



ARAŞTIRMA MAKALESİ / RESEARCH ARTICLE

KABARCIKLI KOLON REAKTÖRDE Ca(OH)₂ SÜSPANSİYONLARI İLE SO₂ GİDERİMİ

S.Eren ÖCAL¹, Süleyman KAYTAKOĞLU¹

ÖZ

Bu çalışmada, bir taşıyıcı gaz içerisindeki SO₂, sulu kalsiyum hidroksit (Ca(OH)₂) süspansiyonları ile atmosferik basınçta çalışan bir kabarcıklı kolon reaktörde absorplanmıştır. Bu amaçla 3 L %7,5 CaO içeren sulu kalsiyum hidroksit süspansiyonu kullanılmıştır. Gaz derişimi ve gaz akış hızı sırasıyla hava içerisinde 4000, 6000, 8000 ve 10000 ppm SO₂ ve 15, 20, 25 ve 30 L/dk. olarak seçilmiştir. Absorpsiyon ortamının sıcaklığı 25 °C ve 50°C olarak alınmıştır. Absorpsiyon sırasında, sistemden atılan gazın SO₂ içeriği ve absorpsiyon ortamının pH değeri sürekli olarak ölçülmüştür. Ayrıca belirli sürelerde sistemden numuneler alınarak absorpsiyon ortamının kalsiyum iyonu (Ca²⁺) içeriği belirlenmiştir. Yüksek gaz akış hızı ve yüksek SO₂ derişiminde sisteme aşırı SO₂ yüklemesi olmuştur. Bu şartlarda, süspansiyonun SO₂ ile hızla doygunluğa ulaşması nedeniyle %100 SO₂ gideriminde kısa süreler elde edilmiştir. Ayrıca kabarcıklı ve püskürtmeli kolon reaktör arasında bir performans karşılaştırması yapılmıştır. Bu karşılaştırmada su içerisinde %7,5 CaO, 50°C sıcaklık ve 30 L gaz/dk. çalışma şartları olarak kullanılmıştır. Gaz derişimi 6500 ppm SO₂ in altında olduğu zaman kabarcıklı kolon reaktörde SO₂ gideriminin püskürtmeli kolon reaktöre göre daha etkin olduğu bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: Kükürt dioksit, Kabarcıklı kolon reaktör, Gaz absorpsiyonu

SO₂ REMOVAL IN A BUBBLE COLUMN BY AQUEOUS Ca(OH)₂ SUSPENSIONS

ABSTRACT

In this study, SO₂ in a carrier gas was absorbed by aqueous calcium hydroxide (Ca(OH)₂) suspension in a bubble column reactor working at atmospheric pressure. For this purpose 3 L of aqueous calcium hydroxide suspension involving %7,5 CaO was used. Gas compositions and flow rates were chosen as 4000, 6000, 8000, 10000 ppm SO₂ in air and 15, 20, 25, 30 L/min, respectively. The temperature of absorption medium was taken as 25 °C and 50°C. During absorption, the SO₂ content of the gas emitted from system and the pH value of the absorption medium were continuously measured. The calcium ion (Ca²⁺) contents of the absorption medium were also determined by taking samples from the system at certain time intervals. Excessive SO₂ loading to the system was done at higher gas flow rate and higher SO₂ concentration. At these conditions, shorter times in 100% SO₂ removal were obtained due to quick saturation of suspension with SO₂. A performance comparison between bubble column reactor and spray column reactor was also done. In this comparison, 7.5 % CaO in water, 50°C temperature and 30 L gas /min were used as working conditions. It was found that SO₂ removal in bubble column reactor was more effective than spray column reactor when gas composition was lower than 6500 ppm SO₂.

Key words: Sulfur dioxide, Bubble column reactor, Gas absorption

1. GİRİŞ

Toplumların yaşam standardını yükselttiği herkes tarafından kabul edilen sanayileşme, gereken önlemler alınmadığı takdirde hava, su ve toprak gibi doğal kaynakları kullanılmaz hale getiren çevre kirliliğine neden

olmaktadır. Sanayileşme sonucu her geçen gün giderek artan şekilde atmosfere atılan SO_x, NO_x ve H₂S gibi asidik gazlar solunduğunda nefes alma sistemini ve dolayısıyla ciğerleri tahrip ederek bireysel ve topluca ölümlere neden olabilmektedir. Bu gazların atmosferde su buharı ile reaksiyonu sonucu oluşan asidik maddele-

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

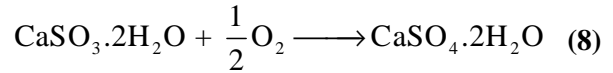
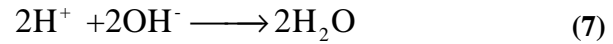
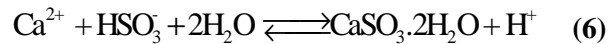
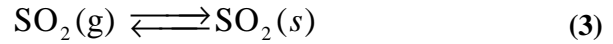
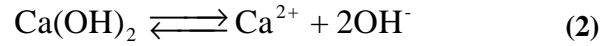
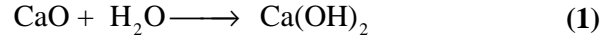
rin ıslak ve kuru çökeltme prosesleri ile yeryüzüne inmesi 1960'lı yıllardan bu yana giderek önem kazanmaktadır. Asit yağmurları, toprakta bulunan kimyasal elementleri çözerek bunların içme sularına karışmasına ve bu yolla insanların zehirlenmesine neden olmaktadır. Ayrıca göl ve akarsulardaki asit dengesini bozarak, önce hassas canlılar olmak üzere tüm canlıları etkilemekte, ormanları tahrip etmekte, tarihsel kalıntıların, çelik köprülerin ve demiryollarının aşınmasına neden olmaktadır (Anonim, 1991; İncecik, 1994; Müezzinoğlu, 1999; Nygaard vd., 2004).

