

BACA GAZLARINDAN  
SİTRAT YIKAMA YÖNTEMİ  
İLE  
SO<sub>2</sub> GİDERİMİ

LEVENT AKYALÇIN  
Yüksek Lisans Tezi

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı  
Mart-1999

## JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Levent Akyalçın'ın "Baca Gazlarından Sitrat Yıkama Yöntemi İle SO<sub>2</sub> Giderimi" başlıklı Kimya Mühendisliği Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans tezi *18. Mart 1999* tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Üye: Y. Doç. Dr. Süleyman Kaytakoğlu (Danışman)

Üye: Prof. Dr. Ersan Pütün

Üye: Doç. Dr. Ö. Mete Koçkar

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun *24.03.1999* tarih ve *9/1*.....sayılı kararıyla onaylanmıştır.

## ÖNSÖZ

Hazırlamış olduğum Yüksek Lisans tezimin her aşamasında değerli bilgi ve önerilerini hiç bir zaman esirgemeyen Danışman hocam sayın Yrd. Doç. Dr. Süleyman Kaytaoğlu'na, göstermiş oldukları ilgi ve vermiş oldukları desteklerden dolayı Anadolu Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dekanı, hocam sayın Prof. Dr. Ersan Pütün'e, Dekan Yardımcımız, hocam sayın Doç. Dr. Ö. Mete Koçkar'a, dostluğunu ve her türlü desteğini veren değerli dostum Araş. Gör. S. Eren Öcal'a, üzerimde emekleri olan tüm hocalarıma ve arkadaşlarıma ve bugünlere gelmemde büyük çabaları olan ve maddi ve manevi her türlü desteği veren Aileme, şükran ve minnettarlığımı belirtmeyi bir borç biliyorum ve teşekkür ediyorum.

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi •

### BACA GAZLARINDAN SİTRAT YIKAMA YÖNTEMİ İLE SO<sub>2</sub> GİDERİMİ

LEVENT AKYALÇIN

Anadolu Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Süleyman Kaytakoğlu  
1999, 121 Sayfa

Ülkemizde linyitlerin evlerde ısınma, endüstride ve termik santrallerde enerji üretme amaçlı kullanımı, partikül, SO<sub>2</sub> ve NO<sub>x</sub> şeklinde hava kirliliğine neden olan kaynakların başında gelmektedir. Özellikle termik santrallerde, bir taraftan kendi öz kaynaklarımızı kullanarak elektrik enerjisi üretilirken, diğer taraftan sözkonusu bu kirleticiler atmosfere verilmektedir. Bu nedenle de yürürlükteki Hava Kalitesinin Korunması Yönetmeliği uyarınca özellikle SO<sub>2</sub> için rejeneratif veya rejeneratif olmayan giderim tesislerinin kurulması zorunluğu ortaya çıkmaktadır.

Rejeneratif bir yöntem olan sitrat prosesiyle SO<sub>2</sub>, oldukça yüksek verimlerde giderilebilmektedir. Sitrat prosesi, sitrik asit tuzlarının (tribasic sodyum sitrat, v.b.) sulu çözeltisinde SO<sub>2</sub>'nin absorplanmasını, doyunluğa ulaşmış çözeltinin su buharı ile konsantre SO<sub>2</sub> veya H<sub>2</sub>S ile elementel kükürt oluşacak şekilde rejenerasyonunu içermektedir.

SO<sub>2</sub> içeren model gazın sitrat çözeltisiyle yıkanarak SO<sub>2</sub>'nin uzaklaştırıldığı bu çalışmada SO<sub>2</sub> gaz derişimi, absorban çözelti derişimi, absorpsiyon sıcaklığı, çözelti karıştırma hızı ve gaz akış hızının SO<sub>2</sub> giderim verimine olan etkiliği incelenmiştir.

Bu parametrelerin içerisindeki en etkin parametrelerin tespit edilmesi için sayısal bir yöntem olan Taguchi Sayısal Yöntemi kullanılmıştır. Bu amaç doğrultusunda eldeki parametrelerden sayısal bir dizin oluşturularak bir seri deney yapılmış ve etkin parametreler, kullanılan bir bilgisayar programı yardımıyla belirlenmiştir. Bu programın çalıştırılması sonucunda elde edilen veriler ışığında, Tribasic Sodyum Sitrat'ın sulu çözeltilerinde SO<sub>2</sub>'in absorplanma etkinliğine yönelik detaylı absorpsiyon çalışmaları yapılmıştır.

Yapılan absorpsiyon çalışmalarında, 0,1M, 0,25M ve 0,5M derişimindeki Tribasic Sodyum Sitrat çözeltileri, 35°C, 45°C, 55°C ve 65°C'lik absorpsiyon sıcaklıkları, 1,5 slm, 3,0 slm ve 5,0 slm'lik gaz akış hızları ve basınçlı tüplerde bulunan SO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> ve hava kompresöründen sağlanan hava ile MKS marka, bir PID kontrollü çoklu gaz hazırlama cihazı kullanılarak laboratuvar ortamında hazırlanan sırasıyla 2000 ppmv, 4000 ppmv, 6000 ppmv, 8000 ppmv ve 10000 ppmv SO<sub>2</sub> içeren simule baca gazları, Tribasic Sodyum Sitrat'ın sulu çözeltilerinin SO<sub>2</sub> absorplama kapasitesini belirlemek üzere kullanılmıştır.

Bu çalışmada kullanılan, IR prensibiyle çalışan bir SO<sub>2</sub> ölçer vasıtasıyla reaktöre giren ve çıkan SO<sub>2</sub> gazının derişimleri deneyler sırasında sürekli olarak ölçülmüş ve bu cihaza bağlı iki kanallı bir yazıcı yardımıyla zamana karşı SO<sub>2</sub> giderim verimi olarak kağıda çizilmiş ve buradan Tribasic Sodyum Sitrat'ın sulu çözeltilerinin SO<sub>2</sub> gazını %95'in üzerindeki giderme verimlerinde tuttuğu tespit edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Hava Kirliliği, SO<sub>2</sub> Giderme Yöntemleri, Sodyum Sitrat Çözeltisi, Absorpsiyon, Rejenerasyon.

**ABSTRACT**  
**Master Thesis**

**THE CITRATE PROCESS FOR FLUE GAS DESULFURIZATION**

**LEVENT AKYALÇIN**

**Anadolu University**  
**Graduate School of Natural and Applied Sciences**  
**Chemical Engineering Program**

**Supervisor: Asst. Prof. Süleyman Kaytakoğlu**  
**1999, Pages 121**

The use of lignites in our country, in the homes for heating and in industry and thermal power stations for energy production, is at the forefront among sources of air pollutants like particulate, SO<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub>. With thermal power plant we are, on the one hand, making use of our own resources for electricity production and, on the other hand creating polluting emissions of pollutants like particulate, SO<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub>. Thus arises the obligation for establishing regenerative or non-regenerative removal systems, particularly for the SO<sub>2</sub> as stipulated in the current directives for the Protection of Air Quality.

SO<sub>2</sub> is removed from flue gases by regenerative citrate process in high removal efficiencies. Citrate process contains absorption of SO<sub>2</sub> in a citric acid solutions, like Tribasic Sodium Citrate, and regeneration of SO<sub>2</sub>-loaded solutions with H<sub>2</sub>S reaction to produce elemental sulfur and steam stripping to produce concentrated SO<sub>2</sub>.

In this study, in which SO<sub>2</sub> is removed from SO<sub>2</sub> carrying simulated model gas by citrate solution scrubbing, SO<sub>2</sub> concentrations, absorbent solution concentrations, absorption temperatures, solution mixing rates and gas flow rates were investigated for SO<sub>2</sub> removal efficiencies.

Taguchi Numerical Method was used to establish the most effective parameters among the model parameters, which were mentioned above. For this purpose, using numerical series did series of experiments and the most effective parameters were determined by using a computer program. According to data, which were obtained from the computer program, detailed absorption studies were done to determine the SO<sub>2</sub> removal efficiencies of Tribasic Sodium Citrate solutions.

In absorption studies, Tribasic Sodium Citrate solution concentrations at 0,1M, 0,25M and 0,5M, absorption temperatures at 35°C, 45°C, 55°C and 65°C, gas flow rates at 1,5 slm, 3 slm and 5 slm, simulated model gases containing SO<sub>2</sub> which were prepared in laboratory conditions by means of multi gas controller which has a PID controller and by using of SO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> which are stored in tubes and air obtaining from air compressor, at 2000 ppm, 4000 ppm, 6000 ppm, 8000 ppm and 10000 ppm were used to determine the SO<sub>2</sub> removal efficiencies of Tribasic Sodium Citrate solutions.

Feed and discharge SO<sub>2</sub> gas concentrations were measured by means of a SO<sub>2</sub> measurement device, which works with IR measurement principle, and a plotter, which has a two channel, plotted results. Then it was found out that SO<sub>2</sub> removal efficiencies of Tribasic Sodium Citrate solutions are greater than 95%.

**Key Words:** Air Pollution, SO<sub>2</sub> Removal Processes, Sodium Citrate, Absorption, Regeneration.

## İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	i
ÖZET .....	ii
ABSTRACT .....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	v
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	vi
1. GİRİŞ VE AMAÇ.....	1
1.1. Giriş.....	1
1.2. Amaç.....	12
2. KÜKÜRTDİOKSİT GAZININ GİDERİLME TEKNOLOJİLERİ.....	13
2.1. Yakıtlardan Kükürt Giderimi.....	14
2.2. Yanma Sırasında Kükürtdioksit Giderimi.....	15
2.3. Yanma Sonucu Oluşan Atık Gazlardan Kükürtdioksit Giderimi.....	15
2.3.1. Yaş yöntemler.....	15
2.3.1.1. Kalsiyum bileşiklerinin kullanıldığı yöntemler.....	15
2.3.1.2. Sodyum bileşiklerinin kullanıldığı yöntemler.....	16
2.3.1.3. Amonyakın kullanıldığı yöntemler.....	17
2.3.1.4. Magnezyum bileşiklerinin kullanıldığı yöntemler.....	17
2.3.1.5. Rejenere edilebilen yöntemler.....	18
2.3.1.6. Diğer yöntemler.....	19
2.3.2. Kuru yöntemler.....	20
2.3.2.1. Aktif madde püskürtme yöntemi.....	20
2.3.2.2. Alkali enjeksiyon yöntemi.....	21
3. SİTRAT YÖNTEMİYLE SO <sub>2</sub> GİDERİMİ VE KONUYLA İLGİLİ ÇALIŞMALAR .....	22
3.1. Prosesin Tanıtımı.....	22
3.1.1. H <sub>2</sub> S rejenerasyonu ile SO <sub>2</sub> absorpsiyonu.....	22
3.1.2. Buhar sıyırma yöntemiyle SO <sub>2</sub> absorpsiyonu.....	23
3.2. Proses Süresince Gelişen Kimyasal Olaylar.....	25
3.2.1. H <sub>2</sub> S rejenerasyonu ile SO <sub>2</sub> absorpsiyonu.....	25
3.2.2. Buhar sıyırma ile SO <sub>2</sub> absorpsiyonu.....	28
3.2.3. H <sub>2</sub> S üretimi.....	28
3.3. Konuyla İlgili Laboratuvar Çalışmaları.....	30
3.3.1. Ön denemeler.....	31
3.3.2. SO <sub>2</sub> absorpsiyonu.....	33
3.3.2.1. Dağılım eğrileri.....	34
3.3.2.2. Kükürt çöktürmesi ve çözelti rejenerasyonu.....	37
3.3.3. Rejenere edilmiş çözeltilerden kükürdün ayrılması.....	38
3.3.4. Buhar sıyırma.....	42
3.4. Laboratuvar Ölçekli Araştırmalar.....	44
3.4.1. Kesikli denemeler.....	44
3.4.1.1. Atmosferik ve indirgenmiş basınç altında.....	44
3.4.1.2. Yükseltilmiş basınç altında.....	46
3.4.2. Sürekli denemeler.....	47
3.4.2.1. Tampon çözelti seçimi.....	48
3.4.2.2. Sıyırma kolonu yüksekliği.....	49

3.4.2.3. Simüle edilmiş endüstriyel gaz.....	50
3.4.2.4. $SO_4^{-2}$ Oluşumu .....	50
3.4.3. Sürekli Deneme Birimi .....	51
3.4.3.1. Atmosferik basınç denemeleri.....	51
3.4.3.2. Yükseltilmiş basınç denemeleri.....	56
3.4.4. $SO_4^{-2}$ Oluşumu ve Uzaklaştırılması .....	57
3.4.4.1. $SO_4^{-2}$ oluşumu .....	57
3.4.4.2. $SO_4^{-2}$ uzaklaştırılması.....	59
3.4.5. Sitrat bozunması .....	60
3.5. Pilot Tesis Çalışmaları.....	62
3.5.1. San Manuel pilot tesisi.....	63
3.5.1.1. Gaz temizleme ve soğutma.....	64
3.5.1.2. $SO_2$ absorpsiyonu.....	64
3.5.1.3. Çözelti rejenerasyonu ve kükürt çöktürmesi .....	65
3.5.1.4. Kükürt ayırması ve çözelti geri kazanımı.....	65
3.5.1.5. Donanım ve kontrol .....	66
3.5.1.6. Deneme sonuçları.....	67
3.5.2. Bunker Hill pilot tesisi.....	68
3.5.2.1. Tasarım ve inşaat .....	68
3.5.2.2. Gaz soğutma ve temizleme.....	69
3.5.2.3. $SO_2$ Absorpsiyonu.....	71
3.5.2.4. $SO_2$ absorpsiyonu sonuçları.....	71
3.5.2.5. Çözelti rejenerasyonu.....	73
3.5.2.6. Kükürt ayırması ve çözelti rejenerasyonu .....	74
3.5.2.7. Kükürt eritme ve çözelti rejenerasyonu .....	75
3.5.2.8. $H_2S$ üretimi .....	76
3.5.3. George F. Weaton güç santrali sitrat prosesi uygulaması.....	77
3.5.3.1. Gaz temizleme ve soğutma.....	78
3.5.3.2. $SO_2$ absorpsiyonu.....	78
3.5.3.3. Çözelti rejenerasyonu ve kükürt çöktürmesi .....	80
3.5.3.4. Kükürt gerikazanımı .....	80
3.5.3.5. Sülfat uzaklaştırılması.....	81
3.5.3.6. $H_2S$ üretimi .....	82
3.6. Sitrat Prosesinin Ekonomisi.....	83
3.6.1. Orjinal sitrat prosesinin ekonomisi.....	83
3.6.1.1. Bakır eritme tesisi için maliyet analizi.....	84
3.6.1.2. Güç santrali için maliyet analizi .....	86
3.6.1.3. Claus tesisi için maliyet analizi .....	87
3.6.2. Geliştirilmiş sitrat prosesinin ekonomisi.....	88
3.7. Taguchi Yöntemi.....	90
4. MATERYAL VE YÖNTEM.....	91
4.1. Taguchi Yönteminin Sitrat Prosesine Uygulanması .....	91
4.1.1. Materyal .....	91
4.1.2. Yöntem.....	94
4.2. Kükürtdioksit Absorpsiyonu Çalışması.....	94
4.2.1. Materyal .....	94
4.2.2. Yöntem.....	95

5. DENEYSEL BULGULAR.....	98
5.1. Taguchi Yöntemi ile İlgili Çalışmalara ait Deneysel Bulgular.....	98
5.2. SO <sub>2</sub> 'in Tribasic Sodyum Sitrat Çözeltisinde Absorplanması ile İlgili Çalışmalara ait Deneysel Bulgular.....	104
6. SONUÇ, TARTIŞMA VE ÖNERİLER.....	117
7. KAYNAKLAR.....	118



## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 3.1. Sitrat prosesi akım şeması.	22
Şekil 3.2 Geliştirilmiş sitrat prosesi akım şeması.	24
Şekil 3.3 SO <sub>2</sub> yüklemesinin çözelti pH'ındaki etkisi.	26
Şekil 3.4. Başlangıç pH'nın(4,5) 56°C ve 0,5M sitrat çözeltisinde SO <sub>2</sub> absorpsiyonuna etkisi.	35
Şekil 3.5. Gaz ve sitrat derişiminin SO <sub>2</sub> absorpsiyonuna etkisi.	35
Şekil 3.6. Gaz derişiminin ve 640 mmHg mutlak basınçta sitrat çözeltisi sıcaklığının SO <sub>2</sub> absorpsiyonuna etkisi.	36
Şekil 3.7. Laboratuvar sürekli deneme birimi.	39
Şekil 3.8. Sürekli deneme birimi kükürt çöktürme ve ayırma cihazları.	40
Şekil 3.9. Kükürt yüzdürme gösterimi.	41
Şekil 3.10. Sürekli deneme birimi kükürt yüzdürme birimi.	41
Şekil 3.11. Sürekli deneme birimi kükürt eritme ve kalıplama.	42
Şekil 3.12. Laboratuvar absorplayıcı sıyırıcı sistemi.	45
Şekil 3.13. Kesikli deneme basınçlı sıyırıcı.	45
Şekil 3.14 Buhar etkinliğinde basıncın ve pH'ın etkisi.	46
Şekil 3.15. Buhar verimine sıyırıcı yüksekliğinin etkisi.	49
Şekil 3.16. Atmosferik basınç sıyırma sürekli deneme birimi.	53
Şekil 3.17. Basınçlı buhar sıyırma sürekli deneme birimi.	53
Şekil 3.18. pH'ı 4,7 olan çeşitli derişimlerdeki sitrat çözeltilerinin kullanıldığı SO <sub>2</sub> dağılım eğrileri	55
Şekil 3.19. Çözelti kaynama noktalarındaki SO <sub>2</sub> dağılım eğrileri	55
Şekil 3.20. Sıyırıcı basıncının buhar tüketimine etkisi.	59
Şekil 3.21. San Manuel pilot tesisi akım şeması.	63
Şekil 3.22 Bunker Hill pilot tesisi akım şeması	70
Şekli 4. 1. Gaz yıkama şişesinin absorpsiyon ortamı olarak kullanıldığı deney düzeneği	97
Şekil 5.1. Çözeltinin doyunluğa ulaşma süresi için kontrol faktörleri performans istatistiği	101
Şekil 5.2. Çözeltinin SO <sub>2</sub> 'i %95'in üzerindeki verimlerde tutma süresi üzerindeki etkileri için kontrol faktörleri performans istatistiği	101
Şekil 5.3. 0,1M'lık Tribasic Sodyum Sitrat çözeltisinin 55°C sıcaklıkta ve 3 slm gaz akış hızındaki SO <sub>2</sub> absorpsiyon verimi	105
Şekil 5.4. 0,25M'lık Tribasic Sodyum Sitrat çözeltisinin 55°C sıcaklıkta ve 3 slm gaz akış hızındaki SO <sub>2</sub> absorpsiyon verimi	107
Şekil 5.5. 0,5M'lık Tribasic Sodyum Sitrat çözeltisinin 55°C sıcaklıkta ve 3 slm gaz akış hızındaki SO <sub>2</sub> absorpsiyon verimi	108
Şekil 5.6. 0,5M'lık Tribasic Sodyum Sitrat çözeltisinin 35°C sıcaklıkta ve 3 slm gaz akış hızındaki SO <sub>2</sub> absorpsiyon verimi	109
Şekil 5.7. 0,5M'lık Tribasic Sodyum Sitrat çözeltisinin 45°C sıcaklıkta ve 3 slm gaz akış hızındaki SO <sub>2</sub> absorpsiyon verimi	110
Şekil 5.8. 0,5M'lık Tribasic Sodyum Sitrat çözeltisinin 55°C sıcaklıkta ve 3 slm gaz akış hızındaki SO <sub>2</sub> absorpsiyon verimi	111

Şekil 5.9. 0,5M'lik Tribasic Sodyum Sitrat çözeltisinin 65°C sıcaklıkta ve 3 slm gaz akış hızındaki SO <sub>2</sub> absorpsiyon verimi	112
Şekil 5.10. 0,5M'lik Tribasic Sodyum Sitrat çözeltisinin 55°C sıcaklıkta ve 1,5 slm gaz akış hızındaki SO <sub>2</sub> absorpsiyon verimi	113
Şekil 5.11. 0,5M'lik Tribasic Sodyum Sitrat çözeltisinin 55°C sıcaklıkta ve 3 slm gaz akış hızındaki SO <sub>2</sub> absorpsiyon verimi	114
Şekil 5.12. 0,5M'lik Tribasic Sodyum Sitrat çözeltisinin 55°C sıcaklıkta ve 5 slm gaz akış hızındaki SO <sub>2</sub> absorpsiyon verimi	115

## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Doğal havanın bileşimi	5
Çizelge 1.2. 1994 Yılı itibariyle işletmedeki TEAŞ termik santralleri	7
Çizelge 1.3. Linyitle çalışan termik santrallerin üretim ve yakıt özellikleri	9
Çizelge 1.4. Linyitle çalışan termik santrallerin kirletici emisyonları (kg/saat)	10
Çizelge 3.1. SO <sub>2</sub> çözünürlüğü için denenen absorbanlar	31
Çizelge 3.1.(Devam) SO <sub>2</sub> çözünürlüğü için denenen absorbanlar	32
Çizelge 3.2. Saf absorbanlar kullanarak SO <sub>2</sub> giderme etkinliği*	32
Çizelge 3.3. Sulu absorbanlar kullanarak SO <sub>2</sub> giderme etkinliği*	33
Çizelge 3.4. 75,71 L/dk sürekli deneme birimindeki deney sonuçları.	38
Çizelge 3.5. Buhar tüketiminde sıyırıcı basıncının etkisi.	47
Çizelge 3.6. SO <sub>2</sub> absorpsiyonu ve buhar etkinliğinde sitrik asit derişiminin etkisi.	48
Çizelge 3.7. SO <sub>2</sub> absorpsiyonu ve buhar etkinliğinde sitrat çözeltisi pH'nın etkisi.	49
Çizelge 3.8. Atık gazlardan %90 SO <sub>2</sub> giderimi için buhar ihtiyacı.	50
Çizelge 3.9. Buhar sıyırmadaki SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> oluşumunda S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>-2</sup> 'in etkisi.	51
Çizelge 3.10. Çözelti akış hızı ve buhar veriminde SO <sub>2</sub> gaz derişiminin etkisi	54
Çizelge 3.11. SO <sub>2</sub> absorpsiyonunda ve buhar veriminde sitrik asit derişiminin etkisi.[30]	54
Çizelge 3.12. Buhar sıyırma sürekli deneme birimi için kütle aktarım hızları (K <sub>Ga</sub> , K <sub>La</sub> )	56
Çizelge 3.13. Sitrat sisteminde kullanılan çeşitli besleme gazlarından SO <sub>2</sub> uzaklaştırması sırasında SO <sub>2</sub> 'nin SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> 'a olan oksidasyonu.	59
Çizelge 3.14. Sitrat çözeltilerinden Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .10H <sub>2</sub> O'in kristallendirilerek uzaklaştırılması.	60
Çizelge 3.15. Otoklavda kükürt eritilmesi sırasındaki sitrat bozunumu.	61
Çizelge 3.16. Buhar sıyırması sırasında sitrat bozunmasına ve absorpsiyon kapasitesine sıyırıcı sıcaklığının etkisi.	62
Çizelge 3.17. San Manuel pilot tesisi için SO <sub>2</sub> giderim sonuçları.	67
Çizelge 3.18. Bunker Hill pilot tesisinde, çözelti derişimi, absorpsiyon sıcaklığı ve çözelti ve gaz akış hızlarının SO <sub>2</sub> giderim verimi üzerine etkileri.	72
Çizelge 3.19. Hacimce yaklaşık %0.1 ve 0.5 SO <sub>2</sub> içeren besleme gazlarından SO <sub>2</sub> giderim verimlerinin karşılaştırılması	73
Çizelge 3.20 Bunker Hill pilot tesisinde SO <sub>2</sub> yüklü sitrat çözeltileri için rejenerasyon verisi	74
Çizelge 3.21. Pilot tesisteki sitrat prosesinin ön deneme sonuçları.	79
Çizelge 3.22. Dönüştürücü ve arıyıkma için maliyet özetleri.	85
Çizelge 3.23. Arıyıkma gazı için maliyet özetleri.	85
Çizelge 3.24. 1000 MW'lık güç santrali için maliyet özetleri.	87
Çizelge 3.25. Claus baca gazı için maliyet özetleri.	87
Çizelge 3.26. Geliştirilmiş sitrat prosesi için yatırım maliyetleri.	89
Çizelge 3.27. Geliştirilmiş sitrat prosesi için işletme maliyetleri.	90
Çizelge 4.1. Kontrol faktörleri ve düzeyleri	92
Çizelge 4.2. Rasallaştırılmış deney sıraları ve kontrol faktörleri kombinasyonu	93

Çizelge 5.1. Deney sonuçları ve işaret gürültü oranları	98
Çizelge 5.2. Çözeltinin doygunluğa ulaşma süresi için performans istatistiği varyans analizi.	99
Çizelge 5.3. Çözeltinin SO <sub>2</sub> 'i %95'in üzerinde verimlerde tutma süresi için performans istatistiği varyans analizi.	99
Çizelge 5.4. Kontrol faktör düzeylerinin performans istatistikleri ve maliyetleri	103
Çizelge 5.5. Doğrulama deneyi sonuçları	104

## 1. GİRİŞ VE AMAÇ

### 1.1. Giriş

Herhangi bir yörede, canlı ve cansız varlıkları olumsuz yönde etkileyen katı, sıvı, gaz ve radyoaktif atıkların birikmesi, koku, gürültü ve titreşimin artması çevre kirlenmesi olarak adlandırılmaktadır. Doğal olaylar veya yapay işlemler sonucu ortaya çıkabilen ve kirliliğe neden olabilen kaynaklarda, önceden önlem almak veya sonradan giderme yapmak çevre koruması açısından temel ilkeleri oluşturmaktadır[1].

Her geçen gün artan ve hava, su ve toprak gibi doğal kaynakları kullanılmaz hale getiren çevre kirliliği, yaşadığımız yüzyılın en önemli problemleri olarak, ekvatorдан kutuplara kadar her bölgede hissedilmekte ve dünya geleceğini ciddi şekilde tehdit etmektedir. 1940'lı yıllarda 3 milyar olan dünya nüfusu, bugün iki kat artarak 6 milyara yaklaşmıştır. Enerji üretiminin ise bu zaman zarfında dört kat arttığı bilinmektedir. Bu durum sınırlı olan doğal kaynakların korunmasının önemini çarpıcı şekilde ortaya koymaktadır [2].

Geçmiş dönemlerde çevre boyutuna yeterince önem verilmemesi, günümüzde yaşadığımız çevreyi ciddi ekolojik tehlikelerle yüzyüze getirmiştir. Bu konudaki önemli göstergelerden biri de fosil yakıtların yanması sonucu oluşan ve atmosferde miktarları giderek artan CO<sub>2</sub> ve su buharı gibi sera gazlarıdır. Bugün, dünyada sera gazlarının derişimlerdeki artışın iklim üzerine etkileri hakkında hala önemli belirsizlikler mevcut olmasına rağmen, atmosferdeki CO<sub>2</sub> (atmosferdeki CO<sub>2</sub> derişimleri 1880'li yıllarda 275 ppm iken, 1980'de 339 ppm ve bugün ise 360 ppm değerini aşmış olup 2050'li yıllarda 400 ppm'i geçmesi beklenmektedir) ve sera gazlarının miktarlarında artış olduğu, bu gaz moleküllerinin kızıl ötesi radyasyonu absorpladığı; artan kızıl ötesi absorpsiyonun da atmosferdeki su çevrimini, hava sirkülasyonunu ve ısı taşınımını etkilediği kabul edilen temel gerçeklerdendir. Ayrıca klorlu florlu hidrokarbonlar atmosferin üst katmanlarında bulunan ve canlıları zararlı morötesi ışıklardan koruyan ozon tabakasını da tahrip etmektedir. [2]

Sera gazlarının etkin derişimlerinin iki kat artmasıyla global ısınmanın 1,5-4,5 °C arasında artacağı tahmin edilmektedir. Bu artış sonucunda kara buzlarının erimesi, okyanusların termal genişlemesi gibi nedenlerle deniz seviyelerinde 20-140 cm'lik artışlar söz konusu olabilecektir. İklim değışiklikleri bir ülkeden diğerine göre veya bir coğrafik alandan diğerine göre farklılık gösterecek, ekvatora yakın bölgeler kuraklaşırken, daha yüksek paralellere düşen bölgelerde yağış artacaktır. Örneğin Akdeniz ülkelerinde sıcaklığın artması ve yağışların azalması, tarım vejetasyonunun değışmesine ve çölleşmenin daha da artmasına neden olabilecektir. [2], [3]

Ayrıca 1960'lı yıllardan bu yana bilim adamları tarafından görüşülen önemli bir konu da asit yağmurlarıdır. "Asit Yağmuru" deyimini, ilk kez İngiliz kimyacı Robert Smith tarafından 1872 yılında Manchester bölgesindeki fabrikalardan çıkan asitlerin tarifinde kullanılmış, bilinçli olarak ise ancak 100 yıl sonra kullanılmaya başlanmıştır. [4], [5]

Asit yağmurları, toprakta bulunan aliminyumun çözünerek içme sularına karışmasına ve bu yolla insanların zehirlenmesine neden olmakta; göl ve akarsulardaki asit dengesini bozarak, önce hassas canlılar olmak üzere tüm canlıları etkilemekte, hatta bazı türlerin ölümüne yol açmakta (Literatürde, dünya üzerinde biyolojik anlamda ölen göl sayısının şimdiden 14000'i bulduğu, önlem alınmazsa, 40000 kadar gölün daha öleceği belirtilmektedir); tarihsel kalıntıların, çelik köprülerin, demiryollarının aşınmasına neden olmakta ve ormanlar üzerinde dehşet verici tahribatlarda bulunmaktadır. [4]

Son yirmi yılda ABD'nin kuzey eyaletlerindeki kayın ağaçlarında ciddi zayıflamaların olduğu görülmüş, yapılan incelemeler sonunda yıllık büyüme halkalarında bir küçülme olduğu saptanmıştır. Doğal sistemler içinde en zararlı etkiye sahip olan SO<sub>2</sub> havada 2-5 gün, sülfat ise 5-8 gün asılı kalabilmektedir. Sülfat atmosferik hareketlerle 1000 km'den daha fazla uzaklıklara taşınabilmektedir. Bu durumda uzun süreli bir birikim söz konusu olmaktadır. Yapılan tahminler sonucu, Kanada'ya düşen asit yağmurlarının %50'sinin ABD kaynaklarından geldiği, buna karşılık ABD'nin kuzey-batı bölgesine düşen asit yağmurlarının ancak %10'unun Kanada'dan geldiği belirlenmiştir. Asit yağmurları, Kanada'da, ormancılık, balıkçılık ve turizimden elde edilen milli

gelirin %8'ini tehdit etmektedir. ABD'nin doğudaki eyaletlerinde asit yağmurlarının yılda 500 milyon dolar maddi zarar verdiği ve gelecek 15 yıl içinde bunun 3 kat artacağı belirtilmiştir. [4]

Türkiye'de de endüstriyel faaliyetler sonucu oluşan ve atmosfere deşarj edilen kirletici bileşenlerin orman ağaçları üzerindeki olumsuz etkileri yerel olarak görülmektedir. Bu bölgelerin başında Göktaş (Murgul), Samsun-Gelemen ve Muğla-Yatağan bölgeleri gelmektedir. [4]

Murgul bakır fabrikasında günde ortalama 41 ton kükürdün yanmasıyla oluşan SO<sub>2</sub>, fabrikanın vadi tabanında kurulması nedeni ile hava akımı ile yükselememekte, böylelikle çevresindeki ziraat ve orman bitkilerine zarar vererek, büyük ölçüde tahribata neden olmaktadır. Bölgede bugüne kadar zarar gören ormanlık alanın yaklaşık 9125 hektar olduğu belirtilmiştir. [4]

Samsun Tügsaş ve KBİ fabrikaları çevresinde yapılan araştırmalara göre, fabrikaların güney-doğusundaki Tekkeköy, Aşağı Çinik ve Çarşamba ovaları ile ardındaki yamaçlarda bulunan tütün tarlalarında ve Samsun kent merkezine doğru batı yönündeki tütün tarlalarında ağır tahribat belirlenmiştir. Tütün yapraklarında görülen semptomlar tipik SO<sub>2</sub> belirtileridir. Güneydoğu yönündeki topraklarda rüzgarın hakim yönüne bağlı olarak üst toprak reaksiyonunda bir asitleşme ortaya çıktığı görülmektedir. [4]

1982 yılında faaliyete başlayan Yatağan termik santralinde günde 14000 ton kömür yakılmakta, buradan 576 ton SO<sub>2</sub> oluşmakta ve bu SO<sub>2</sub>'in %65'i atmosfere deşarj edilmektedir. Sonuç olarak 2271 hektar kızılçam ormanı bu etki nedeniyle kurumuş durumdadır. [4]

Ülkemizde ayrıca Kazdağlarında, Karaçam ve Kazdağı Köknarı ormanlarında Orta Avrupa ülkelerindekine benzer orman ağacı ölümleri tespit edilmiştir. Sağlıklı ve hasta ağaçlardan alınan örneklerde, birbirinden önemli derecede farklı kükürt miktarı bulunamamıştır. Bununla beraber yağmur suyunun pH değerleri de 5,1-5,4 arasında olup, orman ölümlerine etkili olacak sınırların üzerindedir. Ancak, görülen bu ağaç ölümleri tipik gaz bileşenlerinin etkisine benzemektedir. [4]

Diğer yandan İzmit çevresindeki ormanlar da kirli havanın olumsuz etkileriyle karşı karşıyadır. Yağışlardaki pH değerleri, zaman zaman 4,2'ye kadar düşmesine karşın ortalama değerler göz önüne alındığında asidik özellik göstermemektedir. Bunun nedeni doğu-batı yönündeki sürekli hava akımlarının dumanı dağıtması ve havadaki bazik karakterli toz nedeniyle yağmur suyundaki asidin etkisinin azalmasıdır. Bu etkilerle, çevredeki ormanlarda kirli havaya karşın, görülebilir bir zararın ortaya çıkması engellenmektedir. Ancak bu denli bir havanın kısa süreli etkileriyle bile zararlar oluşabileceği düşünülmekte ve bu durumu kanıtlayabilmek için çalışmalar devam etmektedir. Ankara'da yapılan ölçümlerde de yağmur suyunun ortalama pH'ının 5,4 olması, asit yağmurlarının varlığını göstermektedir. Bu yağışlardan Ankara çevresindeki tarım alanlarının etkilenmemesi ise büyük bir şans eseri olarak ana kayanın bazik karakterde olmasındandır [4].

Erzurum'da özellikle kış mevsiminde atmosfere deşarj edilen çok miktarda  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_x$  gibi bileşenler nedeniyle toprak yapısında  $\text{H}^+$ ,  $\text{SO}_4^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  ve  $\text{NH}_4^+$  derişimlerinin arttığı ve yağışların da etkisiyle bu maddelerin bir kısmının toprak derinliklerine sızarak içme suyu kaynaklarına karıştıkları belirtilmektedir [4].

Çevre kalitesini olumsuz yönde etkileyen tüm bu faktörler özellikle 1970'li yıllardan itibaren dünya ülkelerini yeni çevre politikaları üretmeye zorlamıştır. Viyana Sözleşmesi (1985), Helsinki Protokolü (1985), Montreal Protokolü (1987), Londra Anlaşması (1990) ve son olarak 3-4 Haziran 1992 tarihlerinde Brezilya'da yapılan konferanslar çevrenin önemini vurgulayan toplantılar olmuştur. Rio'da yapılan Birleşmiş Milletler Çevre ve Geliştirme Konferansı sonrasında yayınlanan bildiri "ormanlar geleceğin kapitalidir" sözü ile son bulmaktadır. Bu anlamlı sözün yanı sıra 21.yy'da dünya için yeni bir çevre sloganı hakim olacaktır. Bu slogan bireysel çevre sorumluluğunu yerleştirecek olan "global düşün, lokal hareket et" ilkesidir. [6]

Görülüyor ki nefes alma ihtiyacını ve yaşamın gerektirdiği aktiviteler için ortamı sağlayan yeryüzü atmosferinde, durgun ve hareketli çeşitli noktasal, çizgisel ve yaygın kaynaklardan, endüstriyel faaliyetler, taşıt egzozları, yakma (yakıt, çöp, sigara) işlemleri, soğutucu, sprej, aerosol kullanımı, inşaat ve harfiyat işlemleri gibi yapay yollarla ve yıldırımlar, şimşekler, volkan faaliyetleri, orman



yangınları ve tarımsal yangınlar, depremler, deniz ve okyanus çalkantıları ve biyolojik bozunma gibi doğal olaylar sonucu açığa çıkan hava kirleticilerinin neden olduğu hava kirlenmesi, çevre kirliliği içinde fevkalade önemli bir yer tutmaktadır.

Hava kirliliği, havanın doğal bileşiminin (Çizelge 1.1) yukarıda açıklanan nedenlere bağlı olarak değişmesi yani doğal hava kalitesinin bozulması olarak tanımlanabilir. [7] Doğal hava kalitesinin korunması, ancak doğal ve yapay kaynaklardan atmosfere deşarj edilen kirletici miktarının kontrol altına alınmasıyla mümkün olabilir. Kirletici bileşenlerin atmosfere deşarj edilmeleri sonucu ortaya çıkan bu olayda a) bir kaynak, b) bir taşıyıcı ortam (atmosferik sınır tabaka), c) bir alıcı bulunur.

Çizelge 1.1. Doğal havanın bileşimi [2]

<b>a) Temiz ve karbondioksitsiz hava içindeki değişmeyen gazlar</b>				
Gaz	Formül	Hacimce, (%)	ppm	Toplam kütle (10 <sup>6</sup> ton)*
Azot	N <sub>2</sub>	78,1100000	781100	3851
Oksijen	O <sub>2</sub>	20,9530000	209530	1181
Argon	Ar	0,93400000	9340	65,3
Neon	Ne	0,0018180	18,180	0,0646
Helyum	He	0,0005240	5,424	0,00373
Metan	CH <sub>4</sub>	0,0002000	2,000	0,00569
Kripton	Kr	0,0001140	1,140	0,01710
Hidrojen	H <sub>2</sub>	0,0000500	0,500	0,00018
Diazot monoksit	N <sub>2</sub> O	0,0000500	0,500	0,00380
Ksenon	Xe	0,0000087	0,087	-
Toplam		99,9997647		
<b>b) Değişebilen bileşenler</b>				
Subuharı	H <sub>2</sub> O	0,00-7,0	-	-
Karbondioksit	CO <sub>2</sub>	0,01-0,1	-	-
Ozon	O <sub>3</sub>	0,000007	-	-
<b>c) Kirletici özellik taşıyan bileşikler</b>				
Kükürtdioksit	SO <sub>2</sub>	0,0001'e kadar	-	-
Azot dioksit	NO <sub>2</sub>	0,000002'e kadar	-	-
Amonyak	NH <sub>3</sub>	Eser miktarda	-	-
* Bu kolondaki değerler, yeryüzünden itibaren 80 km. kalınlıkta bulunan atmosfer tabakasının toplam kütlesi yaklaşık; 5,1 10 <sup>18</sup> kg alınıp hacimce bileşim değerleri ve gazların 25 °C sıcaklık ve 1 atm basınç koşullarındaki yoğunlukları yardımıyla hesaplanmıştır.				

En yaygın emisyon kaynakları yakma prosesleridir. Yakıtta bulunan safsızlıklarla, oksijenin verilmiş oranı ve şekline, yanma sıcaklığının düşük veya yüksek oluşuna bağlı olarak, tam olmayan yanma durumunda  $SO_x$ , CO,  $NO_x$ , uçucu kül, yanmamış hidrokarbonlar ile oluşan partikül maddeler yanında pek çok gaz ve buhar da kirletici nitelik taşır. Birincil derecede kirlenmeyi oluşturan bu bileşenler içinde yer alan kükürtdioksit, sıvı ve katı fosil yakıt yakan termik santrallerden canlı ve cansız varlıkları tehdit edecek boyutlarda atmosfere deşarj edilmektedir. [8]

Ülkemizde fosil yakıtların evlerde ısınma, endüstride ve termik santrallerde enerji üretme amaçlı kullanımı, partikül,  $SO_2$  ve  $NO_x$  şeklinde hava kirliliğine neden olan kaynakların başında gelmektedir. Bu kaynaklar içerisinde en önemlisi, artan enerji ihtiyacını karşılamak için, özellikle endüstrinin diğer kesimlerinde değerlendirme imkanı bulunmayan düşük kalorili, kükürt, kül ve rutubet oranı yüksek linyit yatakları civarında, büyük kapasitelerle kurulan termik santrallerdir. [9].

Bilindiği gibi elektrik santralleri, diğer enerji türlerini (termik, nükleer, hidrolik, jeotermal, güneş, rüzgar, gelgit, v.b.) elektrik enerjisine dönüştürmek amacıyla bir araya getirilmiş donanımlardan oluşan işletmelerdir. Çağımızda güçlü elektrik üretim tesislerinin çoğunluğu, hidrolik ve termik (klasik ve nükleer) santrallerden oluşmaktadır. [10]

Ülkemiz enerji gereksiniminin önemli bir bölümünü karşılayan ve Türkiye Elektrik Üretim İletim A.Ş. (T.E.A.Ş.) tarafından işletilen termik santraller, fuel-oil, taşkömürü, linyit, motorin, jeotermal, doğalgaz türünde enerji kaynağı kullanmakta olup, sayıları 30'u aşmaktadır (Çizelge 1.2). Ayrıca özel sektöre ait fuel oil kullanan Mersin Termik santrali ile, kamu ve özel kuruluşlar tarafından sadece kendi tesisleri için elektrik enerjisi üreten diğer termik santraller de bulunmaktadır. Toplam elektrik üretimi baz alındığında linyite dayalı termik santrallerin payı giderek artmaktadır. [10]

Çizelge 1.2. 1994 Yılı itibariyle işletmedeki TEAŞ termik santralleri [10]

SANTRALIN ADI	KURULU GÜÇ (MW)	ÜRETİM KAPASİTESİ (GWH)
<b>FUEL-OİL</b>		
Ambarlı	630,0	4100,0
Hopa	50,0	200,0
<b>TOPLAM</b>	<b>680,0</b>	<b>4300,0</b>
<b>TAŞKÖMÜRÜ</b>		
Çatalağzı B1, B2	300,0	2100,0
<b>TOPLAM</b>	<b>300,0</b>	<b>1950,0</b>
<b>LİNYİT</b>		
Afşin-Elbistan	1360,0	8840,0
Kangal 1-2	300,0	1950,0
Seyitömer 1-4	600,0	3900,0
Soma A	44,0	290,0
Soma B1-B6	990,0	6435,0
Tunçbilek A	129,0	840,0
Tunçbilek B	300,0	1950,0
Çayırhan A	300,0	4100,0
Yatağan	630,0	1365,0
Orhaneli	210,0	2730,0
Yeniköy 1-2	420,0	1365,0
Kemerköy-1 (Gökova)	210,0	1365,0
Kemerköy-2 (Gökova)	210,0	37080,0
<b>TOPLAM</b>	<b>5703,0</b>	
<b>MOTORİN</b>		
Aliğa Gaz Türbini.	180,0	
Seyyar Gaz Türbini	2,4	
Bozcaada Dönüşüm.	0,7	
Marmara Adası Dön.	1,1	
Gökçeada Gaz Tür.	0,9	
Avşa Adası Dön.	1,1	
Erciyes-Van Dön.	1,2	
Iliç Dön.	0,1	
Kemaliye Dön.	0,1	
Çukurca Dön.	0,1	
Gökçeada Dön.	1,5	
<b>TOPLAM</b>	<b>189,2</b>	<b>0,0</b>
<b>JEOTERMAL</b>		
Kızıldere	15,0	90,0
<b>DOĞALGAZ</b>		
Hamitabat 1-6	600,0	3900,0
Hamitabat 1-6 (Tevsi)	600,0	3900,0
Ambarlı 1-6	832,8	5431,0
Ambarlı K.Ç. 1, 2, 3	518,8	3367,0
<b>TOPLAM</b>	<b>2550,9</b>	<b>16580,0</b>
<b>GENEL TOPLAM</b>	<b>9438,1</b>	<b>60000,0</b>

Yerli enerji kaynaklarımız içinde günümüzde de önemini koruyan linyit yatakları, ülkemizin hemen her bölgesinde bulunmaktadır. Büyük rezervli linyit yatakları, Afşin-Elbistan, Muğla, Soma, Tunçbilek, Seyitömer, Konya, Beypazarı, Adana, Tufanbeyli ve Sivas havzalarında bulunmakta olup, kurulu termik santraller de bu bölgelerde yer almaktadır. Ülkemizde, 117 sahadaki görünür 7,3 milyar ton linyit rezervinin 3,4 milyar tonunu 1100 kcal/kg civarında ısı değere sahip olan Afşin-Elbistan linyitleri oluşturmaktadır. Linyitlerin kaliteli olanları konut ve sanayi sektörlerinde, düşük ısı değere olanları ise termik santrallerde tüketilmektedir. Linyitlerin çoğu düşük kaliteli olduğundan mevcut rezervin % 77'den fazlası termik santrallerde kullanılmaktadır.[10]

Ülkemizde enerjiye bağlı hava kirliliği, düşük kalorili linyitlerin yakılması sonucu oluşan gaz ve partikül şeklindeki maddelerin atmosfere karışmasından kaynaklanmaktadır. Atmosfere deşarj edilen baca gazları, yanma sonucu oluşan SO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, NO<sub>x</sub> gibi gaz bileşenleri, uçucu organik bileşikleri (VOC) ve CH<sub>4</sub> v.b. gazlar ile partikül maddeleri içermektedir. Ayrıca yanma sonucu oluşan külde kadmiyum, civa, kurşun, arsenik v.b. ağır metallerin ve bazı radyoaktif maddelerin bulunması ayrı bir çevre kirliliğine neden olmaktadır. [2]

Linyitlerin düşük kaliteli olması sonucu termik santrallerin çevre hava kalitesine olumsuz etkisinin azaltılması için, deşarj edilen kirleticilerin atmosfere deşarj edilmeden önce kontrol sistemlerinin uygulanması çok önemlidir. Ülkemizdeki elektrik üretiminin yaklaşık % 55'inin termik santrallerden elde edildiği gözönüne alınır ve linyitlerimizin kükürt ve kül içeriklerinde yüksek olduğu hatırlanırsa, büyük miktarda linyit kömürü kullanan termik santrallerin kirletici emisyonları da bir hayli yüksek olmakta ve çevreye verdikleri zarar da emisyon miktarlarıyla doğru orantılı olarak artmaktadır.[2]

Ülkemizdeki linyit kullanan termik santrallerin teknik özellikleri ve kullanılan linyit kömürünün özellikleri Çizelge 1.3'de gösterilmiştir.[11] Toplam kurulu gücü 5700 MW'ı aşan bu santrallerde kullanılan linyitlerin ısı değeri 1300-3900 kcal/kg, kül oranı % 15,3-42,4, kükürt oranı ise % 1,4-4,65 arasında değişmektedir. Bu değişimler, termik santrallerin buldukları bölgedeki linyit yataklarının farklı oluşundan kaynaklanmaktadır. [11]

Çizelge 1.3. Linyitle çalışan termik santrallerin üretim ve yakıt özellikleri [10]

Santral	Ünite Sayısı	Kurulu Güç (MW)	Kömür Tüketimi (ton/saat)	Isıl Değer (kcal/kg)	Kül %	Nem %	Kükürt %	Baca gazı debisi Nm <sup>3</sup> /saat	Baca Yük. (m)	Toz Kontrol Verimi
Yatağan	3	210	230	2100	20,5	36	2,7	1081373	120	99,4
Afşin Elbistan	4	344	800	1050	15,3	57,7	1,4	1682000	140	99
Yeniköy	2	210	280	1800	35	34	2	916000	100	98
Seyitömer 1-2-3	3	150	200	1800	35	34	2	916000	100	98
Seyitömer 4	1	150	266	1700	40	35	2	866000	100	98
Soma A	2	22	44	3582	24,6	25,2	0,71	55900	49	99
Soma B 1-2	2	165	166	2200	30	27	0,98	703959	150	98
Soma B 3-4	2	165	166	2200	32	21	1,5	703959	150	99
Soma B 5-6	2	165	272,5	1550	40,5	20,8	1,5	869286	275	99
Tunçbilek 1-2	2	35	30	3650	33	22	2	288000	40	98
Tunçbilek 3	1	65	50	3900	25	23	2	309600	120	98
Tunçbilek 4-5	2	150	175	2000	42,4	23	1,17	64602	120	98
Çayırhan	2	150	127,3	2800	29,9	27,5	4,65	601000	120	99,6
Kangal	2	150	277	1300	22	50	2	920800	120	98
Orhaneli	1	210	200	2560	23,8	34	1,9	872807	270	99,8

Toz kömür yakan tüm termik santrallerde toz kontrol sistemleri olarak elektrostatik filtreler kullanılmaktadır. Bu filtrelerin toz tutma verimleri ise % 98-99,6 arasında değişmektedir. Mevcut termik santrallerden sadece Çayırhan'da 1991 yılında işletmeye alınmış kükürdioksit kontrol sistemi (desülfürizasyon sistemi) mevcuttur. Bu tesisin SO<sub>2</sub> giderme veriminin % 95 civarında olduğu belirtilmektedir. [11]

Ülkemizdeki linyit yakan termik santrallerden atmosfere deşarj edilen partikül madde, SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, CO, VOC ve CH<sub>4</sub> emisyonları Bayram ve Odabaşı tarafından 1994 yılında yapılan "Türkiye'de linyitli termik santrallerin kirlетici emisyonları" başlıklı çalışmalarında detaylı şekilde incelenmiştir. Bu çalışmaya göre, ilgili bileşenlere ait teorik olarak hesaplanan emisyon miktarları Çizelge 1.4'de verilmiştir.

