

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**TRONANIN FARKLI SİSTEMLERDEKİ SÜLFATASYON
KAPASİTESİNİN BELİRLENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Müh. Gül ŞENTÜRK

Anabilim Dalı : KİMYA MÜHENDİSLİĞİ

Programı : KİMYA MÜHENDİSLİĞİ

ARALIK 2002

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**TRONANIN FARKLI SİSTEMLERDEKİ
SÜLFATASYON KAPASİTESİNİN BELİRLENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Müh. Gül ŞENTÜRK

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 24 Aralık 2002

Tez Danışmanı : Prof.Dr. Ayşegül ERSOY-MERİÇBOYU

Diğer Jüri Üyeleri Prof.Dr. Fikret SUNER

Doç.Dr. Gülhayat NASÜN-SAYGILI

ARALIK 2002

ÖNSÖZ

Yüksek kükürt içeriğine sahip fosil yakıtların yakılmasından kaynaklanan ve atmosferdeki en önemli kirleticilerden biri olan kükürt dioksitin derişiminin kontrol altında tutulmasına yönelik olarak gerçekleştirilen çalışmada, doğal trona mineralinin kuru ve yaş baca gazı desülfürizasyon sistemlerindeki sülfatasyon özellikleri incelenmiştir.

Bu çalışmanın gerçekleştirilmesi sırasında, sahip olduğu bilgi ve deneyimleriyle, derin anlayış ve hoşgörüsüyle, karşılaştığım bütün sorunları çözümleyen; gösterdiği sabır, emek ve ilgi ile beni her konuda destekleyerek çalışmamın sonuca ulaşmasını sağlayan değerli hocam Prof.Dr. Ayşegöl ERSOY-MERİÇBOYU'na ve çalışmam süresince karşılaştığım güçlükleri çözümlememe yardımcı olan, ilgisini hiçbir zaman esirgemeyen değerli hocam Prof.Dr. Sadriye KÜÇÜKBAYRAK-OSKAY'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

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 Yük. Müh. Gökçen Alev ALTUN'a laboratuardaki tez çalışmalarımın üzerindeki yardımlarından ve her zaman benimle birlikte olduğu için sonsuz teşekkür ediyorum.

Her türlü maddi ve manevi özveride bulunarak bugünlere gelmemde büyük katkıları olan, her konuda beni daima destekleyen aileme her zaman derin bir minnet ve şükran borçluyum.

Aralık 2002

Gül ŞENTÜRK

İÇİNDEKİLER

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 içeren bileşiklerin (kireçtaşı, kireç) kullanıldığı prosesler	4
2.2.2. Magnezyum içeren bileşiklerin (magnezyum oksit, magnezyum karbonat) kullanıldığı prosesler	6
2.2.3. Sodyum bileşiklerin (sodyum hidroksit, sodyum karbonat) kullanıldığı prosesler	6
2.2.4. Amonyanın 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	8
2.3. Kuru prosesler	9
2.3.1. Püskürtmeli kurutma prosesleri	9
2.3.2. Alkali enjeksiyon prosesleri	10
2.3.2.1. Kalsiyum bileşiklerinin kullanıldığı alkali enjeksiyon prosesi	10
2.3.2.2. Sodyum bileşiklerinin kullanıldığı alkali enjeksiyon prosesi	10
2.3.2.3. Nemlendirmeli alkali enjeksiyon prosesi	12
2.3.3. Aktif kömür ile adsorpsiyon prosesi	14
2.3.4. Katalitik oksidasyon prosesi	14
2.3.5. Elektronla ısıma prosesi	15
3. TRONANIN TANITILMASI VE SÜLFATASYONU	16
3.1. Trona	16

3.1.1. Tronanin bileşimi ve yapısı	16
3.1.2. Tronanin oluşum	17
3.1.3. Tronanin fiziksel özellikleri	18
3.1.4. Tronanin kalsinasyonu	19
3.1.5. Tronanin çözünürlüğü	19
3.1.6. Tronanin kullanım alanları	21
3.2. Tronanin Sülfatasyonu	22
3.2.1. Tonanın kuru yöntemle sülfatasyonu	22
3.2.1.1. Sülfatasyon tepkimesinin mekanizması	23
3.2.1.2. Sorbentin fiziksel özelliklerinin sülfatasyona etkisi	24
3.2.2. Tronanin Yaş Yöntemle Sülfatasyonu	25
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	27
4.1. Trona Numunelerine Uygulanan Analizler	27
4.1.1. Civa porozimetresi ile gözeneklilik ölçümü	27
4.1.2. Yüzey alanı ölçümü	29
4.2. Sülfatasyon Deney Koşulları	31
4.2.1. Kuru sistemde gerçekleştirilen kalsinasyon ve sülfatasyon deneylerinin koşulları	31
4.2.2. Yaş sistemde gerçekleştirilen sülfatasyon deneylerinin koşulları	35
4.3. Sonuçların Değerlendirilmesi	37
4.3.1. Kuru sistemde gerçekleştirilen kalsinasyon ve sülfatasyon deney sonuçlarının değerlendirilmesi	37
4.3.1.1. Kalsinasyon deney sonuçlarının değerlendirilmesi	37
4.3.1.2. Sülfatasyon deney sonuçlarının değerlendirilmesi	40
4.3.2. Yaş sistemde gerçekleştirilen sülfatasyon deney sonuçlarının değerlendirilmesi	43
4.3.2.1. İnorganik katkı maddesi içeren trona çözeltilerinin sülfatasyon sonuçlarının değerlendirilmesi	49
4.3.2.1.1. Magnezyum bileşiklerinin etkisi	50
4.3.2.1.2. Kalsiyum Bileşiklerinin Etkisi	52
4.3.2.1.3. Magnezyum ve kalsiyum bileşiklerinin etkilerinin karşılaştırılması	54
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	56
KAYNAKLAR	59
ÖZGEÇMİŞ	69

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 4.1. Trona numunelerinin kimyasal analiz sonuçları.....	27
Tablo 4.2. Trona numunelerinin fiziksel özellikleri.....	31
Tablo 4.3. Farklı sıcaklıklarda kalsine edilmiş trona numunesinin fiziksel özellikleri.....	34
Tablo 4.4. Trona numunelerinin sülfatasyon sonuçları.....	42
Tablo 4.5. T1 numunesinin farklı sıcaklıklarda kalsinasyonu sonucu elde edilen aktiflenmiş sorbentlerin mikrogözenek hacmi ve yüzey alanı.....	43
Tablo 4.6. T1 kodlu trona çözeltisinin toplam sülfatasyon kapasitesi ile tasarım matrisi.....	48

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa No
Şekil 2.1 : Yaş baca gazı desülfürizasyon prosesinin akım şeması	5
Şekil 2.2 : Kuru sorbent kullanılan nemlendirmeli alkali enjeksiyon prosesi	12
Şekil 2.3 : Sulu bulamaçlar kullanılan nemlendirmeli alkali enjeksiyon prosesi	13
Şekil 3.1 : Na_2CO_3 - NaHCO_3 - H_2O Üçlü Sistemi	20
Şekil 3.2 : 1 atm. ve 298 K' deki Na_2CO_3 - NaHCO_3 - H_2O sisteminin faz diyagramı	21
Şekil 3.3 : Na_2CO_3 - SO_2 tepkimesinin sıcaklığa bağlı mekanizması	23
Şekil 3.4 : Wellman –Lord prosesi	26
Şekil 4.1 : Gözeneklilik ölçümünün yapıldığı civa porozimetresi	32
Şekil 4.2 : Gözeneklilik ölçümünde kullanılan numune kabı	33
Şekil 4.3 : Yüzey alanı ölçümünde kullanılan cihaz	33
Şekil 4.4 : Kuru sistem sülfatasyon deney düzeneği	33
Şekil 4.5 : Yaş sistem sülfatasyon deney düzeneği	36
Şekil 4.6 : T1 numunesinin gözenek yarıçap dağılımının kalsinasyon sıcaklığıyla değişimi	39
Şekil 4.7 : T1 numunesinin toplam gözenek hacminin kalsinasyon sıcaklığıyla değişimi	39
Şekil 4.8 : T1 numunesinin farklı sıcaklıklardaki fotoğrafları	40
Şekil 4.9 : T1 numunesinin sülfatasyon TG eğrisi	41
Şekil 4.10 : %1' lik trona çözeltisinin 298 K ve 323 K' deki sülfatasyon kapasitesinin zamanla değişimi	44
Şekil 4.11 : %3' lik trona çözeltisinin 298 K ve 323 K' deki sülfatasyon kapasitesinin zamanla değişimi	45
Şekil 4.12 : %1 ve %3' lük trona çözeltilerinin 298 K' deki sülfatasyon kapasitesinin zamanla değişimi	45
Şekil 4.13 : %1 ve %3' lük trona çözeltilerinin 323 K' deki sülfatasyon kapasitesinin zamanla değişimi	46
Şekil 4.14 : %1' lik trona çözeltisinin sülfatasyon kapasitesine Mg^{+2} iyonu derişiminin etkisi	50
Şekil 4.15 : Çeşitli magnezyum bileşiklerinin %1' lik trona çözeltisinin sülfatasyon kapasitesine olan etkisi	51
Şekil 4.16 : Çeşitli kalsiyum bileşiklerinin %1' lik trona çözeltisinin sülfatasyon kapasitesine olan etkisi	53
Şekil 4.17 : Magnezyum ve kalsiyum bileşiklerinin %1' lik trona çözeltilerinin sülfatasyon kapasitesine etkisi	55

TRONANIN FARKLI SİSTEMLERDEKİ SÜLFATASYON KAPASİTESİNİN BELİRLENMESİ

ÖZET

Fosil yakıtların yakılması sonucu oluşan kükürt dioksit atmosferdeki en önemli kirleticidir ve canlı organizmaya birçok olumsuz etkisi vardır. Ayrıca ekolojik dengeyi bozan asit yağmurlarına neden olmaktadır. Bu nedenle, kükürt oksitlerinin atmosferdeki derişimi kontrol altında tutulmalıdır. Bu amaçla, baca gazlarının atmosfere verilmeden önce temizlenmesi gerekmektedir.

Baca gazlarından kükürt oksitlerinin giderilmesi için uygulanan işlemleri iki grupta toplamak olasıdır: 1)Kuru yöntemler 2)Yaş (ıslak) yöntemler. Yaş sistemlerde sulu çözeltiler kükürt dioksiti absorblamak amacıyla kullanılırken, kuru sistemlerde kükürt dioksit katı sorbent tanecikleri tarafından tutulmaktadır. Desülfürizasyon veriminin %95' lere ulaştığı yaş yöntemler endüstride daha yaygın olarak kullanılmaktadır.

Bu çalışmada, doğal trona mineralinin kuru ve yaş baca gazı desülfürizasyon sistemlerindeki sülfatasyon özellikleri incelenmiştir. Doğal trona mineralinin kuru sistemde gerçekleştirilen sülfatasyon deneylerinde, sıcaklığın ve sorbentin fiziksel özelliklerinin sülfatasyon kapasitesine olan etkileri incelenmiştir. Tronanın kalsinasyon sıcaklığının sülfatasyon kapasitesini etkileyen en önemli parametre olduğu; optimum kalsinasyon sıcaklığı olarak saptanan 423 K' de gerçekleştirilen kalsinasyon ve sülfatasyon tepkimesi sonucunda, en yüksek sülfatasyon kapasitesi değeri olan 187.77 mg SO₂/g sorbent değerine ulaşıldığı belirlenmiştir. Yaş sistemde gerçekleştirilen sülfatasyon deneyleri iki farklı sıcaklık (298 K, 323 K) ve derişimde (%1, %3) yürütülmüştür. Sıcaklık, çözelti derişimi ve çeşitli katkı maddelerinin sorbent çözeltisinin toplam sülfatasyon kapasitesine etkisi incelenmiştir. Yapılan deneyler sonucunda, tepkime sıcaklığının absorplanan SO₃⁻² miktarını ihmal edilebilecek ölçüde etkilediği; ancak sorbent derişiminin artmasıyla çözeltinin toplam sülfatasyon kapasitesinin arttığı saptanmıştır.

DETERMINATION THE SULFATION CAPACITY OF TRONA IN DIFFERENT SYSTEMS

SUMMARY

The sulphur oxides resulting from combustion of sulfur fossil fuels are major atmospheric pollutants and they have many undesirable effects on living organisms. They also cause acid rain, which destroys ecologic balance. Therefore, flue gases must be desulphurized before leaving the combustion systems to control sulphur oxides emissions into the atmosphere.

The processes which can be applied to removal sulphur oxides from flue gases are classified into two groups 1) Wet Processes and 2) Dry Processes. In wet systems different slurries are used to absorb sulphur oxides present in flue gases; however, in dry systems adsorption occurs on the surface of sorbent particles. Wet methods are more commonly used in industry due to their high (%95) desulphurization efficiency.

In this study, the trona samples in various desulphurization processes was investigated. In order to investigate the effect of temperature and the physical properties of sorbent material on the sulfation capacity number of experiments were carried out in the dry desulphurization systems. It was observed that the calcination temperature of sorbent material is the most important parameter which effects its sulphation capacity. For the calcination and sulphation reactions which were carried out at the optimum calcination temperature (423 K), the sulphation capacity of the sorbent material was reached its highest value of 187.77 mg SO₂/g sorbent. In the wet desulphurization system, the sulphation reactions were carried out at two different temperatures (298 K, 323 K) and slurry concentrations (%1, %3). The effect of temperature, slurry concentration and the different additives on the sulphation capacity of sorbent was investigated. It was found that, the reaction temperature has negligible effect on the sulfation capacity; whereas increasing the sorbent concentration of slurry caused an increase in the sulphation capacity.

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Enerji üretimi, dağıtımı ve tüketimi endüstrileşmiş toplum yaşantısının en temel öğelerindendir. Enerji, insan hayatının ve başarısının olduğu kadar çevre rehabilitasyonunun da hayati önem arzeden bir bileşenidir. Yaşam standardı yükseltilir ve ekonomik kararlılık korunurken çevre de korunmalıdır. Dünyada ve ülkemizde, sürekli artan talebi karşılamak için üretilen enerji, aynı zamanda çevre kirliliğindeki artışında 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 5.74 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, ısıl 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.

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

ortalamanın $115 \mu\text{g}/\text{m}^3$ '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 [3,4].

Kükürt dioksit'in bitkilere etkisinin araştırılması sonucunda, kronik bitki zararı ve aşırı yaprak dökülmesinin, yıllık ortalama kükürt dioksit derişiminin $85 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 'e yükselmesiyle ortaya çıktığı gözlenmiştir [3,4].

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 [3].

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 ve
- 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 sözkonusudur. 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, g 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 yüzden büyük kapasiteli tesislerde tercih edilmesine yol açmaktadır [5,6].

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 dioksidin giderilmesiyle amacıyla, düşük ve orta sıcaklıklarda uygulanabilen bu proseslerde, genellikle sorbent olarak Ca(OH)_2 ve trona kullanılmaktadır.

Bu çalışmada, Beypazarı Trona' sının yaş ve kuru desülfürizasyon sistemlerinde sorbent olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. Ayrıca, doğal trona numunesinden hazırlanan çözeltilere farklı inorganik katkı maddeleri katılarak elde edilen çözeltilerin desülfürizasyon kapasiteleri belirlenmiş ve elde edilen sonuçlar kıyaslanmıştır.

2. BACA GAZINDAN KÜKÜRT OKSİTLERİN GİDERİLMESİ

2.1. Giriş

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

Baca gazındaki kükürt dioksiti uzaklaştırmak amacıyla uygulanmakta olan prosesler genel olarak yaş ve kuru olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır [7]. 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.

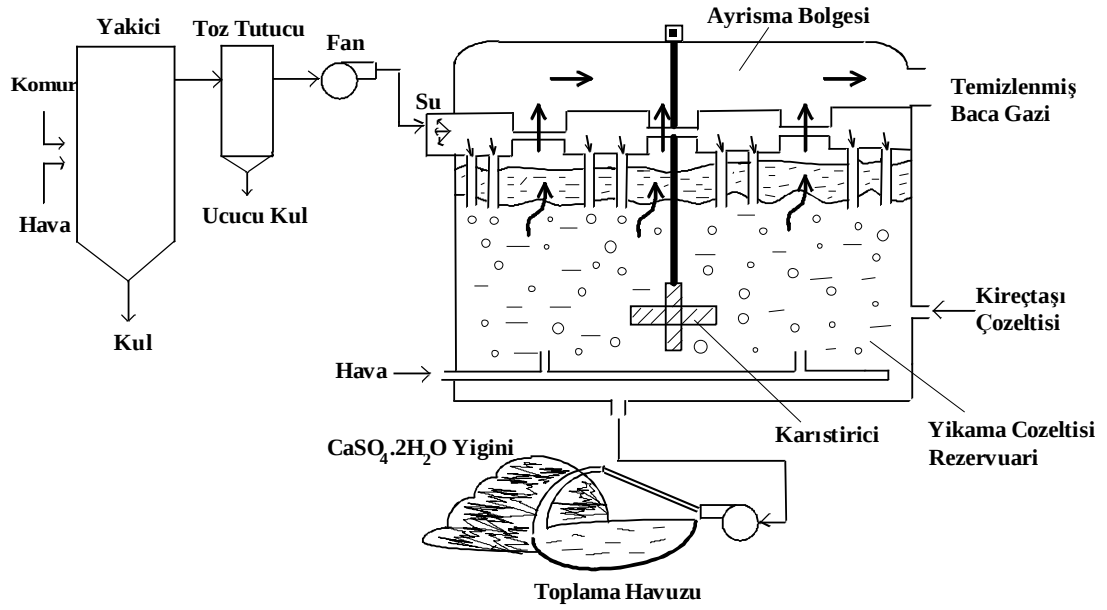
2.2. Yaş Prosesler

2.2.1. Kalsiyum içeren bileşiklerin (kireçtaşı, kireç) kullanıldığı prosesler

Kükürt dioksitin 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 [8].

Doğal kireçtaşı/kireç sorbentlerinin kullanıldığı yaş yöntemlerde, yakma sisteminden çıkan baca gazı önce toz tutucudan, daha sonra kireçtaşı/kireç çözeltisi içeren

yıkayıcıdan geçirilerek temizlenmektedir. Şekil 2.1 A.B.D.' de bir termik santralde kullanılan yaş baca gazı desülfürizasyon sisteminin akım şeması görülmektedir [9].



Şekil 2.1 Yaş baca gazı desülfürizasyon prosesinin akım şeması [9]

Kireçtaşının kullanıldığı proseslerde, kükürt dioksitin su tarafından absorpsiyonu sonucunda HSO_3^- , SO_3^{2-} ve SO_4^{2-} iyonları, bu iyonların kireçtaşı ile tepkimesi sonucunda ise kalsiyum sülfid ve kalsiyum sülfat meydana gelmektedir. Bu yöntemin verimli olabilmesi için pH aralığının 4-7 olması gerektiği, bu aralığın altında çözeltinin kükürt dioksit tutma veriminin düştüğü, üzerinde ise SO_3^{2-} oluşumunun arttığı belirlenmektedir. Oluşan çamur şeklindeki ürünün atılması çevre sorunları yarattığı için, absorpsiyon kulesi veya absorpsiyon kulesi çıkışında bulunan tanktaki çözelti içine hava enjekte edilerek, kalsiyum sülfidin jipse (alçıtaşı) dönüşmesi sağlanmaktadır. Elde edilen jips, hafif inşaat malzemesi yapımında ve dolgu malzemesi olarak değerlendirilebilmektedir [10].

Sorbent olarak kirecin kullanıldığı sistemlerde alkalinite daha yüksek olduğu için, sorbentin çözünme hızı yüksek, kükürt dioksitin absorpsiyon hızı fazla ve buna bağlı olarak desülfürizasyon etkinliği daha yüksek olmaktadır. Bu sistemlerde baca gazının çözelti ile temas süresi, sorbent olarak kireçtaşının kullanıldığı sistemlerden daha kısa olduğu için, 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 [11].

2.2.2. Magnezyum içeren bileşiklerin (magnezyum oksit, magnezyum karbonat) kullanıldığı prosesler

Magnezyum oksit ve magnezyum karbonat içeren sulu çözeltiler kullanılarak, baca gazı içerisindeki kükürt dioksitin magnezyum sülfid ($MgSO_3$) veya magnezyum sülfat ($MgSO_4$) tuzları şeklinde tutulduğu prosesler bu gruba girmektedir. Bu prosesleri kalsiyum içeren bileşiklerinin kullanıldığı proseslerden ayıran en önemli özellik, oluşan magnezyum sülfid ve magnezyum sülfat tuzlarının rejenere edilebilmesi ve bu nedenle de prosesin daha ekonomik olmasıdır. Magnezyum sülfid ve magnezyum sülfat tuzlarının kalsine edilmesi şeklinde gerçekleştirilen rejenerasyon sırasında %10-15 kükürt dioksit içeren bir gaz akımı elde edilebilmekte ve bu gaz akımının sülfürik asit üretimi amaçlı kullanımı uygun olmaktadır [12]. Genelde %90-95 kükürt dioksit 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 [13].