Bilindiği gibi gelişmiş ülke termik santrallerinde kullanılacak kömürler bazı ön iyileştirme işlemlerinden geçirilmektedir. Böylece kükürt içeriği düşük kömürlerin kullanılması sonucu bu termik santrallerden arıtıma giren gazdaki SO₂ derişimi 1000-3000 ppm arasında değişmektedir (Majeed vd., 1995; Ruhland vd., 1991; Ukawa, 1993). Ülkemizde çıkan kömürlerin %1.5-5 aralığında değişen şekilde yüksek kükürt içermesi, bu kömürlerin ön iyileştirme işlemlerinin tam olarak yapılamaması, kömür yakma sistemlerinin oldukça eski teknolojiye sahip olması sebebiyle arıtım ünitesine giren gazdaki SO₂ derişimi 3000-10000 ppm arasında kalmaktadır (Ercan, 1996; Selçuk ve Somer, 1987).

Endüstriyel ölçüye ulaşan ve birçok ülkede yaygın olarak uygulanan termik santral atık gazlarından SO₂ giderimi proseslerinde sorbent olarak ucuz bir hammadde olan kireçtaşı kullanılmaktadır. Su ile hazırlanan ve genelde %10 CaCO₃ içeren süspansiyon, püskürtmeli kolon reaktör içinde baca gazıyla temas ettiğinde sırasıyla kalsiyum sülfür, bunun oksitlenmesiyle kalsiyum sülfat ve dolayısıyla jips (CaSO₄.2H₂O) oluşmaktadır (Ruhland vd., 1991; Zheng, 2003). Yüksek SO₂ giderim verimi, kireçtaşının kolay bulunabilirliği ve düşük maliyeti kireçtaşı prosesinin başarısını belirleyen başlıca etkenlerdir. Diğer taraftan püskürtmeli kolon reaktörlerin çok büyük ölçekte olmaları, kabuk oluşumu, erozyon, kireçtaşının az çözünmesi sonucu reaksiyon için gereğinden fazla kireçtaşı kullanılması, oluşan çamurun ve diğer atıkların güvenli bir şekilde bertaraf edilememesi bu tür sistemlerin dezavantajlarıdır (Boscak vd., 1987; Doğu vd., 1991a; Idemura, 1978; Lancia vd., 1994; Majeed vd., 1995).

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

vd., 1978; Lancia vd., 1994; Newton, 1990; Öcal, 2002). Ca(OH)₂'in sulu süspansiyonlarının kullanıldığı SO₂ giderim proseslerinde oluşan reaksiyonlar aşağıda verilmiştir (Öcal, 2002; Majeed, 1995; Ruhland vd., 1991).



Yüksek ısı ve kütle aktarımı sağlamaları, montaj kolaylığı, düşük işletme maliyetleri nedenleriyle kabarcıklı kolon reaktörler, SO₂ gibi kirletici gaz absorpsiyon işlemlerinde ilgi alanı olmuştur. Ancak 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 süspanse olacak katının cinsi, özellikleri, derişimi, parçacık boyutu gibi parametreler de kolonun çalışma verimini etkilemektedir (Deckwer, 1992; Idemura, 1978; Kantarcı, 2005). Literatürde rastlanan ve kabarcıklı kolon reaktör ile SO₂ giderimini içeren çalışmaların çoğunda sulu NaOH, NH₃ veya Na₂SO₃ çözeltileri kullanılmıştır (Bandyopadhyay ve Biswas, 1995; Bandyopadhyay, 1998; Han ve Park, 1990; Huckaby, 1989; Meikap, 2002). SO₂'nin CaCO₃ veya Ca(OH)₂ içeren sulu süspansiyonlarla yapılan giderim çalışmalarından biri olan Ramachandran ve Sharma (1969) çalışmasında, SO₂'nin sulu Ca(OH)₂ süspansiyonundaki absorpsiyonunun modellenmesi SO₂ ile OH⁻ arasında ani reaksiyon oluştuğu göz önünde bulundurulmuş ve elde edilen modelin sıradan gaz-sıvı absorpsiyonlarının modellenmesinden çok daha karmaşık olduğuna karar verilmiştir. Lancia vd. (1997) çalışmasında kireçtaşı süspansiyonu ile SO₂ giderimi üzerinde durulmuştur. Bu kapsamda SO₂ ve N₂ ile hazırlanan gaz karışımı kireçtaşı süspansiyonundan kabarcıklar halinde geçirilmiş ve absorpsiyon hızının SO₂ derişimi ile doğru orantılı olarak arttığı ancak kireçtaşı derişimine bağımlılık göstermediği tesbit edilmiştir. Ruhland vd. (1991) karıştırılmalı bir reaktörde gerçekleştirikleri çalışmalarında SO₂'nin Ca(OH)₂ süspansiyonu ile kimyasal tepkimeli absorpsiyon kinetiğini üzerinde durulmuş ve geliştirilen bir modelle Ca(OH)₂'in çözünmesi ve reaksiyon hız sabitlerinin bulunuşu açıklanmaya çalışılmıştır. Sada (1979) çalışmasında ise SO₂'nin sulu Ca(OH)₂ süspansiyonunda absorpsiyonunun gaz film kontrollü olduğu

