

ARAŞTIRMA MAKALESİ / RESEARCH ARTICLE

Ca(OH)₂ SÜSPANSİYONLARI İLE SO₂ GİDERİMİNDE BAZI KATKI MADDELERİNİN ETKİSİ

S. Eren ÖCAL¹, Süleyman KAYTAKOĞLU²

ÖZ

Bu çalışmada, SO₂ kabarcıklı bir kolon reaktörde %6,6 Ca(OH)₂ süspansiyonları ile hava içerisinde 10000 ppm SO₂ içerecek şekilde hazırlanan ve akış hızı 25 L/dak olan atık model gazdan absorplanmıştır. SO₂ giderimindeki etkilerini görebilmek için 3 L hacim ve 25°C veya 50°C sıcaklıktaki Ca(OH)₂ süspansiyonuna katkı maddesi olarak adipik asit, asetik asit ve sitrik asit ve mangan sülfat eklenmiştir. Mangan sülfat katalitik etkisiyle CaSO₃ oksidasyonunu artırırken organik asitler pH düzenleyici etkileri ile Ca²⁺ kullanımını artırmıştır. Reaktör çıkışındaki SO₂ derişimi ile absorpsiyon ortamının sıcaklık ve pH'ı sürekli olarak ölçülmüştür. Belirli süre ve miktarlarda sistemden numune alınarak indikatör olarak mureksidin kullanıldığı standart EDTA titrimetrik metotla Ca²⁺ analizi yapılmıştır. Ca²⁺ kullanımındaki ve CaSO₃ okidasyonundaki artış gözönünde bulundurularak en uygun katkı maddesinin 0,01 mol/L derişiminde adipik asit olduğuna karar verilmiştir.

Anahtar Kelimeler : Kükürt dioksit, Kabarcıklı kolon reaktör, Gaz absorpsiyonu, Katkı maddesi.

EFFECTS OF SOME ADDITIVIES ON SO₂ REMOVAL BY AQUEOUS Ca(OH)₂ SUSPENSIONS

ABSTRACT

In this study, SO₂ has been absorbed from flue model gas which has flow rate about 25 L/min and prepared with an amount of 10000 ppm SO₂ in air by aqueous 6,6% Ca(OH)₂ suspension in a bubble column reactor. To observe the effects of additives on SO₂ removal efficiency, the adipic acid, acetic acid, and citric acid or magnesium sulfate were added as additives into the aqueous Ca(OH)₂ suspension having 3 L volume and a temperature about 25°C or 50°C. These organic acids have increased Ca²⁺ usage because of their pH regulation effects while mangan sulfate increases CaSO₃ oxidation because of its catalytic effect in this suspension. The SO₂ compositions at the exit of the reactor and pH of the absorption medium have been measured continuously. Ca²⁺ analyses of the samples taken from the system with certain times have been performed by EDTA titrimetric method using murexide as indicator. Taking into account the increases in Ca²⁺ usage and in the oxidation yield of CaSO₃, the adipic acid with a concentration 0.01 mol/L has been decided as the most adequate additive.

İngilizce abstract bölümü

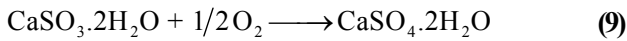
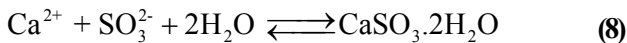
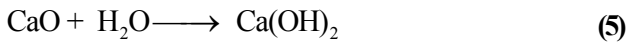
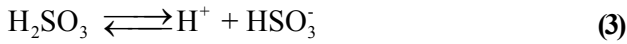
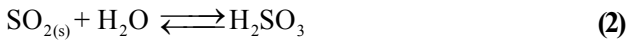
Keywords: Sulfur dioxide, Bubble column reactor, Gas absorption, Additives.

¹ Kimya Mühendisliği Bölümü, Anadolu Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, 26470 Eskişehir.
E-posta: eocal@anadolu.edu.tr

² Kimya Mühendisliği Bölümü, Anadolu Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, 26470 Eskişehir.

1. GİRİŞ

Hava kirleticilerin en önemlilerinden biri olan SO₂'in su içerisinde kalsiyum, magnezyum, sodyum veya amonyak içeren sıvılarla yıkandığı ıslak; kireç taşı, dolomit, soda gibi aktif maddelerin direk yanma ortamına veya baca gazına püskürtüldüğü kuru; rejeneratif veya rejeneratif olmayan ticari ölçüdeki proseslerle ve değişik tip reaktörlerle daha etkin, ekonomik ve güvenilir bir şekilde giderimine yönelik araştırmalar halen sürmektedir (Lancia vd., 1997; Zheng vd., 2003). Absorpsiyon ortamı olarak çoğunlukla kireçtaşının (CaCO₃) kütlece %10-40'lık sulu süspansiyonlarının kullanıldığı ve 50-70 °C'de gerçekleştirilen bu proseslerde, gaz fazdan sıvı faza geçen SO₂ önce su ile ve daha sonra da Ca²⁺ ile reaksiyona girerek CaSO₃'i oluşturmaktadır. SO₂ giderim tesisi atıklarıyla beraber doğaya atılan ve kararsız bir yapısı olan CaSO₃ yeraltı sularına karışarak ayrıca bir çevre kirliliği yaratmaktadır. Okside olmuş ürün olan sülfat daha az atık hacmi oluşturmakta ve okside olmamış ürün olan sülfite göre daha hızlı çökerek %80 katı verecek şekilde filtre edilebilmektedir. Okside olmamış ürünlerde bu değer %50-60 civarındadır. Sülfat, sülfid gibi kimyasal oksijen tüketmediğinden ayrıca bir su kirliliği de yaratmamaktadır. Bu nedenlerle Denklem 8 uyarınca oluşan ve ara ürün olan CaSO₃'in Denklem 9 uyarınca mümkün olduğunca çok oksidasyonu ile daha kararlı bir yapıya sahip olan CaSO₄ ve dolayısıyla jips (CaSO₄.2H₂O) elde edilmelidir (Erwin vd., 1981; Lancia vd., 1997; Nurmi vd., 1981; Ruhland vd., 1991; Uchida ve Ariga 1985; Zheng vd., 2003).



Bu üç fazlı sistemlerde Ca²⁺ kullanımını ve sülfidin oksidasyonunu etkileyen faktörler, SO₂'nin ve O₂'nin gazdan sıvıya geçişi, katıdan sıvıya sülfid aktarımı, sülfat oluşumu ve oluşan sülfatın çökmesi şeklinde verilebilir. Birbiri ile ilişkili olan ve ayrıntılı bir şekilde yukarıda verilen bu basamakların hızları aynı zamanda reaktördeki ve varsa toplama tankındaki reaktantların ve katkı maddelerinin derişimlerine, ortam sıcaklık ve pH'ına ve reaktör tipine bağlıdır (Chan ve Rochelle, 1981; Lancia vd., 1997; Lancia vd., 1999; Kaytakoğlu, 1997). Bunun yanında kireçtaşından gelen bazı safsızlıkların da bu reaksiyonlarda kimi zaman hızlandırıcı kimi zaman yavaşlatıcı etki yaptığı belirtilmektedir (Littlejohn vd., 1988).

SO₂'in sulu CaCO₃ süspansiyonları ile absorpsiyonunda kütle aktarımının ve dolayısıyla absorpsiyon veriminin artırılması ve daha kararlı atıkların oluşturulması için katkı maddesi olarak kabul edilen bazı kimyasalların ortama eklenmesi giderek önem kazanmaktadır. Bu konuda daha önce yapılan çalışmalar incelendiğinde, katkı maddesi olarak kullanılan asetik asit, adipik asit, propiyonik asit, formik asit, süksinik asit, laktik asit, ftalik asit ve benzoik asit gibi organik asitlerin pH düzenleyici etkileriyle Ca²⁺ kullanımını artırdıkları anlaşılmaktadır. Bu çalışmalarda, CaSO₃'in oksidasyonunda katalizör işlevi gören Mn²⁺, Co²⁺ ve Cu²⁺ gibi katkılar da absorpsiyon ortamına eklenmiştir (Chang ve Rochelle, 1982; Lancia vd., 1997; Lancia vd., 1999; Rochelle ve Chan, 1981a; Rochelle vd., 1981b).

