

## ARAŞTIRMA MAKALESİ / RESEARCH ARTICLE

### **Ca(OH)<sub>2</sub> SÜSPANSİYONLARI İLE SO<sub>2</sub> GİDERİMİNDE BAZI KATKI MADDELERİNİN ETKİSİ**

**S. Eren ÖCAL<sup>1</sup>, Süleyman KAYTAKOĞLU<sup>2</sup>**

#### **ÖZ**

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

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

### **EFFECTS OF SOME ADDITIVIES ON SO<sub>2</sub> REMOVAL BY AQUEOUS Ca(OH)<sub>2</sub> SUSPENSIONS**

#### **ABSTRACT**

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

İngilizce abstract bölümü

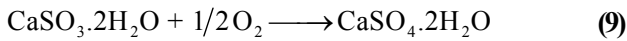
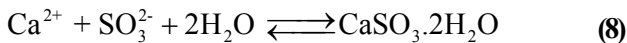
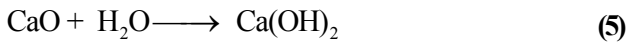
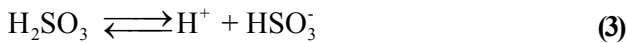
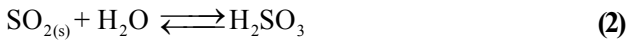
**Keywords:** Sulfur dioxide, Bubble column reactor, Gas absorption, Additives.

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

<sup>2</sup> Kimya Mühendisliği Bölümü, Anadolu Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, 26470 Eskişehir.

## 1. GİRİŞ

Hava kirleticilerin en önemlilerinden biri olan SO<sub>2</sub>'in su içerisinde kalsiyum, magnezyum, sodyum veya amonyak içeren sıvılarla yıkandığı ıslak; kireç taşı, dolomit, soda gibi aktif maddelerin direk yanma ortamına veya baca gazına püskürtüldüğü kuru; rejeneratif veya rejeneratif olmayan ticari ölçüdeki proseslerle ve değişik tip reaktörlerle daha etkin, ekonomik ve güvenilir bir şekilde giderimine yönelik araştırmalar halen sürmektedir (Lancia vd., 1997; Zheng vd., 2003). Absorpsiyon ortamı olarak çoğunlukla kireçtaşının (CaCO<sub>3</sub>) kütlece %10-40'lık sulu süspansiyonlarının kullanıldığı ve 50-70 °C'de gerçekleştirilen bu proseslerde, gaz fazdan sıvı faza geçen SO<sub>2</sub> önce su ile ve daha sonra da Ca<sup>2+</sup> ile reaksiyona girerek CaSO<sub>3</sub>'i oluşturmaktadır. SO<sub>2</sub> giderim tesisi atıklarıyla beraber doğaya atılan ve kararsız bir yapısı olan CaSO<sub>3</sub> yeraltı sularına karışarak ayrıca bir çevre kirliliği yaratmaktadır. Okside olmuş ürün olan sülfat daha az atık hacmi oluşturmakta ve okside olmamış ürün olan sülfite göre daha hızlı çökerek %80 katı verecek şekilde filtre edilebilmektedir. Okside olmamış ürünlerde bu değer %50-60 civarındadır. Sülfat, sülfid gibi kimyasal oksijen tüketmediğinden ayrıca bir su kirliliği de yaratmamaktadır. Bu nedenlerle Denklem 8 uyarınca oluşan ve ara ürün olan CaSO<sub>3</sub>'in Denklem 9 uyarınca mümkün olduğunca çok oksidasyonu ile daha kararlı bir yapıya sahip olan CaSO<sub>4</sub> ve dolayısıyla jips (CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O) elde edilmelidir (Erwin vd., 1981; Lancia vd., 1997; Nurmi vd., 1981; Ruhland vd., 1991; Uchida ve Ariga 1985; Zheng vd., 2003).



Bu üç fazlı sistemlerde Ca<sup>2+</sup> kullanımını ve sülfidin oksidasyonunu etkileyen faktörler, SO<sub>2</sub>'nin ve O<sub>2</sub>'nin gazdan sıvıya geçişi, katıdan sıvıya sülfid aktarımı, sülfat oluşumu ve oluşan sülfatın çökmesi şeklinde verilebilir. Birbiri ile ilişkili olan ve ayrıntılı bir şekilde yukarıda verilen bu basamakların hızları aynı zamanda reaktördeki ve varsa toplama tankındaki reaktantların ve katkı maddelerinin derişimlerine, ortam sıcaklık ve pH'ına ve reaktör tipine bağlıdır (Chan ve Rochelle, 1981; Lancia vd., 1997; Lancia vd., 1999; Kaytakoğlu, 1997). Bunun yanında kireçtaşından gelen bazı safsızlıkların da bu reaksiyonlarda kimi zaman hızlandırıcı kimi zaman yavaşlatıcı etki yaptığı belirtilmektedir (Littlejohn vd., 1988).

SO<sub>2</sub>'in sulu CaCO<sub>3</sub> süspansiyonları ile absorpsiyonunda kütle aktarımının ve dolayısıyla absorpsiyon veriminin artırılması ve daha kararlı atıkların oluşturulması için katkı maddesi olarak kabul edilen bazı kimyasalların ortama eklenmesi giderek önem kazanmaktadır. Bu konuda daha önce yapılan çalışmalar incelendiğinde, katkı maddesi olarak kullanılan asetik asit, adipik asit, propiyonik asit, formik asit, süksinik asit, laktik asit, ftalik asit ve benzoik asit gibi organik asitlerin pH düzenleyici etkileriyle Ca<sup>2+</sup> kullanımını artırdıkları anlaşılmaktadır. Bu çalışmalarda, CaSO<sub>3</sub>'in oksidasyonunda katalizör işlevi gören Mn<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup> ve Cu<sup>2+</sup> gibi katkılar da absorpsiyon ortamına eklenmiştir (Chang ve Rochelle, 1982; Lancia vd., 1997; Lancia vd., 1999; Rochelle ve Chan, 1981a; Rochelle vd., 1981b).

Bu tür katkı maddeleri ortam pH'ını düzenleyerek kireçtaşının su içerisinde daha çok çözünmesini, çözülmüş maddelerin süspansiyon ortamında daha düzgün bir şekilde dağılmasını, sıvı tarafı kütle aktarım dirençlerini azaltarak SO<sub>2</sub> ve O<sub>2</sub>'nin daha iyi çözünmesini ve dolayısıyla Ca<sup>2+</sup> kullanımının artışı sağlamakta ve sonuç olarak oluşan CaSO<sub>3</sub> oksidasyonunu artırmaktadır. Ancak bu katkı maddelerinin SO<sub>2</sub> giderim proseslerine ek bir maliyet getirmesi ve işlem sonunda absorpsiyon ortamı ile birlikte doğaya atılması nedeniyle ayrıca bir çevre kirliliği yaratma potansiyellerinin olması optimum miktarlarda kullanılmasını gerektirmektedir (Erwin vd., 1981; Öcal, 2002).

