amonyak-Kireç) Prosesleri	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 içeren alkali enjeksiyon prosesi	11
2.3.2.2. Sodyum içeren alkali enjeksiyon prosesi	11
2.3.2.3. Nemlendirmeli alkali enjeksiyon prosesi	13
2.3.3. Aktif Kömür ile Adsorpsiyon Prosesi	15
2.3.4. Katalitik Oksidasyon Prosesi	16
2.3.5. Elektronla Işıma Prosesi	17
3. KİREÇTAŞININ TANITILMASI VE SÜLFATASYONU	18
3.1. Kireçtaşı	18
3.1.1. Kireçtaşının Oluşumu	18
3.1.2. Kireçtaşının Sınıflandırılması	19
3.1.3. Kireçtaşının Fiziksel Özellikleri	19

3.1.4. Kireçtaşının Kimyasal Özellikleri	20
3.1.4.1. Kireçtaşının kararlılığı	20
3.1.4.2. Kireçtaşının kalsinasyonu	20
3.1.4.3. Kireçtaşının çözünürlüğü	21
3.1.4.4. Kireçtaşının diğer tepkimeleri	21
3.1.5. Kireçtaşının Kullanım Alanları	21
3.2. Kireçtaşının Yaş Yöntemle Sülfatasyonu	22
3.2.1. Kireçtaşının Sülfatasyonu Etkileyen Değişkenler	24
3.2.1.1. Sorbentin tane boyutu	25
3.2.1.2. Çözeltinin pH değeri	25
3.2.1.3. Sıcaklık	26
3.2.1.4. Sorbentin reaktivitesi	28
3.2.1.5. Sisteme ilave edilen katkı maddeleri	28
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR VE SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ	33
4.1. Kireçtaşı Numunelerine Uygulanan Analizler	33
4.2. Sülfatasyon Deney Koşulları	33
4.3. Sonuçların Değerlendirilmesi	36
4.3.1. Kireçtaşı Çözeltilerinin Sülfatasyon Sonuçlarının Değerlendirilmesi	36
4.3.2. İnorganik Katkı Maddesi İçeren Kireçtaşı Çözeltilerinin Sülfatasyon Sonuçlarının Değerlendirilmesi	37
4.3.2.1. Magnezyum bileşiklerinin etkisi	37
4.3.2.2. Sodyum bileşiklerinin etkisi	44
4.3.2.3. Magnezyum ve sodyum bileşiklerinin etkilerinin karşılaştırılması	47
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	52
KAYNAKLAR	54
ÖZGEÇMİŞ	60

TABLO LİSTESİ

Tablo 4.1. Kireçtaşı Numunelerinin Kimyasal Analiz Sonuçları

Sayfa No
33



ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1 : Kuru Sorbent Kullanılan Nemlendirmeli Alkali Enjeksiyon Prosesi.....	14
Şekil 2.2 : Sulu Bulamaçlar Kullanılan Nemlendirmeli Alkali Enjeksiyon Prosesi.....	14
Şekil 3.1 : Sorbent Olarak Kireçtaşı/Kirecin Kullanıldığı Yaş Desülfürizasyon Prosesinin Akış Diyagramı.....	24
Şekil 3.2 : Sıcaklığın SO ₂ Tutma Verimine Etkisi.....	28
Şekil 3.3 : Asetik Asit İlavesinin Kireçtaşı Çözünürlük Hızına Etkisi	31
Şekil 3.4 : 3 mM Adipik Asit ve 3 mM Asetik Asit İlavesinin Kireçtaşı Çözünürlük Hızına Etkisi	31
Şekil 3.5 : Organik Asitlerin Kireçtaşı Çözünürlük Hızına Olan Etkileri..	32
Şekil 4.1 : Sülfatasyon Deney Düzenegi.....	35
Şekil 4.2 : Kireçtaşı Çözeltilerinin Toplam Sülfatasyon Kapasitesinin Zamanla Değişimi.....	36
Şekil 4.3 : K5 Kireçtaşı Çözeltilisinin Sülfatasyon Kapasitesine Mg ⁺² İyonu Derişiminin Etkisi.....	39
Şekil 4.4 : Magnezyum Bileşiklerinin K5 Kireçtaşı Çözeltilisinin Sülfatasyon Kapasitesine Etkisi.....	39
Şekil 4.5 : MgO Bileşiğinin Kireçtaşı Çözeltilerinin Sülfatasyon Kapasitesine Etkisi.....	41
Şekil 4.6 : Mg(OH) ₂ Bileşiğinin Kireçtaşı Çözeltilerinin Sülfatasyon Kapasitesine Etkisi.....	42
Şekil 4.7 : MgSO ₄ .7H ₂ O Bileşiğinin Kireçtaşı Çözeltilerinin Sülfatasyon Kapasitesine Etkisi.....	42
Şekil 4.8 : Na ₂ O Bileşiğinin K1 ve K5 Kireçtaşı Çözeltilisine Olan Etkisi..	45
Şekil 4.9 : Na ₂ CO ₃ Bileşiğinin K1 ve K5 Kireçtaşı Çözeltilisine Olan Etkisi.....	45
Şekil 4.10 : Na ₂ SO ₄ Bileşiğinin K1 ve K5 Kireçtaşı Çözeltilisine Olan Etkisi.....	46
Şekil 4.11 : NaOH Bileşiğinin Kireçtaşı Çözeltilerinin Sülfatasyon Kapasitesine Olan Etkisi.....	47
Şekil 4.12 : Magnezyum ve Sodyum Bileşiklerinin K1 Kireçtaşı Çözeltilisinin Toplam Sülfatasyon Kapasitesine Etkisi.....	48
Şekil 4.13 : Magnezyum ve Sodyum Bileşiklerinin K2 Kireçtaşı Çözeltilisinin Toplam Sülfatasyon Kapasitesine Etkisi.....	49
Şekil 4.14 : Magnezyum ve Sodyum Bileşiklerinin K3 Kireçtaşı Çözeltilisinin Toplam Sülfatasyon Kapasitesine Etkisi.....	49
Şekil 4.15 : Magnezyum ve Sodyum Bileşiklerinin K4 Kireçtaşı Çözeltilisinin Toplam Sülfatasyon Kapasitesine Etkisi.....	50
Şekil 4.16 : Magnezyum ve Sodyum Bileşiklerinin K5 Kireçtaşı Çözeltilisinin Toplam Sülfatasyon Kapasitesine Etkisi.....	50

ÇEŞİTLİ KATKI MADDELERİNİN YAŞ BACA GAZI DESÜLFÜRİZASYON SİSTEMİNE ETKİLERİ

ÖZET

Fosil yakıtların yakılması sonucu oluşan kükürt oksitler, atmosferdeki en önemli kirleticilerdendir 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.

Fosil yakıtların yakılmasından kükürt oksitlerin yayınıını kontrol etmek amacıyla uygulanan yöntemler üç ana başlık altında toplanabilir:

1. Çeşitli fiziksel ve kimyasal yöntemlerle yakıtın kükürdünün giderilmesi
2. Kükürt oksitlerin yanma sırasında giderilmesi
3. Kükürt oksitlerin yanma sırasında oluşan baca gazlarından giderilmesi

Baca gazlarından kükürt oksitlerinin giderilmesi için uygulanan işlemleri iki grupta toplamak olasıdır:

1. Kuru Yöntemler
2. Yaş Yöntemler

Endüstriyel ölçekte uygulanan yöntemlerden en önemlileri sorbent olarak kireçtaşı/kirecin kullanıldığı proseslerdir. Bu proseslerde baca gazından kükürt oksitlerini uzaklaştırmak için kuru ve yaş yöntemlerin her ikisi de uygulanabilmektedir. Desülfürizasyon veriminin %95'lere ulaştığı yaş yöntemler endüstride daha yaygın olarak kullanılmaktadır.

Bu çalışmada, Türkiye'nin farklı yörelerinden toplanmış olan 5 kireçtaşı numunesinin yaş desülfürizasyon sistemindeki sülfatasyon kapasiteleri belirlenmiştir. Ayrıca, bu sistemlerde SO₂ giderme verimini artırmak amacıyla kullanılan çeşitli katkı maddelerinin etkileri her bir kireçtaşı için incelenmiştir.

Kireçtaşı çözeltilerinin toplam sülfatasyon kapasiteleri kireçtaşının kimyasal bileşimine bağlı olarak 14.00-18.80 mg SO₃⁻²/ml aralığında değişmiştir. Kireçtaşı çözeltilerine ilave edilen magnezyum ve sodyum bileşiklerinin çözeltinin sülfatasyon kapasitesine olan etkileri farklı olmuştur.

EFFECT OF DIFFERENT ADDITIVES ON WET FLUE GAS DESULPHURIZATION

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.

The available methods for controlling sulphur oxides emissions from combustion sources fall into three main categories:

1. Physical and chemical removal of sulphur before combustion
2. Removal of sulphur oxides during combustion
3. Removal of sulphur oxides from the combustion flue gas by scrubbing

The processes that can be applied to removal sulphur oxides from flue gases are classified into two groups:

1. Dry Processes
2. Wet Processes

The most important methods applied in industrial scale are the limestone/lime processes. In this processes, both the dry and wet methods can be applied for the removal of sulphur oxides from the flue gases. Wet methods are more commonly used in industry due to their high (%95) desulphurization efficiency.

In this study, the sulphation capacity of 5 limestone samples originating from different parts of Turkey was determined in a wet desulphurization system. Also, the effect of different additives that have been used to improve SO₂ removal efficiency in these systems was investigated for each limestone.

The total sulphation capacities of limestone slurries ranged from 14.00-18.80 mg SO₃²⁻/ml depending on the chemical composition of limestone. The total sulphation capacities of limestone slurries were effected differently by addition of magnesium and sodium compounds to the slurry.

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 arz eden 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.

Endüstriyel ve ekonomik gelişmeye paralel olarak artan enerji üretim ve tüketimi önemli ölçüde, hava, su ve toprak kirliliğini de beraberinde getirmiştir. Bu durumda enerji-çevre etkileşimi gelişmiş ve gelişmekte olan tüm ülkelerin üzerinde durduğu önemli konulardan biri haline gelmiştir. Büyüyen, gelişen ve nüfusu hızla artan ülkemiz de bu gelişmelerin içerisinde yer almaktadır. Çevreyi korumak, kirlenmesini önlemek büyük harcamalar gerektirmektedir; ancak zamanında alınmayan tedbirler ileride ödenmesi daha zor faturalar getirecektir.

Toplam rezervi 8.4 milyar ton olan linyitlerimiz halen, ulusal fosil enerji kaynaklarımız içinde en yüksek rezerve sahip olan ve ülkemizin hemen her bölgesine dağılmış bir enerji kaynağımızdır [1]. 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. Mengen yöresi linyitinin toplam kükürt içeriği, dünyada benzeri görülmemiş bir değer olan % 14'e ulaşmaktadır [2]. Linyitlerimizin enerji üretmek amacıyla yakılması yoğun hava kirliliğine neden olmaktadır.[3]

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 [4-6].

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 [4, 6].

Yapılan epidomiyolojik çalışmalarda, atmosferdeki kükürt dioksit miktarının, 80 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ yıllık ortalama değerini veya 24 saat için en yüksek değer olan 365 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ değerini, yılda bir defadan fazla, aşmaması gerektiği vurgulanmaktadır [6].

Ülkemiz ısınma amaçlı linyit kullanımının olduğu şehirlerde ve yakıt olarak linyitin kullanıldığı güç santrallerinde atmosferdeki kükürt dioksit derişiminin zaman zaman bu sınır değerlerin çok üzerine çıktığı bilinen bir gerçektir. Bu nedenle kükürt dioksit'in yarattığı hava kirliliğini azaltmaya yönelik önlemlerin zaman geçirilmeden 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
- 3) Kömür yakıldıktan sonra oluşan baca gazlarının temizlenmesi suretiyle kükürt dioksit içeriğinin azaltılması

Bu üç işlemin birbirlerine göre ve kullanım alanlarına bağlı olarak üstünlükleri ve sakıncaları söz konusudur. Örneğin, baca gazı temizleme sistemlerinin teknolojik ve ekonomik olarak uygulanmasının mümkün olmadığı küçük ve orta kapasiteli yakma tesislerinde, kömürün kükürdünün yakıt olarak kullanılmadan önce azaltılması oldukça pratiktir. Ancak, güç santralleri gibi büyük yakma sistemlerinde, yanma sırasında veya sonrasında kükürt dioksit'in tutulması tercih edilmektedir.

Yanma sonrasında oluşan baca gazlarından kükürt dioksit'in giderilmesi, üzerinde en yoğun çalışma yapılan konulardan bir tanesidir. Bu amaçla geliştirilen proseslerin sayısı oldukça fazla olmakla birlikte, pratikte uygulama olanağı bulanların sayısı kısıtlıdır. Desülfürizasyon işlemi sonrasında sülfürik asit, amonyum sülfat, elementel kükürt gibi ticari nitelikli ürünlerin olduğu sistemlerin ilk yatırım

maliyetleri yüksek olmakla birlikte, işletim süresi boyunca yararlı bir ürün eldesi, işletme maliyetinin düşmesine ve bu yüzdende büyük kapasiteli tesislerde tercih edilmesine yol açmaktadır [7, 8].

Endüstriyel ölçekte baca gazından kükürt oksitlerini uzaklaştırmak için kuru ve yaş yöntemlerin her ikisi de uygulanabilmektedir. Bu proseslerde sorbent olarak doğal kireçtaşı, kireç, dolomit ve trona kullanılmaktadır.

Yaş yöntemlerin, kükürt dioksit giderme verimi %95'lere ulaştığı için endüstride daha yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Kükürt dioksit'in baca gazından giderilmesi amacıyla geliştirilmiş yaş yöntemler arasında en geniş uygulama alanı bulmuş olanlarda sorbent olarak, kireç ve kireçtaşının sulu çözeltileri kullanılmaktadır. Bu çözeltiler baca gazı ile temas ettirilerek, kimyasal absorpsiyon yoluyla kükürt dioksit giderimi sağlanmakta ve temizlenmiş baca gazı su buharı ile doymuş olarak sistemden çıkmaktadır.

Kuru yöntemle baca gazlarından kükürt dioksit giderilmesi gaz-katı sorbent teması ile sağlanmaktadır. Kükürt dioksit'in giderilmesiyle amacıyla, düşük ve orta sıcaklıklarda uygulanabilen bu proseslerde, genellikle sorbent olarak Ca(OH)_2 ve trona kullanılmaktadır.

Bu çalışmada, Türkiye'nin değişik yörelerinden toplanmış olan 5 kireçtaşı numunelerinin yaş yöntemle kükürt dioksit kirliliğini önlemeye yönelik kullanılabilirliği araştırılmıştır. Ayrıca, doğal kireçtaşı numunelerine farklı inorganik katkı maddeleri katılarak elde edilen çözeltilerin de yaş sistemde kullanılabilirliği incelenmiş ve elde edilen sonuçlar kıyaslanmıştır.

2. BACA GAZINDAN KÜKÜRT OKSİTLERİN GİDERİLMESİ

2.1. GİRİŞ

Baca gazından kükürt oksitlerini gidermeye yönelik 200'ün üzerinde proses söz konusudur. 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 yaş ve kuru olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır [9-12]. Yaş 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. YAŞ PROSESLER

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

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

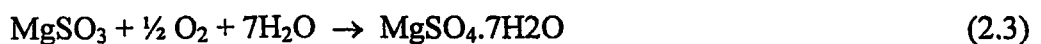
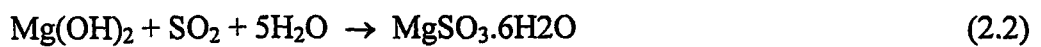
Kireçtaşının kullanıldığı proseslerde, kükürt dioksit'in su tarafından absorpsiyonu sonucunda HSO_3^- , SO_3^{2-} ve SO_4^{2-} iyonları, bu iyonların kireçtaşı ile tepkimesi sonucunda ise kalsiyum sülfat ve kalsiyum sülfat meydana gelmektedir. Bu yöntemin verimli olabilmesi için pH aralığının 4-7 olması 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. Elde edilen jips, hafif inşaat malzemesi yapımında ve dolgu malzemesi olarak değerlendirilebilmektedir [13-16].

Baca gazlarından kükürt dioksit gidermede, sorbent olarak kullanılan kireçtaşının yerine kirecin kullanıldığı sistemlerde alkalinite daha yüksek olduğu için, sorbentin çözünme hızı yüksek, kükürt dioksit'in absorpsiyon hızı fazla ve buna bağlı olarak desülfürizasyon etkinliği daha yüksek olmaktadır. Bu sistemlerde baca gazının çözelti ile temas süresi, sorbent olarak kireçtaşının kullanıldığı sistemlerden daha kısa olduğu için, oksidasyon da daha az gerçekleşmektedir. Yani, bu sistemlerde kalsiyum sülfid oksitlenmediği için kabuk oluşumu problemi daha az gözlenmektedir. Ayrıca, kullanılan sorbent miktarı ve ortaya çıkan katı atık miktarı daha azdır. Ancak, sorbentin hazırlanma aşamasında doğal kireçtaşı önce kalsine edilip söndürüldükten sonra sisteme beslendiği için, bu prosesin enerji ihtiyacı ve maliyeti daha yüksektir. Bu nedenle günümüzde, sahip olduğu üstünlüklere rağmen kirecin yerini kireçtaşı almaktadır.

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:



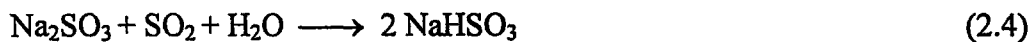
MgSO₃ ve MgSO₄ tuzlarının kalsine edilmesi şeklinde gerçekleştirilen rejenerasyon sırasında %10-15 kükürt dioksit içeren bir gaz akımı elde edilebilmekte ve bu gaz akımının sülfürik asit üretimi amaçlı kullanımı uygun olmaktadır [17, 18]. Genelde %90-95 SO₂ uzaklaştırma verimi elde edilebilmektedir. Ancak, rejenerasyon için fazla miktarda enerji gereksinimi söz konusudur; ayrıca, işlem sırasında soğuyan gazların bacadan kolaylıkla atılabilmesi amacıyla yeniden ısıtılması için de enerji tüketilmektedir.

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

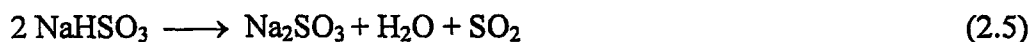
Kullanıldığı Prosesler

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 sülfid ve sodyum bisülfid'e dönüşmektedir. Oluşan sodyum sülfid'in bir kısmı, baca gazındaki oksijen ile oksitlenerek sodyum sülfat'a dönüşmekte, sülfid 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 [7]. Bu prosesin kükürt giderme verimi %90'ın üzerindedir. Halen bu yöntem 30 kadar endüstriyel ölçekli tesiste uygulanmaktadır [19].

Sodyum bileşiklerinin kullanıldığı prosesler arasında en gelişmiş olan Welman-Lord prosesinde [20], kapalı sisteme sodyum beslemesi soda (Na₂CO₃) eklenerek yapılmasına rağmen aktif madde Na₂SO₃'dir. Kükürt giderme ve rejenerasyon işlemleri aşağıdaki tepkimeler uyarınca gerçekleşmektedir.



ISI



Rejenerasyon sonucu oluşan Na₂SO₃ sisteme geri beslenirken, % 90 kükürt dioksit içeren gaz akımı da kükürt dioksit işleme bölümünde değerlendirilerek; amorf

kükürt, sülfürik asit ve sıvı kükürt dioksit üretilmektedir [14, 20]. Wellman-Lord prosesi %90-95 SO₂ giderim verimine göre planlanmasına rağmen %98'den fazla bir başarı elde edilebilmektedir. Gerekli olan sorbent/SO₂ oranı 0.11 civarındadır.

2.2.4. Amonyanın Kullanıldığı Prosesler

Bu sistemde, yakma havasının ön ısıtılması 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 sülfid 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 [14, 21, 22]. %90'ın üzerinde kükürt dioksit gideriminin sağlandığı bu prosesin en önemli üstünlüğü, atık sorununun bulunmaması; dezavantajı ise, yatırım maliyetinin yüksek oluşudur [14, 23]. Bu yöntemin endüstriyel uygulamaları içinde en gelişmiş olanı Walther prosesidir.