Bu tür katkı maddeleri ortam pH'ını düzenleyerek kireçtaşının su içerisinde daha çok çözünmesini, çözülmüş maddelerin süspansiyon ortamında daha düzgün bir şekilde dağılmasını, sıvı tarafı kütle aktarım dirençlerini azaltarak SO₂ ve O₂'nin daha iyi çözünmesini ve dolayısıyla Ca²⁺ kullanımının artışı sağlamakta ve sonuç olarak oluşan CaSO₃ oksidasyonunu artırmaktadır. Ancak bu katkı maddelerinin SO₂ giderim proseslerine ek bir maliyet getirmesi ve işlem sonunda absorpsiyon ortamı ile birlikte doğaya atılması nedeniyle ayrıca bir çevre kirliliği yaratma potansiyellerinin olması optimum miktarlarda kullanılmasını gerektirmektedir (Erwin vd., 1981; Öcal, 2002).

Günümüzde Ca²⁺ içeren süspansiyonlarla baca gazından ticari ölçekte SO₂ gideren proseslerin pazar dağılımına bakıldığında, sulu CaCO₃ süspansiyonları ile giderimin %51, sulu Ca(OH)₂ süspansiyonları ile giderimin ise %23 paya sahip olduğu görülmektedir (EPA SI-412C, 2004). Sulu Ca(OH)₂ süspansiyonu hazırlanmasında kullanılan CaO prosese ek bir maliyet getiren CaCO₃'ün kalsinasyonu ile elde edilmektedir (Hartman vd., 1983; Meikap vd., 2002). Ca(OH)₂, CaCO₃'a göre su içerisinde hem daha iyi süspansiyon olmakta hem de daha fazla çözünmekte ve dolayısıyla daha yüksek ortam pH'ı vermektedir (Perry ve Green, 1984). SO₂ içeren gaz Ca(OH)₂ içeren sulu süspansiyonla etkin bir şekilde temas getirildiğinde suda çözülmüş olan SO₂, Ca(OH)₂ ile CaCO₃'a nazaran daha kolay reaksiyona girmektedir (Hartman vd., 1983; Idemura vd., 1978; Lancia vd., 1994; Newton vd., 1990; Öcal, 2002).

Püskürtmeli kolon reaktörlerde kireç veya kireç taşının kullanıldığı SO₂ giderim proseslerinde daha yüksek ve uzun süreli giderim verimi elde edebilmek için eğilim daha fazla süspansiyon/gaz oranı kullanma yönündedir. Ancak bu tip reaktörlerde hem Ca²⁺ kullanımını azaltmakta hem de ağır faz olan süspansiyon pompaları reaktörün tepesinden püskürtüldüğünden yatırım ve işletim masrafi artmaktadır (Idemura vd., 1978). Bu nedenlerle yüksek ısı ve kütle aktarımı sağlamaları, montaj kolaylığı, düşük işletme maliyetleri nedenleriyle kabarcıklı kolon reaktörler, SO₂ gibi kirlenici gaz absorpsiyon işlemlerinde ilgi alanı olmuştur. Bu tip reaktörlerin işletilmesinde değişik gaz kabarcık

bölgelerinin oluşmasına neden olan gaz akış hızı, gaz dağıtıcı delik çapı, kolon boyutları, gaz ve sıvının yoğunlukları ile derişimleri, sistem sıcaklık ve basıncı önemli olmaktadır. Eğer üç faz ile çalışılacaksa süspansiyon olacak katının cinsi, özellikleri, derişimi, parçacık boyutu gibi parametreler de kolonun çalışma verimini etkilemektedir (Deckwer, 1992; Kantarcı vd., 2005).

Literatürde rastlanan ve katkı maddesi içeren çalışmalara bakıldığında organik asitlerin gaz sıvı arayüzeyindeki pH ile sıvı yığınınındaki pH'ı tamponlayarak SO₂ giderimini artırdığı vurgulanmaktadır (Rochelle ve King, 1977). Chang ve Mobley (1983), adipik asit, glutarik asit ve süksinik asit'in gaz sıvı arayüzeyinde iyi bir pH düzenleyici özellik gösterdiğini ve dolayısıyla SO₂ giderim verimini %70'li değerlerden %90'lı değerlere artırdığını belirlemiştir. Kireçtaşı süspansiyonları ile düşen film tipi reaktörde SO₂ giderimi üzerine yapılan bir çalışmada ise en iyi katkı maddesinin 0,01 ve 0,05 mol/L derişime sahip adipik asit olduğuna karar verilmiştir (Frandsen vd., 2001). Lancia vd., (1999) tarafından yapılan başka bir çalışmada, CaSO₃'ün katalitik oksidasyonu üzerinde durulmuş ve artırılan mangan sülfat miktarıyla reaksiyonun yavaş kinetik rejimden yavaş difüzyon rejime ve oradan da hızlı kinetik rejimine geçtiği tespit edilmiştir. Buradan da anlaşılacağı gibi SO₂'nin katkı maddesi ve Ca(OH)₂ içeren süspansiyonlarla kabarcıklı kolon reaktörde giderildiği çalışmalarda eksiklik görülmektedir.

Bu nedenlerle kabarcıklı kolon reaktörde gerçekleştirilen bu çalışmada, pH düzenleyici ve Ca²⁺ kullanımını artırıcı olarak kullanılan asetik asit, adipik asit ve sitrik asit gibi organik asitler veya CaSO₃ oksidasyonunda katalizör olarak kullanılan MnSO₄, absorpsiyon ortamı olarak seçilen ve kütlece %6,6 Ca(OH)₂ süspansiyonuna değişik derişimlerde ayrı ayrı eklenmiş, bu katkı maddelerinin 25 °C ve 50 °C sıcaklıklarda SO₂ giderim verimi, Ca²⁺ kullanımı ve CaSO₃'ün oksidasyonu üzerine olan etkilerinin incelenmesi ile en uygun katkı maddesi ve derişiminin bulunması amaçlanmıştır.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu çalışmada, taşıyıcı gaz içerisindeki SO₂'nin su lu Ca(OH)₂ süspansiyonu ile absorpsiyonunda Şekil 1'de görülen ve literatürde belirtildiği gibi çap/boy oranı 10'u geçmeyecek şekilde iç çapı 10 cm ve boyu 100 cm olan paslanmaz çelikten yapılmış kabarcıklı kolon reaktör ve örümcek bacaklı gaz dağıtıcısı kullanılmıştır (Deckwer, 1992, Vandu ve Krishna, 2004). Absorpsiyon ortamının sıcaklığı, termostatlı su banyosundan alınan suyun reaktör ceketinden geçirilmesi ile sağlanmıştır. Reaktörün iki ayrı noktasına yerleştirilen ısı çifti ile reaktör içi sıcaklığı sürekli olarak ölçülmüş ve buna bağlı olarak su banyosu sıcaklığı otomatik olarak ayarlanmıştır. Deneylede kullanılan ve sürekli fazı oluşturan SO₂ içeren gaz, %100 SO₂ içeren çelik tüpten çekilen SO₂ ile kompresörden alınan ve hem taşıyıcı hem oksitleyici gaz olarak kullanılan havanın bir

gaz karıştırma kamarasında karıştırılmasıyla elde edilmiş ve reaktöre beslenmiştir. Gaz akış hızlarının hassas bir şekilde ayarlanabilmesi için MKS marka çok kanallı gaz akış ölçer kullanılmıştır.

Çalışmanın tamamında, reaktör çıkışındaki SO₂ gazı derişimi sürekli olarak BINOS marka SO₂ analizörü ile ölçülmüş ve ölçüm değerleri bir analog-dijital dönüştürücü kart yardımıyla bilgisayara aktararak kaydedilmiştir. Sistemdeki pH derişimi reaktörün tabanındaki karıştırıcıdan etkilenmeyecek bir noktaya yerleştirilen pH ölçüm ucu ile izlenmiştir. Bu pH ölçüm ucunun bağlı olduğu Orion marka pH metre cihazı RS-232 iletişim hattıyla bilgisayara bağlanmış ve SO₂ derişim değerleri ile eş zamanlı olarak pH değerleri kaydedilmiştir.