Günümüzde Ca<sup>2+</sup> içeren süspansiyonlarla baca gazından ticari ölçekte SO<sub>2</sub> gideren proseslerin pazar dağılımına bakıldığında, sulu CaCO<sub>3</sub> süspansiyonları ile giderimin %51, sulu Ca(OH)<sub>2</sub> süspansiyonları ile giderimin ise %23 paya sahip olduğu görülmektedir (EPA SI-412C, 2004). Sulu Ca(OH)<sub>2</sub> süspansiyonu hazırlanmasında kullanılan CaO prosese ek bir maliyet getiren CaCO<sub>3</sub>'ün kalsinasyonu ile elde edilmektedir (Hartman vd., 1983; Meikap vd., 2002). Ca(OH)<sub>2</sub>, CaCO<sub>3</sub>'a göre su içerisinde hem daha iyi süspansiyon olmakta hem de daha fazla çözünmekte ve dolayısıyla daha yüksek ortam pH'ı vermektedir (Perry ve Green, 1984). SO<sub>2</sub> içeren gaz Ca(OH)<sub>2</sub> içeren sulu süspansiyonla etkin bir şekilde temas getirildiğinde suda çözülmüş olan SO<sub>2</sub>, Ca(OH)<sub>2</sub> ile CaCO<sub>3</sub>'a nazaran daha kolay reaksiyona girmektedir (Hartman vd., 1983; Idemura vd., 1978; Lancia vd., 1994; Newton vd., 1990; Öcal, 2002).

Püskürtmeli kolon reaktörlerde kireç veya kireç taşının kullanıldığı SO<sub>2</sub> giderim proseslerinde daha yüksek ve uzun süreli giderim verimi elde edebilmek için eğilim daha fazla süspansiyon/gaz oranı kullanma yönündedir. Ancak bu tip reaktörlerde hem Ca<sup>2+</sup> kullanımını azaltmakta hem de ağır faz olan süspansiyon pompaları reaktörün tepesinden püskürtüldüğünden yatırım ve işletim masrafı artmaktadır (Idemura vd., 1978). Bu nedenlerle yüksek ısı ve kütle aktarımı sağlamaları, montaj kolaylığı, düşük işletme maliyetleri nedenleriyle kabarcıklı kolon reaktörler, SO<sub>2</sub> gibi kirlenici gaz absorpsiyon işlemlerinde ilgi alanı olmuştur. Bu tip reaktörlerin işletilmesinde değişik gaz kabarcık

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

Literatürde rastlanan ve katkı maddesi içeren çalışmalara bakıldığında organik asitlerin gaz sıvı arayüzeyindeki pH ile sıvı yığınınındaki pH'ı tamponlayarak SO<sub>2</sub> giderimini artırdığı vurgulanmaktadır (Rochelle ve King, 1977). Chang ve Mobley (1983), adipik asit, glutarik asit ve süksinik asit'in gaz sıvı arayüzeyinde iyi bir pH düzenleyici özellik gösterdiğini ve dolayısıyla SO<sub>2</sub> giderim verimini %70'li değerlerden %90'lı değerlere artırdığını belirlemiştir. Kireçtaşı süspansiyonları ile düşen film tipi reaktörde SO<sub>2</sub> giderimi üzerine yapılan bir çalışmada ise en iyi katkı maddesinin 0,01 ve 0,05 mol/L derişime sahip adipik asit olduğuna karar verilmiştir (Frandsen vd., 2001). Lancia vd., (1999) tarafından yapılan başka bir çalışmada, CaSO<sub>3</sub>'ün katalitik oksidasyonu üzerinde durulmuş ve artırılan mangan sülfat miktarıyla reaksiyonun yavaş kinetik rejimden yavaş difüzyon rejime ve oradan da hızlı kinetik rejimine geçtiği tespit edilmiştir. Buradan da anlaşılacağı gibi SO<sub>2</sub>'nin katkı maddesi ve Ca(OH)<sub>2</sub> içeren süspansiyonlarla kabarcıklı kolon reaktörde giderildiği çalışmalarda eksiklik görülmektedir.

Bu nedenlerle kabarcıklı kolon reaktörde gerçekleştirilen bu çalışmada, pH düzenleyici ve Ca<sup>2+</sup> kullanımını artırıcı olarak kullanılan asetik asit, adipik asit ve sitrik asit gibi organik asitler veya CaSO<sub>3</sub> oksidasyonunda katalizör olarak kullanılan MnSO<sub>4</sub>, absorpsiyon ortamı olarak seçilen ve kütlece %6,6 Ca(OH)<sub>2</sub> süspansiyonuna değişik derişimlerde ayrı ayrı eklenmiş, bu katkı maddelerinin 25 °C ve 50 °C sıcaklıklarda SO<sub>2</sub> giderim verimi, Ca<sup>2+</sup> kullanımı ve CaSO<sub>3</sub>'ün oksidasyonu üzerine olan etkilerinin incelenmesi ile en uygun katkı maddesi ve derişiminin bulunması amaçlanmıştır.

## 2. MATERYAL VE YÖNTEM

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

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

Çalışmanın tamamında, reaktör çıkışındaki SO<sub>2</sub> gazı derişimi sürekli olarak BINOS marka SO<sub>2</sub> analizörü ile ölçülmüş ve ölçüm değerleri bir analog-dijital dönüştürücü kart yardımıyla bilgisayara aktararak kaydedilmiştir. Sistemdeki pH derişimi reaktörün tabanındaki karıştırıcıdan etkilenmeyecek bir noktaya yerleştirilen pH ölçüm ucu ile izlenmiştir. Bu pH ölçüm ucunun bağlı olduğu Orion marka pH metre cihazı RS-232 iletişim hattıyla bilgisayara bağlanmış ve SO<sub>2</sub> derişim değerleri ile eş zamanlı olarak pH değerleri kaydedilmiştir.

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

İlk aşamada absorpsiyon ortamı olarak distile su ile kütlece %6,6 Ca(OH)<sub>2</sub> süspansiyonu kullanılmıştır. İkinci aşamada ise distile su ile kütlece %6,6 Ca(OH)<sub>2</sub> süspansiyonuna 0,01 veya 0,02 mol/L olacak şekilde asetik asit, 0,01 veya 0,05 mol/L olacak şekilde adipik asit, 0,0075 veya 0,015 mol/L olacak şekilde sitrik asit veya katalizör olarak 0,0044 veya 0,0066 mol Mn<sup>2+</sup>/L olacak şekilde MnSO<sub>4</sub> ayrı ayrı eklenmiş ve bu katkı maddelerinin her birinin SO<sub>2</sub> giderim verimi, Ca<sup>2+</sup> kullanım etkinliği ve CaSO<sub>3</sub>'ün oksidasyonu üzerine olan etkileri araştırılmıştır.