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 (Na_2SO_3) ve sodyum bisülfid'e ($NaHSO_3$) dönüşmektedir [6,14]. 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. Bu prosesin kükürt giderme verimi %90'ın üzerindedir ve bu yöntem birçok endüstriyel ölçekli tesiste uygulanmaktadır [15].

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.

Oluşan amonyum sülfat tuzu, suyu püskürtmeli kurutucuda uzaklaştırıldıktan sonra toz halde gübre olarak pazarlanmaktadır [16]. %90' ın üzerinde kükürt dioksit gideriminin sağlandığı bu prosesin en önemli üstünlüğü, atık sorununun bulunmaması; dezavantajı ise, yatırım maliyetinin yüksek oluşudur [16,17]. 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 [18].

Jips üretmek amacıyla bu sisteme de oksidasyon ünitesi eklenebilmektedir [19]. Yöntemin uygulanması esnasında pH 5.5-6.0 değerleri arasında tutulduğunda, baca gazının kükürt dioksit içeriğinin % 90' ın üzerinde giderilmesi sağlanabilmektedir [20]. Bu proses, kireçtaşı kullanılan prosese oranla daha karmaşıktır ve yatırım maliyeti daha yüksektir. Sodyum karbonat ve sodyum hidroksit yerine absorpsiyon kulesinde amonyanın kullanıldığı diğer ikili alkali proses, amonyanın pahalı olması ve işletme zorlukları nedeniyle, geniş kullanım alanı bulamamıştır [21].

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 [22].

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. Absorplanan kükürt dioksitten 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 [23].

Organik bazlı sorbentin kullanıldığı bir diğer desülfürizasyon prosesi de "ASARCO"dur [13]. 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 [13].

2.2.7. Deniz suyunun kullanıldığı prosesler

Baca gazlarından kükürt dioksitin giderilmesi amacıyla, sorbent olarak deniz suyu kullanılan çeşitli prosesler geliştirilmiştir [24-26]. Burada temel prensip, deniz suyunun sahip olduğu doğal alkaliliğin kükürt dioksiti 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. %96'nın üzerinde SO₂ gideriminin sağlanabildiği bu yöntemin en bilineni "Bechtel's Seawater Scrubbing" prosesidir.

2.3. Kuru prosesler

2.3.1. Püskürtmeli kurutma prosesleri

Baca gazındaki kükürt dioksitin 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 [27,28]. Kireç yerine kireçtaşının aktif madde olarak kullanılması sistemi daha ekonomik hale getirmektedir; ancak, kireçtaşı kullanılması durumunda kükürt dioksit tutma veriminin düştüğü bilinmektedir. Püskürtmeli kurutuculardan ürün olarak çıkan katı taneciklerin toplanması amacıyla çıkışta bir torba filtre bulunmaktadır. Katı ürünün yeterince kurutulmaması halinde, torba filtrelerde çeşitli sorunların meydana gelmesi, bu prosesin en önemli dezavantajıdır [29].

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 [30]. Sistemdeki Ca/S veya Na/S mol oranı, bağıl nemin yüksek olması durumunda önem kazanmaktadır [31]. Uçar [32] 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

Yaş 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 bileşiklerinin kullanıldığı 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 dioksite olan reaktivitesini büyük ölçüde etkilemektedir. Gözenek yapısı hem aktif yüzey alanını belirlemekte hem de kükürt dioksitin gözenekler içindeki difüzyon direncini etkilemektedir. Kalsiyum oksit'in gözenek yapısını, kullanılan kayacın orijini ve kalsinasyon koşulları büyük ölçüde etkilemektedir [33,34]. 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 [35]. 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 bileşiklerinin kullanıldığı 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 [36,37].

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 [36]. Aktif soda 423-473 K sıcaklık aralığında kükürt dioksit ile reaksiyona girmekte, sodyum sülfat (Na_2SO_3) ve sodyum sülfat (Na_2SO_4) oluşmaktadır:

Bu bileşiklerin, kireçtaşı oranla kükürt dioksit karşı çok daha yüksek bir reaktiviteye sahip olmaları, konu ile ilgili çalışmaları hızlandırmıştır [38]. Desülfürizasyon proseslerinde aktif soda kullanımını sınırlayan tek faktör bu maddenin kireçtaşı ve dolomite kıyasla daha pahalı olmasından kaynaklanmaktadır [36].

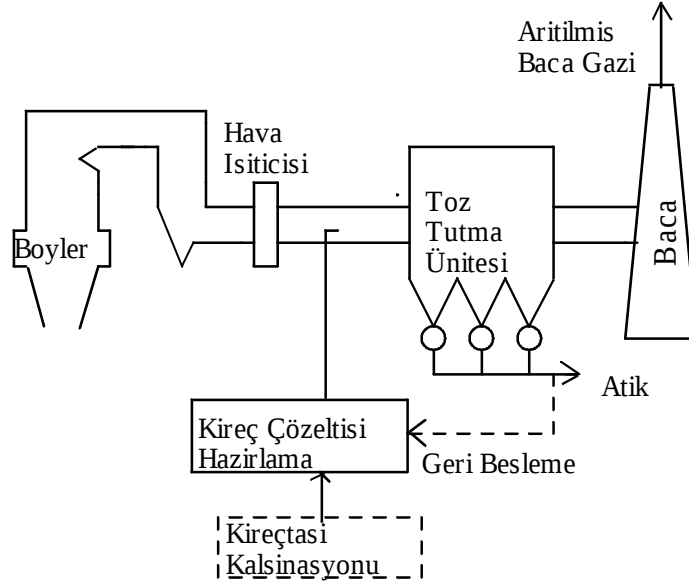
Tronanın kalsinasyon sıcaklığı kükürt dioksit ile olan reaksiyonunu etkileyen çok önemli bir parametredir. Çünkü kalsinasyon işlemi sonunda oluşan aktif sodanın gözenekliliği artmakta ve buda aktif sodanın kükürt dioksit ile olan reaktivitesinin artmasına neden olmaktadır.

Aktif sodanın kükürt dioksiti tutmada kireçtaşı olan önemli üstünlükleri vardır. Bunlardan bir tanesi, tepkimenin düşük sıcaklıklarda (423-473 K) gerçekleşmesidir. Oysa kireç-kireçtaşı sistemlerinde tepkime hızı 1073 K üzerinde önem kazanmaktadır [36,39].

Bu sistemin kireç-kireçtaşı sistemlerine olan diğer bir üstünlüğü, dönüşüm oranının çok yüksek olmasıdır. Sodyum karbonatın sodyum sülfat 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 Na_2SO_3 ' in molar hacminin Na_2CO_3 ' in molar hacmine oranı 1.14 civarında olduğu için gözenek tıkanması önemli bir faktör olmamakta ve çok yüksek dönüşüm değerleri elde etmek mümkün olabilmektedir [35,40].

Nahkolit kullanılarak gerçekleştirilen çalışmalarda, baca gazındaki kükürt dioksitin %70'den fazlası giderilebilmiştir [37]. Bu sistemin diğer üstünlükleri; sistemde kabuklaşma ve tıkanma sorunlarının olmaması, Na/S oranının stokiometrik olarak

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 2.2). Dravo Halt [41,42], Epri [41] ve Consol Coolside [43,44] gibi çeşitli firmalar bu prosesi uygulamaktadırlar.



Şekil 2.3 Sulu bulamaçlar kullanılan nemlendirmeli alkali enjeksiyon prosesi [45]

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 [45,50].

Yaygın olarak kullanılan sorbent, kalsiyum hidroksit ($\text{Ca}(\text{OH})_2$)'dir; ancak, bu sorbentin dönüşüm veriminin düşük olması, reaktivitesini artırmaya yönelik çalışmaların yapılmasını gerektirmiştir. Bu amaçla yapılan çalışmalarda, kalsiyum hidroksit farklı katkı maddeleri ile karıştırılarak kükürt dioksit'e karşı daha reaktif olan yapılar oluşturulmuş ve kalsiyum hidroksit'in kullanım oranı artırılmıştır [51,52]. 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 [53,54]. Kömür yakma sistemlerinde oluşan ve çevre açısından sorun yaratan uçucu külün katkı maddesi olarak kullanımı oldukça ekonomiktir.

Katkı maddesi olarak kullanılan inorganik tuzların en önemlileri ise; NaCl , KCl , LiCl , CaCl_2 , BaCl_2 , Na_2SO_4 , NaSO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, NaNO_3 , NaNO_2 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, NaBr ve benzerleridir. Tuzların varlığı elde edilen sorbent yüzeyinde daha fazla su absorplanmasına neden olmakta ve kalsiyum hidroksit'in reaktivitesi artmaktadır. Bu

proseslerin uygulanması sonucunda, çalışma şartlarına bağılı olarak, baca gazlarındaki kükürt dioksitin %70'den fazlası giderilebilmektedir.

2.3.3. Aktif kömür ile adsorpsiyon prosesi

Aktif kömür, 383-443 K gibi düşük sıcaklıklarda kükürt dioksidi tutabilen iyi bir adsorbandır [56,57]. Kükürt dioksit, gözenekli yapıya sahip olan aktif kömür yüzeyinde, SO_3 'e oksitlenerek, sülfürik asit olarak adsorplanmakta; sülfürik asit 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, sülfürik asit, elementel kükürt ve sıvı kükürt dioksit eldesi de mümkün olmaktadır. Desorbe edilmiş aktif kömür 373 K'e soğutulup, kumdan ayrılmakta ve tekrar kullanılmaktadır. Bu proseste, iki veya üç paralel adsorpsiyon kolonu yardımıyla ve amonyak beslemesi ile baca gazının içerdiği azot oksitlerin giderimi de sözkonusu olabilmektedir. Ayrıca, tutulamayan kükürt dioksit'in bir kısmı bu kolonlarda amonyak ile amonyum sülfat haline dönüşmekte ve oluşan amonyum sülfat gübre sanayiinde kullanılmaktadır [17,58-60].

2.3.4. Katalitik oksidasyon prosesi

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

Kükürt dioksitin, 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 dioksitten arındırılmış olan baca gazı, her iki yöntemde de sistemi yaklaşık 373 K'de terketmektedir. Baca gazındaki kükürt dioksitin giderilme oranı, katalitik dönüşümün derecesine bağılı olarak değişmektedir [13]. TiO_2 , V_2O_5 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , MoO_3 ve WO_3 en çok kullanılan katalizörlerdir [61].

Katalizör yardımıyla kükürt dioksit ve azot oksitlerinin birlikte giderilmesini sağlayan prosesler endüstride yaygın olarak uygulanmaktadır. Bunlar arasında Shell'in 1964 yılında geliştirdiği ve $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizörü kullanılarak, ilk uygulamasını 1973 yılında Japonya'da gerçekleştirdiği yöntem en bilinenidir. Bu yöntemde kükürt dioksit, katalizör üzerinde 675 K'de oksijen ile tepkimeye girerek CuSO_4 oluşturmakta; CuSO_4 ve dönüşmeden kalan CuO 'ın katalitik etkisi ile azot oksitleri sisteme eklenen amonyak ile giderilebilmektedir. Ayrıca, CuSO_4 'ın tekrar CuO olarak geri kazanımı hidrojen ile sağlanmaktadır. Geri kazanım sırasında oluşan gaz karışımı %70 kadar kükürt dioksit içermektedir. Katalizörün geri kazanım aşamalarına ve NH_3/NO_x mol oranına bağlı olarak, kükürt dioksit ve azot oksitleri için %90'a varan giderme verimlerine ulaşıldığı belirtilmektedir [62-64].

2.3.5. Elektronla ısıma 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 ışımasına tabi tutulmaktadır. Baca gazının içerdiği azot oksitlerin amonyak kullanılarak giderilme verimi, kükürt dioksitin varlığında artmakta; oldukça etkin bir $\text{NO}_x + \text{SO}_2$ giderimine ulaşılabilmektedir. Örneğin; baca gazının 2500 ppm SO_2 içerdiği durumda azot oksit'in %90'ı, kükürt dioksidin ise %80'i giderilebilmektedir. Proseste tepkimelerin ilerleyişi aşağıdaki gibidir:

- i. Azot ve oksijen iyonlarının oluşumu,
- ii. Oluşan bu iyonların oksijen ve su 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.

Bu yöntem, Atom Araştırma Merkezi, Karlsruhe ve Badenwerk AG, Karlsruhe BRD tesislerinde pilot ölçekte uygulanmaktadır [65-67].

3. TRONANIN TANITILMASI VE SÜLFATASYONU

3.1. Trona

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

3.1.1. Tronanın bileşimi ve yapısı

Trona, doğal olarak oluşmuş, hidrate sodyum sesquikarbonatın saf olmayan şeklidir. $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ formülüyle gösterilen mineralin, ilk önceleri $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{NaHCO}_3$ ve değişen oranlarda sudan ibaret olduğu sanılırken, doğru formül 1852’de Laurent [68] tarafından bulunmuştur.

Çifte tuz karakterinde olan trona minerali genellikle nadir bulunur ve metal özelliği göstermez. Saf olduğu durumlarda %70.4 oranında sodyum karbonat içermesine rağmen genelde mineralin %90’ı sodyum sesquikarbonat tuzu ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) halindedir ve bu tuzdaki komponent bileşimi %46.90 Na_2CO_3 , %37.17 NaHCO_3 , %15.93 H_2O şeklindedir.

Basit bir iyonik yapıya sahip olduğu bilinen sesquikarbonat kristalleri üzerinde yapılan yapı aydınlatma çalışmalarında ise her bir sodyum iyonunun, bir kısmı karbonat iyonuna bir kısmı ise su molekülüne ait olan altı adet oksijen atomu ile çevrili bulunduğu görülmüştür. Sodyum sesquikarbonat kristalinin, hem kısa hem de uzun hidrojen bağlarını yapısında bulundurduğu için ilginç bir kristal özelliği sergilediği ve bu nedenle araştırmacıların dikkatini çektiği literatürde bildirilmektedir. Monoklinik yapıya sahip sesquikarbonat kristallerden yola çıkarak elde edilen proses ürünlerinden yalnız NaHCO_3 yine monoklinik bir kristal yapı gösterir. Na_2CO_3 beyaz toz halde higroskopik bir kristalken, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ renksiz ve ortorombik yapıda bir kristaldir [69,70].

3.1.2. Tronanin oluşumu

Oluşumu çok özel şartlar gerektiren trona yataklanmaları mineralin yüksek çözünürlüğü nedeniyle genelde yüzeyde mostra vermemekte, ancak başka madenlerin aranması esnasında tesadüfen ortaya çıkarılmaktadır.

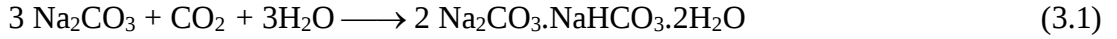
Trona oluşumu için jeologlar pekçok teori ileri sürmekle beraber, genel bir görüşe henüz varamamışlardır. Dünyanın en büyük rezervi olan Wyoming Green River trona yatağının havza tabanının Eosen zamanı boyunca meydana geldiği bilinmektedir. Çok geniş bir alana yayılan bölgedeki tatlı su gölü ise, beslediği doğal sular vasıtasıyla zaman içerisinde tuz ile yüklenmiştir. Sodyum tuzları içeren doygun göl suyunun buharlaşması ile ilk yataklanmalar başlamıştır. Tronanın ise analsit yatakları üzerindeki kirecin içerdiği karbonat çözeltisinin tepkimesi sonucu oluştuğu iddia edilmektedir. Daha sonra alkali silikatlar yüzey suları ile ekstrakte edilmiş ve göl içinde sodyum karbonat konsantre hale gelerek sonradan tuz yataklarını oluşturmuştur [71,72].

Tronanın oluşum koşullarına genelde bakılacak olursa öncelikle kapalı göl havzalarında volkanik faaliyet sırasında oluşan ve serbest Na^+ taşınması istenen sıcak su kaynaklarının göle boşalması ve yine Na^+ bakımından zengin küllerin volkanik hareketle birlikte göle boşalması ve taşınması gerekmektedir. Sonraki şart ise ortamda bol miktarda karbondioksit bulunması ve tüm olaylar sırasında iklimin yarı kurak olmasıdır. Yarı kurak iklimlerin kurak iklimlere tercih edilmesinin nedeni, kurak ortamlarda buharlaşmanın çok hızlı olması, dolayısı ile Na^+ eriyiklerinin dengeye ulaşamamasıdır. Oluşum için jeolojik açıdan önemli olan bir diğer nokta da göl havzasında tronanın yataklanmasını sağlayacak çukurların olmasıdır ki bu da fay ve setler nedeniyle meydana gelmiş olabilir. Saha ile ilgili bu şartlar yerinde ise tronanın çökmesi için yalnızca jeokimyasal koşulların yerinde olması yeterli olacaktır ki bunlar da suyun derinliğinin az olması, durgun ve ılık olması ve pH'nın ise 12'den büyük olmasıdır [73].

Evaporatif özellikteki minerallerin kaynağı, büyük miktarda erimiş alkali karbonatlar içeren termal sulardır. Sodyum iyonunun kaynağı ise bölgesel volkanik kül katmanları olarak tahmin edilmektedir. Sodyum iyonu ya küllerle doğrudan göle gelir, yada gölü çevreleyen volkanik kül katmanlarından çözünerek ortama girer.

Trona çökelimi için gerekli olan bol miktarda karbondioksit ise bitkisel ve hayvansal organizma artıklarının çürümesiyle ve bunların göl tabanına çökmesiyle sağlanır. Ayrıca atmosferdeki karbondioksit ve volkanik hareketler sonucu oluşan karbondioksit gazları da ortam için kaynak teşkil eder.

Göle gelen alkali çözeltilerdeki sodyum karbonat, ortamdaki karbon dioksit ve su ile aşağıdaki denklem uyarınca tepkimeye girerek tronayı oluşturur:



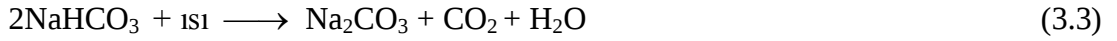
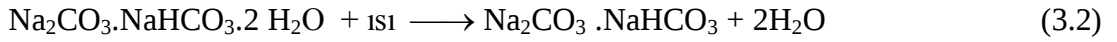
Oluşan trona, yukarıdaki jeokimyasal şartların oluşmasıyla ya mono mineralli kalın yataklar halinde çöker, ya da şeyl, dolomitik kireçtaşı gibi kayaçların boşluklarında kristaller halinde teşekkül eder. Böylece oluşmaya başlayan trona yatakları, geçen milyonlarca sene süresince bazı evreleri tamamlarken, iklim değişimleri ile beraber gölün tekrar dolup, tekrar kuruması sonucu göl tabanında kireçtaşı, marn, kum taşı, bitümlü şeyl ve kil taşları ile tekrarlanan çok sayıda trona yatağı meydana gelir. Son olarak gölün içindeki malzeme sirkülasyonu zamanla azalarak göl sularının buharlaşması artar ve trona yataklanması böylece tamamlanır [73].

3.1.3. Tronanın fiziksel özellikleri

Alkali yapıda bir mineral olan trona, bileşimindeki organik safsızlıkların dağılışı ve miktarına bağlı olarak beyazdan kahverengiye dek değişik renkler alabilir. Saf numunelerde beyaz olan renk sarıya, sarı-kahverengiye, kahverengiye ve nihayet siyaha doğru değişirken, bu koyulaşmaya paralel olarak tenör de düşer. Yüksek tenörlü beyaz trona ile siyah renkli trona numuneleri arasında makro düzeyde çok farklı trona içerikleri mevcuttur. Trona minerali suda kolaylıkla çözünür, yoğunluğu yaklaşık 2.1 g/cm^3 , sertliği ise Mohr skalasına göre 2.5-3.0'tür. Doğal ışık altında çoğunlukla renksiz, grimsi ve beyaz renklerde görülen trona, kendi kristal şeklini, özellikle ışınal ve iğnemi görünümünü çok az sergiler. Trona için en önemli safsızlık kaynağı olan kil ve kil taşının yanı sıra, mineral bitümle beraber olduğu durumlarda da sarımsı beyaz, kahverengi renkler söz konusudur. Oluşma ortamlarına göre saydam özellik taşıyarak camsı bir parlaklık veren trona genellikle düzgün olmayan kırık yüzeylere sahiptir.

3.1.4. Tronanin kalsinasyonu

$\text{Na}_2\text{CO}_3.\text{NaHCO}_3.2\text{H}_2\text{O}$ yapısındaki trona üzerine yapılan diferansiyel termal analizler, mineralin düşük sıcaklıklarda endotermik tepkime vererek ayrıştığını göstermiştir. Tronanın ısıtılmasıyla önce kristal suyu ayrılmakta, daha sonra da 473 K' in altında sodyumbikarbonat parçalanarak sodyum karbonat vermektedir. Bu şekilde üretilen sodyum karbonat, mikrogözenekli ve yüzey alanı yüksek bir yapıya sahip olup, aktif soda olarak isimlendirilmektedir [74].



Kalsine edilecek trona' nın tane boyutu kalsinasyon koşullarını etkileyen en önemli değişkenlerden birisidir. Ayrışma, taneciğin yüzeyinden merkezine doğru ilerlediği için, büyük çaplı tanelerin tamamen ayrışması çok zordur ve fazla zaman gerektirmektedir. Büyük tanelerde, tanecik içinde oluşan ayrışma gazlarının açığa çıkmak için geçeceği yol uzadığı için, gazın geçebilmesi için gerekli basınca oldukça yüksek sıcaklıklarda ulaşabilmektedir.

