

**BACA GAZINDAN KÜKÜRT  
DİOKSİTİN ELEKTROKİMYASAL  
YÖNTEMLE GİDERİLMESİ**

**Ümran TEZCAN ÜN  
Doktora Tezi**

**Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı  
2001**

## JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Ümran Tezcan Ün'ün Baca Gazından Kükürt Dioksitin Elektrokimyasal Yöntemle Giderilmesi başlıklı Kimya Mühendisliği Anabilim Dalındaki, Doktora tezi ~~10.07.2001~~.....tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Adı Soyadı

İmza

Üye (Tez Danışmanı): Prof. Dr. Ülker BAKIR ÖĞÜTVEREN

Üye : Prof. Dr. Ö. Mete KOÇKAR

Üye : Doç. Dr. Süleyman KAYTAKOĞL

Üye : Y.Doç. Dr. Sait YORGUN

Üye : Y.Doç. Dr. A. Savaş KOPARAL

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunun ~~11.07.2001~~.....tarih ve ...~~23/1~~..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

**ÖZET****Doktora Tezi****BACA GAZINDAN KÜKÜRT DİOKSİTİN ELEKTROKİMYASAL  
YÖNTEMLE GİDERİLMESİ****ÜMRAN TEZCAN ÜN****Anadolu Üniversitesi****Fen Bilimleri Enstitüsü****Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı****Danışman: Prof. Dr. Ülker BAKIR ÖĞÜTVEREN****II. Danışman: Y. Doç. Dr. A. Savaş KOPARAL****2001**

Bu çalışmada kükürt dioksitin baca gazından elektrokimyasal yükseltgenme ile giderilmesi ve sülfürik asit olarak geri kazanılması çalışılmıştır. Bu amaçla akım yoğunluğunun, gaz akış hızının, elektrolit akış hızının, SO<sub>2</sub> başlangıç derişiminin, sıcaklığın, gaz karışım bileşenlerinin, elektrolit derişiminin ve deney süresinin giderim yüzdesine, akım verimine ve enerji tüketimine etkileri belirlenmiş, kütle aktarım katsayıları hesap edilmiştir. Düşük elektrot alanında ve yüksek debilerde çalışmaya uygun olacak şekilde tasarlanmış olan reaktörde yaklaşık %100 giderime ulaşılmış, düşük enerji tüketimi ve yüksek akım verimleri elde edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler: Elektrokimyasal Yükseltgeme, Kükürt Dioksit, Gaz  
Saflaştırma, Asit Deriştirme, Yanma Gazı**

**ABSTRACT****PhD Thesis****REMOVAL OF SULFUR DIOXIDE FROM FLUE GASES BY AN  
ELECTROCHEMICAL METHOD****ÜMRAN TEZCAN ÜN****Anadolu University****Graduate School of Natural and Applied Sciences****Chemical Engineering Program****Supervisor: Prof. Dr. Ülker BAKIR ÖĞÜTVEREN****Asst. Supervisor: Asst. Prof. Dr. A. Savaş KOPARAL****2001**

**In this study, sulfur dioxide removal from flue gases by electrochemical oxidation and recovery as sulfuric acid were studied. For this purpose, effects of current density, gas flow rate, electrolyte flow rate, initial concentration of SO<sub>2</sub>, temperature, components of gas mixture, electrolyte concentration, and duration of experiment on the removal efficiency, current efficiency and energy consumption were determined, and mass transfer coefficients were calculated. In the reactor, designed to operate at low electrode area and high flow rate, removal efficiency of 100% was reached practically and low energy consumptions and high current efficiencies were obtained.**

**Keywords: Electrochemical Oxidation, Sulfur Dioxide, Gas Purification, Concentrate of acid, Flue Gases**



## TEŞEKKÜR

Çalışmamın başladığı ilk günden beri bilgi, hoşgörü ve yardımlarını esirgemeyerek beni her zaman destekleyen, bilimselliğini, olaylara yaklaşım açısını ve iş disiplinini her zaman kendime örnek alacağım değerli hocam Sn. Prof. Dr. Ülker BAKIR ÖĞÜTVEREN'e,

Çalışmalarında zamanını bana harcamaktan çekinmeyen, çalışmamın her aşamasında bana destek veren, bilgilerini benden esirgemeyen değerli hocam Sn. Y. Doç. Dr. A. Savaş KOPARAL'a,

Anadolu Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi hocalarıma, elinden gelen her türlü yardımı esirgemeyen Araş Gör. S. Eren ÖCAL'a ve çalışma arkadaşlarıma,

en içten teşekkürlerimi sunarım.

Beni yetiştiren, bu günlere gelmemi sağlayan, maddi ve manevi destek olan, bundan sonra da olacaklarına inandığım aileme ve doktora tezimin her döneminde bana hoşgörülü ve sabırla yaklaşan, yardımlarını esirgemeyen, manevi desteğini her zaman hissettiğim sevgili eşime sonsuz teşekkürler.

Ümran TEZCAN ÜN

Haziran, 2001

## İÇİNDEKİLER

|  | <u>Sayfa</u> |
|--|--------------|
| ÖZET.....  | i            |
| ABSTRACT.....                                    | ii           |
| TEŞEKKÜR.....                                    | iii          |
| İÇİNDEKİLER.....                                 | iv           |
| ŞEKİLLER DİZİNİ.....                             | ix           |
| ÇİZELGELER DİZİNİ.....                           | xx           |
| SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....              | xxiii        |
| <hr/>  |              |
| 1. GİRİŞ.....                                    | 1            |
| 2. KÜKÜRT DİOKSİT GAZININ ÖZELLİKLERİ, SINIR     |              |
| DEĞERLERİ VE ÇEVREYE ETKİLERİ.....               | 7            |
| 2.1 Özellikleri .....                            | 7            |
| 2.2 Sınır Değerleri.....                         | 7            |
| 2.3 Kükürt Dioksitin Çevresel Etkileri.....      | 10           |
| 2.3.1 İnsan Sağlığına etkileri.....              | 11           |
| 2.3.2 Hayvanlar üzerine etkileri.....            | 14           |
| 2.3.3 Bitkiler üzerine etkileri.....             | 16           |
| 2.3.4 Cansız varlıklara etkileri.....            | 19           |
| <hr/>  |              |
| 3. KÜKÜRT DİOKSİT GAZININ KONTROL VE GİDERME     |              |
| TEKNOLOJİLERİ.....                               | 23           |
| 3.1 Seyreltme.....                               | 24           |
| 3.2 Alternatif Yakıtların Kullanımı.....         | 24           |
| 3.3 Yakıtlardan Kükürt Giderimi.....             | 25           |
| 3.3.1 Kömürden kükürt giderimi.....              | 26           |
| 3.3.2 Sıvı yakıtlardan kükürt giderimi.....      | 28           |
| 3.3.3 Yakıtın gazlaştırılması.....               | 28           |
| 3.4 Yanma Sırasında Kükürt Dioksit Giderimi..... | 29           |

|   |     |
|---|-----|
| 3.4.1 Yanma ortamına katkı maddesinin eklenmesi.....  | 29  |
| 3.4.2 Yanma sırasında kükürdün akışkan yatakta giderilmesi.....   | 31  |
| 3.5 Baca Gazlarından Kükürt Dioksit Giderimi.....   | 31  |
| 3.5.1 Rejeneratif olmayan yöntemler.....  | 33  |
| 3.5.1.1 Kuru yöntemler.....   | 33  |
| 3.5.1.2 Yaş yöntemler.....  | 36  |
| 3.5.2 Rejeneratif yöntemler.....  | 38  |
| 3.5.2.1 Alkali absorbanların kullanıldığı yöntemler.....  | 38  |
| 3.5.2.2 Toprak alkali absorbanların kullanıldığı yöntemler....  | 44  |
| 3.5.2.3 Metal oksitlerin kullanıldığı yöntemler.....  | 50  |
| 3.5.2.4 Adsorpsiyon.....  | 52  |
| 3.5.2.5 Katalitik yükseltgeme ve indirgeme.....   | 54  |
| 3.5.2.6 Diğer yöntemler.....  | 55  |
| 4. ELEKTROKİMYASAL KÜKÜRT DİOKSİT GİDERİMİ.....   | 56  |
| 4.1 Elektrokimyasal Kükürt Dioksit Giderim Yöntemleri.....  | 57  |
| 4.1.1 Kükürt dioksitin elektrokimyasal yükseltgenmesi.....  | 57  |
| 4.1.2 Kükürt dioksitin elektrokimyasal indirgenmesi.....  | 60  |
| 4.1.3 Kükürt dioksitin baca gazında deriştirilmesi.....   | 63  |
| 4.2 Elektrot Malzemeleri.....   | 64  |
| 4.2.1 Anot malzemeleri.....   | 64  |
| 4.2.2 Katot malzemeleri.....  | 68  |
| 4.3 Konu İle İlgili Yapılan Çalışmalar.....   | 69  |
| 4.3.1 Direk yükseltgenme prosesleri.....  | 69  |
| 4.3.2 İndirek yükseltgenme prosesleri.....  | 83  |
| 4.3.3 İndirek indirgenme prosesleri.....  | 90  |
| 4.3.4 Kükürt dioksiti baca gazında deriştirme prosesleri.....   | 91  |
| 5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....   | 95  |
| 5.1 Kesikli Deneysel Çalışmalar ve Sonuçları.....   | 98  |
| 5.1.1 Akım yoğunluğunun giderim, akım verimi ve enerji tüketimi<br>üzerine deneysel çalışmalar ve sonuçları ..... | 100 |

|         |   |     |
|---------|---|-----|
| 5.1.1.1 | 500 ppm SO <sub>2</sub> derişimine sahip gaz karışımı için deneysel çalışmalar ve sonuçları.....  | 100 |
| 5.1.1.2 | 2500 ppm SO <sub>2</sub> derişimine sahip gaz karışımı için deneysel çalışmalar ve sonuçları.....   | 103 |
| 5.1.1.3 | 5000 ppm SO <sub>2</sub> derişimine sahip gaz karışımı için deneysel çalışmalar ve sonuçları.....   | 106 |
| 5.1.2   | Gaz akış hızının giderim, akım verimi ve enerji tüketimi üzerine etkisinin incelendiği deneysel çalışmalar ve sonuçları.....  | 110 |
| 5.1.2.1 | 500 ppm SO <sub>2</sub> derişimine sahip gaz karışımı için deneysel çalışmalar ve sonuçları.....  | 110 |
| 5.1.2.2 | 2500 ppm SO <sub>2</sub> derişimine sahip gaz karışımı için deneysel çalışmalar ve sonuçları.....   | 112 |
| 5.1.2.3 | 5000 ppm SO <sub>2</sub> derişimine sahip gaz karışımı için deneysel çalışmalar ve sonuçları.....   | 115 |
| 5.1.3   | SO <sub>2</sub> 'nin başlangıç derişiminin giderim, akım verimi ve enerji tüketimi üzerine etkisinin incelendiği deneysel çalışmalar ve sonuçları.....                                    | 118 |
| 5.1.3.1 | 0.1 A.m <sup>-2</sup> akım yoğunluğunda SO <sub>2</sub> başlangıç derişiminin giderim, akım verimi ve enerji tüketimi üzerine etkisinin incelendiği deneysel çalışmalar ve sonuçları..... | 118 |
| 5.1.3.2 | 1 A.m <sup>-2</sup> akım yoğunluğunda SO <sub>2</sub> başlangıç derişiminin giderim, akım verimi ve enerji tüketimi üzerine etkisinin incelendiği deneysel çalışmalar ve sonuçları.....   | 121 |
| 5.1.3.3 | 10 A.m <sup>-2</sup> akım yoğunluğunda SO <sub>2</sub> başlangıç derişiminin giderim, akım verimi ve enerji tüketimi üzerine etkisinin incelendiği deneysel çalışmalar ve sonuçları.....  | 123 |
| 5.1.4   | Gaz karışımındaki bileşenlerin giderim üzerine etkisinin incelendiği deneysel çalışmalar ve sonuçları.....  | 125 |
| 5.1.5   | Sülfürik asit derişiminin giderim üzerine etkisinin incelendiği deneysel çalışmalar ve sonuçları.....   | 126 |
| 5.1.6   | SO <sub>2</sub> ve H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> derişimindeki değişmelerin uzun boyunca   |     |

|  |     |
|--|-----|
| incelendiği deneysel alışma.....  | 127 |
| 5.1.7 Yüksek gaz akış hızının, SO <sub>2</sub> başlangıç derişiminin ve akım yoğunluğunun giderim, akım verimi ve enerji tknetimi üzerine etkisinin incelendiği deneysel çalışmalar ve sonuçları..... | 128 |
| 5.2. Kesikli Geri Döngülü Deneysel alışmalar ve Sonuçları.....  | 130 |
| 5.2.1 Elektrolit akış hızının giderim, akım verimi ve enerji tknetimi üzerine etkisinin incelendiği deneysel çalışmalar ve sonuçları.....   | 131 |
| 5.2.2 Sıcaklığın giderim, akım verimi ve enerji tknetimi üzerine etkisinin incelendiği deneysel çalışmalar ve sonuçları.....  | 133 |
| 5.2.3 Elektrolit derişiminin giderim, akım verimi ve enerji tknetimi üzerine etkisinin incelendiği deneysel çalışmalar ve sonuçları.....  | 139 |
| 5.2.4 Gaz karışım bileşenlerinin giderim, akım verimi ve enerji tknetimi üzerine etkisinin incelendiği deneysel çalışmalar ve sonuçları.....  | 141 |
| 5.2.5 Akım yoğunluğunun giderim, akım verimi ve enerji tknetimi üzerine etkisinin incelendiği deneysel çalışmalar ve sonuçları.....   | 144 |
| 5.2.6 Başlangıç SO <sub>2</sub> derişiminin giderim, akım verimi ve enerji tknetimi üzerine etkisinin incelendiği deneysel çalışmalar ve sonuçları.....   | 146 |
| 5.2.7 Gaz akış hızının giderim, akım verimi ve enerji tknetimi üzerine etkisinin incelendiği deneysel çalışmalar ve sonuçları.....  | 148 |
| 5.2.8 Yüksek elektrolit akış hızı ve akım yoğunluğunun incelendiği deneysel çalışmalar ve sonuçları.....   | 150 |
| 6. SONUÇ VE ÖNERİLER.....  | 152 |
| 7. KAYNAKLAR.....  | 157 |

|   |     |
|---|-----|
| 8. EKLER.....   | 164 |
| EK-1 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Cihazların Ve Sistemin<br>Fotoğrafları..... | 164 |
| EK-2 Sülfürik Çözeltisi Hazırlama .....   | 168 |
| EK 2.1 %5'lik $H_2SO_4$ Çözeltisi Hazırlama.....                                  | 168 |
| EK 2.2 %1'lik $H_2SO_4$ Çözeltisi Hazırlama.....                                  | 168 |
| EK 2.3 %10'luk $H_2SO_4$ Çözeltisi Hazırlama.....                                 | 169 |
| EK-3 Örnek Hesaplamalar.....  | 170 |
| EK 3.1 Yüzde Giderim Hesabı.....  | 170 |
| EK 3.2 Akım Verimi Hesabı.....  | 170 |
| EK 3.3 Enerji Tüketimi Hesabı.....  | 170 |
| EK 3.4 Kütle Aktarım Katsayısı Hesabı.....  | 171 |

## ŞEKİLLER DİZİNİ

|      |  |    |
|------|--|----|
| 1.1  | Atmosferdeki kükürt döngüsü.....   | 3  |
| 1.2  | Amerika için projelendirilen endüstriyel SO <sub>2</sub> emisyonları.....  | 5  |
| 1.3  | Dünyada bazı şehirlerde yıllık ortalama SO <sub>2</sub> değişimi.....  | 6  |
| 2.1  | Solunum sistemi.....   | 12 |
| 2.2  | İnsan sağlığına kükürt dioksitin etkisi.....   | 13 |
| 2.3  | Kükürt dioksit kirliliğinin bitkilere etkileri.....  | 18 |
| 2.4  | Kükürt dioksitin meşe ağacına zararı.....  | 18 |
| 2.5  | Doğal taşların korozyon hızlarının SO <sub>2</sub> 'e bağlılığı.....   | 21 |
| 2.6  | Almanyada 1702 yılından kalan kumtaşından yapılmış Essen yanındaki Hertent Castle'ın 1908 (a) ve 1969 (b) yıllarındaki durumu..... | 20 |
| 3.1  | Muhtemel sorbent dozlama bölgeleri.....  | 35 |
| 3.2  | Kuru katkı maddelerinin sıcaklığa bağlı olarak SO <sub>2</sub> absorpsiyonları..   | 35 |
| 3.3  | Walther prosesi.....   | 39 |
| 3.4  | MgO ile yıkamanın yapıldığı Chemico prosesi akım şeması.....   | 45 |
| 3.5  | LIMB teknolojisi.....  | 46 |
| 3.6  | a)SO <sub>2</sub> kontrolünün kapital maliyeti,<br>b)SO <sub>2</sub> kontrol teknolojilerinin yıllık maliyeti.....                 | 47 |
| 3.7  | SO <sub>2</sub> kontrolü için ADVACATE teknolojisi.....  | 47 |
| 3.8  | SO <sub>2</sub> kontrolü için E-SO <sub>x</sub> teknolojisini.....   | 47 |
| 4.1  | İç (a) ve dış (b) hücre proseleri.....   | 69 |
| 4.2  | Kükürt dioksitin elektrokimyasal yıkaması için deneysel düzenek...   | 70 |
| 4.3  | Elektrokimyasal gaz saflaştırma tesisi.....  | 72 |
| 4.4  | Dolgu yatak elektrotlu hücrenin şeması.....  | 73 |
| 4.5  | Elek plakalı elektrokimyasal reaktör.....  | 73 |
| 4.6  | SPER akış diyagramı.....   | 74 |
| 4.7  | (a) Elektrokimyasal hücrenin şematik gösterimi<br>(b) katalitik tabakanın kullanıldığı test kolonu .....                           | 76 |
| 4.8  | Desülfürizasyon tesisinin ayırma modülü.....   | 76 |
| 4.9  | Desülfürizasyon ünitesinin şematik diyagramı.....  | 76 |
| 4.10 | Westinghouse prosesi depolarize elektrolizörü.....   | 78 |

|   |     |
|---|-----|
| 4.11 Alkali ortamda elektrokimyasal sülfid yükseltgenmesi deney düzeneği  | 80  |
| 4.12 Akışkan yatak katotta bakır geri kazanımı ve anodik sülfid yükseltgenmesi deney düzeneği.....  | 82  |
| 4.13 Bölünmüş elektrokimyasal reaktör.....  | 82  |
| 4.14 Saras rafinerisindeki Ispra Mark 13A pilot tesis baca gazı desülfürizasyon prosesi.....  | 85  |
| 4.15 a) Baca gazı desülfürizasyonu için dished-elektrot hücresi,<br>b) DCAG hücresi.....  | 85  |
| 4.16 Baca gazı desülfürizasyonu için elektrokimyasal-katalitik proses şeması.....   | 87  |
| 4.17 Döner disk elektrot düzeneği.....  | 89  |
| 4.18 Sulu absorplanmış SO <sub>2</sub> 'in indirekt elektrokimyasal indirgenmesi.....   | 90  |
| 4.19 Sulu indirgenlerin Pb-Hg katotta üretimi için elektrokimyasal kesikli reaktör.....   | 91  |
| 4.20 Elektrokimyasal SO <sub>2</sub> deriştirici.....   | 91  |
| 5.1 Deneysel çalışmanın yapıldığı reaktörün şematik gösterimi.....  | 96  |
| 5.2 Kesikli deneysel düzenek.....   | 98  |
| 5.3 1L %5'lik H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözeltisinin 5 L.dk <sup>-1</sup> akış hızındaki 500ppm SO <sub>2</sub> derişimine sahip gaz karışımı ile doyurulması ve sonrasında 10A.m <sup>-2</sup> 'de elektrokimyasal giderimi.....    | 100 |
| 5.4 Farklı akım yoğunluklarında ve 5L.dk <sup>-1</sup> gaz akış hızında, 500ppm SO <sub>2</sub> derişimine sahip gaz karışımındaki SO <sub>2</sub> derişimi değişimi.....   | 101 |
| 5.5 1L %5'lik H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözeltisinin 1,5L.dk <sup>-1</sup> akış hızındaki 500ppm SO <sub>2</sub> derişimine sahip gaz karışımı ile doyurulması ve sonrasında 10 A.m <sup>-2</sup> 'de elektrokimyasal giderimi.....  | 101 |
| 5.6 Farklı akım yoğunluklarında ve 1,5 L.dk <sup>-1</sup> gaz akış hızında, 500ppm SO <sub>2</sub> derişimine sahip gaz karışımındaki SO <sub>2</sub> derişimi değişimi.....  | 101 |
| 5.7 1L %5'lik H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözeltisinin 0,75 L.dk <sup>-1</sup> akış hızındaki 500ppm SO <sub>2</sub> derişimine sahip gaz karışımı ile doyurulması ve sonrasında 10A.m <sup>-2</sup> 'de elektrokimyasal giderimi..... | 102 |
| 5.8 Farklı akım yoğunluklarında ve 0,75 L.dk <sup>-1</sup> gaz akış hızında, 500ppm SO <sub>2</sub> derişimine sahip gaz karışımındaki SO <sub>2</sub> derişimi   |     |



|  |     |
|--|-----|
| değişimi.....  | 102 |
| 5.9 500ppm SO <sub>2</sub> derişimine sahip gaz karışımı için farklı akış hızlarında akım yoğunluğu ile giderim yüzdesi değişimi.....  | 102 |
| 5.10 500ppm SO <sub>2</sub> derişimine sahip gaz karışımı için farklı akış hızlarında akım yoğunluğu ile akım veriminin değişimi.....  | 103 |
| 5.11 500ppm SO <sub>2</sub> derişimine sahip gaz karışımı için farklı akış hızlarında akım yoğunluğu ile enerji tüketimi değişimi.....   | 103 |
| 5.12 1L %5'lik H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözeltisinin 5L.dk <sup>-1</sup> akış hızındaki 2500ppm SO <sub>2</sub> derişimine sahip gaz karışımı ile doyurulması ve sonrasında 10A.m <sup>-2</sup> 'de elektrokimyasal giderimi.....    | 103 |
| 5.13 Farklı akım yoğunluklarında ve 5L.dk <sup>-1</sup> gaz akış hızında, 2500ppm SO <sub>2</sub> derişimine sahip gaz karışımındaki SO <sub>2</sub> derişimi değişimi.....  | 104 |
| 5.14 1L %5'lik H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözeltisinin 1,5L.dk <sup>-1</sup> akış hızındaki 2500ppm SO <sub>2</sub> derişimine sahip gaz karışımı ile doyurulması ve sonrasında 10A.m <sup>-2</sup> 'de elektrokimyasal giderimi.....  | 104 |
| 5.15 Farklı akım yoğunluklarında ve 1,5L.dk <sup>-1</sup> gaz akış hızında, 2500ppm SO <sub>2</sub> derişimine sahip gaz karışımındaki SO <sub>2</sub> derişimi değişimi.....  | 104 |
| 5.16 1L %5'lik H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözeltisinin 0,75L.dk <sup>-1</sup> akış hızındaki 2500ppm SO <sub>2</sub> derişimine sahip gaz karışımı ile doyurulması ve sonrasında 10A.m <sup>-2</sup> 'de elektrokimyasal giderimi..... | 105 |
| 5.17 Farklı akım yoğunluklarında ve 0,75L.dk <sup>-1</sup> gaz akış hızında, 2500ppm SO <sub>2</sub> derişimine sahip gaz karışımındaki SO <sub>2</sub> derişimi değişimi.....   | 105 |
| 5.18 2500ppm SO <sub>2</sub> derişimine sahip gaz karışımı için farklı gaz akış hızlarında akım yoğunluğu ile giderim yüzdesi değişimi....   | 105 |
| 5.19 2500ppm SO <sub>2</sub> derişimine sahip gaz karışımı için farklı gaz akış hızlarında akım yoğunluğu ile akım verimi değişimi.....  | 106 |
| 5.20 2500ppm SO <sub>2</sub> derişimine sahip gaz karışımı için farklı gaz akış hızlarında akım yoğunluğu ile enerji tüketimi değişimi.....  | 106 |
| 5.21 1L %5'lik H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözeltisinin 5L.dk <sup>-1</sup> akış hızındaki 5000ppm SO <sub>2</sub> derişimine sahip gaz karışımı ile doyurulması ve sonrasında  |     |

|  |     |
|--|-----|
| 10A.m <sup>-2</sup> 'de elektrokimyasal giderimi.....  | 107 |
| 5.22 Farklı akım yoğunluklarında ve 5L.dk <sup>-1</sup> akış hızında, 5000ppm SO <sub>2</sub> derişimine sahip gaz karışımındaki SO <sub>2</sub> derişimi değişimi.....  | 107 |
| 5.23 1L %5'lik H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözeltisinin 1,5L.dk <sup>-1</sup> akış hızındaki 5000ppm SO <sub>2</sub> derişimine sahip gaz karışımı ile doyurulması ve sonrasında 10A.m <sup>-2</sup> 'de elektrokimyasal giderimi.....  | 107 |
| 5.24 Farklı akım yoğunluklarında ve 1,5L.dk <sup>-1</sup> gaz akış hızında, 5000ppm SO <sub>2</sub> derişimine sahip gaz karışımındaki SO <sub>2</sub> derişimi değişimi.....  | 108 |
| 5.25 1L %5'lik H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözeltisinin 0,75L.dk <sup>-1</sup> akış hızındaki 5000ppm SO <sub>2</sub> derişimine sahip gaz karışımı ile doyurulması ve sonrasında 10A.m <sup>-2</sup> 'de elektrokimyasal giderimi..... | 108 |
| 5.26 Farklı akım yoğunluklarında ve 0,75L.dk <sup>-1</sup> gaz akış hızında, 5000ppm SO <sub>2</sub> derişimine sahip gaz karışımındaki SO <sub>2</sub> derişimi değişimi.....   | 108 |
| 5.27 5000ppm SO <sub>2</sub> derişimine sahip gaz karışımı için farklı gaz akış hızlarında akım yoğunluğu ile giderim yüzdelerinin değişimi.....   | 109 |
| 5.28 5000ppm SO <sub>2</sub> derişimine sahip gaz karışımı için farklı gaz akış hızlarında akım yoğunluğu ile akım veriminin değişimi.....   | 109 |
| 5.29 5000ppm SO <sub>2</sub> derişimine sahip gaz karışımı için farklı gaz akış hızlarında akım yoğunluğu ile enerji tüketimi değişimi.....  | 109 |
| 5.30 500ppm SO <sub>2</sub> derişimine sahip gaz karışımının reaktörden çıkışında SO <sub>2</sub> derişiminin 0,1A.m <sup>-2</sup> akım yoğunluğunda gaz akış hızlarıyla değişimi.....   | 110 |
| 5.31 500ppm SO <sub>2</sub> derişimine sahip gaz karışımının reaktör çıkışında SO <sub>2</sub> derişiminin 1A.m <sup>-2</sup> akım yoğunluğunda gaz akış hızlarıyla değişimi.....  | 111 |
| 5.32 500ppm SO <sub>2</sub> derişimine sahip gaz karışımının reaktör çıkışında SO <sub>2</sub> derişiminin 10A.m <sup>-2</sup> akım yoğunluğunda gaz akış hızlarıyla değişimi.....   | 111 |
| 5.33 500ppm SO <sub>2</sub> derişiminde, 0,1, 1, 10 A.m <sup>-2</sup> akım yoğunluklarında gaz akış hızları ile % giderimi değişimi.....   | 111 |

|      |  |     |
|------|--|-----|
| 5.34 | 500ppm SO <sub>2</sub> derişiminde, 0,1,1 ,10 A.m <sup>-2</sup> akım yoğunluklarında gaz akış hızları ile akım verimi değişimi.....                                  | 112 |
| 5.35 | 500ppm SO <sub>2</sub> derişiminde, 0,1, 1, 10 A.m <sup>-2</sup> akım yoğunluklarında gaz akış hızları ile enerji tüketimi değişimi .....                            | 112 |
| 5.36 | 2500ppm SO <sub>2</sub> derişimine sahip gaz karışımının çıkış SO <sub>2</sub> derişiminin 0,1 A.m <sup>-2</sup> akım yoğunluğunda gaz akış hızlarıyla değişimi..... | 113 |
| 5.37 | 2500ppm SO <sub>2</sub> derişimine sahip gaz karışımının çıkış SO <sub>2</sub> derişiminin 1A.m <sup>-2</sup> akım yoğunluğunda gaz akış hızlarıyla değişimi.        | 113 |
| 5.38 | 2500ppm SO <sub>2</sub> derişimine sahip gaz karışımının çıkış SO <sub>2</sub> derişiminin 10A.m <sup>-2</sup> akım yoğunluğunda gaz akış hızlarıyla değişimi.....   | 114 |
| 5.39 | 2500ppm SO <sub>2</sub> derişiminde, 0,1, 1, 10 A.m <sup>-2</sup> akım yoğunluklarında gaz akış hızları ile % giderim değişimi.....                                  | 114 |
| 5.40 | 2500ppm SO <sub>2</sub> derişiminde, 0,1, 1, 10 A.m <sup>-2</sup> akım yoğunluklarında gaz akış hızları ile akım verimi değişimi.....                                | 115 |
| 5.41 | 500ppm SO <sub>2</sub> derişiminde, 0,1, 1, 10 A.m <sup>-2</sup> akım yoğunluklarında gaz akış hızlarının enerji tüketimi değişimi.....                              | 115 |
| 5.42 | 5000ppm SO <sub>2</sub> derişimine sahip gaz karışımının çıkış SO <sub>2</sub> derişiminin 0,1 A.m <sup>-2</sup> akım yoğunluğunda gaz akış hızlarıyla değişimi..... | 116 |
| 5.43 | 5000ppm SO <sub>2</sub> derişimine sahip gaz karışımının çıkış SO <sub>2</sub> derişiminin 1A.m <sup>-2</sup> akım yoğunluğunda gaz akış hızlarıyla değişimi.        | 117 |
| 5.44 | 5000ppm SO <sub>2</sub> derişimine sahip gaz karışımının çıkış SO <sub>2</sub> derişiminin 10A.m <sup>-2</sup> akım yoğunluğunda gaz akış hızlarıyla değişimi.....   | 117 |
| 5.45 | 5000ppm SO <sub>2</sub> derişiminde farklı akım yoğunluklarında gaz akış hızları ile % giderim değişimi.....   | 117 |
| 5.46 | 5000ppm SO <sub>2</sub> derişiminde, farklı akım yoğunluklarında gaz akış hızları ile akım verimi değişimi.....  | 117 |
| 5.47 | 5000ppm SO <sub>2</sub> derişiminde, farklı akım yoğunluklarında gaz akış hızları ile enerji tüketimi değişimi.....  | 118 |

|      |  |     |
|------|--|-----|
| 5.48 | Başlangıç SO <sub>2</sub> derişiminin 0,1A.m <sup>-2</sup> akım yoğunluğunda ve 0,75L.dk <sup>-1</sup> gaz akış hızında derişim değişimine etkisi..... | 119 |
| 5.49 | Başlangıç SO <sub>2</sub> derişiminin 0,1A.m <sup>-2</sup> akım yoğunluğunda ve 1,5L.dk <sup>-1</sup> gaz akış hızında derişim değişimine etkisi.....  | 119 |
| 5.50 | Başlangıç SO <sub>2</sub> derişiminin 0,1A.m <sup>-2</sup> akım yoğunluğunda ve 5L.dk <sup>-1</sup> gaz akış hızında derişim değişimine etkisi.....    | 119 |
| 5.51 | SO <sub>2</sub> başlangıç derişiminin 0,1A.m <sup>-2</sup> akım yoğunluğunda % giderime etkisi.....  | 120 |
| 5.52 | SO <sub>2</sub> başlangıç derişiminin 0,1A.m <sup>-2</sup> akım yoğunluğunda akım verimine etkisi.....   | 120 |
| 5.53 | SO <sub>2</sub> başlangıç derişiminin 0,1A.m <sup>-2</sup> akım yoğunluğunda enerji tüketimine etkisi.....   | 120 |
| 5.54 | Başlangıç SO <sub>2</sub> derişiminin 1A.m <sup>-2</sup> akım yoğunluğunda ve 0,75 L.dk <sup>-1</sup> gaz akış hızında derişim değişimine etkisi.....  | 121 |
| 5.55 | Başlangıç SO <sub>2</sub> derişiminin 1A.m <sup>-2</sup> akım yoğunluğunda ve 1.5L.dk <sup>-1</sup> gaz akış hızında derişim değişimine etkisi.....    | 121 |
| 5.56 | Başlangıç SO <sub>2</sub> derişiminin 1A.m <sup>-2</sup> akım yoğunluğunda ve 5L.dk <sup>-1</sup> gaz akış hızında derişim değişimine etkisi.....      | 122 |
| 5.57 | SO <sub>2</sub> 'nin başlangıç derişiminin 1A.m <sup>-2</sup> akım yoğunluğunda % giderime etkisi.....   | 122 |
| 5.58 | SO <sub>2</sub> 'nin başlangıç derişiminin 1A.m <sup>-2</sup> akım yoğunluğunda akım verimine etkisi.....  | 122 |
| 5.59 | SO <sub>2</sub> 'nin başlangıç derişiminin 1A.m <sup>-2</sup> akım yoğunluğunda enerji tüketimine etkisi.....  | 123 |
| 5.60 | Başlangıç SO <sub>2</sub> derişiminin 10A.m <sup>-2</sup> akım yoğunluğunda ve 0,75 L.dk <sup>-1</sup> gaz akış hızında derişim değişimine etkisi..... | 123 |
| 5.61 | Başlangıç SO <sub>2</sub> derişiminin 10A.m <sup>-2</sup> akım yoğunluğunda ve 1.5L.dk <sup>-1</sup> gaz akış hızında derişim değişimine etkisi.....   | 124 |
| 5.62 | Başlangıç SO <sub>2</sub> derişiminin 10A.m <sup>-2</sup> akım yoğunluğunda ve 5L.dk <sup>-1</sup> gaz akış hızında derişim değişimine etkisi.....     | 124 |
| 5.63 | SO <sub>2</sub> 'nin başlangıç derişiminin 10A.m <sup>-2</sup> akım yoğunluğunda % giderime etkisi.....  | 124 |

|      |   |     |
|------|---|-----|
| 5.64 | SO <sub>2</sub> 'nin başlangıç derişiminin 10A.m <sup>-2</sup> akım yoğunluğunda akım verimine etkisi.....  | 125 |
| 5.65 | SO <sub>2</sub> 'nin başlangıç derişiminin 10A.m <sup>-2</sup> akım yoğunluğunda enerji tüketimine etkisi.....  | 125 |
| 5.66 | 1A.m <sup>-2</sup> , 5000ppm ve 1,5L.dk <sup>-1</sup> gaz akış hızı şartlarında derişim değerlerinin gaz karışım bileşenleri ile değişimi.....  | 126 |
| 5.67 | 500ppm, 1,5L.dk <sup>-1</sup> ve 0,1A.m <sup>-2</sup> şartlarında sülfürik asit derişimi ile SO <sub>2</sub> derişim değişimi.....  | 127 |
| 5.68 | 5000ppm, 5L.dk <sup>-1</sup> ve 10A.m <sup>-2</sup> şartlarında ve %5'lik sülfürik asit çözeltisinde SO <sub>2</sub> derişim değişimi.....  | 128 |
| 5.69 | 10A.m <sup>-2</sup> , 5000ppm ve %5 sülfürik asit derişiminde 10 L.dk <sup>-1</sup> gaz akış hızında elde edilen derişim değişimlerinin 5L.dk <sup>-1</sup> gaz akış hızındaki sonuçlarla karşılaştırılması.....  | 129 |
| 5.70 | 10A.m <sup>-2</sup> , 1,5 L.dk <sup>-1</sup> gaz akış hızında ve %5 sülfürik asit derişiminde elde edilen derişim değerlerinin başlangıç SO <sub>2</sub> derişimi ile değişimi.....   | 129 |
| 5.71 | 5000ppm derişiminde, 5 L.dk <sup>-1</sup> gaz akış hızında ve %5 sülfürik asit derişiminde 20 A.m <sup>-2</sup> ve 10 A.m <sup>-2</sup> için elde edilen sonuçların karşılaştırılması.....  | 130 |
| 5.72 | Kesikli geri döngülü deneysel düzenek.....  | 131 |
| 5.73 | Elektrolit akış hızları ile çıkış SO <sub>2</sub> derişiminin değişimi (Gaz: SO <sub>2</sub> +N <sub>2</sub> , SO <sub>2</sub> Der.=2500ppm, Akım Yoğ.=1A.m <sup>-2</sup> , Gaz akış hızı=1,5L.dk <sup>-1</sup> , Elektrolit=%5'lik H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )..... | 132 |
| 5.74 | Elektrolit akış hızı ile yüzde giderimin değişimi (SO <sub>2</sub> Der.=2500ppm, Akım Yoğ.=1A.m <sup>-2</sup> , Gaz akış hızı=1,5L.dk <sup>-1</sup> , Elektrolit=%5'lik H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ).....   | 132 |
| 5.75 | Elektrolit akış hızı ile akım veriminin değişimi (SO <sub>2</sub> Der.=2500ppm, Akım Yoğ.=1A.m <sup>-2</sup> , Gaz akış hızı=1,5L.dk <sup>-1</sup> , Elektrolit=%5'lik H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ).....  | 133 |
| 5.76 | Elektrolit akış hızı ile enerji tüketiminin değişimi (SO <sub>2</sub> Der.=2500ppm, Akım Yoğ.=1A.m <sup>-2</sup> , Gaz akış hızı=1,5L.dk <sup>-1</sup> , Elektrolit=%5'lik H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ).....  | 133 |

- 5.77 0,3L.dk<sup>-1</sup> elektrolit ve 1,5L.dk<sup>-1</sup> gaz akış hızında, 20 ve 50°C'de 2500 ppm derişimine sahip SO<sub>2</sub>+N<sub>2</sub> gaz karışımı ile doyurma ve ardından 1A.m<sup>-2</sup>'de elektrokimyasal giderim (SO<sub>2</sub> Der.=2500ppm, Elektrolit %5'lik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)(şekildeki derişim değerleri gaz fazındaki SO<sub>2</sub> derişim değerleridir)..... 134
- 5.78 1L.dk<sup>-1</sup> elektrolit akış hızı için sıcaklık ile çıkış SO<sub>2</sub> derişiminin değişimi (Gaz:SO<sub>2</sub>+N<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> Der.=2500ppm, Akım Yoğ.=1A.m<sup>-2</sup>, Gaz akış hızı=1,5L.dk<sup>-1</sup>, Elektrolit=%5'lik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)..... 135
- 5.79 0,3L.dk<sup>-1</sup> elektrolit akış hızı için sıcaklık ile çıkış SO<sub>2</sub> derişiminin değişimi (Gaz:SO<sub>2</sub>+N<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> Der.=2500ppm, Akım Yoğ.=1A.m<sup>-2</sup>, Gaz akış hızı=1,5L.dk<sup>-1</sup>, Elektrolit=%5'lik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)..... 135
- 5.80 Farklı elektrolit akış hızlarında sıcaklık ile giderim veriminin değişimi (Gaz:SO<sub>2</sub>+N<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> Der.=2500ppm, Akım Yoğ.=1A.m<sup>-2</sup>, Gaz akış hızı=1,5L.dk<sup>-1</sup>, Elektrolit=%5'lik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)..... 135
- 5.81 Farklı elektrolit akış hızlarında sıcaklık ile akım veriminin değişimi (Gaz:SO<sub>2</sub>+N<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> Der.=2500ppm, Akım Yoğ.=1A.m<sup>-2</sup>, Gaz akış hızı=1,5L.dk<sup>-1</sup>, Elektrolit=%5'lik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)..... 136
- 5.82 Farklı elektrolit akış hızlarında sıcaklık ile enerji tüketiminin değişimi (Gaz: SO<sub>2</sub>+N<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> Der.=2500ppm, Akım Yoğ.=1A.m<sup>-2</sup>, Gaz akış hızı=1,5L.dk<sup>-1</sup>, Elektrolit=%5'lik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)..... 136
- 5.83 SO<sub>2</sub>+Hava gaz karışımı için sıcaklık ile çıkış SO<sub>2</sub> derişiminin değişimi (SO<sub>2</sub> Der.=2500ppm, Akım Yoğ.=1A.m<sup>-2</sup>, Gaz akış hızı=1,5L.dk<sup>-1</sup>, elektrolit akış hızı=0,3L.dk<sup>-1</sup>, Elektrolit=%5'lik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)..... 137
- 5.84 SO<sub>2</sub>+ CO<sub>2</sub> gaz karışımı için sıcaklık ile çıkış SO<sub>2</sub> derişiminin değişimi (SO<sub>2</sub> Der.=2500ppm, Akım Yoğ.=1A.m<sup>-2</sup>, Gaz akış hızı=1,5L.dk<sup>-1</sup>, elektrolit akış hızı=0,3L.dk<sup>-1</sup>, Elektrolit=%5'lik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)..... 137
- 5.85 SO<sub>2</sub>+hava ve SO<sub>2</sub>+CO<sub>2</sub> için sıcaklık ile giderim yüzdesinin değişimi (SO<sub>2</sub> Der.=2500ppm, Akım Yoğ.=1A.m<sup>-2</sup>, Gaz akış hızı=1,5L.dk<sup>-1</sup>, elektrolit akış hızı=0,3L.dk<sup>-1</sup>, Elektrolit=%5'lik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)..... 138

- 5.86 SO<sub>2</sub>+hava ve SO<sub>2</sub>+CO<sub>2</sub> için sıcaklık ile akım veriminin değişimi  
(SO<sub>2</sub> Der.=2500ppm, Akım Yoğ.=1A.m<sup>-2</sup>, Gaz akış hızı=1,5L.dk<sup>-1</sup>,  
elektrolit akış hızı=0,3L.dk<sup>-1</sup>, Elektrolit=%5'lik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)..... 138
- 5.87 SO<sub>2</sub>+hava ve SO<sub>2</sub>+CO<sub>2</sub> için sıcaklık ile enerji tüketiminin değişimi  
(SO<sub>2</sub> Der.=2500ppm, Akım Yoğ.=1A.m<sup>2</sup>, Gaz akış hızı=1,5L.dk<sup>-1</sup>,  
elektrolit akış hızı=0,3L.dk<sup>-1</sup>, Elektrolit=%5'lik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)..... 138
- 5.88 50°C'de elektrolit yüzdesi ile çıkış SO<sub>2</sub> derişiminin değişimi  
(Gaz =SO<sub>2</sub>+N<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> Der.=2500ppm, Akım Yoğ.=1A.m<sup>-2</sup>,  
Gaz akış hızı=1,5L. dk<sup>-1</sup>, Sıvı akış hızı=0,3L.dk<sup>-1</sup>, Sıc.=50°C)..... 139
- 5.89 Elektrolit yüzdesi ile giderim yüzdesinin değişimi  
(Gaz =SO<sub>2</sub>+N<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> Der.=2500ppm, Akım Yoğ.=1A.m<sup>-2</sup>,  
Gaz akış hızı=1,5L.dk<sup>-1</sup>, Sıvı akış hızı=0,3L.dk<sup>-1</sup>, Sıc.=50°C)..... 140
- 5.90 Elektrolit yüzdesi ile akım veriminin değişimi  
(Gaz =SO<sub>2</sub>+N<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> Der.=2500ppm, Akım Yoğ.=1A/m<sup>2</sup>,  
Gaz akış hızı=1,5L/dk, Sıvı akış hızı=0,3L/dk, Sıc.=50°C)..... 140
- 5.91 Elektrolit yüzdesi ile enerji tüketiminin değişimi  
(Gaz =SO<sub>2</sub>+N<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> Der.=2500ppm, Akım Yoğ.=1A.m<sup>-2</sup>,  
Gaz akış hızı=1,5L.dk<sup>-1</sup>, Sıvı akış hızı=0,3L.dk<sup>-1</sup>, Sıc.=50°C)..... 140
- 5.92 50°C'de farklı gaz karışım bileşenleri için çıkış SO<sub>2</sub> derişiminin  
değişimi (SO<sub>2</sub> Der.=2500ppm, Akım Yoğ.=1A.m<sup>-2</sup>,  
Gaz kış hızı=1.5L.dk<sup>-1</sup>, Sıvı akış hızı=0.3L.dk<sup>-1</sup>,  
Elektrolit=%5 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)..... 142
- 5.93 5°C'de farklı gaz karışım bileşenleri için çıkış SO<sub>2</sub> derişiminin  
değişimi (SO<sub>2</sub> Der.=2500ppm, Akım Yoğ.=1A.m<sup>-2</sup>,  
Gaz kış hızı=1.5L.dk<sup>-1</sup>, Sıvı akış hızı=0.3L.dk<sup>-1</sup>,  
Elektrolit=%5 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)..... 142
- 5.94 50 ve 5°C'de farklı gaz karışım bileşenleri için % giderimin  
değişimi (SO<sub>2</sub> Der.=2500ppm, Akım Yoğ.=1A.m<sup>-2</sup>,  
Gaz kış hızı=1.5L.dk<sup>-1</sup>, Sıvı akış hızı=0.3L.dk<sup>-1</sup>,  
Elektrolit=%5 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)..... 143
- 5.95 50 ve 5°C'de farklı gaz karışım bileşenleri ile akım veriminin  
değişimi (SO<sub>2</sub> Der.=2500ppm, Akım Yoğ.=1A.m<sup>-2</sup>,

|       |  |     |
|-------|--|-----|
|       | Gaz kış hızı=1.5L.dk <sup>-1</sup> , Sıvı akış hızı=0.3L.dk <sup>-1</sup> ,<br>Elektrolit=%5 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ).....   | 143 |
| 5.96  | 50 ve 5°C'de farklı gaz karışım bileşenleri ile enerji tüketiminin<br>değişimi (SO <sub>2</sub> Der.=2500ppm, Akım Yoğ.=1A.m <sup>-2</sup> ,<br>Gaz kış hızı=1.5L.dk <sup>-1</sup> , Sıvı akış hızı=0.3L.dk <sup>-1</sup> ,<br>Elektrolit=%5 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ).....             | 144 |
| 5.97  | 20°C'de 1.7L.dk <sup>-1</sup> sıvı akış hızında ve 1A.m <sup>-2</sup> ve 13A.m <sup>-2</sup> akım<br>yoğunluklarında çıkış SO <sub>2</sub> derişiminin değişimi<br>(SO <sub>2</sub> Der.=2500ppm, Gaz akış hızı=1,5L.dk <sup>-1</sup> ,<br>Elektrolit=%5 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )..... | 145 |
| 5.98  | 50°C'de 0.3L.dk <sup>-1</sup> sıvı akış hızında ve 1A.m <sup>-2</sup> ve 13A.m <sup>-2</sup> akım<br>yoğunluklarında çıkış SO <sub>2</sub> derişiminin değişimi<br>(SO <sub>2</sub> Der.=2500ppm, Gaz akış hızı=1,5L.dk <sup>-1</sup> ,<br>Elektrolit=%5 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )..... | 146 |
| 5.99  | 50°C'de 10L.dk <sup>-1</sup> sıvı akış hızında ve 10A.m <sup>-2</sup> ve 13A.m <sup>-2</sup> akım<br>yoğunluklarında çıkış SO <sub>2</sub> derişiminin değişimi<br>(SO <sub>2</sub> Der.=2500ppm, Gaz akış hızı=1,5L.dk <sup>-1</sup> ,<br>Elektrolit=%5 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )..... | 146 |
| 5.100 | 50°C'de 2500 ve 5000ppm başlangıç derişimlerinde çıkış SO <sub>2</sub><br>derişiminin değişimi değerler (Gaz akış hızı=1.5L.dk <sup>-1</sup> , Sıvı akış<br>hızı=0.3L.dk <sup>-1</sup> , Akım Yoğ.=1A.m <sup>-2</sup> , Elektrolit=%5H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ).....                     | 147 |
| 5.101 | 50°C'de 2500 ve 5000ppm başlangıç derişimlerinde % giderimlerin<br>değişimi değerler (Gaz akış hızı=1.5L.dk <sup>-1</sup> , Sıvı akış hızı=0.3L.dk <sup>-1</sup> ,<br>Akım Yoğ.=1A.m <sup>-2</sup> , Elektrolit=%5H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ).....  | 147 |
| 5.102 | 50°C'de, 2500 ve 5000 ppm SO <sub>2</sub> başlangıç derişimlerinde akım<br>verimlerinin değişimi (Gaz akış hızı=1,5L.dk <sup>-1</sup> ,<br>Sıvı akış hızı=0,3L.dk <sup>-1</sup> , Akım Yoğ.=1A.m <sup>-2</sup> ,<br>Elektrolit=%5 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ).....                        | 148 |
| 5.103 | 50°C'de, 2500 ve 5000 ppm SO <sub>2</sub> başlangıç derişimlerinde enerji<br>tüketimlerinin değişimi (Gaz akış hızı=1,5L.dk <sup>-1</sup> ,<br>Sıvı akış hızı=0,3L.dk <sup>-1</sup> , Akım Yoğ.=1A.m <sup>-2</sup> ,<br>Elektrolit=%5 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ).....                    | 148 |



|   |     |
|---|-----|
| 5.104 50°C'de, 1,5 ve 10L.dk <sup>-1</sup> gaz akış hızlarında çıkış SO <sub>2</sub> derişiminin değişimi (SO <sub>2</sub> Der.=2500ppm, Sıvı akış hızı=0,3L.dk <sup>-1</sup> , Akım Yoğ.=13A.m <sup>-2</sup> , Elektrolit=%5 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )..... | 149 |
| 5.105 50°C'de, 1,5 ve 10L.dk <sup>-1</sup> gaz akış hızlarında % giderimlerin değişimi (SO <sub>2</sub> Der.=2500ppm, Sıvı akış hızı=0,3L.dk <sup>-1</sup> , Akım Yoğ.=13A.m <sup>-2</sup> , Elektrolit=%5 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ).....                    | 149 |
| 5.106 50°C'de, 1,5 ve 10L.dk <sup>-1</sup> gaz akış hızlarında akım verimlerinin değişimi (SO <sub>2</sub> Der.=2500ppm, Sıvı akış hızı=0,3L.dk <sup>-1</sup> , Akım Yoğ.=13A.m <sup>-2</sup> , Elektrolit=%5 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ).....                 | 150 |
| 5.107 50°C'de, 1,5 ve 10L.dk <sup>-1</sup> gaz akış hızlarında enerji tüketimlerinin değişimi (SO <sub>2</sub> Der.=2500ppm, Sıvı akış hızı=0,3L.dk <sup>-1</sup> , Akım Yoğ.=13A.m <sup>-2</sup> , Elektrolit=%5 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ).....             | 150 |
| 5.108 50°C'de, 2,3L.dk <sup>-1</sup> sıvı akış hızında ve 17A.m <sup>-2</sup> akım yoğunluğunda çıkış SO <sub>2</sub> derişiminin değişimi (SO <sub>2</sub> Der.=2500ppm, Gaz akış hızı=1,5L.dk <sup>-1</sup> , Elektrolit=%5 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )..... | 151 |

## ÇİZELGELER DİZİNİ

|     |  |     |
|-----|--|-----|
| 1.1 | Temiz havanın bileşimi.....  | 2   |
| 1.2 | Türkiye'de kirletici potansiyeli olan endüstrilerden atmosfere bırakılan SO <sub>x</sub> emisyonları.....  | 5   |
| 1.3 | Türkiye'nin SO <sub>2</sub> projeksiyonları.....   | 5   |
| 1.4 | Türkiye ve Avrupa'nın SO <sub>2</sub> envanteri.....   | 6   |
| 2.1 | SO <sub>2</sub> 'in fiziksel, kimyasal ve termodinamik özellikleri.....  | 9   |
| 2.2 | Açık ortam havasında kükürt dioksit sınır değerleri.....   | 9   |
| 2.3 | H.K:K:Y'e göre katı, sıvı ve gaz yakıt kullanan tesislerin SO <sub>2</sub> emisyon sınırları.....  | 10  |
| 2.4 | Tarihi eser malzemesi ve bozunmaya neden olan kirleticiler.....  | 19  |
| 3.1 | Yakıtların kükürt içerikleri.....  | 25  |
| 3.2 | Kömürde mevcut başlıca organik kükürt bileşikler.....  | 26  |
| 3.3 | Baca gazı desülfürizasyon prosesleri.....  | 34  |
| 5.1 | 500ppm SO <sub>2</sub> başlangıç derişimine sahip gaz karışımı ile elde edilen deneysel sonuçlar.....  | 99  |
| 5.2 | 2500ppm SO <sub>2</sub> başlangıç derişimine sahip gaz karışımı ile elde edilen deneysel sonuçlar.....   | 99  |
| 5.3 | 5000ppm SO <sub>2</sub> başlangıç derişimine sahip gaz karışımı ile elde edilen deneysel sonuçlar.....   | 99  |
| 5.4 | Gaz karışım bileşenlerinin 1A.m <sup>-2</sup> , 5000ppm ve 1.5L.dk <sup>-1</sup> gaz akış hızı şartlarında sonuçlarının karşılaştırılması.....           | 126 |
| 5.5 | 0,1A.m <sup>-2</sup> , 500ppm ve 1,5L.dk <sup>-1</sup> gaz akış hızı şartlarında farklı sülfürik asit derişimlerinin sonuçlarının karşılaştırılması..... | 127 |
| 5.6 | 10A.m <sup>-2</sup> , 5000ppm ve 5L.dk <sup>-1</sup> gaz akış hızı şartlarında ve %5 sülfürik asit derişiminde elde edilen sonuçlar.....                 | 128 |
| 5.7 | 10A.m <sup>-2</sup> , 5000ppm ve %5 sülfürik asit derişiminde 10 L.dk <sup>-1</sup> gaz akış hızında elde edilen sonuçlar.....                           | 128 |
| 5.8 | 10A.m <sup>-2</sup> , 1,5 L.dk <sup>-1</sup> gaz akış hızında ve %5 sülfürik asit derişiminde 10000ppm derişiminde elde edilen sonuçlar.....             | 129 |

|      |  |     |
|------|--|-----|
| 5.9  | 5000ppm derişiminde, 5 L.dk <sup>-1</sup> gaz akış hızında ve %5 sülfürik asit derişiminde 20 A.m <sup>-2</sup> için elde edilen sonuçlar.....   | 130 |
| 5.10 | Dört farklı elektrolit akış hızında elde edilen değerler<br>(SO <sub>2</sub> Der.=2500ppm, Akım Yoğ.=1A.m <sup>-2</sup> , Gaz akış hızı=1,5L.dk <sup>-1</sup> , Elektrolit=%5'lik H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ).....  | 132 |
| 5.11 | Üç farklı sıcaklıkta 0,3 ve 1 L.dk <sup>-1</sup> elektrolit akış hızı için elde edilen değerler (Gaz=SO <sub>2</sub> +N <sub>2</sub> , SO <sub>2</sub> Der.=2500ppm, Akım Yoğ.=1A.m <sup>-2</sup> , Gaz akış hızı=1.5L.dk <sup>-1</sup> , Elektrolit=%5'lik H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ).....                              | 134 |
| 5.12 | SO <sub>2</sub> +Hava ve SO <sub>2</sub> +CO <sub>2</sub> gaz karışımı için farklı sıcaklıklarda elde edilen değerler (SO <sub>2</sub> Der.=2500ppm, Akım Yoğ.=1A.m <sup>-2</sup> , Gaz akış hızı=1,5L.dk <sup>-1</sup> , Elektrolit akış hızı=0,3L.dk <sup>-1</sup> , Elektrolit=%5'lik H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )..... | 137 |
| 5.13 | Farklı elektrolit derişimleri için elde edilen değerler<br>(Gaz=SO <sub>2</sub> +N <sub>2</sub> , SO <sub>2</sub> Der.=2500ppm, Akım Yoğ.=1A.m <sup>-2</sup> , Gaz akış hızı=1,5L.dk <sup>-1</sup> , Sıvı akış hızı=0,3L.dk <sup>-1</sup> , Sıc.=50°C).....  | 139 |
| 5.14 | Farklı gaz karışım bileşenleri için 50°C'de elde edilen değerler<br>(SO <sub>2</sub> Der.=2500ppm, Akım Yoğ.=1A.m <sup>-2</sup> , Gaz kış hızı=1.5L.dk <sup>-1</sup> , Sıvı akış hızı=0.3L.dk <sup>-1</sup> , Elektrolit=%5 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ).....  | 141 |
| 5.15 | Farklı gaz karışım bileşenleri için 5°C'de elde edilen değerler<br>(SO <sub>2</sub> Der.=2500ppm, Akım Yoğ.=1A.m <sup>-2</sup> , Gaz kış hızı=1.5L.dk <sup>-1</sup> , Sıvı akış hızı=0.3L.dk <sup>-1</sup> , Elektrolit=%5 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ).....   | 141 |
| 5.16 | 20°C'de 1.7L.dk <sup>-1</sup> sıvı akış hızında ve 1A.m <sup>-2</sup> ve 13A.m <sup>-2</sup> akım yoğunluklarında elde edilen değerler (SO <sub>2</sub> Der.=2500ppm, Gaz akış hızı=1,5L.dk <sup>-1</sup> , Elektrolit=%5 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ).....  | 145 |
| 5.17 | 50°C'de 0,3L.dk <sup>-1</sup> sıvı akış hızında ve 1A.m <sup>-2</sup> ve 13A.m <sup>-2</sup> akım yoğunluklarında elde edilen değerler (SO <sub>2</sub> Der.=2500ppm, Gaz akış hızı=1,5L.dk <sup>-1</sup> , Elektrolit=%5 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ).....  | 145 |
| 5.18 | 50°C'de 10L.dk <sup>-1</sup> sıvı akış hızında ve 10A.m <sup>-2</sup> ve 13A.m <sup>-2</sup> akım yoğunluklarında elde edilen değerler (SO <sub>2</sub> Der.=2500ppm,  |     |

|      |   |     |
|------|---|-----|
|      | Gaz akış hızı=1,5L.dk <sup>-1</sup> , Elektrolit=%5 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ).....   | 145 |
| 5.19 | 50°C'de 2500 ve 5000ppm başlangıç derişimlerinde elde edilen değerler (Gaz akış hızı=1.5L.dk <sup>-1</sup> , Sıvı akış hızı=0.3L.dk <sup>-1</sup> , Akım Yoğ.=1A.m <sup>-2</sup> , Elektrolit=%5H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ).....           | 147 |
| 5.20 | 50°C'de, 1,5 ve 10L.dk <sup>-1</sup> gaz akış hızlarında elde edilen değerler (SO <sub>2</sub> Der.=2500ppm, Sıvı akış hızı=0,3L.dk <sup>-1</sup> , Akım Yoğ.=13A.m <sup>-2</sup> , Elektrolit=%5 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ).....         | 149 |
| 5.21 | 50°C'de, 2,3 L.dk <sup>-1</sup> elektrolit akış hızında ve 17 A.m <sup>-2</sup> akım yoğunluğunda elde edilen değerler (SO <sub>2</sub> Der.=2500ppm, Gaz akış hızı=1,5L.dk <sup>-1</sup> , Elektrolit=%5 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )..... | 150 |

**SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ**

|         |   |
|---------|---|
| $A_e$   | : Spesifik elektrot alanı ( $m^2.m^{-3}$ )  |
| C       | : Son derişim (ppm)                         |
| $C_0$   | : Başlangıç derişimi (ppm)                  |
| H       | : Baca yüksekliği (m)                       |
| $k_M$   | : Kütle aktarım katsayısı ( $m.sn^{-1}$ )   |
| Q       | : $SO_x$ emisyonu akış hızı ( $kg.h^{-1}$ ) |
| $Q_V$   | : Hacimsel gaz akış hızı ( $m^3.sn^{-1}$ )  |
| t       | : Zaman                                     |
| V       | : Elektrolit hacmi ( $m^3$ )                |
| H.K.K.Y | : Hava Kalitesinin Korunması Yönetmeliği    |
| KVS     | : Kısa Vadeli Sınır Değer                   |
| Mill    | : Doların binde biri                        |
| MW      | : Mega Watt                                 |
| NHE     | : Normal Hidrojen Elektrot                  |
| SCE     | : Standart Kalomel Elektrot                 |
| SHE     | : Standart Hidrojen Elektrot                |
| UVS     | : Uzun Vadeli Sınır Değer                   |

## 1. GİRİŞ

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 [1].

Havanın gerek insan sağlığına , gerekse doğaya zarar verir hale gelmesi, kirlenici unsurların artmasıyla olur. Kirleniciler, belirli bir kaynaktan atmosfere bırakılan birincil kirleniciler ve atmosferdeki kimyasal tepkimeler sonucu oluşan ikincil kirleniciler olarak ikiye ayrılır. Çeşitli sabit ve hareketli kaynaklardan atmosfere atılan kirlenici bileşenler, meteorolojik, topoğrafik ve iklimsel koşullara bağlı olarak, yatay ve düşey yönde uzak mesafelere taşınabilir. Bunlar çoğu kez atmosferde ikincil tepkimelere de uğrayarak canlılara ve ekolojik sistemlere olduğu kadar, bina, sanat eserleri ve metalik malzemeler gibi cansız varlıklara da zarar verirler. Kirlenici özellik taşıyan gazlar, katı tozlar ve aerosol maddeler, kütleli hava hareketleri ile başka ülkelere ve hatta kıtalara aktarılabilir [2].

Teknoloji, insan aklı ve emeği ile insanlığın daha kolay ve iyi koşullar altında yaşaması için yeni ürünlerin üretimini sağlayıp doğayı insanlık hizmetinde kullanırken, doğal dengenin bozulmasına neden olmuştur. Endüstri devriminden bugüne kadar artan toplumsal faaliyetler sonucunda doğal hava yapısına (Çizelge 1.1) normalin dışında pek çok safsızlık ve zararlı bileşen karışmış, böylece özellikle endüstri yoğun bölgeler ve civarında zararlı maddelerin, atmosferin alt katmanlarında arttığı gözlenmiştir. Atmosferik bünyeye olan bu karışımlar, doğal dengede ve tüm canlı yaşamı içeren sistemde etkilerini göstermiş, yağışlarla yer altı sularının safsızlığına, nehir, göl ve deniz sularının çeşitli zararlı maddelerle kirlenmesine, atmosferdeki ozon tabakasının incelmesine, insan ve hayvanların toplu ölümüne ve ormanların tahribine neden olmuştur[2]. Sanayiden kaynaklanan hava kirliliği yanlış yer seçimi, çevre açısından uygun teknolojilerin kullanılmaması, atık gazların yeterli teknik önlemler alınmadan atmosfere atılması, tesislerin, ekonomik ömrünü doldurduğu halde çalıştırılması gibi

nedenlerden kaynaklanmakta ve doğal kaynakların tahribine, çevrenin hızla kirlenmesine ve sanayi sektöründen beklenen yararların giderek azalmasına neden olmaktadır [3].

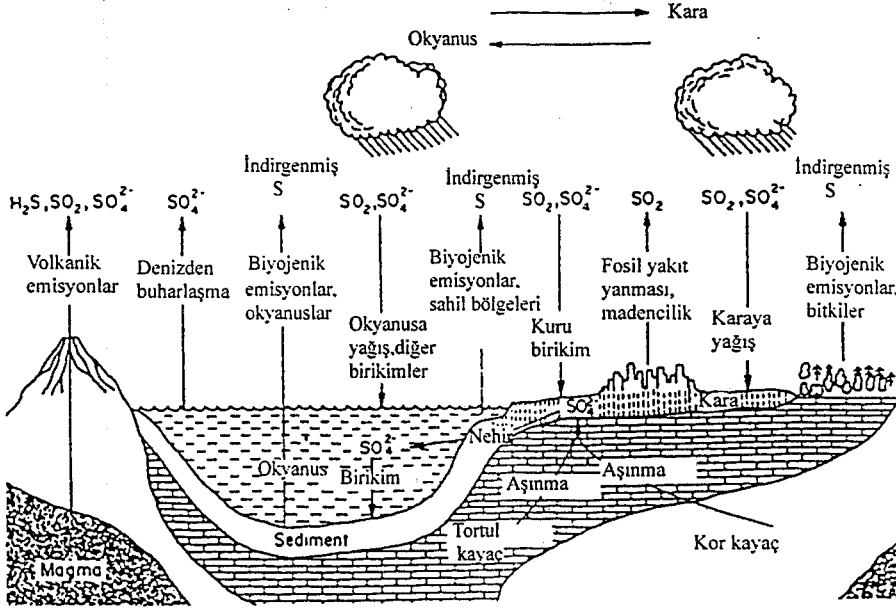
Çizelge 1.1: Temiz havanın bileşimi (yaş temelli) [2,4]

| Bileşen          | ppm(hac.) | $\mu\text{g.m}^{-3}$    |
|------------------|-----------|-------------------------|
| Azot             | 756 500   | $8,67 \times 10^8$      |
| Oksijen          | 202 900   | $2,65 \times 10^8$      |
| Su               | 31 200    | $2,30 \times 10^7$      |
| Argon            | 9 000     | $1,47 \times 10^7$      |
| Karbon dioksit   | 305       | $5,49 \times 10^5$      |
| Neon             | 17,4      | $1,44 \times 10^4$      |
| Helyum           | 5,0       | $8,25 \times 10^2$      |
| Metan            | 0,97-1,16 | $6,35-7,63 \times 10^2$ |
| Kripton          | 0,97      | $3,32 \times 10^3$      |
| Azot oksit       | 0,49      | $8,73 \times 10^2$      |
| Hidrojen         | 0,49      | $4,00 \times 10^1$      |
| Ksenon           | 0,08      | $4,17 \times 10^2$      |
| Organik buharlar | 0,02      | -                       |

Çevre kirliliğinin önemli parçalarından biri olan hava kirliliği büyük ölçüde yakma sistem ve tekniğinden, egzoz gazlarından ve kullanılan yakıt kalitesinden kaynaklanmaktadır. Yakma sistemlerinden ve araçların egzozlarından havaya bırakılan partiküller, kükürt oksitler, azot oksitler, hidrokarbonlar ve metal oksitler kirlilik faktörü olarak önemli rol oynamaktadır. Bunların içerisinde kirlilik oluşumunda kısa zamanda etkin olanlardan ve hava kirliliği açısından en çok gözlenenlerden biri kükürt dioksittir. Çeşitli kaynaklardan atmosfere bırakılan kükürt dioksitin atmosfer ile yeryüzü arasındaki döngüsü Şekil 1.1'de görüldüğü gibidir.

SO<sub>2</sub>'in volkanik olaylar gibi doğal kaynakları yanında evsel, endüstriyel ve termik santraller gibi kaynaklardan da yayılımı vardır. Kömürün, evsel ısıtma ve sıcak su üretim amaçları için yaygın olarak kullanımı, kentlerde hava kirliliğinin oluşmasında önemli rol oynamaktadır. Evsel ısıtma için kişi başına düşen kömür kullanımının son yıllarda sabit kalması ve doğalgaz kullanımının artmasına karşın kent nüfusundaki artışlar nedeniyle, evsel kaynaklı hava kirliliği sürekli artmaktadır. Şehirlerin doğal ve meteorolojik koşulları değiştirilemeyeceği düşünülürse, binaların ısıtılmasında kalitesiz kömür kullanımı yaygın olduğu sürece, evsel kaynaklı hava kirliliği önemini koruyacaktır [5]. Endüstriyel kaynaklar ise toplam SO<sub>2</sub> emisyonlarının %20'sinden doğrudan sorumludur. Bu

orana, endüstrinin elektrik ihtiyacından kaynaklanan  $\text{SO}_2$  emisyonları da eklendiğinde, endüstrinin doğrudan ve dolaylı olarak  $\text{SO}_2$  emisyonlarının %50'sinden fazlasına neden olduğu görülmektedir [5].



Şekil 1.1: Atmosferdeki kükürt döngüsü [6]

Enerji sektörünün, endüstri içerisinde hava kirliliği açısından ayrı bir yeri bulunmaktadır. Enerji üretiminde kullanılan termik santraller yaktıkları büyük miktardaki fosil yakıtlar nedeniyle gerek yerel, gerekse bölgesel ölçekte hava kirliliğine neden olabilmektedir. Termik santrallerin yerel etkileri emisyonlarının çok yüksek olması nedeniyle diğer endüstri kuruluşlarında görülen etkilerden çok daha büyük olmaktadır. Toplam elektrik tüketiminin %60 kadarı, kükürt içeriği %1,3 ile %3,5 arasında veya daha yüksek olan linyit kömürü yakan termik elektrik santrallerinden karşılanmaktadır. Toplam  $\text{SO}_2$  emisyonlarının %55'ine enerji tüketiminin sebep olduğu tahmin edilmektedir[5].

Diğer  $\text{SO}_2$  emisyon kaynakları olarak maden işletmeleri, yağ rafinerileri, kağıt hamuru ve kağıt üretimi sayılabilir. Maden işletmeciliğinde, kullanılan metal cevherleri (demir ve alüminyum hariç) doğada kükürt bileşikleri şeklinde bulunur. Cevher saf metale indirgenildiğinde, cevherdeki kükürt, kükürt dioksit yükseltgenir. Örneğin bakır cevheri genellikle  $\text{CuS}$  şeklinde bulunur. İşlem sonucunda her kg arıtılmış bakırdan 1 kg  $\text{SO}_2$  oluşur ve bu tutulmazsa büyük oranda hava kirliliğine neden olur. Yağ rafinerilerinde ise, kullanılan ham yağın



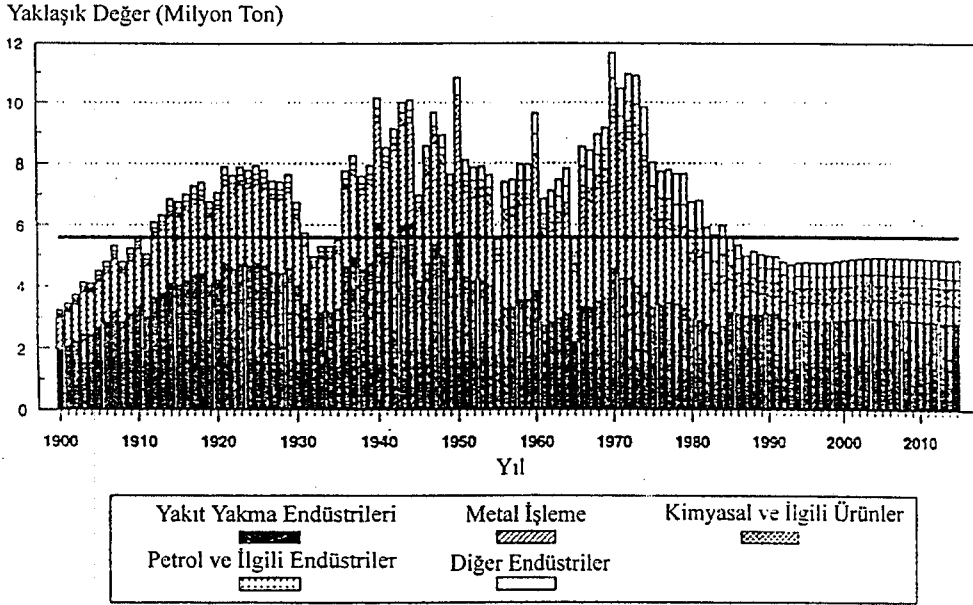
bileşenleri kükürt ve hidrojen sülfürdür. Katalitik kraking sonucunda  $H_2S$  salınımı olur. Hidrojen sülfür, kükürt dioksitten daha toksik olduğundan çevre havasına salınmadan önce yakılarak  $SO_2$ 'e dönüştürülür. Kağıt hamuru ve kağıt üretim endüstrilerinde de odundan kağıt hamuru oluşturmak için sıcak  $H_2SO_3$  kullanılır ve sonuçta havaya  $SO_2$  yayılır. Kraft kağıt hamuru prosesinde ise  $H_2S$  üretilir ve daha sonra  $SO_2$ 'e yakılır [7]. Ayrıca sülfürik asit üretiminden de  $SO_2$  yayılmaktadır.

Endüstriyel kaynaklardan yayılan kükürt dioksit emisyonlarının dağılımı Şekil 1.2'de, Amerika için projelendirilen değerler olarak görülmektedir. Türkiye için yıllık üretim miktarlarından yola çıkılarak Amerikan Çevre Ajansı (EPA) tarafından önerilen faktörler yardımıyla hesaplanan atmosfere yılda bırakılan kirletici miktarları da Çizelge 1.2'de verilmiştir Türkiye'nin  $SO_2$  emisyonları yıllara göre artış göstermektedir (Çizelge 1.3) ve bunun azaltılması için önlemlerin zaman kaybetmeden alınması gerekmektedir [8]. Türkiye'nin  $SO_2$  emisyonlarının Avrupa ve dünya'daki  $SO_2$  emisyonları arasındaki durumu Çizelge 1.4'de ve Şekil 1.3'de görülebilir.

