

28530

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BACA GAZI DESÜLFÜRİZASYONUNDA TRONA VE SPRAY DRYER UYGULAMASI



Yüksek Lisans Tezi
ÇEVRE MÜH. BÜLENT İLHAN GONCALOĞLU

Tez Yöneticisi
PROF.DR. FERRUH ERTÜRK

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURUMU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

İSTANBUL 1993

ÖNSÖZ

Tezimin hazırlanması sırasında daima bana destek olan, benden maddi, manevi yardımlarını esirgemeyen ANNEM, BABAM ve KARDEŞLERİME; tezin bilgisayarla yazılımında bilgisayarını vererek yardımcı olan, tecrübe ve bilgisiyle tez çalışmamı yönlendiren tez yöneticisi muhterem hocam Çevre Teknolojisi Anabilim Dalı Başkanı Prof. Dr. Ferruh ERTÜRK'e; tez çalışmamın deneysel kısmının TUBİTAK'ta gerçekleştirilmesine izin vererek yardımlarını esirgemeyen Çevre Mühendisliği Bölüm Başkanımız muhterem hocam Prof. Dr. Adem BAŞTÜRK'e; TUBİTAK'taki deneysel çalışmamın yapılmasına müsaade eden TUBİTAK Marmara Araştırma Merkezi Kimya Mühendisliği Bölüm Başkanı muhterem hocam Prof. Dr. Ekrem EKİNCİ'ye; TUBİTAK'taki deneylerin gerçekleştirilmesinde büyük bir özveri ve alaka ile bana mesai saatlerini ayıran, deneysel çalışmaların yapılmasında ve tezin düzenlenmesinde haklarını ödeyemeyeceğim çok büyük emekleri geçen çok değerli hocam Doç. Dr. Hasancan OKUTAN'a; özellikle, üstün bilgi ve araştırmacılık yeteneği ile bana destek olan ve hiç bir yardımı esirgemeyen, çok değerli vakitlerini aldığım kıymetli büyüğüm Araştırmacı Hayrettin YÜZER Ağabeye; deneysel çalışmalarda yardımlarını benden esirgemeyen tüm TUBİTAK MAM KİMYA MÜHENDİSLİĞİ BÖLÜMÜ ELEMANLARINA'na; yetişmemizde çok büyük emekleri olan adlarını burada sayamadığım değerli HOCALARIMA; üzücü ve kırıcı davranışlarımı büyük bir hoşgörü ile karşılayarak bana daima destek olan hepsini çok sevdiğim tüm ARAŞTIRMA GÖREVLİSİ ARKADAŞ ve DOSTLARIMA çok teşekkür ederim. Bu tez onların ödenemeyecek yardım, teşvik ve destekleriyle meydana gelmiştir.

Bülent İlhan GONCALOGLU

Temmuz 1993

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ

İÇİNDEKİLER

ÖZET

SUMMARY

GİRİŞ1

BÖLÜM 1

1. HAVA KİRLİLİĞİNİN TANIMI,
ÇEŞİTLERİ VE KAYNAKLARI3

1.1. GİRİŞ3

1.2. HAVA KİRLİLİĞİ SORUNLARININ GENEL
YAPISI VE HAVA KALİTESİ KAVRAMI4

1.3. KİRLLETİCİ KAYNAKLAR6

1.3.1. Kirletici Kaynakların Sınıflandırılması7

1.3.2. Yakıtlar ve Yanma8

1.3.2.1. Katı Yakıtlar9

1.3.2.2. Sıvı Yakıtlar13

1.3.2.3. Gaz Yakıtlar14

1.3.2.4. Yanma Olayı16

1.3.2.4.1. Yanma Reaksiyonları17

1.4. HAVA KİRLLETİCİLERİ19

1.4.1. Konvansiyonel Parametreler20

1.4.2. Spesifik Parametreler21

BÖLÜM 2

2. HAVA KİRLİLİĞİ MEVZUATI23

2.1. GİRİŞ23

BÖLÜM 3

3. HAVA KİRLİTİCİLERİNİN KONTROLU26

3.1. PARTİKÜLER MADDE KONTROLU26

3.2. AZOTOKSİTLERİN (NO_x) KONTROLU27

3.3. KARBONMONOKSİT (CO) KONTROLU30

3.4. HIDROKARBON (HC) ve KOKU KONTROLU ..31

3.4.1. Termik Yakıcılar31

3.4.2. Katalitik Yakıcılar33

**3.5. KÜKÜRT OKSİTLERİN KONTROLU
(DESÜLFÜRİZASYON)34**

3.5.1. Giriş34

3.5.2. Yakıtlarda Kükürt Giderimi40

3.5.3. Yanma Sırasında Kükürt Giderimi41

**3.5.4. Yanma Sonucunda Oluşan
Atık Gazlardan SO₂ Giderimi
(Baca Gazı Desülfürizasyonu)42**

**3.5.4.1. Akışkan Yataklı Yakma
Tesislerinde Kuru Kireçtaşı
Tozu ile Baca Gazı
Desülfürizasyonu46**

3.5.4.2. Kireç Prosesi47

3.5.4.3. Kireçtaşı Prosesi	49
3.5.4.4. MgSO ₄ 'la Modifiye Edilmiş Kireçtaşı Prosesi	52
3.5.4.5. MgO'le Yıkama Prosesi	53
3.5.4.6. Tek Alkali Yıkama Prosesi	54
3.5.4.6.1. Wellman-Lord Prosesi.....	55
3.5.4.6.2. Walther Prosesi.....	60
3.5.4.7. Çift Alkali Yıkama Prosesi	62
3.5.4.8. Sitrat Prosesi	63
3.5.4.9. Kuru Absorplama Prosesleri (Spray Dryer)	65

BÖLÜM 4

4. DENEYSEL ÇALIŞMA VE BULGULAR	82
4.1. DENEY DÜZENEGİ	82
4.2. DENEYDE KULLANILAN SORBENTLER	86
4.2.1. Trona	86
4.2.2. Na ₂ CO ₃	90
4.2.3. NaHCO ₃	93
4.2.4. Ca(OH) ₂	95
4.2.5. CaCO ₃	96
4.3. DENEYSEL SONUÇLAR ve DEĞERLENDİRİLMESİ	98
4.3.1. Trona'lı Deneyler	98
4.3.2. Na ₂ CO ₃ 'lı Deneyler	99

Sayfa

4.3.3. NaHCO ₃ 'lı Deneyler	100
4.3.4. Ca(OH) ₂ 'li Deneyler	101
4.3.5. CaCO ₃ 'lı Deneyler	102
4.4. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ	103

BÖLÜM 5

5. GENEL SONUÇLAR	109
KAYNAKLAR	111
ÖZGEÇMİŞ	119



ÖZET

Yanma sırasında oluşan SO_2 'nin giderilmesi amacıyla önerilen 200'ü aşkın procesten 20 kadarı endüstriyel uygulama alanı bulmuştur. Bu prosesler ya yaş ve kuru, yada arıtıcı maddenin geri kazanıldığı ve atıldığı sistemler olarak sınırlandırılabilirler.

Desülfürizasyon proseslerinin seçiminde tesisin kapasitesi, yakıt türü, yakıt kükürt oranı, arıtıcı maddenin bulunabilmesi ve fiyatı, yan ürünlerin cinsi, fiyatları, pazar durumu, atıkların depolanması ve çevre ilişkileri büyük önem taşımakta; proseslerin yatırım ve işletme maliyetleri farklılıklar göstermektedir.

Baca gazındaki kükürt dioksitin alkali çözeltiler kullanılarak püskürtmeli kurutucuda (Spray Dryer'da) tutulması, yaş sistemde çalışan baca gazı arıtım proseslerine göre daha düşük yatırım maliyeti gerektirmesi, katı ürün elde edilmesi, tıkanma, erozyon, korozyon problemlerinin azlığı ve işletme kolaylıkları nedeniyle önem kazanmıştır.

Bu çalışmada, pilot ölçekli bir Spray Dryer'da değişik Trona çözeltileri kullanılarak 5 numaralı fuel-oil yakan bir kazanın baca gazındaki SO_2 giderme verimi incelenmiştir. Spray Dryer'da Trona'ya ilave olarak Na_2CO_3 , NaHCO_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ve CaCO_3 'ün değişik çözeltileri kullanılmış ve SO_2 giderme verimi bakımından Trona ile mukayesesi yapılmıştır.

SUMMARY

Over two hundred processes are suggested for the removal of SO_2 from flue gases and among these processes about twenty of them have been used in power plants and in other industries. These processes can in general be classified as wet and dry processes or regenerable and throwaway processes.

In the selection of a desulphurization process, it is very important to consider the capacity of the plant, fuel type and fuel to sulphur ratio, availability and price of the reagent to be used, type, price and market of side products, in addition to the differences of fixed and operating costs of different processes.

Flue gas desulphurization, using alkali solutions, in a spray dryer gained importance due to the lower capital investment required, lower corrosion, erosion and plugging problems and ease of operation of this system than the conventional wet scrubbing processes.

In this study, in a pilot scale Spray Dryer, different Trona Solutions have been used. In a boiler that fired 5 number flue gas whose flue gas SO_2 removal efficiencies are investigated. In addition to the Trona, different solutions of Na_2CO_3 , NaHCO_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and CaCO_3 are used and from view of SO_2 removal efficiencies these matter are compared with Trona.