Çizelge 1.4. Linyitle çalışan termik santrallerin kirlетici emisyonları (kg/saat) [10]

Santral	Toz	SO <sub>2</sub>	NO <sub>x</sub>	CO	VOC	CH <sub>4</sub>
Yatağan	263	27945	4140	207	27,6	10,35
Afşin Elbistan	1518	67200	19200	960	128	48
Yeniköy	302	33600	3360	168	22,4	8,4
Seyitömer 1-2-3	1302	18000	3600	180	24	9
Seyitömer 4	660	7980	1596	80	10,64	3,99
Soma A	67	937	528	26	3,52	1,32
Soma B 1-2	618	4880	1992	100	13,28	4,98
Soma B 3-4	329	7470	1992	100	13,28	4,98
Soma B 5-6	684	12263	3270	164	21,8	8,18
Tunçbilek 1-2	123	1800	360	18	2,4	0,9
Tunçbilek 3	78	1500	300	15	2	0,75
Tunçbilek 4-5	920	6143	2100	105	14	5,25
Çayırhan	94	1776	1528	76	10,19	3,82
Kangal	756	16620	3324	166	22,16	8,31
Orhaneli	30	5700	1200	60	8	3
TOPLAM	7743	213813	48490	2424	323,27	121,23

Çizelge 1.4'de verilen termik santrallerin toplam toz emisyonları 7,7 ton/saat, kükürdioksit 213,8 ton/saat, azot oksitler 48,5 ton/saat, karbon monoksit 2,4 ton/saat, uçucu hidrokarbon bileşikleri 0,3 ton/saat ve metan emisyonları ise 0,12 ton/saat olarak hesaplanmıştır. [2]

Bu değerler H.K.K.Y.'deki [2] sınır değerlerle karşılaştırıldıklarında toz kontrolü açısından mevcut sistemlerin bir çoğunun yetersiz ve desulfürizasyon sistemlerinin ise kesinlikle gerekli olduğu ortaya çıkmaktadır. Yine izelge 1.4'de verilen 15 tesisin 8'inde toz emisyonlarının, tümünde ise SO<sub>2</sub> ve NO<sub>x</sub> emisyonlarının sınır değerleri aştığı grlmektedir. Karbon monoksit ve diğer bileşen emisyonları ise sınır değerlerinin altında kalmaktadır. [2]

Başlangıçta, termik santrallerin çevreye verdikleri zararlarının belirlenmek istenmesi ve böylece bu konunun gündeme getirilerek tartişılmaya başlanması ile birlikte kirlilik kontrol teknolojilerinin uygulanması yerine, mevcut santrallerin bacalarının yükseltilmeleri yeterli önlem olarak görülmüştür. Örneğin, nceleri Kemerköy'de 150 metre olan maksimum baca yksekligi, 300 metreye kadar arttırılmıştır. Ancak baca ykseklıklarının arttırılması, kirleticilerin meteorolojik olaylara bağlı olarak daha uzak bölgelere taşınmasına ve dolayısıyla tesis yakınındaki kirleticiler bileşen değerlerinin kısmen azalmasına katkıda bulunmaktadır. Ancak sorunun tam anlamıyla zlebilmesi için elektrostatik filtre ve desulfürizasyon sistemlerinin bu tür işletmelerde mutlaka olması ve verimli şekilde işletilmesi gerekmektedir. [2]

Bu sebeple kkrtdioksinin atmosfere verilmesini önlemek için pek çok giderme teknolojisi geliştirilmiştir. Kükürtdioksit emisyonları yakıt yakılmadan önce veya yanma sırasında önlenilebileceği gibi, yanma sonrasında adsorplayıcı katı yüzeyde tutularak veya sıvı zeltelerde absorplanarak fiziksel veya kimyasal olarak giderilebilmektedir. [2]

Ülkemizdeki nihai enerji talebinin kaynaklara göre dağılımına bakıldığında, kömür ile petrole dayalı yakıtların payının % 55 ve hidrolik gücün payının % 45 olduğu grlmektedir. Buradan da anlaşılabileceği gibi lkemizde enerji ihtiyacının büyük bir bölümünü karşılayan termik santrallerde kullanılan, yüksek kükürt, kül ve rutubet içeriği olan düşük kaliteli linyit kmrlarının ısınma ve sanayi amaçlı kullanımı sırasında, önemli evre sorunları ve ciddi boyutlarda hava kirliliği problemleri yaşanmaktadır. [2]

Özellikle kıt kaynaklara sahip lkemizde, sayıları 30'u aşan termik santraller içinde sadece Çayırhan-Ankara'da bulunan termik santralde, hem partikül hem de SO<sub>2</sub> giderme sisteminin olduğu ve bunun dış kaynaklı olduğu düşünülürse, bu

konuda bilimsel ve teknik yönden ne kadar eksik ve dışarıya bağılı olduğumuz ortaya çıkmaktadır.

## 1.2. Amaç

2 Kasım 1986 tarih ve 19269 sayılı Hava Kalitesinin Korunması Yönetmeliği ile diğer ilgili çevre yasa ve yönetmeliklerinde belirtilen emisyon sınır değerlerini aşan SO<sub>2</sub> derişimlerinin istenen sınır değerlere ve hatta bu sınırların altına indirilebilmesi için uygulanabilecek teknik ve teknolojik yöntemleri ve ilgili parametreleri; deneysel, kuramsal ve literatür yönüyle sistematik tarzda araştırılması, Anadolu Üniversitesi Araştırma Fonu tarafından desteklenen, Mart 1994 - Mart 1997 tarihleri arasında Y. Doç. Dr. Süleyman Kaytakoğlu tarafından yürütölen “Fosil Yakıt Kullanımından Kaynaklanan SO<sub>2</sub> Emisyonunu Giderici Yöntemlerin ve İlgili Parametrelerin Araştırılması ve Giderme Yöntemlerinin Karşılaştırılması” başlıklı Araştırma Fonu Projesinde detaylı olarak yapılmıştır.

Ayrıca, oldukça sınırlı olanaklara sahip ölkemizde, atık gazlardan kükürtdioksit giderim yöntemlerinin doğru seçiminin yapılabilmesi ve bu yöntemlerin giderme verimleri açısından avantaj ve dezavantajlarının karşılaştırılması, bu projenin önemli bir diğer amacını oluşturmuştur.

Yukarıda bahsi geçen Araştırma Projesinden elde edilen bilgiler ışığında, hava kalitesini olumsuz yönde etkileyen önemli bileşenlerden biri olan SO<sub>2</sub>'nin “Sitrata Prosesi” ile giderilmesi bu tez çalışmasının amacını oluşturmaktadır.



## 2. KÜKÜRTDİOKSİT GAZININ GİDERİLME TEKNOLOJİLERİ

Hava kalitesinin kontrolünde temel ilke, kaliteyi bozabilecek kirletici maddelerin hiç oluşmamasını sağlamak veya bu oluşumu önceden denetim altına almaktır. Bu birincil kontrol işlemi, sürece giren hammadde, ürün veya yarı ürün kalitesinin ve işlem koşullarının kontrolü ile sağlanabilir. Anılan işlem koşullarından en önemlileri, işlem süresi, sıcaklık, basınç ve türbülansdır. Bu termodinamik ve kinetik parametreler ise, ancak uygun tasarlanmış bir süreçte, etkin olarak kontrol edilebilir. Belirli bir proses için kullanılan sistemin tasarımının yanında, prosesin bu tasarıma uygun işletimi, güncelliği ve periyodik bakım ve temizliği de hava kalitesinin kontrolünde oldukça etkin bir rol oynar.

Hava kalitesinin kontrolünde önleyici nitelikli birincil kontrol işlemleri yanında, onarıcı nitelik taşıyan ikincil kontrol işlemleri de kullanılır. Kirletici bileşenin absorpsiyonu veya adsorpsiyonu ve toz tutma gibi yöntemlerin kullanıldığı giderim veya geri kazanım yollarının kullanılmasıyla gerçekleştirilebilen ikincil kontrol işlemleri, günümüzde, birincil yöntemlere kıyasla daha sık uygulanmaktadır.

Bu kapsamda, hava kalitesinin etkin kontrolü için arıtma ünitesi olarak kullanılacak olan kükürtdioksit giderme proseslerinin seçiminde tesisin kapasitesi, yük durumu, yakıt türü, yakıttaki kükürt miktarı, külün kükürt tutma oranı, arıtıcı maddelerin kolay bulunabilirliği ve fiyatı, yan ürünlerin cinsi, fiyatları, pazar durumu, atıkların depolanması ve çevre ilişkileri gibi hususların ayrıntılı bir biçimde incelenmesi gerekmektedir. [2]

Baca gazının kükürtdioksitten arındırılması amacıyla ikiyüzün üzerinde proses geliştirilmiştir. Bu ikiyüzü aşkın prosesten bir kısmı ekonomik ve teknik nedenlerle bırakılmış, bir kısmı ise uygulamaya geçmemiş araştırma ve geliştirme basamağında olan proseslerdir. Önerilen çok sayıdaki prosesten ancak yirmi kadarı endüstriyel uygulama alanı bulmuştur. Ayrıca 20 kadar prosesin de endüstride kullanılabilecek şekilde geliştirilmiş olduğu literatürde ifade edilmektedir.[12]

Bu bölümde, kükürtdioksit giderme prosesleri esas olarak 1) yakıttan kükürtün giderilmesi 2) yanma esnasında kükürtdioksit giderimi ve 3) yanma

sonucu oluşan atık gazlardan kükürtdioksit giderimi ana başlıkları altında incelenmiştir.

## 2.1. Yakıtlardan Kükürt Giderimi

Yakıtların kükürt içeriğinin azaltılması, baca gazı temizleme yöntemine göre daha pratik ve ekonomiktir. Özellikle gaz arıtım sistemlerinin uygulanmasının teknolojik ve ekonomik yönden mümkün olmadığı küçük ve orta kapasiteli yakma tesislerinde, yakıtın kalitesini iyileştirmek suretiyle yapılacak hava kirliliği kontrolü oldukça pratiktir.

Yanmadan önce kömürden kükürt uzaklaştırmak amacıyla fiziksel, kimyasal ve biyolojik işlemler yapılabilir. Fiziksel işlemde, flotasyon, santrifüjleme, pnömatik ayırıcılar ve basit çökeltilme yöntemleri kullanılarak piritik kükürt giderimi gerçekleştirilebilmektedir. Ayrıca, pirit ve kömürün manyetik alandaki davranışlarının farklı olmasından faydalanılarak da ayırım yapılabilir. Ancak, fiziksel yöntemler ile sadece kömür yapısında ayrı olarak bulunan serbest piritik kükürt uzaklaştırılabilmektedir. Kömürde organik yapı içinde mikroskopik parçacıklar halinde dağılmış bulunan piritik kükürt ve organik kükürt uzaklaştırılamamaktadır.

✓ Kimyasal işlemde kükürt uzaklaştırılması, kükürt içeren organik ve inorganik fonksiyonel grupların tepkimesi yoluyla olmaktadır. Isıl bozunma, oksidesülfürizasyon, klorlama ve yükseltgeme gibi kimyasal yöntemler kullanılarak kömürde bulunan piritik ve sülfat kükürdünün tamamı ile organik kükürdün bir kısmı uzaklaştırılabilmektedir.

Son yıllarda, biyolojik kükürt giderme yöntemi ile kömür içerisindeki piritik kükürdün, kükürt bakterileri tarafından oksitlenerek suda çözünen sülfatlara dönüştürülme prosesi geliştirilmiştir. [2], [13], [14]

## 2.2. Yanma Sırasında Kükürtdioksit Giderimi

Tüm kuru kükürt giderme yöntemleri, kalsiyum karbonat, kalsiyum hidroksit veya magnezyum karbonat gibi küçük tanecik boyutundaki gözenekli sorbentlerin yanma ortamına eklenmesi esasına dayanır. Bu sorbentler, yakıtla birlikte ikincil hava ile veya alev bölgesinin üstünde yakma kamarasına verilmektedir. Kalsiyum karbonat veya kalsiyum hidroksitin yanma kamarasına atılması durumunda önce kalsiyum oksit elde edilmekte, daha sonra 800-1000 °C aralığında kalsiyum oksit ile kükürtdioksit tepkimeye girerek kalsiyum sülfat oluşmaktadır. Bu işlem sırasında klor ve flor içeren gazlarda tutulabilmektedir.

Giderme sonucu oluşan, sülfat, sülfid ve yüksek miktarda kalsiyum oksit içeren ürün karışımı çimento fabrikalarında hammadde olarak kullanılabilen veya inert kısımları giderilmedikçe ticari bir değer taşımadığından ikinci bir muameleye tabi tutulmak üzere depolanmaktadır. Kireçtaşı ve dolomit enjeksiyon yönteminin en büyük avantajı, mevcut kazanlara uygulanabilirliği ile yatırım ve işletme masrafının düşük olmasıdır. Ancak bu yöntemle kükürtdioksit tutma veriminin ortalama % 50 gibi düşük değerlerde olması bir dezavantajdır. [2], [15]

## 2.3. Yanma Sonucu Oluşan Atık Gazlardan Kükürtdioksit Giderimi

### 2.3.1. Yaş yöntemler

#### 2.3.1.1. Kalsiyum bileşiklerinin kullanıldığı yöntemler

Kükürtdioksit giderme yöntemleri içinde her yerde ve ucuz olarak bulunabilen kalsiyum bileşiklerinin yaygın şekilde kullanımı yöntemin en önemli avantajıdır. Ancak, son ürün olarak elde edilen kalsiyum sülfid ve kalsiyum sülfatın çevreye atılması diğer bir problemi oluşturur. Bu atıkların uygun şekilde işlenmesiyle inşaat malzemesi yapımında dolgu malzemesi olarak değerlendirilebilen jips ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) üretilir. Eğer yan ürün olarak jips gibi

kullanılabilir madde üretimi sağlanırsa bu tür prosesler daha avantajlı hale gelebilir. [2], [12]

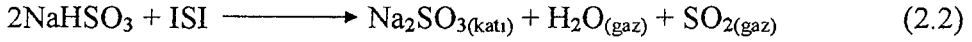
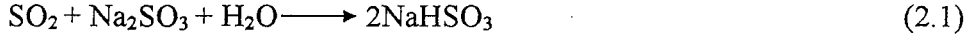
Bu yöntemin uygulandığı proseslerde oluşan başlıca sorunlar: Ünitelerde muhtemel tıkanmalar, kabuk oluşumu, erozyon, kireçtaşının az çözünmesi sonucu reaksiyon için stokiyometrik ihtiyaçtan daha fazla kireçtaşı kullanılması ve reaksiyona girmemiş fazla kireçtaşının son üründe dışarı alınması, jips üretimi olmadığı durumlarda son ürün olan katı maddenin çevreye atılması ve yıkama sonrasında soğuyan gazın, bacadan deşarj edilmesi için yeniden ısıtılması gerekliliğidir. [12], [15], [16]

### 2.3.1.2. Sodyum bileşiklerinin kullanıldığı yöntemler

Kireçtaşının yarattığı tıkanma, kabuk oluşumu ve erozyon problemlerinin önlenmesi ve daha yüksek giderme verimlerine ulaşılması amacıyla sodyum bileşiklerinin kullanımı gündeme gelmiştir. Atık gazdan kükürtdioksit gideriminde kullanılan sodyum bileşikleri, sodyum karbonat ve sodyum hidrosittir. Sodyum karbonat ve sodyum hidrosit kükürtdioksit ile reaksiyona girerek sodyum sülfiti oluşturur. Bu yöntemde son ürün olarak elde edilen sodyum sülfitin kağıt ve cam sanayinde kullanılması nedeniyle atık sorunu yaşanmamaktadır. Ayrıca baca gazındaki kükürt oksitlerin hemen hemen tamamı tutulabilmektedir. Bu nedenle prosesin teknik olarak riski yoktur ve endüstri uygulaması yaygın olduğu için yeterli işletme verisi de mevcuttur. Sodyum bileşiklerinin dezavantajı ise kirece göre daha pahalı olmalarıdır. Buna karşılık maliyetin azaltılabilmesi için doğal soda (trona) kullanılabilir. Dünya üzerinde bu yöntemi kullanan ve çoğunluğu Japonya'da olan otuz kadar tesisin olduğu belirtilmektedir. [15], [16]

Sodyum bileşiklerinin pahalı olması nedeniyle bu tür maddelerin yeniden kazanılması gündeme gelmiştir. Bunun sonucu olarak Wellman-Lord prosesi ortaya çıkmıştır. Wellman-Lord prosesi, kükürtdioksit giderimi, rejenerasyon ve kükürtdioksit işleme olmak üzere üç bölümde incelenebilir. Kükürtdioksit giderimi kısmında, kükürtdioksit içeren baca gazı önce su ile ön yıkamaya tabi tutulur. Sonra bu gaz sodyum karbonat çözeltisi ile yıkanır. Kükürtdioksit,

sodyum karbonat ile reaksiyona girerek baca gazından ayrılır. Rejenerasyon bölümünde sodyumbisülfid, katalizör içeren buharlaştırıcı içerisinde ısıl ayrışmaya uğrar ve kükürtdioksit ayrılır. İçindeki su buharı yoğunlaştırılırsa saf kükürtdioksit gazı elde edilir. Kükürtdioksit giderme ve rejenerasyon sırasıyla



tepkimelerine göre gerçekleşmektedir. Kükürtdioksit işleme bölümünde ise elementel kükürt, sıvı  $\text{SO}_2$  veya  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gibi yan ürünler elde edilir. [17], [18]

### 2.3.1.3. Amonyak kullanıldığı yöntemler

Kükürtdioksitin yıkama ile giderilmesinde sodyum çözeltisinin alternatifi olarak amonyak çözeltisi gösterilmektedir. Atık gazdan kükürtdioksit gideriminde amonyağın kullanılmasıyla oluşan son ürün amonyum sülfattır. Amonyum sülfatın kullanılabilir bir gübre çeşidi olması bu yöntemin bir avantajıdır. Bu yöntem kullanılarak geliştirilen proses Walther prosesidir. Walther prosesinde sadece kükürtdioksit değil, azot oksitler de giderilmektedir. Böyle bir durumda son ürün olarak amonyum sülfatın yanında amonyum nitrat da oluşmaktadır.

Proses başlangıçta çok ilgi görmesine rağmen teknik uygulama zorlukları nedeni ile pratikte fazla kullanım alanı bulamamıştır. En önemli teknik sorun aerosol emisyonudur. Amonyakın pahalı bir madde olması da yöntemin diğer bir dezavantajıdır. [12], [16]

### 2.3.1.4. Magnezyum bileşiklerinin kullanıldığı yöntemler

Atık gazdan kükürtdioksit gideriminde kullanılan magnezyum bileşiği, magnezyum oksittir. Magnezyum oksitin suda çözünmesi ile oluşan magnezyum hidroksit, baca gazı içerisindeki kükürtdioksiti tutarak magnezyum sülfid ve magnezyum sülfata dönüşmektedir. Magnezyum sülfid, kok ile kalsine edilerek

tekrar magnezyum oksite dönüştürülmekte ve açığa çıkan kükürtdioksitten yan ürün olarak derişik kükürtdioksit veya % 98'lik sülfürik asit üretilmektedir. Elde edilen magnezyum oksit tesise geri gönderilmektedir. Bu sistemin dezavantajı rejenerasyon için harcanan enerji ile soğuyan gazı bacadan atabilmek için yapılan ısıtma işlemidir. [15], [19]

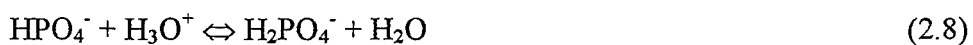
### 2.3.1.5. Rejenere edilebilen yöntemler

a) Na - sitrat çözeltileriyle yıkama

Tezin esas amacını içeren bu yöntem hakkındaki detaylı bilgiler 3. Bölüm'de verilmiştir.

b) Na - fosfat çözeltileriyle yıkama

Bu proses literatürde ELSORP prosesi olarak bilinmektedir. ELSORP prosesi SO<sub>2</sub>'nin absorplanması amacıyla sodyum fosfat'ın sulu çözeltilerinin kullanıldığı bir prosestir. İkinci ayrışma basamağında aktif tampon olarak fosforik asit ortaya çıkar. Bu prosesteki reaksiyonlar aşağıda görüldüğü gibidir.



Proses yaklaşık 5,0-6,5 pH aralığında işletilmektedir. Yüksek tampon derişimi ve proses süresince bağıl olarak yüksek olan pH değerleri, yüksek absorban sirkülasyonuna ve dolayısıyla yüksek absorpsiyon kapasitesine yol açmaktadır. Ancak bu proseste fosfat tamponun kimyasal kararlılığına dikkat edilmelidir. Burada tutulan SO<sub>2</sub>'nin pazarlanabilir ürünler haline dönüştürülebilmesi için elementel kükürt, sıvı SO<sub>2</sub> veya sülfürik asit üretim prosesleri kullanılabilir. [20]

### c) Fiziksel yıkama

Fiziksel yıkama yöntemi olarak bilinen bu yöntemde, 25 °C sıcaklıkta tetraethyleneglykol-dimethylether kullanılır. Bu madde iyi çözücü olması, buhar basıncının düşük olması ve çözünen maddeler ile kolay reaksiyon vermemesi gibi nedenlerle tercih edilmektedir. Baca gazı önce doğrudan su ile temas ettirilerek iki aşamalı soğutucularda oda sıcaklığına kadar soğutulur. Soğutmada kullanılan su nötralize edilip kanalizasyona verilebilir. Sonra bir absorplayıcıda tetraethyleneglykol-dimethylether çözeltisi ile baca gazının içerdiği SO<sub>2</sub> absorplanır. Elde edilen SO<sub>2</sub> yüklü absorpsiyon çözeltisi bir rejenerasyon kolonuna gönderilir. Rejenerasyon kolonunun tepesinden alınan kükürtdioksit sıvı olarak elde edilebileceği gibi sülfürik asit üretiminde de kullanılabilir. [2],[15]

### 2.3.1.6. Diğer yöntemler

#### a) Deniz suyu ile yıkama yöntemi

Absorplayıcı ortam olarak tek başına deniz suyunun kullanıldığı kükürtdioksit giderim yöntemi de mevcuttur. Bu prosesin denize yakın bölgelerde uygulama kolaylığı vardır. Önce içerisine doğrudan deniz suyu püskürtülen baca gazı yaklaşık 200 °C'a soğutulur. Daha sonra çalışma sıcaklığına kadar (50-60 °C) soğutulan bu gaz, bir dolgulu kolon olan yıkayıcının altından, deniz suyu ise yıkayıcının üstünden verilmektedir. Bu esnada kükürtdioksit ters akım prensibiyle absorplanmaktadır. Absorplayıcı sıvı nötralize edildikten sonra tekrar denize verilmekte ve baca gazının atmosfere kolayca verilebilmesi için yaklaşık 120 °C'e kadar ısıtılması gerekmektedir. [2], [15]

#### b) Aktif karbon yöntemi

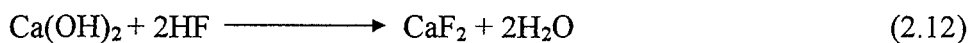
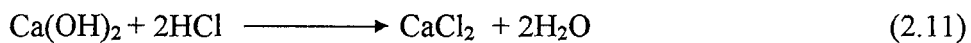
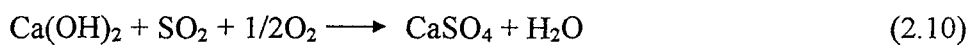
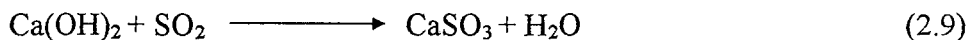
Yaş yöntemlerden bir diğeri de yaş adsorpsiyon prosesidir. Bu yöntemin bilinen örneklerinden Lurgi prosesinde, aktif karbon üzerine sürekli olarak su püskürtülmektedir. Baca gazı, aktif karbon tutucusundan gelen % 10-20'lik

sülfürik asit çözeltisi ile yaklaşık olarak 120 °C'e soğutulur. Bu yöntemin ekonomik tarafı, yıkayıcı çözelti içindeki asit derişiminin kükürtdioksitin gaz fazından adsorpsiyonu ile artırılabilmesi ve baca gazının tekrar ısıtma gerektirmemesidir. Bu yöntemin az da olsa endüstriyel uygulaması vardır. Yaş adsorpsiyon prosesinin dezavantajı ise ilave ekipman ve korozyona dayanıklı malzeme gereksinimidir. [2], [16]

### 2.3.2. Kuru yöntemler

#### 2.3.2.1. Aktif madde püskürtme yöntemi

Bu yöntemde kükürtdioksiti gidermede kullanılan kireçtaşı veya soda çözeltileri bir kurutucu içerisinde baca gazı üzerine püskürtülmektedir. Ortamdaki suyun buharlaşması sonucu kükürtdioksit içeren ürünler sistemden kuru olarak ayrılarak, torba filtrelerde tutulmaktadır. Kuru katı ürünler yaklaşık 10-50 sn'de oluşmaktadır. Püskürtmeli kurutma yönteminde aşağıdaki tepkimeler gerçekleşmektedir. [2], [18], [21]



Bu yöntemin basit oluşu, düşük yatırım ve işletme maliyeti olması, yaş kireçtaşı sistemlerinde olduğu gibi proste kabuk oluşumu ve tıkanma gibi problemlerin olmaması, son ürün olarak elde edilen jips veya sodyum sülfatın değerlendirilebilmesi ve kükürtdioksitin % 95'inin giderilebilmesi gibi avantajları vardır. Dezavantajı ise, katı ürünlerin iyi kurutulmaması sonucu torba filtrelerde oluşan tıkanmadır. Püskürtmeli kurutucuda kükürtdioksit gidermede kullanılan sodyum içerikli bileşikler daha etkin olmalarına rağmen, kalsiyum içerikli bileşiklere göre daha pahalıdır. [2], [12], [15]



### 2.3.2.2. Alkali enjeksiyon yöntemi

Bu yöntemde kullanılan kükürtdioksit tutucu maddeler, yanma sonucu oluşan gaz üzerine ve aleve yakın bölgede püskürtülürler. Bu durumda, kireçtaşı kullanıldığında 650-1150 °C de, doğal soda kullanıldığında ise 150-300 °C 10-15 sn'lik bir sürede gaz ile kükürtdioksit tutucu madde temas ettirilerek reaksiyon gerçekleştirilir. Kireçtaşı, yanma gazları içinde önce kalsine olarak kalsiyum oksit oluşur ve sonra oluşan kalsiyum oksit kükürtdioksit ile reaksiyona girer. Reaksiyon sonucu oluşan sülfat bileşikleri, uçucu kül ile birlikte elektrostatik çöktürücülerde toplanır. Bu yöntem özellikle kükürt içeriği az olan kömürlerin yakıldığı 20 ve 100 MW'lık tesislerde denenmiş ve % 70-80 aralığında değişen kükürtdioksit giderimi sağlanmıştır. Kuru kireçtaşı enjeksiyonu yönteminin avantajları, mevcut termik santrallara uygulanabilirliği ile yatırım ve işletme maliyetinin düşük olmasıdır. Yöntemin en önemli dezavantajı Hava Kalitesinin Korunması Yönetmeliği'nde öngörülen kükürtdioksit emisyon sınır değerlerinin altında giderme yapamamasıdır. [15], [16]

Trona ile kükürtdioksit tutulmasını incelemek üzere yapılan bir çalışmada sabit yataklı bir kuru filtre sistemi oluşturulmuştur. Burada, aktif soda, tronanın kalsinasyonu ile elde edilmiştir. Aktif sodanın kükürtdioksit ile oldukça düşük sıcaklıklarda reaksiyona girmesi, tronanın kuru baca gazı kükürt giderim sistemlerinde kullanım alanını arttırmıştır. Aktif soda kükürtdioksit ile kuru fazda 100-200 °C arasında reaksiyona girmekte ve sodyum sülfid üretiminde sodanın baca gazı içine püskürtülmesi veya sabit yataklı bir kuru filtre içinde kullanılması ekonomik bir yaklaşımdır. Sabit yataklı kuru filtrede % 100'e varan oranda kükürtdioksit giderimi gerçekleşmektedir. [22]

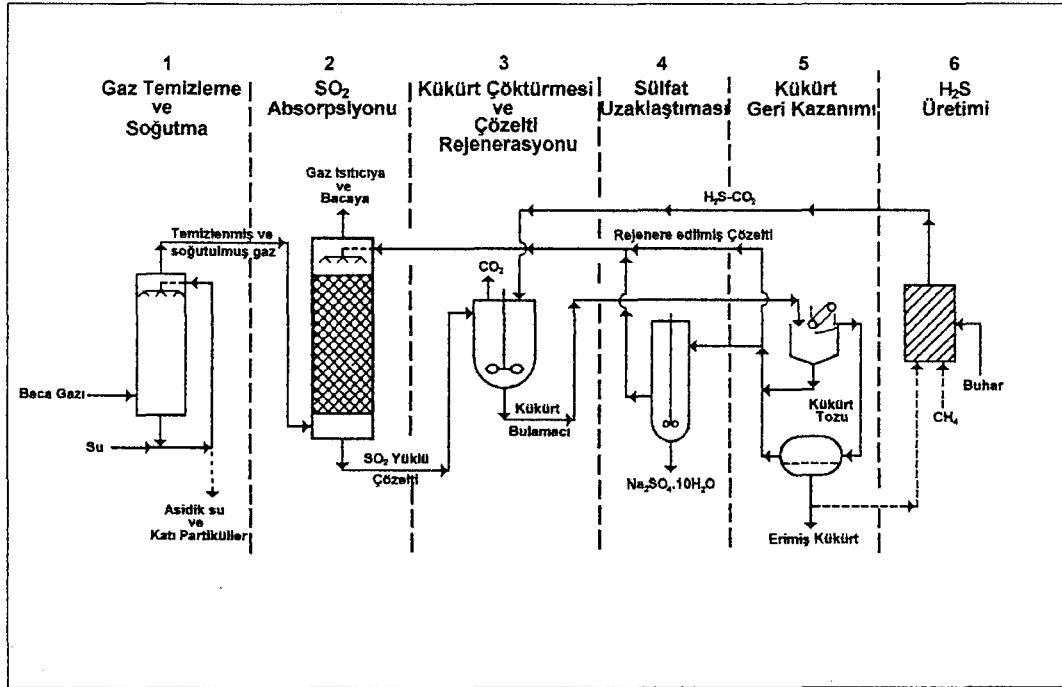
### 3. SİTRAT YÖNTEMİYLE SO<sub>2</sub> GİDERİMİ VE KONUYLA İLGİLİ ÇALIŞMALAR

Sitrat prosesi, sitrik asitin tampon çözeltisinde SO<sub>2</sub>'nin absorplanmasını; SO<sub>2</sub>'nin H<sub>2</sub>S'le reaksiyona girerek çözeltinin rejenerasyonunu ve elementel kükürt oluşumunu içermektedir. Geliştirilmiş sitrat prosesinin rejenerasyon basamağı ise, dolgulu kolonda ters yönden gönderilen SO<sub>2</sub> yüklü çözelti ile subuharının temas ettirilerek ortamdaki SO<sub>2</sub>'nin sıyrılarak ayrılmasını ve sıvı SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve elementel kükürt üretimini içermektedir.[23]

#### 3.1. Prosesin Tanıtımı

##### 3.1.1. H<sub>2</sub>S rejenerasyonu ile SO<sub>2</sub> absorpsiyonu

Sitrat prosesi temel olarak aşağıdaki basamaklardan meydana gelmektedir (Şekil 3.1). [23]



Şekil 3.1. Sitrat prosesi akım şeması.

1. Su, SO<sub>2</sub> içeren ortalama sıcaklığı 160°C olan baca gazındaki H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> damlacıklarını ve katı partikülleri yıkayarak uzaklaştırırken gazın sıcaklığı 45-65°C'e düşer.
2. Temiz ve soğutulmuş gazdan SO<sub>2</sub>'i absorplayan sitrik asit, sodyum sitrat ve sodyum tiyosülfat çözeltisi, ortam pH'nı 4,5'e ayarlar. Bu aşamada glikolik asit gibi diğer organik asitler de sitrik asidin yerine geçebilmektedir.
3. SO<sub>2</sub> ile yüklü sitrat çözeltisi, elementel kükürt oluşumunu sağlamak ve geri döngü için çözeltiyi rejenere etmek için yaklaşık olarak 55-65°C sıcaklıkta H<sub>2</sub>S'le reaksiyona girer.
4. Geri kazanılmış sitrat çözeltisi hava ile soğutulduğunda, SO<sub>2</sub>'in oksidasyonu ile oluşan sülfat iyonu (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), Glauber tuzu (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.10H<sub>2</sub>O) olarak kristallenir. Daha sonra Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.10H<sub>2</sub>O filtre edilir ve sitrat çözeltisini geri kazanmak için yıkanır.
5. Yüzdürme ve eritme işlemleri sonucu elde edilen kükürt, rejenere edilmiş sitrat çözeltisinden ayrılır ve geriye kalan çözelti, daha fazla SO<sub>2</sub> absorplamak için geri döngüye verilir.
6. Eğer herhangi bir H<sub>2</sub>S kaynağı yoksa, elde edilen kükürdün 2/3'ü doğal gaz (CH<sub>4</sub>) ve subuhar ile H<sub>2</sub>S üreticinde reaksiyona sokularak, istenilen miktarda H<sub>2</sub>S üretimi yapılır.

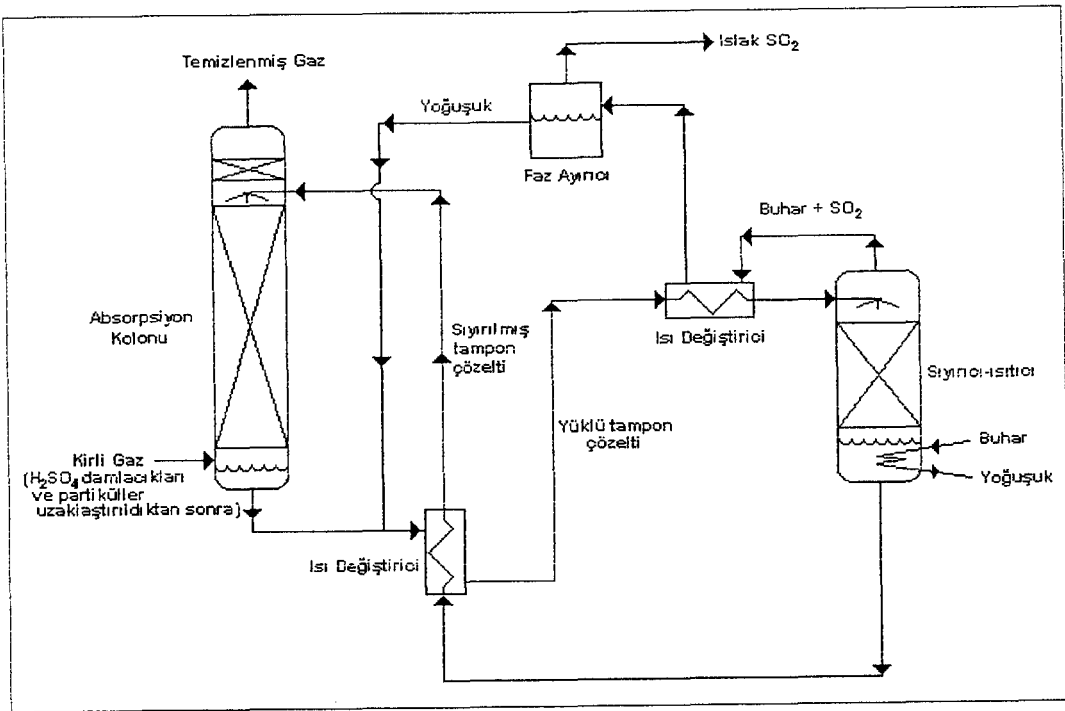
### 3.1.2. Buhar sıyırma yöntemiyle SO<sub>2</sub> absorpsiyonu

Geliştirilmiş sitrat prosesi, SO<sub>2</sub> yüklü çözeltinin H<sub>2</sub>S yerine subuharı ile rejenere edilmesinden dolayı, kavram olarak yukarıda bahsedilen sitrat prosesinden ayrılmaktadır. Burada buhar, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'e dönüştürülebilir SO<sub>2</sub> gazını geri kazanmak için sıyırma kolonuna gönderilir. Buhar sıyırmasıyla yapılan rejenerasyon, hacimce %1'den daha az SO<sub>2</sub> içeren gazlar için ekonomik değildir. Ancak, geliştirilmiş sitrat prosesi SO<sub>2</sub> emisyonlarının büyük miktarlarda olduğu maden eritme tesislerinde başarıyla uygulanabilir. [23]

Geliştirilmiş sitrat prosesi, Şekil 3.2'de gösterilen basamakları içermektedir.

1. pH'ı 4,75'e ayarlı sitrik asit ve sodyum sitrat çözeltisi, soğutulmuş ve temizlenmiş ( $H_2SO_4$  damlacıkları ve partiküller uzaklaştırılmış) gazdaki  $SO_2$ 'i absorplar.
2.  $SO_2$  yüklü sitrat çözeltisi kaynayan kadar ısıtıldığında, üretilen buhar  $SO_2$ 'i çözeltiden sıyrır ve çözeltiyi geri döngü için rejenere eder.

Nemli  $SO_2$ -buhar karışımının biraz daha işlenmesiyle, nemi giderilmiş  $SO_2$ ,  $H_2SO_4$  ve kükürt üretilebilir.  $H_2S$ 'in kullanıldığı rejenerasyon prosesinde olduğu gibi, buhar sıyırma prosesinde de  $SO_4^{2-}$  uzaklaştırma basamağına ihtiyaç vardır.



Şekil 3.2 Geliştirilmiş sitrat prosesi akım şeması. [23]

### 3.2. Proses Süresince Gelişen Kimyasal Olaylar

Bu bölümde, H<sub>2</sub>S rejenerasyonunu içeren sitrat prosesinde ve buhar sıyırmasının olduğu geliştirilmiş sitrat prosesinde oluşan kimyasal olaylardan bahsedilmiştir. A.B.D. Maden Bürosu ve Pfrizer Inc. tarafından yapılan çalışmalarda sitrat prosesinin kimyası hakkında daha detaylı bilgi verilmiştir. [24], [25]

#### 3.2.1. H<sub>2</sub>S rejenerasyonu ile SO<sub>2</sub> absorpsiyonu

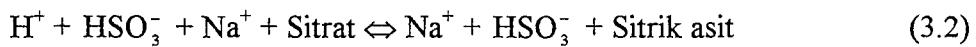
Genel olarak, sitrat prosesinin SO<sub>2</sub> absorpsiyonu ve çözelti rejenerasyonu basamakları, aşağıdaki kimyasal reaksiyonlarla verilmektedir.

1. SO<sub>2</sub>'in tamponlanmış sitrik asit çözeltisinde absorplanması.
2. Çözünmüş SO<sub>2</sub> ile H<sub>2</sub>S'in kükürt üretmek üzere reaksiyona girmesi.
3. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.10H<sub>2</sub>O'nun kristallenmesi.

Öncelikle baca gazındaki SO<sub>2</sub>, su ile aşağıdaki reaksiyon uyarınca absorplanır.

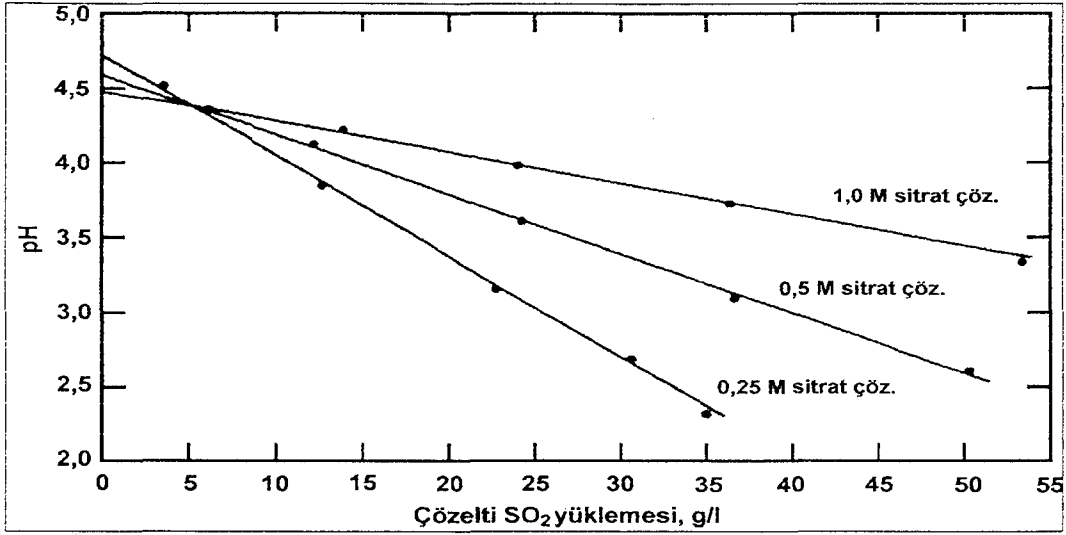


Zayıf bir asit tuzu olan sodyum sitrat (NaOOCCH<sub>2</sub>-HOCCOOH-CH<sub>2</sub>COOH) sülfid çözeltisinde çözünür ve aşağıdaki reaksiyon meydana gelir.



Birinci reaksiyonda SO<sub>2</sub>'in absorpsiyonuyla ortaya çıkan hidrojen iyonu, sitrik asidi oluşturmak üzere ikinci reaksiyondaki sitrat iyonu ile birleşir. Böylelikle hidrojen iyonu, ortamda bulunan sitrat iyonu ile tamponlanır ve olabildiğinden daha fazla SO<sub>2</sub> absorplanabilir. Çeşitli SO<sub>2</sub> yüklemeleri için farklı sitrat derişimlerindeki pH değişimi Şekil 3.3'de verilmektedir. 1,0 M'lık (192g/l

sitrik asit) sitrat çözeltisi, diğer düşük derişimlere göre daha fazla tamponlama etkisi göstermiştir.



Şekil 3.3 SO<sub>2</sub> yüklemesinin çözelti pH'ındaki etkisi.

Kullanılan sitrat çözeltisinin gücü, gazın sıcaklığına, akış hızına ve absorbanın akış hızına bağlı olduğu kadar, SO<sub>2</sub> derişimine de bağlıdır. Çözeltideki sitrik asidin NaOH'a olan oranının ayarlanması, istenilen başlangıç pH'na ulaşılmasını sağlar.