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

İkili alkali prosesleri, endüstriyel ölçekte kullanım alanı bulmuş yaş 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 [24, 25]. 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 [26].

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 [27, 28].

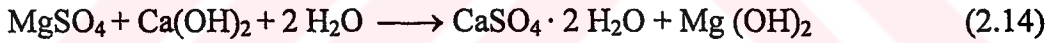
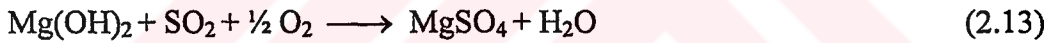
Organik madde olarak sitrik asit'in kullanıldığı proseste baca gazındaki kükürt dioksit, sitrik asit'e sodyum tiyosülfat eklenerek elde edilen sodyum sitrat çözeltisi yardımıyla absorplanır. Bu yöntem uygulanarak yüksek oranda kükürt dioksit içeren gazlar, %95'den daha yüksek verimlerle arıtılabilmektedir. 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 [14, 26].

Organik bazlı sorbentin kullanıldığı bir diğer desülfürizasyon prosesi de "ASARCO"dur [29]. 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 [29].

2.2.7. Deniz Suyunun Kullanıldığı Prosesler

Baca gazlarından kükürt dioksit'in giderilmesi amacıyla, sorbent olarak deniz suyu kullanılan çeşitli prosesler geliştirilmiştir [30]. 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 (2.14) nolu denklem uyarınca rejenere olmasını da sağlamaktadır. %96'nın üzerinde kükürt dioksit gideriminin sağlanabildiği bu yöntemin en bilineni "Bechtel's Seawater Scrubbing" prosesidir [31].

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 [32, 33]. 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 [33].

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 [34]. Sistemdeki Ca/S veya Na/S mol oranı, bağıl nemin yüksek olması durumunda önem kazanmaktadır. Uçar [35] 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 [36-38]. 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 [39-41]. 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

Bu proseste sodyum bileşikleri, baca gazına kuru olarak enjekte edilmektedir. 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 [42].

Nahkolit ve trona'nın kalsinasyonu sonucu sodyum bikarbonat parçalanarak sodyum karbonat (Na_2CO_3) oluşmaktadır. Oluşan sodyum karbonat mikrogözenekli yapıya

sahip olup aktif soda olarak isimlendirilmektedir. Aktif soda 423-473 K sıcaklık aralığında SO₂ ile reaksiyona girmekte, Na₂SO₃ ve Na₂SO₄ oluşmaktadır:



Bu bileşiklerin, kireçtaşı oranla kükürt dioksit'e karşı çok daha yüksek bir reaktiviteye sahip olmaları, konu ile ilgili çalışmalarını hızlandırmıştır [42]. Desülfürizasyon proseslerinde aktif soda kullanımını sınırlayan tek faktör bu maddenin kireçtaşı ve dolomite kıyasla daha pahalı olmasından kaynaklanmaktadır.

Tronanın kalsinasyon sıcaklığı kükürt dioksit ile olan reaksiyonunu etkileyen çok önemli bir parametredir. Çünkü kalsinasyon işlemi sonunda oluşan aktif sodanın gözenekliliği artmakta ve buda aktif sodanın kükürt dioksite olan reaktivitesinin artmasına neden olmaktadır.

Aktif sodanın kükürt dioksit'i tutmada kireçtaşı olan önemli üstünlükleri vardır. Bunlardan bir tanesi, tepkimenin düşük sıcaklıklarda (423-473 K) gerçekleşmesidir. Oysa kireç-kireçtaşı sistemlerinde reaksiyon hızı 1073 K üzerinde önem kazanmaktadır.

Bu sistemin kireç-kireçtaşı sistemlerine olan diğer bir üstünlüğü, dönüşüm oranının çok yüksek olmasıdır. Sodyum karbonatın sodyum sülfid ve sülfata dönüşümü 1'e çok yakın değerler vermektedir. Kireçtaşı sisteminde kalsiyum oksit-kükürt dioksit tepkimesini gözenek tıkanması önemli ölçüde etkilemektedir. Soda-kükürt dioksit tepkimesinde ise, oluşan Na₂SO₃'ün Na₂CO₃'a mol oranı 1.14 civarında olduğu için gözenek tıkanması önemli bir faktör olmamakta ve çok yüksek dönüşüm değerleri elde etmek mümkün olabilmektedir [41-43].

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

sağlanabilmesidir. Elde edilen katı ürün kağıt, deterjan ve kağıt hamuru endüstrisinde kullanılabilir [44, 45].

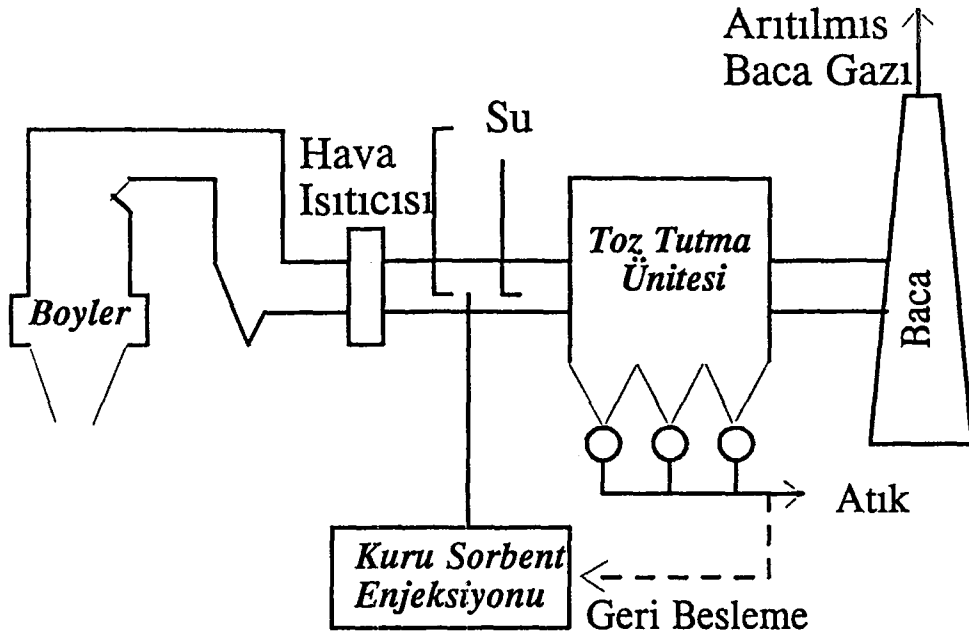
2.3.2.3. Nemlendirmeli Alkali Enjeksiyon Prosesi

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.

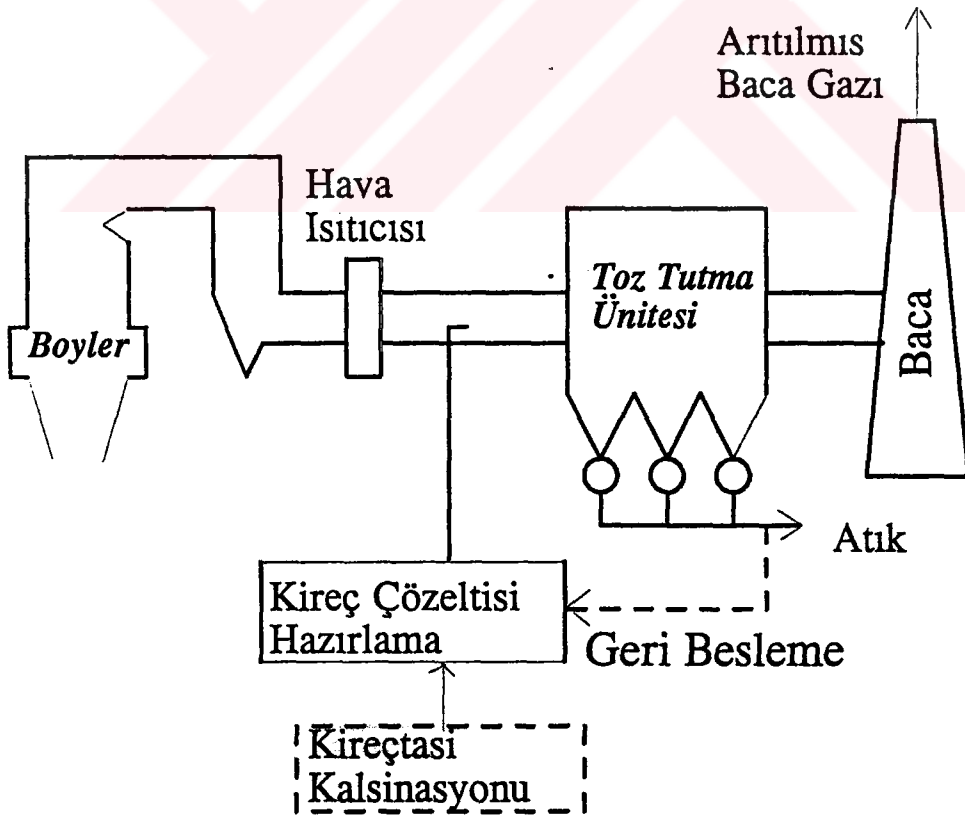
Birinci tip proseste, kuru sorbent hava ön ısıtıcısı ile toz tutucu arasındaki bölgeye enjekte edilmekte, baca gazının nemlendirilmesi ise su püskürtülerek ya da buhar ile sağlanmaktadır (Şekil 2.1). Dravo Halt, Epri ve Consol Coolside gibi çeşitli firmalar bu prosesi uygulamaktadırlar [46].

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 bu prosesi uygulamaktadır [46].

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 [46, 47].



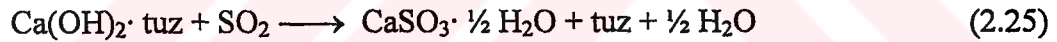
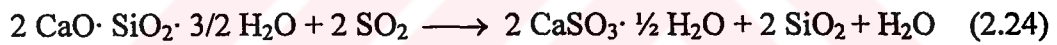
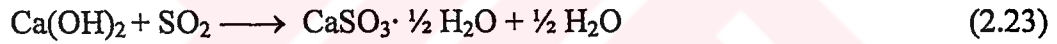
Şekil 2.1 Kuru Sorbent Kullanılan Nemlendirmeli Alkali Enjeksiyon Prosesi [46]



Şekil 2.2 Sulu Bulamaçlar Kullanılan Nemlendirmeli Alkali Enjeksiyon Prosesi [46]

Yaygın olarak kullanılan sorbent, Ca(OH)_2 'dir; ancak, bu sorbentin dönüşüm 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 artırılmıştır [48]. 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 [49]. 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 , $\text{Ca(NO}_3)_2$, 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 Ca(OH)_2 'in reaktivitesi artmaktadır. Bu proseslerin uygulanması sonucunda, çalışma şartlarına bağlı olarak, baca gazlarındaki kükürt dioksit'in %70'den fazlası giderilebilmektedir [49].



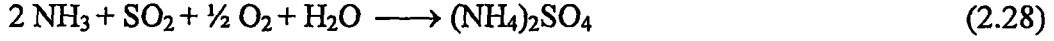
2.3.3. Aktif Kömür İle Adsorpsiyon Prosesi

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 söz konusu 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 [50].



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 terk etmektedir. Baca gazındaki kükürt dioksit'in giderilme oranı, katalitik dönüşümün derecesine bağlı olarak değişmektedir [51]. TiO_2 , V_2O_5 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , MoO_3 ve WO_3 en çok kullanılan katalizörlerdir [52].

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 'in 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 [53].

2.3.5. Elektronla Işıma 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 içerdiği kükürt dioksit ve azot oksitlerin miktarıyla orantılı olarak amonyak eklenmekte ve karışım reaktörde elektron ışınlarına tabi tutulmaktadır. Baca gazının içerdiği 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 içerdiği durumda azot oksit'in %90'ı, kükürt dioksit'in ise %80'i giderilebilmektedir. Proseste tepkimelerin ilerleyişi aşağıdaki gibidir:

- i. Azot ve oksijen iyonlarının oluşumu,
- ii. Oluşan bu iyonların O_2 ve H_2O ile serbest radikallere dönüşümü ve
- iii. Kükürt dioksit ve azot oksitlerin, su ile H_2SO_4 ve HNO_3 oluşturması.

Oluşan asitler amonyak ile nötralize edilerek, gübre olarak kullanılan amonyum sülfat $((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)$ ve amonyum nitrat (NH_4NO_3) tuzları elde edilebilmektedir [54].

Bu yöntem, Atom Araştırma Merkezi, Karlsruhe ve Badenwerk AG, Karlsruhe BRD tesislerinde pilot ölçekte uygulanmaktadır [55].

3. KİREÇTAŞININ TANITILMASI VE SÜLFATASYONU

3.1. Kireçtaşı

Bu bölümde, sülfatasyon tepkimelerinde sorbent olarak kullanılan doğal kireçtaşı hakkında kısaca bilgi verilmiştir.

3.1.1. Kireçtaşının Oluşumu

Kireçtaşı, kimyasal ve organik etkilerle akarsularda çöken maddelerin oluşturduğu bir kayadır. Jeologlar kireçtaşının, safsızlıklar hariç, dört ana mineralden oluştuğunu belirtmektedirler: kalsit, aragonit, dolomit ve manyezit [56]. 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 pekçik maden yatağında diğer minerallerden sonra kristalleşmektedir; yani, maden yatağını oluşturan tüm mineraller kristalleştikten sonra kalsiyum karbonat kristalleşmektedir. Kireçküfü içeren maden yatakları, bileşiminde ayrıca aragonit ve kalsiyum karbonat da bulundurmaktadır [57, 58].

Karbonik asit ve diğer mineral asitleri içeren çözeltilerin ve aşınmanın etkisiyle, yapısında kalsiyum bulunduran kayalar parçalanmaktadır; bu şekilde serbest kalan kalsiyum akarsularla denize taşınmaktadır. Çözünmüş halde bulunan kalsiyum karbonat'ın bir kısmı, deniz suyundaki düşük çözünürlük nedeniyle, tortulaşmaktadır [59]. 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 [58].

Yüzey buharlaşması ve suyun karbondioksit içeriğini azaltabilen sıcaklık değişimleri ile doygunluğu sağlayan koşullarda çökelen kalsiyum karbonat, kireçtaşının saflığını önemli ölçüde artırır. Benzer şekilde, evaporasyon sonucu akarsular etrafında tortulaşma süreci ile oluşan kireçtaşları traverten ve kalkerli tuf olarak isimlendirilir.

3.1.2. Kireçtaşının Sınıflandırılması

Kireçtaşı, oluştuğu bölgeye, kimyasal bileşimine, yapısına ve jeolojik oluşumuna göre sınıflandırılabilir. Kireçtaşı, kimyasal bileşimi esas alınarak şu şekilde sınıflandırılmaktadır [56]:

- a) Kalsiyum içeriği yüksek kireçtaşı: Yüksek oranda kalsiyum karbonat ile %5'den daha az magnezyum karbonat içerir.
- b) Magnezyum içeriği yüksek kireçtaşı: Kalsiyum karbonat'ın yanı sıra %5-20 kadar da magnezyum karbonat içerir.
- c) Dolomit: Kalsiyum karbonat ve %26-46 kadar da magnezyum karbonat içerir.

3.1.3. Kireçtaşının Fiziksel Özellikleri

Kireçtaşının fiziksel özellikleri, yapısındaki safsızlıkların türüne ve derişimine bağlı olarak değişiklikler göstermektedir.

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 değiştiği 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.

3.1.4. Kireçtaşının Kimyasal Özellikleri

3.1.4.1. Kireçtaşının Kararlılığı

Kireçtaşının bütün türleri oldukça karardır. 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. Kalsiyum hidroksit kolaylıkla bozunmaz; çünkü, su kimyasal bileşimini değıştirmez [60].

3.1.4.2. Kireçtaşının Kalsinasyonu

Kireçtaşının ısı etkisiyle tamamen bozunabilmesi için üç koşulun sağlanması gerekmektedir:

- 1) Kireçtaşı, karbonatların ayrışma sıcaklığına kadar ısıtılmalıdır.
- 2) Bu sıcaklıkta belli bir süre tutulmalıdır.
- 3) Çıkan CO₂, hızla uzaklaştırılmalıdır.

1198-1613 K civarındaki kalsinasyon sıcaklığında, kireçtaşının ayrışması dış yüzeyden içeri doğru gerçekleşir. Ancak, ayrışmanın tam olabilmesi için sıcaklığın, kireçtaşının merkezini de etkilemesi gerekmektedir. Bu nedenle uygulamada gereken sıcaklık, ayrışma için gerekli olan sıcaklıktan daha yüksektir. Ancak, kalsinasyon sıcaklığının yüksekliği ve kalsinasyon süresinin uzunluğu, gözenekliliğin azalmasına neden olur [60]. Eğer kireçtaşı şiddetli kalsinasyon koşullarında (yüksek sıcaklık ve uzun süre) kalsine edilirse, sinterleşme başlar ve kireçtaşı aşırı yanmış hale gelir. Aşırı ve çok aşırı yanmış kireçlerde (kalsiyum oksit) kristal kafes çok sıkıdır ve oksit molekülleri birbirine çok yakındır. Bu durum hidratlanma hızını oldukça yavaşlatır.

Kireçtaşı'nın boyutu da, kirecin kalitesini önemli ölçüde etkiler. Sabit sıcaklıktaki kalsinasyon hızı, taşın boyutu ile ters orantılıdır; tane boyutu küçüldükçe kalsinasyon hızı artar. Kalsinasyonun tamamlanmasını sağlamak için sıcaklığı yükseltmek, süreyi uzatmaktan daha etkilidir. Kireçtaşı'nın içerdiği safsızlıklar da kalsinasyon sürecini genellikle karmaşıktırır ve kirecin niteliğini bozar [61]. Bu nedenle, kirecin kalitesi esas olarak içindeki maddelere ve kalsinasyon şartlarına bağlıdır.

3.1.4.3. Kireçtaşı'nın Çözünürlüğü

Kalsiyum içeriği 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 içeriği yüksek hidratın çözünürlük değeri 1.330 g CaO/l'dir. Bu durumdaki kireç, kalsiyum içeriği yüksek olan kireçtaşı ile kıyaslanırsa, kirecin 75 kez daha fazla çözüldüğü görülür. Hidratın çözünürlüğü CO₂'siz sudaki kireçtaşı'nın çözünürlüğünün aksine, sıcaklığın yükselmesi sonucunda azalır [60].

Kireç içeren çözeltilerin pH'sı 12.5 civarındadır. 273 K'de çözünürlüğün en fazla olduğu durumda pH=13 değerine ulaşır. Hatta bu değerler, bir grafiğe yerleştirilecek olursa, kireç çözeltisinin pH'sı 7'den sonra ani bir yükselme göstererek 11'e ulaşır. Kalsiyum içeriği yüksek kireçtaşı çözeltisinin pH değeri 8-9; magnezyum içeriği yüksek kireçtaşı çözeltisinin pH'sı ise 8.5-9.2 aralığındadır.

3.1.4.4. Kireçtaşı'nın Diğer Tepkimeleri

Portlant çimentosu, kirecin Al₂O₃ ve SiO₂ ile tepkimeye sokulmasıyla üretilir. Ancak nem içeriğinin uygun şartlarda tutulduğu belirli çevre koşullarında kireç, çimento bileşiklerini oluşturmak için çok yavaş tepkimeye girer. Kireç-SiO₂ tepkimesi, kum gibi çeşitli maddelerin katılması ve basıncın artırılması ile büyük ölçüde hızlandırılır; sonuçta beton sertliğinde bir madde elde edilir. Kireçtaşı, daha önce kirece kalsine edilmezse, Al₂O₃ ve SiO₂ ile hiçbir şekilde tepkimeye girmez [60].

3.1.5. Kireçtaşı'nın Kullanım Alanları

Kireçtaşı'nın en yaygın kullanım alanı, toplam tüketimin yaklaşık %60'ını kapsayan yapım işleridir (asfalt dolgu maddesi, yol taşı, bitümlü malzeme 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 [61].

3.2. Kireçtaşının Yaş Yöntemle Sülfatasyonu

Yakıt olarak kömürün kullanıldığı termik santrallerin baca gazlarında ki kükürt dioksiti, baca gazını kireçtaşı veya kireç çözeltisi ile yıkanarak sıyırmak günümüzde en fazla uygulanan yöntemdir. Henüz tasarım ve işletme problemleri tam olarak çözülmemiş olmasına rağmen, yüksek kükürt dioksit tutma verimi nedeniyle bu yöntem en yaygın olarak tercih edilmektedir.