GİRİŞ

Hava kirliliği modern hayatın getirdiği en önemli sorunlardan biridir. En büyük nedeni ise yanma olayı sonunda çıkan baca gazıdır. Yanma olayında gerekli olan oksijen havadan alınır ve yanma prosesi sonunda CO_2 , SO_2 , NO_x , CO , yanmamış hidrokarbonlar (HC) ve aldehitler gibi hava kirleticileri ve H_2O gibi ürünler açığa çıkar.

Kükürt oranı yüksek katı ve sıvı yakıtların sanayi tesislerinde ve evlerde kullanılması atmosferdeki SO_2 konsantrasyonunun artmasına neden olmakta ve dolayısıyla insan sağlığını kötü yönde etkilemektedir. Havadaki su buharı ile birleşerek "*asit yağmuru*" şeklinde yeryüzüne düşen SO_2 , tabiata büyük zararlar vermektedir. Gelişmiş ülkelerde baca gazı içindeki SO_2 , 400 mg/m^3 'ün altına düşürüldükten sonra atmosfere verilmektedir.

Yanmadan kaynaklanan SO_2 emisyonlarının azaltılabilmesi için kullanılan yöntemler üç gruba ayrılmaktadır. Bu yöntemler;

- a) katı ve sıvı yakıtların kükürt oranlarının fiziksel ve kimyasal metodlarla azaltılması,
- b) yanma sırasında SO_2 'nin tutulması,
- c) yanmadan sonra baca gazı desülfürizasyon tesislerinde SO_2 'nin uzaklaştırılması

şeklinde dir.

Yanma sırasında oluşan SO_2 'nin giderilmesi amacıyla 200'ü aşkın desülfürizasyon prosesi önerilmiş fakat, bunlardan ancak 20 kadarı endüstriyel uygulama alanı bulmuştur. 20 Kadarı üzerinde de çalışmalar devam etmektedir. Desülfürizasyon prosesleri ya yaş ve kuru sistemler ya da arıtıcı maddenin geri kazanıldığı (regenerable) ve atıldığı (throwaway) sistemler olarak sınıflandırılabilir.

Genel olarak desülfürizasyon proseslerinin seçiminde:

- tesisin kapasitesi,
- kullanılan yakıt türü,
- yakıttaki kükürt oranı,

- kullanılacak arıtıcı maddenin bulunabilmesi ve fiyatı,
- oluşacak yan ürünlerin cinsi, pazar durumu, fiyatı,
- atıkların depolanması ve çevreyle ilişkileri

büyük önem taşımakta; proseslerin yatırım ve işletme maliyetleri buna göre farklılıklar göstermektedir.

Baca gazı desülfürizasyonundaki kuru sistemlerden biri olan Püskürtmeli Kurutucuların (Spray Dryer'ların) kullanılması, yaş sistemlere bir alternatif olarak önerilmektedir. Özellikle son 10 yıl içinde püskürtmeli kurutucular (spray dryer'larda) SO_2 'nin tutulması konusunda yoğun araştırmalar başlatılmış olup bu sistemin yaş sistemlere göre önemli üstünlüklerinin olduğu gösterilmiştir.

Kuru absorplama prosesleri (spray dryer'lar) sistem olarak basit olup ıslak kireçtaşı proseslerinin problemi olan kabuk oluşumu, tıkanma gibi sorunları yoktur. Kullanılan ekipman daha az; yatırım maliyeti, bakım-onarım ve işletme giderleri kireçtaşı prosesinden daha düşüktür. Proseste daha az elektrik harcanmakta, korozyon problemleri daha az olmakta ve daha az insan gücü gerektirmektedir. Ayrıca Spray Dryer'larda püskürtme sonucu yüksek yüzey alanı olduğundan reaksiyon hızı oldukça yüksektir.

Proseste arıtıcı madde olarak kireç, kireçtaşı, dolomit ve soda kullanılabilir. Kireç kullanılması halinde Jips ($CaSO_4$), soda kullanılması halinde ise Na_2SO_3 ve Na_2SO_4 yan ürün olarak elde edilebilmektedir.

Arıtıcı madde olarak kireç kullanılması durumunda SO_2 arıtma derecesi % 80, soda kullanılması durumunda % 95'in üzerindedir. Kireçtaşı kullanılması durumunda en önemli sorun yönetmelikte öngörülen SO_2 emisyon sınır değerlerinin tutturulamamasıdır. Çözeltide Na_2CO_3 'ün kullanılması prosesin SO_2 tutma etkinliğini arttırmaktadır. Ancak bunun için uygun fiyatlarda doğal sodanın sağlanması gerekmektedir. Ülkemizde Ankara-Beyşehir civarında bulunan Trona yataklarının bu amaçla kullanılabileceği dikkate alınmalıdır.

BÖLÜM 1

1. HAVA KIRLILIĞININ TANIMI, ÇEŞİTLERİ VE KAYNAKLARI

1.1. GİRİŞ

Hava kirlenmesi modern yaşamın (teknolojik rahatın) bir sonucudur. Sıkışık düzende kurup içinde kendimizi yaşamaya mahkum ettiğimiz şehirlerde ulaşım, ısınma/aydınlanma için gerekli enerji ve her geçen gün artıp çeşitlenen tüketim ihtiyaçlarımızı karşılamaya yönelik toplu üretimin gaz artıkları havayı yoğun gaz ve toz kalıntılarıyla doldurmuştur. Bu nedenle, hava kirlenmesi için çeşitli tanımlar verilmiştir. Bu tanımların hiçbiri yeterli açıklıkta değildir. Bunun nedeni, hava kirlenmesi ile ilgili çok sayıda belirsizlik bulunmasıdır. En yaygın tanım, "Hava kirlenmesi, havada yabancı maddelerin insan sağlığına, canlı hayatına ve ekolojik dengeye zararlı olabilecek konsantrasyon ve sürede bulunmasıdır" şeklindedir [1].

Buradaki "zararlı olabilecek" ifadesi, zarar kavramının hava kirlenmesinde yeterli açıklık ve kesinlikle belirlenememesinin bir sonucudur. Çünkü, özellikle insan sağlığına etki söz konusu olduğunda, bu etkinin sadece kirlenme sonucu olup olmadığı veya sadece kirlenme sonucu olsa da, hangi düzeylerinde olduğu mutlak olarak belirlenememektedir. Diğer taraftan etki şekli ve derecesi yaş, dayanıklılık v.b. gibi kişisel faktörlere bağlıdır. Bu nedenle etki değerlendirmesi çoğunlukla istatistiksel olarak yapılmakta ve bunun sonucu, bir ihtimali, bir beklentiyi yansıtmaktadır. Tanımda yer alan yabancı madde terimi de yeterince açık değildir. Çünkü yabancı madde havanın normal bileşiminde olmayan madde olarak alınır. Halbuki havanın normal veya doğal bileşiminde olup da doğal konsantrasyonlarının üstünde bulunduğu kirlenmeye etki gösteren maddeler bulunmaktadır (Örneğin CH_4). Bu nedenle doğal hava bileşimi hem tanım hem de kirliliğin saptanması açısından önem taşımaktadır. Atmosferin kuru hava esas alınarak saptanan bileşimi Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1. Normal Kuru Hava Bileşimi [2]

BİLEŞEN	HACİMSAL %	KONSANTRASYON , PPM (cm ³ /m ³)
Azot, N ₂	78.084±0.004	780 900
Oksijen, O ₂	20.946±0.002	209 400
Argon, Ar	0.934±0.001	9300
Karbondioksit, CO ₂	0.033±0.001	315
Neon, Ne	0.0018	18
Helyum, He	0.00052	5.2
Metan, CH ₄	0.00012	1.2
Kripton, Kr	0.00005	0.5
Hidrojen, H ₂	0.00005	0.5
Ksenon, Xe	0.000008	0.08
Azotdioksit, NO ₂	0.000002	0.02
Ozon, O ₃	0.000001-0.000004	0.01-0.04

Havada Tablo 1'de verilenler dışında % 1-3 oranında Su buharı ve çok düşük konsantrasyonlarda SO₂, CH₂O (formaldehit), I₂, NaCl, NH₃, CO, toz ve çiçek tozları bulunur.

1.2. HAVA KİRLİLİĞİ SORUNLARININ GENEL YAPISI VE HAVA KALİTESİ KAVRAMI

Hava kirlenmesi genel olarak havanın doğal (el değmemiş) bileşiminin çeşitli nedenlerle değişmesi olarak tanımlanabilir. Kirletici maddelerin havaya karışması ile ortaya çıkan bu olayda bir KAYNAK, bir taşıyıcı ORTAM (burada alt atmosfer) ve bir ALICI bulunur.