SO<sub>2</sub> absorplanırken, çözelti pH'ı Şekil 3.3'de gösterildiği gibi azalır. Kükürt çökmesi-çözelti rejenerasyonu basamağında, HSO<sub>3</sub><sup>-</sup>, H<sub>2</sub>S'le reaksiyona girerek kükürdü indirgerken, çözelti pH'ı başlangıç değerine döner. Bu nedenle pH, bir rejenerasyon belirteçidir. Rejenerasyon reaksiyonunun stokiyometrisi genellikle aşağıdaki gibi ifade edilir. [26]



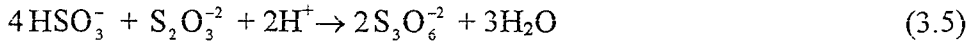
Üçüncü reaksiyon, ortamdaki hidrojen iyonunun tüketildiğini böylelikle çözelti pH'nın başlangıç değerine geri döndüğünü gösterir. Bu durum, eğer çözelti tam olarak rejenere edilmişse meydana gelir. Eğer H<sub>2</sub>S yetersizse veya çözelti pH'ı çok yükseliyor veya düşüyorsa, farklı reaksiyonların meydana geldiği düşünülebilir. Bu reaksiyon, ortam pH'nın 6'nın üzerinde olduğu durumlarda

kükürt oluşturmak için daha fazla gerçekleşemez. Düşük pH'larda üçüncü reaksiyon dikkate alınır. Buna rağmen pH'nın 3'ün altında olduğu durumlarda kükürt, koloidal olma eğilimindedir.

Proseste tiyosülfat( $S_2O_3^{-2}$ ) aşağıdaki gibi meydana gelmektedir.



politiyonatlar ( $S_nO_6^{-2}$ ,  $n=3$ 'le) ise aşağıdaki reaksiyon ile meydana gelmektedir.



$S_2O_3^{-2}$ , kükürt ve  $SO_4^{-2}$ 'ü oluşturmak üzere aşağıdaki 3.6 reaksiyonuna göre bozunur.



Bu reaksiyon öncelikle, sıcaklığın bozunmayı arttırdığı, kükürdün eritilme basamağında görülür.  $HSO_3^-$ 'in oksidasyonunu ve  $SO_3$ 'ün absorpsiyonu içeren diğer  $SO_4^{-2}$  kaynakları aşağıdaki yedinci ve sekizinci reaksiyonlara göre verilmektedir.



Altıncı, yedinci ve sekizinci reaksiyonlar, absorban çözelti içerisinde  $SO_4^{-2}$  ve hidrojen iyonunun oluşumuna katkıda bulunmaktadır. Bazın sonradan eklenmesi, asidi nötralize etmektedir. Sonuç olarak oluşan  $SO_4^{-2}$ , rejenere edilmiş absorbanın akan akımındaki  $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ 'in kristallenmesi ile sistemden uzaklaştırılır. [27]

### 3.2.2. Buhar sıyırma ile SO<sub>2</sub> absorpsiyonu

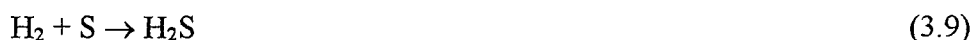
Geliştirilmiş sitrat prosesinde yer alan temel reaksiyonlar, 3.1 ve 3.2 reaksiyonlarının tersidir. Bu proses, sıyırma basamağında, absorpsiyon basamağının tersini kullanır. İki etki, absorpsiyon basamağını tersine çevirir.

1. Çözeltiyi ısıtmak; daha fazla sitrik asidi iyonize edeceğinden, hidrojen iyonu derişimi artar.
2. SO<sub>2</sub>'i çözelti üzerinde buharla seyreltmek; dengeyi çözültideki SO<sub>2</sub> ile desorpsiyon sonucu meydana gelen gazdaki SO<sub>2</sub>'e kaydırır.

Bu etkiler, birinci reaksiyon dengesini sola kaydırır ve çözültideki SO<sub>2</sub>'in buhara geçmesi için gerekli sürükleyici kuvveti yaratır. Geliştirilmiş sitrat prosesinde S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>-2</sup> üretilmez çünkü sistemde H<sub>2</sub>S yoktur. S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>-2</sup>'in eklenmesi, SO<sub>2</sub>'in SO<sub>3</sub>'e oksidasyonunu engellediği için dikkate değer bulunmuştur. Ancak sıyırma basamağı sırasındaki S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>-2</sup>'in bozunması, S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>-2</sup>'in eklenmesinden sağlanacak faydalardan daha ağır basmaktadır. Bu sebeple, geliştirilmiş sitrat prosesindeki absorban, S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>-2</sup> içermemektedir. Geliştirilmiş sitrat prosesindeki SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>'in kaynağı HSO<sub>3</sub><sup>-</sup>'in oksidasyonu (3.7) ve SO<sub>3</sub>'ün absorpsiyonunu (3.8) içermektedir. Rejenere edilmiş absorbanın akan akımında SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> tuzunun tekrar kristallendirilmesi, oluşan SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>'ü procesten uzaklaştırır. Modifiye edilmiş sitrat prosesinin kimyasına ait ek bilgiler Lien tarafından verilmiştir [26], [27]

### 3.2.3. H<sub>2</sub>S üretimi

Üçüncü reaksiyon için gerekli H<sub>2</sub>S, çeşitli proseslerden biriyle üretilebilir. Ticari olarak H<sub>2</sub>S, petrol ve doğal gaz rafinasyonunda ve karbon disülfid(CS<sub>2</sub>) üretiminde meydana gelmektedir. Endüstriyel ölçekte H<sub>2</sub>S üretimi genellikle CH<sub>4</sub>'den sağlanan hidrojenin kükürtle olan reaksiyonu ile yapılmaktadır.





Alternatif bir H<sub>2</sub>S üretim yöntemi de CH<sub>4</sub>'ün doğrudan kükürt ve subuharı ile aşağıdaki gibi reaksiyona sokulmasıdır.



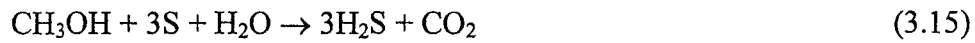
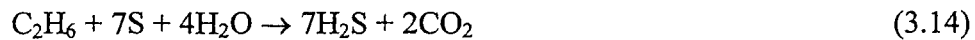
Bu yaklaşım, CS<sub>2</sub> üretmek için CH<sub>4</sub>'ün kükürtle reaksiyona sokulduğu ticari proseslerin bir modifikasyonudur.



Onuncu reaksiyonda gösterildiği gibi, buharın eklenmesiyle CS<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>S'e aşağıdaki gibi hidroliz olur.



Büro tarafından yapılan araştırmalar CO, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> ve CH<sub>3</sub>OH gibi maddelerin H<sub>2</sub>S üretimi için kullanımının, aşağıdaki reaksiyonlara göre değerinin olabileceğini göstermektedir. [26]



### 3.3. Konuyla İlgili Laboratuvar Çalışmaları

A.B.D. Maden Bürosu tarafından, özellikle maden eritme tesislerinden kaynaklanan  $\text{SO}_2$  emisyonlarının giderimine yönelik olarak 1968'de baca gazlarından kükürt giderimi (BGD) üzerinde bir araştırma programı başlatılmıştır. Ön çalışmalar ve literatür taramaları, uygun bir çözelti içerisinde  $\text{SO}_2$ 'nin absorplanması ve daha sonra birbirini izleyen,  $\text{SO}_2$ 'nin  $\text{H}_2\text{S}$ 'le tepkimeye girerek kükürdün çöktürülmesi ve çözeltinin geri kazanılması basamakları ile etkin şekilde baca gazı desülfürizasyonunun yapılabileceğini göstermiştir. [28]

Başlangıçta, patent literatüründe önerilen yüksek kaynama noktalı organik sıvılar,  $\text{SO}_2$  absorpsiyonu ve kükürt oluşumu reaksiyonları için denenmiştir. Bağlı olarak düşük  $\text{SO}_2$  absorplama kapasitesi ve saf organik maddelerin yüksek maliyeti, literatürde de belirtilen sulu çözeltilerin ele alınmasına neden olmuştur.

Bir çok madde kombinasyonlarının denenmesinden bir yıl sonra, araştırmacılar, sitrik asit ve sodyum sitratın sulu çözeltilerinin,  $\text{SO}_2$  absorpsiyonu için etkin bir absorban olduğunu bulmuşlardır. Keller tarafından 1956'daki patentinde sodyum sitrat gibi bir çözelti önerilmiş ve Büro'nun sonuçları ile uyumlu olduğu görülmüştür. [28]

$\text{SO}_2$  absorbanının seçiminde etkin faktörler arasında, iyi bir kimyasal kararlılık (stabilite), düşük buhar basıncı, yeterli pH tamponlama kapasitesi, sudaki yüksek çözünürlük, yüksek  $\text{SO}_2$  absorplama kapasitesi,  $\text{H}_2\text{S}$  gazı ile kolayca ve tamamen rejenere edilebilme yeteneği ve yüksek saflıkta ve istenilen fiziksel özellikte kükürt üretimi gelmektedir.

Laboratuvarda yapılan küçük ölçekli ve sürekli deneme çalışmaları, baca gazındaki  $\text{SO}_2$ 'nin sitrat çözeltisiyle uzaklaştırılmasının ve daha sonra aynı çözeltinin  $\text{H}_2\text{S}$ 'le reaksiyona girerek  $\text{SO}_2$ 'nin elementel kükürde indirgenmesinin uygun olacağını göstermiştir. 1970 yılında yürürlüğe giren Federal Temiz Hava Kanunu'nun (Federal Clean Air Act) ilgili maddeleri, A.B.D. Maden Bürosu'nu, maden eritme tesislerinden, petrol ve kömür yakan elektrik ve buhar üretim tesislerinden ve petrol ve gaz rafinerilerinden kaynaklanan çeşitli baca gazlarındaki  $\text{SO}_2$ 'nin sitrat prosesiyle uzaklaştırılması konusunda teşvik etmiştir. Proje süresince  $\text{H}_2\text{S}$  üretimi, buhar sıyırma rejenerasyonu, sitrat prosesi kimyası,

kükürt ayırımı, SO<sub>2</sub> absorpsiyonu, H<sub>2</sub>S rejenerasyonu ve kükürt yüzdürme çalışmaları yapılmıştır. [29]

### 3.3.1. Ön denemeler

Seyreltik baca gazından SO<sub>2</sub>'nin sulu ortamdaki absorpsiyonu için bir sistem geliştirmeye yönelik olarak yapılan laboratuvar çalışmalarına birçok organik ve sulu çözeltinin ele alınmasıyla başlanmıştır. SO<sub>2</sub>'nin çözünürlüğü için denenen absorbanların listesi Çizelge 3.1'de verilmektedir.

Seçilen organik maddeler ve maden eritme tesisindeki baca gazını simüle eden seyreltik SO<sub>2</sub>-hava karışımı ile yapılan çalışmalar yüksek SO<sub>2</sub> giderim etkinliği ve mükemmel kükürt geri kazanımı göstermiştir. Çapı 5,08 cm olan ve 0,95 cm Rashing halkalarının dolgu maddesi olarak kullanıldığı, 60,96 cm'lik dolgu yüksekliğindeki absorplayıcıda kullanılan ve en çok ümit verici organik absorbanlardan elde edilen sonuçlar Çizelge 3.2'de verilmektedir. Ancak yapılan bu denemeler, seyreltik SO<sub>2</sub> gazının yıkanması sırasında, yüksek kaynama noktalı organik sıvılarda oldukça fazla miktarda kaybın olduğunu göstermektedir. Örneğin, tribütil fosfat'la yapılan denemelerde 52°C'da hacimce %2 SO<sub>2</sub> içeren gazın yıkanması sırasında, üretilen her ton kükürt başına 5,5 kg'in üzerinde bir çözelti kaybının olduğu gözlenmiştir. Bu sebeple yapılan çalışmalarda, inorganik ve karışık organik-inorganik maddelerin sulu çözeltilerine yönelinmiştir.[23]

Çizelge 3.1. SO<sub>2</sub> çözünürlüğü için denenen absorbanlar

Organik Absorbanlar	Sulu Absorbanlar
Bütil fitealat	Sitrik asit-sodyum hidroksit
Dimathy heptaon	Diglikol amin
Dimetil anilin	Glukonik asit-sodyum hidroksit
Dioktitealat	Gliserin
Difenil kresil fosfat	Levunik asit-sodyum hidroksit
Dow corning 55 silikon	Maleik asit-sodyum hidroksit
Dow corning 710 silikon	Malik asit-sodyumhidroksit
Etilen glikol	Monoetanol amin
Flerol TOF	Sodyum asetat
GE SF 96 silikon	Sodyum asetat-asetik asit

Çizelge 3.1.(Devam) SO<sub>2</sub> çözünürlüğü için denenen absorbanlar

GE 1093 silikon	Sodyum borat
İzodekanol	Sodyum sitrat
Kerosen	Sodyum sitrat-diglikol-amin
Monsanto Terminal 66	Sodyum sitrat-monoetanol amin
Monsanto Terminal 77	Sodyum sitrat-sülfalin
O-toliudin	Sodyum sitrat-trietilen glikol
Stauffer 3364A polyester	Sodyum hidroksit
Tetraetilen glikol	Sodyum sülfat
Tribütoksi etil fosfat	Sodyum tartarat
Tribütil fosfat (TBP)	Sodyum tetrasyonat
Triresil fosfat	Sodyum tiyosulfat
Trietilen glikol	Trietanolamin
Trifenil fosfat	Trisodyum fosfat
Trifenil fosfit	Trisodyum fosfat-fosforik asit
Ksilidin	
2,6,8-trimetil nonanon	
%10 difenilanftalamin (TBP' de)	
%10 trietilen glikolin (TBP' de)	

Çizelge 3.2. Saf absorbanlar kullanarak SO<sub>2</sub> giderme etkinliği\*

Absorban	Absorban akış hızı, m <sup>3</sup> /(dk m <sup>2</sup> )	Gaz akış hızı m <sup>3</sup> /(dk m <sup>2</sup> )	SO <sub>2</sub> giderim etkinliği, %
Tribütoksi etil fosfat	0,049	19,51	81
Tribütil fosfat (TBP)	0,074	10,06	95
Triresil fosfat	0,049	4,88	90
*Oda sıcaklığında hacimce %2 SO <sub>2</sub> içeriğinden			

Çizelge 3.3'de, en çok ümit veren absorbanlarla yapılan test sonuçları verilmektedir. Bu sonuçlar 5,08 cm çapında, 0,95 cm cam Rasching halkaları ile 60,96 cm yüksekliğinde dolgulanmış absorplayıcıdan elde edilmiştir. Asetat çözeltisi ile yüksek etkinlikte SO<sub>2</sub> absorplanmış ve H<sub>2</sub>S rejenerasyonu ile yüksek kalitede kükürt üretilmiştir. Ancak asetik asidin yüksek buhar basıncı (kaynama

noktası, 120°C) çok fazla madde kaybına neden olmuştur. Tam tersine, fosfat çözeltisi etkin bir absorban olarak görülmemektedir. Sülfosusinat (sulfo succinate) çözeltisinin kullanıldığı denemelerde, SO<sub>2</sub>'nin sitrat çözeltisi ile yapılan denemelerine göre, daha fazla oksitlendiği görülmüştür. Sitrat çözeltileri ile yapılan denemeler, farklı çözelti derişimlerinde, çözelti pH'larında ve yıkama sıcaklıklarında, yüksek SO<sub>2</sub> giderme etkinliğinin olabileceğini göstermiştir. Ayrıca sitrik asidin buhar basıncının düşük olmasından dolayı madde kayıpları da az olmuştur.[23]

Çizelge 3.3. Sulu absorbanlar kullanarak SO<sub>2</sub> giderme etkinliği\*

Absorban	Yıkama sıcaklığı, °C	Çözelti başlangıç asiditesi, pH	Absorban akış hızı, m <sup>3</sup> /(dk.m <sup>2</sup> )	Gaz akış hızı m <sup>3</sup> /(dk.m <sup>2</sup> )	SO <sub>2</sub> giderim etkinliği, %
2,5M asetat	35	4,0	0,025	12,19	99
1,0M sitrat	35	3,5	0,049	9,75	95
0,5M sitrat	50	4,5	0,078	14,63	96
1,0M fosfat	45	4,5	0,172	14,63	93
0,5M sülfö susinat	50	4,5	0,078	14,63	94
*Hacimce %2 SO <sub>2</sub> içeriğinden					

Araştırmacılar, elde edilen bu bilgilerin ışığında, sitratın sulu çözeltilerinin kullanıldığı proses çalışmalarını geliştirmeye karar vermişlerdir.

### 3.3.2. SO<sub>2</sub> absorpsiyonu

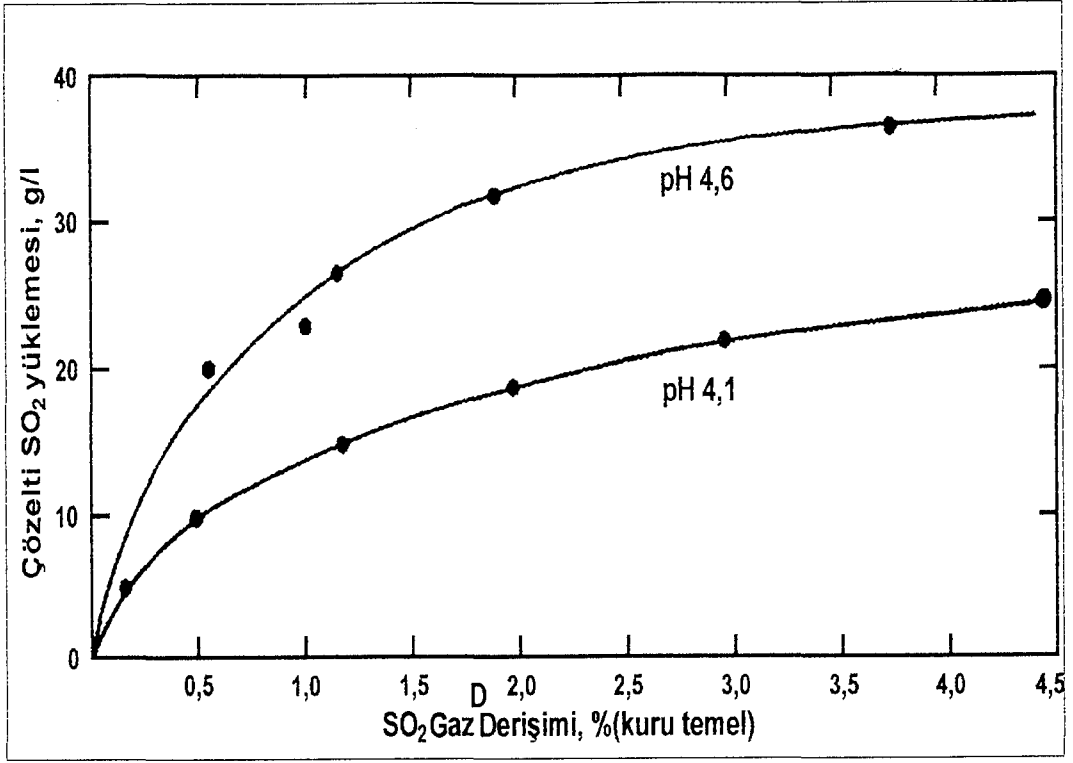
Araştırmacılar, yapılan ön çalışmaların bir çoğunda, pH'ı 4,1 olan 1M sitrik asit ve 1,5M NaOH karışımını denemişlerdir. Daha sonraki çalışmalar, sitrat absorbanının daha fazla kostik-sitrik asit oranından oluşması gerektiğini belirlemiştir. Buna rağmen, SO<sub>2</sub>'nin artan oksidasyonu ve rejenerasyon sınırlamaları, en yüksek çalışma pH'ını 5 ile sınırlamaktadır. Daha önce de belirtildiği gibi koloidal kükürt oluşumu, minimum çalışma pH'ını 3'de sınırlamaktadır.

Her ne kadar ilk çalışmalarda başlangıç çözeltisine eklenmesi de absorbanın döngülenmesi sırasında  $S_2O_3^{2-}$  meydana gelmiştir. Daha sonraki çalışmalarda çözelti ortamında  $S_2O_3^{2-}$  bulunmaktadır. Araştırmacılar öncelikle iyi bir  $SO_2$  absorpsiyonu için genel sınırları belirlemişler, bunun için işe optimum koşulları hesaplayarak ve prosesi geliştirerek başlamışlardır. Sitrat prosesi geliştirilirken hidroksi asetik asit (glikolik asit) çözeltisinin kullanıldığı araştırma denemeleri, araştırmacıların sitrik asidi seçmesine sebep olan, uygun sonuçları vermiştir.

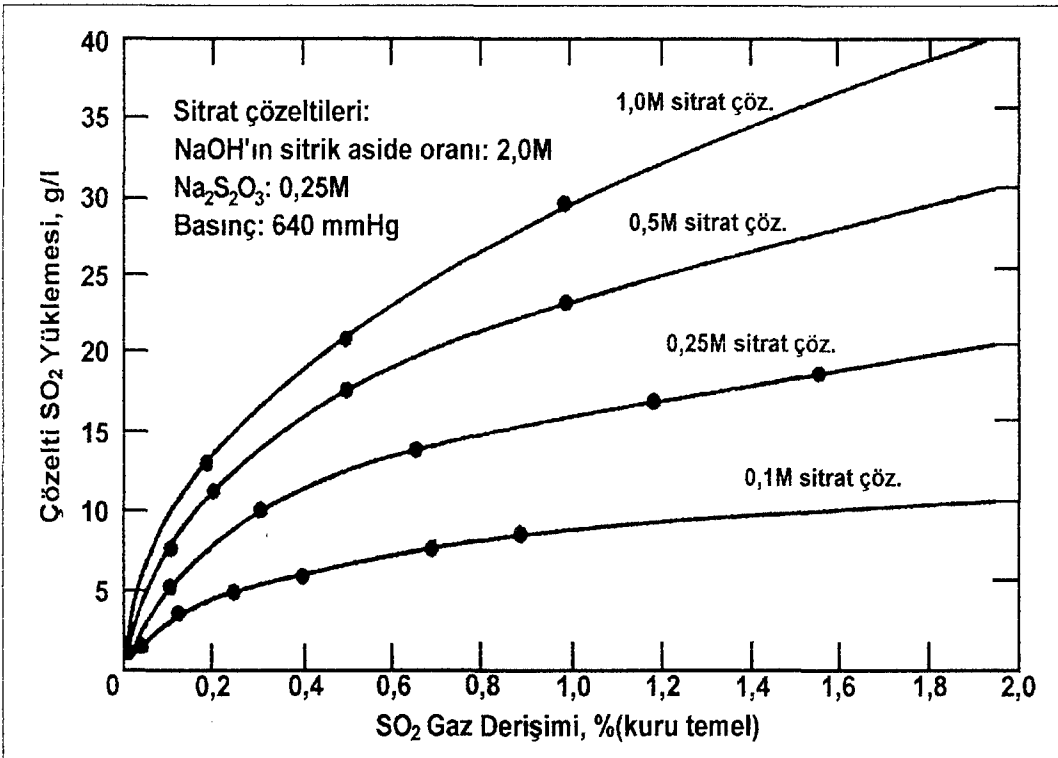
### 3.3.2.1. Dağılım eğrileri

Yatışkın hal dağılım eğrilerinin hazırlanması dinamik bir metod gerektirmektedir. Bu amaca yönelik bir sistemde,  $SO_2$  gazı, karıştırılmalı bir yıkama şişesindeki sitrat çözeltisine gönderilir. Karıştırılmalı kabın çıkışına, buharlaşma kayıplarını önlemek için geri döngü yoğuşturucusu konur. Giriş ve çıkış  $SO_2$  gaz derişimi birbirine eşit olduğunda araştırmacılar,  $SO_2$  dağılımının dengede olduğunu kabul etmişler ve hem çözeltiyi hem de  $SO_2$  gazını analiz etmişlerdir. Absorpsiyondaki oksidasyon etkilerinden uzak durmak için  $SO_2$ 'nin seyreltilmesinde azot kullanılmıştır.

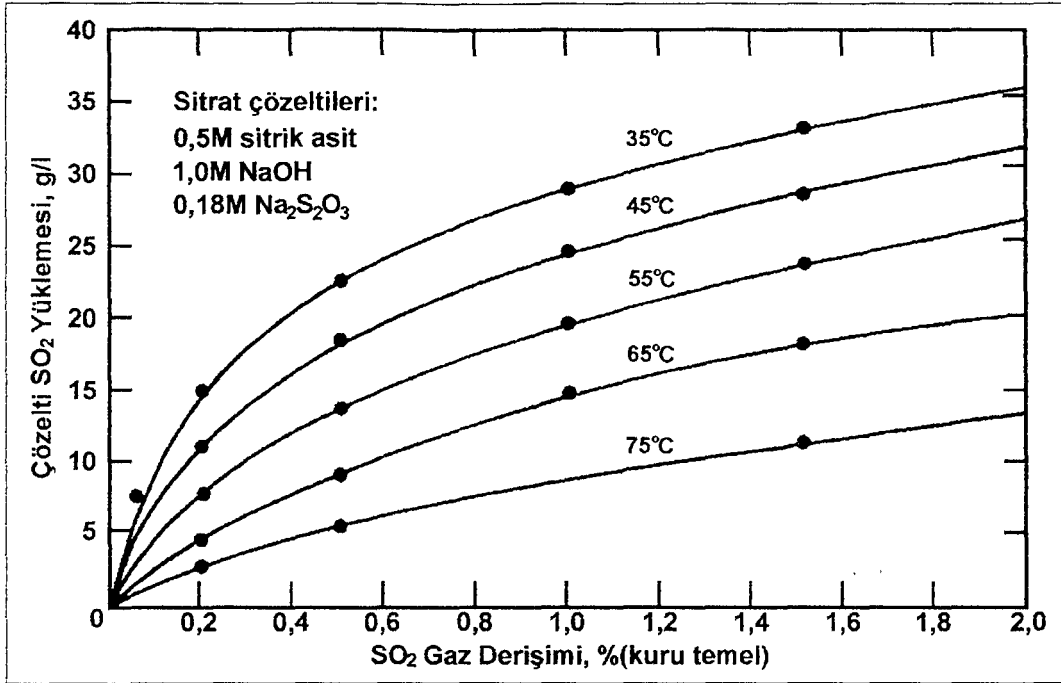
Şekil 3.4, 5 ve 6 sitrat absorbanlarındaki yatışkın hal  $SO_2$  dağılım eğrilerini göstermektedir. Eğrilerdeki veri noktaları yerel atmosferik basınç altında (640 mmHg) kuru gazdaki  $SO_2$ 'nin analizini vermektedir.[23]



Şekil 3.4. Başlangıç pH'nın(4,5) 56°C ve 0,5M sitrat çözeltisinde SO<sub>2</sub> absorpsiyonuna etkisi.



Şekil 3.5. Gaz ve sitrat derişiminin SO<sub>2</sub> absorpsiyonuna etkisi.



Şekil 3.6. Gaz derişiminin ve 640 mmHg mutlak basınçta sitrat çözeltisi sıcaklığının SO<sub>2</sub> absorpsiyonuna etkisi.

Şekil 3.4, 45°C ve 0,5M sitrat ve 0,2M S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> içeren çözeltinin dengedeki SO<sub>2</sub> gaz derişimi üzerine absorban pH'nın etkisini göstermektedir. Çözeltideki NaOH'ın sitrik aside olan molar oranı 2 olduğunda pH 4,6 olmaktadır. Daha öncede bahsedildiği gibi molar oran 1,5 olduğunda pH 4,1 olmaktadır.

Şekil 3.5'de NaOH/sitrik asit molar oranının 2 olduğu ve 0,25M S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> içeren sitrat çözeltisinin dengedeki absorban derişimi ve SO<sub>2</sub> gaz derişimi gösterilmektedir.

Şekil 3.6, NaOH/sitrik asit molar oranının 2 olması ile 0,5M sitrat ve 0,18M S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> içeren çözeltideki SO<sub>2</sub> yüklemesinin üzerindeki SO<sub>2</sub> gaz derişimi ve sıcaklığa olan bağımlılığı göstermektedir.

Hammadde ihtiyacını en aza indirmek için araştırmacılar, gazın SO<sub>2</sub> içeriği ile uyumlu en düşük sitrat derişimini seçmişlerdir. Tercih edilecek çalışma sıcaklığı, düşük sıcaklıklarda absorbandaki yüksek SO<sub>2</sub> yüklemesi ve soğutma masrafları ile rejenerasyon etkinliği ve kükürt geri kazanımı arasında bir tercih yapılmasını gerektirmektedir. Daha sonraki çalışmaların bir çoğunda NaOH/sitrik



asit molar oranı 2 ve 0,2M  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  derişiminde olan ilave taze absorban çözelti kullanılmıştır.[23]

### 3.3.2.2. Kükürt çöktürmesi ve çözelti rejenerasyonu

Etkin bir kükürt çökeltme sistemi,  $\text{SO}_2$  yüklü sitrat çözeltisi ile  $\text{H}_2\text{S}$  gazının reaksiyona girdiği bir veya daha fazla kapalı, tam karıştırmalı reaktörden meydana gelmektedir. Reaktörlerdeki karıştırıcı, çözeltiyi ve  $\text{SO}_2$ 'nin her molüne karşı pervanenin altından verilen 2 mol  $\text{H}_2\text{S}$  gazını sürekli olarak karıştırmaktadır.  $\text{H}_2\text{S}$  ve  $\text{SO}_2$  ekzotermik olarak tepkimeye girerler ve her kilogram  $\text{SO}_2$  için 760 kJ.'luk enerji açığa çıkar. Rejenerasyon için saf  $\text{H}_2\text{S}$  gazının kullanıldığı kesikli deneme sonuçları, yaklaşık olarak 1 dk. reaksiyon süresinin ve 50-70°C arasındaki sıcaklıkların kükürt topaklanması (flokulasyon) ve kükürdün çözülden ayırımının artırılması için uygun koşullar olduğunu göstermiştir. Sürekli sistemlerde 10-20 dakika arasındaki reaksiyon süresi ve 16-22°C arasındaki sıcaklıklar tam bir rejenerasyon için uygun görülmüştür. Aynı zamanda 60-70°C arasındaki sıcaklıklar rejenerasyon sırasında başlangıçta oluşan kolloidal kükürdün topaklaşmasına yardım etmektedir.

Saf  $\text{H}_2\text{S}$ 'in kullanıldığı sürekli sistemlerde araştırmacılar, tek kademeli kapalı bir kaptaki  $\text{H}_2\text{S}$ 'in  $\text{SO}_2$  ile etkin bir şekilde reaksiyona girdiğini tespit etmişlerdir.  $\text{H}_2\text{S}$  eklemesi,  $\text{H}_2\text{S}$ 'in çözelti üzerinde hafif bir pozitif basınç sağlaması için yeterli oranda gaz eklenmesiyle kontrol edilmiştir. Böyle bir sistemde bütün  $\text{H}_2\text{S}$  reaksiyona girer ve çözünür. Çünkü, rejenerasyon reaktöründe gaz çıkışı yoktur.  $\text{SO}_2$  ile tamamen reaksiyona girdikten sonra  $\text{H}_2\text{S}$ 'in çözünürlüğünün az olmasının sebebi, sitrat çözeltisinin çok az miktarda  $\text{H}_2\text{S}$ 'i çözmesidir. Çözünmüş  $\text{H}_2\text{S}$  ve katı kükürt içeren rejenere edilmiş çözelti reaktörden sızdırmaz bir boru ile aktarılır. Çözünmüş  $\text{H}_2\text{S}$  içeren çözelti  $\text{SO}_2$  ile yüklü sitrat çözeltisi ile karıştırmalı kapalı bir kaptaki reaksiyona sokulması gereken tehlikeli bir zehirdir. Seyreltik  $\text{H}_2\text{S}$  ile  $\text{SO}_2$  yüklü sitrat çözeltisinin reaksiyonu oldukça hızlı ilerlemektedir. Buna rağmen  $\text{H}_2\text{S}$ 'le birlikte taşınan  $\text{CO}_2$  gibi inert gazlar nedeniyle rejenerasyon sisteminde,  $\text{H}_2\text{S}$  gazı ve  $\text{SO}_2$  yüklü sitrat çözeltisinin ters akımlı akışının olduğu bir dizi reaktöre ihtiyaç vardır.  $\text{SO}_2$  yüklü

çözelti yerçekiminin etkisiyle üstten zıt yöne akarken, kükürt, subuharı ve  $\text{CH}_4$ 'ün reaksiyonundan üretilebilecek olan  $\text{H}_2\text{S}-\text{CO}_2$  gaz karışımı, son reaktördeki karıştırıcının altından verilir. Dizideki birinci reaktörden çıkan  $\text{H}_2\text{S}$  içeren gaz,  $\text{SO}_2$  oluşturmak üzere yakılır ve daha sonra absorpsiyon kulesinde yıkanır.  $\text{SO}_2$  yüklü çözelti, Sürekli Deneme Birimi'nde (SDB) seri haldeki 5 L'lik reaktörlerde %80'lik  $\text{H}_2\text{S}$  kullanılarak rejenere edilmiştir. Şekil 3.7'de SDB'daki kükürt çökmesi toplu olarak görülmektedir. Kullanılan 15,24 cm çapındaki reaktörlerde üç adet 1,60 cm genişliğinde dikey engel bulunmaktadır. Karıştırmada kullanılan 6,35 cm çapındaki pervane 1,60 cm genişliğindeki dört adet bıçaktan meydana gelmektedir. Bu reaktörlerde çabuk kükürt çökmesi ve rejenerasyonu için 1400 rpm'lik karıştırma hızı gerekmektedir.[23]

Üç kademeli ters akımlı akış düzenlemesi  $\text{H}_2\text{S}$ 'i etkin bir şekilde kullanmıştır. Buna rağmen stokiyometrik ihtiyacın üzerindeki %1-3'lük aşırı  $\text{H}_2\text{S}$ , bu düzenlemedeki en uygun pH'ı sağlamak ve tam bir rejenerasyona ulaşmak için gereklidir. Bir diğer durum da gaz ve bulamaç akışını kolaylaştırmak için yapılan eş yönlü  $\text{H}_2\text{S}$  ve  $\text{SO}_2$  akımında tam bir rejenerasyona ulaşmak için %5 aşırı  $\text{H}_2\text{S}$  kullanılmalıdır.

Çizelge 3.4. 75,71 L/dk sürekli deneme birimindeki deney sonuçları.

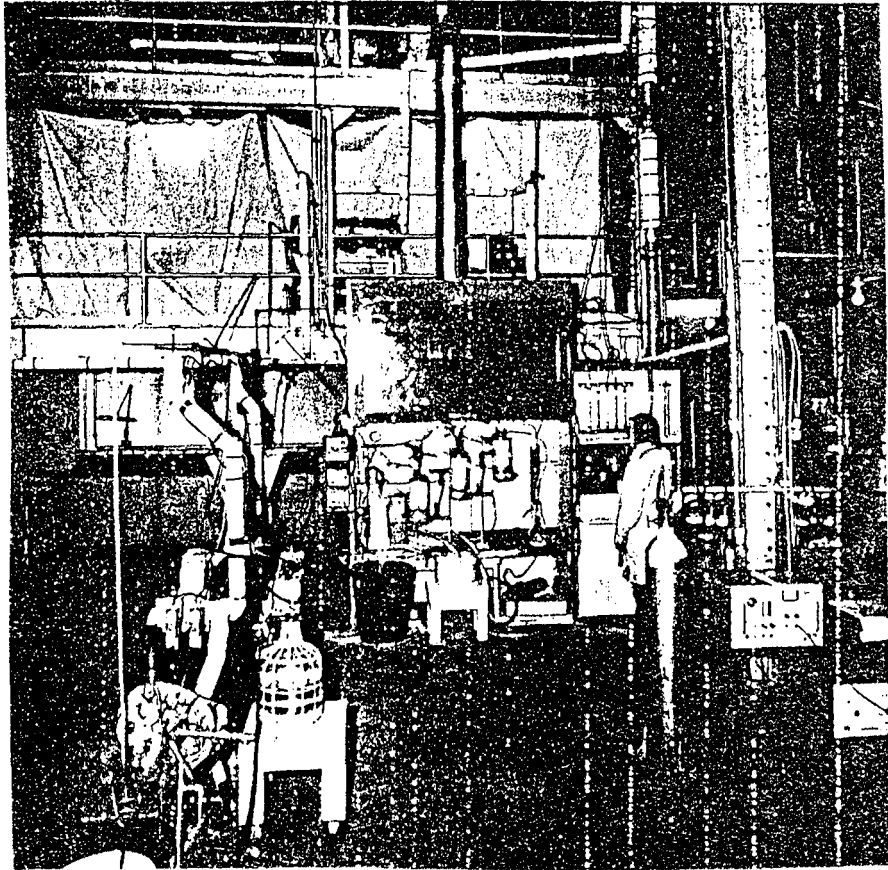
Besleme gazındaki $\text{SO}_2$ , hacimce %	Absorbanın $\text{SO}_2$ yüklemesi, g/l	Çıkış gazı $\text{SO}_2$ miktarı, ppmv	$\text{SO}_2$ giderim etkinliği %
0,3	5,8	121	95,9
0,5	10	42	99,2
1,0	7,2	83	99,2

### 3.3.3. Rejenere edilmiş çözülden kükürdün ayrılması

Kükürt, rejenere edilmiş sitrat çözeltisi yığından filtrasyon, koyulaştırma, hidrosiklon, santrifüjleme ve yüzdürme gibi çeşitli katı-sıvı ayırma prosesleri ile ayrılmıştır. Geriye kalan çözelti ve ürün kükürdün geri kazanılması, konsantr bulamacın veya kükürt kekinin eritilmesi ile sağlanmıştır. Kükürdün yaklaşık olarak  $135^\circ\text{C}$  sıcaklık ve 2,4 atm basınç altında eritilmesinde basınçlı bir

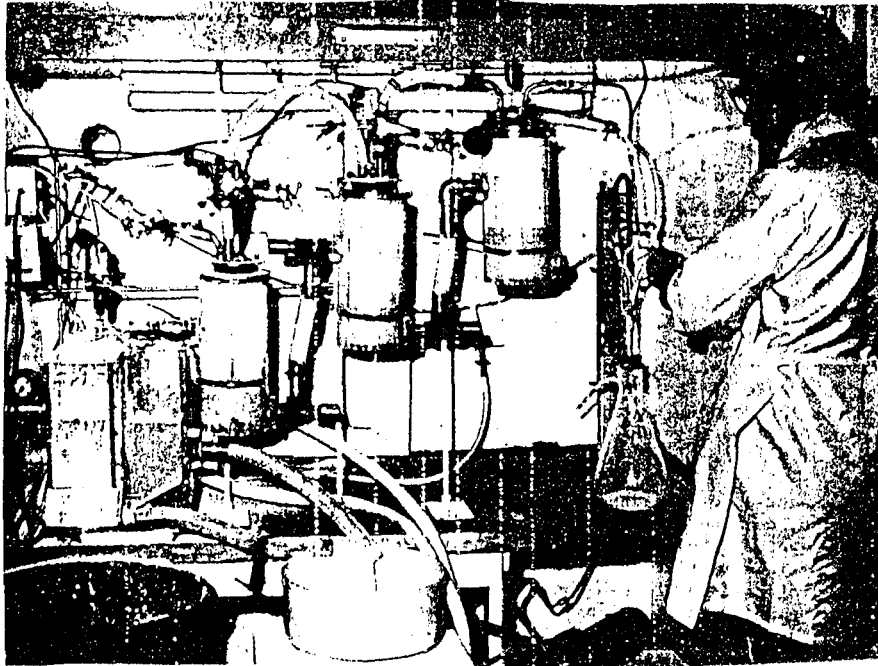
kap kullanılmıştır. Eriyen kükürt burada kalmakta ve kabın altından boşaltılmaktadır. Sıcak sitrat çözeltisi bir kontrol vanası ile kabın üzerinden boşaltılmakta ve daha sonra ya bir ısı değiştiricide ya da soğuk sitrat çözeltisi ile soğutulmaktadır.

Kükürt bulamacı vakum altında çabucak filtre edilir. Ancak kek, %20 katı içerecek şekilde kurur ve parçalanır. %1-3 katı içeren kükürt bulamacının koyulaştırılması ile %10'dan daha fazla katı içeren ürün elde edilir. %1 katı bulunan kükürt bulamacının iki kademeli hidrosiklonlanması ile son alt akımdan %12-15 katı içeren ürün elde edilmesi ile sonuçlanır. Koyulaştırılmış kükürt bulamacının kesikli ve sürekli santrifüjlenmesi ile %60'ın üzerinde katı içeren kekler üretilir. %60 katı içeren kekleri eritme kabına pompalamak için yeniden bulamaç haline getirilmelidir ve yığın sitrat çözeltisi-kükürt ayırmasındaki santrifüjleme enerji yoğun bir metoddur. [23]

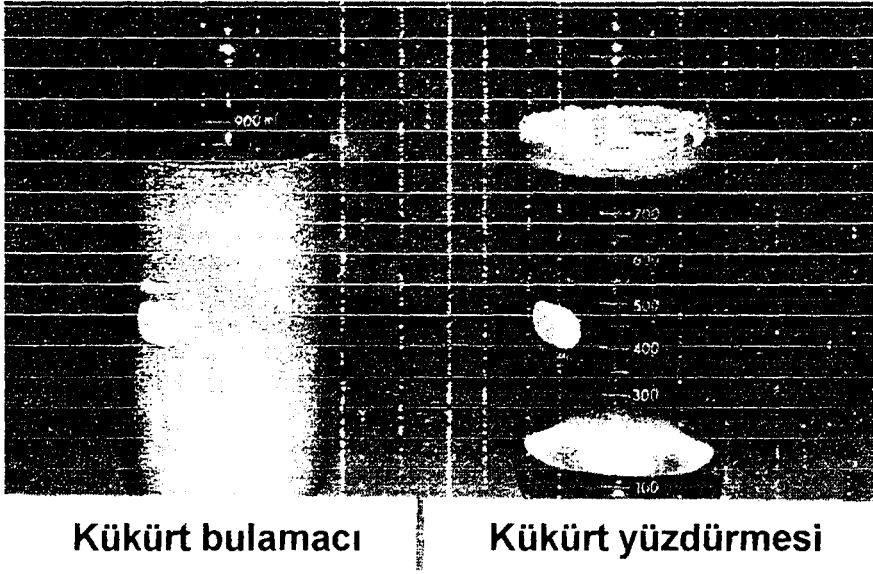


Şekil 3.7. Laboratuvar sürekli deneme birimi. 1, kükürt eritici; 2, kükürt çöktürme-çözelti rejenerasyonu ve kükürt yüzdürme cihazı; 3,SO<sub>2</sub> absorpsiyon kulesi

Araştırmacılar, yağın sitrat çözeltilisinden kükürt ayırmasındaki yüzdürme işleminin etkin ve ekonomik bir metod olduğunu bulmuşlardır. Yüzdürme işleminin kesikli denemelerinde kükürt ağırlığının %2 si veya daha azı kerosen veya yağ eklemesinin devamında bulamacın kısa bir süre karıştırılması, kükürdün sitrat çözeltilisinden ayrılması ile sonuçlanmıştır. Kükürt, hava eklenmeksizin emme veya yüzeyden alma (skimming) ile uzaklaştırılmaya hazır bir şekilde belirgin kuru toz halinde yüzeyde çabucak yüzmüştür. %40-80 katı içeren tozun miktarı, eklenen hidrokarbon miktarına, bulamacın sıcaklığına ve karıştırma derecesine ve süresine bağlıdır. Bulamaçtaki kükürdün yüzdürülmesi, geri döngüye verilebilecek uygunlukta temiz sitrat çözeltilisinin elde edilmesi ile sonuçlanmıştır. Şekil 3.9, kükürt çöktürmesindeki kükürt bulamacını ve çözelti rejenerasyonu reaksiyonunu kerosenle yapılan yüzdürmeden önceki ve sonraki halini göstermektedir. [29]



Şekil 3.8. Sürekli deneme birimi kükürt çöktürme ve ayırma cihazları. 1, yüzdürme makinası; 2, üçüncü reaktör; 3, ikinci reaktör; 4; birinci reaktör.



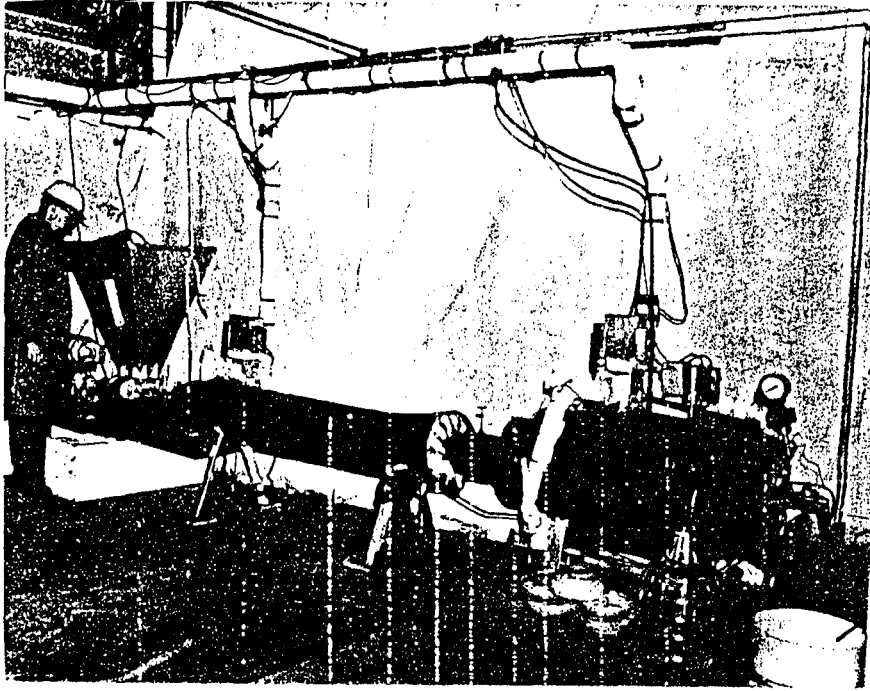
Şekil 3.9. Kükürt yüzdürme gösterimi.