Çalışmada hava içerisinde 10000 ppm SO₂ içeren 25 L/dak akış hızındaki model baca gazı, içerdiği SO₂'in giderilmesi amacıyla kesikli faz olan 3 L hacmindeki absorpsiyon ortamından gaz dağıtıcı ile kabarcıklar halinde atmosferik basınç, 25°C ve 50°C sıcaklık koşullarında geçirilmiştir. Burada 25°C sıcaklık laboratuvar şartlarını ve 50°C sıcaklık ise endüstriyel şartları temsil etmektedir (Zheng vd., 2003; Nygaard vd., 2004). Söz konusu absorpsiyon ortamı ağırlıkça %6,6 Ca(OH)₂-su süspansiyonudur. Bu çalışmada kullanılan kireçtaşı kaynağı, yapılan XRF analizi sonucuna göre %99 CaCO₃ içeren Pazaryeri, Bozüyük, Bilecik ocağıdır. Bu kireçtaşı numuneleri önce çeneli kırıcıda kırılmış sonra değirmende öğütülmüştür. Öğütme işleminden sonra standart Tyler elek setinden elenmiş ve parçacık boyutu (0-150) µ aralığında olanlar alınarak kül fırınında 900-950 °C'de 8 saatlik kalsinasyonla CaO elde edilmiştir (Rosenqvist, 1974).

İlk aşamada absorpsiyon ortamı olarak distile su ile kütlece %6,6 Ca(OH)₂ süspansiyonu kullanılmıştır. İkinci aşamada ise distile su ile kütlece %6,6 Ca(OH)₂ süspansiyonuna 0,01 veya 0,02 mol/L olacak şekilde asetik asit, 0,01 veya 0,05 mol/L olacak şekilde adipik asit, 0,0075 veya 0,015 mol/L olacak şekilde sitrik asit veya katalizör olarak 0,0044 veya 0,0066 mol Mn²⁺/L olacak şekilde MnSO₄ ayrı ayrı eklenmiş ve bu katkı maddelerinin her birinin SO₂ giderim verimi, Ca²⁺ kullanım etkinliği ve CaSO₃'ün oksidasyonu üzerine olan etkileri araştırılmıştır.

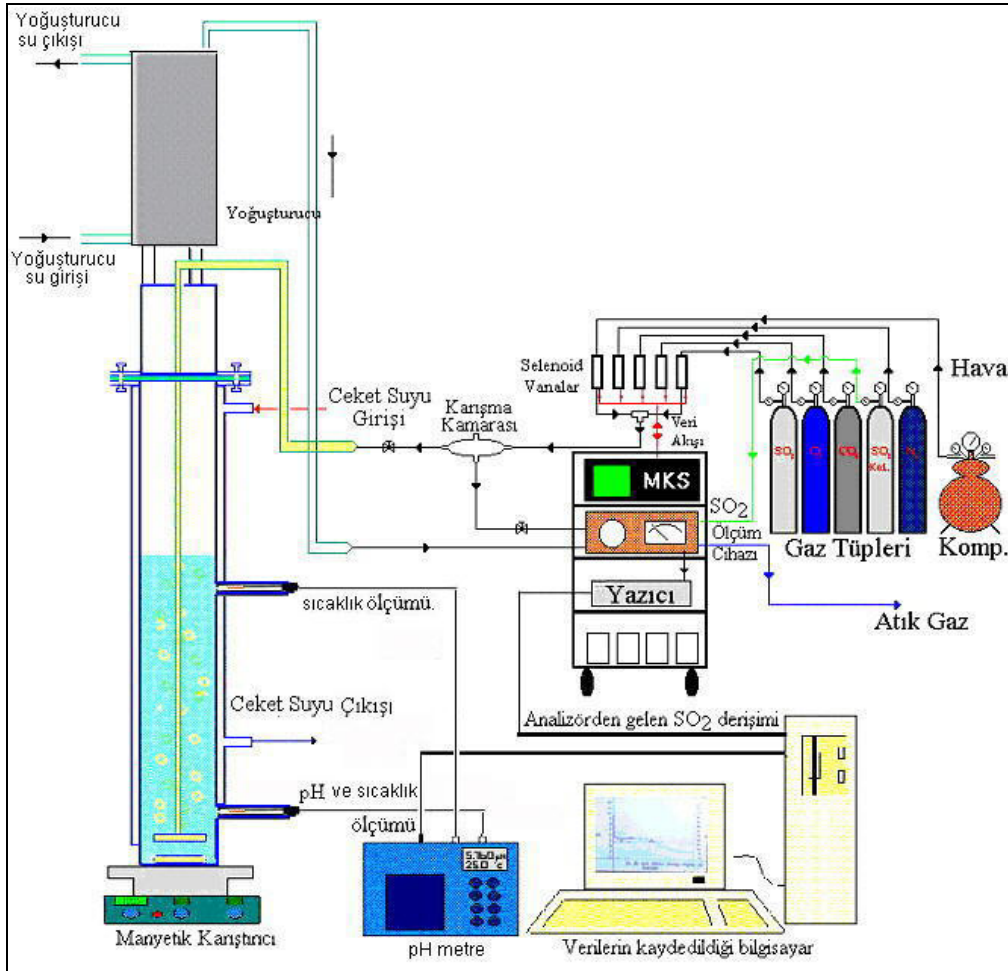
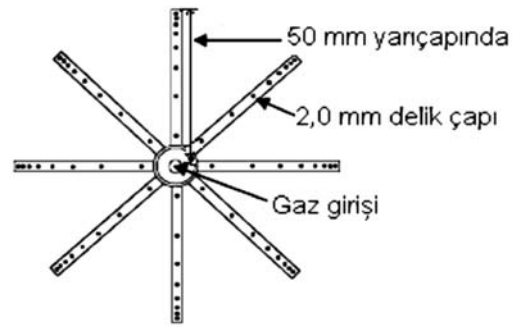
Deneylelerin toplam süresine bağlı olarak derişen sürelerde olmak üzere reaktörün üst kısmından her seferinde 3 mL süspansiyon örneği alınmış, santrifüjlenmiş ve katısından ayrılan bu berrak çözelti kullanılarak ortamda serbest halde bulunan Ca²⁺ indikatör olarak mureksitin kullanıldığı standart EDTA titrimetrik metodla (APHA, 1992) belirlenmiştir. Bu çalışmada organik asit katkısı varlığında bulunan Ca²⁺ ile katkısız durumda elde edilen Ca²⁺ arasındaki fark kalsiyum kullanımındaki artış olarak değerlendirilmiştir. Katalizör olarak MnSO₄'ün kullanımında elde edilen Ca²⁺ ile katkısız durumda elde edilen Ca²⁺ miktarı arasındaki fark ise CaSO₃'ün oksidasyonu olarak yorumlanmıştır. Bir diğer deyişle MnSO₄ katalizörü varlığındaki kalsiyum kullanım etkinliği CaSO₃

oksidasyonunun bir göstergesi olarak kabul edilmiştir. Denklem 8 de belirtilen denge reaksiyonu uyarınca kararsız yapıdaki CaSO_3 parçalanarak absorpsiyon ortamına SO_3^{2-} ve Ca^{2+} verebilmektedir. Denklem 9'a göre CaSO_3 'ün oksidasyonu sağlandıkça kararlı yapıdaki CaSO_4 oluşumu artacak ve bu absorpsiyon ortamında Ca^{2+} azalması diğer bir deyişle Ca^{2+} kullanımının artışı anlamına gelecektir. Bu kapsamda organik asit katkısı durumundaki Ca^{2+} kullanım yüzdesi veya katalizör varlığındaki CaSO_3 'ün oksidasyon yüzdesi, tüm çalışma süresi boyunca elde edilen ortalama bir değer olup, söz konusu çalışma süresince elde edilen ve katkı maddesi içermeyen çalışmadaki tüm Ca^{2+} miktarlarının ortalaması ile organik asit katkı maddesi veya katalizör içeren çalışmadaki tüm Ca^{2+} miktarlarının ortalamasının farkı alınarak bulunmuştur. Bütün deneyler reaktör çıkışındaki gaz derişimi 1000 ppm SO_2 'e ulaştığında sonlandırılmıştır. Reaktör giriş ve çıkışındaki SO_2 derişimleri kullanılarak SO_2 giderim yüzdesi hesaplanmıştır.