Alıcı için hava kalitesinin ne olması gerektiği hava kalitesi kriterleri dediğimiz listeler yardımıyla ortaya konur. Kriterlerin yasal hale gelmiş şekli ise standartları oluşturur. Belirli kriter veya standartlara uyabilmemiz için KAYNAK ve ORTAM'a ilişkin iki grup değişkenin mühendislik uygulamalarıyla birleştirilerek düzenlenmesi gereklidir. Bunlardan kaynağın performansına ilişkin olanlar yakıtlar, yakma teknolojisi ve hava kirliliği önleme cihaz ve teknikleriyle ilgilidir. Ortama

ilişkin olanlar ise duman davranışını belirler. Dumanın kütleli davranışını tamamen incelenen yörenin o andaki meteorolojik faktörlerle daha dolaylı ilgisi bulunan bozunabilirliği ve dispersiyon (taşıma) özellikleri de alıcıya ulaşabilen kirletici konsantrasyonlarını etkiler. Bu nedenle alıcı ORTAMın meteorolojik özellikleri gerek yörede hava kalitesinin oluşmasında ve gerekse bu kalitenin matematik dağılım modelleri yardımıyla belirlenmesinde büyük önem taşır.

İçinde yaşadığımız alt atmosferde olaylar dört değişik ölçekte oluşur:

1. Makro Ölçek
2. Mezo Ölçek
3. Mikro Ölçek
4. Snoptik Ölçek

1. MAKRO ÖLÇEK: Ekvatorda ısınan ve yükselen havanın yerini kutuplardan akan soğuk hava kütleli almasıyla oluşan tipik hava hareketlerinin, dünyanın batı-doğu yönünde kendi etrafında dönme hareketlerinin etkisiyle savrulan makro ölçekli rüzgarlar kuzey yarı kürede hafifçe sağa doğru çarpılmıştır.

2. MEZO ÖLÇEK: Kara-deniz esintileri, dağ-vadi arası hava akımları gibi daha yerel hava hareketleri ile taşınan kirlenmelerdir. Kent ve sanayi bölgelerinin planlanması, baca tasarımı gibi çalışmalar sırasında göz önünde bulundurulur.

3. MIKRO ÖLÇEK: Yere yakın hava tabakasında meydana gelen hava hareketleriyle ilgili kirlenmenin taşıma ölçeğidir. Örneğin, bina çevrelerindeki çevrimler, ağaçlık yerlerdeki hava hareketleri v.b.

Hava kirlenmesi olaylarını incelerken boyutlarını gözönünde bulundurmak ön koşuldur. Aksi halde pratik olmayan sonuçsuz önlemlerle çok kıymetli olan zamanın kaybı kaçınılmazdır.

Hava kirlenmesi meteoroloji açısından önem taşıyan başlıca değişkenler ısı, basınç, rüzgar ve nem oranlarıdır. Atmosferde ısıнын kaynağı radyasyonun soğurulmasıdır. Bu nedenle atmosferde taşıma şeklini ve bu enerjinin ortamlarca soğurulmasının mekanizmasını iyi tanımlamak gerekir. Güneş ışınlarının değişik davranma şekilleri, içerisinde yaşadığımız alt atmosfer katmanında hava kirleticilerle elemanların dağılım biçimlerini büyük ölçüde etkilediğinden "hava kirliliği" olayları meydana gelir.

Bazı durumlarda hem kaynak şiddetinde artış, hem de atmosferde kirleticilerin kötü dağılım koşulları aynı anda ortaya çıkar. Böyle zamanlarda alıcının tolere edemeyeceği kadar yüksek seviyede kirlenmeler ortaya çıkar. Bu tür şanssız zamanlar özgün meteorolojik olaylar ortadan kalkıncaya kadar bazen günlerce sürebilir. **Episod** olarak bilinen bu olaylar hava kirliliğinin en üst düzeye ulaştığı, toplum sağlığı zararlarını ve ekonomik sakıncalarını en üst düzeyde gösterdiği zamanlardır. Pek çok ülkede olduğu gibi irili ufaklı episodlar bilhassa kış aylarında ülkemizde de yaşanmaktadır. 1986 yılının yılbaşı gecesinde Ankara'da verilen alarm ciddi bir episod olayının işaretidir. Episod ve buna bağlı acil durum planlarının hazırlanış ve işleyiş şekli ülkemizde halen yürürlükte bulunan Hava Kalitesini Koruma Yönetmeliği uyarınca mahalli yönetim ve mülki idare amirlerine bırakılmıştır.

4. SİNOPTİK ÖLÇEK: Kıtalararası hava hareketlerinin ölçeğidir. Sabit yüksek ve alçak basınç merkezleri, cephe sistemleri ve buna benzer hareketlerle ilgili kirleticilerle taşınması sinoptik ölçekli olaylardır.

1.3. KIRLETİCİ KAYNAKLAR

Gerek gaz ve gerekse partikül halindeki kirleticinin yayıldığı yere kirleticiler kaynağı adı verilir. Kaynak, orman yangını, volkan vb. doğal veya evsel ısınma araçları, sanayi kuruluşları, taşıtlar gibi suni olabilir. Hava kirleticiler atmosferde bir süre taşındıktan sonra çökme, seyrelme, fotokimyasal reaksiyona uğrama yoluyla kaybolur giderler. Bu mekanizmalar kaynağın üretkenliğine zıt bir tüketim alanı oluşturdukları

için "kaynak" veya "rezervuar" olarak tanımlanırlar. Rezervuar olarak toprak, yeşil bitki örtüsü, yüzeysel sular, atmosferde fotokimyasal reaksiyonlar; yağışla yıkanma sayılabilir. Bir kirletici maddenin kaynaktan yayımlandığı anda "kaynak"ına ulaşmasına kadar geçen sürenin en iyi ölçüsü yarılanma ömrüdür. En sık rastlanan kirleticiler (gün) mertebesinde yarılanma ömrüne sahiptirler. Global ölçekte düşünülürse gerçek kirleticiler olan SO_2 , HC'lar, tozluluk vb. kirleticilerin ortalama konsantrasyonlarında dikkate değer bir artışa rastlanmamaktadır. Bu maddelerin tek istisnası CO_2 olup yıldan yıla artan miktarlarda kömür ve petrol gibi fosil yakıtların yakılması sonucu yetersiz "kaynak" yani yeşil bitki örtüsü varlığı nedeniyle atmosferdeki CO_2 konsantrasyonu hızla artmaktadır.

1.3.1. Kirletici Kaynakların Sınıflandırılması

Havayı kirleten kaynakları iki büyük grupta toplamak mümkündür [1].

1. Doğal Kaynaklar;

- Volkan faaliyetleri,
- Orman yangınları,
- Açık arazideki hayvan ve bitki ölümlerinin bozunması,
- Tabiattaki çürümeler

2. Yapay Kaynaklar: Bu kaynaklar, doğal hammaddeleri; insanların kullanımına sunabilmek için gereken süreçleri sonucunda oluşurlar, yani insanlar tarafından meydana getirilen kaynaklardır. Bunlar:

a - Minerallerin işlenmesi

Genel: Maden çıkarma, taşıma, depolama, tane boyutu a yarlama, sınıflandırma, kanştırma işlemleri, kurutma esnasında oluşan kirlilikler.

Özel : Kömürün hazırlanması; çimento, asfalt eldesi; cam, seramik fabrikasyonu; asbest işlemleri snasında oluşan kirlilikler.

b - Metalurjik işlemler

- Demirin eldesi
- Demir dışı metallerin eldesi (Cu, Pb, Zn, Al gibi)

c - Kimyasal İşlemler

- Inorganik: *Halojenler (Cl_2 , Br_2)
- * Asit (HCl , HF , H_3PO_4 , HNO_3 , H_2SO_4)
- * Kireç ($\text{Ca}(\text{OH})_2$)
- * Soda Külü (Na_2CO_3)
- * Kostik Soda (NaOH)
- * Gübreler (Fosfatlı, amonyum nitratlı gübreler)

- Organik : * Petrol Rafinerileri
- * Petrokimya Tesisleri

d - Kağıt ve karton Endüstrileri

e - Yiyecek, içecek Endüstrileri

f - Yanmadan Kaynaklanan Kirlilik

- Sabit Kaynaklar : * Enerji Santralleri
- * Yakıcılar (çöp imhası vs.)
- * Fırınlr

- Hareketli Kaynaklar : Benzin ve mazot ile çalışan taşıtlar.

g - Nükleer İşlemler

1.3.2. Yakıtlar ve Yanma

En genel anlamda yandığı zaman ısı açığa çıkaran maddelere **yakıt** denir. Ancak endüstriyel anlamda bu ifade bazı karbon bazlı maddelere indirgenmektedir.

Yakıtlar incelemede kolaylık sağlaması açısından bazı sınıflandırmaya tabi tutulmuştur. Doğal haliyle yakıt olarak kullanılabilen yakıtlara (kömür gibi) **birincil yakıtlar**; bazı işlemler sonucunda özellikleri değiştirilerek kullanılan yakıtlara ise (kok kömürü gibi) **ikincil yakıtlar** denilmektedir.

Yakıtları bulundukları fazlar açısından gaz, sıvı ve katı yakıtlar olarak da sınıflandırmak mümkündür. Yakıtlar ayrıca fosil yakıtlar, düşük ve yüksek kaliteli (ısı değerlikli) yakıtlar şeklinde de sınıflandırılmaktadır.