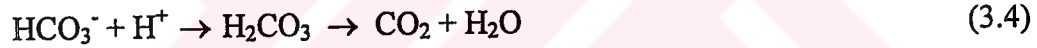
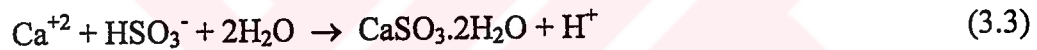
Kükürt dioksit'in baca gazından giderilmesi amacıyla geliştirilmiş prosesler arasında en geniş uygulama alanı bulmuş olanlarda sorbent olarak, kireç ve kireçtaşının sulu çözeltileri kullanılmaktadır. Kireçtaşının ucuz ve kolay bulunabilen bir madde olması bu proseslere önem kazandırmıştır.

Doğal kireçtaşı/kireç sorbentlerinin kullanıldığı yaş yöntemlerde, yakma sisteminden çıkan baca gazı önce toz tutucudan, daha sonra kireçtaşı/kireç çözeltisi içeren yıkayıcıdan geçirilmektedir (Şekil 3.1). Yıkayıcıyı terk eden temizlenmiş baca gazı sis tutuculardan geçirildikten sonra atmosfere verilirken, kullanılmış çözelti geri besleme tankına gönderilmektedir. Geri besleme tankındaki çözeltinin pH'sı otomatik olarak kontrol edilmekte, çözeltinin pH'sı istenen değerin altına düşerse, taze çözelti ilavesi yapılmaktadır. Bu yöntemin verimli olabilmesi için buradaki kullanılmış çözeltinin bir kısmı çöktürme tankına gönderilirken, kalan kısmı da yıkayıcıya geri beslenmektedir. Çöktürme tankında, çözelti içindeki katılar çöktürüldükten sonra kalan sıvının bir kısmı taze çözelti hazırlamak için tekrar kullanılmakta, bir kısmı da geri besleme tankına gönderilmektedir. Çöktürme tankında biriken ve yaklaşık olarak %50-60 oranında su içeren çamur, su giderme işlemine tabi tutulduktan sonra atık havuzlarında veya belirli alanlarda toplanmaktadır.

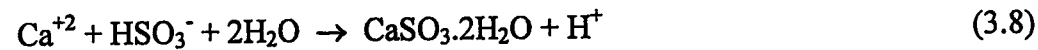
Doğal kireçtaşı oldukça ucuz olduğu için, bu atığın rejenerasyonu genellikle yapılmamaktadır [62]. Ancak, oluşan çamur şeklindeki ürünün atılması çevre sorunları yarattığı için, içerdiği kalsiyum sülfid, kalsiyum sülfata (jips) dönüştürülmektedir. Bu amaçla, yıkayıcıya ilave hava beslemesi yapılmakta ya da katı atık için ayrı bir oksitleme ünitesi kullanılmaktadır. Yıkayıcıdaki oksidasyon hızı, sistemin pH değeri ayarlanarak veya sisteme H₂SO₄ ilave edilerek artırılabilir [62-64].

Baca gazının temizlendiği yıkayıcıdaki çözeltide meydana gelen tepkimelerin denklemleri, oldukça karmaşık olup henüz tam olarak bilinmemekle beraber sorbent olarak kireçtaşı veya kireç kullanımına bağlı ve genel olarak aşağıdaki gibi değişmektedir [65]:

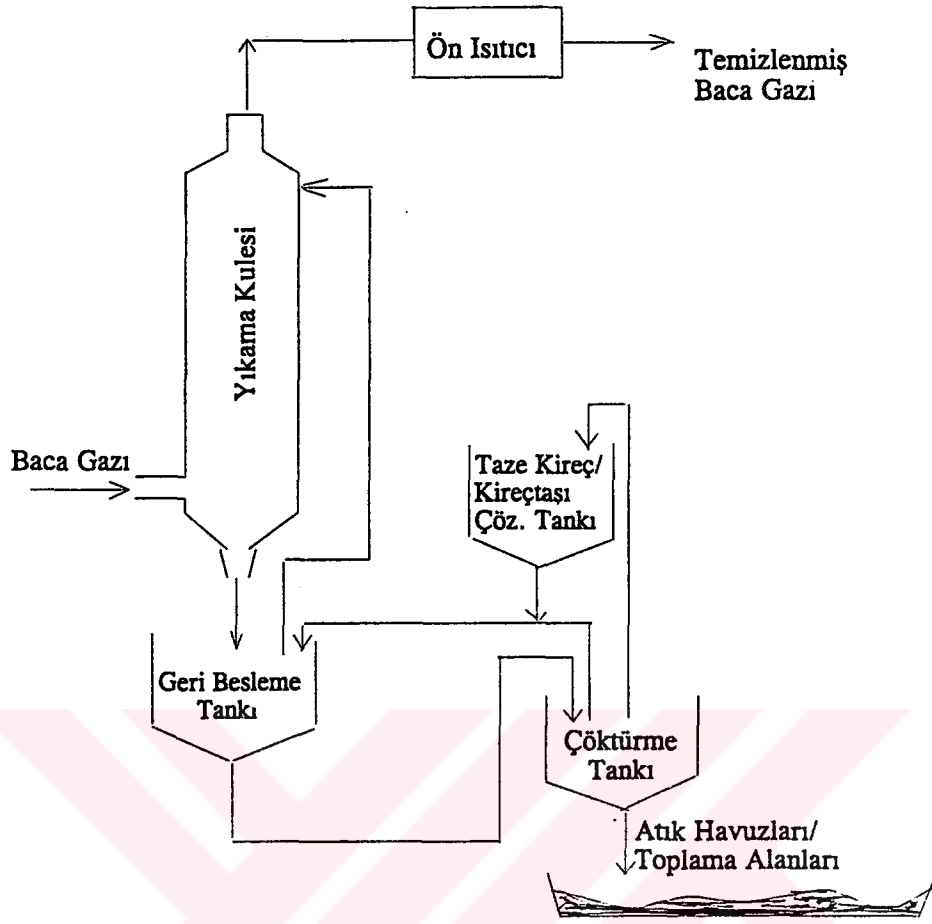
Kireçtaşı için;



Kireç için;



Kullanılan her iki sorbent için de kritik olan adım Ca⁺² iyonunun oluştuğu tepkimedir. Bunun nedeni, oluşan Ca⁺² iyonunun HSO₃⁻ iyonu ile birleşmesi sonucu ortamdaki SO₂'in uzaklaştırılmasıdır. Sorbent olarak kireçtaşının kullanıldığı sistemlerde Ca⁺² iyonunun oluşumu, ortamdaki CaCO₃ kadar H⁺ iyonu varlığına da



Şekil 3.1 Sorbent Olarak Kireçtaşı/Kirecin Kullanıldığı Yaş Desülfürizasyon Prosesinin Akış Diyagramı [65]

bağlıdır. Sorbent olarak kirecin kullanıldığı sistemlerde ise Ca^{+2} iyonunun oluşumu sadece ortamdaki CaO varlığına bağlıdır. Bu nedenle, sorbent olarak kireçtaşının kullanıldığı sistemlerin optimum pH değeri 5-6 aralığında değişirken, kirecin kullanıldığı sistemler için bu değer 8.0 olmaktadır [65].

3.2.1. Kireçtaşının Sülfatasyonunu Etkileyen Değişkenler

Yukarıda açıklandığı gibi sorbent olarak kireçtaşının kullanıldığı yaş desülfürizasyon sistemlerinde, baca gazı kireçtaşı çözeltisi içerisinde geçirilerek yıkanır, kireçtaşı çözeltisinin sülfatasyon kapasitesi aşağıda açıklanan parametrelere bağlı olarak değişmektedir.

3.2.1.1. Sorbentin tane boyutu

Desülfürizasyon prosesinde kullanılan sorbentin tane boyutunun çözeltideki çözünürlüğünü ve buna bağlı olarak SO₂ ile olan tepkime hızını etkilemektedir. Tane boyutu küçüldükçe dış yüzey alanı arttığı için, sorbentin çözelti içindeki çözünürlüğü artmakta ve buna bağlı olarak SO₂ ile olan tepkime hızı da artmaktadır [63, 64, 66, 67]. Ancak sorbentin tane boyutunu küçültmek için gerekli öğütme işlemi ek maliyet getirmektedir.

Ellis [67], yaptığı araştırma sonucunda, yaş desülfürizasyon sisteminde sorbent olarak kullanılan kireçtaşının ortalama tanecik çapını 36 µm'den 30 µm'ye düşürmek için %10 daha fazla güç harcanması gerektiğini; tanecik boyutundaki bu küçülme sonucunda sorbentin reaktivitesinin %36 arttığını saptamıştır.

Saleem [66], absorban olarak kireçtaşı çözeltisinin kullanıldığı yaş baca gazı desülfürizasyon prosesinin verimine sorbentin tanecik boyutunun etkisini incelemiştir. Yaptığı çalışmada 5 farklı tanecik boyutuna sahip (177, 149, 105, 74 ve >74 µm) kireçtaşı numunesinden hazırlanan çözeltilerin sülfatasyon kapasitesinde meydana gelen değişimi incelemiştir. Kireçtaşının tanecik boyutunun 177×149 µm'den daha büyük olması, çözeltinin SO₂ tutma kapasitesinin hızla düşmesine neden olurken, 149 µm ve daha küçük boyuta sahip tanecik kullanılarak hazırlanan çözeltiler için ise desülfürizasyon verimi yaklaşık aynı olmuştur.

3.2.1.2. Çözeltinin pH değeri

Baca gazı desülfürizasyonunun gerçekleştirildiği yaş sistemlerde çözeltinin pH değeri çok önemli bir parametredir [68-70]. Bu parametre, sorbentin çözünme hızını, sistemdeki SO₂ giderimini ve kabuk oluşumunu kontrol etmektedir. Çözeltinin pH değerinin düşük olması, sorbentlerin çözünürlüğünü artırmakta; buna karşılık, SO₂ giderimini azaltmaktadır. Bu nedenle, kullanılan sorbent cinsine bağlı olarak değişen optimum bir pH aralığı söz konusudur [67, 69].

Saf kireçtaşı kullanılarak hazırlanan taze çözeltinin pH değeri 8-9 civarındadır. Baca gazı geçirildiğinde çözeltinin pH değeri hızla 7'inin altına düşer; ancak, bu düşüş pH=6 değerinin altında azalmaya başlar. Baca gazından SO₂ giderme etkinliği çözeltinin pH değeri 5'in altına düşene kadar fark edilir şekilde etkilenmemektedir.

Genelde, sorbent olarak kireçtaşının kullanıldığı sistemler için optimum pH aralığı 5-6 olarak verilmektedir. Sorbent olarak kireç kullanıldığında ise, taze çözeltinin pH değeri 12 civarında iken, desülfürizasyon tamamlandığında 3'e kadar düşebilmektedir [63, 64, 66]. Ancak, bu sistem için optimum pH değerinin 7-9 aralığında olduğu saptanmıştır [69].

Çözelti pH'sının kontrol ettiği kabuk oluşumu problemi, sorbent olarak kireç/kireçtaşının kullanıldığı sistemlerde sıkça rastlanılan oldukça karmaşık bir olaydır. Sistemde kabuk oluşumu, sadece tasarım parametrelerine değil, aynı zamanda proses kimyasına da bağlıdır. Genelde 3 farklı tipte kabuk oluşumu söz konusudur [68, 69]:

Sülfat ($\text{CaSO}_3 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$) kabuğu oluşumu,
Sülfat ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) kabuğu oluşumu ve
Karbonat (CaCO_3) kabuğu oluşumu.

Yaş desülfürizasyon sistemlerinde oluşabilen sert kabuklar, sistemdeki basınç düşüşünün artmasına ve ekipmanlarda tıkanıklıklara neden olduğu için, oldukça önemli bir problem olarak karşımıza çıkmakta ve sistemin pH değerinin değiştirilmesi veya aşırı doygunluğun giderilmesiyle önlenabilmektedir [66, 70].

Sistemin pH değeri düştükçe kalsiyum sülfat'ın çözünürlüğü hızla artarken, kalsiyum sülfatın çözünürlüğü yavaşça azalır [65, 69, 70]. Bu nedenle, düşük pH değerlerinde kalsiyum sülfat, yüksek pH değerlerinde ise kalsiyum sülfat oluşumu söz konusudur [65].

Kalsiyum sülfat ve kalsiyum karbonattan kaynaklanan kabuk oluşumu ve tıkanma problemleri, sistemin pH değeri 9'un altında tutularak büyük ölçüde kontrol edilebilmektedir. Bu nedenle, sorbent olarak kireçtaşının kullanıldığı sistemlerde sülfat ve karbonat kabuğu oluşumu nadiren görülür, çünkü bu sistem için optimum pH değeri 7'inin altındadır. Ancak, bu durumda da, çözelti içindeki sülfat iyonu aşırı doygunluğa ulaşır [68, 69].

Sistemde meydana gelen sülfat kabuğu oluşumunu kontrol etmek daha zordur. Sülfat oluşum hızı, sistemde çözünmüş oksijen ve sülfat iyonlarının derişimlerine bağlıdır. Yıkama çözeltisinin pH değerinin düşük olması halinde, çözeltideki kalsiyum sülfat derişimi artar; bu bileşik, baca gazının O_2 ve uçucu kül içeriğine bağlı

olarak oksitlenerek kalsiyum sülfata dönüşür. Kalsiyum sülfitten farklı olarak, kalsiyum sülfatın çözünürlüğü artan pH değeri ile artmaktadır. Dolayısıyla, sülfat kabuk oluşumunu engellemek için çözeltinin pH değeri 6'nın üzerinde olmalıdır [65, 68, 69]; ancak bu durumda sülfat kabuğu oluşumu nedeniyle tıkanma olabilir, fakat bunun temizlenmesi daha kolaydır.

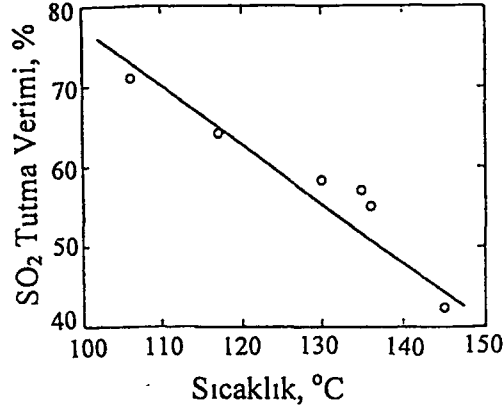
Çözeltinin sülfat iyonu derişiminin aşırı doygunluğa ulaşmasından kaynaklanan sülfat kabuğu oluşumunu önlemek için kullanılan farklı yöntemler vardır. Bunlardan bir tanesi, sisteme bir miktar kalsiyum sülfatın ilave edilmesi ve böylece aşırı doygun çözeltideki sülfat kristallerinin yıkayıcı yüzeyi yerine ilave edilen kristaller üzerinde birikmesinin sağlanmasıdır. Kullanılan yıkama çözeltisi içindeki %5'lik bir kalsiyum sülfat derişimi bu amaç için yeterli olmakta [66, 69] ve bu işlem çözeltiyi sisteme geri döndürmeden önce bir dinlendirme tankında gerçekleştirilmektedir.

Uygulanan diğer bir yöntem ise, sistemdeki sülfat oksidasyonunu önleyerek, kalsiyum sülfatın aşırı doygunluğa ulaşmamasını sağlamaktır. Bunun için sisteme oksidasyonu engelleyici katkılar ilave edilmektedir. Sodyum tiyosülfat, kalsiyum sülfat'ın oksidasyonunu ve sülfat kabuk oluşumunu engelleyici olarak kullanılan ana maddelerden birisidir [69, 71, 72]; elementel kükürt de bu amaçla kullanılmaktadır [71].

3.2.1.3. Sıcaklık

Desülfürizasyonun gerçekleştiği sistemdeki sıcaklığın artması, öncelikle sistemdeki SO_2 'in basıncının artmasına neden olur. Ayrıca, sıcaklık artışı H_2SO_3 ile $CaCO_3$ veya $Ca(OH)_2$ arasındaki kimyasal tepkime hızını da artırmaktadır. Ancak, sıcaklık artışı ile SO_2 'in ve $Ca(OH)_2$ 'in çözelti içindeki çözünürlüğü azaldığı için toplam SO_2 giderme etkinliği azalmaktadır [65, 70].

Slack ve arkadaşları [70], kireçtaşı/kirecin absorban olarak kullanıldığı yaş baca gazı desülfürizasyonun da sıcaklığın SO_2 tutma verimine olan etkisini aşağıdaki grafikte göstermişlerdir. Sıcaklığın 323 K'in üzerine çıkmasıyla SO_2 giderme veriminin hızla azaldığı Şekil 3.2'deki grafikten açıkça görülmektedir.



Şekil 3.2 Sıcaklığın SO₂ Tutma Verimine Etkisi [70]

3.2.1.4. Sorbent Reaktivitesi

Desülfürizasyon proseslerinde kullanılan sorbentlerin SO₂'ye karşı olan reaktiviteleri prosesin etkinliğini belirleme açısından çok önemlidir. Sorbentlerin reaktivitesi ise, kimyasal bileşimine, yüzey alanına ve tane boyut dağılımına bağlı olarak değişmektedir. Bütün bu parametreler sorbentin çözünürlüğünü ve tepkime hızını doğrudan etkilediği için önemlidir [63, 64].

3.2.1.5. Sisteme İlave Edilen Katkı Maddeleri

Baca gazının desülfürizasyonu için sorbent olarak kireçtaşının kullanıldığı yaş sistemlerde; yıkayıcı da ki çözeltiye çeşitli maddeler katılarak çözelti bileşiminin, kireçtaşı çözünürlüğünü arttırıcı yönde modifiye edilmesi sağlanmaktadır. Bu yöntem, Bölüm 2'de açıklanan ve yatırım maliyeti yüksek olan ikili alkali prosesine alternatif olarak geliştirilmiştir.

Çözeltiye ilave edilen katkı maddeleri sistemin kimyasal bileşimini değiştirerek toplam sülfatasyon kapasitesini etkilemektedir. Bu amaçla kullanılan katkı maddeleri inorganik ve organik olmak üzere iki grup altında incelenmiş ve çeşitli araştırmacıların elde ettiği sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

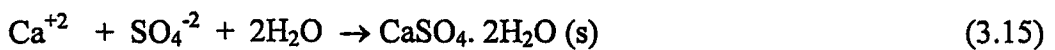
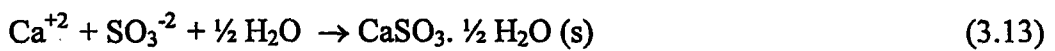
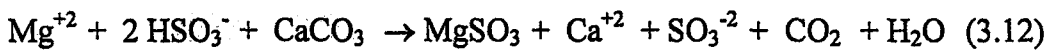
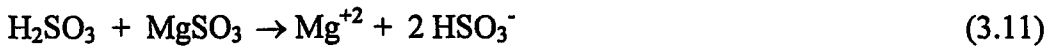
İnorganik katkı maddeleri

Yaş desülfürizasyon prosesinde kireçtaşı çözeltisinin sülfatasyon kapasitesini arttırmak için sisteme kolay çözülebilen alkali karbonatlar, hidroksitler ve oksitler

katılmaktadır. Bu amaçla en çok kullanılan maddeler magnezyum ve sodyum bileşikleridir. Yüksek çözünürlüğe sahip magnezyum ve sodyum tuzları yıkayıcıdaki çözeltide çözülebilen sülfat ve sülfid tuzlarına dönüşmekte ve çözeltinin toplam alkalinitesini artırmaktadır. Bunun sonucunda da sistemin sülfatasyon kapasitesi artmaktadır [73, 74].

Ukawa ve arkadaşları [75], sorbent olarak kireçtaşının kullanıldığı yaş desülfürizasyon sistemlerinde, CaCl_2 , MgCl_2 , NaCl , Na_2SO_4 ve MgSO_4 tuzlarının kireçtaşının çözünürlüğünü nasıl etkilediğini incelemişlerdir. Yaptıkları deneysel çalışmalarda, saf kireçtaşı çözeltisi ile farklı oranlarda yukarıdaki tuzları içeren çözeltelerde ki kireçtaşı çözünürlük değerlerini belirleyerek karşılaştırmışlardır. Sonuç olarak, çözeltideki kireçtaşı çözünürlüğünün ilave edilen tuzun cinsine ve miktarına bağlı olarak değiştiğini saptamışlardır. Genel olarak, kireçtaşının çözeltideki çözünürlüğünü klorür tuzlarının azalttığı, sülfat tuzlarının ise artırdığı bulunmuştur.