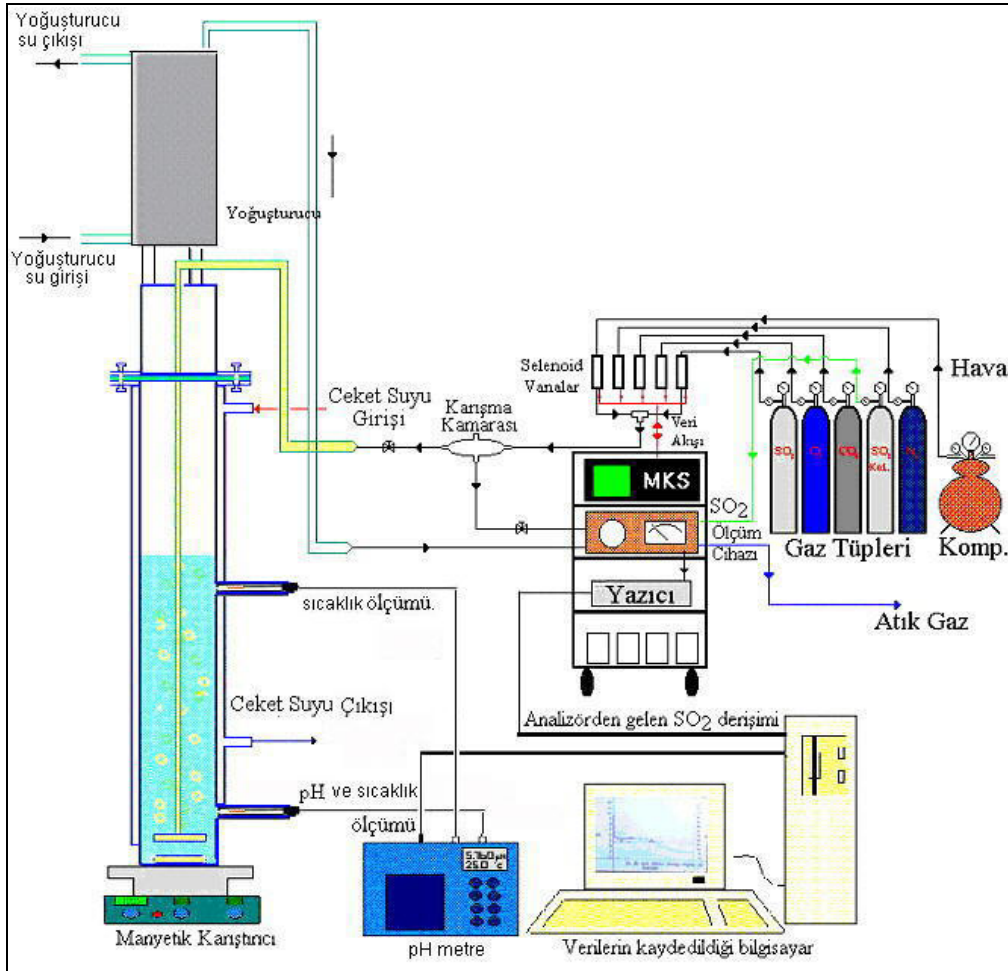
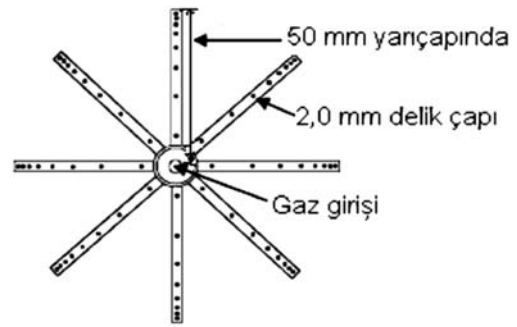
Deneylelerin toplam süresine bağlı olarak derişen sürelerde olmak üzere reaktörün üst kısmından her seferinde 3 mL süspansiyon örneği alınmış, santrifüjlenmiş ve katısından ayrılan bu berrak çözelti kullanılarak ortamda serbest halde bulunan Ca<sup>2+</sup> indikatör olarak mureksitin kullanıldığı standart EDTA titrimetrik metodla (APHA, 1992) belirlenmiştir. Bu çalışmada organik asit katkısı varlığında bulunan Ca<sup>2+</sup> ile katkısız durumda elde edilen Ca<sup>2+</sup> arasındaki fark kalsiyum kullanımındaki artış olarak değerlendirilmiştir. Katalizör olarak MnSO<sub>4</sub>'ün kullanımında elde edilen Ca<sup>2+</sup> ile katkısız durumda elde edilen Ca<sup>2+</sup> miktarı arasındaki fark ise CaSO<sub>3</sub>'ün oksidasyonu olarak yorumlanmıştır. Bir diğer deyişle MnSO<sub>4</sub> katalizörü varlığındaki kalsiyum kullanım etkinliği CaSO<sub>3</sub>

oksidasyonunun bir göstergesi olarak kabul edilmiştir. Denklem 8 de belirtilen denge reaksiyonu uyarınca kararsız yapıdaki  $\text{CaSO}_3$  parçalanarak absorpsiyon ortamına  $\text{SO}_3^{2-}$  ve  $\text{Ca}^{2+}$  verebilmektedir. Denklem 9'a göre  $\text{CaSO}_3$ 'ün oksidasyonu sağlandıkça kararlı yapıdaki  $\text{CaSO}_4$  oluşumu artacak ve bu absorpsiyon ortamında  $\text{Ca}^{2+}$  azalması diğer bir deyişle  $\text{Ca}^{2+}$  kullanımının artışı anlamına gelecektir. Bu kapsamda organik asit katkısı durumundaki  $\text{Ca}^{2+}$  kullanım yüzdesi veya katalizör varlığındaki  $\text{CaSO}_3$ 'ün oksidasyon yüzdesi, tüm çalışma süresi boyunca elde edilen ortalama bir değer olup, söz konusu çalışma süresince elde edilen ve katkı maddesi içermeyen çalışmadaki tüm  $\text{Ca}^{2+}$  miktarlarının ortalaması ile organik asit katkı maddesi veya katalizör içeren çalışmadaki tüm  $\text{Ca}^{2+}$  miktarlarının ortalamasının farkı alınarak bulunmuştur. Bütün deneyler reaktör çıkışındaki gaz derişimi 1000 ppm  $\text{SO}_2$ 'e ulaştığında sonlandırılmıştır. Reaktör giriş ve çıkışındaki  $\text{SO}_2$  derişimleri kullanılarak  $\text{SO}_2$  giderim yüzdesi hesaplanmıştır.