SDB'deki yüzdürme işlemi (1) kükürdün ağırlığının %2-3'ü kerosen eklenmesi, (2) bulamacın karıştırılması, (3) rejenere edilmiş sitrat çözeltisinden kükürdün yüzdürülmesi, (4) Şekil 3.10'da gösterilen alet yardımıyla toz kükürdün yüzeyden ayrılması işlemlerinden meydana gelmektedir. 24 saatlik normal çalışma süresinde, bu yüzdürme makinesi %50 katı madde içeren 36,3 kg'lık toz kükürt üretmiştir. Şekil 3.11'de gösterilen sistemde toz kükürt eritmekte ve eritilen kükürt geriye kalan sitrat çözeltisinde ayrılmaktadır. Kükürt tozu Moyno pompası(2) ile besleme silosundan(1) buhar ısıtmalı kükürt eriticiye pompalanmaktadır. [29]



Şekil 3.10. Sürekli deneme birimi kükürt yüzdürme birimi.

Erimiş kükürt, kükürt kabının(4) altında bulunan sitrat çözeltisinden ayrılır. Eritilen kükürt kabın sol altındaki kontrol vanası ile akıtılır ve kalıplarda(5) katılaştırılır. Yüzeyinde hidrokarbonun yüzdüğü sitrat çözeltisi kabın sağ üstündeki kontrol vanasından boşaltılır. Bu çözelti suyun ani buharlaşmasını sağlamak için soğutulmuş ve geri döngülendirmeden önce filtre edilmiştir. [29]



Şekil 3.11. Sürekli deneme birimi kükürt eritme ve kalıplama. 1, toz kükürt besleme kabı; 2, Moyno pompa; 3, kükürt eritici; 4, kükürt kalıplayıcı; 5, kükürt keki; 6, sitrat çözeltisi

### 3.3.4. Buhar sıyırma

Buhar sıyırması ile  $SO_2$  absorbanlarının rejenerasyonu, çeşitli araştırmacıların dikkatini çekmiştir. 1930'larda Illinois Üniversitesinin bir üyesi olan H. F. Johnstone, amonyak, NaOH veya metilamin ve su sistemlerinden  $SO_2$ 'nin sıyırılarak ayrılması konusunda çok önemli çalışmaları yürütmüştür. Aynı zamanda zayıf asit çözeltilerinin,  $SO_2$  absorpsiyonu ve buhar sıyırması için

kullanımını önermiştir. 1970'e kadar, SO<sub>2</sub> yüklü absorbanlardaki buhar sıyrmanın en önemli endüstriyel kullanımı American Smelting and Refining Co.(ASARCO) tarafından yapılmıştır. ASARCO prosesinde, maden eritme tesislerinden kaynaklanan SO<sub>2</sub>'nin absorplanmasında dimetil amin kullanılmış ve devamında SO<sub>2</sub>'yi geri kazanmak için buhar sıyrma prosesi uygulanmıştır. 1971'den bugüne kadar Boliden Şirketi, maden eritme tesislerinden kaynaklanan SO<sub>2</sub>'nin ticari olarak giderimi için soğuk su kullanmaktadır. Burada, absorplanan SO<sub>2</sub>, buhar sıyrma ile sudan ayrılmakta ve sıvılaştırılmaktadır. [23]

1976'da Boliden, atık gazların temizlenmesinde sitrat absorbanını pilot ölçekte denemiştir. Dakikada 85 std m<sup>3</sup> baca gazı çıkışı olan bir pilot tesisten elde edilen sonuçlar %1 SO<sub>2</sub> içeren baca gazındaki SO<sub>2</sub>'nin %90'nın uzaklaştırılabileceğini ve her kilogram SO<sub>2</sub> için 4 kg subuharı kullanılarak SO<sub>2</sub>'nin geri kazanılabileceğini göstermiştir. [23]

Bürodaki araştırmacılar, sitrat prosesine ek olarak buhar sıyrma üzerindeki araştırmalarına Ekim 1971'de başlamıştır. H<sub>2</sub>S rejenerasyonunun alternatifini olarak buhar sıyrma işlemi, çeşitli seçenekler sunmaktadır. Yıkayıcı çözültiden sıyrılarak ayrılan yüksek saflıktaki SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> üretimi için sıvılaştırılabilir veya kokla elementel kükürde indirgenebilir. H<sub>2</sub>S'le yapılan kimyasal rejenerasyonun ötesinde buhar rejenerasyonunun diğer avantajları, hem üretim masraflarının hem de H<sub>2</sub>S gazı ile çalışılmasından doğabilecek tehlikelerin azaltılmasını içermektedir.[23]

### 3.4. Laboratuvar Ölçekli Araştırmalar

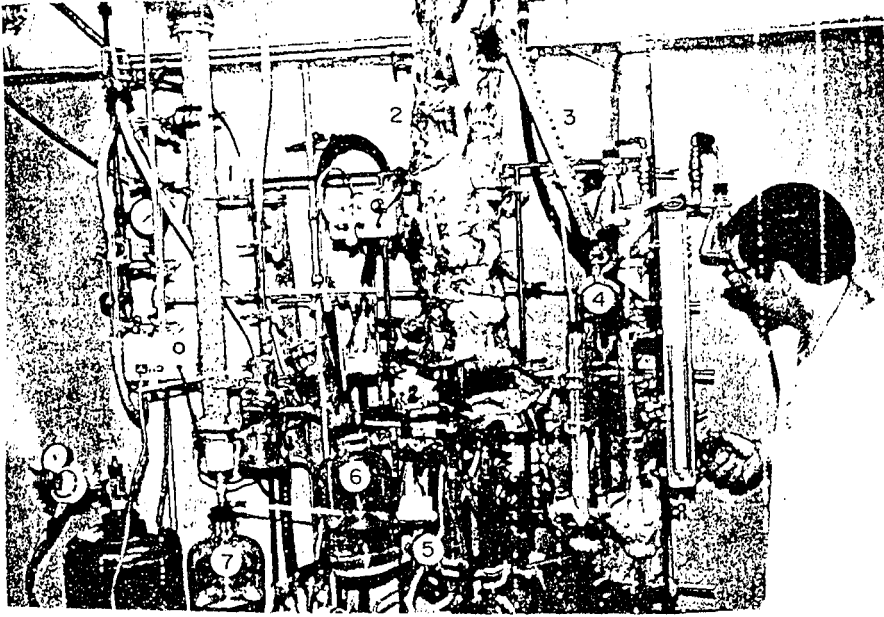
Atmosferik ve indirgenmiş basınç altındaki kesikli sıyırma denemeleri ve absorplayıcı-sıyırıcı ünitelerle birleşik (entegre) sürekli denemeler için 0,635 cm seramik eğerlerle doldurulmuş 5,08 cm çapında cam kolon kullanılmıştır. Şekil 3.12'de 76,2 cm yüksekliğindeki absorplayıcı ve sıyırıcı ünitesi olan SDB gösterilmektedir. Basınç altında yapılan kesikli denemelerde ise 5,08 cm çapında 38,1 cm yüksekliğinde, 0,635 cm seramik eğerlerle doldurulmuş Tip 316 paslanmaz çelikten yapılmış kolon kullanılmıştır. Bu kolon 1600 W'lık ısıtıcı bantla ısıtılmıştır (Şekil 3.13). [23]

#### 3.4.1. Kesikli denemeler

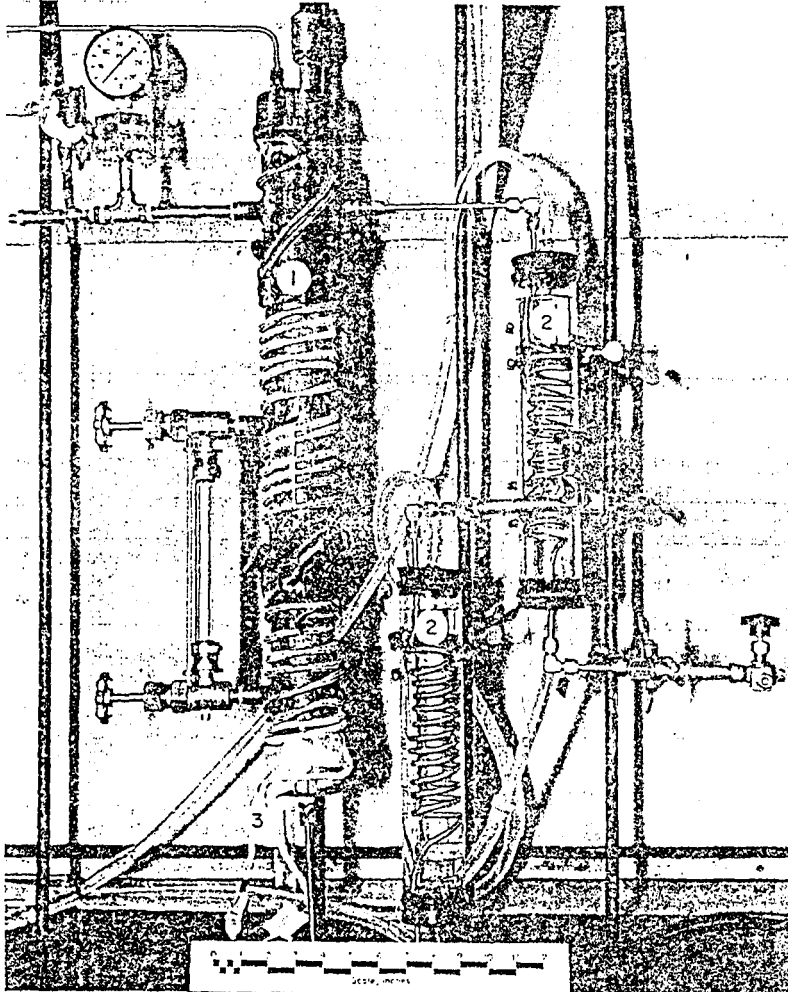
##### 3.4.1.1. Atmosferik ve indirgenmiş basınç altında

Yapılan kesikli denemelerde, 20 g/l SO<sub>2</sub> ile yüklü 0,5M tamponlanmış sitrat çözeltileri kullanılmıştır. Yüklü çözeltiler öncelikle 50 ml/dk akış hızında, çözelti sıcaklığının kaynama sıcaklığına ( 94°C, 640 mmHg ve 74°C , 380 mmHg) yükseltildiği ısı değiştiriciye, daha sonra da izole edilmiş 76,2 cm yüksekliğindeki sıyırıcı kolonun üzerine pompalanmıştır. Burada buhar, sıyırıcı kolonun altından püskürtülmüş ve kolon boyunca çözelti ile buharın ters yönlü geçişi sağlanmıştır. Yapılan çalışmalarda kolon, basınç etkilerinin araştırıldığı çalışmalar hariç, yerel atmosferik basınç (640 mmHg) altında çalıştırılmıştır. Kullanılan buhar miktarı, sıyırma kolonunun üstünden ayrılan SO<sub>2</sub>-buhar karışımının yoğunlaştırılması ile ölçülmüştür. Uzaklaştırılan SO<sub>2</sub>'nin miktarı, sıyrılan çözeltideki SO<sub>2</sub>'nin analizi ile hesaplanmıştır. [23]



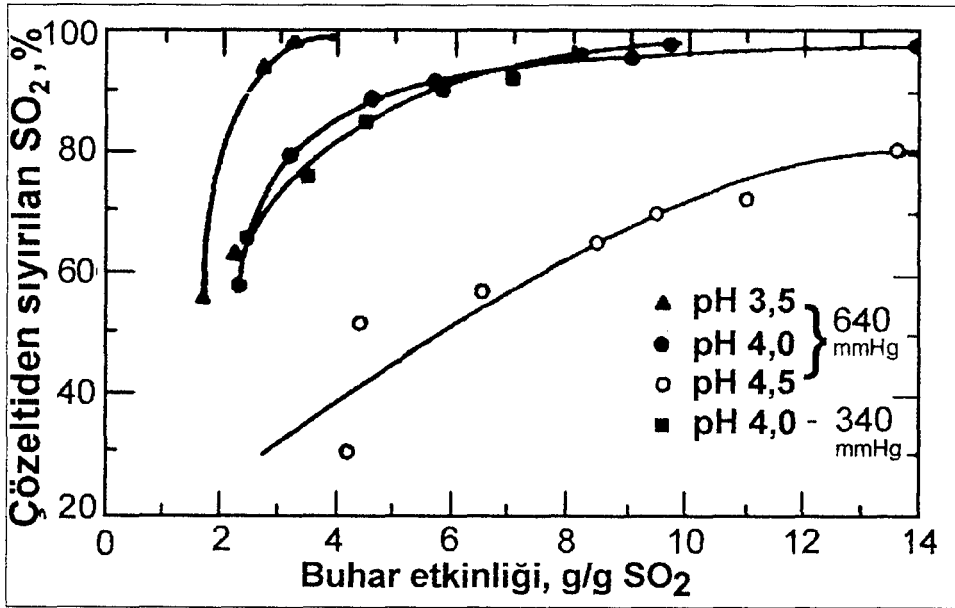


Şekil 3.12. Laboratuvar absorplayıcı sıyrıcı sistemi. 1, Absorplayıcı, 2, sıyrıcı; 3, yoğuşturucu; 4, yoğuşuk ölçme sistemi; 5, ısı değiştiriciler; 6, sıyrıcı çözeltisi; 7, çözelti yüklemesi.



Şekil 3.13. Kesikli deneme basınçlı sıyrıcı. 1, Basınçlı sıyrıcı; 2, ısı değiştirici; 3, ısı bandı.

Şekil 3.14, tampon çözelti pH'nun ve indirgenmiş basıncın buhar verimi üzerindeki etkilerini grafiksel olarak gösterilmektedir. Buradan elde edilen sonuçlar, düşük pH'larda buhar tüketiminin az olduğunu, fakat düşük basınçların kullanılmasıyla buhar tüketiminin azaltılamayacağını göstermektedir. İndirgenmiş basınç altında yapılan sıyırma denemelerinde 0,75M NaOH ile tamponlanmış 0,5M sitrik asit kullanılmıştır. Sıyırma kolonunun basıncı 380 mmHg'de sabit tutulmuştur. Çözelti, ön ısıtıcıda, bu basınçtaki kaynama sıcaklığı olan 74°C'a ısıtılmıştır. Sıyırıcıdaki bu sıcaklık sabit tutulmuştur. Elde edilen sonuçlar, sıyırıcının düşük basınçlar altında çalıştırılması durumunda buhar tüketiminin azaltılamayacağını açıkça göstermektedir. Buna rağmen yapılan deneme, eğer sıyırıcıdaki basınç düşürülürse, düşük sıcaklıktaki buharın, buhar sıyırma için kullanılabileceğini göstermektedir. [23]



Şekil 3.14 Buhar etkinliğinde basıncın ve pH'nın etkisi.

### 3.4.1.2. Yükseltilmiş basınç altında

Yüksek basınç altında yapılan sıyırma ile buhar tüketiminin azalıp azalmayacağını hesaplamak için daha fazla sayıda kesikli deneme yapılmıştır. Bu

denemelerde SO<sub>2</sub> yüklü sitrat çözeltisi 6,8 atm basıncı olan yüksek basınçlı sıyırıcıya pompalanmıştır. Çözelti beslemeleri, %0,25, 1 ve 2 SO<sub>2</sub> içeren baca gazlarındaki SO<sub>2</sub>'nin %90'nın giderildiği ve %75 dengenin olduğu absorplayıcıdaki şartlar gözönüne alınarak seçilmiştir. Bütün denemelerde zayıf sitrat çözeltisi pH'ı 4,7'de sabit tutulmuştur.

Çizelge 3.5'de verilen deneme sonuçları, artan sıyırma basıncı ile buhar tüketiminin açıkça azaldığını göstermektedir. [23]

Çizelge 3.5. Buhar tüketiminde sıyırıcı basıncının etkisi.

Besleme gazındaki SO <sub>2</sub> , %hacim	Sitrik asit derişimi <sup>1</sup> , M	Çözelti akış hızı, mL/dk	Çözelti SO <sub>2</sub> yüklemesi, g/l		Sıyırıcı basıncı, lbf/in <sup>2</sup> (ga)	Sıyırıcı buharın geri kazanılması g/dk	Buhar etkinliği <sup>2</sup> , g/gSO <sub>2</sub>
			Zengin	Zayıf			
0,25	0,3	8,7	8,8	1,5	0	3,6	55,9
			8,7	1,2	100	1,2	18,1
1,0	0,75	8,6	23,4	5,4	0	3	19,4
			8,7	6	100	1	6,7
2,0	1,25	8,1	37,3	7,3	0	3,5	14,4
			8,0	7,9	100	1,1	4,7

<sup>1</sup> Çözelti pH'ı 4,7'de sabit tutulmuştur.

<sup>2</sup> Buhar etkinliği = [geri kazanılan sıyırıcı buhar(g/dk)]/[zengin çöz.yük.(g/LSO<sub>2</sub>)-zayıf çöz. yük(g/LSO<sub>2</sub>)]\*[çöz. akışı (L/dk)]

### 3.4.2. Sürekli denemeler

Sürekli denemelerin amacı, birleşik absorplayıcı-sıyırıcı sistemindeki SO<sub>2</sub> geri kazanımı ile buhar tüketimi arasındaki ilişkiyi kurmaktadır. Bu, sitrat çözeltilerinin derişimlerinin ve pH'nın belirlenmesini, sıyırma kolonu yüksekliklerini, simule edilmiş endüstriyel gaz derişimlerini ve çözeltideki sülfat oluşumunu içermektedir.

İlk çalışmalarda, keyfi olarak 76,2 cm yüksekliğindeki absorplayıcı seçilmiştir. Buna rağmen yapılan çalışmalar, 152,4 cm yüksekliğindeki absorplayıcının, absorpsiyon miktarını %5 arttırdığı ( %90'dan %95'e) gözlenmiştir. Bu sebeple burada verilen tüm sürekli denemelerin verileri 152,4 cm yüksekliğindeki absorplayıcı kolonun kullanıldığı sistemden elde edilmiştir.

Absorpsiyon kolonu izotermal olarak 45°C ve 640 mmHg'de çalıştırılmıştır. Bütün denemelerde dakikada 20 L simule edilmiş atık gaz

temizlenmiştir. Absorplayıcıya gönderilen çözelti akış hızları SO<sub>2</sub>'nin yaklaşık olarak %60'nun dengede olmasına izin veren şartlar dikkate alınarak seçilmiştir. Sıyırma kolonu izotermal olarak 94°C ve 640 mmHg'de çalıştırılmıştır. 76,2 cm'lik sıyırma kolonu yüksekliği, sıyırıcı yüksekliğinin etkisinin araştırıldığı durum hariç bütün denemeler için keyfi olarak seçilmiştir. [28]

### 3.4.2.1. Tampon çözelti seçimi

Denemelerde 0,05M ve 0,5M arasındaki sitrat çözeltisi derişimleri çalışılmıştır. Her çözelti en az 6 saat için seçilmiştir. Araştırmalarda hacimce %0,5 SO<sub>2</sub> içeren simule edilmiş atık gaz kullanılmıştır. Sitrat çözeltisinin pH'ı 4,5'dir. Ancak Çizelge 3.6'da verilen sonuçlar memnun edici değildir ve bu sonuçlar simule edilmiş atık gazlardaki SO<sub>2</sub>'nin giderilmesi için 0,2M ile 0,3M sitrat çözeltisinin yeterli tampon kapasitesine sahip olduğunu göstermektedir. Aynı zamanda yapılan denemeler, %90 SO<sub>2</sub> absorpsiyonu için en az buhar tüketiminin 0,2M ile 0,3M arasındaki sitrat çözeltileri ile sağlandığını göstermektedir. [28]

Çizelge 3.6. SO<sub>2</sub> absorpsiyonu ve buhar etkinliğinde sitrik asit derişiminin etkisi.

Sitrik asit derişimi, M	Buhar etkinliği, g/gSO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub> absorpsiyonu, %
0,05	17,2	61
0,10	12,8	82
0,20	11,7	90
0,30	11,8	89
0,40	11,9	88
0,50	12,2	86

Atık gaz akımından SO<sub>2</sub>'nin absorpsiyonunda, çözünen SO<sub>2</sub>'nin asidik doğası nedeni ile yüksek çözelti pH'ı istenilen bir özelliktir. Bunun tersine desorpsiyonun kolay yapılabilmesi için düşük pH bir avantajdır. Bu sebeple çalışma şartlarının belirli setlerinde optimum pH olmalıdır. Optimum pH'ı hesaplamak için 0,3M sitrat çözeltisi ile %0,5 SO<sub>2</sub> içeren gazın temizlendiği ve çözelti başlangıç pH'nın değiştiği bir seri deney yapılmıştır. Bu denemelerden

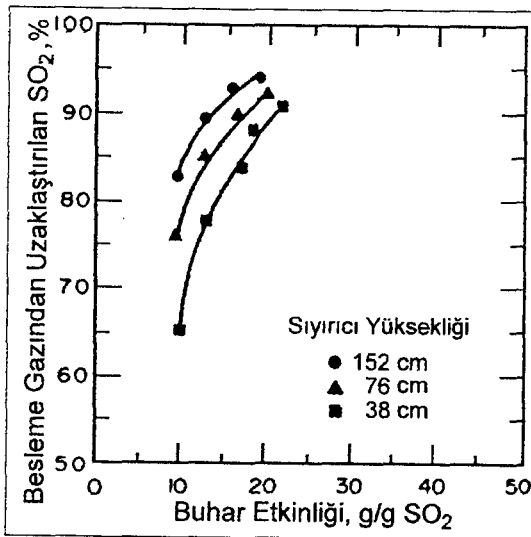
elde edilen ve optimum pH'ın olduğunu destekler nitelikte olan sonuçlar Çizelge 3.7'de verilmektedir. Sitrik asit ile en iyi absorpsiyon ve sıyırma etkinliği pH 4,75 iken sağlanmıştır. [28]

Çizelge 3.7. SO<sub>2</sub> absorpsiyonu ve buhar etkinliğinde sitrat çözeltisi pH'nın etkisi.

Çözelti pH'ı	Buhar etkinliği, g/gSO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub> absorpsiyonu, %
4,25	12,7	83
4,50	12,2	86
4,75	11,5	91
5,0	12,2	86

### 3.4.2.2. Sıyırma kolonu yüksekliği

Buhar etkinliği üzerindeki sıyırma kolonu yüksekliğinin etkisini araştırmak için 38, 76 ve 152 cm yüksekliğindeki sıyırma kolonları ile bir seri deney yapılmıştır. %0,5 SO<sub>2</sub> içeren gazdan %90 SO<sub>2</sub> giderimi için 38 cm yüksekliğindeki sıyırıcıda her gram SO<sub>2</sub> için 22 gram buhar gerekirken 152 cm'lik sıyırıcıda her gram SO<sub>2</sub> için 12,5 gram buhar gerekmektedir. SDB için ölçek büyütülmesinde ekonomik sıyırıcı yüksekliği ekstrapolasyon veya interpolasyon ile hesaplanabilir.



Şekil 3.15. Buhar verimine sıyırıcı yüksekliğinin etkisi.

### 3.4.2.3. Simule edilmiş endüstriyel gaz

Atık gazdaki SO<sub>2</sub> derişimleri endüstriye bağlı olarak değiştiği için absorpsiyon-sıyırma sisteminde temizlenen simule atık gazdaki SO<sub>2</sub> hacimce %0,25 ile %2 arasındadır. Bu gibi gazlar kömür yakmalı güç santrallerinden ve maden kavurma tesislerinden kaynaklanabilir. Çizelge 3.8'den de görülebileceği gibi artan SO<sub>2</sub> derişimi ile buhar ihtiyacı azalmaktadır. Bu, dengedeki prosesin doğal bir sonucudur. Atık gazdaki yüksek SO<sub>2</sub> derişimi yüksek SO<sub>2</sub> çözelti yüklemesine neden olur. Tam tersine, düşük SO<sub>2</sub> derişimi düşük SO<sub>2</sub> çözelti yüklemesine neden olur. SO<sub>2</sub>'i çözüldüden sıyırmak için gaz veya buhar fazında düşük SO<sub>2</sub> derişimine ihtiyaç vardır. [23]

Çizelge 3.8. Atık gazlardan %90 SO<sub>2</sub> giderimi için buhar ihtiyacı.

Atık gazdaki SO <sub>2</sub> , %hacim	Buhar verimi, g/gSO <sub>2</sub>
2,0	5
1,0	8
0,50	12
0,25	30

### 3.4.2.4. SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> Oluşumu

SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> oluşumu hemen hemen tüm SO<sub>2</sub> yıkama proseslerinde meydana gelmektedir. Atık gaz yıkandığında, az miktardaki oksijen yıkama çözültisinde çözünür. Çözünen oksijen absorplanan SO<sub>2</sub> ile reaksiyona girerek SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>'i oluşturur. Örneğin Wellman-Lord prosesinde sistem tarafından tutulan SO<sub>2</sub>'nin %8-10'u oksitlenir. Sitrat prosesinde ise bu oran yaklaşık olarak %1,6'dır. Birleşik absorpsiyon-sıyırma işleminde, atık gazdaki SO<sub>2</sub>'nin %0,4 ile %0,7 arasındaki oranda oksidasyonu meydana gelmektedir.

Kükürt çöktürmesi ve çözelti rejenerasyonu için H<sub>2</sub>S'in kullanıldığı sitrat prosesindeki ön çalışmalarda, S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>-2</sup>'in SO<sub>2</sub> ile kompleks oluşturarak SO<sub>2</sub>'nin SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>'e olan oksidasyonunu önleyeceği düşünölmüştür. Ancak sıyırma prosesinde

$S_2O_3^{-2}$  oluşmamaktadır. Bu sebeple,  $S_2O_3^{-2}$ 'in absorplayıcı-sıyırıcı sistemindeki etkisini belirlemek için değişik miktarlarda  $Na_2SO_3$ 'ün eklendiği 6 saatlik bir seri deneme yapılmıştır. Bu denemelerden elde edilen sonuçlar Çizelge 3.9'da verilmektedir. Bu sonuçlardan, buhar sıyırma prosesindeki  $S_2O_3^{-2}$ 'nin  $SO_4^{-2}$  oluşumunu önlemekten daha çok  $SO_4^{-2}$  oluşumuna katkıda bulunduğu görülmüştür. Muhtemelen bunun nedeni, sıyırıcıdaki yüksek sıcaklığın bir miktar  $S_2O_3^{-2}$ 'ün yapısını bozarak  $SO_4^{-2}$ 'i oluşturmasıdır. [28]

Çizelge 3.9. Buhar sıyırmadaki  $SO_4^{-2}$  oluşumunda  $S_2O_3^{-2}$ 'in etkisi.

$S_2O_3^{-2}$ derişimi, M	$SO_4^{-2}$ , g/l çözelti
0	0,33
0,05	0,27
0,10	0,29
0,15	0,61
0,20	0,76
0,25	0,96

### 3.4.3. Sürekli Deneme Birimi

#### 3.4.3.1. Atmosferik basınç denemeleri

Çeşitli derişimlerdeki  $SO_2$  gazları için optimum çözelti akış hızları ve optimum sitrik asit derişimlerini hesaplamaya yönelik olarak denemeler yapılmıştır. Öncelikle optimum sitrik asit derişimleri hesaplanmış, buhar sıyırma prosesinin tasarımına ve ölçek büyütmesine yardımcı olmak için yeni  $SO_2$ -sitrat dağılım eğrileri elde edilmiştir. Sıyırma kulesi izotermal olarak 640 mmHg basınç altında sitrat çözeltisinin kaynama sıcaklığında çalıştırılırken absorpsiyon kulesi, izotermal olarak 45°C ve 640 mmHg basınç altında çalıştırılmıştır. Bütün denemeler sırasında zayıf sitrat çözeltisi pH'ı 4,7'de sabit tutulmuştur. [28]

a) Optimum çözelti akış hızları

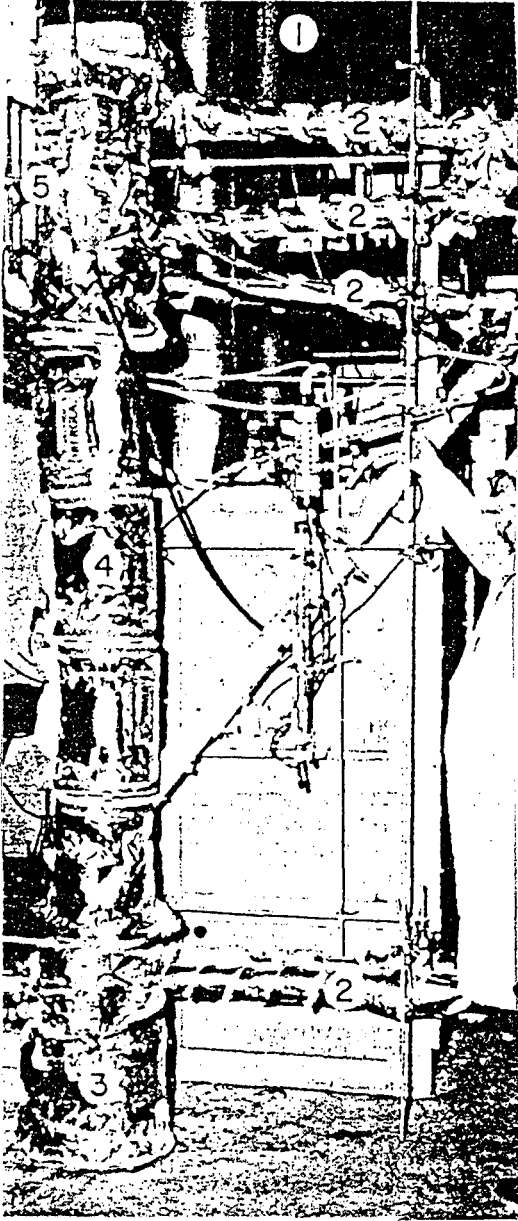
Optimum çözelti akış hızlarını hesaplamak için hacimce %0,25, 0,50 ve 1 SO<sub>2</sub> içeren gazların 0,3M sitrik asit çözeltisi ile temizlendiği bir seri deney yapılmıştır. Burada amaç, simule edilmiş atık gazdaki SO<sub>2</sub>'nin %90'nun uzaklaştırılmasıdır. Artan SO<sub>2</sub> derişimlerinin ihtiyacı olan artan çözelti hızlarının denenmesi ile elde edilen sonuçlar Çizelge 3.10'de gösterilmektedir. [23]

b) Optimum sitrik asit derişimleri

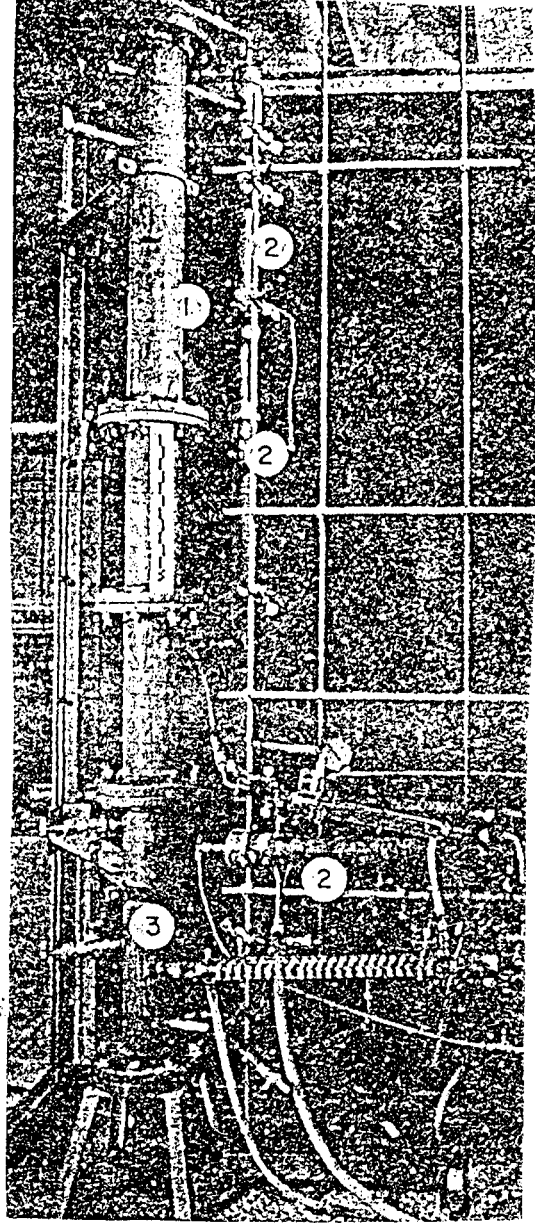
Optimum sitrik asit derişimini hesaplamak için hacimce %0,25, 1 ve 2 SO<sub>2</sub> içeren gazların çeşitli derişimlerdeki sitrik asit çözeltileri ile temizlendiği bir seri deney yapılmıştır. Çizelge 3.11'deki sonuçlar çözelti akış hızını arttırmaksızın, yüksek sitrik asit derişimlerinin SO<sub>2</sub> yüklemesini ve SO<sub>2</sub> kazanımını arttırdığını göstermektedir. SO<sub>2</sub>'nin %90'nı geri kazanmak için aşağıdaki sitrik asit derişimlerine ihtiyaç bulunmaktadır. [23]

1. Hacimce %2 SO<sub>2</sub> için 1,25M
2. Hacimce %1 SO<sub>2</sub> için 0,75M
3. Hacimce %0,25 SO<sub>2</sub> için 0,3M





Şekil 3.16. Atmosferik basınç sıyırma sürekli deneme birimi. 1, Absorplayıcı; 2, ısı değıştirciler; 3, ısıtıcı; 4, sıyrıcı; 5, geri döngü bölümü. [30]



Şekil 3.17. Basınçlı buhar sıyırma sürekli deneme birimi. 1, Sıyrma kulesi; 2, ısı değıştirciler; 3, ısıtıcı. [30]

Çizelge 3.10. Çözelti akış hızı ve buhar veriminde SO<sub>2</sub> gaz derişiminin etkisi. [30]

Besleme gazındaki SO <sub>2</sub> , %hacim	Çözelti akış hızı, L/dk	Buhar verimi, g/gSO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub> absorpsiyonu, %
0,25	0,33	26,4	90,8
0,50	0,40	14,1	90,7
1,0	0,71	7,7	91,6

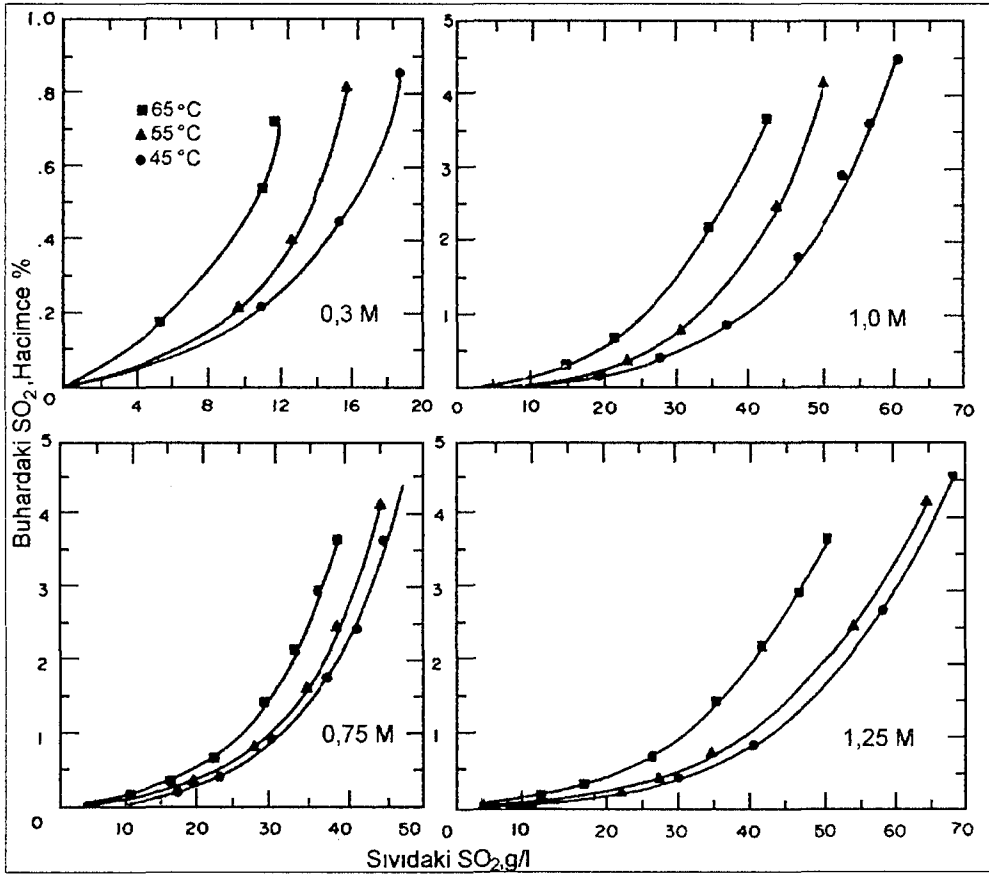
Çizelge 3.11. SO<sub>2</sub> absorpsiyonunda ve buhar veriminde sitrik asit derişiminin etkisi. [30]

Besleme gazındaki SO <sub>2</sub> , %hacim	Sitrik asit derişimi, M	Çözelti akış hızı, mL/dk	Çözelti SO <sub>2</sub> yüklemesi, g/l		Buhar verimi, g/gSO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub> absorpsiyonu, %
			Zengin	Zayıf		
2	1,50	0,57	41,8	9,5	4,6	90,8
	1,25	0,57	39,2	6,9	4,7	90
	1	0,57	31	2,9	5,7	78
1	0,75	0,56	21,6	4,9	7,7	92
	0,5	0,57	18,9	4	8,4	75
0,25	0,3	0,41	8,7	2,9	26,7	90,8

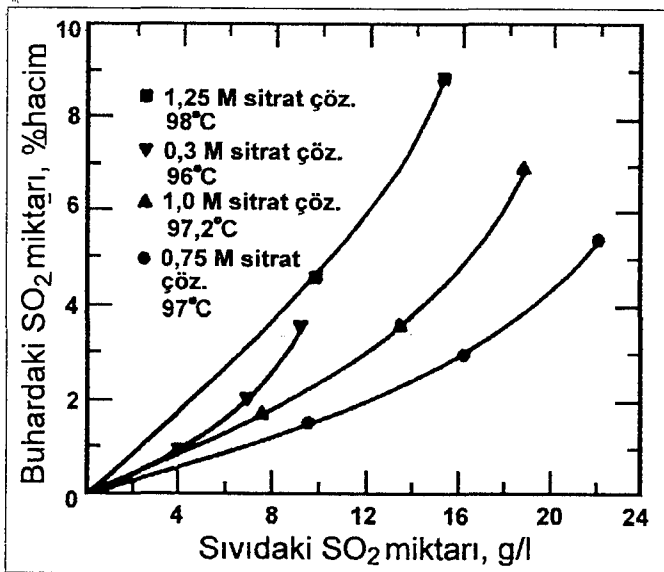
## c) Dağılım eğrileri

Yatışkın hal SO<sub>2</sub>-sitrat dağılım eğrileri, hazırlanan belirli miktardaki SO<sub>2</sub> ve N<sub>2</sub>'nin karıştırılıp, sitrat çözeltisinin içine püskürtüldüğü dinamik bir metoddan elde edilmiştir. Çözelti, karıştırıcısı olan izole edilmiş bir kaptadır. Bu kap, bir dirençli ısıtıcı ile ısıtılmış ve her iki fazın sıcaklığı da ölçülmüştür. Hemen hemen sabit bir çözelti derişimi sağlamak için nemli çıkış gazı bir soğutucudan geçirilmiş ve yoğuşan su kaba tekrar geri gönderilmiştir. Çözeltideki ve çıkış gazındaki SO<sub>2</sub> derişimleri yatışkın hale gelene kadar kontrol edilmiştir. Eğriler, pH'ın 4,7, derişimlerin 0,3M, 0,75M, 1,0M ve 1,25M ve kaynama

noktalarının 45, 55 ve 65°C olduğu sitrik asit çözeltileri için çizilmiştir. Bu eğriler Şekil 3.18 ve 19'de gösterilmektedir.[30]



Şekil 3.18. pH'ı 4,7 olan çeşitli derişimlerdeki sitrat çözeltilerinin kullandığı SO<sub>2</sub> dağılım eğrileri [30]



Şekil 3.19. Çözelti kaynama noktalarındaki SO<sub>2</sub> dağılım eğrileri.[30]

#### d) Kütle transfer hızları

Absorplama, sıyırma ve geri döngü (reflux) bölümleri için Kütle aktarım hızları ( $K_{Ga}$ ,  $K_{La}$ ) dolgulu kolonların ölçülendirilmesine yardımcı olmak için hesaplanmıştır. Buhar sıyırma işlemi, inert temizleme gazı gibi davranan buhar ile desorpsiyon prosesi gibi davranmaktadır. Hacimce %0,25, 1 ve 2  $SO_2$  içeren gazların temizlenmesi için hesaplanan hızlar en yakın tam sayıya yuvarlanmış ve Çizelge 3.12'de verilmiştir.  $K_{Ga}$ , her  $ft^3$  dolguda, saatte, sürükleyici kuvvet ortamında (basıncında) absorplanan her lbmol  $SO_2$  için verilmiş,  $K_{La}$  ise her  $ft^3$  dolguda, saatte, sürükleyici kuvvetin kısmi molünde sıyrılan her lbmol  $SO_2$  için verilmiştir. Çizelge 3.12'de verilen rakamlar, absorplayıcıların, sıyırıcıların ve geri döngü bölümlerinin tasarımı için kullanılabilir. [23]

Çizelge 3.12. Buhar sıyırmalı sürekli deneme birimi için kütle aktarım hızları ( $K_{Ga}$ ,  $K_{La}$ )

Besleme gazındaki $SO_2$ , %hacim	Absorblayıcı $K_{Ga}^1$	Sıyırıcı $K_{La}^2$	Geri döngü (Reflux) $K_{La}^2$
2,0	12	5	8
1,0	13	9	7
0,25	17	2	11

<sup>1</sup> Birim feet küp dolgu, saat ve sürükleyici kuvvet ortamında absorplanan lbmol  $SO_2$

<sup>2</sup> Birim feet küp dolgu, saat ve sürükleyici kuvvetin kısmi molünde absorblanan lbmol  $SO_2$

#### 3.4.3.2. Yükseltilmiş basınç denemeleri

Deneyle, 0,35-10,20 atm aralığında basınca sahip bir sıyırıcıda yapılmıştır. Deneyle, hacimce %1-2  $SO_2$  içeren gazların temizlenmesi ile sınırlandırılmıştır. Çünkü düşük derişimdeki gazların sıyrılarak geri kazanılmasında aşırı miktarda buhar gerekmektedir. Hacimce %2  $SO_2$  içeren gaz 1,25M sitrat çözeltisi ile temizlenirken %1  $SO_2$  içeren gaz 0,75M sitrat çözeltisi ile temizlenmiştir. Çözeltiler pH 4,7 olacak şekilde tamponlanmıştır. Buhar tüketimi üzerindeki sıyırıcı basıncının etkisini araştırmak için, sıyırıcının 0, 0,35, 5,10 ve 10,20 atm basınçları altında çalıştırılması sırasında 41,64 L/dk akış hızındaki gaz (atmosferik basınç altında çalıştırılırken, %90  $SO_2$  geri kazanımı için sıyırıcının yaklaşık

tasarım kapasitesi) temizlenmiştir. Çözelti akış hızı 500 ml/dk'da sabit tutulmuştur.

Şekil 3.20, sıyırıcı basıncının artırılması ile buhar tüketiminin azaldığını göstermektedir. Örneğin hacimce %1 SO<sub>2</sub> içeren gazdaki SO<sub>2</sub>'nin %90'nı uzaklaştırmak için 10,20 atm basınç altındaki sıyırıcıda, her gram SO<sub>2</sub> için 4,1 gr buhar gerekirken, 0,35 atm) basınç altında 7,1 gram buhar gerekmektedir.