Ülkemizde enerji kullanımı incelendiğinde katı yakıtların birincil yakıt olarak çıkarıldığı gibi, genellikle yakıt özelliklerine uygun olarak tasarlanmış yakıcılarda yakıldığı anlaşılmaktadır. Ayrıca petrol kökenli yakıtların da ikincil yakıtlar olarak kullanıldıkları görülmektedir. Bunlardan başka önemli olarak hidro ve termoelektrik santrallerde üretilen elektrik enerjisi ve yeni kullanıma girmekte olan doğal gaz bulunmaktadır.

Yakıtlar arasında kesin ayrımlıklar olmasa ve birtakım yakacaklar her iki grupta yer alabilse dahi temelde üç grup yakıt tanımlamak mümkündür. Bunlar:

- Katı yakıtlar
- Sıvı "
- Gaz "

1.3.2.1. Katı Yakıtlar

Katı yakıt denince ilk akla gelen kömürdür (6000-7000 kcal/kg ısı değerindeki maden kömüründen, 1500-2000 kcal/kg değerinde şist, asfaltit gibi yarı toprak niteliğindeki kiler kadar). Bundan başka saf selüloz, odun, turba veya şist, kent çöpleri, odun, testere talaşı, kağıt kırpıntısı, zift, odun talaşı, tezek gibi yakıtlar da katı yakıtlar sınıfına girmektedirler. Çeşitli katı yakıtların yakıt türlerine göre yaklaşık elementer (ultimat) analizleri yaklaşık (proksimat) analiz adı verilen ve sabit, nem, ısı değeri, uçucu madde ve kül ile ilgili bilgileri içeren analizleri Tablo 2 ve 3'de verilmiştir.

Tablo 2. Çeşitli Katı Yakıtların Elementer Analizleri
(Ağırlık Yüzdesi Olarak) [3]

YAKIT TURU	C (%)	O (%)	H (%)	N (%)	S (%)
Saf Seliloz	44.5	49.3	6.1	—	—
Odun	50.0	43.0	5.7	1.3	—
Turba veya Şist	60.0	32.5	5.5	2.0	1.6
Linyit	66.5	26.5	5.5	1.5	0.6
Maden Kömürü	86.5	7.0	5.0	1.5	1.1
Antrasit	93.2	3.0	2.5	1.3	1.0

Tablo 3. Çeşitli Katı Yakıtların Yaklaşık (Proksimat) Analizleri
(Ağırlık yüzdesi olarak) [3]

YAKIT TURU	Alt Isıl Değer kCal/kg	Uçucu Madde (%)	Kül (%)	Nem (%)
Linyit (Zayıf)	1600-2000	54-55	2-4	55-60
Türk Linyiti (Normal)	2400-4200	40-50	10-40	8-40
Türk Taşkömürü (Normal)	6200-7000	20-28	12-15	4-10
Kok (gazhane)	6700-6900	1	8-14	4-9
Linyit Briketi	5000-5200	49	9	15
Kent Çöpleri	1000	33	33	33
Odun (kuru)	3600-3800	70-80	0-0.5	10-20
Testere Talaşı	3200-2600	30-40	45-50	1-15
Kağıt Kırpıntısı	3150-3200	64-68	12-13	12-13
Zift	8400-8600	55-65	0.2-0.5	0

Hidroelektrik kapasite ile birlikte mevcut teknolojik girdiler açısından Türkiye'nin en önemli enerji kaynağı katı yakıtlardır. Ülkemiz katı yakıt rezervleri Tablo 4'de verilmiştir.

Tablo 4. Türkiye'nin Enerji Rezervleri [4]

Kaynak	Görünür	Muhtemel	Mümkün	TOPLAM
Taşkömürü (1000 ton)	174.879	432.514	769.408	1.376.771
Linyit (1000 ton)				
- Elbistan	2.526.808	1.232.000	—	3.758.008
- Diğer	3.377.895	5.85.261	—	4.084.844
- Toplam	5.904.703	1.817.261	—	7.843.652
Asfaltit (1000 ton)	38.317	28.655	8.300	75.272
Bitümlü Şist (1000 ton)	807.684	717.600	—	1.525.284
Toplam kömür (1000 ton petrol eşdeğer)	1.495.238	659.013	509.397	2.663.648
Petrol (1000 ton)	20.296	—	—	20.296

Tablo 4'deki verilerde katı yakıtların içinde linyitin önemi anlaşılmaktadır. Yanma ve hava kirliliği açısından önemli olan, yakıtların özellikleridir. Bu amaçla ülkemiz katı yakıtlarının özellikleri Tablo 5'de verilmiştir.

Tablo 5'in değerlendirilmesinden Türkiye'de katı yakıtların en önemli kısmını oluşturan linyitlerin genelinde yüksek nem, yüksek kükürt, yüksek kül içerdikleri ve buna ilave olarak düşük ısı değeri oldukları görülmektedir. Linyitlerimizdeki yüksek kükürt içeriği ve düşük ısı değeri özellikleri birleşince yanma sonucunda SO₂ yayılımı açısından tehditler ortaya çıkmaktadır. Ayrıca, Türkiye genelinde linyitlerimizin kül sinterleşme sıcaklıkları çok düşük olduğundan klasik yakma sistemlerinde gelişen aglomerasyon yanmayı boğarak yanmamış HC ve CO yayılımını artırmaktadır. İlave olarak Türk linyitlerinin fiziksel özellikleri rezervden rezerve ve aynı rezerv içerisinde keskin değişiklikler göstermemektedir. Linyitlerimizin çok kırılgan olması nedeniyle madencilik, yükleme, boşaltma ve taşıma gibi işlemler sürecinde % 60'lara varan oranlarda ince tanecikler şeklinde kırılmakta ve tozlaşmaktadır [5]. Bunun sonucunda atmosfer doğrudan kirlenmekte ve yanma zorlukları nedeniyle hava kirliliğine neden olmaktadır.

Tablo 5. Türkiye'de Bilinen Bazı Linyit Rezervleri ve Özellikleri [6]

SAHANIN YERİ	Rezerv (1000 ton)	Nem (%)	Kül (%)	Kükürt (%)	Isıl Değer kcal/kg	Isıl Değer kj/kg
Edirne-Demirhanlı	55.000	40	11.65	—	2700	11290
Tekirdağ-Malkara						
- Hasköy	34.000	29.78	25.70	1.53	2490	10410
- Saray	60.000	38.02	17.52	2.02	2500	10450
İstanbul-Eyüp						
- Ağaçlı	10.000					
Bursa-Çivili						
- Sağırılar	57.963	31.73	21.03	1.70	2694	11290
Çanakkale-Çan	143.343	23.34	23.18	3.18	3254	13.600
Bolu-Gerede						
- Mengen Salıpazarı	20.500	17.35	10.85	7.6	4800	20.065
Manisa-Soma-Eynes						
Sarıyay-Dereköy						
Tarhala-Denis	144.000	18	20	1.03	4200	17.555
Muğla-Yatağan						
- Eskişehir	131.068	34.93	20.75	0.99	2782	11.630
Kütahya-Seyitömer	229.000	33.54	19.10	1.36	2750	11.495
Tavşanlı Tunçbilek	252.000	15.000	10.10	1.5	4000	16.720
Ankara-Beyşehir						
- Davutoğlu	153.000	0.10	23.10	4.7	3144	13.140
Samsun-Havza	40.000	44	20	1.01	1600	6.690
Çankırı-Orta	100.000	51.50	23.50	0.57	800	3.345
Sivas-Kangal	142.472	47.88	21.64	—	1342	5.610
Bingöl-Kozkova	45.000	44.04	24.81	0.6	2060	8.610

Katı yakıt sınıfında yer alan ancak ticari olmayan bazı enerji kaynakları da ülkemizde geniş çapta kullanılmaktadır. Bunlardan odun, odun talaşı, tezek gibi maddeler hava kirletici olmaktan çok, daha değişik çevresel ve ekonomik sorunlar oluştururlar.

1.3.2.2. Sıvı Yakıtlar

Sıvı yakıtların doğal olanları ham petrol, yağ şeylleri; teknolojik olarak hazırlananları ise fuel-oil, mazot, motorin, gaz yağı, jet yakıtı, sıvılaştırılmış bütan ve propan gazları ile ağır fuel-oil, zift, katran gibi petrol ve kömür damıtma ürünleridir.

Söz konusu sıvı yakıtlardan bazılarının özellik ve tipik bileşimleri Tablo 5'te verilmiştir.