Cronkright ve Leddy [76], yaptıkları çalışmada MgSO_4 tuzunun kireçtaşı çözeltisinin sülfatasyon verimine olan etkisini incelemişlerdir. Yaş baca gazı desülfürizasyonunda sorbent olarak kullanılan kireçtaşının yıkayıcıda bulunan çözeltideki çözünürlüğünün düşük olması sistemin SO_2 tutma veriminin düşük olmasına neden olmaktadır. Araştırmacılar, bu sorunu yıkayıcıdaki çözeltiye MgSO_4 tuzu ilavesiyle kireçtaşı çözünürlüğünü artırarak ortadan kaldırmanın mümkün olabileceğini göstermişlerdir. Bu amaçla, katkısız ve MgSO_4 katkılı kireçtaşı çözeltilerinin SO_2 tutma verimlerini saptamışlardır. Deneysel çalışma sonuçları katkısız kireçtaşı çözeltisinin SO_2 tutma veriminin %25 civarında olduğunu; bu değerin MgSO_4 katkılı kireçtaşı çözeltisi için %65'e çıktığını göstermiştir. MgSO_4 katkılı çözeltide SO_2 absorpsiyonu sırasında meydana gelen tepkimeleri aşağıdaki gibi vermişlerdir.



Chang ve arkadaşları [77], sorbent olarak kireçtaşı çözeltilisinin kullanıldığı ikili-alkali desülfürizasyon prosesine magnezyum ve klorür iyonlarının etkilerini incelemişlerdir. Sisteme çözelti içindeki Mg^{+2} iyonu derişimi 500, 1000 ve 2000 ppm ve Cl^- iyonu derişimi 20000, 50000, 80000, 100000 ve 150000 ppm olacak şekilde $MgSO_4 \cdot 5H_2O$ ve $NaCl$ tuzlarını katmışlardır. Optimum Mg^{+2} iyonu derişiminin 1000 ppm olduğunu, Cl^- iyonu varlığının ise SO_2 tutma verimini kötüleştirdiğini göstermişlerdir.

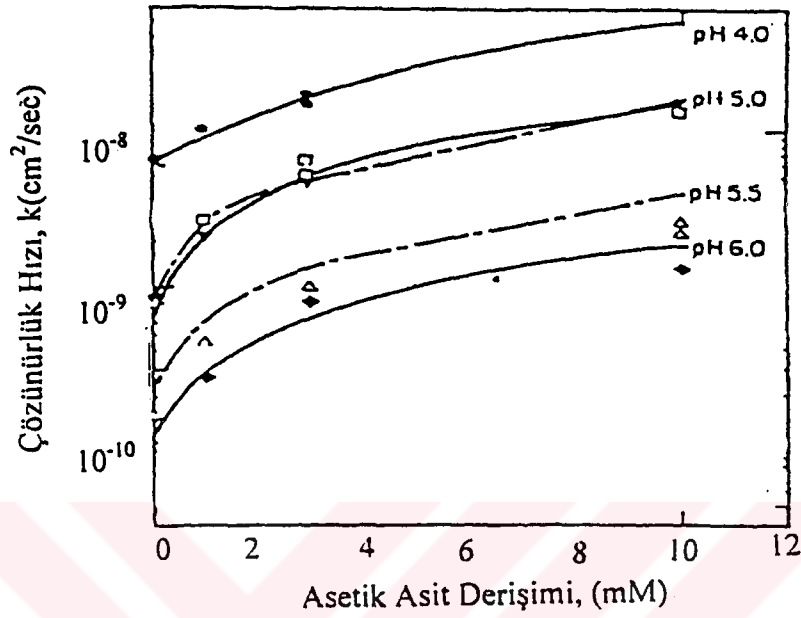
Meserole ve arkadaşları [78], sorbent olarak kullanılacak olan doğal kireçtaşının kimyasal bileşiminde bulunan $MgCO_3$ 'ün çözünmesine etki eden parametreleri incelemişlerdir. Bu parametreler, sıcaklık, tanecik büyüklüğü, pH ve karıştırma hızıdır. Sonuç olarak, karıştırma hızının $MgCO_3$ 'ün çözünürlüğünü çok az bir etkilediği, çözeltilde yüksek oranda Mg^{+2} iyonu varlığının kireçtaşı çözünme hızını arttırdığı, düşük pH'da hem kireçtaşının hem de $MgCO_3$ 'ün çözünme hızlarının arttığını ve sıcaklığın çok fazla etkisinin olmadığını göstermişlerdir.

Organik Katkı Maddeleri

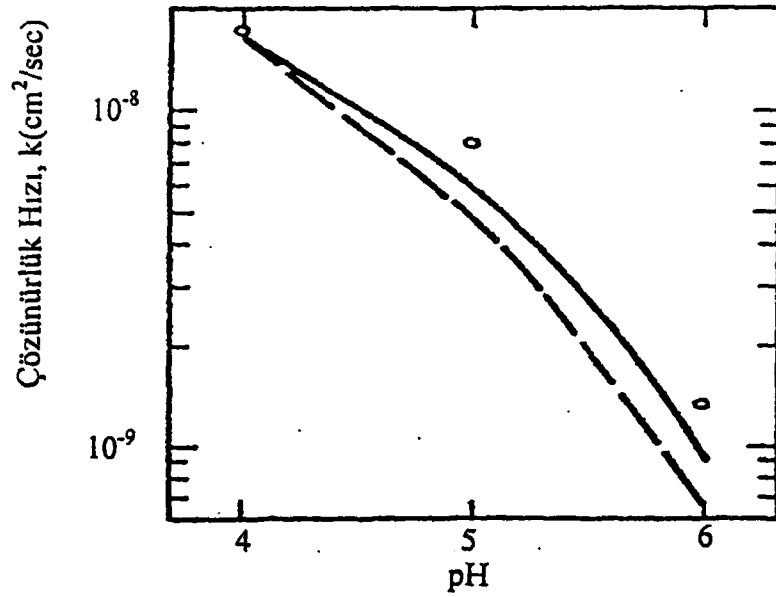
Yaş baca gazı desülfürizasyon prosesinde kireçtaşı çözeltilisinin SO_2 giderme verimini arttırmak için sisteme tampon görevi yapan dikarboksilik asit, adipik asit veya dibazik asitler katılmaktadır. Organik asitler, inorganik katkı maddelerinden farklı bir şekilde çözeltinin SO_2 'nin giderme veriminin artmasını sağlamaktadır. Sisteme ilave edilen organik asitler çözeltinin pH değerini 4-5 civarında kalmasını sağlayarak kireçtaşı çözünürlüğünü ve buna bağlı olarak SO_2 giderme verimini artırmaktadırlar. Ayrıca sisteme ilave edilen organik asidin pKa değeri çok önemlidir; çünkü, çözeltinin toplam alkalinitesini tampon görevi yapan organik asit belirlemektedir [74].

Chan ve Rochelle [79], yaş desülfürizasyon sistemlerinde kireçtaşı çözünürlüğünün pH, CO_2 kısmi basıncı ve tampon etkisi yapan katkı maddelerinin nasıl etkilediğini incelemişlerdir. Çözeltinin pH'ı 4-5 arasında iken çözünme hızının 6.7 kat hızlandığını ve yüksek CO_2 kısmi basıncında ise %15 arttığını saptamışlardır. Çözeltilde tampon etkisi yapan organik asitlerin kireçtaşının çözünürlüğüne olan etkisini sabit sıcaklıkta (298 K) incelemişlerdir. Çözeltiye 3mM asetik asit ilavesinin kireçtaşı çözünürlüğü 7 kat artırdığını göstermişlerdir (Şekil 3.3). Şekil 3.4'de adipik

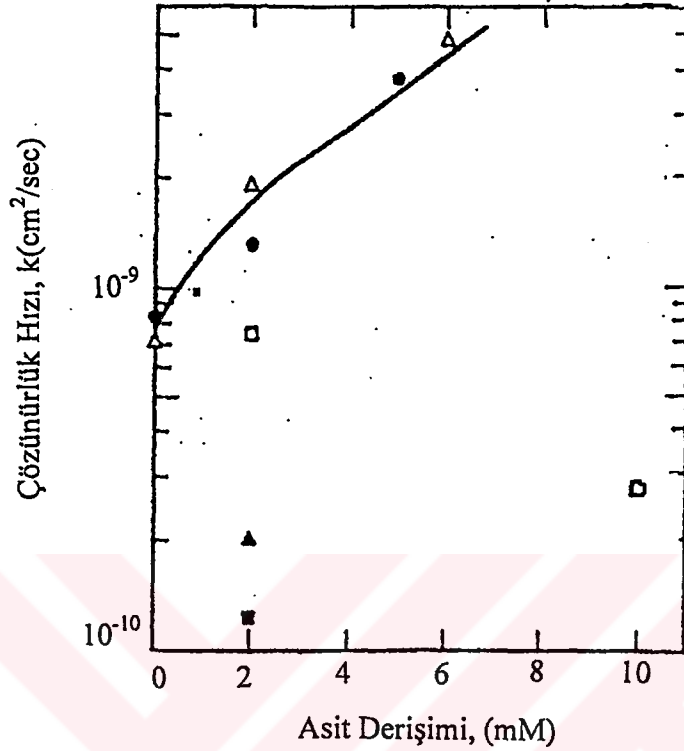
asidin ve Şekil 3.5'te de diğer organik asitlerin kireçtaşı çözünürlüğünü artırıcı etkileri gösterilmiştir.



Şekil 3.3 Asetik Asit İlavesinin Kireçtaşı Çözünürlük Hızına Etkisi (•: pH 4, □: pH 5, Δ: pH 6 ve ▽: pH 5, ♦: pH 5.5) [79]



Şekil 3.4 3 mM Adipik Asit (—) ve 3 mM Asetik Asit (-----) İlavesinin Kireçtaşı Çözünürlük Hızına Etkisi [79]



Şekil 3.5 Organik Asitlerin Kireçtaşı Çözünürlük Hızına Olan Etkileri (Δ : Akrilik, • :Sülfosuslinik, □ : Sülfopropiyonik, ◻ : Hidroksipropiyonik, ◻ : Poliakrilik) [79]

Rochelle ve arkadaşları [80], 328 K'de 0.3 mM NaCl ve 0.1 mM CaCl₂ içeren kireçtaşı çözeltisine, asetik asit, adipik asit, hidroksipropiyonik asit, sülfopropiyonik asit ve sülfosuslinik asit ilave ederek bu organik asitlerin SO₂ absorpsuyonuna olan etkilerini incelemişlerdir. Sonuç olarak çözeltiye ilave edilen organik asitlerinin SO₂ tutma verimini %95-99'lara ve kireçtaşı kullanımını %90-95'lere çıkardığını göstermişlerdir.

Wang ve Burbank [81], sorbent olarak kireçtaşı çözeltisinin kullanıldığı bir sistemde organik bir asit olan adipik asidin sülfatasyon verimine olan etkisini incelemişlerdir. Sonuç olarak 5.2 ve üzerindeki pH değerleri için çözeltideki optimum adipik asit derişiminin 700-1500 ppm aralığında olduğunu saptamışlardır. Katkısız kireçtaşı çözeltisinin SO₂ tutma verimi %30-50 civarındayken adipik asit varlığında bu değer %90-98'lere ulaşmıştır.

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR VE SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

4.1. Kireçtaşı Numunelerine Uygulanan Analizler

Kireçtaşı numunelerinin CaO, MgO, Fe₂O₃, SiO₂, Al₂O₃ ve nem içerikleri ile kızdırma kayıpları ASTM C-25-72 standardı ile 83 nolu kaynakta verilen yöntemler uygulanarak saptanmıştır [82, 83]. Numunelerin kimyasal analiz sonuçları Tablo 4.1’de verilmiştir.

Tablo 4.1. Kireçtaşı Numunelerinin Kimyasal Analiz Sonuçları

Numune Kodu	CaO (%)	MgO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	SiO ₃ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Nem (%)	K. Kaybı (%)
K 1	53.78	0.54	0.10	0.68	0.25	0.08	44.24
K 2	52.17	1.05	0.08	0.61	0.21	0.86	44.37
K 3	37.45	4.65	3.54	12.64	6.70	0.48	32.71
K 4	54.08	0.76	0.10	0.02	1.20	0.04	43.68
K 5	49.91	2.70	0.46	3.66	2.04	0.95	41.53

4.2. Sülfatasyon Deney Koşulları

Kireçtaşı numunelerinin sülfatasyonu 323 K’ de katkı maddesi ilaveli ve ilavesiz olarak gerçekleştirilmiştir. Sülfatasyon deneylerinde, manyetik olarak karıştırılabilen 55 mm çapında 300 mm yüksekliğinde gaz yıkama şişesi şekline sahip bir cam reaktör kullanılmıştır. Cam reaktör IKA marka, manyetik karıştırıcılı bir su banyosu içerisine yerleştirilerek sülfatasyon için istenen sabit sıcaklık ve karıştırma sağlanmıştır (Şekil 4.1).

Sülfatasyon deneylerinin birinci aşamasında katkı maddesi içermeyen %1'lik kireçtaşı çözeltileri sülfatlanmıştır. Bu amaçla, 200 cc kireçtaşı çözeltisi içeren reaktör su banyosuna yerleştirilerek 700 rpm hızda karıştırılmaya başlanmış ve çözelti sıcaklığının 323 K' de sabitlenmesi sağlanmıştır. Sıcaklık sabitlendikten sonra %15 CO₂, %15 O₂, %70 N₂ ve 5000 ppm SO₂ içeren 100 cc/dak debideki gaz karışımı reaktördeki çözelti içerisinden geçirilerek sülfatasyon başlatılmıştır.

Sülfatasyon sırasında kireçtaşı çözeltisinin absorbladığı SO₂ miktarını saptamak için çözeltinin SO₃⁻² içeriği kimyasal analiz sonucu belirlenmiştir. Bu amaçla, sülfatasyon başlangıcından itibaren her saat başı reaktörden 1cc numune alınarak SO₃⁻² analizi iyodometrik yöntemle göre [84] yapılmıştır. Bunun için reaktörden alınan 1 cc numuneye 5 cc HCl ilave edilmiş ve 100 cc'ye seyreltilmiştir. Daha sonra çözelti nişasta indikatörü kullanılarak KI-KIO₃ çözeltisi ile titre edilmiştir. Çözeltinin SO₃⁻² içeriği aşağıdaki eşitlikten hesaplanmış ve sülfatasyon tepkimesi hesaplanan SO₃⁻² içeriği sabit kalana kadar devam etmiştir.

$$C = \frac{(A - B) * M * 40000}{\text{ml numune}} \quad (3.17)$$

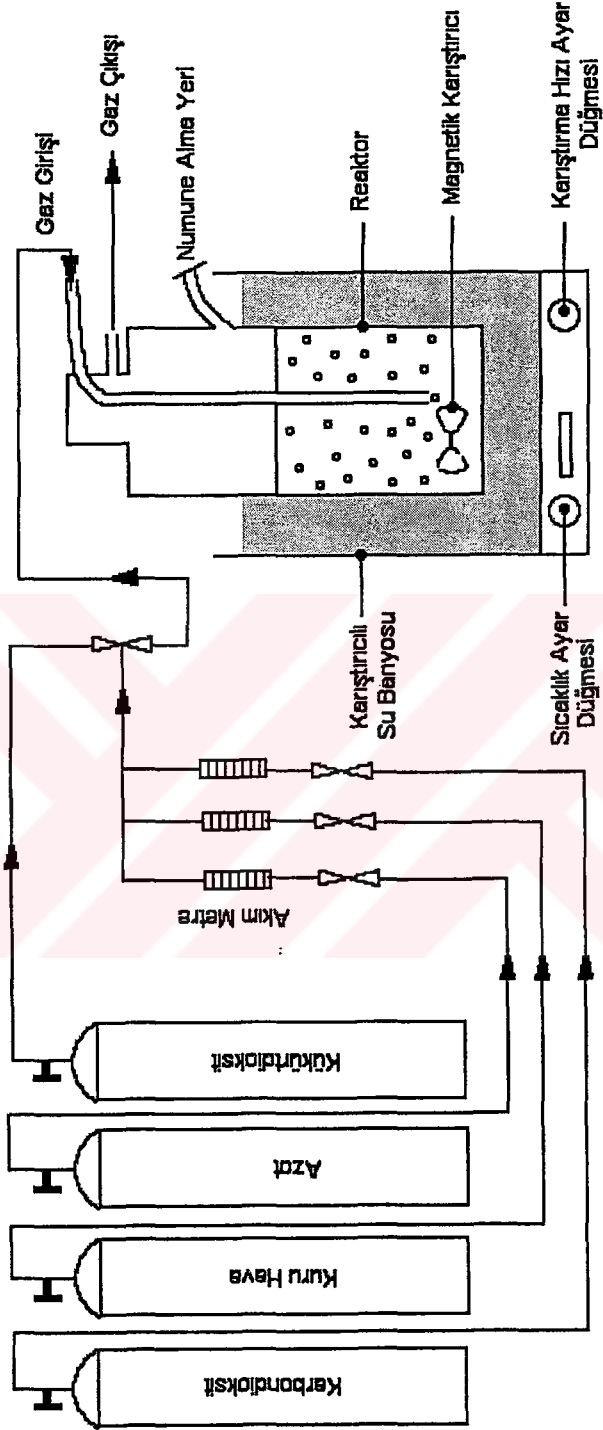
A: Numunenin titrasyonu için sarf edilen KI-KIO₃ çözeltisi (ml)

B: Şahit (blank) çözeltinin titrasyonu için sarf edilen KI-KIO₃ çözeltisi (ml)

C: Numunenin SO₃⁻² içeriği (mgSO₃⁻²/ml)

M: KI-KIO₃ çözeltisinin molaritesi

Kimyasal bileşimi farklı olan 5 kireçtaşı çözeltisinin sülfatasyon kapasitesi belirlendikten sonra, ikinci aşama olarak katkı maddelerinin etkisi incelenmiştir. Bu aşamada, seçilen K5 numunesinden hazırlanan çözeltiye, çözelti içindeki Mg⁺² iyonu derişimi 500, 1000, 2000, 3000 ppm olacak şekilde farklı miktarlarda MgO ilave edilerek optimum Mg⁺² iyonu derişimi saptanmış ve daha sonra optimum Mg⁺² iyonu derişimini sağlayan oranda MgSO₄.7H₂O ve Mg(OH)₂ ilave edilmiştir. Aynı maddeler optimum Mg⁺² derişiminde diğer kireçtaşı çözeltilerine de ilave edilerek sülfatasyon tepkimesini nasıl etkiledikleri gözlenmiştir.



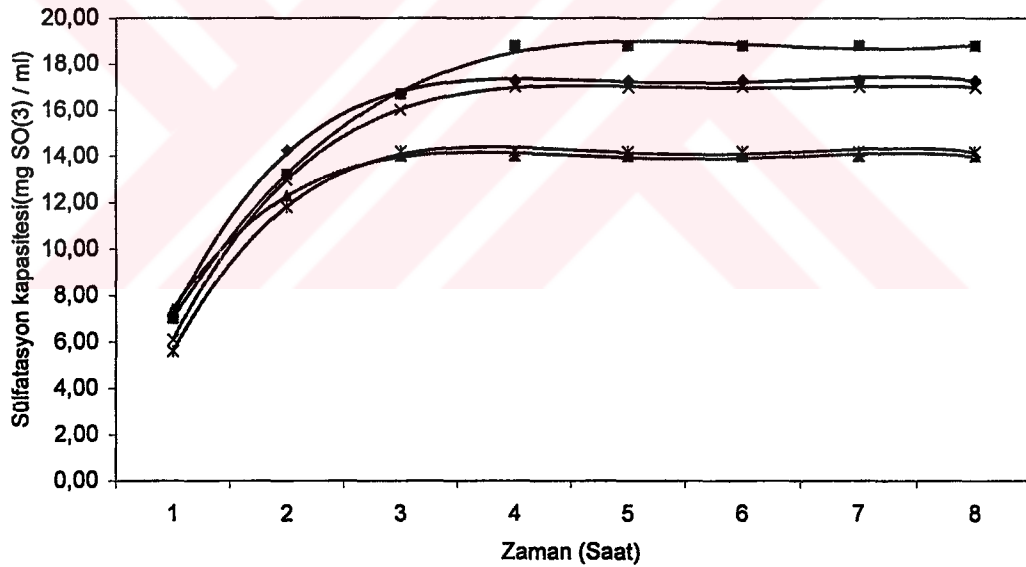
Şekil 4.1. Sülfatasyon Deney Düzenneği

Katkı maddesi olarak sodyum bileşiklerinin etkisini incelemek için ise K1 ve K5 numunelerinden hazırlanan çözeltilere Na^+ iyonu derişimi 2000 ppm olacak şekilde Na_2O , NaCO_3 , NaSO_4 ve NaOH ilave edilmiştir. Diğer kireçtaşı numunelerinden hazırlanan çözeltilere ise çözeltideki Na^+ iyonu derişimi 2000 ppm olacak şekilde sadece NaOH ilave edilmiştir.