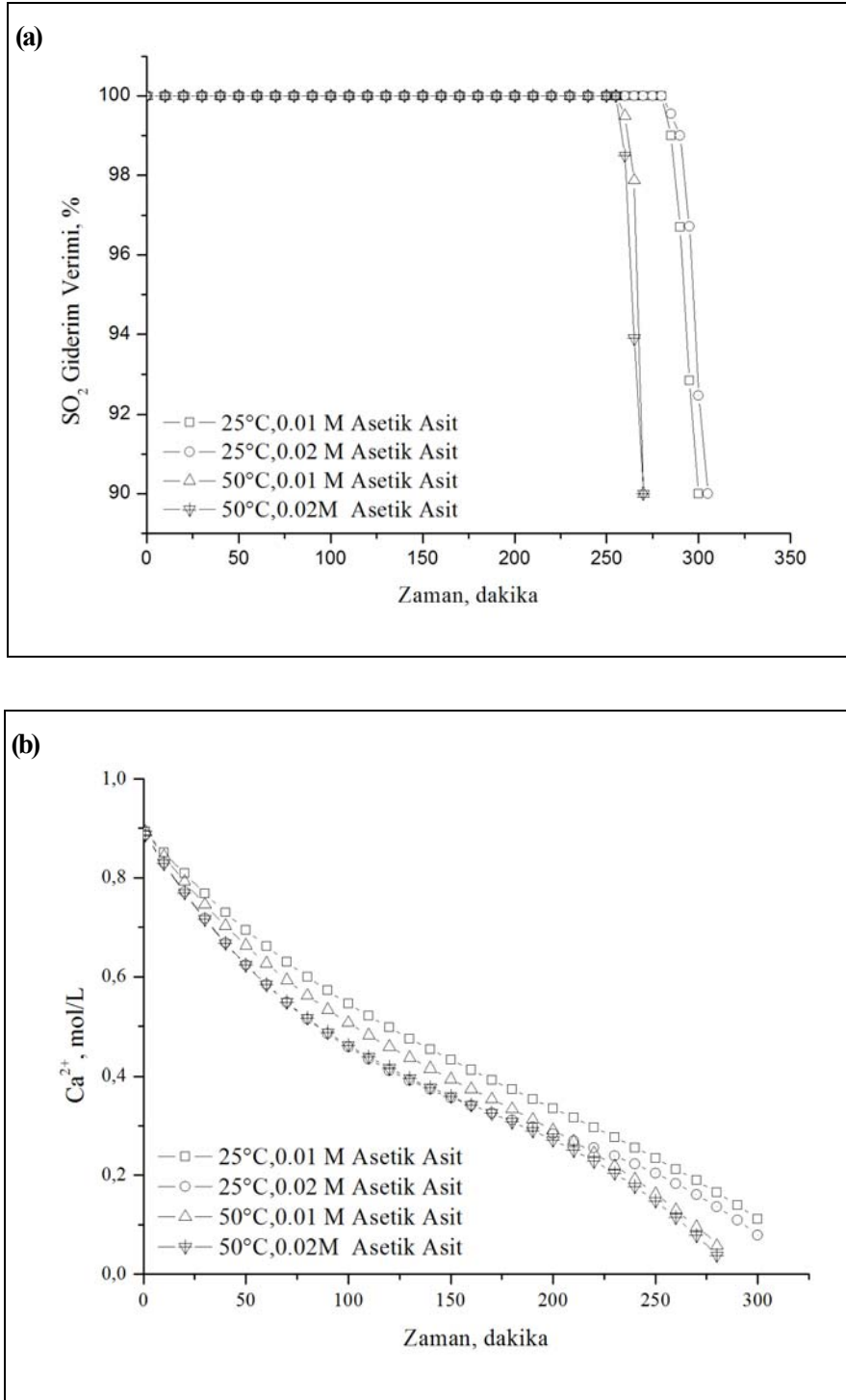
### 3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

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

de görüleceği gibi  $50^\circ\text{C}$  çalışmasında  $\text{SO}_2$  giderim verimi 250 dakikalık süre boyunca %100 olmuştur. Bu andan sonra verim hızla düşmüş,  $25^\circ\text{C}$  çalışmalarında ise benzer düşüş 40 dakika sonra gözlenmiştir. Böyle bir sistemde  $50^\circ\text{C}$  sıcaklık ile yapılan çalışma sonuçları gözönüne alındığında ortalama  $\text{Ca}^{2+}$  derişimleri 0,01 mol/L asetik asit katkısı için 0,437 mol/L ve 0,02 mol/L asetik asit katkısı için 0,408 mol/L olarak bulunmuştur. Bu bulgular ve katkısız durumdaki ortalama 0,482 mol/L olan  $\text{Ca}^{2+}$  değeri kullanılarak  $\text{Ca}^{2+}$  kullanımındaki artış değerleri 0,01 mol/L asetik asit katkısı için %5 ve 0,02 mol/L asetik asit katkısı için %11 olarak hesaplanmıştır. Buradan, kullanılan asetik asit miktarlarının iki kat artırılmasına rağmen  $\text{Ca}^{2+}$  kullanımındaki farkın %6 civarında kaldığı görülmektedir.



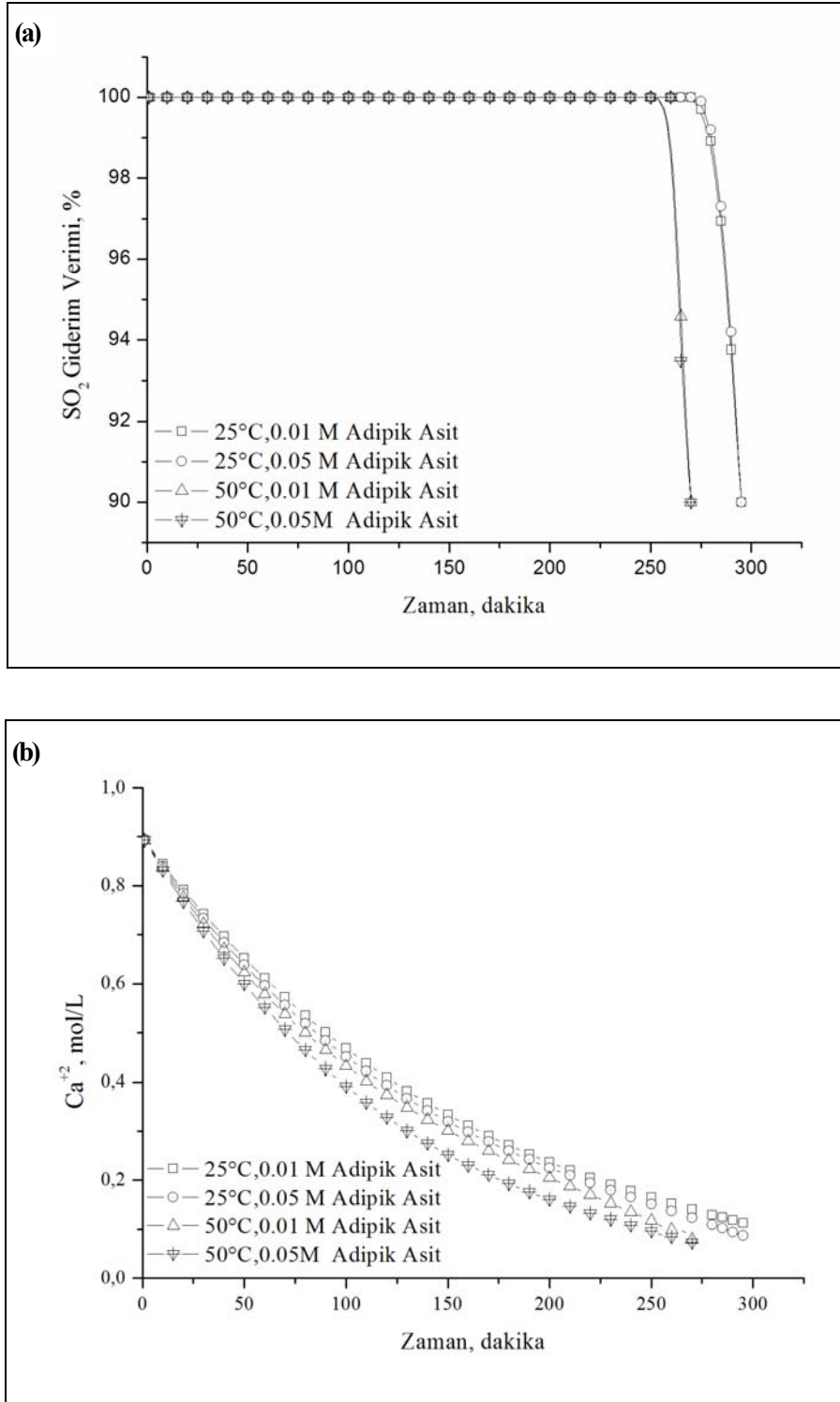
Şekil 1.  $\text{SO}_2$  absorpsiyon düzeneği ve gaz dağıtıcısı