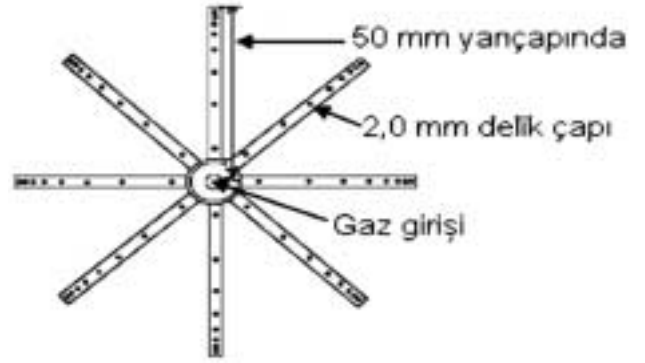
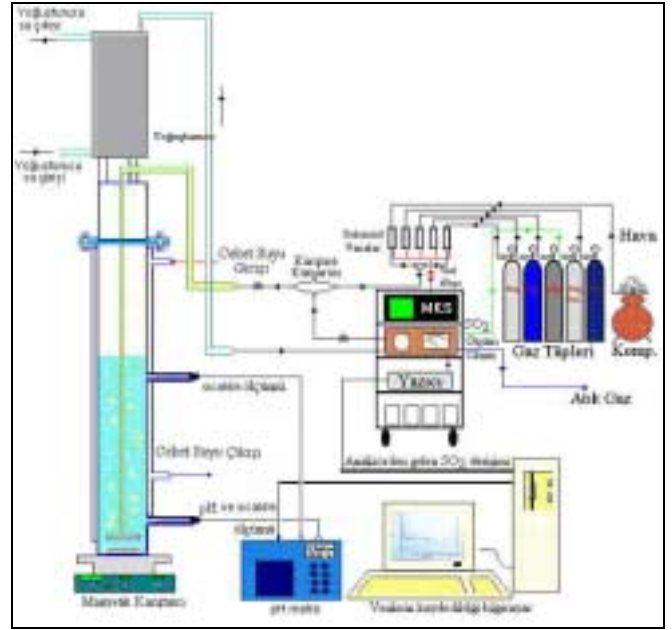
ve bu nedenle absorpsiyon hızının süspansiyondaki katı miktardan bağımsız olduğu tesbit edilmiştir.

Bu çalışmada, laboratuarda hazırlanan model atık gazdaki SO_2 iyi bir gaz-sıvı teması sağlayan kabarcıklı kolon reaktörde %7,5 CaO içeren sulu $Ca(OH)_2$ süspansiyonu ile giderilmiş ve gaz akış hızının, gaz derişiminin ve sıcaklığın giderim verimine etkileri araştırılmıştır. Ayrıca şu an Çayırhan termik santralinde kullanılmakta olan ve baca gazından SO_2 gideren püskürtmeli kolon reaktördeki SO_2 giderimi ile aynı miktarda SO_2 içeren gazdan bu çalışmada kullanılan kabarcıklı kolon reaktördeki SO_2 giderimi karşılaştırılmış ve hangi şartlarda hangi reaktör tipinin daha uygun olacağı belirlenmeye çalışılmıştır.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu çalışmada, taşıyıcı gaz içerisindeki SO_2 'nin sulu $Ca(OH)_2$ süspansiyonu ile absorpsiyonunda Şekil 1'de görülen ve literatürde belirtildiği gibi boy/çap oranı 10^3 'ü 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, 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. Deneylerde kullanılan ve sürekli fazı oluşturan SO_2 içeren gaz, %100 SO_2 içeren çelik tüpten çekilen SO_2 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_2 gazı derişimi sürekli olarak BINOS marka SO_2 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_2 derişim değerleri ile eş zamanlı olarak pH değerleri kaydedilmiştir. Ortamda bulunan Ca^{2+} 'mu izleyebilmek için deneyin toplam süresine bağlı olarak derişen sürelerde olmak üzere her seferinde 3 mL süspansiyon örneği alınarak santrifüjlenmiş ve katsından ayrılan berrak çözelti kullanılarak Ca^{2+} içeriği standart EDTA titrimetrik metotla (APHA, 1992) tespit edilmiştir.



Şekil 1. SO_2 absorpsiyon düzeneği ve gaz dağıtıcısının şekili

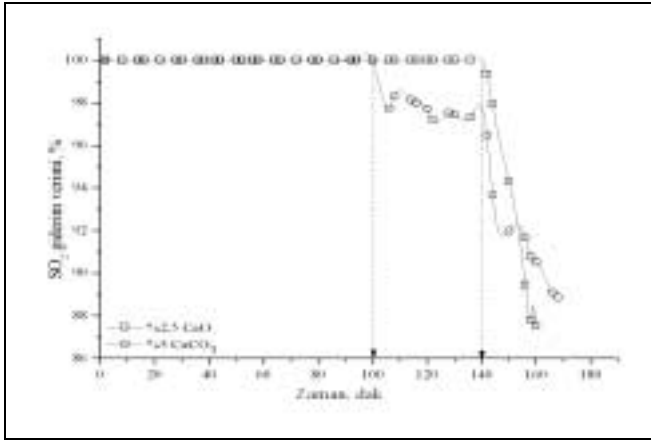
Çalışmada gaz akış hızı değerleri literatür değerleri de göz önünde tutularak 15, 20, 25 ve 30 L/dak olarak seçilmiştir. Böylece kabarcıklı kolon reaktörde gaz hızına bağlı olarak oluşan ve gaz kabarcık akışıyla ilgili homojen (15 L/dak), geçiş (20-25 L/dak) ve heterojen (30 L/dak) bölgelerinin üçüyle de çalışılmıştır. Kabarcıklı kolon reaktörlerde homojen bölge, dağıtıcıdan çıkan gaz kabarcıklarının sıvı içerisinde düzgün bir şekilde yükseldiği, birleşmelerin ve dolayısıyla şekil derişikliklerinin olmadığı bölge olarak heterojen bölge ise yüksek gaz akış hızı nedeniyle oluşan türbülans dolaylı gaz kabarcıklarının birbirleriyle birleşmesiyle büyüklük açısından heterojen bir gaz kabarcık dağılımının olduğu bölge olarak tanımlanmaktadır (Deckwer, 1992; Krishna ve van Baten, 2003; Vazquez, 2000; Zahradnik ve Fialova, 1996).