Yukarıda değinilen etkenlerle birlikte, hava kirletici kaynakların yanlış kullanımı ve önlem yetersizliği sonucunda yerel toplu hava kirliliği felaketleri yaşanmıştır. 1930 yılında Meuse vadisinde, güç santralleri, demir ve çelik ve diğer endüstrilerden yayılan emisyonlar ve termal inversiyon sonucunda 10ppm üzerinde  $SO_2$  seviyelerine ulaşılmıştır. Olayın gerçekleştiği Aralık ayında iki günde 60 insan solunum bozukluğu ile bağlantılı olarak kalp yetmezliğinden ölmüştür. Benzer şartlar altında 1948'de Pittsburg'un yanında Donora'da ,Ekim ayında yüksek  $SO_2$  derişimlerine maruz kalma sonucu 5 günde 10 000 üzerinde insan etkilenmiş ve 20 ölüm olmuştur. 1952 yılında Londra'da 5-9 Aralık'ta hava kirliliğinin artması sonucu  $SO_2$  seviyesi  $0,7\mu g.g^{-1}$ 'a ulaşmış ve bu episodun takibinde akciğer ve kalp hastalıklarından normal beklentinin üzerinde 4000 ölüm kaydedilmiştir [9].

Ülkemizde ise hava kirliliği ile ilgili problemler, başka ülkelerde olduğu gibi 1960'lı yıllarda başlamış ve hızlı kentleşmenin sonucu olarak yerleşim bölgelerinde gittikçe artmıştır. 1970'li yıllarda Ankara'nın hava kirliliği problemi olarak dikkat çeken olay, 1980'li yıllarda birçok kentte insan sağlığını tehdit eden

ciddi bir problem haline gelmiştir. Kentlerdeki hava kirliliği probleminin, yüksek kükürt içeren katı ve sıvı fosil yakıtların hiçbir işleme tabi tutulmadan kullanılmasından, yanlış yakma tekniklerinin uygulanmasından, binalarda ısı kaybından, meteorolojik olaylardan, kullanılan yakma sistemlerinin verimlerinin düşük olmasından, kent dokusunun uygun olmaması ve yeşil alan eksikliğinden kaynaklandığı çeşitli çalışmalarla ortaya konmuştur [3].



Şekil 1.2: Amerika için projelendirilen endüstriyel SO<sub>2</sub> Emiyonları [10]

Çizelge 1.2: Türkiye’de kirlotici potansiyeli olan endüstrilerden atmosfere bırakılan SO<sub>x</sub> emisyonları [11]

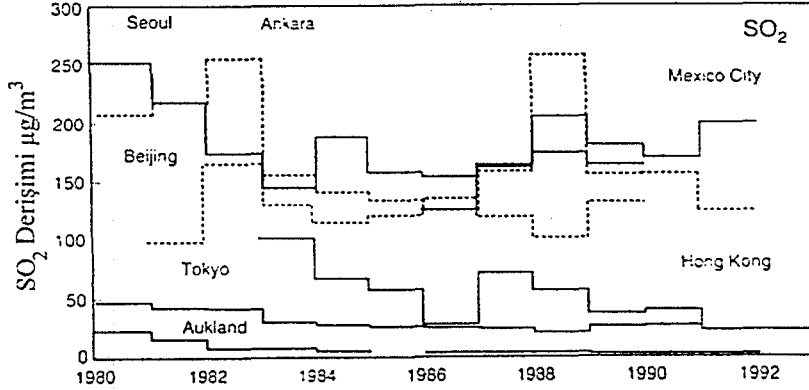
| Endüstri Tipi       | SO <sub>x</sub> ( Ton.yıl <sup>-1</sup> ) |
|---------------------|---|
| Kağıt Sanayii       | 900                                       |
| Şeker sanayii       | 4.600                                     |
| Demir-Çelik Sanayii | 42.000                                    |
| Ana Kimya Sanayii   | 10.000                                    |
| Rafineri            | 58.000                                    |
| Demir Dışı Sanayii  | 29.000                                    |
| TOPLAM              | 644.500                                   |

Çizelge 1.3: Türkiye’nin SO<sub>2</sub> projeksiyonları [8]

| YIL  | SO <sub>x</sub> EMİSYONU<br>(Milyon ton/yıl) |
|------|--|
| 1985 | 2,0  |
| 1990 | 2,5  |
| 1995 | 2,9  |
| 2000 | 3,5  |
| 2005 | 4,0  |

Çizelge 1.4: Türkiye ve Avrupa'nın SO<sub>2</sub> envanterleri [8]

| Ülkeler   | 1990 Avrupa SO <sub>x</sub> Emisyonları (Milyon ton/yıl) |
|-----------|--|
| Türkiye   | 2.5  |
| İngiltere | 3.8  |
| Almanya   | 5.2  |
| İtalya    | 2.2  |
| TOPLAM    | 28.0   |

Şekil 1.3: Dünyada bazı şehirlerde yıllık ortalama SO<sub>2</sub> değışimi [12]

Özellikle kıt kaynaklara sahip ülkemizde, sayıları otuzu 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 bağlı olduğumuz ortaya çıkmaktadır. Artan hava kirliliği ve çevreci baskılar nedeniyle diğer termik santraller için de partikül ve özellikle maliyeti milyarlarca doları bulacak SO<sub>2</sub> giderici sistemlerin satın alınması planlanmaktadır. Bu kapsamda, fosil yakıtların yakılması sonucu oluşan partikül madde ve SO<sub>2</sub> giderimine yönelik uygun teknolojilerin seçimi ve adaptasyonu konusunda yetkilileri doğru yönlendirecek temellerin bulunması zorunluluğu da bu çalışmanın önemini artırmaktadır.

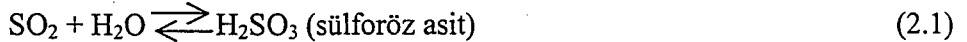
## 2. KÜKÜRT DİOKSİT GAZININ ÖZELLİKLERİ, SINIR DEĞERLERİ VE ÇEVREYE ETKİLERİ

### 2.1 Özellikleri

En yaygın antropojenik hava kirleticisi olan altı farklı kükürt oksit bileşiği: kükürt monoksit (SO), kükürt dioksit (SO<sub>2</sub>), kükürt trioksit (SO<sub>3</sub>), kükürt tetraoksit (SO<sub>4</sub>), kükürt seskioksit (S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ve kükürt heptaoksit(S<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)tir. Hava kirliliği çalışmalarında kükürt dioksit ve kükürt trioksit en çok ilgilenilen kükürt oksitlerdir [13].

Oda sıcaklığı ve atmosferik basınç altında kükürt dioksit oldukça tahriş edici, yanmaz, renksiz ve patlamaz, boğucu kokulu toksik bir gazdır. Tat eşiği 784 µg.m<sup>-3</sup> (0,3 ppm) ve koku eşiği 1306 µg.m<sup>-3</sup> (0,5 ppm)'dir. Kükürt dioksinin sudaki çözünürlüğü oldukça yüksektir (0°C'de 23g.100mL<sup>-1</sup>; 20°C'de 11,3g.100mL<sup>-1</sup>) ve molekül ağırlığı (64,06) havadan iki kat büyüktür. SO<sub>2</sub>, havada 2-4 gün kaldığından ve bu sürede 1000 km kadar taşınabildiğinden SO<sub>2</sub> kirliliği uluslararası bir problemdir [9,13,14]. SO<sub>2</sub>'in diğer fiziksel, kimyasal ve termodinamik özellikleri Çizelge 2.1'de verilmiştir.

SO<sub>2</sub>, atmosferde diğer bileşenlerle fotokimyasal veya katalitik olarak etkileşerek SO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zerreleri ve sülfürik asit tuzlarını oluşturur. Eşitlik 2.1'de verildiği gibi SO<sub>2</sub> su ile tepkime vererek sülföröz asit oluşturur. Sülföröz asit zayıf bir asittir ve organik boyalarla tepkime verir. Bu özellik atmosferde kolorimetrik olarak SO<sub>2</sub> belirlenmesinde kullanılır [13].



SO<sub>3</sub> ise su ile tepkime vererek sülfürik asit zerrelerini oluşturur.



### 2.2 Sınır Değerleri

Hava kalitesinin korunması konusundaki mevzuatın temelini, 2 Kasım 1986 tarihli ve 19269 sayılı resmi gazetede yayınlanarak yürürlüğe giren Hava Kalitesinin Korunması Yönetmeliği oluşturmaktadır. Ancak hava kalitesi ile ilgili

çeşitli yasal düzenlemeler diğer kamu kurumlarının yasa ve yönetmeliklerinde de yer almaktadır.

Hava Kalitesi Sınır Değerleri, insan sağlığının korunması, çevrede, kısa ve uzun vadeli olumsuz etkilerin ortaya çıkmaması için atmosferdeki hava kirleticilerinin, bir arada bulduklarında, değişen zararlı etkileri de göz önüne alınarak belirlenmiş derişim birimleriyle ifade edilen seviyelerdir. Uzun Vadeli Sınır Değerleri (UVS), aşılması gereken, bütün ölçüm sonuçlarının aritmetik ortalaması olan değerlerdir. Kısa Vadeli Sınır Değerler ise maksimum günlük ortalama değerler veya istatistik olarak bütün ölçüm sonuçları sayısal değerlerinin büyüklüğüne göre dizildiğinde, ölçüm sonuçlarının %95'ini aşmaması gereken değerlerdir. Kış Sezonu Ortalaması Sınır Değerleri ise, kış aylarında, binaların ısıtılmasıyla ortaya çıkabilen hava kirlenmelerine yol açan hava kirleticilerin Ekim-Mart ayları arasında yerleşim bölgelerinde yapılan ölçümlerinin ortalamalarıdır ve UVS sınır değerleri ile mukayese edilirler. Sabit, hareketli, noktasal, çizgisel ve alansal kirletici kaynakların atmosfere açılan baca ve egzoz çıkışlarındaki hava kalitesi değeri emisyon hava kalitesi; atmosferin alt tabakalarındaki canlı varlıkların faaliyetlerini sürdürdüğü ve cansız varlıkların bulunduğu bölgelerdeki hava kalitesi değeri ise emisyon hava kalitesi olarak tanımlanmaktadır. Hava Kalitesini Koruma Yönetmeliği'nde izin verilmiş kükürt dioksitin açık ortam havasındaki sınır değerleri (emisyon sınır değerleri) Çizelge 2.2'de verilmiştir.

Çizelge 2.2'de verilen yasal sınırlar, gelişmiş ülkelerin sınır değerlerine kıyasla yüksektir. ABD'de KVS değeri  $365 \mu\text{g.m}^{-3}$  ve UVS değeri  $80 \mu\text{g.m}^{-3}$ 'dür. Dünya Sağlık Teşkilatı (WHO) KVS değeri  $125(100-150) \mu\text{g.m}^{-3}$  ve UVS değeri  $50(40-60) \mu\text{g.m}^{-3}$  olarak belirlemiştir [5].

SO<sub>2</sub>'in kömürün ve petrolün yakılmasına bağlı olarak bir çok kaynağı vardır. Bu kaynaklar için kullandıkları yakıt ve teknoloji türü, ısıl büyüklük ve işletmelerin geriye kalan faydalı ömürleri göz önünde bulundurularak H.K.K.Y.'de farklı emisyon standartları getirilmektedir. Kullandıkları yakıt miktarının MW olarak ısıl değerlerine göre ve yakıt cinsi ile bağlantılı olarak çeşitli yakma tesislerinin SO<sub>2</sub> emisyon sınırları Çizelge 2.3'de verilmiştir.

Çizelge 2.1: SO<sub>2</sub>'in fiziksel, kimyasal ve termodinamik özellikleri [1]

|                                 |  |  |   |
|---------------------------------|--|--|---|
| Bileşenin simgesi               | SO <sub>2</sub>                                      | Entalpi                                    | 25°C;- 296,842  |
| Renk (katı; sıvı; gaz)          | -; -; renksiz  | Gibbs Serbest Enerji (kJ/mol)              | 25°C;- 300,164  |
| Koku (katı; sıvı; gaz)          | -; -; yakıcı   | Entropi (kJ/(mol.K))                       | 25°C; 0,248103  |
| Tat (katı; sıvı; gaz)           | -; -; ekşimsi  | Tutuşma Sıcaklığı (°C)                     | -   |
| Molekül ağırlığı (g/mol)        | 64,063   | Henry Sabiti                               | -   |
| Üçlü Nokta (°C, kPa)            | - 78,5   | Sıkıştırılabilirlik Faktörü                | -   |
| Kritik Nokta (°C, kPa; 1/kg)    | 157,6;7,884; 1,904                                   | Kritik Koşullarda                          | 0,253   |
| Kaynama Noktası (°C)            | - 10   | Diğer Koşullarda                           | -   |
| Buhar Basıncı (kPa)             | 10 °C; 230<br>20 °C; 330<br>30 °C; 462<br>40 °C; 630 | Çözünürlük                                 | 101,3kPa;<br>g/100g H <sub>2</sub> O<br>0°C; 22,971<br>10 °C; 16,413<br>20 °C; 11,577<br>30 °C; 8,247<br>40 °C; 5,881 |
| Buharlaşma Entalpisi (kJ/mol)   | 24,92  | Tutuşma Bileşimi (hacimce λ)               | -   |
| Erime Noktası (°C)              | - 72,7   | Yanma Isısı                                | -   |
| Erime Gizli Isısı (kJ/mol)      | 7,401  | Patlama Bileşimi (Hacimce %)               | -   |
| Stüblimleşme Noktası            | -  | Yükseltgenme Potansiyeli (V)               | + 0,12  |
| Faz Değişim Noktası             | -  | Dipol Momenti (Cm; D)                      | 5,34*10 <sup>-30</sup> ; 1,6  |
| Yoğunluk                        | -  | Elektrik İletkenliği (Ω <sup>-1</sup> /cm) | 80*10 <sup>-9</sup>   |
| Sıvı (g/cm <sup>3</sup> )       | - 20 °C; 1,50  | Isıl İletkenliği (cal/(cm.°C))             | -   |
| Gaz/mutlak (g/cm <sup>3</sup> ) | - 25°C; 2688*10 <sup>-3</sup>                        | Gaz  | 15 °C; 21*10 <sup>-6</sup>  |
| Gaz/bağıl                       | 25 °C; 2,263   | Sıvı                                       | -25°C;529*10 <sup>-6</sup>  |
| Viskozite (gaz; sıvı) (Cp)      | 10 °C; 0,012<br>0 °C; 0,4000                         | Kırma İndisi (gaz) (nD)                    | 25°C1,0006022   |
| Cp (j/(mol.K))                  | 25 °C; 39,884  | Dielektrik Sabiti                          | -   |
| Cv (j/(mol.K))                  | 25 °C; 30,982  | Gaz  | 20 °C; 1,0093   |
| Cp/Cv (-)                       | 25 °C; 1,29  | Sıvı                                       | 20 °C; 14,1   |
| Spesifik Isı (sıvı) (kJ/kg.K)   | 0 °C; 1,331  | Yüzey Gerilimi (dyn/cm)                    | - 10 °C; 28,59  |
| Oluşum                          | -  |  |   |

Çizelge 2.2: Açık ortam havasında kükürt dioksit sınır değerleri [15]

|                          | UVS,<br>µg.m <sup>-3</sup> | KVS,<br>µg.m <sup>-3</sup> | Maksimum saatlik sınır,<br>µg.m <sup>-3</sup> | Kış Sezonu Ortalaması Sınır Değeri, µg.m <sup>-3</sup> |
|--------------------------|----------------------------|----------------------------|---|--|
| Genel Yerleşim Bölgeleri | 150                        | 400                        | 900   | 250  |
| Endüstri Bölgeleri       | 250                        | 400                        | 900   |  |
| Özel Koruma Alanları     | 60                         |                            |   |  |

Çizelgeden de görüldüğü üzere yeni kurulacak ve yakıt ısı gücü 300MW ve üzeri olan kömürlü termik santraller için %5 hacimsel oksijen hesabıyla konulan  $1000\text{mg.m}^{-3}$   $\text{SO}_2$  sınır değeri esastır. Bu değer ise kömürün içeriğinde yaklaşık olarak %0,4 kükürt bulunması anlamına gelir. Yine söz konusu yönetmelikte yakıt ısı gücü 300MW'a kadar olan ızgaralı veya toz kömür yakan tesislerde ise  $\text{SO}_2$  sınırı  $2000\text{mg.m}^{-3}$  olarak verilmiş, yani en çok %1 kükürt içeren kömürler için ilave bir yatırım öngörülmemiştir. Türk linyitleri ortalama %2,5-4 arası kükürt içermekte ve ilave bazı işlemlerden geçirilmedikçe bu %1 sınırına uymak mümkün görülmemektedir [1].

Çizelge 2.3: H.K.K.Y.'e göre katı, sıvı ve gaz yakıt kullanan tesislerin  $\text{SO}_2$  emisyon sınırları ( $\text{SO}_2$  ve  $\text{SO}_3$  oranı (eşdeğer  $\text{SO}_2$  olarak verilmiştir)) [15].

|   | Tesis Büyüklüğü  |  |  |  |
|---|--|--|--|--|
|   | <300 MW  | > 300 MW                                       | <100MW                                     | >100 MW                                      |
| Katı yakıt kullanan                           | $2000\text{mg.m}^{-3}$ <sup>(1)</sup> (hac.%5 $\text{O}_2$ ) | $1000\text{mg.m}^{-3}$ (hac. %5 $\text{O}_2$ ) |  |  |
|   | $400\text{mg.m}^{-3}$ <sup>(2)</sup> (hac.%7 $\text{O}_2$ )  |  |  |  |
| Sıvı Yakıt Kullanan                           | $1700\text{mg.m}^{-3}$ (hac. %3 $\text{O}_2$ )               | $800\text{mg.m}^{-3}$ (hac. %3 $\text{O}_2$ )  |  |  |
| Gaz yakıt Kullanan                            |  |  | $100\text{mg.m}^{-3}$ (Dogal Gaz)          | $60\text{mg.m}^{-3}$ (hac. %3 $\text{O}_2$ ) |
|   |  |  | $200\text{mg.m}^{-3}$ (Kok Fabrikası Gazı) |  |
| Katı veya sıvı yakıt kullanan eski tesislerde | <sup>(3)</sup>   | <sup>(3)</sup>                                 |  |  |
|   | <sup>(4)</sup> $3200\text{mg.m}^{-3}$                        | <sup>(5)</sup> $3200\text{mg.m}^{-3}$          |  |  |
|   |  | <sup>(6)</sup>                                 |  |  |

<sup>(1)</sup> ızgaralı ve toz yakmalı tesislerde

<sup>(2)</sup> Akışkan yataklı tesislerde

<sup>(3)</sup> En çok 20 000 saat ömrü kalan tesislerde yeni bir emisyon sınırlaması yoktur.

<sup>(4)</sup> 20 000 saatten fazla ömrü kalanlarda

<sup>(5)</sup> 20 000-50 000 saat arası ömrü kalanlarda

<sup>(6)</sup> 50 000 saatten fazla ömrü kalanlar için yeni tesisler için olan sınırlar uygulanır

### 2.3 Kükürt Dioksitin Çevresel Etkileri

Fabrika ve ev bacaları ile eksozlardan salınan gazlar inversiyon olayı ile yükselmekte ve hakim rüzgarlar yönünde taşınmaktadır. Taşınan gazlar su buharının nispeten yoğun olduğu bulutlar içerisinde su ile birleşerek sülfürik aside dönüşmektedir. Bu asitler, yağmur damlaları ile yere inerek bitkiler, toprak, canlı varlıklar, yapılar, göller, akarsular ve denizler üzerine düşmektedir. Bu olaya asit

yağmurları adı verilmektedir. Asit depolanmasının ortaya çıkardığı olumsuz etkiler hem asit depolanmasının, hem de alıcının duyarlılığına bağlıdır [16].

Asit yağmurları, düştüğü yerde bulunan insan ve hayvan sağlığını doğrudan ve dolaylı olarak etkilemektedir. Özellikle yaşlılar, çocuklar ve kronik solunum yolları hastalığı olan duyarlı kişiler üzerinde olumsuz etkileri daha fazladır. Sülfat partikülleri çok küçük olduğundan akciğere nüfuzları çok kolaydır. Asitliği artmış içme sularının ve bu sulardaki ağır metallerin etkisi ile sağlık problemleri ortaya çıkabilmektedir [16].

Asit yağmurları, toprağın kimyasal yapısını ve biyolojik özelliklerini etkilemekte, toprağın yapısında bulunan Ca, Mg, K ve Na gibi elementleri yıkayarak taban suyuna taşımaktadır. Sonuçta toprağın zayıflamasına ve verimin düşmesine neden olmaktadır. Bitkilerin yapraklarındaki klorofilin yapısını bozmakta, hücre çeperini parçalayarak özümlemeyi durdurmakta veya yavaşlatmaktadır. Asit yağmurları yer altı ve yerüstü sularının asitliğini de arttırmakta, tatlı su göllerinde bulunan aside duyarlı balıklar ve yumuşakcaların zarar görmesine neden olmaktadır [16].

Bazı atmosferik koşullarda emisyon kaynaklarından açığa çıkan kükürt dioksit içeriği, yerel olarak aşırı derecede yoğunlaşarak aynı ortamda yaşayan insan ve hayvanlar için toplu zehirlenme ve ölümlere yol açabilecek boyutlara ulaşabilir [17].

### 2.3.1 İnsan sağlığına etkileri

İnsanların günlük aldığı az yada çok seçme şansı olduğu yiyecek ve içecek miktarı birkaç kilogramı geçmezken soluduğu hava tüm insanlarla aynı ortamda soluduğu havadır ve vücudumuzdaki organlarla temasta olan havanın ortalama hacmi 20 m<sup>3</sup>'dür (25 kg'a karşılık gelir). İnsanlar katı yiyecek almadan 40 gün kadar yaşayabilirken hava solumadan sadece birkaç dakika yaşayabilir [12].

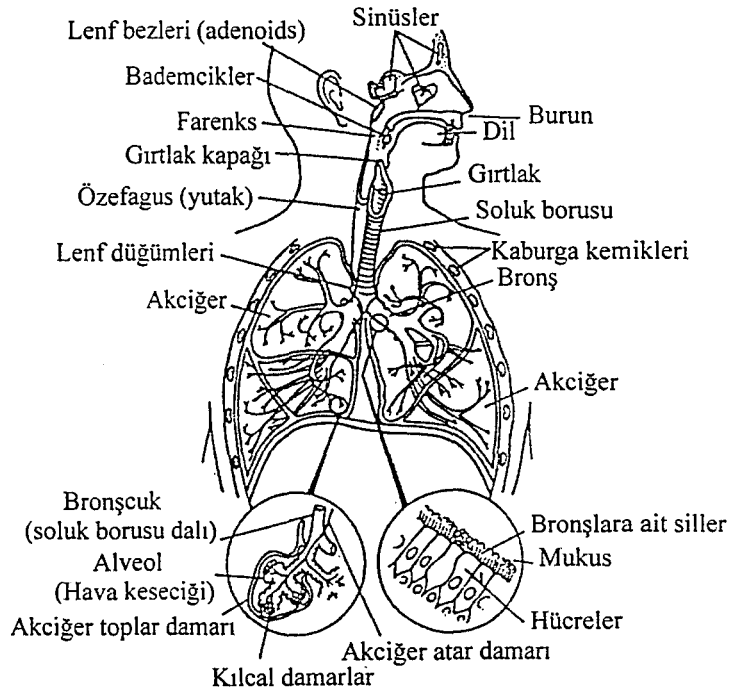
Solunum sisteminin (Şekil 2.1) başlıca organları burun, yutak(farenks), gırtlak, nefes borusu, bronş ve akciğerlerdir. Burun, yutak, gırtlak ve nefes borusunun tümü üst solunum sistemini oluşturur. Alt solunum sistemi ise bronşit ve akciğerler olarak bilinen dallanmış bir yapıdan oluşur. Bu yapı, akciğer gözcükleri (alveol) olarak adlandırılan üzüm salkımı gibi bir yapıdır. Akciğer



gözcükleri yaklaşık 300µm çapındadır. Akciğer gözcüklerinin duvarları kılcal damarlar ile kaplanmıştır [18].

Hava kirleticilerinin hedefi solunum sistemidir. Hava vücuda burun deliklerinden ve boğazdan geçerek girer ve nefes borusundan akciğerlere geçer. Akciğerlerde hava bronş tüplerinden geçerek alveollere (akciğer gözcükleri) ulaşır [7].

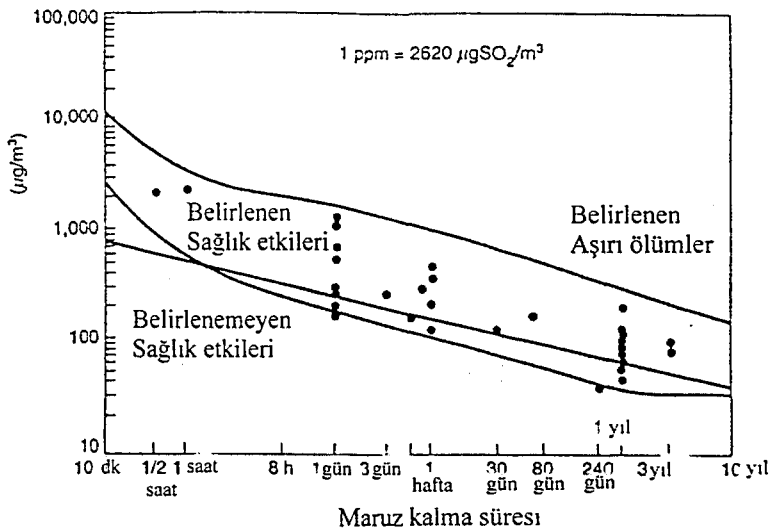
Kronik solunum yolu hastalıklarından hava akımı direnci irite edici maddelerin varlığından dolayı hava geçitinin daralmasıdır. Sonuçta nefes almak zorlaşır. Astım, alerji sonucunda hava yolu direncinin oluşmasıdır. Astım atağı ise mukoz membranın şişmesi ve salgılamasının koyulaşması sonucu oluşur. Ataktan sonra bronşlar normale döner. Kronik bronşit ise bronşlarda aşırı mukus olmasından kaynaklanan bir solunum yolu hastalığıdır. Akciğer anfizemi ya da dokunun hava veya gaz toplaması sonucu aşırı şişmesi ise akciğer gözcüklerinin bozulması olarak tanımlanır. Küçük üzüm gibi salkımlar, büyük, esnek olmayan balon yapısına dönüşür. Akciğer kanseri ise solunum borularında mukoz membranda başlayan, normal olmayan azgın yeni hücre büyümesi olarak karakterize edilir ve genellikle öldürücüdür [18].



Şekil 2.1: Solunum Sistemi [18]

Oldukça çözüner bir gaz olan kükürt dioksit nefes alma sırasında burunda ve üst solunum yolunda tamamen absorplanır [19]. Sülfürik asit, kükürt dioksit ve sülfat tuzları solunum yollarının mukozu zarını irite etmekte ve kronik solunum yolları hastalıklarının, özellikle bronşit ve akciğer anfizeminin gelişmesine yardımcı olmaktadır [13].

SO<sub>2</sub> buharları solunum sistemini ve konjektivayı(göz kapaklarının iç yüzü ile göz küresini örten zar) irite eder, bronşit ve nefes alamamaya, akut kalp ve akciğer (kardiopulmonary) hastalıkların akut şiddetlenmesine, astım atakların artmasına ve kronik akciğer tıkanmalarına neden olabilir [19]. 5 ppm burun ve boğazda kuruluk yapar, bronşda hava akımına direnci artırır. 6-8 ppm SO<sub>2</sub> solunması ise soluk hacmini azaltır; 10 ppm hapşırma, öksürme ve gözlerde tahrişe neden oluken 20 ppm solunum yollarının daralmasına (bronkospazm) neden olur. 400 ppm SO<sub>2</sub> solunması tehlikeli olup, 1000 ppm ile 10 dakikada ölüm oluşur. Kükürt dioksit üst solunum yollarını etkileyerek burun, ağız, aşağı solunum mukozalarını, konjktiviti irite eder. Yüksek derişimde akut zehirlenmede kusma, çarpıntı ve ölümcül boğulmalar görülür. Kronik SO<sub>2</sub> zehirlenmesi bronşit ve larenjit yapar [20]. Çevre havasındaki SO<sub>2</sub> derişiminin zamanla ilişkili olarak etkileri Şekil 2.2'de verilmiştir .



Şekil 2.2: İnsan sağlığına kükürt dioksitin etkisi [14]

Tozlu atmosfer ile birlikte SO<sub>2</sub> oldukça zararlıdır. Partikül maddeler absorpladıkları SO<sub>2</sub>'i alt solunum sistemine taşırlar. Böylece narin akciğer

dokuları ile direk temas olur. SO<sub>2</sub>-partikül kombinasyonu bir çok hava kirliliği olayında ölüm nedeni olmuştur. Partikül olmadığına, SO<sub>2</sub> üst solunum yolunun mukoz membranında absorplanır. SO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> molekülleri solunum yolunda bulunan tüycükleri felç etmektedir [13].

Birçok araştırmacı, gönüllü insanları SO<sub>2</sub>, sülfürik asit sisleri (mist) ve sülfat aerosollerine maruz bırakarak deneyler yürütmüştür. Uygulanan parametreler, koku eşik seviyesinden, görme performansına, alfa ritmine etkisine, kalp ve akciğere ve akciğer fonksiyonlarına etkisine kadar araştırılmıştır. Sonuçta 1,4 ppm kükürt dioksit ve 700µg.m<sup>-3</sup> sülfürik asit sislerinin ışığa hassasiyeti arttırdığı, 0,23 ppm SO<sub>2</sub> ve 400µg.m<sup>-3</sup> sülfürik asit sislerinin alfa ritimlerini desenkronize ettiği kaydedilmiştir. SO<sub>2</sub>'e maruz kalma nefes alma biçimini de değiştirir. Nefes alma sıklığı artar, hava akış hacmi azalır. Deneylerde bazı deneklerde 1ppm'de nefes alıp verme sıklığı artarken, 5ppm derişimde tüm deneklerde bu etki görülmüştür. Bu değişimler maruz kalıştan 2 dakika sonra başlamış ve 8. dakikada pik yapmıştır [19]. Laboratuvarında deneysel koşullarda sağlıklı yetişkinlerden elde edilen bu veriler, aynı kişilerin çevre havasına maruz kaldıkları durumdaki etkilerle karşılaştırılmaz. Çünkü çevre havasındaki diğer kirleticilerin sinerjistik etkileri farklı tepkilere neden olabilir [13].

### 2.3.2 Hayvanlar üzerine etkileri

Mukoz membranların rutubetli yüzeyi ile temas eden kükürt dioksit ve kükürt trioksit gazları sülfüröz ve sülfürik asite dönüşerek giderek artan derişimlerde birikir. Sonuçta aynı membran yüzeyinde biriken asit derişimine bağlı bir şekilde değişik derecelerde yakıcı etki gelişir. Solunum havasıyla alınan kükürt dioksit gazı üst solunum yollarından itibaren etkili bir şekilde emilebilmektedir. Maruz kalmayı izleyen 12.dk'dan itibaren üst solunum yolundaki tüycüklerin yabancı cismi dışarı atma hareketleri azaldığından veya tümüyle ortadan kalktığından, toksik gaz içeriğinin de solunum yollarından atılması olanaksız hale gelmektedir. Solunum yollarından emilen kükürt dioksit ve sülfürik asit solunum üzerinde inhibitör etkili sülfürlere dönüşür ve sonuçta sülfatlara çevrilmiş halde vücuttan atılır. Zehirlenmiş hayvanlarda görülen klinik

belirtiler ve ölüm sonrasında saptanan değişik lezyonlar söz konusu asitlerin zarımsı yüzeylerdeki dolaysız etkisinden kaynaklanır. Ayrıca, uzun süre kükürt dioksit maruz kalan hayvanlarda akciğer dokusunun sertleşmesi olgusu gelişmektedir. Şekillenen mukozal tahriş durumu sinir lifleri aracılığıyla değişik derecelerde bronş kasılmalarına yol açar [17].

Kükürt dioksit ve trioksit ile zehirlenmelerde ilk önce solunum sistemine ilişkin belirtiler gelişir. Bu kapsamda, solunum yolları mukozası ve göz konjunktivasında maruz kalma derecesine bağlı olarak kızarıklık, aşırı tükürük salgılanması (salivasyon), göz yaşı salgılanması (lakrimasyon), farenjit, larenjit, bronşit ve öksürük belirtileri dikkati çeker. Solunan gaz yoğunluğunun yeterli derecede yüksek olması halinde, önce solunum hareketlerinde düzensizlik ve sonra da solunum güçlüğü gözlenir. İleri derecede etkilenmiş hayvanlarda yaygın nitelikli bronş kasılmasına bağlı olarak akciğer ödemi, kanama ve anfizem gelişir. Sıralanan bozukluklara bağlı olarak akciğerlerden oksijen alımının hızla kısıtlanması veya tümüyle bloke edilmesi sonucunda ölüm kaçınılmaz olur. Sıralanan belirtilere bağlı olarak konjunktivit ve keratit (kornea iltihabı) gibi göz bozuklukları ile değişik derecelerde dermatit (deri yanığı) olgularıyla da karşılaşılır [17].

Çevre havasında bulunan kükürt dioksitin toksik etkileri deneysel olarak fare, sıçan ve böcekler ve çeşitli hayvanlar üzerinde incelenmiştir. Aynı amaçlı çalışmalar sonucunda belirtilen türdeki deney hayvanlarında akut bir zehirlenme sonucu ölüme yol açabilecek kükürt dioksit derişimlerinin doğal olaylar ve insan etkinliklerine bağlı olarak çok nadir oluşabileceği anlaşılmıştır. Fare ve sıçanlarda solunum havasıyla birlikte alınan kükürt dioksitin öldürücü derişimi 1000 ppm düzeyinde belirlenmiştir. Bununla beraber, en düşük toksik derişim niteliğinde olmak üzere, çevre havasındaki 0,7 ppm'lik kükürt dioksit kirliliklerinin deney hayvanlarının solunum yollarında irkiltiye yol açabileceği belirlenmiştir. Çevre havasında bulunan 10 ppm düzeyindeki kükürt dioksit kirliliği 67 gün maruz kalma sonucunda deney hayvanlarının solunum yolları mukozasında saptanabilir nitelikli yaygın kalınlaşmalara yol açmaktadır. 65 ppm derişimindeki kükürt dioksit 9 günlük süreyle maruz kalan fare ve kobayların üçte birinde akut mide bozuklukları görülmüştür. 300 ppm'lik derişimlere 3 gün süreyle maruz kalma

durumunda ise aynı hayvan türlerinde çoğul mide ülserleri ve mide delinmesi olgularıyla karşılaşmıştır [17].

Solunum havasıyla 500-600 ppm derişimindeki kükürt dioksite 30-60 dk'lık maruz kalma, kediler için öldürücü olurken, 600-800 ppm'lik derişimler de 10 dk ile 6 saat içerisinde fare, kobay ve köpeklerin ölümüne yol açmıştır [17].

Buraya kadar belirtilen deneysel ve epidemiyolojik verilere rağmen çevre havasında bulunan kükürt dioksit toksisitesinin rutubet ve sis içeriği ile birlikte değerlendirilmesi gerekir. Çevre havasındaki rutubet ve sis oranının artması ile kükürt dioksit toksisitesi de artmaktadır [17].

Solunum havasında bulunan sülfürik asit buharlarının kükürt dioksitten daha toksik olduğu belirlenmiştir. Sülfürik asit aerosolleri histopatolojik değişimlere neden olur. Çeşitli hayvanların çapı  $<2\mu\text{m}$  olan  $87 \times 10^3 - 1600 \times 10^3 \mu\text{g.m}^{-3}$  derişimlerde sülfürik asit sislerine hassasiyetleri derecelendirilmiştir. Hayvanların hassasiyetleri kobay domuz>fare>sıçan>tavşan şeklinde sıralanmıştır. Genç hayvanların, 18 aydan büyük olanlardan daha hassas oldukları belirlenmiştir.  $1-4 \mu\text{g.m}^{-3}$  derişiminde sülfürik asit zerrecilerine 18-40 gün maruz bırakılan kobay domuzlarda gırtlak ve nefes borusunun hafif ödemi ve küçük bronşta pul pul dökülen hücrelerde hafif artış şeklinde değişimler görülmüştür.  $0,9\text{mg.m}^{-3}$  sülfürik asit zerrecilerine maruz kalan köpeklerde dokusal yaraya rastlanmamış ancak fonksiyonel azalış gözlenmiştir. Maymunlar (cynomalogus türü) iki farklı boyutta ( $2,15 \mu\text{m}$  ve  $0,54 \mu\text{m}$  çapında) ve  $0,38$  ve  $0,48 \text{mg.m}^{-3}$  derişimde sülfürik asit sislerine maruz bırakılmış ve bronşlardaki epitel hücrelerinde büyüme (hiperplazi) ve solunum bronş duvarlarının kalınlaştığı gözlenmiştir. Aynı şartlarda maruz kalan kobay domuzların akciğerlerinde ise herhangi bir lezyon gelişmemiştir [19].

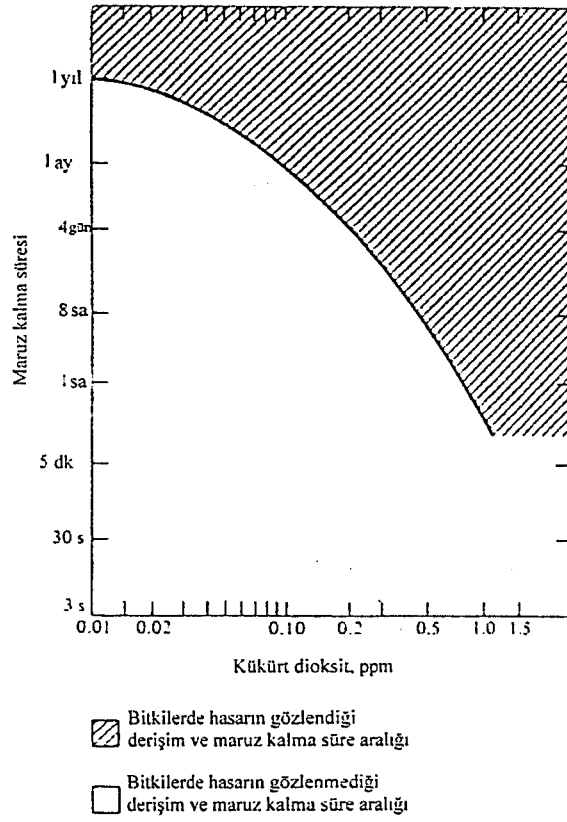
### 2.3.3 Bitkiler üzerine etkileri

Bitkilerin  $\text{SO}_2$ 'e tepkileri ile ilgili çok çalışma yapılmıştır. Bitkiler havadaki kirleticilerden üç şekilde etkilenirler. Bunlar 1) yaprak dokularının bozulması (necrosis), 2) ağarma veya renk değişimi (chlorosis), 3) büyümedeki değişiklikler olarak verilebilir [7]. Çevre havasında  $\text{SO}_2$ 'e maruz kalma ve bitkilere etkileri ilişkisi Şekil 2.3'de verilmiştir.  $\text{SO}_2$ 'in bitkilere zararı akut ve kronik olarak

sınıflandırılabilir. Akut maruz kalmada SO<sub>2</sub> derişimi kısa bir süre için yüksektir. Bu durumda bitkilerdeki zarar yaprakların çeperlerinde veya damarlar arasında belirgin ölü dokular ile karakterize edilir. Kronik hasar ise uzun zaman diliminde düşük derişimlere maruz kalma ile oluşur. Bu da, geniş yapraklı bitkilerde yaprak yüzeylerinde kahverengimsi-kırmızı veya beyaz bölgelere neden olur (Şekil 2.4). 0,8 mg.m<sup>-3</sup> (0,3ppm)-1,0mg.m<sup>-3</sup> (0,4 ppm) SO<sub>2</sub> derişimlerine 8 saat maruz kalan bitkilerde hasar oluşur. Yüksek bağıl nem ve orta dereceli sıcaklıkta bitkiler SO<sub>2</sub>'e daha hassastırlar. Ayrıca bitki, büyüme dönemi sırasında iklim koşulları ne olursa olsun SO<sub>2</sub>'e çok hassastır [13]. SO<sub>2</sub> etkisine duyarlı bitkiler olarak yonca, arpa, pamuk, buğday ve elma, dayanıklı bitkiler olarak da patates, soğan, mısır ve acur gösterilebilir [21].

SO<sub>2</sub> yaralanmalarında, hücre bütünlüğünün parçalanması başlangıcı, çoğunlukla parankimalarda (özekdoku:primer bitki yapısının esas kitlesi) görülmektedir. Önceleri suda ıslanmış gibi görülen bu bölgeler, sonraları kuru ve kağıtsı bir şekil alır. Bu durumda yapraklar açık fildişi veya yeşilimsi beyaz bir renk alırlar. Son etki ise yaprak damarlarında beyaz renkli lekelerin oluşmasıdır. Bir çok geniş yapraklı bitki ve ağacın yapraklarında, düşük miktarlarda SO<sub>2</sub> etkisi ile yaygın bir klorozis görülmektedir. Kozalaklı ağaçlarda (conifer), SO<sub>2</sub> etkisi ile, yaprak hücreleri su kaybeder ve yeşil renkleri zarara uğrar, bunun sonucu iğne yaprağın ya tümü veya uç kısmı etkilenebilir [21].

Murgul maden işletmesi alanında yapılan bir çalışmada, devamlı olarak kükürt dioksit etkisinde kalmış bölgelerde, primer vejetasyonun tamamıyla tahrip olduğu ve SO<sub>2</sub>'e dayanıklı birkaç türün, çok seyrek olarak kolonileştikleri görülmüştür. Bu çalışmada, yüksek sıcaklık ve yüksek orandaki nemin bitkilerin SO<sub>2</sub>'e karşı duyarlılıklarını arttırdığı saptanmıştır. Ayrıca, tamamıyla ışıktaki büyüyen bitkilerin gölgede büyüyenlere ve aynı türün fidelerinin yaşlılara oranla SO<sub>2</sub>'e daha dayanıklı oldukları tespit edilmiştir [21].



Şekil 2.3: Kükürt dioksit kirliliğinin bitkilere etkileri [13]



Şekil 2.4: Kükürt dioksitin meşe ağacına zararı [7]

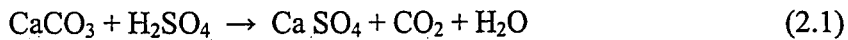
### 2.3.4 Cansız varlıklara etkileri

Asit yağmurları, insan, hayvan, bitki, toprak, yer altı ve yerüstü suları ile sulardaki canlı hayatı önemli ölçüde etkilediği gibi yapıları da olumsuz yönde etkilemektedir. Bunlar arasında tarihi ve kültürel açıdan değerli olan yapı ve eserlerin bu yolla tahribi ayrı bir öneme sahiptir. Çünkü bunların yok olması halinde tekrar yerine konulabilmesi olası değildir. Tarihi eserlerin malzemelerine göre genel sınıflaması; i) Heykeller, anıt binalar gibi taş eserler, ii) Halı, kilim, giyim eşyası gibi tekstil eserler, iii) Deri kitap ciltleri gibi deriden mamul eserler, iv) Cam, renkli camlı pencereler, vitraylar gibi cam eserler ve v) Boyalı, boyasız metal eserler şeklindedir. Bu tür maddelerin bozulmasına neden olan belli başlı hava kirleticileri ve etki ettiği maddeler Çizelge 2.4'deki gibi sınıflandırılabilir.

Çizelge 2.4: Tarihi eser malzemesi ve bozunmaya neden olan kirleticiler [16].

| Malzeme                     | Bozunmaya neden olan kirleticiler   |
|-----------------------------|---|
| Taş veya taşimsı malzemeler | Asit yağmuru, SO <sub>2</sub> , NO <sub>x</sub> , organik asitler, CO <sub>2</sub> , tozlar, Cl |
| Kağıt                       | SO <sub>2</sub> , NO <sub>x</sub> , O <sub>3</sub>  |
| Tekstiller                  | SO <sub>2</sub> , NO <sub>x</sub> , O <sub>3</sub> , tozlar                                     |
| Metaller                    | Asit yağmuru, SO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S  |
| Cam                         | Asit yağmuru, CO <sub>2</sub>   |

Asidik karakterdeki yağışların tarihi eserlere etkisi, yağışın özelliğine, süresine, sıcaklığına bağlı olduğu gibi tarihi eseri oluşturan yapı malzemesinin karakterine de bağlıdır. Kumtaşı ve kalkerli kumtaşı gibi kalkerli malzemeler ve mermer, kireçtaşı, çatı tahtası ve harç gibi karbonat içeren tarihi eserler asit yağmurlarından daha çok etkilenmektedir. Saf kumtaşı ve granitler asit yağmurlarından etkilenmezler. Tunç, bronz gibi maddelerden yapılan metalik karakterli eserlerde ise metal asidik özellikteki yağışta çözünmekte ve korozyona uğrayarak bozulmakta ve eser özelliğini kaybetmektedir [13,16].



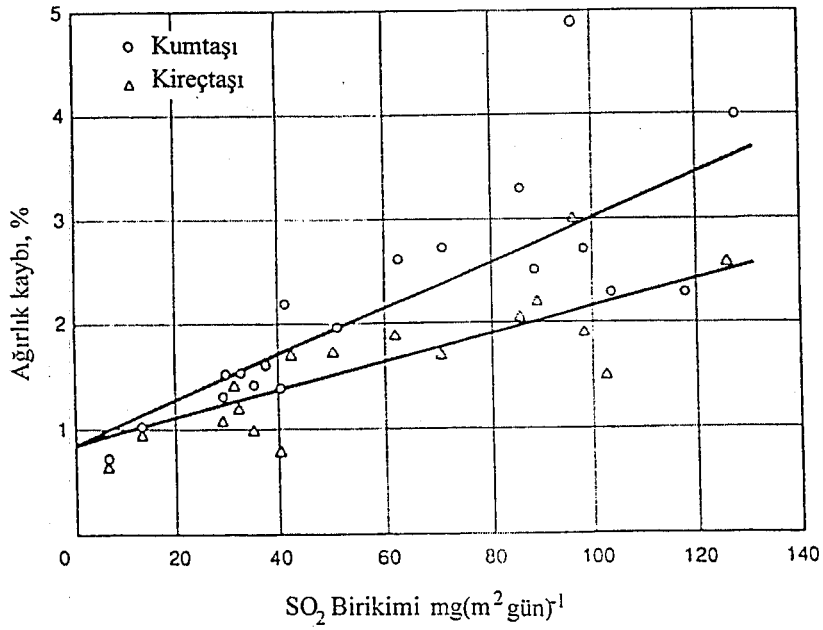
Oluşan kalsiyum sülfat veya jips, yıkama ile gider ve renksiz ve çukur bir yüzey bırakır. Tarihi eserlerin bozulması olayı, sadece kalsitin çözünmesi ile sınırlı değildir. Asidik özelliğe sahip yağmur suları kalker karbonatını çözer. Su buharlaşarak geri dönerken çözülmüş olan maddeler geride kalır. Bunun sonucunda eserin yüzeyinde bir tabaka oluşur. Bu tabaka gittikçe sertleşir. Ayrıca



yağışta bulunan  $\text{SO}_4^{=}$  mermerdeki veya kalkerli bağlayıcıdaki  $\text{CaCO}_3$ 'i  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (jips) haline dönüştürülür. Oluşan jips de daha sonra çözünerek yapıdan uzaklaşır. Böylece yapı taşlarında oyulmalar, pul pul dökülmeler veya kabarmalar oluşabilir [16]. Doğal taşların korozyon hızlarının araştırıldığı bir çalışmada, aynı maddeler iki farklı kalitede havaya sahip ortamlara yerleştirilmiş ve sonuçlar ağırlık kaybı olarak belirlenmiştir (Şekil 2.5) [12]. Birçok tarihi anıt, kamu binası, büyük kiliseler ve oyma işlerinin olduğu eserler kükürt oksitlerin ürünlerine maruz kalarak bozulmaktadır. New York şehrinde Central Park'taki Cleopatra işlemesi (Needle) 19.yy'da New York'a nakledildiğinden beri 2000 yıldır olandan daha fazla bozulmuştur [13]. Essen yanındaki Hertzen Castle'ının 60 yılda nasıl hızla tahrip olduğu Şekil 2.6'da gösterilmiştir [12].

Sülfürik asit zerrelere pamuk, keten, rayon ve naylona zarar verir. Toronto'da ve Chicago'da naylon hortumun parçalandığı fark edilmiş, nedeni araştırılmış ve havadaki sülfürik asit sislerinin neden olduğu anlaşılmıştır. Deri malzemeler  $\text{SO}_2$ 'e maruz kaldıklarında incelmekte, aşırı miktarda  $\text{SO}_2$  ürünlerine maruz kaldığında ise parçalanmaktadır. Kağıt  $\text{SO}_2$ 'i absorplar,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 'e yükseltgenir ve kağıt sararır, gevrek ve kırılgan bir hal alır. Bu nedenle tarihi dökümanların çok iyi saklanması gerekir [13].

$\text{SO}_2$ 'e aşırı maruz kalan demir, çelik, çinko, bakır ve nikel gibi birçok metalin korozyonu özellikle %70'in üzerindeki bağıl nemde hızlanır. Yıllık ortalama derişim  $78\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$  (0,03ppm)  $\text{SO}_2$ 'e ve yüksek partikül seviyesine maruz kalan çelik paneller bir yılda kütlece %10'dan daha fazlasını kaybeder. Hızlanmış korozyon özellikle daha fazla yakıtın yakıldığı sonbahar ve kış mevsimlerinde farkedilir. Korozyon hızı kirli kentsel bölgelerde temiz hava bölgesinde olduğundan 1,5-5 kat büyüktür [13].



Şekil 2.5: Doğal taşların korozyon hızlarının SO<sub>2</sub>'e bağlılığı [12]



Şekil 2.6: Almanyada 1702 yılından kalan kumtaşından yapılmış Essen yanındaki Herten Castle'ın 1908(a) ve 1969 (b) yıllarındaki durumu [22]

Yapılan bir çalışmada Elazığ şehir merkezinde toplanan yağış örneklerinin pH'nın 3,8'e (Aralık,1987) kadar indiği tesbit edilmiştir. Aynı yer için bir başka

zaman periyodunda yapılan bir çalışmada ise kış aylarında (Ocak, 1989), pH'ın 4,2'ye kadar düştüğü gözlenmiştir. Harput'un Elazığ'a bitişik olması, tarihi eserlerin yerleşim yeri içerisinde bulunması asit yağmurlarından etkilenebileceklerini düşündürmektedir. Harput'taki tarihi eserlere asit yağmurlarının etkisini araştıran bir çalışmada, tarihi eser örneklerinin asidik özellikteki yağışlara karşı davranışları incelenmiştir [16].

Erzurum'da tarihi yapılardaki taşların bozulması üzerine yapılan bir çalışmada, taş yüzeyinde tesbit edilen nitrat, nitrit ve jips varlığı, hava kirliliği ile ilişkilendirilmiştir [23]

### 3. KÜKÜRT DİOKSİT GAZININ KONTROL VE GİDERME TEKNOLOJİLERİ

Hava kalitesini korumaya yönelik önlemler özellikle gelişmiş ülkelerde artan bir titizlikle uygulanmaktadır. Büyük yakma sistemlerinin baca gazlarında bulunan hava kirleticilerin giderilmesi için çok sayıda yöntem geliştirilmiştir [24]. Geliştirilen bu yöntemlerde 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 koşullarının en önemlileri; işlem süresi, sıcaklık, basınç, karışma ve türbülanstır. Bu termodinamik ve kinetik parametreler ise ancak uygun tasarlanmış bir süreçte etkin olarak kontrol edilebilir. Belirli bir süreç için kullanılan sistemin tasarımının yanında, sürecin bu tasarıma uygun işletimi, güncelliği ve periyodik bakım ve temizliği de hava kalitesinin kontrolünde önemli rol oynar [1].

Kükürt dioksit mikro ve makro ölçekte insan ve doğa yapısına olan etkilerinden dolayı en önemli hava kirletici olarak düşünülebilir. Her gün insan faaliyetleri sonucunda atmosfere yaklaşık bir milyon ton  $SO_2$  yayılmaktadır. Dünyada birçok bölge yüksek  $SO_x$  derişimlerine maruz kalmakta ve  $SO_x$  emisyonlarının azaltılması için acil önlemler istenmektedir [25].

Fosil yakıtta kükürt organik ve inorganik olmak üzere iki şekilde bulunur. Organik (sülfürler, disülfürler,tiyoller ve tiyofenler) ve inorganik (pirit, markazit) yanıcı kükürtlerin yanması sonucu kükürt oksitler oluşur. Meydana gelen kükürt oksitlerin hacimsel olarak %96-98'i kükürt dioksit, %2-3'ü ise kükürt trioksittir. Baca gazındaki kükürt oksitlerin derişimi hacimsel olarak %0,1-0,3 civarındadır [26].

$SO_x$  emisyonlarının kontrolünde beş ana yol izlenebilir. Bu yollar ya tesis içinde kontrol önlemlerini ya da baca gazının artım yöntemlerini içerir [25].

Bunlar:

- 1)Seyreltme
- 2)Alternatif yakıt kullanımı
- 3)Yakıttan kükürt giderimi (desülfürizasyon)

- 4) Yanma süreçlerinde SO<sub>x</sub>'in kontrolü
- 5) Baca gazı emisyonlarının artırılması

### 3.1 Seyreltme

Günümüzde uygulaması olmayan bu yöntem, uzun bacalar kullanılarak kirletici bileşenlerin atmosferde doğal dispersiyonuna dayanır. SO<sub>x</sub> emisyonunun Q kg h<sup>-1</sup> akış hızında etkin dispersiyonu için gerekli baca yüksekliği H

$$H=14Q^{0,3} \quad (3.1)$$

ile hesaplanabilir. Ancak yüksek SO<sub>x</sub> emisyonunda yer seviyesi derişimlerinin kabul edilebilir büyüklükte olabilmesi için 400-450 m baca yüksekliği gerekli olabilir. Uygun olmayan meteorolojik koşullarda atmosfere kirletici gaz salınımının durdurulması gerekir. Bu yöntemin büyük ölçekli güç tesislerinde kullanılması mümkün görülmemektedir [25].

### 3.2 Alternatif Yakıtların Kullanımı

Düşük kükürt içerikli yakıtların kullanımı, yakma sürecinin gerektirdiği özellikleri sağlayan yakıt bulunabildiği zaman en basit çözümdür. Kömür ve petrol gibi yüksek kükürtlü geleneksel yakıtlar yerine sıvılaştırılmış doğal gaz (LNG) kullanımı etkin bir seçenektir. Ancak, fiyatı diğer alternatiflerden daha yüksektir. Diğer bir seçenek düşük kükürt içerikli kömür kullanımıdır. Ancak düşük kükürtlü kömür elde etmek ucuz ve hızlı bir yöntem değildir [25]. Çizelge 3.1'de yakıtlar ve bunların kükürt içerikleri verilmektedir

Atmosferik koşulların uygun olmadığı ve SO<sub>2</sub> derişiminin izin verilen sınırları aştığı durumda, sadece bu koşulları aşabilmek için birkaç saatliğine veya günlüğüne düşük kükürt içerikli yakıt kullanılabilir. Ancak böyle bir durumda yakma tesisinin yeniden yapılandırılması gerekir ve ekonomik olarak avantajlı olmaz. Bu nedenle, kömür kullanılan tesiste düşük kükürt içerikli kömürün veya sıvı yakıt kullanıldığında düşük kükürtlü veya desülfürize edilmiş sıvı yakıtın kullanımı tercih edilebilir. Yeni depo veya tank yapımı, tüm yakma tesisinin yeniden yapılanmasından oldukça ucuzdur [27].

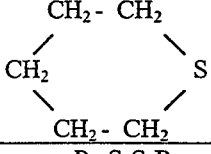
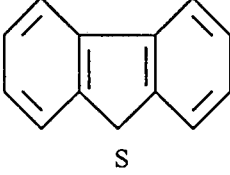
Çizelge 3.1: Yakıtların kükürt içerikleri [25]

| Yakıt  | %Kükürt | Kalorifik Değer<br>(kJ.kg <sup>-1</sup> ) |
|--|---------|---|
| Antrasit   | 1,0     | 34,0                                      |
| Bitümen  | 1,6     | 25,3                                      |
| Kömür katranı                                    | 0,5     | 38,0                                      |
| Kok  | 0,5     | 29,0                                      |
| Ham petrol                                       | 0,5-3,0 | çeşitli                                   |
| Fuel oil(sıvı yakıt)                             | 2-4     | 43,5                                      |
| Linyit   | 1,5     | 23,0                                      |
| Doğal gaz  | eser    | 34,0                                      |
| Turba (kömürleşmesini<br>tam tamamlamamış fosil) | 1,0     | 18  |
| Odun   | 0       | 18  |

### 3.3 Yakıtlardan Kükürt Giderimi

Yanmadan önce kükürt uzaklaştırma süreçleri teorik olarak çekici olmakla birlikte uygulamada etkin değildir. Fosil yakıtlar hem organik, hem de inorganik kükürt içerirler. Kükürdün inorganik olan şekli demir disülfür ( $FeS_2$ ) genellikle pirit ve markazit yapısında bulunur. Kömürün kaynağına ve cinsine bağlı olarak piritik kükürt %1-%4 arasında bulunabilir. Yıkama ile kükürdün %30'dan fazlası uzaklaştırılabilir. Ancak, yıkama yanabilen maddelerin kaybına da neden olur, bu ise kömür gereksinimini ve sonuçta maliyeti attırır [25]. Yakıt özelliklerine bağlı olarak toplam kükürdün %40-80'ini oluşturan, ısıl veya kimyasal süreçlerle uzaklaştırılabilen organik kükürt kimyasal yapıları Çizelge 3.2'de verilen disülfürler, tiyoller, tiyofenoller, alifatik ve aromatik sülfürler, tiyofenler ve kondense tiyofenik yapılar şeklinde bulunabilmektedir [1]. İnorganik kükürtlü bileşikler kömürün organik ağı arasına gelişigüzel dağılmış durumda bulunurlar. Buna karşılık organik kükürt, kömürün kimyasal yapısının bir parçası olarak karbonlu gruplara bağlıdır [1,28].

Çizelge 3.2: Kömürde mevcut başlıca organik kükürt bileşikleri [28]

| Bileşik   | Kimyasal Yapı   |
|---|---|
| 1. Tiyoller<br>Ethan tiyol<br>Benzen tiyol            | R-SH yada $\phi$ -SH<br>CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> -SH<br>C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -SH  |
| 2. Sülfürler<br>Dietil sülfür<br>Tiyosiklo heksan     | R <sub>1</sub> -S-R <sub>2</sub><br>CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> -S-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub><br> |
| 3. Disülfürler<br>Dietil disülfür<br>Dimetil disülfür | R <sub>1</sub> -S-S-R <sub>2</sub><br>CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> -S-S-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub><br>CH <sub>3</sub> -S-S-CH <sub>3</sub>  |
| 4. Tiyofenler<br>Tiyofen<br><br>Dibenzotiyofen (DBT)  | CH-CH<br>     <br>CH CH<br>S<br>  |

### 3.3.1 Kömürden kükürt giderimi

Yanmadan önce kömürden kükürt uzaklaştırmak amacıyla fiziksel, biyolojik ve kimyasal ayırmalar yapılabilir. Fiziksel yöntemlerle kömürden kükürdün uzaklaştırılmasında, suda çözünebilen sülfat kükürdü, yıkama işlemleri sırasında giderilmekte, organik kükürt ise kömürün bünyesine bağlı olduğundan, fiziksel yöntemlerden etkilenmemektedir. Fiziksel yöntemlerle kömürden piritik kükürdün uzaklaştırılabilmesi için kömürdeki piritik kükürt/organik kükürt oranının yüksek olması, piritin tane boyutunun çok küçük olmaması ve piritin serbest halde veya kömürle çok az bileşik halde olması gerekir [29].

Kömürden kükürt bileşiklerinin biyolojik olarak giderildiği yöntemlerde de kükürt bileşiklerini oksitleyen organizmalar kullanılmaktadır. Bunlar ototrofik, fakültatif ototrofik ve heterotrofik organizmalar olarak üç sınıfa ayrılabilirler.

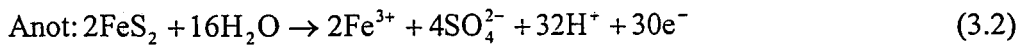
Ototrofik organizmalar havadaki karbondioksiti karbon kaynağı olarak kullanıp inorganik kükürt bileşiklerini sülfata yükseltgeyerek enerji elde eden aerobik organizmalardır. Fakültatif ototrofik organizmalar ise ototrofik koşullarda kömürden piritik kükürdün giderilmesinde kullanıldığı gibi heterotrofik şartlarda organik kükürdün giderilmesinde de kullanılabilirler. Heterotrofik organizmalar ise, kükürt içeren organik bileşikleri parçalayıp hem karbon hem de kükürdü yükseltgeyerek kullanırlar. Heterotrofik organizmalar ototrofik olanlara göre daha hızlı büyüdüklerinden kükürt bileşiklerini daha hızlı giderirler; ancak istenmeyen yan ürün oluşumuna da neden olabilirler [28].

Kükürt uzaklaştırılmasında kullanılan kimyasal yöntemler ise, kömürün içerdiği organik ve inorganik kükürdü gidermeye yönelik olarak, çeşitli gaz ortamlarında ısıtma işlemine dayanan yöntemler ve yaş kimyasal yöntemler olarak ikiye ayrılabilir. İnert ve indirgen gaz ortamlarında gerçekleştirilen ısıtma işlemleri sırasında, organik kükürt  $H_2S$ 'e dönüşür.

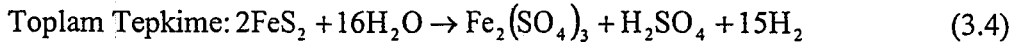
Kömürden kükürdün uzaklaştırılmasında yaş kimyasal yöntemlerin başarılı olarak uygulanabilmesi için kullanılan kimyasal maddenin kömürün içerdiği piritik ve/veya organik kükürdü seçici olarak etkilemesi, kömürün diğer kısımlarına etkimemesi, geri kazanılabilmesi ve ucuz olması, yeni bir çevre kirliliği kaynağı oluşturmaması gerekmektedir. Bu amaçla kullanılan kimyasal maddeler; metaller, metal tuzları, asitler, bazlar, çözücüler, indirgen veya yükseltgenler şeklinde sınıflandırılabilir [29].

Kömürün desülfürizasyonunda kullanılan başka bir teknik elektrokimyasal kömür desülfürizasyonudur. Sulu kömür yığınının anodik yükseltgenmesi, kömürde bulunan piritin tepkimesine ve çözünmesine neden olur. Katotta suyun depolarizasyonu sonucu hidrojen gazı oluşur. Süreç inorganik kükürt yanında bazı organik kükürt giderimini de sağlar. Her iki kükürt şekli de suda çözünebilir sülfata yükseltgenir. Nispeten küçük miktarlarda karbon  $CO_2$ 'e yükseltgenir. Kömürün elektroyükseltgenme için hipoteorik tepkime yolları aşağıdaki gibi verilebilir [30].

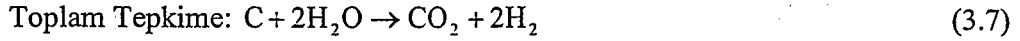
(a) Pirit elektroyükseltgenmesi







(b) Karbon elektroyükseltgenmesi



### 3.3.2 Sıvı yakıtlardan kükürt giderimi

Sıvı yakıtlarda kükürt, hem alifatik hem de halkalı kükürt bileşikleri şeklinde bulunur. Kükürdün çoğu kaynama noktası yüksek fraksiyonlara (benzotiyofen, dibenzotiyofen, tiyofen) bağlıdır. Tiyoller (merkaptanlar), gazlaştırılmış yakıtın silikajel, alüminyum gibi katalizörler üzerinden geçirilmesi ile uzaklaştırılabilir. ancak aromatik tiyoller bu yolla parçalanamazlar. Sıvı yakıtlardaki kükürt; koklaştırma, akışkan katalitik parçalama (kraking), ısıl parçalama ve hidrojenasyon gibi yöntemlerle uzaklaştırılabilir.

Sıvı yakıtlardaki kükürt, hidrojenleme ile indirgenir. Hafif distilatların hidrojenlenmesinde, katalizör varlığında 375-500 °C sıcaklık aralığında ve 1,4MPa basınç altında kükürt içeriği %95-97 giderilebilmektedir. Sıvı yakıtlar benzer yolla 3,5-7,0 MPa ve daha büyük basınçlarda katalizör varlığında hidrojenlenerek kükürt içeriği %80-85 azaltılır. Düşük kaynama noktalı fraksiyonlar için giderim daha fazladır. Bu yöntemin bir dezavantajı, arıtım maliyetidir; bu işlemler sıvı yakıtın fiyatını %50 kadar arttırır.

### 3.3.3 Yakıtın gazlaştırılması

Kömürün gazlaştırılması, endüstriyel ölçekte ilk olarak 1926'da uygulanmıştır(Winkler Jeneratör). Kömür gazlaştırmada amaç; kömürü buhar, hava, oksijen ve hidrojen ile tepkimeye sokarak gaz ürünler elde etmektir. Kömürlerin gazlaştırılmasıyla üretilen gazların bileşimi ve miktarı, kömürün cinsine ve aktivitesine, kullanılan gazların türüne ve uygulanan gazlaştırma işlemine (basınç, sıcaklık, vb.) bağlıdır [29].

Kömürden gaz üretimi için kullanılan süreçler, akışkan yatak gazlaştırılması(Winkler), sabit yatak gazlaştırmayı (Lurgi) ve sürüklemeli yatakta gazlaştırmayı (Koppers-Totzek) içerir. Şimdilerde kömürün gazlaştırılması, genellikle sentetik gaz, amonyak, metanol, hidrokarbonlar ve bazen de petrol ve kömür gazı üretimi için kullanılsa da ileride yeni kömür gazlaştırma uygulamalarının doğal gaz ve petrol ürünlerinin yerini alacağı düşünülmekte ve bunun için araştırmalar yapılmaktadır.

Sonuçta SO<sub>2</sub> ve partikül madde içermeyen temiz bir yakıt elde etmek mümkündür. Bu yöntemin dezavantajı kömürün %30-40'ının gaz üretiminde yüksek sıcaklık sağlamak için kullanılmasıdır. Bu, bugünkü enerji krizi koşullarında önemli bir miktardır. Gaz oluşumu için gerekli ısının nükleer reaktörler gibi dış kaynaklardan elde edildiği süreçlerin de kullanımı umut vericidir [27].

### 3.4 Yanma Sırasında Kükürt Dioksit Giderimi

Yanma sırasında SO<sub>2</sub> emisyonlarının azaltılmasının pratikte uygulaması sınırlıdır. Emisyonlar genellikle yanma sırasında SO<sub>2</sub>'i bağlayan maddelerin yanma ortamına eklenmesi ile azaltılır. Oluşan bileşikler katı partikülleri uzaklaştıran separatör sisteminde kül ile birlikte ayrılır. Klasik yakma tesisleri için katkı maddelerinin eklendiği, süreçler geliştirilirken, yeni bir yöntem; kömürün yanması sırasında kükürt oksitlerin akışkan tabakasında tutulmasını içerir [27].

#### 3.4.1 Yanma ortamına katkı maddesinin eklenmesi

Bu yöntemde yanma ortamına kükürt dioksiti bağlayabilecek bir madde eklenir. Bu maddeler genellikle küçük tanecik boyutunda kireçtaşı, kalsiyum hidroksit veya oksit, magnezyum hidroksit veya dolomittir (CaCO<sub>3</sub>.MgCO<sub>3</sub>). Katkı maddesinin tanecik boyutunun küçük olması (40-90µm) büyük aktif yüzey alan sağlar. 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 750-1100°C aralığında kalsiyum oksit ile kükürt dioksit tepkimeye girerek kalsiyum sülfat oluşmaktadır. Bu işlem sırasında klor ve flor içeren gazlar da tutulabilmektedir. Bu süreçte, kalsiyum hidroksit kalsiyum karbonata göre daha etkindir, ancak ikisi arasındaki fiyat farkı da ihmal edilemeyecek kadar önemlidir [1]. Kireçtaşı kullanıldığında, kireçtaşı yüksek sıcaklıklarda kalsine olur ve oluşan kalsiyum oksit, kükürt dioksitle tepkimeye girer. Oluşan sülfat, sülfid, tepkimeye girmeyen sorbentler ve kül, separatör sistemiyle uzaklaştırılır [25].



En iyi CaSO<sub>4</sub> oluşumu 1000 °C ve üzerindeki sıcaklıklarda gerçekleşir. 1200°C üzerindeki sıcaklıklarda CaSO<sub>3</sub> kararlı değildir ve SO<sub>2</sub>'in sülfite dönüştürülerek giderimi engellenir. Sonuçta kükürt oksitlerin yarısından daha azı giderilebilmektedir [25]. Sürecin verimini birçok faktör etkilemektedir, bunlar: kireçtaşı partiküllerinin boyutu, yanma kamarasına kireçtaşının eklendiği yerdeki sıcaklık, SO<sub>2</sub> ile tepkime için uygun sıcaklık bölgesinde kalış zamanı ve sorbentin yanma ortamında eşit dağılıp dağılmadığıdır [27].

Giderme sonucu oluşan sülfat, sülfid ve yüksek miktarda kalsiyum oksit içeren ürün karışımı çimento fabrikalarında hammadde olarak kullanılabilmekte veya inert kısımları giderilmedikçe ticari bir değer taşımadığından ikinci bir muameleye tabii tutulmak üzere depolanmaktadır. Kireçtaşı ve dolomit enjeksiyon yönteminin en büyük avantajı; mevcut kazanlara uygulanabilirliği ile yatırım ve işletme masrafının düşük olmasıdır [1].

Bu sürecin başlıca dezavantajı düşük verimli olmasıdır. Endüstriyel koşullarda kükürt dioksidin sadece %20-40'ı uzaklaştırılabilmektedir. Ayrıca kireçtaşının eklenmesi seperatör sisteminde uzaklaştırılacak katı partiküllerin derişimini artırır [27].

### 3.4.2 Yanma sırasında kükürdün akışkan yatakta giderilmesi

Toz şeklindeki katı yakıt veya sıvı yakıt, kül, kum veya diğer bazı inert maddeler gibi ısı taşıyıcı katı partiküllerin oluşturduğu yakıt yatağı olarak adlandırılan tabakada yanar.

Katı partiküller boyutuna ve fiziksel özelliklerine göre belirlenen bir akış hızındaki gazla birlikte akışkan tabakası oluşturur. Akışkan yatakta partiküllerin iyi karışması; yüksek ısı ve kütle aktarımını sağlar ve tüm akışkan katmanında partiküllerin sıcaklığı sabit kalır. Akışkan tabakasında kütle aktarımının yüksek olması, klasik toz yanmasından kullanılan daha büyük (5mm'e kadar) partiküllü kömürün yanmasını sağlar. İyi kütle ve ısı aktarımı sonucu akışkan tabakasının nispeten düşük sıcaklıklarda (800-900°C) olması birçok avantaj sağlar. Düşük sıcaklıktan dolayı ısı değiştirici daha az korozyona uğrar, kül erime ve hatta yumuşama noktasına dahi ulaşamaz. Böylece tortu oluşumu engellenir. Bu tip yanmada , toz yakma tesislerinde olduğundan daha büyük partiküller yandığından is oluşur, ancak bunların ayırımı küçük seperatör kullanılarak kolaylıkla yapılabilir. Diğer bir avantajı azot oksitlerin oluşumu 1100°C'den büyük sıcaklıklarda arttığı için azot oksit emisyonları azalmaktadır.

Akışkan katmanında inert ısı taşıyıcıları yerine kükürt oksitleri uzaklaştırmak için reaktif maddelerin partikülleri kullanılabilir. Kireçtaşı veya dolomit kullanımı, yanma sıcaklığının kalsinasyon için uygun aralıkta olması avantajını sağlar. Bu katkı maddesinin eklendiği yöntemlerin bir uygulamasıdır ve çok verimlidir. Uygun şartlarda kükürt dioksit gideriminde daha büyük verim elde edilirken, azot oksitlerin %10-40'ı uzaklaştırılır [27].

### 3.5 Baca Gazlarından Kükürt Dioksit Giderimi

Yanma ürünlerinden kükürt oksitlerin uzaklaştırılması için çalışmalar uzun yıllardan beri sürmektedir. Birçok desülfürizasyon sürecinin teknik ve ekonomik fizibilitesi tesisin boyutuna ve konumuna bağlıdır. Sadece tek tip desülfürizasyon yöntemi ile tüm tipteki kaynakların gaz atıklarının kontrol edilmesi mümkün değildir. Uygulanacak kontrol yöntemi kazan boyutu, biçimi, besleme biçimi, coğrafi yerleşim ve bu gibi faktörlere bağlıdır [25].