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

İkinci katkı maddesi olarak seçilen adipik asitten, literatür değerleri gözönünde tutularak 0,01 mol/L ve 0,05 mol/L kullanılmış ve çalışma sonuçları Şekil 3'de zamana karşı SO<sub>2</sub> giderim verimi ve Ca<sup>2+</sup> değerleri olarak verilmiştir. Adipik asit çalışmasında %100 olan SO<sub>2</sub> giderim verimi, 25°C sıcaklık için 275'inci dakikadan sonra, 50°C sıcaklık için ise 250'inci dakikadan sonra hızla düşmüştür. Söz konusu bu iki adipik asit katkısı için ortalama Ca<sup>2+</sup> değerleri 50°C sıcaklık çalışmaları için sırasıyla 0,390 mol/L ve 0,358 mol/L olarak bulunmuştur. Bu değer-

ler ve katkısız durumdaki ortalama 0,482 mol/L olan Ca<sup>2+</sup> değeri kullanılarak Ca<sup>2+</sup> kullanımındaki artış sırasıyla %15 ve %23 olarak bulunmuştur. Katkı maddesi olarak kullanılan adipik asit miktarı beş kat artırılmasına rağmen Ca<sup>2+</sup> kullanımındaki fark %7 civarında kalmıştır. Rochelle vd., (1981b) kireçtaşı ile yaptığı çalışmada adipik asitin, asetik asite ve denenilen diğer asitlere göre %10-15 daha fazla Ca<sup>2+</sup> kullanımı sağladığını belirlemiştir. Bu çalışmada ise 0,01 mol/L asetik asitin Ca<sup>2+</sup> kullanımını %5 artırırken 0,01 mol/L adipik asitin Ca<sup>2+</sup> kullanımını %15



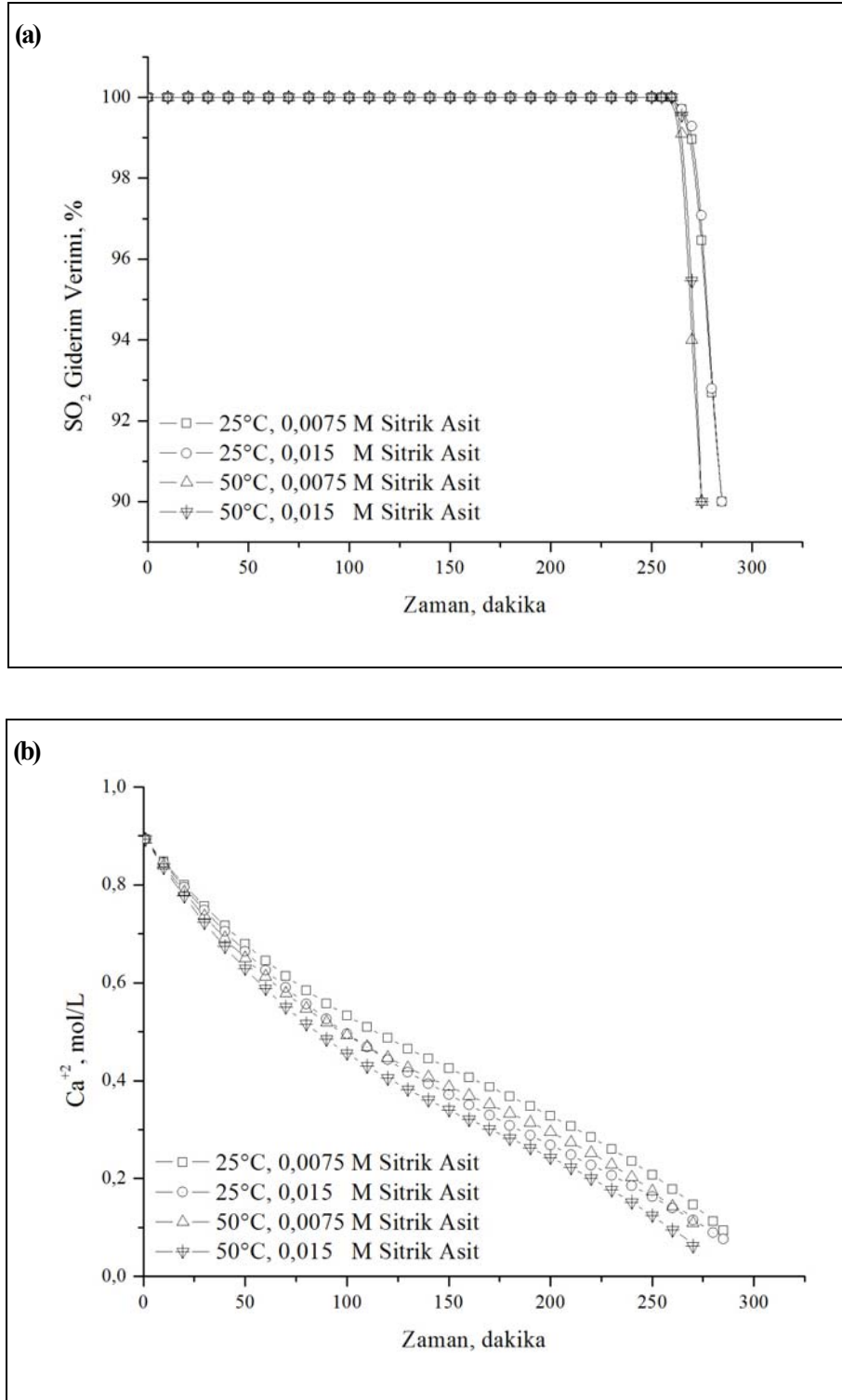
Şekil 3. Adipik asit katkısında **(a)** SO<sub>2</sub> giderim veriminin **(b)** Ca<sup>2+</sup> miktarının zamanla değişimi. (Ca(OH)<sub>2</sub>: %6,6; Gaz akış hızı: 25 L/dak. ; Gaz derişimi: 10000 ppm SO<sub>2</sub>)

artırdığı belirlenmiştir. Ayrıca 0,02 mol/L asetik asit ilavesinde Ca<sup>2+</sup> kullanımındaki artış %11 iken 0,05 mol/L adipik asit ilavesinde ise Ca<sup>2+</sup> kullanımındaki artış %23'e kadar çıkmıştır. Buradan kullanılan malzeme kireç veya kireçtaşı da olsa adipik asitin Ca<sup>2+</sup> kullanımını büyük ölçüde artırdığı anlaşılmaktadır.