Trona şiddetli kalsinasyon koşullarında (yüksek sıcaklık ve uzun süre) kalsinasyona uğratılırsa, sinterleşme ve erime başlar; sorbent aşırı yanmış hale gelir ve büzülür. Bu büzülmenin sonucunda gözenek ve çatlaklar kapanır ve sorbentin yoğunluğu artar [75].

3.1.5. Tronanin çözünürlüğü

$\text{Na}_2\text{CO}_3.\text{NaHCO}_3.2\text{H}_2\text{O}$ sisteminin gerek doygunluk çözelti bileşimleri gerekse faz dengeleri üzerinde yapılan çalışmalar sonucu, sistemin kristalizasyon mekanizması bugün tamamen aydınlanmış durumdadır. Şekil 3.1' de verilen grafikten görüldüğü gibi, $\text{Na}_2\text{CO}_3.\text{NaHCO}_3.2\text{H}_2\text{O}$ üçlü sisteminde 4 temel mineral yapısı söz konusudur.

Bunlar Nahcolite (Na_2CO_3), Trona ($\text{Na}_2\text{CO}_3.\text{NaHCO}_3.2\text{H}_2\text{O}$), Natron ($\text{Na}_2\text{CO}_3.10\text{H}_2\text{O}$) ve Thermonatrite ($\text{Na}_2\text{CO}_3\text{H}_2\text{O}$)' dir. İlk kez Wegscheider ve Mehl [76] tarafından muhtemel varlığından söz edilen $\text{Na}_2\text{CO}_3.3\text{NaHCO}_3$ tuzunun ise yalnız yüksek sıcaklıklarda teşekkül ettiği 1963 yılında Fahey ve Yorks tarafından açılmıştır. Bu tuz, Wegscheider tuzu olarak adlandırılmıştır.

istenmeyen bileşikleri elimine etmekte, krom, vanadyum, radyum, uranyum elde edilmesinde, demir matalurjisinde akışkanlığı sağlamada ve su verme işlemlerinde, kağıt ve kağıt hamuru endüstrisinde alkali ayarlanması ve reçine apresi hazırlanmasında kullanılmaktadır [77].

3.2. Tronanın Sülfatasyonu

3.2.1. Tronanın kuru yöntemle sülfatasyonu

Baca gazındaki kükürt dioksiti gidermek için, sorbent olarak sodyum bileşiklerinin kullanıldığı desülfürizasyon prosesleri orta sıcaklıklarda (423-473 K) gerçekleştirilmektedir. Bu proseslerde kullanılan doğal sorbentler, Nahcolit (NaHCO_3) ve Trona ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)'dır [40]. Bu sorbentlerin kalsinasyonu sonucu elde edilen aktif sodanın kükürt dioksit ile çok hızlı tepkimeye girdiği bilinmektedir [37,39]. Bu proseslerde sorbentlerin kükürt dioksit ile olan tepkimesinin genel olarak iki kademe gerçekleştirildiği kabul edilmektedir. Birinci kademe, ısı etkisiyle kalsinasyon, ikinci kademe ise, kalsinasyon sonucu oluşan aktif sorbentin sülfatasyonudur.

Kalsinasyon kademesinde, sodyum bikarbonat (NaHCO_3) ısı etkisiyle 473 K'nin altında parçalanmakta ve sodyum karbonat (Na_2CO_3) oluşmaktadır.



Kalsinasyon sonucu oluşan sodyum karbonat mikrogözenekli bir yapıya ve büyük yüzey alanına sahip olduğu için aktif soda olarak isimlendirilmektedir [37,39,40].

Sülfatasyon kademesinde, kalsinasyon sonucu oluşan aktif soda baca gazındaki kükürt dioksit ile tepkimeye girmekte, sodyum sülfat (Na_2SO_3) ve sodyum sülfat (Na_2SO_4) oluşmaktadır.

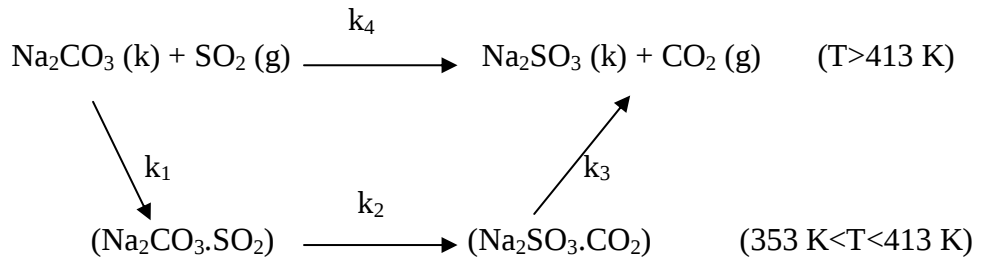


3.2.1.1. Sülfatasyon tepkimesinin mekanizması

Aktif sodanın kükürt dioksit ile olan tepkime mekanizması ile ilgili bir çok çalışma yapılmış ve tepkime sonucunda oluşan ana ürünün sodyum sülfite olduğu belirlenmiştir. Araştırmacılar ayrıca, oluşan bu ürünün bir kısmının 423 K’i aşan sıcaklıklarda okside olarak sodyum sülfat’a dönüştüğünü de saptamışlardır [78,79].

Doğu [38], sodyum karbonat’ın 473 K’de ki sülfatasyon tepkimesinde oluşan ürünün %80’inin Na_2SO_3 , %20’sinin ise Na_2SO_4 olduğunu belirlemiştir. Doğu ve arkadaşları [36,40] tronanın 423 ve 493 K’de ki sülfatasyon tepkimesinin iki ayrı mekanizma ile yürüdüğünü; birincisinde sodyum sülfite ve sodyum sülfat, ikincisinde ise sodyum sülfite’in kükürt dioksit ile tepkimeye girmesi sonucu sodyum piro sülfite ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) oluşumunun gerçekleştiğini saptamışlardır. Sodyum sülfite’in oksidasyonu sonucu oluşan sodyum sülfat’ın, kükürt dioksitin tepkimeye girmemiş sorbent yüzeyine ulaşmasında ek bir direnç oluşturduğunu ve bu nedenle de tepkime hızının azaldığı da belirtilmiştir. 423 K altındaki sıcaklıklarda sodyum sülfite ile kükürt dioksitin reversibl tepkimesi sonucunda kararlı bir bileşik olan $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ’in oluştuğu ve bileşiğin bu sıcaklığın üzerinde bozunduğu bilinmektedir [61].

Kimura ve Smith [80], sodyum karbonat’ın kükürt dioksit ile olan sülfatasyon tepkimesini 353-453 K sıcaklık aralığında ve kükürt dioksit derişiminin %0.24-5 aralığında değiştirildiği koşullarda, TGA cihazı kullanarak gerçekleştirmişlerdir. Yapılan deneyler sonucunda sülfatasyon tepkimesinin sıcaklığa bağlı olarak iki farklı şekilde gerçekleştiğini ortaya koymuşlardır. 413 K’in üzerindeki sıcaklıklarda geçerli olan tepkime sodyum karbonat’ın kükürt dioksit ile birleşerek sodyum sülfite oluşturmasıdır. 353-413 K aralığında ise, kükürt dioksitin sodyum karbonat üzerinde adsorpsiyonu ile aynı moleküler ağırlığa sahip iki farklı ara ürün oluşmakta ve bunu takip eden karbon dioksit desorpsiyonu sonucu sodyum sülfite oluşmaktadır (Şekil 3.3).



Şekil 3.3 Na_2CO_3 - SO_2 tepkimesinin sıcaklığa bağlı mekanizması [80]

Güldür ve arkadaşları da [79], sorbent olarak trona kullanarak 363-493 K aralığında gerçekleştirdikleri sülfatasyon tepkimelerinin iki şekilde gerçekleştiğini, elde ettikleri dönüşüm eğrilerinde gördüklerini belirtmişlerdir. Özellikle düşük sıcaklıklarda gerçekleştirdikleri tepkimelerde iki kademeli tepkimenin daha belirgin olarak gözlemlendiğini, 493 K’de ise bu davranımın önemini kaybettiğini saptamışlardır.

3.2.1.2. Sorbentin fiziksel özelliklerinin sülfatasyona etkisi

Kireçtaşı, dolomit, trona gibi katı sorbentlerin kullanıldığı desülfürizasyon proseslerinde sorbentin fiziksel özellikleri sülfatasyon tepkimesini önemli ölçüde etkilemektedir. Ancak, sorbent olarak kullanılan tronanin sinterleşmenin olmadığı uygun bir sıcaklıkta kalsinasyonu sonucunda elde edilen sodanın sülfatasyon tepkimesi için dönüşüm değerinin 1’e ulaştığı da belirlenmiştir [79]. Bunun nedeni, oluşan Na_2SO_3 ve Na_2SO_4 ’ın molar hacimlerinin Na_2CO_3 ’ın molar hacminden sadece 1.14 ve 1.27 kat büyük olması ve ürün tabakası direncinin ihmal edilebilir olmasıdır. Buna karşılık, sülfatasyon sıcaklığının yüksek olması halinde kalsine ürünün sinterleşmesi söz konusu olacağından gözeneklilik, ortalama gözenek yarıçapı, yüzey alanı gibi fiziksel özellikleri sülfatasyon tepkime mekanizmasını belirleyici olmaktadır.

Bu nedenle, yapılan çalışmalarda öncelikle kalsinasyon sıcaklığının elde edilen ürünün fiziksel özelliklerine etkisi üzerinde durulmuştur [39,78].

Doğu [81] sorbent olarak kullandığı tronayı farklı sıcaklıklarda kalsine ederek kalsinasyon sıcaklığının gözenek yapısı ve kükürt dioksit tutma etkinliği üzerindeki etkisini incelemiştir. Farklı sıcaklıklarda kalsine edilmiş soda peletlerinin gözenek boyut dağılımları incelendiğinde, düşük sıcaklıklarda yapılan kalsinasyon sonucu elde edilen sodanın mikrogözenekliliğinin daha yüksek olduğu; sıcaklık arttıkça mikrogözenekliliği ve mikrogözenek yüzey alanının önemli ölçüde azaldığı saptanmıştır. Wang ve arkadaşları da [39] sodyum bikarbonat’ın kalsinasyon tepkimesiyle ilgili yaptıkları çalışmada, Doğu’nun sonuçlarına benzer sonuçlar elde etmişlerdir. 373-473K aralığında iki farklı sistemde gerçekleştirilen kalsinasyon tepkimeleri sonucunda, düşük sıcaklıkta elde edilen sodanın mikrogözenek hacminin ve yüzey alanının daha büyük olduğu bulunmuş; dolayısıyla düşük sıcaklıkta kalsinasyon ile elde edilen sodanın sülfatasyon tepkimesinde daha aktif bir sorbent olacağı belirtilmiştir.

3.2.2. Tronanın Yaş Yöntemle Sülfatasyonu

Yaş desülfürizasyon sistemlerinde kireç/kireçtaşı çözeltilerinin yanısıra, sodyum bileşikleri ile hazırlanan alkali çözeltilerde kullanılmaktadır. Bu sistemlerde baca gazındaki kükürt dioksit, NaOH, Na₂CO₃ veya NaHCO₃ gibi sodyum bileşikleri ile hazırlanan çözeltiler tarafından absorplanmaktadır. Absorpsiyon sırasında gerçekleşen kimyasal tepkimeler sonucunda, çözeltide çözünmüş olarak bulunan Na₂SO₃ ve NaHSO₃ oluşmaktadır. Sodyum bileşikleri ile hazırlanan çözeltilerin kullanıldığı desülfürizasyon prosesleri, sorbent olarak kireç/kireçtaşı çözeltilerinin kullanıldığı proseslerden farklı olarak katı atık oluşturmamakta, çözünebilen tuzları içeren sıvı atık ise rejenere edilmektedir [6,14,15].

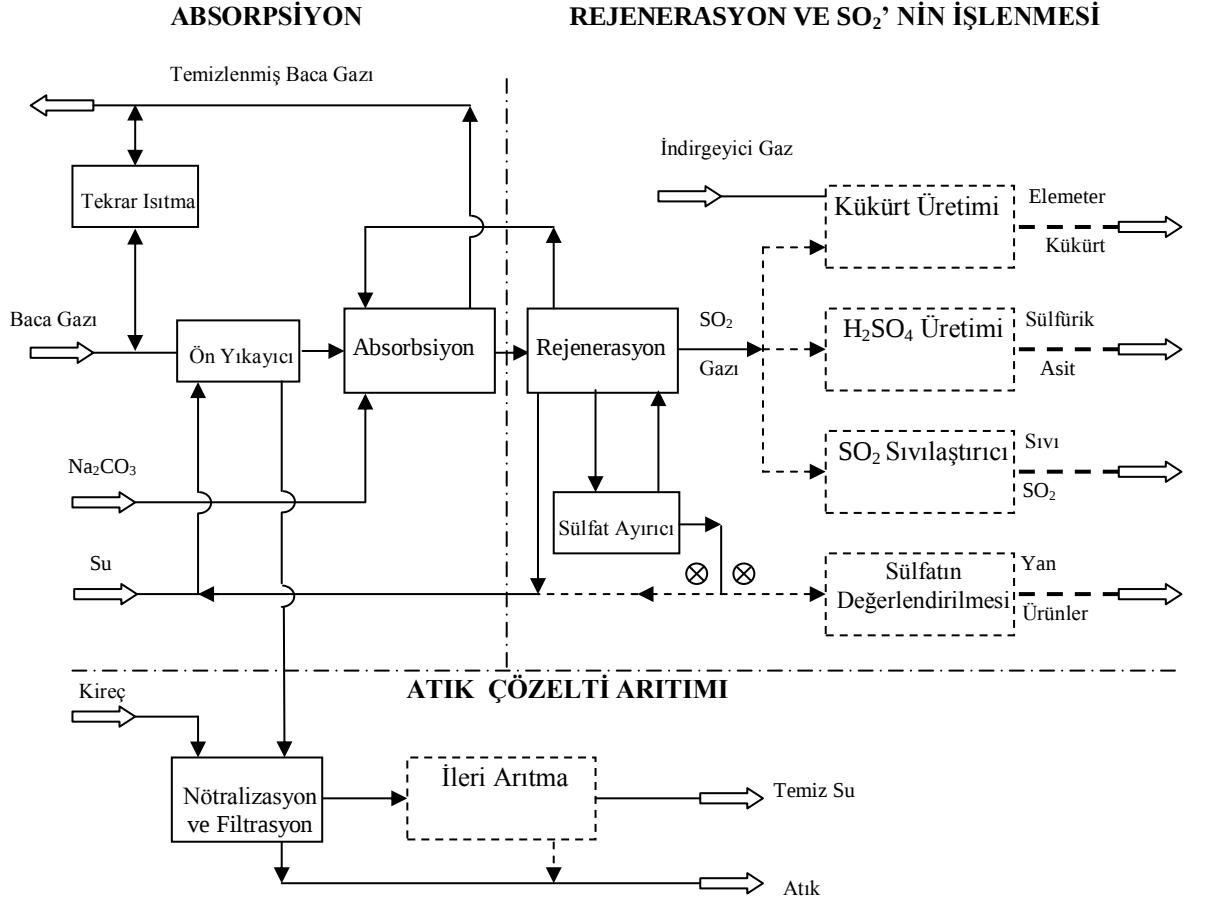
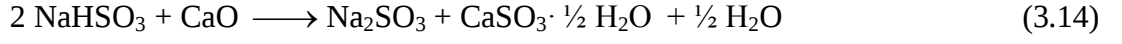
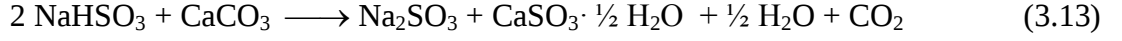
Sodyum bileşiklerinin kullanıldığı prosesler arasında en gelişmiş olan ve akım şeması Şekil 3.3' de verilen Welman-Lord prosesinde [82], kapalı sisteme sodyum beslemesi Soda (Na₂CO₃) eklenerek yapılmasına rağmen aktif madde Na₂SO₃ dir.

Kükürt dioksit giderme ve rejenerasyon tepkimeleri aşağıdaki tepkimeler uyarınca gerçekleşmektedir.



Rejenerasyon sonucu oluşan sodyum sülfid sisteme geri beslenirken, % 90 kükürt dioksit içeren gaz akımı da kükürt dioksit işleme bölümünde değerlendirilerek; amorf kükürt, sülfürik asit ve sıvı kükürt dioksit üretilmektedir [82]. Bu nedenle Wellman-Lord prosesinin uygulandığı desülfürizasyon sistemlerinde kirletici gaz olan SO₂ geri kazanılarak ticari ürünlere dönüştürülmektedir.

İkili alkali prosesleri sodyum bileşiklerinin sorbent olarak kullanıldığı diğer bir yaş desülfürizasyon yöntemidir [18]. Bu yöntemde baca gazındaki SO₂, Na₂CO₃, NaHCO₃, Na₂SO₃, NaOH çözeltileriyle absorplanarak Na₂SO₃, NaHSO₃, Na₂SO₄' e dönüştürülmektedir. Yıkayıcıdan çıkan çözelti ayrı bir reaktörde kireçtaşı veya kireç ile tepkimeye sokularak yeniden sodyum bazlı alkali oluşturmakta ve yıkayıcıya geri beslenmektedir. Reaktörde oluşan CaSO₃ ve CaSO₄ içeren çamur, bir yoğunlaştırıcıya gönderilerek sedimantasyon yoluyla konsantre edilmektedir.



Şekil 3.4 Wellman-Lord prosesi [82]

Yukarıda açıklanan yaş desülfürizasyon sistemlerinde sorbent olarak çeşitli sodyum bileşikleri kullanılmaktadır. Ancak, literatürde çifte karbonat olan doğal tronanın ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) sorbent olarak kullanıldığı herhangi bir yaş desülfürizasyon prosesine rastlanmamıştır. Bu çalışmada, kuru desülfürizasyon proseslerinde sorbent olarak kullanılan tronanın yaş sistemlerdeki kullanılabilirliği de incelenmiştir.

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. Trona Numunelerine Uygulanan Analizler

Trona numunelerinin Na_2CO_3 , NaHCO_3 , SiO_2 , ve nem içeriği ASTM E 359-68 standardına [83] göre belirlenmiştir. Numunelerin kimyasal analiz sonuçları Tablo 4.1’de verilmektedir.

Tablo 4.1 Trona numunelerinin kimyasal analiz sonuçları

Numune Kodu	Na_2CO_3 (%)	NaHCO_3 (%)	SiO_2 (%)	Nem (%)
T1	45.91	37.85	0.185	15.37
T2	44.05	38.19	0.970	14.68

Numunelerin, gözeneklilik, yüzey alanı, ortalama gözenek yarıçapı ve yoğunluk gibi fiziksel özellikleri civa porozimetresi ve BET yüzey alanı ölçer kullanılarak saptanmıştır; sonuçlar Tablo 4.2’de özetlenmiştir.

4.1.1. Civa porozimetresi ile gözeneklilik ölçümü

Katıların gözenekliliğinin ve gözenek çap dağılımlarının civa porozimetresi kullanılarak ölçülmesi, civanın yüksek yüzey gerilimi nedeni ile katı yüzeylerini ıslatmaması prensibine dayanmaktadır. Islatma açısı 90° ’den büyük olan bir sıvı, küçük gözeneklere yüzey gerilimi nedeni ile kendiliğinden giremez; sıvının gözeneğin içine girmesi ancak bir dış basınç etkisi ile gerçekleşebilmekte ve uygulanması gereken basıncın büyüklüğü gözenek çapına bağlı olmaktadır. Gözenek çapı küçüldükçe uygulanması gereken basınç artmaktadır. Gözenek çapı ve basınç arasındaki ilişki Washburn eşitliği ile ifade edilmektedir [84].

$$p \cdot r = - 2 \cdot \gamma \cdot \cos \theta \quad (4.1)$$

p : Uygulanan basınç (Pa),

r : Gözenek yarıçapı (μm),

γ : Civanın yüzey gerilimi (N/m),

θ : Civanın ıslatma açısı

Bir civa porozimetresi genel olarak iki kısımdan oluşmaktadır:

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

Bu çalışmada kullanılan civa porozimetresi de (Şekil 4.1)

1) Quantachrome FILLING APPARATUS (Doldurma Hücresi) ve

2) Quantachrome AUTOSCAN-33 (Basınç Hücresi)

olmak üzere iki kısımdan oluşmaktadır.

Gözenekliliği ölçülecek numune, tartımı alındıktan sonra cam ölçüm kabına (penetrometre) (Şekil 4.2) konulmakta ve ölçüm kabı doldurma hücresine yerleştirilmektedir; burada numuneyi içeren ölçüm kabına vakum uygulanmakta ve mutlak basınç yaklaşık 6.7 Pa değerine düşürüldükten sonra, seçici vananın konumu değiştirilerek ve basınç yavaş yavaş 10.4-13.8 kPa’ a kadar artırılarak ölçüm kabının civa ile dolması sağlanmaktadır; doldurma hücresinin basıncı atmosferik basınca kadar yükseltilerek yarıçapı 200-7 μm aralığında olan gözeneklerin hacmi ölçülmektedir.