Desülfürizasyon süreçleri ya kullanılabilir ürünleri oluşturup oluşturmadığına veya ürünün atılabilir olup olmadığına göre sınıflandırılabilir. Büyük miktarlarda ürünlerden dolayı, ürünün atılması büyük alan gerektirir. Eğer ürün suda çözünebilir maddeler içeriyorsa, bu durumda yer altı sularının kirlenmesi sorunu ortaya çıkar ve atığın çözünmeyen bileşiklere dönüşümü ile stabilizasyonu gerekli olur. Ürünün kullanılabilirliği duruma göre değişir. En kullanışlı ürün kullanılmaya ve taşınmaya hazır olmasından dolayı elementel kükürttür. Sülfürik asit de özellikle derişikse ve olduğu yerde kullanım alanı varsa çok kullanımı olan bir üründür. Ayrıca, SO<sub>2</sub> açısından zenginleştirilmiş gaz ürün de sülfürik asit üretiminde kullanılabilir. Kullanımı en zor olan ürün kimyasal endüstrilerde zaten çok miktarda üretilen amonyum sülfattır [27].

Desülfürizasyon yönteminin seçiminde süreç sırasında baca gazının soğutulmasının olup olmadığı önemli bir kriterdir. Soğutulmuş yanma ürünleri yukarı doğru hareket edemezler ve havada dağılamazlar. Sonuçta gaz, kaynağın yakınında atmosferin en alt bölgesinde kalır [27].

Baca gazı desülfürizasyonu çok miktarda gaz hacmini (1000 MW için  $5 \cdot 10^6 - 6 \cdot 10^6 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$  ve hatta daha fazla) arıtmak zorunda olduğundan teknik olarak zordur. Giderilmek istenen bileşenin yanma ürünleri içinde çok düşük derişimlerde (hacimce %0,1-0,2) bulunmasından dolayı absorpsiyon için kütle aktarımı ve verim düşüktür. Baca gazı desülfürizasyonunda karşılaşılan diğer bir zorluk yüksek miktarlarda bulunan küldür ve ön bir basamak olarak seperatörde ayrılmalıdır. Ayrıca baca gazının 140-160 °C'den 50-60°C'ye ve daha düşük sıcaklıklara soğutulmasında büyük miktarlarda ısının aktarımı gerçekleşmekte , direk soğutma yapılıyorsa soğutma suyunun kirlenmesi söz konusu olmaktadır. Diğer dezavantajlar arasında cihazların korozyonu, yanma tesisi çıktısının değişmesiyle desülfürizasyon donanımlarının işletimindeki problemler sayılabilir [27].

Yanma tepkimesi veya diğer endüstri süreçlerinde bacadan atmosfere boşaltılan gazların içerisindeki kükürt oksitler başlıca iki kritere göre geliştirilen yöntemlerle ayrılır. Bunlardan birinci grup, tepkime ürünlerinin atıldığı (rejeneratif olmayan) veya yeniden geri kazanıldığı (rejeneratif) sistemleri içerirken ikinci grup kuru, yarı kuru ve yaş süreçleri içermektedir [31].

Birinci sınıflamada sözü edilen rejeneratif olmayan yöntemlerde kükürtlü gazların temizlenmesinde kullanılan kimyasal maddelerin oluşturduğu kükürtlü katı atıklar sistemden çekilerek atılır ve yeni kimyasal madde eklenir. Rejeneratif sistemlerde ise kükürtlü bileşikleri bağlamaya yarayan kimyasal madde kapalı devre çalıştırılır ve her devirde etkinliğini kaybeden bu maddenin yeniden aktive edilmesi yoluna gidilir.

İkinci sınıflamada ise kükürtlü gazların kuru ve katı bir yüzey tarafından mı, yoksa sıvı fazda reaktifler tarafından mı tutulduğu önem taşır [31]. Kuru baca gazı desülfürizasyonunda,  $SO_2$ 'nin bir adsorbanda tamamen fiziksel olarak (adsorpsiyon) veya adsorpsiyonla birlikte tepkimelerle (kemisorpsiyon) sorpsiyonu sağlanır. Daha sonra adsorban yeniden aktive edilir ve tekrar adsorpsiyon sürecine beslenir. Adsorban, baca gazı içine toz halinde verilir. Yarı kuru süreçlerde, alkali veya toprak alkali süspansiyonlar kullanılarak tepkime sonucu kuru ürünler elde edilir ve daha sonra partikül çöktürücülerde toplanır. Yaş baca gazı desülfürizasyonunda, alkali veya toprak alkali absorpsiyon ajanları (çözelti veya süspansiyon) desülfürize edilecek gaz içine dağıtılır veya gazla homojen teması sağlanır. Bu farklı prensipleri uygulayan bir çok süreç mevcuttur. En önemlileri Çizelge 3.3'de verilmiştir. Bazı süreçler sadece büyük ölçekli yanma tesisleri (>100MW ısı kapasiteli) içinken diğerleri küçük-orta ölçekli tesisler (<50-100 MW) içindir [12].

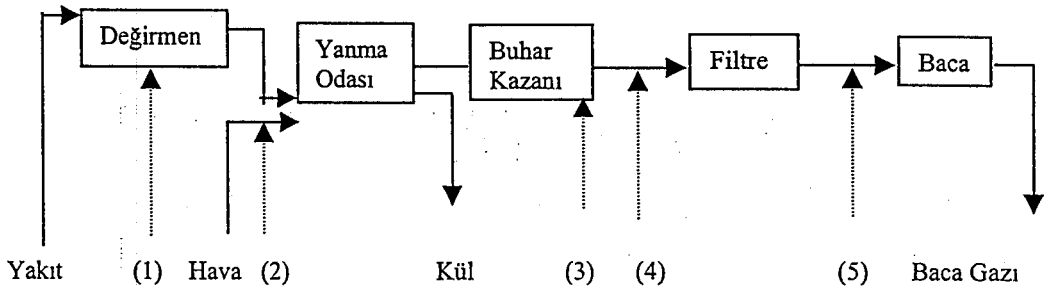
### 3.5.1 Rejeneratif olmayan yöntemler

#### 3.5.1.1 Kuru yöntemler

Baca gazı desülfürizasyonunda uygulanan kuru yöntemlerde katkı maddeleri yanmanın farklı noktalarında veya bacaya gidiş yolundaki farklı noktalara Şekil 3.1'de görüldüğü gibi eklenebilir [12]. Katkı maddesinin kazan ve filtre arasında beslendiği süreçler en yaygın olanlarıdır. Böylece mevcut tesis birimlerinde (kazan, yanma bölgesi) en az değişiklik gerekli olur. Kirletici gazların bağlanması için en önemli parametre sıcaklıktır. Şekil 3.2 farklı kuru katkı maddelerinin  $SO_2$ 'i absorblama derecelerini sıcaklığa bağlı olarak göstermektedir.

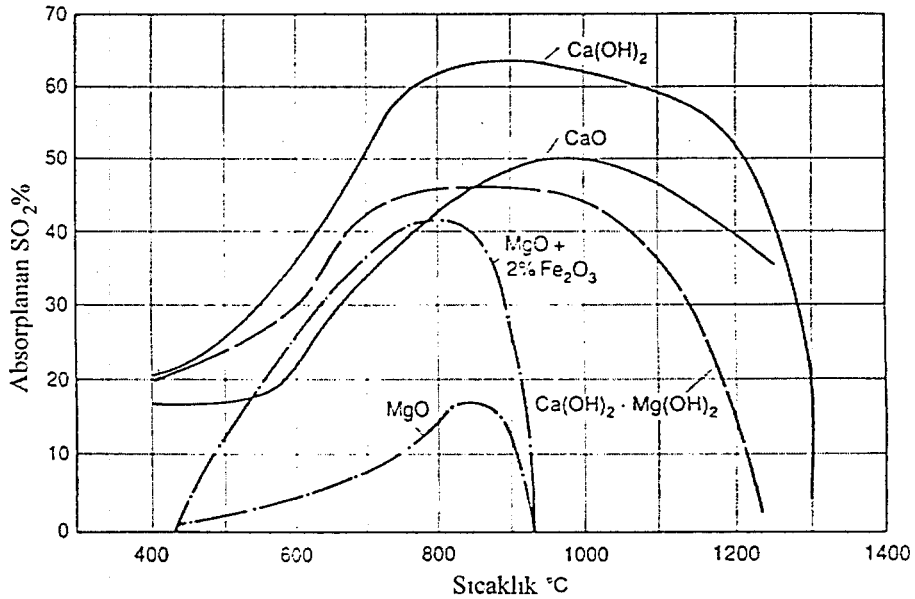
Çizelge 3.3: Baca gazı desülfürizasyon süreçleri [12]

| Süreç  | Süreç Tanımı   | Maksimum Desülfürizasyon yüzdesi,% | Final Ürün  |
|--|--|------------------------------------|---|
| <b>Kuru Süreçler</b>                                       |  |                                    |   |
| Kalsiyum bileşiklerinde absorpsiyon                        | Kuru katkı maddesinin yakıtta, yanma bölgesine, yanma bölgesinin üstüne eklenmesi. | Linyit,%75                         | CaSO <sub>3</sub> , CaO ile uçucu kül   |
| Akışkan yatakta yakma                                      | Sabit atmosferik<br>Sabit basınçlandırılmış<br>Sirküle atmosferik                  | 90<br>95 üstü<br>95                | CaSO <sub>3</sub> , CaSO <sub>4</sub> ,<br>CaO ile uçucu kül  |
| Absorpsiyon  | Baca gazına eklenen kalsiyum temelli kuru katkı maddesinde absorpsiyon             | 60                                 | CaSO <sub>3</sub> / CaSO <sub>4</sub>   |
| Aktif kömürde adsorpsiyon                                  | Bergbau-Forschung  | 95                                 | SO <sub>2</sub> 'ce zengin gaz<br>Elemental kükürt  |
| Kemisorpsiyon/<br>katalizör                                | SFGT   | 90                                 | SO <sub>2</sub> 'ce zengin gaz<br>Elemental kükürt  |
| <b>Yarı Kuru Süreçler</b>                                  |  |                                    |   |
| Sodyum veya kalsiyum temelli bileşiklerde absorpsiyon      | Sprey absorpsiyon  | 95                                 | CaSO <sub>3</sub> / CaSO <sub>4</sub><br>Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> /Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> |
| <b>Yaş Süreçer</b>   |  |                                    |   |
| Kalsiyum temelli bileşiklerde absorpsiyon                  | Kireç yıkama süreçleri   | 95-97                              | CaSO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O  |
| Sodyum temelli bileşiklerde absorpsiyon                    | Sitrat yöntemi<br>Boliden süreci<br>Wellman-Lord                                   | 95                                 | SO <sub>2</sub> 'ce zengin gaz<br>Elemental kükürt  |
| MgO ile absorpsiyon  |  | 95                                 | SO <sub>2</sub> 'ce zengin gaz  |
| NH <sub>3</sub> ile absorpsiyon                            | Walther  | 95                                 | (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>   |
| H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ile yükseltgenme/absorpsiyon |  | 95                                 | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>  |
| Katalitik konventör ile yükseltgenme/absorpsiyon           | WAS  | 95                                 | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>  |
| Yoğuşturma/absorpsiyon                                     | Fumex  | 90                                 | CaSO <sub>3</sub> , CaSO <sub>4</sub>   |
| Fiziksel yıkama  | Solinox  | 95                                 | SO <sub>2</sub> 'ce zengin gaz  |
| Çift alkali süreci   |  | 90                                 | CaSO <sub>3</sub> / CaSO <sub>4</sub>   |



| Sorbent Ekleme | Süreç   | Sorbentler                                |
|----------------|---|---|
| (1)            | Direk yakıtta ekleme ile desülfürizasyon        | $\text{Ca}(\text{OH})_2, (\text{CaCO}_3)$ |
| (2)            | Direk yanma havasına ekleme ile desülfürizasyon | $\text{Ca}(\text{OH})_2, (\text{CaCO}_3)$ |
| (3)            | Yüksek sıcaklık süreci, rejeneratif değildir    | $\text{Ca}(\text{OH})_2, (\text{CaCO}_3)$ |
| (4)            | Düşük sıcaklık süreci, rejeneratif değildir     | $\text{Ca}(\text{OH})_2$                  |
| (5)            | Düşük sıcaklık süreci, rejeneratifdir           | Aktif karbon                              |

Şekil 3.1: Muhtemel sorbent dozlama bölgeleri [12]



Şekil 3.2: Kuru katkı maddelerinin sıcaklığa bağlı olarak  $\text{SO}_2$  absorpsiyonları [12]

Sıcaklık çok düşük olduğunda absorpsiyon tepkimelerini başlatmak için gerekli aktivasyon enerjisi aşılamaz. Sıcaklık çok yüksek olursa da tepkimede denge gaz tarafına kayar ve yüksek sıcaklıkta katkı maddelerinin yüzeyi sinterleşerek  $\text{SO}_2$  absorpsiyonu için etkin kullanılabilir yüzey kalmaz [12].

Kuru katkı maddesinin ilavesiyle  $\text{SO}_2$  absorpsiyonunun etkinliğini, sıcaklıktan başka alıkonma zamanı, baca gazı ile katkı maddelerinin karışması,



partikül boyutu ve gözenek yapısı da etkilemektedir. Desülfürizasyonda yüksek verim elde etmek için tüm kuru katkı maddeleri stokiyometrik miktarın çok üzerinde eklenmelidir [12].

Kuru katkı malzemesinin ilave edildiği süreçler atıksu üretmezler. Kuru atık ürünlerin kullanılabilirliği katkı maddesinin kimyasal yapısına ve tozların ön ayırımının yapılıp yapılmadığına bağlıdır

Kuru katkı maddesinin ilave edildiği süreçlerde, atıklar geri kazanılmıyorsa (rejenerasyon olmuyorsa) bu durumda eklenen madde oldukça ucuz olmalıdır. Bu nedenle rejeneratif olmayan yöntemlerde ciddi olarak düşünülen sadece iki madde su ve kireçtaşıdır. Bunlardan suyun bazı dezavantajları vardır: SO<sub>2</sub> suda çok çözünür değildir ve bu nedenle büyük hacimlerde su gerekli olur. Bu nedenle rejeneratif olmayan yöntemlerin gelişimleri kireçtaşı kullanımı yönündedir [32.]

Düşük maliyetli kuru kireçtaşı sistemi de SO<sub>2</sub> giderim probleminde önerilen bir çözüm olabilir, ancak bazı ciddi dezavantajları vardır.

- 1) SO<sub>2</sub> absorpsiyonu nispeten düşüktür
- 2) Kazanda kireç ile külün tepkimesi tortuya neden olabilir
- 3) Gaz akımındaki tepkimeye girmemiş kireç, gazdan uçucu külü uzaklaştırmak için kullanılan elektrostatik çöktürücülerin verimini düşürür [32].

Baca gazından SO<sub>2</sub>'in gideriminde kireçtaşı enjeksiyonu diğer yöntemlerle karşılaştırıldığında düşük yatırım maliyeti gerektirir. Bu yöntemde başlıca maliyet elektrostatik çöktürücünün büyütülmesi ve atık atımı maliyetidir. Bunlar toplam maliyetin sırası ile %20 ve %16'sıdır. İşletme maliyeti ise başlıca kireçtaşı fiyatına bağlıdır [32].

### 3.5.1.2 Yaş yöntemler

SO<sub>2</sub> giderim ve sorbent kullanımı açısından kuru enjeksiyon yönteminin verimli olmaması yaş sistemlerle giderime yönelmeye neden olmuştur. Sorbentin sıvı olmasının en önemli avantajı tepkime yüzeyinin sıvıda türbülansla hızlıca değişmesidir. Dezavantajları ise; korozyon, yıkayıcıda basınç düşüşü, cihazda biriken kristallerin artması, baca gazının soğutulmasıdır [32].

Yaş rejeneratif olmayan sistemlerde de kuru rejeneratif olmayan sistemlerde olduğu gibi düşük maliyetinden dolayı kireç ve kireçtaşı absorban olarak kullanılmaktadır. Su ile yıkama yapılabilir olmasına rağmen suyun bir kez kullanımından dolayı büyük miktarlarda su gerekmekte ve çıkışta suyun asidik olması atık problemi yaratmaktadır.

Yaş yıkama süreçlerinde çeşitli uygulamalar mevcuttur. Bunlardan bazıları:

- 1) Yıkayıcıya kireçtaşının eklenmesi: Doğal kireçtaşı bulamacı kullanılır. En önemli dezavantajı öğretmeye ihtiyaç duyması ve SO<sub>2</sub> ile ham kireçtaşı arasındaki yavaş tepkimedir.
- 2) Yıkayıcıya kirecin eklenmesi: Yıkayıcıda kireçtaşı kullanmak yerine kireç (CaO) kullanılarak yıkayıcı verimi iyileştirilebilir. Kireçtaşının kalsinasyonu ile kireç üretme maliyeti en önemli dezavantajıdır.
- 3) Kireçtaşının kazana enjeksiyonu: Kalsinasyon maliyeti kireçtaşının kazana enjeksiyonu ile azaltılabilir. Daha sonra oluşan kireç gazla birlikte yıkayıcıya taşınır. Yıkayıcıda kabuklaşmanın artması (kireç veya kireçtaşının yıkayıcıya eklenmesi ile karşılaştırıldığında), kazanın kirlenmesi ve zıt akım yıkamanın yapılamaması gibi dezavantajlara sahiptir.
- 4) Alkali-kireçtaşı kullanımı: Sorbent olarak alkali tuzlar (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> tuzları) kullanılarak iyi yıkama verimi elde edilebilir. Atılan katılar (CaSO<sub>3</sub> ve CaSO<sub>4</sub>) alkali kaybını önlemek için yıkanmalıdır. Kabuklanmanın ve yüksek pH'dan dolayı korozyonun çok problem olmaması gibi avantajlara sahiptir. Alkali yıkama ile kireç ve kireçtaşı ile yıkamadan çıkan çözeltilerin muameleleri yapılarak CaSO<sub>3</sub> çöktürülür ve alkali madde geri döngü için rejenere edilmiş olur [32].

Yaş sistemler daha az kireçtaşı gerektirir ve yüksek elektrostatik çöktürücü maliyetini elimine eder, ancak yatırım maliyeti daha fazladır, daha çok güç, su ve işletme emeği ve yeniden ısıtma maliyeti içerir. Bu nedenlerle yanan kömür tonu başına maliyet daha yüksekken SO<sub>2</sub> giderimi başına maliyet daha düşük olabilir [32].

### 3.5.2 Rejeneratif yöntemler

Absorpsiyon süreçlerinde alkali, toprak alkali ve diğer sorbentler kullanılmaktadır. Alkali sorbentlerin suda çözünürlüğü toprak alkali sorbentlerinkinden oldukça büyüktür. Aynı şekilde bu durum  $SO_2$ 'in kimyasal sorpsiyonundaki tepkime ürünleri için de geçerlidir. Alkali sorbent kullanılan süreçlerde sorbet homojen çözelti iken, toprak alkali sorbentli süreçlerin sorbenti süspansiyondur. Diğer absorpsiyon sorbentlerini kullanan süreçlerde yıkama sıvısı genellikle sulu asit çözeltisidir. Bu süreçlerin tümünün ortak yönü gaz-sıvı temasını sağlayan donanımların kullanımınıdır [12].

Genellikle kalsiyum, magnezyum ve sodyum bileşiklerinin çözeltilerinin kullanıldığı baca gazı desülfürizasyon yöntemlerinde yaygın olarak yıkayıcı-püskürtmeli kolonlar, siklon yıkayıcı, ventüri yıkayıcı veya dolgulu kolon gibi birimlerden biri yer almaktadır [25.]

Şimdiye kadar kullanılan en eski ve yaygın yöntem olan yıkama yöntemlerinde ana problem yıkanacak gaz hacimlerinin çok büyük olması, dolayısıyla bunu yıkayacak ve pompalanacak çözelti miktarlarının da çok büyük olmasıdır [33]. Yaş yıkama süreçlerinde artılan gazlar 25-50°C gibi düşük sıcaklık aralığında bulunur. Bu da baca gazının bacadan dispersiyonunda problem yaratır. Bu problemi aşabilmek için yeniden ısıtma gerekir. Ancak yeniden ısıtma için gerekli enerji kazanda kullanılan yakıtın ısısının %3'ünü tüketir [25].

#### 3.5.2.1 Alkali absorbanların kullanıldığı yöntemler

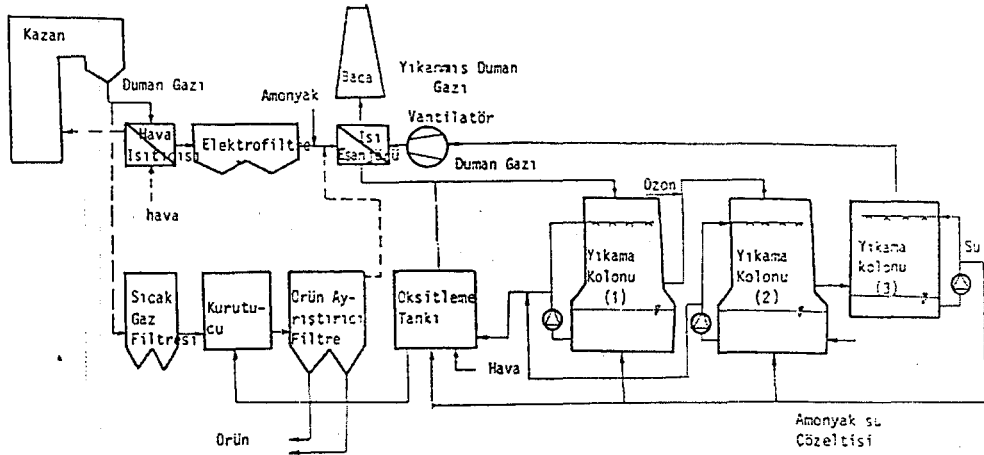
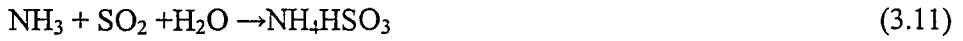
Genelde kullanılan alkaliler amonyum, sodyum, potasyum ve lityumdur. Absorban anyon genellikle  $SO_3^{2-}$ 'dir.

##### A) Amonyakla Yıkama

Baca gazından  $SO_2$ 'in uzaklaştırılması için geliştirilen amonyak süreci Walther süreci olarak da bilinmektedir. Atık gazdan kükürt dioksit gideriminde amonyağın kullanılmasıyla oluşan son ürün amonyum sülfattır. Bu süreç başlangıçta çok ilgi görmesine karşın, teknolojik uygulama zorluklarından dolayı

fazla kullanım alanı bulamamıştır. Şekil 3.3'de görüldüğü gibi baca gazı elektrofiltreden geçerek tozları tutulur ve çıkışta baca gazına püskürtülen amonyak sayesinde büyük miktarda flor ve klor gazları amonyakla tepkimeye girerek  $NH_3F$  ve  $NH_4Cl$  şeklinde ayrışırlar. Birinci kolona giden gazlar amonyak-su karışımı ile yıkanarak kükürt oksitler amonyum sülfid ( $(NH_4)_2SO_3$ ) ile amonyum bisülfid ( $NH_4HSO_3$ ) oluşturur. Bu kolondan çıkan baca gazının içindeki kükürt oksitlerin yaklaşık %90'ı tutulmuş olur. İkinci kolonda ise azot oksit ve azot dioksitlerin giderimi amonyum-su karışımı yardımıyla yapılarak amonyum nitrit ( $NH_4NO_2$ ) ve amonyum nitrata ( $NH_4NO_3$ ) dönüştürülür. Üçüncü yıkama kolonuna gelen baca gazı burada içerdiği amonyaktan arındırılır ve ısıtarak bacadan atmosfere verilir [34].

Baca gazının amonyak ile yıkanması sonucu aşağıdaki tepkimeler gerçekleşir [34].



Şekil 3.3: Walther Süreci [34].

Bu süreçte teknik sorun aerosol emisyonudur. Amonyakın pahalı bir madde olması da yöntemin diğer bir dezavantajıdır. Ayrıca sürecin yatırım ve işletme maliyetleri de yüksektir. Walther sürecinde toplam yıllık giderler içinde artııcı madde olarak amonyak gideri ilk sırayı almaktadır. (%35.4). Bunu amortisman (%34.2), elektrik (%11.2) ve bakım-onarım giderleri (%10.4) izlemektedir. Buhar

gideri ise %7 dolayındadır. Yan ürün olarak elde edilen amonyum sülfat gübresinin satışı ile sağlanan yıllık gelir, toplam giderin yaklaşık %59'unu karşılamaktadır[35].

SO<sub>2</sub> absorbanı olarak amonyağın kullanıldığı yöntemlerde rejenerasyon çeşitli süreçlerle yapılabilir. Bunlardan bazıları aşağıda kısaca açıklanmıştır.

**Isıl sıyırma:** Yıkama çözeltisi SO<sub>2</sub>'in salınması için 130°C'e ısıtılır. Isıtma ihtiyacı çok yüksektir ve kimyasal rejenerasyon yöntemleri daha ekonomiktir.

**Sülfata yükseltgeme:** Isıl sıyırmadaki yüksek sıcaklık gerekliliği ve döngü sıvısında sülfat ve diğer yan ürünlerin bulunması zorluğu, tüm sülfid ve bisülfid sülfata yükseltgenerek giderilebilir. Böylece yıkama işlemi sonucunda ürün amonyum sülfat olur. Amonyum sülfat azot gübresi olarak ticari bir değere sahip olduğundan absorbanın geri dönmesi gerekmez. Yükseltgenme sürecinin yıkayıcıda yürütülmesi de pahalı olmayan bir yoldur.

**Asit ekleme:** Sülfüröz asit (H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>) zayıf asit olduğu için, yıkayıcı çıkışında akıma eklenen kuvvetli asit amonyağı bağlar ve sülfid ve bisülfitten kükürt dioksit açığa çıkar. Bu yöntem ile sülfirik asit veya oluşan SO<sub>2</sub>'nin işlem görmesi ile elementel kükürt ve eklenen asitin amonyum tuzu elde edilir. Sülfirik, nitrik ve fosforik asit kullanım için en uygun asitler olduğundan yan ürünler amonyum sülfat((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), amonyum nitrat(NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>) ve amonyum fosfattır(NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>).

**İndirgeme:** (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> ve NH<sub>4</sub>HSO<sub>3</sub> basınç altında ısıtılırsa, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve elementel kükürtle birlikte diğer bozunma ürünleri oluşur.

**Diğer rejeneratif yöntemler:** 1) (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>'ün kristalizasyonu, gübre ve diğer endüstrilerde kullanımı. 2) (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>'ün kristalizasyonu ve sonrasında katalizör üzerinde HNO<sub>3</sub> ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'e yükseltgenmesi. 3)(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'ün ayırımı, ZnO ile tepkimesi ve ZnSO<sub>4</sub>'ün ZnO ve SO<sub>3</sub>'e bozundurulması. 4) Amonyum sülfid-bisülfid ile ZnO'ün tepkimesi ile ZnSO<sub>3</sub> oluşumu ve ısıl olarak ZnO ve SO<sub>2</sub>'e bozundurulması [32].

### *B) Sodyum Bileşiklerinin Kullanıldığı Yöntemler*

Sodyum bileşiklerinin diğer alkali absorbanlara göre bazı avantajları vardır. Amonyak ile karşılaştırılırsa, katı absorban olarak kullanılabilir ve katyonu uçucu olmadığından yıkama süreçlerinde absorbanın uçması problemi olmaz. Potasyum

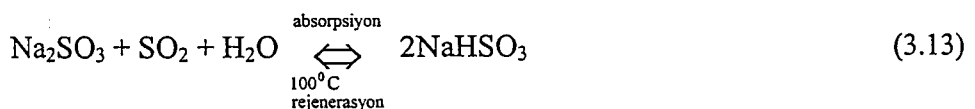
ile karşılaştırıldığında, sodyum bileşikleri genelde daha ucuzdur ve yıkama sürecinde çözünürlüğü daha istenen düzeydedir [32].

i) Katı ile absorpsiyon: Çalışmalarda sodyum karbonat veya sodyum hidroksit bileşikleri katı absorban olarak kullanılmaktadır. Başka bir uygulamada sodyum bikarbonatın doğal şekli, sıcaklığı 240°C olan gaz içine enjekte edilmekte ve ürün ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) torba filtrelerde toplanmaktadır. Bu yöntemle %60-75  $\text{SO}_2$  giderimi sağlanır. Katı enjeksiyonu ile amonyak yıkama aynı  $\text{SO}_2$  giderimini sağlar fakat doğal sodyum bikarbonatın satış fiyatı 16\$/ton ve amonyağın 110\$/ton olduğundan, hammadde maliyeti düşer. Trona ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) nispeten düşük maliyetlerde elde edilebilen bir mineraldir ve katı absorpsiyon sisteminde kullanılmaktadır.

Sodyum bikarbonatın enjeksiyon yöntemiyle sorbent olarak kullanıldığı süreçler de vardır. Sodyum bikarbonat oldukça yüksek sıcaklıklarda enjekte edildiğinde  $\text{CO}_2$  ve  $\text{H}_2\text{O}$ 'ya bozularak poröz bir yapı oluşturur ve bu yapı bikarbonatı sodyum karbonattan daha iyi bir sorbent yapar. Buna karşılık sodyum bikarbonatın doğal olarak sodyum karbonattan daha az bulunması ticari bir problemdir. Diğer bir problem de sürecin veriminin düşük olmasıdır. Düşük kükürtlü yakıtlarda %70'lere varan verim elde edilse de bu verim hava kalitesinin kontrolü açısından yeterli olmamaktadır [33].

ii) Yıkama Süreçleri: Absorban olarak sodyum tuzlarının kullanıldığı yıkama süreçleri katyonun uçucu olması dışında amonyak kullanımı ile aynıdır.

Sodyum sülfid ile yıkamanın yapıldığı bir yöntem Wellman Lord süreci olarak bilinmektedir. Baca gazındaki kükürt dioksit sodyum sülfid içeren alkali çözeltide absorplanır. Endüstriyel olarak yaygın kullanılan bu süreçte %90 desülfürizasyon gerçekleştirilebilmektedir. Baca gazındaki  $\text{SO}_2$ , sodyum sülfid çözeltisi ile absorplanarak, sülfid bisülfite dönüşür. Oluşan sodyum bisülfid 100°C civarındaki sıcaklıklarda sodyum sülfite bozundurulularak  $\text{SO}_2$  ve su buharı elde edilir. Böylece  $\text{SO}_2$ 'ce zengin gaz elde edilir [12,25] ve elementel kükürt, sıvı  $\text{SO}_2$ 'e veya sülfürik asite dönüştürülebilir.



Wellman Lord sürecinin spesifik yatırım maliyeti çok yüksektir ve teknolojisi karmaşıktır. Bu sürecin uygulanması ile santral işletmeciliğine, karmaşık bir kimya tesisi işletme boyutu getirilmektedir [35]. Elektrik tüketimi, bakım ve onarım giderleri yüksektir ve korozyon sorunu oluşmaktadır. Toplam giderler içinde amortisman gideri %59 ile birinci sırayı almaktadır. Bunu %18 ile elektrik gideri ve yine %18 ile bakım-onarım gideri izlemektedir. Ancak toplam yıllık giderin %45'i yan ürün olarak satılan sülfürik asitin gelirinden karşılanabilmektedir [35].

Baca gazındaki  $SO_2$ 'in sitrik asit ve sodyum tiyosülfat eklenerek elde edilen sodyum sitrat çözeltisi yardımıyla absorpsiyonu diğer bir desülfürizasyon yöntemidir. Baca gazı, yüksek etkinlikteki partikül tutma cihazından geçtikten sonra içerdiği uçucu kül,  $SO_2$  ve klorürlerin giderilmesi için üzerine su püskürtülerek ön yıkamadan geçirilir ve su buharı ile doyurulur. Daha sonra bu baca gazı içerdiği  $SO_2$ 'in tutulabilmesi için hem zehirsiz hem de biyolojik olarak ayrışabilen bir madde olan sodyum sitrat çözeltisiyle yıkanır [1]. Sodyum sitrat sülfid çözeltisinde çözünür ve rejenerasyonda  $H_2S$  ile tepkimeye girerek elementel kükürt oluşur [36].

Yüksek derişimde  $SO_2$  içeren gazlar minimum %80-90 hatta %99'dan daha yüksek verimlerle arıtılabilmekte,  $SO_2$ 'den saf kükürt elde edilmekte ve pazarlanabilmektedir. Çamur bertaraf sorunu yoktur. Birim gaz hacmi başına yıkama sıvısı ihtiyacı oldukça azdır. Bu da reaktör ve tank hacimleriyle, pompalama ve basınç kayıpları dolayısıyla enerji ihtiyacını azaltır [31.]

Diğer bir desülfürizasyon yönteminde (ELSORB süreci)  $SO_2$ 'in absorplanması amacıyla sodyum fosfatın sulu çözeltisi kullanılmaktadır. İkinci ayrışma basamağında aktif tampon olarak fosforik asit ortaya çıkar. Burada  $SO_2$ 'in pazarlanabilir ürünler haline dönüştürülebilmesi için elementel kükürt, sıvı  $SO_2$  veya sülfürik asit üretim süreçleri kullanılabilir [1].

Yüksek  $SO_2$  derişimine sahip atık gazların çift alkali ile yıkandığı süreç, sodyum bazlı yıkama süreçlerine kıyasla daha ekonomiktir. Bu yöntemde, önce baca gazının içerdiği uçucu kül bir çöktürücüde tutulmakta ve sonra  $SO_2$  bir absorpsiyon kulesinde sodyum bileşikleri ile yıkanarak giderilmektedir. Sodyum sülfid, sodyum bisülfid ve sodyum sülfat içeren absorpsiyon çözeltisi rejenerasyon

için kirecin eklendiği bir tepkime tankına gönderilmektedir. Absorbe edilen kükürt dioksit burada katı kalsiyum sülfid, kalsiyum sülfat ve jips olarak çöktürülmektedir. Oluşan bu katı ürünler koyulaştırıcıda sıvısından ayrılmakta, filtre edilmekte ve filtre keki sodyum kaybını en aza indirmek için yeniden yıkanmaktadır. Bu aşamada açığa çıkan sodyum bileşikleri yıkayıcıya geri döngü olarak verilmektedir [1].

Sodyum bileşikleri ile yıkamada genellikle amonyak yıkama ile aynı rejenerasyon tipleri uygulanmaktadır.

Isıl Sıyırma: Başlıca Wellman Lord sürecinde uygulanmaktadır. Diğer sıyırma süreçlerinden daha az buhar gereklidir.

Asit Ekleme: Uygulaması yoktur. Çünkü güçlü asitlerin sodyum tuzlarının ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaCl}$ ) değerleri düşüktür veya büyük pazarı yoktur ( $\text{Na}_x\text{PO}_4$ ,  $\text{NaNO}_3$ ).

İndirgeme: Gaz temizlenir ve soğutulur ve daha sonra indirgen organik asit (sodyum sitrat) çözeltisi ile yıkanır. Oluşan sodyum sülfid,  $\text{H}_2\text{S}$ 'e dönüştürülür.

Çöktürme:  $\text{ZnO}$  kullanılarak  $\text{ZnSO}_3 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  şeklinde çökelek elde edilir ve çinko sülfid ısı olarak rejener edilir [32].

### C) Potasyum Bileşiklerinin Kullanıldığı Yöntemler

$\text{SO}_2$  absorbanı olarak potasyum tuzlarının kullanıldığı çalışmalar amonyum ve sodyumda olduğundan daha azdır. Potasyum karbonatın fiyatı sodyum karbonat veya amonyaktan daha yüksektir. Absorban olarak potasyum format ( $\text{KCHO}_2$ ) kullanıldığında potasyum tiyosülfat ( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) oluşur. Tiyosülfat çözeltisi daha fazla format bileşiği ile muamele edilerek KHS ve  $\text{K}_2\text{CO}_3$  oluşur. Oluşan  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CO}$  ile rejener edilir Diğer alkali katyonlar da kullanılabilir, ancak potasyumun avantajı formatının uçucu olmaması ve yüksek çözünürlüğe sahip olmasıdır. Rejenerasyonda ısı sıyırma, indirgeme ve çöktürme kullanılmaktadır [32].

### D) Karışık Karbonatların Kullanıldığı Yöntemler

Yıkayıcı donanımının ölçülerini küçültmek ve yeniden ısıtma ihtiyacını elimine etmek için ergimiş tuzlarla yıkama çalışmaları yapılmıştır. Toz elektrostatik çöktürücüde giderildikten sonra gaz, ergimiş tuz karışımı



( $K_2CO_3+Na_2CO_3+Li_2CO_3+...$ ) ile  $427^\circ C$ 'de yıkanır. Absorpsiyon çok hızlıdır. Tepkimeye girmemiş  $M_2CO_3$  (M=alkali kation) sisteme geri döndürülür. Ergimiş akım atık külü uzaklaştırmak için filtre edilir ve indirgeme için uygun sıcaklığa ( $593-760^\circ C$ ) ısıtılır. Bu sıcaklıkta sülfid, sülfata dönüşür ve hızlıca sülfür oluşur. Toz giderimi özellikle absorban lityum karbonat gibi pahalı ise önem kazanmaktadır. Rejenerasyondaki yüksek sıcaklıklardan dolayı korozyon ve korozif eriyiğin pompalanması sorunları vardır. Rejenerasyon tepkimesinde ürün gaz yaklaşık  $\%30H_2S$  ve  $\%35 CO_2$ ,  $\%35 H_2O$ 'dan oluşur [32].

### 3.5.2.2 Toprak alkali absorbanların kullanıldığı yöntemler

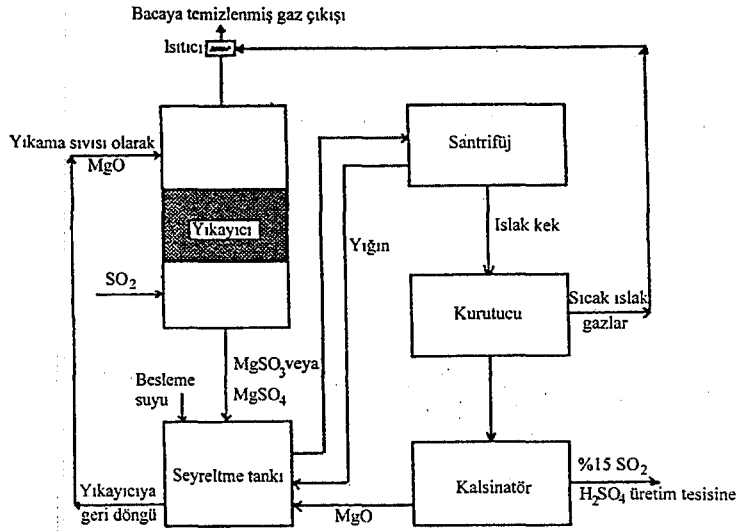
Toprak alkali absorban olarak genelde kalsiyum ve magnezyum bileşikleri kullanılmaktadır.

#### A) Magnezyum Bileşiklerinin Kullanıldığı Yöntemler

Magnezyum sürecinde  $MgO$  veya  $Mg(OH)_2$  bulamacı ile yıkama yapılır. Yıkama sonucunda  $MgSO_3 \cdot 6H_2O$  oluşur ve bu da ısıtılarak  $SO_2$ 'e ve geri döngü için  $MgO$ 'e dönüştürülür. Uygulanan süreçlerdeki farklılıklar yıkayıcı tiplerinde, eklenen diğer maddelerde, rejenerasyon tipinde, işletme pH'ında ve  $SO_2$  temizlenmesi için uygulanan yöntemlerde dir.

Magnezyum oksit ile yıkama yöntemi magnezyum oksit süspansiyonları ile  $SO_2$ 'nin absorpsiyonuna dayanır. Ürün olarak magnezyum sülfid oluşur ve kristal şeklinde ( $MgSO_3 \cdot 6H_2O$ ) ayrılarak  $800-1000^\circ C$  sıcaklıkta bozundurulur  $MgO$ 'e kalsine olur. Magnezyum oksit absorpsiyon çözeltilisine geri döndürülürken, magnezyum sülfidin bozunması sonucu hacimce  $\%8-13$ 'lük  $SO_2$  içeren gaz elde edilir. Absorpsiyon çözeltilisinde hem baca gazında bulunan kükürt trioksit hem de magnezyum sülfidin bir kısmının yükseltgenmesinden oluşan magnezyum sülfattan bir miktar vardır [27].

Magnezyum oksit ile yıkama yöntemi Chemico süreci olarak bilinmektedir ve ana sıvısı üretildiğinden rejeneratif bir süreçtir.  $MgSO_3$ 'in bozundurulması sonucu oluşan derişik  $SO_2$ , elementel kükürt veya  $H_2SO_4$  üretimi için kullanılabilir. Şeması Şekil 3.4'de görülen süreçte  $\%95$  verim elde edilmektedir.



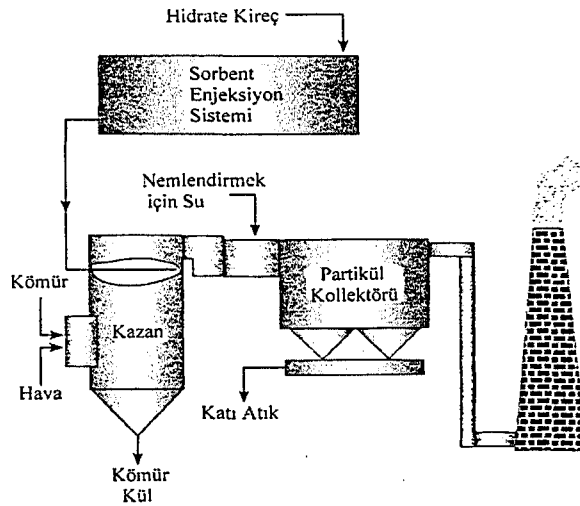
Şekil 3.4: MgO ile yıkamanın yapıldığı Chemico süreci akım şeması [25].

### B) Kalsiyum Bileşiklerinin Kullanıldığı Yöntemler

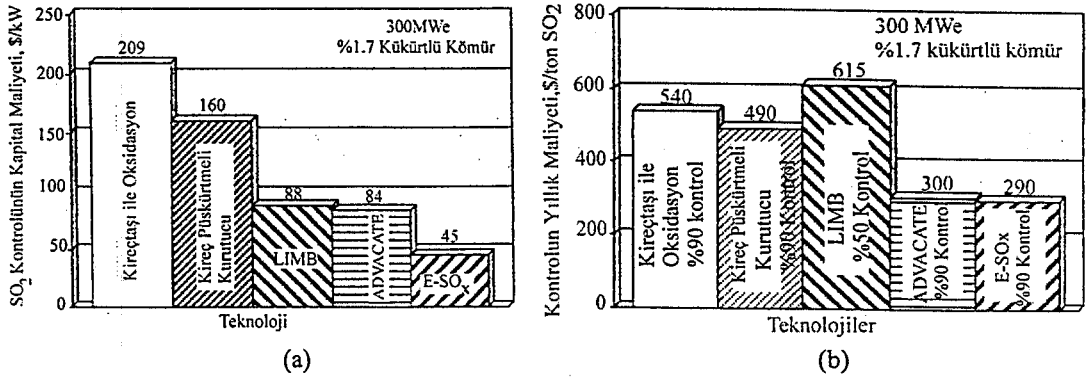
Kalsiyum bileşikleri (oksit ve karbonat) daha çok rejeneratif olmayan süreçlerde kullanılır, ancak CaSO<sub>3</sub> veya CaSO<sub>4</sub> ürününden kükürdün geri kazanılması için hem yaş hem de kuru yöntemler geliştirilmiştir.

i) Kuru yöntemler: Kükürt dioksit tutucu maddeler yanma sonucu oluşan gaz üzerine ve aleve yakın bölgeye püskürtülürler. Genellikle sorbent olarak pulvarize kireçtaşı, kireç, dolomit ve soda kullanılır. Kireçtaşı kullanıldığında 650-1250 °C'de, doğal soda kullanıldığında ise 150 °C'de 10-15 saniyelik bir sürede gaz ile kükürt dioksit tutucu madde temas ettirilerek tepkime gerçekleştirilir. Kireçtaşı, yanma gazları içinde kalsine olarak kalsiyum oksit oluşur ve oluşan kalsiyum oksit kükürt dioksit ile tepkimeye girer. Tepkime sonucu oluşan sülfat bileşikleri uçucu kül ile birlikte elektrostatik çöktürücülerde toplanır [1,8]. Bu yöntem özellikle kükürt içeriği az olan kömürlerin yakıldığı 20 ve 100 MW'lık tesislerde denenmiş ve %70-80 aralığında değişen kükürt dioksit 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 kükürt dioksit emisyon sınır değerlerinin altında giderim yapamamasıdır [1].

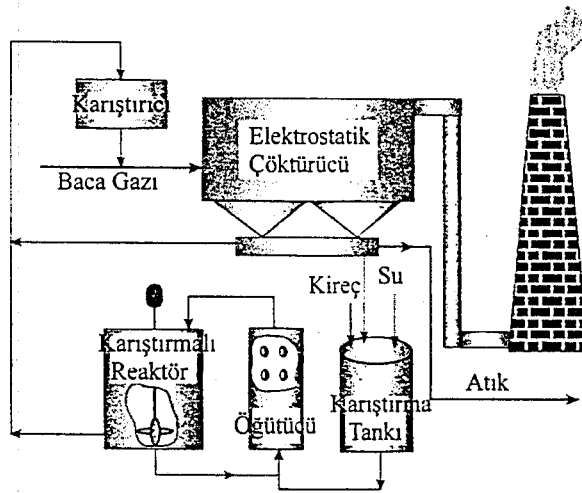
Yakın zamanlarda üç yeni teknoloji geliştirilmiştir. Bunlar 1) kireç/kireçtaşının çok basamaklı kazana enjeksiyonu (LIMB) 2) Kalsiyum silikat enjeksiyonu (ADVACATE) ve 3) elektrostatik çöktürücülü kükürt oksit giderimi (E-SO<sub>x</sub>) teknolojileridir. LIMB teknolojisi %50-60 SO<sub>2</sub> giderimi sağlamaktadır ve geleneksel yaş baca gazı desülfürizasyon süreçleri ile karşılaştırıldığında ekonomik olarak daha uygundur. Akım şeması Şekil 3.5'de verilen LIMB teknolojinin 300MW için kapital ve yıllık maliyetleri Şekil 3.6'da gösterilmiştir. Düşük kapital ve yıllık maliyetle %90 ve üzerinde SO<sub>2</sub> giderimi sağlayan ADVACATE teknolojisi (Şekil 3.7) 10MWe için denenmiş ve U.S.'de ticari ölçekte planlanmıştır. E-SO<sub>x</sub> teknolojisi (Şekil 3.8) ticari püskürtmeli kurutuculu baca gazı desülfürizasyon teknikleri ile birlikte elektrostatik çöktürücü teknolojisini kullanarak SO<sub>2</sub> ve tozu bir birimde tutmayı sağlar. E-SO<sub>x</sub> teknolojisi 5MWe için denenmiştir ve Rusya'da 1994-1997 yılları için iki ticari ölçekli güç santralinde kullanılması planlanmıştır. Şekil 3.6 E-SO<sub>x</sub>'in düşük yatırım ve yıllık işletme maliyeti olduğunu göstermektedir. Klasik çöktürücülerde %50-60 SO<sub>2</sub> kontrolü sağlanırken daha büyük elektrostatik çöktürücülerde E-SO<sub>x</sub> kullanarak %70 ve üzerinde SO<sub>2</sub> giderimi sağlanır [37]



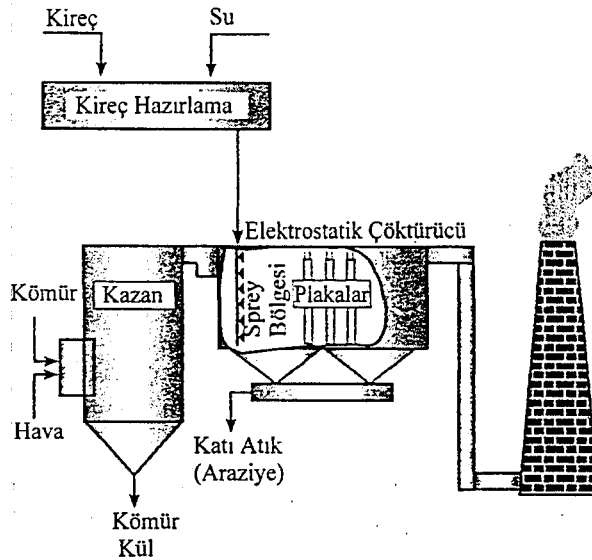
Şekil 3.5: LIMB teknolojisi [37]



Şekil 3.6: a)SO<sub>2</sub> kontrolünün kapital maliyeti b)SO<sub>2</sub> kontrol teknolojilerinin yıllık maliyeti [37]



Şekil 3.7 : SO<sub>2</sub> kontrolü için ADVACATE teknolojisi [37]



Şekil 38: SO<sub>2</sub> kontrolü için E-Sox teknolojisi [37]

ii) Yaş Yöntemler: Kullanılan cihazlar ve son ürünün benzerliği açısından kireç ve kireçtaşı süreçleri arasında büyük bir benzerlik vardır. Seçim genellikle adsorbanın fiyatına, kolay elde edilebilir olmasına ve kireçtaşını kirece çevirmek için gerekli enerjinin fiyatına bağlıdır. Bununla birlikte kirecin bazı işletim kolaylıkları olduğunu da söylemek gerekir. Kireç ve kireçtaşının ana dezavantajı her ikisinin de suda az çözünür olmasıdır. Bu sirkülasyonda bazı işletme problemleri yaratır [33].

Kalsiyum doğada kalsiyum karbonat veya mermer şeklinde bulunmaktadır. Kalsiyum karbonatın yakılması ile karbon dioksit ve kalsiyum oksit (sönmemiş kireç) oluşur. Suda çözülürse fazla miktarda ısı açığa çıkar ve kalsiyum hidroksit (sönmüş kireç) elde edilir [1,38].



Sulandırılmış kireç (CaO) veya kireçtaşı (CaCO<sub>3</sub>) bir yaş yıkayıcı içinde baca gazlarıyla temas ettirilirse baca gazındaki kükürt dioksit, kireçle tepkimeye girerek suda çözünmeyen kalsiyum sülfatı oluşturur. Son ürün olarak jips (CaSO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O) elde edilmektedir. İki süreçte ara basamakların farklılığı sönmemiş kirecin, kireçtaşına geçişi sırasındaki karbon dioksit gazının varlığından kaynaklanmaktadır[1].

Son ürün olarak elde edilen jips inşaat alanında çok yaygın kullanıma sahiptir. Almanyada jips pazar hacmi yılda 3-5 milyon tondur. Yeni doğal kaynakların bitmesi ile doğal jips yerine kullanılma rekabeti güçlenmektedir [12].

Kireç/kireçtaşı ile yıkama süreçlerinde, tepkime bölgeleri kimyasal çökeltilerle kaplanır, paslanır, tahrip olur. Ayrıca, sürekli bir çamur bertaraf sorunu vardır. Diğer bir sakınca ise yıkamadan çıkan gazların 50°C'e kadar soğumuş olmasıdır. Bu gazların bacadan yükselmeleri için yeniden 120-150°C sıcaklıklara ısıtılması gereklidir [25,31].

iii) Yarı-yaş yöntemler: Son yıllarda desülfürizasyon süreçleri içinde yaş yıkama sistemlerine alternatif olarak yarı-yaş olarak adlandırılan desülfürizasyon süreçleri geliştirilmiştir. [39]. Bu yöntemde desülfürizasyon bir püskürtmeli kurutucuda gerçekleşir. SO<sub>2</sub> içeren gazın üzerine absorpsiyon çözeltilisinin

püskürtülmesi esasına dayanır [8]. SO<sub>2</sub> absorpsiyon sıvısı atomizer birimlerine basılmakta ve çok ince (atomize) hale geldikten sonra sıvı zerrelere şeklinde gaz akımıyla karşılaşmaktadır. Aynı anda yaklaşık 150°C civarındaki baca gazı sıcaklığının etkisiyle zerreciklerin sulu kısmı buharlaşmakta ve katı toz zerrelere halinde bir ürün elde edilmektedir [31]. Damlacıkların su kısmının buharlaşmasıyla oluşan kalsiyum sülfid/sülfat partikülleri, püskürtmeli kurutma kulesinin duvarlarına veya alt kısımdaki hazneye ulaşmadan önce kuru hale gelir. Püskürtmeli kurutucunun alt haznesinde toplanamayan çok küçük partiküller gaz akışıyla torba filtreye yönlendirilir [8]

Püskürtmeli kurutucu süreçleri oldukça yeni süreçlerdir ve sınırlı temas süresi nedeniyle aktif bir adsorbana ihtiyaç vardır [33]. Absorpsiyon çözültisi olarak kireç, sodyum karbonat, sodyum bikarbonat kullanılmaktadır [8].

Son ürün sadece jips (CaSO<sub>4</sub> .2H<sub>2</sub>O) değil aynı zamanda nispeten yüksek kalsiyum sülfid (CaSO<sub>3</sub> .1/2 H<sub>2</sub>O) ve kalsiyum oksit (CaO) içeriğinden oluşmaktadır. Bu nedenle jips içeriğini arttırmak için ısıl işlem yapılır. Yüksek jips içerikli ürünler yapı maddelerinde ve beton endüstrisinde daha kullanışlıdır [12].

Bu yöntemin avantajlarından bazıları:

1. Sürecin basitliği :Yaş yıkamada olduğu gibi büyük çamur pompalarına , damlacık gidericilerine, yeniden ısıtıcılara ve çamurun suyunu giderme tesislerine ihtiyaç yoktur.
2. Daha düşük fiyat: İşletme ve bakım giderleri daha düşüktür
3. Düşük enerji ihtiyacı:Yaş yıkamaya göre %20-50 daha az enerjiye ihtiyaç vardır.
4. Düşük su ihtiyacı: Yaş yıkamaya nazaran %50 daha az suya ihtiyaç vardır.
5. Kabuk oluşmaması: Tepkime ürünleri püskürtmeli kurutucu cidarlarına ulaşmadan önce kuru hale geçer.
6. Daha güvenilir olması:Sistemin basitliği güvenilirliğini arttırmaktadır [33].

Yöntemin bazı dezavantajları ise şu şekilde özetlenebilir;gaz ve adsorbant arasındaki kısıtlı temas süresi nedeniyle yaş sistemde ulaşılan %98-99 verimlere ulaşılamamaktadır. Bundan başka sürecin kontrolunda güçlük vardır. Örneğin su miktarının ayarlanamaması sistemin yaş hale gelmesine neden olur, bu da

ilerideki toz tutma aygıtlarında problem yaratır. Kireç ilavesinin kontrolünde pH kullanılamaz, giriş ve çıkış  $SO_2$  miktarları sürekli olarak ölçülmelidir. Düşük yükte daha az ısı olduğundan aynı verimi tutturmak için ya daha fazla gazı by-pass etmek gerekir ya da kirecin aşırısını kullanmak gerekir. Kireç fiyatının kireçtaşından daha yüksek olması da bir dezavantaj olarak kabul edilebilir. Kükürt içeriği yüksek kömürlerde aynı verime ulaşabilmek için kireç-su oranı çok yüksek tutulur ve pompalanması zor olan bir besleme çözeltisi oluşur [33].

### 3.5.2.3 Metal oksitlerin kullanıldığı yöntemler

Kükürt oksitlerin giderilmesinde sorbent olarak Mn, Fe, Cu ve Zn gibi metallerin oksitleri kullanılabilir. Birçok süreçte metal oksit kuru sistemde katı halde kullanılır.

#### A) Mangan Oksitlerin Kullanıldığı Yöntemler

Kuru halde bile mangan oksit  $SO_2$ 'i diğer sorbentlerden daha hızlı bağlar.  $MnSO_4$ , NaOH ile tepkimesi sonucu  $NaSO_4$  oluşturularak rejenere edilir.  $NaSO_4$  daha sonra elektroliz edilerek NaOH ve sülfürik asit oluşturulur. Gaz soğuması olmadan sorpsiyon sağlanır ancak düşük asit derişimi ve elektroliz maliyetinin yüksekliği dezavantajdır [32].

Yaş yıkama yöntemlerinde gaz  $MnO_2$  bulamacı ile yıkanır ve mangan ditiyonat ( $Mn(SO_3)_3$ ) ve  $H_2SO_4$  oluşur. Asit, yıkayıcıdan sonra çözeltiliye daha fazla  $MnO_2$  eklenerek nötralize edilir ve  $MnSO_4$  oluşturulur. Oluşan katı  $MnSO_4$  ayrılır ve ısıtılarak  $MnO_2$  ve  $SO_2$ 'e bozundurulur [32].

Mangan oksitlerin kullanıldığı bir süreçte de kuru sorpsiyon-yaş rejenerasyon uygulanmaktadır. Çok ince öğütülmüş mangan oksit ( $MnO_{1.5-1.8}$ ) 100-180°C'de sorpsiyon tankına beslenir, siklonda tutulur ve büyük bir kısmı geri döndürülür. Sürecin avantajları;i)iyi  $SO_2$  sorpsiyonu ii)Sorpsiyon sisteminde küçük basınç düşüşleri iii)Gaz soğutmanın olmaması iv) Var olan tesise uygulanabilir olmasıdır. En önemli dezavantajı ise mangan oksitlerin kullanımı ile atmosfere kaçan maddenin sağlık için tehlikeli olmasıdır. Gerçekte oksitler çok verimli toplandığından kaçan miktar oldukça azdır. [32].

### B) Bakır Oksitlerin Kullanıldığı Yöntemler

Kuru halde CuO, SO<sub>2</sub>'i 300-550°C'de sorplayarak CuSO<sub>4</sub> oluşur ve 700°C ve daha yüksek sıcaklıklarda ısı olarak rejenere edilerek metale indirgenir. Sorpsiyon basamağında tekrar CuO'e yükseltgenir. İndirgeme sıcaklığı sorpsiyonla aynı sıcaklıkta gerçekleştiği için rejenerasyon genellikle indirgeme ile yapılmaktadır.

Isıl rejenerasyon 700°C'in üzerinde gerçekleştirilir. Başlıca problem absorpsiyon veriminin ve sorbent granüllerinin dayanıklılığının yüksek sıcaklıklarda kaybolmasıdır. İndirgenme ile rejenerasyon daha düşük sıcaklıklarda (400°C) yürütülür. İndirgen olarak H<sub>2</sub>, CO veya hafif hidrokarbonlar kullanılabilir. Metanın indirgeme hızı yavaş olduğundan iyi bir indirgen değildir ancak metan daha ucuzdur [25,32].

### C) Çinko Oksitin Kullanıldığı Yöntemler

Baca gazındaki kükürt dioksit ZnO eklenerek ZnSO<sub>3</sub> olarak çöktürülür, ayrılır ve ısı veya diğer yollarla rejenere edilir. İndirgenme ve kimyasal rejenerasyon pek uygulanmaz sadece ısı bozunma uygulanır. Isıl bozunma sadece yükseltgenme sorununu çözmez aynı zamanda yatırım maliyetini azaltır. Gaz önce önyıkayıcıda soğutulur ve nemlendirilir ve daha sonra akışkan yataktan geçer. ZnO'in %68'i ve daha fazlası ZnSO<sub>3</sub>.2.5H<sub>2</sub>O'a dönüştür [32].

### D) Demir Oksitlerin Kullanıldığı Yöntemler

Demir oksitlerin kükürt dioksit gideriminde kullanımı çok az çalışılmıştır. Yapılan çalışmalarda kuru sorpsiyon ve ısıl rejenerasyon çalışılmış ancak çalışmalar devam etmemiştir [32].

### E) Diğer Metal Oksitlerin Kullanıldığı Yöntemler

Birçok metal oksit düşünülmüş ancak çok az çalışma yapılmıştır. Ce, Cr, Fe, Co, Ni, ve Cu'dan Cu ve Fe en çok ilgiyi çeken metaller olmuştur. Vanadyum oksitlerin (V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> veya V<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) kullanıldığı patentli çalışmalar vardır. Vanadyum oksit SO<sub>2</sub> ile tepkime vererek VOSO<sub>4</sub> oluşturur ve yüksek sıcaklığa ısıtma ile



SO<sub>2</sub>'li atmosferde rejenerasyon yapılır ve ürün SO<sub>3</sub>'dir. SO<sub>3</sub> , %60'lık H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile yıkanarak %98'lik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elde edilir [32].

#### 3.5.2.4 Adsorpsiyon

Baca gazındaki kükürt dioksit, aktif karbon veya kömür yüzeyinde tutulmakta ve rejenerasyon ile kükürt dioksitten arındırılmaktadır. Granül aktif karbon, adsorpsiyon kolonu içindeki kanatçıklar üzerinden aşağıya doğru kayarken, adsorpsiyon kolonunun altından giren ve ters yönde hareket eden baca gazı ile temas etmekte ve böylece baca gazındaki SO<sub>2</sub> aktif karbon üzerinde adsorplanmaktadır [1]. Adsorplanan bileşenler nispeten düşük sıcaklıklarda ısı sıyırma ile adsorbandan uzaklaştırılabilirler. Adsorban yüzeyi yükseltgenmeyi katalizler ve oluşan SO<sub>3</sub> gazdaki nem ile adsorbanın gözeneklerinde tepkimeye girer. Adsorbanların kullanımında başlıca problemlerden biri asit ürününün elde edilmesidir. Bu ürünün adsorbandan uzaklaştırılması için çeşitli yöntemler uygulanmaktadır. Bunlar:i)Su ile yıkama, ii)Adsorbanı ısıtarak, karbon ve asit arasındaki tepkimeyi sağlamak ve zengin SO<sub>2</sub> akımı elde etmek iii)İndirgen gaz ile tepkimeyle son ürün olarak kükürt elde etmektir [32.]

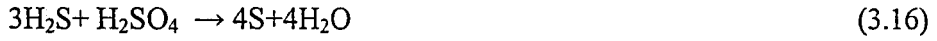
Çeşitli tipte adsorban çalışılsa da yüksek adsorptif kapasitesinden dolayı genellikle aktif karbon kullanılmıştır. Aktif karbon ile SO<sub>2</sub> sorpsiyonu hem kimyasal hem de fizikseldir. Sorpsiyon gazdaki oksijenden ve ortamda su buharının varlığından etkilenmektedir. Kimyasal sorpsiyon sıcaklıktan bağımsızdır, ancak fiziksel adsorpsiyon sıcaklık arttıkça hızla azalır.

Diğer adsorbanlardan silika jel denenmiş ve aktif karbonun sorpladığından üçte bir daha az sorpsiyon sağlamıştır. Ancak silika jelin aktivasyonu çok kolaydır. Adsorpsiyonda sorbent ve jeneratör arasında aktarım sırasında sorbentin aşınması, gazdaki toz ile gözeneklerin dolması ve uzun dönem kullanımda gözenek yüzeyinde reaktif olmayan bileşiklerin oluşumundan dolayı aktivite kaybı gibi dezavantajlar vardır [32].

Adsorpsiyon tasarımında bazı farklılıklar olsa da, uygulamalarda temel farklılık rejenerasyon basamağındadır. Isıtma ile rejenerasyonda sülfürik asit ile karbon arasında tepkime sağlanır. Yıkama ile rejenerasyonda ise amaç karbon

granüllerinde biriken asiti elde etmektir. Yıkama için genellikle su kullanılmaktadır, ancak çok büyük miktarlarda su gereklidir ve düşük derişimde asit elde edilir. Bu asiti orta derişimlere getirmek mümkündür ancak ticari derişime (%92-98) getirmek zor bir işlemdir. Yıkama ile rejenerasyonda adsorban daha uzun ömürlüdür ancak korozyon problemi vardır.

Westvaco sürecinde asit, H<sub>2</sub>S veya elementel kükürde indirgenmektedir [32]. Kükürt buharlaştırma ile ergimiş bir ürün olarak elde edilir. Kükürtün kalan kısmı hidrojen sülfür rejenaratöründe hidrojen ile tepkime vererek H<sub>2</sub>S oluşturur [25].



Baca gazı desülfürizasyonu için geliştirilen Reinluft süreci adsorpsiyon yöntemini kullanarak %90 SO<sub>2</sub> giderimi sağlamaktadır. Bu süreçte kükürt oksitler tane boyutu 3-30 mm olan sorbentlerde adsorplanır. Doymuş adsorbanlar ızgaralara aktarılarak toz kısmı uzaklaştırılır. Büyük boyuttaki sorbentler sıcak gaz akımıyla ısıtılıp, SO<sub>2</sub> salınması sağlanarak rejenerasyonu yapılır. Süreç bazı dezavantajlara sahiptir. Adsorbanlar aktarılırken önemli derecede aşınır. Ayrıca gaz miktarındaki derişimlere sürecin adaptasyonu zordur. Adsorbanın tutuşma tehlikesi, bu düşük oksijen içerikli gaz kullanılarak önlenir.

SO<sub>2</sub>'nin sorpsiyonunu uygulayan diğer bir desülfürizasyon süreci Hitachi şirketi tarafından geliştirilmiştir. Bu yöntemde doymuş karbon adsorban su ile yıkanarak rejener edilir. Sonuçta derişirilmeden kullanımı zor olan %15'lik sülfürik asit elde edilir [27].

Bergbau Forschung sürecinde ise adsorban olarak kömürün önceden yükseltgenmesi ile oluşan küçük çubuklar şeklindeki semi-kok kullanılmaktadır. Bu yöntemde adsorpsiyon 100°C civarı sıcaklıklarda gerçekleşir. Adsorban inert ısı taşıyıcısı sıcak kum ile ısı olarak rejener edilir. Ürün olarak %40 SO<sub>2</sub> içeren gaz elde edilir[27].

Aktif karbon üzerine sürekli olarak su püskürtülen Lurgi süreci, aktif karbon tutucusundan gelen yıkayıcı çözelti içindeki asit derişiminin kükürt dioksitin gaz fazından adsorpsiyonu ile artırılabilmesi ve baca gazının tekrar ısıtma gerektirmemesi nedeniyle ekonomiktir. Sürecin dezavantajı ise ilave donanım ve

korozyona dayanıklı malzeme gereksinimidir [1]. Lurgi sülfosit sürecinde ise su yerine sülfirik asit ile yıkama yapılır [27]

### 3.5.2.5 Katalitik yükseltgeme ve indirgeme

SO<sub>2</sub>'in giderildiği birçok süreçte var olan sorpsiyon-desorpsiyon basamağından kaçınmak için SO<sub>2</sub>'i yerinde kullanılabilir bileşene dönüştürme çalışmaları yapılmıştır. Başlıca yaklaşım SO<sub>2</sub>'in SO<sub>3</sub>'e yükseltgenmesi veya kükürte indirgenmesidir. Bu yaklaşımın başlıca dezavantajı ekipmanların büyük ölçüde donanım ve yükseltgenme veya indirgenmenin yüksek sıcaklıkta yürütülmesi gerekliliğidir. Yükseltgeme süreçleri hem yaş hem de kuru yöntemle yürütülebilirken, indirgenme genelde kuru yöntemle gerçekleştirilir[32].

Sulu çözeltide absorpsiyon ve yükseltgeme, nispeten basit olduğundan tercih edilmektedir. Katalizör içeren suda SO<sub>2</sub>'in absorpsiyonu ile tek basamakta sülfirik asit üretilebilmektedir. Karmaşık desorpsiyon süreci içermez ve yatırım maliyeti nispeten düşüktür. Ancak yüksek yıkayıcı maliyeti, düşük derişimde asit elde edilmesi ve baca gazında bulunan yükseltgeme inhibitörlerinden katalizörün zehirlenmesi gibi problemleri vardır [32]

Katalitik yükseltgeme yönteminde baca gazındaki kükürt dioksit vanadyum esaslı katalizör üzerinde yükseltgenerek kükürt trioksite dönüştürülür, daha sonra kükürt trioksitin su ile absorpsiyonu sonucu seyreltik sülfirik asit elde edilir [1]. Bu süreç genelde Catox süreci olarak bilinir.

SO<sub>2</sub>'in yerinde indirgenmesi sorpsiyon-rejenerasyon sistemi gerekli olmadığından ve ideal bir ürün olan elementel kükürt elde edildiğinden uygulanabilir bir geri kazanım süreci olabilir. Ancak en önemli dezavantajı, SO<sub>2</sub> içeren bir çok atık gazda aşırı oksijen varlığıdır. Oksijen yükseltgenme sürecine yardım ederken, indirgenmeyi engeller. Burada da katalizör zehirlenmesi problemi vardır. İndirgen olarak CO ve H<sub>2</sub>S kullanılmaktadır. H<sub>2</sub>S ile indirgenme oldukça düşük sıcaklıklarda (100°C) gerçekleştirilir [32].

### 3.5.2.6 Diğer yöntemler

Magnezyum ve mangan oksit ( $x\text{MgO} \cdot \text{MnO}_2$ ) çözeltileri ile baca gazının yıkandığı bir yöntem Grillo-AGS sürecidir. Bu yöntemde sürecin verimi pH 6,5-7 civarında %90-95'tir. Doymuş absorpsiyon çözeltisinde kükürt içeriği %17-21 civarındadır ve %50'si sülfid ve bisülfid ve kalanı sülfat şeklindedir. Absorpsiyon çözeltisi kömür veya başka bir yakıt kullanılarak 800-900°C sıcaklıklarda rejenere edilir. Rejeneryonda yanma gazı hacimce %5-6,5  $\text{SO}_2$  içerir. Sorbent, rejeneryondan sonra absorbere geri gönderilir[27].

Diğer bir süreç Asarco sürecidir. Bu süreçte  $\text{SO}_2$  dimetilamin ve su karışımı ile absorplanmaktadır. Bu yöntem yüksek  $\text{SO}_2$  derişimli (hacimce %3-3,5) gazların desülfürizasyonu için uygundur. Rejeneryonda su buharı kullanılarak dimetil amin sülfat bozundurulur ve  $\text{SO}_2$  açığa çıkar ve bu da %98'lik sülfirik asitle yıkanır. Rejenere edilmiş dimetil amin absorpsiyon sürecine geri döndürülür [25,30].

Absorplayıcı ortam olarak tek başına deniz suyunun kullanıldığı kükürt dioksit giderim yöntemi de mevcuttur. Bu sürecin denize yakın bölgelerde uygulama kolaylığı vardır. Baca gazının içine doğrudan tuzlu su püskürtülerek gaz önce yaklaşık 200 °C'ye kadar soğutulur. Daha sonra çalışma sıcaklığına kadar (50-60 °C) soğutulan gaz, bir dolgu kolon olan yıkayıcının altından, deniz suyu ise yıkayıcının üstünden verilmektedir. Bu sırada kükürt dioksit ters akım prensibiyle absorplanmaktadır. Absorplayıcı sıvı tekrar denize verilmekte ve baca gazının atmosfere kolayca verilebilmesi için yaklaşık 120 °C'ye kadar ısıtılması gerekmektedir [1].

Fiziksel yıkama yönteminde ise yıkama maddesi olarak 25 °C sıcaklıkta Tetraethyleneglykol-dimethylether [ $\text{CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_4\text{OCH}_3$ ] kullanılmaktadır. Burada baca gazı, doğrudan su ile temas ettirilerek iki aşamalı soğutucularla oda sıcaklığına kadar soğutulur. Böylece ince tozlar ve halojenler giderilmiş olur. Atık su nötrale edilip, sedimentasyona tabi tutulduktan sonra, kanalizasyona verilebilir. Rejeneryon kolonunun tepesinden alınan  $\text{SO}_2$  kurutulup distile edildikten sonra saflaştırılarak kullanılabilir gibi,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  üretiminde de kullanılabilir [1,40].

#### 4. ELEKTROKİMYASAL KÜKÜRT DİOKSİT GİDERİMİ

Günümüzde çevre kirliliğinin ulaştığı boyutlar, kirlilik giderim teknolojilerinin değişimini de beraberinde getirmektedir. Son yıllarda artan hızla gelişen teknolojilerden birisi de elektrokimyasal arıtım teknolojileridir. Küçük dioksit, azot oksitler ve klor gibi gaz kirlenmeler, elektrokimyasal tepkimelerle zararsız bileşenlere dönüştürülebilir. Redoks çiftleri verilen aşağıdaki tepkimeler kullanılarak klor, klorür iyonuna indirgenebilir; hidrojen sülfür, kükürte yükseltgenebilir; kükürt dioksit, sülfürik asite yükseltgenebilir ve azot oksitler nitrik asite yükseltgenebilirler. Tüm bu süreçlerde karşılaşılan problem gazın sulu elektrolitteki düşük çözünürlüğüdür. Bu problem elektrokimyasal absorpsiyon ile aşılabılır. Atık gaz bileşenleri, sulu elektrolitte absorplanır ve sonra indirgenme veya yükseltgenme ile elektrokimyasal olarak dönüştürülür. Sürekli elektrokimyasal dönüşüm yapıldığı için gaz-sıvı dengesi sıvı faza doğru kaydırılmış olur. Görüleceği gibi, gerilim değerleri suyun elektroliz gerilimi içinde olduğundan tepkimeler, sulu elektrolitlerde gerçekleştirilebilir. Sulu fazda çözülmüş türler ile tepkime gerçekleştirmek yerine gaz difüzyon elektrotlar da kullanılabilir [41].