5,10 atm'in üzerindeki basınçlarda hacimce %2 SO<sub>2</sub> içeren gazın temizlenmesine ait sonuçlar verilmiştir. Çünkü 1,25M'lik sitrat çözeltisi 6,8 atm ve üzerindeki basınçlarda çok çabuk bozunmaktadır. Bu sebeple 6,8 atmbasıncın üzerinde, hacimce %2 SO<sub>2</sub> içeren gazı temizlemek için düşük sitrik asit derişimleri ve yüksek çözelti hızları tavsiye edilmektedir. [30]

#### 3.4.4. SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> Oluşumu ve Uzaklaştırılması

Sitrat prosesinin öncelikle SO<sub>2</sub>'nin oksidasyonu ve S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>-2</sup>'nin bozunması ile meydana gelen SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>'in uzaklaştırılması basamağına ihtiyacı vardır. Bunun için SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>'in Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.10H<sub>2</sub>O şeklinde kristallendirilerek uzaklaştırılması kolay bir yoldur. [23]

##### 3.4.4.1. SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> oluşumu

Sitrat sistemindeki SO<sub>2</sub>'nin SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>'e olan oksidasyonunu incelemek üzere, pH'ın 4,5'de tamponlandığı 0,5M sitrat çözeltisi ile 45 °C'da çalışan bir laboratuvar ölçekli absorpsiyon kolonunun kullanıldığı bir çalışma yapılmıştır. Bunun dışında kükürt, H<sub>2</sub>S çöktürmesi ile tam karıştırmalı bir reaktörde 60 °C'da üretilmiştir. Oluşan kükürt filtrasyon ve sanrifüjle geri kazanılmış ve rejenere edilen çözelti absorpsiyon kolonuna geri döngülenmiştir. Çeşitli sentetik gazların kullanıldığı deneme sonuçları Çizelge 3.13'da verilmektedir. Hacimce %0,5 SO<sub>2</sub> içeren gazın kullanıldığı altı deney yapılmış, yedinci deneyde ise hacimce %0,25 SO<sub>2</sub> içeren simule edilmiş güç santrali gazı kullanılmıştır. Birinci deneyde yalnız

başına absorpsiyon kolonunda az miktarda oksidasyonun olduğu gözlenmiştir. İkinci deney, H<sub>2</sub>S ile çöktürme reaktöründe veya kükürt geri kazanma düzeneğinde bir miktar oksidasyonun olduğunu göstermiştir. Üçüncü deneyden elde edilen sonuçlardan da görülebileceği gibi, hacimce %3,6 O<sub>2</sub> bulunması durumunda SO<sub>2</sub> oksidasyonu aşırı miktarda olmasa da yaklaşık olarak ikinci deneyin iki katıdır. Bu rakam %21 O<sub>2</sub>'nin kullanıldığı dördüncü denemede belirgin miktarda artmamıştır. Ortamda NO bulunduğunda, SO<sub>2</sub> oksidasyonu %0,98'den %1,34'e artmıştır. Besleme gazına NO<sub>2</sub>'nin eklenmesi SO<sub>2</sub>'nin SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>'e oksidasyonunda önemli miktardaki artış ile sonuçlanmıştır. %6,7'lik en yüksek oksidasyon, hacimce %0,25 SO<sub>2</sub>, %3,6 O<sub>2</sub>, 950 ppmv NO ve 100 ppmv NO<sub>2</sub> içeriği olan simule baca gazında meydana gelmiştir. Genel olarak elde edilen sonuçları şöyle sıralayabiliriz. [23]

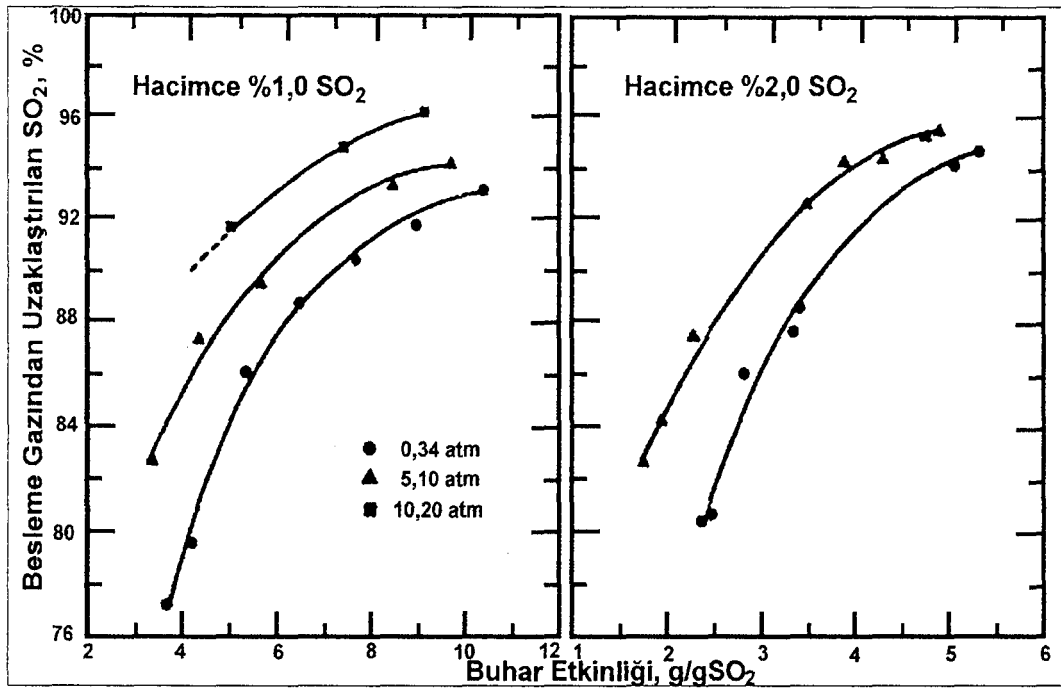
1. Azot oksitlerin bulunmamasında çok az miktarda oksidasyon olmuştur.
2. NO'nun bulunmasında, oksidasyonda hafif bir artış meydana gelmiştir.
3. NO<sub>2</sub> ile NO'nun bulunması durumunda ise oksidasyonda önemli bir artış meydana gelmiştir.

S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>-2</sup>'nin bozunması öncelikle sitrat prosesinin kükürt eritme basamağında meydana gelmiştir. Denemeler, 135°C sıcaklığındaki otoklavda 100 saat için yürütülmüştür. Bu denemelerdeki pH'ı 4,5 olan 1M sitrat çözeltisi 40 g/l S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>-2</sup> içermektedir. Deneme sonuçları, S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>-2</sup>'nin %70'nin bozunduğunu göstermektedir. Ancak deneme süresi yaklaşık olarak 300 eritme döngüsü ile ifade edilmektedir, bu sebeple 0,06 g/l SO<sub>2</sub>'nin oksidasyonunun olduğu her döngüde yaklaşık olarak 0,1 g/l S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>-2</sup> bozunmaktadır. %0,25 SO<sub>2</sub> içeren güç santrali baca gazındaki SO<sub>2</sub>'nin %90'nı uzaklaştırmak için, çözelti yüklemesi 5 g/l SO<sub>2</sub> olabilir. Bundan dolayı, SO<sub>2</sub>'nin SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>'e yaklaşık olarak %1,2 oksidasyonunda S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>-2</sup> bozunması olmaktadır. [23]

Çizelge 3.13. Sitrat sisteminde kullanılan çeşitli besleme gazlarından SO<sub>2</sub> uzaklaştırması sırasında SO<sub>2</sub>'nin SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>'a olan oksidasyonu.

Sentetik gaz bileşimi					
Deneme	SO <sub>2</sub> , %hacim	O <sub>2</sub> , %hacim	NO ppmv	NO <sub>2</sub> ppmv	Oksidasyon %
1	0,5	0	0	0	0,37
2	0,5	0	0	0	0,47
3	0,5	3,6	0	0	0,84
4	0,5	21	0	0	0,98
5	0,5	3,6	1000	0	1,34
6	0,5	3,6	1025	100	3,60
7	0,25	3,6	950	100	6,70

Absorbsiyon kulesine döngülenen sitrat çözeltisi: kükürt çöktürmesi ve çözelti rejenerasyonu yok.



Şekil 3.20. Sıyırıcı basıncının buhar tüketimine etkisi. [30]

#### 3.4.4.2. SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> uzaklaştırılması

Sitrat çözeltilerinden uzaklaştırılabilecek Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.10H<sub>2</sub>O miktarını hesaplamak için kristalizasyon denemeleri yapılmıştır. Sitrat çözeltileri yaklaşık olarak 45 °C'dan 5-0 °C'a kadar soğutulmuştur. Çizelge 3.14, 0,2M S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>-2</sup> ve 0,5M veya 1,0M SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> içeren, gerçek proses çözeltisini simule eden tipik sitrat çözeltilerinden sülfat uzaklaştırılmasını göstermektedir. 0,25M'lık SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>

çözeltilerinde 5-0°C sıcaklıkta  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  çökelmeyeceği için bu yöntem kullanılarak sülfat uzaklaştırılmaz. Genelde sülfat uzaklaştırma etkinliği %56 ile 74 arasında değişmektedir. Üretilen  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , kristalizasyondan önceki çözeltide bulunan 1°C sıcaklıktaki sitratsız ve  $\text{S}_2\text{O}_3^{-2}$  sız suyun sadece %25'nin kullanılmasıyla kolayca yıkanabilmiştir. [23]

Çizelge 3.14. Sitrat çözeltilerinden  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 'in kristallendirilerek uzaklaştırılması.

Sitrat derişimi, M	$\text{SO}_4^{-2}$ derişimi, M	Uzaklaştırılan % $\text{SO}_4^{-2}$	
		0°C	5°C
0,25	0,5	69	61
	1	74	72
0,5	0,5	NA	56
	1	71	65
1,0	0,5	72	62
	1	72	68

NA-Ölçülemediştir.

### 3.4.5. Sitrat bozunması

Kesikli ve sürekli deneme sonuçları, işletim zamanı ile yıkama çözeltilerindeki sitrat derişiminin azaldığını göstermiştir. Meydana gelen sitrat kaybı Rochelle ve Gibson [37] tarafından belirtilen reaksiyonlarla açıklanabilir. Bu araştırmacılar 130-170°C'da sitratın, sülfotrikarbalik asit oluşturmak üzere bisülfid iyonları ile reaksiyona giren akonitik aside dönüştüğünü önermişlerdir. Aynı zamanda bu araştırmacılar sülfotrikarbalik asidin sitratla aynı tamponlama kapasitesine sahip olduğunu belirtmişlerdir. ABD Madenler Bürosundaki araştırmacılar, sitrik asidin bozunmasının aşağıdaki gibi olduğunu tespit etmişlerdir. [23]

Sitrik asit → Akonitik asit → İtakonik asit → Sitrakonik asit → Mezakonik asit



Kükürt eritme işlemi sırasındaki sitrik asidin ve  $S_2O_3^{-2}$ 'nin kararlılığı üzerindeki kesikli deneme sonuçları Çizelge 3.15'de verilmektedir.

Çizelge 3.15. Otoklavda kükürt eritilmesi sırasındaki sitrat bozunumu.

Sitrik asit derişimi, M	Sıcaklık °C	Kükürt eklemesi ve 40 g/L $S_2O_3^{-2}$	$S_2O_3^{-2}$ kaybı %	Organik kayıp	
				Titrasyonla	Kromatogramla
1,0	135	Hayır	NA	29±1	28±4
	135	Evet	70	27±1	23±4
	135	Evet	70	28±1	24±4
	150	Hayır	NA	53±0,5	47±3
0,5	275	Hayır	NA	16±9	13±6

NA-Ölçülememiştir.

Çözelti 100 saat süreyle otoklavda, 135°C veya 150°C'da hem kükürt ve  $S_2O_3^{-2}$  içerirken hem de içermezken ısıtılmıştır. Bu esnada sitrik asit yavaş bir bozunmaya uğramıştır. Bu arada bozunma hızı sıcaklığa ve derişime bağlıdır. Ancak bozunma miktarı endişe verecek kadar değildir. Çünkü, bu denemeler 300 eritme döngüsünü ifade etmektedir. Örneğin 150 °C'daki bozunma, eritilen her yüzde kükürt başına yaklaşık olarak 454 gramdır. Daha da önemlisi basınç altında ısıtılan sitrat çözeltisinin  $SO_2$  absorplama kapasitesinde herhangi bir kayıp olmamıştır. Sitratin sürekli denemelerdeki bozunması 41,64 L/dk akış hızındaki hacimce %1,0  $SO_2$  içeren gazın temizlendiği buhar sıyırma araştırmalarında denenmiştir. Bu denemeler sırasında, başlangıç sitrat derişimi 0,75M (144 g/L)'dir. Çizelge 3.16'daki deneme sonuçları, en kötü şartlar altında sitrat çözeltisinin artan zaman ve sıcaklıkla 0,28M sitrat derişimine (53 g/L) kadar bozunduğunu göstermektedir. Buna rağmen sitrat bozunması,  $SO_2$  yüklemesini etkilememiştir. Çizelge 3.19'da verilen sitrat derişimleri ve çözelti yüklemeleri deneme koşullarındaki her setin sonuç numunesidir. Çizelge 3.15 ve 16 artan zaman ve sıcaklıkla ilişkili olarak artan sitrat bozunması miktarını göstermektedir.

Çizelge 3.16. Buhar sıyırması sırasında sitrat bozunmasına ve absorpsiyon kapasitesine sıyrıcı sıcaklığının etkisi.

Sıyrıcı sıcaklığı, °C	Çalışma süresi, saat	Sitrat derişimi <sup>1</sup> , M	Çözeltideki SO <sub>2</sub> , g/L	
			Yüklenen	Sıyrılan
153	12	130	25,7	6,3
105-110	22	120	28,0	8,0
164-174	9	98	25,8	5,6
182	16	53	25,7	6,6

<sup>1</sup> Başlangıç derişimi, 144 g/L

### 3.5. Pilot Tesis Çalışmaları

Laboratuvar ortamında hazırlanan baca gazlarıyla yapılan sürekli deneme çalışmalarından elde edilen ümit verici sonuçlar gerçek baca gazlarıyla daha fazla deneme yapılması gerekliliğini ortaya koymuştur. ABD Maden Bürosu öncelikle Magma Bakır Şirketi (Magma Copper Co.) ve daha sonra da Bunker Hill Şirketiyle bakır ve kurşun eritme tesislerinde bir pilot ölçekli sitrat prosesinin tasarlanması, inşaa edilmesi, çalıştırılması ve denenmesi için bir ortaklık kurulmuştur. Kasım 1970'de, Arizona'daki, San Manuel Bakır Kavurma tesisindeki art yakmalı bakır kavurma fırınından çıkan gazlardaki SO<sub>2</sub>'nin giderildiği bir pilot tesisin işletilmesine ve denenmesine başlanmıştır. Özel sektör, ABD Madenler Bürosu'nun bu konuda yürüttüğü çalışmalara büyük bir ilgi göstermiş ve meydana gelen gelişmeleri teşvik etmiştir. [23]

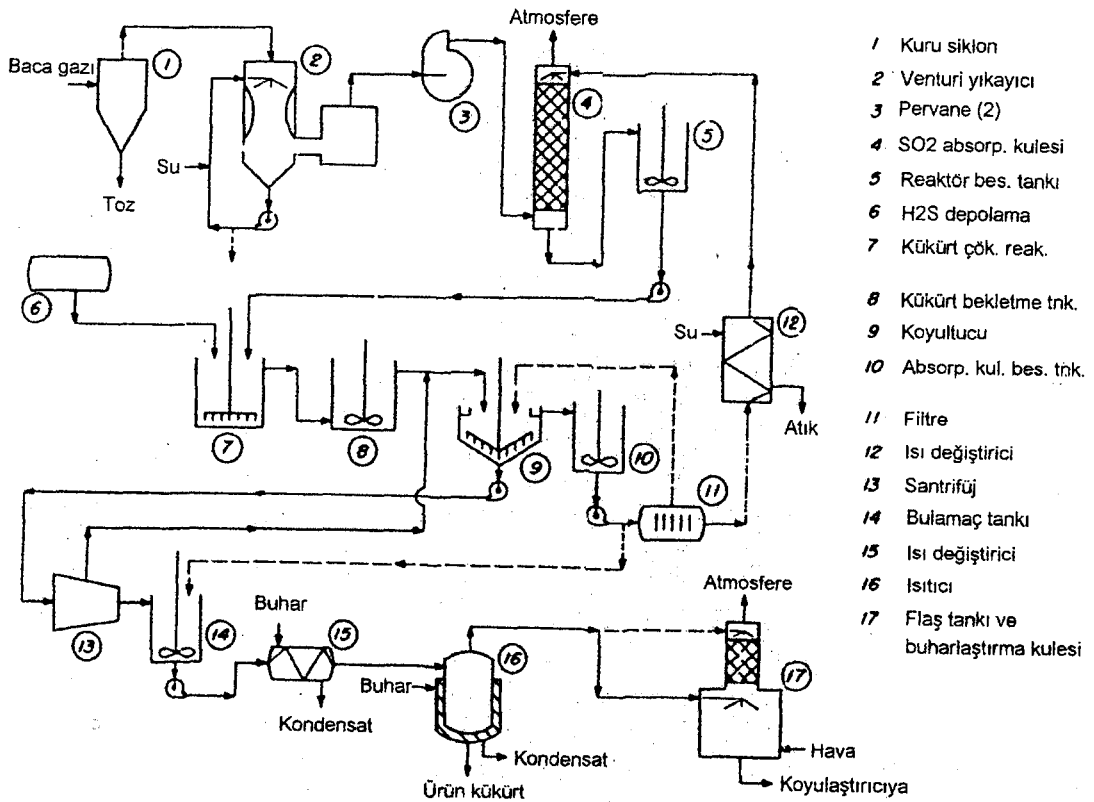
Bu ilgi sonucunda iki farklı pilot sitrat prosesi projesi ortaya konmuştur. Birinci projede Pfizer şirketinin Terre Haute yakınlarındaki kömür yakmalı buhar üretim istasyonunda BGD denenmiştir. Bu proje Arthur G. McKee ve Şirketi, Peabody Mühendislik (Peabody Eng. Sys.) ve Pfizer Şirketinin bulunduğu bir özel şirketler grubu tarafından tamamlanmıştır. Pfizer pilot tesisinde, ortalama 1000 ppm SO<sub>2</sub> içeren 1.7 m<sup>3</sup>/saat akış hızındaki baca gazındaki SO<sub>2</sub>'nin %95'inden fazlası giderilmiştir. Diğer projede Bunker Hill Şti. ve ABD Madenler Bürosu arasında yapılan birliktelik anlaşması, Kellog'daki Bunker Hill Kurşun Eritme tesisindeki, BGD'nin pilot tesiste denenmesi için olanak sağlamıştır. Bu bölümde

ABD Madenler Bürosu'nun üç pilot tesisi tanıtılmakta ve elde edilen deneme sonuçları hakkında bilgiler verilmektedir. [23]

### 3.5.1. San Manuel pilot tesisi

Newmont Madencilik Şirketi (Newmont Mining Co.) ve onun alt şirketi olan Magma Bakır Şirketi yetkilileriyle yapılan müzakereler sitrat prosesinin ortaklaşa denenmesi için karar alınmasıyla sonuçlanmıştır.

Tesis 1970 yazında yapılmaya başlanmıştır. Pilot tesis, günlük ürün üretiminin 450-900 kg olacağı, %1-2 SO<sub>2</sub> içeren 1,8 m<sup>3</sup>/saat gaz akımına cevap verecek şekilde ölçülendirilmiştir. Tesisin kurulmasını hızlandırmak için eldeki veya üreticilerden hemen sağlanabilecek cihazlar hazırlanmıştır. Şekil 3.21'de San Manuel tesisinin akım şeması verilmektedir. Bu tesis için, kükürten H<sub>2</sub>S üretimi başlangıçta tesise dahil edilmemiştir. H<sub>2</sub>S prosesi için gerekli H<sub>2</sub>S, 13 ton'luk deposu bulunan bir kamyondan sıvı halde temin edilmiştir. [31]



Şekil 3.21. San Manuel pilot tesisi akım şeması.

### 3.5.1.1. Gaz temizleme ve soğutma

Başlangıçta, tesiste, art yakmalı bakır fırınının atık ısı kazanından gelen baca gazını çekmek için ventüri yağmurlama ünitesine seri olarak monte edilmiş iki tane 10 hp'lik yüksek hızlı fanların bulunduğu bir paket birim kullanılmıştır. Bu baca gazı kuru siklondan ve gazın temizlenip yaklaşık olarak 370°C'den 40-50°C'e soğutulduğu ventüri yağmurlama ünitesinden geçirilmiştir. Taze su, soğutulmuş gaz sıcaklığını, partikül madde yüklemesini ve pH'nı kontrol etmek için 22,7 L/dk ile 37,8 L/dk arasında akış hızı olan geri döngü ventüri yağmurlama çözeltisinin 7,6 L/dk ile 11,3 L/dk arasında akış hızı olan yağmurlama akımı ile yer değiştirmiştir. Ventüri yağmurlama ünitesindeki basınç düşüşü yaklaşık olarak 127 cm su olmuştur. Bu şartlar altında, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> damlacıklarının bir çoğu ve bütün uçucu tozlar gaz akımından uzaklaştırılmıştır. Pervaneler üzerindeki yoğunlaşma, dökme demirden yapılmış olan kanatlar üzerinde ciddi bir korozyona ve ventüri yağmurlama ünitesinin yenilenmesine neden olmuştur.

Ventüri yağmurlama ünitesi, birbirine bağlı düşük basınç düşüslü ( 10 cm su) ventüri, vurmali (impingement) yağmurlama ve elektrostatik çöktürücü ünitelerinin bulunduğu diğer bir paketle yer değiştirmiştir. Yağmurlama ünitesinin sıcak tarafına 30 hp'lik bir pervanenin monte edilmesiyle pervane korozyonu, önlenmiştir. Buna rağmen bu yağmurlama ünitesi, yüksek basınç düşüslü ventüri yağmurlama ünitesine kıyasla daha düşük giderim verimine sahip olmuştur. [31]

### 3.5.1.2. SO<sub>2</sub> absorpsiyonu

San Manuel tesisinde, temizlenmiş ve soğutulmuş gaz, içerisinde 2,5 cm'lik eğerlerin bulunduğu 35.6 cm çapındaki dolgulu kuleye gönderilmiştir. Başlangıçta kule 366 cm dolgu yüksekliğinin olduğu plastikten inşaa edilmiştir. Daha sonra dolgu yüksekliği 244 cm'lik iki adet PVC bölümün eklenmesiyle 854 cm'e yükseltilmiştir. Kulenin üstündeki nem tutucu atık gazdaki çözelti damlacıklarını tutmuştur. Rejenere edilmiş ve temizlenmiş çözelti dolgunun

üstünden gönderilmiş ve dolgu boyunca aşağıya doğru süzülen çözelti  $\text{SO}_2$ 'i absorplamış ve toplama kabında biriktirilmiştir. Toplama kabındaki  $\text{SO}_2$  yüklü çözelti yerçekimi etkisiyle 775 L'lik reaktör besleme deposuna akmıştır. Basınç düşüşü 366 cm ve 854 cm'lik kolonlar için sırasıyla 7,6 cm ve 19 cm su olmuştur. Bu sistem için gaz akış hızı 28.3 L/dk ve çözelti akış hızı 19 L/dk olmuştur. [31]

### 3.5.1.3. Çözelti rejenerasyonu ve kükürt çöktürmesi

Saf  $\text{H}_2\text{S}$ 'le yapılan çözelti rejenerasyonu ve kükürt çöktürmesi reaksiyonları kapalı, karıştırılmalı ve engelleri olan 265 L'lik paslanmaz çelik bir tankta yapılmıştır. Çapı 15 cm olan, 800-1200 rpm hızlarda dönen, radyal türbin karıştırıcı  $\text{SO}_2$  yüklü çözelti ile  $\text{H}_2\text{S}$  gazını karıştırmıştır. Yüklü çözelti, reaktör besleme tankından reaktöre bir akım ölçerden geçirilerek gönderilmiştir. 17 atm basınç altında bir tankerde depolanmış olan sıvı  $\text{H}_2\text{S}$ , bir ısı değiştiricide buharlaştırılmış ve basıncı yaklaşık 3 atm'e düşürülmüştür. Daha sonra  $\text{H}_2\text{S}$  gazı reaktördeki bulamaç üzerindeki basıncı 10-76 cm su'da sabit kalacak şekilde otomatik kontrol vanası yardımıyla sisteme verilmiştir.  $\text{H}_2\text{S}$  gazı reaktöre açık uçlu bir boru vasıtasıyla karıştırıcının altından verilmiştir. Gaz akış hızı rotametre yardımıyla ölçülmüştür. Bulamacın reaktör içerisindeki kalış süresi, çözelti akış hızına bağlı olarak 5-15 dk olmuştur. [31]

### 3.5.1.4. Kükürt ayırması ve çözelti geri kazanımı

Kükürt bulamacı ve rejenere edilmiş çözelti sıvı-gaz tuzağından geçirilerek reaktörün deposundan, kükürdün tam topaklaşmasının olduğu 756 L hacmindeki yavaşca karıştırılan toplama deposuna gönderilmiştir. Toplama tankındaki bulamaç, yerçekimi etkisiyle, kükürdün çoğunun alındığı 138 cm çapındaki, 102 cm derinliğindeki koyulaştırıcıya akıtılmıştır. Koyulaştırıcıdan gelen alt akım, katı içeriğinin %5'den %40-60'a yükseltildiği 15 cm çapındaki santrifüje gönderilmiştir. Burada filtrat koyulaştırıcıya geri dönerken, elde edilen santrifüj keki toplama kabına boşaltılmıştır. Koyulaştırıcı üst akımından gelen

çözelti az miktarda kükürt flokları içermektedir. Bu çözelti önce absorpsiyon kulesi besleme tankına gönderilir ve daha sonra absorpsiyon kulesinin tepesindeki spray memesine gönderilmeden önce filtreden geçirilir. Bu hat üzerinde bulunan su soğutmalı ısı değiştirici gerek duyulduğunda çözeltiyi soğutmak için kullanılabilir.

Santrifüj kükürt keki, katı içeriği %20 olacak şekilde, rejenere edilmiş çözelti ile tekrar bulamaç haline getirilir. Bunun nedeni, kükürt bulamacı sıcaklığının yaklaşık 135°C'e yükseltileceği buhar ısıtmalı borulu ısı değiştiriciye bu bulamacın Moyno pompası ile rahatça pompalanabilmesidir. Erimiş kükürt ve çözelti karışımı, erimiş kükürdün toplandığı ve belirli zaman periyodunda seviye kontrol vanası yardımıyla boşaltıldığı buhar ceketli, cam borulu ve 76 L kapasiteli kazana aktarılır. Kazandan alınan erimiş kükürt 90 kg taşıma kapasitesi olan çelik kaplarda soğutulur. Çözeltisi uzaklaştırılmış kükürt kazanın üstünden, 3,5 atm'e ayarlanmış basınç düzenleyici vana ile sürekli olarak boşaltılır. Kazandan gelen sıcak çözelti soğutulur ve hava süpürmeli tankta kısmen buharlaştırılır. Soğuk çözelti yerçekimi vasıtasıyla absorpsiyon kulesi besleme tankına akar. [31]

### 3.5.1.5. Donanım ve kontrol

H<sub>2</sub>S'in eklenmesi ve kükürdün kazandan uzaklaştırılması hariç, pilot tesisteki işlemler elle kontrol edilmiştir. Besleme gazındaki SO<sub>2</sub> ve O<sub>2</sub> derişimleri analizörlerle sürekli olarak analiz edilmiş ve kaydedilmiştir. Laboratuvarda geliştirilen bu analizör, atık gazdaki SO<sub>2</sub>'den numune almış ve analiz etmiştir. Gaz akış hızını ölçmek için orifismetre kullanılmıştır. Rejenere edilmiş ve SO<sub>2</sub> yüklü çözeltilerdeki pH sürekli olarak ölçülmüş ve kaydedilmiştir. Çözeltilerin ve gazların sıcaklıkları sürekli olarak kaydedilmiştir. Rejenere edilmiş çözeltinin, kükürt bulamacının ve gazın akış hızları elle kontrol edilmiştir. Tesiste bulunan küçük bir laboratuvar, çözeltilerdeki SO<sub>2</sub>'nin ve sitratın hızlı analizleri için donatılmıştır.[31]

### 3.5.1.6. Deneme sonuçları

İşletim sırasında meydana gelen saatlik mekanik arızalar ve gaz soğutma ve temizleme donanımının değiştirilmesi için iki ay süreyle çalışmalara ara verilmesi sürekli işletimde aksaklıkları meydana getirmiştir. Bütün bu zorluklara karşın, pilot tesis çalışmalarından aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

1. Sitrat prosesi, bakır eritme tesisinden kaynaklanan baca gazındaki SO<sub>2</sub>'nin %90-99'u giderecek ve kükürdü geri kazanacak hale gelmiştir.
2. H<sub>2</sub>S'le yapılan çözelti rejenerasyonu ve kükürt çöktürmesi kolaylıkla kontrol edilebilmektedir ve oldukça verimlidir.
3. Çöktürülen kükürt, koyulaştırma, santrifüjleme ve eritme işlemleriyle kaliteli bir ürün olarak sürekli şekilde elde edilebilmektedir.

Çizelge 3.17, herbiri 10-40 saatlik yatışkın işletim süresinde, 2,5-8,5 m<sup>3</sup>/dk gaz akış hızlarında ve hacimce %1,07-1,66 SO<sub>2</sub> derişimi olan ayrı denemelerden elde edilen sonuçları özetlemektedir. Besleme gazı sıcaklığı 40°C ile 50°C ve rejenere edilmiş çözeltinin pH'ı 3,1 ile 3,8 aralığında olmuştur.[23]

Çizelge 3.17. San Manuel pilot tesisi için SO<sub>2</sub> giderim sonuçları.

Dolgu Yük., m	Gaz akış hızı, m <sup>3</sup> /dak.	Besleme gazındaki SO <sub>2</sub> %	Sitrat Çözeltisi				
			pH	Akış Hızı l/dak	SO <sub>2</sub> Yükleme, g/l	Çıkan SO <sub>2</sub> , ppm	Abs. SO <sub>2</sub> , %
3,7	2,5	1,46	3,1	19	5,3	725	95,2
	2,8	1,48	3,3	19	4,5	890	92,6
8,4	4,2	1,66	3,6	19	10,0	85	99,5
	5,9	1,09	3,8	11	16,2	135	98,7
	8,4	1,07	3,6	19	14,1	700	93,5

Bu deneme sonuçları çeşitli çalışma şartları altında kıyaslanabilir SO<sub>2</sub> giderim verimlerinin olduğunu göstermiştir. Buna rağmen artan pH ve kolon dolgu yüksekliği SO<sub>2</sub> yüklemesini arttırmıştır. Burada verilen veriler seçilmiş

olmasına karşın SO<sub>2</sub> giderim verimi bütün deneme programında ortalama olarak %90'ın üzerinde olmuş, nadiren %80'in altına inmiştir. Genellikle giderimin %90'ın altında olduğu durumlardaki zayıf SO<sub>2</sub> giderimi, rejenere edilen çözeltinin düşük pH'ından, yüksek gaz ve çözelti sıcaklıklarından veya baca gazındaki SO<sub>2</sub> için yeterli olmayan çözelti akış hızlarından kaynaklanmaktadır. Ara sıra meydana gelen düşük SO<sub>2</sub> geri kazanımı, H<sub>2</sub>S yetersizliği nedeniyle meydana gelen tamamlanmamış çözelti rejenerasyonundan kaynaklanmaktadır. [31]

### 3.5.2. Bunker Hill pilot tesisi

Bunker Hill şirketine ait kurşun eritme tesisinde kurşun konsantratları Lurgi sinterleme makinasında sinterlenmektedir. Sinterleme işlemi sırasında düşük ve yüksek derişimlerde SO<sub>2</sub> gazları atmosfere verilmektedir. Sinterleme makinasının sonundan alınan yüksek derişimlerdeki besleme gazı hacimce %4-5 SO<sub>2</sub> içermektedir ve bu gaz SO<sub>2</sub> geri kazanımı için H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tesisine gönderilmektedir. Torba filtrede temizlenen düşük derişimdeki baca gazı hacimce %0,5-1 SO<sub>2</sub> içermektedir ve bacadan atmosfere salıverilmektedir. Bunker Hill şirketi, hava kalitesinin korunmasına yönelik baskılar nedeniyle sinterleme makinasından atmosfere atılan baca gazının çevreye zararlı olmasını önlemek için sitrat prosesinin burada denenmesine ilgi göstermiştir. Bu sırada ABD Madenler Bürosu da sitrat prosesi üzerinde daha fazla araştırmalar yapmak için endüstriden bir ortak aramaktaydı. Böylelikle 2 Ekim 1972'de Bunker Hill Şti. ve ABD Madenler Bürosu arasında imzalanan bir anlaşma ile Bunker Hill Kurşun Eritme tesisinde sitrat prosesinin pilot ölçekli denemesinin yapılmasına karar verilmiştir. [32]

#### 3.5.2.1. Tasarım ve inşaat

A.B.D. Madenler Bürosu mühendisleri ve müteahhitler Bunker Hill pilot tesisini, 8,5 m<sup>3</sup>/dk kapasitesi olan San Manuel pilot tesisini ve laboratuvar çalışmalarını temel alarak tasarlamışlardır. Mühendisler bu tesisi, hacimce %0,5



SO<sub>2</sub> içeren 28-43 m<sup>3</sup>/dk akış hızındaki, hem asit tesisindeki hava ile seyreltilmiş besleme gazından sekiz kat daha fazla olan düşük derişimdeki baca gazını hem de kurşun eritme tesisindeki sinterleme makinasından gelen, hacimce %0,9 SO<sub>2</sub> içeriği olan düşük derişimdeki gerçek baca gazının simule edildiği, bir veya iki olası kaynaktan gelen baca gazını temizlemek üzere tasarlamışlardır.

Tesis, SO<sub>2</sub> yüklü gaz ve sıvı akımlarındaki korozyif etkilere karşı dirençli malzemeler kullanılarak inşaa edilmiştir. Bu amaç doğrultusunda güçlendirilmiş plastik, PVC, karbon çelikleri ve Tip 316 paslanmaz çelik malzemeler kullanılmıştır. [32]

### 3.5.2.2. Gaz soğutma ve temizleme

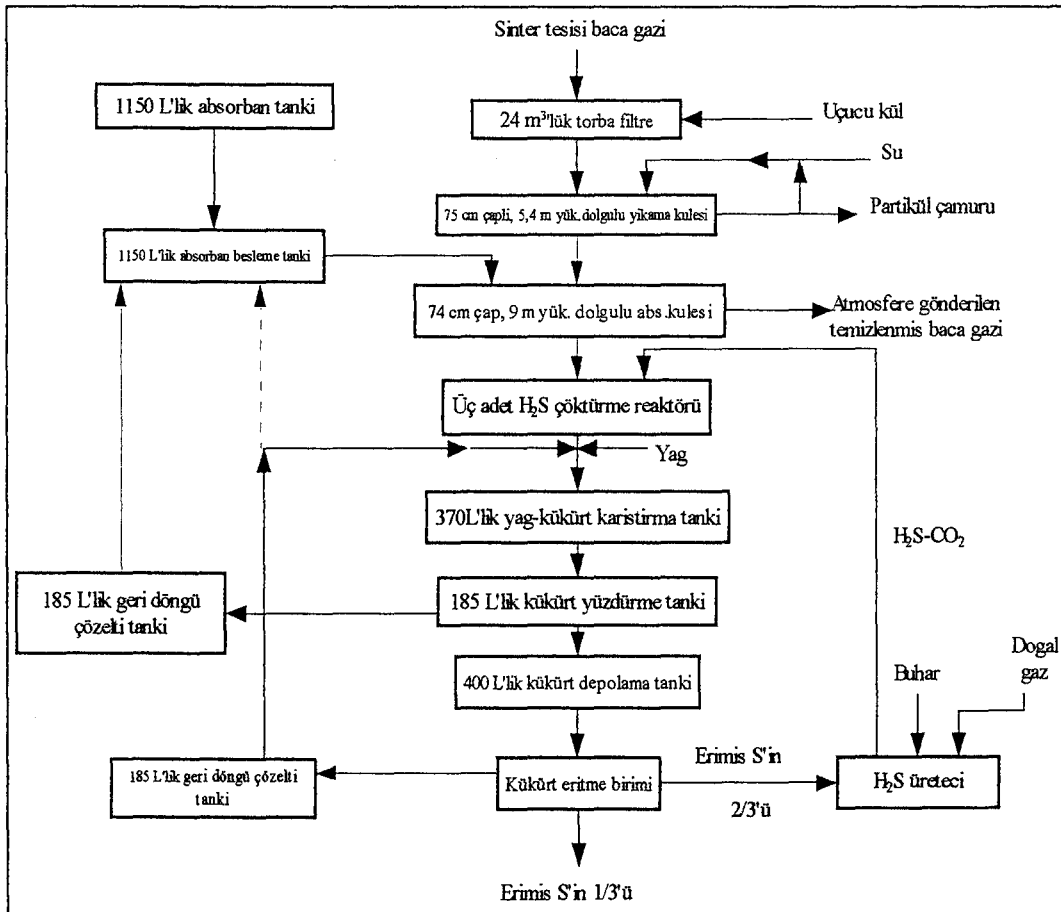
Tesise ait genel işletim verileri Şekil 3.22'de akım şeması olarak verilmektedir.

Ön temizlemeye tabi tutulmuş sülfirik asit tesisi baca gazı, SO<sub>2</sub> giderim tesisinin dizaynına uygun olarak istenilen hacimce %0,5'lik SO<sub>2</sub> derişimine ulaşmak için 8:1 oranında havayla seyreltilmiştir.

Seyreltilmiş gaz, 25,4 cm çapında, 46 m uzunluğundaki izole edilmiş karbon çeliği bir boru ile ana hattan alınarak, pilot tesisin birinci bölümü olan 1 m çapında, 7,3 m yüksekliğindeki toz indirme tankına alınmıştır. Bu tank öncelikle seyreltik gazın üzerine su püskürterek soğutmak ve şartlandırmak, daha sonra da H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> damlacıklarını uzaklaştırmak için tasarlanmıştır. Ancak seyreltik gazın ortalama sıcaklığı sadece 130°C'dir. Bu sebeble, asit damlacıklarının karbon çeliğinden yapılmış malzeme üzerindeki yoğuşmasını önlemek için, gazın boru hatlarında taşınımı sırasındaki ısı kaybını ortadan kaldırmaya yönelik olarak daha gaz toz indirme bölümüne girmeden önce ön ısıtmaya tabi tutulması gerekmektedir. Bu amaç doğrultusunda boru hattına bir ön ısıtma ünitesi konulmuştur. Aynı zamanda seyreltilmiş baca gazı beklenenden daha daha derişik ve daha değişken derişimlerde olmuş, bu sebeble hacimce ortalama %0,5'lik SO<sub>2</sub> gaz derişimine ulaşmak için, seyreltik gaz, yanma gazları ve hava ile yeniden seyreltilmiştir. [32]

Burada toz indirme tankında  $2160 \text{ mg/m}^3$  partikül madde içeren giriş gazındaki partiküllerin %99,6'sını gideren,  $110 \text{ m}^2$  yüzey alanındaki Orlon akrilik lifli torba bulunmaktadır. Gaz yakmalı ön ısıtıcı toba girişindeki sıcaklığı otomatik olarak  $115^\circ\text{C}$ 'de sabit tutmaktadır. Torbalar periyodik olarak tepkili hava jeti ile temizlenmekte daha sonra toz buradan uzaklaştırılmaktadır. Toz giderme sisteminden sonra gelen ön yıkama ünitesinde, torba filtrelerde tutulamayan tozların %95'i giderilmektedir. Aynı zamanda burada ön yıkama ünitesine giren gazdaki derişimi  $7,7 \text{ mg/m}^3$  olan  $\text{SO}_3$ 'ün %91'i giderilmektedir.

Sonuç olarak deneme ve proses gelişiminde absorpsiyon kulesindeki sıcaklığı kontrol etmek için, ön yıkama ünitesini terk etmeden önce, gazın ısıtılması ve nemlendirilmesi gerekmektedir. Bu, doğrudan su buharı eklemesiyle ve daha sonra gazın borulu bir ısı değıştiriciden geçirilmesiyle yapılmıştır. Gazın ısıtılması ve nemlendirilmesinin uygunluğu absorpsiyon kulesinde buharlaşmaya ve sıcaklık kontrolünün yapılmasına izin vermiştir.[32]



Şekil 3.22 Bunker Hill pilot tesisi akım şeması

### 3.5.2.3. SO<sub>2</sub> Absorpsiyonu

Bunker Hill pilot tesisinde 76,2 cm çapında, 9,15 m yüksekliğindeki absorpsiyon kulesinde sinterleme makinasından gelen seyreltik gazdaki SO<sub>2</sub> giderilmiştir. Bu kule FRP'den yapılmış ve 5,5 m yüksekliğindeki yatak 2,5 cm'lik polypropilen eğerlerle doldurulmuştur. Absorpsiyon çözeltisi temizleme filtrelerinden ve ısı değiştiricilerden geçirilerek, besleme tankından sızdırmaz manyetik bir pompayla kolonun üzerindeki dağıtıcıya 19-57 L/dk'lık değişen hızlarda pompalanmıştır. Gerekli olduğu durumlarda, suyun kullanıldığı kabuk-boru tipindeki ısı değiştiricilerde çözelti soğutulmuştur. İstenilen akış hızını ayarlamak için çözelti akış hızı yüzer tip akım metre ile ölçülmüş ve otomatik olarak kontrol edilmiştir. [23]

Pilot tesisin denenmesi sırasındaki değişkenler arasında, sitrat çözeltisi derişimi, çözelti akış hızı, besleme gazındaki SO<sub>2</sub> derişimi ve akış hızı, besleme gazı ve çözelti sıcaklıkları yer almaktadır. Absorpsiyon kulesinin çalıştırılması genellikle memnuniyet verici ve sorunsuz olmuştur. [23]

### 3.5.2.4. SO<sub>2</sub> absorpsiyonu sonuçları

Başlangıçta, SO<sub>2</sub> absorpsiyonu için optimum şartların belirlenmesi için tesisin birinci faz bölümü işleme alınmıştır. Çizelge 3.18, asit tesisi seyreltik besleme gazının temizlendiği ve rejenerasyon işleminde kullanılan H<sub>2</sub>S gazının taşıyıcı bir depodan alındığı birinci faz işletimi sırasındaki, sitrat çözeltisinin derişiminin, absorpsiyon sıcaklığının ve çözelti ve gaz akış hızlarının SO<sub>2</sub> giderimi üzerindeki etkilerini göstermektedir. SO<sub>2</sub> giderim verimi giriş ve çıkış baca gazı derişimlerinin analiz edilmesi ile hesaplanmıştır. Bu denemelerdeki çözelti rejenerasyonu 65°C'de, karışırma hızı 220 devir/dk. olan 380 L'lik bir reaktörde yapılmış ve saf H<sub>2</sub>S kullanılmıştır. Yapılan çalışmada derişimleri 0,25 M ve 0.50 M olan sitrat çözeltileri kullanılmıştır. Araştırmacılar absorpsiyon sıcaklığını 35-65°C arasında, çözelti akış hızını 19-39 L/dk arasında ve gaz akış hızlarını da 30-43 L/dk arasında değiştirmişlerdir. SO<sub>2</sub> derişiminin değişimi

hacimce %0,30-0,54 arasında, rejenere edilen çözeltinin pH'ı 4,2-4,7 arasında ve çözelti yüklemeleri 6,3-21,3 g/L arasında değişmiştir. Bu yükleme değerleri %50-95'lik denge yüklemelerinden elde edilmiş ve 5 ve 6'da gösterilmiştir. Bu denemelerde sadece absorpsiyon sıcaklığının 64°C veya çözelti akış hızının 19 L/dk olduğu durumda diğer miktarlara göre absorpsiyon verimi azalmıştır. Hacimce %0,5 SO<sub>2</sub> içeren, 30 L/dk akış hızındaki gaz akımının, 45°C'de, akış hızı 38 L/dk olan 0,5M'lık sitrat çözeltisi ile yıkanmasıyla pilot tesis için öngörülen SO<sub>2</sub> yüklemesi 10,8 g/L olmuştur. Bu tasarım yüklemesi denge yüklemesinin %60'ı civarında olmaktadır. Yükleme ve çalışma şartları bakımından, tasarım özelliklerine en yakın şartlar altında yapılan denemeler sonucunda %99,4'lük SO<sub>2</sub> giderim etkinliğine ulaşılmıştır. [23]

Çizelge 3.18. Bunker Hill pilot tesisinde, çözelti derişimi, absorpsiyon sıcaklığı ve çözelti ve gaz akış hızlarının SO<sub>2</sub> giderim verimi üzerine etkileri.

Besleme Gazı		Sitrat Çözeltisi		Absorpsiyon Sıcaklığı, °C	Çıkış gazındaki SO <sub>2</sub> , ppmv	SO <sub>2</sub> giderme verimi, %
SO <sub>2</sub> , % hacim	Akış hızı, m <sup>3</sup> /dak	Akış hızı, L/dak	SO <sub>2</sub> yüklemesi, g/L			
<b>0.25M İÇİN GAZ AKIŞ HIZININ ETKİSİ</b>						
0.32	28.32	37.85	6.3	36	51	98.4
0.30	42.48	37.85	9	37	57	98.1
<b>0.5 İÇİN GAZ AKIŞ HIZI VE SICAKLIĞIN ETKİSİ</b>						
0.46	33.98	37.85	11.5	40	41	99.1
0.42	28.32	37.85	8.9	39	33	99.2
0.47	28.32	37.85	9.8	50	28	99.4
0.47	28.32	37.85	10.1	55	52	98.9
0.37	28.32	37.85	7.5	64	163	95.6
<b>0.5 M İÇİN ÇÖZELTİ AKIŞ HIZININ ETKİSİ</b>						
0.44	28.32	30.28	12	36	110	97.5
0.47	28.32	26.50	14.5	37	103	97.8
0.54	28.32	18.93	21.3	35	405	92.5

Çizelge 3.19'da düşük derişimdeki SO<sub>2</sub> besleme gazı ile yüksek derişimdeki SO<sub>2</sub> gazının kullanılması arasındaki farklar ortaya konmuştur. Çizelge 3.19'da gösterilen tüm denemelerde sıcaklığın 65°C ve karıştırma hızının 220 rpm olduğu iki adet 380 L'lik tam karıştırmalı reaktörde çözeltiyi rejenere etmek için, H<sub>2</sub>S üreticinden elde edilen hacimce %78'lik kuru H<sub>2</sub>S kullanılmıştır. Burada sitrat çözeltisi derişimi 0,4M ve 0,5M arasındadır. Yapılan bu denemelerden elde edilen en önemli sonuçlar denge yüklemesi değerinin %83 olduğu durumda 4,1g/L'lik SO<sub>2</sub> yüklemesi olması ve %95'lik SO<sub>2</sub> giderim

verimine ulaşılmasıdır. Çizelge 3.19'dan elde edilen sonuçlar, bu tür bir tesisin kömür yakmalı termik santrallere de uygulanabileceğini göstermektedir. [23]

Çizelge 3.19. Hacimce yaklaşık %0.1 ve 0.5 SO<sub>2</sub> içeren besleme gazlarından SO<sub>2</sub> giderim verimlerinin karşılaştırılması

Besleme Gazı		Sitrat Çözeltisi			Absorpsiyon Sıcaklığı, °C	Çıkış gazındaki SO <sub>2</sub> , ppmv	SO <sub>2</sub> giderme verimi, %
SO <sub>2</sub> , % hacim	Akış hızı, m <sup>3</sup> /dak	Akış hızı, L/dak	SO <sub>2</sub> yüklemesi g/L	Rejenerasyondan sonra pH			
0.09	28.32	28.39	2.4	4.8	37	1	99.9
0.12	36.82	28.39	4.1	4.9	57	60	95
0.46	28.32	37.85	9.6	4.3	36	110	98.6

### 3.5.2.5. Çözelti rejenerasyonu

H<sub>2</sub>S çöktürmesi ile yapılan çözelti rejenerasyonunun yapıldığı bölümde 380 L'lik, tamponlu ve Tip 316 paslanmaz çelikten yapılmış üç adet reaktör bulunmaktadır. Her bir reaktör, çapı 45 cm olan, altı adet bıçağı bulunan türbin tip karıştırıcıyla karıştırılmaktadır. Bu, hızı değiştirilebilen karıştırıcılar 230 rpm'e kadar karıştırma yapabilmektedirler.

Birinci reaktöre, absorpsiyon kulesinin altındaki bir seviye kontrol sistemiyle, yerçekimi etkisiyle besleme yapılmıştır. Kükürt bulamacı bu üç reaktörde taşarak yerçekimi etkisiyle akmıştır.