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

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

Deneysel olarak ölçülen bu ham veriler, bir paket bilgisayar programı yardımı ile, değerlendirilmekte ve numunenin toplam gözenek hacmi ile gözenek çap dağılımı saptanabilmektedir.

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

4.1.2. Yüzey alanı ölçümü

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

Brunauer, Emmett ve Teller (BET) çok katlı adsorpsiyon için basit bir izoterm modeli geliştirmiş ve bu modeli tek tabaka kapasitesinin ve yüzey alanının elde edilmesinde kullanmışlardır. Aşağıdaki eşitlikleri verilen BET modeli günümüzde yüzey alanı hesaplamasında en çok kullanılan yöntemdir [85].

$$V_a = \frac{V_m C P}{(P_o - P) [1 + (C - 1) P/P_o]} \quad (4.2)$$

$$C \propto \exp \frac{q_1 - q_L}{R^* T} \quad (4.3)$$

V_a : P basıncında adsorplanan gaz hacmi,

V_m : Yüzeyin monomoleküler tabaka halinde kaplandığı zamanki gaz hacmi,

C : Sabit,

P_o : Adsorplanan gazın doymunluk buhar basıncı,

q_1 : Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı,

q_L : Adsorplanan gazın sıvılaşıma ısısı,

R : Gaz sabiti,

T : Mutlak sıcaklık

5.2 no'lu eşitlik aşağıdaki gibi lineerleştirilebilir ve $P/[V_a (P_o-P)]$ 'ye karşı P/P_o grafiğe çizildiğinde elde edilen doğrunun kayımı ve eğiminden V_m ve C değerleri elde edilebilir.

$$\frac{P}{V_a * (P_o - P)} = \frac{1}{V_m * C} + \frac{C - 1}{V_m * C} \left[\frac{P}{P_o} \right] \quad (4.4)$$

Bazı durumlarda V_a 'ya karşı P/P_o noktalarının serisini elde etmek zordur veya uygun değildir. Bu koşullarda lineer kısmın en uç noktasına yakın olan tek bir nokta belirlenir ve 4.4 no'lu eşitlikteki kayım teriminin eğime göre genellikle küçük olduğu kabul edilerek, doğrunun orijinden geçtiği varsayılır; eğim çok az bir değişim gösterir. Bu durumda $1/(V_m * C) = 0$ veya $C \gg 1$ olacaktır. Eğer $C \gg 1$ ise, $C - 1 \approx C$ 'dir. 4.4 no'lu eşitlik aşağıdaki gibi basitleştirilir:

$$\frac{P}{V_a * (P_o - P)} = \left[\frac{1}{V_m} \right] \left[\frac{P}{P_o} \right]. \quad (4.5)$$

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

$$S = \frac{V_m * \sigma * N_A}{m * V_o} \quad (4.6)$$

σ : Tek bir adsorplanmış gaz molekülü tarafından kaplanan alan

N_A : Avogadro sayısı

m : Adsorplayıcının kütlesi

V_o : Gazın molar hacmi

Bu çalışmada, numunelerin BET yüzey alanları Quantachrome marka NOVA 1200 model bir yüzey alanı ölçer kullanılarak belirlenmiştir (Şekil 4.3). Yüzey alanı ölçülecek numune, cam ölçüm kabına konulduktan sonra, vakumda ve 378 K'de gaz giderme işlemine tabi tutulmuştur. Bu işlemten sonra numune, yüzey alanı ölçme bölümüne yerleştirilmiş ve adsorplanan gaz olarak azot kullanılmış, çoklu nokta BET yöntemi ile yüzey alanı ölçülmüştür.

Tablo 4.2 Trona numunelerinin fiziksel özellikleri

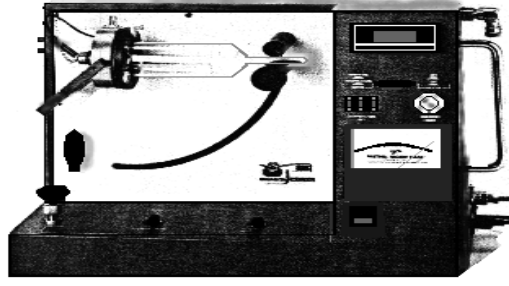
Numune Kodu	Yığın Yoğunluğu (g/cc)	Gözenek Hacmi (cc/g)	Yüzey Alanı (m ² /g)	Ort.Gözenek Yarıçapı (µm)
T1	1.6311	0.1050	0.5393	0.3894
T2	1.5235	0.1698	1.3031	0.2606

4.2. Sülfatasyon Deney Koşulları

4.2.1. Kuru sistemde gerçekleştirilen kalsinasyon ve sülfatasyon deneylerinin koşulları

Trona numunelerinin kuru sistemdeki sülfatasyonu, termogravemetrik analiz prensibine göre çalışan bir sistem kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu sistemde; 90 mm çapında ve 115 mm yüksekliğinde bir reaktör kullanılmış ve reaktör sıcaklığı, demir-konstantan ısılıçifti kullanılarak kontrol edilmiştir. Sülfatlanacak sorbent, çapı 51 mm olan cam kaba ince bir tabaka halinde yayılarak reaktöre yerleştirilmiştir (Şekil 4.4).

Sülfatasyon deneylerinde numuneler önce kalsine edilmiş, daha sonra da sülfatlanmıştır. Kalsinasyon sıcaklığının, sorbentin gözenekliliğine, ortalama gözenek yarıçapına ve yüzey alanına olan etkisini incelemek ve optimum kalsinasyon sıcaklığını belirlemek amacıyla, T1 numunesinin kalsinasyonu 423, 473 ve 523 K'de gerçekleştirilmiştir. Tane boyutu <250µm olan trona numuneleri, bileşimi %10 CO₂, %5 O₂ ve %85 N₂ olan ve 355 cc/dak debiye sahip gaz akımı ile dinamik koşullar altında kalsine edilmiştir.

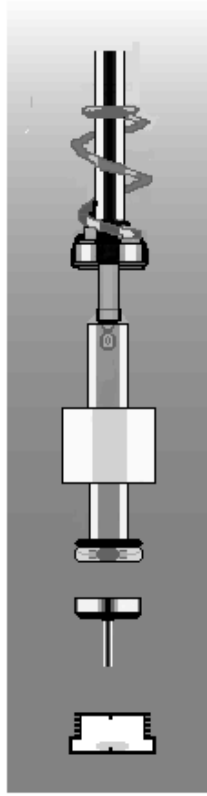


(a)

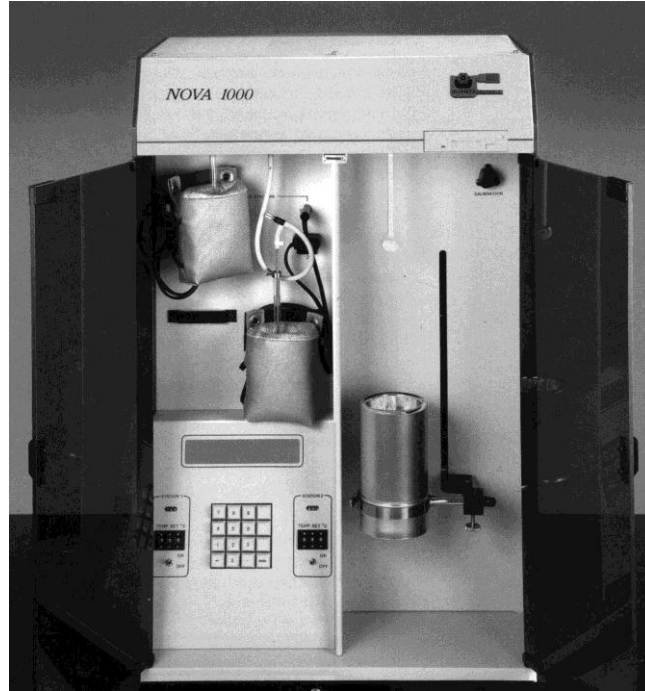


(b)

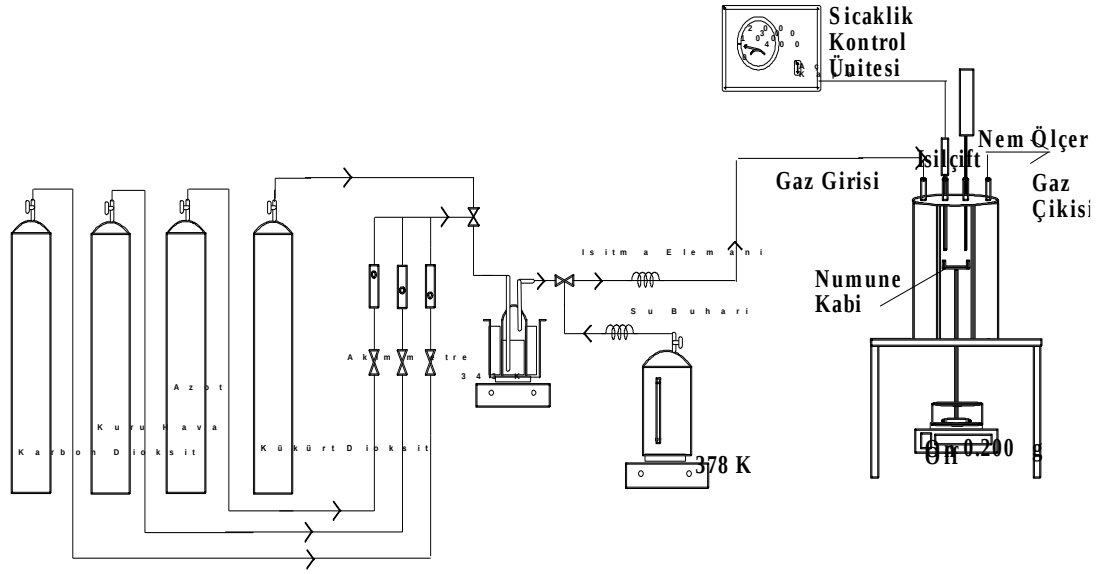
Şekil 4.1 Gözeneklilik ölçümünün yapıldığı civa porozimetresi
(a) Quantachrome FILLING APPARATUS (doldurma hücresi)
(b) Quantachrome AUTOSCAN-33 (basınç hücresi)



Şekil 4.2. Gözeneklilik ölçümünde kullanılan numune kabı



Şekil 4.3 Yüzey alanı ölçümünde kullanılan cihaz



Şekil 4.4 Kuru sistem sülfatasyon deney düzeneği

Farklı sıcaklıklarda (423, 473 ve 523 K) kalsine edilmiş T1 numunesinin fiziksel özellikleri Tablo 4.3’de verilmiştir.

Tablo 4.3 Farklı sıcaklıklarda kalsine edilmiş trona numunesinin fiziksel özellikleri

Numune Kodu	Kalsinasyon Sıcaklığı [K]	Yığın Yoğunluğu (g/cc)	Gözenek Hacmi (cc/g)	Yüzey Alanı (m ² /g)	Ort.Gözenek Yarıçapı (µm)
T1	423	1.1562	0.3961	11.3615	0.0697
	473	1.1869	0.3589	8.2987	0.0865
	523	1.8370	0.3756	6.3846	0.1177

Trona numuneleri, %10 CO₂, %5 O₂ ve %85 N₂ bileşimine sahip 355 cc/dak debideki gaz karışımında kalsine edildikten sonra, gaz karışımına 5000 ppm derişiminde SO₂ ilave edilerek sülfatasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Gaz akımının SO₂ derişimi, Neutronics marka SO 103 model ölçüm cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Sıcaklığın sülfatasyona olan etkisini görebilmek için, tepkime iki farklı sıcaklıkta (423 ve 473 K) gerçekleştirilmiştir.

Kalsine edilmiş numunelerin sülfatasyonu sonucunda ağırlıklarında meydana gelen artış saptanarak toplam sülfatasyon kapasiteleri ve sülfatasyon tepkime dönüşümleri hesaplanmıştır.

Sülfatasyon süresi sonunda (60 dakika), numunede meydana gelen ağırlık değişimleri, Scaltec marka SBA 41 model hassas terazi kullanılarak saptanmıştır.

4.2.2. Yaş sistemde gerçekleştirilen sülfatasyon deneylerinin koşulları

Yaş sistemde gerçekleştirilen sülfatasyon deneylerinde, manyetik olarak karıştırılabilen 55 mm çapında ve 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 4.5).

Tronanın yaş sistemdeki sülfatasyon özelliklerini belirlemek için gerçekleştirilen deneylerin, birinci aşamasında, kimyasal bileşimleri birbirine çok yakın olduğu için (Tablo 4.1) sadece T1 kodlu trona numunesinin %1 ve %3' lük çözeltileri sülfatlanmıştır. Bu amaçla, toplam 200 cc' lik sorbent çözeltisi içeren reaktör su banyosuna yerleştirilerek 700 rpm hızda karıştırılmaya başlanmış ve çözeltinin istenen sıcaklıkta sabitlenmesi sağlanmıştır. Sıcaklık sabitlendikten sonra %10 CO₂, %5 O₂, %85 N₂ ve 5000 ppm SO₂ içeren 100 cc/dak debisindeki gaz karışımı reaktördeki çözelti içerisinden geçirilerek sülfatasyon başlatılmıştır.

Sülfatasyon sırasında sorbent çözeltisinin absorbladığı SO₃⁻² iyonu miktarı kimyasal analiz yapılarak belirlenmiştir. Bu amaçla, sülfatasyon başlangıcından itibaren her saat başı reaktörden 1cc numune alınarak, SO₃⁻² içeriği iyodometrik yöntemle göre [86] belirlenmiştir. Bu amaçla, 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 eşitlik kullanılarak hesaplanmış ve sülfatasyon tepkimesi, çözeltinin SO₃⁻² içeriği sabit kalana kadar devam ettirilmiştir.

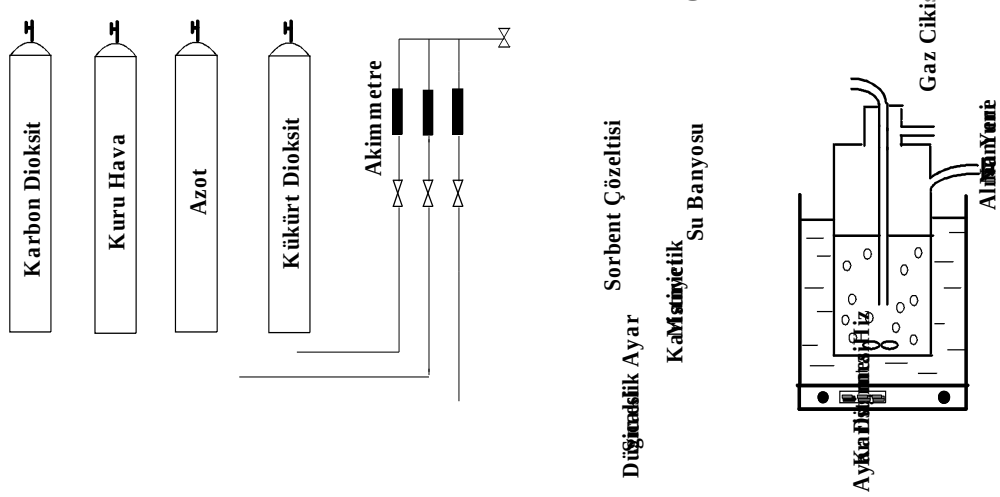
$$C = \frac{(A - B) * M * 40000}{ml \text{ numune}} \quad (4.7)$$

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

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

C: Numunenin SO₃⁻² içeriği (mg SO₃⁻²/l)

M: KI-KIO₃ çözeltisinin molaritesi



Şekil 4.5 Yaş sistem sülfatasyon deney düzeneği

Doğal trona çözeltilerinin farklı derişim, sıcaklık ve süredeki sülfatasyon kapasiteleri belirlendikten sonra, ikinci aşama olarak katkı maddelerinin etkisi incelenmiştir. Bu aşamada %1' lik trona çözeltisine, çözelti içindeki Mg⁺² iyonu derişimi 1000, 2000, 3000, 4000 ve 5000 ppm olacak şekilde farklı miktarlarda MgO ilave edilerek 298 K' de sülfatlanmıştır. Optimum Mg⁺² iyonu derişimi belirlendikten sonra optimum Mg⁺² iyonu derişimini sağlayan oranda MgSO₄.7H₂O ve Mg(OH)₂ ilave edilerek bu bileşiklerin sülfatasyon tepkimesini nasıl etkiledikleri gözlenmiştir.

Katkı maddesi olarak kalsiyum bileşiklerinin etkisini incelemek için ise %1' lik trona çözeltisine, çözelti içindeki Ca⁺² iyonu derişimi 4000 ppm olacak şekilde CaO, Ca(OH)₂ ve CaCO₃ ilave edilerek 298 K' de sülfatlanmıştır.

4.3. Sonuçların Değerlendirilmesi

4.3.1. Kuru sistemde gerçekleştirilen kalsinasyon ve sülfatasyon deney sonuçlarının değerlendirilmesi

Baca gazı desülfürizasyon proseslerinde sorbent olarak kullanılan trona numunelerinin sülfatasyon tepkimesi, Şekil 4.4' de gösterilen ve Bölüm 4.2.1' de tanıtılan sistemde gerçekleştirilmiştir.

Desülfürizasyon proseslerinde sorbent olarak kullanılan trona, ısıнын etkisiyle önce kalsine olmakta ve oluşan aktif ürün (Na_2CO_3), SO_2 ile tepkimeye girmektedir. Kalsinasyonun gerçekleştiği sıcaklık, oluşan ürünün fiziksel özelliklerini önemli ölçüde etkilediği için buna bağlı olarak desülfürizasyon verimi de değişmektedir [35-37]. Bu nedenle, sülfatasyon deneylerinin sonuçları, tronanın kalsinasyonu ve daha sonra sülfatasyonu olmak üzere iki kısımda değerlendirilmiştir.

4.3.1.1. Kalsinasyon deney sonuçlarının değerlendirilmesi

Tronanın sülfatasyonundan önce gerçekleşen kalsinasyon tepkimesinin koşulları, oluşan kalsine ürünün fiziksel özelliklerini ve buna bağlı olarak da ikinci aşamada gerçekleşen sülfatasyon tepkimesini etkilemektedir. Kalsinasyon koşullarının, kalsine ürünün fiziksel özelliklerine etkisini göstermek için T1 numunesi farklı sıcaklıklarda kalsine edilmiş ve elde edilen sonuçlar Tablo 4.3'de özetlenmiştir.

Tablo 4.2 ve 4.3 incelendiğinde, orijinal trona numunesinin yığın yoğunluğunun 1.6311 g/cc olduğu ve bu değer 423 K'de yapılan kalsinasyon sonucunda 1.1562 g/cc'e düştüğü görülmektedir; bu azalmanın nedeni, kalsinasyon sırasında hidrat suyu ve CO_2 çıkışı sonucu numunelerin ağırlıklarında azalma olmasına karşın, hacimlerinde önemli bir değişikliğin olmamasıdır.

Orijinal trona numunesinin toplam gözenek hacmi 0.1050 cc/g iken bu değer 423 K'de gerçekleştirilen kalsinasyon sonucunda en yüksek değerine (0.3961 cc/g) ulaşmıştır. Benzer şekilde, orijinal numunenin yüzey alanı 0.5393 m²/g iken 423 K'deki kalsinasyon sonucu bu değer 11.3615 m²/g olmuş; buna karşılık, ortalama gözenek yarıçapı değeri 0.3894 µm'den 0.0697 µm'ye düşmüştür. Bütün bu sonuçlar, kalsinasyon işleminin fiziksel özellikleri önemli ölçüde değiştirdiğini göstermektedir. Yapılan çalışmalarda, sodyum bikarbonat'ın (NaHCO_3)

kalsinasyonu sonucunda oluşan ürünün (Na_2CO_3), daha küçük tanecik yapısına ve küresel şekle sahip olduğu; ayrıca, tanecikler arası boşluğun da daha fazla olduğu belirtilmiştir [39,80].

Sıcaklığın kalsine edilmiş ürünün fiziksel özelliklerine etkisini izlemek amacıyla, farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen kalsinasyon işlemlerinin sonuçlarının özetlendiği Tablo 4.3 incelendiğinde, kalsine ürünün yığın yoğunluğu, yüzey alanı ve ortalama gözenek yarıçapının, kalsinasyon sıcaklığından etkilendiği görülmektedir. Kalsinasyon sıcaklığının artmasıyla, numunenin yığın yoğunluğunu ve ortalama gözenek yarıçapı artmış, yüzey alanı ise azalmıştır. Bu değişimlerin nedeni, sinterleşmenin başlamasıyla taneciklerin büzülmesi ve birbirine yapışmasından dolayı hacmin küçülmesi, mikroporların kapanması veya birleşmesi sonucu daha büyük boyutta gözeneklerin oluşmasıdır.