4.3 Sonuçların Değerlendirilmesi

4.3.1. Kireçtaşı Çözeltilerinin Sülfatasyon Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Kimyasal bileşimi Tablo 4.1’de verilen doğal kireçtaşları kullanılarak hazırlanan çözeltilerin sülfatasyon sırasında absorpladıkları SO_3^{-2} iyonu derişiminin zamanla değişimi Şekil 4.2’deki grafikte verilmiştir. Grafik incelendiğinde; K5 ve K3 kireçtaşları ile hazırlanan çözeltilerin absorpladıkları SO_3^{-2} iyonu miktarının hemen hemen aynı olduğu ve diğer kireçtaşları (K1, K2 ve K4) kullanılarak hazırlanan çözeltilerinkine kıyasla daha düşük olduğu görülmektedir.



Şekil 4.2 Kireçtaşı Çözeltilerinin Toplam Sülfatasyon Kapasitesinin Zamanla Değişimi (♦: K1, □: K2, Δ: K3, X: K4 ve *: K5)

Grafik incelendiğinde; K1, K2 ve K4 kireçtaşı çözeltilerinin sülfatasyon özelliklerinin birbirine çok yakın olduğu; K3 ve K5 kireçtaşı çözeltilerinin ise diğer kireçtaşı çözeltilerinden farklı ancak birbirleri ile hemen hemen aynı sülfatasyon özelliğine sahip olduğu görülmektedir. K1, K2 ve K4 kireçtaşı çözeltilerinin sülfatasyon tepkimesi 4 saatte tamamlanmış ve toplam sülfatasyon kapasitesi 17.30-

18.8 mgSO₃⁻²/ml aralığında değişmiştir. Buna karşılık K3 ve K5 kireçtaşı çözeltilerinin sülfatasyon tepkimesi 3 saatte tamamlanmış ve toplam sülfatasyon kapasiteleri her iki çözelti için de sırasıyla 14.00 ve 14.20 mg SO₃⁻²/ml olmuştur.

Kireçtaşı çözeltilerinin sülfatasyon özelliklerinde meydana gelen bu değişimin nedeni, kimyasal bileşimlerinin, özellikle CaCO₃ içeriklerinin farklı olmasıdır. CaCO₃ içeriği yüksek olan K1 (%96.04), K2 (%93.16) ve K4 (%96.57) numuneleri ile hazırlanan çözeltilerin absorpladıkları SO₃⁻² miktarı, CaCO₃ içeriği düşük olan K3 (%66.34) ve K5 (%89.13) numuneleri ile hazırlanan çözeltilerinkinden yaklaşık 1.3 kat daha yüksek olmuştur. Kireçtaşının CaCO₃ içeriğinin yüksek olması, sülfatasyon sırasında çözeltiye geçen Ca⁺² iyonu miktarının daha fazla olmasını sağlamakta ve buna bağlı olarak toplam sülfatasyon kapasitesi de artmaktadır [73, 75, 76]. CaCO₃ içeriği oldukça düşük olan K3 numunesinin K5 ile aynı sülfatasyon kapasitesine sahip olması ise bu numunenin yüksek oranda MgCO₃ (%9.77) içermesinden kaynaklanmaktadır.

4.3.2. İnorganik Katkı Maddesi İçeren Kireçtaşı Çözeltilerinin Sülfatasyon Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Bu bölümde, kireçtaşı çözeltilerine ilave edilen magnezyum ve sodyum bileşiklerinin sülfatasyon tepkimesine olan etkileri ayrı ayrı değerlendirilmiştir.

4.3.2.1. Magnezyum Bileşiklerinin Etkisi

K5 kireçtaşı numunesi kullanılarak hazırlanan ve çözeltideki Mg⁺² iyonu derişimi 500, 1000, 2000 ve 3000 ppm olacak şekilde MgO ilavesi yapılan çözeltilerin absorpladığı SO₃⁻² miktarının zamanla değişimini gösteren grafikler şekil 4.3'de verilmiştir. şekil 4.3 incelendiğinde genel olarak çözeltiye MgO ilavesi sonucu toplam sülfatasyon kapasitesinin arttığı görölmektedir. Katkı maddesi içermeyen kireçtaşı çözeltisinin toplam sülfatasyon kapasitesi 14.20 mg SO₃⁻²/ml iken bu değer 500, 1000, 2000 ve 3000 ppm Mg⁺² iyonu içeren çözeltiler için sırasıyla; 17.05, 18.70, 24.85 ve 25.2 mg SO₃⁻²/ml olmuştur. Bu sonuçlar, Mg⁺² iyonu derişiminin 500 ve 1000 ppm olması halinde toplam sülfatasyon kapasitesinin çok fazla değişmediğini; ancak, derişimin 2000 ppm'e çıkarılmasıyla sülfatasyon kapasitesinin hızla arttığını göstermektedir. Çözeltideki Mg⁺² iyonu derişiminin 3000 ppm olması halinde ise çözeltinin toplam sülfatasyon kapasitesi, 2000 ppm Mg⁺² iyonu içeren

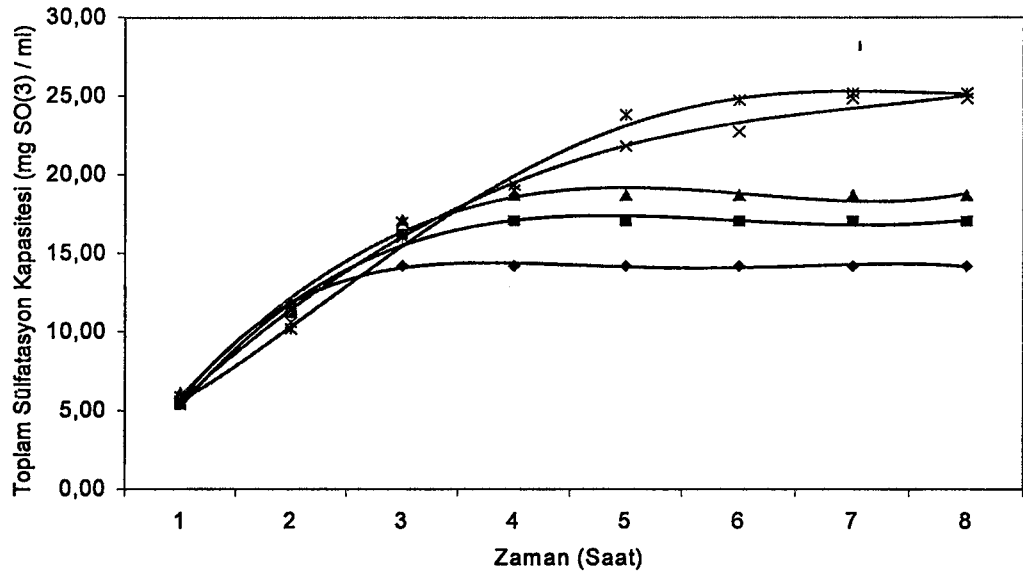
Çözelti ile hemen hemen aynı olmuştur. Bu nedenle kireçtaşı çözeltisindeki optimum Mg^{+2} iyonu derişiminin 2000 ppm olması gerektiğı sonucuna varılmıştır.

Chang ve arkadaşları [77], Mg^{+2} ve Cl^- iyonlarının kireçtaşı çözeltisinin sülfatasyon kapasitesine olan etkilerini inceledikleri çalışmalarında, çözeltideki Mg^{+2} iyonu derişiminin 2000 ppm olması halinde desülfürizasyon veriminin % 85'lere çıktığını göstermişlerdir. Fakat, sistemde Mg^{+2} iyonu varlığının çözünebilir tuz miktarını artırarak filtrasyon ve su giderme işlemlerinde verim düşüklüğüne neden olduğunu saptamışlardır. Bu olumsuz etkinin çözeltideki Mg^{+2} iyonu derişiminin 1000 ppm olması halinde ihmal edilebileceğini ve bu nedenle çözeltideki Mg^{+2} iyonu derişiminin en fazla 1000 ppm olması gerektiğini savunmuşlardır.

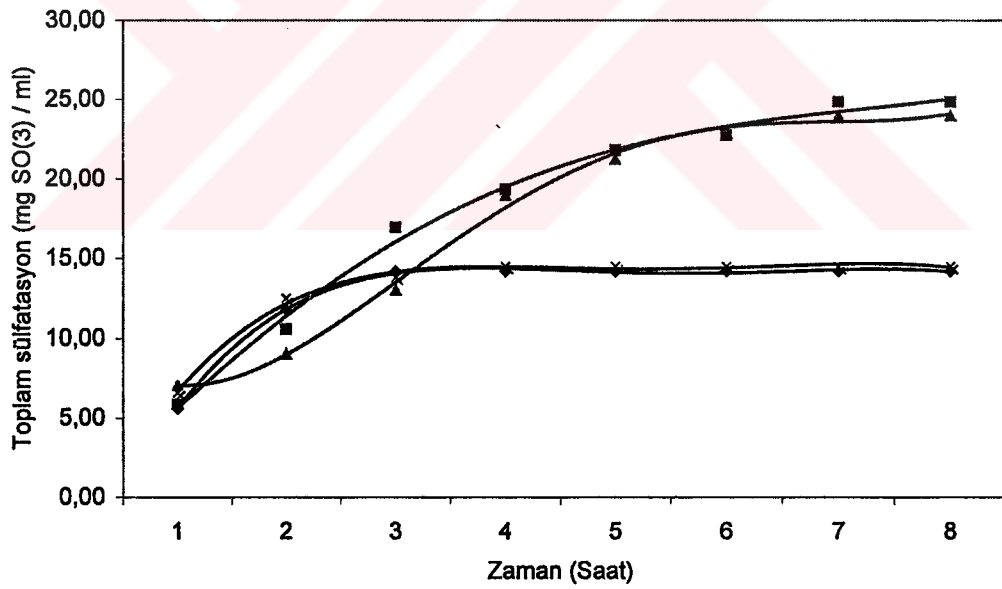
Şekil 4.3'deki grafiklerden çıkarılacak bir diğer sonuç ise çözeltideki Mg^{+2} iyonu varlığının toplam sülfatasyon süresini uzattığıdır. Katkısız kireçtaşı çözeltisinin sülfatasyonu 3 saatte tamamlanmış; bu süre 500 ve 1000 ppm ile 2000 ve 3000 ppm Mg^{+2} iyonu içeren çözeltiler için sırasıyla 4 ve 7 saat olmuştur.

Farklı magnezyum bileşiklerinin K5 kireçtaşı çözeltisinin sülfatasyon özelliğine olan etkisini incelemek amacıyla çözeltiye, Mg^{+2} iyonu derişimi optimum değerde (2000 ppm) olacak şekilde $Mg(OH)_2$ ve $MgSO_4.7H_2O$ tuzları ilave edilmiştir. MgO , $Mg(OH)_2$ ve $MgSO_4.7H_2O$ katkılı K5 kireçtaşı çözeltisinin absorpladığı SO_3^{-2} iyonu miktarının zamanla değişimi Şekil 4.4'deki grafikte verilmiştir.

Şekil 4.4 incelendiğinde, MgO ve $Mg(OH)_2$ ilavesinin çözeltinin toplam sülfatasyon kapasitesini artırdığı, $MgSO_4.7H_2O$ ilavesinin ise herhangi bir etkisinin olmadığı görölmektedir. Katkı maddesi içermeyen kireçtaşı çözeltisinin toplam sülfatasyon kapasitesi 14.20 mg SO_3^{-2} /ml iken bu değer MgO , $Mg(OH)_2$ ve $MgSO_4.7H_2O$ katkılı çözeltiler için sırasıyla, 24.85 , 24.00 ve 14.50 mg SO_3^{-2} /ml olmuştur. Ayrıca, sülfatasyon süresi katkısız ve $MgSO_4.7H_2O$ katkılı çözeltiler için sırasıyla 3 ve 4 saat iken, MgO ve $Mg(OH)_2$ katkılı çözeltiler için 7 saat olmuştur.



Şekil 4.3 K5 Kireçtaşı Çözeltisinin Sülfatasyon Kapasitesine Mg^{+2} İyonu Derişiminin Etkisi (♦: Katkısız, □: 500 mg Mg^{+2} , Δ: 1000 mg Mg^{+2} X: 2000 mg Mg^{+2} ve *: 3000 mg Mg^{+2})



Şekil 4.4 Magnezyum Bileşiklerinin K5 Kireçtaşı Çözeltisinin Sülfatasyon Kapasitesine Etkisi (♦: Katkısız, □: MgO Katkılı, Δ: Mg(OH)₂ X: MgSO₄.7H₂O Katkılı)

Yukarıda sonuçlar, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 'ın çözünmesi sonucu çözeltiye geçen SO_4^{-2} iyonunun ortak iyon etkisi nedeniyle çözelti tarafından absorplanan SO_3^{-2} iyonu miktarının düşürdüğünü göstermektedir. Bu sonucu desteklemek amacıyla $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ katkılı çözeltinin sülfatasyon sonrası sülfat analizi [84] yapılmış ve toplam sülfat içeriği $26.04 \text{ mg SO}_4^{-2}/\text{ml}$ olarak bulunmuştur. Çözeltinin absorpladığı SO_3^{-2} iyonundan ($14.50 \text{ mg SO}_3^{-2}/\text{ml}$) kaynaklanan SO_4^{-2} 17.4 mg/ml olup geri kalan (8.64 mg/ml) $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 'ın çözünmesi sonucu çözeltiye geçen SO_4^{-2} iyonundan kaynaklanmaktadır.

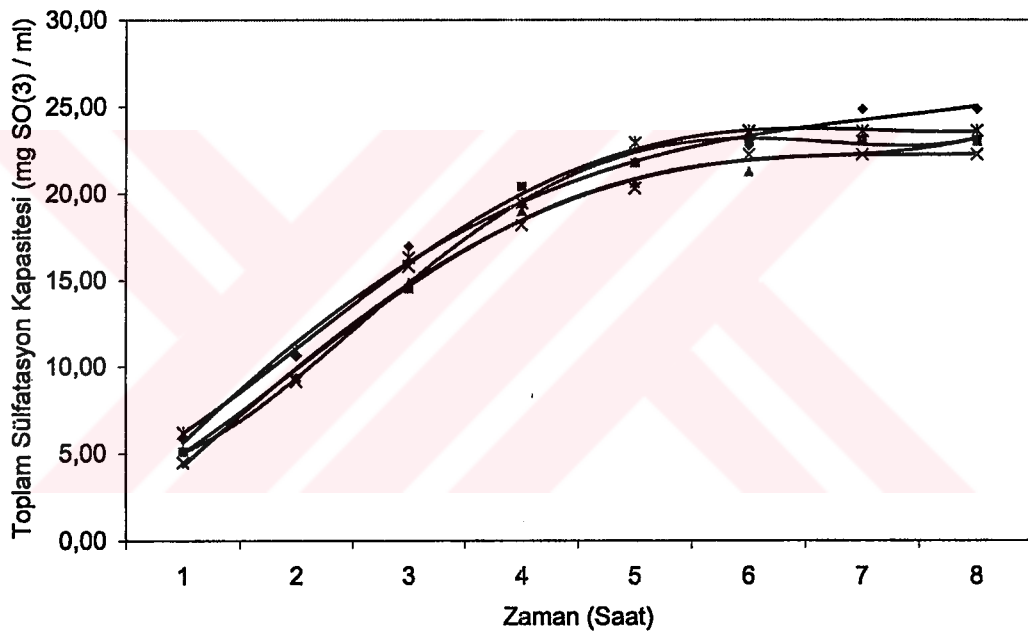
Cronkright ve Leddy [76], püskürtmeli kule ve venturi yıkayıcı ile baca gazı desülfürizasyonunun gerçekleştirildiği sistemlerde kütle iletim katsayılarının çok düşük olmasından kaynaklanan verim düşüklüğünün çözeltiye magnezyum sülfat ilavesiyle giderilebileceğini göstermişlerdir. Kireçtaşı çözeltisine ilave edilen magnezyum sülfatın, sıvı fazda kireçtaşı veya kalsiyum sülfat'ın çözünmesini engelleyen direnci büyük ölçüde ortadan kaldırdığını ve bunun sonucunda sistemin verimini artırdığını savunmuşlardır. Bu sistemlerde, gaz-sıvı teması çok iyi olmakla beraber temas süresi çok kısa olduğu için sıvı damlacığı içindeki tepkimelerin çok hızlı olması gerekmektedir. Bizim çalışmamızda kullanılan sistemde ise sıvı ile gaz temas süresi yeterince uzun olduğu için magnezyum sülfatın sülfatasyon tepkimesine olan bu etkisi gözlenememiştir.

MgO , $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ve $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ bileşiklerinin diğer kireçtaşı çözeltilerine de Mg^{+2} iyonu derişimi optimum değerde (2000 ppm) olacak şekilde ilave edilmiş ve bu çözeltilerin absorpladığı SO_3^{-2} iyonu miktarının zamanla değişimleri Şekil 4.5-4.7'deki grafiklerde verilmiştir.

MgO 'ın farklı kireçtaşı çözeltilerinin sülfatasyon kapasitesine etkisinin gösterildiği Şekil 4.5 incelendiğinde, genel olarak MgO ilavesi sonucu bütün kireçtaşı çözeltilerinin toplam sülfatasyon kapasitesinin arttığı görülmektedir. Kimyasal bileşimi farklı 5 kireçtaşından hazırlanan çözeltilere MgO ilavesi çözeltilerin toplam sülfatasyon kapasitelerinin hemen hemen aynı olmasını sağlamıştır. Katkı maddesi içermeyen K1, K2, K3, K4 ve K5 kireçtaşı çözeltilerinin toplam sülfatasyon kapasiteleri sırasıyla 17.3 , 18.8 , 14.00 , 17.00 ve $14.20 \text{ mg SO}_3^{-2}/\text{ml}$ iken bu değerler, MgO katkılı kireçtaşı çözeltileri için sırasıyla 23.10 , 23.00 , 22.25 , 23.60 ve $24.85 \text{ mg SO}_3^{-2}/\text{ml}$; $\text{Mg}(\text{OH})_2$ katkılı kireçtaşı çözeltileri için sırasıyla 22.70 , 23.25 , 20.95 ,

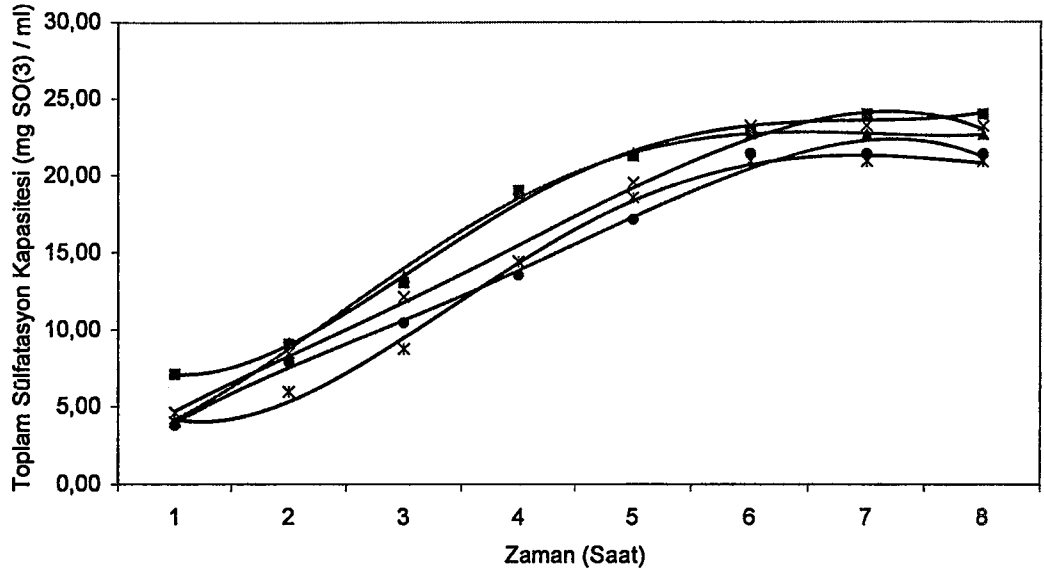
21.45 ve 24.00 mg SO_3^{-2} /ml; $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ katkılı kireçtaşı çözeltileri için ise 13.90, 14.46, 12.55, 15.05 ve 14.50 mg SO_3^{-2} /ml olmuştur. Bu sonuçlardan görüldüğü gibi, çözeltiliye ilave edilen MgO ve $\text{Mg}(\text{OH})_2$ bileşikler bütünü kireçtaşı çözeltilerinin toplam sülfatasyon kapasitelerini artırmış; $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ bileşiği ise azaltmıştır.