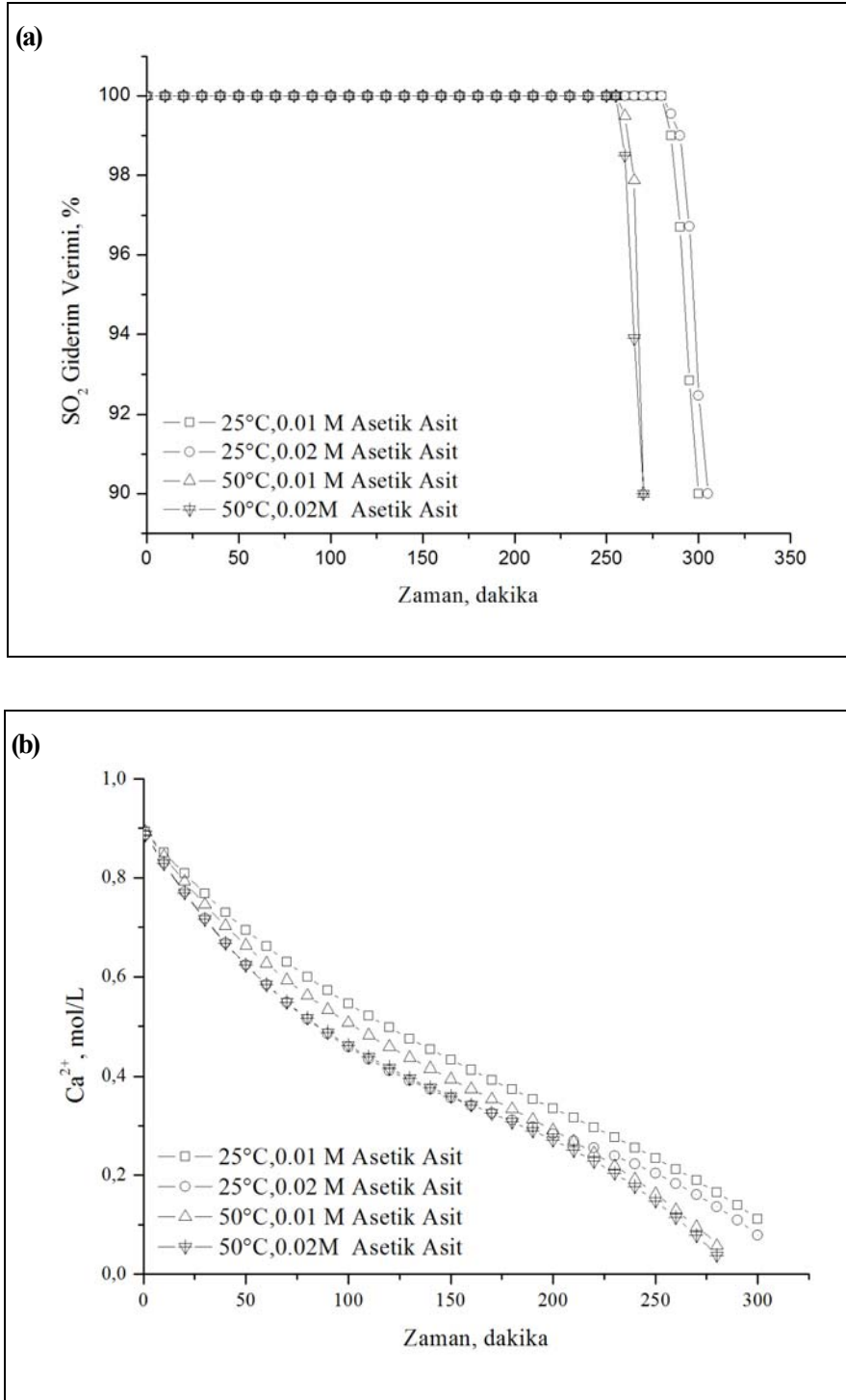
3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

CaO içeren sulu $\text{Ca}(\text{OH})_2$ süspansiyonları ile model atık gazdan SO_2 gideriminin yapıldığı sistemde, ilk katkı maddesi olan asetik asit kullanılmış ve elde edilen çalışma sonuçları Şekil 2'de verilmiştir. Şekilden

de görüleceği gibi 50°C çalışmasında SO_2 giderim verimi 250 dakikalık süre boyunca %100 olmuştur. Bu andan sonra verim hızla düşmüş, 25°C çalışmalarında ise benzer düşüş 40 dakika sonra gözlenmiştir. Böyle bir sistemde 50°C sıcaklık ile yapılan çalışma sonuçları gözönüne alındığında ortalama Ca^{2+} derişimleri 0,01 mol/L asetik asit katkısı için 0,437 mol/L ve 0,02 mol/L asetik asit katkısı için 0,408 mol/L olarak bulunmuştur. Bu bulgular ve katkısız durumdaki ortalama 0,482 mol/L olan Ca^{2+} değeri kullanılarak Ca^{2+} kullanımındaki artış değerleri 0,01 mol/L asetik asit katkısı için %5 ve 0,02 mol/L asetik asit katkısı için %11 olarak hesaplanmıştır. Buradan, kullanılan asetik asit miktarlarının iki kat artırılmasına rağmen Ca^{2+} kullanımındaki farkın %6 civarında kaldığı görülmektedir.



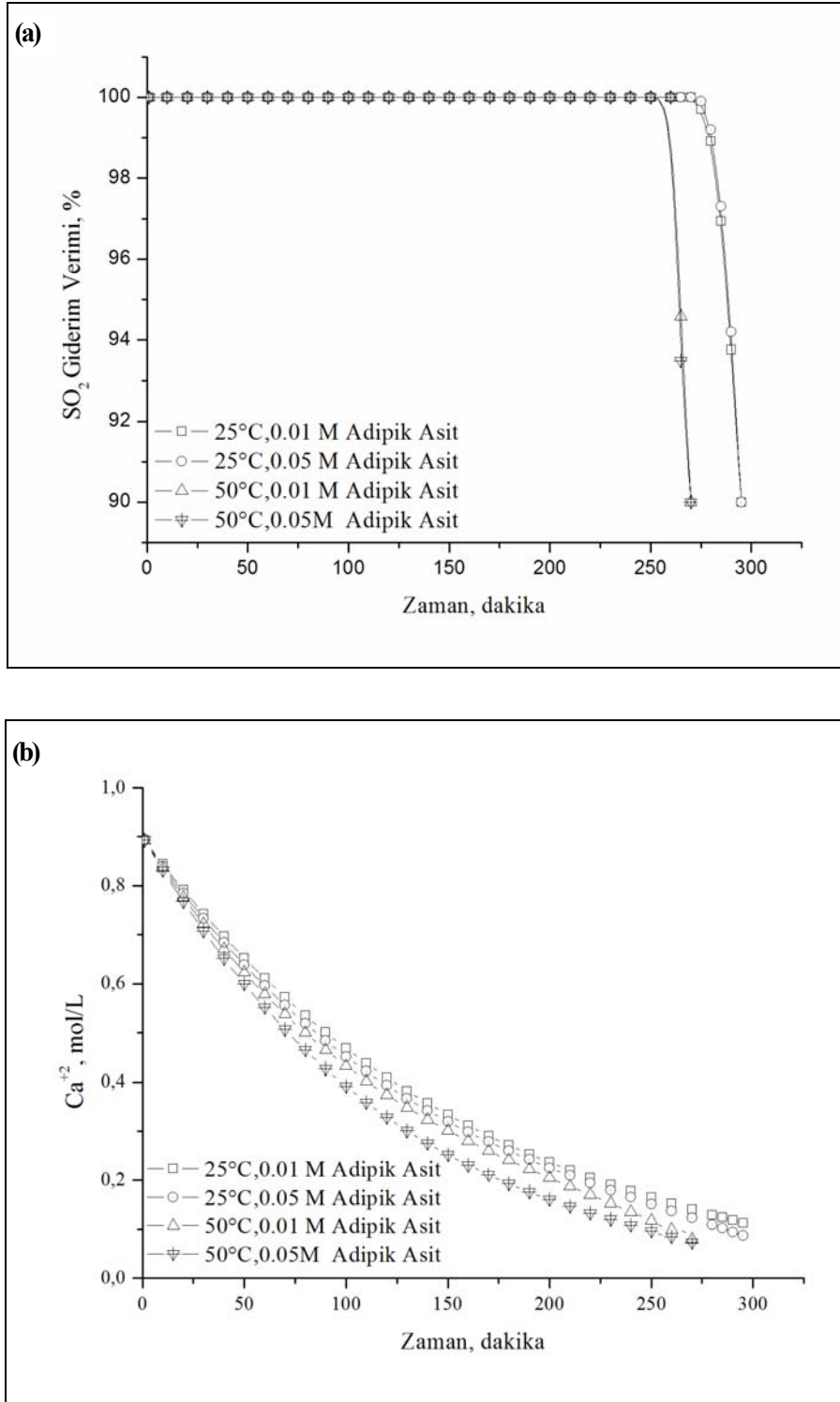
Şekil 1. SO_2 absorpsiyon düzeneği ve gaz dağıtıcısı