H<sub>2</sub>S, her üç reaktöre de, bulamaç akımına zıt yönlü olarak reaktörlerdeki karıştırıcıların altından 7,6 cm'lik, ucu açık bir boru ile beslenmiştir. Birinci reaktöre sıcaklığı kontrol etmek için buhar ceketini konmuş, diğer reaktörler de ise ısının tutulması için izole edilmiştir. Çizelge 3.20'de sitrat yağmurlama çözeltisi ile yapılan bazı tipik rejenerasyon verileri verilmektedir. Yapılan çalışmalardan elde edilen veriler ışığında saf H<sub>2</sub>S'le saatte 23 kg SO<sub>2</sub>'nin reaksiyona sokulabilmesi için 390 L'lik bir reaktörün yeterli olduğu görülmüştür. [32]

Çizelge 3.20 Bunker Hill pilot tesisinde SO<sub>2</sub> yüklü sitrat çözeltileri için rejenerasyon verisi

SO <sub>2</sub> yüklemesi, g/L	Kullanımdaki reaktörler	Besleme hızı, L/dak	Ort. Bekleme süresi, dak	Besleme gazındaki H <sub>2</sub> S, % kuru hacim	Aşırı H <sub>2</sub> S, %	SO <sub>2</sub> indirgenme hızı	
						Kg/saat	Kg/(L.s)
10.2	1	31.42	12	100	0	18.61	0.049
15.6	1	26.87	14	100	0	24.97	0.066
21.3	1	18.93	20	100	0	24.06	0.064
11.0	2	37.85	20	78	9	24.97	0.032

### 3.5.2.6. Kükürt ayırması ve çözelti rejenerasyonu

Reaktörden ayrıldıktan sonra yaklaşık olarak %1,5 S içeren rejenere edilmiş bir çözelti 190 L'lik, karıştırılmalı, Tip 316 paslanmaz çelikten yapılmış şartlandırma besleme tankına gönderilir. Sıcaklığı yaklaşık 53°C olan kükürt bulamacı bu tanktan, 390 L'lik şartlandırma tankına pompalanır. Şartlandırma tankı, 41 cm çapında kanatları olan iki adet değişken hızlı karıştırıcıyla karıştırılmaktadır. Alttaki karıştırıcı hidrokarbon yüzdürme maddesi olan keroseni karıştırırken yüzeye yakın olan karıştırıcı yüzen kükürt floklarını toplayıcıya göndermektedir. Burada ortama katılan kerosen miktarı brüt kükürt ağırlığının %1-2'si kadardır. Bu şartlar altında yüzen kükürt ürünü %40-50 katı içermektedir.

Elde edilen kükürt rejenere edilen çözeltinin yüzeyinde yüzmekte ve sürekli olarak taşıyıcı bantlar yardımıyla yüzeyden alınmaktadır. Yüzeyden alınan kükürt, taşıyıcı bandın sonundaki 30 L hacmindeki Tip 316 paslanmaz çelikten yapılmış toplama kabına gönderilmektedir. Kükürt yüzdürme tankının altındaki temiz çözelti 245 L kapasiteli, seviye kontrolü olan konik tabanlı FRP (güçlendirilmiş plastik) tanka gönderilmektedir. Burada, az miktardaki (%1'den daha az) kükürt tutulur ve bulamaç pompaları yardımıyla şartlandırma tankına geri gönderilir.

Burada yüzen kükürt periyodik olarak elle toplanır ve kükürt toplama kabına aktarılır. Toplama kabından alınan berraklaştırılmış çözelti, 1135 L' kapasiteli FRP absorpsiyon besleme tankına yerçekimi etkisiyle akar. Böylelikle absorban çözelti için döngü tamamlanmış olur. [32]

Kerosenle yüzdürme işleminin yanı sıra hava ile yüzdürme çalışmaları da yapılmıştır. Bu çalışmaların yapılmasındaki amaç, hidrokarbon tüketiminin

azaltılması ve ürün kükürdün daha saf bir şekilde üretilmesidir. Buna ek olarak kerosenle yapılan yüzdürme işlemi sırasında kullanılan kerosenin geri kazanılması için ayrıca kerosen geri kazanım ünitesine de gerek duyulmaktadır. Yapılan çalışmalar sonucunda hava ile yapılan kükürt yüzdürme işleminde ağırlıkça %8-20 arasında kükürt elde edilmiştir. Ancak kerosenle yapılan yüzdürme işlemi sonucunda %40-50 katı ürün elde edilmesi gözönüne alınırsa hava ile yüzdürme yönteminin ekonomik olmadığı sonucuna ulaşılmaktadır. [32]

### 3.5.2.7. Kükürt eritme ve çözelti rejenerasyonu

Kükürt eritmesi, kükürdün elde edilmesinden bir gün sonra yapılmıştır. Elde edilen ürün kükürt, 16 saat sonra işlenmek üzere 5,7 m<sup>3</sup>'lük bir depoda toplanmıştır. İşlemin bu basamağında kükürdü, eriticiye pompalamak için ticari ölçekli burgulu tipteki bulamaç pompası kullanılmıştır. Pompa yardımıyla alınan kükürt, yüzey alanı 1,3 m<sup>2</sup> ve buhar hızı saatte 136-182 kg olan ısı değiştiricide eritilmiştir. Isı değiştiriciden çıktıktan sonra eriyik kükürt, bulamaç yığıyla birlikte gelen absorban çözeltiden ayrılmıştır. Buradan alınan absorban çözelti soğutulduktan sonra absorpsiyon kolonuna geri gönderilmiştir. [32]

Kerosenle kükürt yüzdürülmesinde yüzeyde kalan kerosen, daha sonra tekrar kullanılmak üzere yüzeyden alınmıştır. Yapılan çalışmalar sırasında elde edilen ürün kükürdün brüt ağırlığının %1'i kadar kerosenin ürün kükürt içerisinde kaldığı bulunmuştur ancak bu miktar geri kazanılacak kadar önemli değildir.

Elde edilen eriyik kükürt daha sonra toplama kaplarına alınmıştır daha sonra kükürdün üçte ikisi, H<sub>2</sub>S üretmek için buhar ısıtmalı boru hatları yardımıyla H<sub>2</sub>S üretecine gönderilmiştir. Burada buhar ısıtmalı boru kullanılmasının sebebi kükürdün sıvı halinde akışını sağlamaktır. Geri kalan kükürt ise 45 kg'lık katı bloklar halinde depolanmıştır. [23]

Yapılan çalışmalar sırasında kükürdün içerisinde bulunan az miktardaki safsızlıklar sebebiyle zamanla, çek valflerde birikmeler ve tıkanıklıklar olmuştur.

### 3.5.2.8. H<sub>2</sub>S üretimi

Tesisin tasarımı kapasitesi 0,4-1,25 ton/gün H<sub>2</sub>S'dir. Pilot tesiste eritilen eriyik kükürt içerisindeki karbon ve kül gibi safsızlıkların giderildiği bir filtreden geçirilerek önce kükürt çöktürme tankına, buradan da gaz yakmalı aşırı ısıtıcıya gönderilmiştir. Burada kükürt yaklaşık 730 °C'de buharlaştırılmış ve aşırı ısıtılmıştır. İkinci reaktörden gelen 650 °C'deki %94'ü CH<sub>4</sub> olan doğal gaz ile sıcak kükürt buharı, I. Reaktöre girmeden önce birleştirilmiştir. Bu reaktörde katalizleyici bir yüzey üzerinde kükürt ile CH<sub>4</sub>'ün reaksiyona girmesi sonucu H<sub>2</sub>S ve CS<sub>2</sub> üretilmiştir. [32]

H<sub>2</sub>S-CS<sub>2</sub> ürün gaz karışımı öncelikle hava soğutması ile 425 °C'e daha sonrada bir ısı değiştirici ile 150°C'e kadar soğutulmuştur. Aşırı kükürt, reaktördeki ürün soğutucuda yoğunlaştırılmış ve birinci kükürt çöktürme tankında gaz karışımından uzaklaştırılmıştır.

Üçüncü aşırı ısıtıcıda 425°C'de buhar üretilmiştir. Buhar, soğutulan H<sub>2</sub>S-CS<sub>2</sub> karışımı ile 2. reaktöre girmeden önce birleştirilmiştir. Bu reaktörde katalist bir yatak üzerinde 370°C'de CS<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S ve CO<sub>2</sub>'e hidrolizlenmiştir. [32]

CS<sub>2</sub>'nin hidrolizlenmesi sırasında yan reaksiyon olarak COS'lar oluşmuştur. Laboratuvar çalışmalarında bu reaksiyonun oluşması aşırı buhar beslemesi ve yüksek reaksiyon sıcaklıklarının tercih edilmesi ile azaltılmıştır.

Buhar soğutmalı ısı değiştirici ikinci reaktördeki ürün gazı, içindeki serbest kükürdü yoğunlaştırmak için, 150 °C'e soğutmuştur. Yoğunlaştırılmış kükürt diğer iki çöktürme tankında ortamdan uzaklaştırılmıştır. Bütün bu çöktürme tanklarında toplanan kükürt aralıklarıyla kükürt besleme tankına boşaltılmıştır.

İkinci reaktörden gelen ve bünyesinde H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub> ve az miktarda su buharı bulunan ürün gaz su soğutmalı ısı değiştiricide 65°C'a kadar soğutulmuş ve daha sonra sitrat pilot tesisinin çözültü rejenerasyonu bölümüne beslenmiştir. [23]

Ön denemelerden sonra H<sub>2</sub>S üretici, SO<sub>2</sub> absorpsiyonu, çözültü rejenerasyonu ve kükürt geri kazanımı kısımlarına entegre edilmiştir. Yapılan sürekli çalışmalar sırasında iki sorunla karşılaşmıştır. Birinci ve belki de en kronik olanı soğuk H<sub>2</sub>S hatlarının ve vanalarının kükürt ile tıkanmasıydı. Bu sorun, ürün gazı su ceketini ile soğutmak için son kükürt çöktürme tankının



modifiye edilmesi ile kısmen çözülmüştür. İşlemin bu kısmında, çöktürme tankının dışındaki kükürdü temizlemek için aralıklarla buhar ısıtmasına ihtiyaç duyulmuştur. Kükürt aşırı ısıtma kangalının metal sülfürleri ile tıkanmasının neden olduğu ikinci problem, yüksek sıcaklıklarda korozyona sebep olmuştur. [32]

### 3.5.3. George F. Weaton güç santrali sitrat prosesi uygulaması

Sitrat prosesi deneme tesisi, Pittsburgh, A.B.D.'deki George F. Weaton güç santralinin kömür yakmalı iki kazanından birine bağlanmıştır. Bu güç santrali, iki tane kömür yakmalı kazana sahip olup her biri 60 MW'lık elektrik üretebilecek kapasitededir.

Bu tesiste mekanik ve iki kademeli elektrostatik çöktürücüler sayesinde uçucu külün %99.6'sının uzaklaştırılmasıyla katı partikül kontrolü yapılabilmektedir. Kazanaltı külü ve çöktürücülerden gelen uçucu kül su ile bulamaç haline getirilmiş ve dekantasyon, kurutma ve uygun boşaltma için bantlarla kül sahasına gönderilmiştir.

Bu tesis için kurulan sitrat prosesi SO<sub>2</sub> yüklü baca gazını, bir boru hattıyla elektrostatik çöktürücü ile baca arasından almaktadır. Tesisin teorik tasarım kapasitesi, hacimce %0,2 SO<sub>2</sub> içeren, debisi 4420 m<sup>3</sup>/dk olan baca gazındaki SO<sub>2</sub>'nin %90'nın giderilmesi, %2'lik oksidasyonun olması ve yaklaşık olarak günde 15 lt S'in üretilmesine göre yapılmıştır. Ön çalışmalar sırasında tesis 2900 saat işleme alınmış ve 250 lt S üretilmiştir. [33]

Tesis başlıca altı işlemde meydana gelmektedir. Bunlar sırasıyla;

1. gaz temizleme ve soğutma
2. SO<sub>2</sub> absorpsiyonu
3. çözelti rejenerasyonu ve kükürt çöktürme
4. kükürt geri kazanımı
5. sülfat uzaklaştırılması
6. H<sub>2</sub>S üretimi

Bu aşamalara ait detaylı bilgiler alt başlıklar halinde sırasıyla aşağıda verilmiştir.

### 3.5.3.1. Gaz temizleme ve soğutma

Baca gazı güçlü bir pervane yardımıyla 2,75 m çapındaki bir boruyla tesise gönderilmiştir. Bu pervane karbon çeliğinden yapılmış olup 1000 hp'lik elektrik motoruyla çalışmaktadır.

Pervanenin üfleme yönündeki ventüri yıkayıcı tutulamayan uçucu külü, SO<sub>3</sub>'ü ve klorları baca gazından uzaklaştırmaktadır. Bu ventüri aynı zamanda nemlendirme ve uygun soğutmayla baca gazını 160°C'den 50°C'e soğutmaktadır. Ventüri yıkayıcı çözeltisi ve baca gazı SO<sub>2</sub> absorplayıcıdaki kabın altından ayrılmıştır. Sistemdeki kaçakların haricinde çözeltinin büyük bir kısmı ventüri yıkayıcıya geri dönmüştür. Çözeltinin geri dönüşü seri bağlanmış iki pompayla yapılmaktadır. Bu pompalar yatay sanrifüj pompasıdır ve normal işletimde dakikada 23 m<sup>3</sup> çözeltili basmaktadır. Her iki pompa da 250 hp'lik elektrik motoruyla çalışmaktadır. Burada nemlendirme ve akış sırasında meydana gelen kayıplar su ile tamamlanmaktadır.

Ventüri yıkayıcı 3 m çapında ve 13,5 m yüksekliğinde olup karbon çeliğinden yapılan kabunun içi aside dayanıklı tuğla ve lastik kaplama ile kaplanmıştır. Ventürü püskürtücüsü SiC'den imal edilmiştir.

Baca gazının soğutulması sırasında tutulan kül ve asitler absorplama ünitesinin altından alınarak betondan bir havuza aktarılmakta ve burada kireçle nötralle edilerek kül sahasına gönderilmektedir. [33]

### 3.5.3.2. SO<sub>2</sub> absorpsiyonu

Soğutulmuş ve temizlenmiş baca gazı SO<sub>2</sub> absorplama ünitesine gönderilmiştir. Başlangıçta baca gazı 8 m çapında, 6 m yüksekliğinde, 5 cm'lik polipropilen eğerlerle dolgulanmış kolonun içinden yukarıya doğru sitrat çözeltisi akımına zıt yönde akmıştır. Kükürdün dolgulu kolonda tıkanıklıklara sebep

olmasından dolayı dolgu yüksekliğinin 4,8-5,4 m'lik kısmı uzaklaştırılmış ve daha sonra ağ tipinde sitrat çözeltisi dağıtıcıları spray püskürtücülerle yer değiştirmiştir. Daha sonraki bir çalışmada dolgu maddeleri tamamen ortamdaki alınmıştır.

Başlangıç denemeleri için, 0,25M sitrik asit çözeltisinin, bünyesinde 0,25M Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bulunduran sodyum içerikli bir bazla tamponlandığı ve pH'ı 4,2-4,8 olan sitrat çözeltisi kullanılmıştır. SO<sub>2</sub> absorplama ünitesinde baca gazındaki SO<sub>2</sub>'nin %22-92'si giderilmiştir. Çizelge 3.21'de önemli olan SO<sub>2</sub> absorplama sonuçları özetlenmektedir. Başlangıçta kullanılan dolgulu kolona ait sonuçlar güvenilir olmadığından ağ tipi dağıtıcı-dolgulu kolon, spray dağıtıcı-dolgulu kolon ve spray absorplayıcıya ait sonuçlar verilmiştir. [33]

Çizelge 3.21. Pilot tesisteki sitrat prosesinin ön deneme sonuçları.

Baca Gazı		Sitrat çözeltisi					
SO <sub>2</sub> , ppmv	Akış hızı, m <sup>3</sup> /dak	Absorplayıcı türü	Akış hızı, L/dak	pH	Absorplama sıcaklığı, °C	Çıkış gazındaki SO <sub>2</sub> , ppmv	SO <sub>2</sub> giderim verimi, %
980	2549	Süzgeç dağıtmalı dolgulu kolon	4013	4,8	50	118	88
1250	3398	Püskürtmeli dağıtmalı dolgulu kolon	3899	4,5	54	338	73
1340	2718	Püskürtmeli	4751	4,8	59	402	70

Başlangıç denemelerindeki koşulların hiçbirinin tesisin tasarım koşullarına uymaması sebebiyle SO<sub>2</sub> gideriminin başarısı hakkında tartışmak zordur. Tesis çoğu zaman tasarımdaki gaz akış hızının sadece %75'ni veya daha azı oranda akış hızına sahip baca gazındaki SO<sub>2</sub>'nin yine %67 veya daha azını gidermiştir. Dolgulu kolonlu absorplayıcıdaki sitrat çözeltisi akış hızının sınırlı olması göz önüne alınırsa spray püskürtücülerin kullanıldığı absorplama kolonundan alınan SO<sub>2</sub> giderimi sonuçları dikkate değerdir.

SO<sub>2</sub> absorplama ünitesi ve baca karbon çeliğinden üretilmiştir. Absorplama ünitesi vinil ester malzemeyle kuvvetlendirilmiş ve sıcaklık ve korozyona karşı hafif izolasyon tuğlaları kullanılmıştır. [33]

SO<sub>2</sub> yüklü sitrat çözeltisini çözelti rejenerasyonu ve kükürt çöktürme bölümüne aktarmak için dakikada 4,3 m<sup>3</sup> çözelti aktarma gücüne sahip olan yatay

sanrifüj pompa kullanılmıştır. Bu pompa 40 hp'lik bir elektrik motoru ile çalışmaktadır. [33]

Rejenerasyondan sonra çözelti tekrar SO<sub>2</sub> absorplama ünitesine pompalanmaktadır. Rejenere edilmiş sitrat çözeltisi pompalanırken aynı tipte ancak 120 hp'lik elektrik motoru ile çalışan bir pompa kullanılmıştır. Çözelti, absorplama sistemine geri dönerken nehir suyuyla bir ısı değiştiricide soğutulmuştur.[33]

### 3.5.3.3. Çözelti rejenerasyonu ve kükürt çöktürmesi

Absorplama ünitesinden ayrılan SO<sub>2</sub>'ce zengin sitrat çözeltisi 61 m<sup>3</sup>'lük eş hacimli iki reaktöre gelir. Bu reaktörlerde SO<sub>2</sub>'ce zengin sitrat çözeltisi elementel kükürt üretmek ve çözeltiyi rejenere etmek için H<sub>2</sub>S üreticiden gelen H<sub>2</sub>S-CO<sub>2</sub> gaz karışımıyla reaksiyona girer. H<sub>2</sub>S-CO<sub>2</sub> gaz karışımı bu iki reaktörün ikincisinin altından kabarcıklar halinde dağıtılır. İkinci reaktörde reaksiyona giremeyen H<sub>2</sub>S gazı birinci reaktöre gönderilerek reaksiyona girmesi sağlanır. Reaktör çıkış gazında çoğunlunu CO<sub>2</sub> oluşturmak üzere az miktarda H<sub>2</sub>S, CS<sub>2</sub> ve COS bulunmaktadır. Bu gazların yakma kamarasında yakılmasıyla SO<sub>2</sub>'e dönüşmeleri sağlanır.

Reaksiyon sonucu oluşan kükürt bulamacı yerçekimi etkisiyle ortamdan alınır ve kükürt geri kazanım ünitesine gönderilir. [23]

### 3.5.3.4. Kükürt gerikazanımı

Kükürt, hava yüzdürmesiyle 72 m<sup>3</sup>'lük karıştırmalı bir tankta çözelti yığınınından ayrılır. Yüzdürme tankı 4,5 m çapında ve 6 m yüksekliğinde olup karbon çeliğinden imal edilmiş ve vinil ester malzemeyle güçlendirilmiştir. Tanktaki kükürt köpüğü hava yardımıyla çözelti yüzeyinde yüzdürülür. Konsantre kükürt köpüğü yüzgeçten geçirilerek 68 m<sup>3</sup> hacmindeki karıştırmalı bir tanka aktarılır. Kükürt bulamacı tankı 4,5 m çapında ve 4,5 m yüksekliğinde olup karbon çeliğinden imal edilmiş ve vinil ester malzemeyle güçlendirilmiştir.

Kükürt bulamacı tankı karıştırıcısı kükürt köpüğündeki gazı uzaklaştırır ve kükürt kristallerini çözelti içerisinde süspanse hale getirir.

Rejenere edilmiş zayıf sitrat çözeltisi yüzdürme tankının altından, yüzdürme tankındaki çözelti seviyesinin ayarlanmasına izin veren ayarlanabilir taşma süzgeci kutusuna akar. Süzgeç kutusundan gelen zayıf sitrat çözeltisi yerçekimi etkisiyle karbon çeliğinden imal edilen ve vinil ester malzemeyle güçlendirilmiş 47 m<sup>3</sup>'lük tanka boşaltılır.

Reaktör sisteminin tüm tank akımındaki buhar boşlukları ekzos sistemine bağlanmıştır. Ekzos pervanesi eser miktardaki H<sub>2</sub>S ve COS buharlarını sürükler ve bu buharları SO<sub>2</sub>'e çevrilmek üzere yakma ünitesine gönderir. H<sub>2</sub>S ve COS'un yanması sonucu oluşan SO<sub>2</sub>, desülfürizasyon için sitrat prosesi tesisine geri gönderilir.

Kükürt bulamacınının 55°C'den 127°C'e ısıtılması ve eş eksenli boru tipli ısı değiştiricide kükürdün buharla eritilmesiyle kükürt, geriye kalan çözülden ayrılır. Elde edilen sıvı kükürt 3,2 m<sup>3</sup>'lük kükürt ayırıcıda yerçekimi etkisiyle sitrat çözeltisinden ayrılır. Kükürt ayırıcı, karbon çeliğinden yapılmış olup basınçlı ve buhar ceketli olan bir kaptır. Safılığı %99,5'den daha fazla olan sıvı kükürt karbon çeliğinden yapılmış olan 17 m<sup>3</sup>'lük ısıtmalı bir depolama tankına aktarılır. Kükürt ayırıcınının üstünden gelen sitrat çözeltisi çözelti rejenerasyonu ve kükürt çöktürmesi işlemindeki birinci reaktöre gönderilir.

Sıvı kükürtteki katı safsızlıklar filtreye ayrılır. Sıvı kükürdün üçte biri depolanmak veya satılmak üzere bir pompa yardımıyla depoya gönderilir. Kükürdün geriye kalan üçte ikilik kısmı ise H<sub>2</sub>S üretilmek üzere bir diğer pompa yardımıyla H<sub>2</sub>S üretecine gönderilir. [23]

### 3.5.3.5. Sülfat uzaklaştırılması

Sitrat prosesinde baca gazındaki kükürdün %1,5'i kadarı H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'ü oluşturmaktadır. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aşağıdaki yollarla meydana gelebilmektedir.

1. Baca gazında bulunan SO<sub>3</sub>'ün sitrat çözeltisinde absorplanmasıyla,

2.  $\text{HSO}_3^{-2}$  iyonu şeklinde absorplanan  $\text{SO}_2$ 'nin absorpsiyon sırasında oksitlenmesiyle,
3. Çözelti rejenerasyonu sırasında bir kükürt bileşiği olan  $\text{S}_2\text{O}_3^{-2}$ 'nin kükürt eritmesi sırasında bozunmasıyla.

$\text{H}_2\text{SO}_4$ , çözelti ortamında  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  oluşacak şekilde  $\text{NaOH}$  ile nötralize edilmiştir.  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  soğutulmuş sitrat çözeltisinde kristallendirilebilir, bu yöntemle çözelti içerisindeki  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  oluşumu azaltılabilir.

Vakum kristalleyici dakikada 19-38 L sitrat çözeltisini soğutmuştur ve  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 'ü kristallendirmiştir. Kristalleyicinin yaklaşık kapasitesi 4 ton/gün'dür.[23]

### 3.5.3.6. $\text{H}_2\text{S}$ üretimi

Üretilen elementel kükürt, doğalgaz ve subuharı,  $\text{H}_2\text{S}$  üretmek üzere tepkimeye girmiştir. Kurulan  $\text{H}_2\text{S}$  üretici, sabit yataklı reaktörde günde 35 ton'un üzerinde  $\text{H}_2\text{S}$  üretmiştir.  $\text{H}_2\text{S}$  üretici reaksiyon veriminin en az %95 etkinlikle olmasını sağlayacak şekilde tasarlanmıştır. Burada meydana gelecek  $\text{CO}_2$  ve  $\text{H}_2\text{O}$  gibi safsızlıkların yanında  $\text{CS}_2$  ve  $\text{COS}$ 'da oluşmaktadır.

$\text{H}_2\text{S}$  üretici ana hatlarıyla aşağıdaki birimlerden meydana gelmektedir.

1. Doğalgaz kompresörü
2. Yağ yakmalı kükürt aşırı ısıtıcısı
3. Kataliz malzemeyle doldurulmuş ana reaktör
4. Ana reaktörden sonraki ısı değiştirici
5. Kataliz malzemeyle doldurulmuş düzenleyici reaktör
6. Düzenleyici reaktörden sonraki atık ısı kazanı
7. Kükürt besleme tankı
8. İki adet ürün ısı değiştiricisi

İki adet ürün ısı değiştiricisi dönüşümlü olarak çalıştırılmıştır. Bunlardan biri ürün gazı soğuturken diğeri de kükürt besleme tankına gönderilen kükürdü

buharla ısıtarak eritmektedir. Ürün gaz, aşırı kükürdün toplanmasına izin verecek şekilde kükürt besleme tankına gönderilmiştir. Ana reaktör sırasıyla kükürdün ve buharın %10 ve %25 aşırısıyla 620°C ve 650°C'de çalıştırılmıştır. Gerçek çalışmalarda düşük SO<sub>2</sub> absorpsiyonu, düşük güç santrali yüklemeleri ve kömürdeki kükürdün düşük olması sebebiyle H<sub>2</sub>S üretimi nadiren tasarım hızının üçte birine inmiştir. Aşırı kükürt ve buhar ana reaktörün ısısının sabit kalması için

### 3.6. Sitrat Prosesinin Ekonomisi

#### 3.6.1. Orjinal sitrat prosesinin ekonomisi

Baca gazlarındaki SO<sub>2</sub>'nin temizlenmesi için yapılmış SO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S sisteminin endüstriyel ölçekli tesislere uygulanmasına ait maliyet analizleri laboratuvarında ve ölçek büyütme çalışmalarından alınan veriler ışığında yapılmıştır. Burada verilen bakır kavurma tesisindeki baca gazının temizlenmesi için yapılması düşünülen sitrat prosesine ait mali veriler yüksek kükürlü kömür veya yakıt yakan elektrik üretim santrallerinden ve Claus baca gazını temizleme tesisinden elde edilmiştir. Burada, bakır kavurma tesisi için %99 SO<sub>2</sub> giderme etkinliği istenirken güç santrali ve Claus tesisi için bu değer %95 olmuştur. [29]

Ölçek büyütme için, gaz temizleme ve kükürdün çözüldüden ayrılması aşamaları hariç, San Manuel pilot tesisi için verilen aynı genelleştirilmiş akım şeması kullanılmıştır. Bakır kavurma tesisi ve elektrik üretim santrali için katı parçacıkların %90'nın uzaklaştırıldığı üç kademeli hidrosiklon ile koyulaştırma ve santrifüjleme işlemleri yer değiştirmiştir. Claus baca gazı akım şemasında kükürdün bulamaçtan ayrılmasında yağ yüzdürmesi kullanılmıştır.

Bakır kavurma ve güç santrali tesislerinde kükürt yüzdürmesi için hidrosiklonlama yerine yağ yüzdürmesi hakkında detaylı çalışmalar yapılmamış olmasına rağmen yatırım ve işletme maliyetlerinde %25-50'lik tasarrufların olabileceği mümkün görünmektedir.[29]

Yatırım maliyetleri Kimya Mühendisliği'nin standart maliyet tahmin işlemlerinden ve basılı kaynaklardan hesaplanmıştır. Gaz temizleme ekipman maliyetleri literatürden ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> üretimi için baca gazının temizlenmesinde kullanılan aynı tipteki ekipmanlar gözönüne alınarak hesaplanmıştır. H<sub>2</sub>S

üreticinin maliyeti laboratuvarında kullanılan cihazın ölçek büyütmesiyle hesaplanmıştır.  $\text{SO}_2\text{-H}_2\text{S}$  prosesinden gelen baca gazını absorpsiyon sıcaklığı olan  $40\text{-}50^\circ\text{C}$ 'den bacadan atılması için gerekli olan  $170^\circ\text{C}$ 'e ısıtmak gerekmektedir. Yeniden ısıtma maliyetleri absorpsiyon maliyetlerinin içinde yer almaktadır.

İşletim maliyetlerinin tahmininde, işçilik  $4,2\text{\$/saat}$ , elektrik gücü  $0,01\text{\$/saat}$ , doğalgaz  $0,02\text{\$/m}^3$ , buhar  $0,01\text{\$/kg}$  ve soğutma ve proses için su sırasıyla  $0,01\text{\$/ton}$ ,  $0,05\text{\$/ton}$  temel alınarak hesaplanmıştır. Doğrudan ve dolaylı olarak yapılan %15-20 arasındaki işçilik masrafları dikkate alınarak diğer harcamalar sırasıyla şöyle olmuştur; sürekli işçilik yatırım maliyetinin %3'ü, yönetim ödemesi %25'i, doğrudan işçiliğin yönetim ödemesi %40'ı, sürekli işçilik, sürekli tüketim ve sürekli işletim; vergiler ve sigorta %2, amortisman periyodu 12,5 yıl ve amortismanın 6 yıl, çalışma gününün 292 gün olduğu güç santrali hariç çalışma süresi 330 gün'dür.

Bakır eritme tesisi ve güç santrali işletim maliyetinde üretilen her ton kükürt başına  $3,7\text{\$}$ 'lık sitrik asit kaybının olacağı hesaplanmıştır. Claus baca gazı prosesinde  $\text{H}_2\text{S}$ 'in kükürt geri dönüşümünden elde edileceği düşünülerek sitrat kaybının her ton kükürt için  $1,25\text{\$}$  olacağı hesaplanmıştır.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 'ı uzaklaştırmak için yapılan harcama miktarı ortamdan alınan kükürdün %1'nin sistemde sülfata dönüşeceği dikkate alınarak hesaplanmıştır.[29]

### 3.6.1.1. Bakır eritme tesisi için maliyet analizi

Maliyet tahmini 100.000 ton/yıl kapasiteli hipotetik bakır kavurma tesisindeki alternatif gaz emisyonu kontrolü sistemleri için yapılmıştır. Bu sistemde, dönüştürücü ve art yakma baca gazları  $\text{SO}_2\text{-H}_2\text{S}$  prosesiyle temizlenmek üzere birleştirilmiştir. Diğer bir sistemdeyse dönüştürücü gazı işletimde olan sülfürik asit tesisi besleme gazı olarak düşünülmüş ve sadece artyakma fırını gazı  $\text{SO}_2\text{-H}_2\text{S}$  prosesi tarafından temizlenmiştir.

Artyakmadan ve dönüştürücü bacalarından gelen ve %2,2  $\text{SO}_2$  içeren birleşik gaz akımının dakikadaki hızının  $7360\text{ m}^3$  olduğu tahmin edilmiştir. Kavurma tesisindeki işletim akış hızında meydana gelebilecek anlık sapsmalara karşı  $\text{SO}_2$  kontrol tesisi  $9430\text{ m}^3/\text{dk}$ 'lık akış hızına hizmet verebilecek şekilde ölçülendirilmiştir. Gazların, bulunan elektrostatik çöktürücülerle daha önceden



temizlendiği varsayılmıştır. Püskürtme kamarası ve elektrostatik damlacık çöktürücüler gazın son soğutmasında ve temizlenmesinde kullanılmıştır. Kükürt verimi, %99 giderim etkinliği temel alınarak, günde 317 ton'dur. Çizelge 3.22 'de bu sistem için tahmini maliyet değerleri verilmektedir. [29]

Çizelge3.22. Dönüştürücü ve artyakma için maliyet özetleri.

Temel işlem	Yatırım maliyeti, \$	Yıllık işletim maliyeti,\$	Her ton kükürt için birim üretim maliyeti, \$
Gaz soğutma ve temizleme	5.197.000	1.518.000	14,50
Absorpsiyon	936.000	758.000	7,24
Kükürt çöktürme	387.000	210.000	2,01
Kükürt ayırma	3.719.000	1.158.000	11,06
H <sub>2</sub> S üretimi	2.200.000	1.812.000	17,31
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> uzaklaştırma	799.000	416.000	3,97
Faaliyetler, %10	1.324.000	-	-
Yardımcı birimler, %12	1.589.000	-	-
Sabit yatırım	16.149.000	-	-
İş yatırımı	1.407.000	-	-
<b>Toplam</b>	<b>17.556.000</b>	<b>5.872.000</b>	<b>56,09</b>

Yatırım maliyetinin yaklaşık 17,5 milyon \$ olacağı tahmin edilmiştir. Kükürdün satılmasıyla elde edilecek olası değeri haricinde her ton kükürdün işletim maliyeti 56\$, üretilen her 0,5 kg bakır için 2,9 sent'e eşittir. Uzaklaştırma etkinliği %99 olarak düşünülürse kükürt verimi günde 107 ton'dur. Çizelge 3.23 bu sistem için maliyet tahminleri verilmektedir. Yatırım maliyetinin yaklaşık olarak 10 milyon \$ olacağı tahmin edilmiştir. Üretilen her ton kükürt için yapılacak 88\$'lık kükürt geri kazanım maliyetinin eşdeğeri üretilen bakırın her 0,5 kg'ı için 1,6 sent'tir. [29]

Çizelge 3.23. Artyakma gazı için maliyet özetleri.

Temel işlem	Yatırım maliyeti, \$	Yıllık işletim maliyeti,\$	Her ton kükürt için birim üretim maliyeti, \$
Gaz soğutma ve temizleme	3.841.000	1.518.000	32,68
Absorpsiyon	439.000	309.000	8,72
Kükürt çöktürme	202.000	137.000	3,88
Kükürt ayırma	1.813.000	587.000	16,58
H <sub>2</sub> S üretimi	957.000	722.000	20,38
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> uzaklaştırma	368.000	193.000	5,44
Faaliyetler, %10	762.000	-	-
Yardımcı birimler, %12	915.000	-	-
Sabit yatırım	9.297.000	-	-
İş yatırımı	730.000	-	-
<b>Toplam</b>	<b>10.027.300</b>	<b>3.106.000</b>	<b>87,68</b>

### 3.6.1.2. Güç santrali için maliyet analizi

Sadece %0,1-0,3 SO<sub>2</sub> içeren baca gazlarından SO<sub>2</sub>'nin absorplanmasıyla elde edilen sınırlı miktardaki deneme verisi, SO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S prosesinin kömür veya petrol yakmalı güç santralindeki baca gazlarındaki SO<sub>2</sub>'nin %92-98'nin etkin olarak uzaklaştırılabileceğini göstermiştir.

Güç santrali gazlarındaki SO<sub>2</sub>'nin, bakır eritme tesisi baca gazlarındaki SO<sub>2</sub> içeriğinden %90 daha az olması sebebiyle yıkama ve soğutma masrafları kükürt verimi eşdeğerinde on kat daha fazladır. Bu gibi bir tesiste sitrat çözeltisi içerisindeki absorpsiyon daha fazla miktarda gazın ve çözeltinin temasını gerektirmektedir. Yüklü sitrat çözeltisi muhtemelen daha az derişimde SO<sub>2</sub> içerecek bunun sonucunda H<sub>2</sub>S'le olan reaksiyonu ve sitrat-kükürt bulamacının ayrılmasıyla üretilen kükürdün her biriminde daha fazla hacimle işlem yapılması gerekecektir. Kükürt eritmesi ve H<sub>2</sub>S üretimi için gerekli ihtiyaçlar aynı miktarda kükürt üretmek için bakır kavurma tesisindekiyle aynıdır. [23]

Yapılan ekonomik değerlendirilmede, %3 kükürt içeriği olan kömürün veya %4 kükürt içeriği olan Kuveyt ham petrolünün kullanıldığı 1000 MW'lık elektrik santralindeki baca gazlarından SO<sub>2</sub>'nin giderilmesi için yapılan sitrat tesisi temel alınmıştır.

Buna göre, giren kükürdün %95'nin uzaklaştırıldığı varsayılırsa toplam yatırım maliyeti, kömür yakmalı tesisler için 26.800.000\$, ham petrol yakmalı tesisler için ise 25.800.000\$'dir. Elde edilen kükürdün satılmadığı varsayılırsa kömür ve petrol yakmalı tesisler için SO<sub>2</sub> giderim maliyeti sırasıyla 1,26.10<sup>-3</sup>\$/kW saat ve 1,215.10<sup>-3</sup>\$/kW saat'dir. [23]

Yapılan bir diğer ekonomik değerlendirme ise günde 8400 ton, %3 kükürt içerikli kömür yakan tesis için 49.000 m<sup>3</sup>/dk'lık (16°C) gaz akış hızı ve %0,24 SO<sub>2</sub> içeriği temel alınarak yapılmıştır. SO<sub>2</sub> gideriminin %95 olduğu varsayılırsa kükürt verimi günde 214 ton'dur. Çizelge 3.24 'de bu sistem için tahmini maliyetler verilmektedir. Böyle bir sistem için yatırım maliyeti yaklaşık 31 milyon \$'dir. Baca gazındaki SO<sub>2</sub>'nin %95'nin giderildiği ve üretilen kükürdün satılmadığı düşünülürse işletim maliyeti her ton kömür için 4,1\$ ve her kW saat elektrik için 1,4.10<sup>-3</sup>\$/kW saat'dir. [23]

Çizelge 3.24. 1000 MW'lık güç santrali için maliyet özetleri.

Temel işlem	Yatırım maliyeti, \$	Yıllık işletim maliyeti,\$	Her ton kükürt için birim üretim maliyeti, \$
Gaz soğutma ve temizleme	6.294.000	2.092.000	33,56
Absorpsiyon	10.951.000	4.438.000	71,18
Kükürt çöktürme	870.000	361.000	5,80
Kükürt ayırma	3.184.000	1.273.000	20,41
H <sub>2</sub> S üretimi	1.665.000	1.440.000	23,10
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> uzaklaştırma	664.000	466.000	7,47
Faaliyetler, %10	2.339.000	-	-
Yardımcı birimler, %12	2.807.000	-	-
Sabit yatırım	28.774.000	-	-
İş yatırımı	2.194.000	-	-
<b>Toplam</b>	<b>30.968.000</b>	<b>10.070.000</b>	<b>161,52</b>

### 3.6.1.3. Claus tesisi için maliyet analizi

Claus prosesi, petrol ve kimyasal rafinerilerinde ve doğalgaz işleme tesislerinde H<sub>2</sub>S'i kükürde dönüştürmek için kullanılan bir prosestir. Proses verimi yaklaşık olarak %92'dir. Çıkış gazı öncelikle H<sub>2</sub>S'i ve kokulu diğer kükürt bileşiklerini SO<sub>2</sub>'e dönüştürmek için yakılır ve buradan açığa çıkan SO<sub>2</sub> baca gazı emisyonunun yaklaşık %2'si kadardır. Elde edilen bu gazda hali hazırda partikül gibi safsızlıklar olmadığından, temiz olduğu için, SO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S prosesiyle temizlenmeden önce soğutulması gerekmektedir. Aynı zamanda ortamda H<sub>2</sub>S olduğundan kükürdün geri döndürülmesi ve doğalgaz tüketimi yapılmaktadır.

Emisyon kontrol tesisi için besleme gazının %1,9 SO<sub>2</sub> içeren 567 m<sup>3</sup>/dk akış hızında olduğu tahmin edilmiştir. Gazın 600°C'den 45°C'e soğutulması için şartlandırma yapılmaktadır. Kükürt verimi, %95 giderim için, günde 20 ton'dur. Bu sistem için maliyet tahmini Çizelge 3.25 verilmektedir. [29]

Çizelge 3.25. Claus baca gazı için maliyet özetleri.

Temel işlem	Yatırım maliyeti, \$	Yıllık işletim maliyeti,\$	Her ton kükürt için birim üretim maliyeti, \$
Gaz soğutma ve temizleme	874.000	276.000	12,69
Absorpsiyon	320.000	142.000	6,54
Kükürt çöktürme	284.000	162.000	7,45
Kükürt ayırma	320.000	122.000	5,62
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> uzaklaştırma	124.000	54.000	2,50
Faaliyetler, %10	190.000	-	-
Yardımcı birimler, %12	229.000	-	-
Sabit yatırım	2.341.000	-	-
İş yatırımı	178.000	-	-
<b>Toplam</b>	<b>2.519.000</b>	<b>756.000</b>	<b>34,80</b>

Üretilen her ton kükürt için 35\$'lık üretim maliyeti temizlenmiş baca gazından gelen toplam kükürdün %24'ne uygulanır. Kükürt üretimi belirli bir süreye dağıtılsa baca gazı işletim maliyeti üretilen her ton kükürt için 8,35\$'a eşit olmaktadır.

Tamponlanmış  $\text{SO}_2\text{-H}_2\text{S}$  tesisinin klasik Claus tesisinin yerini almasıyla baca gazını temizlemeksizin %99'luk kükürt geri kazanım verimine ulaşılabilir. Bu gibi bir sistemde rafineri çıkış gazından uzaklaştırılan  $\text{H}_2\text{S}$ 'in üçte biri  $\text{SO}_2$ 'e dönüştürülmek üzere yakılabilir. Yakılan gaz soğutulur ve  $\text{SO}_2$  tamponlanmış çözeltide tutulur, devamındaysa  $\text{H}_2\text{S}$ 'in geriye kalan üçte ikisiyle  $\text{SO}_2$  yüklü çözelti reaksiyona sokularak kükürt çöktürmesi ve çözelti rejenerasyonu yapılır, daha sonra da elde edilen kükürt sulu bulamaçtan ayrılır.

Laboratuvar denemeleri %10-17,5  $\text{SO}_2$  içeren gazlarla yapılmıştır. Bu değerler  $\text{H}_2\text{S}$ 'in yakılması sonucu beklenen derişimlerdir ve  $\text{SO}_2$ 'nin %99'u absorplanmıştır.[29]

### 3.6.2. Geliştirilmiş sitrat prosesinin ekonomisi

A.B.D. Madenler Bürosu, baca gazlarından  $\text{SO}_2$  giderimi için geliştirilmiş bir sitrat prosesini araştırmıştır. Bu proste, sitrat çözeltisi tarafından absorplanan  $\text{SO}_2$ , yüklü çözeltinin buharla ısıtılmasıyla desorbe edilerek geri kazanılmaktadır. Daha öncede bahsedildiği gibi orjinal sitrat prosesinde  $\text{SO}_2$  yüklü çözelti  $\text{H}_2\text{S}$ 'le reaksiyona sokularak kükürdün çöktürülmesiyle çözeltiden ayrılmasıyla çözelti geri kazanımı yapılmaktadır. [34]

Laboratuvar ölçeğinde başlayan araştırmalar ölçek büyütme çalışmalarıyla devam etmiş ve sonuç olarak endüstriyel ölçekte George F. Weaton güç santralinde uygulanmıştır.

Yapılan laboratuvar ve endüstriyel ölçekli çalışmalar sonucunda  $\text{SO}_2$ 'i desorplamak için gerekli buharın üretimindeki enerji ihtiyacının fazla olmasından dolayı, geliştirilmiş sitrat prosesinin maliyetinin oldukça yüksek olduğu görülmüştür. Uygun bir atık ısı kaynağı olmadıkça söz konusu sitrat prosesinin uygulanması karlı görülmemektedir.[34]

Burada üç farklı kaynaktan gelen SO<sub>2</sub>'i giderecek üç tesisin yatırım maliyetleri belirlenmiş ve Çizelge 3.26'de verilmiştir. Bu tahminler genellikle etüd tahminleri olarak adlandırılmakta ve toplam maliyetin %30'u kadar olmaktadır. [34]

Çizelge 3.26. Geliştirilmiş sitrat prosesi için yatırım maliyetleri.

SO <sub>2</sub> Kaynağı	Yatırım maliyeti, \$
60 MW'lık kömür yakmalı güç santrali	15.480.000
Bakır kavurma tesis artyakma fırını	25.400.000
Kurşun sinterleme makinası	9.140.000

SO<sub>2</sub> içeren baca gazı kaynakları şunlardır; SO<sub>2</sub> derişimi %0,2 olan ve dakikada 4200 m<sup>3</sup> baca gazını deşarj eden 60 MW gücündeki kömür yakmalı bir güç santrali, SO<sub>2</sub> derişimi %2,0 olan dakikada 3700 m<sup>3</sup> baca gazını deşarj eden artyakmalı bir bakır eritme fırını ve SO<sub>2</sub> derişimi %1,0 olan dakikada 850 m<sup>3</sup> baca gazı deşarj eden bir kurşun eritme fırını.

Her durum için aşağıdaki varsayımlar yapılmıştır.

- Yüklü çözeltiden buharla sıyrılan SO<sub>2</sub> kurutulacak ve asit üretim tesisinde H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> üretimi için kullanılacak.
- Tesiste atık ısı bulunmamaktadır. Bu sebeple, gerekli proses buharını üretmek için kömür yakmalı bir kazan kullanılmaktadır. Yakılan kömür %3 kükürt içermektedir, dolayısıyla bu kazandan çıkan baca gazlarında temizlenmesi gerekmektedir.

Üç tane farklı geliştirilmiş sitrat tesisi için işletim maliyeti tahminleri Çizelge 3.27.'de gösterilmektedir. Burada verilen maliyetlerin oldukça yüksek olduğu görülmektedir. Geliştirilmiş sitrat prosesinde sinterleme işleminin maliyeti üretilen her bir kilogram kurşun için 0,02\$ ve bakır art yakma fırını için üretilen her bir kilogram bakır için 0,08\$ artacaktır. Her bir işlem için oldukça büyük bir yük söz konusudur. [34]

Kömür yakmalı bir güç santrali için tahmin edilen işletme maliyeti kW-saat başına yaklaşık 0,05\$ artacaktır. Yapılan çalışmalara göre orjinal sitrat prosesiyle 200 MW'lık bir güç santrali için yapılacak yatırım maliyeti, geliştirilmiş sitrat prosesi için gereken yatırım maliyetinin yarısından daha azdır.