Elektrokimyasal gaz saflaştırma yöntemleri temelde iki aşamada gerçekleşmektedir. Birinci aşamada uzaklaştırılmak istenen gaz bileşenler sulu

elektrolitte absorplandıktan sonra ikinci aşamada elektrokimyasal yükseltgenme veya indirgenme ile zararsız bileşiklere dönüştürülmektedir.

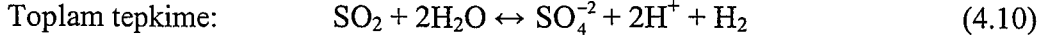
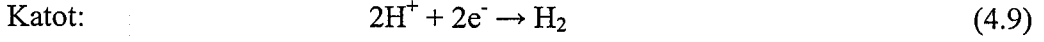
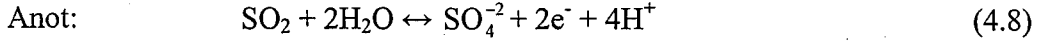
Kükürt dioksit elektrokimyasal olarak sülfat ve ditiyonata yükseltgenebilir veya kükürte indirgenebilir [42]. İndirgenme indirek, yükseltgenme ise direk ve indirek yollarla gerçekleşebilir. İndirek elektrolizde, elektrolit içinde yükseltgen veya indirgen bileşikler bulunur. Absorpsiyonla eş anlı olarak bu bileşikler, çözülmüş bileşeni indirger veya yükseltger. Bu basamaktan sonra, çözülmüş gazdan daha yüksek derişimlerde bulunabilen bu bileşikler, elektrokimyasal olarak yeniden üretilirler. Bu bileşikler sadece homojen fazda değil, kurşun dioksit gibi heterojen fazda da olabilir [41]. İndirek indirgenmede elementel kükürt oluşur. İndirek yükseltgenmede ise sülfürik asit oluşur. Burada işlev gören yükseltgenler elektroyükseltgeme ile yeniden üretilir. Direk yükseltgenmede de katotta sistemi çalışmaz hale getiren elementel kükürtün oluşumunu önlemek için membran kullanımı gereklidir. Katotda kükürt oluşmadan işletilebilen bölünmemiş elektroliz hücresi, düşük hücre maliyeti ve enerji tüketimi ve düşük reaktör yatırım maliyeti yönüyle çekici bir alternatiftir. Yatırım maliyetinin daha da azaltılabilmesi  $SO_2$ 'in çok iyi absorplanması ile sağlanabilir [43]. Elektrokatalizör olarak aktif elektrotların kullanıldığı elektrokimyasal yükseltgenmelerde, baca gazındaki safsızlıklar katalizör zehirlenmesine neden olabilmektedir. Ayrıca direk elektrokimyasal gaz saflaştırma, üç boyutlu elektrotlarla dolgulu yatak absorpsiyon kolonunda da gerçekleştirilebilir. Kükürt dioksit yükseltgenmesinde düşük mikrokinetik akım yoğunluğu, dolgulu yatak absorpsiyon kolonunun büyük spesifik elektrot alanı ile telafi edilebilir [44].

#### **4.1 Elektrokimyasal Kükürt Dioksit Giderim Yöntemleri**

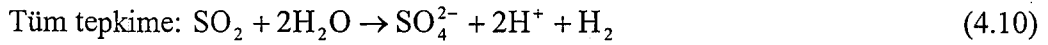
##### **4.1.1 Kükürt dioksitin elektrokimyasal yükseltgenmesi**

$SO_2$ 'in anotta yükseltgenmesi iki farklı alanda ilgi uyandırmıştır. Birincisi  $SO_2$ 'in baca ve atık gazlardan giderimi; ikincisi ise elektrolitik hidrojen üretimidir. Hidrojenin gelecekte ana enerji kaynağı olacağı düşünülerek, hidrojen üretimine yönelik araştırmalar artmıştır [45].

Asidik çözeltide çözülmüş kükürt dioksit anodik olarak yükseltgenirken katotta hidrojen üretilir. Tepkimeler aşağıdaki şekilde verilebilir [43,46,47,48].



SO<sub>2</sub> içeren atık gazın elektrokimyasal saflaştırılması, SO<sub>2</sub>'in kimyasal absorpsiyonu ve oluşan sülfitin elektrokimyasal yükseltgenmesi şeklinde gerçekleşir. SO<sub>2</sub>'in absorpsiyonu aşağıdaki şekilde verilebilir [41].



Kükürtdioksitin yükseltgenme mekanizması karmaşıktır ve uygulanan sürece ve kullanılan elektrotlara göre değişmektedir. Düşük asit ortamında Pt elektrotta, aşağıdaki tepkimeler meydana gelmektedir [49]

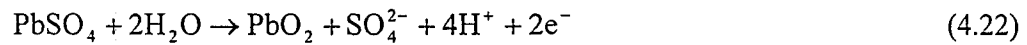


Pt elektrotta SO<sub>2</sub>'in yükseltgenmesi birisi oksit kaplanmamış yalın elektrot yüzeyinde ve diğeri de oksit kaplanmış platin elektrotta olmak üzere iki farklı tepkime yoluyla gerçekleşmektedir. Yükseltgenmenin hangi koşullarda bir yoldan diğerine geçtiği araştırılmıştır. SO<sub>2</sub>'in yükseltgenmesinin hem oksit kaplanmamış platin yüzeyinde ve hem de kısmen oksit kaplı platin yüzeyinde yürüdüğü ileri sürülmüştür. Oksit kaplanmamış yüzeyde gerçekleşen tepkime 0,95V civarında PtO oluşmasıyla engellenmeye başlar ve daha sonra oksit kaplı yüzeyde tepkimeler gerçekleşir. Platin yüzeyde adsorplanan oksijenin varlığı SO<sub>2</sub>'in yükseltgenmesinin oksit kaplı platin yüzeyde gerçekleşmesine neden olur [50]

Heterojen redoks aracı olarak platin oksitin oluştuğu durumda alternatif bir mekanizma ileri sürülmüştür. Ancak çalışmalarda oksit mekanizması ile direk mekanizmanın eş anlı gerçekleştiği belirtilmiştir [41]



Benzer şekilde  $\text{SO}_2$ 'in yükseltgenmesinin kurşun dioksit/kurşun yüzeyindeki oksit mekanizması ile sağlandığı Scott ve arkadaşları [51] ve Kreysa ve Storck [41] tarafından belirtilmektedir.



Atık gazlar kükürt dioksit yanında oksijen de içerebilirler. Oksijenin varlığı anodik polarizasyon davranışını etkileyebilmektedir. Kükürt dioksit-hava karışımı ve poröz platin anot ile yapılan bir çalışmada oksijenin varlığının galvanik kükürt dioksit yükseltgenmesinde hafif bir engelleyici etkiye sahip olduğu belirlenmiştir [52].

Alkali ve nötral ortamda yapılan çalışmalarda ise sülfidin elektrokimyasal yükseltgenmesi sonucu anotta sülfat ve ditiyonat oluşur. Sülfidin sülfat ve ditiyonata yükseltgenmesi elektrolitik olarak tersinmez olduğundan membrana ihtiyaç yoktur. Sülfidin alkali çözeltilerde elektrolizi sırasında katotta hidrojen oluşmakta ancak  $\text{SO}_3^{2-}$  anyonları indirgenmemektedir [53].

Anot:



Katot:



Anodik yüzeyde oluşan ditiyonat miktarı anot malzemesine ve hazırlanış biçimine, akım yoğunluğuna, çözelti pH'ına ve elektrolit çözeltisine eklenen katkılara bağlı olarak değişmektedir. Örneğin nikel ve altın elektrotlarda ditiyonat oluşumu %30 iken grafit elektrotta bu %3'ü aşmaz [53]. Ditiyonat oluşumu için



optimum pH 7-9'dur. Sülfid derişimi ve sıcaklık ditiyonat oluşumunda etkili değildir. Alkali çözeltide sülfid iyonu yükseltgenmesinin tepkime derecesi sülfid iyonu derişimine bağlıdır, ancak tüm durumlarda 1'in altındadır [54].

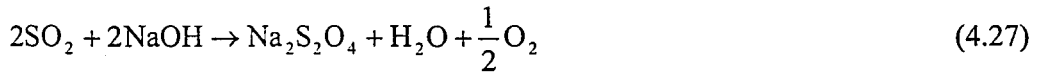
SO<sub>2</sub>'in soy metal elektrokatalizör kullanılarak direk yükseltgenmesi, hidrojen üretimi için Westinghouse Prosesinde uygulanmaktadır. Ispra Mark 13 gibi indirek proseslerde brom-bromür redoks çiftine ve diğer uygulamalarda iyot-iyodür redoks çiftine dayalıdır. Baca gazı ve atık gazların elektrokatalitik desülfürizasyonu için son yöntem ELCOX prosesidir. Bu süreçte, kükürt dioksitin elektrokimyasal yükseltgenmesi ve gazda bulunan oksijenin elektrokimyasal indirgenmesi gerçekleşir. Tepkime ürünü %40'lık sülfirik asittir. Sülfirik asitte absorplanmış SO<sub>2</sub>'in Cr(VI) ile elektrokimyasal yükseltgenmesi de düşünülmektedir.

#### 4.1.2 Kükürt dioksitin elektrokimyasal indirgenmesi

İdeal bir katodik SO<sub>2</sub> indirgenme sürecinde araçlara gerek duyulmamalı, atık üretilmemeli ve satılabilir kükürt ürünü oluşmalıdır. Absorplanmış SO<sub>2</sub>, katotta direk olarak indirgenerek elementel kükürt oluşur [55].



Alkali çözeltide SO<sub>2</sub>'in katodik indirgenmesi sonucu sodyum ditiyonat oluşur.



Kararsızlık ve ikincil elektroindirgenmiş ürünlerin oluşması gibi problemler sürecin geliştirilmesinde sorunlara neden olmaktadır. Aslında ditiyonatın elektrolitik indirgenmesi istenen tepkimedir, ancak bu tepkime nispeten yavaştır ve ditiyonat derişimi ve akım yoğunluğunun artması ile artmaktadır. Ditiyonatın termokimyasal bozunumu pH'ın artması ile azalır, bu sırada elektrokimyasal oluşum da azalır. Bu nedenle de ditiyonatın birikimi için bir optimum pH aralığı söz konusudur. Pratikte uygulanabilir akım yoğunluklarında işletimi sağlamak için, dolgulu yatak elektrotta sızıntı akışlı elektrolit kullanılabilir. Bu tip elektrot ile 1600A m<sup>-2</sup> akım yoğunluklarında 780mol m<sup>-3</sup> üzerinde derişimlerde ditiyonat çözeltisi elde edilir, ancak verim %70'den küçüktür. Oluşan önemli miktarda

tiyosülfat ve sülfite, kağıt hamuru ağartılması gibi ticari uygulamalarda kullanılır. SO<sub>2</sub> gazında oksijenin bulunması prosesi olumsuz etkiler ve bu nedenle bu yöntemle SO<sub>2</sub> giderimi uygulanabilir değildir [45].

Ditiyonat çözeltisinde NO'nun absorpsiyonu sonucu N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O ve sülfite iyonu oluşmakta ve sülfite iyonu elektrokimyasal olarak ditiyonata etkin bir şekilde geri dönüştürülebilmektedir. Bu nedenle her iki baca gazı arıtımı (hem SO<sub>2</sub> hem de NO arıtımı) tek bir elektrokimyasal proses içinde yürütülebilmektedir [45].

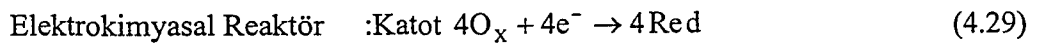
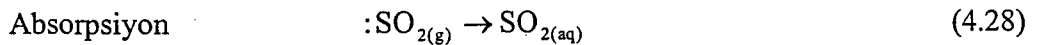
SO<sub>2</sub>'in elementel kükürte indirek elektrokimyasal indirgenmesi elektrokimyasal olarak üretilen indirgenler ile yapılmaktadır. Kullanılan sürecin şu özelliklerinin olması gereklidir:

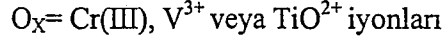
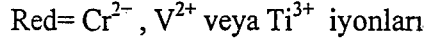
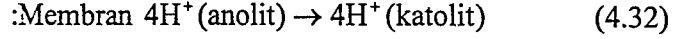
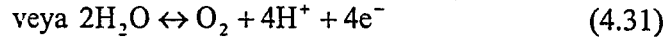
- (i) Katotta elementel kükürt üretilmelidir
- (ii) Anotta elektrokimyasal yükseltgenler vasıtasıyla indirek olarak veya direk olarak sülfirik asit üretilmelidir.
- (iii) Atık akım üretilmemelidir ve elektrik enerjisinden başka gereksinim olmamalıdır. Ayrıca absorbere ulaşan ve elektrolitte birikebilen kül partikülleri düzenli uzaklaştırılmalıdır [55].

SO<sub>2</sub>'in indirek elektrokimyasal indirgenmesi sırasıyla şu basamaklardan oluşur:

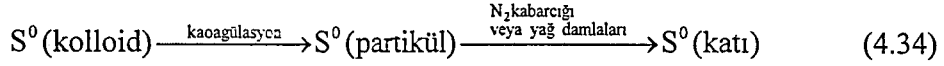
- (i) SO<sub>2</sub>'in sulu absorpsiyonu
- (ii) Katyon değişim membranlı elektrokimyasal hücrede sulu indirgenlerin elektrokimyasal üretimi
- (iii) İndirgen iyonlar ile absorplanmış SO<sub>2</sub>'in tepkimesi ve elementel kükürt partiküllerinin oluşumu
- (iv) Elementel kükürdün köpük yüzdürme ve/veya yağ damlaları ile toplama gibi ayırma teknikleri ile geri kazanılması
- (v) Homojen katalizör olarak etkin rol oynayan indirgenlerin (Red) yükseltgenmiş şekillerinin (O<sub>x</sub>) yeniden indirgenmesi [55]

Bu basamaklar aşağıdaki tepkimelerle verilebilir.





Katı/Sıvı Ayrımı :



Anot basamağında başka anot tepkimeleri de kullanılabilir. Örneğin klor oluşumu tepkimesi kullanıldığında 4.33 tepkimesinin gerçekleşmesi için fazladan proton kaynağı gerekli olur.



Toplam tepkime



şeklinde olur. Eğer anotta oksijen oluşumu tepkimesi kullanılırsa (4.31) bu durumda, sistemde su üretilmez ve tüketilmez. Sonuçta toplam tepkime aşağıdaki şekli alır.



Kolloidal kükürt partiküllerinin uygulanan tüm pH aralığında(2-12) negatif yük gösterdiği elektroforez ile bulunmuştur [55].

$\text{Cr}^{2+} + \text{HSO}_4^-$  ve  $\text{V}^{2+} + \text{HSO}_4^-$ 'in üretim tepkimeleri için hücre gerilimi sırasıyla 0,524V ve 0,444V'dur (standart koşullar, aktivite=1 ve 298 K). 4.29 tepkimesi için %100 akım ve 4.33 tepkimesi için %100 indirgen verimi varsayımıyla bu gerilimlere karşılık gelen termodinamik enerji sırasıyla 1756 ve 1486 kWh(ton kükürt)<sup>-1</sup>'dir. Elektrokimyasal reaktörde işletim sıcaklığındaki (60-100°C) elektrik enerji gereksimi ortam sıcaklığındaki enerji gereksinimi ile karşılaştırıldığında düşüktür. Ancak genelde elektrik enerjisi gerekliliği tüm sürecin işletme maliyetinin önemli bir bileşenidir [55].

#### 4.1.3. Kükürt dioksitin baca gazında deriştirilmesi

SO<sub>2</sub>, baca gazında düşük hacimsel yüzdelerde bulunduğundan giderme yöntemleri düşük SO<sub>2</sub> derişimli gaz akımlarıyla çalışmayı gerektirir. Bu nedenle SO<sub>2</sub>'i deriştirecek bir elektrokimyasal hücre geliştirilmiştir. Bu elektrokimyasal hücre aslında membran ayırma sürecine dayanır ve diğer membran ayırma sistemlerine benzer; ancak tipik membran ayırma sistemlerindeki gibi yürütücü gücü basınç veya derişim farkı değil gerilim farkıdır. Bu teknik diğer kirleticiler için de uygulanabilir ve uzaklaştırılacak bileşenin gaz karışımı içinde en kuvvetli elektron alıcı özelliği (Lewis asiti) olması gerekir. Baca gazı içinde kükürt dioksit en asidik olan bileşendir ve bu nedenle de teorik olarak bu teknik kullanılarak ayrılabilir [56] Hücrede ürün olarak yüksek derişimlerde kükürt dioksit elde edilir. Bu ürün daha da deriştirilebilir.

Önerilen elektrokimyasal hücrenin, yüksek seçiciliğe sahip olması, çamur oluşturmaması, tek basamakta SO<sub>2</sub> giderimi ve geri kazanımının olması, redoks aracı kullanmaması ve atmosfere salınmadan önce baca gazının yeniden ısıtılması için yakıta ihtiyaç duymaması, nispeten kolay hücre yığınları oluşturularak geliştirilebilme özelliğine sahip olması gibi ek avantajlar vardır. Sistem sürekli, sıvı pompalanması yoktur ve satılabilir yan ürünler (oleum, susuz sülfürik asit) üretilebilir ve hiç atık oluşmaz. Hücre boyunca basınç düşüşü, standart yıkayıcılarda gerçekleşen basınç düşüşlerinden daha küçüktür (bir kaç cm su). Deriştirme hücrenin katodunda seyreltik kükürt oksitler absorblanır ve anotunda da yüksek derişimde kükürt bileşikleri oluşur. Sistemde hem anot hem de katot korozif ortama dayanıklı olmalı, fiziksel ve kimyasal olarak kararlı olmalıdır. Bu kararlı hal saf metal veya metalin iletken bir bileşimi olabilir. Örneğin, ergimiş karbonat yakıt hücrenin katodu NiO'dur [57].

SO<sub>x</sub> giderimi ve deriştirilmesi sürecinde şu basamaklar yer almaktadır: 1)Tepkimeye girenlerin baca gazından katot/membran arayüzeyine taşınımı, 2)Arayüzeyde tepkime, 3)Elektrolit aracılığıyla iyonik aktarım, 4) Anot/membran arayüzeyinde tepkime ve 5)Ürünlerin ara yüzeyden gaza aktarımı [58]. Sistemde elektrolit olarak ötektik ergimiş lityum, sodyum ve potasyum sülfat tuz karışımı

(ergime nokt.:512°C) veya potasyum piro-sülfat (ergime nok. 275°C) kullanılmaktadır.

Ergimiş alkali sülfat elektrolitlerin kullanıldığı bir hücrede çözünmüş  $SO_x$ , katotta, oksijen ile aşağıdaki tepkimeye göre sülfata dönüştürülür [41, 57, 58, 59, 60, 61].



Sülfat iyonları membrandan anota taşınır ve burada yükseltgenerek kükürt dioksit parçalanır.



## 4.2. Elektrot Malzemeleri

### 4.2.1. Anot malzemeleri

Kükürt dioksitin elektrokimyasal yükseltgenmesi çalışmalarında anot maddesi olarak genellikle asidik çözeltide platin, grafit ve altın kullanılmıştır. Pt ve Pb'un kullanıldığı çalışmalarda oksit ile aktifleştirilmiş yüzeyde  $SO_3^{2-}$  ile tepkimeleri içeren indirek mekanizmalar önerilmiştir. Kükürt dioksitin yükseltgenmesinde denenen Ir, Re ve Rh gibi anotların yükseltgenme sırasında aktif olmadıkları gözlenmiştir. Test edilen anot maddeleri arasında en yüksek aktifliğe sahip maddeler Palladyum ve Platindir. Palladyum ve palladyum oksit, platinden daha iyi katalizör etkisine sahiptir. Altın ve rutenyum platin ile aynı katalitik aktiviteyi gösterir.  $RuO_x-TiO_2/Ti$  ve  $IrO_x-TiO_2/Ti$  gibi iki boyutlu ve boyutsal olarak kararlı anotlar (DSA) aktif değildir [45,49]

Palladyum ve platin en aktif anot maddeleri olarak belirlense de bu maddeler oldukça pahalı olduğundan sülfürik asit üretimi için daha ucuz, uygun anot maddeleri araştırılmıştır. Bu nedenle son zamanlarda çalışmalarda palladyum kaplı ve platin kaplı elektrotlar denenmiştir [42]. Platin destekli ( $1,5mg\ cm^{-2}$ ) poröz grafit düzlemsel anot ve oksijeni indirgeyen katotlar kullanılmıştır. Yükseltgenme verimi elektrotlara yapılan ön işlemlere çok bağlıdır [45].

Palladyum, platin kaplı titanyum(Pt/Ti), paslanmaz çelik(316°), doğal grafit, doyurulmuş grafit, grafit çubuk, camsı karbon, palladyum kaplı grafit ve

palladyum kaplı Ebonex (titanyumun suboksit fazı, çoğunlukla  $Ti_4O_7$ ) gibi anot maddeleri ön hazırlık işlemlerine tabi tutulmuş ve sülfürik asit çözeltisinde sülfitin yükseltgenmesi için denenmişlerdir. Palladyum kaplı grafit ve Ebonex, mikro porözitelerinden ve dolayısıyla daha yüksek yüzey alanlarından dolayı Pd metalinden daha yüksek akım yoğunluğu göstermişlerdir. Ancak bu elektrotlar anodik koşullarda kararlı değildir ve belirgin şekilde bozulurlar. Bu nedenle alternatif kaplama yöntemleri uygulanmalıdır. Paslanmaz çeliğin ise sülfid yükseltgenmesi için katalitik bir aktifliğe sahip olmadığı bulunmuştur, ayrıca, korozyona uğradığı ve bozulduğu için uygun bulunmamıştır. Grafit elektrotlarda sülfid çözeltisinin yükseltgenmesi Pd ve Pt/Ti elektrotlarda olduğundan daha büyük gerilimler gerektirmiştir ve oksijen oluşumunun önem kazandığı gerilimlerde kararsızdır. Pt/Ti, Pd, grafit, camsı karbon elektrotların yatışkın hal polarizasyon verileri birbirinden çok farklı bulunmuştur [42]. Grafit elektrotlarda sülfid iyonunun anodik tepkimesi, ergimiş cryolite ortamında 1323 K sıcaklıkta çalışılmıştır [62].

Katalitik olarak kullanılmak üzere çeşitli oksitler düşünülmüştür. Örneğin rutenyum oksit kaplı ( $RuO_x$ ) titanyum, anodik klor oluşumu için oldukça aktiftir ve klor alkali endüstrisinde elektrokatalizör olarak geniş uygulama bulmuştur. Bu DSA tipi elektrotlar asidik ve alkali ortamda oksijen için düşük anodik aşırı gerilim gösterirler. Karbon anodik  $SO_2$  yükseltgenmesi için hiç aktif değildir.  $PdO_x/C$  elektrodu Pt-black/C elektrodu ile karşılaştırıldığında daha yüksek sınır akım yoğunluğu ve daha düşük polarizasyon potansiyeli gösterir.  $PdO_x-TiO_2/Ti$  elektrot Pt-black/Ti elektrotuyla  $SO_2$  yükseltgenme tepkimesi için oldukça benzer elektro katalitik aktiflik göstermiştir. Titanyum üzerinde rutenyum oksit ve iridyum oksit, klor ve oksijen oluşumu için aşırı katalizör etkisine sahiptir. Ancak hem  $RuO_x-TiO_2/Ti$  hem de  $IrO_x-TiO_x/Ti$  elektrotlar asidik ortamda  $SO_2$ 'in elektrokimyasal yükseltgenmesi için hiç aktif değildir [49].

Sülfid iyonunun sülfürik asite yükseltgenmesi bölünmemiş hücrede kurşun dioksit kaplı platin, kurşun dioksit kaplı titanyum ve palladyum oksit kaplı titanyum elektrotlarda çalışılmıştır. Kükürt dioksitin anodik yükseltgenmesi için kurşun dioksit kaplı titanyum anotlarda iyi verime ulaşılmıştır. Elementel kükürt oluşmadan %100'e yakın akım verimleri elde edilmiştir. İyi elektriksel iletkenliği

ve yüksek oksijen aşırı gerilimi olan kurşun dioksit yüksek anot gerilimlerinde uzun süreli elektrolize dayanıklıdır ve grafitten daha etkindir. Maliyet açısından da platinlenmiş anotlara göre daha uygundur. Kurşun dioksit Ebonex üzerine kaplanarak bipolar elektrot maddesi oluşturulabilir [51].

0,95V üzerindeki gerilimlerde Pt elektrotların üzerinde oksit tabakası oluşur ve bu tabaka elektrot yüzeyinin bir kısmını kaplayarak SO<sub>2</sub> yükseltgenme tepkimesini engeller. Ru, Ir ve Rh elektrotlarda oluşan oksit tabakası Pt elektrotta olduğu gibi yüzey tabakasını pasifleştirerek SO<sub>2</sub>'in yükseltgenme tepkimesini engeller. Seyreltik asit çözeltisinde ve 0,79V'dan büyük gerilimlerde palladyum elektrot üzerinde de oksit tabakası oluşmaktadır (eşitlik 4.40). Ancak palladyum elektrotta oluşan bu oksit tabakası SO<sub>2</sub>'in elektrokimyasal yükseltgenmesine engel olmamakta, hatta oksit kaplı Pd elektrot yüksek elektrokatalitik etki göstermektedir [49].



SO<sub>2</sub>'in altın elektrotta sülfürik asit ortamında anodik yükseltgenmesi döner disk elektrot kullanılarak araştırılmıştır. SO<sub>2</sub>'in anodik yükseltgenmesinin yüzey oksitleriyle engellendiği bulunmuştur [63].

Akışkan yatak katotta metal geri kazanımı sırasında enerji tüketiminin büyük bir kısmı anodik bölümde tüketildiğinden, enerji tüketimini azaltmak için alternatif anodik tepkime olarak sülfür yükseltgenme tepkimesi kullanılmıştır. Bu çalışmada düzlemsel ve birim hacim başına büyük yüzey alanına sahip olması nedeniyle poröz anot maddeleri denenmiştir [64]. Düzlemsel anot olarak titanyum kafes, platin kaplı titanyum kafes, 316 paslanmaz çelik plaka ve kurşun-%6 antimon plaka anotlar kullanılmıştır. Poröz anot olarak da grafit, palladyum kaplı camsı karbon(RVC) ve kurşun kaplı RVC kullanılmıştır. RVC oldukça poröz, yüksek spesifik yüzeye sahip, elektriksel olarak iletken camsı karbondur ve akışkanın akmasına çok az direnç gösterir. Poröz grafit, anolit akışı sınırlar ve yüksek hücre gerilimi verir. Düzlemsel kurşun, platinlenmiş titanyum kafes, palladyum kaplı RVC ve kurşun kaplı RVC karşılaştırılmış ve bunlardan RVC/Pb anotun en düşük hücre gerilimine sahip olduğu belirlenmiştir. Düzlemsel paslanmaz çelik, poröz grafit ve DSA anotlardan DSA en düşük hücre gerilimi vermiştir. Poröz anotlarda akım yoğunluğu daha düşük olur. Poröz grafit anot,

sülfid yükseltgenmesi için zayıf bulunmuştur. Bunun sülfid yükseltgenmesi için grafitin katalitik özelliğinin olmamasından ve grafitin anot tarafında aşırı basınç düşüşlerine neden olan düşük geçirgenliğinden kaynaklandığı düşünülmüştür. Kurşun kaplı RVC, palladyum kaplı RVC'den daha iyi performans göstermiş, her iki anotta da çalışılan yüzeysel akım yoğunluğunda oksijen oluşumu gözlenmemiştir. Düzlemsel anot akışkanlaştırılmış katotla bağlantılı kullanılırsa ve anot membrandan biraz mesafeli yerleştirilirse aşırı hücre gerilimine sebep olunur. Araştırma akışkanlaştırılmış katotta bakır birikimi ile ilgili olmasına rağmen sonuçların geniş uygulanabilirliği olabilir. Anotta oksijen oluşumu tepkimesinden daha düşük hücre gerilimi elde edilmiştir[64].

Kükürt dioksitin sülfirik asit çözeltisinde elektrokimyasal yükseltgenmesinde, az miktarda platin içeren alüminyum-vanadyum karışık oksitleri ile kaplı poröz karbon elektrotlar kullanılarak, asidik elektrolitte katalizör aktivitesi, kararlılığı ve  $V_2O_5:Al_2O_3$  oranı araştırılmıştır. Kükürt dioksit, katalizörün varlığında, poröz karbon elektrotta anodik olarak yükseltgenmiştir. Kükürt dioksitten anota direk elektron aktarımı düşük gerilimlerde gerçekleşir, daha pozitif gerilimlerde, tepkime kükürt dioksit ve platinde, elektrolitik olarak oluşan yüzey oksitler arasında gerçekleşir [65].

Elektrot maddesine sıcaklığın etkisinin araştırıldığı çalışmada palladyum elektrot kullanılmış ve çeşitli sıcaklıklarda hemen hemen sabit bir Tafel eğrisi görülmüştür. Bu  $SO_2$ 'in yükseltgenme mekanizmasının sıcaklıktan bağımsız olduğunu gösterir. Sınır akım yoğunluğu, sıcaklık arttıkça çok az artmakta veya artmamaktadır. Atmosferik basınç altında  $SO_2$ 'in elektrolitte çözünürlüğü sıcaklık arttıkça azaldığından sınır akım yoğunluğu bölgesinde elektrot kinetiğindeki herhangi bir iyileşme  $SO_2$  çözünürlüğünün azalmasına bağlanabilir. Ancak doğrusal Tafel bölgesinde sıcaklığın artması ile polarizasyon potansiyeli belirgin düşmektedir. Örneğin  $SO_2$  yükseltgenme tepkimesinin 0,6V'da akım yoğunluğu  $25^\circ C$ 'de  $1,2 \cdot 10^{-4} Acm^{-2}$ 'den  $90^\circ C$ 'de  $1,9 \cdot 10^{-3} Acm^{-2}$ 'e artmıştır [49]. Buna karşın grafit elektrot için yapılan bir çalışmada [42] artan sıcaklıkla anodik gerilimde düşüş gözlenmiş, Tafel eğimi azalmış ve pik akım yoğunluğu artan  $SO_2$  buhar basıncının sülfid iyon derişimini düşürmesi dolayısıyla artmıştır. Yüksek



sıcaklıklarda akım yoğunluğu artmış ancak çözeltiden  $\text{SO}_2$  kaybı problemine sebep olmuştur.

Sülfid iyonlarının yükseltgenmesine sülfirik asit derişiminin etkisi  $0,5\text{-}5\text{mol dm}^{-3}$  derişim aralığındaki sülfirik asitte ve Pd elektrotta araştırılmıştır. Sülfirik asit derişimi arttıkça pik akım yoğunluğunun düştüğü gözlenmiştir. Sülfid iyonlarının yükseltgenmesine sülfirik asit derişiminin etkisi kısmen  $\text{H}^+$  iyonlarının aktivitesinin ve sulfoksi türlerinin ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{HSO}_3^-$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ) derişiminin değişimiyle ve bunun elektrot maddesindeki etkisi ile ilişkilendirilebilir. Asit derişimi arttıkça yükseltgenmenin olduğu gerilimler artmakta, Tafel eğimi artmakta, değişim akım yoğunluğu azalmaktadır. Yükseltgenme, yüksek asit derişimleriyle yavaşlamaktadır. Bu durum Pt ile gözlenenle aynıdır [42].

#### 4.2.2 Katot malzemeleri

$\text{SO}_2$ 'in direk yükseltgenmesinde katotta sistemi deaktive eden elementel kükürt oluşumunu engellemek için hücrede membran kullanılmaktadır. Bölünmemiş hücrede katotta kükürt oluşmadan elektroliz, bölünmüş hücrede elektrolize alternatif olabilir ve düşük hücre maliyeti, düşük reaktör yapım maliyeti ve düşük enerji tüketimi açısından çekicidir. Çözünmüş kükürt dioksitin veya sülfid iyonlarının bölünmemiş hücrede başarılı olarak yükseltgenmesi için zirkonyum metali, Ebonex, tantalyum, titanyum, nikel, paslanmaz çelik, grafit ve camı karbon, katot maddeleri olarak araştırılmıştır [51]. Ebonex; patentli iletken seramik bir maddedir. Kimyasal olarak kararlıdır, elektriksel iletkenliği grafitte benzer ve korozyona dirençlidir. Denenen katot maddelerinden nikel, paslanmaz çelik, grafit ve camı karbon beklenildiği gibi sülfid iyonlarının kükürte indirgenmesinde aktiftir. Bu dört katot maddesi için de kükürt oluşumu görünür düzeydedir. Katot olarak zirkonyum metalinin ve Ebonex'in kullanıldığı çalışmada ise her iki elektrot maddesi için elementel kükürt oluşumu gözlenmemiştir. Tantalyum katotda kükürt oluşumu gözlenmiştir ancak bu çok az miktardadır [51].

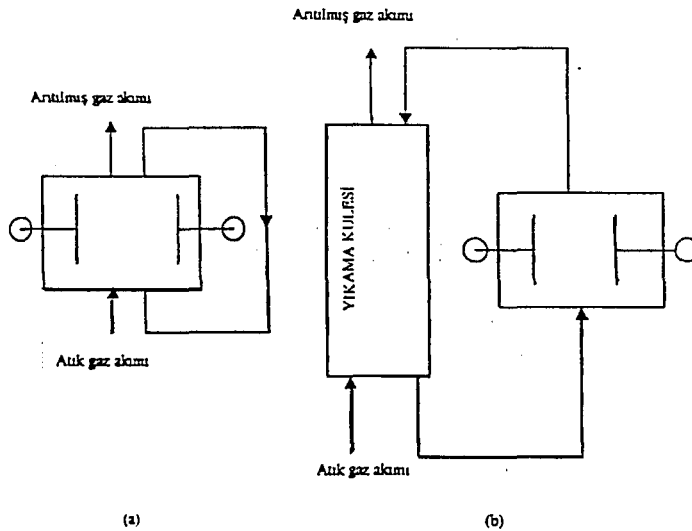
Katot olarak zirkonyum metali ve ebonex başka bir çalışmada da kullanılarak, bölünmemiş hücrede, katotta kükürt oluşmadan direk yükseltgenmenin gerçekleştiği gösterilmiştir [42].

Poröz ebonex katot ile sülfürik asit derişiminin etkisi incelenmiş ve akım yoğunluğunun artan derişimle belirgin şekilde arttığı gözlenmiştir. Bu, hücre geriliminin azalması ve dolayısıyla, kükürt dioksitten yüksek derişimde asit üretebilmesi anlamını taşır. Ebonex katot ile sıcaklığın etkisi araştırıldığında, yüksek sıcaklıkta yüksek akım yoğunluklarına ulaşılmıştır. Yüksek sıcaklıkta elde edilen veriler çözeltide sülfid iyon derişiminin azalmasından etkilenmektedir [51].

### 4.3 Konu İle İlgili Yapılan Çalışmalar

#### 4.3.1 Direk yükseltgenme prosesleri

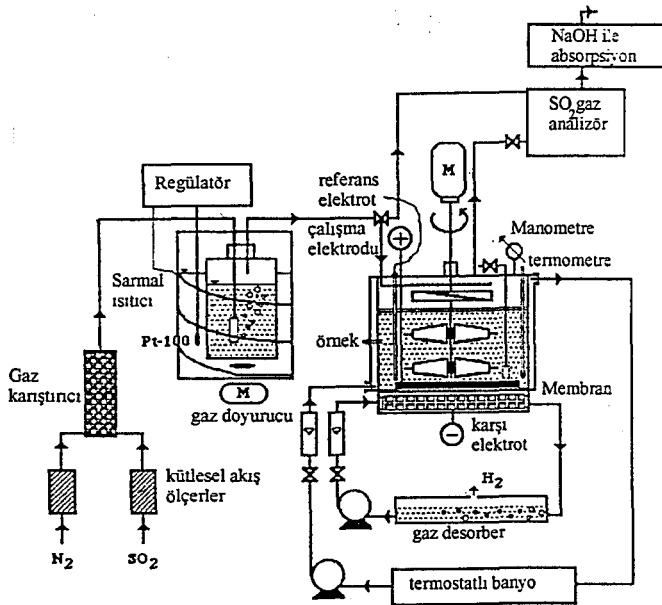
Baca gazındaki kükürt dioksitin düşük kısmi basıncı ve düşük çözünürlüğü  $SO_2$ 'in absorpsiyonunda sınırlayıcı olabilir. Kükürt dioksitin sulu çözeltide absorpsiyonu yavaş bir süreçtir, seyreltik sülfürik asit çözeltisi için Henry sabitinin değeri  $1,13 \text{ mol dm}^{-3} \text{ bar}^{-1}$ 'dir. Kükürt dioksitin direk elektrokimyasal yükseltgenmesinde reaktör, absorpsiyon basamağı için yüksek arayüzey alanına ve yüksek kütle aktarım katsayısına sahip olmalıdır. Kirleticinin elektrokimyasal dönüşümü göz önüne alınarak sistematığı Şekil 4.1.a-b'de gösterilen hücre içi ve hücre dışı yıkama süreçleri uygulanabilir [41,45].



Şekil 4.1: İç (a) ve dış (b) hücre süreçleri [41]

**Elektrokimyasal Gaz Yıkama:** Elektrokimyasal gaz yıkama sistemi sırasıyla şu basamaklardan oluşur. (i) gaz-sıvı aktarımı ve sonunda hidrojen sülfür ve sülfite dönüşüm, (ii) elektrota transfer (iii) anot yüzeyinde yükseltgenme. Gaz-sıvı temas yeri düzgün bir arayüze sahiptir ve sürekli gaz akışı vardır. Tepkime, sulu sülfirik asit çözeltisine daldırılmış grafit anot yüzeyinde gerçekleşir [66].

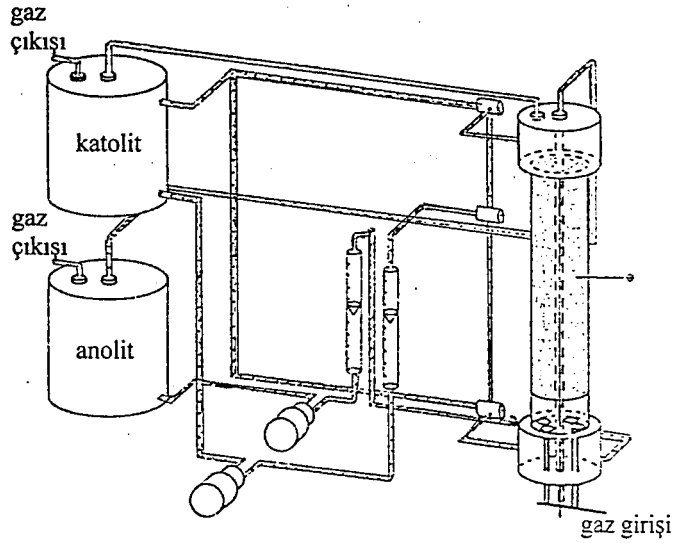
Bu sistemde Şekil 4.2’de görülen reaktör kullanılmıştır.  $\text{SO}_2$ , azot ile seyreltilmiş ve 700-8000 ppm  $\text{SO}_2$  derişimlerinde çalışılmıştır. Homojen gaz karışımı elde etmek için  $\text{SO}_2$  ve  $\text{N}_2$  gazları inert dolgulu yatak kolon içinden geçirilmiştir. Gaz karışımı reaktöre girmeden önce su buharı ile doyurulur ve ısıtılır ( $25^\circ\text{C}$ ). Elektrokimyasal reaktör karıştırılmalı ve düzgün gaz-sıvı arayüze sahiptir. Hem gaz hem de sıvı faz aynı hızlarda karıştırılır. Gaz karışımı reaktöre, reaktörün üst bölümüne yerleştirilmiş delikli gaz dağıtıcısı ile gaz-sıvı arayüzeyinde dalgalanmaları önlemek üzere yukarı doğru verilmiştir. Reaktör sıvı faza göre kesikli çalıştırılmıştır. Anot olarak poröz grafit, katot olarak platinlenmiş titanyum ve  $\text{SO}_2$  indirgenmesini önlemek için katyon değişim membranı kullanılmıştır [66].



Şekil 4.2: Kükürt dioksitin elektrokimyasal yıkaması için deneysel düzenek [66]

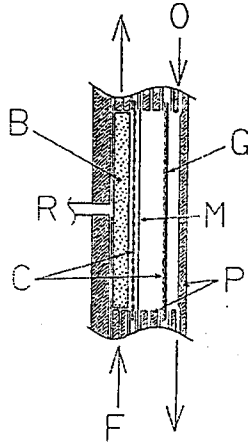
Gaz akış hızı, elektrot gerilimi ve  $\text{SO}_2$ 'in giriş basıncı gibi parametreler çalışılmıştır. Düşük gaz akış hızlarında  $\text{SO}_2$  giderimi önemli derecede artmaktadır. Giriş şartları ne olursa olsun çıkış basıncı zamanla aynı değişimleri göstermiştir. Çıkış basıncının giriş basıncına oranı giriş şartlarından bağımsızdır. Uygulanan elektrot gerilimi 1,0-1,6V/SCE aralığındadır. Elektrokimyasal yıkama verimi elektrot geriliminin artması ile artmıştır. Kullanılan cihaz düşük kütle aktarım hızlarından dolayı  $\text{SO}_2$  giderimi açısından çok etkili değildir. Daha etkili cihazlarla gaz-sıvı aktarımı ve elektrotta dönüşüm için yüksek hızlar sağlanabilir. Bu, türbülansın artması ve spesifik arayüzey alanının artması ile sağlanabilir [66].

*Dolgulu yatakta elektrokimyasal absorpsiyon:*  $\text{SO}_2$ 'in direk elektrokimyasal yükseltgenmesi için dolgulu yatak elektrokimyasal reaktör kullanılmaktadır. Üç boyutlu dolgulu elektrotlar, özellikle tepkimeye girenlerin düşük derişimde olduğu durumlarda kullanışlıdır. Büyük spesifik elektrot yüzey alanı ve yüksek kütle aktarım katsayıları, nispeten kısa alıkonma zamanlarında ve aynı zamanda ekonomik olarak uygulanabilir hacim-zaman veriminde yüksek dönüşüm sağlar [47]. Büyük elektrot alanı, düşük kinetik akım yoğunluğunu tolere edebilir ve gaz ve sıvı arasında kütle aktarımını destekler. Şekil 4.3'de görüldüğü gibi gaz ve elektrolit grafit kürelerden oluşan yatağın içinden geçmektedir. Gaz sürekli yukarı doğru akarken elektrolit hem aynı yönde hem zıt yönde akar. Yatışkın halde reaktör, gaz fazında %97,5 dönüşümle,  $\text{SO}_2$  derişimini 8000 ppm'den 200 ppm'e düşürebilmiştir. Elektrolit olarak seyreltik sülfürik asit kullanılabilir. Kükürt dioksitin elektrokimyasal dönüşümü 4.10 tepkimesinde görüldüğü gibi sülfürik asit ve hidrojen oluşturmaktadır. Böylece asit, proseste daha derişik hale gelir ve yeniden kullanılabilir. Elektrokimyasal absorpsiyonda desorpsiyon basamağına ihtiyaç yoktur. Şekil 4.3'de görülen elektrokimyasal reaktör atık gazlardan klor gazının giderilmesi için de kullanılmıştır [47].



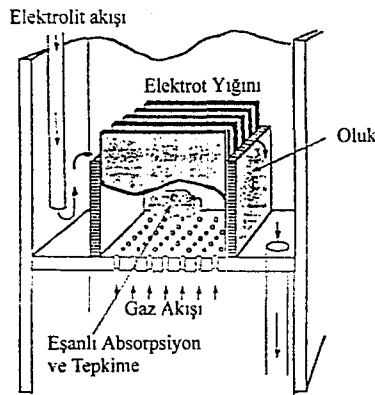
Şekil 4.3: Elektrokimyasal gaz saflaştırma süreci [41,47]

Başka bir çalışmada dolgulu yatakta elektrot olarak platin ile katalizlenmiş 51x13x3,2 mm boyutunda poröz grafit plakalar kullanılmış ve elektrotlara yapılan ön işlemlerin etkisi araştırılmıştır. Kütle aktarım direnci elektrolitin yatağın makro gözeneklerinden akmasıyla azaldığı için dolgulu yatak elektrot seçilmiştir. Platinle desteklenmiş poröz grafit plaka elektrotlar SHE'ya karşı 450 ve 750mV arasında gerilimlerde çeşitli SO<sub>2</sub> derişimleri ve platin yüklemeleri kullanılarak denenmiştir. SO<sub>2</sub> ile doyurulmuş sülfürik asit elektrolitin kullanıldığı hücrenin şeması Şekil 4.4'de görülebilir. Reaktörde dolgulu yatak anot bir membran ile gaz difüzyon katottan ayrılır. Düşük SO<sub>2</sub> derişimlerini simule etmek için Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> kullanılmıştır. Reaktöre beslemenin gaz SO<sub>2</sub> ile yapıldığı deneysel çalışmalarda ise dikdörtgen hücrenin anotu katot gibi gaz difüzyon elektrottan oluşur. Hem dolgulu yatak anot hem de gaz difüzyon anot üzerinde yapılan ön işlemler, belirli bir anot geriliminde akımda belirgin ve kararlı bir artış sağlamıştır. Çalışma sonucunda yüksek yüzey alanlı platin elektrotlarda SO<sub>2</sub>'in yükseltgenme hızının elektrotlara yapılan ön işlem ile arttığı belirtilmiştir. Ayrıca platin yükünün 1,8'den 1,5 mgPt cm<sup>-2</sup>'e azaltılması katalizörün birim ağırlığı başına iyi bir performans göstermesini sağlar [67].

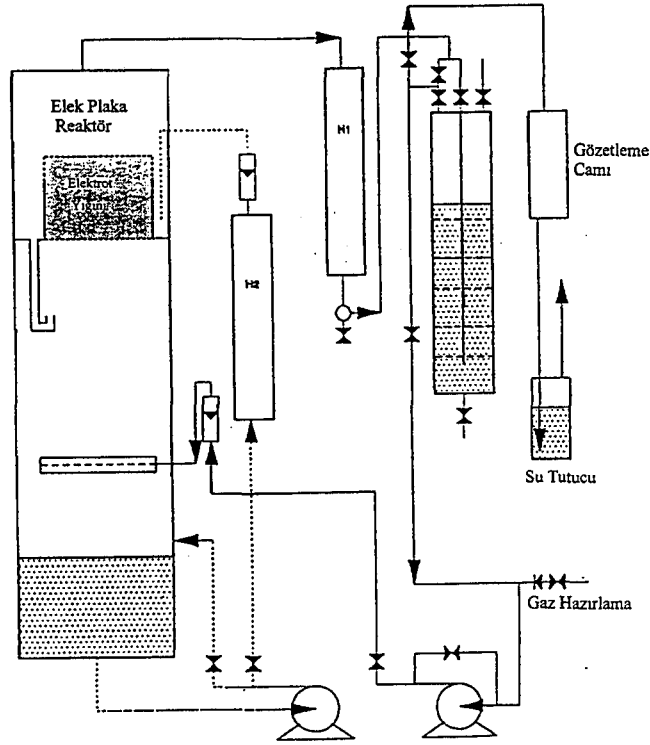


Şekil 4.4: Dolgu yataklı hücrenin şeması (F) çözünmüş  $\text{SO}_2$  ve sülfürik asit anolit beslemesi, (O) katoda beslenen oksijen gazı, (B) dolgu yatak anot, (C) platin bölmeli akım kollektörü, (M) iyon değişim membranı, (G) sıvı geçirimsiz gaz difüzyon katodu, (P) polipropilen hücre kaplaması ve (R) referans elektrotta köprü bağlantısı [67]

*Delikli plakalı elektrokimyasal reaktör:* Hem absorpsiyon hem de yükseltgenmenin bir arada olduğu bir elektrokimyasal sistem delikli plakalı elektrokimyasal reaktördür (SPER). SPER (sieve plate electrochemical reactor), bir absorpsiyon kolonuna yerleştirilen delikli plaka üzerindeki bölünmemiş hücre yığınınından oluşur (Şekil 4.5).  $\text{SO}_2$ 'in absorpsiyonu, delikli plakanın hemen üzerinde elektrotlar arasında gaz kabarcıklarının olduğu yerde gerçekleşir. Elektrolit, delikli plakanın üstünde, sıvı düzeyini korumaya yarayan iki oluk arasında yer alan hücrelerden akar. SPER Şekil 4.6'da görüldüğü gibi gaz ve elektrolit akış döngüsü içine yerleştirilir. Elektrolit sıcaklığı ısı değiştiriciler ile kontrol edilmektedir. Delikli plakalı reaktörden çıkan gaz, ısı değiştiriciye gider ve bir kısmı reaktöre geri dönerken, diğer kısmı katodik olarak oluşan hidrojen gazı ile birlikte atık akım olarak alınır. [43].



Şekil 4.5 : Elek plakalı elektrokimyasal reaktör [43,48]



Şekil 4.6: SPER akış diyagramı H<sub>1</sub> ve H<sub>2</sub>: ısı değiştiriciler, → :Gaz akımının akış yolu,  
 .....▶ elektrolit akış yolu [43].

Pilot ölçekte denenen SPER’de anot olarak platinlenmiş titanyum, katot olarak zirkonyum metali veya Ebonex kullanılmıştır. Elektrolit ve gaz, cam boru vasıtasıyla kolona girer. Elektrolit olarak sülfürik asit çözeltisi kullanılmıştır. Düşük sülfid derişimlerinde yüksek akım verimleri (%80-95) elde edilmiş ve elementel kükürt oluşumu gözlenmemiştir. SPER için toplam enerji tüketimi 1,8-2,4 kWhkg<sup>-1</sup> olarak belirlenmiştir. SPER’de katotta elementel kükürt oluşmaksızın anodik SO<sub>2</sub> yükseltgenmesi başarıyla gerçekleştirilmiştir. Düşük sülfid iyonu derişiminde akım yoğunlukları nispeten yüksektir (10-25mA cm<sup>-2</sup>). Yüksek sülfürik asit derişimleri kullanılarak iyi bir akım verimi ve enerji tüketimi sağlanmıştır [43].

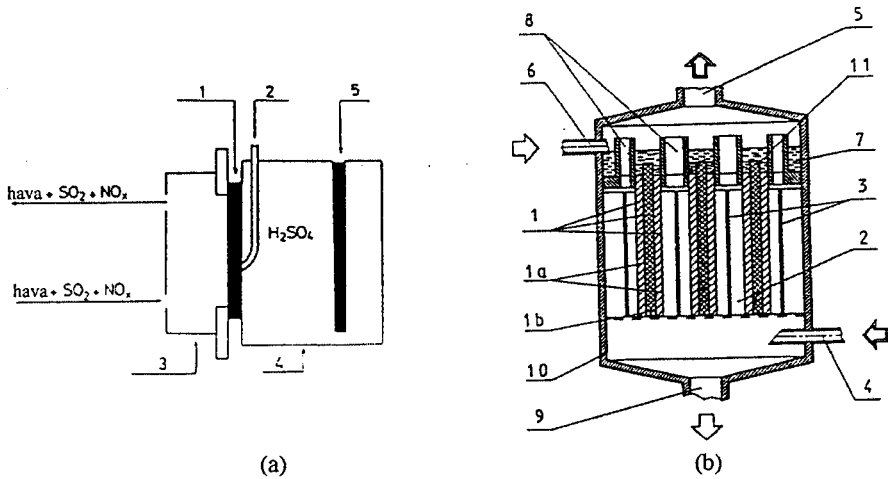
*ELCOX Prosesi* : ELCOX prosesi baca gazı ve atık gazların elektrokatalitik desülfürizasyonu için uygulanan bir yöntemdir. Proses Sofya’daki Elektrokimyasal Enerji Kaynakları Merkez Laboratuvarında (CLEPS:Central Laboratory of Electrochemical Power Sources) geliştirilmiştir. Bu proses kükürt

dioksinin havadaki oksijen ile 25-40 °C'de elektrokatalitik yükseltgenmesine dayanır. Kullanılan katalizör, piroliz edilmiş Co-phthalocyanine (CoPc) ile katalizlenmiş hidrofobik aktif karbondur. SO<sub>2</sub> ve oksijen arasındaki tepkime katalizör-elektrolit-gaz üçlü faz sınırında gerçekleşir. Kinetik çalışma için Şekil 4.7-a'da görülen üç elektrotlu hücrede gerçekleştirilmiştir. Çalışma elektrotu iki tabakalı gaz difüzyon elektrot, karşı elektrot Pb çubuk ve referans elektrot olarak Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kullanılmıştır. Ölçümler aynı zamanda Şekil 4.7 b'de görülen test kolonunda da gerçekleştirilmiştir. Kolonda, SO<sub>2</sub> içeren gaz akımı katalitik tabaka boyunca yukarı akarken, sıvı faz zıt akımda katalitik tabakanın hidrofobik matriksinden akar. Katalitik tabakalar hidrofob hale getirilmiş katalizörün polyester keçeyle preslenmesiyle oluşturulmuştur. Elektrolit, polyester keçe boyunca akarken hidrofoblaşmış katalizörü ıslatır ve bu katalizör üzerinde SO<sub>2</sub> ve oksijen arasındaki tepkime gerçekleşir. SO<sub>2</sub>'in yükseltgenmesi veya katalizörün yükseltgeme verimi derişime ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve SO<sub>2</sub>'in akış hızına bağlıdır. [68]. Tepkime ürünü %40'lık sülfirik asittir. [45].



Desülfürizasyon için ELCOX prosesinin prototip endüstriyel tesisi kurulmuştur. Bu tesisin ayırma modülü Şekil 4.8'de görülmektedir. Modül, asite dayanıklı reaktör bölmesi (10), katalitik tabakalar (1), üst dağıtım tankı (7a) ve altta sülfirik asit toplama tankından (7b) oluşur. Katalitik tabakanın üst ucu (12), asidik sıvının serbestçe akması için üstteki tankın dibine (11) yerleştirilmiştir. Tabakada gaz kanalı (2) sağlayan boşluklar (3) vardır. Modülün ön yüzünden beslenen gaz (4), arka taraftan (5) çıkmaktadır. Tesis bir çok modülün seri veya paralel bağlanması ile oluşturulabilir. Bu sistem Şekil 4.9'da gösterilmiştir. Proses işleme başlamadan önce tüm modüllerdeki dağıtım tankı su ile doldurulur. Her bir modülde elde edilen asit, 2. modülden 1.'sine olacak şekilde sirküle edilir, ve 1. modülde %40 sülfirik asit derişimine ulaşıldığında asit ana rezervuardan alınır [46].

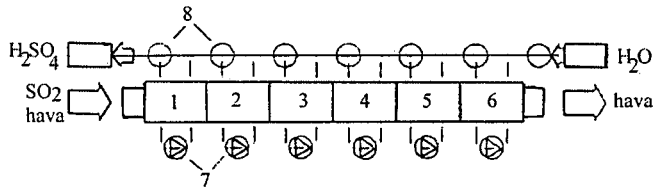
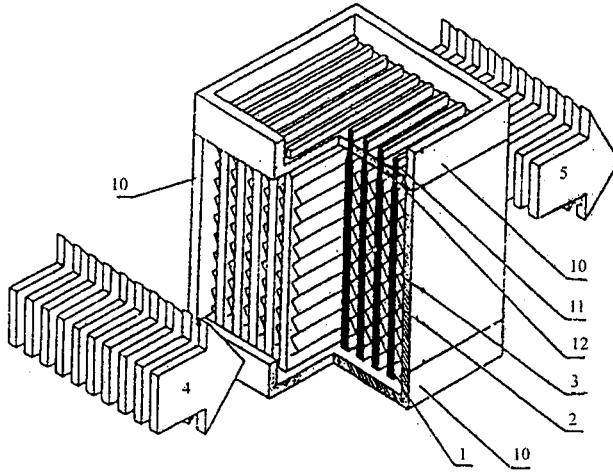




Şekil 4.7: (a) Elektrokimyasal hücrenin şematik gösterimi 1) Çalışma elektrotu 2)Referans elektrot 3)Gaz bölmesi 4)Elektrolit bölmesi 5)Karşı elektrot [68]

(b) Katalitik tabakanın kullanıldığı test kolonu 1) Katalitik tabakalar a-katalizör b-polyester keçe 2)Gaz bölmesi 3)Separatör 4)Gaz karışımı girişi 5)Gaz karışımı çıkışı 6)H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi girişi 7)Tank 8)Gaz bölmesi çıkışı 9)H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi çıkışı 10)Kolon duvarı 11)Katalitik tabaka sonu

Şekil 4.8: Desülfürizasyon tesisinin ayırma modülü [46]



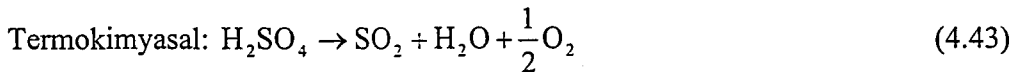
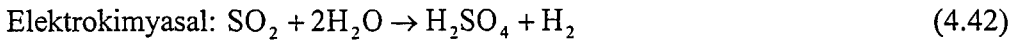
Şekil 4.9: Desülfürizasyon ünitesinin şematik diyagramı. 1-6:Modüller, 7:Pompalar, 8: Toplama tankları [46]

Elcox prosesine azot oksitlerin etkisi de araştırılmıştır. Bu amaçla 2000-2200ppm SO<sub>2</sub> derişimi ve 900-1100ppm azot oksit (NO,NO<sub>2</sub>,N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) derişimi kullanılarak termik santrallerden yayılan baca gazları simule edilmiştir.

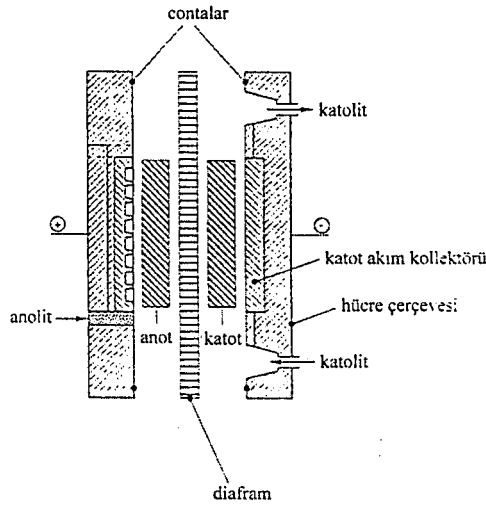
Çalışılan gerilim aralığında (+400-+850mV/SHE) NO<sub>x</sub>, katalizör yüzeyinde adsorplanır ve yüzey kısmen bloke olur. Bloke olan bölge büyüklüğü gerilime bağlıdır. Ayrıca NO<sub>x</sub> varlığı yatışkın hal akım yoğunluğunda belirgin bir düşüşe neden olur. NO<sub>x</sub> varlığı tepkime hızında da düşüşe neden olur. Akımın %30-40 düşmesinin bir sonucu olarak SO<sub>2</sub> giderim verimi %30-40 düşer. Bu nedenle istenilen uzaklaştırma verimine ulaşmak için yaklaşık %30 daha büyük ölçekte çalışılmalıdır [68].

*Westinghouse Prosesi:* Temiz enerji kaynağı olarak son yıllarda hidrojene ilgi ve dolayısıyla hidrojen üretimi için suyun elektrolizini uygulayan teknolojilere ilgi artmıştır. Ancak elektrolitik hidrojen üretim maliyetinin %75'inden fazlası elektrik enerjisi kullanımından kaynaklanmaktadır. Suyun elektrokimyasal bozunumunda termodinamik ve kinetik sınırlamalardan dolayı, elektroliz teknolojisinin üretim maliyetini azaltmak çok zordur. Bu nedenle de geleneksel hidrojen üretim tekniklerinden daha ucuz değildir [69].

Elektrolitik hidrojen üretiminin gerilimini düşürmek için Westinghouse Elektrik Şirketi, kükürt dioksit depolarize elektroliz teknolojisini geliştirmiştir. Şekil 4.10'da görülen elektrolizörde anotta oksijen oluşum tepkimesi yerine elektrokimyasal SO<sub>2</sub> (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anolitinde çözülmüş) yükseltgenmesi gerçekleşmektedir. Bu proses hem elektrokimyasal ve hem de termodinamik tepkimelerin bileşimidir. Sulu elektrolitte çözülmüş SO<sub>2</sub> anotta elektrokimyasal olarak yükseltgenirken katotda hidrojen gazı oluşur. Elektrolizde oluşan sülfürik asit, yüksek sıcaklıkta deriştirilir. Sülfürik asit daha sonra katalitik olarak kükürt dioksite dönüştürülür. Döngü SO<sub>2</sub>'in elektrolizöre gönderilmesi ile tamamlanır. Tepkimeler aşağıdaki şekilde verilebilir [45,49].



Elektrokimyasal tepkimenin termodinamik tersinir potansiyeli sadece 0,29V'dur. (25°C, ağırlıkça %50 sülfürik asitte) Oysa suyun elektrolizi için 1,23V gerilim gereklidir. SO<sub>2</sub>'in anodik yükseltgenmesi sırasında anotta oksijenin oluştuğu geleneksel su elektrolizinde gerekli enerjinin teorik olarak yaklaşık %24'ü kullanılır [45,49].



Şekil 4.10: Westinghouse prosesi depolarize elektrolizörü [45,69].

Westinghouse prosesinin elektrot yapısının ve hücre düzenlemesinin optimizasyonu da yapılmıştır. 75°C'de ve atmosferik basınç altında ağırlıkça %50 sülfürik asit kullanılarak 200 ve 400 mAcm<sup>-2</sup>'de sırasıyla 680 ve 910 mV hücre gerilimleri elde edilmiştir ve üretilen hidrojen gazı hacimce %99,9 saflıktadır. İşletme sıcaklığının artması ile SO<sub>2</sub> çözünürlüğünün azalmasından dolayı SO<sub>2</sub> depolarize elektrolizörün basınç altında çalıştırılması hücre performansının daha da iyileştirilmesi için gerekli görülmüştür [69].

*Bölünmemiş hücrede çalışmalar:* Model baca gazının elektrolizi çoğu çalışmada katotta elementel kükürt oluşmasını önlemek için membran kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ancak yapılan bazı çalışmalarda, membran kullanılmaksızın ve katotta elementel kükürt oluşmaksızın elektroliz gerçekleştirilmiştir.

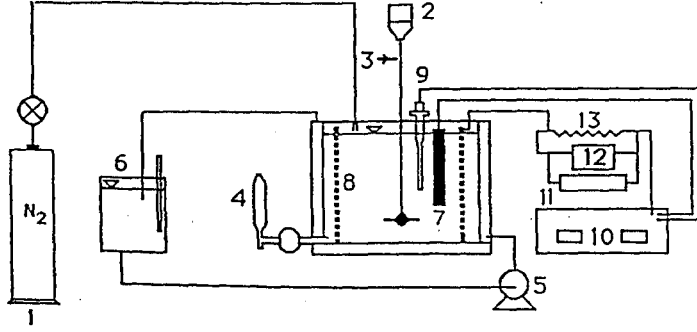
Kesikli ve karıştırmalı bölünmemiş hücrede yapılan bir çalışmada çalışma elektrotu olarak platin/ iridyum, karşı elektrot olarak grafit, platin iridyum ve %50 poröz ebonex kullanılmıştır. Grafit elektrot kullanılarak yapılan deneylerde sülfidin katodik indirgenmesi sonucu elementel kükürt oluşmuş ancak, iletken seramik ebonex (Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub>) kullanımı ile kükürt oluşumu azalmıştır. Katodun alanı

akım yoğunluğunun artmasıyla anota göre azalır ve yüksek anot/katot oranı sağlanır .Sonuçta kükürt oluşumu 10 kat azalır. Düşük anot/katot alanı durumunda katotta kükürt oluşmaktadır. Sonuçta bölünmemiş hücrede katotta elementel kükürt oluşmaksızın düşük SO<sub>2</sub> derişiminde sülfid giderimi %45 akım verimi ile gerçekleştirilmiştir [48]

Başka bir çalışmada anot olarak Pt/Ti bileşimi ve grafit, katot olarak da ebonex ve Zr kullanılarak kesikli bölünmemiş hücrede elementel kükürt oluşmadan sülfid yükseltgenmesi gerçekleştirilmiştir. Elementel kükürt oluşmaksızın %85'in üzerinde akım verimleri elde edilmiştir. Deneyler sabit akım yoğunluklarında (5-25 mAcm<sup>-2</sup>) ve sülfirik asit ortamında gerçekleştirilmiştir. 10-25 mAcm<sup>-2</sup> akım yoğunluklarında hücre voltajı 2,46-2,90 V'tur. %50 akım verimi civarındaki sülfirik asit üretimi için enerji tüketimi 2,85-3,35 kWhkg<sup>-1</sup> arasındadır [43].

*Alkali ortamda elektrokimyasal sülfid yükseltgenmesi:* Alkali ortamda sülfid yükseltgenmesi Şekil 4.11'de görülen sürekli karıştırılmalı elektrokimyasal tank reaktörde (CSTER) çalışılmıştır. Sulu sodyum sülfat çözeltisinde iki farklı grafit elektrot (doğal grafit ve fenol ile doyurulmuş) ile sodyum sülfidin elektrokimyasal yükseltgenmesi çalışılmıştır. Çalışmada elektrot potansiyeli, elektrot maddesi ve sülfid derişimi gibi parametrelerin dönüşüm verimine ve akım verimine etkisi araştırılmıştır. Yüksek gerilimlerde dönüşüm verimi artmıştır. Örneğin 1h'de 2,5V'da dönüşüm %46,7 iken 1,2V'da %18,8'dir. Denenen iki grafit elektrot arasında fark bulunmamıştır. Ayrıca düşük sülfid derişimlerinde daha hızlı dönüşüm gerçekleşmiştir [53].

Yapılan benzer bir çalışmada da sodyum sülfat çözeltisi ve grafit döner disk anot kullanılarak 25-60°C'de sülfid iyonunun anodik yükseltgenmesi çalışılmıştır. Sülfid iyonu yükseltgenmesinde tepkime derecesini ve kinetik akımı belirlemek için döner disk elektrot kullanılmıştır. Düşük gerilimlerde (örneğin 25°C'de <0,25V/SCE) sülfid iyonuna göre tepkime derecesi 1'in altında, yüksek gerilimlerde de (>0,4V/SCE) 1 olarak bulunmuştur. Hidroksil iyonuna göre tepkime derecesi sıfırdır. Düşük gerilimlerde çözeltide adsorplanan sülfidin yükseltgenmesi baskındır, yüksek gerilimlerde ise sülfid iyonu direk elektrot yüzeyinde yükseltgenir [54]



Şekil 4.11: Alkali ortamda elektrokimyasal sülfid yükseltgenmesi deney düzeneği 1)Azot tüpü 2)Sabit hız motoru 3)Karıştırma tankı 4)Örneklem pipeti 5)Sıvı sirkülasyon pompası 6)Sabit sıcaklık kontrol birimi 7)Çalışma elektrotu 8) Karşı elektrot 9)Referans elektrot 10)Potensiyostat 11)Kayıt cihazı 12)Voltmetre 13)Ohmik direnç [53]

Elektrokimyasal baca gazı desülfürizasyonunda alkali-metal bisülfatlar da elektrolit olarak kullanılmaktadır.  $\text{SO}_2$ 'in  $205^\circ\text{C}$ 'de alkali bisülfatlarda ve altın elektrotlarda tepkime mekanizması araştırılmıştır. Çalışma elektrotunda gaz karışımı %0-3,063 arasında  $\text{SO}_2$  ve %0-32,82 arasında  $\text{O}_2$  içermektedir. Çalışmanın sonucunda katodik tepkimenin gazdaki  $\text{SO}_2$  içeriğine bağımlı, oksijen içeriğinden bağımsız olduğunu bulmuşlardır. Çözünmüş kükürt dioksit elektrot yüzeyindeki oksit tabakası ile tepkime vererek piro-sülfat oluşturmaktadır. [70].

*Diğer Direk Prosesler* :Uygulanan diğer bir direk elektrokimyasal processte kömür partiküllerinden oluşan akışkan yatak elektrolit kullanılarak  $\text{SO}_2$  absorpsiyon kapasitesi artırılmaktadır. Elektrolitte absorplanan  $\text{SO}_2$  akışkanlaştırılmış anot yatağında yükseltgenerek sülfürik asit oluşturur [41].

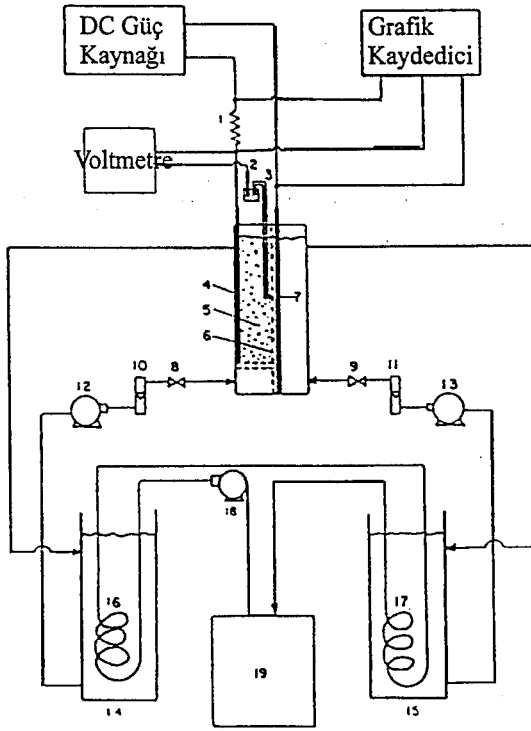
Metallerin elektrokimyasal geri kazanımında elektrik enerjisi tüketimini azaltmak için anodik enerji tüketimi azaltılmaya çalışılmıştır. Anodik enerji tüketimini azaltmak için anottaki ohmik gerilim düşüşlerini azaltmak gerekir. Bunun için anodu direk olarak membrana karşı yerleştirip aşırı destek elektrolit kullanılabildiği gibi anodik oksijen oluşumundan daha az enerji tüketen başka bir anodik tepkime de kullanılabilir. Bunun için çeşitli alternatif anodik tepkimeler denenmiştir. Bu tepkimelerden biri de sülfid iyonu yükseltgenmesidir Anotta oksijen oluşumu, katotta bakır indirgenmesi tepkimelerinin standart hücre gerilimi tüm pH aralıklarında pozitifdir. Pozitif standart hücre gerilimi, tepkimenin ilerliyebilmesi için enerji girişinin gerekli olduğunu gösterir. Eğer oksijen oluşum tepkimesi yerine sülfid yükseltgenmesi yer alırsa standart hücre gerilimi tüm pH

aralığında negatif olur ve termodinamik olarak sülfid yükseltgenmesi-bakır indirgenmesi tepkimeleri eşanlı gerçekleşir. Uygulamada ise hücreye elektrik enerjisi sağlanarak tepkimelerin istenilen hızlarda gerçekleşmesi sağlanır.

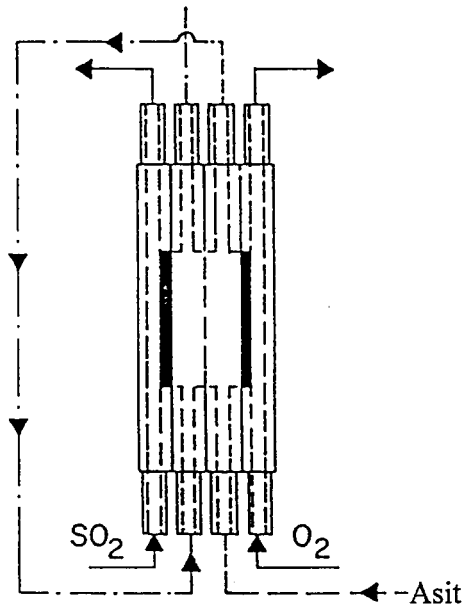
Anodik tepkime olarak sülfid yükseltgenmesinin kullanıldığı bir çalışmada akışkan yatak katotta bakır giderimi yapılırken, anotta da çeşitli anot maddeleri ile sülfid giderimi Şekil 4.12'de görülen düzenek kullanılarak çalışılmıştır. Akışkan yatak elektrot büyük kütle aktarım katsayısına ve yüksek aktif yüzey/hacim oranına sahip olması nedeniyle tercih edilmiştir. Denenen anot maddelerinden kurşun kaplı PVC ile iyi sonuçlar elde edilmiştir [64].