Şekil 2. Asetik asit katkısında (a) SO₂ giderim veriminin (b) Ca²⁺ miktarının zamanla değişimi. (Ca(OH)₂: %6,6; Gaz akış hızı: 25 L/dak. ; Gaz derişimi: 10000 ppm SO₂)

İkinci katkı maddesi olarak seçilen adipik asitten, literatür değerleri gözönünde tutularak 0,01 mol/L ve 0,05 mol/L kullanılmış ve çalışma sonuçları Şekil 3'de zamana karşı SO₂ giderim verimi ve Ca²⁺ değerleri olarak verilmiştir. Adipik asit çalışmasında %100 olan SO₂ giderim verimi, 25°C sıcaklık için 275'inci dakikadan sonra, 50°C sıcaklık için ise 250'inci dakikadan sonra hızla düşmüştür. Söz konusu bu iki adipik asit katkısı için ortalama Ca²⁺ değerleri 50°C sıcaklık çalışmaları için sırasıyla 0,390 mol/L ve 0,358 mol/L olarak bulunmuştur. Bu değer-

ler ve katkısız durumdaki ortalama 0,482 mol/L olan Ca²⁺ değeri kullanılarak Ca²⁺ kullanımındaki artış sırasıyla %15 ve %23 olarak bulunmuştur. Katkı maddesi olarak kullanılan adipik asit miktarı beş kat artırılmasına rağmen Ca²⁺ kullanımındaki fark %7 civarında kalmıştır. Rochelle vd., (1981b) kireçtaşı ile yaptığı çalışmada adipik asitin, asetik asite ve denenilen diğer asitlere göre %10-15 daha fazla Ca²⁺ kullanımı sağladığını belirlemiştir. Bu çalışmada ise 0,01 mol/L asetik asitin Ca²⁺ kullanımını %5 artırırken 0,01 mol/L adipik asitin Ca²⁺ kullanımını %15

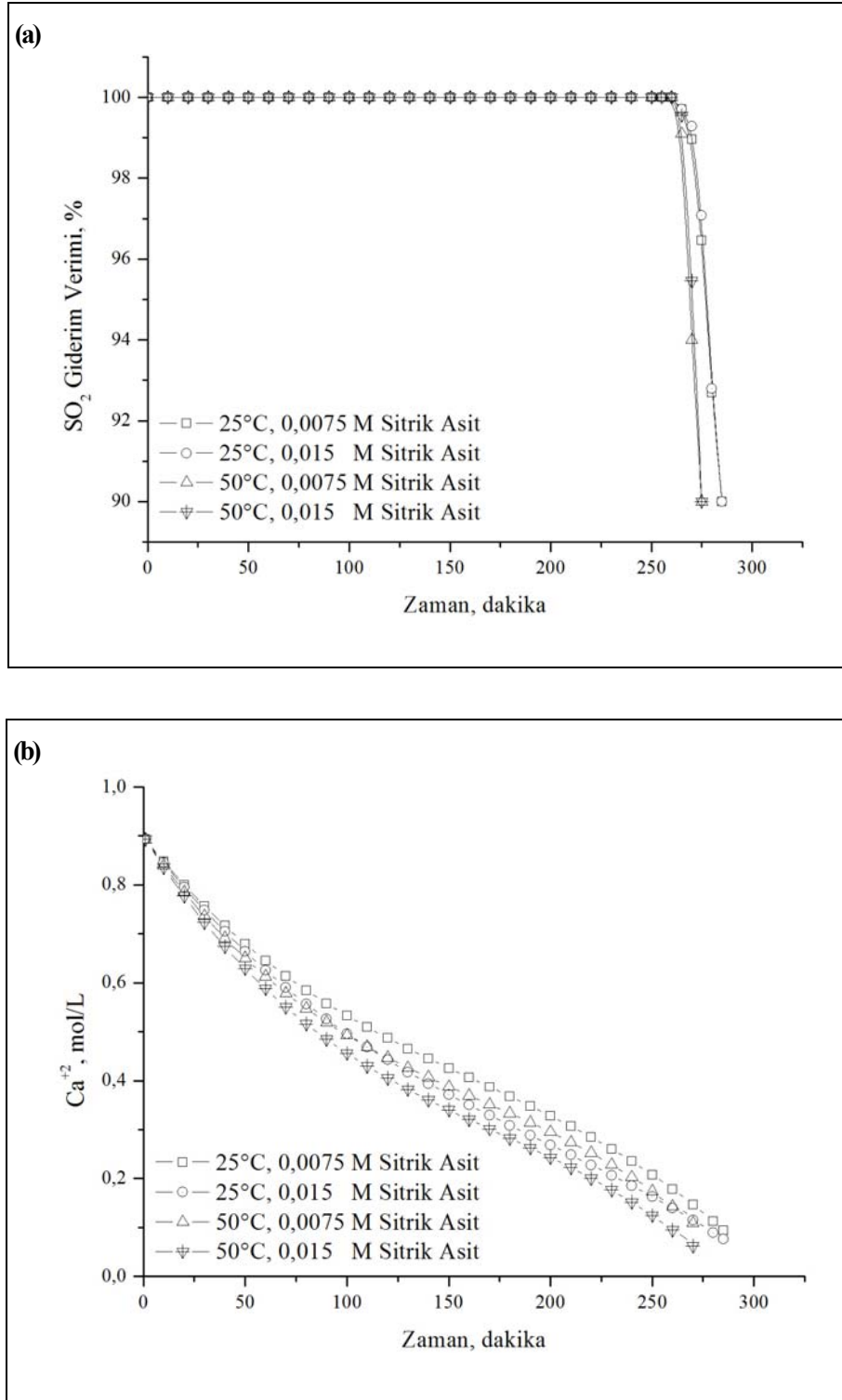


Şekil 3. Adipik asit katkısında **(a)** SO₂ giderim veriminin **(b)** Ca²⁺ miktarının zamanla değişimi. (Ca(OH)₂: %6,6; Gaz akış hızı: 25 L/dak. ; Gaz derişimi: 10000 ppm SO₂)

artırdığı belirlenmiştir. Ayrıca 0,02 mol/L asetik asit ilavesinde Ca²⁺ kullanımındaki artış %11 iken 0,05 mol/L adipik asit ilavesinde ise Ca²⁺ kullanımındaki artış %23'e kadar çıkmıştır. Buradan kullanılan malzeme kireç veya kireçtaşı da olsa adipik asitin Ca²⁺ kullanımını büyük ölçüde artırdığı anlaşılmaktadır.