Bu nedenle geliştirilmiş sitrat prosesi, orjinal sitrat prosesine göre daha pahalıdır.[23]

Çizelge 3.27. Geliştirilmiş sitrat prosesi için işletme maliyetleri.

SO <sub>2</sub> Kaynağı	Yatırım maliyeti, S
60 MW'lık kömür yakmalı güç santrali	6.499.000
Bakır kavurma tesis arıtma fırını	11.087.000
Kurşun sinterleme makinası	2.615.000

### 3.7. Taguchi Yöntemi

Bir Japon mühendisi olan Genichi Taguchi tarafından geliştirilmiş olan ve kendi adı ile anılan Taguchi yöntemi, 1940'lı yıllarda başlatmış olduğu kalite kontrolünde istatistiksel uygulamalarla ilgili çalışmaların ürünü olmuştur. Japonya'da bu yöntemin uygulanması sonucunda elde edilen başarılar, yöntemin kullanım alanını genişletmiştir. 1980'li yıllarda Taguchi yöntemi ile tanışan Batı endüstrisi, uygulamada elde ettiği büyük başarılarından sonra endüstrinin hemen her dalında bu yöntemi yoğun şekilde uygulamaya başlamıştır.

1980'li yılların sonlarında Taguchi yöntemi ile tanışan Türkiye'de teorik ya da uygulamalı çalışmalar çok azdır. Bu nedenle, uygulama alanı da çok dar olmuştur.

Taguchi yöntemi, araştırma ve geliştirme faaliyetleri içerisinde, üretim öncesinde, ürün veya üretim süreci içerisindeki etkin parametrelerin tespit edilmesinde kullanılan istatistiksel bir deney tasarım yöntemidir.

Bu yöntem kullanılarak zamandan ve üretim faaliyetlerinden çok büyük tasarruflar sağlanmakta böylelikle kalite, verimlilik, performans, güvenilirlik ve kar artmaktadır.

Taguchi yönteminin bu tez çalışması içerisinde kullanılmasının nedeni, bir SO<sub>2</sub> giderim yöntemi olan sitrat prosesinin sistem karakteristiklerinin tespit edilmesi ve bu yolla prosesteki en etkin parametrelerin belirlenmesidir.

Bu istatistiksel yöntem kullanılarak SO<sub>2</sub>'nin Tribasic Sodyum Sitrat çözeltilerinde absorplanması sırasında çözelti derişimi, çözelti sıcaklığı ve gaz akış hızlarının en etkin parametreler olduğu belirlenmiş ve bu parametreler üzerinde daha detaylı çalışmalar yürütülmüştür.

#### 4. MATERYAL VE YÖNTEM

Termik santrallerden, kömür ve fuel-oil yakan kazanlardan ve kükürtlü cevherlerin kavruğu tesislerden atmosfere deşarj edilen ve atmosferdeki su buharı ile birleştiginde sülfürik asit oluşturarak, çevreye dağılan SO<sub>2</sub>'nin zararlı etkisinden korunmak için bu gazın çeşitli geri dönüşümlü ve geri dönüşümsüz proseslerle giderimi söz konusudur.

Bu çalışmada laboratuvar ortamında hazırlanan SO<sub>2</sub> içeren baca gazının Tribasic Sodyum Sitrata'nın sulu çözeltilerinde absorplanması ile ilgili deneyler yapılmıştır. Yapılan bu çalışmalarda SO<sub>2</sub>'nin Tribasic Sodyum Sitrata'nın sulu çözeltilerinde absorplanmasında önemli olacak parametreler Taguchi yöntemi kullanılarak belirlenmiş ve daha sonra buradan elde edilen veriler ışığında SO<sub>2</sub>'nin Tribasic Sodyum Sitrata'nın sulu çözeltilerinde absorplanmasıyla ilgili olarak laboratuvar ölçekli çalışmalar yapılmıştır.

##### 4.1. Taguchi Yönteminin Sitrata Prosesine Uygulanması

###### 4.1.1. Materyal

Deneysel çalışmalar sırasında kullanılan deney düzeneği, Şekil 4.1.'de verilmektedir.

Fosil yakıtların yakılması sonucu açığa çıkan SO<sub>2</sub> gazının çözelti veya süspansiyonlarla absorplanmasında, çözelti veya süspansiyonun SO<sub>2</sub>'i yüksek verimlerde tutması ve doygunluğa geç ulaşması genel sistem karakteristiğini ortaya koymakta önemlidir. Ayrıca kullanılan prosesin ve kimyasalların olanaklar çerçevesinde en düşük maliyetlerde elde edilmesi yöntemin uygulanabilirliği açısından önemlidir.

Bu bakış açısıyla sitrata prosesi için ilgilenilen performans karakteristikleri aşığıdaki şekilde belirlenmiştir.

1. Sitrata çözeltisinin SO<sub>2</sub> ile doygunluğa ulaşma süresinin enbüyüklenmesi,
2. Sitrata çözeltisinin SO<sub>2</sub>'i %95'in üzerindeki verimlerde gidermesinin enbüyüklenmesi,

### 3. Maliyetlerin enküçüklenmesi

Literatür [35], [36] bilgileri kullanılarak belirlenen performans karakteristiklerini etkileyen faktörler aşağıdaki gibidir.

1. Çözelti sıcaklığı, °C
2. SO<sub>2</sub> içeren model baca gazının akış hızı, standart litre/dakika
3. Gaz-çözelti temasındaki kabarcık yüzey alanı, mm<sup>2</sup>
4. Sitrat çözeltisinin karıştırılma hızı, devir/dakika
5. Sitrat çözeltisi derişimi, mol/litre
6. SO<sub>2</sub> gazının derişimi, ppm
7. Sitrat çözeltisi hacmi, litre
8. Kullanılan reaktör çeşidi, kabarcıklı kolon reaktör

Performans karakteristiğini etkileyen bu faktörlerden ilk beşi kontrol faktörü olarak ele alınmış ve bunların bir ortogonal dizine yerleştirilmesiyle deneyler yapılmıştır. Önemli bir faktör olan SO<sub>2</sub> gaz derişimi ise deneyler sırasında sabit tutulmuş ve gürültü faktörü olarak kabul edilmiştir; çünkü amaç kontrol faktörleri arasında hangisinin daha etkin olduğunu bulmaktır. Geriye kalan son iki faktör de gürültü faktörü olarak ele alınmıştır. Böylelikle faktörler, kontrol ve gürültü faktörleri olarak iki sınıfa ayrılmıştır.

Performans karakteristiklerini etkileyen kontrol faktörlerinin belirlenmesinden sonra kontrol faktörlerinin düzeyleri Çizelge 4.1'de verilmektedir.

Çizelge 4.1. Kontrol faktörleri ve düzeyleri

Kontrol Faktörleri		Düzeyley		
		1	2	3
A	Gaz-çözelti temasındaki kabarcık yüzey alanı, mm <sup>2</sup>	<0,8	>0,8	--
B	Çözelti sıcaklığı, °C	35	50	65
C	Gaz akış hızı, sl/dak.	1,5	3,0	5,0
D	Çözelti karıştırma hızı, dev./dak.	200	500	800
E	Çözelti derişimi, M	0,10	0,25	0,50

Deneyler sırasında gürültü faktörleri için bir dizin oluşturmak zor olduğu için gürültü faktörleri dizisi oluşturmak yerine her deney iki defa tekrar edilmiştir.



Çalışmada kullanılacak kontrol faktörleri ve düzeyleri belirlendikten sonra bu kontrol faktörlerinin uygun ortogonal bir diziye atanması gerekmektedir. Bu şartlara için en uygun dizin literatürden elde edilen  $L_{18}(2^1 \times 3^7)$  dizisidir.[35] Bu ortogonal dizinin kolonlarına belirlenen kontrol faktörleri atandıktan sonra yapılacak deneylerin sırası elde edilmiştir. Ancak değişik düzeylerde kontrol faktörleri kombinasyonundan oluşan her bir deney sırası, deney sırasında değişerek sonuçları olumsuz şekilde etkileyebilecek ve daha önceden bilinmeyen ve kontrol edilemeyen faktörlere karşı korunabilmesi için rassallaştırılmıştır. Rassallaştırmada basit tekrarlı yöntem kullanılmıştır. Rassallaştırılmış deney sıraları ve kontrol faktörleri kombinasyonu Çizelge 4.2'de verilmektedir.[36]

Çizelge 4.2. Rassallaştırılmış deney sıraları ve kontrol faktörleri kombinasyonu [36]

Den. No	Faktör A	Faktör B	Faktör C	Faktör D	Faktör E
1	<0,8	35	1.5	200	0.10
2	<0,8	35	3.0	500	0.25
3	<0,8	35	5.0	800	0.50
4	<0,8	50	1.5	200	0.25
5	<0,8	50	3.0	500	0.50
6	<0,8	50	5.0	800	0.10
7	<0,8	65	1.5	500	0.10
8	<0,8	65	3.0	800	0.25
9	<0,8	65	5.0	200	0.50
10	>0,8	35	1.5	800	0.50
11	>0,8	35	3.0	200	0.10
12	>0,8	35	5.0	500	0.25
13	>0,8	50	1.5	500	0.50
14	>0,8	50	3.0	800	0.10
15	>0,8	50	5.0	200	0.25
16	>0,8	65	1.5	800	0.25
17	>0,8	65	3.0	200	0.50
18	>0,8	65	5.0	500	0.10

Buradan elde edilen veriler ışığında deneylere başlanmıştır.

### 4.1.2. Yöntem

Deneysel çalışmalar 4.1.1. alt başlığında verilen deney düzeneği ve yine bu bölümde bahsedilen ve Çizelge 4.2.'de verilen parametereler kullanılarak yürütülmüştür.

### 4.2. Kükürtdioksit Absorpsiyonu Çalışması

Yapılan çalışmalar sırasında 4.1.1. alt başlığında bahsedilen deney düzeneği kullanılmıştır.

Çalışmanın bu aşamasında, Taguchi yönteminin sitrat prosesine uygulanmasıyla elde edilen veriler ışığında, sıcaklık (T), gaz akış hızı ( $V_G$ ), çözelti derişimi ( $C_L$ ) ve gaz derişimi ( $C_G$ ) gibi etkin çalışma parametrelerinin Tribasic Sodyum Sitrat'ın sulu çözeltilerinde  $SO_2$ 'nin absorplanmasına olan etkileri incelenmiştir. Bu çalışmalar sırasında absorpsiyon ortamı olarak küçük ölçekli kabarcıklı bir kolon olan gaz yıkama (Drechsel) şişesi kullanılmıştır.

Drechsel şişesi, iyi bilinmeyen kütle aktarım arayüzeyi ve kütle aktarım katsayıları nedeniyle model reaktör olarak kabul edilmemekle beraber, absorpsiyon ve tepkime kinetiği çalışmaları için gerekli olan termodinamik verilerin ve absorpsiyon ortamlarının belirlenmesi, ayrıca sıcaklık, karıştırma hızı, gaz ve sıvı derişimleri ve akım hızları gibi çeşitli parametrelerin etkisinin araştırılması amacıyla kullanılmaktadır.

#### 4.2.1. Materyal

Absorpsiyon deneyleri sırasında 4.1.1 Materyal altbaşlığında verilen deney düzeneyi kullanılmıştır.

Deneylerde kullanılan ve  $SO_2$  içeren model baca gazı, % 100  $SO_2$  içeren çelik tüpten çekilen  $SO_2$ 'nin, hava kompresöründen alınan ve taşıyıcı gaz olarak kullanılan hava ile bir karıştırma kamarasında 2000, 4000, 6000, 8000 ve 10000 ppmv değerlerine seyreltilmesiyle laboratuvarda hazırlanmıştır. Bu gazın  $SO_2$  içeriği, Binos marka  $SO_2$  ölçer cihazla sürekli olarak belirlenmiştir. Bu sistemde,

SO<sub>2</sub> içeren model baca gazını gerçek bir baca gazına benzetmek gerektiğinde hava yanında basınçlı tüplerden alınan O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> ve CO<sub>2</sub> de kullanılmaktadır. Taşıyıcı gazın su buharı ile doyurulması, içi su dolu termostatlı bir kolondan taşıyıcı gazın geçirilmesi ile gerçekleştirilebildiği gibi bu amaçla bir su buharı jeneratörü de kullanılabilir. Ayrıca, bu model baca gazı gerektiğinde sıcaklık, basınç, rutubet ve akış hızı gibi parametrelerle de koşullandırılabilir.

Model gazdaki SO<sub>2</sub>'in absorpsiyonunda, Carlo Erba marka Tribasic Sodyum Sitrata'nın distile suyla hazırlanan 0,1, 0,25 ve 0,5M'lık sulu çözeltileri kullanılmıştır. Sıcaklığın absorpsiyon verimine olan etkisini araştırmak üzere 35, 45, 55, ve 65°C'lik absorpsiyon sıcaklıklarında çalışılmıştır. Gaz akış hızının absorpsiyon verimine olan etkisini araştırmak üzere 1,5, 3,0 ve 5,0 slm'lik gaz akış hızları denenmiştir. Taguchi yöntemiyle yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen veriler kullanılarak çözelti karıştırma hızı 400 rpm'de sabit tutulmuş ve çapı 0,5mm'den büyük olan gaz kabarcıklarıyla çalışılmıştır.

Seçilen bu sıcaklık ve yukarıda verilen gaz ve sıvı derişim aralıkları literatür verileriyle uyum içerisindedir.

#### 4.2.2. Yöntem

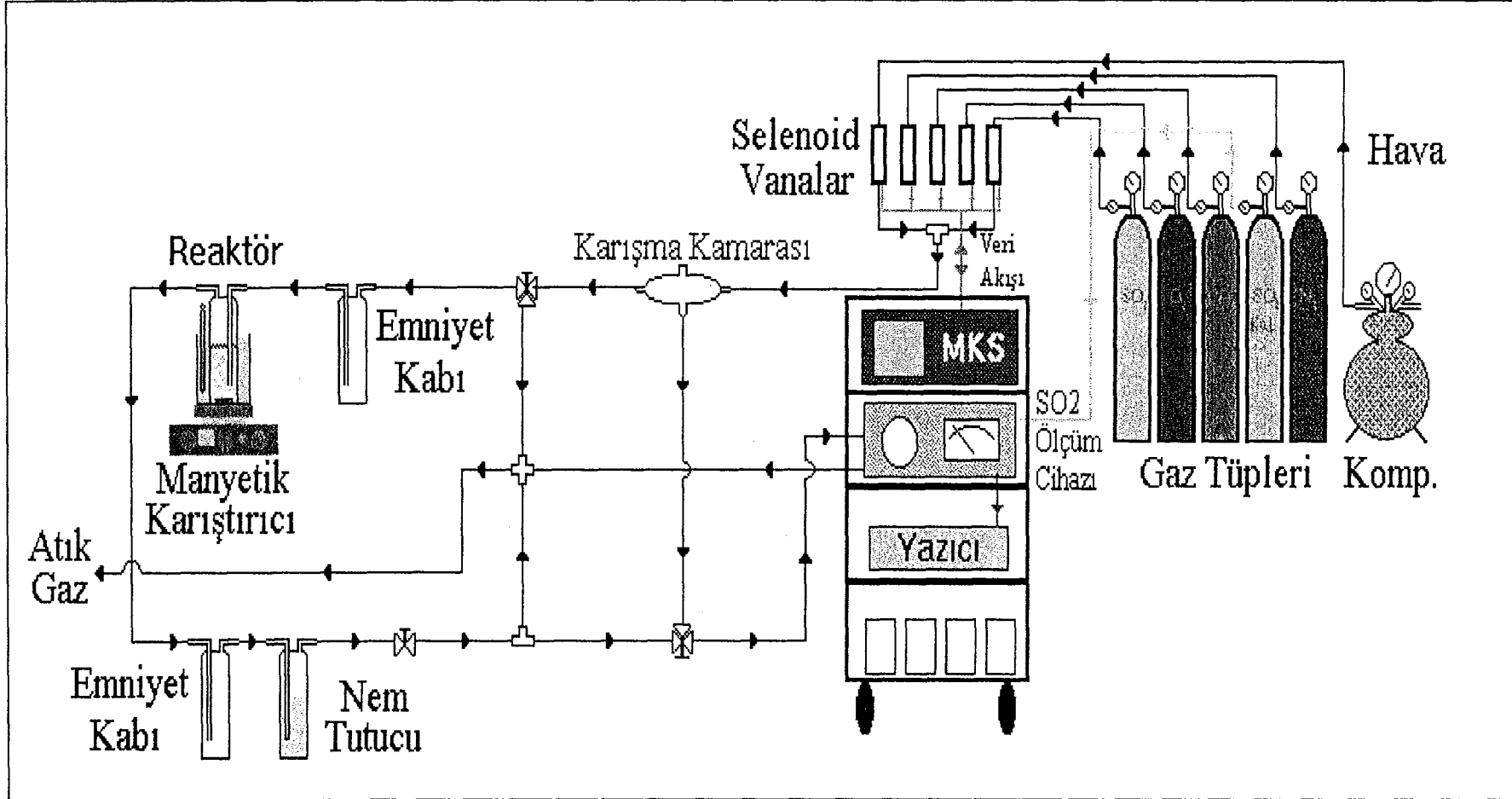
Yapılan deneysel çalışmalar SO<sub>2</sub> içeren model baca gazındaki SO<sub>2</sub>'in absorpsiyonu, 0,25 litre hacminde 4.2.1. alt başlığında belirtilen Tribasic Sodyum Sitrata'nın sulu çözeltileriyle doldurulmuş ve bir manyetik karıştırıcı ile 400 devir/dak hızla karıştırılmakta olan 0,5 litre hacimli yıkama şişesinden sözkonusu model gazın yine 4.2.1. alt başlığında belirtilen hızlarda geçirilmesi ve absorpsiyon sıcaklıklarında sabit tutulması ile gerçekleştirilmiştir.

Burada model baca gazı, 4 kanallı MKS marka gaz hazırlama cihazı kullanılarak %100 SO<sub>2</sub> içeren çelik tüpten 1 atm basınç ve 25 °C şartlarında çekilen saf SO<sub>2</sub>'in Sarmak firmasının Bora marka 6-8 atm basınç aralığında çalışan ve 100 lt hacimli bir kompresöründen 1 atm basınç, 25 °C sıcaklık ve belirtilen sl/dakika akış hızlarında temin edilen hava içerisinde 2000, 4000, 6000 8000 ve 10000 ppmv SO<sub>2</sub> içerecek şekilde seyreltilmesi ile hazırlanmıştır

Bu tez kapsamında yürütülen çalışmaların tamamında, SO<sub>2</sub> derişimleri daha güvenilir ve süratli sonuç vermesi nedeniyle gaz fazı ölçümleri ile belirlenmiştir. Bu amaçla SO<sub>2</sub>/hava karışımlarındaki SO<sub>2</sub> derişimleri çalışma prensibi kısaca aşağıda verilen Binos marka bir SO<sub>2</sub> ölçüm cihazıyla sürekli olarak belirlenmiştir. Ölçülen bu değerler kağıt hareket hızının istenildiği gibi ayarlanabildiği Linseis marka iki kanallı bir yazıcıda sürekli olarak kaydedilmiştir.

Binos marka ölçüm cihazında, kızıl ötesi (IR) ışın, dağıtılmadan eşit yoğunluktaki iki ışın demetine ayrıldıktan sonra içerisinde referans gazın ve derişimi tesbit edilecek gazın bulunduğu küvetlerden geçer ve bir dedektöre gelir. Kızıl ötesi ışın, bu küvetlerden geçişi sırasındaki absorpsiyonu nedeniyle farklı yoğunlukta dedektöre gelir ve burada farklı ısınmadan dolayı dedektör ile dengeleyici küvet arasında bir basınç farkı oluşur. Bu basınç farkını dengeleyici nitelikte oluşturulan elektrik akımı ölçüm değeri olarak kaydedilir.

Yüzde SO<sub>2</sub> giderim verimi, reaktöre giren ve çıkan gaz derişimleri arasındaki farkın reaktöre giren gaz derişimine oranının yüz ile çarpılması ile bulunmuştur. Deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen veriler zamana karşı SO<sub>2</sub> giderim verimi olarak ayrı ayrı ve bir karşılaştırma yapabilmek için topluca grafiğe geçirilmiş ve bu grafikler Bölüm 5’de verilmiştir.



Şekil 4.1. Gaz yıkama şişesi ile birlikte deney düzeneği .

## 5. DENEYSEL BULGULAR

### 5.1. Taguchi Yöntemi ile İlgili Çalışmalara ait Deneysel Bulgular

Bu bölümde 4.1.1. alt başlığındaki deney düzeneği ve 4.1.2. alt başlığındaki Çizelge 4.2.'den elde edilen tüm rassallaştırılmış deneyler yapıldıktan ve performans karakteristikleri ile ilgili ölçümler kaydedildikten sonra basit aritmetik ortalamaları alınmış ve daha sonra performans karakteristiklerinin performans istatistikleri (işaret-gürültü oranı, S/N) istatistiksel bir yolla hesaplanmıştır. Tüm bu hesaplamalar iki performans karakteristiği için ayrı ayrı yapılmış ve Çizelge 5.1.'de verilmiştir.

Çizelge 5.1. Deney sonuçları ve işaret gürültü oranları

Deney No	Sitrata çözeltisinin doygunluğa ulaşma süresi, dak.				Sitrata çözeltisinin, SO <sub>2</sub> 'i %95 ve üzeri verimlerde tutma süresi, dak.			
	1	2	Ortalama	S / N	1	2	Ortalama	S / N
1	176	183	179.50	45.08	80	84	82.00	38.27
2	210	186	198.00	45.89	70	69	69.50	36.84
3	234	246	240.00	47.60	64	66	65.00	36.26
4	318	310	314.00	49.94	114	132	123.00	41.73
5	312	315	313.50	49.92	114	84	99.00	39.61
6	50	58	54.00	34.58	11	13	12.00	21.49
7	144	154	149.00	43.45	36	42	39.00	31.74
8	158	153	155.50	43.83	26	24	25.00	27.94
9	148	152	150.00	43.52	21	24	22.50	26.99
10	624	636	630.00	55.99	264	252	258.00	48.23
11	90	93	91.50	39.22	36	39	37.50	31.46
12	118	130	124.00	41.84	40	30	35.00	30.61
13	528	534	531.00	54.50	160	175	167.50	44.45
14	76	88	82.00	38.21	28	31	29.50	29.36
15	100	103	101.50	40.13	24	24	24.00	27.60
16	280	276	278.00	48.88	92	96	94.00	39.46
17	220	228	224.00	47.00	60	75	67.50	36.42
18	84	90	87.00	38.77	24	20	22.00	26.74

Her performans karakteristiğinin kontrol faktörleri varyans analizleri için IBM uyumlu PC ortamında çalışan WinRobust Lite paket programı kullanılmıştır. Deney verileri paket programa verildikten sonra elde edilen varyans analizi sonuçları her performans karakteristiği için ayrı olarak Çizelge 5.2. ve 5.3'de verilmiştir. [36]

Çizelge 5.2. Çözeltinin doyunluğa ulaşma süresi için performans istatistiği varyans analizi.

DEĞİŞKENLİK KAYNAĞI	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	Katkı Yüzdesi
Kabarcık yüzeyi alanı (A)	0.03	1	0.03	
Çözelti sıcaklığı (B)	9.77	2	4.88	
Gaz akış hızı (C)	227.36	2	113.68	40.56
Karıştırma hızı (D)	7.54	2	3.77	
Çözelti derişimi (E)	292.53	2	146.26	52.42
Hata	12.16	8	1.52	
Birleştirilmiş Hata	(29.50)	(13)	(2.27)	(7.02)
<b>TOPLAM</b>	<b>549.39</b>	<b>17</b>	<b>32.32</b>	<b>100.00</b>

Çizelge 5.3. Çözeltinin SO<sub>2</sub>'i %95'in üzerinde verimlerde tutma süresi için performans istatistiği varyans analizi.

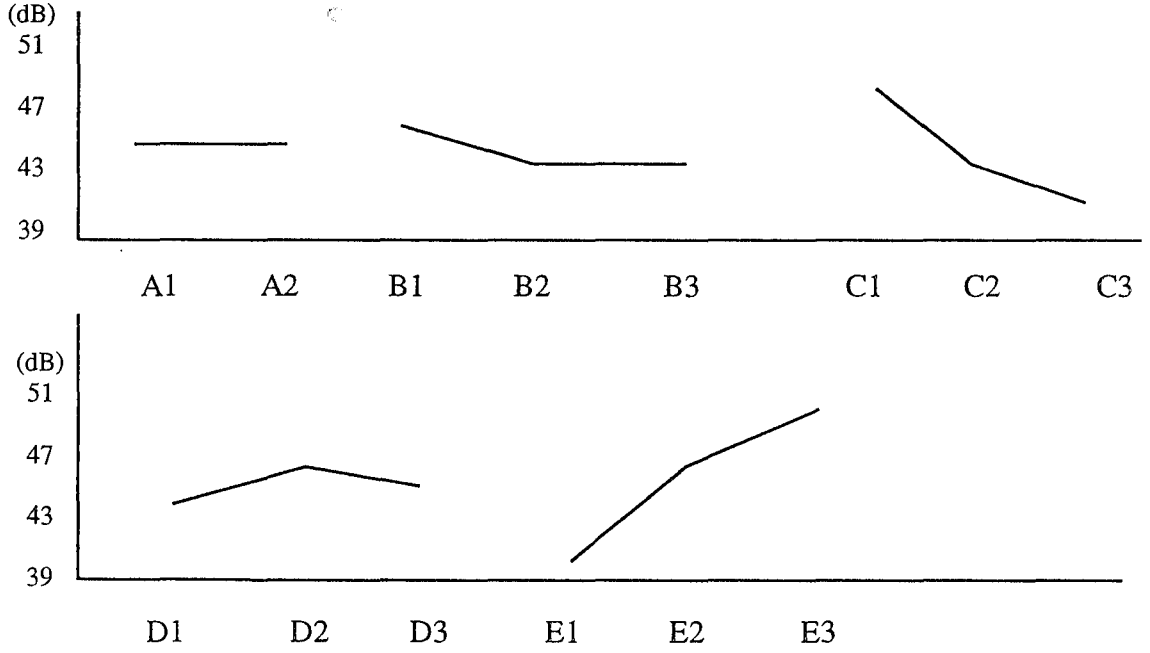
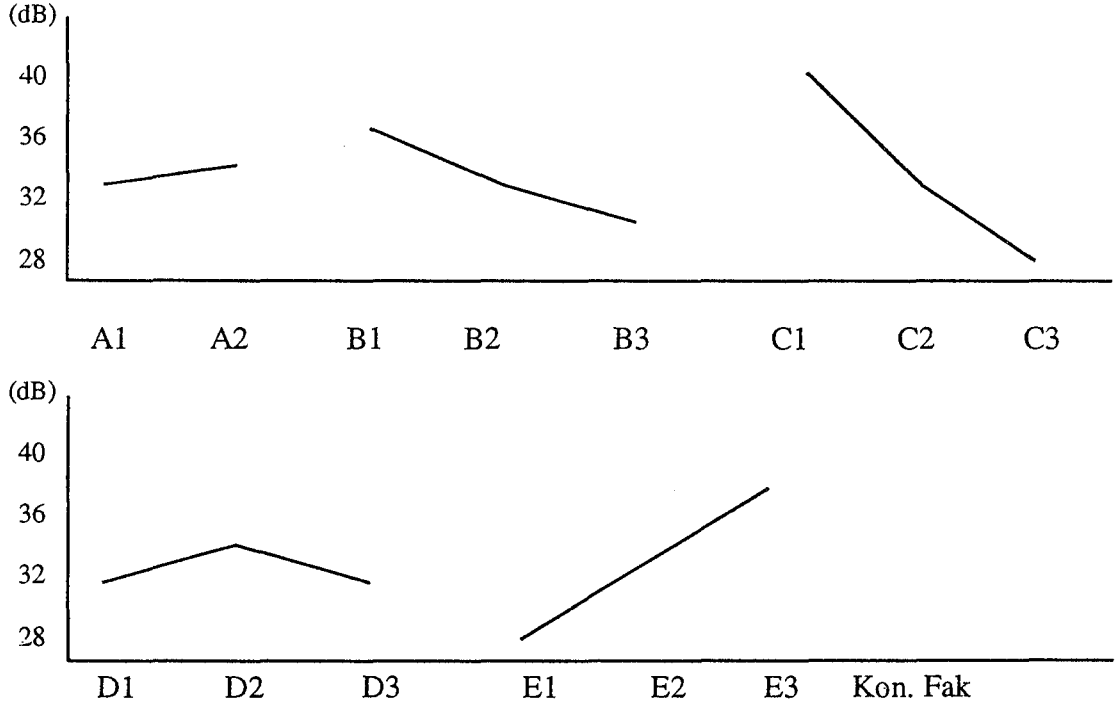
DEĞİŞKENLİK KAYNAĞI	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	Katkı Yüzdesi
Kabarcık yüzeyi alanı (A)	10.09	1	10.09	
Çözelti sıcaklığı (B)	87.50	2	43.75	9.94
Gaz akış hızı (C)	461.55	2	230.77	55.72
Karıştırma hızı (D)	6.10	2	3.05	
Çözelti derişimi (E)	233.30	2	116.65	27.79
Hata	18.42	8	2.30	
Birleştirilmiş Hata	(34.61)	(11)	(3.15)	(6.55)
<b>TOPLAM</b>	<b>816.96</b>	<b>17</b>	<b>48.06</b>	<b>100.00</b>

Her iki performans karakteristiği için varyans analizi çizelgelerine bakıldığı zaman C (gaz akış hız), E (çözelti derişimi) ve B (çözelti sıcaklığı) kontrol faktörlerinin etkili olduğu ve tüm bu kontrol faktörlerinin incelenmesinin faydalı olduğu görölmektedir. Diğer kontrol faktörleri olan kabarcık yüzey alanı ve karıştırma hızı performans karakteristikleri üzerinde etkili olmadıkları için incelemeye değer değildir, fakat maliyet söz konusu olunca bu kontrol faktörleri de dikkate alınmalıdır.

Performans istatistiği gibi en iyi faktör düzeylerinin belirlenmesinde temel araçlardan biri olan faktör grafikleri, herbir kontrol faktörünün performans istatistiklerine olan etkilerini görsel olarak ortaya koymuştur. Bu grafiklerin (şekil 5.1., 5.2) çizilmesinde de aynı bilgisayar paket programı kullanılmıştır. [36]



Şekil 5.1. Çözeltinin doygunluğa ulaşma süresi için kontrol faktörleri performans istatistiği

Şekil 5.2. Çözeltinin SO<sub>2</sub>'i %95'in üzerindeki verimlerde tutma süresi üzerindeki etkileri için kontrol faktörleri performans istatistiği

Varyans analizi tabloları ve faktör grafikleri beraber değerlendirmeye alındığı zaman performans istatistiği çözeltinin doygunluğa ulaşma süresinin enbüyüklenmesi için en iyi kontrol faktörleri kombinasyonu A<sub>2</sub> B<sub>1</sub> C<sub>1</sub> D<sub>2</sub> E<sub>3</sub>

şeklinde belirlenmiştir. Bunun anlamı, gaz kabarcığı yüzey alanı  $>0,8 \text{ mm}^2$ , çözelti sıcaklığı  $35 \text{ }^\circ\text{C}$ , gaz akış hızı  $1.5 \text{ slm}$ , karıştırma hızı  $500 \text{ dev/dak}$  ve çözelti derişimi  $0.5 \text{ M}$  olduğu zaman söz konusu performans istatistiği en büyük değerine ulaşacak anlamına gelmektedir. Diğer performans karakteristiği olan çözeltinin kükürtdioksit gazını yüksek verimlerde tutma süresinin enbüyüklenmesi için de en iyi kontrol faktörleri kombinasyonu birinci performans karakteristiği ile aynı oluşmuştur. Bu durum, değerlendirmeyi kolaylaştırmasına rağmen dikkat edilmesi gereken diğer bir konuda maliyetlerdir. Son değerlendirmeye yardımcı olması amacı ile tüm kontrol faktörlerinin her bir düzeyi için hem performans istatistiklerinin hem de maliyetlerin katıldığı Çizelge 5.4. oluşturulmuştur. Deneylerin laboratuvar ortamında yapılmasından dolayı maliyetler hakkında kesin rakamlar vermek zordur. Gaz kabarcığının temas yüzey alanı incelendiği zaman, gazın çözelti içine  $0,8 \text{ mm}^2$ 'den daha büyük yüzey alanı olan kabarcıklar şeklinde verilmesinin daha az maliyeti olacaktır. Çünkü gaz-çözelti temas yüzeyi alanının artırılması ek maliyetleri de beraberinde getirmektedir.  $\text{SO}_2$  giderim proseslerinde  $\text{SO}_2$ 'in yüksek etkinliklerde giderilebilmesi için absorpsiyon sıcaklığının düşük olması gerekmektedir çünkü,  $\text{SO}_2$ 'nin bir çözelti içerisindeki absorpsiyonu sıcaklıkla ters orantılıdır. Ancak çözelti ile  $\text{SO}_2$  içeren sıcak baca gazının yıkanması sırasında çözeltinin sıcaklığı artmaktadır, bu sebeple absorpsiyon etkinliğinin artırılması için çözelti sıcaklığının düşürülmesi gerekmektedir. Bu amaç için çeşitli soğutma sistemleri kullanılabilir fakat bu gibi sistemler beraberinde maliyeti de getirmektedir. Gaz akış hızının düşürülebilmesi için özel ekipmanların sisteme eklenmesi gerekmektedir bu da ekstra maliyet demektir. Karıştırma hızı arttıkça kullanılan enerji de artar, böylece maliyet de artar. Çözelti derişimini arttırmak için daha fazla kimyasal madde kullanılmalıdır. Kullanılan kimyasal madde miktarı arttıkça maliyet de artmaktadır.

Buna göre, performans karakteristiklerini enbüyükleyen en iyi kontrol faktörleri kombinasyonu  $A_2 B_1 C_1 D_1 E_3$  olarak belirlenmiştir. Karıştırma hızı etkili bir kontrol faktörü olmadığı için maliyetin en az olduğu karıştırma hızı seçilmiştir. Burada maliyetin en az olduğu karıştırma hızı  $200 \text{ dev/dak}$  ile birinci düzeydir ( $D_1$ ). Deneyleri yapılan kontrol faktörleri kombinasyonları Çizelge 4.2'

de incelendiği zaman belirlenen en iyi kontrol faktörü kombinasyonunun bulunmadığı görülmüştür.

Belirlenen en iyi kontrol faktör düzeyleri için deney yapılmamış olmasına rağmen tahmini ortalama performans değeri belirlenebilir. Böylece, gerçek deney yapılmadan önce performansların alacağı değer hakkında bilgi elde edilebilmektedir.

Çizelge 5.4. Kontrol faktör düzeylerinin performans istatistikleri ve maliyetleri

Kontrol Faktörleri	Düzye	Maliyet	Çözeltinin doygunluğa ulaşma süresi (dak.)		Çözeltinin SO <sub>2</sub> 'I %95'in üzerindeki verimlerde tutma süresi, dak.	
			Ortalama	S/N	Ortalama	S/N
Gaz Teması, A	<0,8	Çok	194.83	44.87	59.67	33.43
	>0,8	Az	238.78	44.95	81.67	34.93
Çözelti Sıcaklığı, B	35	Çok	243.83	45.93	91.17	36.94
	50	↑	232.67	44.55	75.83	34.04
	65	Az	173.92	44.24	45.00	31.55
Gaz Akış Hızı, C	1.5	Çok	346.92	49.64	127.25	40.65
	3.0	↑	177.42	44.01	54.67	33.61
	5.0	Az	126.08	41.07	30.08	28.28
Karıştırma Hızı, D	200	Az	176.75	44.15	59.42	33.75
	500	↓	233.75	45.73	72.00	35.00
	800	Çok	239.92	44.85	80.58	33.79
Çözelti Derişimi, E	0.10	Az	107.17	39.88	37.00	29.84
	0.25	↓	195.17	45.08	61.75	34.03
	0.50	Çok	348.08	49.75	113.25	38.66

Ortalama performans değerini bulmak için istatistiksel bir formül kullanılmış ve çözeltinin doygunluğa ulaşma süresi için ortalama performans değeri 487.12 dak. ve çözeltinin SO<sub>2</sub>'i %95'in üzerindeki verimlerde tutması için ortalama performans değeri 201.33 dak. olarak bulunmuştur.

İstatiksel bir yolla hesaplanan değerlerin doğruluğunu denemek amacı ile doğrulama deneyleri yapılmıştır. Belirlenen en iyi faktör düzeyleri kombinasyonu iki kere tekrarlanmış ve elde edilen sonuçlar Çizelge 5.5'de verilmiştir.

Çizelge 5.5. Doğrulama deneyi sonuçları

Performans Karakteristiği	Deney No		Ortalama Değer	S / N
	1	2		
Çözeltilerin doygunluğa ulaşma süresi (dak.)	490	532	511	54.15
Çözeltilerin SO <sub>2</sub> 'i %95'in üzerindeki verimlerde tutma süresi (dak.)	185	203	194	45.73

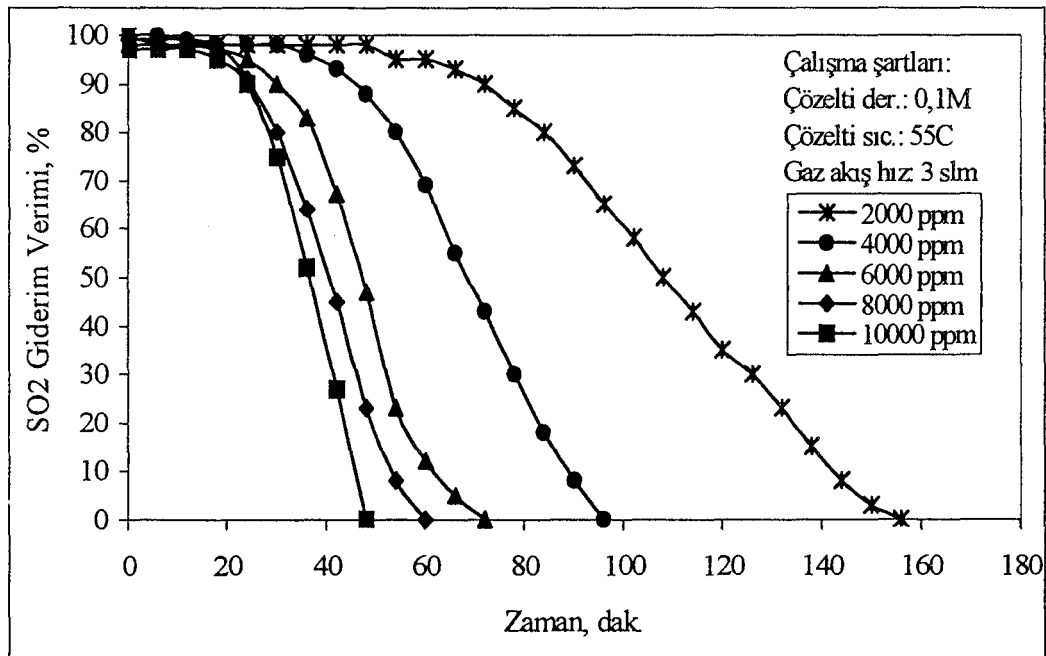
Deneylerin sonucunda belirlenen kontrol faktörleri düzeylerine göre performans karakteristiklerinin beklenen değerleri aldığı görülmüştür. Böylece, deneylerin sonucunda belirlenen kontrol faktörleri ve düzeylerinin doğru seçildiği ve deneylerin başından itibaren yapılan varsayımların doğru olduğu kararına varılmıştır. Laboratuvar çalışmalarının sonunda, Taguchi yöntemi ile elde edilen sonuçlar söz konusu laboratuvar şartları altında geçerlidir. Sitrata prosesinin Taguchi yöntemi ile eniyilenmesi sonucunda elde edilen sonuçlar pilot bir tesis kurularak ya da bir termik santralin küçük bir bölümünde uygulanarak daha da verimli ve gerçekçi duruma getirilebilir.

## 5.2. SO<sub>2</sub>'in Tribasic Sodyum Sitrata Çözeltisinde Absorplanması ile İlgili Çalışmalara ait Deneysel Bulgular

Bu bölümde 5.1. bölümünde bahsedilen Taguchi Yönteminden elde edilen veriler ışığında yapılan SO<sub>2</sub>'in Tribasic Sodyum Sitrata çözeltilerinde absorplanması ile ilgili deneysel çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalar sırasında

çözelti karıştırma hızı 400 dev./dak'da sabit tutulmuş ve gaz, çapı 0,5 mm'den daha büyük kabarcıklar halinde çözeltiliye verilmiştir.

Yapılan absorpsiyon çalışmalarında, 0,1M, 0,25M ve 0,5M derişimindeki Tribasic Sodyum Sitrat çözeltileri, 35°C, 45°C, 55°C ve 65°C'lik absorpsiyon sıcaklıkları, 1,5 slm, 3,0 slm ve 5,0 slm'lik gaz akış hızları ve basınçlı tüplerde bulunan SO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> ve hava kompresöründen sağlanan hava ile MKS marka, bir PID kontrollü çoklu gaz hazırlama cihazı kullanılarak laboratuvar ortamında hazırlanan sırasıyla 2000 ppmv, 4000 ppmv, 6000 ppmv, 8000 ppmv ve 10000 ppmv SO<sub>2</sub> içeren simule baca gazları, Tribasic Sodyum Sitrat'ın sulu çözeltilerinin SO<sub>2</sub> absorplama kapasitesini belirlemek üzere kullanılmıştır. Bu çalışmalar sonucunda elde edilen sonuçlar zamana karşı yüzde SO<sub>2</sub> absorplama verimi olarak aşağıda verilen grafiklere geçirilmiştir.



Şekil 5.3. 0,1M'lık Tribasic Sodyum Sitrat çözeltisinin 55°C sıcaklıkta ve 3 slm gaz akış hızındaki SO<sub>2</sub> absorpsiyon verimi

Çözelti derişiminin SO<sub>2</sub> giderim verimine olan etkilerinin incelendiği bu bölümde, yapılan deneylere ait sonuçlar grafikler halinde Şekil 5.3., 5.4., ve 5.5'de sırasıyla verilmiştir. Şekil 5.3.'den de görülebileceği gibi, çözelti derişiminin 0,1M, çözelti sıcaklığının 55°C ve gaz akış hızının 3 slm olduğu şartlarda SO<sub>2</sub>

gazının derişimi 2000 ppm olduğunda, çözeltilinin giderme verimi ilk 60 dakika içerisinde %98 dolayında olmuş ve çözelti zamanla SO<sub>2</sub>'ce doyunluğa olarak 155 dakikada tamamen doyunluğa ulaşmıştır. Başlangıç çözelti pH'ı 9,8 iken bu değer deney sonunda 4,6'a düşmüştür.

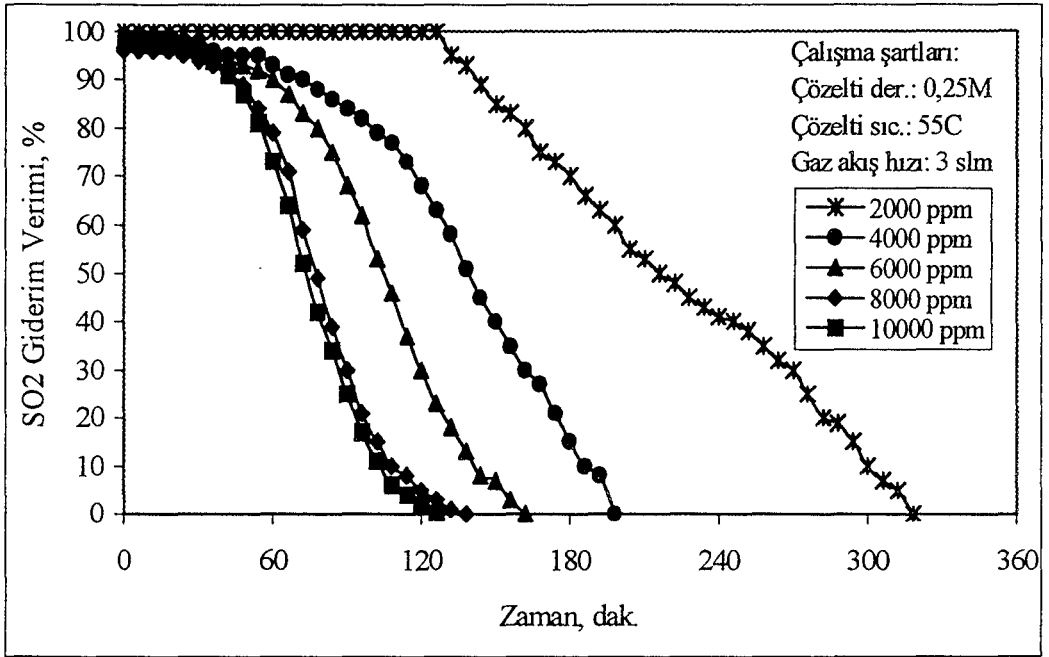
Aynı şartlarda 4000 ppm SO<sub>2</sub> gaz derişimlerinde yapılan deneyler sonucunda, çözelti 95 dakika sonunda doyunluğa ulaşmış ve başlangıç çözelti pH'ı 9,4 iken bu değer deney sonunda 4,6'a düşmüştür.

Aynı şartlarda 6000 ppm SO<sub>2</sub> gaz derişimlerinde yapılan deneyler sonucunda, çözelti 75 dakika sonunda doyunluğa ulaşmış ve başlangıç çözelti pH'ı 9,4 iken bu değer deney sonunda 4,6'a düşmüştür.

Aynı şartlarda 8000 ppm SO<sub>2</sub> gaz derişimlerinde yapılan deneyler sonucunda, çözelti 60 dakika sonunda doyunluğa ulaşmış ve başlangıç çözelti pH'ı 9,4 iken bu değer deney sonunda 4,6'a düşmüştür.

Aynı şartlarda 10000 ppm SO<sub>2</sub> gaz derişimlerinde yapılan deneyler sonucunda, çözelti 48 dakika sonunda doyunluğa ulaşmış ve başlangıç çözelti pH'ı 9,4 iken bu değer deney sonunda 4,5'e düşmüştür.