Tablo 5. Çeşitli Sıvı Yakıtların Özellik ve Tipik Bileşimleri [3]

YAKIT TURU	Özgül Ağırlık (15°C'de) Kg/lt	Ust Isı Değeri kCal/kg	Alt Isı Değeri kCal/kg	BİLEŞİM, %					
				C	H	O	N	S	
Ham Petrol	0.75 - 1.0	9800-10700	9300 -10400	Değişken					
Motorin	0.82 - 0.86	10800	10120	85.1	12.6	1.4	0.9		
Marin Dizel	0.85 - 0.90	10650	10050 -10200	85.4	12.3	0.7	1.6		
Fuel-Oil No. 6	0.95 - 1.01	10000	9500 -9750	85.0	11.7	1.0	0.2	2.1	
Gaz Yağı	0.82	10350	10000						
Benzin	0.72 - 0.78	11200	10300	85.0	14.9	—	—	0.1	
Taşkömürü Zifti	1.08 - 1.12	9300	9000	90.0	6.2	3.3	0.5		
Linyit Zifti	0.93	10300	9650	86.0	11.4	1.2	1.4		
Sıvılaştırılmış Petrolgazı (LPG)	0.45	—	11000	—	—	—	—		

Ham petrol distilasyonu kalıntısı katran, yüksek kül ve kükürt içeriğine sahiptir. Özellikle bazı tür ham petrollerden elde edilen bu grup yakıtlarda bu ve benzeri zararlı maddeler daha fazla olabilmektedir. Eğer ham petrol rafine edilirken özel desülfürizasyon işlemine tabi tutulursa (ki ülkemizde henüz bu işlemi yapabilen özel üniteye sahip rafineri yoktur) elde edilecek desülfürize fuel-oil ile kirlenme sorununa çözüm getirilebilir. Aksi halde kömür yerine fuel-oil kullanılması ile hava kirlenmesi sorununu çözmek genelde pek mümkün değildir.

Sıvı yakıtlardan fuel-oil, petrol rafinasyonunda asfalt ve alt ürünün üzerinde çekilebilen, kaynama sıcaklığı geniş bir aralıkta oluşur. Rafinasyon teknolojisinde yapılan seçime ve rafineriye gelen ham petrolün kaynağına bağlı olarak fue-oil'in değişik numaralarının yapıları da değişebilir. Beş ayrı sınıfa ayrılan fuel-oil ile ilgili esaslar TS 2177'de belirtilmiştir. Belirlemede esas alınan parametreler, yoğunluk ve viskozitedir. 1 ve 2 numaralı fuel-oil ev yakıtı olarak, 5 ve 6 numaralı yakıtlar ağır sanayi yakıtı olarak tanımlanmaktadır. Yüksek numaralı fuel-oil'ler, pompalama ve etkin yakılabilmesi için ısıtılması gereken yakıtlardır. Tablo 5'de fuel-oil için bazı karakteristik değerler verilmiştir.

Tablo 5 hava kirliliği potansiyeli açısından değerlendirildiğinde, ısıl değer göz önüne alınırsa 6 numaralı fuel-oil'in 1 numaraya kıyasla % 10 mertebede daha yüksek olduğu, ancak kükürt miktarının 28 kat, yakıt bazlı azotun ise (oksijenle birlikte) 4 kat yüksek olduğu anlaşılmaktadır.

1.3.2.3. Gaz Yakıtlar

Gaz yakıtlar, ülkemizde yeni yeni kullanılmaya başlayan doğal gaz, sıvılaştırılmış petrol gazları, büyük kentlerde kullanılan havagazı (ki yerini doğal gaza bırakmaktadır) ile endüstride üretilip kullanılan su gazı, jeneratör gazı, kok gazı vb. yakıtlardır.

Söz konusu çeşitli gaz yakıtların özellik ve normal bileşimleri Tablo 6'da verilmiştir.

Taşınma ve yakma kolaylığı, katı içermemesi, kirlletici bileşenlerinin az olması vey kolay arındırılabilmesi ve çok düşük hava fazlalığı ile yakılabilmesi açısından gaz yakıtlar hava kirliliğini önlemede en uygun yakıtlardır.

Tablo 5. Fuel-Oil için Karakteristik Değerler [6]

NUMARASI	No. 1	No.2	No.4	No. 5	No. 6
TİP	Damıtılmış (Gazyağı)	Damıtılmış	Çok Hafif Artıklar	Hafif Artıklar	Artıklar
Renk	Açık	Amber	Siyah	Siyah	Siyah
API gravitesi (15°C)	40	32	21	17	12
Yoğunluk(15°C) (g/cm ³)	0.8251	0.8654	0.9279	0.9529	0.9861
Viskozite (38°C'de)	1.6	2.68	15.0	50.0	360.0
C st (santistok)					
Viskozite (38°C'de)	31	35	77	232	
Saybolt Univ.					
Akma Noktası (°C)	-18	-18	-12	0	18
Pompalama Sıcaklığı(°C)	Atmosferik	Atmosferik	-9	1	38
Atomizasyon Sıcak. (°C)	Atmosferik	Atmosferik	-4	54	93
Karbon Artıklar (%)	Eser	Eser	2.5	5.0	12.0
Kükürt (%)	0.1	0.4 - 0.7	0.4 -1.5	max.2.0	max 2.8
Oksijen ve Azot (%)	0.2	0.2	0.48	0.7	0.92
Hidrojen (%)	13.2	12.7	11.9	11.7	10.5
Karbon (%)	86.5	86.4	86.10	85.55	85.70
Su ve Çökelti(%)	Eser	Eser	max 0.5	max.1.0	max.2.0
Kül((%)	Eser	Eser	0.02	0.05	0.08
Isıl değer (kcal/lı)	9121	9387	9720	9853	9986
(kJ/lı)	38125	39240	40630	41185	41740

Tablo 6. Çeşitli Gaz Yakıtların Özellik ve Normal Bileşimleri [3]

Yakıt Türü	Özgül Ağırlık (0°C'de) Kg/Nm ³	Ust Isıl Değer kCal/Nm ³	Alt Isıl Değer kCal/Nm ³	Bileşim, %					
				CO	CO ₂	H ₂	CH ₄	C _m H _n	N ₂ +O ₂
DOĞAL GAZ									
-Metan Yüksek	0.773	9030	8120	—	0.4	—	90.5	2.5	6.6
-Etan Yüksek	0.875	11180	11100	—	—	—	75.0	24.0	1.0
HAVA GAZI	0.591	4240	3790	21.5	4.0	51.5	17.0	2.0	4.0
SU GAZI	0.704	2780	2540	40.0	5.0	50.0	0.5	—	4.5
KOK GAZI	0.488	4510	4000	7.0	2.0	53.0	25.0	2.0	11.0
YÜKSEK FIRIN GAZI	1.287	1020	940	29.0	7.5	2.5	—	—	61.0

1.3.2.4. Yanma Olayı

Yanma olayı, yakıtların genellikle havadan sağlanan oksijen ile hızlı oksidasyonu sonucu ısı ve sıcak yanma ürünlerinin açığa çıktığı kimyasal reaksiyondur. Olay sırasında biraz ışık ve ses de oluşabilir. Yakıtlar esas olarak karbon, hidrojen ve oksijenden oluşur. Bunlara ilave olarak daha az oranlarda kükürt, azot, klor ve diğer elementleri içerir. Normal şartlarda ve yeterli yakıcı oksijen ortamında yakıtlar çoğunlukla CO₂ ve H₂O'ya dönüşür. Ayrıca az miktarda bulunan kükürt, azot ve diğer elementlerin oksitleri oluşur. Eğer yanma tam olarak gerçekleşmezse ürün gazları içerisinde CO, O₂, CH₄, kurum ve katran da oluşur. Bu durum hava kirliliği yükünü artırır.

Katı yakıtların yanma ürünleri arasında bulunan kül veya kalıntıların yanmaya ısı üretimi açısından herhangi bir katkısı olmadığı gibi, ısıyı kısmen tüketici bir durumları söz konusudur. Ancak içerisinde bulunan yanmamış HC'lar, metaller ve kendi kütleleri kara, su ve hava kirliliğinin önemli bir nedenidir.

Yakıtların içerisindeki suyun yanma sırasında buharlaşması çevreye doğrudan bir zarar vermemektedir. Ancak, yoğun SO₂ içeren

baca gazlarında yoğunlaşma sınırında asit oluşumunu hızlandırıcı etkisi söz konusudur.

1.3.2.4.1. Yanma Reaksiyonları

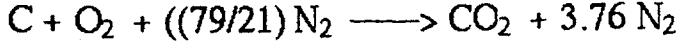
Karbon, hidrojen ve kükürtün yanma reaksiyonları yanma olayının esasını kapsar. Bu açıdan üç bileşen için kurulacak kütle dengesi ürünün büyük çoğunluğunu verir. Stokiyometrik şartlarda teorik olarak gelişen tam yanma reaksiyonları şunlardır:

1. $C + O_2 \longrightarrow CO_2$ *dengesinde*
 $12 \text{ kg C} + 32 \text{ kg O}_2 \longrightarrow 44 \text{ kg CO}_2$ veya
 $12 \text{ kg C} + 22.4 \text{ Nm}^3 \text{ O}_2 \longrightarrow 22.4 \text{ Nm}^3 \text{ CO}_2$ oluşur.
2. $H_2 + 1/2 O_2 \longrightarrow H_2O$ *dengesinde*
 $2 \text{ kg H}_2 + 16 \text{ kg O}_2 \longrightarrow 18 \text{ kg H}_2O$ veya
 $22.4 \text{ Nm}^3 \text{ H}_2 + 11.2 \text{ Nm}^3 \text{ O}_2 \longrightarrow 22.4 \text{ Nm}^3$ su buharı oluşur.
3. $S + O_2 \longrightarrow SO_2$ *dengesinde*
 $32 \text{ kg S} + 32 \text{ kg O}_2 \longrightarrow 64 \text{ kg SO}_2$ veya
 $32 \text{ kg S} + 22.4 \text{ Nm}^3 \text{ O}_2 \longrightarrow 22.4 \text{ Nm}^3 \text{ SO}_2$ oluşur.
4. $N_2 + O_2 \longrightarrow 2 NO$ *dengesinde*
 $28 \text{ kg N}_2 + 32 \text{ kg O}_2 \longrightarrow 60 \text{ kg NO}$ veya
 $22.4 \text{ Nm}^3 \text{ N}_2 + 22.4 \text{ Nm}^3 \text{ O}_2 \longrightarrow 44.8 \text{ Nm}^3 \text{ NO}$ oluşur.