Sistem sıcaklığı olarak oda şartlarını temsilen $25^{\circ}C$ ve endüstriyel şartları temsilen $50^{\circ}C$ seçilmiş ve deney süresince hem süspansiyonun hem de gazın sıcaklıkları bu değerlerde sabit tutulmuştur (Zheng, 2003; Nygaard, 2004). Sisteme beslenen gazın derişim değerleri literatür ve Çayırhan Termik Santrali SO_2

arıtım tesisi verileri gözönünde bulundurularak hacimce 4000, 6000, 8000 ve 10000 ppm SO₂ olarak belirlenmiştir (Ercan ve Durmaz, 2000). Kesikli faz olan ve ağırlıkça % 7,5 CaO içerecek şekilde hazırlanan sulu Ca(OH)₂ süspansiyondan 3 L kullanılmıştır. Bu çalışmada kullanılan kireçtaşı kaynağı, yapılan XRF analizi sonucuna göre %99 CaCO₃ içeren Pazaryeri, Bozüyük, Bilecik ocağıdır. Bu kireçtaşı numuneleri önce bir çeneli kırıcıda kırılmış sonra da bir değirmende öğütülmüştür. Öğütme işleminden sonra standart Tyler elek setinden elenmiş ve parçacık boyutu (0-150) µ aralığında olanlar alınarak kül fırınında 900 °C'de 8 saat süresiyle kalsinasyonla CaO elde edilmiştir. Tüm deneyler gaz çıkış SO₂ derişimi 1000 ppm'e ulaştığında sonlandırılmıştır. Reaktör giriş ve çıkışındaki SO₂ derişimleri kullanılarak SO₂ giderim yüzdesi hesaplanmıştır.

3. SONUÇLAR

Bu çalışmada reaktant olarak su ile karıştırıldığında CaCO₃'e göre daha iyi süspanse olabilen, daha çok çözünen ve dolayısıyla daha yüksek ortam pH'ı veren CaO kullanılmıştır. Buradan sürekli faz olan SO₂-hava karışımından sulu CaO süspansiyonları ile SO₂ gideriminin daha iyi olabileceği anlamı çıkmaktadır. Bu durumun aydınlatılabilmesi için birbirine yakın Ca²⁺ içeriği olan ağırlıkça %5'lik CaCO₃ ve %2,5'lik CaO sulu süspansiyonları ile aynı şartlarda SO₂ giderimi çalışmaları yapılmış ve sonuç Şekil 2'de verilmiştir. Şekilden görüleceği üzere %2,5 CaO içeren süspansiyon ile yaklaşık 140 dakika boyunca %100 SO₂ giderimi elde edilirken %5 CaCO₃ içeren süspansiyon ile benzer giderim ancak 100 dakika boyunca olmuştur. Bu bulgular ışığında CaO ile hazırlanan süspansiyonların CaCO₃'la hazırlanan süspansiyonlara göre SO₂ giderimi açısından daha avantajlı olduğu anlaşılmaktadır.



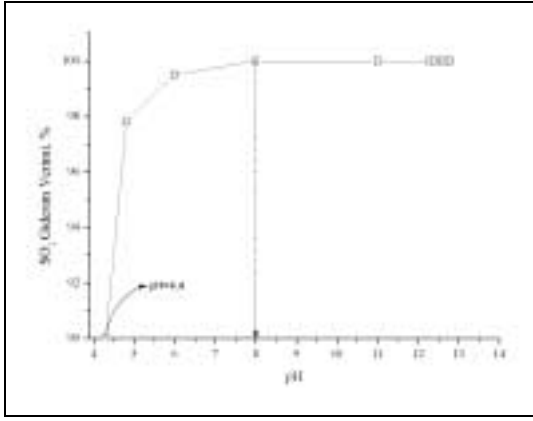
Şekil 2. Sulu CaO ve CaCO₃ süspansiyonlarıyla SO₂ giderimi (Gaz akış hızı: 30 L/dak.; Gaz derişimi: 8000 ppm SO₂; Sıcaklık: 25 °C)

Deneyler sırasında alınan örneklerde yapılan Ca²⁺ analizleri o anda ortamda bulunan Ca²⁺ derişimini mol/L cinsinden vermiştir. Bu analizlerde örneklemeden kaynaklanan katı madde kaybı %1,5'i geçmemiş ve alınan her örnekten iki ayrı Ca²⁺ analizi

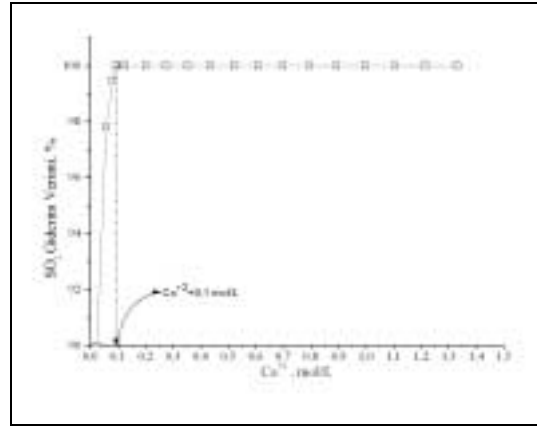
yapılarak bulunan sonuçların aritmetik ortalaması kullanılmıştır. Çalışma sıcaklığı 25°C olan deneylerde başlangıç pH değerleri 12-12,7 arasında iken 50°C çalışma sıcaklığında pH'ın sıcaklıkla ters orantılı olması nedeniyle pH değerleri 11,5-11,8 arasında olmuştur. Deneylerin sonuna doğru Ca(OH)₂'in tükenmesiyle ortam pH'ında ani düşüşler gözlenmiş ve bu düşüşler genelde pH=5 civarında çok hızlı olmuştur.

Deney bitiş noktalarının belirlenmesine yönelik olarak yapılan çalışma sonuçları, SO₂ giderim verimine karşı pH ve yine SO₂ giderim verimine karşı Ca²⁺ derişimleri olarak Şekil 3 (a) ve (b)'de verilmiştir. Şekil 3 (a) dan görüleceği gibi pH 8'e kadar %100 SO₂ giderimi olurken düşen pH'la beraber SO₂ giderimi hızla düşmüş ve pH 4,4'e ulaştığında deney sonlandırılmıştır. Yine Şekil 3 (b)'den görüleceği üzere Ca²⁺ derişimi 0,1 mol/L'e ulaşıncaya kadar %100 SO₂ giderimi olmuş bu noktadan sonra ise giderim verimi hızla düşmüş ve deney sonlandırılmıştır. Bu sonuçlardan, Ca²⁺ içeren süspansiyonun sürekli faz olduğu sistemlerde ortam pH'ının 8 veya Ca²⁺ değerinin 0,1 mol/L olarak ölçülmesi durumunda ortama CaO veya CaCO₃ eklenerek süspansiyonun iyileştirilmesi gerektiği anlaşılmaktadır.