Sonuç olarak yapılan denemeler sonucunda gaz derişimi artarken, çözeltilinin doyunluğa ulaşma süresinin giderek azaltıldığı görülmüş, aynı zamanda deney sonundaki pH değerlerinin 4,5'in altına düşmediği tespit edilmiştir.



Şekil 5.4. 0,25M'lık Tribasic Sodyum Sitrata çözeltisinin 55°C sıcaklıkta ve 3 slm gaz akış hızındaki SO<sub>2</sub> absorpsiyon verimi

Şekil 5.4.'den görülebileceği gibi, çözelti derişiminin 0,25M, çözelti sıcaklığının 55°C ve gaz akış hızının 3 slm olduğu şartlarda SO<sub>2</sub> gazının derişimi 2000 ppm olduğunda, çözeltinin giderme verimi ilk 140 dakika içerisinde %100 dolayında olmuş ve çözelti zamanla SO<sub>2</sub>'ce doyunlaşarak 320 dakikada tamamen doyunluğa ulaşmıştır. Başlangıç çözelti pH'ı 9,5 iken bu değer deney sonunda 5,0'a düşmüştür.

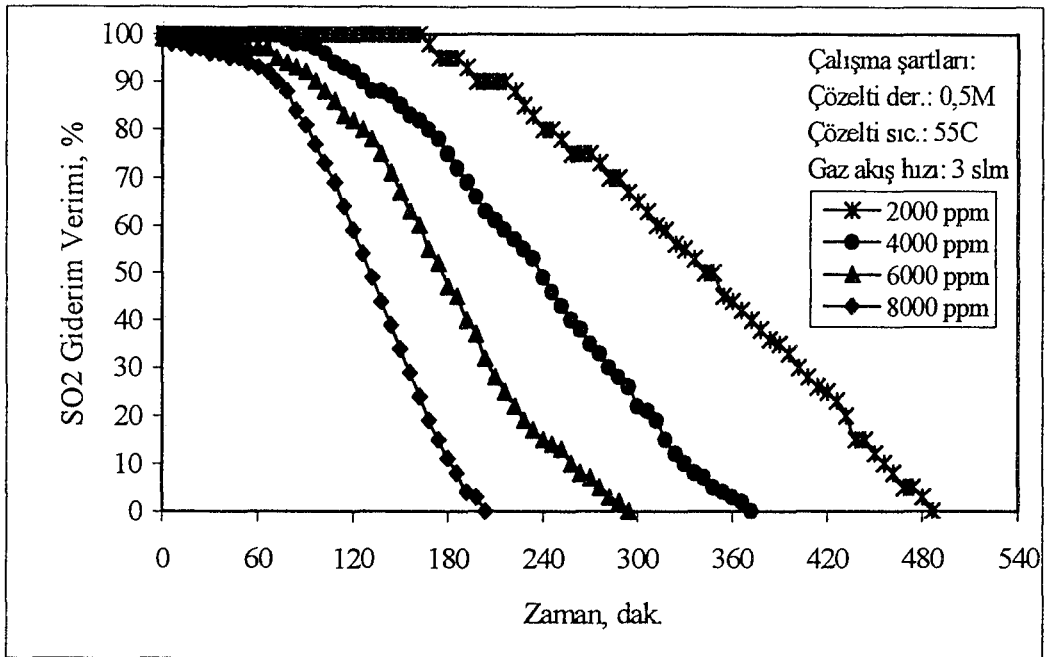
Aynı şartlarda 4000 ppm SO<sub>2</sub> gaz derişimlerinde yapılan deneyler sonucunda, çözelti 200 dakika sonunda doyunluğa ulaşmış ve başlangıç çözelti pH'ı 9,5 iken bu değer deney sonunda 5,0'a düşmüştür.

Aynı şartlarda 6000 ppm SO<sub>2</sub> gaz derişimlerinde yapılan deneyler sonucunda, çözelti 164 dakika sonunda doyunluğa ulaşmış ve başlangıç çözelti pH'ı 9,5 iken bu değer deney sonunda 4,9'a düşmüştür.

Aynı şartlarda 8000 ppm SO<sub>2</sub> gaz derişimlerinde yapılan deneyler sonucunda, çözelti 154 dakika sonunda doyunluğa ulaşmış ve başlangıç çözelti pH'ı 9,5 iken bu değer deney sonunda 4,8'e düşmüştür.

Aynı şartlarda 10000 ppm SO<sub>2</sub> gaz derişimlerinde yapılan deneyler sonucunda, çözelti 150 dakika sonunda doyunluğa ulaşmış ve başlangıç çözelti pH'ı 9,5 iken bu değer deney sonunda 4,7'e düşmüştür.

Deneyle sonucunda çözelti derişiminin artmasıyla doyunluğa ulaşma sürelerinin arttığı görülmüştür. Gözlenen bir diğer sonuç da 8000 ppm ve 10000 ppm'lik SO<sub>2</sub> gaz derişimleri için doyunluğa ulaşma sürelerinin birbirine oldukça yakın olduğudur. Bu sebeple bunlarda sonra yapılan deneylerde en fazla 8000 ppm SO<sub>2</sub> içeren gazlar kullanılmıştır.



Şekil 5.5. 0,5M'lık Tribasic Sodyum Sitrat çözeltisinin 55°C sıcaklıkta ve 3 slm gaz akış hızındaki SO<sub>2</sub> absorpsiyon verimi

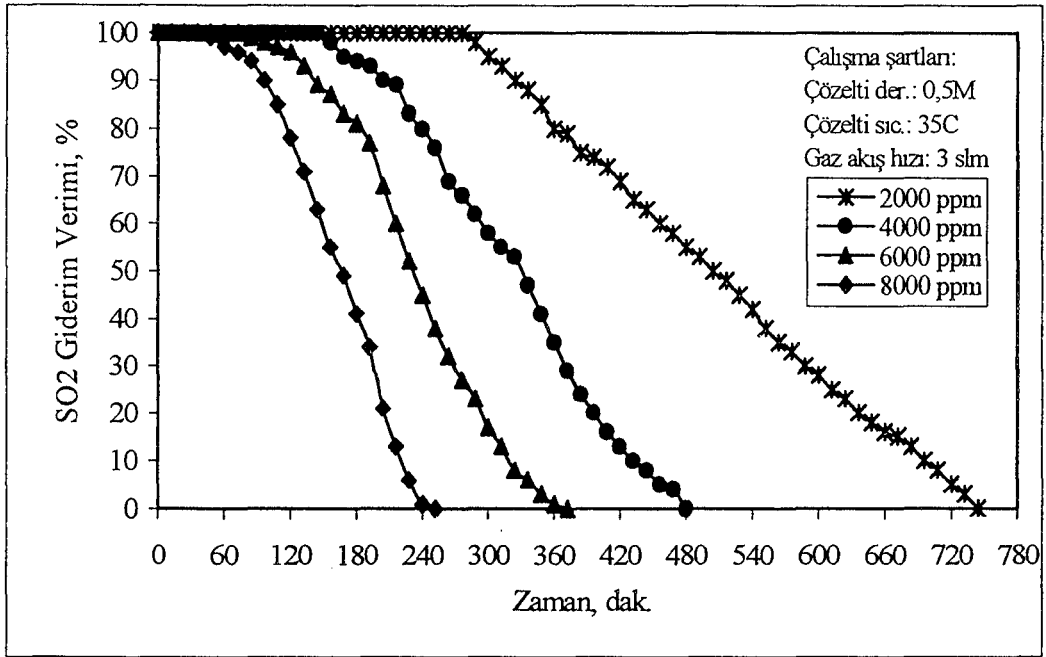
Şekil 5.5.'den görülebileceği gibi, çözelti derişiminin 0,5M, çözelti sıcaklığının 55°C ve gaz akış hızının 3 slm olduğu şartlarda SO<sub>2</sub> gazının derişimi 2000 ppm olduğunda, çözeltinin giderme verimi ilk 196 dakika içerisinde %100 dolayında olmuş ve çözelti zamanla SO<sub>2</sub>'ce doyunlaşarak 480 dakikada tamamen doyunluğa ulaşmıştır. Başlangıç çözelti pH'ı 9,9 iken bu değer deney sonunda 5,3'a düşmüştür.

Aynı şartlarda 4000 ppm SO<sub>2</sub> gaz derişimlerinde yapılan deneyler sonucunda, çözelti 372 dakika sonunda doyunluğa ulaşmış ve başlangıç çözelti pH'ı 9,9 iken bu değer deney sonunda 5,2'e düşmüştür.



Aynı şartlarda 6000 ppm SO<sub>2</sub> gaz derişimlerinde yapılan deneyler sonucunda, çözeltili 300 dakika sonunda doygunluğa ulaşmış ve başlangıç çözeltili pH'ı 9,9 iken bu değer deney sonunda 5,1'e dūřmüřtür.

Aynı şartlarda 8000 ppm SO<sub>2</sub> gaz derişimlerinde yapılan deneyler sonucunda, çözeltili 196 dakika sonunda doygunluğa ulaşmış ve başlangıç çözeltili pH'ı 9,9 iken bu değer deney sonunda 5,0'a dūřmüřtür.

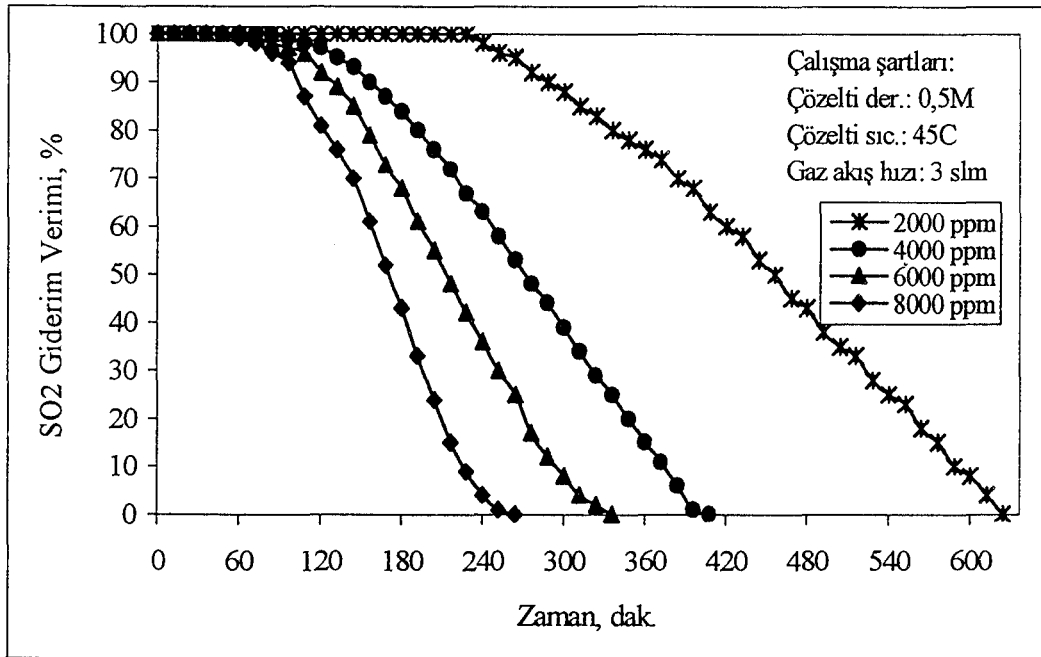


Aynı şartlarda 4000 ppm SO<sub>2</sub> gaz derişimlerinde yapılan deneyler sonucunda, çözeltili 480 dakika sonunda doygunluğa ulaşmış ve başlangıç çözeltili pH'ı 9,9 iken bu değer deney sonunda 5,0'a dūřmüřtür.

Aynı şartlarda 6000 ppm SO<sub>2</sub> gaz derişimlerinde yapılan deneyler sonucunda, çözeltili 360 dakika sonunda doygunluğa ulaşmış ve başlangıç çözeltili pH'ı 9,9 iken bu değer deney sonunda 4,8'e dūřmüřtür.

Aynı şartlarda 8000 ppm SO<sub>2</sub> gaz derişimlerinde yapılan deneyler sonucunda, çözeltili 240 dakika sonunda doygunluğa ulaşmış ve başlangıç çözeltili pH'ı 9,9 iken bu değer deney sonunda 4,7'e dūřmüřtür.

Yapılan deneyler sonucunda elde edilen verilerle daha önceki deney sonuçları karşılaştırıldığında çözeltili sıcaklığı azaldığında, çözeltilinin doygunluğa ulaşma süresi artmıştır.

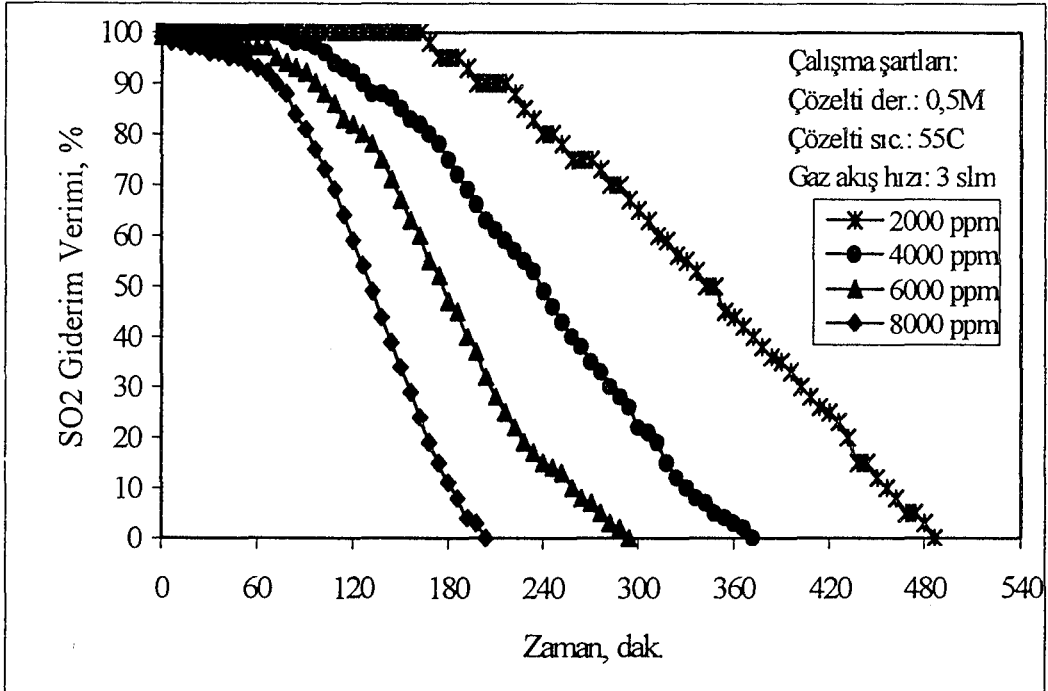


doygunluğa ulaşmıştır. Başlangıç çözelti pH'ı 9,9 iken bu değer deney sonunda 5,3'a düşmüştür.

Aynı şartlarda 4000 ppm SO<sub>2</sub> gaz derişimlerinde yapılan deneyler sonucunda, çözelti 420 dakika sonunda doygunluğa ulaşmış ve başlangıç çözelti pH'ı 9,9 iken bu değer deney sonunda 5,0'a düşmüştür.

Aynı şartlarda 6000 ppm SO<sub>2</sub> gaz derişimlerinde yapılan deneyler sonucunda, çözelti 330 dakika sonunda doygunluğa ulaşmış ve başlangıç çözelti pH'ı 9,9 iken bu değer deney sonunda 4,9'e düşmüştür.

Aynı şartlarda 8000 ppm SO<sub>2</sub> gaz derişimlerinde yapılan deneyler sonucunda, çözelti 250 dakika sonunda doygunluğa ulaşmış ve başlangıç çözelti pH'ı 9,9 iken bu değer deney sonunda 4,8'e düşmüştür.



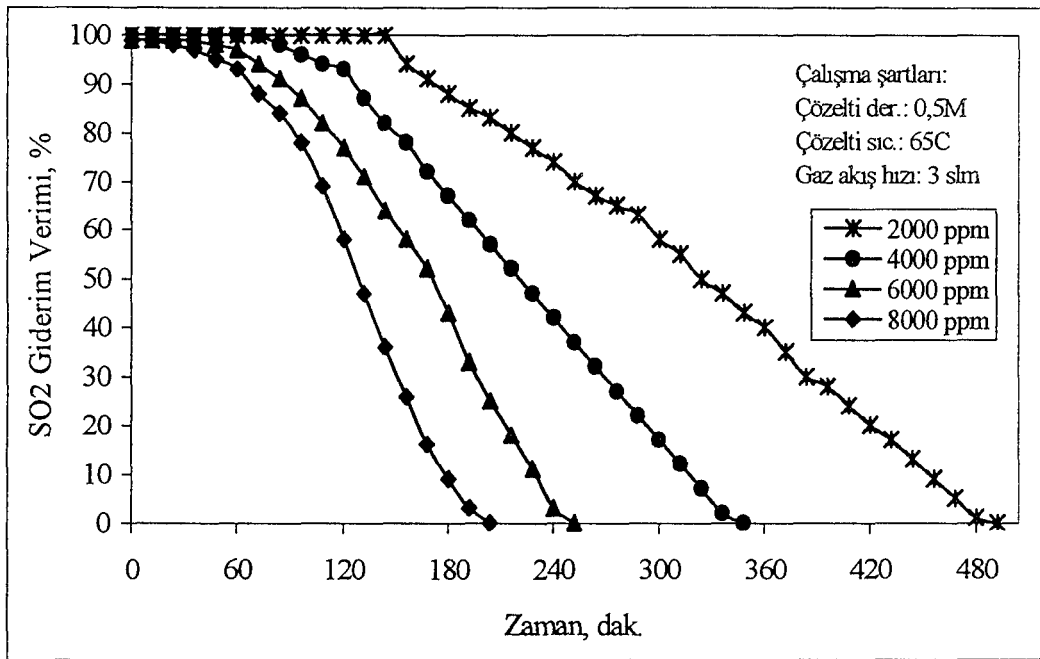
Şekil 5.8. 0,5M'lık Tribasic Sodyum Sitrat çözeltisinin 55°C sıcaklıkta ve 3 slm gaz akış hızındaki SO<sub>2</sub> absorpsiyon verimi

Şekil 5.8.'den görülebileceği gibi, çözelti derişiminin 0,5M, çözelti sıcaklığının 55°C ve gaz akış hızının 3 slm olduğu şartlarda SO<sub>2</sub> gazının derişimi 2000 ppm olduğunda, çözeltinin giderme verimi ilk 196 dakika içerisinde %100 dolayında olmuş ve çözelti zamanla SO<sub>2</sub>'ce doygunlaşarak 480 dakikada tamamen doygunluğa ulaşmıştır. Başlangıç çözelti pH'ı 9,9 iken bu değer deney sonunda 5,3'a düşmüştür.

Aynı şartlarda 4000 ppm SO<sub>2</sub> gaz derişimlerinde yapılan deneyler sonucunda, çözelti 372 dakika sonunda doyunluğa ulaşmış ve başlangıç çözelti pH'ı 9,9 iken bu değer deney sonunda 5,2'e düşmüştür.

Aynı şartlarda 6000 ppm SO<sub>2</sub> gaz derişimlerinde yapılan deneyler sonucunda, çözelti 300 dakika sonunda doyunluğa ulaşmış ve başlangıç çözelti pH'ı 9,9 iken bu değer deney sonunda 5,1'e düşmüştür.

Aynı şartlarda 8000 ppm SO<sub>2</sub> gaz derişimlerinde yapılan deneyler sonucunda, çözelti 196 dakika sonunda doyunluğa ulaşmış ve başlangıç çözelti pH'ı 9,9 iken bu değer deney sonunda 5,0'a düşmüştür.



Şekil 5.9. 0,5M'lik Tribasic Sodyum Sitrat çözeltisinin 65°C sıcaklıkta ve 3 slm gaz akış hızındaki SO<sub>2</sub> absorpsiyon verimi

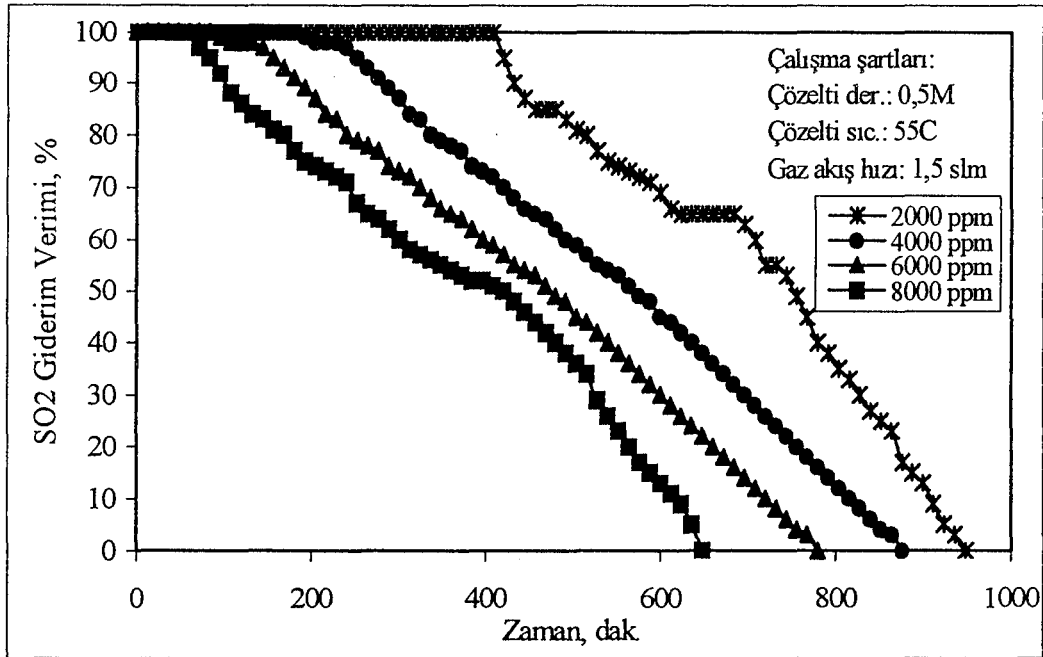
Şekil 5.9.'den görülebileceği gibi, çözelti derişiminin 0,5M, çözelti sıcaklığının 65°C ve gaz akış hızının 3 slm olduğu şartlarda SO<sub>2</sub> gazının derişimi 2000 ppm olduğunda, çözeltinin giderme verimi ilk 156 dakika içerisinde %100 dolayında olmuş ve çözelti zamanla SO<sub>2</sub>'ce doyunlaşarak 480 dakikada tamamen doyunluğa ulaşmıştır. Başlangıç çözelti pH'ı 9,9 iken bu değer deney sonunda 5,5'e düşmüştür.

Aynı şartlarda 4000 ppm SO<sub>2</sub> gaz derişimlerinde yapılan deneyler sonucunda, çözeltili 358 dakika sonunda doyunluğa ulaşmış ve başlangıç çözeltili pH'ı 9,9 iken bu değer deney sonunda 5,4'e dūřmüřtür.

Aynı şartlarda 6000 ppm SO<sub>2</sub> gaz derişimlerinde yapılan deneyler sonucunda, çözeltili 244 dakika sonunda doyunluğa ulaşmış ve başlangıç çözeltili pH'ı 9,9 iken bu değer deney sonunda 5,3'e dūřmüřtür.

Aynı şartlarda 8000 ppm SO<sub>2</sub> gaz derişimlerinde yapılan deneyler sonucunda, çözeltili 196 dakika sonunda doyunluğa ulaşmış ve başlangıç çözeltili pH'ı 9,9 iken bu değer deney sonunda 5,3'e dūřmüřtür.

Yapılan deneyler sırasında, sıcaklığın artmasıyla absorpsiyon ortamından buharlaşarak uzaklaşan çözeltili miktarında arttığı görülmüştür. Ancak buharlaşma kayıplarından meydana gelebilecek hataların önlenmesi için reaktörden gelen gazdaki çözeltili buharları, etrafında buzların bulunduğu bir soğutma-yoğuşturma sistemi kullanılarak yoğuşturulmuş ve 30'ar dakikalık periyotlarda absorpsiyon ortamına eklenmiştir. Bu yolla buharlaşma kayıpları en aza indirilmeye çalışılmıştır.



Şekil 5.10. 0,5M'lik Tribasic Sodyum Sitrat çözeltilisinin 55°C sıcaklıkta ve 1,5 slm gaz akış hızındaki SO<sub>2</sub> absorpsiyon verimi

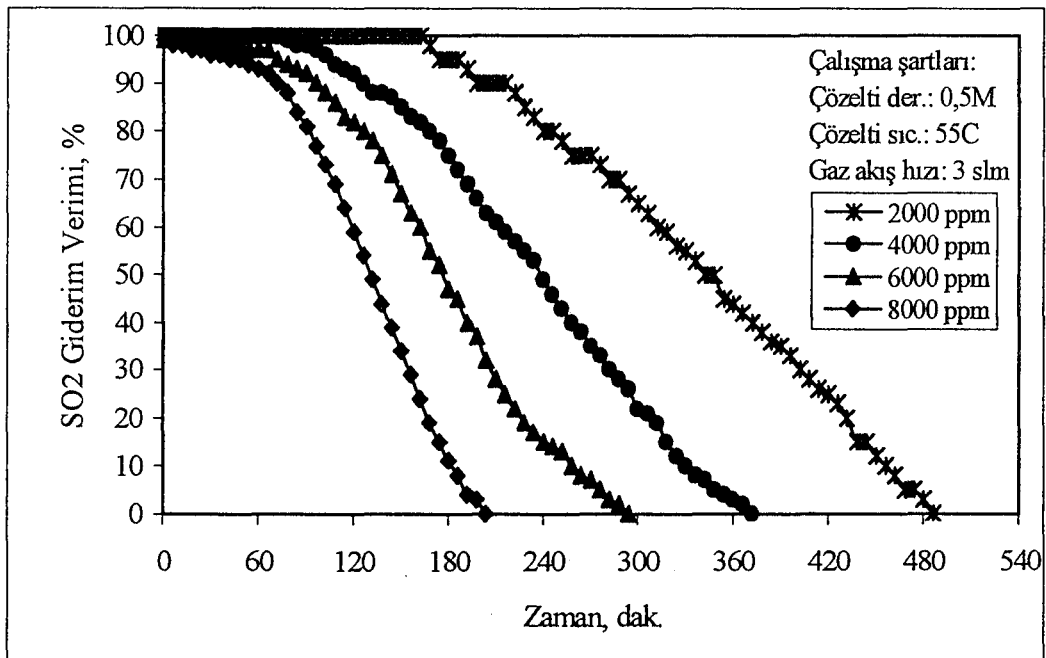
Gaz akış hızının SO<sub>2</sub> giderim verimine olan etkilerinin incelendiği bu bölümde, yapılan deneylere ait sonuçlar grafikler halinde Şekil 5.10., 5.11., ve

5.12'de sırasıyla verilmiştir. Şekil 5.10.'dan görülebileceği gibi, çözelti derişiminin 0,5M, çözelti sıcaklığının 55°C ve gaz akış hızının 1,5 slm olduğu şartlarda SO<sub>2</sub> gazının derişimi 2000 ppm olduğunda, çözeltinin giderme verimi ilk 480 dakika içerisinde %100 dolayında olmuş ve çözelti zamanla SO<sub>2</sub>'ce doyunlaşarak 960 dakikada tamamen doyunluğa ulaşmıştır. Başlangıç çözelti pH'ı 9,9 iken bu değer deney sonunda 5,5'e düşmüştür.

Aynı şartlarda 4000 ppm SO<sub>2</sub> gaz derişimlerinde yapılan deneyler sonucunda, çözelti 880 dakika sonunda doyunluğa ulaşmış ve başlangıç çözelti pH'ı 9,9 iken bu değer deney sonunda 5,2'e düşmüştür.

Aynı şartlarda 6000 ppm SO<sub>2</sub> gaz derişimlerinde yapılan deneyler sonucunda, çözelti 780 dakika sonunda doyunluğa ulaşmış ve başlangıç çözelti pH'ı 9,9 iken bu değer deney sonunda 5,1'e düşmüştür.

Aynı şartlarda 8000 ppm SO<sub>2</sub> gaz derişimlerinde yapılan deneyler sonucunda, çözelti 660 dakika sonunda doyunluğa ulaşmış ve başlangıç çözelti pH'ı 9,9 iken bu değer deney sonunda 4,9'a düşmüştür.



Şekil 5.11. 0,5M'lık Tribasic Sodyum Sitrat çözeltisinin 55°C sıcaklıkta ve 3 slm gaz akış hızındaki SO<sub>2</sub> absorpsiyon verimi

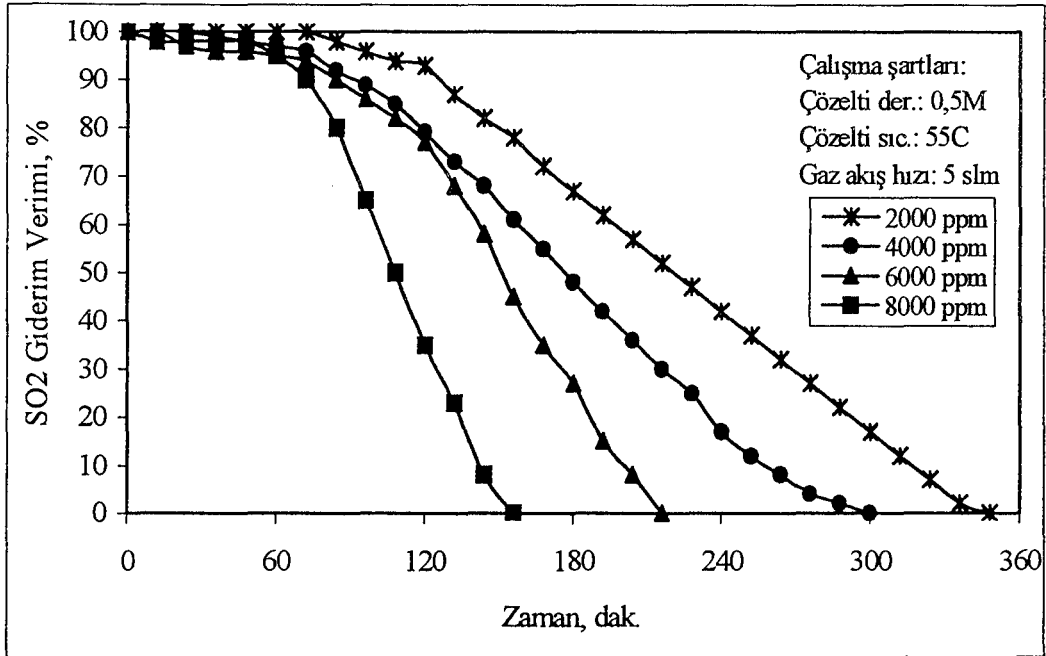
Şekil 5.11.'den görülebileceği gibi, çözelti derişiminin 0,5M, çözelti sıcaklığının 55°C ve gaz akış hızının 3 slm olduğu şartlarda SO<sub>2</sub> gazının derişimi

2000 ppm olduğunda, çözeltinin giderme verimi ilk 196 dakika içerisinde %100 dolayında olmuş ve çözelti zamanla SO<sub>2</sub>'ce doygunlaşarak 480 dakikada tamamen doygunluğa ulaşmıştır. Başlangıç çözelti pH'ı 9,9 iken bu değer deney sonunda 5,3'a düşmüştür.

Aynı şartlarda 4000 ppm SO<sub>2</sub> gaz derişimlerinde yapılan deneyler sonucunda, çözelti 372 dakika sonunda doygunluğa ulaşmış ve başlangıç çözelti pH'ı 9,9 iken bu değer deney sonunda 5,2'e düşmüştür.

Aynı şartlarda 6000 ppm SO<sub>2</sub> gaz derişimlerinde yapılan deneyler sonucunda, çözelti 300 dakika sonunda doygunluğa ulaşmış ve başlangıç çözelti pH'ı 9,9 iken bu değer deney sonunda 5,1'e düşmüştür.

Aynı şartlarda 8000 ppm SO<sub>2</sub> gaz derişimlerinde yapılan deneyler sonucunda, çözelti 196 dakika sonunda doygunluğa ulaşmış ve başlangıç çözelti pH'ı 9,9 iken bu değer deney sonunda 5,0'a düşmüştür.



Şekil 5.12. 0,5M'lik Tribasic Sodyum Sitrat çözeltisinin 55°C sıcaklıkta ve 5 slm gaz akış hızındaki SO<sub>2</sub> absorpsiyon verimi

Şekil 5.12.'den görülebileceği gibi, çözelti derişiminin 0,5M, çözelti sıcaklığının 55°C ve gaz akış hızının 5 slm olduğu şartlarda SO<sub>2</sub> gazının derişimi 2000 ppm olduğunda, çözeltinin giderme verimi ilk 90 dakika içerisinde %100 dolayında olmuş ve çözelti zamanla SO<sub>2</sub>'ce doygunlaşarak 350 dakikada tamamen

doygunluğa ulaşmıştır. Başlangıç çözelti pH'ı 9,9 iken bu değer deney sonunda 5,4'a düşmüştür.

Aynı şartlarda 4000 ppm SO<sub>2</sub> gaz derişimlerinde yapılan deneyler sonucunda, çözelti 300 dakika sonunda doygunluğa ulaşmış ve başlangıç çözelti pH'ı 9,9 iken bu değer deney sonunda 5,3'e düşmüştür.

Aynı şartlarda 6000 ppm SO<sub>2</sub> gaz derişimlerinde yapılan deneyler sonucunda, çözelti 210 dakika sonunda doygunluğa ulaşmış ve başlangıç çözelti pH'ı 9,9 iken bu değer deney sonunda 5,1'e düşmüştür.

Aynı şartlarda 8000 ppm SO<sub>2</sub> gaz derişimlerinde yapılan deneyler sonucunda, çözelti 154 dakika sonunda doygunluğa ulaşmış ve başlangıç çözelti pH'ı 9,9 iken bu değer deney sonunda 5,0'a düşmüştür.

Tribasic Sodyum Sitrata'nın sulu çözeltilerinde SO<sub>2</sub>'nin absorplanmasıyla ilgili olarak yapılan bütün bu deneyler sonucunda, çözelti derişiminin artmasıyla çözeltilerin SO<sub>2</sub> ile doygunluğa ulaşma süresinin arttığı, çözelti sıcaklığı ve gaz akış hızlarının artmasıyla da çözeltilerin SO<sub>2</sub> ile doygunluğa ulaşma süresinin azaldığı görülmüştür.

Buna göre SO<sub>2</sub>'nin Tribasic Sodyum sitrat'ın sulu çözeltilerinde en fazla miktarda absorplanmasının yüksek çözelti derişiminde, düşük sıcaklık ve akış hızlarında olacağı görülmüştür. Ancak endüstriyel ölçekli bir SO<sub>2</sub> giderim tesisi düşünöldüğünde ve yatırım ve işletme maliyetleri göz önüne alındığında söz konusu bu parametrelerle ilgili olarak daha ayrıntılı bir optimizasyona gitmek en iyi çözüm yolu olacaktır.



## 6. SONUÇ, TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Ülkemizde linyitlerin evlerde ısınma, endüstride ve termik santrallerde enerji üretme amaçlı kullanımı, partikül, SO<sub>2</sub> ve NO<sub>x</sub> şeklinde hava kirliliğine neden olan kaynakların başında gelmektedir. Bu kaynaklar içerisinde en önemlisi, artan enerji ihtiyacını karşılamak için, özellikle endüstrinin diğer kesimlerinde değerlendirme imkanı bulunmayan düşük kalorili, kükürt, kül ve rutubet oranı yüksek linyitleri kullanan termik santrallerdir.

Bu termik santrallerle, bir taraftan kendi öz kaynaklarımızı kullanarak elektrik enerjisi üretilirken, diğer taraftan partikül, SO<sub>2</sub> ve NO<sub>x</sub> şeklindeki kirletici emisyonlar yaratılmakta ve bu nedenle de yürürlükteki hava kalitesinin korunmasına yönelik yönetmelikler uyarınca özellikle baca gazı SO<sub>2</sub> giderim tesislerinin kurulması zorunluğu ortaya çıkmaktadır.

Bu tez çalışması kapsamında genel olarak SO<sub>2</sub> giderim tesisleri hakkında bilgiler verilmiş ve Sitrata yöntemiyle ilgili olarak, prosesin kimyasından başlanarak ekonomisine kadar geniş bir literatür bilgisi sunulmuştur.

Bu bölümlerdeki literatür bilgilerinden de faydalanarak SO<sub>2</sub>'in Tribasic Sodyum Sitrata'nın sulu çözeltilerinde absorplanmasındaki en etkin parametreler Taguchi yöntemi kullanılarak bulunmuştur. Bu yöntem kullanılarak yapılan teorik ve pratik çalışmalar birbirlerini destekler nitelikte olmuştur.

Absorpsiyon çalışmaları sırasında Tribasic Sodyum Sitrata'nın sulu çözeltilerinin SO<sub>2</sub> 'i yüksek verimlerde tuttuğu görülmüştür. Buradan elde edilen sonuçlarla eldeki literatür bilgileri uyum içerisinde.

Her ne kadar Sitrata prosesi rejeneratif bir yöntem olsa da bu tez çalışması kapsamında rejenerasyon çalışmaları yapılamamıştır.. İleride bu Sitrata prosesi ile ilgili olarak yapılacak çalışmalarda mutlaka rejenerasyonla ilgili çalışmalara yer verilmelidir.

## 7. KAYNAKLAR

1. KAYTAKOĞLU, S., *Azot Oksitlerin İki ve Üç Fazlı Sistemlerde Fiziksel ve Kimyasal Yolla Giderilmesi ve Giderme Yöntemlerinin Karşılaştırılması*, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir, 1991.
2. KAYTAKOĞLU, S., VAR, F., ÖCAL, S.E., AKYALÇIN, L., SÜNEL, F. ve ADAR, N., *Fosil Yakıt Kullanımından Kaynaklanan SO<sub>2</sub> Emisyonunu Giderici Yöntemlerin ve İlgili Parametrelerin Araştırılması ve Giderme Yöntemlerinin Karşılaştırılması*, Sonuç Raporu, Anadolu Üniversitesi Araştırma Fonu Projesi, Eskişehir, 1997.
3. İNCECİK, S., *Hava Kirliliği*, İTÜ Uçak ve Uzay Bilimleri Fakültesi, Meteoroloji Mühendisliği Bölümü, ss. 945, 1994.
4. ANONİM, *2000'li Yıllara Doğru Çevre*, T.C. Çevre Bakanlığı, ss 441, 1991.
5. İNCECİK, S., *İstanbul'da SO<sub>2</sub> Episodları Esnasında Meteorolojik Koşullar*, İTÜ Uçak ve Uzay Bilimleri Fakültesi, Meteoroloji Mühendisliği Bölümü, Bildiriler Kitabı, 65-72, 1995
6. ANONİM, *Rio Deklerasyonu*, 1992.
7. KARA, S., KAYA, M., DÖĞEROĞLU, T., VAR, F., MUTLU, H., ÇENGEL, A., NEVRUZ, Y., KÖSEOĞLU, O., ERTÜN, T., BİLGİKOCA, Ş., MENKÜ, İ., *1995-1996 Kış Sezonunda Eskişehir'de Hava Kalitesinin İyileştirilmesi Amacıyla Konutlarda Yakılacak Kömürlerin Cins ve Kalitelerinin Tespiti*, Komisyon Raporu, Şubat, Eskişehir, 274 s. 1995.
8. BOSCAK, V., *SO<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub> Removal From Flue Gases of Coal Burning Utilities*, Uluslararası Yanmadan Kaynaklanan Hava Kirliliğinin Kontrolü Sempozyumu Bildiriler Kitabı (Ed. A. Durmaz, Y. Ercan), Ankara, 13-25 Eylül, ss. 197-234. 1987.
9. AKYALÇIN, L., ÖCAL, S.E., VAR, F., KAYTAKOĞLU, S., *Fosil Yakıt Kullanımından Kaynaklanan SO<sub>2</sub> Emisyonunu Giderici Yöntemlerin Araştırılması*, Isparta'da Hava Kirliliği ve Doğal Gaz 97, ss 73-90, 27-29 Kasım 1997.
10. ERCAN, T., *Termik Santraller ve Çevre Sorunları*, Enerji Dünyası, Eylül Sayısı, ss. 21-25, 1996.

11. ANONİM, *Türkiye Elektrik Kurumu, Çayırhan Termik Santrali, Baca Gazı Kükürt Arıtma Tesisi Broşürü*, 12 s, 1992.
12. DOĞU, G., ERCAN, Y., DURMAZ, A., ÇULFAZ, M., *Baca Gazı Desülfürizasyon Proseslerinin Genel Değerlendirilmesi*, Yanma ve Hava Kirliliği Kontrolü 1. Ulusal Sempozyumu Bildiriler Kitabı (Ed. G. Doğu, B. Z. Uysal, M. Çulfaz), Ankara, 10-12 Haziran, ss. 228-254, 1991.
13. PEHLİVAN, D., PEKER, İ., *Kömürden Piritik Kükürt Giderilmesi*, Isı Bilimi ve Tekniği Dergisi, 12 (1), ss. 25-28, 1989.
14. OĞUZ, M., *Bakır-2-klorür Kullanılarak Linyitlerden Kükürt Uzaklaştırılması*, Doğa-Tr. J. of Engineering and Environmental Sciences, 15 (1991), ss. 212-224, 1991.
15. KAYTAKOĞLU, S., DÖĞEROĞLU, T., KARA, S., *Yanma Kökenli Kükürt Oksit ve Azot Oksit Gazlarının Birincil ve İkincil Kontrol Yöntemleri ve Bireysel/Birlikte Giderme Teknolojilerinin Karşılaştırılması*, Yanma ve Hava Kirliliği Kontrolü 1. Ulusal Sempozyumu Bildiriler Kitabı (Ed. G. Doğu, B. Z. Uysal, M. Çulfaz), Ankara, 10-12 Haziran, ss. 255-275, 1991.
16. SELÇUK, N., SOMER, T.G., *Baca Gazlarından Kükürtdioksiti Giderme Yöntemleri*, Isı Bilimi ve Tekniği Dergisi, 10 (2), ss. 35-40, 1987.
17. MÜEZZİNOĞLU, A., *Hava Kirliliğinin Kontrolü ve Esasları*, Dokuz Eylül Üniversitesi Yayınları, ss. 290, 1987.
18. DURMAZ, A., *Türkiye'nin Enerji Altyapısı ve Hava Kirliliği*, Uluslararası Yanmadan Kaynaklanan Hava Kirliliğinin Kontrolü Sempozyumu, Bildiriler Kitabı (Ed. A. Durmaz, Y. Ercan), Ankara, 13-25 Eylül, ss. 36-44, 1987.
19. DUTTA, B. K., BASU, R. K., PANDİT, A. AND PARTHASARATHİ, R., *Absorption of SO<sub>2</sub> in Citric Acid-Sodium Citrate Buffer Solution*, Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 26, No: 7, pp.1291-1296, 1987.
20. ERGA, O., *The ELSORP Process- A new Regenerable Process for SO<sub>2</sub> Recovery*, UNIPED/IEA Conference on Thermal Power Generation and The Environment, 1-3 September, Hamburg, Germany, 16 p, 1993.
21. DOĞU, G., ÖLMEZ, G., DOĞU, T., *Püskürtmeli Kurutucuda Kükürtdioksit Tutulması* Yanma ve Hava Kirliliği Kontrolü 1. Ulusal Sempozyumu,

- Bildiriler Kitabı (Ed. G.Doğu, B. Z. Uysal, M. Çulfaz), Ankara, 10-12 Haziran, ss. 296-321, 1991.
22. GÜLDÜR (UÇAR), Ç., DOĞU, G., DOĞU, T, *Kükürtdioksitin Sabit Yataklı Bir Filtrede Trona İle Tutulması, Yanma ve Hava Kirliliği Kontrolü 2. Ulusal Sempozyumu*, Bildiriler Kitabı (Ed. S. Kara), Eskişehir, 27-29 Eylül, ss 517-522, 1993.
23. NISSEN, W. I, CROCKER,L., ODEN, L.L., *The Citrate For Flue Gas Desulfurization*, USBM, RI8540, 23, 1981.
24. EPRI Report, pp. 3.268-3.277, 1989.
25. ERGA, O., *A New Regenerable Process for the Recovery of SO<sub>2</sub>*, Chem. Eng. Tech., 11, pp. 402-407, 1988.
26. MARCHANT, W. N.;MAY, S. L.;MOORE, B. W.;SIMPSON, W. W., *The Chemical Reactions of Sulfur In The Citrate Process For Flue Gas Desulfurization*, USBM, p23,1981
27. MARCHANT, W. N.;MAY, S. L., SIMPSON, W. W.,ET AL., *Analytical Chemistry Of The Citrate Process For Flue Gas Desulfurization*, USBM, p20,1980
28. LIEN, R.H.; MARTIN,D.A.;NISSEN,W. I., *Flue Gas Desulfurization By The Modified Citrate Process*, USBM, p19, 1979
29. ROSENBAUM, J. B. ,MCKINNEY, W. A., BEARD, H. R., ET AL, *Sulfur Dioxide Emission Control By Hydrojen Sulfide Reaction In Aqueous Solution. The Citrate System*, USBM, p31, 1973
30. LIEN, R.H.,*Stripping SO<sub>2</sub>-Loaded Citrate Solutions With Pressurized Steam*, USBM, p8, 1982.
31. MCKINNEY,W.A., NISSEN,W.I., ELKINS,D.A., ROSENBAUM,J.B., *Pilot Plant Testing Of The Citrate Process For so<sub>2</sub> Emission Control*, USBM, p19, 1974.
32. NISSEN, W.I., CROCKER, L.,MARTIN, D.A., *Lead Smelter Flue Gas Desulfurization By The Citrate Process.*, p30, 1976.
33. NISSEN, W.I., MADENBURG, R.S., *Citrate Process Demonstration Plant Design*, p16, 1979.

34. KATELL, S., MOREL, W.C., *An Evaluation Of A Citrate Absorption Process For The Removal Of SO<sub>2</sub> From The Flue Gas*, p13, 1972.
35. PHILLIP J.ROSS., *Taguchi Techniques For Quality Engineering*, McGraw-Hill, p280, 1988.
36. KAĞNICIOĞLU, C. H., *Üretim Öncesi Kalite Kontrolunda Taguchi Yöntemi Ve Kükürtdioksit Giderici Sitrata Yöntemine Uygulanması.*; Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir, 1998