Atık gazlarda kükürt dioksit ile birlikte bulunabilen oksijen varlığının kükürt dioksit giderimine etkisi Şekil 4.13'de görülen bölünmüş reaktör kullanılarak araştırılmıştır. Elektrolit rezervardan yerçekimiyle katolit bölmesinin tabanına akar, katolitin üstünden çıkar ve yeniden anolit bölmesinin tabanına girer ve anot bölmesinin üstünden çıkar. Anolit ve katolit bölmeleri birbirinden katyon değişim membranı ile ayrılır. Katoda saf oksijen, anota ise  $SO_2/N_2$  ve  $SO_2$ /hava karışımı beslenir.  $SO_2$ 'i azot yerine hava ile seyreltmek belirli akım yoğunluklarında hücre gerilimini 30-50mV düşürmüştür. Bu düşüşün başlıca anotta olduğu belirlenmiştir. Voltaj kayıplarının bir kısmı, eskimeyle ortaya çıkan elektrot deaktivasyonuna bağlanabilir. Sonuçta  $SO_2$  akımında oksijenin varlığının, hücre performansını çok etkilememiştir. Oksijenin engelleyici etkisi oksijenin hemen elektrokimyasal olarak hidrojen peroksit indirgenmesinden olabilir. Bu da kükürt dioksit ile tepkime verir [52].





Şekil 4.12: Akışkan yatak katotta bakır geri kazanımı ve anodik sülfid yükseltgenmesi deney düzeneği 1)paralel bağlama (shunt) 2) referans elektrot 3)Luggin kapiler, 4) akım besleyici, 5) akışkan yatak elektrot, 6) Membran, 7) anot, 8) ve 9) örnekleme noktası, 10) ve 11) akım ölçerler, 12) ve 13) elektrolit pompası, 14) ve 15) katolit ve anolit depolama tankı, 16 ve 17) ısı değiştirici bobini, 18)soğutucu pompa, 19) sabit sıcaklık banyosu [64]



Şekil 4.13: Bölünmüş elektrokimyasal reaktör [52]

### 4.3.2. İndirek yükseltgenme prosesleri

Direk elektrokimyasal yükseltgenmede elektrokatalizörün zehirlenmesi olasıdır. Bu, indirek elektrokimyasal yöntemler kullanılarak önlenebilir. Kükürt dioksitin oksijen varlığında veya yokluğunda metal iyonları kullanarak sulu çözeltide yükseltgenmesi bir çok çalışmada ve patentte kullanılmıştır. Bunlar Cr, Mn, Fe, Cu ve Pb gibi metallerin oksitleri veya indirgenebilir metal iyonlarına dayalı sistemlerdir [45].

*Ispra Mark 13A Prosesi:* Avrupa Birliğinin Hidrojen Programı (1977-1980) altında geliştirilen ıslak yıkamalı rejeneratif bir baca gazı desülfürizasyon prosesidir. Redox araçlarının kullanıldığı sistemde SO<sub>2</sub>, sulu fazda brom ile tepkimeye girer [ 41,71,72]



Sülfürik asit akımından ayrılan hidrobromik asit elektroliz edilerek tekrar brom ve hidrojen elde edilir. Brom tamamen geri döndürülür.



Reaktif ajanlar ağırlıkça %15H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, %15 HBr ve az miktarda brom içeren seyreltik sulu çözeltidir. SO<sub>2</sub> içeren baca gazı reaktörde bu çözelti ile temas eder, absorplanır ve 4.46 tepkimesine göre hemen dönüşür. Bu tepkimede brom dönüşümü %100'dür. Şekil 4.14'de prosesin basitleştirilmiş akış şeması görülmektedir. Süreçte elektroliz bölümü hariç üç ana basamak vardır [45,71,72].

- i) 50-70°C'de SO<sub>2</sub> içeren baca gazı reaktörde elektrolit ile temas eder ve burada SO<sub>2</sub> absorplanarak brom ile tepkime vererek %100 verimle H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve HBr oluşur.
- ii) Reaktörden çıkan çözelti giren baca gazının ısısı ile buharlaşarak deriştirilir. HBr'ün tümü ve suyun büyük bir kısmı buharlaşır ve %80-85 sülfürik asit çözeltisi üretilir. Bu çözelti istenirse daha da deriştirilebilir.
- iii) Reaktörden çıkan desülfürize olmuş gaz hala bir miktar reaktör sıvısı ve HBr buharı içerir. Su ile yıkama yapılarak buhardan HBr ve asit damlaları uzaklaştırılır ve reaktöre geri döndürülür. Su ya baca gazından subuharını yoğunlaştırarak ya da su ekleyerek sağlanır.

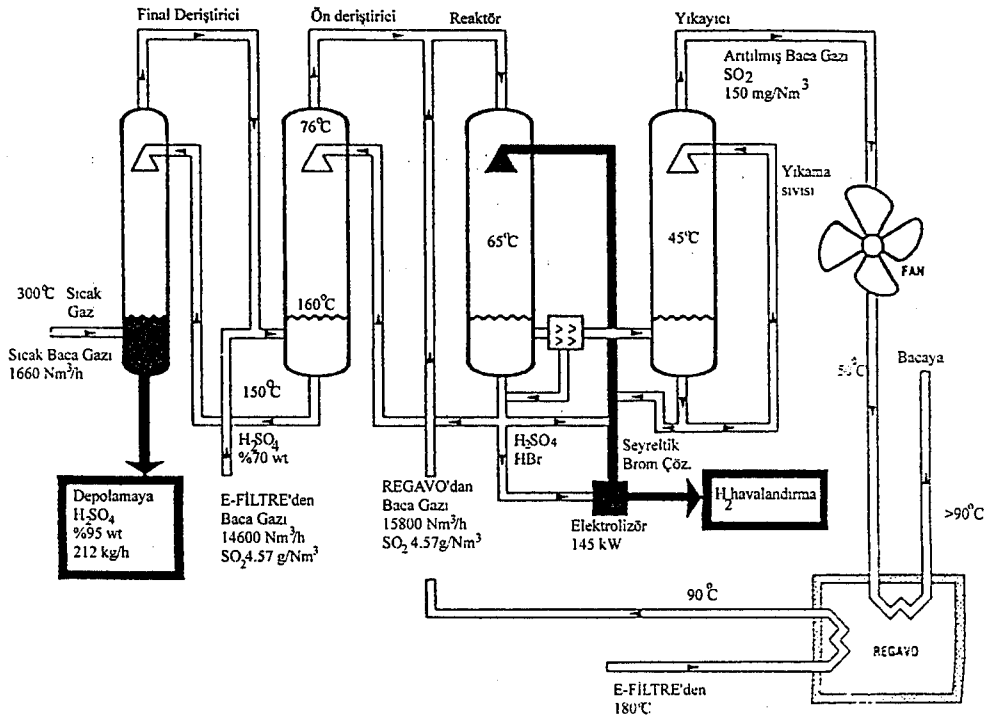


HBr çözeltisi elektroliz edilerek ağırlıkça %1-2 brom çözeltisi ve hidrojen üretilir. Elektroliz hücresinden çıkan çözelti ana reaktör sirkülasyonuna eklenir ve 4.46 tepkimesinin gerçekleştiği reaktörün tepesine pompalanır. Pilot tesis çalışmaları sırasında elektrolitik olarak üretilen hidrojen güvenlik açısından havalandırılmıştır; ancak büyük tesislerde hidrojen yan ürün olarak değerlendirilebilir.

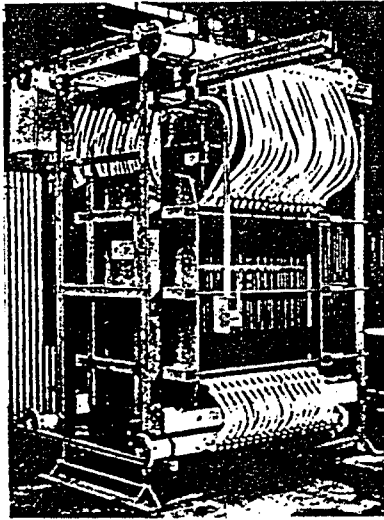
Sistem Sardinia'da (İtalya)13MWe kapasitedeki Saras rafinerisinde pilot ölçekte kurulmuştur ve 1988'den beri işletilmektedir. Tesiste minimum SO<sub>2</sub> içeriği hacimce %0,16 olan baca gazı artılmaktadır. Tesisin kapasitesi 32 000 m<sup>3</sup> h<sup>-1</sup>, baca gazındaki SO<sub>2</sub> derişimi 4,5g m<sup>-3</sup>'dir ve desülfürizasyon derecesi ≥ %90'dır [71,72].

Hidrobromik asitin elektrolizi iki ayrı reaktörde paralel çalıştırılarak yürütülür. Her iki reaktörde de bölünmemiş, dikey paralel plaka elektrotlu hücreler kullanılır. Reaktörlerin biri DEM (dished elektrot membran) hücresidir (Şekil 4.15 a). Bu reaktörde her birinin alanı 1m<sup>2</sup> olan 34 katot vardır, anot ise DSA (RuO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>) kaplı titanyumdur. Diğer reaktör de DCAG (Deutsche Carbone Aktion Gesellschaft) hücresidir (Şekil 4.15 b) ve grafit anot ve katot kullanılır [71].

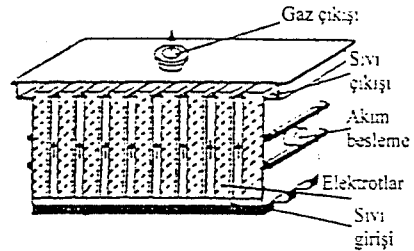
Br<sub>2</sub>'un elektroliz ile üretiminin kimyasal madde ve depolanma gereksinmesi yoktur ve bu avantaj sürecin güç tüketiminin artmasını karşılar. Saras pilot tesisinde %90 desülfürizasyon için brom üretim hızı 320 kg h<sup>-1</sup> (2kmol h<sup>-1</sup>)'dir. Bu 110kA akım gerektirir. Bireysel hücre gerilimi 1,3 ve 1,4V arasındadır ve böylece elektroliz için güç tüketimi yaklaşık 150kWe olur. Bu da tesis güç çıktısının %1,2'sidir. Burada elektrolizde üretilen hidrojenin (50Nm<sup>3</sup> h<sup>-1</sup>) kalorifik değerinin 170 kW olduğu ve bunun elektrolizin tükettiği enerjinin bir kısmını karşılayacağı dikkate alınmalıdır [72].



Şekil 4.14: Saray rafinerisindeki Ispra Mark 13A pilot tesis baca gazı desülfürizasyon prosesi [71,72]



(a)



(b)

Şekil 4.15 : a) Baca gazı desülfürizasyonu için DEM hücresi [71] b) DCAG hücresi [45]

*Elektrokimyasal ve katalitik SO<sub>2</sub> giderimi:* Elektrokimyasal SO<sub>2</sub> gideriminde başlıca problem enerji tüketimidir. Enerji tüketimini azaltmak için hem elektrokimyasal ve hem de katalitik SO<sub>2</sub> yükseltgenmesi çalışılmıştır. Elektrik

enerjisi tüketimi iki yolla azaltılabilir. Bunlardan birincisi hidrojen oluşumundan daha soy elektrot gerilimine sahip katodik tepkime ile hücre gerilimini azaltmak, ikincisi oksijen ile kimyasal yükseltgenme sağlayarak yük tüketimini azaltmaktır. Bu yöntemde, SO<sub>2</sub>'in bir kısmı su ve bakır partikülleri varlığında oksijen ile yükseltgenerek sülfürik asit ve bakır sülfata dönüşürken diğer kısmı da katalitik basamakta oluşan bakır sülfat ile birlikte elektrokimyasal bölmede işlem görür. Anot bölgesinde SO<sub>2</sub> yükseltgenmesi gerçekleşirken katot bölgesinde de bakır birikimi olmaktadır. Böylece elektrolizin hücre voltajı, katotta hidrojenin oluştuğu hücreninkinden düşüktür. Ayrıca, katalitik basamakta çözünen bakır partikülleri, elektrokimyasal SO<sub>2</sub> yükseltgenmesi sırasında katodik tepkime ile üretilmektedir [44].

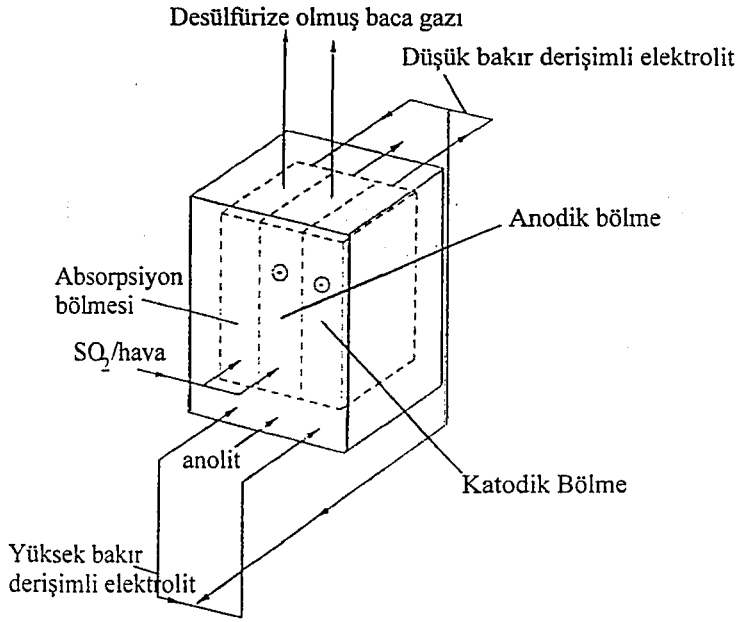
Sistem Şekil 4.16'da görülen üç bölmeli reaktörden oluşmaktadır. Ortadaki bölme elektrokimyasal absorpsiyon kolonu olarak işlev görür ve grafit partikülleri ile doludur. Kükürt dioksit içeren baca gazı ve anolit paralel akımla akmaktadır. Bu bölmede elektrokimyasal kükürt dioksit yükseltgenmesi gerçekleşir. Diğer iki bölme ortadaki bölmeden iyon değişim membranı ile ayrılmıştır ve ikisi de bakır partikülleri ile doludur. Bu bölmelerden biri absorpsiyon birimi diğeri ise dolgulu yatak katodu olarak işlev görür. Katalitik yükseltgenmenin olduğu absorpsiyon biriminde çözünen bakır, katot bölümünde bakır sülfat içeren elektrolitten geri kazanılır. Sonuçta bakır, absorpsiyon bölümünden katodik yatağa geçmiş olur. Belirli bir işletim zamanından sonra her iki bakır bölmesi değiştirilir [41,44].

SO<sub>2</sub> içeren gaz akımı hem anot bölgesine hem de absorpsiyon bölgesine girer. Absorpsiyon bölgesinde aşağıdaki tepkimeler gerçekleşir [41,44].



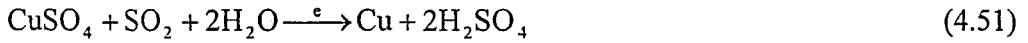
veya





Şekil 4.16: Baca gazı desülfürizasyonu için elektrokimyasal-katalitik proses şeması [41,44]

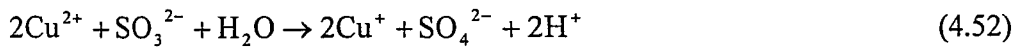
Oluşan bakır I oksit öncelikle çözünmüş kükürt dioksiti yükseltgeyerek bakır ve sülfirik asit oluşturur. Bu ürünler bakır ve bakır sülfata göre fazladır. Elektrokimyasal hücrede ise



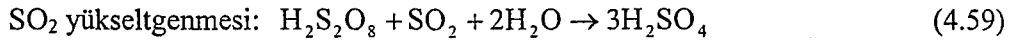
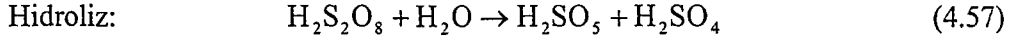
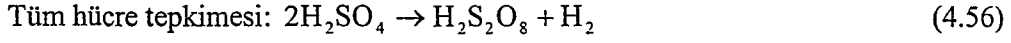
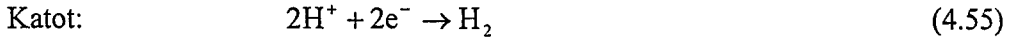
tepkimesi meydana gelir.

Sonuçta, katotta bakır birikiminin olduğu elektrokimyasal  $\text{SO}_2$  yükseltgenmesi düşük hücre voltajında gerçekleştirilmiş olur [44].

Sülfitin bakırın katalizörlüğünde elektrokimyasal yükseltgenmesinde Cu(II) türlerinin tepkimesi araştırılmış ve kinetik çalışmalar yapılmıştır. Çalışmada çeşitli yöntemlerle tepkime hızı ve derecesi ölçülmüştür [73]. Sülfitin bakır iyonu ile katalizlenerek elektro yükseltgenmesi nötral veya zayıf bazik çözeltilerde araştırılmış, platin ve altın elektrotlarda nispeten düşük gerilimlerde bakır iyonu ile katalizlendiği gözlenmiştir. Sülfid, bakır (II) iyonu ile sülfat ve ditiyonata ( $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ ) yükseltgenir [74].



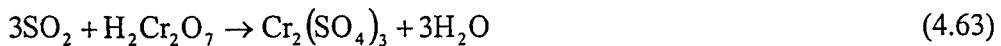
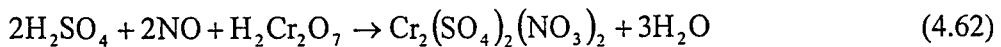
*Peracidox Prosesi:* Lurgi tarafından geliştirilen bu yöntemde SO<sub>2</sub>, sülfürik asitin anodik yükseltgenmesi sırasında oluşan peroksidisülfat redoks aracı ile yükseltgenir. Sistemde oluşan tepkimeler aşağıdaki şekilde verilebilir [45].

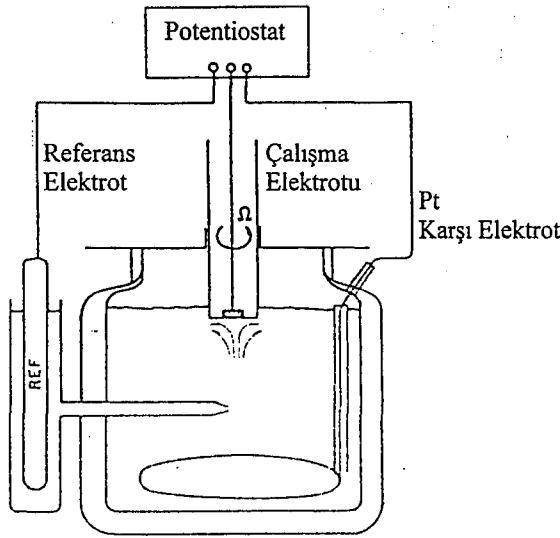


*Diğer indirek prosesler:* SO<sub>2</sub>'in sülfürik asitte, platin ve diğer maddelerde anodik yükseltgenmesi yüzeyde oluşan oksit tabakası ile veya tepkime ürünlerinin adsorpsiyonu ile engellenmektedir. Bu nedenle SO<sub>2</sub>'in elektrokimyasal yükseltgenmesi zamanla düşmektedir ve tepkime yatışkın halde tersinmezdir. Yatışkın hal tepkime hızını arttırmak için sisteme uygun bir aracı eklenebilir. Sülfid iyonunun sülfürik asitte anodik yükseltgenmesi iyodür iyonu ile katalizlenerek çalışılmıştır. İyodür iyonunun elektrot potansiyeli SO<sub>2</sub> yükseltgenme potansiyeline yakındır, elektrot kinetiği tersinirdir ve tepkime ürünü iyot, SO<sub>2</sub> ile çok hızlı tepkime verir ve iyodür ve sülfürik asit oluşur. İyodür anot potansiyelini yüksek akım yoğunluklarında 300mV kadar düşürür. Böylece iyodür ile katalizlenmiş anot ile önemli enerji tasarrufu sağlanır [75].

İyodür iyonu ile yapılan çalışmada platin karşı elektrot ve pirolize grafit ve platin çalışma elektrodu olarak kullanılmıştır. Çalışmada sülfürik asitte sodyum iyodür çözeltisi ve Şekil 4.17'de görülen döner disk elektrot kullanılmıştır. Sonuçta, iyodürün sülfid katalizlenmesinde oldukça etkin olduğu bulunmuştur [75].

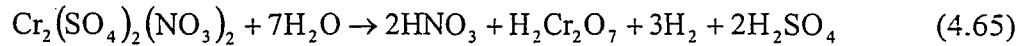
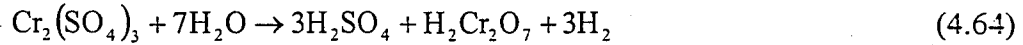
Cr<sup>VI</sup>'nın kullanıldığı başka bir indirek süreç baca gazından hem NO<sub>x</sub> hem de SO<sub>2</sub>'nin eşanlı giderimi için kullanılmıştır. Hem SO<sub>2</sub> hem de NO<sub>x</sub> asitle yükseltgenir.





Şekil 4.17: Döner disk elektrot düzeneği [75]

$\text{Cr}^{\text{III}}$ 'lü çözeltinin sürecin ayrı bir basamağında elektrolizi ile kromik asit çözeltisi üretilir.



Bu proseste her iki ürün asit distilasyon ile geri kazanılır [45].

Benzer bir indirek proseste homojen  $\text{Ce}^{\text{III}}/\text{Ce}^{\text{IV}}$  redoks çifti, baca gazından  $\text{SO}_2$ 'i sülfürik asite ve azot oksitleri nitrik asite yükseltmek için kullanılabilir. Bu sistemde elektrolitik hücrenin anolit bölgesinde  $\text{Ce}^{\text{III}}$ 'den  $\text{Ce}^{\text{IV}}$ , elektrokimyasal olarak üretilirken,  $\text{Ce}^{\text{IV}}$  ile  $\text{NO}$ 'in yükseltgenmesinden oluşan nitrik asit katodik bölgede indirgenir ve derişik  $\text{NO}$  oluşur. Sülfürik asit ve seryum redoks araçları ekstraksiyon basamağında birbirinden ayrılır [41,45].

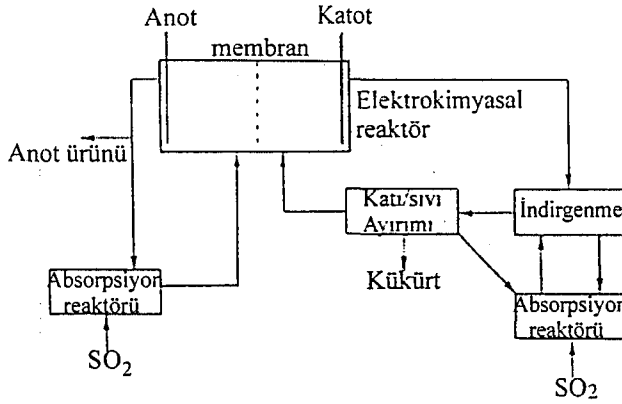
Başka bir sistemde heterojen redoks araçları olarak kurşun-kurşun dioksit, hem iç hücre hem de dış hücre proseslerinde kullanılmaktadır. 1,61V elektrot geriliminde %97 akım verimi gerçekleştirilmiştir. Daha yüksek gerilimlerde paralel oksijen oluşumundan dolayı akım yoğunluğu biraz düşüş gösterir. Elektrokimyasal olarak oluşan kurşun dioksit, ayrı bir kimyasal basamakta gaz akımından kükürt dioksitin uzaklaştırılmasında kullanılabilir [41,45].

$\text{SO}_2$ 'in oksijen varlığı veya yokluğunda yükseltgenmesi metal iyonları kullanılarak çalışılmıştır. Kullanılan metaller Mn, Fe, Cu ve Pb gibi yükseltgen

veya indirgenebilir metal iyonlarıdır. Bunlardan Fe'e dayalı süreçlerin en uygun olduğu bulunmuştur [76].

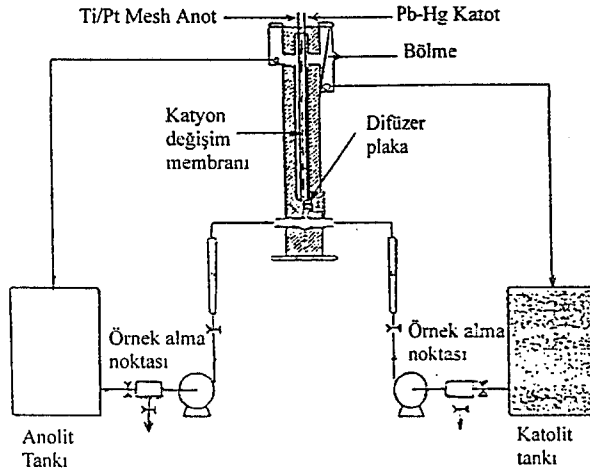
### 4.3.3. İndirek indirgenme prosesleri

SO<sub>2</sub>'nin indirek indirgenmesi Ti<sup>3+</sup>, V<sup>2+</sup>, Cr<sup>2+</sup> ve U<sup>2+</sup> iyonları gibi indirgen araçlar kullanılarak gerçekleştirilir. Şekil 4.18'deki gibi elektrokimyasal hücrenin katodunda elektrokimyasal olarak üretilen indirgenler kuvvetli asit çözeltisinde metal sülfürleri oluşturmamalıdır. [41,55]. Anot ile katot (kurşun, civa, kalay veya karbon olabilir) birbirinden Nafion katyon değişim membranı kullanılarak ayrılır. Böylece indirgenlerin yükseltgenmesi önlenir. Kimyasal indirgenme basamağı ayrı bir reaktörde gerçekleşir ve %90'dan büyük kükürt ürün verimine sahiptir. Kolloidal kükürt ürününün elektrokimyasal basamağa girişim yapmasını ve katodu kirletmesini önlemek için elektrolitten ayrılır [45].



Şekil 4.18: Sulu absorplanmış SO<sub>2</sub>'nin indirek elektrokimyasal indirgenmesi [45,55]

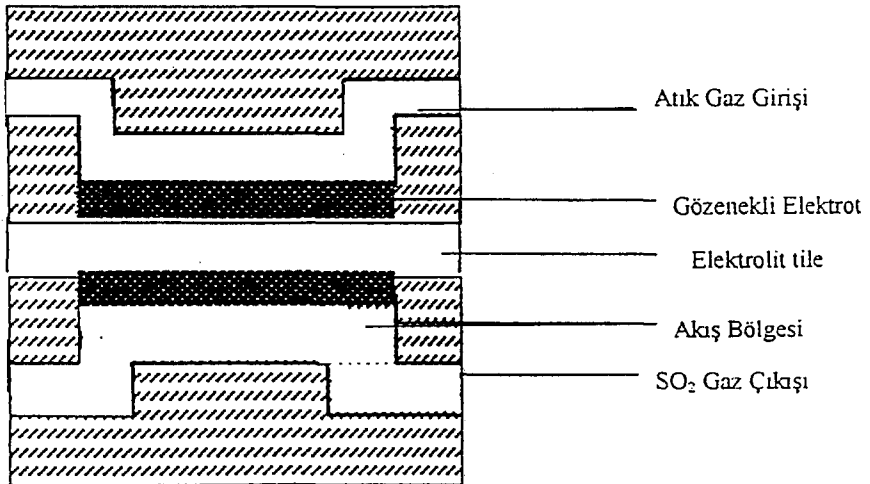
Elementel kükürtün indirgenler kullanılarak üretildiği bir çalışmada Şekil 4.19'da görülen tıkaç akım elektrokimyasal reaktöre bağlanmış sürekli karıştırmalı tank reaktör kullanılarak Ti<sup>3+</sup> iyonlarının elektrokimyasal olarak üretimi yapılmıştır. Membranla bölünmüş elektrokimyasal reaktörde %90'ın üzerinde akım verimi ile indirgenler üretilmiş ve indirgenlerin yükseltgenmesi ile SO<sub>2</sub>'nin indirgenmesi sonucu en uygun koşullarda %90'ın üzerinde kükürt ürünü üretilenmiştir [55].



Şekil 4.19: Sulu indirgenlerin Pb-Hg katotta üretimi için elektrokimyasal kesikli reaktör [55]

#### 4.3.4. Kükürtdioksiti baca gazında deriştirme prosesleri

Kükürt dioksitin baca gazında deriştirilmesi için kullanılan Şekil 4.20'deki sürecin temeli, hücrede istenen gerilim farkını oluşturacak iki poröz, gaz difüzyon elektrodu arasına sıkıştırılmış, elektrolitle doyurulmuş membrandır. Önoksitlenmiş baca gazı katot bölümüne girer ve elektrot gözenekleri içine difüzenir. Bu gözeneklerde katot/membran arayüzeyinde seçici olarak  $SO_3$  uzaklaştırma ve anot/membran arayüzeyinde  $SO_3$  üretim tepkimeleri gerçekleşir.  $SO_3$  anottan dışarı difüzenir, deriştirilmiş ürün olarak uzaklaştırılır ve sülfirik asit veya oleum'a ( $H_2S_2O_7$ ) dönüştürülmek üzere işlem görür [56].



Şekil 4.20: Elektrokimyasal  $SO_2$  deriştirici [41,57]



Anot ürünü olarak derişik kükürt oksitlerin elde edilmesinde ana maliyet elektrik enerjisidir. Isıl değeri 9000 Btu lb olan ve %3,5 kükürt içeren kömür yakan 500MWe'lik bir tesis için %90 giderimde gerekli akım  $13 \times 10^6$  A'dır. 0,8V'da bu akım tesis gücünün yaklaşık %2'sidir. Bu değer tesis gücünün %6'sını gerektiren diğer baca gazı desülfürizasyon prosesleri ile karşılaştırıldığında önemli bir avantaj sağlar. Kimyasal madde gereksinmesi olmadığı için toplam işletme maliyeti daha düşük olur. Ayrıca prosesin basit oluşu, günlük işletmede daha az emek gerektirmesi demektir ve baca gazları atmosfere salınmadan önce yeniden ısıtılmasına gerek yoktur [58]. Yapılan ekonomik analiz sonuçları elektrokimyasal deriştiricinin ıslak yıkama süreçlerinden daha az yatırım ve işletme maliyeti gerektirdiğini göstermiştir[57]. Bu sistem yalnızca kömür yakan güç santrallerinde değil, aynı zamanda Claus tesisi, sülfürik asit tesisi ve maden işletmeleri gibi kükürt emisyon problemleri olan diğer tesislere de uygulanabilir[59].

Elektrolit olarak lityum-sodyum-potasyum ötektiklerinin kullanıldığı bir çalışma 600°C'de gerçekleştirilmiştir. Sıvı elektrolit iki elektrot arasına yerleştirilmiş poröz seramik ( $\text{LiAlO}_2$ ) matriks içerisinde bulunur. Katot gazı %0,3 $\text{SO}_2$ , %15 $\text{CO}_2$ , %3 $\text{O}_2$  ve kalanı  $\text{N}_2$  olan, %3,5 kükürt içeren kömürün %10 aşırı hava ile yanmasından oluşan sentetik gaz karışımıdır. Anotta %2  $\text{SO}_3$  elde edilmiştir. İşletme maliyeti 0,5mill/kWh tahmin edilmiştir. Bu sonuç işletme maliyeti 1,4mill/kWh olan ıslak yıkama proses maliyetlerine göre önemli avantaj sağlar [57]. Aynı elektrolit, katot gaz karışımı ve hücre tasarımının kullanıldığı başka bir çalışmada da  $\text{LiAlO}_2$  veya  $\text{MgO}$  seramik matriks ve anotta  $\text{N}_2$  gazı kullanılarak 1V'dan daha az hücre geriliminde. %95'ten büyük  $\text{SO}_2$  dönüşümü elde edilmiştir. Akım veriminin akım yoğunluğuna ve sınır akıma önemli derecede bağlı olduğu belirtilmiştir. Böylece % 50'nin üzerinde  $\text{SO}_2$  içeren gaz akımı elde edilmiştir. [59].

Lityum-sodyum-potasyum sülfat ötektik karışımı birçok çalışmada elektrolit olarak kullanılsa da yüksek işletme sıcaklığından dolayı (>512°C) baca gazının ekonomizeri 250-400°C'de terk ettiği güç istasyonlarına direk uygulanamaz. Bu nedenle daha düşük ergime sıcaklığına sahip elektrolit araştırılmıştır. Bunun için alkali bisülfatlar denenmiş ancak yeterli ısıl kararlılığa sahip olmadığı

belirlenmiştir. Denenen diğer bir elektrolit küçük miktarlarda  $K_2SO_4$  ve  $V_2O_5$  eklenmiş potasyum piro-sülfat'dır ( $K_2S_2O_7$ ). Bu elektrolitin ergime sıcaklığı  $285^\circ C$ 'dir. Ergime sıcaklığı  $V_2O_5$  miktarına bağlıdır ve  $400^\circ C$ 'i aşan sıcaklıklarda da kararlıdır [56]. Aynı zamanda bol bulunur ve pahalı değildir.

Pirosülfatın direk indirgenmesinin olduğu katodik tepkimeler aşağıdaki şekilde verilebilir.



$SO_x$  giderim tepkimesi gaz/sıvı şeklinde iki fazlı bir tepkimedir. Bu nedenle tepkime hızı arayüzey alanına çok bağlıdır. Tüm katodik tepkime bu eşitliklerin toplamıdır.



Sonuçta oluşan sülfat iyonu elektriksel alanın etkisiyle anota aktarılır ve burada yükseltgenir. Görüldüğü gibi mekanizma farklı olsa da toplam katodik tepkime sülfat ötektikleri ile olanla aynıdır.



İki yarı hücre tepkimesi toplandığında net elektrolit tepkimesinin katottan anota  $SO_x$  aktarımından başka bir şey olmadığı görülür [56,61].



Hızı belirleyen basamak  $SO_2$ 'in gaz fazı oksidasyonudur (tepkime 4.67). Bu sınırlamayı gidermek için iki katalizör geliştirilmiştir. Silika jel üzerinde %2 platin katalizörü,  $SO_2$ 'in giderim hücresine girmeden önce kimyasal olarak önoksidasyonunda kullanılmıştır. Bu katalizör  $400^\circ C$ 'de  $SO_2$ 'i %99 oranında dönüştürmektedir. Daha büyük uygulamalarda ticari sülfürik asit katalizörü kullanılabilir.  $400^\circ C$ 'in altında platin üzerinde oksidasyon kinetiği yavaşlar.  $SO_2$ 'in tümüyle  $SO_3$ 'e dönüşmesi için elektrokimyasal olarak oluşan  $SO_2$  (tep.4.66) elektrolitte  $V_2O_5$  ile yükseltgenebilir.

Ergimiş  $K_2S_2O_7$ 'in düşük seviyede kükürt dioksit içeren gazla teması sırasında davranışları incelenmiş ve katalizör olarak kullanılan  $V_2O_5$ 'in etkisi  $340^\circ C$ 'de araştırılmıştır. %1 $V_2O_5$ -%99 $K_2S_2O_7$  karışımında kükürt dioksit gideriminde katodik akımın arttığı görülmüştür [60].

Elektrolitle doymuş membranın kullanıldığı başka bir çalışmada ise %100 akım veriminde %98  $SO_x$  giderimi sağlanmıştır. 500MW'lık kömür yakan güç istasyonu için elektrokimyasal baca gazı desülfürizasyon sisteminin ön tasarımı yapılmış ve ekonomik açıdan çok çekici bulunmuştur. Yatırım maliyeti 63\$/kW ve işletme maliyeti 0,6mil/kWh'dır. Bu değerler geleneksel baca gazı desülfürizasyon sistemleri için olandan (sırasıyla 250-350\$/kW ve 20,8-26,5 mil/kWh) oldukça düşüktür [58].

Çeşitli  $V_2O_5$  miktarlarının denenmesi ile, test edilen tüm seviyelerdeki  $V_2O_5$  için %80 üzerinde giderime ulaşılmış, hatta ağırlıkça %10 $V_2O_5$  için %90 giderim sağlanmıştır. Yapılan ekonomik analizde, yatırım maliyetinin, membran alan maliyeti (129\$/ft<sup>2</sup>), ön oksidasyon reaktörü maliyeti (5,5milyon\$) ve oleum kazanım tesisi maliyeti(10,1 milyon \$) toplamından oluştuğu ve işletme maliyetinin 5mil/kWh olduğu belirlenmiştir. Eğer voltaj 0,5V varsayılırsa güç kullanımı, tesisin ürettiğinin %1'i olur. Oleum ürünü için elde edilen gelir de (100\$/ton) dikkate alınırsa işletme maliyetinin bir kısmı dengelenmiş olur [56].

## 5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

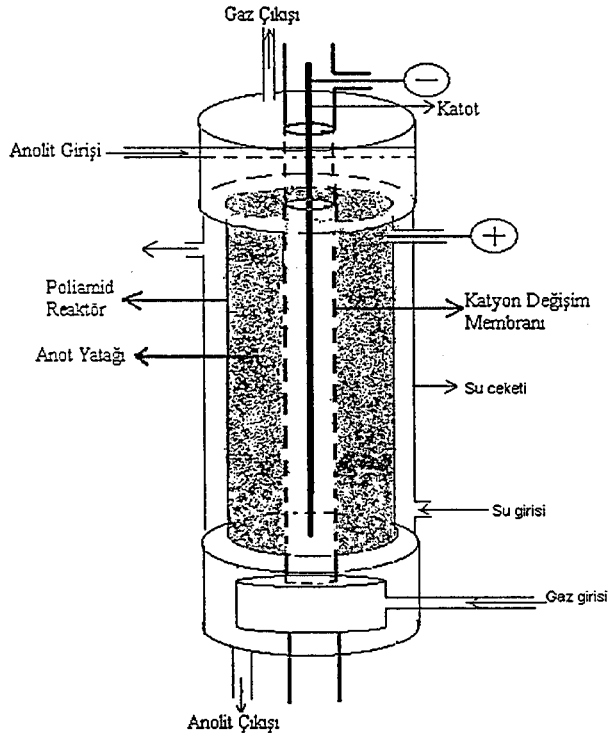
Kükürt dioksit baca gazından giderilirken aynı zamanda yararlı bir ürün olan  $H_2SO_4$  elde etmek üzere, yüksek verimde dönüşüm sağlamak amacıyla elektrokimyasal kükürt dioksit giderimi eş anlı iki aşamada gerçekleştirilmiştir. Birinci aşamada sulu elektrolitte absorplanan kükürt dioksit ikinci aşamada dolgulu elektrot yataklı reaktörde elektrokimyasal olarak yükseltgenmiştir. Bu eş anlı iki aşama Şekil 5.1'de görülen poliamidten yapılmış silindirik reaktör kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Reaktör üst kapak, gövde ve alt kapak şeklinde üç parçadan oluşmaktadır. Gövde 50 cm yüksekliğinde 7,5 cm çapındadır. Gövdeyi bir su ceketini sarmaktadır. Reaktöre gaz beslemesi alt kapağa yerleştirilmiş 100 $\mu$ m gözenek çapında paslanmaz çelikten bir gaz dağıtıcı kafa (Mott Industrial) ile sağlanmıştır. Reaktörde anotta çözünen kükürt dioksitin katotta indirgenmesini engellemek için katot ve anot bölmesini birbirinden ayıran katyon değişim membranı kullanılmıştır. Katot 8 mm çapında Ti çubuk (Bağ-San Tic. ve San. A.Ş.), anot ise 50cm yüksekliğinde, 1,7m uzunluğunda Pt kaplı geniş yüzeyli kafes (expanded mesh) plakadır (Magneto-Chemie). Anot materyali iç çapı 2,35cm olacak şekilde sarılarak silindirik hale getirilmiş ve reaktörün içine yerleştirilmiştir. Böylece dolgulu elektrot yatağı oluşturulmuştur. Elektrotlara gerilim anot ve katot bağlantıları vasıtasıyla bir güç kaynağından (Statron Tip 2257) sağlanmıştır. Gaz karışımı reaktöre çok kanallı akış kontrolörü (MKS Instruments, 647B Multi Channel Flow/Pressure Controller) ve kütleli akış kontrollü selenoid vanalar (MKS Instruments Type 1179A) vasıtasıyla istenen derişimde sağlanmıştır. Reaktöre giriş ve çıkışta kükürt dioksit derişimindeki derişimler Infrared kükürt dioksit analizöründe (Teledyne Analytical Instruments, Model IR 7000) okunmuştur. Her deneyin başlangıcında analizörün azot gazı kullanılarak sıfır kalibrasyonu,  $SO_2$  kalibrasyon tüpü ( $SO_2$  derişimi:2000ppm) kullanılarak da üst değer kalibrasyonu yapılmıştır. Okunan değerler aynı zamanda bir XY Kaydedici (Linseis LY 16100-II) ile de kaydedilebilmektedir.

Deneysel çalışmalarda kullanılan model kirletici gazı oluşturmak için çok kanallı akış kontrolörüyle bağlantılı olarak kükürt dioksit, azot, karbon dioksit tüpleri veya havanın gerekli olduğu durumda da kompresör kullanılmıştır. Reaktöre çözelti beslemesi peristaltik pompalar (Masterflex Model No:7553-75)

vasıtasıyla sağlanmış ve anolit akış hızı, akış ölçerlerle (Key Instruments 300-3700 ccm water valve) kontrol edilmiştir. Sistemde soğutma veya ısıtma ise bir ısı değiştirici (PolyScience Model No:9605) vasıtasıyla yapılmıştır. Çalışmada kullanılan cihazların ve sistemin fotoğrafları Ek 1’de verilmiştir.

Çalışmada elektrolit olarak çeşitli yüzdelerde sülfürik asit çözeltisi kullanılmıştır. Derişik sülfürik asit saf su ile seyreltilerek istenen derişimlerdeki çözeltisi elde edilmiştir. Örnek bir hesaplama Ek 2’de verilmiştir.

Deneysel çalışmalar iki bölümden oluşmaktadır. Birinci bölümde kesikli, ikinci bölümde de kesikli geri döngülü çalışılmıştır. Bu çalışmaların sonuçları 5.1 ve 5.2 alt bölümlerinde verilmiştir.



Şekil 5.1 Deneysel çalışmanın yapıldığı reaktörün şematik gösterimi

Çalışmalarımızda denenecek olan başlangıç  $SO_2$  derişimleri Türkiye’deki mevcut kömürlerin özellikleri göz önüne alınarak seçilmeye çalışılmıştır. Türkiye’de %0,5-6 arasında değişen oranlarda kükürt içeriği olan kömürler mevcuttur. Ayrıca, bu sistemin daha yüksek derişimlerdeki davranışlarının ne olacağını inceleyebilmek için yüksek derişimlerde de çalışmalar yapılmıştır. Bunun için 500, 2500 ve 5000 ppm  $SO_2$  başlangıç derişimi yanında 10000ppm  $SO_2$  derişiminde de bazı deneyler yapılmıştır.

Gaz akış hızları ve akım yoğunluğu, tasarlanmış olan reaktör için ön denemeler ile belirlenmiş olup, yapılabilecek endüstriyel ölçek çalışmalarına öncülük etmesi düşünülerek yüksek debilerde çalıştırılmak istenmiştir. Buradan hareketle laboratuvar ölçekli çalışmalardan çok daha yüksek debilerde denenecek şekilde giderimin en iyi olduğu düşük akış hızlarındaki durumu da inceleyecek aralıkta çalışma debileri (0,75, 1,5, 5 ve 10 Ldk<sup>-1</sup>) belirlenmiştir. Üstte öngörülen çalışma aralıklarında giderimi sağlayabilecek akım yoğunlukları, akım verimleri de dikkate alınarak 0,1, 1, 10, ve 20 Am<sup>-2</sup> değerlerinde belirlenmiştir.

Çalışmaların sonucunda elde edilen verilerin değerlendirilmesi için aşağıdaki eşitlikler kullanılmıştır.

### 1.Yüzde Giderim Hesabı

$$\%Giderim = \frac{(C_0 - C)}{C_0} \times 100 \quad (5.1)$$

C<sub>0</sub>: Başlangıç derişimi (ppm), C : Son derişim (ppm)

### 2. Akım Verimi Hesabı

$$\text{Akım Verimi} = \frac{\text{Gerçekte giderilen SO}_2}{\text{Teorik olarak giderilmesi gereken SO}_2} \times 100 \quad (5.2)$$

$$1 \text{ ppm SO}_2 = 2860 \mu\text{g.m}^{-3} (0^\circ\text{C}) = 2665 \mu\text{g.m}^{-3} (20^\circ\text{C}) [14]$$

Teorik olarak giderilmesi gereken SO<sub>2</sub>(mg)=

$$\frac{\text{SO}_2 \text{'in Molekül Ağırlığı}}{\text{SO}_2 \text{'in Tesir Değerliğı}} \times \frac{\text{Devreden Geçen Akım(A) x Zaman(s)}}{96500\text{A.s}} \times 10^3 \quad (5.3)$$

Gerçekte giderilen SO<sub>2</sub> (mg)=

$$(C_0 - C)_{\text{ppm}} \times \frac{2,665\text{mg.m}^{-3}}{1\text{ppm}} \times Q_G \frac{\text{L}}{\text{dk}} \frac{\text{m}^3}{10^3 \text{L}} \times t \text{ (dk)} \quad (5.4)$$

Q<sub>G</sub>:Gaz akış hızı (L.dk<sup>-1</sup>), t: Zaman

### 3. Enerji Tüketimi Hesabı:

$$\text{kWh.g}^{-1} = \frac{\text{Akım (Amper) x Gerilim (Volt) x Zaman (saat)}}{\text{Gerçekte Giderilen SO}_2 \text{ (g)}} \times \frac{\text{kW}}{1000\text{W}} \quad (5.5)$$

$$\text{kWh.m}^{-3} = \frac{\text{Akım (Amper) x Gerilim (Volt) x Zaman (saat)}}{\text{Zaman (saat) x } Q_G \frac{\text{L}}{\text{saat}} \frac{\text{m}^3}{10^3 \text{L}}} \times \frac{\text{kW}}{1000\text{W}} \quad (5.6)$$

### 4. Kütle Aktarım Katsayısı Hesabı:

Kütle aktarım katsayısı kesikli ve kesikli geri döngülü reaktörlerde aşağıdaki şekilde hesaplanabilir.

$$\frac{C}{C_0} = \exp\left[-\frac{k_M A_e V}{Q_V}\right] \quad (5.7)$$

$$k_M = -\frac{Q_V}{A_e V} \ln\left(\frac{C}{C_0}\right) \quad (5.8)$$

$k_M$ =Kütle aktarım katsayısı (m/s)

$C$ = Son derişim (ppm)

$C_0$ = İlk derişim (ppm)

$A_e$ = Spesifik elektrot alanı ( $m^2 \cdot m^{-3}$ )

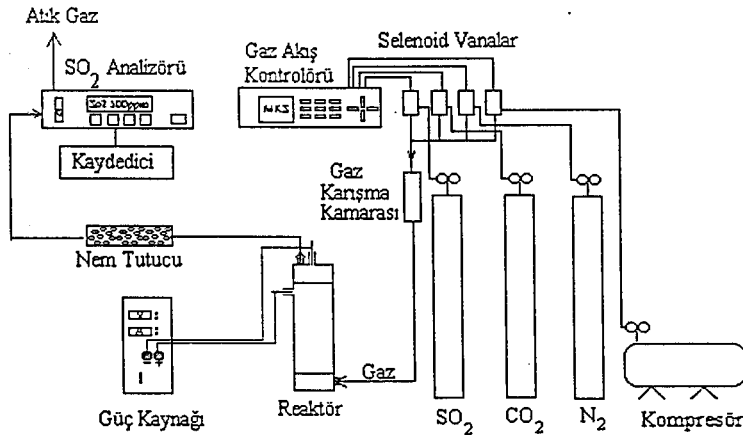
$V$ = Elektrolit hacmi ( $m^3$ )

$Q_V$ = Hacimsel gaz akış hızı ( $m^3 \cdot s^{-1}$ )

Eşitlik 5.1-5.8 ile ilgili örnek hesaplamalar Ek 3'de verilmiştir.

### 5.1 Kesikli Deneysel Çalışmalar ve Sonuçları

Bu bölümde 1L hacmindeki elektrolit reaktöre beslenmiş ve bu çözeltiden hazırlanan model gaz geçirilmiştir. Bu çalışmada kullanılan reaktör ve sistem bağlantıları şekil 5.2'de görülmektedir. Şekilde görülen sistemde gaz akış hızı, kirletici gaz derişimi, uygulanan akım, elektrolit derişimi, gaz karışımı hazırlama gibi parametreler denenmiştir. Deneylerde, karışımı oluşturan bileşenlerin denendiği çalışmalar hariç  $SO_2 + N_2$  gaz karışımı ve elektrolit derişiminin denendiği çalışmalar hariç %5'lik sülfürik asit elektroliti kullanılmıştır. Deneysel çalışmaların sonuçları Çizelge 5.1, 5.2, 5.3'de verilmiştir.



Şekil 5.2: Kesikli deneysel düzenek

Çizelge 5.1: 500ppm SO<sub>2</sub> başlangıç derişimine sahip gaz karışımı ile elde edilen deneysel sonuçlar

| GAZ AKIŞ<br>HIZI<br>L.dk <sup>-1</sup> | AKIM<br>YOĞ.<br>Am <sup>-2</sup> | GERİLİM<br>Volt | SON SO <sub>2</sub><br>DERİŞİMİ<br>ppm | GİDERİM<br>% | AKIM<br>VERİMİ% | k <sub>M</sub> .10 <sup>-5</sup><br>m.s <sup>-1</sup> | ENERJİ TÜKETİMİ,                        |   |
|--|----------------------------------|-----------------|--|--------------|-----------------|---|---|---|
|  |                                  |                 |  |              |                 |   | 10 <sup>-3</sup><br>kWh.g <sup>-1</sup> | 10 <sup>-3</sup><br>kWh.m <sup>-3</sup> |
| 0,75                                   | 0,1                              | 1,6             | 38                                     | 92,4         | 46,4            | 2,74  | 2,88                                    | 3,55                                    |
|  | 1                                | 2,4             | 0                                      | 100          | 5               | -   | 40                                      | 53,3                                    |
|  | 10                               | 4               | 0                                      | 100          | 0,5             | -   | 667                                     | 888                                     |
| 1,5                                    | 0,1                              | 1               | 189                                    | 62,2         | 62,5            | 2,05  | 1,34                                    | 1,1                                     |
|  | 1                                | 2,5             | 20                                     | 96           | 9,6             | 6,83  | 21,2                                    | 27,7                                    |
|  | 10                               | 3,9             | 13                                     | 97,4         | 0,98            | 7,75  | 334                                     | 433                                     |
| 5                                      | 0,1                              | 1               | 443                                    | 12,5         | 42              | 0,86  | 1,98                                    | 0,33                                    |
|  | 1                                | 2,5             | 54                                     | 89,2         | 29,8            | 15,75   | 7                                       | 8,3                                     |
|  | 10                               | 4               | 39                                     | 92,2         | 3,1             | 18,0  | 108                                     | 133                                     |

Çizelge5.2:2500ppm SO<sub>2</sub> başlangıç derişimine sahip gaz karışımı ile elde edilen deneysel sonuçlar

| GAZ AKIŞ<br>HIZI<br>L.dk <sup>-1</sup> | AKIM<br>YOĞ.<br>A.m <sup>-2</sup> | GERİLİM<br>Volt | SON SO <sub>2</sub><br>DERİŞİMİ<br>ppm | GİDERİM<br>% | AKIM<br>VERİMİ<br>% | k <sub>M</sub> .10 <sup>-5</sup><br>m.s <sup>-1</sup> | ENERJİ TÜKETİMİ,                        |   |
|--|-----------------------------------|-----------------|--|--------------|---------------------|---|---|---|
|  |                                   |                 |  |              |                     |   | 10 <sup>-3</sup><br>kWh.g <sup>-1</sup> | 10 <sup>-3</sup><br>kWh.m <sup>-3</sup> |
| 0,75                                   | 0,1                               | 1               | 1743                                   | 30,3         | 76                  | 0,38  | 1,1                                     | 2,2                                     |
|  | 1                                 | 2,5             | 95                                     | 96,2         | 24,2                | 3,47  | 8,67                                    | 55                                      |
|  | 10                                | 3,8             | 55                                     | 96,6         | 2,4                 | 3,58  | 131                                     | 844                                     |
| 1,5                                    | 0,1                               | 1               | 1911                                   | 23,6         | 100                 | 0,55  | 0,7                                     | 1,1                                     |
|  | 1                                 | 2,5             | 93                                     | 96,3         | 48,4                | 7,0   | 4,33                                    | 27,7                                    |
|  | 10                                | 3,8             | 53                                     | 96,6         | 4,9                 | 7,2   | 65,6                                    | 422                                     |
| 5                                      | 0,1                               | 1               | 2449                                   | 2            | 34                  | 0,14  | 2,45                                    | 0,3                                     |
|  | 1                                 | 1,7             | 940                                    | 62,4         | 100                 | 6,9   | 1,36                                    | 5,7                                     |
|  | 10                                | 3,8             | 133                                    | 94,7         | 15,8                | 20,7  | 20                                      | 126                                     |

Çizelge5.3:5000ppm SO<sub>2</sub> başlangıç derişimine sahip gaz karışımı ile elde edilen deneysel sonuçlar

| GAZ AKIŞ<br>HIZI<br>L.dk <sup>-1</sup> | AKIM<br>YOĞ.<br>Am <sup>-2</sup> | GERİLİM<br>Volt | SON SO <sub>2</sub><br>DERİŞİMİ<br>ppm | GİDERİM<br>% | AKIM<br>VERİMİ% | k <sub>M</sub> .10 <sup>-5</sup><br>m.s <sup>-1</sup> | ENERJİ TÜKETİMİ,                        |   |
|--|----------------------------------|-----------------|--|--------------|-----------------|---|---|---|
|  |                                  |                 |  |              |                 |   | 10 <sup>-3</sup><br>kWh.g <sup>-1</sup> | 10 <sup>-3</sup><br>kWh.m <sup>-3</sup> |
| 0,75                                   | 0,1                              | 1               | 4934                                   | 1,3          | 44,2            | 0,013   | 1,89                                    | 0,3                                     |
|  | 1                                | 1,8             | 3402                                   | 31,96        | 100             | 0,42  | 1,4                                     | 6                                       |
|  | 10                               | 3,7             | 222                                    | 95,56        | 32              | 3,3   | 9,68                                    | 123                                     |
| 1,5                                    | 0,1                              | 1               | 4510                                   | 9,8          | 98,4            | 0,22  | 0,85                                    | 1,1                                     |
|  | 1                                | 2               | 305                                    | 93,9         | 94,3            | 5,9   | 1,76                                    | 22,2                                    |
|  | 10                               | 3,8             | 89                                     | 98,2         | 9,87            | 8,5   | 32,26                                   | 422                                     |
| 5                                      | 0,1                              | 1               | 3910                                   | 21,8         | 100             | 1,75  | 0,725                                   | 2,2                                     |
|  | 1                                | 2,5             | 95                                     | 98,1         | 49,3            | 28,1  | 4,25                                    | 55                                      |
|  | 10                               | 3,8             | 93                                     | 98,1         | 4,9             | 28,2  | 64,9                                    | 840                                     |

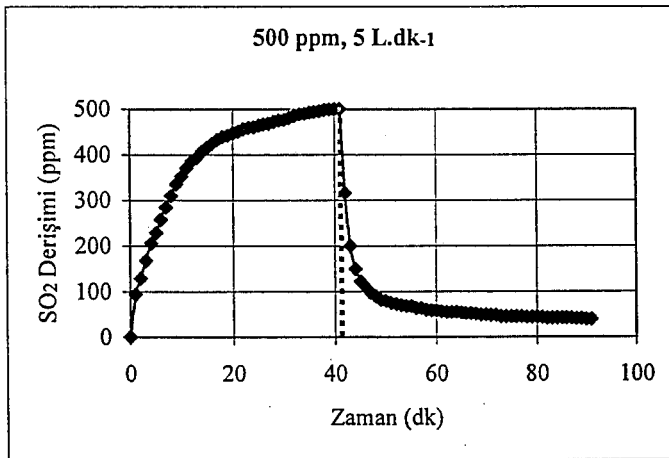


### 5.1.1 Akım yoğunluğunun giderim, akım verimi ve enerji tüketimi üzerine etkisinin incelendiği deneysel çalışmalar ve sonuçları

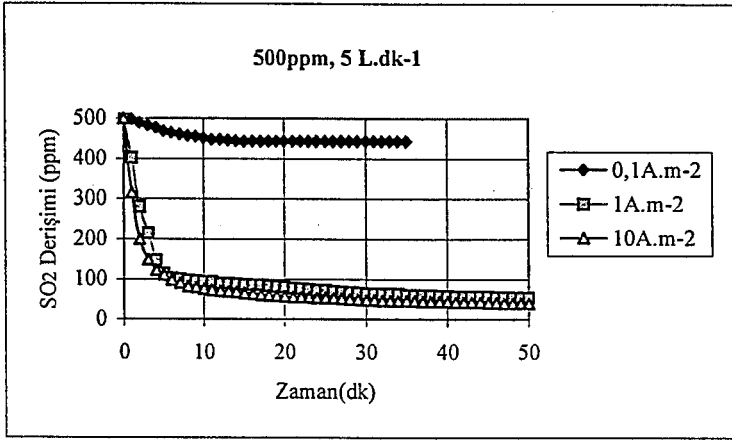
Sülfürik asit derişiminin, kükürt dioksit başlangıç derişiminin ve gaz akış hızının sabit tutulduğu çalışmalarda üç farklı akım yoğunluğu kullanılarak, akım yoğunluğunun giderim verimine, enerji tüketimine ve akım verimine etkisi incelenmiştir. Çizelge 5.1-5.3'de verilen deneysel çalışma sonuçlarına göre 500ppm, 2500ppm ve 5000 ppm SO<sub>2</sub> derişimine sahip gaz ile doyurma ve sonrasında 10 A.m<sup>-2</sup>'de elektrokimyasal giderim Şekil 5.3, 5.5, 5.7, 5.12, 5.14, 5.16, 5.21, 5.23, 5.25'de; SO<sub>2</sub> derişimindeki değişimler Şekil 5.4, 5.6, 5.8, 5.13, 5.15, 5.17, 5.22, 5.24, 5.26'da verilmiş ve yüzde giderimler Şekil 5.9, 5.18, 5.27'de, akım verimleri Şekil 5.10, 5.19, 5.28'de ve enerji tüketimleri de Şekil 5.11, 5.20, 5.29'da kıyaslanmıştır.

#### 5.1.1.1 500ppm SO<sub>2</sub> derişimine sahip gaz karışımı için deneysel çalışmalar ve sonuçları

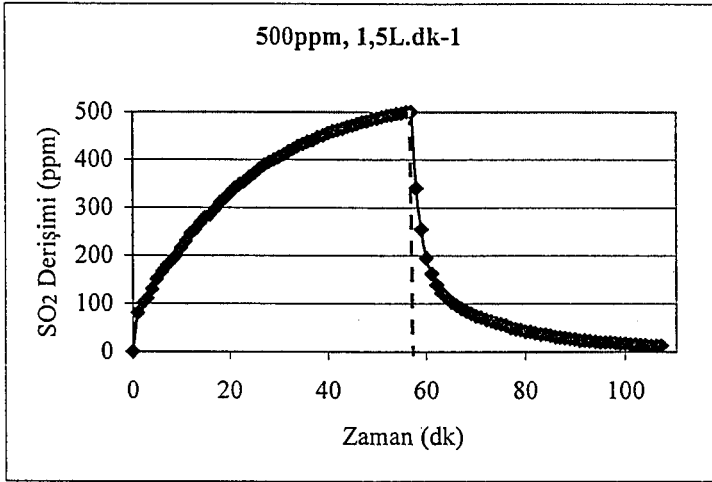
Başlangıç SO<sub>2</sub> derişimi 500ppm olan gaz karışımı ile yapılan deneysel çalışmalarda farklı akış hızlarındaki gaz karışımı ile çözeltiyi doyurma ve 10 A.m<sup>-2</sup> de elektrokimyasal giderimi Şekil 5.3,5.5,5.7'de, farklı akım yoğunlukları için SO<sub>2</sub> derişimlerindeki değişimler Şekil 5.4,5.6,5.8'de verilmiş ve akım yoğunluklarının giderime, akım verimine ve enerji tüketimine etkisi Şekil 5.9-5.11'de karşılaştırılmıştır.



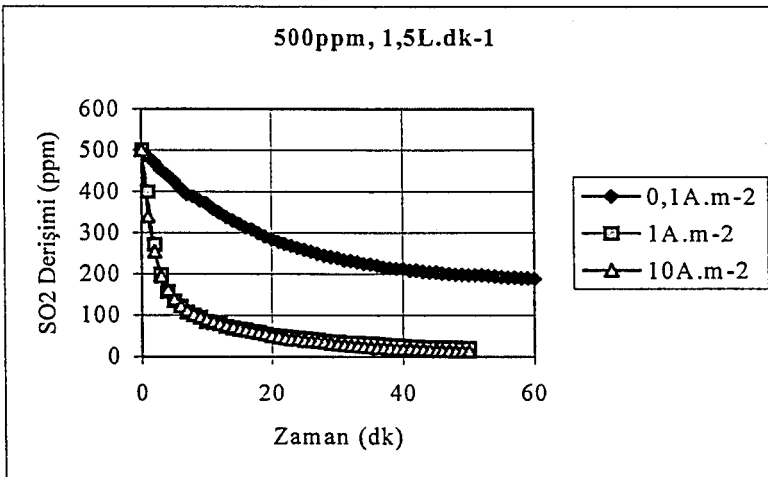
Şekil 5.3: 1L %5'lik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinin 5 L.dk<sup>-1</sup> akış hızındaki 500ppm SO<sub>2</sub> derişimine sahip gaz karışımı ile doyurulması ve sonrasında 10A.m<sup>-2</sup>'de elektrokimyasal giderimi



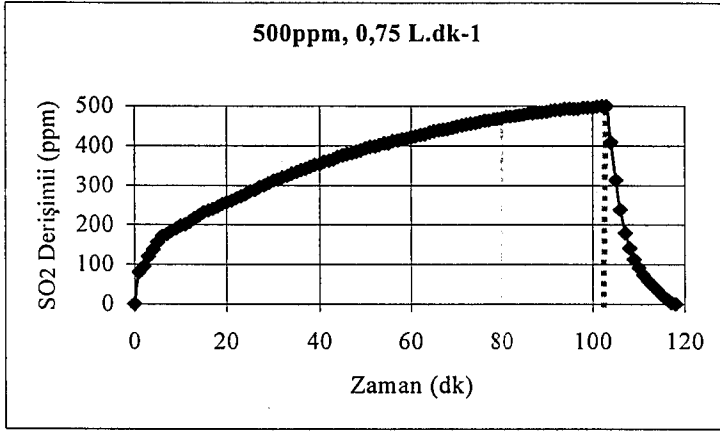
Şekil 5.4: Farklı akım yoğunluklarında ve  $5\text{L.dk}^{-1}$  gaz akış hızında,  $500\text{ppm}$   $\text{SO}_2$  derişimine sahip gaz karışımındaki  $\text{SO}_2$  derişimi değişimi



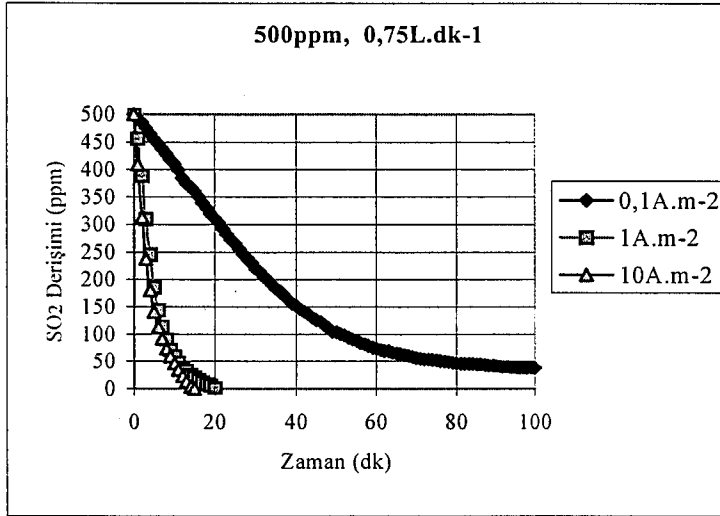
Şekil 5.5:  $1\text{L } \%5$ 'lik  $\text{H}_2\text{SO}_4$  çözeltisinin  $1,5\text{L.dk}^{-1}$  akış hızındaki  $500\text{ppm}$   $\text{SO}_2$  derişimine sahip gaz karışımı ile doyurulması ve sonrasında  $10\text{A.m}^{-2}$ 'de elektrokimyasal giderimi



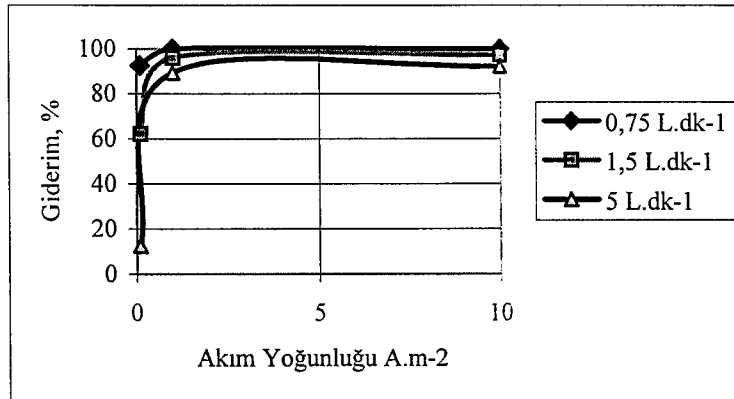
Şekil 5.6: Farklı akım yoğunluklarında ve  $1,5\text{L.dk}^{-1}$  gaz akış hızında,  $500\text{ppm}$   $\text{SO}_2$  derişimine sahip gaz karışımındaki  $\text{SO}_2$  derişimi değişimi



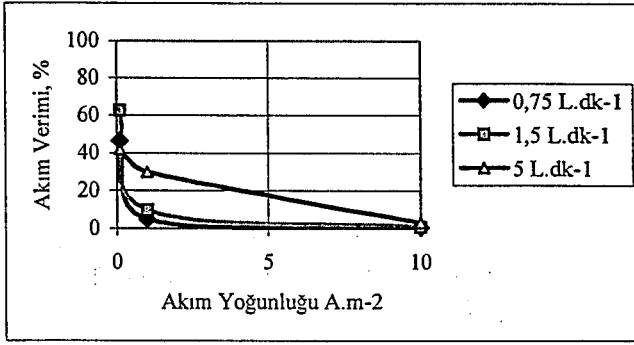
Şekil 5.7: 1L %5'lik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinin 0,75 L.dk<sup>-1</sup> akış hızındaki 500ppm SO<sub>2</sub> derişimine sahip gaz karışımı ile doyurulması ve sonrasında 10A.m<sup>-2</sup>'de elektrokimyasal giderimi



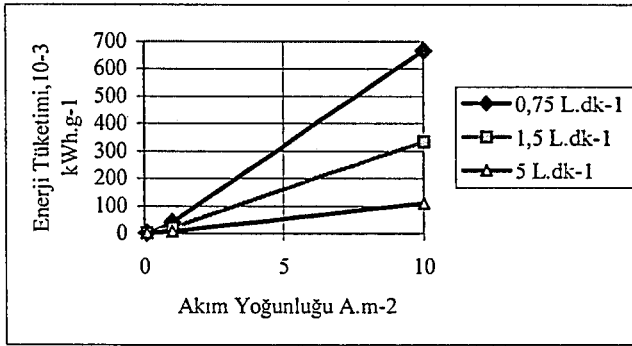
Şekil 5.8: Farklı akım yoğunluklarında ve 0,75 L.dk<sup>-1</sup> gaz akış hızında, 500ppm SO<sub>2</sub> derişimine sahip gaz karışımındaki SO<sub>2</sub> derişimi değişimi



Şekil 5.9: 500ppm SO<sub>2</sub> derişimine sahip gaz karışımı için farklı akış hızlarında akım yoğunluğu ile giderim yüzdesi değişimi



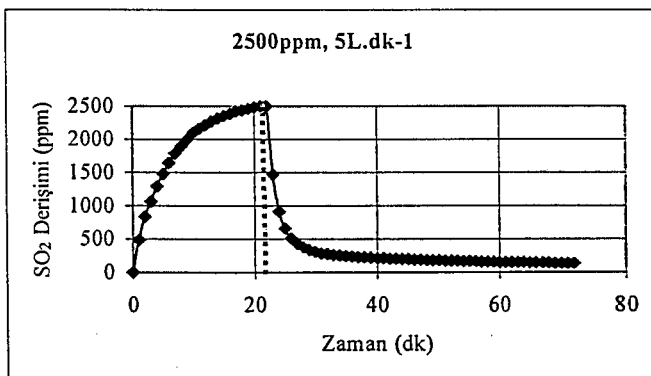
Şekil 5.10: 500ppm SO<sub>2</sub> derişimine sahip gaz karışımı için farklı akış hızlarında akım yoğunluğu ile akım veriminin değişimi



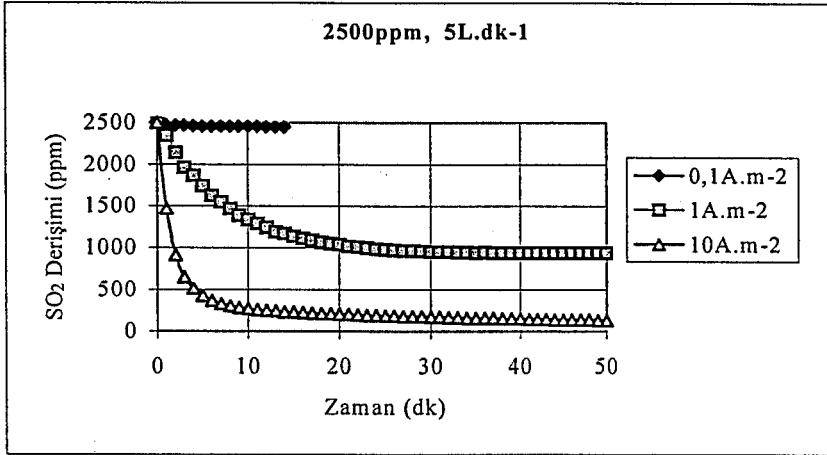
Şekil 5.11: 500ppm SO<sub>2</sub> derişimine sahip gaz karışımı için farklı akış hızlarında akım yoğunluğu ile enerji tüketimi değişimi

### 5.1.1.2 2500ppm SO<sub>2</sub> derişimine sahip gaz karışımı için deneysel çalışmalar ve sonuçları

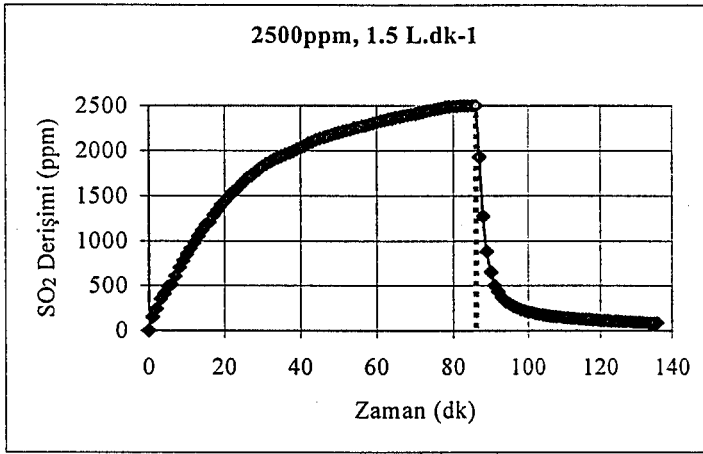
SO<sub>2</sub> derişimi 2500ppm olan gaz karışımı ile yapılan deneysel çalışmalarda çözeltiyi farklı akış hızlarındaki gaz karışımı ile doyurduktan sonra 10A.m<sup>-2</sup>'de elektrokimyasal giderim Şekil 5.12, 5.14, 5.16'da, farklı akım yoğunluklarında SO<sub>2</sub> derişimindeki değişimler Şekil 5.13, 5.15, 5.17'de verilmiş ve akım yoğunlukları ile giderim, akım verimi ve enerji tüketimi değişimleri Şekil 5.18-5.20'de karşılaştırılmıştır.