Ca(OH)₂ ve CaCO₃ süspansiyonları ile SO₂ giderim çalışmalarında sistem verimini gösteren önemli göstergelerden birisi de süspansiyondaki Ca²⁺'un ne kadarının kullanıldığıdır. Eğer kabarcıklı kolon reaktörde uygun hidrodinamik şartlar sağlanırsa Ca²⁺'un kullanımı tam olacaktır. Kabarcıklı kolon reaktör hidrodinamiğinde homojen ve heterojen gaz kabarcık akış bölgesi oluşumuyla ilgili en önemli parametre gaz hızıdır. Bu nedenle homojen ve heterojen bölgeye karşılık gelen ve sırasıyla 15 L/dak ve 30 L/dak gaz akış hızları kullanılarak 25°C'de ağırlıkça %7,5 CaO içeren sulu süspansiyonla yapılan SO₂ giderim sonuçları Şekil 4 ve 5'de verilmiştir.

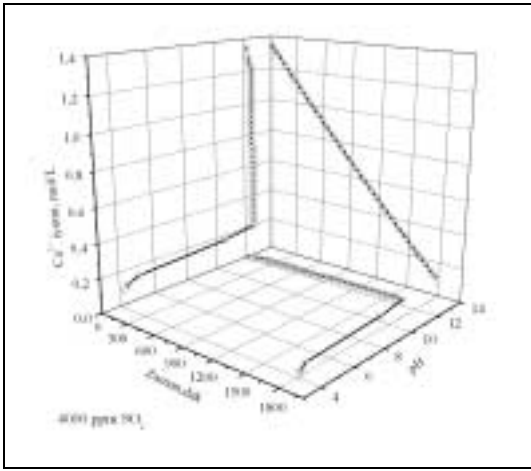


(a)

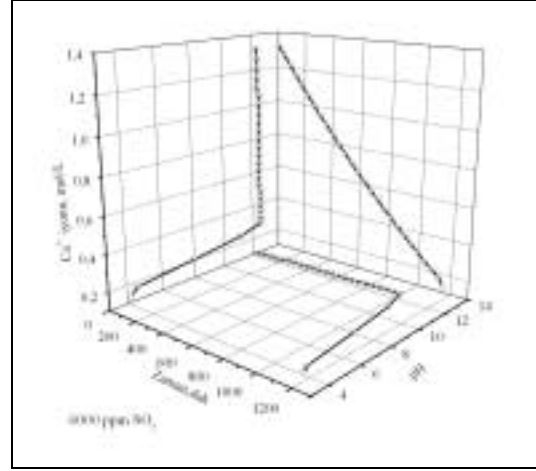


(b)

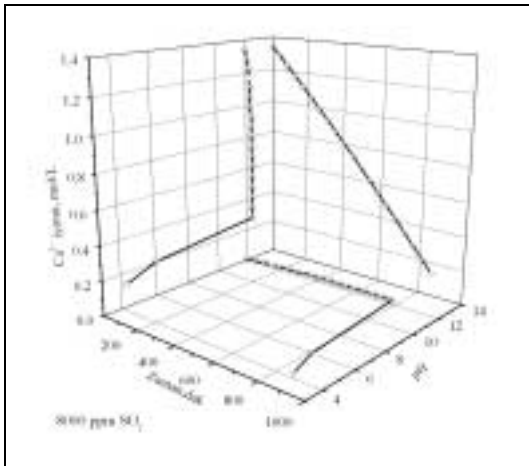
Şekil 3. Deneysel sonuçların belirlenmesi. (Gaz akış hızı: 30 L/dak.; Gaz derişimi: 4000 ppm SO₂; Sıcaklık: 25 °C)



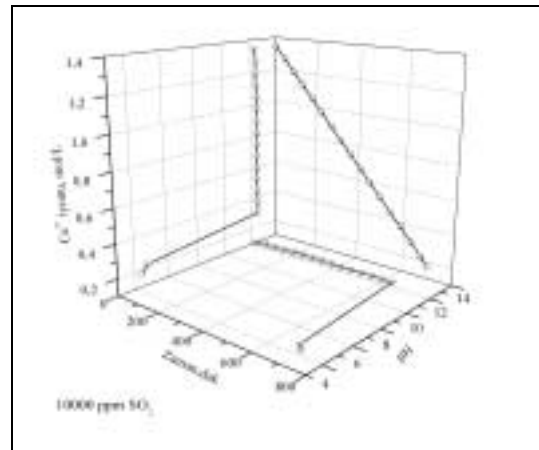
(a)



(b)

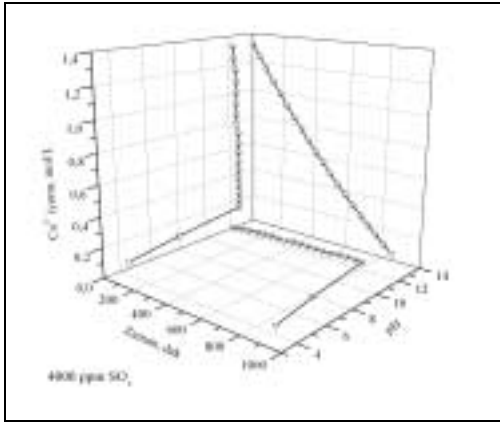


(c)

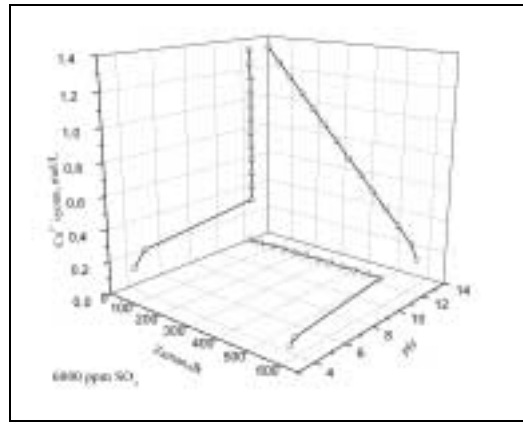


(d)