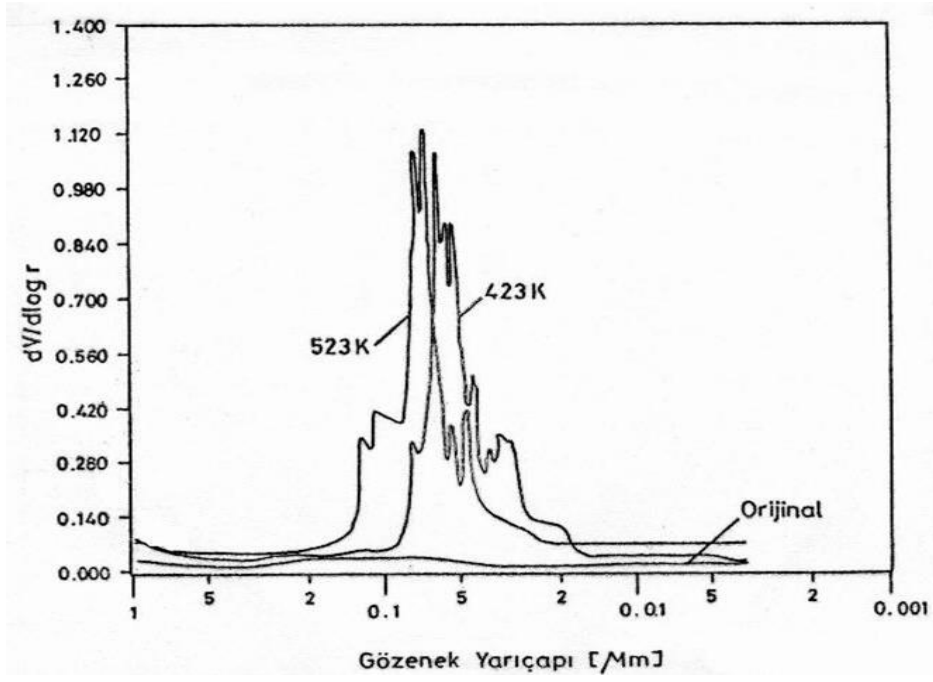
T1 numunesinin gözenek yarıçap dağılımının kalsinasyon sıcaklığıyla olan değişimi Şekil 4.6’da görülmektedir. Grafik incelendiğinde, gözenek yarıçap dağılımını gösteren eğrideki pik’in, kalsinasyon sıcaklığının artması sonucu, sinterleşme nedeniyle, daha büyük gözenek yarıçapına doğru kaydığı görülmektedir.

Toplam gözenek hacminin kalsinasyon sıcaklığıyla olan değişimi incelendiğinde ise (Şekil 4.7) kalsinasyon sıcaklığının toplam gözenek hacmini çok fazla etkilemediği; ancak, artan kalsinasyon sıcaklığıyla ortalama gözenek yarıçapının büyüdüğü gözlenmektedir. Ortalama gözenek yarıçapının büyümesi sonucu, numunelerin yüzey alanlarında azalma meydana gelmiştir.

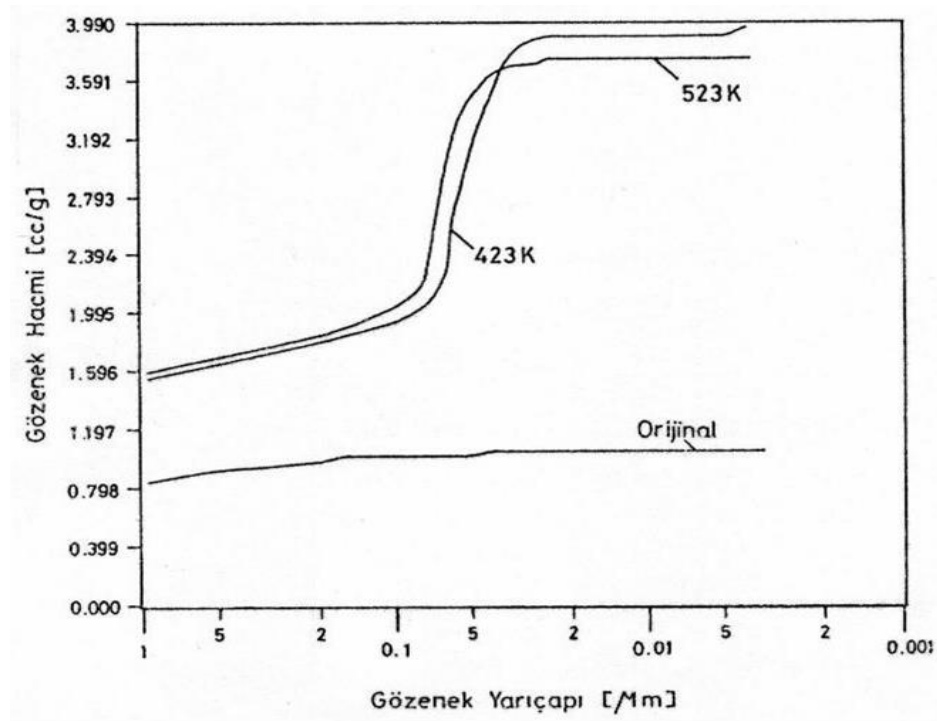
Yukarıda özetlenen sonuçlardan, trona numunesi için optimum kalsinasyon sıcaklığının 423 K olduğu ortaya çıkmaktadır.

Trona’nın kalsinasyon ve sinterleşmesi sonucu fiziksel yapısında meydana gelen değişimlerini gösteren fotoğraflar Olympus S2-PT model bir mikroskop kullanılarak, x40 büyütme ile çekilerek Şekil 4.8’de verilmiştir.

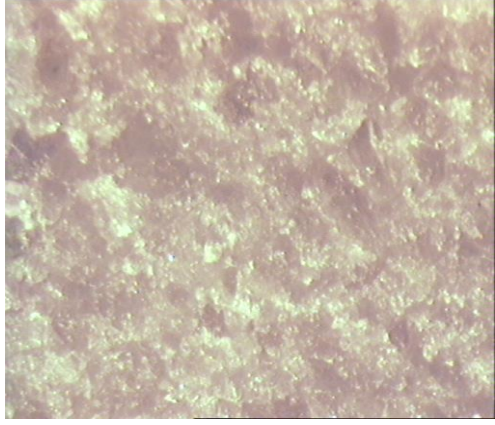
Fotoğraflar incelendiğinde, numunenin kalsinasyonunun başlangıcında (~ 373 K) gözenekli yapının oluşmaya başladığı, optimum kalsinasyon sıcaklığında (423 K) bu yapının belirginleştiği ve daha yüksek sıcaklıklarda ise (523 K) sinterleşmenin başlayarak gözeneklerin kapandığı açıkça görülmektedir.



Şekil 4.6 T1 numunesinin gözenek yarıçap dağılımının kalsinasyon sıcaklığıyla değişimi



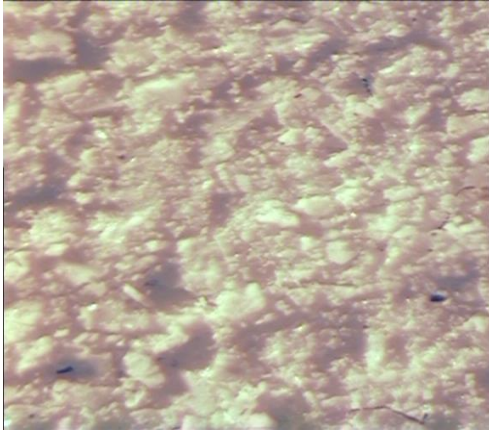
Şekil 4.7 T1 numunesinin toplam gözenek hacminin kalsinasyon sıcaklığıyla değişimi



(a)



(b)



(c)



(d)

Şekil 4.8 T1 numunesinin farklı sıcaklıklardaki fotoğrafları

a) 298 K;

b) 373 K;

c) 423 K;

d) 523 K

4.3.1.2. Sülfatasyon deney sonuçlarının değerlendirilmesi

Trona numunelerinin sülfatasyonuna sıcaklığın etkisini gösterebilmek için, numuneler optimum kalsinasyon sıcaklığı olan 423 K'de ve sinterleşmenin gözlemlendiği sıcaklıkta (473 K) sülfatlanmıştır. T1 numunesinin 423 K'de gerçekleştirilen sülfatasyonu sonucu elde edilen eğri Şekil 4.9'da görülmektedir.

Kalsine edilmiş numunelerin sülfatasyonu sonucunda ağırlıklarında meydana gelen artışlar deneysel olarak ölçülmüş; bu değerler kullanılarak numunelerin toplam sülfatasyon kapasiteleri ile sülfatasyon yüzdeleri hesaplanmış ve sonuçlar Tablo

4.4’de verilmiştir. Sülfatasyon tepkimesi için sodyum karbonat dönüşümü aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplanmıştır [79,80].

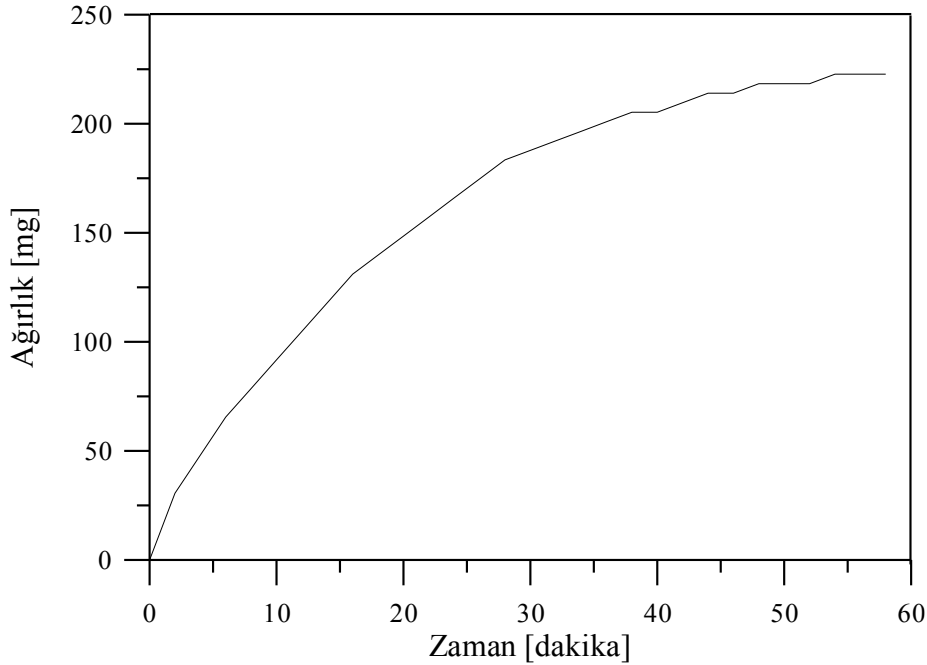
$$\text{Na}_2\text{CO}_3 \text{ dönüşümü (\%)} = \frac{\Delta W / (M_1 - M_2)}{(W_s / M_2)} \cdot 100 \quad (4.8)$$

W_s = Kullanılan sorbentin miktarı (mg),

ΔW = Sülfatasyon sonucunda gerçekleşen ağırlık artışı (mg),

M_1 = Na_2SO_3 molekül ağırlığı (mg/mmol),

M_2 = Na_2CO_3 molekül ağırlığı (mg/mmol),



Şekil 4.9 T1 numunesinin sülfatasyon TG eğrisi

Tablo 4.4’deki sonuçlar incelendiğinde, numunelerin sülfatasyon tepkimeleri için dönüşümlerin %80.60-99.52 arasında, toplam sülfatasyon kapasitelerinin ise, 187.77-152.07 mg SO_2 /g sorbent arasında değiştiği; ayrıca, toplam sülfatasyon kapasiteleri ile Na_2CO_3 dönüşümlerinin kalsinasyon sıcaklığından önemli derecede etkilendiği görülmektedir. Her iki trona numunesi de optimum kalsinasyon sıcaklığında (423 K) kalsine edilerek aynı sıcaklıkta sülfatlandığında en yüksek sülfatasyon kapasitesi ve dönüşüm oranı elde edilmiştir. Sinterleşmenin olduğu 523 K’de kalsine edilerek, 423 K’de sülfatlanan T1 kodlu numunenin toplam sülfatasyon kapasitesi ve dönüşümü de beklendiği gibi en düşük değeri almıştır. Kalsinasyon ve sülfatasyon

sıcaklığının 423 K'den 473 K'e çıkarılması da her iki numunenin sülfatasyon kapasitesinin ve dönüşümlerinin azalmasına neden olmuştur.

Tablo 4.4 Trona numunelerinin sülfatasyon sonuçları

Numune Kodu	Kalsinasyon Sıcaklığı (K)	Sülfatasyon Sıcaklığı (K)	Toplam Sülfatasyon Kapasitesi (mg SO ₂ /g sorbent)	Na ₂ CO ₃ Dönüşümü (%)
T1	423	423	187.77	99.52
	473	473	165.00	87.45
	473	423	178.40	94.55
	523	423	152.07	80.60
T2	423	423	182.99	96.98
	473	473	170.40	90.31

Doğu [81] yaptığı çalışmada, tronayı farklı sıcaklıklarda kalsine etmiş ve kalsinasyon sıcaklığının ürünün gözenek yapısı ile SO₂ giderme verimine etkisini incelemiştir. Farklı sıcaklıklarda (423-623 K) kalsine edilmiş soda peletlerinin gözenek boyut dağılımları incelendiğinde, düşük sıcaklıklarda kalsinasyonla elde edilen sodanın mikrogözenekliliğinin daha yüksek olduğu; sıcaklık arttıkça mikrogözenekliliği ve mikrogözenek yüzey alanının önemli ölçüde azaldığı saptanmıştır. Farklı sıcaklıklarda kalsine edilmiş numunelerin sülfatasyonları sonucunda, kalsinasyon sıcaklığı arttıkça numunelerin kükürt dioksit'e karşı olan aktivitelerinin azaldığı saptanmıştır. Wang ve arkadaşları da [39] sodyum bikarbonat'ın kalsinasyon tepkimesiyle ilgili yaptıkları çalışmada, Doğu'nun [81] gözlemlerine benzer sonuçlar elde etmişlerdir. 373-473K aralığında iki farklı sistemde gerçekleştirilen kalsinasyon tepkimeleri sonucunda, düşük sıcaklıkta kalsinasyonla elde edilen sodanın mikrogözenek hacminin ve yüzey alanının daha büyük olduğu saptanmıştır. Bu nedenle, düşük sıcaklıkta kalsinasyon ile elde edilen sodanın sülfatasyon tepkimesi için daha aktif ve uygun bir sorbent olacağı belirtilmiştir.

Bu çalışmada da kalsine trona numunelerinin gözeneklilik ölçüm verileri, yukarıda özetlenen çalışmalardaki gibi, gözenek boyutuna göre sınıflandırılarak değerlendirilmiş ve sonuçlar Tablo 4.5'da özetlenmiştir. Yapılan sınıflandırmada,

yarıçapı 0.004-0.1 μm aralığında olan gözenekler mikrogözenek, yarıçapı 0.1 μm 'den büyük olanlar ise makrogözenek olarak kabul edilmiştir [79,81,87]. Tablo 4.5 incelendiğinde, düşük sıcaklıklarda elde edilen aktif sodanın mikrogözenekliliğinin daha yüksek olduğu, kalsinasyon sıcaklığının artmasıyla mikrogözenek yüzey alanının azaldığı gözlenmiştir. Numunelerin toplam gözenek hacmi değerlerinde de benzer bir durum söz konusudur. Kalsinasyon sıcaklığının artmasıyla mikrogözeneklerin hacmi azalmaktadır. Bu sonuçlarda, düşük sıcaklıkta kalsinasyon ile edilen sodanın sülfatasyon tepkimesindeki aktivitesinin daha yüksek olacağını ortaya koymaktadır.

Tablo 4.5 T1 numunesinin farklı sıcaklıklarda kalsinasyonu sonucu elde edilen aktiflenmiş sorbentlerin mikrogözenek hacmi ve yüzey alanı

Sıcaklık (K)	Gözenek Yarıçapı (μm)	Yüzey Alanı (m^2/g)	Gözenek Hacmi (cc/g)
423	0.004-0.1	10.9455	0.2044
473	0.004-0.1	7.7457	0.1880
523	0.004-0.1	5.7166	0.1689

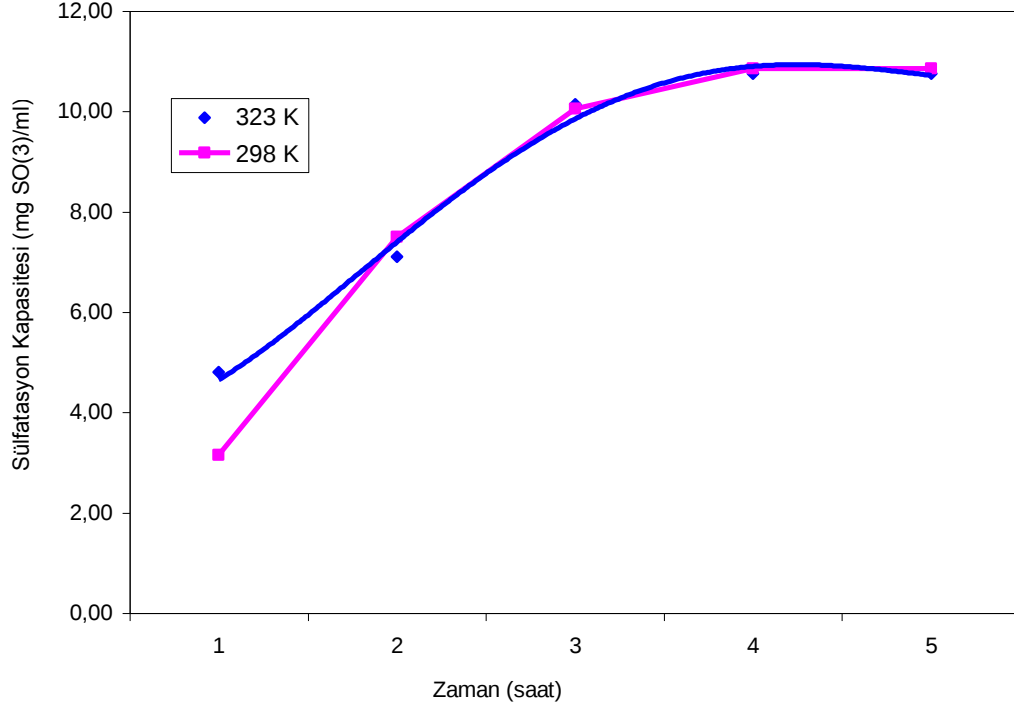
4.3.2. Yaş sistemde gerçekleştirilen sülfatasyon deney sonuçlarının değerlendirilmesi

Yaş baca gazı desülfürizasyonu konusunda yapılan çalışmalarda ve endüstriyel uygulamalarda, sülfatasyonun gerçekleştiği yıkayıcıdaki sıcaklık 323 K olarak verilmektedir [88,89]. Bu çalışmada sorbent olarak incelenen T1 kodlu trona numunesinin %1' lik ve %3' lük çözeltileri 323 K' de sülfatlanmıştır. Ayrıca, sıcaklığın sülfatasyon tepkimesine olan etkisini görmek amacıyla aynı çözeltiler 298 K' de de sülfatlanmıştır.

T1 kodlu trona numunesi kullanılarak hazırlanan %1 ve %3' lük trona çözeltilerinin 298 K ve 323 K' de absorpladığı SO_3^{2-} miktarının zamanla değişimi Şekil (4.10-4.11)'deki grafiklerde verilmiştir.

Grafikler incelendiğinde; %1 ve %3' lük trona çözeltilerinin sülfatasyon özelliklerinin sıcaklıktan etkilenmediği ve hemen hemen aynı olduğu görülmektedir. %1' lik trona çözeltisinin 298 ve 323 K' deki sülfatasyon tepkimesi 4 saatte

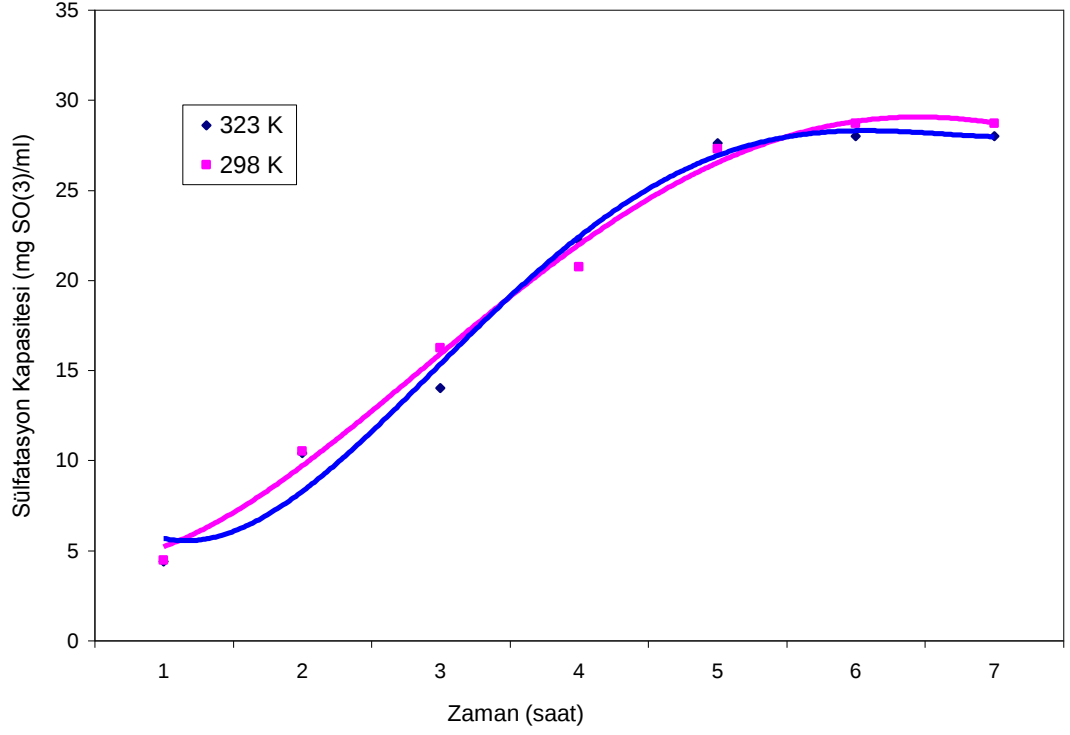
tamamlanmış ve toplam sülfatasyon kapasiteside sırasıyla 10.85 ve 10.75 mg SO₃⁻²/ml aralığında değişmiştir. Buna karşılık %3' lük trona çözeltisinin 298 ve 323 K' deki sülfatasyon tepkimesi 6 saatte tamamlanmış ve toplam sülfatasyon kapasiteleride sırasıyla 28.7 ve 28.0 mg SO₃⁻²/ml olmuştur.