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

oranla daha zararsızdır. Sitrik asit çalışmasında da %100 olan SO<sub>2</sub> giderimi 260'ıncı dakikadan sonra hızla düşmüş ve her iki sıcaklık çalışmasındaki deney sonlanma süreleri birbirine çok yakın olmuştur. Burada seçilen iki sitrik asit derişimi 0,0075 mol/L ve 0,015 mol/L olup 50°C sıcaklık çalışmaları için ortalama Ca<sup>2+</sup> değerleri sırasıyla 0,410 mol/L ve 0,447 mol/L olarak bulunmuştur. Bu şartlarda katkısız durumdaki ortalama 0,482 mol/L olan Ca<sup>2+</sup> değeri kullanılarak Ca<sup>2+</sup> kullanımındaki artış 0,0075 mol/L sit





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

rik asit katkısı için %3 ve 0,015 mol/L sitrik asit katkısı için ise %11 civarında kalmıştır. Bu sonuçlardan sitrik asit miktarının iki kat artırılmasıyla Ca<sup>2+</sup> kullanımındaki farkın %8'e kadar çıktığı görülmüştür.

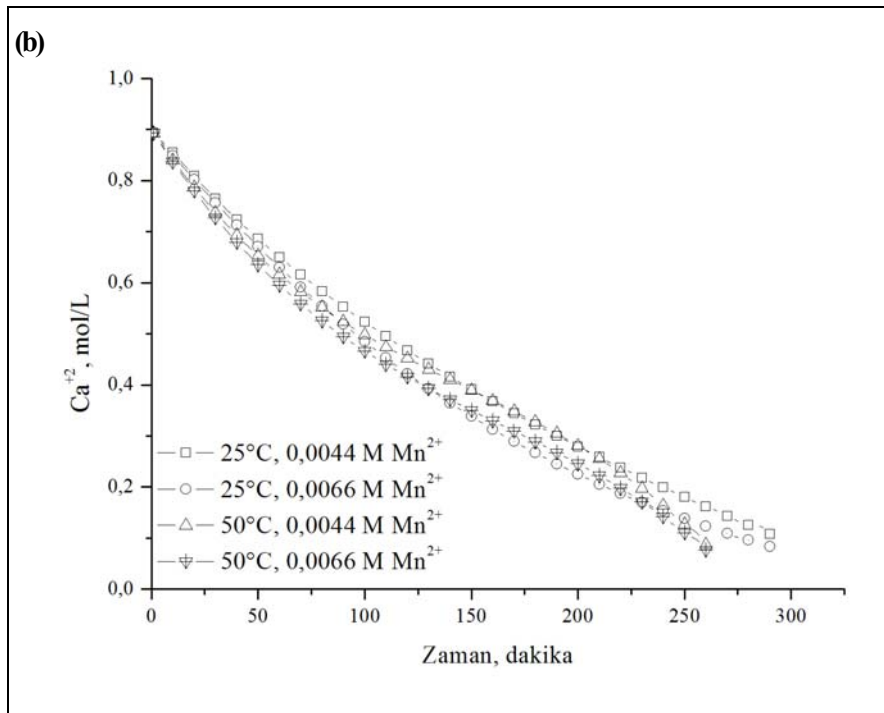
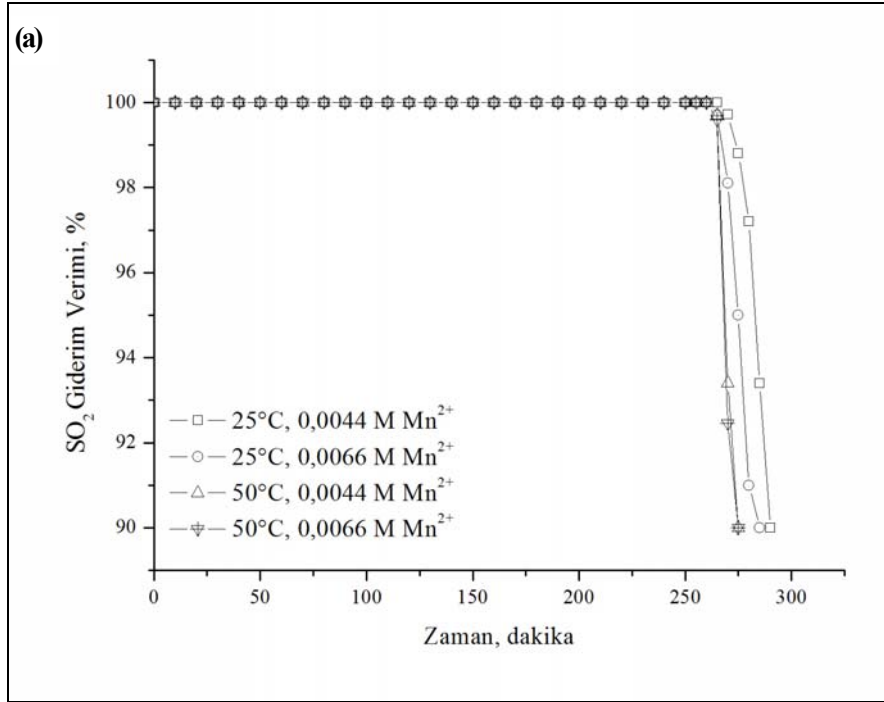
SO<sub>2</sub>'nin Ca(OH)<sub>2</sub> süspansiyonlarıyla absorpsiyonunda, çözünen SO<sub>2</sub>'nin gaz-sıvı arayüzeyindeki sıvı filmi boyunca yayılımı ve reaksiyonuyla H<sup>+</sup> üretilmekte, pH düzenleyici olarak kullanılan organik asitler ise oluşan bu H<sup>+</sup>'nin gaz-sıvı ve sıvı-katı filmleri

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

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

Bu çalışma kapsamındaki literatürlerde adı  $\text{CaSO}_3$ 'ün oksidasyonu açısından katalizör olarak geçen  $\text{MnSO}_4$  katkısından 0,0044 ve 0,0066 mol  $\text{Mn}^{2+}/\text{L}$  olacak şekilde kullanılarak yapılan çalışma sonuçları Şekil 5'de verilmiştir. Bu çalışmalarda %100 olan  $\text{SO}_2$  giderimi yaklaşık olarak 260'nci dakikadan sonra hızla düşmüştür. Söz konusu bu iki değişim değeri için  $50^\circ\text{C}$  sıcaklıktaki ortalama  $\text{Ca}^{2+}$  de-