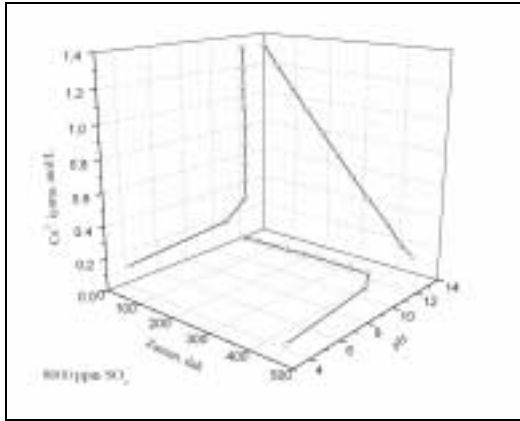
Şekil 4. Değişik SO₂ derişimlerinde Ca²⁺, pH, zaman değişimi. (Gaz akış hızı: 15 L/dak.; % 7,5 CaO; Sıcaklık: 25 °C)



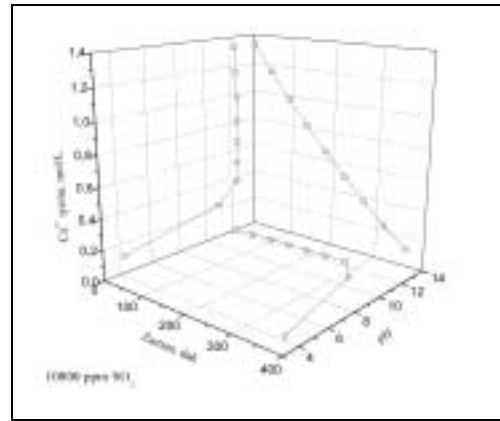
(a)



(b)



(c)



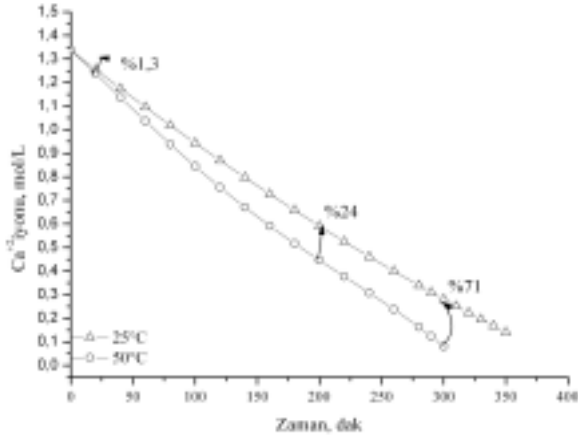
(d)

Şekil 5. Değişik SO₂ derişimlerinde Ca²⁺, pH, zaman değişimi. (Gaz akış hızı: 30 L/dak.; %7, 5 CaO; Sıcaklık: 25 °C)

Bu Őekillerden 12,5-12,7 aralığında olan başlangıç ortam pH'nın deney sonuna doğru hızla dūřtüęü gözlenmektedir. Dūřük gaz akış hızı 15 L/dak ve 4000 ppm SO₂ derişim koşullarında 1750 dak olan deney bitiş süresi, yüksek gaz akış hızı 30 L/dak ve 4000 ppm'de artan SO₂ yükü nedeniyle 800 dakikaya inmiştir. Ayrıca, aynı SO₂ yükünü verecek 15 L/dak ve 8000 ppm SO₂ koşullarında ve 30 L/dak ve 4000 ppm SO₂ koşullarında yapılan çalışmalarda aynı pH=12,3-12,4 değerlerinin elde edildiği 225. dak ortamda bulunan Ca²⁺ değerleri dikkate alındığında homojen bölgeye karşılık gelen gaz akış hızındaki 1,047 mol/L Ca²⁺ değerinin, heterojen bölgeye karşılık gelen gaz akış hızındaki 0,929 mol/L Ca²⁺ değerinden daha büyük olduğu görülmüştür. Bu sonuç, heterojen bölgede türbülansın dolaylı olarak gaz kabarcıklarının sık sık birleşerek parçalanacağı, böylece daha fazla gaz, sıvı, katı teması ve kütle aktarımı, dolayısıyla daha fazla Ca²⁺ kullanımı elde edileceği Őeklinde yorumlanmaktadır (Krishna ve van Baten, 2003).

Sıcaklığın etkisini araştırmak üzere 25 ve 50°C sıcaklıklarda %5 CaO, 25 L/dak gaz akış hızı ve 10000 ppm SO₂ gaz derişimi koşullarında yapılan çalışmaların sonuçları, ortamdaki Ca²⁺ derişiminin zamana karşı

değişimi olarak Őekil 6'da verilmiştir. Őekil incelendiğinde yüksek sıcaklıkta daha dūřük Ca²⁺ derişimlerinin elde edildiği ve deneyin başlangıç anlarında her iki sıcaklık için Ca²⁺ derişimleri arasındaki farkın %1 civarında olduğu ve zamanla bu farkın gittikçe artarak deney sonunda %71'e kadar çıktığı görülmektedir. Tüm deney verileri kullanıldığında iki sıcaklık değeri için Ca²⁺ derişimleri arasındaki ortalama fark %24 olarak bulunmuştur. Yüksek sıcaklıkta (50°C) Ca(OH)₂'in, SO₂'in ve O₂'nin sudaki çözünürlüğü azalmaktadır (Perry ve Green, 1984). Ancak artan sıcaklıkta kararsız yapıdaki CaSO₃'ün kararlı yapıdaki CaSO₄'a oksidasyon hızı artmaktadır. Dolayısıyla yüksek sıcaklıkta Ca²⁺ kullanımı dūřük sıcaklığa göre daha fazla olacağından 50°C'de SO₂ giderim süresinin 25°C'de elde edilen SO₂ giderim süresine göre daha kısa olacağı anlaşılmaktadır (Delplancq, 1992). Buradan daha uzun süre ile SO₂ giderimi yapılmak istenirse dūřük sıcaklık ile çalışılması gerektiği sonucu çıkmaktadır. Ancak bu endüstri uygulamaları için uygun bir durum değildir, çünkü bu durumda önce 25°C'e kadar soğutulması gereken baca gazının SO₂ gideriminden sonra baca gazı atış sıcaklığı aralığı olan 125-200°C'e kadar ısıtılması gerekecektir.