Daha basitçe ifadeyle;

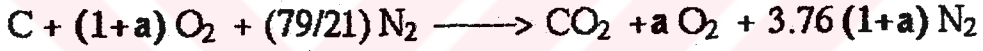
- * 1 kg C, $8/3$ kg O_2 ile yanar ve $11/3$ kg CO_2 verir.
- * " H_2 , 8 kg O_2 " " " 9 kg H_2O "
- * " S, 1 kg O_2 " " " 2 kg SO_2 "
- * 1 mol $C_m H_n$, $(m+n/4)$ mol O_2 ile yanar ve
 $(n/2)$ mol H_2O ile (m) mol CO_2 verir.

Yukarıdaki denklemlerde gerekli oksijen miktarı stokiometrik miktar olarak tanımlanır. Oksijen genellikle havadan sağlandığı için stokiometrik hava miktarı:



eşitliğince gerçekleşir. Benzer şekilde hidrojen ve kükürt için stokiometrik hava miktarları aynı oranla bulunur.

Katı yakıtların ve bazı sıvı yakıtların yanma zorlukları göstermesi nedeniyle, bunların yüksek bir verimde yakılabilmesi için stokiometrik hava miktarından fazla hava ihtiyacı olmaktadır. Bu fazlalık stokiometrik miktara oranlanarak ifade edilmektedir. Eğer fazlalık oranı a ile ifade edilirse, stokiometrik olmayan şartlarda yanma reaksiyonu



şeklinde gösterilir.

Yanmayla ilgili reaksiyonlar ve reaksiyon ısıları topluca Tablo 7 de verilmiştir.

Tablo 7. Bazı Temel Yanma Reaksiyonları [1]

Yakıt veya Bileşen	Mol Ağırlığı	Reaksiyon	Reaksiyon Isısı	
			kJ/kg	kJ/Nm ³
Karbon	12	$C + O_2 \longrightarrow CO_2$	32.796	—
Hidrojen	2	$H + 1/2 O_2 \longrightarrow H_2O$	141.886	12.109
Kükürt	32	$S + O_2 \longrightarrow SO_2$	9.300	—
Azot	14	$N + 1/2 O_2 \longrightarrow NO$	7.650	—
Metan	16	$CH_4 + 2 O_2 \longrightarrow CO_2 + 2 H_2O$	55.590	37.743
Etan	30	$C_2H_6 + 7/2 O_2 \longrightarrow 2 CO_2 + 3 H_2O$	51.870	66.788
Propan	44	$C_3H_8 + 5 O_2 \longrightarrow 3 CO_2 + 4 H_2O$	50.000	96.500
Bütan	53	$C_4H_{10} + 13/2 O_2 \longrightarrow 4 CO_2 + 5 H_2O$	49.540	125.562

Teorik olarak yakıt bileşenlerinin Tablo 7'de verilen mol oranlarında yakıtın tam yanmasını sağlayacağı düşünülür. Ancak, yakıt oksijen temas yönteminin % 100 verimle gerçekleşmemesi, yanma sıcaklığının sağlanamaması gibi nedenlerle tam yanma stokiyometrik orandaki oksijen ile gerçekleştirilemez. Bu nedenle stokiyometrik havadan daha yüksek oranlarda hava fazlalığı uygulaması gerekmektedir.

1.4. HAVA KIRLETICİLERİ

Kirleticiler havada gaz, sıvı veya katı halde bulunurlar. Gaz hali dışında bulunan kirleticiler havada aerosol halinde olup bazıları sis, mist, duman gibi özel adlar ile anılırlar. Partiküler maddelerin atmosferdeki hallerinin özel isimleri olan bu tanımlar şu şekildedir:

- **Aerosol:** Gaz ortamında katı veya sıvı halde bulunan mikroskobik partiküllerin bir dispersiyonudur. Boyutları çok küçük olduğundan atmosferde asılı halde bulunurlar.

- **Toz:** Mikron boyutunda, kolloidden daha büyük, havada geçici bir süre askıda kalabilen katı partiküllerdir. Uçucu kül ve mekanik işlemler neticesinde meydana gelen partiküller bu gruba dahildir.

- **Uçucu Kül:** Yanma neticesinde meydana gelen ve baca gazları içinde bulunan ince kül partikülleridir. Bu partiküller yanmamış yakıt (karbon) içerebilirler.

- **Sis:** Mikroskobik su damlacıklarından oluşan gözle görülebilen aerosollerdir.

- **Füme:** Yoğuşma, süblimasyon veya kimyasal reaksiyon neticesinde teşekkül eden, genellikle 1 μ 'dan küçük partiküllerdir (Örn; sigara dumanı, metalurjik proseslerden çıkan fümeler -CuO, ZnO vb-).

- **Misti:** Havada kendi ağırlığı ile düşecek büyüklükte olan sıvı damlacıkların dispersiyonudur.

- **Duman:** Tam olmayan yanma neticesinde oluşan, genelde karbon ve diğer yanabilen maddelerden meydana gelen aerosollerdir.

- **Kurum:** Yanma neticesinde parçacıklarının aglomerasyonundan (birleşmesinden) meydana gelen ve tam olmayan yanma neticesinde oluşan katran ihtiva eden partiküllerdir.

Hava kirleticilerinin diğer bir sınıflandırması kimyasal yapıya bağlı olarak yapılır. Buna göre kirleticiler organik ve inorganik kirleticiler

olarak ayrıldıkları gibi, her grup da kendi içinde yine kimyasal yapı ve özellikler dikkate alınarak sınıflandırılabilir. Özellikle organik kirleticilerin çok sayıda sınıfa ayrılması söz konusudur. Diğer bir sınıflandırma şekli kaynağa bağlıdır. Kirleticiler belirli bir kaynağı olan (primer, birincil) veya belirli bir kaynağı olmayıp atmosferde kimyasal reaksiyonlar sonucu oluşan (sekonder, ikincil) kirleticiler olarak sınıflandırılmaktadır. Hava kalitesi yönetimi bakımından da kirleticiler, konvansiyonel kirleticiler ve spesifik kirleticiler olarak iki sınıfa ayrılmaktadır. Tablo 8'de primer ve sekonder hava kirleticilerinin genel tasnifi verilmiştir.

Tablo 8. Primer ve Sekonder Hava Kirleticilerinin Genel Tasnifi

SINIF	PRIMER KIRLETICILER	SEKONDER KIRLETICILER
Kükürtlü Bileşikler	SO ₂ , H ₂ S	SO ₃ , H ₂ SO ₄ , SO ₄ Bileşikleri
Organik Bileşikler	C ₁ - C ₅ Bileşikleri	Ketonlar, Aldehitler, Asitler
Azot Bileşikleri	NO, NH ₃	NO ₂ , NO ₃ Bileşikleri
Karbonun Oksitleri	CO, CO ₂	YOK
Halojenler	HCl, HF	YOK

1.4.1. Konvansiyonel Parametreler

Kirlenmeyi oluşturan maddeler çok ve çeşitlidir. Bazı kirleticilerin yapı ve etki olarak benzerliği ve birbirlerine dönüşebilmeleri nedeniyle, hava kirlenmesi sorunun ciddi olarak incelenmeye başlandığı yıllarda kirletici madde grupları oluşturulmuş ve bu gruplar birer kolektif parametre olarak tanımlanmıştır. Örneğin; SO₂, SO₃ ve diğer kükürt oksitleri içine alan *toplam kükürt oksitleri* bir kirletici parametre olarak ifade edilmiştir. Aynı durum HC'lar için de söz konusudur. Bu yaklaşım biraz da kirleticilerin ayrı ayrı ölçümü ve etkilerinin belirlenmesindeki güçlükten kaynaklanmıştır. Çünkü, aynı yıllarda CO gibi tek maddeden oluşan kiretici parametreler de tanımlanmıştır. Bu şekilde belirlenen kirletici parametreler **konvansiyonel kirletici parametreler** adını alırlar. Bu parametreler hala kullanılmaktadır. Konvansiyonel parametrelerden başlıcaları ve bunların tanımları şu şekildedir:

* **PARTİKÜLER MADDELER (PM):** Tek molekül boyutundan (0.0002μ) büyük 500μ 'dan küçük katı ve sıvı daneciklerdir.

* **KÜKÜRT OKSİTLER (SO_x):** Başlıcaları SO_2 ve SO_3 olmak üzere altı farklı kükürt oksidinin toplamı olarak ifade edilir.

* **AZOT OKSİTLER (NO_x):** Başlıcaları NO ve NO_2 olmak üzere altı farklı azot oksidinin toplamı olarak ifade edilir.