Bölüm 4.3.1.' de açıklandığı gibi bileşimi farklı olan kireçtaşlarından hazırlanan çözeltilerin sülfatasyon özelliği kireçtaşının kimyasal bileşimine bağlı olarak değişirken (Şekil 4.2), çözeltilere MgO , $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ve $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ilaveleri bu etkiyi hemen hemen ortadan kaldırmış ve birbirine yakın eğriler elde edilmiştir (Şekil 4.5-4.6). Ayrıca kireçtaşı çözeltisine MgO ve $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ilaveleri, bütün kireçtaşları için sülfatasyon süresinin yaklaşık 2 katına çıkmasına neden olmuş, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ilavesinin ise sülfatasyon süresini etkilemediği görülmüştür.

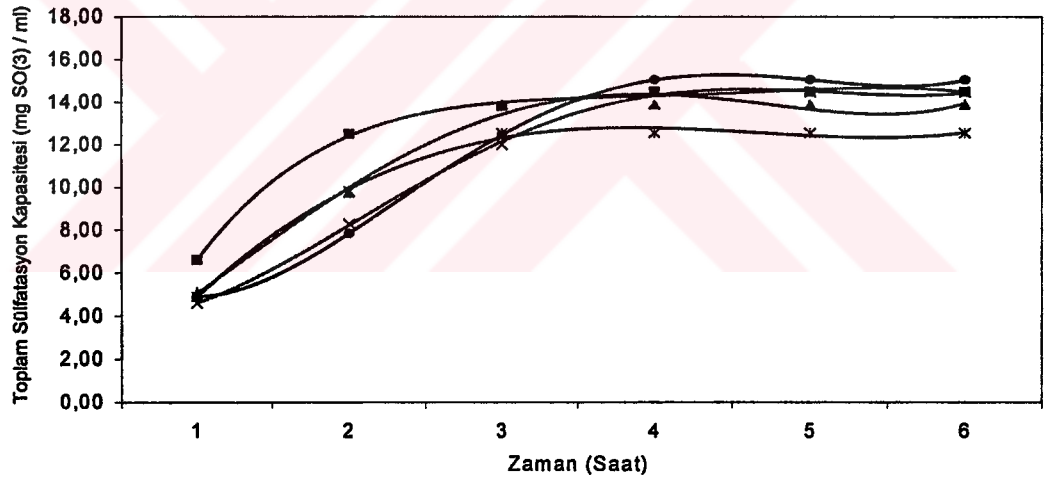


Şekil 4.5 MgO Bileşiğinin Kireçtaşı Çözeltilerinin Sülfatasyon Kapasitesine Etkisi (□: MgO Katkılı K1 Δ: MgO Katkılı K2 X: MgO Katkılı K3 *: MgO Katkılı K4 ◆: MgO Katkılı K5)

Ukawa ve arkadaşları [75], yaptıkları deneysel çalışmalar sonucunda kireçtaşı çözeltisine MgSO_4 ilavesinin kireçtaşının göreceli çözünürlük hızını artırdığını, buna karşılık çözeltiliye MgCl_2 ilavesinin kireçtaşının göreceli çözünürlük hızını azalttığını belirlemişlerdir.



Şekil 4.6 $Mg(OH)_2$ Bileşiğinin Kireçtaşı Çözeltilerinin Sülfatasyon Kapasitesine Etkisi (Δ : $Mg(OH)_2$ Katkılı K1, X: $Mg(OH)_2$ Katkılı K2, *: $Mg(OH)_2$ Katkılı K3, $\bullet$: $Mg(OH)_2$ Katkılı K4, $\square$: $Mg(OH)_2$ Katkılı K5)



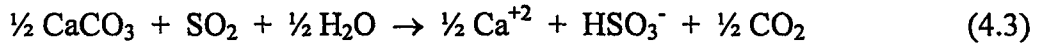
Şekil 4.7 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ Bileşiğinin Kireçtaşı Çözeltilerinin Sülfatasyon Kapasitesine Etkisi (Δ : $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ Katkılı K1 X: $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ Katkılı K2 *: $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ Katkılı K3 $\bullet$: $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ Katkılı K4 $\square$: $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ Katkılı K5)

Kireçtaşı çözeltilerine MgO ve $Mg(OH)_2$ bileşiklerinin katılmasıyla çözeltilere geçen Mg^{+2} iyonunun çözeltinin sülfatasyon kapasitesine olan etkisi, çözeltideki çözünmüş alkaliniteyi artırması ve buna bağlı olarak toplam sülfatasyon kapasitesinin artması şeklinde görülmektedir. Sülfatasyon tepkimesinin gerçekleştiği kireçtaşı çözeltisi için

çözünmüş alkalinite, gaz karışımında ki SO₂ ile çözeltide bulunan alkali bileşenlerin tepkimesi sonucu çözeltide oluşan toplam HSO₃⁻ iyonu konsantrasyonu olarak tanımlanmaktadır [73]. Çözeltinin sahip olduğu alkalinite aşağıdaki tepkime uyarınca SO₂'yi absorplar.

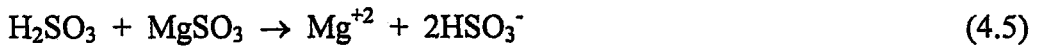


Sorbent olarak kireçtaşının kullanıldığı yaş baca gazı desülfürizasyon sistemlerinde çözeltideki alkalinite çözünürlüğü düşük olan CaCO₃'ün veya CaSO₃'ün çözünmesiyle sağlanır.



2000 ppm SO₂ içeren bir gaz karışımının alkali olmayan bir çözeltide 323 K'deki toplam çözünürlük değerinin 0.003 g/mol/l'den daha az olduğu ve bu koşullardaki pH değerinin de 3 olduğu saptanmıştır. Baca gazı desülfürizasyonunun gerçekleştiği yaş sistemlerde çözeltideki SO₂ çözünürlüğünün 0.01-0.1 mol/l arasında değişmesi gerekmektedir. Bu nedenle SO₂ absorpsiyonu için kullanılacak çözeltinin alkali olması gereklidir [85].

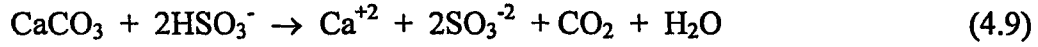
Sülfatasyon tepkimesinin gerçekleştiği çözeltiye yüksek çözünürlüğe sahip bir magnezyum bileşiğinin ilavesi sonucu çözeltiye geçen Mg⁺² iyonu SO₂ ile tepkimeye girerek yüksek çözünürlüğe sahip MgSO₃'i oluşturmaktadır. Çözeltide oluşan MgSO₃ ise, su ile SO₂'nin tepkimesi sonucu oluşan H₂SO₃ ile aşağıdaki tepkimeye girerek çözünmüş alkaliniteyi ve buna bağlı olarak toplam sülfatasyon kapasitesini artırmaktadır [76].



Sorbent olarak kireçtaşının kullanıldığı yaş baca gazı desülfürizasyon sistemlerinde, çözeltideki çözünmüş alkalinite sadece SO₂ absorpsiyon kapasitesini değil aynı zamanda, SO₂ absorpsiyonu için kütle transfer katsayısını da artırmaktadır. Bu sistemlerde gaz/sıvı ara yüzeyinde aşağıdaki tepkimeler meydana gelmektedir [73].



Gaz karışımındaki SO₂ ile tepkimeye giren HCO₃⁻ ve SO₃⁻² iyonlarının gaz/sıvı arayüzeyindeki karbonat ve sülfat tuzlarının aşağıdaki tepkime uyarınca çözünmesi sonucu oluştuğu belirtilmektedir [73].

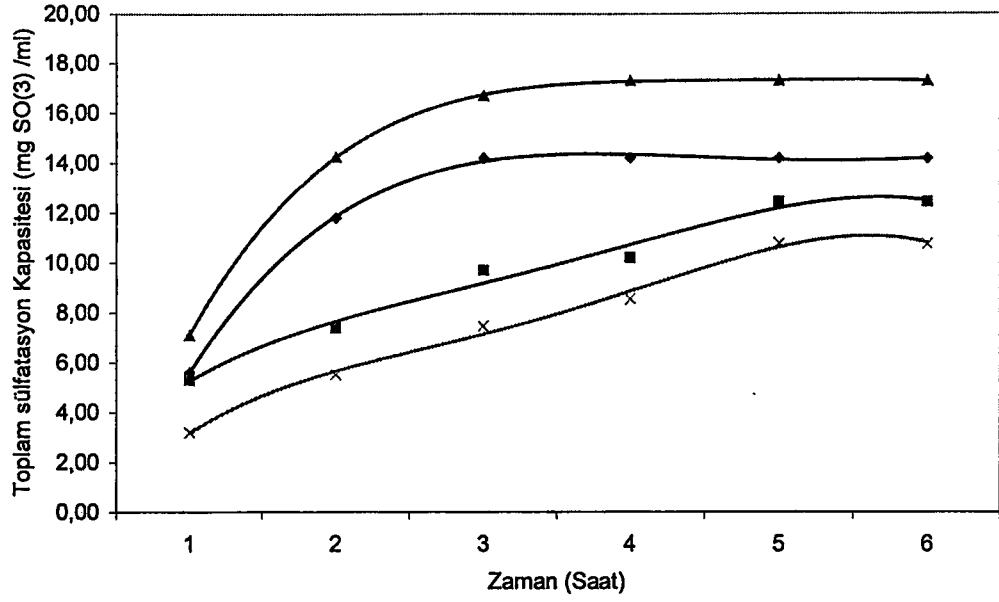


4.3.2.2. Sodyum Bileşiklerinin Etkisi

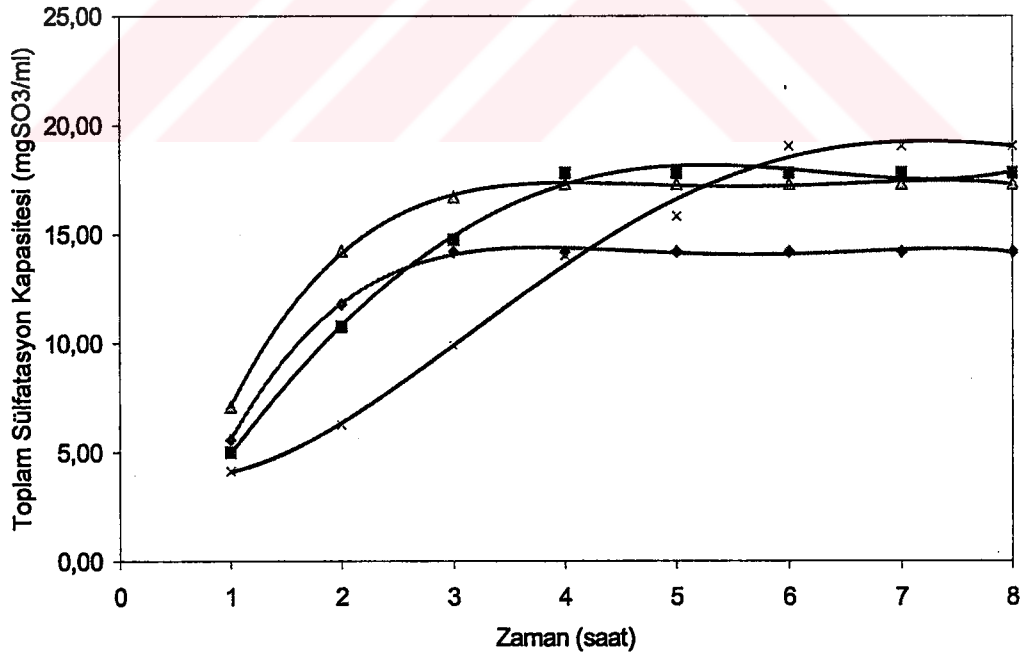
Sorbent olarak kireçtaşı çözeltisinin kullanıldığı yaş baca gazı desülfürizasyon sistemlerinde, sistemin verimliliğini artırmak için çözeltiye alkali sodyum bileşiklerinin katılması çeşitli araştırmacılar tarafından denenmiştir [75-77]. Çözünebilen alkali katkı maddelerinin sülfatasyon kapasitesini artırmalarının en önemli nedeninin bu maddelerin çözünebilir sülfatlara dönüşmesi olduğu belirtilmiştir [76].

Bu çalışmada, sodyum bileşiklerinin sülfatasyon tepkimesine etkisini incelemek için K1 ve K5 kireçtaşlarından hazırlanan çözeltilere, çözeltideki Na⁺ iyonu derişimi 2000 ppm olacak şekilde Na₂O, Na₂CO₃ ve Na₂SO₄ ilave edilmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.8-4 10'daki grafiklerde gösterilmiştir.

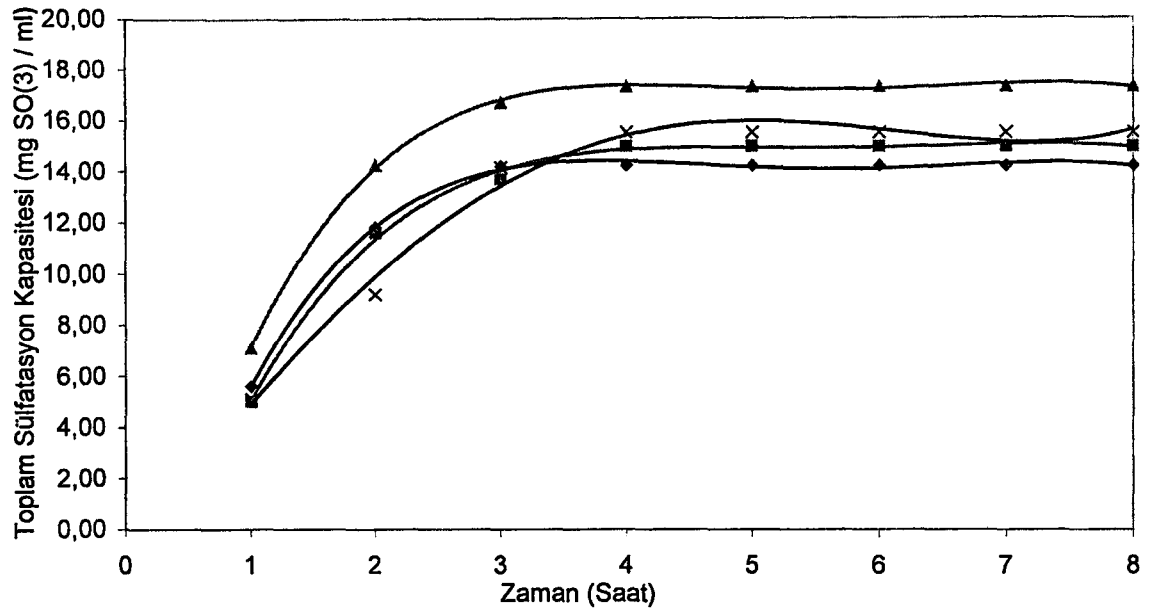
Grafikler incelendiğinde, K1 ve K5 kireçtaşı çözeltilerinin toplam sülfatasyon kapasitesinin Na₂O ilavesi ile biraz düştüğü (Şekil 4.8), Na₂CO₃ ilavesi ile biraz arttığı (Şekil 4.9), Na₂SO₄ ilavesinden ise çok etkilenmediği (Şekil 4.10) belirlenmiştir. Katkı maddesi içermeyen K1 ve K5 kireçtaşı çözeltilerinin toplam sülfatasyon kapasiteleri 17,3 ve 14,20 mg SO₃⁻²/ml iken bu değerler, Na₂O, Na₂CO₃ ve Na₂SO₄ katkılı çözelti için sırasıyla, 10,78 ve 12,45, 19,05 ve 17,80 ve 15,50 ve 14,95 olmuştur.



Şekil 4.8 Na₂O Bileşiğinin K1 ve K5 Kireçtaşı Çözeltisine Olan Etkisi (Δ: Katkısız K1, X: Na₂O Katkılı K1, ◆: Katkısız K5, ◻: Na₂O Katkılı K5)



Şekil 4.9 Na₂CO₃ Bileşiğinin K1 ve K5 Kireçtaşı Çözeltisine Olan Etkisi (Δ: Katkısız K1, Na₂O Katkılı K1, ◆: Katkısız K5, ◻: Na₂CO₃ Katkılı K5)



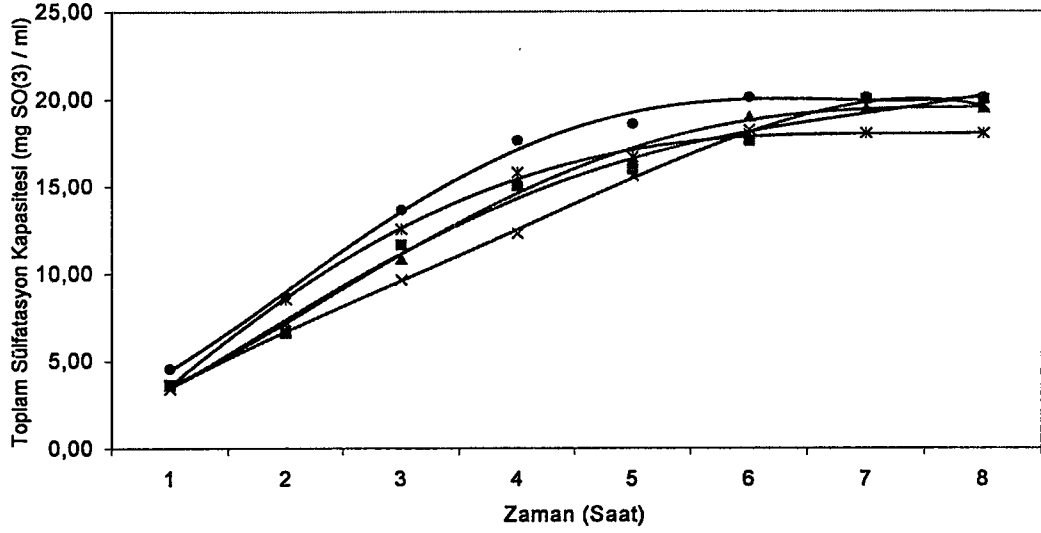
Şekil 4.10 Na₂SO₄ Bileşiğinin K1 ve K5 Kireçtaşı Çözeltilisine Olan Etkisi

(Δ: Katkısız K1, X: Na₂SO₄ Katkılı K1, ◆: Katkısız K5, ◻: Na₂SO₄ Katkılı K5)

Yukarıdaki sonuçlar, kireçtaşı çözeltilerine katılan Na₂O, Na₂CO₃ ve Na₂SO₄ bileşiklerinin çözeltinin toplam sülfatasyon kapasitesini magnezyum bileşikleri gibi etkilemediğini göstermektedir. Bu nedenle, bütün kireçtaşı çözeltilerine kuvvetli bir baz olan NaOH bileşiği ilave edilmiştir. Kireçtaşı çözeltilerine NaOH ilavesi, çözeltideki Na⁺ iyonu derişimi yine 2000 ppm olacak şekilde yapılmış ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.11'deki grafikte gösterilmiştir.