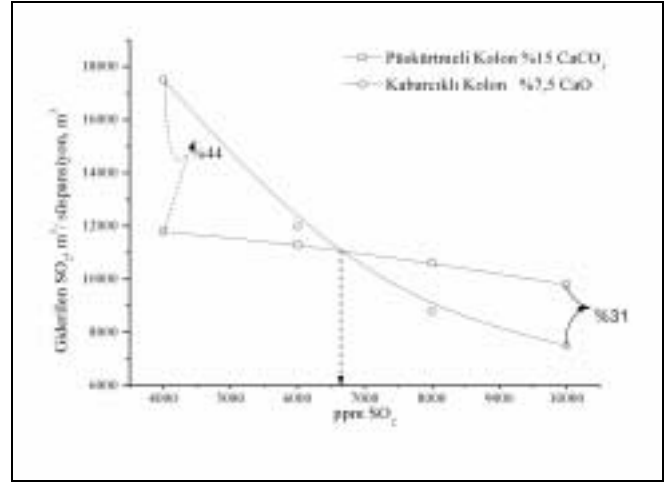


Şekil 6. İki değişik sıcaklıkta yapılan SO₂ absorpsiyon çalışmalarında Ca²⁺ zaman değişimi. (Gaz akış hızı: 25L/dak.; Gaz derişimi: 10000 ppm SO₂; Süspansiyon Derişimi: %5 CaO)

Bu nedenle ticari SO₂ giderim proseslerinde genellikle 50-70°C arası çalışma sıcaklığı olarak kullanılmaktadır (Zheng, 2003; Nygaard, 2004).

Son olarak da bu çalışmada kullanılan kabarcıklı kolon reaktörde ağırlıkça %7,5 CaO içeren sulu süspansiyon kullanılarak 30 L/dak gaz akış hızında ve 4000, 6000, 8000 ve 10000 ppm SO₂ gazı derişimlerinde yapılan çalışmalardan elde edilen SO₂ giderimi ile Çayırhan Termik Santralindeki püskürtmeli kolon reaktörden elde edilen SO₂ giderimi karşılaştırılmıştır. Bu karşılaştırmada Çayırhan termik santralinden rastgele seçilmiş dört ayrı güne ait 4000, 6000, 8000 ve 10000 ppm SO₂ içeren baca gazı SO₂ giderim değerleri kullanılmıştır (Ercan, 1996). Kapasiteleri birbirinden neredeyse 400.000 kat fazla olan bu iki sistemi karşılaştırmak için en uygun olan yolun birim süspansiyon hacmi başına giderilen SO₂ gazı hacminin (m³) bulunması olacağına karar verilerek hesaplamalar yapılmış ve sonuçlar topluca Şekil 7’de verilmiştir.

Şekil incelendiğinde kabarcıklı kolon reaktör ile 6500 ppm ve altındaki SO₂ derişimlerinde püskürtmeli kolon reaktöre göre daha yüksek SO₂ giderimi sağlandığı ve 4000 ppm SO₂ değerinde bu avantajın %44’e kadar çıktığı gözlenmiştir. Buna karşın 6500 ppm SO₂’in üzerinde özellikle 10000 ppm SO₂ derişiminde kabarcıklı kolon reaktörde püskürtmeli kolon reaktöre göre %31’e varan performans kaybı belirlenmiştir. Buradan, SO₂ giderimi açısından kabarcıklı kolon reaktörün, arıtılacak baca gazı SO₂ derişiminin 6500 ppm’in altında olması durumunda halen Çayırhan termik santralinden kullanılmakta olan püskürtmeli kolon reaktörden daha avantajlı olacağı anlaşılmıştır.



Şekil 7. Kabarcıklı kolon reaktör ile püskürtmeli kolon reaktörde birim süspansiyon hacmi başına giderim verimi karşılaştırılması.

(Kabarcıklı kolon gaz akış hızı: 1.8 m³/st.; Sıcaklık: 50°C; Süspansiyon Derişimi: %7,5 CaO; Bulamaç miktarı: 0.003 m³; Gaz sürekli süspansiyon kesikli) (Püskürtmeli kolon gaz akış hızı: 720.000 m³/st.; Sıcaklık: 60 °C; Süspansiyon Derişimi: %15 CaCO₃; Bulamaç miktarı: 60 m³/st; Hem gaz hem süspansiyon sürekli)

Teşekkür: Bu çalışma 990227 nolu proje ile Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri tarafından desteklenmiştir.

4. KAYNAKLAR

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

Anonim, (1991). *2000’li Yıllara Doğru Çevre* T.C. Çevre Bakanlığı.

Bandyopadhyay, A. ve M.N. Biswas, (1995). On the control of air pollution from Indian coal fired thermal power plants, a new outlook. *Ind. J. Environ. Protect.* 15, 853.

Bandyopadhyay, A. ve M.N. Biswas, (1998). Scrubbing of sulphur dioxide in a dual flow scrubber. *Indian Association of Environmental Management (IAEM)* 26, 113.

Boscak, V. (1987). SO₂ and NO_x Removal From Flue Gases of Coal Burning Utilities, *Uluslararası Yanmadan Kaynaklanan Hava Kirliliğinin Kontrolü Sempozyumu Bildiriler Kitabı* Ed. A. Durmaz ve Y. Ercan, Ankara, 13-25 Eylül, s. 197-234.