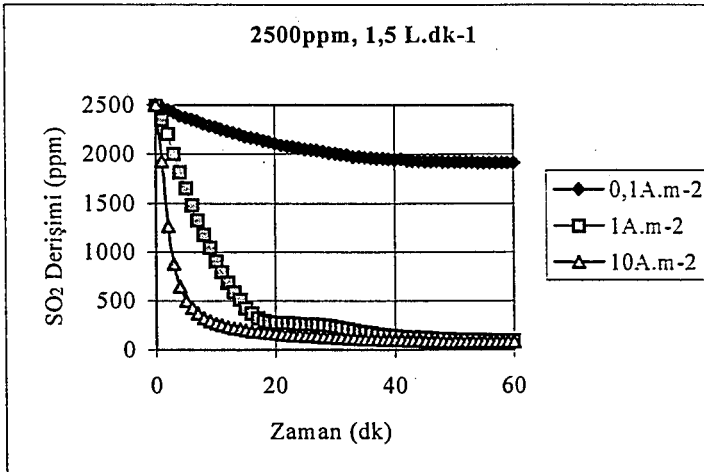
Şekil 5.12: 1L %5'lik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinin 5L.dk<sup>-1</sup> akış hızındaki 2500ppm SO<sub>2</sub> derişimine sahip gaz karışımı ile doyurulması ve sonrasında 10A.m<sup>-2</sup>'de elektrokimyasal giderimi



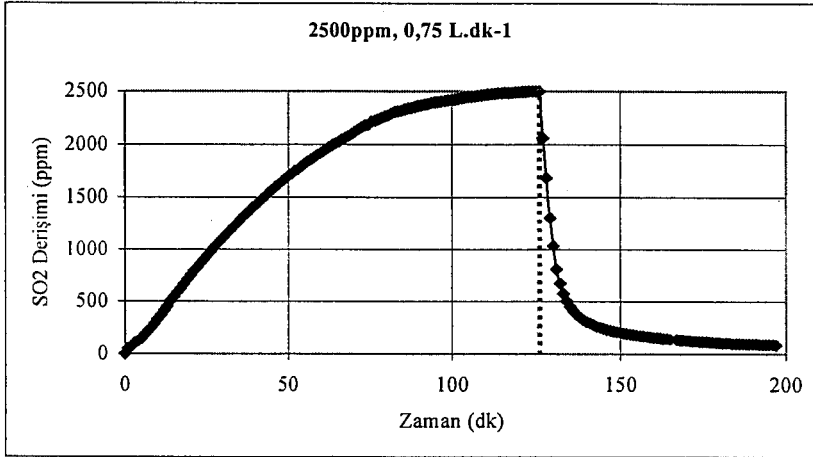
Şekil 5.13: Farklı akım yoğunluklarında ve 5L.dk<sup>-1</sup> gaz akış hızında, 2500ppm SO<sub>2</sub> derişimine sahip gaz karışımındaki SO<sub>2</sub> derişimi değişimi



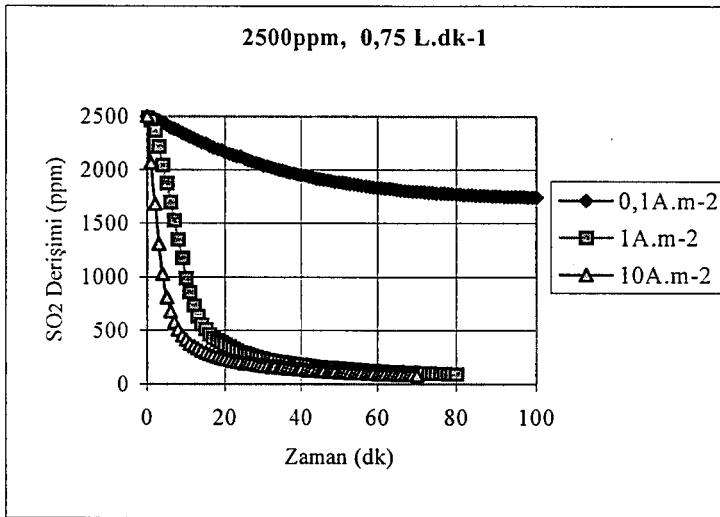
Şekil 5.14: 1L %5'lik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinin 1,5L.dk<sup>-1</sup> akış hızındaki 2500ppm SO<sub>2</sub> derişimine sahip gaz karışımı ile doyurulması ve sonrasında 10A.m<sup>-2</sup> de elektrokimyasal giderimi



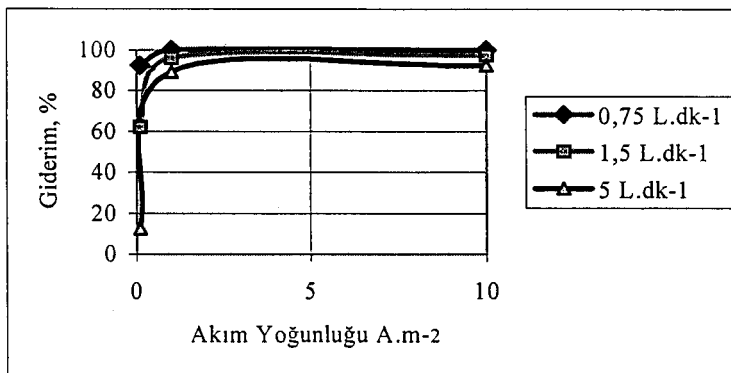
Şekil 5.15: Farklı akım yoğunluklarında ve 1,5L.dk<sup>-1</sup> gaz akış hızında, 2500ppm SO<sub>2</sub> derişimine sahip gaz karışımındaki SO<sub>2</sub> derişimi değişimi



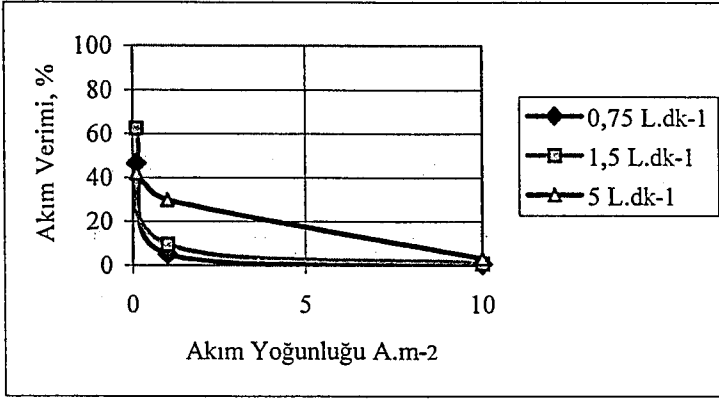
Şekil 5.16: 1L %5'lik  $H_2SO_4$  çözeltisinin  $0,75L.dk^{-1}$  akış hızındaki 2500ppm  $SO_2$  derişimine sahip gaz karışımı ile doyurulması ve sonrasında  $10A.m^{-2}$ 'de elektrokimyasal giderimi



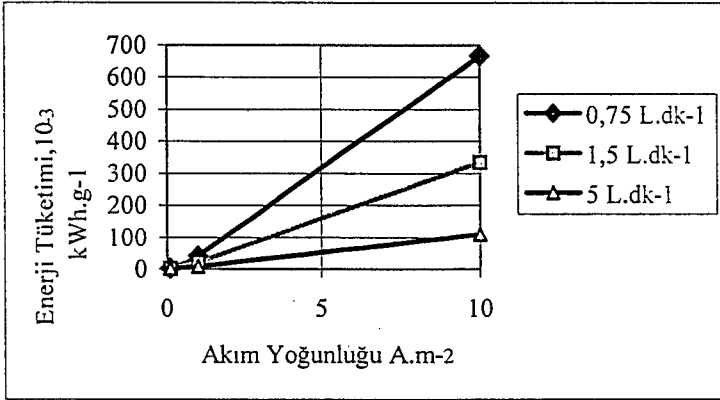
Şekil 5.17: Farklı akım yoğunluklarında ve  $0,75L.dk^{-1}$  gaz akış hızında, 2500ppm  $SO_2$  derişimine sahip gaz karışımındaki  $SO_2$  derişimi değişimi



Şekil 5.18: 2500ppm  $SO_2$  derişimine sahip gaz karışımı için farklı gaz akış hızlarında akım yoğunluğu ile giderim yüzdesi değişimi



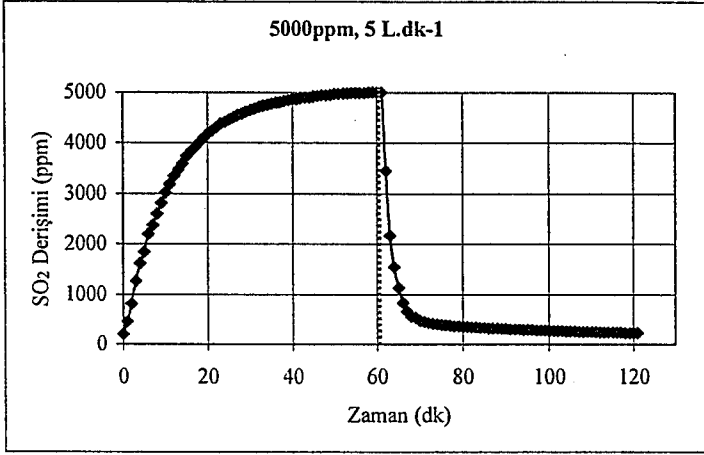
Şekil 5.19: 2500ppm SO<sub>2</sub> derişimine sahip gaz karışımı için farklı akış hızlarında akım yoğunlukları ile akım verimi değişimi



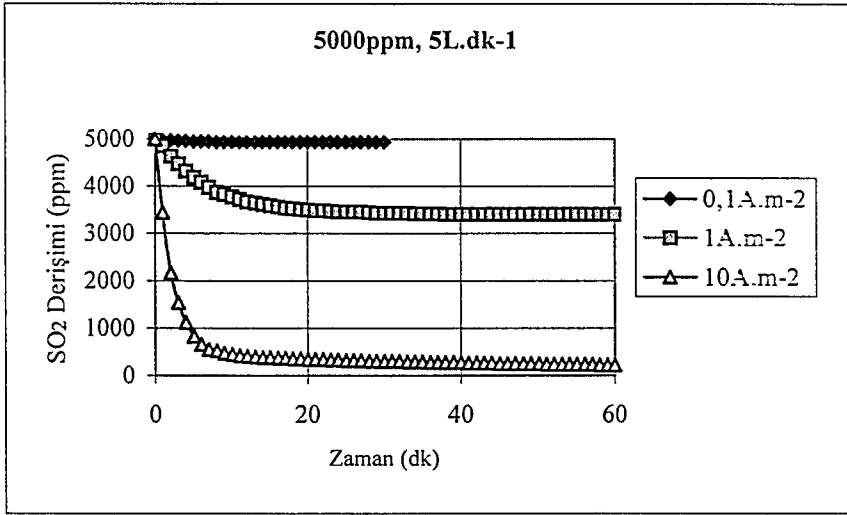
Şekil 5.20: 2500ppm SO<sub>2</sub> derişimine sahip gaz karışımı için farklı akış hızlarında akım yoğunluğu ile enerji tüketimi değişimi

### 5.1.1.3 5000ppm SO<sub>2</sub> derişimine sahip gaz karışımı için deneysel çalışmalar ve sonuçları

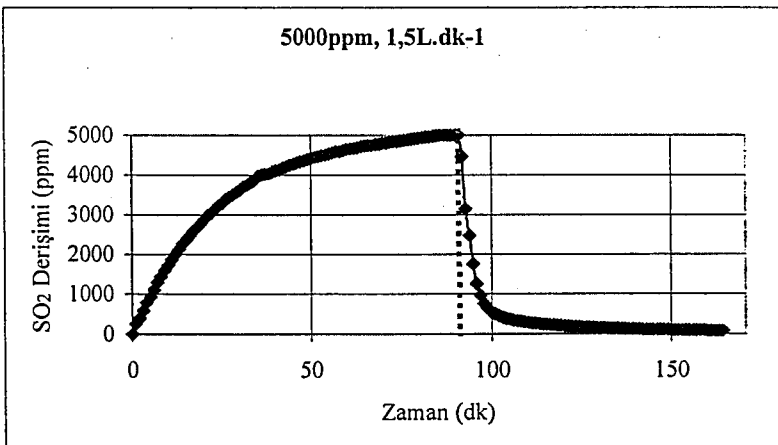
SO<sub>2</sub> derişimi 5000ppm olan gaz karışımı ile yapılan deneysel çalışmalarda çözeltinin farklı gaz akış hızlarındaki gaz karışımı ile doyurulması ve 10A.m<sup>-2</sup>'de elektrokimyasal giderimi Şekil 5.21,5.23,5.25'de, akım yoğunluğu ile SO<sub>2</sub> derişimindeki değişimler Şekil 5.22, 5.24, 5.26'da verilmiş ve akım yoğunluğu ile giderim yüzdesi, akım verimi ve enerji tüketimi değişimi Şekil 5.27-5.29'da karşılaştırılmıştır.



Şekil 5.21: 1L %5'lik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinin 5L.dk<sup>-1</sup> akış hızındaki 5000ppm SO<sub>2</sub> derişimine sahip gaz karışımı ile doyurulması ve sonrasında 10A.m<sup>-2</sup>'de elektrokimyasal giderimi

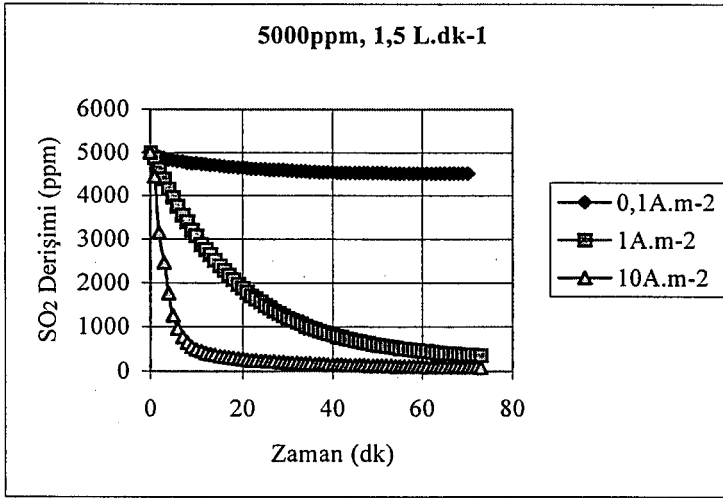


Şekil 5.22: Farklı akım yoğunluklarında ve 5L.dk<sup>-1</sup> gaz akış hızında, 5000ppm SO<sub>2</sub> derişimine sahip gaz karışımındaki SO<sub>2</sub> derişimi değişimi

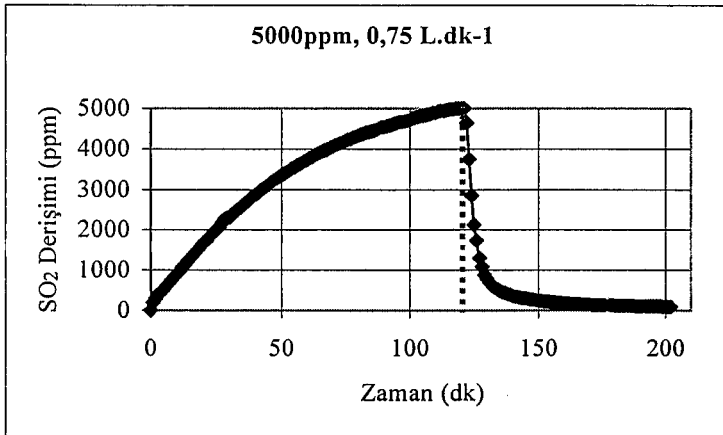


Şekil 5.23: 1L %5'lik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinin 1,5L.dk<sup>-1</sup> akış hızındaki 5000ppm SO<sub>2</sub> derişimine sahip gaz karışımı ile doyurulması ve sonrasında 10A.m<sup>-2</sup>'de elektrokimyasal giderimi

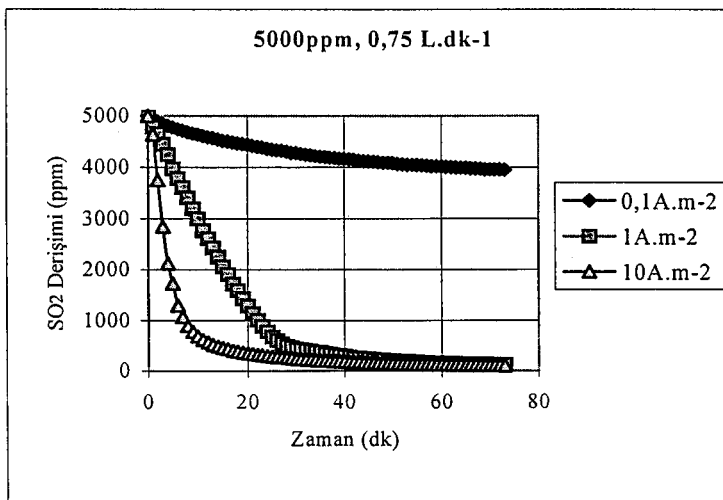




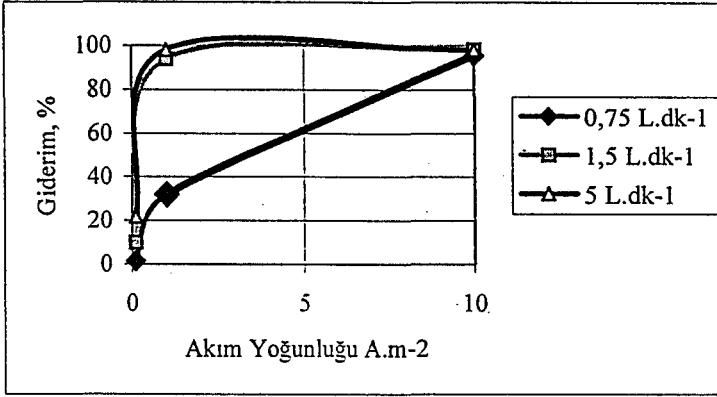
Şekil 5.24: Farklı akım yoğunluklarında ve 1,5L.dk<sup>-1</sup> gaz akış hızında, 5000ppm SO<sub>2</sub> derişimine sahip gaz karışımındaki SO<sub>2</sub> derişimi değişimi



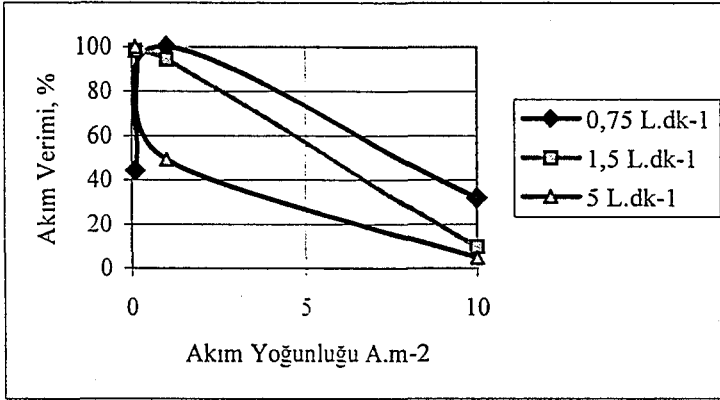
Şekil 5.25: 1L %5'lik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinin 0,75L.dk<sup>-1</sup> akış hızındaki 5000ppm SO<sub>2</sub> derişimine sahip az karışımı ile doyurulması ve sonrasında 10A.m<sup>-2</sup>'de elektrokimyasal giderimi



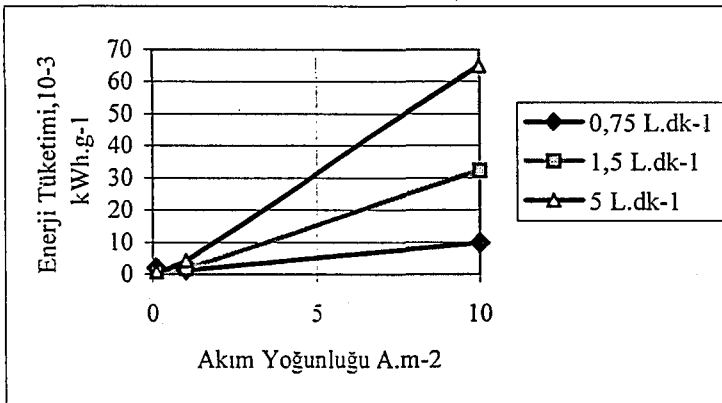
Şekil 5.26: Farklı akım yoğunluklarında ve 0,75L.dk<sup>-1</sup> gaz akış hızında, 5000ppm SO<sub>2</sub> derişimine sahip gaz karışımındaki SO<sub>2</sub> derişimi değişimi



Şekil 5.27: 5000ppm SO<sub>2</sub> derişimine sahip gaz karışımı için farklı gaz akış hızlarında akım yoğunluğu ile giderim yüzdelерinin değişimi



Şekil 5.28: 5000ppm SO<sub>2</sub> derişimine sahip gaz karışımı için farklı gaz akış hızlarında akım yoğunluğu ile akım veriminin değişimi



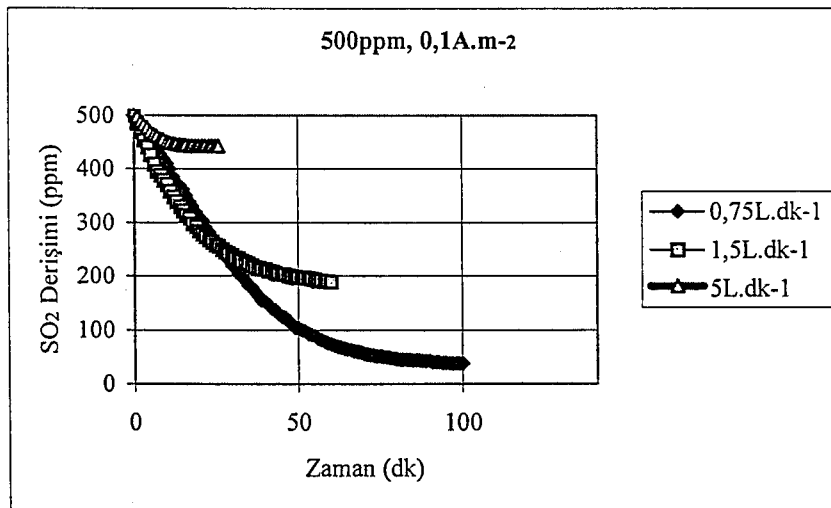
Şekil 5.29: 5000ppm SO<sub>2</sub> derişimine sahip gaz karışımı için farklı gaz akış hızlarında akım yoğunluğu ile enerji tüketimi değişimi

### 5.1.2 Gaz akış hızının giderim, akım verimi ve enerji tüketimi üzerine etkisinin incelendiği deneysel çalışmalar ve sonuçları

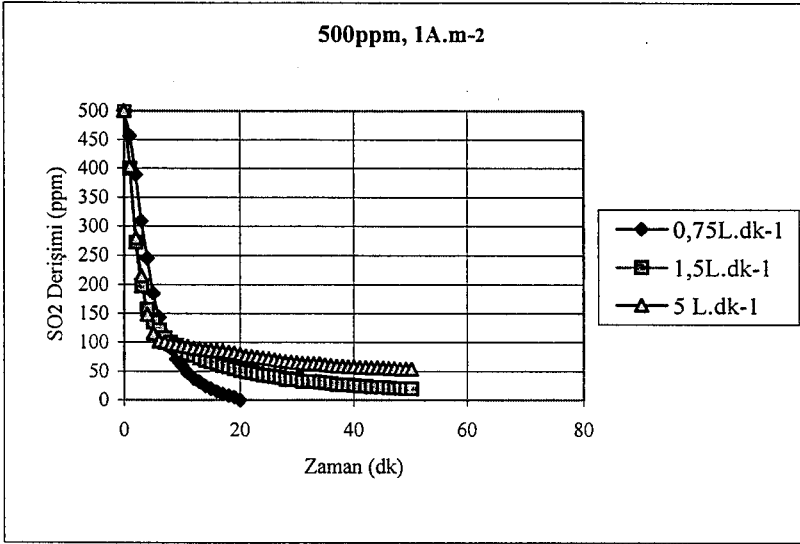
Sülfürik asit derişiminin, kükürt dioksit başlangıç derişiminin ve akım yoğunluğunun sabit tutulduğu çalışmalarda üç farklı gaz akış hızı ( $0,75L.dk^{-1}$ ,  $1,5L.dk^{-1}$ ,  $5L.dk^{-1}$ ) kullanılarak, gaz akış hızının giderim verimine, enerji tüketimine ve akım verimine etkisi incelenmiştir. Çizelge 5.1-5.3'de verilen deneysel çalışma sonuçlarına göre 500ppm, 2500ppm ve 5000 ppm  $SO_2$  başlangıç derişimi için  $SO_2$  derişimindeki değişimler Şekil 5.30-32, 36-38, 42-44'de, yüzde giderimler Şekil 5.33,39,45'de, akım verimleri Şekil 5.34,40,46'da ve enerji tüketimleri de Şekil 5.35,41,47'de kıyaslanmıştır.

#### 5.1.2.1 500ppm $SO_2$ derişimine sahip gaz karışımı için deneysel çalışmalar ve sonuçları

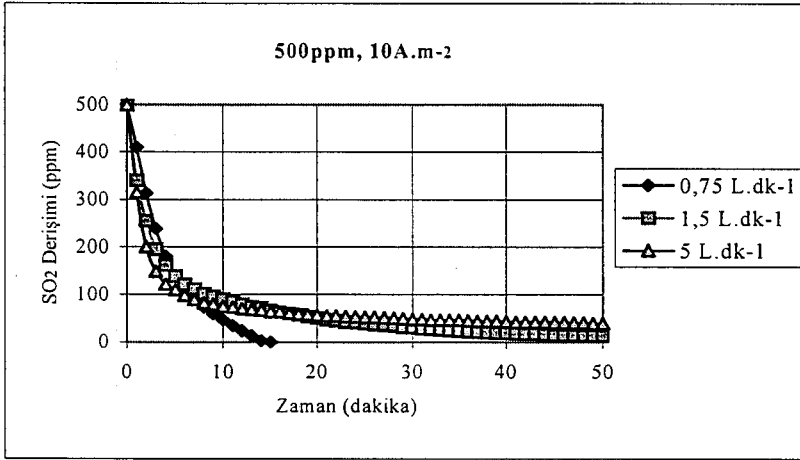
Başlangıç  $SO_2$  derişimi 500ppm olan gaz karışımı ile yapılan deneysel çalışmalarda gaz akış hızları ile  $SO_2$  derişimlerinin değişimi Şekil 5.30-5.32'de gaz akış hızları ile giderim, akım verimi ve enerji tüketimi değişimleri Şekil 5.33-5.35'de verilmiştir.



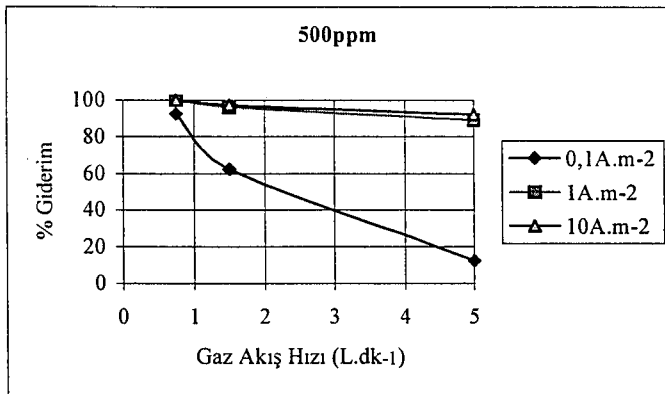
Şekil 5.30: 500ppm  $SO_2$  derişimine sahip gaz karışımının reaktör çıkışında  $SO_2$  derişiminin  $0,1A.m^{-2}$  akım yoğunluğunda gaz akış hızlarıyla değişimi



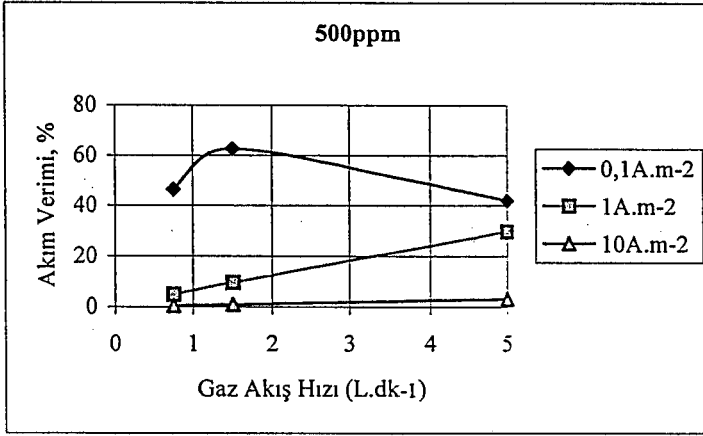
Şekil 5.31: 500ppm SO<sub>2</sub> derişimine sahip gaz karışımının reaktör çıkışında SO<sub>2</sub> derişiminin 1A.m<sup>-2</sup> akım yoğunluğunda gaz akış hızlarıyla değişimi



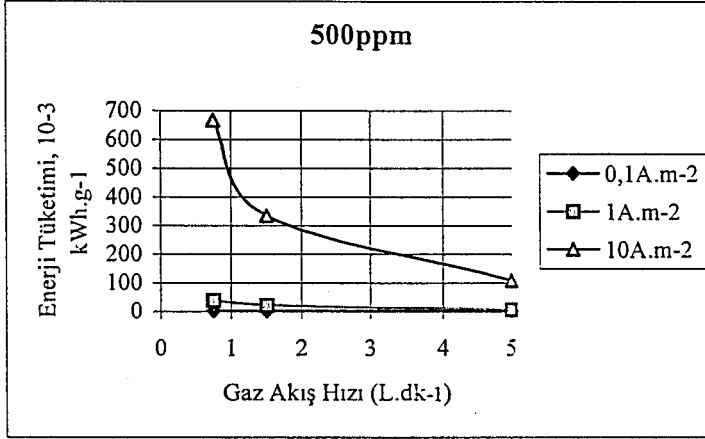
Şekil 5.32: 500ppm SO<sub>2</sub> derişimine sahip gaz karışımının reaktör çıkışında SO<sub>2</sub> derişiminin 10A.m<sup>-2</sup> akım yoğunluğunda gaz akış hızlarıyla değişimi



Şekil 5.33: 500ppm SO<sub>2</sub> derişiminde, 0,1, 1, 10 A.m<sup>-2</sup> akım yoğunluklarında gaz akış hızları ile % giderimi değişimi



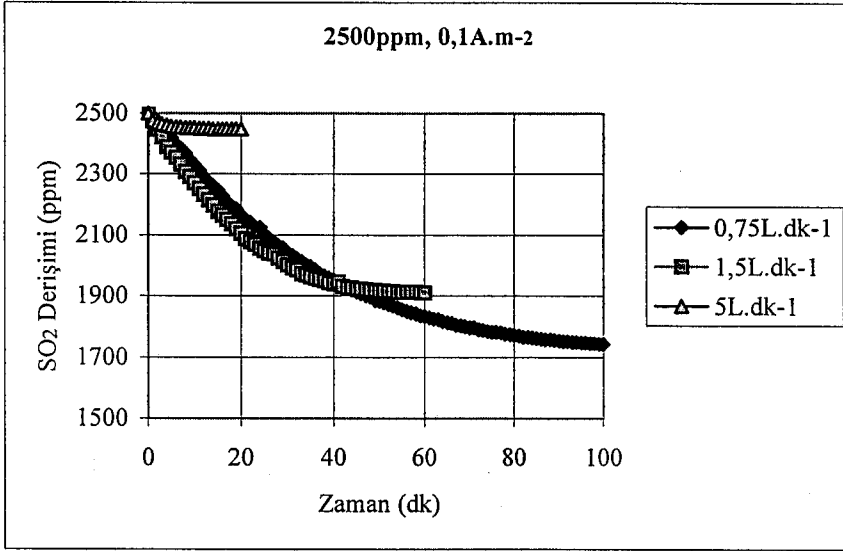
Şekil 5.34: 500ppm SO<sub>2</sub> derişiminde, 0,1,1,10 A.m<sup>-2</sup> akım yoğunluklarında gaz akış hızları ile akım verimi değişimi



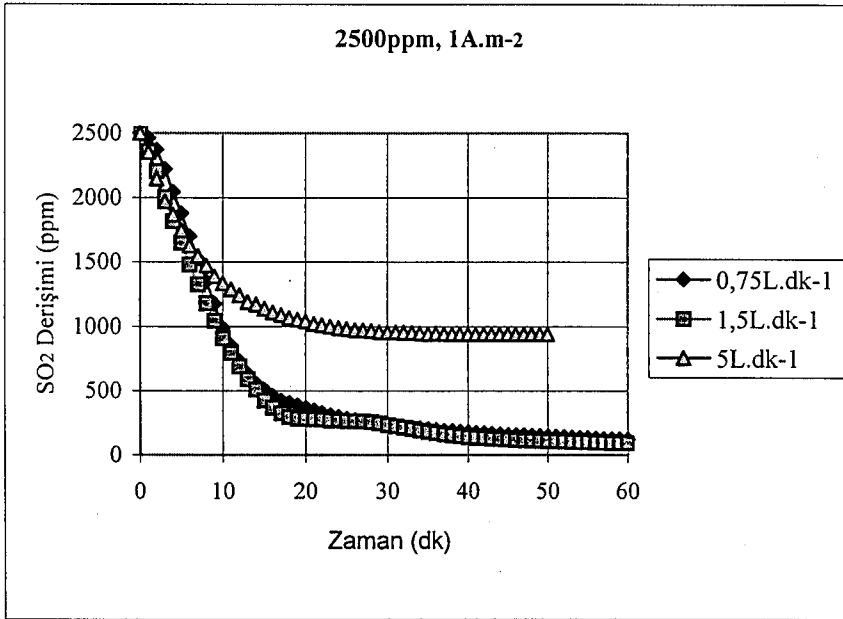
Şekil 5.35: 500ppm SO<sub>2</sub> derişiminde, 0,1,1,10 A.m<sup>-2</sup> akım yoğunluklarında gaz akış hızları ile enerji tüketimi değişimi

### 5.1.2.2 2500 ppm SO<sub>2</sub> derişimine sahip gaz karışımı için deneysel çalışmalar ve sonuçları

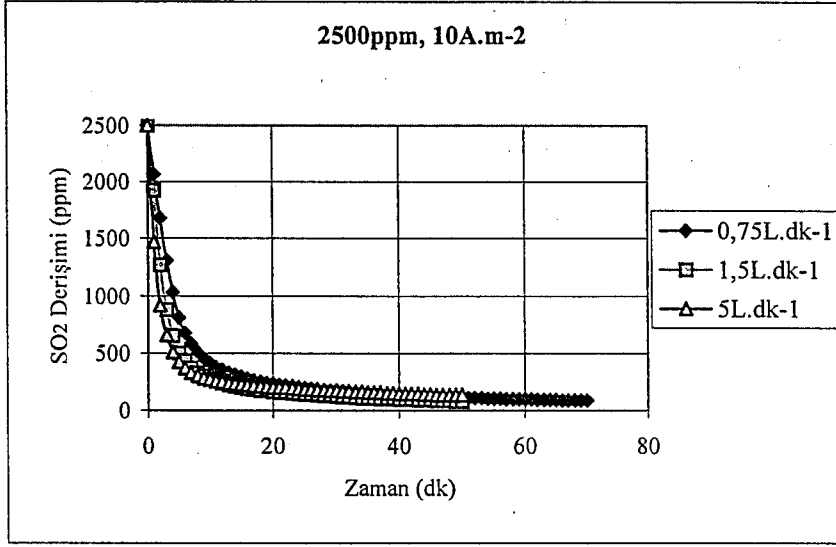
SO<sub>2</sub> derişimi 2500ppm olan gaz karışımı ile yapılan deneysel çalışmalarda farklı gaz akış hızları ile SO<sub>2</sub> derişimindeki değişimler Şekil 5.36-5.38'de, giderim, akım verimi ve enerji tüketimi değişimleri Şekil 5.39-5.41'de verilmiştir.



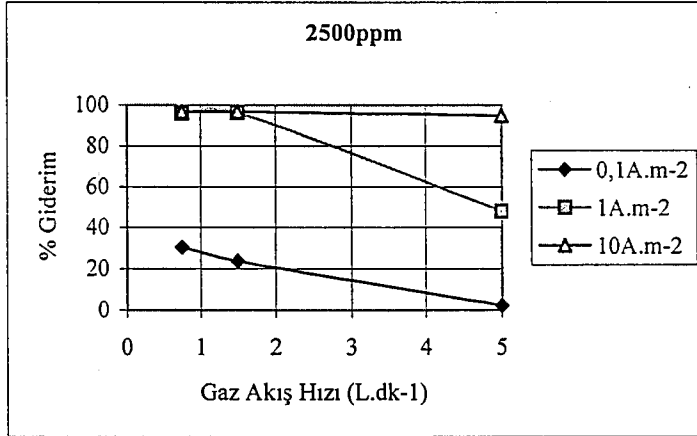
Şekil 5.36: 2500ppm SO<sub>2</sub> derişimine sahip gaz karışımının çıkış SO<sub>2</sub> derişiminin 0,1 A.m<sup>-2</sup> akım yoğunluğunda gaz akış hızlarıyla değişimi



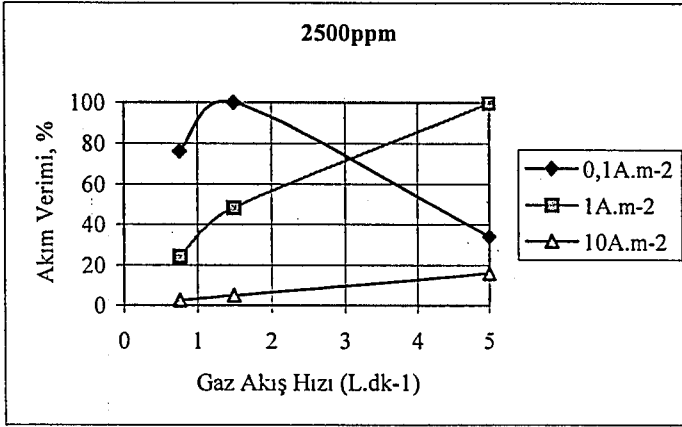
Şekil 5.37: 2500ppm SO<sub>2</sub> derişimine sahip gaz karışımının çıkış SO<sub>2</sub> derişiminin 1A.m<sup>-2</sup> akım yoğunluğunda gaz akış hızlarıyla değişimi



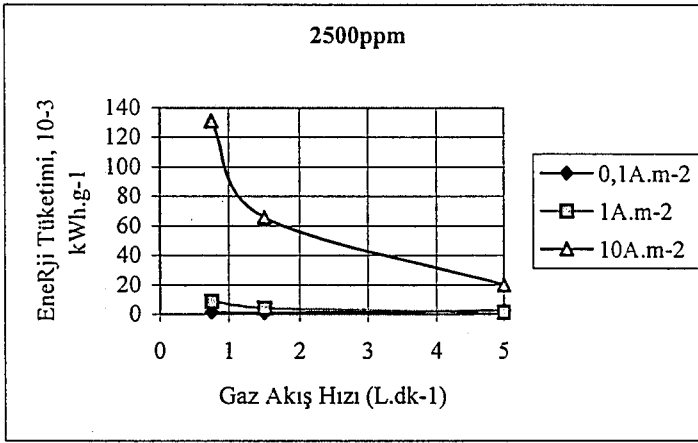
Şekil 5.38: 2500ppm SO<sub>2</sub> derişimine sahip gaz karışımının çıkış SO<sub>2</sub> derişiminin 10A.m<sup>-2</sup> akım yoğunluğunda gaz akış hızlarıyla değişimi



Şekil 5.39: 2500ppm SO<sub>2</sub> derişiminde, 0,1, 1, 10 A.m<sup>-2</sup> akım yoğunluklarında gaz akış hızları ile %giderim değişimi



Şekil 5.40: 2500ppm SO<sub>2</sub> derişiminde, 0,1, 1, 10 A.m<sup>-2</sup> akım yoğunluklarında gaz akış hızları ile akım verimi değişimi

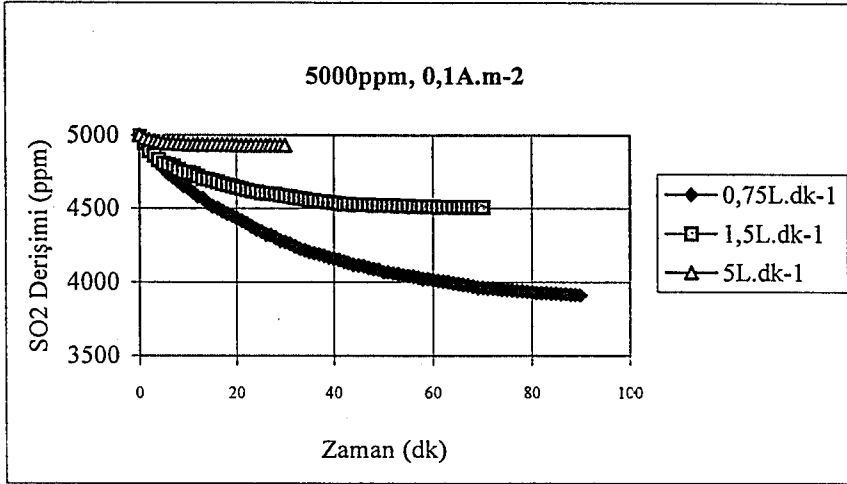


Şekil 5.41: 2500ppm SO<sub>2</sub> derişiminde, 0,1, 1, 10 A.m<sup>-2</sup> akım yoğunluklarında gaz akış hızları ile enerji tüketimi değişimi

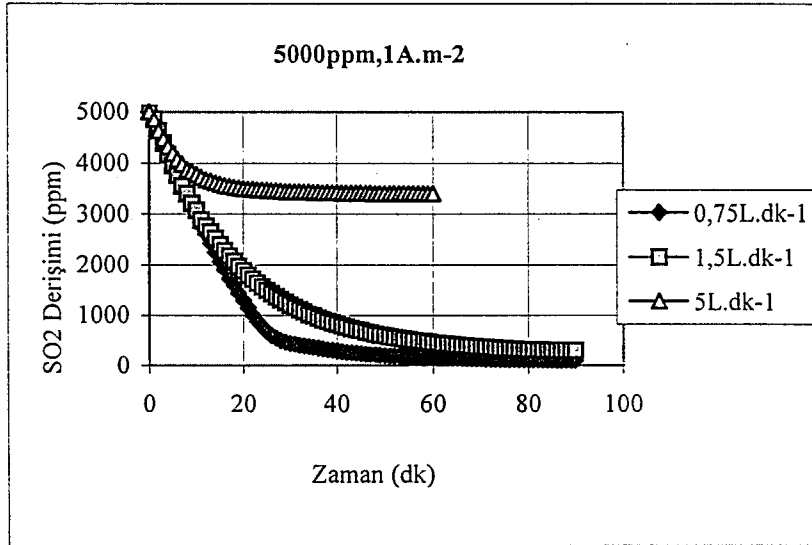
### 5.1.2.3 5000 ppm SO<sub>2</sub> derişimine sahip gaz karışımı için deneysel çalışmalar ve sonuçları

SO<sub>2</sub> derişimi 5000ppm olan gaz karışımı ile yapılan deneysel çalışmalarda gaz akış hızları SO<sub>2</sub> derişimindeki değişimler Şekil 5.42-5.44'de, giderim, akım verimi ve enerji tüketimi değişimleri ise Şekil 5.45-5.47'de verilmiştir.

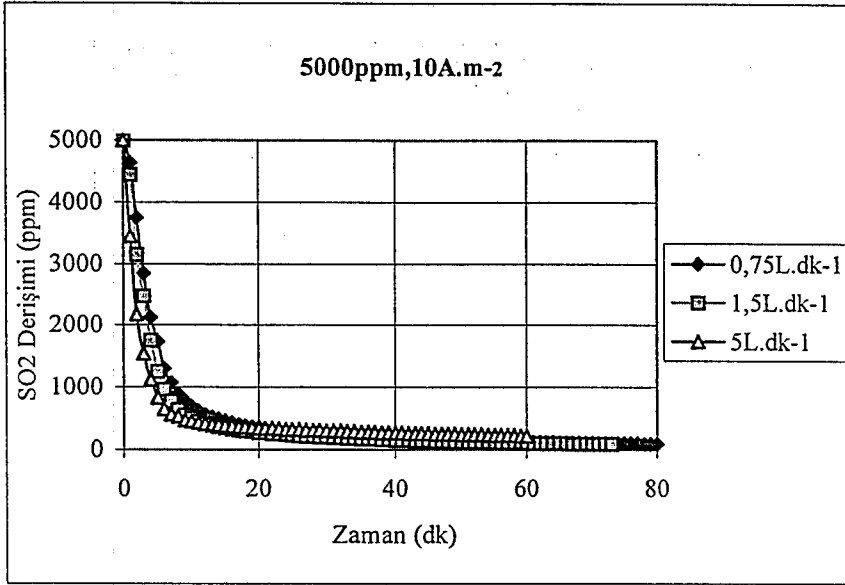




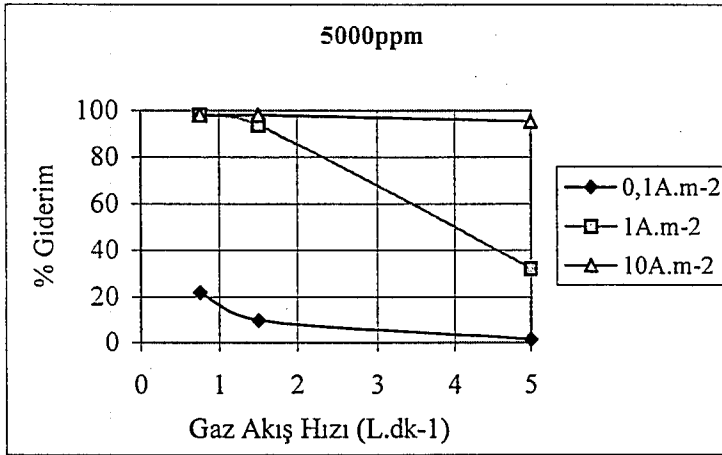
Şekil 5.42: 5000ppm SO<sub>2</sub> derişimine sahip gaz karışımının çıkış SO<sub>2</sub> derişiminin 0,1 A.m<sup>-2</sup> akım yoğunluğunda gaz akış hızlarıyla değişimi



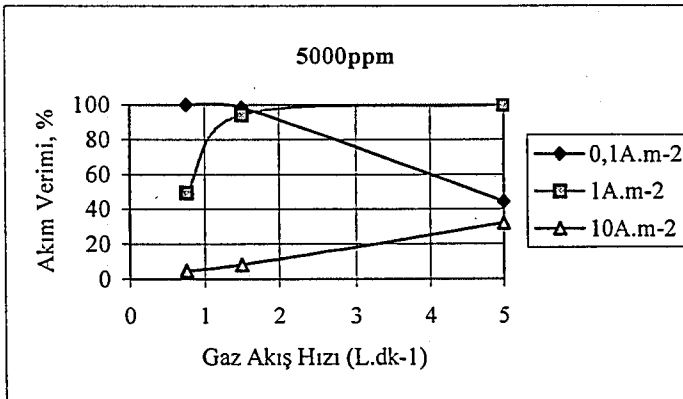
Şekil 5.43: 5000ppm SO<sub>2</sub> derişimine sahip gaz karışımının çıkış SO<sub>2</sub> derişiminin 1A.m<sup>-2</sup> akım yoğunluğunda gaz akış hızlarıyla değişimi



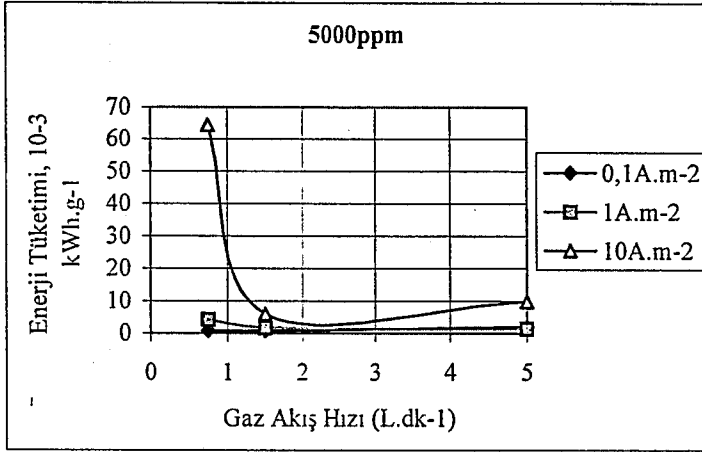
Şekil 5.44: 5000ppm SO<sub>2</sub> derişimine sahip gaz karışımının çıkış SO<sub>2</sub> derişiminin 10A.m<sup>-2</sup> akım yoğunluğunda gaz akış hızlarıyla değişimi



Şekil 5.45: 5000ppm SO<sub>2</sub> derişiminde farklı akım yoğunluklarında gaz akış hızları ile % giderim değişimi



Şekil 5.46: 5000ppm SO<sub>2</sub> derişiminde farklı akım yoğunluklarında gaz akış hızları ile akım verimi değişimi



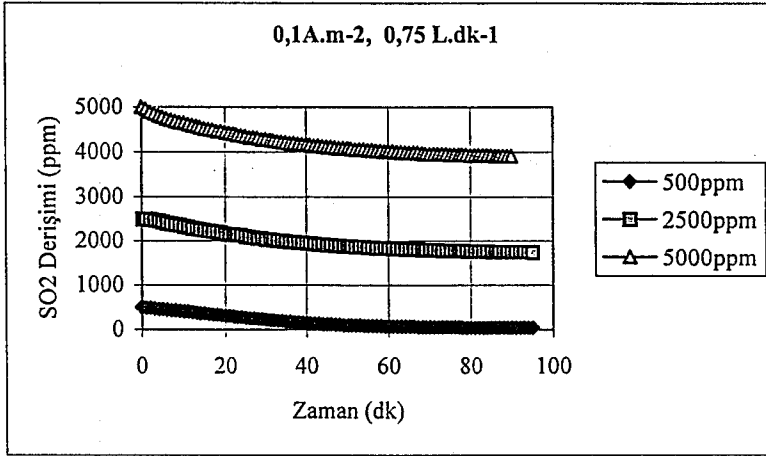
Şekil 5.47: 5000ppm SO<sub>2</sub> derişiminde farklı akım yoğunluklarında gaz akış hızları ile enerji tüketimi değişimi

### 5.1.3 SO<sub>2</sub>'in başlangıç derişiminin giderim, akım verimi ve enerji tüketimi üzerine etkisinin incelendiği deneysel çalışmalar ve sonuçları

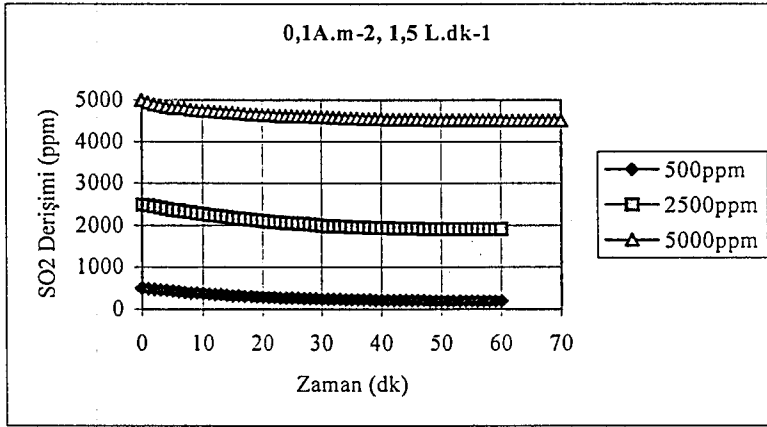
Sülfürik asit derişiminin, gaz akış hızının ve akım yoğunluğunun sabit tutulduğu çalışmalarda üç farklı SO<sub>2</sub> başlangıç derişimi kullanılarak, başlangıç derişiminin giderime, akım verimine ve enerji tüketimine etkisi incelenmiştir. Çizelge 5.1-5.3'de verilen deneysel çalışma sonuçlarına göre 500, 2500 ve 5000 ppm başlangıç SO<sub>2</sub> derişimi için SO<sub>2</sub> derişimindeki değişimler Şekil 5.48-50,54-56,60-62'de, yüzde giderimler Şekil 5.51-57-63'de, akım verimleri Şekil 5.52-58-64'de ve enerji tüketimleri de Şekil 5.53-59-65'de kıyaslanmıştır.

#### 5.1.3.1 0,1A.m<sup>-2</sup> akım yoğunluğunda SO<sub>2</sub>'in başlangıç derişiminin giderim, akım verimi ve enerji tüketimi üzerine etkisinin incelendiği deneysel çalışmalar ve sonuçları

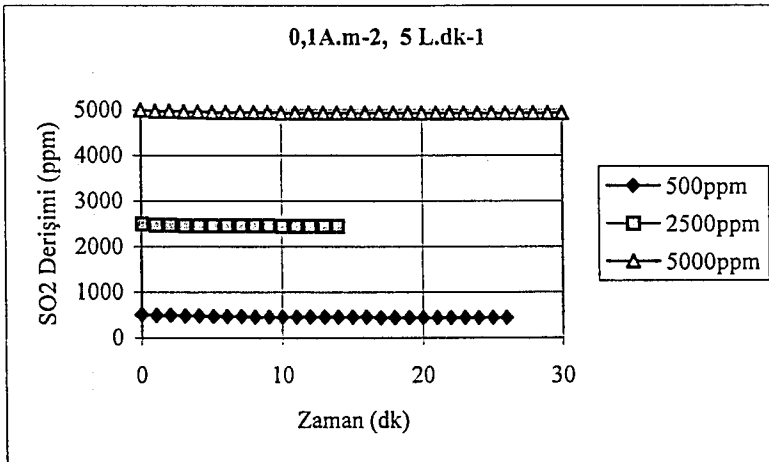
Akım yoğunluğu 0,1A.m<sup>-2</sup> olarak sabit tutularak yapılan deneysel çalışmalarda başlangıç SO<sub>2</sub> derişimi ile çıkış SO<sub>2</sub> derişimindeki değişimler Şekil 5.48-5.50'de, giderim, akım verimi ve enerji tüketimi değişimleri Şekil 5.51-5.53'de verilmiştir.



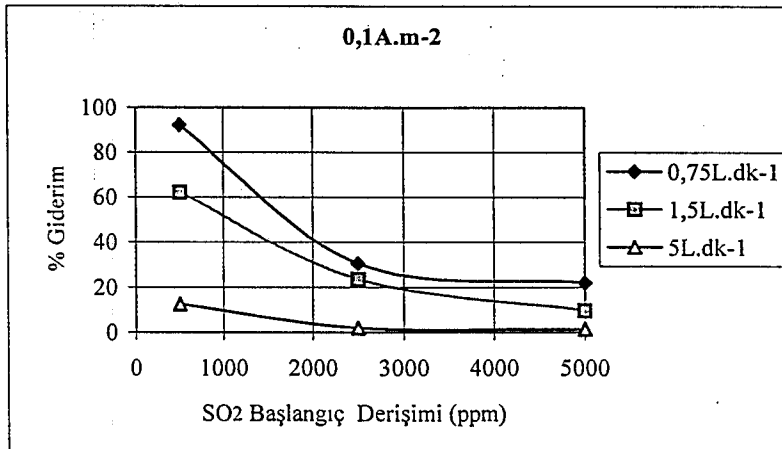
Şekil 5.48: Başlangıç SO<sub>2</sub> derişiminin 0,1A.m<sup>-2</sup> akım yoğunluğunda ve 0,75L.dk<sup>-1</sup> gaz akış hızında derişim değişimine etkisi



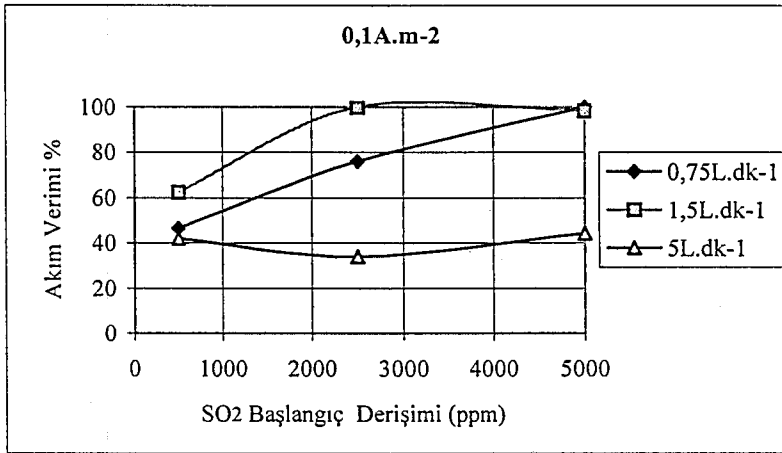
Şekil 5.49: Başlangıç SO<sub>2</sub> derişiminin 0,1A.m<sup>-2</sup> akım yoğunluğunda ve 1,5L.dk<sup>-1</sup> gaz akış hızında derişim değişimine etkisi



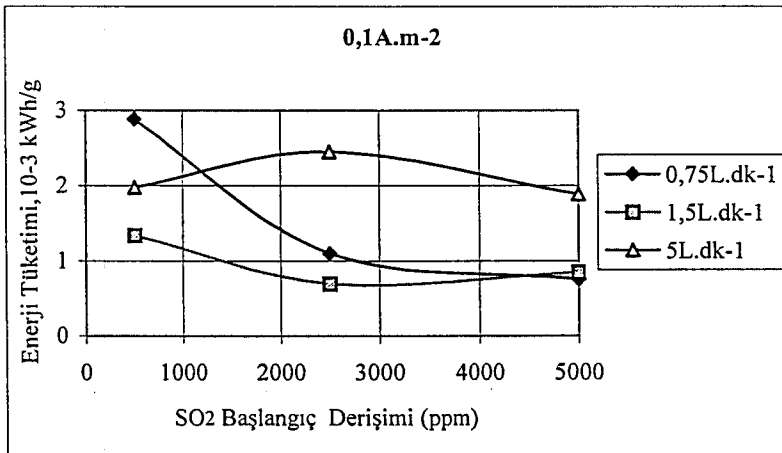
Şekil 5.50: Başlangıç SO<sub>2</sub> derişiminin 0,1A.m<sup>-2</sup> akım yoğunluğunda ve 5L.dk<sup>-1</sup> gaz akış hızında derişim değişimine etkisi



Şekil 5.51: SO<sub>2</sub> başlangıç derişiminin 0,1A.m<sup>-2</sup> akım yoğunluğunda % giderime etkisi



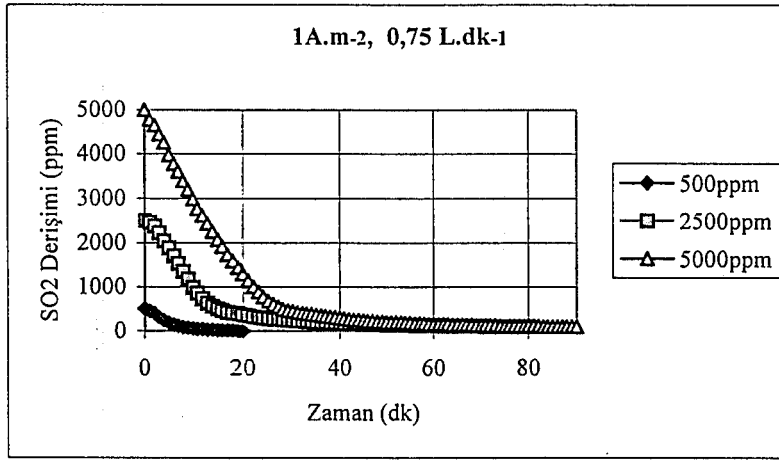
Şekil 5.52: SO<sub>2</sub> başlangıç derişiminin 0,1A.m<sup>-2</sup> akım yoğunluğunda akım verimine etkisi



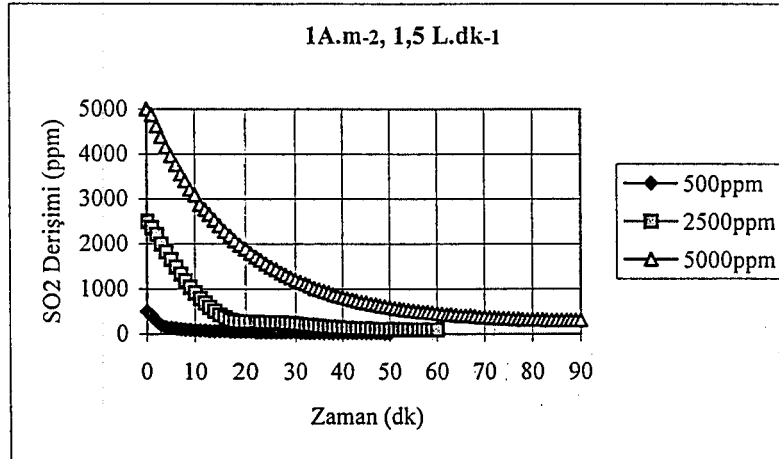
Şekil 5.53: SO<sub>2</sub> başlangıç derişiminin 0,1A.m<sup>-2</sup> akım yoğunluğunda enerji tüketimine etkisi

### 5.1.3.2 $1A.m^{-2}$ akım yoğunluğunda $SO_2$ 'in başlangıç derişiminin giderim, akım verimi ve enerji tüketimi üzerine etkisinin incelendiği deneysel çalışmalar ve sonuçları

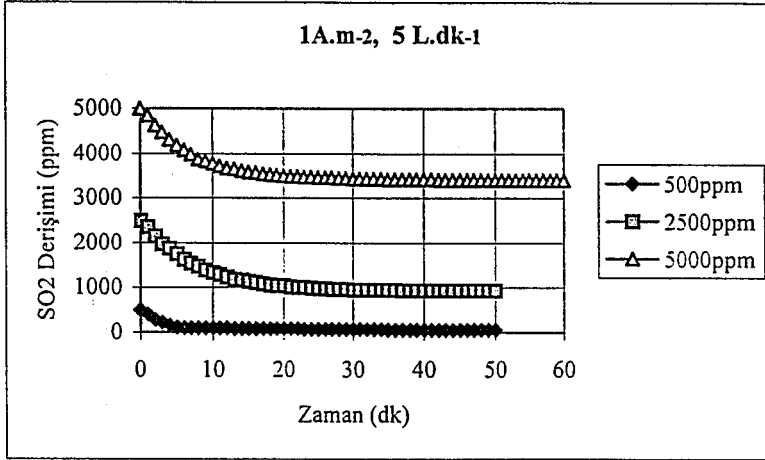
Akım yoğunluğu  $1A.m^{-2}$  olarak sabit tutularak yapılan deneysel çalışmalarda başlangıç  $SO_2$  derişimi ile çıkış  $SO_2$  derişim değişimleri Şekil 5.54-5.56'da, giderim, akım verimi ve enerji tüketimi değişimleri Şekil 5.57-5.59'da karşılaştırılmıştır.



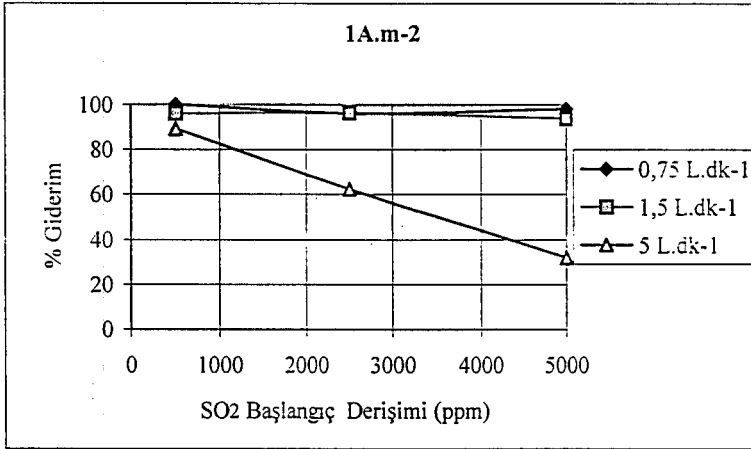
Şekil 5.54 Başlangıç  $SO_2$  derişiminin  $1A.m^{-2}$  akım yoğunluğunda ve  $0,75L.dk^{-1}$  gaz akış hızında derişim değişimine etkisi



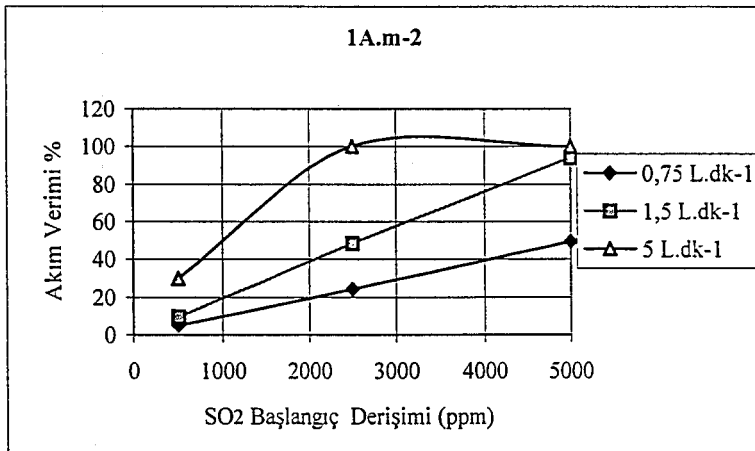
Şekil 5.55: Başlangıç  $SO_2$  derişiminin  $1A.m^{-2}$  akım yoğunluğunda ve  $1,5L.dk^{-1}$  gaz akış hızında derişim değişimine etkisi



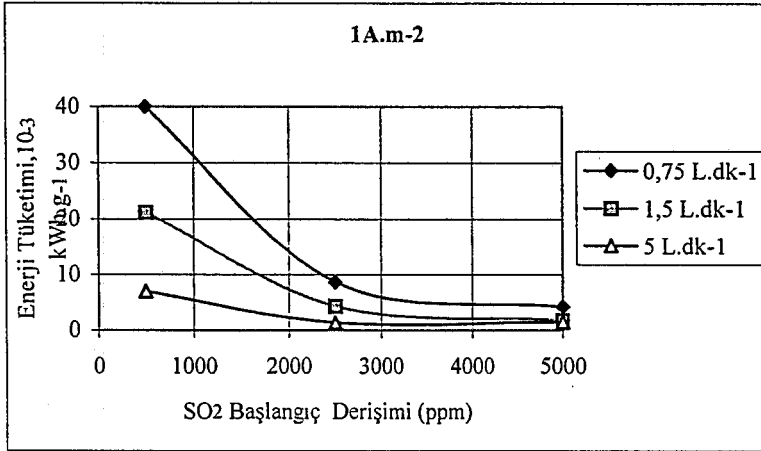
Şekil 5.56 Başlangıç  $\text{SO}_2$  derişiminin  $1\text{A.m}^{-2}$  akım yoğunluğunda ve  $5\text{L.dk}^{-1}$  gaz akış hızında derişim değişimine etkisi



Şekil 5.57:  $\text{SO}_2$  başlangıç derişiminin  $1\text{A.m}^{-2}$  akım yoğunluğunda % giderime etkisi



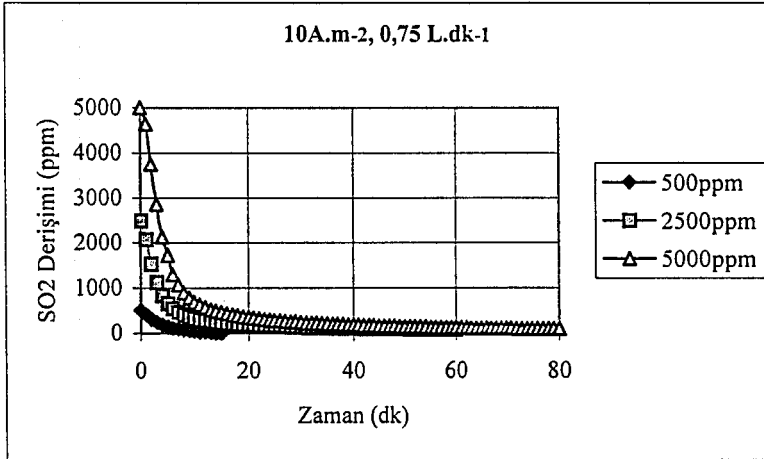
Şekil 5.58  $\text{SO}_2$  başlangıç derişiminin  $1\text{A.m}^{-2}$  akım yoğunluğunda akım verimine etkisi



Şekil 5.59 SO<sub>2</sub> başlangıç derişiminin 1A.m<sup>-2</sup> akım yoğunluğunda enerji tüketimine etkisi

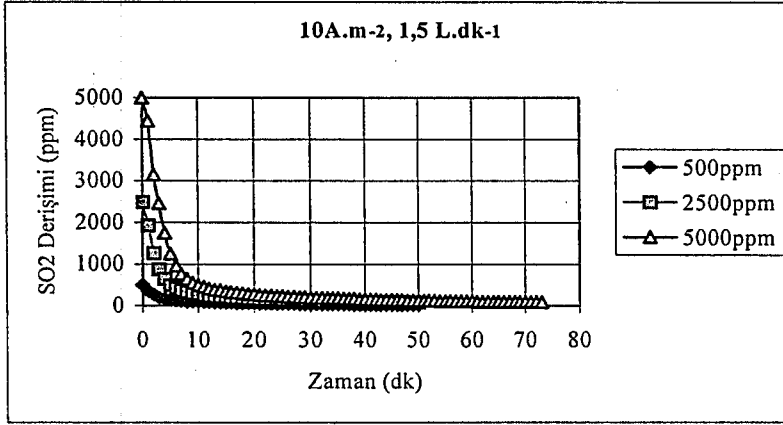
### 5.1.3.3 10A.m<sup>-2</sup> akım yoğunluğunda SO<sub>2</sub>'in başlangıç derişiminin giderim, akım verimi ve enerji tüketimi üzerine etkisinin incelendiği deneysel çalışmalar ve sonuçları

Akım yoğunluğu 10A.m<sup>-2</sup> olarak sabit tutularak yapılan deneysel çalışmalarda başlangıç SO<sub>2</sub> derişimi ile çıkış SO<sub>2</sub> derişim değerlerinin değişimi Şekil 5.60-5.62'de, giderim, akım verimi ve enerji tüketimi değişimleri Şekil 5.63-5.65'de verilmiştir.