ğerleri sırasıyla 0,426 mol/L ve 0,450 mol/L'dır. Hiçbir katkı maddesi içermeyen durumda elde edilen ortalama 0,482 mol/L olan  $\text{Ca}^{2+}$  derişimi kullanılarak  $\text{CaSO}_3$ 'ün oksidasyonundaki artış sırasıyla %2 ve %7 olarak bulunmuştur. Mangan miktarının 1,5 kat artırılmasına rağmen oksidasyon artışları arasındaki fark %5 olmuştur. Pasiuk-Bronikowska vd. (1983), katalizör olarak  $\text{MnSO}_4$  kullanarak  $20\text{-}40^\circ\text{C}$  sıcaklık aralığında  $\text{CaSO}_3$ 'ün oksidasyonu üzerinde çalışmışlar ve en uygun katalizör derişiminin 0,0012–0,0615 mol  $\text{Mn}^{2+}/\text{L}$  olduğunu tespit etmişlerdir.

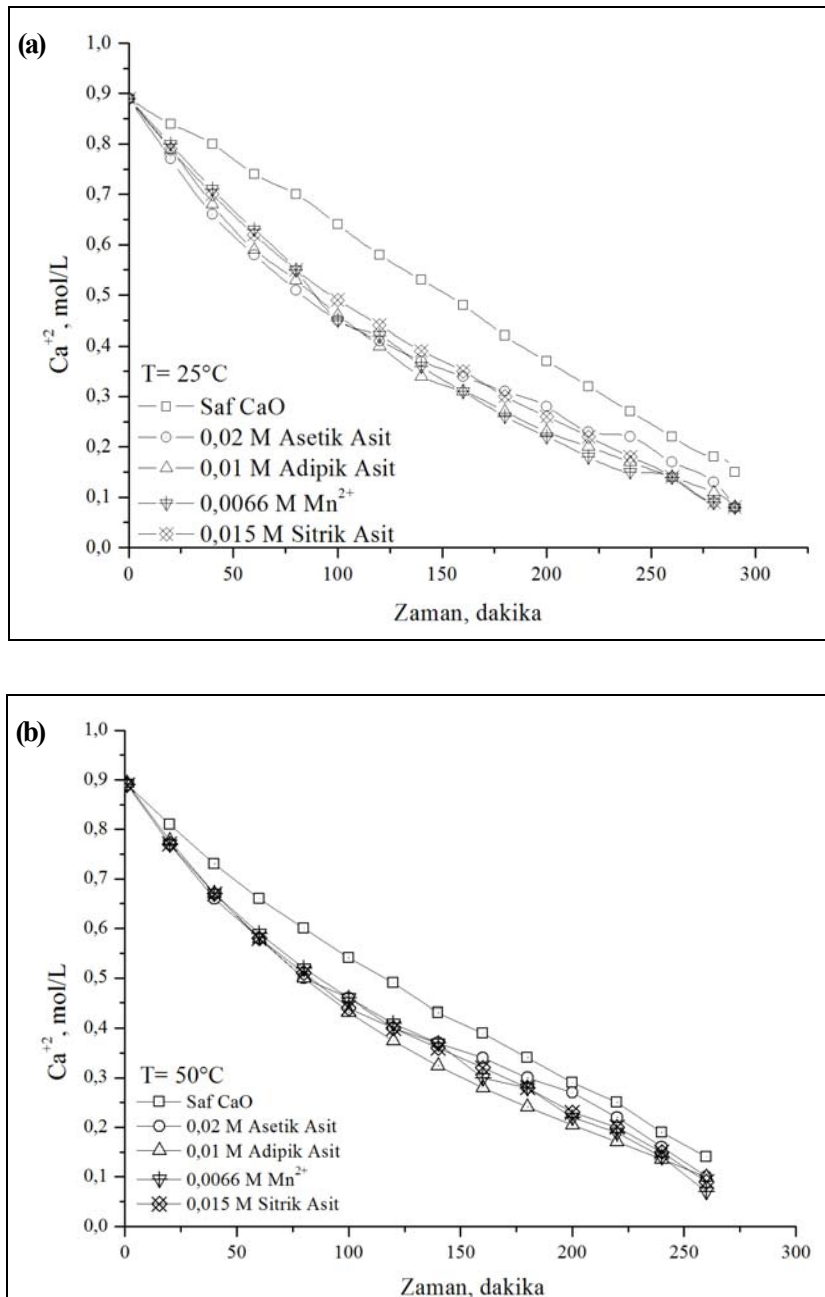


Şekil 5.  $\text{Mn}^{2+}$  katkısında (a)  $\text{SO}_2$  giderim veriminin (b)  $\text{Ca}^{2+}$  miktarının zamanla değişimi. ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ : %6,6; Gaz akış hızı: 25 L/dak. ; Gaz derişimi: 10000 ppm  $\text{SO}_2$ )



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

ile katkısız çalışmada elde edilen  $\text{Ca}^{2+}$  değerleri arasındaki fark  $50^\circ\text{C}$  sıcaklıkta katkılı ve katkısız durumda elde edilen  $\text{Ca}^{2+}$  miktarı farkına göre daha büyüktür. Yüksek sıcaklıkta,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{SO}_2$  ve  $\text{O}_2$  gibi maddelerin sudaki çözünürlüğü azalmakla beraber reaksiyon hızının arttığı bilinmektedir (Perry ve Green, 1984). Artan sıcaklıkta kararsız yapıdaki  $\text{CaSO}_3$ 'ün kararlı yapıdaki  $\text{CaSO}_4$ 'a oksidasyonu hızlanmaktadır (Delplancq vd., 1992). Bu nedenle ticari  $\text{SO}_2$  giderim proseslerinde genellikle  $50\text{-}70^\circ\text{C}$  arası çalışma sıcaklığı olarak kullanılmaktadır (Zheng vd., 2003; Nygaard vd., 2004). Ancak yüksek sıcaklık  $50^\circ\text{C}$ 'de  $\text{Ca}^{2+}$  kullanımını düşük sıcaklık  $25^\circ\text{C}$ 'e göre daha fazla olmakta dolayısıyla yüksek sıcaklıkta % 100 verimde  $\text{SO}_2$  giderim süresi  $25^\circ\text{C}$ 'de elde edilen  $\text{SO}_2$  giderim süresine göre daha kısalmaktadır.