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

- 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.
- Doğu, G. Ercan, Y., Durmaz, A. ve Çulfaz, M. (1991a). Baca Gazı Desülfürizasyon Proseslerinin Genel Değerlendirilmesi, *Yanma ve Hava Kirliliği Kontrolü 1. Ulusal Sempozyumu Bildiriler Kitabı* Ed. G. Doğu, B. Z. Uysal ve M. Çulfaz, Ankara, 10-12 Haziran, s. 228-254.
- EPA SI-412C (2004). Part 9: Flue Gas Desulfurization (Acid Gas Removal) Systems, http://yosemite.epa.gov/oaqps/EOGTtrain.nsf/DisplayView/SI_412C_0-5?OpenDocument
- Ercan, T. (1996). Termik santraller ve çevre sorunları, *Enerji Dünyası*, Eylül, 21-25.
- Han, S.B. ve Park, P.W. (1990). Absorption from a rising bubble of sulfur dioxide in pure water. *Int. Chem. Eng.* 3, 308.
- 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. *Am. Chem. Soc.* 22, 598-604.
- Huckaby, J. L. ve Ray, A. K. (1989). Absorption of sulfur dioxide by growing and evaporating water Droplets. *Chem. Eng. Sci.* 44, 2797.
- Idemura, H., Kanai, T. ve Yanagioka, H. (1978). Jet bubbling flue gas desulfurization. *CEP*, February, 46-50.
- İncecik, S. (1994). *Hava Kirliliği*. İ.T.Ü. Uçak ve Uzay Bilimleri Fakültesi, Meteoroloji Mühendisliği Bölümü.
- Kantarıcı, N., Borak, F. ve Ulgen, K. O. (2005). Bubble column reactors. *Process Biochemistry*. Article in press.
- Krishna, R. ve van Baten, J. M. (2003). Mass transfer in bubble columns. *Catalysis Today* 79-80, 67-75.
- Lancia, A., Musmarra, D., Pepe, F. ve Volpicelli, G. (1994). SO₂ absorption in a bubbling reactor using limestone suspensions. *Chem. Eng. Sci.* 49 (24a), 4523-4532.
- Lancia, A., Musmarra, D., Pepe, F., (1997). Modelling of SO₂ absorption into limestone suspensions. *Ind. Eng. Chem. Res.* 36, 197-203.
- Majeed, J. G., Korda, B. ve Békássy-Molná, E. (1995). Comparison of the efficiencies of sulfur dioxide absorption using calcium carbonate slurry and sodium hydroxide solution in an ALT reactor. *Gas Sep. Purif.* 9(2), 111-120.
- Meikap, B. C., Kundu, G. ve Biswas, M. N. (2002). Modelling of a novel multi-stage bubble column scrubber for flue gas desulfurization. *Chem. Eng. J.* 86, 331-342.
- Müezzinoğlu, A. (1999). Türkiye için uygun bir desülfürizasyon politikası nasıl olmalıdır, *Hava Kirlenmesi ve Kontrolü Ulusal Sempozyumu*, İzmir, Türkiye, 182-191.
- Newton, G. H., Kramlich, J. ve Payne, R. (1990). Modelling the SO₂-slurry droplet reaction. *AIChEJ.* 36(12), 1865-1872.
- Nygaard, H.G., Kiil, S., Johnsson, J. E., Jensen, J., Hansen, J., Fogh, F. ve Dam-Johansen, K. (2004). Fullscale measurements of SO₂ 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 Kükürtdioksit Emisyonunun Kalsiyum Bazlı Süspansiyonlarla Giderilmesi, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü-ESKİŞEHİR, 186 s.
- Perry, R. H. ve Green, D. (1984). *Perry's Chemical Engineering Handbook*, Sixth Edition, pp 3-10. McGraw-Hill International Edition.
- Ramachandran, P. A. ve Sharma, M. M. (1969). Absorption with fast reaction in a slurry containing sparingly soluble fine particles. *Chem. Eng. Sci.* 24, 1681-1686.
- 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.
- Sada, E., Kumazawa, H. ve Butt, M. A. (1979). Single and simultaneous absorption of lean SO₂ and NO₂ into aqueous slurries of Ca(OH)₂ or Mg(OH)₂ particles. *Journal of Chemical Engineering of Japan* 12(2), 111-117.
- Selçuk, N. ve Somer, T.G. (1987). Baca Gazlarından Kükürtdioksiti Giderme Yöntemleri. *Isı Bilimi ve Tekniği Dergisi* 10 (2), 35-40.

Uchida, S. ve Ariga, O. (1985). Absorption of sulfur dioxide into limestone slurry in a stirred tank. *The Canadian J. Chem. Eng.* 63, 778-783.

Ukawa, N., Takashina, T. ve Shinoda, N. (1993). Effects of particle size distribution on limestone dissolution in wet FGD process applications. *Env. Progress.* 12 (3), 238-242.

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.

Vázquez, G., Cancela, M. A., Riverol, C., Alvarez, E. ve Navaza, J. M. (2000). Application of Danckwerts method in a bubble column: Effects of surfactants on mass transfer coefficients and interfacial area. *Chem. Eng. J.* 78, 13-19.

Zahradnik, J. ve Fialova, M. (1996). The effect of bubbling regime on gas and liquid phase mixing in bubble column reactors. *Chem. Eng. Sci.* 51(10), 2491-2500.

Zheng, Y., Kiil, S. ve Johnsson, J. E. (2003). Experimental investigation of a pilot-scale jet bubbling reactor for wet flue gas desulphurization. *Chem. Eng. Sci.* 58, 4695-4703.



Süleyman Kaytaoğlu, 1957 yılında Gilirsa, 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 doktorasını tamamladı. 1991 yılında aynı kurumda Yard. Doç. Olarak, 1999 yılında ise Doç. Dr. olarak atandı. Halen bu görevi devam ettirmektedir. Evli ve bir çocuk babasıdır.



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. 2002 yılında aynı kurumda Yard. Doç. Olarak atandı, halen bu görevi devam ettirmektedir.