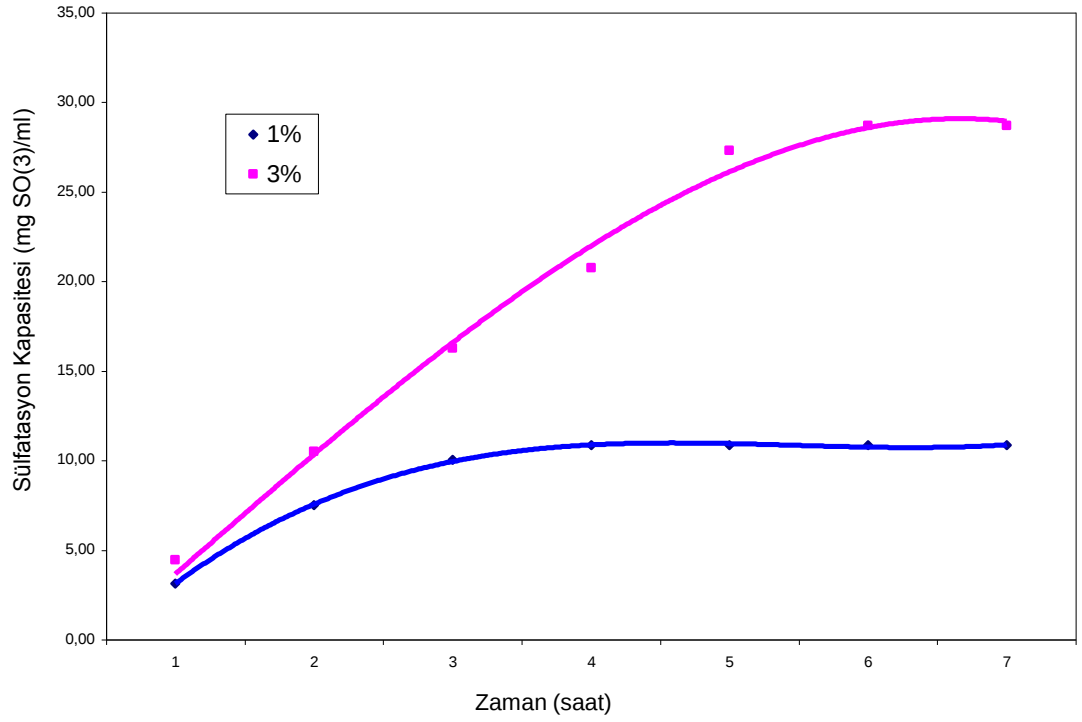
Şekil 4.10 %1' lik trona çözeltisinin 298 K ve 323 K' deki sülfatasyon kapasitesinin zamanla değişimi

Sorbent olarak kireçtaşı/kireç çözeltilerinin kullanıldığı yaş desülfürizasyon proseslerinde sıcaklığın etkisinin incelendiği çalışmalarda [88,89], düşük sıcaklıklarda daha yüksek SO₂ giderme verimleri elde edildiği belirtilmiştir. Ancak, bu çalışmada sorbent olarak kullanılan tronanın sudaki çözünürlüğünün kireçtaşı ve kirece oranla çok yüksek olması bu etkiyi ortadan kaldırmıştır. Ca(OH)₂' in 273 K' de %0.185 olan sudaki çözünürlük değeri, 293 K' de %0.165' e, 323 K' de %0.128 ve 373 K' de %0.077' e düşmektedir. 298 K' deki suda %0.0014 çözünürlük değerine sahip olan CaCO₃ için bu değer, 373 K' de %0.002 olarak ölçülmüştür. Buna karşılık Na₂CO₃ ve NaHCO₃' ın sudaki çözünürlük değerleri 298 K için sırasıyla %30.7 ve %10.3 olarak verimektedir [91,92].

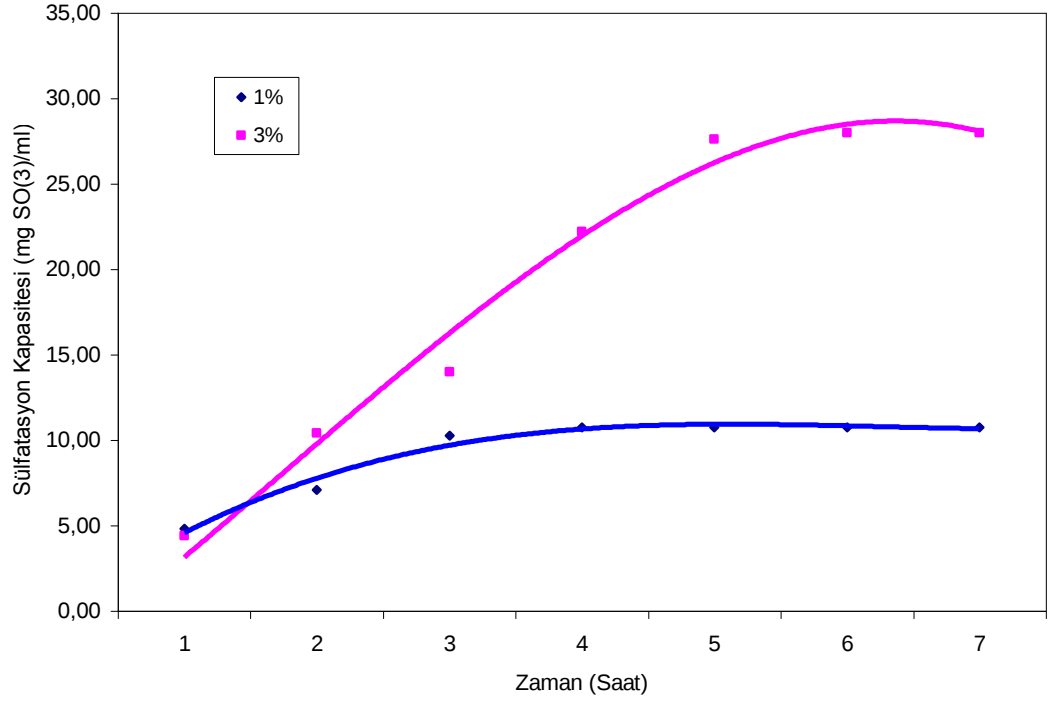
T1 kodlu trona numunesi kullanılarak hazırlanan %1 ve %3' lük sorbent çözeltilerinin, 298 K ve 323 K' de absorpladığı SO₃⁻² miktarının zamanla değişimi Şekil (4.12-4.13)' deki grafiklerde karşılaştırılmalı olarak verilmiştir.



Şekil 4.11 %3' lük trona çözeltisinin 298 ve 323 K' deki sülfatasyon kapasitesinin zamanla değişimi



Şekil 4.12 %1 ve %3' lük trona çözeltilerinin 298 K deki sülfatasyon kapasitesinin zamanla değişimi



Şekil 4.13 %1 ve %3' lük trona çözeltilerinin 323 K'deki sülfatasyon kapasitesinin zamanla değişimi

Grafiklerden görüldüğü gibi, çözeltideki sorbent derişiminin artmasıyla SO₂ ile tepkimeye giren aktif madde miktarı ve buna bağılı olarak toplam sülfatasyon kapasiteleri de artmıştır.

Sorbent derişiminin %1' den %3' e çıkarılmasıyla çözeltilerin sülfatasyon kapasitelerinde meydana gelen artış yüzdesi 298 K ve 323 K için sırasıyla %164.5 ve %160.5 olmuştur. Sonuç olarak, çözeltideki sorbent miktarının %200 (3 kat) arttırılması çözeltilerin toplam sülfatasyon kapasitelerini aynı oranda arttırmamıştır. Benzer sonuçlar bu konuda yapılan çalışmalarda da elde edilmiştir [93-98]. Egan ve Felker [96], %0.5-10 derişime sahip Mg(OH)₂ çözeltilerinin sülfatasyon özelliklerini inceledikleri çalışmalarında, Mg(OH)₂/SO₂ mol oranının 1'den 3'e çıkarılmasıyla çözeltinin absorpladığı SO₂ miktarının %50 arttığını açıklamışlardır. Gleason ve Heacock [97], 1000 ppm SO₂ içeren baca gazının yaş sistemdeki desülfürizasyonunda, sorbent olarak kullanılan kireçtaşı beslemesinin %100'den %140'a çıkarılmasıyla, SO₂ absorpsiyonunun %100'den fazla; SO₂ derişiminin 1600 ppm olması halinde ise yaklaşık %50 arttığını göstermişlerdir. Abad ve arkadaşları [28] ise, benzer bir çalışmada 2000 ppm SO₂ içeren baca gazının temizlendiği yıkayıcıdaki kireç çözeltisinin yoğunluğunun 1.1 kg/m³'den 1.3 kg/m³'e

çıkarılmasıyla SO₂ absorpsiyonunun %37'den %57'ye çıktığını saptamışlardır. Shah [98] pilot ölçekteki bir sistemde gerçekleştirdiği çalışmada, sorbent olarak kullanılan kireçtaşı beslemesini %150'den %329'a çıkardığında, SO₂ absorpsiyonunun %51; sorbent olarak kireç kullandığında ve kireç beslemesini %100'den %225'e çıkardığında absorpsiyonun %29 arttığını gözlemlemiştir. Song ve Park [93], farklı SO₂ derişimine sahip baca gazının desülfürizasyonunu, püskürtmeli kurutucu kullanarak inceledikleri çalışmalarında, sorbent olarak kireç kullanarak, çözeltideki Ca/S mol oranının 1'den 1.4'e çıkarılmasıyla SO₂ giderme etkinliğinin, baca gazındaki SO₂ derişimi 500 ppm iken %75'den %84'e; SO₂ derişimi 2000 ppm iken ise, %38'den %45'e çıktığını açıklamışlardır.

Genel olarak, yukarıda özetlenen sonuçlar toplu halde değerlendirildiğinde, çözelti derişimi ve tepkime süresinin absorplanan SO₃⁻² iyonu miktarını değıştirdiğı, buna karşılık tepkime sıcaklığının absorplanan SO₃⁻² miktarını ihmal edilebilecek ölçüde etkilediğı görölmektedir. Bu değışkenlerin ayrı ayrı ve ortak etkileri, 2³ faktöriyel tasarıma göre istatistiksel olarak da değerlendirilmiştir. 2³ faktöriyel tasarıma göre yapılan bu değıerlendirmede her biri iki seviye olan üç değışkenin belirlendiğı bir deney seti söz konusudur. Gerçekleştirilen deneysel çalışmada uygulanan sülfatasyon koşulları temel alınarak yapılan faktöriyel tasarımda seçilen 3 parametre ve bunların seviyeleri aşağıda verilmiştir.

C:Çözelti derişimi (%) için; 3 (Üst seviye), 1 (Alt seviye), 2 (Temel seviye)
T: Sıcaklık (K) için; 323 (Üst seviye), 298 (Alt seviye), 310.5 (Temel seviye)
t : Süre (h) için; 7 (Üst seviye), 3 (Alt seviye), 5 (Temel seviye)

Faktörlerin temel seviyeleri, üst ve alt seviye belirlendikten sonra aşağıdaki formül ile hesaplanmaktadır [157]:

$$\text{Temel seviye} = \frac{\text{Üst seviye} + \text{Alt seviye}}{2} \quad (4.9)$$

Temel seviye bulunduktan sonra, her bir faktör (4.10), (4.11) ve (4.12) numaralı eşitlikler kullanılarak normalize edilmektedir.

$$X_1 = \frac{C - \text{Temel seviye}}{(\text{Üst seviye} - \text{Alt seviye})/2} \quad (4.10)$$

$$X_2 = \frac{T - \text{Temel seviye}}{(\text{Üst seviye} - \text{Alt seviye})/2} \quad (4.11)$$

$$X_3 = \frac{t - \text{Temel seviye}}{(\text{Üst seviye} - \text{Alt seviye})/2} \quad (4.12)$$

Bu formüllerde;

X_1 = Normalize edilmiş derişim,

X_2 = Normalize edilmiş sıcaklık,

X_3 = Normalize edilmiş süredir.

(4.9)-(4.12) numaralı eşitlikler kullanılarak; T1 kodlu trona çözeltilisinin yukarıdaki değişkenlere göre elde edilen toplam sülfatasyon kapasiteleri ile tasarım matrisi oluşturulmuş ve Tablo 4.6’ da verilmiştir.

Normalize edilmiş faktörlerin toplam sülfatasyon kapasitesine etkisi, “çoklu lineer regresyon” uygulanarak (4.13) eşitliği ile ifade edilmektedir. Ancak, varyans analizi sonucunda bazı değişkenlerin etkisinin ihmal edilebilecek boyutlarda olduğu belirlendikten sonra; korelasyon katsayısı 0.993 olan (4.14) eşitliği türetilmiştir.

Tablo 4.6 T1 kodlu trona çözeltilisinin toplam sülfatasyon kapasitesi ile tasarım matrisi

Deney No	X_1	X_2	X_3	Toplam Sülfatasyon Kapasitesi (mg SO ₃ ⁻² /ml)
1	-1	-1	-1	10.05
2	-1	-1	1	10.85
3	-1	1	-1	10.25
4	-1	1	1	10.75
5	1	-1	-1	16.26
6	1	-1	1	28.70
7	1	1	-1	14.0
8	1	1	1	28.0

$$y = A_0 + A_1 \cdot X_1 + A_2 \cdot X_2 + A_3 \cdot X_3 + A_4 \cdot X_1 \cdot X_2 + A_5 \cdot X_1 \cdot X_3 + A_6 \cdot X_2 \cdot X_3 + A_7 \cdot X_1 \cdot X_2 \cdot X_3 \quad (4.13)$$

$$y = 16.1075 + 5.6325 \cdot X_1 + 3.4675 \cdot X_3 + 3.1425 \cdot X_1 \cdot X_3 \text{ (mg SO}_3^{-2}\text{/ml)} \quad (4.14)$$

(4.14) numaralı eşitlikteki, en büyük katsayıya sahip olan X_1 (derişim) bağımsız değişkeni, toplam sülfatasyon kapasitesini en çok etkileyen faktördür. Bunun yanı sıra, sıcaklık (X_2), süre (X_3) ve derişim-süre etkileşimi ($X_1 \cdot X_3$) de toplam sülfatasyon kapasitesini etkilemektedir. Katsayının pozitif olması, doğru orantılı bir etkinin, negatif olması ise ters orantılı bir etkinin olduğunu göstermektedir. Bu değişkenlerin birbirleriyle olan etkileşimleri ihmal edilebilecek boyutlarda olduğu için, (4.14) eşitliğinde yer almamaktadır.

Normalize edilmiş değerler, gerçek değerlere (4.15), (4.16) ve (4.17) numaralı eşitlikler yardımıyla dönüştürülerek, (4.18) numaralı gerçek regresyon eşitliği elde edilmektedir.

$$X_1 = (C - 2) \quad (4.15)$$

$$X_2 = (T - 310.5) / 12.5 \quad (4.16)$$

$$X_3 = (t - 5) / 2 \quad (4.17)$$

$$y = 13.295 - 3.795 \cdot C - 1.8783 \cdot t + 2.095 \cdot (C \cdot t) \text{ (mg SO}_3^{-2}\text{/ml)} \quad r^2=0.993 \quad (4.18)$$

Elde edilen regresyon eşitliği incelendiğinde; sıcaklığın T1 kodlu trona çözeltisinin toplam sülfatasyon kapasitesine etkisinin ihmal edilecek boyutlarda olduğu ve bu nedenle eşitlikte yer almadığı görülmektedir.

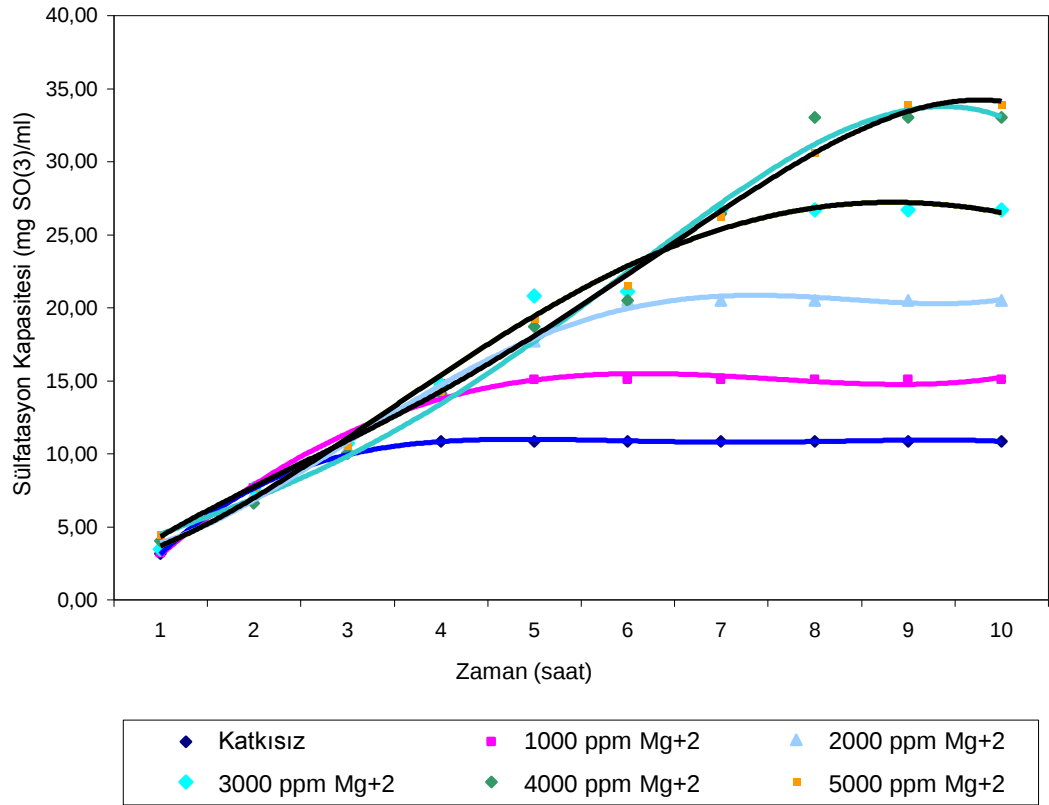
4.3.2.1. İnorganik katkı maddesi içeren trona çözeltilerinin sülfatasyon sonuçlarının değerlendirilmesi

Bu bölümde sülfatasyon kapasitesi düşük olan %1' lik trona çözeltisine ilave edilen magnezyum ve kalsiyum bileşiklerinin sülfatasyon tepkimesine olan etkileri ayrı ayrı değerlendirilmiştir. Katkı maddelerinin etkisinin incelendiği sülfatasyon deneyleri, sıcaklığın sülfatasyon tepkimesini etkilemediği gözönünde bulundurularak yalnız 298 K de gerçekleştirilmiştir.