* **HİDROKARBONLAR (HC):** Gaz halindeki organik bileşiklerin toplamıdır. Atmosfere kirletici olarak alifatik ve aromatik yapıda çok sayıda hidrokarbon yayınlanmaktadır. Hidrokarbonların önemli bir kısmı petrol ürünleri ve yanma artıklarıdır.

* **KARBON MONOKSİT (CO):** Karbon monoksit gazıdır.

* **FOTOKİMYASAL OKSİDANLAR:** Havanın oksitleme gücünü gösteren ve genelde ozon, peroksi biesikleri ve radikallerin oluşturduğu oksitleyici maddelerin toplamıdır. İnorganik oksiteyiciler de bu gruba dahildir. UV fotometrisi ve oksitlenebilen iyot cinsinden ölçülürler. Oluşumları atmosferdeki fotokimyasal reaksiyonlara dayanır.

1.4.2. Spesifik Parametreler

Spesifik parametreler genelde tek bir madde veya bazı hallerde spesifik bir yapıya sahip madde grubu olarak ele alınırlar. Spesifik kirleticiler özellikle insan sağlığı açısından önem taşıyan ve etkilerini çok düşük konsantrasyonlarda gösteren kirleticilerdir. Katı, sıvı ve gaz halinde olabilirler. Kanserojen yapıcı maddeler spesifik kirleticilerin önemli bir grubunu oluştururlar. Spesifik kirleticilerin sayıları ve bu parametrelerle ilgili kontrol ihtiyacı, yapılan sürekli araştırmalarla gün geçtikçe artmaktadır. Tablo 8 de Hava kalitesinin Korunması Yönetmeliğinde sınırlandırılan spesifik kirleticilerden bazıları, alfabetik sıraya göre verilmiştir.

Tablo 8. Spesifik Kirletici Örnekleri [7]

Spesifik Parametre

Toz (Partiküler Madde)	Organik Buhar ve Gazlar	Kanser Yapıcı Maddeler
Alüminyum Karbür	Anilin	Arsenik ve tuzları
Baryum Sülfat	Aseton	Asbest
Çinko ve bileşikleri	Asetik asit	Benzopiren
Fosfatlar	Dietileter	Dimetilsülfat
Fosforpentaoksit	Etanol (Etil Alkol)	Etilendiamin
Kalsiyum florür	Formik asit	Hidrazin
Kalsiyum hidroksit	Kloroform	Krom VI bileşikleri
Krom VI bileşikleri	Naftalin	Kobalt
Kurum	Propiyonik asit	2-Natilamin
Kurşun ve çözünen bileşikleri	Toluen	Nikel oksit ve nikel karbonat
Magnezyum hidroksit	Trikloroetilen	Nikel tetrakarbonil

BÖLÜM 2

2. HAVA KİRLİLİĞİ MEVZUATI

2.1. GİRİŞ

Ülkemizde çevre sorunlarının 1982 Anayasası ile ele alınıp toplumun güncel sorunları olarak tanımlanması ve buna bağlı olarak 9 Ağustos 1983 yılında 2872 sayılı Çevre Kanunun yürürlüğe girmesi ile yasa tanımlar yapılmış bulunmaktadır. Söz konusu Çevre Kanunu bir çerçeve kanun niteliğindedir. 6 Bölüm ve 34 maddeden oluşan kanun çeşitli alanlardaki uygulamaları yönetmeliklere bırakmıştır. İşte bu yönetmeliklerden birisi olan "Hava Kalitesinin Korunması Yönetmeliği" 2 Kasım 1986 tarihinde resmi gazetede yayınlanarak yürürlüğe girmiştir.

Yönetmelik hava kirliliği sorununun çözümüne emisyon denetimi ile yaklaşmaktadır. Böylece her tesisin kendi üretim türü ve büyüklüğü ile ilişkili olarak kirletici özelliklerini beyan etmesi esastır. İdare ise bu bilgileri arşivleyip zaman içerisinde bunların doğruluk derecesini ve değişimlerini izlemek durumundadır.

Türkiye'deki hava kalitesi sınır değerleri Tablo 9'da verilmiştir. Mukayese olması açısından Dünya Sağlık Örgütü'nün tavsiye ettiği SO_2 ve duman için hava kirlenmesi kriterleri ile uzun vadeli hava kalitesi hedefleri Tablo 10 ve 11'de verilmiştir. Bu değerlere geçmeden önce standartta belirtilen bazı tanımları açıklamak gerekir:

a) UVS (Uzun Vadeli Sınır Değerleri): Aşılmaması gereken ve yıllık tüm ölçüm sonuçlarının aritmetik ortalaması olan değerlerdir.

b) KSV (Kısa Vadeli Sınır Değerleri): Maksimum günlük ortalama değerler veya istatistiksel olarak tüm ölçüm sonuçları sayısal değerlerinin büyüklüğüne göre dizildiğinde, ölçüm sonuçlarının % 95'ini aşmaması gereken değerlerdir.

Tablo 9. Türkiye'de Hava Kalitesi Sınır Değerleri [7]

PARAMETRE	Birim	UVS	KVS
Kükürt Dioksit (SO ₂) –Kükürt Trioksit (SO ₃) Dahil– <i>a) Genel</i> <i>b) Endüstri Bölgeleri</i>	(µgr/m ³) (µgr/m ³)	150 250	400(900) 400(900)
Karbon Monoksit (CO)	(µgr/m ³)	10.000	30.000
Azot Dioksit (NO ₂)	(µgr/m ³)	100	300
Azot Monoksit (NO)	(µgr/m ³)	200	600
Klor (Cl ₂)	(µgr/m ³)	100	300
Klorlu Hidrojen (HCl) ve Gaz halde anorganik Klorürler (Cl ⁻)	(µgr/m ³)	100	300
Florlu Hidrojen (HF) ve Gaz Halde Anorganik Florürler (F ⁻)	(µgr/m ³)	—	10(30)
Ozon (O ₃) Fotokimyasal Oksitleyiciler	(µgr/m ³)	—	(240)
Hidrokarbonlar (HC)	(µgr/m ³)	—	140(280)
Hidrojen Sülfür (H ₂ S)	(µgr/m ³)	—	40(100)
Havada Asılı Partikül Maddeler (PM) (10 µ ve daha küçük partiküller) <i>a) Genel</i> <i>b) Endüstri Bölgeleri</i>	(µgr/m ³) (µgr/m ³)	150 200	300 400
PM içinde Kurşun(Pb) ve bileşikleri	(µgr/m ³)	2	—
PM içinde Kadmiyum (Cd) ve bileşikleri	(µgr/m ³)	0.04	—
Çöken Tozlar (10 µ'dan büyük partiküller dahil) <i>a) Genel</i> <i>b) Endüstri Bölgeleri</i>	mg/m ² gün	350 450	650 800
Çöken Tozlarda Kurşun ve Bileşikleri	µg/m ² gün	500	—
Çöken Tozlarda Kadmiyum ve Bileşikleri	µg/m ² gün	7.5	—
Çöken Tozlarda Talyum (Tl) ve Bileşikleri	µg/m ² gün	10	—

Tablo 10. Dünya Sağlık Örgütü'nün Tavsiye Ettiği SO₂ ve Duman için Hava Kirlenmesi Kriterleri [3]

Kirletici (a)	Ölüm oranında artış hastaneye müracaatlarda artış	Solumum fonksiyonlarının güçleşmesi	Solumum bozuklukları görülmesi	Görüş mesafesi kasılması
SO ₂	500 µgr/m ³ (ortalama)	250 µgr/m ³ (günlük ortalama)	100 µgr/m ³ (yıllık aritmetik ortalama)	80 µgr/m ³ (yıllık geometrik ortalama)
Duman	500 µgr/m ³ (ortalama)	250 µgr/m ³ (günlük ortalama)	100 µgr/m ³ (yıllık aritmetik ortalama)	80 µgr/m ³ (yıllık geometrik ortalama) (b)

(a) : İngiliz standart duman lekesi ve hidrojen peroksit yöntemine göre belirlenmiştir.

(b) : Hi-vol tozluluk ölçüm yöntemine göreler.

Tablo 11. Dünya Sağlık Örgütü'nce Tavsiye Edilen Uzun Vadeli Hava Kalitesi Hedefleri [3]

Kirletici ve Ölçüm Yöntemi	Değerlendirme	Limit Seviye
SO ₂ , İngiliz Standart Yöntemi	Yıllık Ortalama (Günlük gözlemlerin % 98'inden fazlası için)	60 µgr/m ³ 200 µgr/m ³
Toplam Tozluluk Standart Yöntemi	Yıllık Ortalama (Günlük gözlemlerin % 98'inden fazlası için)	40 µgr/m ³ 120 µgr/m ³
Karbon Monoksit, NDIR	8 Saatlik Ortalama (günlük maksimum)	10 µgr/m ³ 40 µgr/m ³
Fotokimyasal Oksitleyiciler (ozon)-Nötral tamponlanmış KI- Yöntemi	8 Saatlik Ortalama 8 Saatlik Ortalama (günlük maksimum)	60 µgr/m ³ 120 µgr/m ³

BÖLÜM 3

3. HAVA KIRLETİCİLERİNİN KONTROLU

3.1. PARTİKÜLER MADDE KONTROLU

Partiküler maddeler katı ve sıvılardan oluşan tek hava kirletici parametredir. Bu parametrenin kontrolü esas olarak mekanik yöntemlere dayanır. Bu yöntemler arasında elektrik etkilerden yararlanan yöntem de sonuçta uzaklaştırma etkisini mekanik olarak göstermektedir. Uygulanacak yöntemin partiküler madde yapısına bağlı olarak belirlenmesi önem taşır. Partiküler maddeler farklı fiziksel etkilerle uzaklaştırılabilir. Seçilecek yöntemin temel prensibinin partiküler maddenin yapısına göre bu etkilerle maksimum verim sağlayacak yapıda olması gerekir. Başlıca etki şekilleri:

- 1-Yerçekimi ile ayırma,
- 2-Santrifüj kuvveti ile ayırma,
- 3-Eylemsizlik ile durdurma,
- 4-Çarpma ile durdurma,
- 5-Difüzyon ile durdurma,
- 6-Elektrostatik etkiler

şeklindedir.