Üçüncü katkı maddesi olarak absorpsiyon ortamına eklenen ve çalışma sonuçları Şekil 4'de verilen sitrik asit, insan ve doğa açısından diğer bileşenlere

oranla daha zararsızdır. Sitrik asit çalışmasında da %100 olan SO₂ giderimi 260'ıncı dakikadan sonra hızla düşmüş ve her iki sıcaklık çalışmasındaki deney sonlanma süreleri birbirine çok yakın olmuştur. Burada seçilen iki sitrik asit derişimi 0,0075 mol/L ve 0,015 mol/L olup 50°C sıcaklık çalışmaları için ortalama Ca²⁺ değerleri sırasıyla 0,410 mol/L ve 0,447 mol/L olarak bulunmuştur. Bu şartlarda katkısız durumdaki ortalama 0,482 mol/L olan Ca²⁺ değeri kullanılarak Ca²⁺ kullanımındaki artış 0,0075 mol/L sit



Şekil 4. Sitrik asit katkısında **(a)** SO₂ giderim veriminin **(b)** Ca²⁺ miktarının zamanla değişimi. (Ca(OH)₂: %6,6; Gaz akış hızı: 25 L/dak. ; Gaz derişimi: 10000 ppm SO₂)

rik asit katkısı için %3 ve 0,015 mol/L sitrik asit katkısı için ise %11 civarında kalmıştır. Bu sonuçlardan sitrik asit miktarının iki kat artırılmasıyla Ca²⁺ kullanımındaki farkın %8'e kadar çıktığı görülmüştür.

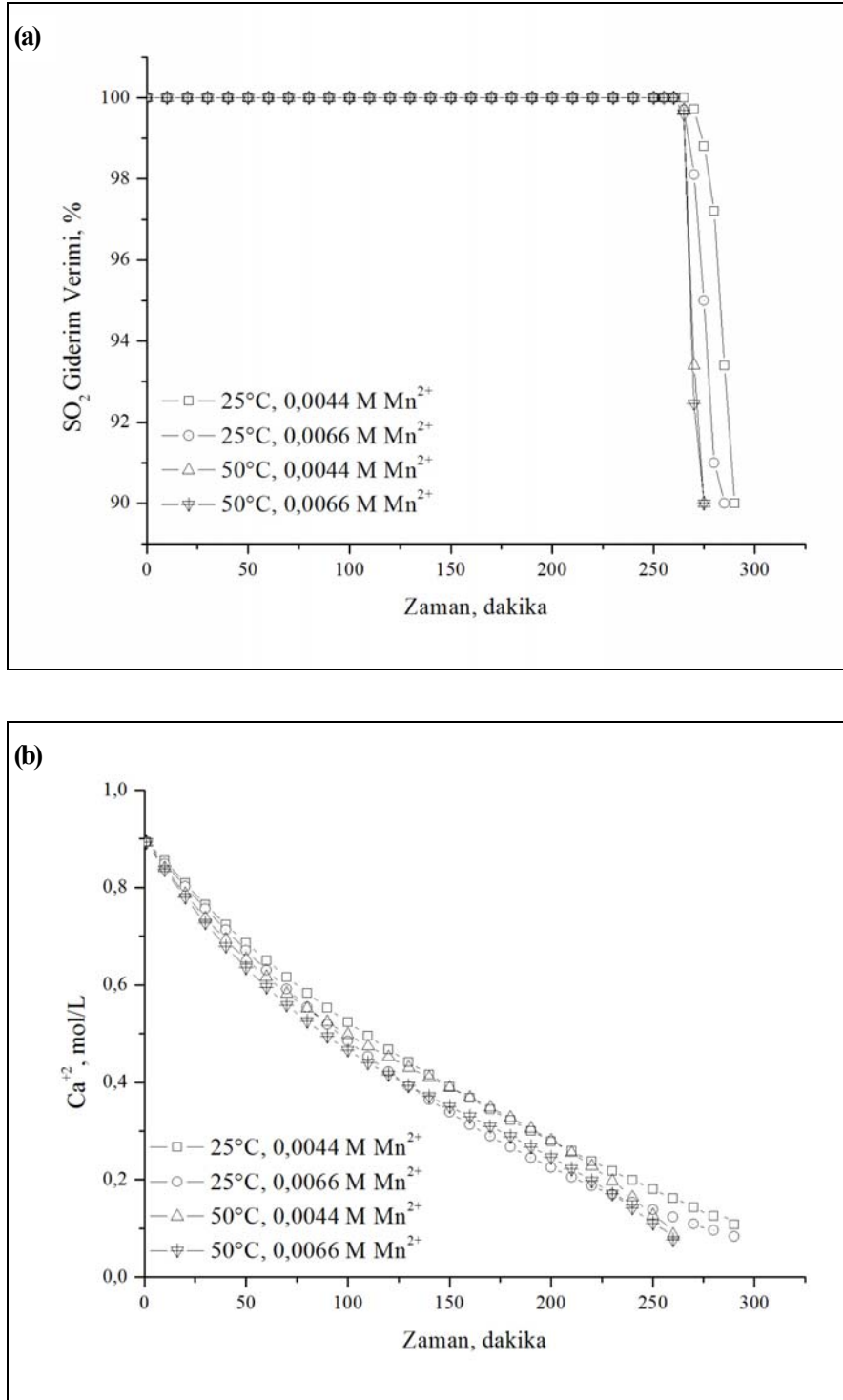
SO₂'nin Ca(OH)₂ süspansiyonlarıyla absorpsiyonunda, çözünen SO₂'nin gaz-sıvı arayüzeyindeki sıvı filmi boyunca yayılımı ve reaksiyonuyla H⁺ üretilmekte, pH düzenleyici olarak kullanılan organik asitler ise oluşan bu H⁺'nin gaz-sıvı ve sıvı-katı filmleri

boyunca taşınımını artırmaktadır. H⁺'nin sıvı filmde sıvı yığılmasına geçişi SO₂'nin dağılımını dolayısıyla toplam SO₂ giderimini artırmaktadır. Ca(OH)₂'in çözünümü H⁺'nin Ca(OH)₂ yüzeyine olan difüzyonuna bağlıdır. H⁺, Ca(OH)₂ yüzeyine yaklaştıkça yüzeydeki çözünme nedeniyle yayılan OH⁻ ile reaksiyona girerek H₂O oluşturur. Ca(OH)₂ geri dönüşümlü bir reaksiyon uyarınca iyonlarına ayrılma ve bu ayrılma ürünlerinden biri olan OH⁻ yukarıda bahsedildiği gibi H⁺ tarafından tüketildikçe

reaksiyon sağ tarafa kaymakta ve böylece katının çözünmesi artmaktadır (Frandsen vd., 2001).

Bu çalışma kapsamındaki literatürlerde adı CaSO_3 'ün oksidasyonu açısından katalizör olarak geçen MnSO_4 katkısından 0,0044 ve 0,0066 mol Mn^{2+}/L olacak şekilde kullanılarak yapılan çalışma sonuçları Şekil 5'de verilmiştir. Bu çalışmalarda %100 olan SO_2 giderimi yaklaşık olarak 260'nci dakikadan sonra hızla düşmüştür. Söz konusu bu iki değişim değeri için 50°C sıcaklıktaki ortalama Ca^{2+} de-