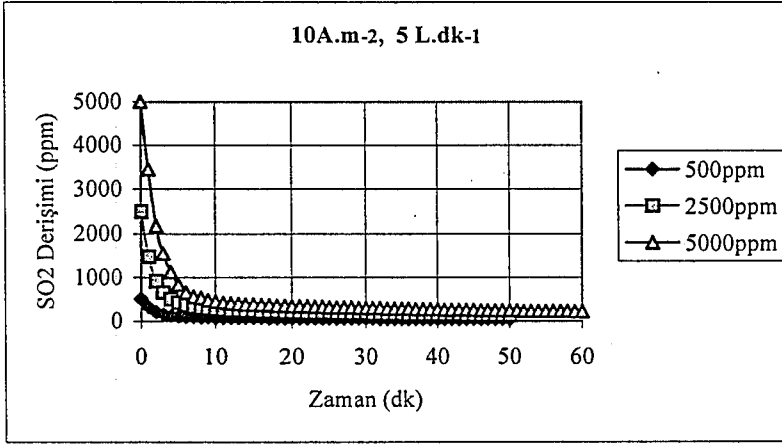


Şekil 5.60: Başlangıç SO<sub>2</sub> derişiminin 10A.m<sup>-2</sup> akım yoğunluğunda ve 0,75L.dk<sup>-1</sup> gaz akış hızında derişim değişimine etkisi

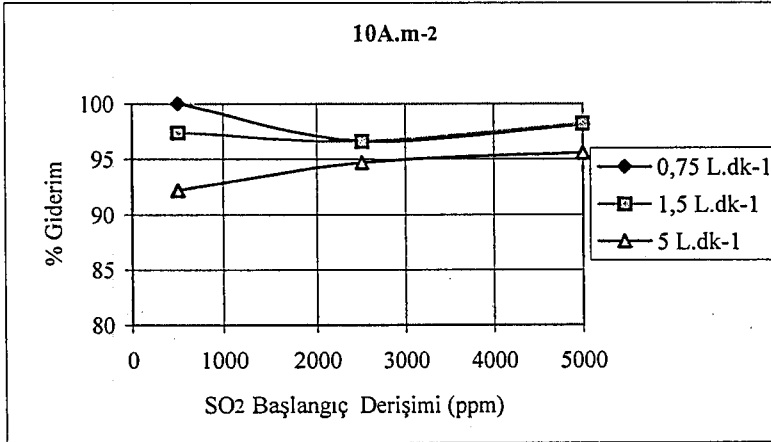




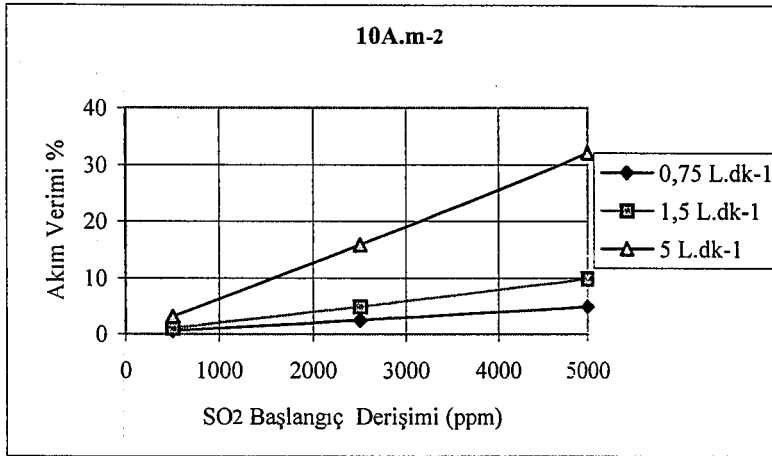
Şekil 5.61: Başlangıç SO<sub>2</sub> derişiminin 10A.m<sup>-2</sup> akım yoğunluğunda ve 1,5L.dk<sup>-1</sup> gaz akış hızında derişim değişimine etkisi



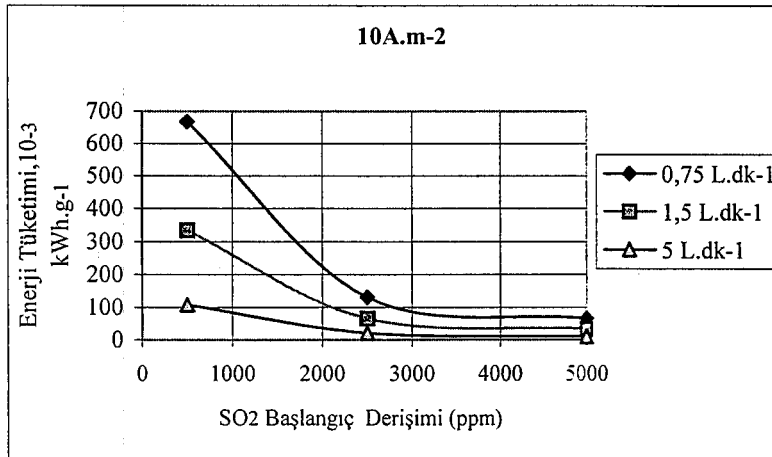
Şekil 5.62: Başlangıç SO<sub>2</sub> derişiminin 10A.m<sup>-2</sup> akım yoğunluğunda ve 5L.dk<sup>-1</sup> gaz akış hızında derişim değişimine etkisi



Şekil 5.63: SO<sub>2</sub> başlangıç derişiminin 10A.m<sup>-2</sup> akım yoğunluğunda % giderime etkisi



Şekil 5.64: SO<sub>2</sub> başlangıç derişiminin 10A.m<sup>-2</sup> akım yoğunluğunda akım verimine etkisi



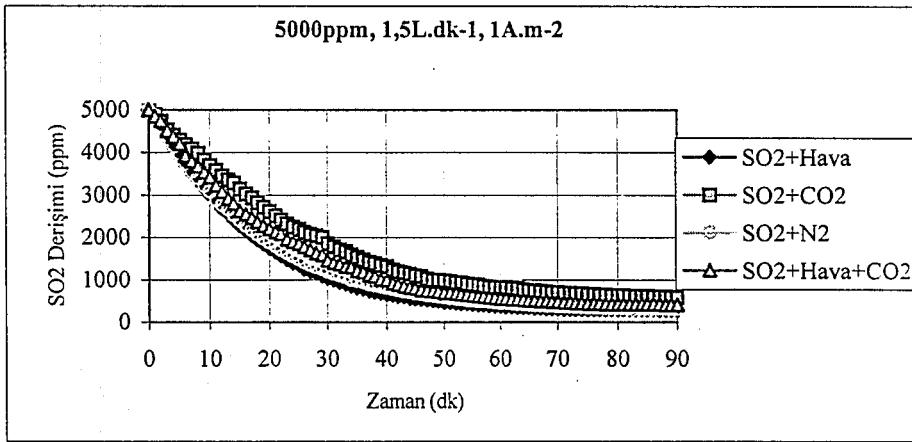
Şekil 5.65: SO<sub>2</sub> 'in başlangıç derişiminin 10A.m<sup>-2</sup> akım yoğunluğunda enerji tüketimine etkisi

#### 5.1.4 Gaz karışımındaki bileşenlerinin giderim üzerine etkisinin incelendiği deneysel çalışmalar ve sonuçları

Deneysel çalışmalarda gaz karışımını oluşturmak için çoğunlukla SO<sub>2</sub> ile birlikte azot gazı kullanılmıştır. Çalışmanın bu bölümünde ise azot gazının yerine hava, CO<sub>2</sub> ve yaklaşık %5 kükürt içeren kömürün yakılması sonucu oluşan baca gazı (%15CO<sub>2</sub>, %0,5 SO<sub>2</sub>, bal. Hava) kullanılarak, SO<sub>2</sub> içeriği 5000 ppm derişiminde, 1,5L.dk<sup>-1</sup> gaz akış hızında ve 1A.m<sup>-2</sup> de denenmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 5.4'de ve Şekil 5.66'da verilmiştir.

Çizelge 5.4: Gaz karışım bileşenlerinin  $1A.m^{-2}$ ,  $5000ppm$  ve  $1,5L.dk^{-1}$  gaz akış hızı şartlarında sonuçlarının karşılaştırılması

| Gaz Karışımı                           | Gerilim<br>V | Son Derişim<br>ppm | Giderim<br>% | Akım Verimi<br>% | Enerji Tüketimi, $10^{-3}$ |                     |
|--|--------------|--------------------|--------------|------------------|----------------------------|---------------------|
|  |              |                    |              |                  | KWh.g <sup>-1</sup>        | kWh.m <sup>-3</sup> |
| SO <sub>2</sub> +N <sub>2</sub>        | 2            | 305                | 93,9         | 94,3             | 1,76                       | 22,2                |
| SO <sub>2</sub> + Hava                 | 1,8          | 289                | 94,2         | 94,6             | 1,59                       | 20                  |
| SO <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub>      | 2,3          | 590                | 88,2         | 88,6             | 2,17                       | 25,5                |
| SO <sub>2</sub> +CO <sub>2</sub> +Hava | 2            | 415                | 91,2         | 92,1             | 1,82                       | 22,2                |



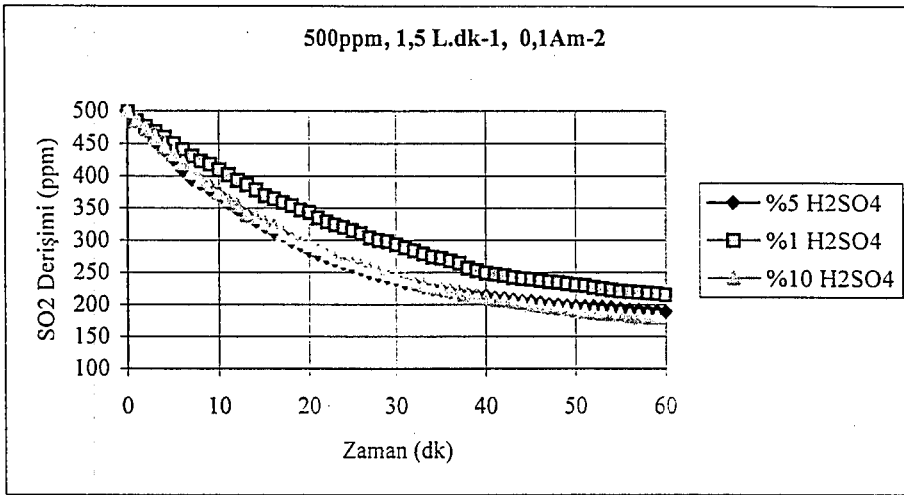
Şekil 5.66:  $1A.m^{-2}$ ,  $5000ppm$  ve  $1,5L.dk^{-1}$  gaz akış hızı şartlarında derişim değerlerinin gaz karışım bileşenleri ile değişimi

### 5.1.5 Sülfürik asit derişiminin giderim üzerine etkisinin incelendiği deneysel çalışmalar ve sonuçları

Deneysel çalışmaların çoğunda elektrolit çözeltisi olarak %5 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kullanılmıştır. Çalışmanın bu bölümünde ise %5'lik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> yanında %10 ve %1'lik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltileri 500 ppm SO<sub>2</sub> derişiminde  $1,5L.dk^{-1}$  gaz akış hızında ve  $0,1 A.m^{-2}$  şartlarında kullanılmış ve elde edilen sonuçlar Çizelge 5.5'de ve Şekil 5.67'de verilmiştir.

Çizelge 5.5:  $0,1A.m^{-2}$ ,  $500ppm$  ve  $1,5L.dk^{-1}$  gaz akış hızı şartlarında farklı sülfürik asit derişimlerinin sonuçlarının karşılaştırılması

| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Derişimi<br>% | Gerilim<br>V | Son Derişim<br>ppm | Giderim<br>% | Akım Verimi<br>% | Enerji Tüketimi, 10 <sup>-3</sup> |                     |
|--|--------------|--------------------|--------------|------------------|-----------------------------------|---------------------|
|  |              |                    |              |                  | KWh.g <sup>-1</sup>               | kWh.m <sup>-3</sup> |
| 1  | 1,2          | 204                | 59,2         | 59,5             | 1,69                              | 1,33                |
| 5  | 1            | 189                | 62,2         | 62,5             | 1,34                              | 1,1                 |
| 10   | 1,2          | 179                | 64,2         | 64,5             | 1,55                              | 1,33                |



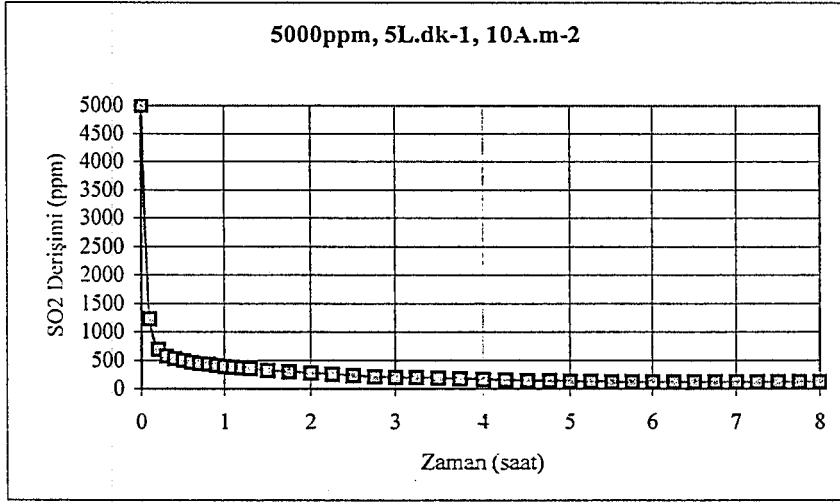
Şekil 5.67:  $500ppm$ ,  $1,5L.dk^{-1}$  ve  $0,1A.m^{-2}$  şartlarında sülfürik asit derişimi ile SO<sub>2</sub> derişim değışimi

### 5.1.6 SO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> derişimindeki değışmelerin uzun zaman boyunca incelendiği deneysel çalışma

Çalışmanın bu bölümünde SO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> derişimindeki değışimler uzun zaman periyodunda gözlenmek istenmiştir. Bunun için  $5000 ppm$  SO<sub>2</sub> derişiminde,  $5L.dk^{-1}$  gaz akış hızında ve  $10A.m^{-2}$  şartlarında %5'lik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektrolit çözeltisi kullanılmış ve 8 saatlik çalışma sonunda SO<sub>2</sub> derişiminin  $117 ppm$ 'e düştüğü ve sabitlendiği gözlenmiş ve yapılan analiz sonucunda da H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> derişiminin %10'a yükseldiği belirlenmiştir. Bu çalışmadaki giderim yüzdesi, akım verimi ve enerji tüketimi değerleri Çizelge 5.6'da ve SO<sub>2</sub> derişimindeki değışimler Şekil 5.68'de verilmiştir.

Çizelge 5.6: 10A.m<sup>-2</sup>, 5000ppm ve 5L.dk<sup>-1</sup> gaz akış hızı şartlarında ve %5 sülfürik asit derişiminde elde edilen sonuçlar

| Gerilim<br>V | Son Derişim<br>ppm | Zaman<br>(saat) | Giderim<br>% | Akım Verimi<br>% | Enerji Tüketimi, 10 <sup>-3</sup> |                     |
|--------------|--------------------|-----------------|--------------|------------------|-----------------------------------|---------------------|
|              |                    |                 |              |                  | kWh.g <sup>-1</sup>               | kWh.m <sup>-3</sup> |
| 3,9          | 117                | 8               | 97,7         | 32,7             | 9,99                              | 130                 |



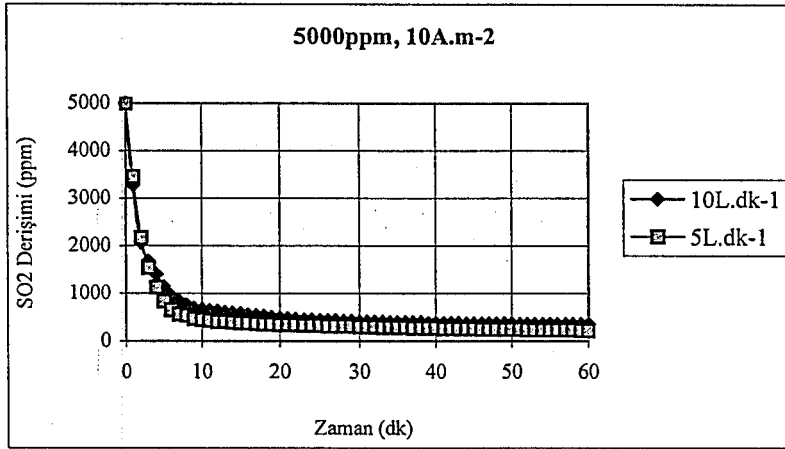
Şekil 5.68: 5000ppm, 5L.dk<sup>-1</sup> ve 10A.m<sup>-2</sup> şartlarında ve %5'lik sülfürik asit çözeltisinde SO<sub>2</sub> derişim değişimi

### 5.1.7 Yüksek gaz akış hızının, SO<sub>2</sub> başlangıç derişiminin ve akım yoğunluğunun giderim, akım verimi ve enerji tüketimi üzerine etkisinin incelendiği deneysel çalışmalar ve sonuçları

Çalışmanın bu bölümünde SO<sub>2</sub> derişimindeki değişimler yüksek gaz akış hızında, SO<sub>2</sub> derişiminde ve akım yoğunluğunda gözlenmek istenmiştir. Gaz akışı 10L.dk<sup>-1</sup> hızında tutulmuş ve elde edilen deneysel sonuçlar (Çizelge 5.7) 5L.dk<sup>-1</sup> gaz akış hızı ile elde edilen sonuçlarla karşılaştırılmıştır (Şekil 5.69).

Çizelge 5.7: 10A.m<sup>-2</sup>, 5000ppm ve %5 sülfürik asit derişiminde 10 L.dk<sup>-1</sup> gaz akış hızında elde edilen sonuçlar

| Gaz Akış<br>HızıL.dk <sup>-1</sup> | Gerilim<br>V | Son Der.<br>ppm | Zaman<br>(saat) | Giderim<br>% | Akım Verimi<br>% | Enerji Tüketimi, 10 <sup>-3</sup> |                     |
|------------------------------------|--------------|-----------------|-----------------|--------------|------------------|-----------------------------------|---------------------|
|                                    |              |                 |                 |              |                  | kWh.g <sup>-1</sup>               | kWh.m <sup>-3</sup> |
| 10                                 | 3,8          | 350             | 1               | 93           | 62,2             | 5,11                              | 63,3                |

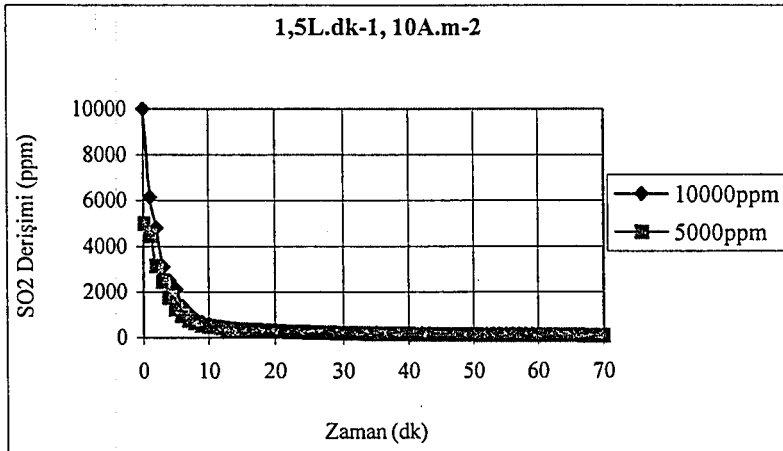


Şekil 5.69: 10A.m<sup>-2</sup>, 5000ppm ve %5 sülfürik asit derişiminde 10 L.dk<sup>-1</sup> gaz akış hızında elde edilen derişim değışimlerinin 5L.dk<sup>-1</sup> gaz akış hızındaki sonuçlarla karşılaştırılması

Başlangıç derişiminin yükseltildiği çalışmada SO<sub>2</sub> başlangıç derişimi 10000ppm'e çıkarılarak elde edilen sonuçlar (Çizelge 5.8) aynı şartlarda 5000ppm için elde edilen sonuçlarla karşılaştırılmıştır (Şekil 5.70).

Çizelge 5.8: 10A.m<sup>-2</sup>, 1,5 L.dk<sup>-1</sup> gaz akış hızında ve %5 sülfürik asit derişiminde 10000ppm derişiminde elde edilen sonuçlar

| Başlangıç Derişimi (ppm) | SO <sub>2</sub> | Gerilim V | Zaman (saat) | Son Der. ppm | Giderim % | Akım Ver. % | Enerji Tüketimi, 10 <sup>-3</sup> kWh.g <sup>-1</sup> kWh.m <sup>-3</sup> |      |
|--------------------------|-----------------|-----------|--------------|--------------|-----------|-------------|---|------|
| 10000                    |                 | 3,7       | 1            | 124          | 98,7      | 19,8        | 15,6  | 41,1 |

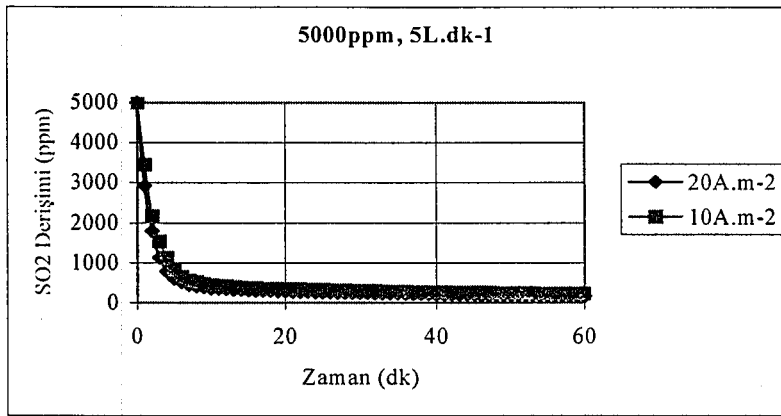


Şekil 5.70: 10A.m<sup>-2</sup>, 1,5 L.dk<sup>-1</sup> gaz akış hızında ve %5 sülfürik asit derişiminde elde edilen derişim değışimlerinin başlangıç SO<sub>2</sub> derişimi ile değışimi

Yüksek akım yoğunluğu olarak  $20\text{A.m}^{-2}$  denenmiş ve elde edilen sonuçlar (Çizelge 5.9) aynı şartlarda  $10\text{A.m}^{-2}$  için elde edilen sonuçlarla karşılaştırılmıştır (Şekil 5.71).

Çizelge 5.9: 5000ppm derişiminde,  $5\text{L.dk}^{-1}$  gaz akış hızında ve %5 sülfürik asit derişiminde  $20\text{A.m}^{-2}$  için elde edilen sonuçlar

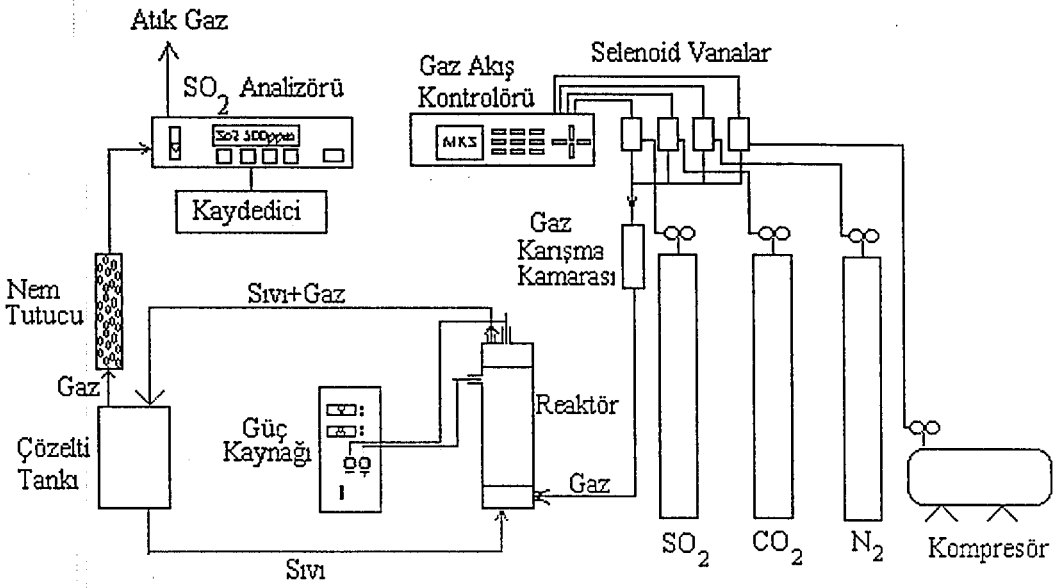
| Akım Yoğ.<br>$\text{A.m}^{-2}$ | Gerilim<br>V | Son Derişim<br>ppm | Zaman<br>(saat) | Giderim<br>% | Akım Ver.<br>% | Enerji Tüketimi, $10^{-3}$<br>$\text{kWh.g}^{-1}$ | $\text{kWh.m}^{-3}$ |
|--------------------------------|--------------|--------------------|-----------------|--------------|----------------|---|---------------------|
| 20                             | 4,9          | 162                | 1               | 96,7         | 16,2           | 25,3  | 326                 |



Şekil 5.71: 5000ppm derişiminde,  $5\text{L.dk}^{-1}$  gaz akış hızında ve %5 sülfürik asit derişiminde  $20\text{A.m}^{-2}$  ve  $10\text{A.m}^{-2}$  için elde edilen sonuçların karşılaştırılması

## 5.2 Kesikli Geri Döngülü Deneysel Çalışmalar ve Sonuçları

Bu bölümde 3L hacmindeki elektrolit, çözelti tankından reaktöre farklı akış hızlarında beslenirken, aynı akış yönünde model gaz da geçirilmiştir. Bu çalışmada kullanılan reaktör ve sistem bağlantıları şekil 5.72'de görülmektedir. Şekilde görülen sistemde elektrolit derişiminin denendiği çalışmalar hariç %5'lik sülfürik asit elektrolit kullanılmış, gaz karışım bileşenlerinin denendiği çalışmalar hariç  $2500\text{ppm}$  derişimde  $\text{SO}_2+\text{N}_2$  gaz karışımı ile çalışılmıştır. Çalışmada elektrolit akış hızı, akım yoğunluğu, elektrolit derişimi, gaz karışım bileşenleri, sıcaklık, başlangıç  $\text{SO}_2$  derişiminin etkileri denenmiştir.



Şekil 5.72: Kesikli geri döngülü deneysel düzenek

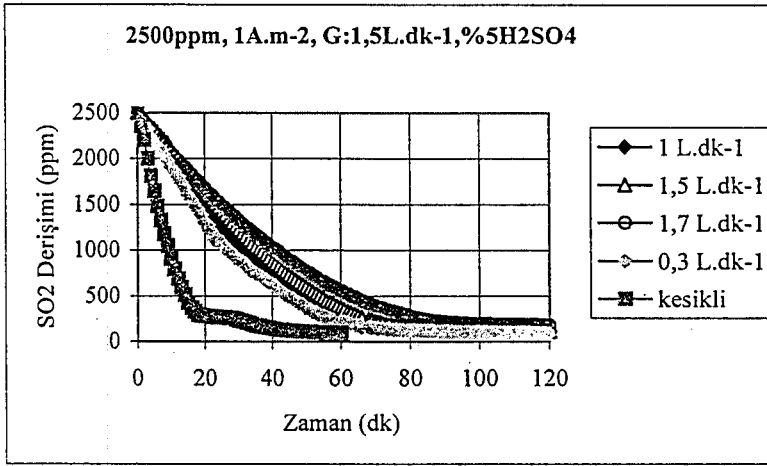
### 5.2.1 Elektrolit akış hızının giderim, akım verimi ve enerji tüketimi üzerine etkisinin incelendiği deneysel çalışmalar ve sonuçları

Çalışmada %5'lik sülfürik asit elektrolit kullanılarak dört farklı elektrolit akış hızı denenmiştir.  $\text{SO}_2$  ve  $\text{N}_2$ 'dan oluşan gaz karışımının akış hızı  $1,5\text{L}\cdot\text{dk}^{-1}$ , derişim 2500ppm ve akım yoğunluğu  $1\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$  iken elektrolit akış hızlarının giderime, enerji tüketimine ve akım verimine etkisi incelenmiştir. Çalışmanın sonucunda elde edilen değerler Çizelge 5.10'da, elektrolit akış hızları ile  $\text{SO}_2$  derişimindeki değişimler Şekil 5.73'de , yüzde giderime etkisi Şekil 5.74'de, akım verimine etkisi Şekil 5.75'de ve enerji tüketimine etkisi Şekil 5.76'da görülmektedir.

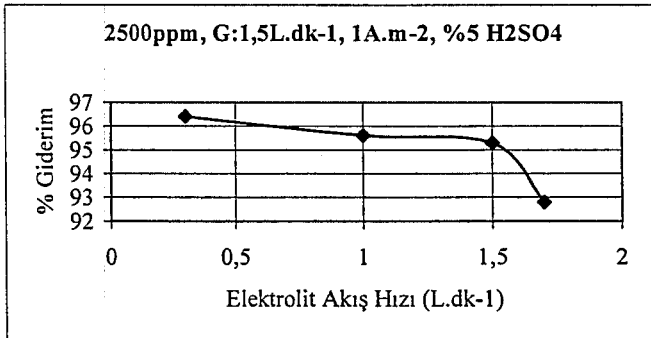


Çizelge 5.10: Dört farklı elektrolit akış hızında elde edilen değerler (SO<sub>2</sub> Der.=2500ppm, Akım Yoğ.=1A.m<sup>-2</sup>, Gaz akış hızı=1,5L.dk<sup>-1</sup>, Elektrolit=%5'lik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

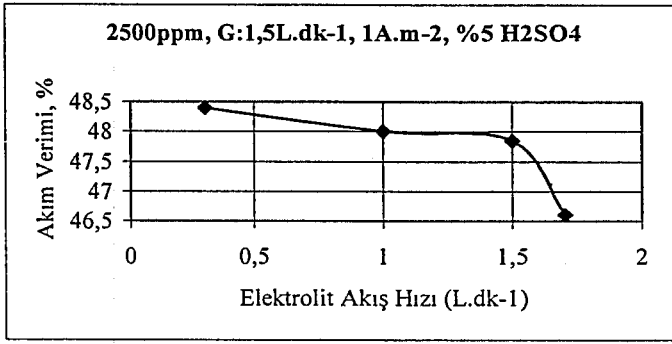
| ELEKTROLİT AKIŞ HIZI L.dk <sup>-1</sup> | GERİLİM Volt | SON SO <sub>2</sub> DER. ppm | GİDERİM % | AKIM VER. % | k <sub>M</sub> ,10 <sup>-5</sup> m.s <sup>-1</sup> | ENERJİ TÜKETİMİ,                     |                                      |
|---|--------------|------------------------------|-----------|-------------|--|--------------------------------------|--------------------------------------|
|   |              |                              |           |             |  | 10 <sup>-3</sup> kWh.g <sup>-1</sup> | 10 <sup>-3</sup> kWh.m <sup>-3</sup> |
| 0,3                                     | 2,3          | 90                           | 96,4      | 48,4        | 2,35   | 3,98                                 | 25,5                                 |
| 1                                       | 2,2          | 111                          | 95,6      | 48          | 2,21   | 3,84                                 | 24,4                                 |
| 1,5                                     | 2,1          | 118                          | 95,3      | 47,9        | 2,16   | 3,68                                 | 23,3                                 |
| 1,7                                     | 2            | 180                          | 92,8      | 46,6        | 1,86   | 3,59                                 | 22,2                                 |



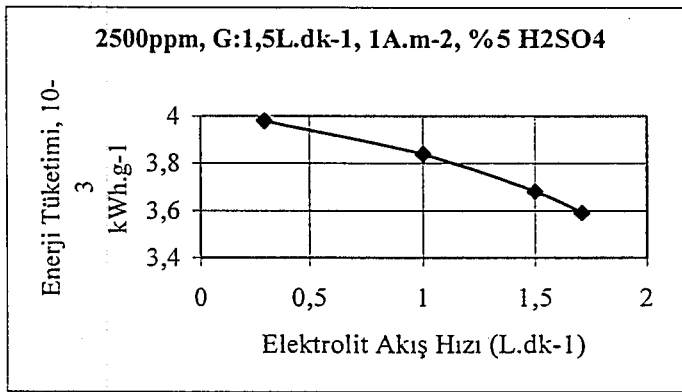
Şekil 5.73: Elektrolit akış hızları ile çıkış SO<sub>2</sub> derişiminin değışimi (Gaz: SO<sub>2</sub>+N<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> Der.=2500ppm, Akım Yoğ.=1A.m<sup>-2</sup>, Gaz akış hızı=1,5L.dk<sup>-1</sup>, Elektrolit=%5'lik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)



Şekil 5.74: Elektrolit akış hızı ile yüzde giderimin değışimi (SO<sub>2</sub> Der.=2500ppm, Akım Yoğ.=1A.m<sup>-2</sup>, Gaz akış hızı=1,5L.dk<sup>-1</sup>, Elektrolit=%5'lik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)



Şekil 5.75: Elektrolit akış hızı ile akım veriminin değişimi (SO<sub>2</sub> Der.=2500ppm, Akım Yoğ.=1A.m<sup>-2</sup>, Gaz akış hızı=1,5L.dk<sup>-1</sup>, Elektrolit=%5'lik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)



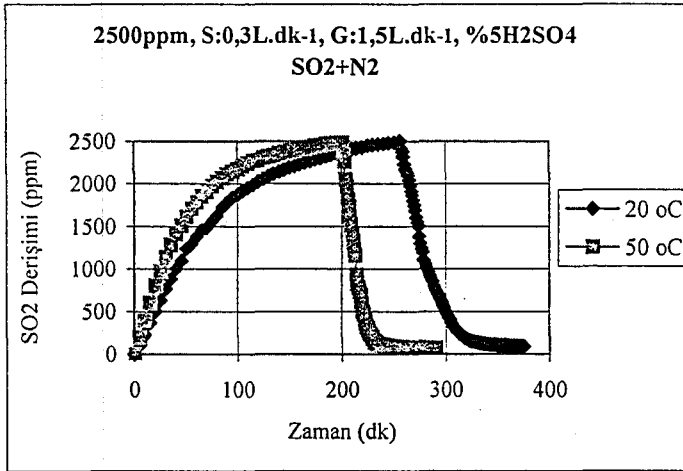
Şekil 5.76: Elektrolit akış hızı ile enerji tüketiminin değişimi (SO<sub>2</sub> Der.=2500ppm, Akım Yoğ.=1A.m<sup>-2</sup>, Gaz akış hızı=1,5L.dk<sup>-1</sup>, Elektrolit=%5'lik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

## 5.2.2 Sıcaklığın giderim, akım verimi ve enerji tüketimi üzerine etkisinin incelendiği deneysel çalışmalar ve sonuçları

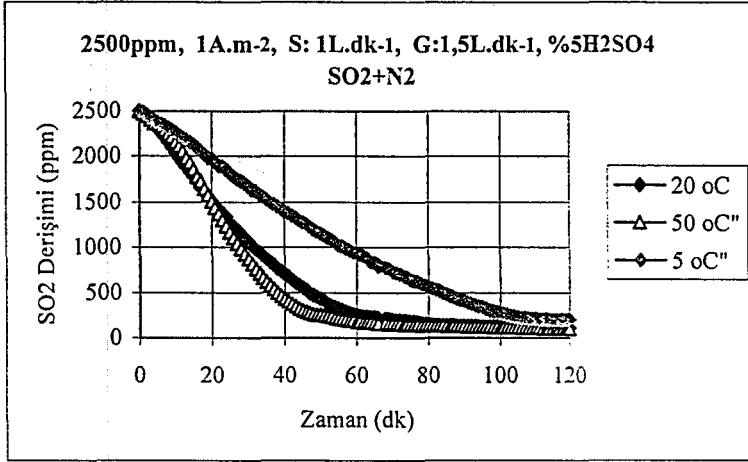
Çalışmada %5'lik sülfürik asit elektroliti kullanılarak iki farklı elektrolit akış hızında (1L.dk<sup>-1</sup> ve 0,3L.dk<sup>-1</sup>) üç farklı sıcaklık (5, 20 ve 50 °C) denenmiştir. 2500 ppm derişimine sahip SO<sub>2</sub> ve N<sub>2</sub> gaz karışımının akış hızı 1,5L.dk<sup>-1</sup> ve akım yoğunluğu 1A.m<sup>-2</sup> şartlarında tutularak elektrolit sıcaklığı ile giderim, enerji tüketimi ve akım verimi değişimi incelenmiştir. Çalışmanın sonucunda elde edilen değerler Çizelge 5.11'de, 20 ve 50 °C'de gaz karışımı ile doyurmanın ardından elektrokimyasal giderim Şekil 5.77'de sıcaklık ile SO<sub>2</sub> derişimindeki değişimler Şekil 5.78 ve 5.79'da, yüzde giderim değişimi Şekil 5.80'de, akım verimi değişimi Şekil 5.81'de ve enerji tüketimi değişimi Şekil 5.82'de görülmektedir.

Çizelge 5.11: Üç farklı sıcaklıkta 0,3 ve 1 L.dk<sup>-1</sup> elektrolit akış hızı için elde edilen değerler (Gaz=SO<sub>2</sub>+N<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> Der.=2500ppm, Akım Yoğ.=1A.m<sup>-2</sup>, Gaz akış hızı=1,5L.dk<sup>-1</sup>, Elektrolit=%5'lik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

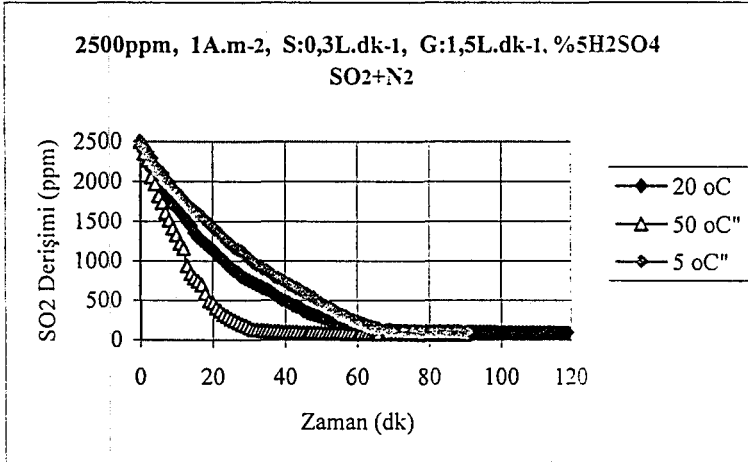
| SIC.<br>°C | ELEK.<br>AKIŞ<br>HIZI<br>L.dk <sup>-1</sup> | GERİLİM<br>Volt | SON SO <sub>2</sub><br>DERİŞİMİ<br>ppm | GİDERİM<br>% | AKIM<br>VER.<br>% | k <sub>M</sub> .<br>10 <sup>-5</sup><br>m.s <sup>-1</sup> | ENERJİ TÜKETİMİ,                        |   |
|------------|---|-----------------|--|--------------|-------------------|---|---|---|
|            |   |                 |  |              |                   |   | 10 <sup>-3</sup><br>kWh.g <sup>-1</sup> | 10 <sup>-3</sup><br>kWh.m <sup>-3</sup> |
| 5          | 1   | 2,0             | 195                                    | 92,2         | 46,3              | 1,81  | 3,62                                    | 22,2                                    |
|            | 0,3   | 1,9             | 105                                    | 95,8         | 48,12             | 2,24  | 3,31                                    | 21,1                                    |
| 20         | 1   | 2,2             | 111                                    | 95,6         | 48                | 2,21  | 3,84                                    | 24,4                                    |
|            | 0,3   | 2,3             | 90                                     | 96,4         | 48,4              | 2,35  | 3,98                                    | 25,5                                    |
| 50         | 1   | 2,2             | 105                                    | 95,8         | 48,1              | 2,25  | 3,83                                    | 24,4                                    |
|            | 0,3   | 2,3             | 70                                     | 97,2         | 48,8              | 2,53  | 3,95                                    | 25,5                                    |



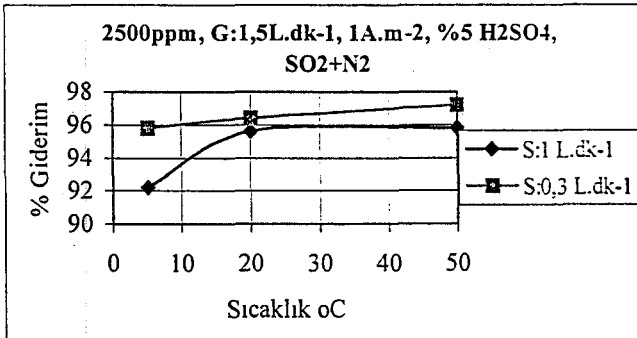
Şekil 5.77: 0,3L.dk<sup>-1</sup> elektrolit ve 1,5L.dk<sup>-1</sup> gaz akış hızında, 20 ve 50°C'de 2500 ppm derişimine sahip SO<sub>2</sub>+N<sub>2</sub> gaz karışımı ile doyurma ve ardından 1A.m<sup>-2</sup>'de elektrokimyasal giderim (SO<sub>2</sub> Der.=2500ppm, Elektrolit=%5'lik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)(şekildeki derişim değerleri gaz fazındaki SO<sub>2</sub> derişim değerleridir)



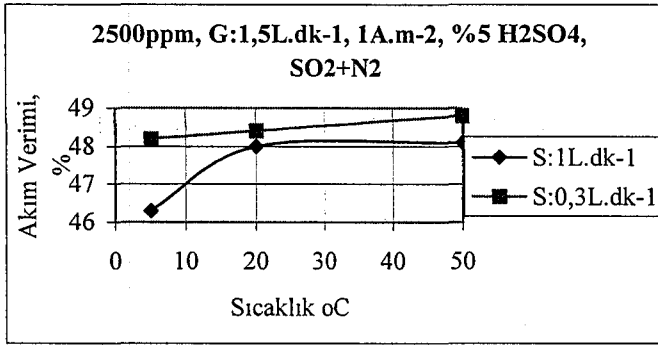
Şekil 5.78: 1L.dk<sup>-1</sup> elektrolit akış hızı için sıcaklık ile çıkış SO<sub>2</sub> derişiminin değişimi (Gaz: SO<sub>2</sub>+N<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> Der.=2500ppm, Akım Yoğ.=1A.m<sup>-2</sup>, Gaz akış hızı=1,5L.dk<sup>-1</sup> Elektrolit=%5'lik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)



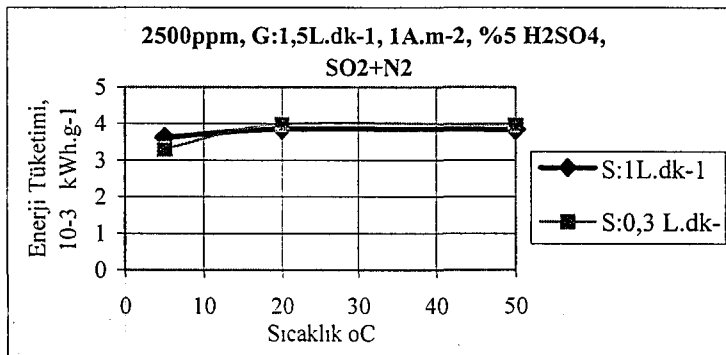
Şekil 5.79: 0,3L.dk<sup>-1</sup> elektrolit akış hızı için sıcaklık ile çıkış SO<sub>2</sub> derişiminin değişimi (Gaz: SO<sub>2</sub>+N<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> Der.=2500ppm, Akım Yoğ.=1A.m<sup>-2</sup>, Gaz akış hızı=1,5L.dk<sup>-1</sup>, Elektrolit=%5'lik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)



Şekil 5.80: Farklı elektrolit akış hızlarında sıcaklık ile giderim veriminin değişimi (Gaz: SO<sub>2</sub>+N<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> Der.=2500ppm, Akım Yoğ.=1A.m<sup>-2</sup>, Gaz akış hızı=1,5L.dk<sup>-1</sup>, Elektrolit=%5'lik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)



Şekil 5.81: Farklı elektrolit akış hızlarında sıcaklık ile akım verimi değişimi (Gaz:  $SO_2+N_2$ ,  $SO_2$  Der.=2500ppm, Akım Yoğ.= $1A.m^{-2}$ , Gaz akış hızı= $1,5L.dk^{-1}$ , Elektrolit=%5'lik  $H_2SO_4$ )

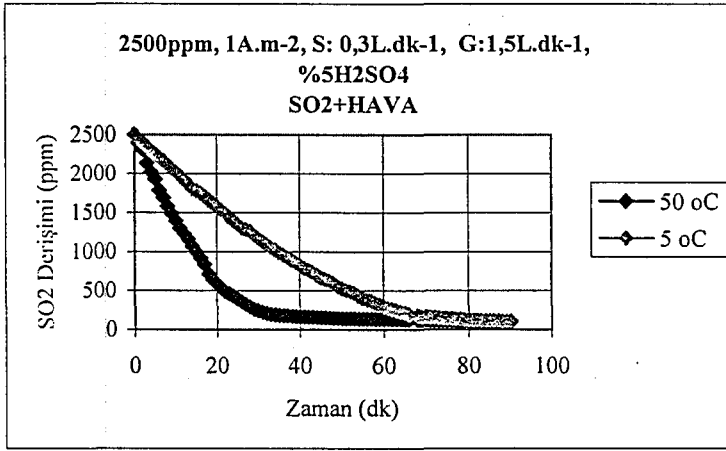


Şekil 5.82: Farklı elektrolit akış hızlarında sıcaklık ile enerji tüketimi değişimi (Gaz:  $SO_2+N_2$ ,  $SO_2$  Der.=2500ppm, Akım Yoğ.= $1A.m^{-2}$ , Gaz akış hızı= $1,5L.dk^{-1}$ , Elektrolit=%5'lik  $H_2SO_4$ )

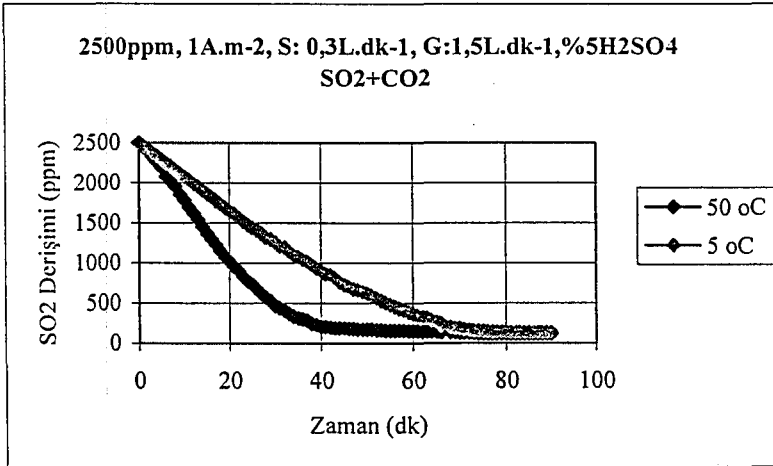
Sıcaklığın etkisinin incelendiği çalışmanın ikinci bölümünde  $SO_2$ +hava ve  $SO_2+CO_2$  gaz karışımları kullanılarak %5'lik sülfürik asit elektroliti ile 5 ve  $50^{\circ}C$ 'de,  $0,3L.dk^{-1}$  elektrolit akış hızında,  $1,5L.dk^{-1}$  gaz akış hızında, 2500ppm derişiminde ve  $1A.m^{-2}$  akım yoğunluğunda sıcaklığın giderime, enerji tüketimine ve akım verimine etkisi incelenmiştir. Çalışmanın sonucunda elde edilen değerler Çizelge 5.12'de, sıcaklık ile  $SO_2$  derişimindeki değişimler Şekil 5.83 ve 5.84'de, yüzde giderime etkisi Şekil 5.85'de, akım verimine etkisi Şekil 5.86'da ve enerji tüketimine etkisi Şekil 5.87'de görülmektedir.

Çizelge 5.12: SO<sub>2</sub>+hava ve SO<sub>2</sub>+CO<sub>2</sub> gaz karışımı için farklı sıcaklıklarda elde edilen değerler (SO<sub>2</sub> Der.=2500ppm, Akım Yoğ.=1A.m<sup>-2</sup>, Gaz akış hızı=1,5L.dk<sup>-1</sup>, Elektrolit akış hızı=0,3L.dk<sup>-1</sup>, Elektrolit=%5'lik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

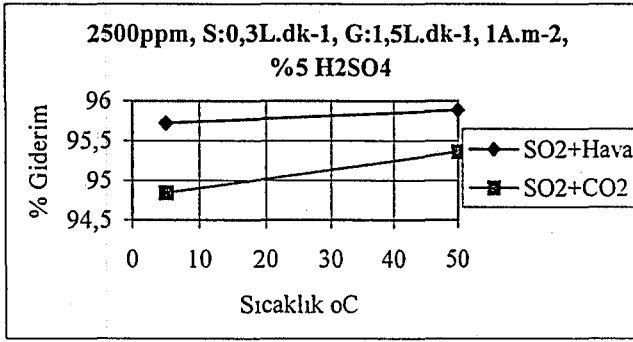
| SIC.<br>°C | GAZ<br>KARIŞIMI                  | GERİLİM<br>Volt | SON SO <sub>2</sub><br>DERİŞİMİ<br>ppm | GİDERİM<br>% | AKIM<br>VER.<br>% | k <sub>M</sub> ,<br>10 <sup>-5</sup><br>m.s <sup>-1</sup> | ENERJİ TÜKETİMİ,<br>10 <sup>-3</sup> |                     |
|------------|----------------------------------|-----------------|--|--------------|-------------------|---|--------------------------------------|---------------------|
|            |                                  |                 |  |              |                   |   | kWh.g <sup>-1</sup>                  | kWh.m <sup>-3</sup> |
| 5          | SO <sub>2</sub> +Hava            | 1,9             | 107                                    | 95,72        | 48,1              | 2,23  | 3,31                                 | 21,1                |
|            | SO <sub>2</sub> +CO <sub>2</sub> | 2,0             | 129                                    | 94,84        | 47,6              | 2,1   | 3,52                                 | 22,2                |
| 50         | SO <sub>2</sub> +Hava            | 2,3             | 103                                    | 95,88        | 48,2              | 2,25  | 4,0                                  | 25,5                |
|            | SO <sub>2</sub> +CO <sub>2</sub> | 2,4             | 116                                    | 95,36        | 47,9              | 2,17  | 4,2                                  | 26,6                |



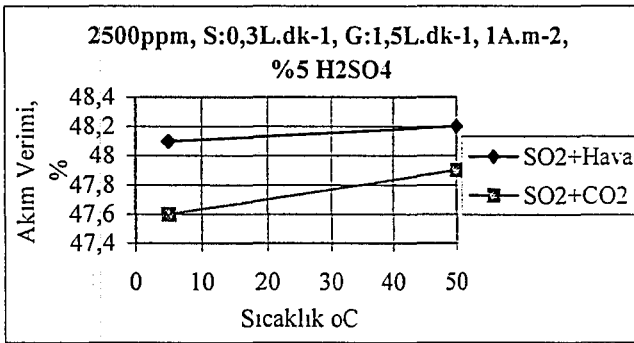
Şekil 5.83: SO<sub>2</sub>+Hava gaz karışımı için sıcaklık ile çıkış SO<sub>2</sub> derişiminin değışimi (SO<sub>2</sub> Der.=2500ppm, Akım Yoğ.=1A.m<sup>-2</sup>, Gaz akış hızı=1,5L.dk<sup>-1</sup>, elektrolit akış hızı=0,3L.dk<sup>-1</sup>, Elektrolit=%5'lik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)



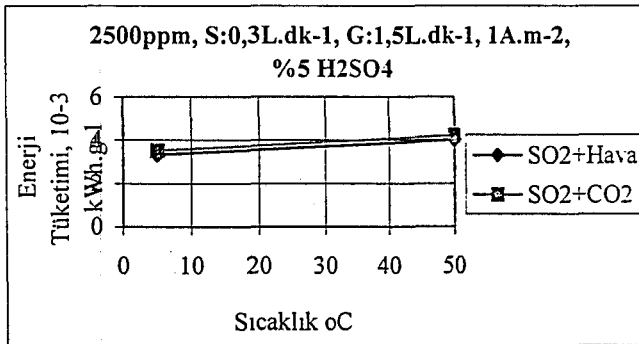
Şekil 5.84: SO<sub>2</sub>+ CO<sub>2</sub> gaz karışımı için sıcaklık ile çıkış SO<sub>2</sub> derişiminin değışimi (SO<sub>2</sub> Der.=2500ppm, Akım Yoğ.=1A.m<sup>-2</sup>, Gaz akış hızı=1,5L.dk<sup>-1</sup>, elektrolit akış hızı=0,3L.dk<sup>-1</sup>, Elektrolit=%5'lik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)



Şekil 5.85: SO<sub>2</sub>+hava ve SO<sub>2</sub>+CO<sub>2</sub> için sıcaklık ile giderim yüzdesinin değişimi (SO<sub>2</sub> Der.=2500ppm, Akım Yoğ.=1A.m<sup>-2</sup>, Gaz akış hızı=1,5L.dk<sup>-1</sup>, elektrolit akış hızı=0,3L.dk<sup>-1</sup>, Elektrolit=%5'lik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)



Şekil 5.86: SO<sub>2</sub>+hava ve SO<sub>2</sub>+CO<sub>2</sub> için sıcaklık ile akım veriminin değişimi (SO<sub>2</sub> Der.=2500ppm, Akım Yoğ.=1A.m<sup>-2</sup>, Gaz akış hızı=1,5L.dk<sup>-1</sup>, elektrolit akış hızı=0,3L.dk<sup>-1</sup>, Elektrolit=%5'lik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)



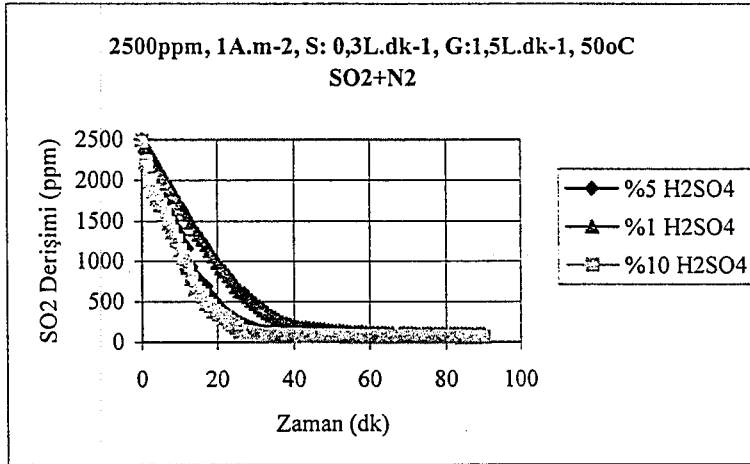
Şekil 5.87: SO<sub>2</sub>+hava ve SO<sub>2</sub>+CO<sub>2</sub> için sıcaklık ile enerji tüketiminin değişimi (SO<sub>2</sub> Der.=2500ppm, Akım Yoğ.=1A.m<sup>-2</sup>, Gaz akış hızı=1,5L.dk<sup>-1</sup>, elektrolit akış hızı=0,3L.dk<sup>-1</sup>, Elektrolit=%5'lik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

### 5.2.3 Elektrolit derişiminin giderim, akım verimi ve enerji tüketimi üzerine etkisinin incelendiği deneysel çalışmalar ve sonuçları

Sulfirik asit yzdesi %1, %5 ve %10'luk derişimlerde 0,3 L.dk<sup>-1</sup> elektrolit akış hızında ve 50°C sıcaklıkta denenmiştir. SO<sub>2</sub> ve N<sub>2</sub> gaz karışımının akış hızı 1,5L.dk<sup>-1</sup>, derişim 2500ppm ve akım yoğunluğu 1A.m<sup>-2</sup> iken elektrolit yzdesinin giderime, enerji tüketime ve akım verimine etkisi incelenmiştir. Çalışmanın sonucunda elde edilen değerler izelge 5.13'de, elektrolit yzdesi ile SO<sub>2</sub> derişimindeki değişimler şekil 5.88'de, yzde giderime etkisi şekil 5.89'da, akım verimine etkisi şekil 5.90'da ve enerji tüketime etkisi şekil 5.91'de görölmektedir.

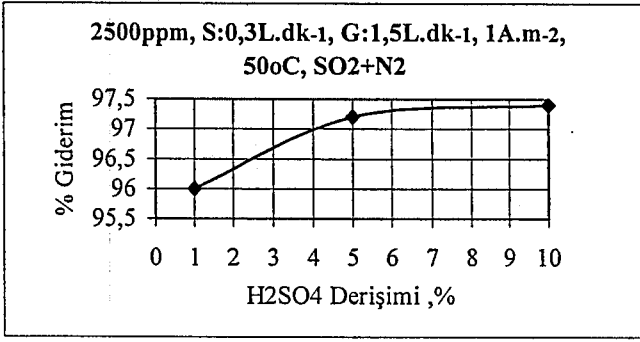
Çizelge 5.13: Farklı elektrolit derişimleri için elde edilen değerler (Gaz=SO<sub>2</sub>+N<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> Der.=2500ppm, Akım Yoğ.=1A.m<sup>-2</sup>, Gaz akış hızı=1,5L.dk<sup>-1</sup>, Sıvı akış hızı=0,3L.dk<sup>-1</sup>, Sic.=50°C)

| ELEK. DER. % | GERİLİM Volt | SON SO <sub>2</sub> DERİŞİMİ ppm | GİDERİM % | AKIM VER. % | k <sub>M</sub> , 10 <sup>-5</sup> m.s <sup>-1</sup> | ENERJİ TÜKETİMİ, 10 <sup>-3</sup> kWh.g <sup>-1</sup> / 10 <sup>-3</sup> kWh.m <sup>-3</sup> |      |
|--------------|--------------|----------------------------------|-----------|-------------|---|--|------|
| 1            | 2,4          | 100                              | 96        | 48,2        | 2,28  | 4,17   | 26,6 |
| 5            | 2,3          | 70                               | 97,2      | 48,8        | 2,53  | 3,95   | 25,5 |
| 10           | 2,2          | 65                               | 97,4      | 48,9        | 2,58  | 3,77   | 24,4 |

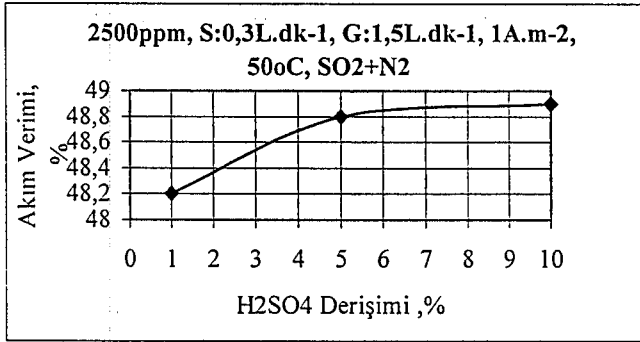


şekil 5.88: 50°C'de elektrolit yzdesi ile ıkış SO<sub>2</sub> derişiminin değişimi (Gaz =SO<sub>2</sub>+N<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> Der.=2500ppm, Akım Yoğ.=1A.m<sup>-2</sup>, Gaz akış hızı=1,5L.dk<sup>-1</sup>, Sıvı akış hızı=0,3L.dk<sup>-1</sup>, Sic.=50°C)

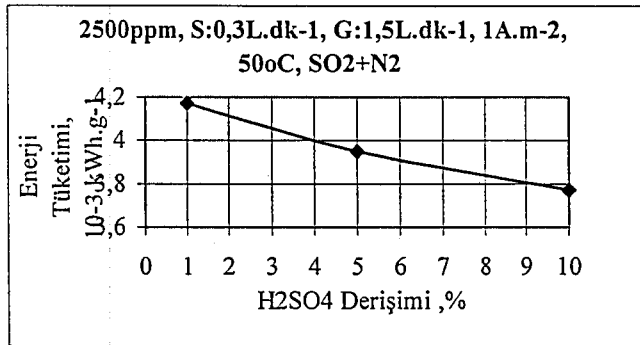




Şekil 5.89: Elektrolit yüzdesi ile giderim yüzdesinin değişimi (Gaz =SO<sub>2</sub>+N<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> Der.=2500ppm, Akım Yoğ.=1A.m<sup>-2</sup>, Gaz akış hızı=1,5L.dk<sup>-1</sup>, Sıvı akış hızı=0,3L.dk<sup>-1</sup>, Sıc.=50°C)



Şekil 5.90: Elektrolit yüzdesi ile akım veriminin değişimi (Gaz =SO<sub>2</sub>+N<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> Der.=2500ppm, Akım Yoğ.=1A.m<sup>-2</sup>, Gaz akış hızı=1,5L.dk<sup>-1</sup>, Sıvı akış hızı=0,3L.dk<sup>-1</sup>, Sıc.=50°C)



Şekil 5.91: Elektrolit yüzdesi ile enerji tüketiminin değişimi (Gaz =SO<sub>2</sub>+N<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> Der.=2500ppm, Akım Yoğ.=1A.m<sup>-2</sup>, Gaz akış hızı=1,5L.dk<sup>-1</sup>, Sıvı akış hızı=0,3L.dk<sup>-1</sup>, Sıc.=50°C)

### 5.2.4 Gaz karışım bileşenlerinin giderim, akım verimi ve enerji tüketimi üzerine etkisinin incelendiği deneysel çalışmalar ve sonuçları

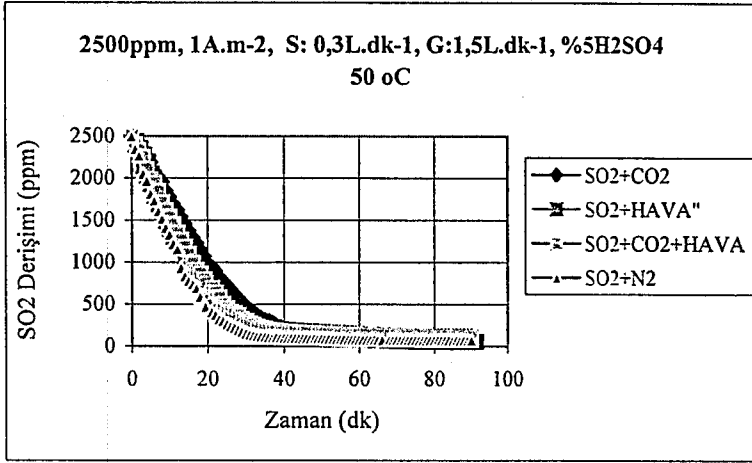
Gaz karışım bileşenlerinin etkisinin incelenmesi için çalışmada SO<sub>2</sub> ve N<sub>2</sub> gaz karışımının yanında SO<sub>2</sub>+Hava, SO<sub>2</sub>+CO<sub>2</sub> ve yaklaşık %2,5 kükürtlü kömürün yanmasından oluşan SO<sub>2</sub>+CO<sub>2</sub>+hava karışımı kullanılmıştır. Gaz akış hızı 1,5L.dk<sup>-1</sup>, sıvı akış hızı 0,3L.dk<sup>-1</sup>, derişim 2500ppm ve akım yoğunluğu 1A.m<sup>-2</sup> iken gaz bileşenlerinin giderime, enerji tüketimine ve akım verimine etkisi incelenmiştir. Çalışmada 50 ve 5 °C için elde edilen değerler Çizelge 5.14'de ve Çizelge 5.15'de elektrolit yüzdesi ile SO<sub>2</sub> derişimindeki değişimler Şekil 5.92 ve 5.93'de yüzde giderime etkisi Şekil 5.94'de, akım verimine etkisi Şekil 5.95'de ve enerji tüketimine etkisi Şekil 5.96'da görülmektedir.

Çizelge 5.14: Farklı gaz karışım bileşenleri için 50 °C'de elde edilen değerler (SO<sub>2</sub> Der.=2500ppm, Akım Yoğ.=1A.m<sup>-2</sup>, Gaz akış hızı=1,5L.dk<sup>-1</sup>, Sıvı akış hızı=0,3L.dk<sup>-1</sup>, Elektrolit=%5 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

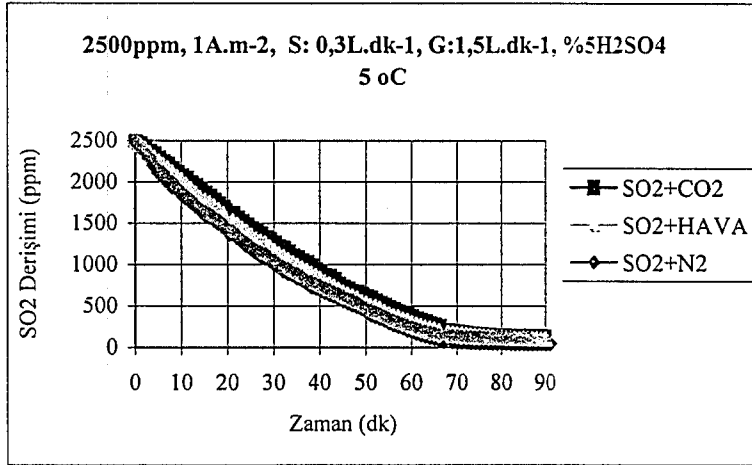
| GAZ KAR.                                  | GERİLİM<br>Volt | SON SO <sub>2</sub><br>DERİŞİM<br>ppm | GİDERİM<br>% | AKIM<br>VER.<br>% | k <sub>M</sub> ,<br>10 <sup>-5</sup><br>m.s <sup>-1</sup> | ENERJİ TÜKETİMİ,                        |   |
|---|-----------------|---------------------------------------|--------------|-------------------|---|---|---|
|   |                 |                                       |              |                   |   | 10 <sup>-3</sup><br>kWh.g <sup>-1</sup> | 10 <sup>-3</sup><br>kWh.m <sup>-3</sup> |
| SO <sub>2</sub> +N <sub>2</sub>           | 2,3             | 70                                    | 97,2         | 48,8              | 2,53  | 3,95                                    | 25,5                                    |
| SO <sub>2</sub> +Hava                     | 2,3             | 103                                   | 95,8         | 48,2              | 2,25  | 4,0                                     | 25,5                                    |
| SO <sub>2</sub> +CO <sub>2</sub>          | 2,4             | 116                                   | 95,4         | 47,9              | 2,17  | 4,2                                     | 26,6                                    |
| SO <sub>2</sub> +Hava+<br>CO <sub>2</sub> | 2,3             | 112                                   | 95,5         | 48                | 2,19  | 4,02                                    | 25,5                                    |

Çizelge 5.15: Farklı gaz karışım bileşenleri için 5 °C'de elde edilen değerler (SO<sub>2</sub> Der.=2500ppm, Akım Yoğ.=1A.m<sup>-2</sup>, Gaz akış hızı=1,5L.dk<sup>-1</sup>, Sıvı akış hızı=0,3L.dk<sup>-1</sup>, Elektrolit=%5 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

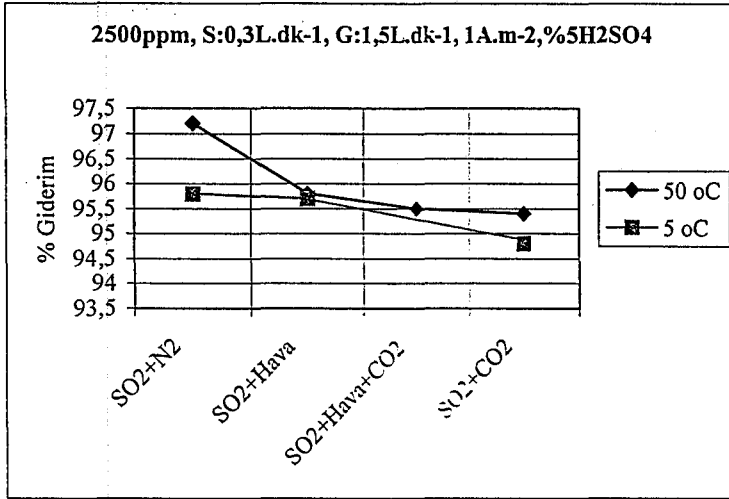
| GAZ KAR.                         | GERİLİM<br>Volt | SON SO <sub>2</sub><br>DERİŞİM<br>ppm | GİDERİM<br>% | AKIM<br>VER.<br>% | k <sub>M</sub> ,<br>10 <sup>-5</sup><br>m.s <sup>-1</sup> | ENERJİ TÜKETİMİ,                        |   |
|----------------------------------|-----------------|---------------------------------------|--------------|-------------------|---|---|---|
|                                  |                 |                                       |              |                   |   | 10 <sup>-3</sup><br>kWh.g <sup>-1</sup> | 10 <sup>-3</sup><br>kWh.m <sup>-3</sup> |
| SO <sub>2</sub> +N <sub>2</sub>  | 1,9             | 105                                   | 95,8         | 48,1              | 2,24  | 3,31                                    | 21,1                                    |
| SO <sub>2</sub> +Hava            | 1,9             | 107                                   | 95,7         | 48,1              | 2,23  | 3,31                                    | 21,1                                    |
| SO <sub>2</sub> +CO <sub>2</sub> | 2,0             | 129                                   | 94,8         | 47,6              | 2,1   | 3,52                                    | 22,2                                    |



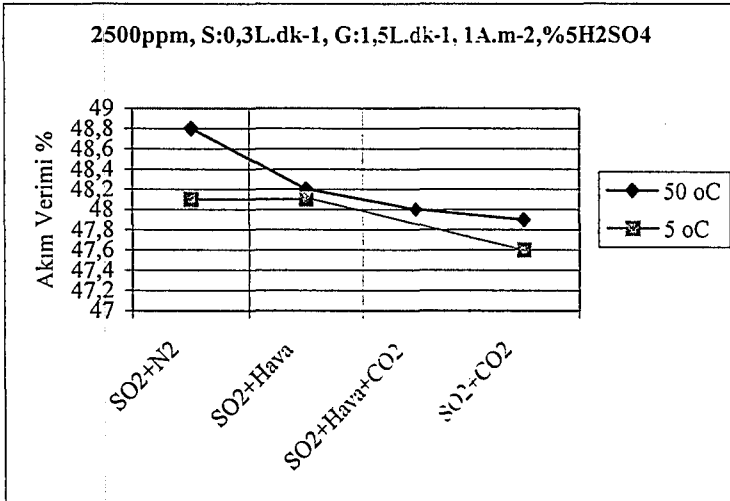
Şekil 5.92: 50°C'de farklı gaz karışım bileşenleri için çıkış SO<sub>2</sub> derişiminin değişimi (SO<sub>2</sub> Der.=2500ppm, Akım Yoğ.=1A.m<sup>-2</sup>, Gaz akış hızı=1,5L.dk<sup>-1</sup>, Sıvı akış hızı=0,3L.dk<sup>-1</sup>, Elektrolit=%5 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)



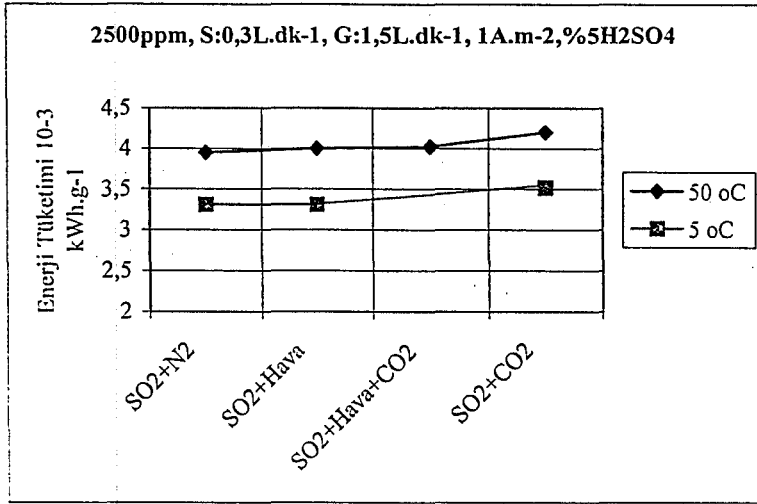
Şekil 5.93: 5°C'de farklı gaz karışım bileşenleri için çıkış SO<sub>2</sub> derişiminin değişimi (SO<sub>2</sub> Der.=2500ppm, Akım Yoğ.=1A.m<sup>-2</sup>, Gaz akış hızı=1,5L.dk<sup>-1</sup>, Sıvı akış hızı=0,3L.dk<sup>-1</sup>, Elektrolit=%5 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)



Şekil 5.94: 50 ve 5°C'de farklı gaz karışım bileşenleri için %giderimin değişimi (SO<sub>2</sub> Der.=2500ppm, Akım Yoğ.=1A.m<sup>-2</sup>, Gaz akış hızı=1,5L.dk<sup>-1</sup>, Sıvı akış hızı=0,3L.dk<sup>-1</sup>, Elektrolit=%5 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)



Şekil 5.95: 50 ve 5°C'de farklı gaz karışım bileşenleri ile akım veriminin değişimi (SO<sub>2</sub> Der.=2500ppm, Akım Yoğ.=1A.m<sup>-2</sup>, Gaz akış hızı=1,5L.dk<sup>-1</sup>, Sıvı akış hızı=0,3L.dk<sup>-1</sup>, Elektrolit=%5 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)



Şekil 5.96: 50 ve 5°C'de farklı gaz karışım bileşenleri ile enerji tüketiminin değişimi (SO<sub>2</sub> Der.=2500ppm, Akım Yoğ.=1A.m<sup>-2</sup>, Gaz akış hızı=1,5L.dk<sup>-1</sup>, Sıvı akış hızı=0,3L.dk<sup>-1</sup>, Elektrolit=%5 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

### 5.2.5 Akım yoğunluğunun giderim, akım verimi ve enerji tüketimi üzerine etkisinin incelendiği deneysel çalışmalar ve sonuçları

Akım yoğunluğunun etkisinin incelendiği çalışmalar üç kısımdan oluşmaktadır. Birinci kısım 20 °C ve 1 ve 13A.m<sup>-2</sup>'de ,1,5L.dk<sup>-1</sup> gaz akış hızında, 1,7L.dk<sup>-1</sup> sıvı akış hızında, 2500ppm derişimde gerçekleştirilmiştir. İkinci kısım 50 °C ve 1 ve 13A.m<sup>-2</sup>'de,1,5L.dk<sup>-1</sup> gaz akış hızında, 0,3L.dk<sup>-1</sup> sıvı akış hızında, 2500ppm derişimde gerçekleştirilmiştir. Üçüncü kısım ise 50 °C ve 10 ve 13A.m<sup>-2</sup>'de,10L.dk<sup>-1</sup> gaz akış hızında, 0,3L.dk<sup>-1</sup> sıvı akış hızında, 2500ppm derişimde gerçekleştirilmiştir. Çalışmada elde edilen değerler Çizelge 5.16, 5.17 ve 5.18'de ve SO<sub>2</sub> derişimindeki değişimler Şekil 5.97, 5.98 ve 5.99'da görülmektedir.