Şekil 4.11'den görüldüğü gibi NaOH katkılı kireçtaşı çözeltilerinin toplam sülfatasyon kapasitesinin zamanla değişimi birbirine oldukça yakındır. Ayrıca çözeltiliye NaOH ilavesi bütün kireçtaşı çözeltilerinin toplam sülfatasyon kapasitesinde bir artış meydana getirmiştir. Çözeltiliye NaOH katkısı sonucu sülfatasyon kapasitesinde meydana gelen bu artış diğer sodyum bileşiklerinden daha fazla olmuştur. Katkı maddesi içermeyen K1, K2, K3, K4 ve K5 kireçtaşı çözeltilerinin toplam sülfatasyon kapasiteleri sırasıyla 17,3, 18,8 , 14,00, 17,00 ve 14,20 mgSO₃⁻²/ml iken bu değerler, NaOH katkılı kireçtaşı çözeltileri için sırasıyla 19,50, 19,65, 18,05, 20,10 ve 20,00 mg SO₃⁻²/ml olmuştur. Ayrıca, kireçtaşı çözeltisine NaOH katkısı toplam sülfatasyon süresinin de uzamasına neden olmuştur.

Ukawa ve arkadaşları [75], Na_2SO_4 ve NaCl tuzlarının kireçtaşı çözünürlüğüne olan etkisini inceledikleri çalışmada, çözeltiliye Na_2SO_4 ilavesinin kireçtaşı çözünürlük hızını artırdığını, NaCl ilavesinin ise azalttığını bulmuşlardır.



Şekil 4.11 NaOH Bileşiğinin Kireçtaşı Çözeltilerinin Sülfatasyon Kapasitesine Olan Etkisi (Δ: NaOH Katkılı K1, X: NaOH Katkılı K2, *: NaOH Katkılı K3 ●: NaOH Katkılı K4, □: NaOH Katkılı K5)

Cronkright ve Leddy [76] ise, baca gazı desülfürizasyonunun gerçekleştirildiği venturi yıkayıcılarda kireçtaşı çözeltili yerine kuvvetli Na_2CO_3 çözeltili kullanılması halinde SO_2 gideriminin ~%25'den ~%70'e çıktığını göstermişlerdir.

Chang ve arkadaşları [77], ikili-alkali desülfürizasyon prosesinde kireçtaşı çözeltilisine farklı derişimlerde NaCl ilave ederek, bu tuzun SO_2 giderme verimine etkisini incelemişlerdir. Elde ettikleri sonuçlara göre sisteme NaCl ilavesi SO_2 giderme veriminin düşmesine neden olmuştur.

4.3.2.3. Magnezyum Ve Sodyum Bileşiklerinin Etkilerinin Karşılaştırılması

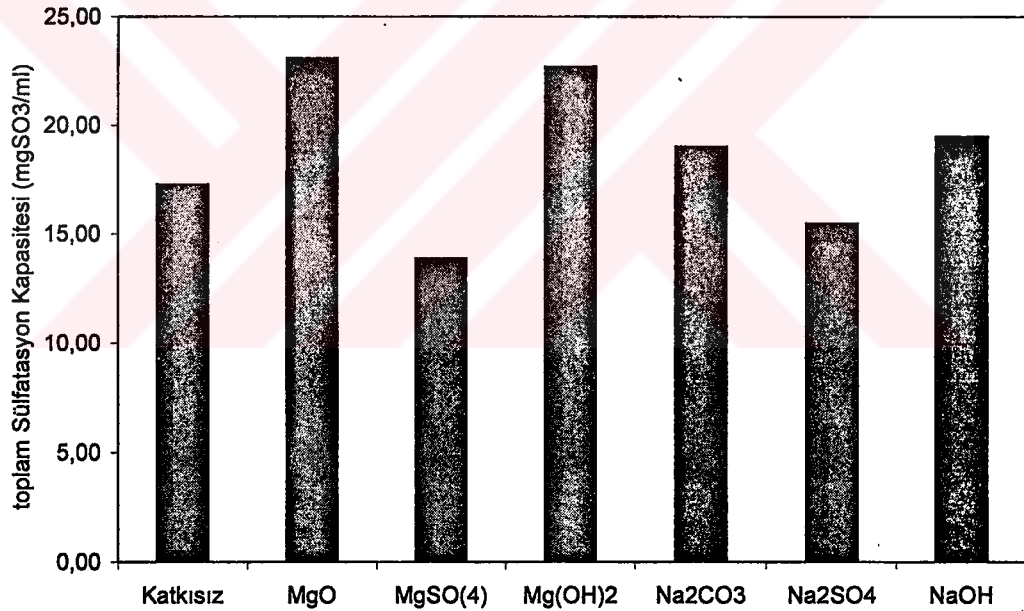
Bu bölümde, K1, K2, K3, K4 ve K5 kireçtaşı çözeltilerine katılmış olan magnezyum ve sodyum bileşiklerinin çözeltilerin toplam sülfatasyon kapasitelerine olan etkileri Şekil 4.12-4.16'daki grafiklerde verilmiştir.

Katkı maddesi içermeyen K1 kireçtaşı çözeltilisinin toplam sülfatasyon kapasitesi $17.30 \text{ mg SO}_3^{-2}/\text{ml}$ iken, bu değer çözeltiliye MgO , Mg(OH)_2 , NaOH ve Na_2CO_3

ilavesi sonucu sırasıyla %33.5, %31.2, %12.71 ve %10.11 oranlarında arttırmıştır. Buna karşılık çözeltiye Na_2SO_4 ve $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ilavesi çözeltinin sülfatasyon kapasitesinin %10.4 ve %19.6 oranında azalmasına neden olmuştur (Şekil 4.12).

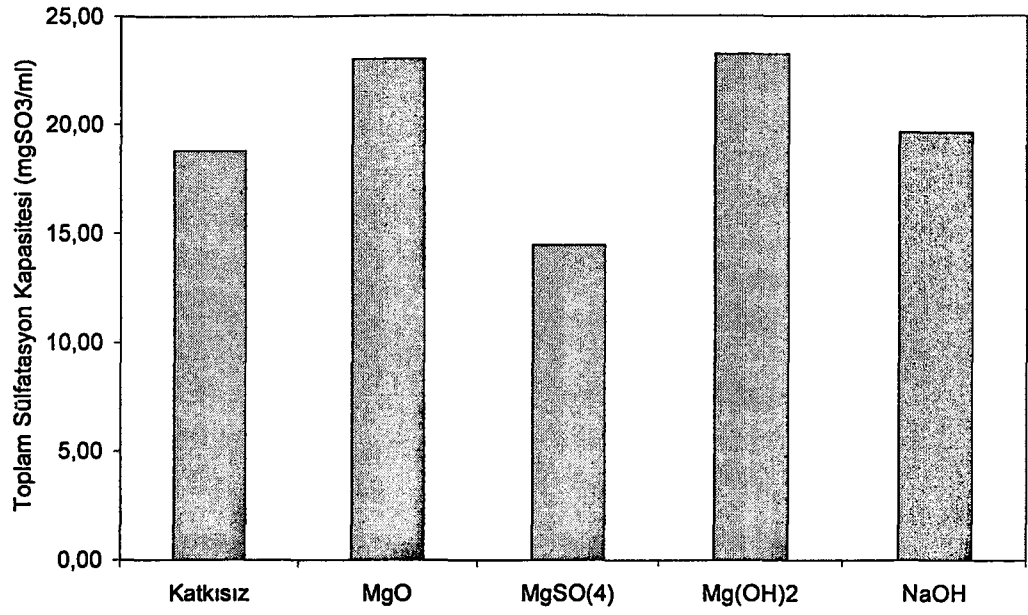
Katkı maddesi içermeyen K2 kireçtaşı çözeltisinin toplam sülfatasyon kapasitesi $18.80 \text{ mg SO}_3^{-2}/\text{ml}$ iken, bu değer çözeltiye MgO , $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ve NaOH ilavesi sonucu sırasıyla %22.3, %23.7 ve %4.5 oranlarında artmasına, çözeltiye $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ilavesi çözeltinin sülfatasyon kapasitesinin %23.1 oranında azalmasına neden olmuştur (Şekil 4.13).

Katkı maddesi içermeyen K3 kireçtaşı çözeltisinin toplam sülfatasyon kapasitesi $14.00 \text{ mg SO}_3^{-2}/\text{ml}$ iken, bu değer çözeltiye MgO , $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ve NaOH ilavesi sonucu sırasıyla %60, %50 ve %29 oranlarında artmasına, çözeltiye $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ilavesi çözeltinin sülfatasyon kapasitesinin %11 oranında azalmasına neden olmuştur (Şekil 4.14).

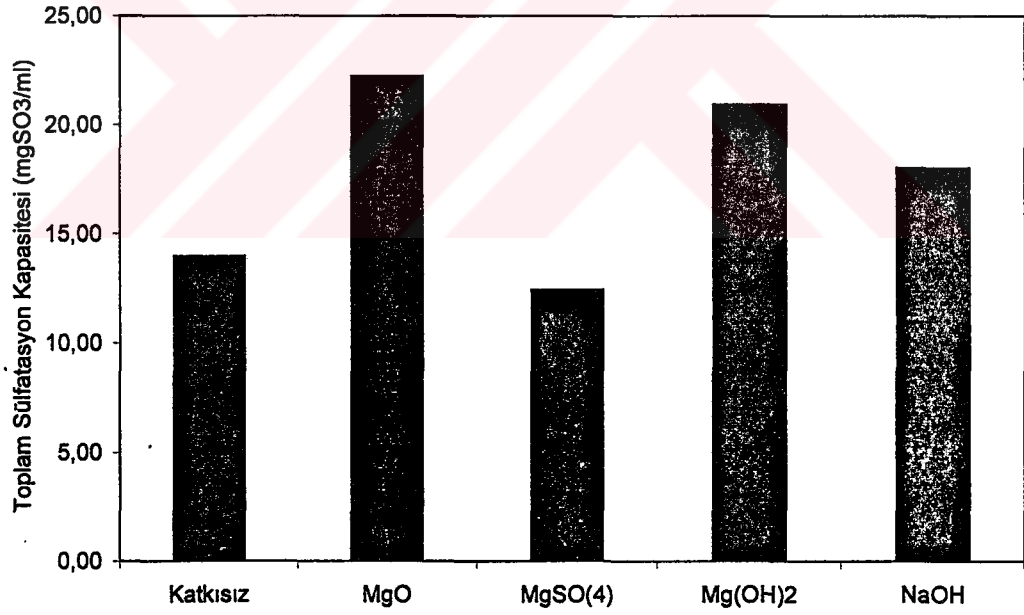


Şekil 4.12 Magnezyum ve Sodyum Bileşiklerinin K1 Kireçtaşı Çözeltisinin Toplam Sülfatasyon Kapasitesine Etkisi

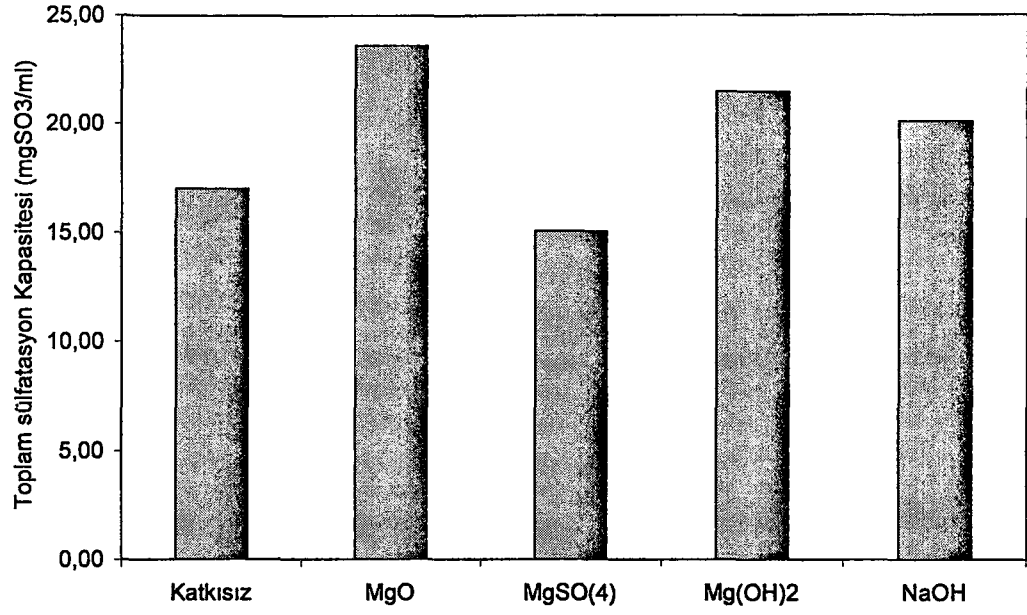
Katkı maddesi içermeyen K4 kireçtaşı çözeltisinin toplam sülfatasyon kapasitesi $17.00 \text{ mg SO}_3^{-2}/\text{ml}$ iken, bu değer çözeltiye MgO , $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ve NaOH ilavesi sonucu sırasıyla %38.8, %26.2 ve %18.2 oranlarında artmasına, çözeltiye $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ilavesi çözeltinin sülfatasyon kapasitesinin %11.8 oranında azalmasına neden olmuştur (Şekil 4.15).



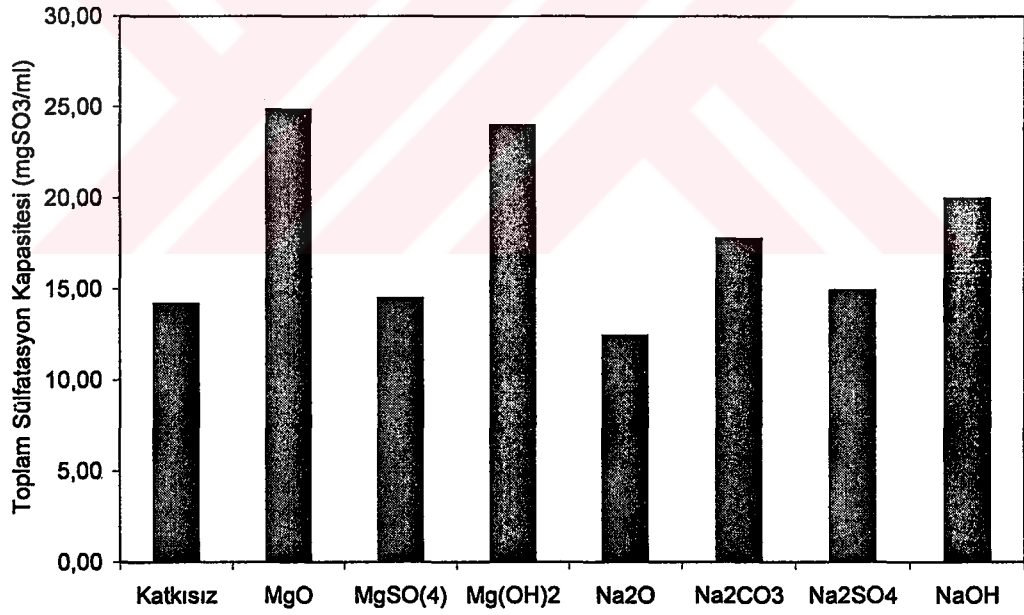
Şekil 4.13 Magnezyum ve Sodyum Bileşiklerinin K2 Kireçtaşı Çözeltilisinin Toplam Sülfatasyon Kapasitesine Etkisi



Şekil 4.14 Magnezyum ve Sodyum Bileşiklerinin K3 Kireçtaşı Çözeltilisinin Toplam Sülfatasyon Kapasitesine Etkisi



Şekil 4.15 Magnezyum ve Sodyum Bileşiklerinin K4 Kireçtaşı Çözeltilisinin Toplam Sülfatasyon Kapasitesine Etkisi



Şekil 4.16 Magnezyum ve Sodyum Bileşiklerinin K5 Kireçtaşı Çözeltilisinin Toplam Sülfatasyon Kapasitesine Etkisi

Katkı maddesi içermeyen K5 kireçtaşı çözeltisinin toplam sülfatasyon kapasitesi 14.20 mg SO_3^{-2} /ml iken, bu değer çözeltiye MgO, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, NaOH, Na_2CO_3 , Na_2SO_4 ve $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ilavesi sonucu sırasıyla %75, %69, %41 ve %25.4 %5.8 ve %2 oranlarında artırmıştır. Buna karşılık çözeltiye Na_2O ilavesi %12.3 oranında azalmasına neden olmuştur (Şekil 4.16).

Farklı kireçtaşlarından hazırlanan çözeltilere ilave edilen magnezyum ve sodyum bileşiklerinin çözeltinin sülfatasyon kapasitesine olan etkilerinin farklı olduğu yukarıda özetlenen sonuçlardan açıkça görülmektedir. Genel olarak, çözeltilere katılan MgO ve $\text{Mg}(\text{OH})_2$ bileşiklerinin sülfatasyon kapasitesini önemli ölçüde artırdığı ve meydana gelen artışın kireçtaşının özelliklerine bağlı olarak değiştiği görülmektedir. Ayrıca, kireçtaşı çözeltilerine katılan NaOH ve Na_2CO_3 'ın sülfatasyon kapasitesini MgO ve $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 'e kıyasla daha az oranda artırdığı belirlenmiştir. Buna karşılık $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ve Na_2SO_4 bileşikleri K5 kireçtaşı çözeltisinin sülfatasyon kapasitesini çok az artırmış, diğer kireçtaşı çözeltilerinin sülfatasyon kapasitesinde ise bir azalmaya neden olmuştur. K1 ve K5 kireçtaşı çözeltisine katılan Na_2O ise çözeltinin toplam sülfatasyon kapasitesini azaltmıştır.

Magnezyum ve sodyum bileşiklerinin kireçtaşı çözeltilerinin sülfatasyon kapasitelerinde meydana getirdikleri bu farklılıkları açıklayabilmek amacıyla 2000 ppm Mg^{+2} ve Na^+ iyonu içerecek şekilde MgO, Na_2CO_3 ve Na_2O bileşiklerinden hazırlanan çözeltiler aynı koşullarda sülfatlanmıştır. Bu çözeltilerin toplam sülfatasyon kapasiteleri MgO için 12.5 mgSO_3^{-2} /ml, Na_2CO_3 için 5.85 mgSO_3^{-2} /ml ve Na_2O için 4.2 mgSO_3^{-2} /ml olarak bulunmuştur. Görüldüğü gibi magnezyum bileşiklerinin SO_2 'e olan reaktivitesi sodyum bileşiklerinkinden çok daha fazladır. Bu nedenle, MgO ve $\text{Mg}(\text{OH})_2$ katkılı kireçtaşı çözeltilerinin toplam sülfatasyon kapasiteleri en yüksek değerlere ulaşmıştır. Bu sonuçlara göre, kireçtaşı çözeltilerinin toplam sülfatasyon kapasitesini artırmak amacıyla MgO ve $\text{Mg}(\text{OH})_2$ bileşikleri kullanılmalıdır.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Sonuçlar

1. Kireçtaşı çözeltilerinin toplam sülfatasyon kapasitesi kireçtaşının kimyasal bileşimine bağlı olarak değişmiştir.
2. Genel olarak, çözeltiliye MgO ve Mg(OH)₂ ilavesi sonucu toplam sülfatasyon kapasitesi artmış ve toplam sülfatasyon süresi uzamıştır.
3. Kireçtaşı çözeltilisindeki optimum Mg⁺² iyonu derişiminin 2000 ppm olması gerektiği saptanmıştır.
4. Kireçtaşı çözeltilisine MgSO₄.7H₂O ilavesinin ise herhangi bir etkisinin olmadığı belirlenmiştir.
5. Katkı maddesi içermeyen K1, K2, K3, K4 ve K5 kireçtaşı çözeltilerinin toplam sülfatasyon kapasiteleri sırasıyla 17.3, 18.8, 14.00, 17.00 ve 14.20 mg SO₃⁻²/ml iken bu değerler, MgO katkılı kireçtaşı çözeltileri için sırasıyla 23.10, 23.00, 22.25, 23.60 ve 24.85 mg SO₃⁻²/ml; Mg(OH)₂ katkılı kireçtaşı çözeltileri için sırasıyla 22.70, 23.25, 20.95, 21.45 ve 24.00 mg SO₃⁻²/ml; MgSO₄.7H₂O katkılı kireçtaşı çözeltileri için ise 13.90, 14.46, 12.55, 15.05 ve 14.50 mg SO₃⁻²/ml olmuştur.
6. Kireçtaşı çözeltilisine MgO ve Mg(OH)₂ ilaveleri, bütün kireçtaşları için sülfatasyon süresinin yaklaşık 2 katına çıkmasına neden olmuş, MgSO₄.7H₂O ilavesinin ise sülfatasyon süresini etkilemediği saptanmıştır.
7. Kireçtaşı çözeltilerine MgO ve Mg(OH)₂ bileşiklerinin katılmasıyla çözeltiliye geçen Mg⁺² iyonunun çözeltilinin sülfatasyon kapasitesine olan etkisi, çözeltideki çözünmüş alkaliniteyi artırması ve buna bağlı olarak toplam sülfatasyon kapasitesinin artması şeklinde olduğu belirlenmiştir.
8. K1 ve K5 kireçtaşı çözeltilerinin toplam sülfatasyon kapasitesinin Na₂O ilavesi ile biraz düştüğü, Na₂CO₃ ilavesi ile biraz arttığı ve Na₂SO₄ ilavesinden ise çok etkilenmediği belirlenmiştir.