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

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

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

Bu çalışmada kullanılan dört katkı maddesinin, miktarlarına bağlı olarak prosese getirdikleri maliyetler karşılaştırılmalı olarak Tablo 1'de verilmiştir. Tablodan bu dört katkı maddesi içerisinde en ucuz olanının adipik asit ve ona en yakın olanın ise asetik asit olduğu görülmektedir. Ancak endüstriyel ölçüde bir tesis için çok daha ayrıntılı bir maliyet analizi yapılması gerektiği unutulmamalıdır. Bu iki katkı maddesi kullanılarak 50°C'da yapılan çalışmalardan elde edilen  $Ca^{2+}$  miktarlarının zamanla değişimi Şekil 6'de verilmiştir. Şekilden de anlaşılacağı gibi adipik asit, deneyin 60'inci dakikasından itibaren 275'inci dakikaya kadar asetik asite göre daha düşük  $Ca^{2+}$  değerleri vermektedir. Bu, söz konusu zaman aralığında adipik asitin asetik asite göre daha çok  $Ca^{2+}$  kullanımı sağladığı anlamına gelmektedir. Sonuç olarak atık gazlardan  $SO_2$ 'in  $Ca^{2+}$  içeren süspansiyonlarla giderildiği proseslerde, asetik asite göre uçuculuğu daha az olan adipik asitin pH düzenleyici olarak 0,01 mol/L değerinde absorpsiyon ortamına eklenmesi  $SO_2$ 'in artan  $Ca^{2+}$  kullanımı nedeniyle daha iyi verimle ve ekonomik olarak giderilmesi açısından uygun olacaktır.

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

#### 4. KAYNAKLAR

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

Chan, P. K. ve Rochelle, G. T. (1981). Limestone dissolution: Effects of pH,  $CO_2$  and buffers modeled by mass transfer, *ACS Symposium Series 188*, Ed. John L. Hudson, Gary T. Rochelle, Atlanta, 29-30 March, 75-98.

Chang, C. S. ve Rochelle, G. T. (1982). Effect of organic acid additives on  $SO_2$  absorption into  $CaO/CaCO_3$  slurries. *AIChE Journal* 28(2), 261-266.

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

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

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

EPA SI-412C (2004). Part 9: Flue Gas Desulfurization (Acid Gas Removal) Systems, [http://yosemite.epa.gov/oagps/EOGTrain.nsf/DisplayView/SI\\_412C\\_0-5?OpenDocument](http://yosemite.epa.gov/oagps/EOGTrain.nsf/DisplayView/SI_412C_0-5?OpenDocument)

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

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

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

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

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

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

Kaytakoğlu, S., Öcal, S. E., Var, F., Akyalçın, L., Sünel, F. ve Adar, N. (1997). Fossil yakıt kullanımından kaynaklanan  $SO_2$  emisyonunu giderici yöntemlerin karşılaştırılması, Anadolu Üniversitesi Araştırma Fonu Projesi Sonuç Raporu, Eskişehir, 117s.

Lancia, A., Musmarra, D., Pepe, F. ve Volpicelli, G. (1994).  $SO_2$  absorption in a bubbling reactor using limestone suspensions. *Chem. Eng. Sci.* 49(24a), 4523-4532.

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

- calcium sulfite solutions. *Chem. Eng. J.* 66, 123-129.
- Lancia, A., Musmarra, D., Prisciandaro, M. and Tammaro, M. (1999). Catalytic oxidation of calcium bisulfite in the wet limestone-gypsum flue gas desulfurization process, *Chem. Eng. Sci.* 54, 3019-3026.
- Littlejohn, D., Hu, K. ve Chang, S. (1988). Oxidation of  $\text{HSO}_3$  by  $\text{O}_2$ , *Amer. Chem. Soc.* 27, 1344-1348.
- Meikap, B. C., Kundu, G. ve Biswas, M. N. (2002). Modeling of a novel multi-stage bubble column scrubber for flue gas desulfurization, *Chem. Eng. J.* 86, 331-342.
- Newton, G. H., Kramlich, J. ve Payne, R. (1990). Modelling the  $\text{SO}_2$ -slurry droplet reaction, *AIChEJ* 36(12), 1865-1872.
- Nurmi, D. B., Overman, J. M., Erwin, J. ve Hudson, J. L. (1981). Sulfite oxidation in organic acid solutions, ACS Symposium Series, 188, (Ed. John L. Hudson, Gary T. Rochelle), Atlanta, 29-30 March, 173-189.
- Nygaard, H.G., Kiil, S., Johnsson, J. E., Jensen, J., Hansen, J., Fogh, F. ve Dam-Johansen, K. (2004). Full-scale measurements of  $\text{SO}_2$  gas phase concentrations and slurry compositions in a wet flue gas desulfurization spray absorber. *Fuel* 83, 1151-1164.
- Öcal, S. E., (2002). Fosil yakıt kullanımından kaynaklanan kükürdioksit emisyonunun kalsiyum bazlı süspansiyonlarla giderilmesi, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü-ESKİŞEHİR, 186 s.
- Pasiuk-Bronikowska, W. ve Sokolowski, A. (1983). Activation energy variation for catalytic oxidation of aqueous  $\text{SO}_2$ . *Chem. Eng. Sci.* 38(1), 121-125.
- Perry, R. H. ve Green, D. (1984). *Perry's Chemical Engineering Handbook*, Sixth Edition, pp 3-10. McGraw-Hill International Edition.
- Rochelle, G. T., ve King, C. J. (1977). The effect of additives on mass transfer in  $\text{CaCO}_3$  and  $\text{CaO}$  slurry scrubbing of  $\text{SO}_2$  from waste gases. *Industrial and Engineering Chemistry, Fundamentals* 16(1), 67-75.
- Rochelle, G. T. ve Chan, P. K., (1981a). Limestone dissolution: Effects of pH,  $\text{CO}_2$  and buffer modelled by mass transfer, Flue Gas Desulfurization, ACS Symposium Series, 188, (Ed. John L. Hudson, Gary T. Rochelle), Atlanta, 29-30 March, 75-97.
- Rochelle, G. T., Weems, W. T., Smith, R. J. ve Hsiang, M. W. (1981b). Buffer additives for lime/limestone slurry scrubbing, Flue Gas Desulfurization, ACS Symposium Series, 188, (Ed. John L. Hudson, Gary T. Rochelle), Atlanta, 29-30 March, 243-265.
- Rosenqvist, T. (1974). Principles of extractive metallurgy, McGraw-Hill, USA.
- Ruhland, F., Kind, R. ve Weiss, S. (1991). The kinetics of the absorption of sulfur dioxide in calcium hydroxide suspensions. *Chem. Eng. Sci.* 46(4), 939-947.
- Uchida, S. ve Ariga, O. (1985). Absorption of sulfur dioxide into limestone slurry in a stirred tank. *The Canadian Journal of Chem. Eng.* 63, 778-783.
- Vandu, C. O. ve Krishna, R. (2004). Volumetric mass transfer coefficients in slurry bubble columns operating in the churn-turbulent flow regime. *Chem. Eng & Process.* 43, 987-995.
- Zheng, Y., Kiil, S. ve Johnsson, J. E. (2003). Experimental investigation of a pilot-scale jet bubbling reactor for wet flue gas desulfurization. *Chem. Eng. Sci.* 58, 4695-4703.



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



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