Çizelge 5.16: 20°C'de, 1,7L.dk<sup>-1</sup> sıvı akış hızında, 1,5L.dk<sup>-1</sup> gaz akış hızında ve 1A.m<sup>-2</sup> ve 13 A.m<sup>-2</sup> akım yoğunluklarında elde edilen değerler (SO<sub>2</sub> Der.=2500ppm, Elektrolit=%5 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

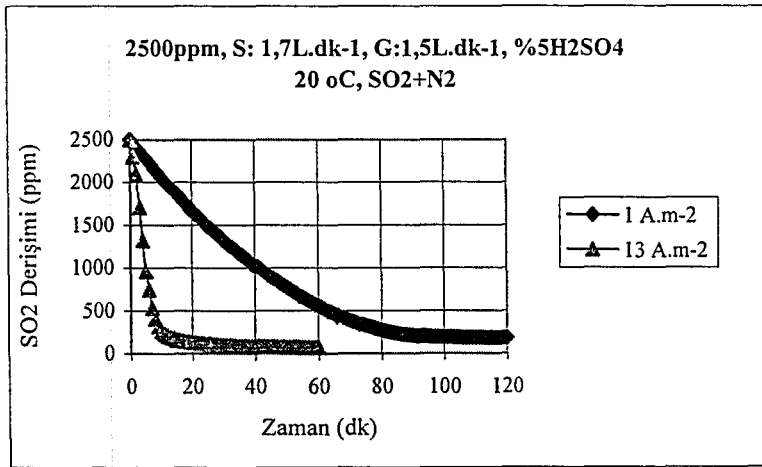
| AKIM<br>YOĞUN.<br>A.m <sup>-2</sup> | GERİLİM<br>Volt | SON SO <sub>2</sub><br>DERİŞİM<br>ppm | GİDERİM<br>% | AKIM<br>VER.<br>% | k <sub>M</sub> ,<br>10 <sup>-5</sup><br>m.s <sup>-1</sup> | ENERJİ TÜKETİMİ,                        |   |
|-------------------------------------|-----------------|---------------------------------------|--------------|-------------------|---|---|---|
|                                     |                 |                                       |              |                   |   | 10 <sup>-3</sup><br>kWh.g <sup>-1</sup> | 10 <sup>-3</sup><br>kWh.m <sup>-3</sup> |
| 1                                   | 2               | 180                                   | 92,8         | 46,6              | 1,86  | 3,59                                    | 22,2                                    |
| 13                                  | 4               | 71                                    | 97,16        | 3,8               | 2,52  | 89,2                                    | 577                                     |

Çizelge 5.17: 50°C'de, 0,3L.dk<sup>-1</sup> sıvı akış hızında, 1,5L.dk<sup>-1</sup> gaz akış hızında ve 1A.m<sup>-2</sup> ve 13 A.m<sup>-2</sup> akım yoğunluklarında elde edilen değerler (SO<sub>2</sub> Der.=2500ppm, Elektrolit=%5 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

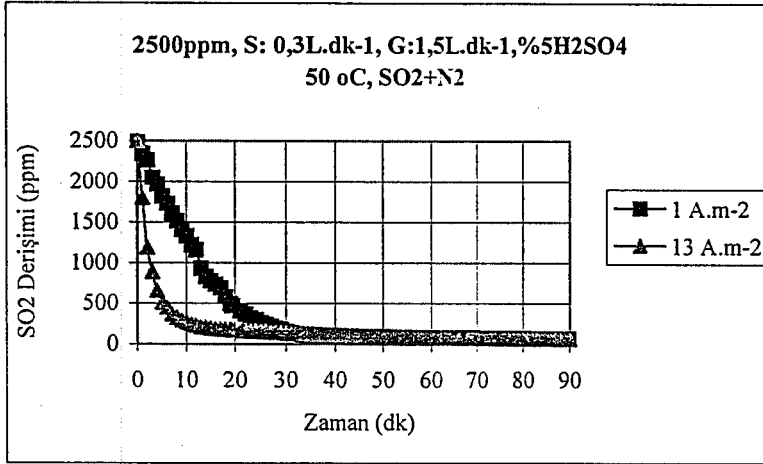
| AKIM<br>YOĞUN.<br>A.m <sup>-2</sup> | GERİLİM<br>Volt | SON SO <sub>2</sub><br>DERİŞİM<br>ppm | GİDERİM<br>% | AKIM<br>VER.<br>% | k <sub>M</sub> ,<br>10 <sup>-5</sup><br>m.s <sup>-1</sup> | ENERJİ TÜKETİMİ,                        |   |
|-------------------------------------|-----------------|---------------------------------------|--------------|-------------------|---|---|---|
|                                     |                 |                                       |              |                   |   | 10 <sup>-3</sup><br>kWh.g <sup>-1</sup> | 10 <sup>-3</sup><br>kWh.m <sup>-3</sup> |
| 1                                   | 2,3             | 70                                    | 97,2         | 48,8              | 2,53  | 3,95                                    | 25,5                                    |
| 13                                  | 4               | 65                                    | 97,4         | 3,76              | 2,58  | 89                                      | 577                                     |

Çizelge 5.18: 50°C'de, 0,3L.dk<sup>-1</sup> sıvı akış hızında, 10L.dk<sup>-1</sup> gaz akış hızında ve 10A.m<sup>-2</sup> ve 13 A.m<sup>-2</sup> akım yoğunluklarında elde edilen değerler (SO<sub>2</sub> Der.=2500ppm, Elektrolit=%5 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

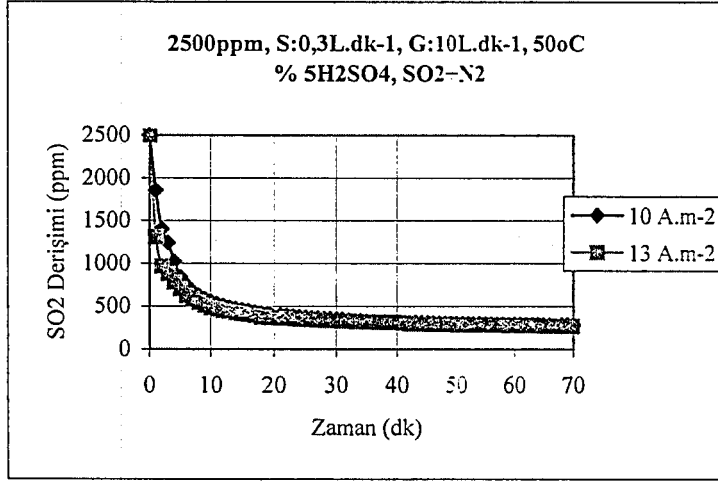
| AKIM<br>YOĞUN.<br>A.m <sup>-2</sup> | GERİLİM<br>Volt | SON SO <sub>2</sub><br>DERİŞİM<br>ppm | GİDERİM<br>% | AKIM<br>VER.<br>% | k <sub>M</sub> ,<br>10 <sup>-5</sup><br>m.s <sup>-1</sup> | ENERJİ TÜKETİMİ,                        |   |
|-------------------------------------|-----------------|---------------------------------------|--------------|-------------------|---|---|---|
|                                     |                 |                                       |              |                   |   | 10 <sup>-3</sup><br>kWh.g <sup>-1</sup> | 10 <sup>-3</sup><br>kWh.m <sup>-3</sup> |
| 10                                  | 3,1             | 285                                   | 88,6         | 29,7              | 10,25   | 8,75                                    | 51,6                                    |
| 13                                  | 3,9             | 268                                   | 89,3         | 23                | 10,5  | 14,2                                    | 84,5                                    |



Şekil 5.97: 20°C'de, 1,7L.dk<sup>-1</sup> sıvı akış hızında ve 1A.m<sup>-2</sup> ve 13 A.m<sup>-2</sup> akım yoğunluklarında çıkış SO<sub>2</sub> derişiminin değışimi (SO<sub>2</sub> Der.=2500ppm, Gaz akış hızı=1,5L.dk<sup>-1</sup>, Elektrolit=%5 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)



Şekil 5.98: 50°C'de, 0,3L.dk<sup>-1</sup> sıvı akış hızında ve 1A.m<sup>-2</sup> ve 13 A.m<sup>-2</sup> akım yoğunluklarında çıkış SO<sub>2</sub> derişiminin değişimi (SO<sub>2</sub> Der.=2500ppm, Gaz akış hızı=1,5L.dk<sup>-1</sup>, Elektrolit=%5 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)



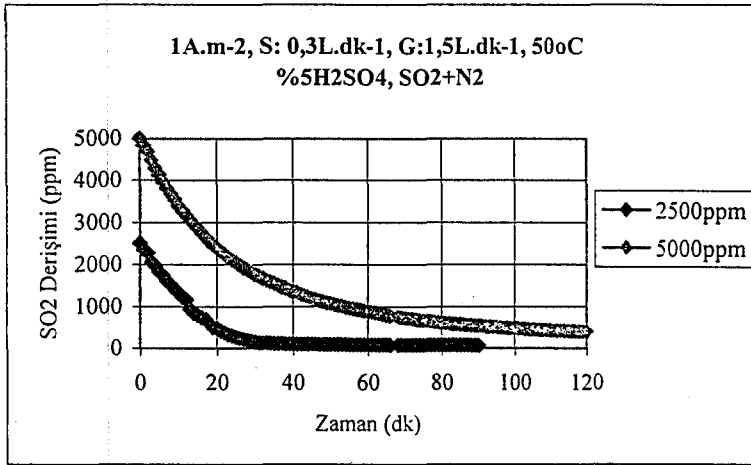
Şekil 5.99: 50°C'de, 10L.dk<sup>-1</sup> gaz akış hızında ve 10A.m<sup>-2</sup> ve 13 A.m<sup>-2</sup> akım yoğunluklarında çıkış SO<sub>2</sub> derişiminin değişimi (SO<sub>2</sub> Der.=2500ppm, sıvı akış hızı=0,3L.dk<sup>-1</sup>, Elektrolit=%5 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

### 5.2.6 Başlangıç SO<sub>2</sub> derişiminin giderim, akım verimi ve enerji tüketimi üzerine etkisinin incelendiği deneysel sonuçlar

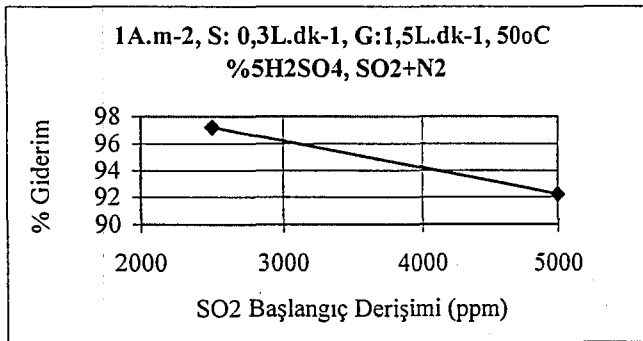
SO<sub>2</sub>'in başlangıç derişiminin etkisi 2500 ve 5000 ppm derişim değerlerinde, 50°C'de, 1A.m<sup>-2</sup> akım yoğunluğunda ,1,5L.dk<sup>-1</sup> gaz akış hızında, 0,3L.dk<sup>-1</sup> sıvı akış hızında %5'lik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile gerçekteştirilmiştir. Çalışmada elde edilen değerler Çizelge 5.19'da ve SO<sub>2</sub> derişimindeki değişimler Şekil 5.100'de, yüzde giderimler Şekil 5.101'de, akım verimleri Şekil 5.102'de ve enerji tüketimleri de Şekil 5.103'de görölmektedir.

Çizelge 5.19: 50°C'de, 2500 ve 5000 ppm SO<sub>2</sub> başlangıç derişimlerinde elde edilen değerler (Gaz akış hızı=1,5L.dk<sup>-1</sup>, Sıvı akış hızı=0,3L.dk<sup>-1</sup>, Akım Yoğ.=1A.m<sup>-2</sup>, Elektrolit=%5 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

| BAŞ. DER. ppm | SO <sub>2</sub> | GERİLİM Volt | SON SO <sub>2</sub> DERİŞİM ppm | GİDERİM % | AKIM VER. % | k <sub>M</sub> , 10 <sup>-5</sup> m.s <sup>-1</sup> | ENERJİ TÜKETİMİ, 10 <sup>-3</sup> kWh.g <sup>-1</sup> 10 <sup>-3</sup> kWh.m <sup>-3</sup> |      |
|---------------|-----------------|--------------|---------------------------------|-----------|-------------|---|--|------|
| 2500          |                 | 2,3          | 70                              | 97,2      | 48,8        | 2,53  | 3,95   | 25,5 |
| 5000          |                 | 1,8          | 392                             | 92,2      | 92,6        | 1,8   | 1,63   | 20   |

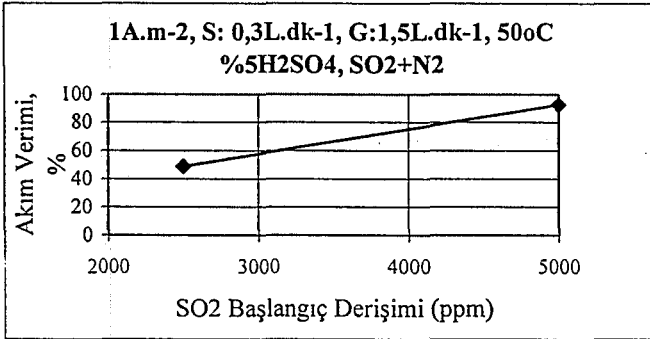


Şekil 5.100: 50°C'de, 2500 ve 5000 ppm SO<sub>2</sub> başlangıç derişimlerinde çıkış SO<sub>2</sub> derişiminin değişimi (Gaz akış hızı=1,5L.dk<sup>-1</sup>, Sıvı akış hızı=0,3L.dk<sup>-1</sup>, Akım Yoğ.=1A.m<sup>-2</sup>, Elektrolit=%5 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

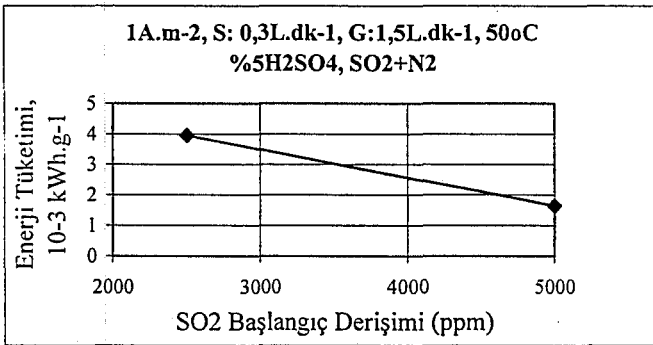


Şekil 5.101: 50°C'de, 2500 ve 5000 ppm SO<sub>2</sub> başlangıç derişimlerinde % giderimlerin değişimi (Gaz akış hızı=1,5L.dk<sup>-1</sup>, Sıvı akış hızı=0,3L.dk<sup>-1</sup>, Akım Yoğ.=1A.m<sup>-2</sup>, Elektrolit=%5 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)





Şekil 5.102: 50°C'de, 2500 ve 5000 ppm SO<sub>2</sub> başlangıç derişimlerinde akım verimlerinin değişimi (Gaz akış hızı=1,5L.dk<sup>-1</sup>, Sıvı akış hızı=0,3L.dk<sup>-1</sup>, Akım Yoğ.=1A.m<sup>-2</sup>, Elektrolit=%5 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)



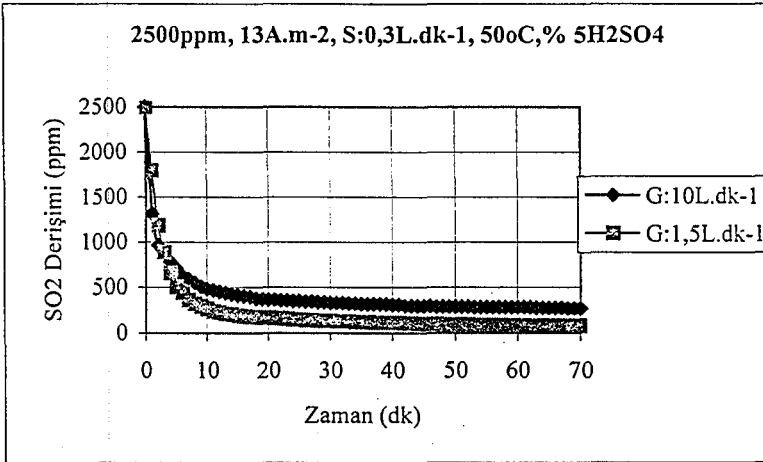
Şekil 5.103: 50°C'de, 2500 ve 5000 ppm SO<sub>2</sub> başlangıç derişimlerinde enerji tüketimlerinin değişimi (Gaz akış hızı=1,5L.dk<sup>-1</sup>, Sıvı akış hızı=0,3L.dk<sup>-1</sup>, Akım Yoğ.=1A.m<sup>-2</sup>, Elektrolit=%5 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

### 5.2.7 Gaz akış hızının giderim, akım verimi ve enerji tüketimi üzerine etkisinin incelendiği deneysel çalışmalar ve sonuçları

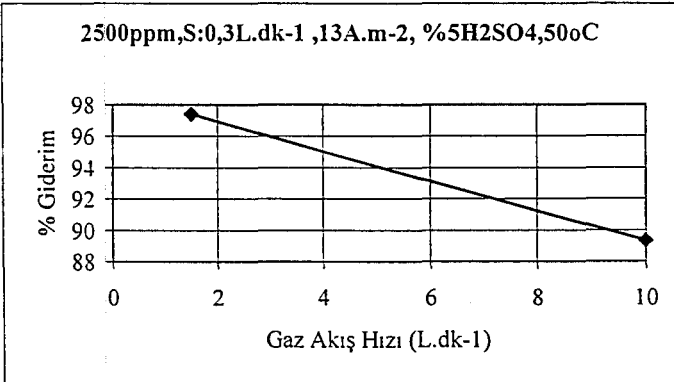
Yapılan çalışmalarda gaz akış hızı olarak 1,5L.dk<sup>-1</sup> kullanılmıştır. Gaz akış hızının etkisini incelemek için gaz hızı 10L.dk<sup>-1</sup>'a çıkarılmıştır. Diğer koşullar: sıcaklık 50°C, akım yoğunluğu 13A.m<sup>-2</sup>, sıvı akış hızı 0,3L.dk<sup>-1</sup>, SO<sub>2</sub> derişimi 2500ppm ve elektrolit%5'lik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> şeklinde. Çalışmada elde edilen değerler izelge 5.20'de ve SO<sub>2</sub> derişimindeki değişimler Şekil 5.104'de, yüzde giderimler Şekil 5.105'de, akım verimleri Şekil 5.106'da ve enerji tüketimleri de Şekil 5.107'de görölmektedir.

Çizelge 5.20: 50°C'de, 1,5 ve 10 L.dk<sup>-1</sup> gaz akış hızlarında elde edilen değerler (SO<sub>2</sub> Der.=2500ppm, Sıvı akış hızı=0,3L.dk<sup>-1</sup>, Akım Yoğ.=13A.m<sup>-2</sup>, Elektrolit=%5 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

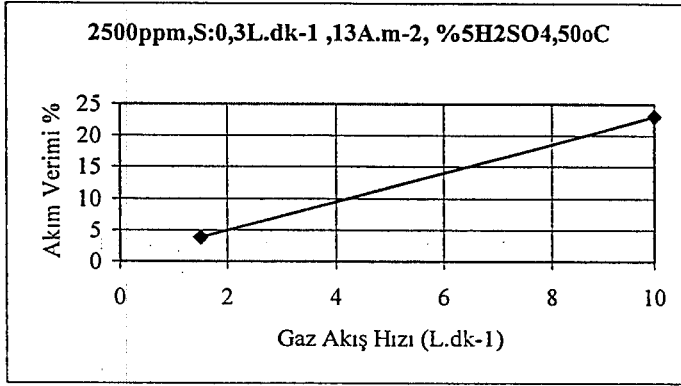
| GAZ AKIŞ<br>HIZI<br>L.dk <sup>-1</sup> | GERİLİM<br>Volt | SON SO <sub>2</sub><br>DERİŞİM<br>ppm | GİDERİM<br>% | AKIM<br>VER.<br>% | k <sub>M</sub> ,<br>10 <sup>-5</sup><br>m.s <sup>-1</sup> | ENERJİ TÜKETİMİ,                        |   |
|--|-----------------|---------------------------------------|--------------|-------------------|---|---|---|
|  |                 |                                       |              |                   |   | 10 <sup>-3</sup><br>kWh.g <sup>-1</sup> | 10 <sup>-3</sup><br>kWh.m <sup>-3</sup> |
| 1,5                                    | 4               | 65                                    | 97,4         | 3,76              | 2,58  | 89                                      | 577                                     |
| 10                                     | 3,9             | 268                                   | 89,3         | 23                | 10,5  | 14,2                                    | 84,5                                    |



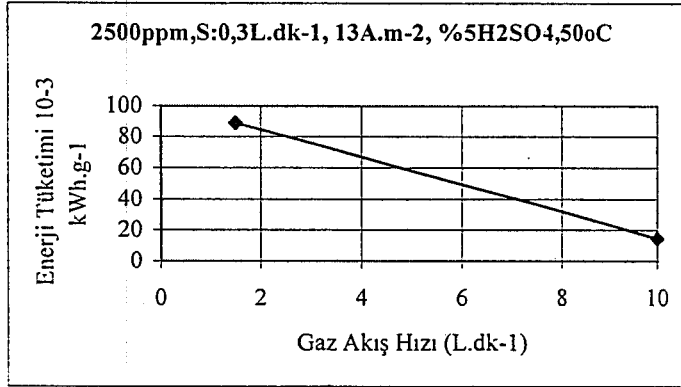
Şekil 5.104:50°C'de, 1,5 ve 10L.dk<sup>-1</sup> gaz akış hızlarında çıkış SO<sub>2</sub> derişiminin değişimi (SO<sub>2</sub> Der.=2500ppm, Sıvı akış hızı=0,3L.dk<sup>-1</sup>, Akım Yoğ.=13A.m<sup>-2</sup>, Elektrolit=%5 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)



Şekil 5.105:50°C'de, 1,5 ve 10L.dk<sup>-1</sup> gaz akış hızlarında % giderimlerin değişimi (SO<sub>2</sub> Der.=2500ppm, Sıvı akış hızı=0,3L.dk<sup>-1</sup>, Akım Yoğ.=13A.m<sup>-2</sup>, Elektrolit=%5 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)



Şekil 5.106:50°C'de, 1,5 ve 10L.dk<sup>-1</sup> gaz akış hızlarında akım verimlerinin değişimi (SO<sub>2</sub> Der.=2500ppm, Sıvı akış hızı=0,3L.dk<sup>-1</sup>, Akım Yoğ.=13A.m<sup>-2</sup>, Elektrolit=%5 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)



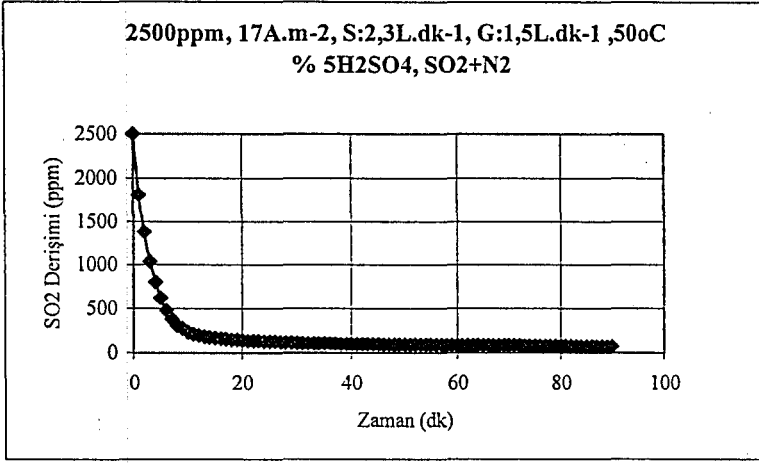
Şekil 5.107:50°C'de, 1,5 ve 10L.dk<sup>-1</sup> gaz akış hızlarında enerji tüketimlerinin değişimi (SO<sub>2</sub> Der.=2500ppm, Sıvı akış hızı=0,3L.dk<sup>-1</sup>, Akım Yoğ.=13A.m<sup>-2</sup>, Elektrolit=%5 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

### 5.2.8 Yüksek elektrolit akış hızı ve akım yoğunluğunun incelendiği deneysel çalışmalar ve sonuçları

Yapılan çalışmada elektrolit akış hızı 2,3L.dk<sup>-1</sup> ve akım yoğunluğu 17A.m<sup>-2</sup> değerine çıkarılarak SO<sub>2</sub> derişimindeki değişimler gözlenmiştir. Sıcaklık 50°C, gaz akış hızı 1,5L.dk<sup>-1</sup>, SO<sub>2</sub> derişimi 2500ppm ve elektrolit %5'lik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'dir. Çalışma sonucunda elde edilen değerler Çizelge 5.21'de, SO<sub>2</sub> derişimindeki değişimler Şekil 5.108'de görülmektedir.

Çizelge 5.21: 50°C'de, 2,3 L.dk<sup>-1</sup> elektrolit akış hızında ve 17 A.m<sup>-2</sup> akım yoğunluğunda elde edilen değerler (SO<sub>2</sub> Der.=2500ppm, Gaz akış hızı=1,5L.dk<sup>-1</sup>, Elektrolit=%5 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

| GERİLİM<br>Volt | SON SO <sub>2</sub><br>DERİŞİM<br>ppm | GİDERİM<br>% | AKIM<br>VER.<br>% | k <sub>M</sub> ,10 <sup>-5</sup><br>m.s <sup>-1</sup> | ENERJİ TÜKETİMİ,                        |   |
|-----------------|---------------------------------------|--------------|-------------------|---|---|---|
|                 |                                       |              |                   |   | 10 <sup>-3</sup><br>kWh.g <sup>-1</sup> | 10 <sup>-3</sup><br>kWh.m <sup>-3</sup> |
| 4               | 70                                    | 97,2         | 2.2               | 2,53  | 153                                     | 774                                     |



Şekil 5.108: 50°C'de, 2,3L.dk<sup>-1</sup> sıvı akış hızında ve 17A.m<sup>-2</sup> akım yoğunluğunda çıkış SO<sub>2</sub> derişiminin değişimi (SO<sub>2</sub> Der.=2500ppm, Gaz akış hızı=1,5L.dk<sup>-1</sup>, Elektrolit=%5 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

## 6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Baca gazından kükürt dioksitin elektrokimyasal yöntemle gideriminin incelendiği bu çalışma, kesikli ve kesikli geri döngülü sistemde olmak üzere iki bölümden oluşmaktadır. Çalışmada parametre olarak incelenen gaz akış hızı, elektrolit akış hızı, SO<sub>2</sub> başlangıç derişimi, gaz karışımındaki bileşenler, elektrolit derişimi, süre ve sıcaklığın çıkış SO<sub>2</sub> derişimine, akım verimine ve enerji tüketimine etkileri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar aşağıdaki şekilde özetlenebilir.

*Akım Yoğunluğunun Etkisi:* Elektrolitin kesikli ve kesikli geri döngülü olduğu deneysel çalışmaların her ikisinde de akım yoğunluğunun artması ile giderimin arttığı, akım veriminin azaldığı ve dolayısıyla da enerji tüketiminin arttığı gözlenmiştir. Uygulanan akım yoğunluğunun yüksek olması akım veriminin düşmesine sebep olmaktadır, yani akımın artan kısmının tümünün istenen tepkimede kullanılmadığı görülmektedir. Böylece enerji tüketimi de artmaktadır.

Ulaşılabilecek en düşük SO<sub>2</sub> derişiminin belirlenmesi için akım yoğunluğu artırılmıştır. Kesikli çalışmada 5000 ppm başlangıç derişimi, 5L.dk<sup>-1</sup> gaz akış hızı ve %5 sülfirik asit derişiminde 20 A.m<sup>-2</sup> akım yoğunluğu kullanılmıştır. Bu koşullarda yaklaşık %100 giderime ulaşılrken, enerji tüketimi 25,33.10<sup>-3</sup> kWh.g<sup>-1</sup>, akım verimi ise %16,2 olmuştur.

*Gaz Akış Hızının Etkisi:* Üç farklı gaz akış hızında (0,75, 1,5 ve 5 L.dk<sup>-1</sup>) elektrolitin doyurulduğu çalışmalarda doyma süresi, beklendiği gibi artan akış hızı ile azalmaktadır. Elektrolitin kesikli ve geri döngülü olduğu deneysel çalışmalarda denenen üç akış hızında gaz akış hızının artması ile giderimin düştüğü gözlenmiştir. Bu düşüş 0,1 A.m<sup>-2</sup> akım yoğunluğunda daha hızlı iken 1 ve 10 A.m<sup>-2</sup>'de daha yavaştır. 0,1A.m<sup>-2</sup>'deki hızlı düşüş bu akım yoğunluğunda giderilebilecek miktardan daha yüksek SO<sub>2</sub> yüklemesi yapılmasından kaynaklanmaktadır. Benzer etki yüksek SO<sub>2</sub> başlangıç derişimlerinde 1A.m<sup>-2</sup> akım yoğunluğunda da görülmektedir. Yüksek SO<sub>2</sub> derişimlerinde de 1A.m<sup>-2</sup>'lik akım yoğunluğunda teorik olarak giderilebilecek SO<sub>2</sub> yüklemesinin üzerine çıktığı görülmüştür. Bu nedenle yüksek SO<sub>2</sub> başlangıç derişimleri ve yüksek gaz akış

hızları için büyük akım yoğunluğu gerektiği sonucuna varılarak  $10A.m^{-2}$  akım yoğunluğu uygulanmıştır. Akım verimi genel olarak artan gaz akış hızı ile artış gösterirken, enerji tüketimi artan gaz akış hızı ile düşmektedir.

Çalışılabilir maksimum debiyi belirlemek üzere kesikli çalışmada  $10A.m^{-2}$ , 5000 ppm'de, kesikli geri döngülü çalışmada  $50^{\circ}C$ ,  $13A.m^{-2}$ ,  $0,3L.dk^{-1}$  elektrolit akış hızında  $10 L.dk^{-1}$  gaz akış hızı denenmiştir. Bu sistemle yüksek akış hızlarında düşük enerji tüketimi ile yüksek giderim ve yüksek akım verimi elde edilebileceği görülmüştür.

*SO<sub>2</sub> Başlangıç Derişiminin Etkisi:* Elektrolitin kesikli ve kesikli geri döngülü olduğu deneysel çalışmalarda SO<sub>2</sub> başlangıç derişimi üç farklı değerde tutularak giderime, akım verimine ve enerji tüketimine etkisinin incelendiği deney sonuçlarına göre; kütle aktarım kontrollü sistemlerde beklenildiği gibi başlangıç derişiminin artması ile % giderim azalmakta ama giderim hızı artmaktadır. Artan derişimle akım veriminin arttığı, enerji tüketiminin de azaldığı gözlenmektedir.

Beklenildiği üzere artan gaz akış hızında başlangıç derişiminin giderim hızını artırması yönündeki etkisi yavaşlamaktadır. Başlangıç derişiminin akım yoğunluklarına göre etkisi ise gaz akış hızlarındaki etki gibi olup artan akım yoğunluklarında başlangıç derişiminin artması ile giderim hızında artış gözlenmektedir. Tipik kütle aktarım kontrollü sistemlerde beklenildiği gibi, başlangıç derişimi ile giderim hızındaki artış enerji tüketiminde düşmeye ve akım veriminde ise artışa sebep olmaktadır.

Yüksek SO<sub>2</sub> derişimine sahip gaz karışımları için elektrokimyasal gideriminin başarısını belirlemek üzere 10 000 ppm başlangıç derişimli gaz karışımı  $10A.m^{-2}$  akım yoğunluğu ve  $1,5L.dk^{-1}$  gaz akış hızında denenmiştir. Sonuçta yüksek derişimli gaz karışımlarının daha düşük enerji tüketimleri ( $15,6.10^{-3} kWh.g^{-1}$ ) ile daha yüksek akım verimlerinde giderilebileceği görülmüştür.

*Model Gaz Bileşiminin Etkisi:* Deneysel çalışmalarda model gazı hazırlamak için kirletici gaz SO<sub>2</sub>'in yanında taşıyıcı gaz olarak N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, hava ve CO<sub>2</sub>+hava denenmiştir. Giderim etkinliği çok düşük farklarla yüksek giderimden itibaren şu şekilde sıralanmıştır: SO<sub>2</sub>+N<sub>2</sub> karışımı, SO<sub>2</sub>+hava karışımı, SO<sub>2</sub>+CO<sub>2</sub>+hava karışımı ve SO<sub>2</sub>+CO<sub>2</sub> karışımı. Akım verimleri bu sıraya göre

düşüş gösterirken enerji tüketimleri de bu sıraya göre artmıştır. Model gaz bileşiminde CO<sub>2</sub> bulunması durumunda, CO<sub>2</sub>'in elektrokimyasal dönüşümü de gerçekleşerek SO<sub>2</sub> giderimini etkilemektedir. Ancak CO<sub>2</sub> ilavesi ile yapılan gerçek yanma atık gazı koşullarında da yüksek SO<sub>2</sub> derişimlerinde bile SO<sub>2</sub>+N<sub>2</sub> karışımına göre %1'den daha düşük giderim ve akım verimi düşüşleri ile SO<sub>2</sub> giderimi gerçekleşmektedir.

*Sülfürik Asit Derişiminin Etkisi:* Sülfürik asit çözeltisinin derişimi değiştirilerek giderim, akım verimi ve enerji tüketimindeki değişimler gözlenmiştir. %1, 5 ve 10'luk olacak şekilde üç farklı asit derişiminde, asit derişimi arttıkça giderim artmış, akım verimi artmış ve dolayısıyla da enerji tüketimi azalmıştır. Yüksek asit derişimleri işletme koşullarında özellikle reaktör malzemesinin dayanıklılığı açısından sorun olacağı düşünülerek sistemin yüksek asit derişimine ulaşma avantajı ve donanımın korunması arasındaki dengenin korunması gereği ortaya çıkmaktadır. Elektrokimyasal reaktörün etkilenmeyeceği asit derişimine kadar elektrolit deriştirilerek sistemden çekilebilir veya sistem daha düşük asit derişimi ile, işletmeye ara verilmeksizin çalışmaya devam ettirilebilir.

*Sürenin Etkisi:* SO<sub>2</sub>'in çıkış derişimi değişimleri uzun süre gözlenerek sistemin kararlılığı belirlenmiştir. 5000 ppm SO<sub>2</sub> başlangıç derişiminden 5L.dk<sup>-1</sup> akış hızında ve 10A.m<sup>-2</sup> akım yoğunluğunda 130 ppm derişime 5 saatte inilmiştir. Bu noktadan itibaren deney devam ettirildiğinde 8 saatin sonunda 117 ppm derişimin sağlanabilmesi, işlem süresinin uzatılması ile inilen en düşük derişimin korunabildiğini göstermektedir. 8 saatin sonunda %5 olan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> derişimi ise %10'a ulaşmıştır. Belirli bir son derişime inilmesi ile sistem kararlı halde çalışmaktadır. Bu kararlılık 8 saat boyunca değişmemektedir. Kesikli geri döngülü deneylerde uygun yükseklikte H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> derişimine ulaşıldığında yukarıda belirtildiği gibi sistemden bir miktar H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çekilip yerine elektrolit ilavesi yapılabilir.

Buradan hareketle giderim veriminde bir kayıp olmadan uzun süre SO<sub>2</sub> giderimi gerçekleştirilirken, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi de deriştirilebilmekte ve SO<sub>2</sub>'den yararlı bir ürün elde edebilmektedir.

*Elektrolit Akış Hızının Etkisi:* Kesikli geri döngülü deneysel çalışmalarda elektrolit akış hızının etkisi incelenmiştir. Beş farklı elektrolit hızında yapılan çalışmalar göstermiştir ki; elektrolit akış hızı arttıkça giderim ve akım verimi düşmektedir. Buradan hareketle diğer parametrelerin etkisi düşük geri döngü hızında belirlenmiştir. Bununla beraber, elektrolit akış hızının artması ile uygulanan gerilimlerin düşmesinden dolayı enerji tüketimi de düşmektedir.

*Sıcaklığın Etkisi:* Kesikli geri döngülü deneysel çalışmalarda 5, 20 ve 50°C sıcaklıklarda SO<sub>2</sub> giderimi incelenmiştir. Sıcaklığın artması ile giderim artarken, akım verimi de artmıştır. Enerji tüketimi de sıcaklık ile hafif bir artış göstermiştir.

Çalışmamızda elde edilen giderim, akım verimi, enerji tüketimi ve kütle aktarım katsayısı değerleri reaktör geometrisi ve sistem şartları açısından Kreysa ve Külps [47] tarafından yapılan çalışma ile karşılaştırılmıştır. Bu çalışmada 2,1 m<sup>2</sup> elektrot alanında, 20A akımda, 1,67 L/dk gaz akış hızında, 2,2 L/dk elektrolit akış hızında 8000ppm SO<sub>2</sub> derişimine sahip gaz için %97,5 giderim, %13 akım verimi ile sağlanmıştır. Bizim çalışmamızda ise kesikli sistemde 1m<sup>2</sup> elektrot alanında, 10A akımda, 1,5 L/dk gaz akış hızında 10000 ppm SO<sub>2</sub> derişimine sahip gaz için %98,7 giderim %19,8 akım verimi ile sağlanmıştır.

Aynı çalışmada ulaşılabilen maksimum akım verimi %50'ler civarında kalmışken bizim çalışmamızda aynı koşullar için %90'ın üzerinde akım verimleri elde edilmiştir. Bahsedilen çalışmada çıkılabilen gaz debisi 2,1m<sup>2</sup> elektrot alanı için 1,67L.dk<sup>-1</sup> iken, çalışmamızda yarısı kadar elektrot alanında 6 kat yüksek akış hızında %93 giderim 5000ppm başlangıç derişimindeki SO<sub>2</sub> için %62,2 akım verimi ile sağlanmıştır.

5000 ppm SO<sub>2</sub> derişimi, 1,5L.dk<sup>-1</sup> gaz akış hızı ve 1A'de %94 giderim ve %94 akım verimi ile enerji tüketimi 22,2.10<sup>-3</sup> kWh.m<sup>-3</sup> iken anılan çalışmada bütün koşullar ideal varsayıldığında inilebilecek minimum enerji tüketimi 60.10<sup>-3</sup> kWh.m<sup>-3</sup> öngörülmüştür. Aynı çalışmada kütle aktarım katsayıları 3,3-3,6 10<sup>-6</sup> m/s aralığında iken çalışmamızda yukarıda verilen koşullarda sağlanan kütle aktarım katsayısı 6.10<sup>-5</sup> m/s olarak bulunmuştur.

Scott ve Taama yaptıkları bir çalışmada [43], bölünmemiş elektroliz hücresinde sülfürik asit üretimi için %50 akım veriminde enerji tüketimini 2,85-



$3,35 \cdot 10^{-3} \text{ kWh.g}^{-1}$  aralığında vermişlerdir. Arousseau ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada ise [66], kütle aktarım katsayıları  $1,59-3,03 \cdot 10^{-5} \text{ m.s}^{-1}$  aralığında verilmiştir.

Kıyaslamalardan da anlaşılacağı gibi gerek erişilebilen akım verimi, gerek inilebilen minimum derişim, gerekse düşük elektrot alanı ve reaktör hacminde 6 kat yüksek çalışma debisi avantajlarının yanı sıra  $\text{SO}_2$  gazı daha düşük enerji tüketimi ile giderilebilmektedir.

Laboratuar ölçeğinden daha büyük ölçekte planladığımız bu çalışma, endüstriyel ölçek için ışık tutmakla birlikte endüstriyel boyutta çalışmalara ihtiyaç vardır. Endüstriyel boyuttaki çalışmalar sistemin ekonomi boyutunu değerlendirmede daha yararlı veriler sağlayacaktır. Reaktörün yapı malzemesi ve kullanılan donanımların uygunluğu dikkate alınarak çıkılabilecek asit derişimleri ve baca gazı sıcaklığında çalışma koşulları incelenebilir. Gerçek koşullarda kurulacak düzenek ile model ortamındaki başarının doğrulanması sağlanabilir.

## KAYNAKLAR

1. Kaytakoğlu, S., Var, F., Öcal, S.E., Akyalçın, L., Sünel, F. ve Adar, N., *Fosil Yakıt Kullanımından Kaynaklanan SO<sub>2</sub> Emisyonunu Giderici Yöntemlerin Karşılaştırılması*, Anadolu Üniversitesi Araştırma Fonu Projesi Sonuç Raporu, Eskişehir, 1997.
2. Kara S., Yıldırım M.E., Tuncel, M., Kıvanç, M., Tamer, Ü., Özdemir,A., Kaytakoğlu, S., Ergun, B., Döğeroğlu, T., Var, F., Uygan, N., Tezcan, Ü. ve Lüle,M., *Çevre Sağlığı*, Anadolu Üniversitesi Yayınları No:723, 1995.
3. Tuncel,G., *Ulusal Çevre Eylem Planı*, Hava Kalitesinin Korunması, Başbakanlık Devlet Planlama Teşkilatı Yayını, 1997.
4. Stern A.C., Boubel, R.W., Turner, D.B. ve Fox, D.L., *Fundamentals of Air Pollution*, Second Edition, Academic Press Inc., San Diego, 1984.
5. Ediz, İ.G., Korkmaz, M. ve Bentli, İ., *Hava Kirliliği Nedenleri-Kömür Kullanımının Hava Kirliliğine Etkisi*, Kütahya'da Hava Kirliliği Nedenleri ve Çözüm Yolları Konferansı, 1998.
6. Zannetti, P., *Air Pollution Modeling*, Theories,Computational Methods and Available Software, Computational Mechanics Publication, Southampton, 1990.
7. Vesilind, P.A., Peirce, J.J. ve Weiner, R.F., *Environmental Pollution and Control*, Third Edition, Butterworth-Heinemann, Boston, 1990.
8. Boyacıoğlu, H. ve Müezzinoğlu, A., *Hava Kirilenmesi ve Kontrolünde Desülfürizasyon*, Türkiye'de Çevre Kirilenmesi Öncelikleri Sempozyumu, III Bildiriler Kitabı, Cilt 1, 406-415, Kocaeli, Kasım 1999.
9. Alloway, B.J. ve Ayres, D.C., *Chemical Principles of Environmental Pollution*, Blackie Academic&Professional, London, 1993.
10. Anonim, 1995, *National Annual Industrial Sulfur Dioxide Emission Trends 1995-2015*, Report to Congress, United States Environmental Protection Agency, EPA-454-R-95-001.
11. Tuncel G. ve Güllü, G., *Hava Kirliliği*, Türkiye'nin Çevre Sorunları'99, Türkiye Çevre Vakfı Yayını No:131, Ankara, Aralık 1998.
12. Baumbach, G., *Air Quality Control*, Springer Verlag, Almanya, 1996

13. Peavy, H.S., Donald, R. ve Tchobanoglous, G., *Environmental Engineering*, Mc Graw Hill International Edition, New York, 1985.
14. Henry, J.G. ve Heinke, G.W., *Environmental Science and Engineering*, Second Edition, Prentice Hall International Editions, New Jersey, 1996.
15. Anonim, 1986 “*Hava Kalitesinin Korunması Yönetmeliği*”, Sayı:19269, 2 Kasım.
16. Arslan, M. ve Aslan, F., *Asit Yağmurlarının Tarihi Eserlere Etkileri*, Kent Yönetimi İnsan ve Çevre Sorunları Sempozyumu Bildiriler Kitabı, Çevre Yönetimi ve Kontrolü, Cilt 3, İstanbul, Şubat 1999.
17. Şanlı, Y. ve Kaya, S., *Veteriner Klinik Toksikoloji*, Medisan Yayınları No:5, 1992.
18. Davis, M.L. ve Cornwell, D.A., *Introduction to Environmental Engineering*, Second Edition, McGraw-Hill Inc., New York, 1991.
19. Stern, A.C., *Air Pollution*, Third Edition Vol.II, Academic Press Inc., USA, 1977.
20. Vural N., *Toksikoloji*, Ankara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Yayınları No:56, Ankara, 1984.
21. Öztürk, M.A. ve Seçmen, Ö., *Bitki Ekolojisi*, Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları No:141, 1992.
22. Nevers. N., *Air Pollution Control Engineering*, McGrawHill Chemical Engineering Series, New York, 1995.
23. Ural, E. (proje Koordinatörü), *Türkiye'nin Çevre Sorunları '99*, Türkiye Çevre Vakfı Yayını No:131, Ankara, Aralık 1998.
24. Suyadal, Y. ve Oğuz, H., *WSONox Tekniği İle Baca Gazı Desülfürizasyonu*, Yanma ve Hava Kirliliği Kontrolü II. Ulusal Sempozyumu ve Hava Kalitesinin Kontrolünde Ulusal Hedef ve Stratejiler, Yöresel ve Sektörel Uygulamalar Paneli, 387-398, Eskişehir, Eylül 1993.
25. Krishna, M., *Air Pollution and Control*, Kaushal and Co., Hindistan, 1995.

26. Öztürk, M., *Baca Gazında SO<sub>2</sub> Arıtımı*, Yanma ve Hava Kirliliği Kontrolü II. Ulusal Sempozyumu ve Hava Kalitesinin Kontrolünde Ulusal Hedef ve Stratejiler, Yöresel ve Sektörel Uygulamalar Paneli, 377-384, Eskişehir, Eylül 1993.
27. Bretschneider, B. ve Kurfürst, J., *Air Pollution Control Technology*, Elsevier, Çekoslovakya, 1987.
28. Kargı, F., *Kömürün Desülfürizasyonunda Biyoteknolojik Yöntemler*, Bilim ve Teknik Dergisi, Sayı:362, 36-39, Ocak 1998.
29. Kural, O., *Kömür*, İstanbul, 1991.
30. Lalvani, S.B. ve Ramaswami, K., *Mediator-Assisted Electrochemical Desulfurization of Coal*, Journal of Energy Resources Technology, Vol.110, pp.269-275, 1988.
31. Müezzinoğlu, A., *Hava Kirliliğinin ve Kontrolünün Esasları*, Dokuz Eylül Üniversitesi Yayınları, İzmir, 1987.
32. Slack, A.V., *Sulfur Dioxide Removal from Waste Gases*, Noyes Data Corporation, USA, 1971.
33. Tırıs, M., Kalafatoğlu, E. ve Okutan, H. (Derleyenler), *Hava Kirliliği Kaynakları ve Kontrolü*, TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi, Kocaeli, 1993.
34. Kıncay, O. ve Temir, G., *Duman Gazlarından SO<sub>x</sub> ve NO<sub>x</sub>'lerin Birlikte Temizlenmesi*, Yanma ve Hava Kirliliği Kontrolü I. Ulusal Sempozyumu 322-335, Ankara, 1991.
35. Doğu, G., Ercan, Y., Durmaz, A. ve Çulfaz, M., *Baca Gazı Desülfürizasyon Proseslerinin Genel Değerlendirilmesi*, Yanma ve Hava Kirliliği Kontrolü I. Ulusal Sempozyumu 228-254, Ankara, 1991.
36. Akyalçın, L., *Baca Gazlarından Sitrat Yıkama Yöntemi ile SO<sub>2</sub> Giderimi*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir, 1999.
37. EPA, *Flue Gas Desulfurization Technologies for Control of Sulfur Oxides, Improved Technology for Environmental Protection*, EPA/600/F-95/013, August, 1995.

38. Ar, İ., Doğu, G., Saraçoğlu, N. ve Doğu, T., *Kireçtaşlarının Kükürt Dioksit Tutma Kapasitelerinin Karakterizasyonu, Yanma ve Hava Kirliliği Kontrolü I. Ulusal Sempozyumu* 276-295, Ankara, 1991.
39. Doğu, G., Yolastıgmaz, T., Ölmez, G. ve Doğu, T., *Püskürtmeli Kurutucuda Kükürt Dioksit Tutulmasında Katkı Maddelerinin Ürün Bileşimine Etkisi, Yanma ve Hava Kirliliği Kontrolü II. Ulusal Sempozyumu ve Hava Kalitesinin Kontrolünde Ulusal Hedef ve Stratejiler, Yöresel ve Sektörel Uygulamalar Paneli*, 401-418, Eskişehir, Eylül 1993.
40. Kaytakoğlu, S., Döğeroğlu, T. ve 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 I. Ulusal Sempozyumu* 255-275, Ankara, 1991.
41. Kreysa, G. ve Storck, A., *New Concepts for Electrochemical Gas Purification*, Dechema-Monographs Vol.123-VCH Verlagsgesellschaft, pp. 225-243., 1991.
42. Scott, K. ve Taama, W.M., *An Investigation of Anode Materials in the Anodic Oxidation of Sulphur Dioxide in Sulphuric Acid Solutions*, *Electrochimica Acta*, 44, pp.3421-3427, 1999.
43. Scott, K. ve Taama, W.M., *Electrolysis Of Simulated Flue Gas Solutions In An Undivided Cell*, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 70, pp.51-56, 1997.
44. Kreysa, G., Bisang, J.M., Kochanek, W. ve Linzbach, G., *Fundamental Studies on a New Concept of Flue Gas Desulphurization*, *Journal of Applied Electrochemistry* 15, pp.639-647, 1985.
45. Scott, K., *Electrochemical Processes for Clean Technology*, The Royal Society of Chemistry, 307p., 1995.
46. Vitanov, T., Budevski, E., Nikolov, I., Petrov, K., Naidenov, V. ve Christov, Ch., *Electrocatalytic Oxidation of Sulphur Dioxide (the ELCOX process)*, *I. Chem. E. Symposium Series No.116*, pp.251-260.
47. Kreysa, G. ve Külps, H.J., *A New Electrochemical Gas Purification Process*, *Ger. Chem. Eng.*, 6, pp.325-336, 1983.
48. Oduoza, C.F. ve Scott, K., *Preliminary Evaluation of Electrochemical Oxidation for Flue Gas Treatment of Sulphur Dioxide*, *Icheme Research Event.*, pp.329-331, 1992.

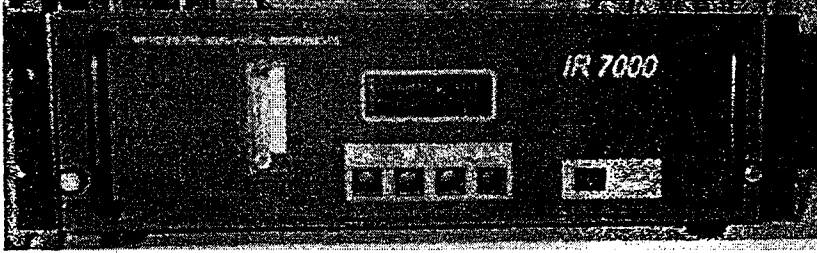
49. Lu, P.W.T. ve Ammon, R.L., *An Investigation of Electrode Materials For The Anodic Oxidation Of Sulfur Dioxide in Concentrated Sulfuric Acid*, J. Electrochem. Soc., Vol.127, No.12, pp.2610-2616, 1980.
50. Audry, C. ve Voinov, M., *Inhibitions Of The SO<sub>2</sub> Electrochemical Oxidation Reactions On Platinum In Sulfuric Acid Solution*, Electrochimica Acta, Vol. 25, pp.299-301, 1980.
51. Scott, K., Cheng, H. ve Taama, W., *Zirconium and Ebonex as Cathodes for Sulphite Ion Oxidation in Sulphuric Acid*, J. Applied Electrochemistry, 29; 1329-1338, 1999.
52. Spotnitz, R.M., Colucci, J. ve Langer, S.H., *Electrogenerative Oxidation Of Sulfur Dioxide In The Presence Of Oxygen*, J. Electrochem. Soc., Vol.130, No.12, pp.2393-2395, 1983.
53. Hunger, T., Lapicque, F. ve Storck, A., *Electrochemical Oxidation Of Sulphite Ions At Graphite Electrodes*, J. Applied Electrochemistry, 21, pp.588-596, 1991.
54. Lu, J., Dreisinger, D.B. ve Cooper, W.C., *Anodic Oxidation of Sulphite Ions on Graphite Anodes in Alkaline Solution*, J. Applied Electrochemistry, 29, pp. 1161-1170, 1999.
55. Kelsall, G.H., ve Robbins, D.J., *Sulphur Dioxide Removal From Flue Gases By Electrogenerated Aqueous Reductants I Outline of the Components of the Proposed Process*, Trans IChemE, Vol.69, Part B, pp. 43-49., 1991.
56. McHenry, D.J. ve Winnick, J., *Electrochemical Membrane Process For Flue Gas Desulfurization*, AIChE Journal, Vol.40, No.1, pp.143-151, 1994.
57. Townley, D., ve Winnick, J., *Flue Gas Desulfurization Using an Electrochemical Sulfur Oxide Concentrator*, Ind.Eng.Chem.Process Des.Dev.,20, pp.435-440, 1981.
58. Franke, M. ve Winnick, J., *Membrane Separation Of Sulfur Oxides From Hot Gas*, Ind. Eng. Chem. Res., 28, pp.1352-1357, 1989.
59. Townley, D., ve Winnick, J., *Electrochemical Sulfur Dioxide Concentrator for Flue-Gas Desulfurization*, Electrochimica Acta, Vol.28, No.3, pp.389-393, 1983.

60. Scott, K., Fannon, T. ve Winnick, J., *Electrochemical Flue Gas Desulfurization, Reactions in a Pyrosulfate-Based Electrolyte*, J. Electrochem. Soc., Vol.135, No.3., pp.573-577,1988.
61. Winnick, J., *Advances in Electrochemical Science and Engineering*, Ed.: Gerischer,H. And Tobias,C.W., Vol.1, VCH Publishers, 1990.
62. Minh, N.Q. ve Yao, N.P., *The Anodic Reaction Of Sulfite Ions At Graphite Electrodes In Molten Cryolite*, J. Electrochem. Soc.,Vol.131, No.10, pp.2279-2282,1984.
63. Samec, Z. ve Weber, J., *Study Of The Oxidation Of SO<sub>2</sub> Dissolved In 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> On A Gold Electrode-II. A Rotating Disc Electrode*, Electrochimica, Vol.20, pp.413-419, 1975.
64. Spring, K.A. ve Evans, J.W., *An Investigation Of Sulphite Ion Oxidation As An Alternative Anodic Reaction In Fluidized Bed Electrowinning Or Other High Rate Electrolysis Cells*, Journal Of Applied Electrochemistry, 15, pp.609-618,1985.
65. Wiesener, K., *The Electrochemical Oxidation of Sulphur Dioxide at Porous Catalysed Carbon Electrodes in Sulphuric Acid*, Electrochimica Acta, Vol. 18, pp.185-189,1973.
66. Arousseau, M., Hunger, T., Storck, A. ve Lapicque, F., *Electrochemical Scrubbing Of SO<sub>2</sub>-Containing Gas: Coupling Absorption To Electrochemical Reaction*, Chemical Engineering Science, Vol.48, No.3, pp.541-549, 1993.
67. Lyke, S.E. ve Langer, S.H., *Oxidation Of Sulfur Dioxide In Sulfur-Modified Platinum-Graphite Packed Bed Electrodes*, J. Electrochem. Soc., Vol.138, No.6, pp.1682-1687,1991.
68. Iliev, P., Nikolov,I., Vitanov, T. ve Budevski, E.,*Influence Of Nitrogen Oxides On The Electrocatalytic Oxidation Of Sulphur Dioxide*, J. Applied Electrochemistry, 22, pp.425-428,1992.
69. Lu, P.W.T., *Technological Aspects of Sulfur Dioxide Depolarized Electrolysis for Hydrogen Production*, Int. J., Hydrogen Energy, Vol.8, No.10, pp.773-781, 1983.

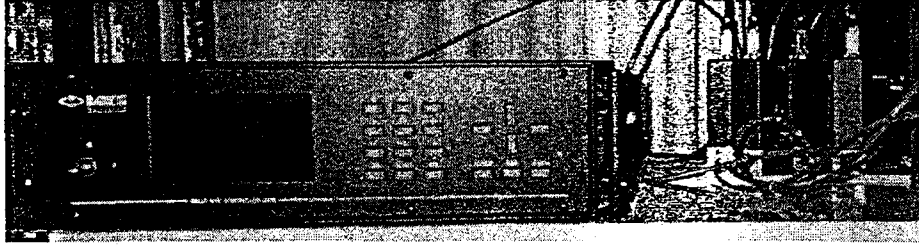
70. Cheng A:Y. ve Winnick J., *The Electrochemical Kinetics of Sulfur Dioxide Reactions in Molten Bisulfates*, *Electrochimica Acta*, Vol.30, No.12, pp.1631-1634,1985.
71. Pletcher,D. ve Walsh,F.C., *Industrial Electrochemistry*, Blackie Academics Professional, Second Ed., 653p., 1990.
72. Velzen, D.V., Langenkamp, H. ve Moryoussef, A., *HBr Electrolysis In The Ispra Mark 13A Flue Gas Desulphurization Process:Electrolysis In A DEM Cell*, *J. Applied Electrochemistry*, 20, pp.60-68, 1990.
73. Katagiri, A. ve Matsubara, T.Arai,H., Toyoda,K., Takehara,Z., *Kinetics Of The Electro-Oxidation Of Sulfite Catalyzed By Copper Ion*, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 136, No.1, pp.101-108,1989.
74. Katagiri, A. ve Matsubara, T., *Electro-Oxidation Of Sulfite To Dithionate In The Presence Of Copper Ion*, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 135, No.7, pp.1709-1714,1988.
75. Yen, S.C. ve Chapman, T.W., *Indirect Electrochemical Processes At A Rotating Disk Electrode, Oxidation of Sulfite Catalyzed by Iodide*, *J. Electrochem. Soc.*, Vol.132, No.9, pp.2149-2156, 1985.
76. Scott, K.,*The Electrochemical Treatment Of Gases In Pollution Control And Recycling*, *Icheme Research Event*, pp.447-450 ,1993.



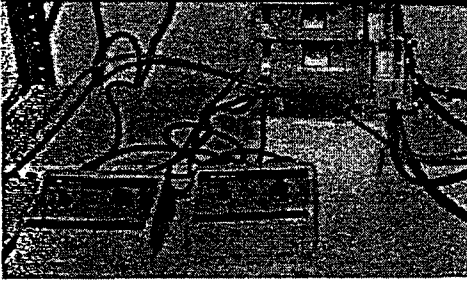
**EK 1**  
**DENEYSEL ÇALIŞMALARDA KULLANILAN CİHAZLARIN VE**  
**SİSTEMİN FOTOĞRAFLARI**



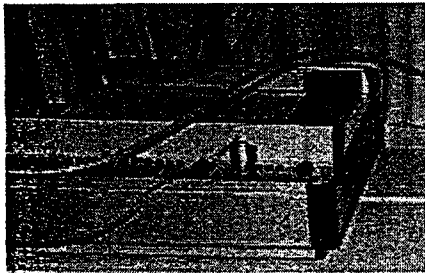
Şekil Ek 1.1 : Infrared SO<sub>2</sub> analizörü görünümü



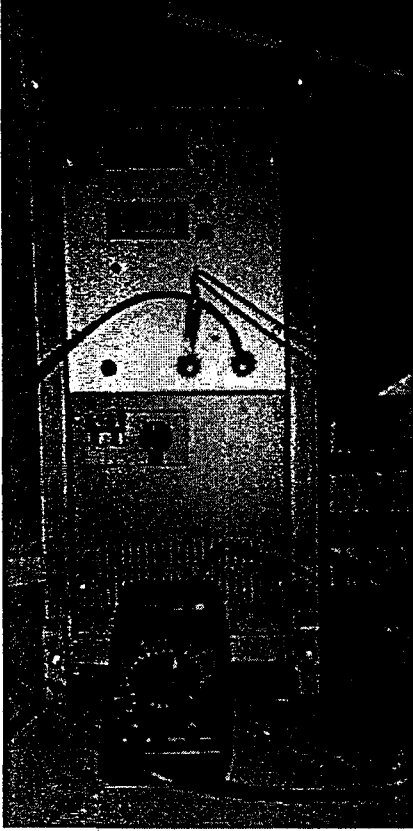
Şekil Ek 1.2 : Çok kanallı akış kontrolörü ve kütleli akış kontrollü selenoid vanaların görünümü



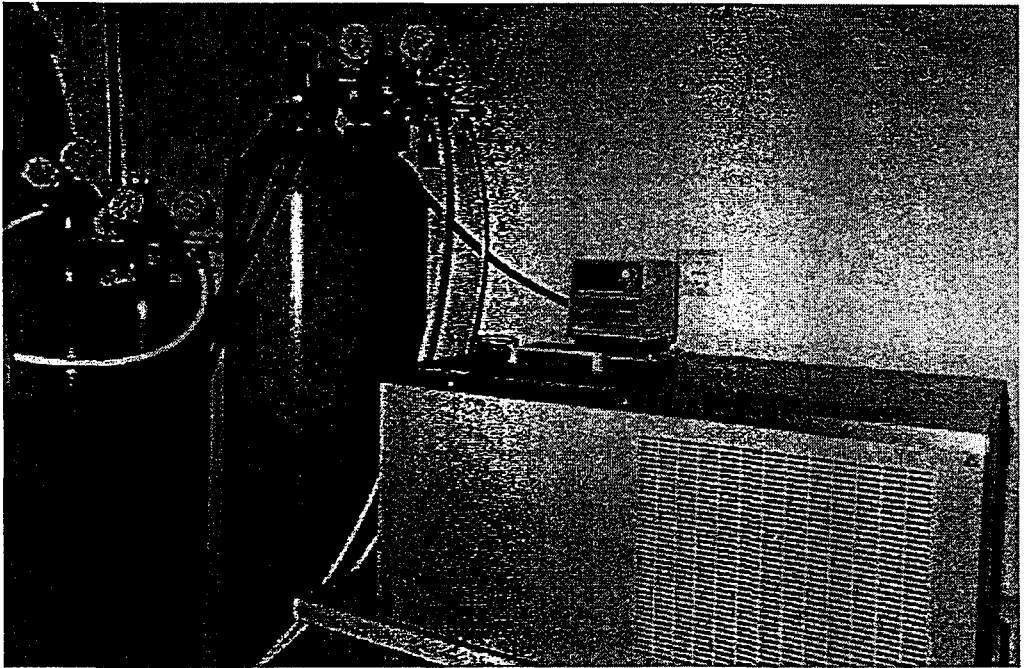
Şekil Ek 1.3 :Peristaltik pompaların görünümü



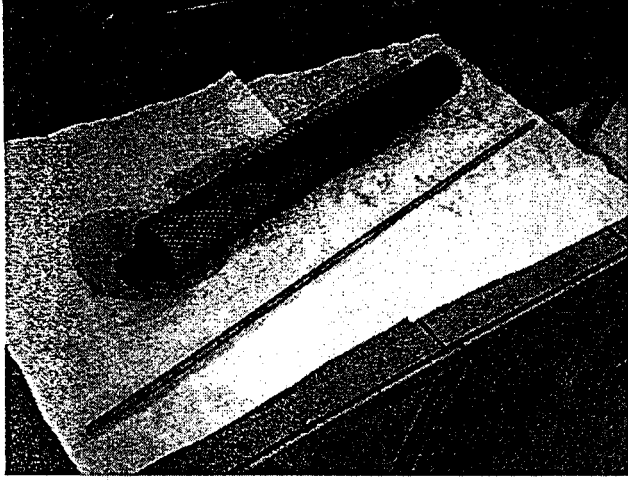
Şekil Ek 1.4 :XY kaydedicinin görünümü



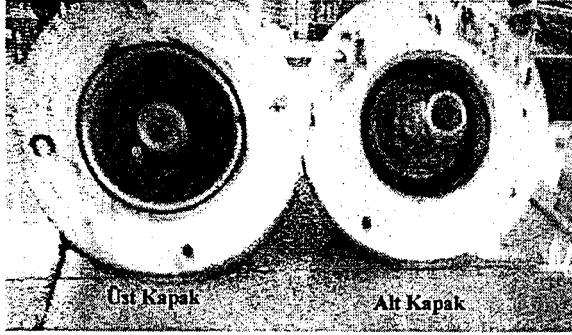
Şekil Ek 1.5 :Güç kaynağının görünümü



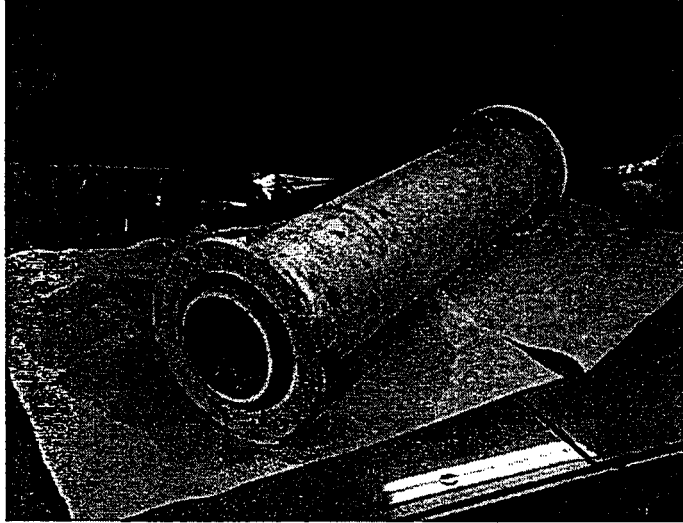
Şekil Ek 1.6 :Gaz tüpleri ve soğutma biriminin görünümü



Şekil Ek 1.7 :Pt kaplı Geniş yüzeyli kafes anot ve Ti çubuk katot maddelerinin görünümü



Şekil Ek 1.8 : Reaktörün üst ve alt kapaklarının görünümü



Şekil Ek 1.9 : Reaktör gövdesinin görünümü



Şekil Ek 1.10 : Reaktörün görüntüsü



Şekil Ek 1.11 :Deney sisteminin görüntüsü

## EK 2

## SÜLFÜRİK ASİT ÇÖZELTİSİ HAZIRLAMA

Ek 2.1 %5'lik  $H_2SO_4$  Çözeltisi Hazırlama

Sülfürik asit çözeltisi, %96 saflıkta ve 1.84 yoğunluğa sahip derişik sülfürik asitten hazırlanmıştır. Ağırlıkça %5 olması 5g  $H_2SO_4$  +95 g  $H_2O$  demektir.

$H_2SO_4$  Mol. Ağır. =98

$$m_{H_2SO_4} = 5 / 0.96 = 5.208g$$

$$V_{H_2SO_4} = 5.208 / 1.84 = 2.83ml$$

$$n_{H_2SO_4} = 5 / 98 = 0.051mol$$

$$V_T = 2.83 + 95 = 97.83ml$$

$$M_{H_2SO_4} = 0.051mol / 97.83.10^{-3}L = 0.5215 M$$

1L çözelti hazırlamak için

$$m_{H_2SO_4} = 0.5215 \times 98 / 0.96 = 53.24 g$$

$$V_{H_2SO_4} = 53.24 g / 1.84 = 28.93 ml H_2SO_4 \text{ alınıp litreye tamamlanır.}$$

Ek 2.2 %1'lik  $H_2SO_4$  Çözeltisi Hazırlama

Sülfürik asit çözeltisi, %96 saflıkta ve 1.84 yoğunluğa sahip derişik sülfürik asitten hazırlanmıştır. Ağırlıkça %1 olması 1g  $H_2SO_4$  +99 g  $H_2O$  demektir.

$$m_{H_2SO_4} = 1 / 0.96 = 1.042g$$

$$V_{H_2SO_4} = 1.042 / 1.84 = 0.566 ml$$

$$n_{H_2SO_4} = 1 / 98 = 0.0102 mol$$

$$V_T = 0.566 + 99 = 99.566 ml$$

$$M_{H_2SO_4} = 0.0102 mol / 99.566.10^{-3}L = 0.1025 M$$

1L çözelti hazırlamak için

$$m_{H_2SO_4} = 0.1025 \times 98 / 0.96 = 10.46 g$$

$$V_{H_2SO_4} = 10.46 g / 1.84 = 5.68 ml H_2SO_4 \text{ alınıp litreye tamamlanır.}$$

### Ek 2.3 %10'luk $H_2SO_4$ Çözeltisi Hazırlama

Sülfürik asit çözeltisi, %96 safılıkta ve 1.84 yoğunluğa sahip derişik sülfürik asitten hazırlanmıştır. Ağırlıkça %10 olması 10g  $H_2SO_4$  +90 g  $H_2O$  demektir.

$$m_{H_2SO_4} = 10 / 0.96 = 10.42g$$

$$V_{H_2SO_4} = 10.42 / 1.84 = 5.66 \text{ ml}$$

$$n_{H_2SO_4} = 10 / 98 = 0.102 \text{ mol}$$

$$V_T = 5.66 + 90 = 95.66 \text{ ml}$$

$$M_{H_2SO_4} = 0.102 \text{ mol} / 95.66 \cdot 10^{-3}L = 1.025 \text{ M}$$

1L çözelti hazırlamak için

$$m_{H_2SO_4} = 1.025 \times 98 / 0.96 = 104.6 \text{ g}$$

$$V_{H_2SO_4} = 104.6 \text{ g} / 1.84 = 56.8 \text{ ml } H_2SO_4 \text{ alınıp litreye tamamlanır.}$$

### EK 3. ÖRNEK HESAPLAMALAR

Çizelge 5.1'de 500 ppm SO<sub>2</sub> başlangıç derişimi, 0.75L.dk<sup>-1</sup> gaz akış hızı ve 0.1A.m<sup>-2</sup> akım yoğunluğu şartları için yüzde giderim, akım verimi, enerji tüketimi ve kütle aktarım katsayısı hesaplamaları yapılmıştır.

#### Ek 3.1 Yüzde Giderim Hesabı

Yüzde giderim eşitlik 5.1 yardımıyla hesaplanmıştır.

$$\%Giderim = \frac{(500 - 38)}{500} \times 100 = 92.4$$

#### Ek 3.2 Akım Verimi Hesabı

Akım verimi eşitlik 5.2-3-4 yardımıyla hesaplanmıştır

$$\text{Teorik Giderilen(mg)} = \frac{64}{2} \times \frac{0.1 \text{ A} \times (100 \times 60) \text{ s}}{96500 \text{ A.s}} \times 10^3 = 198.96 \text{ mg}$$

$$\begin{aligned} \text{Gerçek Giderilen (mg)} &= (500 - 38) \text{ ppm} \times \frac{2.665 \text{ mg/m}^3}{1 \text{ ppm}} \times 0.75 \frac{\text{L}}{\text{dk}} \frac{\text{m}^3}{10^3 \text{ L}} \times 100 \text{ (dk)} \\ &= 92.34 \text{ mg} \end{aligned}$$

$$\text{Akım Verimi} = \frac{92.34}{198.96} \times 100 = 46.4$$

#### Ek 3.3 Enerji Tüketimi Hesabı

Akım verimi eşitlik 5.5,5.6 yardımıyla hesaplanmıştır.

$$\text{Enerji Tüketimi ; kWh/g} = \frac{0.1 \text{ A} \times 1.6 \text{ V} \times (100/60) \text{ h}}{92.34 \cdot 10^{-3} \text{ (g)}} = 2.88 \cdot 10^{-3} \text{ kWh.g}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \text{Enerji Tüketimi ; kWh/m}^3 &= \frac{0.1 \text{ A} \times 1.6 \text{ V} \times (100/60) \text{ h}}{100 \text{ dk} \times 0.75 \frac{\text{L}}{\text{dk}} \frac{\text{m}^3}{10^3 \text{ L}}} \times \frac{\text{kW}}{1000 \text{ W}} \\ &= 3.55 \cdot 10^{-3} \text{ kWh.m}^{-3} \end{aligned}$$

### Ek 3.4 Kütle Aktarım Katsayısı Hesabı

Kütle aktarım katsayısı eşitlik 5.8 yardımıyla hesaplanmıştır.

Spesifik elektrot alanı hesabı:

Elektrot yüksekliği=50cm

Elektrot boyu=1.7m

Elektrotun kalınlığı =0.001m

Elektrotun yüzey alanı faktörü=1.2

Elektrot alanı= 0.5m x1.7m x1.2= 1m<sup>2</sup>

Elektrot hacmi=0.5m x 1.7m x 0.001m=8.5.10<sup>-4</sup> m<sup>3</sup>

$A_e = 1\text{m}^2 / 8.5 \cdot 10^{-4} \text{m}^3$

$Q_v = 0.75 \text{ L} \cdot \text{dk}^{-1}$

C=38 ppm

$C_0 = 500 \text{ ppm}$

V= 1L (1)

$$k_M = - \frac{0.75 \frac{\text{L}}{\text{dk}} \frac{\text{dk}}{60\text{s}}}{\frac{1\text{m}^2}{8.5 \cdot 10^{-4} \text{m}^3} \times 1\text{L}} \ln \left( \frac{38}{500} \right) = 2.74 \cdot 10^{-5} \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$$

(1) : Elektrolit hacmi kesikli durumda 1L, kesikli geri döngülü durumda 3L olarak alınmıştır.