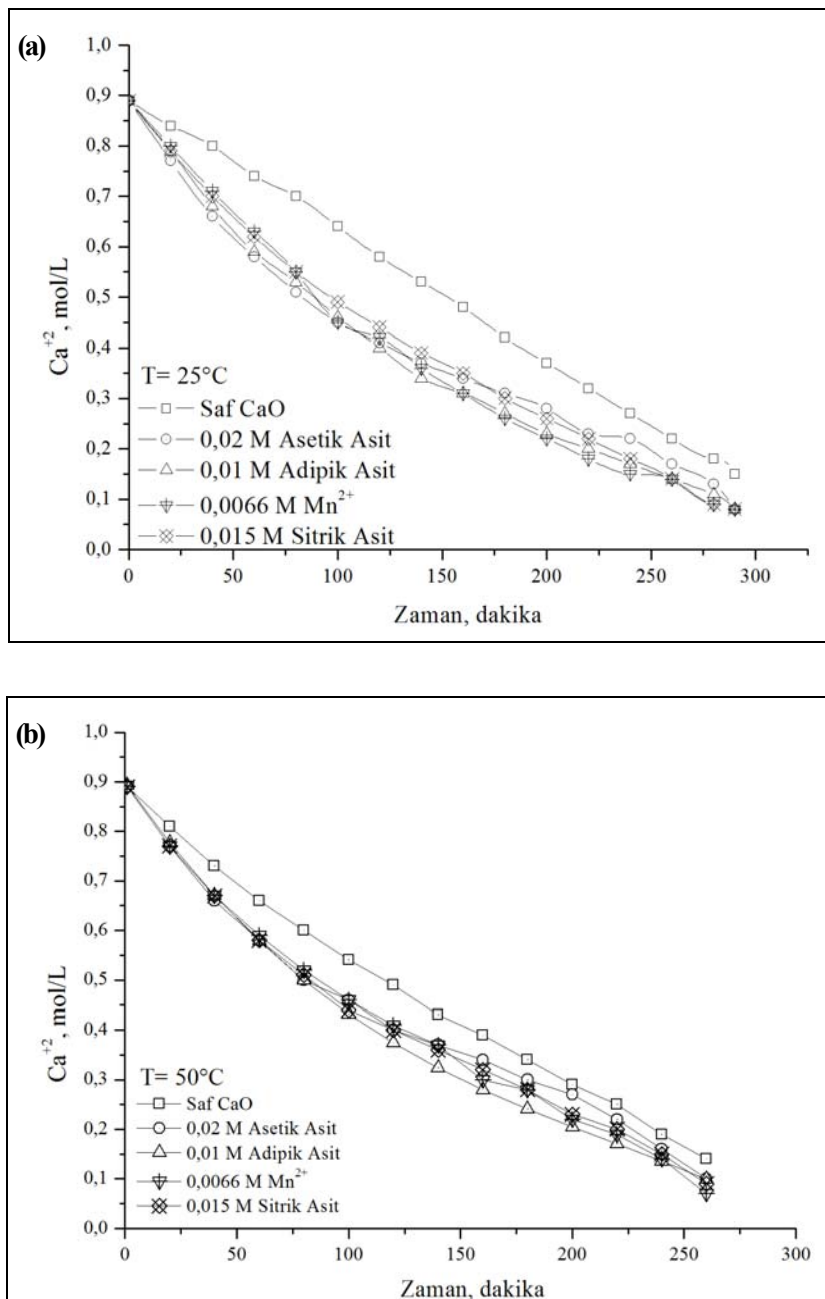
ğerleri sırasıyla 0,426 mol/L ve 0,450 mol/L'dır. Hiçbir katkı maddesi içermeyen durumda elde edilen ortalama 0,482 mol/L olan Ca^{2+} derişimi kullanılarak CaSO_3 'ün oksidasyonundaki artış sırasıyla %2 ve %7 olarak bulunmuştur. Mangan miktarının 1,5 kat artırılmasına rağmen oksidasyon artışları arasındaki fark %5 olmuştur. Pasiuk-Bronikowska vd. (1983), katalizör olarak MnSO_4 kullanarak $20\text{--}40^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında CaSO_3 'ün oksidasyonu üzerinde çalışmışlar ve en uygun katalizör derişiminin 0,0012–0,0615 mol Mn^{2+}/L olduğunu tespit etmişlerdir.



Şekil 5. Mn^{2+} katkısında (a) SO_2 giderim veriminin (b) Ca^{2+} miktarının zamanla değişimi. ($\text{Ca}(\text{OH})_2$: %6,6; Gaz akış hızı: 25 L/dak. ; Gaz derişimi: 10000 ppm SO_2)

Ca^{2+} kullanımındaki artış açısından birbirine en yakın olan katkı maddeleri sırası ile 0,02 mol/L asetik asit, 0,01 mol/L adipik asit, 0,015 mol/L sitrik asit ve 0,0066 mol Mn^{2+} /L dir. Bunlarla ilgili olarak 25°C ve 50°C sıcaklıklarda elde edilen Ca^{2+} miktarlarının katkı maddesi içermeyen durumdaki Ca^{2+} değerleri ile karşılaştırılması Şekil 6'da topluca verilmiştir. Şekilden görüleceği gibi deney süresinin ortalarında görülen Ca^{2+} değerleri arasındaki açılma deneyin sonuna doğru kapanmıştır. Deneysel çalışmanın sonlandığı noktada ortam pH'ı 4,5 ve Ca^{2+} değeri ise 0,1 mol/L olarak ölçülmüştür. Hem katkısız hem de katkılı çalışmalarda 50°C'daki Ca^{2+} değerleri hem katkısız hem de katkılı çalışmalarda 25°C'daki Ca^{2+} değerlerinden daha düşüktür. Ayrıca 25°C sıcaklıkta katkı maddesi içeren çalışmada elde edilen Ca^{2+} değerleri

ile katkısız çalışmada elde edilen Ca^{2+} değerleri arasındaki fark 50°C sıcaklıkta katkılı ve katkısız durumda elde edilen Ca^{2+} miktarı farkına göre daha büyüktür. Yüksek sıcaklıkta, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, SO_2 ve O_2 gibi maddelerin sudaki çözünürlüğü azalmakla beraber reaksiyon hızının arttığı bilinmektedir (Perry ve Green, 1984). Artan sıcaklıkta kararsız yapıdaki CaSO_3 'ün kararlı yapıdaki CaSO_4 'a oksidasyonu hızlanmaktadır (Delplancq vd., 1992). Bu nedenle ticari SO_2 giderim proseslerinde genellikle 50-70°C arası çalışma sıcaklığı olarak kullanılmaktadır (Zheng vd., 2003; Nygaard vd., 2004). Ancak yüksek sıcaklık 50°C'de Ca^{2+} kullanımını düşük sıcaklık 25°C'e göre daha fazla olmaktadır dolayısıyla yüksek sıcaklıkta % 100 verimde SO_2 giderim süresi 25°C'de elde edilen SO_2 giderim süresine göre daha kısalmaktadır.



Şekil 6. Değişik katkı maddelerinin ile hazırlanan absorpsiyon ortamlarında Ca^{2+} miktarının zamanla değişimi. ($\text{Ca}(\text{OH})_2$: %6,6 ; Gaz akış hızı: 25 L/dak. ; Gaz derişimi: 10000 ppm SO_2)

Tablo 1. Sisteme eklenen katkı maddelerinin maliyet karşılaştırması [Fluka, 2003-2004].

Kimyasal Adı	Derişim, mol/L	Birim maliyet	Kullanılan miktar	Toplam Maliyet, €
Asetik asit	0,02	24,75 €/L	3,46 mL	0,0856
Adipik asit	0,01	11,2 €/kg	4,38 gr	0,0490
Sitrik asit	0,015	27,0 €/kg	9,45 gr	0,2551
Mangan sülfat	0,0066	54,0 €/kg	3,00 gr	0,162

Bu çalışmada kullanılan dört katkı maddesinin, miktarlarına bağlı olarak prosese getirdikleri maliyetler karşılaştırılmalı olarak Tablo 1'de verilmiştir. Tablodan bu dört katkı maddesi içerisinde en ucuz olanının adipik asit ve ona en yakın olanın ise asetik asit olduğu görülmektedir. Ancak endüstriyel ölçüde bir tesis için çok daha ayrıntılı bir maliyet analizi yapılması gerektiği unutulmamalıdır. Bu iki katkı maddesi kullanılarak 50°C'da yapılan çalışmalardan elde edilen Ca²⁺ miktarlarının zamanla değişimi Şekil 6'de verilmiştir. Şekilden de anlaşılacağı gibi adipik asit, deneyin 60'inci dakikasından itibaren 275'inci dakikaya kadar asetik asite göre daha düşük Ca²⁺ değerleri vermektedir. Bu, söz konusu zaman aralığında adipik asitin asetik asite göre daha çok Ca²⁺ kullanımı sağladığı anlamına gelmektedir. Sonuç olarak atık gazlardan SO₂'in Ca²⁺ içeren süspansiyonlarla giderildiği proseslerde, asetik asite göre uçuculuğu daha az olan adipik asitin pH düzenleyici olarak 0,01 mol/L değerinde absorpsiyon ortamına eklenmesi SO₂'in artan Ca²⁺ kullanımı nedeniyle daha iyi verimle ve ekonomik olarak giderilmesi açısından uygun olacaktır.

Teşekkür: Bu çalışma 990227 nolu bilimsel araştırma projesi olarak Anadolu Üniversitesi Rektörlüğü tarafından desteklenmiştir.