9. Katkı maddesi içermeyen K1 ve K5 kireçtaşı çözeltilerinin toplam sülfatasyon kapasiteleri 17.3 ve 14.20 mg SO_3^{-2} /ml iken bu değerler, Na_2O , Na_2CO_3 ve Na_2SO_4 katkılı çözeltiler için sırasıyla, 10.78 ve 12.45, 19.05 ve 17.80 ve 15.50 ve 14.95 olmuştur.
10. Kireçtaşı çözeltilerine NaOH ilavesi, bütün kireçtaşı çözeltilerinin toplam sülfatasyon kapasitesinde bir artış meydana getirmiştir. Katkı maddesi içermeyen K1, K2, K3, K4 ve K5 kireçtaşı çözeltilerinin toplam sülfatasyon kapasiteleri sırasıyla 17.3, 18.8, 14.00, 17.00 ve 14.20 mg SO_3^{-2} /ml iken bu değerler, NaOH katkılı kireçtaşı çözeltileri için sırasıyla 19.50, 19.65, 18.05, 20.10 ve 20.00 mg SO_3^{-2} /ml olmuştur. Ayrıca, kireçtaşı çözeltisine NaOH katkısı toplam sülfatasyon süresinin de uzamasına neden olmuştur.
11. Farklı kireçtaşlarından hazırlanan çözeltilere ilave edilen magnezyum ve sodyum bileşiklerinin çözeltinin sülfatasyon kapasitesine olan etkileri farklı olmuştur.
12. Kireçtaşı çözeltilerinin toplam sülfatasyon kapasitesini artırmak amacıyla MgO ve $\text{Mg}(\text{OH})_2$ bileşikleri kullanılmalıdır.

Öneriler

1. Bu çalışmada kullanılan kireçtaşı çözeltilerinin sülfatasyon özelliklerinin organik katkı maddelerinin varlığından ne şekilde etkileneceği incelenebilir.
2. Elde edilen sonuçlar kullanılarak bir ekonomik analiz ve maliyet hesabı yapılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] Energy Report, 1995. World Energy Council, Turkish National Committee, Ankara.
- [2] **Küçükbayrak, S.**, 1984. Farklı Kükürt Giderme Yöntemlerinin Çeşitli Türk Linyitlerine Uygulanması, Doktora Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enst.
- [3] **Sönmez, Y., Bayram, A.**, 1999. Fuel Oilli Yakma Tesislerinde SO₃ ve SO₂ Emisyonlarının İncelenmesi, Hava Kirlenmesi ve Kontrolü Ulusal Sempozyumu, İzmir, pp. 249-255
- [4] **Cross, F. L.**, 1974. Handbook on Air Pollution Control, Technomic Publ. Co., Conn.
- [5] **Tomany, J. P.**, 1975. Air Pollution: The Emissions, The Regulations and The Controls, Amer. Elsevier Co., New York, USA.
- [6] **Painter, D. E.**, 1974. Air Pollution Technology, Pitt. Technical Institute, Greenville, North caroline, Reston Publishing Company, pp. 258-259.
- [7] **Mc Innes, R., Van Vormer, M. B.**, 1990. Cleaning Up NO_x Emissions (part 4), Chem. Engineering, pp. 130-135.
- [8] **Miller, M. J.**, 1986. Retrofit SO₂ and NO_x Control Technologies for Coal Fired Power Plants, Environmental Progress, 5 (3), pp. 171-177.
- [9] **Slack, A. V. and Hallinden, G. A.**, 1975. Sulphur Dioxide Removal from waste Gases, 2. Baskı, Noyes Data Corp. Park. Ridge, NS.
- [10] Hava Kalitesinin Korunması Yönetmeliği, 1986. T. C. Başbakanlık Çevre Genel Müdürlüğü, Kasım.
- [11] **Felsfang, K.**, 1986. Flue Gas Desulphurization by Spray Drier Absorption A Felxibal and Aorldivide Application Technology, NIRO Atomizer China Enviro 86, Pekin.
- [12] **Bascak, V., and Saleem, A.**, 1981. Flue Gas Desulphurizationfor Industrial and Commercial Boiler, 3th Annual Symp. On Industrial Coal Utilization, Tennessee.
- [13] **Midkiff, L. A.**, 1979. Lime System Scrubs SO₂, Yields Gypsum, Power, 123 (5), pp. 65-70.
- [14] **Müezzinoğlu, A.**, 1987. Hava Kirliliğinin ve Kontrolünün Esasları, Dokuz Eylül Üniversitesi Yayınları, p. 1-290.

- [15] The Evaluation and Status of Flue Gas Desulfurization Systems, EPRI Report CS-3322.
- [16] **Müezzinoğlu, A.**, 1999. Türkiye İçin Uygun Bir Desülfürizasyon Politikası Nasıl Olmalıdır?, Hava Kirlenmesi ve Kontrolü Ulusal Sempozyumu, İzmir, p. 182-191.
- [17] **Rochelle, G. T. and King, C. I.**, 1978. Alternatives for Stack Gas Desulphurization by Throwaway Scrubbing, CEP, February, 65-70.
- [18] **Burnett, T. A., Wells, W. L.**, 1982. Conceptual Design and Economics of an Improved Magnesium Oxide Flue Gas Desulphurization Process, ACSSymp. Series, 188, pp. 381-415.
- [19] **Neumann, U.**, 1984. Regenerative Rauchgasentschwefelung nach dem Wellman-Lord-Verfahren, VDI-Berichte, Nr. 495.
- [20] **Mc Kee, D.**, 1986. Wellman-Lord Regeneration Flue Gas Desulphurization, Technical Report, No: 2725 a 5-16.
- [21] **Durmaz, A.**, 1987. Türkiye'nin Enerji Yapısı ve Hava Kirliliği, Uluslararası Yanmadan Kaynaklanan Hava Kirliliğinin Kontrolü Sempozyumu, Bildiri Kitabı, (Ed. A. Durmaz ve Y. Ercan), pp. 228-254.
- [22] **Schmitt, R. L.**, 1990. Simultane trockene Schwefeldioxidsorption und Katalytische Stickoxid: Reduction in einem Wirbelschicht Reaktor, Dissertation, Fakultät für Chemie der Technischen Universität Karlsruhe, BRD, p. 178.
- [23] **Schrod, M. Semel, J. And Steiner, R.**, 1985. Process for Lowering NOX Emissions in Flue Gas, Chem. Eng. Tech., 57, 717-727.
- [24] **Valencia, J. A.**, 1982. The Limestone Dual Alkali Process for Flue Gas ACS Symp. Series. 188, 325-349.
- [25] **Chang, J. C. S. And Kaplan, N.**, 1984. SO₂ Removal by Limestone Dual Alkali Environmental Progress, 3(4), 267-274.
- [26] **Doğu, G., Ercan, Y., Durmaz, A., Çulfaz, M.**, 1991. Baca Gazı Desülfürizasyon Proseslerinin Genel Değerlendirilmesi, Yanma ve Hava Kirliliği Kont. I. Ulus. Semp., Haziran, pp. 228-254.
- [27] **Farrington, J., Bengtsson,** 1980. Citrate Solution Absorbs SO₂, Chem. Eng., 87 (12), pp. 88-95.
- [28] **Walker, R. J., Wildman, D.J., Gasior, S. J.**, 1983. Evaluation of Some Regenerable Sulphur Dioxide Absorbents for Flue Gas Desulphurization, JAPCA, 33 (11), pp. 1061-1067.
- [29] **Bretschneider, B. (Ed.)**, 1987. Air Pollution Control Technology, Elsevier Pub., Amsterdam, 248-250.

- [30] **Abrams, J. Z., Haidinger, J., 1988.** New Seawater-based Flue Gas Desulfurization Process, Proc. Am. Power Conference.
- [31] **Abrams, J. Z., Zarzek, S. S., Benz, A. D., Awerbuch, L. and Haidinger, J., 1988.** Use of Seawater in Flue Gas Desulphurization, JAPCA, 38(7) 969-975.
- [32] **Karlsson, H. T., Klingspor, J., Linne, M., Bjerle, I., 1983.** Activated Wet-Dry Scrubbing of SO₂, JAPCA, 33, pp. 23-28.
- [33] **Stromberg, A. M., Karlsson, H. T., 1988.** Limestone Based Spray Dry Scrubbing of SO₂, Chem. Eng. Sci., 43, pp. 2095-2102.
- [34] **Doğu, G., Ölmez, G. Doğu, J., 1991.** Püskürtmeli Kurutucuda Kükürt Dioksit Tutulması, Yanma ve Hava Kirliliği Kont. I. Ulusal semp., Haziran, 296-307.
- [35] **Uçar, Ç., Doğu, G. Durmaz, A. Ercan, Y., Gürüz, G., 1990.** Trona Besed Scrubbing of SO₂ in a spray Drier, 5th Mediteranean Congress on Chemical Engineering, 5-7 Nowember, barcelona, Spain.
- [36] **Ersoy-Meriçboyu, A., Küçükbayrak, S. and Yaman S., 1993.** Sulphation Capacities of Natural Turkish Limestones and Dolomites, Environ. Tech., 14, 787-794.
- [37] **Ersoy-Meriçboyu, A., Küçükbayrak, S., 1995.** Effect of Calcination Conditions on the Physical Properties of Sorbents Used for Sulfur Dioxide Removal, Energy Sources, Vol. 17, No. 6, pp. 641-654.
- [38] **Doğu, T., 1981.** The Importance of Pore Structure and Diffusion in the Kinetics of Gas-Solid Non-Catalytic Reactions: Reaction of Calcined Limestone with SO₂, Chem. Eng. J., 21, pp. 213-222.
- [39] **Potter, A. E., 1969.** Sulphur Oxide Capacity of Limestones, Amer. Ceram. Soc. Bull., 48, pp. 855-858.
- [40] **Borgwardt, R. H., Harvey, R. D., 1972.** Properties of Carbonate Rocks Related to SO₂ Reactivity, Environ. Sci. Tech., 6 (4), pp. 350-360.
- [41] **Stern, J. L., 1981.** Dry Scrubbing For Flue Gas Desulphurization, CEP April, pp. 37-42.
- [42] **Doğu, T., 1986.** Yanma Sırasında Oluşan Kükürt Dioksitin Kireçtaşı ve Aktif Soda ile Tutulması, Çevre, 1, 1-8.
- [43] **Doğu, T., 1984.** Effect of Pore Structure on the Mechanism of SO₂ Sorption on Activated Soda, Frontiors in Chemical Reaction Eng., Wiley Publ. Co., pp. 152-162.
- [44] **Samuel, E. A., Furlong, D. A., and Brna, T. G., 1981,** SO₂ Removal Using Dry Sodium Compunds, AIChE Symposium Series, 77 (211), 54-57.

- [45] **Genco, J. M., Rosenberg, H. S., Anastas, M. Y., Rosar, E. C., Dulin, J. M.,** 1975. The Use of Nahcolite Ore and Bag Filters For Sulfur Dioxide Emission Control, JAPCA, 25, pp. 1244-1253.
- [46] **Diffenbach, R. A., Hilterman, M. J., Frommell, E. A., Booher, H. B. And Hedges, S. W.,** 1991, Characterization of Calcium Oxides-Fly Ash Sorbents for SO₂ Removal, Thermochemical Acta, 189, 1-24.
- [47] **Jozewich, W., Rochelle, G. T.,** 1986. Fly Ash Recycle in Dry Scrubbing, Environmental Progress, 5 (4), pp. 219-224.
- [48] **Cunill, F., Izquierdo, J. F., Martinez, J. C., Tejero, J., Querol, J.,** 1991. Influence of Different Additives on the Reaction Between Hydrated Lime and Sulfur Dioxide, Environmental Progress, 10 (4), pp. 273-277.
- [49] **Josewiska, 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.
- [50] **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.
- [51] **Harrison, B., Drwell, A. F., Wyatt, M.,** 1985. Controlling Nitrogen Oxide Emissions from Industrial Sources, Platinum Metals Rev., 29, p. 50.
- [52] **Yan, C. J.,** 1976. Evaluation Environmental Impacts of Stack Gas Desulphurization Process, Environmental Science and Technology, 10, pp. 54-58.
- [53] **Kaytaoğlu, S.,** 1991. Azot Oksitlerin İki ve Üç Fazlı Sistemlerde Fiziksel ve Kimyasal Yolla Giderilmesi ve Giderme Yöntemlerinin Karşılaştırılması, Doktora Tezi, Anadolu Univ. Müh. Mim. Fak. Kimya Müh. Böl., p. 189.
- [54] **Gleason, R. J., Helfritch, D. J.,** 1985. High Efficiency NO_x and SO_x Removal by Electron Beam, CEP, October, pp. 33-38.
- [55] **Baumann, W., Cherdron, W., Jordon, S., Lindner, W., Paur, H., Wiens, H., Schikarski, H.,** 1985. Simultaneous Desulphurization and Denitrification by the Electron Beam Method, KIK-Nachr, FRG, 17, p. 171.
- [56] **Boynton, R. S.,** 1980. Chemistry and Technology of Lime and Limestone, John Wiley and Sons., Inc., 2nd Eddition, New York, 7-190.
- [57] **Grout, F. F.,** 1932. Petrography and Petrology, Mc Graw-Hill Company, NewYork.

- [58] **Betehtin, A. G., Leutwein, H. F., Somer, M., Prescher, H., and Tölle, H.,** 1957. Lehrbuch der Speziellen Mineralogie, Porta-Verlang, München, 346-356.
- [59] **Othmer, K.,** 1978. Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 14, 3rd Edition, John Wiley and Sons., Inc., New York, 343-381
- [60] **Othmer, K.,** 1967. Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 12, 2nd Edition, John Wiley and Sons., Inc., New York.
- [61] **Douglas, M. C.,** 1974. Chemical and Process Technology Encyclopedia, McGraw-Hill Book Company, New York.
- [62] **Air Pollution Across Boundaries,** 1985. Air Pollution Studies 2, Economic Commission for Europe, 33-133, New York, USA.
- [63] **Ahlbeck, J. Engman, T., Falten, S., Vihma, M.,** 1993. A Method For Measuring the Reactivity of Absorbants for Net Flue Gas Desulphurization, Chem. Eng. Sci. 48 (20): 3479-3484.
- [64] **Ahlbeck, J. Engman, T., Falten, S., Vihma, M.,** 1995. A Method For Measuring the Reactivity of Limestone for Net Flue Gas Desulphurization, Chem. Eng. Sci. 50 (7): 1081-1089, 1995.
- [65] **Felman, R. T. And Cheremisinoff, P. N.,** 1977. A survey of Lime/Limestone Scrubbing for SO₂ Removal, Chapter 31, Poll. Eng. And Tech. 2, Air Pollu. Cont. and Design Handbook Part 2, Ed. By Cheremisinoff, P. N. Young, R. N., 813-834, New York, USA.
- [66] **Saleem, A.,** 1973. Flue Gas Scrubbing with Limestone Slurry, Cont. Tech. Gases and Odors, APCA Reprint Series, Ed. By: Englund, H. M., Berry, W. T., 27-31, Pittsburgh.
- [67] **Ellis, A. R.,** 1989. An investigation of UK Limestone Reactivity for the Limestone Gypsum FGD Process, Desulp. In Coal Comb. Systems, The Inst. Of Chem. Engineers Symp. Series. No: 106, 251-261.
- [68] **Trzepierzynska, I., and Gostomczyk, M. A.,** 1996. Scaling and Plugging Problems in Wet FGD Methods, Environmental Protection Engineering, 22:53-63.
- [69] **Miller, J. F., Oxley, J. H., Rosenberg, H. S., Nuzum, H. K.,** 1985. Investigation of Thiosulfate as an Oxidation Scaling Inhibitor in Lime/Limestone Scrubbers for FGD, Proceedings of the Inter. Conf. On Proc. and Uti. of High Sulfur Coals, USA, 575-588.
- [70] **Slack, A. V., Falkenberry, H. L., Harrington, R. E.,** 1973. Sulfur Oxide Removal From Waste Gases: Lime-Limestone Scrubbing Technology, Cont. Tech. Gases and Odors, APCA Reprint Series, Ed. By: Englund, H. M., Berry, W. T., Pittsburgh, 8-15.

- [71] **Boward, W. L. Jr, and Guletsky, P. W.**, 1992. Wet FGD Systems: State of the Art Designs for 1990s, Procee. of the Amer. Power Conf., 54(1):405-413.
- [72] **Rochelle, G. T., Owens, D. R., Chang, J.C.S., Brna, T. G.**, 1986. Thiosulfate as an Oxidation Inhibitor in FGD Processes: A Review of R&D Results, JAPCA, 36 (10):1138-1146.
- [73] **Rochelle, G. T., and King, J.**, 1977. The Effect of Additivies on Mass Transfer in CaCO_3 or CaO Slurry Scrubbing of SO_2 from Waste Gases, Ind. Eng. Chem. Fundamen., 16 (1):67-75.
- [74] Flue Gas Desulfurization Inspection and Performance Evaluation, 1985. EPA Technology Transfer, EPA/625/1-85/019.
- [75] **Ukawa, N., Takashi, T., Oshima, M., Oishi, T.**, 1993. Effects of Salts on Limestone Dissolution Rate in Wet Limestone FGD, Environ. Progress, 12 (4):294-299.
- [76] **Cronkright, W. A., and Leddy, W.J.**, 1976. Improving Mass Transfer Characteristics of Limestone Slurries by Use of Magnesium Sulfate, Environ. Sci&Tech., 10(6):569-572.
- [77] **Chang, J.C.S., Kaplan, N., and Brna, T. G.**, 1986. Effects of Magnesium and Chloride Ions on Limestone Dual Alkali System Performance, ACS Symposium Series, 319, 176-194.
- [78] **Meserole, F. B., Glover, R. L., and Stewart, D. A.**, 1982. Studies of the Major Factors Affecting Magnesium Limestone Dissolution, AMS Symposium Series, 188, 99-111.
- [79] **Chan, P. K., and Rochelle, G. T.**, 1982. Limestone Dissolution: Effects of pH, CO_2 , and Buffers Modeled by Mass Transfer, AMS Symposium Series, 188, 75-97.
- [80] **Rochelle, G. T., Weems, W. T., Smith, R. J., and Hsiang, M.W.**, 1982. Buffer Additivies for Lime/Limestone Slurry Scrubbing, AMS Symposium Series, 188, 243-265.
- [81] **Wang, S.C., and Burbank, D.A.**, 1982. Adipic Acid-Enhanced Lime/Limestone Test Results at the EPA Alkali Scrubbing Test Facility, AMS Symposium Series, 188, 267-306.
- [82] 1977. Annual Book of ASTM Standarts, Part 13, Method C-25-72.
- [83] 1982. Merck Reagents, Complexometric Assay Methods with Titriplex,(30-47), (72-73).
- [84] 1977. Annual Book of ASTM Standarts, Method 428 A, p. 479-480.
- [85] **Epstein, M.**, 1975. EPA-650/2-75-047, U. S. Environmental Protection Agency.

ÖZGEÇMİŞ

1979 yılında Amerika’da doğan Gökçen Alev Altun, ilk öğrenimini Walker School’da, orta öğrenimini Kadıköy Anadolu Lisesi’nde tamamladı. 2000 yılında Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği lisans öğrenimini bitirdikten sonra, aynı yıl İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Programında yüksek lisans öğrenimine başladı. Halen bu öğrenimine devam eden Gökçen Alev Altun, İngilizce bilmektedir.