4.3.2.1.1. Magnezyum bileşiklerinin etkisi

T1 kodlu trona numunesi kullanılarak hazırlanan ve çözeltideki Mg^{+2} iyonu derişimi 1000, 2000, 3000, 4000 ve 5000 ppm olacak şekilde MgO ilavesi yapılan çözeltilerin

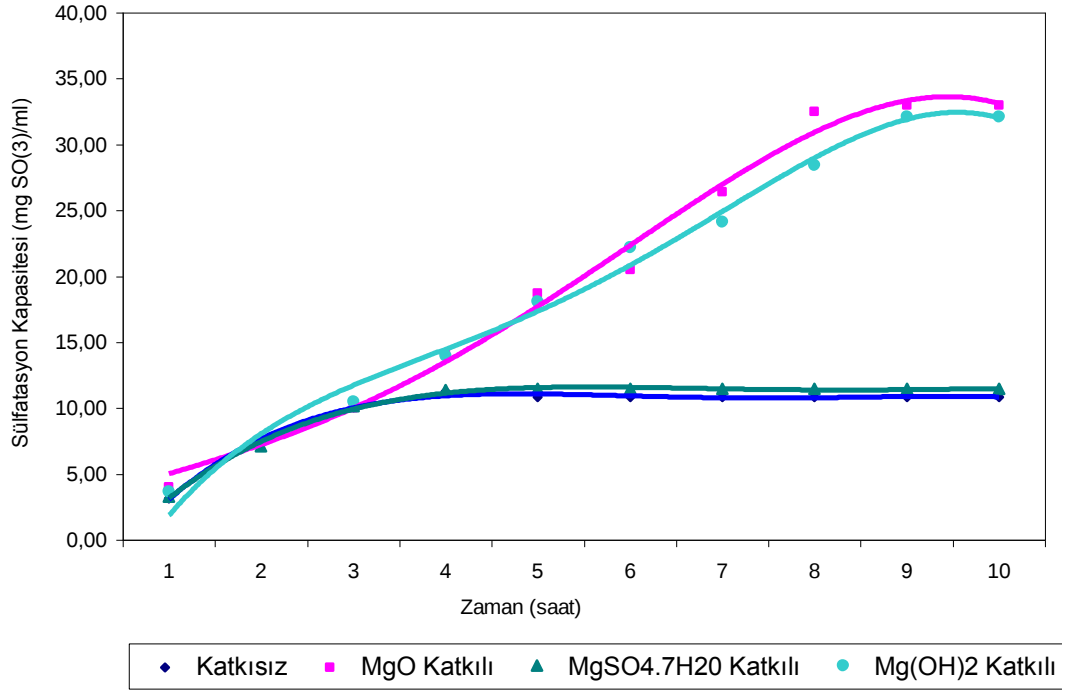
absorpladığı SO_3^{-2} miktarının zamanla değişimini gösteren grafikler Şekil 4.14’ de verilmiştir. Şekil 4.14 incelendiğinde genel olarak çözeltiliye MgO ilavesi sonucu toplam sülfatasyon kapasitesinin arttığı görülmektedir. Katkı maddesi içermeyen trona çözeltilisinin toplam sülfatasyon kapasitesi $10.85 \text{ mgSO}_3^{-2}/\text{ml}$ iken bu değer 1000, 2000, 3000, 4000 ve 5000 ppm Mg^{+2} iyonu içeren çözeltiler için sırasıyla; 15.05, 20.50, 26.7, 33.00 ve 33.90 $\text{mgSO}_3^{-2}/\text{ml}$ olmuştur. Bu sonuçlar, trona çözeltilisindeki Mg^{+2} iyonu derişiminin artmasıyla çözeltilinin toplam sülfatasyon kapasitesinin arttığını ancak, Mg^{+2} iyonu derişiminin 4000 ppm’ den 5000 ppm’ e çıkarılmasının çözeltilinin toplam sülfatasyon kapasitesini değıştirmediğini göstermektedir. Bu nedenle trona çözeltilisindeki optimum Mg^{+2} iyonu derişiminin 4000 ppm olması gerektiğı sonucuna varılmıştır.



Şekil 4.14 %1 lik trona çözeltilisinin sülfatasyon kapasitesine Mg^{+2} iyonu derişiminin etkisi

Şekil 4.14’ deki grafikten çıkarılacak bir diğ er sonuç ise çözeltilideki Mg^{+2} iyonu varlığının toplam sülfatasyon süresini uzattığıdır. Katkısız trona çözeltilisinin sülfatasyonu 4 saatte tamamlanmış; bu süre 1000, 2000, 3000, 4000 ve 5000 ppm Mg^{+2} iyonu içeren çözeltiler için sırasıyla 5, 6, 7, 8 ve 9 saat olmuştur.

Farklı magnezyum bileşiklerinin trona çözeltisinin sülfatasyon özelliğine olan etkisini incelemek amacıyla çözeltiye, Mg^{+2} iyonu derişimi optimum değerde (4000 ppm) olacak şekilde $Mg(OH)_2$ ve $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ tuzları ilave edilmiştir. MgO , $Mg(OH)_2$ ve $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ katkılı trona çözeltisinin absorpladığı SO_3^{-2} iyonu miktarının zamanla değişimi Şekil 4.15’ deki grafikte verilmiştir



Şekil 4.15 Çeşitli magnezyum bileşiklerinin %1’ lik trona çözeltisinin sülfatasyon kapasitesine olan etkisi

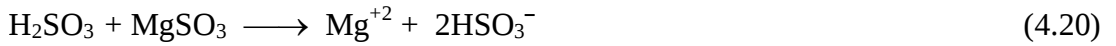
Şekil 4.15 incelendiğinde, MgO ve $Mg(OH)_2$ ilavesinin çözeltinin toplam sülfatasyon kapasitesini arttırdığı, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ ilavesinin ise herhangi bir etkisinin olmadığı görülmektedir. Katkı maddesi içermeyen trona çözeltisinin toplam sülfatasyon kapasitesi $10.85 \text{ mgSO}_3^{-2}/\text{ml}$ iken bu değer MgO , $Mg(OH)_2$ ve $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ katkılı çözeltiler için sırasıyla 33.00 , 32.10 ve $11.45 \text{ mgSO}_3^{-2}/\text{ml}$ olmuştur. Ayrıca, sülfatasyon süresi katkısız ve $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ katkılı çözeltiler için 5 saat iken, MgO ve $Mg(OH)_2$ katkılı çözeltiler için sırasıyla 8 ve 9 saat olmuştur.

Trona çözeltisine MgO ve $Mg(OH)_2$ bileşiklerinin katılmasıyla çözeltiye 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 çözelti için çözünmüş alkalinite, gaz karışımında ki SO₂ ile çözeltide bulunan alkali bileşenlerin tepkimesi sonucu çözeltide oluşan toplam HSO₃⁻² iyonu konsantrasyonu olarak tanımlanmaktadır [99]. Çözeltinin sahip olduğu alkalinite aşağıdaki tepkime uyarınca SO₂' yi absoplar.



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 arttırmaktadır [100].

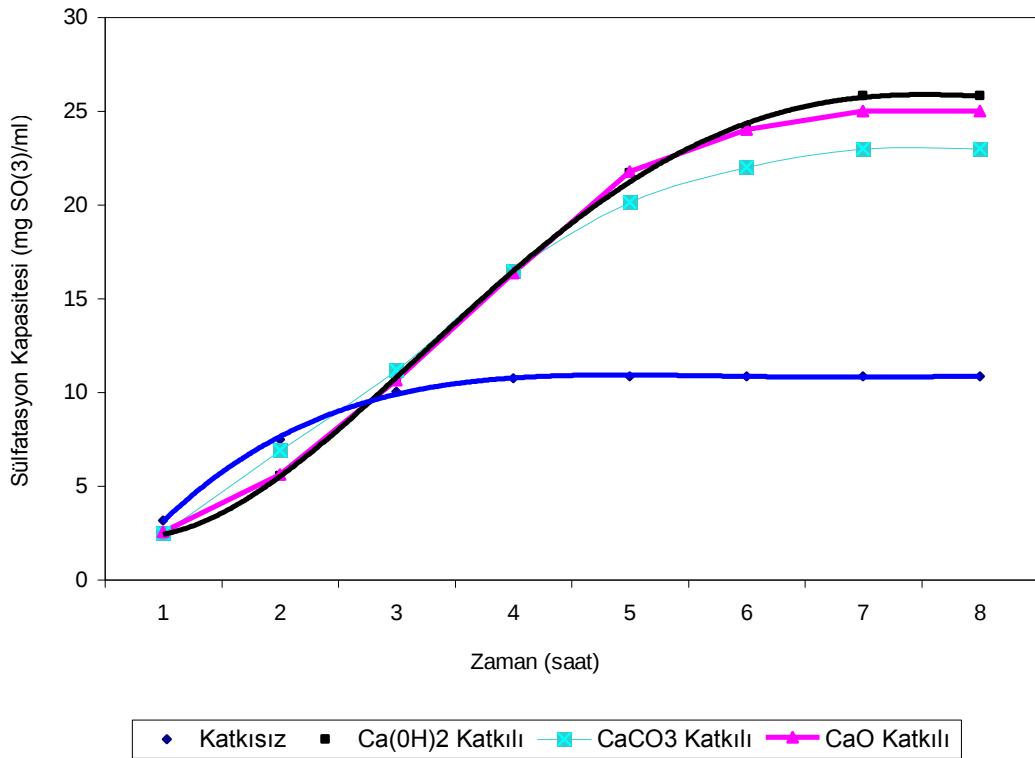


Trona çözeltisine MgSO₄.7H₂O bileşiğinin katılması çözeltinin sülfatasyon kapasitesini hemen hemen hiç değiştirmemiştir (Şekil 4.15). Bunun nedeni, MgSO₄.7H₂O' ın çözünmesi sonucu çözeltiye geçen SO₄⁻² iyonunun SO₃⁻² iyonu ile olan ortak iyon etkisidir.

Cronkright ve Leddy [100], püskürtmeli kule ve venturi yıkayıcı ile baca gazı desülfürizasyonunun gerçekleştiği 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' in çözünmesini engelleyen direnci büyük ölçüde ortadan kaldırdığını ve bunun sonucunda sistemin verimini arttırdığını 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.

4.3.2.1.2. Kalsiyum Bileşiklerinin Etkisi

Bu çalışmada, kalsiyum bileşiklerinin sülfatasyon tepkimesine etkisini incelemek için %1' lik trona çözeltisine, çözelti içindeki Ca^{+2} iyonu derişimi 4000 ppm olacak şekilde CaO , Ca(OH)_2 ve CaCO_3 ilave edilmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.16' daki grafikte gösterilmiştir.



Şekil 4.16 Çeşitli kalsiyum bileşiklerinin %1' lik trona çözeltisinin sülfatasyon kapasitesine olan etkisi

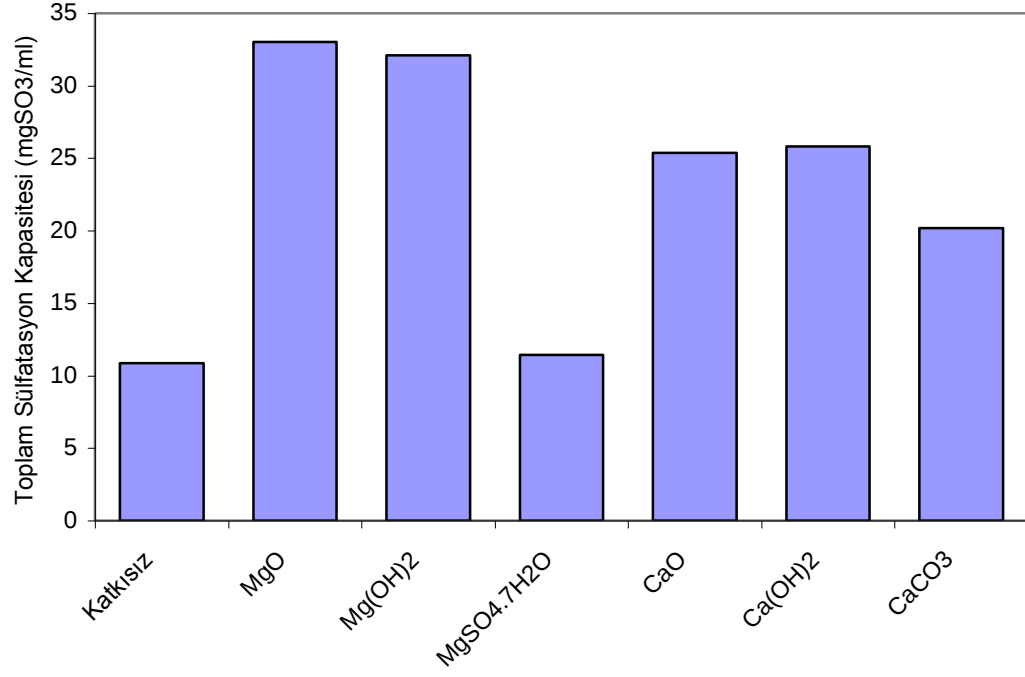
Şekil 4.16 incelendiğinde, %1' lik trona çözeltisine CaO , Ca(OH)_2 ve CaCO_3 ilaveleri çözeltinin toplam sülfatasyon kapasitesini hemen hemen aynı oranda arttırdığı görülmektedir. Ayrıca, farklı kalsiyum bileşikleri içeren trona çözeltisinin absorpladığı SO_3^{-2} iyonu miktarının zamanla değişimi de yaklaşık aynıdır (Şekil 4.16). Katkı maddesi içermeyen trona çözeltisinin toplam sülfatasyon kapasitesi 10.85 $\text{mgSO}_3^{-2}/\text{ml}$ iken bu değer CaO , Ca(OH)_2 ve CaCO_3 katkılı çözeltiler için sırasıyla 25.30, 25.80 ve 21.25 $\text{mgSO}_3^{-2}/\text{ml}$ olmuştur. %1' lik trona çözeltisine CaO , Ca(OH)_2 ve CaCO_3 ilaveleri, sülfatasyon süresinde yaklaşık 2 katına çıkmasına neden olmuştur.

Magnezyum bileşiklerinde olduğu gibi, trona çözeltisine ilave edilen kalsiyum bileşiklerinin çözünmesi sonucu çözeltiye geçen Ca^{+2} iyonu çözeltinin absorpladığı SO_3^{-2} iyonu miktarının ve buna bağlı olarak toplam sülfatasyon kapasitesinin artması sağlanmıştır. Bölüm 2.2.1.' de açıklandığı gibi, bu çalışmada katkı maddesi olarak kullanılan kalsiyum bileşikleri kükürt dioksitin baca gazından giderilmesi amacıyla geliştirilmiş proseslerde en çok kullanılan sorbentlerdir.

4.3.2.1.3. Magnezyum ve kalsiyum bileşiklerinin etkilerinin karşılaştırılması

T1 kodlu trona numunesi kullanılarak hazırlanan %1' lik çözeltiye katılmış olan magnezyum ve kalsiyum bileşiklerinin çözeltinin toplam sülfatasyon kapasitesine olan etkisi Şekil 4.17' de grafikte karşılaştırılmalı olarak verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde, katkı maddesi içermeyen trona çözeltisinin toplam sülfatasyon kapasitesi $10.85 \text{ mgSO}_3^{-2}/\text{ml}$ iken, bu değer çözeltiye MgO , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, CaO , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ve CaCO_3 ilavesi sonucunda sırasıyla %67,12, %66,20, %5,24, %57,20, %57,95, %46,29 oranlarında artmıştır.

Şekil 4.17' de verilen grafikten çıkarılacak bir diğer sonuç, trona çözeltisine katılan kalsiyum bileşiklerinin çözeltinin toplam sülfatasyon kapasitesini MgO ve $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ' e kıyasla daha az oranda artırdığıdır. Magnezyum ve kalsiyum bileşiklerinin trona çözeltisinin sülfatasyon kapasitesinde meydana getirdiği bu farklılığı açıklayabilmek için 4000 ppm Mg^{+2} ve Ca^{+2} iyonu içerecek şekilde MgO ve $\text{Ca}(\text{OH})_2$ bileşiklerinden hazırlanan çözeltiler aynı koşullarda sülfatlanmıştır. Bu çözeltilerin toplam sülfatasyon kapasiteleri MgO için $24.15 \text{ mgSO}_3^{-2}/\text{ml}$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ için ise $15.55 \text{ mgSO}_3^{-2}/\text{ml}$ olarak bulunmuştur. Görüldüğü gibi magnezyum bileşiklerinin SO_2 ' e olan reaktivitesi kalsiyum bileşiklerinden çok daha fazladır. Bu nedenle, MgO ve $\text{Mg}(\text{OH})_2$ katkılı trona çözeltilerinin toplam sülfatasyon kapasiteleri en yüksek değerlere ulaşmıştır. Bu sonuca göre, trona çözeltisinin toplam sülfatasyon kapasitesini arttırmak amacıyla MgO ve $\text{Mg}(\text{OH})_2$ bileşikleri kullanılmalıdır.



Şekil 4.17 Magnezyum ve kalsiyum bileşiklerinin %1' lik trona çözeltisinin toplam sülfatasyon kapasitesine etkisi

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Sonuçlar

Beypazarı tronasının farklı desülfürizasyon sistemlerinde kullanılabilirliğinin incelendiği bu çalışmanın genel sonuçları aşağıdaki gibi özetlenebilir.

1. Orjinal trona numunesinin toplam gözenek hacmi 0.1050 cc/g iken bu değer 423 K' de gerçekleştirilen kalsinasyon sonucunda en yüksek değerine (0.3961 cc/g) ulaşmıştır. Benzer şekilde, orjinal numunenin yüzey alanı 0.5393 m²/g iken 423 K'deki kalsinasyon sonucu bu değer 11.3615 m²/g olmuş; buna karşılık, ortalama gözenek yarıçapı değeri 0.3894 µm' den 0.0697 µm' ye düşmüştür.
2. Kalsinasyon sıcaklığının artmasıyla, numunenin yığın yoğunluğunun arttığı, yüzey alanının azaldığı ve ortalama gözenek yarıçapının arttığı saptanmıştır.
3. Trona numunesi için optimum kalsinasyon sıcaklığının 423 K olduğu belirlenmiştir.
4. Trona numunelerinin kuru sistemde gerçekleştirilen sülfatasyon tepkimeleri için dönüşüm değerinin %80.60-99.52 arasında, toplam sülfatasyon kapasitelerinin ise, 187.77-152.07 mg SO₂/g sorbent arasında değiştiği belirlenmiştir.
5. Kalsinasyon ve sülfatasyon sıcaklığının 423 K' den 473 K' e çıkarılması her iki trona numunesinin sülfatasyon kapasitesinin ve dönüşümlerinin azalmasına neden olmuştur.
6. Sinterleşmenin olduğu 523 K' de kalsine edilerek, 423 K' de sülfatlanan T1 kodlu numunenin toplam sülfatasyon kapasitesi ve dönüşümü en düşük değeri almıştır.
7. Düşük sıcaklıklarda elde edilen aktif sodanın mikrogözenekliliğinin daha yüksek olduğu, kalsinasyon sıcaklığının artmasıyla mikrogözenek yüzey alanının ve hacminin azaldığı gözlenmiştir.
8. Trona çözeltisindeki sorbent miktarının 3 kat artırılması, çözeltinin 298 K ve 323 K' deki toplam sülfatasyon kapasitesi sırasıyla %164.5 ve %160.5 artırmıştır.

%1' lik trona çözeltisinin sülfatasyon tepkimesi 4 saatte, %3' lük trona çözeltisinin ise 6 saatte tamamlanmıştır.

9. Tepkime sıcaklığının absorplanan SO_3^{-2} miktarını ihmal edilebilecek ölçüde etkilediği belirlenmiştir. %1' lik trona çözeltisinin 298 ve 323 K' deki toplam sülfatasyon kapasitesi sırasıyla 10.85 ve 10.75 mg SO_3^{-2} /ml iken, %3' lük trona çözeltisinin 298 ve 323 K' deki toplam sülfatasyon kapasitesi sırasıyla 28.70 ve 28.00 mg SO_3^{-2} /ml olmuştur.
10. Trona çözeltilerinin toplam sülfatasyon kapasitesi ile sülfatasyon koşulları arasındaki ilişki 2^3 faktöriyel tasarıma göre istatistiksel olarak değerlendirilmiş ve korelasyon katsayısı $r^2 = 0.993$ olan ampirik eşitlik elde edilmiştir.
11. Trona çözeltisine MgO ve $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ilavesi sonucu toplam sülfatasyon kapasitesi artmış ve toplam sülfatasyon süresi uzamıştır. $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ilavesinin ise herhangi bir etkisinin olmadığı belirlenmiştir.
12. Trona çözeltisindeki Mg^{+2} iyonu derişiminin artmasıyla toplam sülfatasyon kapasitesinin arttığı ve optimum Mg^{+2} iyonu derişiminin 4000 ppm olması gerektiği saptanmıştır.
13. Katkı maddesi içermeyen trona çözeltisinin toplam sülfatasyon kapasitesi 10.85 mg SO_3^{-2} /ml iken bu değer, MgO katkılı trona çözeltisi için 33.00 mg SO_3^{-2} /ml, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ katkılı trona çözeltisi için 32,10 mg SO_3^{-2} /ml, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ katkılı trona çözeltisi için ise 11.45 mg SO_3^{-2} /ml olmuştur.
14. Trona çözeltisine MgO ve $\text{Mg}(\text{OH})_2$ bileşiklerinin katılmasıyla çözeltiliye geçen Mg^{+2} iyonunun çözeltinin sülfatasyon kapasitesine olan etkisi, çözeltilideki çözünmüş alkaliniteyi artırması ve buna bağlı olarak toplam sülfatasyon kapasitesinin artması şeklinde olduğu belirlenmiştir.
15. Katkı maddesi içermeyen trona çözeltisinin toplam sülfatasyon kapasitesi 10.85 mg SO_3^{-2} /ml iken bu değer, CaO katkılı trona çözeltisi için 25.30 mg SO_3^{-2} /ml, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ katkılı trona çözeltisi için 25.80 mg SO_3^{-2} /ml, CaCO_3 katkılı trona çözeltisi için ise 21.25 mg SO_3^{-2} /ml olmuştur.
16. Trona çözeltisine, CaO, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ve CaCO_3 ilaveleri sonucu toplam sülfatasyon kapasitesi artmış ve toplam sülfatasyon süresi uzamıştır.
17. Trona çözeltisinin toplam sülfatasyon kapasitesini artırmak amacıyla MgO ve $\text{Mg}(\text{OH})_2$ bileşikleri kullanılmalıdır.