4. KAYNAKLAR

APHA, (American Public Health Association), WPCF, AWWA, (1992). Standart methods for examination of water and wastewater.

Chan, P. K. ve Rochelle, G. T. (1981). Limestone dissolution: Effects of pH, CO₂ and buffers modeled by mass transfer, *ACS Symposium Series 188*, Ed. John L. Hudson, Gary T. Rochelle, Atlanta, 29-30 March, 75-98.

Chang, C. S. ve Rochelle, G. T. (1982). Effect of organic acid additives on SO₂ absorption into CaO/CaCO₃ slurries. *AIChE Journal* 28(2), 261-266.

Chang, J. C. S. ve Mobley, J. D. (1983). Testing and commercialization of byproduct dibasic acids as buffer additives for limestone flue gas desulfurization systems. *Journal of the Air Pollution Control Association* 33(10), 955-962.

Deckwer, W. (1992). *Bubble Column Reactors*, John Wiley & Sons, England.

Delplancq, E., Casti, P. ve Vanderschuren, J. (1992). Kinetics of oxidation of calcium sulphite slurries in aerated stirred tank reactor, *Trans IChemE* 70, 291-294.

EPA SI-412C (2004). Part 9: Flue Gas Desulfurization (Acid Gas Removal) Systems, http://yosemite.epa.gov/oagps/EOGTrain.nsf/DisplayView/SI_412C_0-5?OpenDocument

Erwin, J., Wang, C. C. ve Hudson, J. L. (1981). A Model of oxidation in calcium sulfite slurries, Flue Gas Desulfurization, *ACS Symposium Series 188*, (Ed. John L. Hudson, Gary T. Rochelle), Atlanta, 29-30 March, 191-220.

Fluka Laboratory Chemicals and Analytical Reagents Catalogue (2003-2004). Sigma & Aldrich.

Frandsen J. B. W., Kiil, S. ve Johnsson J. E. (2001) Optimization of a wet FGD pilot plant using fine limestone and organic acids. *Chem. Eng. Sci* 56, 3275-3287.

Hartman, M., Svoboda, K., Trnka, O. ve Coughlin, R. W. (1983). Sulfation of calcium hydroxide and simulation of sulfur dioxide removal in a transport-line reactor with recirculation. *Amer. Chem. Soc.* 22, 598-604.

Idemura, H., Kanai, T. ve Yanagioka, H. (1978). Jet bubbling flue gas desulfurization, *CEP*. February, 46-50.

Kantarci, N., Borak, F. ve Ulgen, K. O. (2005). Bubble column reactors. *Process Biochemistry* 40 (7), 2263-2283.

Kaytakoğlu, S., Öcal, S. E., Var, F., Akyalçın, L., Sünel, F. ve Adar, N. (1997). Fossil fuel kullanımından kaynaklanan SO₂ emisyonunu giderici yöntemlerin karşılaştırılması, Anadolu Üniversitesi Araştırma Fonu Projesi Sonuç Raporu, Eskişehir, 117s.

Lancia, A., Musmarra, D., Pepe, F. ve Volpicelli, G. (1994). SO₂ absorption in a bubbling reactor using limestone suspensions. *Chem. Eng. Sci.* 49(24a), 4523-4532.

Lancia, A., Musmarra, D., Pepe, F. ve Prisciandaro, M. (1997). Model of oxygen absorption into

- calcium sulfite solutions. *Chem. Eng. J.* 66, 123-129.
- Lancia, A., Musmarra, D., Prisciandaro, M. and Tammaro, M. (1999). Catalytic oxidation of calcium bisulfite in the wet limestone-gypsum flue gas desulfurization process, *Chem. Eng. Sci.* 54, 3019-3026.
- Littlejohn, D., Hu, K. ve Chang, S. (1988). Oxidation of HSO_3 by O_2 , *Amer. Chem. Soc.* 27, 1344-1348.
- Meikap, B. C., Kundu, G. ve Biswas, M. N. (2002). Modeling of a novel multi-stage bubble column scrubber for flue gas desulfurization, *Chem. Eng. J.* 86, 331-342.
- Newton, G. H., Kramlich, J. ve Payne, R. (1990). Modelling the SO_2 -slurry droplet reaction, *AIChEJ* 36(12), 1865-1872.
- Nurmi, D. B., Overman, J. M., Erwin, J. ve Hudson, J. L. (1981). Sulfite oxidation in organic acid solutions, ACS Symposium Series, 188, (Ed. John L. Hudson, Gary T. Rochelle), Atlanta, 29-30 March, 173-189.
- Nygaard, H.G., Kiil, S., Johnsson, J. E., Jensen, J., Hansen, J., Fogh, F. ve Dam-Johansen, K. (2004). Full-scale measurements of SO_2 gas phase concentrations and slurry compositions in a wet flue gas desulfurization spray absorber. *Fuel* 83, 1151-1164.
- Öcal, S. E., (2002). Fosil yakıt kullanımından kaynaklanan kükürdioksit emisyonunun kalsiyum bazlı süspansiyonlarla giderilmesi, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü-ESKİŞEHİR, 186 s.
- Pasiuk-Bronikowska, W. ve Sokolowski, A. (1983). Activation energy variation for catalytic oxidation of aqueous SO_2 . *Chem. Eng. Sci.* 38(1), 121-125.
- Perry, R. H. ve Green, D. (1984). *Perry's Chemical Engineering Handbook*, Sixth Edition, pp 3-10. McGraw-Hill International Edition.
- Rochelle, G. T., ve King, C. J. (1977). The effect of additives on mass transfer in CaCO_3 and CaO slurry scrubbing of SO_2 from waste gases. *Industrial and Engineering Chemistry, Fundamentals* 16(1), 67-75.
- Rochelle, G. T. ve Chan, P. K., (1981a). Limestone dissolution: Effects of pH, CO_2 and buffer modelled by mass transfer, Flue Gas Desulfurization, ACS Symposium Series, 188, (Ed. John L. Hudson, Gary T. Rochelle), Atlanta, 29-30 March, 75-97.
- Rochelle, G. T., Weems, W. T., Smith, R. J. ve Hsiang, M. W. (1981b). Buffer additives for lime/limestone slurry scrubbing, Flue Gas Desulfurization, ACS Symposium Series, 188, (Ed. John L. Hudson, Gary T. Rochelle), Atlanta, 29-30 March, 243-265.
- Rosenqvist, T. (1974). Principles of extractive metallurgy, McGraw-Hill, USA.
- Ruhland, F., Kind, R. ve Weiss, S. (1991). The kinetics of the absorption of sulfur dioxide in calcium hydroxide suspensions. *Chem. Eng. Sci.* 46(4), 939-947.
- Uchida, S. ve Ariga, O. (1985). Absorption of sulfur dioxide into limestone slurry in a stirred tank. *The Canadian Journal of Chem. Eng.* 63, 778-783.
- Vandu, C. O. ve Krishna, R. (2004). Volumetric mass transfer coefficients in slurry bubble columns operating in the churn-turbulent flow regime. *Chem. Eng & Process.* 43, 987-995.
- Zheng, Y., Kiil, S. ve Johnsson, J. E. (2003). Experimental investigation of a pilot-scale jet bubbling reactor for wet flue gas desulfurization. *Chem. Eng. Sci.* 58, 4695-4703.



S. Eren Öcal, 1971 yılında Eskişehir de doğdu. 1992 yılında Anadolu Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümünden Mezun oldu. 1992 yılında Anadolu Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümünde araştırma görevlisi olarak göreve başladı. 1995 yılında yüksek lisansını 2002 yılında da doktorasını tamamladı. Yard. Doç. Dr. olarak görevini sürdürmektedir.



Süleyman Kaytakoğlu, 1957 yılında Gilisra, Konya da doğdu. 1980 yılında Anadolu Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümünden Mezun oldu. 1982 yılında Anadolu Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümünde araştırma görevlisi olarak göreve başladı. 1983 yılında yüksek lisansını 1991 yılında da doktorasını tamamladı. 1991 yılında aynı kurumda Yard. Doç. Dr. olarak 1999 yılında ise Doç. Dr. olarak atandı. Halen bu görevi devam etmektedir. Evli ve bir çocuk babasıdır.