Öneriler

1. Sülfatasyon tepkimelerinin kinetiği incelenebilir.
2. Yaş sistemde gerçekleştirilen sülfatasyon tepkimelerine organik katkı maddelerinin etkisi incelenebilir.
3. Elde edilen sonuçlar kullanılarak bir ekonomik analiz ve maliyet hesabı yapılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] **Energy Report**, 1997, 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., İstanbul.
- [3] **Masters G.M.**, 1991, *Introduction to Environmental Engineering and Science*, Air Pollution, Chapter 7, Prentice-Hall International Inc., London.
- [4] **Jain R.K., Urban L.V., Stacey G.S., Baldach H.E.**, 1993, *Environmental Assesment*, Mc-Graw-Hill Inc. New York.
- [5] **Mc Innes, R., Van Vormer, M.B.**, 1990 , Cleaning up NO_x emissions (part 4), *Chem. Engineering*, 130-135.
- [6] **Miller, M.J.**, 1986 , Retrofit SO₂ and NO_x control technologies for coal fired power plants, *Environmental Progress*, 5 (3), 171-177.
- [7] **Felsvang, K.**, 1986, Flue gas desulfurization by spray drier absorption a flexible and worldwide application technology”, *NIRO Atomizer China Enviro* 86, Pekin.
- [8] **Alhbeck, J., Engman, T., Fölten, S., Vihma M.**, 1995, Measuring the reactivity of limestone for wet flue gas desulfurization, *Chemical Engineering Science*, 50(7), 1081-1089.
- [9] Advanced Technologies for the control of sulfer dioxide emissions fom coal fired boilers, 1999, *Coal Clean Technology*, Topical Report, No. 12.
- [10] “The Evaluation and Status of Flue Gas Desulfurization Systems”, EPRI Report CS-3322, 1984

- [11] **Lancia A., Musmarra D.**, 1999, Calcium bisulfite oxidation rate in the wet limestone, gypsum flue gas desulfurization process, *Environ. Sci. Technol.*, 33, 1931-1935.
- [12] **Burnett, T.A., Wells, W.L.**, 1982, Conceptual design and economics of an improved magnesium oxide flue gas desulphurization process, *ACS Symp. Series*, 188, 381-415.
- [13] **Bretschneider, B.** 1987, Air Pollution Control Technology, *Elsevier Pub.*, Amsterdam, 248-250.
- [14] **Hikita H., Asai S., Nose H.**, 1977, Absorption of SO₂ into aqueous NaOH and Na₂SO₃ solutions, *AIChE Journal*, 23(4), 538-544.
- [15] **Neumann, U.**, 1984, Regenerative rauchgasentschwefelung nach dem Wellman-Lord-Verfahren, *VDI-Berichte*, Nr.495.
- [16] **Emish, G.J., Schultz, W., Ellison, W.**, 1997. Flue gas cleaning with ammonia reduces SO₂ emission, *Proceeding of the Air and Waste Management Association Annual Meeting and Exhibitoin*, Toronto, Canada, 1-3.
- [17] **Schrod, M., Semel, J., Steiner, R.**, 1985, Processes for lowering NO_x emissions in flue gas", *Chem. Ing. Tech.*, 57, 717-727.
- [18] **Valencia, J.A.**, 1982, The limestone dual alkali process for flue gas, *ACS Symp.Series*, 188, 325-349.
- [19] **Hower, J.C., Graham U.M., Wong A.S., Robertson J.D., Haeberlin, B.O., Thomas G.A., Schrom W.H.**, 1997. Influence of flue gas desulfurization systems on coal combustion by-product quality at Kentuck power stations burning high sulfur coal, *Waste Management*, 17 (8), 523-533.
- [20] **Chang, J.C.S., Kaplan, N.**, 1984, SO₂ Removal by limestone dual alkali, *Environmental Progress*, 3 (4), 267-274.
- [21] **Doğu, G., Ercan, Y., Durmaz, A., Çulfaz, M.**, 1991, Baca gazı desülfürizasyon proseslerinin genel değerlendirilmesi, *Yanma ve Hava Kirliliği Kont. I. Ulus. Semp.*, Haziran, 228-254.

- [22] **Walker, R.J., Wildman, D.J., Gasior, S.J.**, 1983, Evaluation of some regenerable sulphur dioxide absorbents for flue gas desulphurization, *JAPCA*, 33 (11), 1061-1067.
- [23] **Farrington, J., Bengtsson**, 1980, Citrate solution absorbs SO₂, *Chem. Eng.*, 87 (12), 88-95.
- [24] **Vidal F., Ollero P.**, 2001, A kinetic study of the oxidation of S(IV) in sea water, *Environmental Science and Technology*, 35(13), 2792-2796.
- [25] **Al-Enezi G., Ettouney H., El-Dessouky H., Fauzi N.**, 2001, Solubility of sulfur dioxide in sea water, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 40(5), 1434-1441.
- [26] **Abrams, J.Z., Zaczek, S.S., Benz, A.D., Awerbuch, L., Haidinger, J.**, 1988, Use of seawater in flue gas desulphurization, *JAPCA*, 38 (7), 969-975.
- [27] **Dantuluri, S.R., Davis, W.T., Counce, R.M., Reed G.D.**, 1990, Mathematical metot of SO₂ absorption into a calcium hydroxide slurry in a spray dryer, *Seperation Science and Technology*, 25(13-15), 1843-1855.
- [28] **Abad A., Ollero P., Salvador L.**, 1995, A mathematical model of a spray dryer flue gas desulfurization systems, *Coal Science*, 8th ICCS, 2, 1867-1870.
- [29] **Stromberg, A.M., Karlsson, H.T.**, 1988, Limestone based spray dry scrubbing of SO₂, *Chem. Eng. Sci.*, 43, 2095-2102.
- [30] **Doğu, G., Ölmez, G., Doğu, T.**, 1991 , Püskürtmeli kurutucuda kükürt dioksit tutulması, *Yanma ve Hava Kirliliği Kont. I. Ulus. Semp.*, Haziran, 296-307.
- [31] **Ollero P., Salvador L., Canadas L.**, 1997, An environmental study of flue gas desulfurization in a pilot spray dryer, *Environmental Progress*, 16 (1), 20-28.
- [32] **Uçar, Ç., Doğu, G., Durmaz, A., Ercan, Y., Gürüz, G.**, 1990, Trona based scrubbing of SO₂ in a spray drier”, *5th Mediterreanean Congress on Chemical Engineering*, 5-7 November, Barcelona, Spain,.

- [33] **Ersoy-Meriçboyu, A., Küçükbayrak, S., Yaman, S.,** 1993 , Sulphation capacities of natural Turkish limestones and dolomites”, *Environ. Tech.*, 14, 787-794.
- [34] **Ersoy-Meriçboyu, A., Küçükbayrak, S.,** 1995, Effect of calcination conditions on the physical properties of sorbents used for sulfur dioxide removal, *Energy Sources*, 17(6), 641-654.
- [35] **Stern, J.L.,** 1981 , Dry scrubbing for flue as desulphurization, *CEP* April, 37-42.
- [36] **Doğu, T., Güldür Ç., Kopaç T., Doğu G.,** 1991, Tronanın baca gazındaki kükürt dioksiti tutmadaki etkinliği, *Yanma ve Hava Kir. Kont. I. Ulusal Semp.*, Ed. Doğu G., Uysal B.Z., Çulfaz M., 336-351.
- [37] **Samuel, E.A., Furlong, D.A., Brna, T.G., Ostop, R.L.,** 1981, SO₂ removal using dry sodium compounds research trends in air Pollo cont.; scrubbing, hot gas clean up, sampling and analysis, 77, *AIChE Symp. Series*. 211, 54-60.
- [38] **Doğu, T.,** 1986, Yanma sırasında oluşan kükürt dioksitin kireçtaşı ve aktif soda ile tutulması, *Çevre*, 1, 1-8.
- [39] **Hu, W., Smith, J.M., Doğu, T., Doğu, G.,** 1986, Kinetics of sodium bicarbonate decomposition, *AIChE Journal*, 32(9), 1483-1490.
- [40] **Doğu, G., Uçar, G., Doğu, T., Gürüz, G., Durman, A., Ercan, Y.,** 1992, Scrubbing of SO₂ with trona solution in a spray dryer, *The Canadian Journal of Chem. Eng.*, 70, 808-813.
- [41] **Golden, P.E., Boyd, R.H.,** 1985, EPRI research on management of wastes from SO₂ control processes, *Presented at the Ninth Symp. on Flue Gas Desulphurization*, Cincinnati, Ohio.
- [43] **Yoon, H., Stouffer, M.R., Rosenhoover, W.A., Statnick, R.M.,** 1985, Laboratory and field development of coolside SO₂ abatement technology,

Proceedings of the Second Annual Pittsburgh Coal Conference, Pittsburgh, PA.

- [44] **Coolside SO₂ Abatement Technology**, 1985, Conoco Coal Research Division, *Technical Bulletin*, Consolidation Coal Company.
- [45] **Diffenbach, R.A., Hilterman, M.J., Frommell, E.A., Booher, H.B., Hedges, S.W.**, 1991, Characterization of calcium oxide-fly ash sorbents for SO₂ removal, *Thermochimica Acta*, 189, 1-24.
- [46] **Bechtel Corp.**, 1987, *Coal Utilization and Environmental Control Contractor's Review Meeting*, Pittsburgh, PA.
- [47] **Statnick, R.M., Burke, F.P., Koch, B.J., McCoy, D.C., Yoon, H.**, 1987, Status of flue gas sorbent injection technologies, *Proceedings of the Fourth Annual Pittsburgh Coal Conference*, Pittsburgh, PA.
- [48] **Martinelli, R., Murphy, K., Pennline, H.**, 1987, In-Duct scrubbing moderate SO₂ removal for existing power plants, *Pacific Coast Electrical Association Annual Engineering and Operating Conference*, Irvine, CA.
- [49] **Sparks, L.E., Plaks, N., Ramsey, G.H., Valentine, R.E.**, 1985, Investigation of combined particulate and SO₂ using ESOX, *9th Symposium on Flue Gas Desulfurization*, Cincinnati, OH.
- [50] **Jozewicz, W., Rochelle, G.T.**, 1986, Fly ash recycle in dry scrubbing, *Environmental Progress*, 5 (4), 219-224.
- [51] **Cunill, F., Izquierdo, J.F., Martinez, J.C., Tejero, J., Querol**, 1991, Influence of different additives on the reaction between hydrated lime and sulfur dioxide, *J. Environmental Progress*, 10 (4), 273-277.
- [52] **Jung C.H., Kim H., Kim S.G.**, 2000, Utilization of lime-silica solids for flue gas desulfurization, *Industrial and Eng. Chemistry Research*, 39(12), 5012-5016.
- [53] **Renedo M.J., Fernandez J.**, 2002, Preparation characterization and calcium utilization of fly ash/Ca(OH)₂ sorbents for dry desulfurization at low

temperature, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 41(10), 2412-2417.

[54] **Jung G.H., Kim H., Kim S.G.**, 2000, Preparation and characterization of lime-silica solids, *Ind. And Eng. Chemistry Research*, 39(5), 1264-1270.

[55] **Jozewicz, W., Chang, J.C.S., Sedman, C.G., Brna, T.G.**, 1988 , Silica-Enhanced sorbents for dry injection removal of SO₂ from flue gas, *JAPCA*,. 38 (8), 1027-1034.

[56] **Kopaç T.**, 1999, Non-isobaric adsorption analysis of SO₂ on molecular sieve 13K and activated carbon by dynamic technique, *Chemical Eng. And Processing*, 38(1), 45-53.

[57] **Huang J.**, 1998, Flue gas desulfurization by activated coke in a moving bed reactor, *Fuel and Energy Abstracts*, 39(1), 61.

[58] **Kusakabe, K., Kawamura, H., Kim, H.J., Morooka, S.**, 1990, Effect of SO₂ on coke catalysed reduction of NO by ammonia, *Fuel*, 69 (7), 917-919.

[59] **Kusakabe, K., Kashima, M., Morooka, S., Kato, Y.**, 1988, Rate of reduction of nitric oxide with ammonia on coke catalysts activated with sulphuric acid, *Fuel*, 67(5), 714-718.

[60] **Fujitsu, H., Mochida, I., Verheyen, T.V., Perry, G.J., 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.

[61] **Chunga J.S., Paika S.C.**, 1995, Selective catalytic reduction of sulfur dioxide with hydrogen to elemental sulfur over Co-Mo/Al₂O₃, *Applied Catalysis B:Environmental*, 5(3), 233-243.

[62] **Kaytaoğlu, S.**, 1991 , Azot oksitlerinin iki ve üç fazlı sistemlerde fiziksel ve kimyasal yolla giderilmesi ve giderme yöntemlerinin karşılaştırılması, *Doktora Tezi*, Anadolu Univ. Müh. Mim. Fak. Kimya Müh. Böl., 189.

- [63] **Bosch, H., Janssen, F.**, 1988 , Catalytic reduction of nitrogen oxide-A review on the fundamentals and technology, *Catalysis Today*, 2, 372.
- [64] **Kwan T.M., Randolph A.D.**, 1994, Regeneration of flue gas desulfurization waste liquours: Precipitation and hydrolysis of N-S compounds, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 33, 942-949.
- [65] **Gleason, R.J., Helfrich, D.J.**, 1985, High efficiency NO_x and SO_x removal by electron beam, *CEP*, October, 33-38.
- [66] **Sato, S.**, 1993, Electron beam treatment reduces SO₂ and NO_x in coal combustion flue gas”, *Colliery Guardian*, November, 211-223.
- [67] **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, 171.
- [68] **Mccoy, H. N. and Test, C. D.**, 1911, Equilibrium between sodium carbonate, sodium bicarbonate and water, *J. Am. Chem. Soc.*, 33, 473.
- [69] **Kang Kung, W., Brown, I.D.**, *A neutron diffraction study of Na₂CO₃.H₂O*, *Acta Cryst.*, 831, 890, 1975.
- [70] **Dickens, B., Mauer, F. A., Brown, W. C.**, *A refinement of the crystal structure of Na₂CO₃.H₂O*, *Journal of research of the national bureau of standards, A Phys. and Chem.* Vol.74A, No.3, May-June, 1970
- [71] **Bradley, W. H., Eufster, H. P.**, 1969, Geochemistry and paleolimnology of trona deposits and associated authigenic minerals of the green river formation of wyoming, *Geological Surveys Profess. Paper*, 496.
- [72] **Wolfbauer, C. A.**, 1971, Geological Frameore of the green river formation in Wyoming, *Contribution to Geology*, 10, No. 1.
- [73] **MTA Enstitüsü**, 1984, Trona (tabii soda) oluşumu ve Ankara Beypazarı trona yatakları, Ankara.

- [74] **Sommers, H. A.**, 1960, Soda ash from trona, *Chemical Engineering Progress*, 56, No.2.
- [75] **Ulmanns**, 1977, *Encyklopadie der technischen chemie*, Verlag Chemie, Weinheim, Band. 13, pp.497-500
- [76] **Wegscheider, R., Mehl, J.**, 1928, *Über systeme Na_2CO_3 - NaHCO_3 - H_2O und das existenzgebiet der trona*, *Monatsh.*, 49, 283
- [77] **Sinai Kalkınma Bankası Kütüphanesi**, 1983, Trona Raporu.
- [78] **Doğu, T., Keskin, A., Doğu, G., Smith, J.M.**, 1986, Single pellet, moment method for analysis of gas solid reactions, *AIChE Journal*, 32(5), 743-750.
- [79] **Güldür, Ç., Doğu, G., Doğu, T.**, 2001, Kinetics of trona sulfur dioxide reaction, *Chemical Engineering and Processing*, 40, 13-18.
- [80] **Kimura, S., Smith, J.M.**, 1987, Kinetics of sodium bicarbonate-sulfur dioxide reaction, *AIChE Journal*, 33(9), 1522-1532.
- [81] **Doğu, T.**, 1984 , Effect of pore structure on the mechanism of SO_2 sorption on activated soda, *Frontiers in Chemical Reaction Eng.*, Wiley Publ. Co., 152-162.
- [82] **Mc Kee, D.**, 1986, Wellman-Lord regenerative flue gas desulphurization, *Technical Report*, No. 2752 a 5-16.
- [83] **Annual Book of ASTM Standards**, 1975, Part 30, Method E 359-68.
- [84] **Washburn, E.W.**, 1921, *Physical Review*, 17, 273.
- [85] **Webb, P.A., Orr, C.**, 1997, Analytical Methods in Fine Particle Technology, *Micromeritics Instrument Corporation*, USA, 60-62.
- [86] **Miller J.F., Omlaey J.H., Rosenberg H.S., Muzam H.K.**, 1985, Investigation of thiosulfate as an oxidation scaling inhibitor in lime/limestone scrubbers for flue gas desulfurization, *Procee of the I. Int. Conf. On Proc. and Uti. High Sulfur Coals*, USA, 575-588.

- [87] **Kapaç, T., Doğu, G., Doğu, T.**, 1996, Single pellet reactor for the dynamic analysis of gas-solid reactions “reaction of SO₂ with activated soda”, *Chem. Eng. Science*, 51(10), 2201-2209.
- [88] **Kiil, S., Michelsen, M.L., Dam-Johansen, K.**, 1998, Experimental investigation and modelling of a wet FGD pilot plant, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37, 2792-2806.
- [89] **Takashina, T., Honjo, S., Ukawa, N., Oishi, T.**, 2001, Effect of limestone concentration and particle size on SO₂ adsorption in wet FGD process, *Journal of Chem. Eng. of Japan*, 34 (6), 810-818.
- [90] **Olaussan, S., Wallin, M., Bjerle, I.**, 1993, A model for the adsorption of sulphur dioxide into a limestone slurry, *The Chemical Eng. Journal*, 51, 99-108.
- [91] **Perry’s Chemical Engineers’ Handbook**, 1998, 7th edition, Ed. Perry R.H., Green D.W., *Mc Graw-Hill Inter Editions*, Chem. Eng. Series, 2-122, 2-17.
- [92] **CRC Handbook of Chemistry and Physics**, 2001, 82nd Edition, *CRC Press LLC*, USA, Ed. Lide D.R., 4.48-4.49, 4-67.
- [93] **Song, H.C., Park, J.W.**, 2001, Improvement of SO₂ removal by the solubility change of Ca(OH)₂ in the spray dryer system, *Environmental Technology*, 22, 1001-1006.
- [94] **Berman, Y., Tanklevsky, A., Oren, Y., Tomir, A.**, 2000, Modeling and experimental studies of SO₂ adsorption in coaxial cylinders with impinging streams: Part I, *Chem Eng. Science*, 55(5), 1009-1021.
- [95] **Berman, Y., Tanklevsky, A., Oren, Y., Tomir, A.**, 2000, Modeling and experimental studies of SO₂ adsorption in coaxial cylinders with impinging streams: Part II, *Chem Eng. Science*, 55(5), 1023-1028.

- [96] **Egan, B.Z., Felker, L.K.**, 1986, Removal of SO₂ from simulated flue gas by magnesia spray adsorption, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, 25 (2), 558-561.
- [97] **Gleason, R.J., Heacock, F.**, 1972, Limestone wet scrubbing of SO₂ from power generation flue gas for high and low sulfur fuels, Poll. Cont. And Energy Needs, *Advances in Chem. Series*, Ed. Jameson R.M., Spindt R.S., 127, New York, 152-160.
- [98] **Shah, I.S.**, 1978, SO₂ removal using calcium based alkalies pilot plant experience, *AIChE Symp. Series*, 126(68), 132-138.
- [99] **Rochelle, G.T., King, C.J.**, 1977, The effect of additives on mass transfer in CaCO₃ or CaO slurry scrubbing of SO₂ from waste gases, *Ind. Eng. Chem. Funde.*, 16(1), 67-75.
- [100] **Cronkright, W.A., Leddy, W.J.**, 1976, Improving mass transfer characteristics of limestone slurries by use of magnesium sulfate, *Environ. Scie. and Tech.*, 10(6), 563-572.

ÖZGEÇMİŞ

1978 yılında Almanya’ da doğan Gül Şentürk, ilk öğrenimini Ayhan Şahenk İlköğretim Okulu’ nda, orta öğrenimini Boğaziçi Behçet Kemal Çağlar Lisesi’ nde tamamladı. 1999 yılında İ.T.Ü. Kimya Mühendisliği lisans öğrenimini bitirdikten sonra, aynı yıl İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Programında yüksek lisans öğrenimine başladı. 2001 Eylül ayından beri TÜBİTAK Ulusal Elektronik ve Kriptoloji Araştırma Enstitüsü YİTAL Laboratuvarında Tümdenvre Üretimi konusunda araştırmacı olarak çalışmaktadır.