Bu mekanizmalar her partiküler madde için değerlendirilerek uygun arıtma yöntemleri seçilir. Partiküler maddelerin fiziksel özelliklerinin esas alındığı bu mekanizmaların yanında yöntem içindeki aşağıdaki noktalar da dikkate alınmalıdır:

- a) Partiküler maddelerin kimyasal özellikleri,
- b) Arıtılacak gazın hacimsel debisi,
- c) Partiküler maddelerin konsantrasyonu,
- d) Gazın sıcaklığı ve basıncı,
- e) Gazın nem içeriği ve korozyon (koroziiflik) gibi diğer özellikler,
- f) İstenen arıtma verimi.

Tozlu gazların tozlarından arındırılması yöntemleri Tablo 12'de verilmiştir.

Tablo 12. Tozlu Gazların Tozlarından Arındırılması Yöntemleri [3]

CİHAZ	Başarılı Oldukları Tane İrilik Sınıfı (μm)	Mekanizma
Çökelme Odaları	> 100	Ağırlıklı çökelme
Tekli Siklonlar	> 15	Santrifüjlü çökelme
Yüksek verimli (multi Siklonlar)	> 5	Santrifüjlü çökelme
Yıkama Kuleleri	> 3	Atalet
Ventüru Yıkayıcılar	> 0.5	Atalet
Torba Filteler	> 0.1	Filtrasyon
Elektrostatik Çöktürücü	> 0.001	Elektrostatik çökelme

3.2. AZOT OKSİTLERİN (NO_x) KONTROLÜ

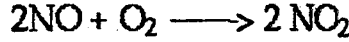
Azotun oksijenle yaptığı birçok gaz halinde dengeli oksit molekülü vardır. Bunlar:

- N_2O Diazot monoksit, nitroz oksit veya azot oksidül
- NO Nitrik oksit veya azot monoksit
- N_2O_3 Diazot trioksit
- N_2O_5 Diazot pentoksit
- NO_2 Azot dioksit

Ayrıca pek sabit bir form olmamakla beraber NO_3 (azot trioksit) gazı da vardır. Bütün bu türlerden atmosferde önemli konsantrasyonlarda bulunabilenler N_2O , NO ve NO_2 'dir. Bu gazlardan N_2O , anestetik özellikleri nedeniyle tıbbi amaçlarla kullanılmaktadır. Atmosferde 0.5 ppm gibi çok düşük seviyelerde bulunabildiğinden bu anestetik özelliğini izlemek mümkün olmaz. Ayrıca doğada kendisine özel dengeli bir çevrime sahiptir ve diğer azot oksit gazlarına dönüşmeksizin bu çevrimi tamamlar. NO atmosferde daha da düşük konsantrasyonlarda mevcuttur. Bu nedenle de

canlılar üzerinde doğrudan zehirleyici olması mümkün değildir . Ancak atmosferde hemen NO₂'ye dönüşmesi ve fotokimyasal sis oluşumunda çok önemli rol oynaması dolayısıya önemli bir kirletici sayılır. NO₂, kızıl kahverengi bir gaz olup bu renk dolayısıyla atmosferde 1 ppm'lik konsantrasyonlarda bile varlığı gözle farkedilebilmektedir. NO₂'nin en önemli etkisi, atmosferde bulunan egzoz gazlarından kaynaklanmış "yanmamış HC'ları" oksitleyerek "*fotokimyasal sis*" olayına sebep olmasıdır.

NO_x 'ler genellikle 1800°K üzerindeki sıcaklıklarda teşekül etmektedir. Yanmalı sistemlerde NO_x'ler atmosfere % 92-98 NO, % 2-8 NO₂ olarak atılmaktadır. Atmosferdeki NO'nun dönüşümü:



reaksiyonuna göre olmaktadır ve 1 ppm NO halinde % 50 dönüşüm için geçen zaman 100 saat'tir. Ancak O₃ mevcutsa NO ve O₃'ün konsantrasyonları 0.1 ppm olsa bile dönüşüm 20 saniye kadar sürmektedir. Azotun birçok oksitleri arasında NO ile NO₂ etkili birer kirleticidir. N₂O kirletici değildir.

Atmosferde bulunan azotlu gazların tamamı NO₂ eşdeğeri cinsinden ve NO_x genel formülüyle verilir. NO₂'nin havada 1 ppm derişimi yaklaşık 2000 µgı/m³ metrik birime karşı gelmektedir. NO_x oluşumu başlıca iki nedenden dolayı olmaktadır:

- Yüksek sıcaklık odasında havanın oksijen ve azotu birleşmektedir.
- Bileşiminde azot bulunan bazı yakıtların bu azot içeriğinin bir kısmı oksitlenerek baca gazlarıyla atılabilmektedir. Bu yakıtların başında da kömür ve fuel-oil gelir. Gaz yakıtlarda ise önemli bir azot oksit yayını görülmez.

Hava Kalitesini Koruma Yönetmeliği tesis gücü büyüklüğü ve yakıt türleri için NO_x (NO₂ olarak) yayınlarına kısıtlayıcı sınırlar getirmiştir. Buna göre atık gazda % 3 oksijen yüzdesi esas alınarak NO_x emisyon sınırları Tablo 13'te verilmiştir.

**Tablo 13. Yönetmeliğe Göre NO_x (NO₂ olarak)
Emisyon Sınırları [7]**

Tesis Büyüklüğü	Gaz Yakıtlar	Sıvı Yakıtlar	Katı Yakıtlar *
50-100 MW	-----	800 mg/m ³	800 mg/m ³
100-300 MW	500 mg/m ³	800 mg/m ³	800 mg/m ³
300 MW	500 mg/m ³	800 mg/m ³	800 mg/m ³

* % 5 Oksijen yüzdesi esas alınacaktır.

Bu tablo yeni kurulacak tesisler için geçerlidir. Eski tesislerde ise 800 mg/m³ olan sınırlar 1000 mg/m³ olarak kabul edilmektedir.

NO_x kontrolü için katalitik parçalama, katalitik indirgeme, absorpsiyon ve adsorpsiyon yöntemleri geliştirilmiştir.

Katalitik Parçalama : NO_x'in kendisini oluşturan N₂ ve O₂ elementlerine parçalanması en uygun kontrol yöntemidir. Bu amaçla denenmiş pek çok katalizör ve reaksiyon mekanizması mevcuttur. Hepsinin ortak sorunu, parçalama reaksiyonunun çok yavaş olmasıdır. Daha hızlı çalışan bir parçalama reaksiyonu katalizörü bulunmadıkça bu yöntemden pek fazla birşey beklenmemelidir.

Katalitik İndirgeme : İndirgen ortamda NO'nun oksijeniyle yapılan katalizörlü oksitleme reaksiyonları yardımıyla azot oksitler arıtılabilmektedir. İndirgen ortam CO, CH₄, H₂, NH₃ ve H₂S ile sağlanabilmektedir. Bütün indirgeme reaksiyonlarında platin veya paladyum gibi soy metal katalizörler kullanılmaktadır. Ayrıca her reaksiyon için bir alev ama sıcaklığı temin edilmelidir (örneğin, CH₄ için bu sıcaklık 450°C civarındadır).

Absorbsiyon : NO_x'li gaz atıkların su veya alkali yada karbonatlı çözeltiler, H₂SO₄, organik asitler, ergimiş alkali karbonat veya hidroksitler gibi sıvılar(NaOH, MgOH vb.) tarafından yıkanarak NO_x bileşenlerinden arıtılabilmesi esasına dayanır.

Adsorpsiyon: NO_x gazlarının aktif karbon ile absorplanması esasına dayanır. Çok fazla gelişmiş değildir.

3.3. KARBONMONOKSİT (CO) KONTROLÜ

Karbonmonoksit emisyonunun ana kaynağı benzinli taşıt motorlarıdır. Atmosferdeki ömrü 2-4 ay olan CO yavaş bir şekilde CO₂'e dönüşmektedir. Renksiz ve kokusuz bir gaz olan CO bu nedenle kararlı bir bileşen değildir. Toprak tarafından adsorpsiyonu 3 gün sürmektedir. CO emisyonunun azaltılması motorlarda yanma ve egzoz kontrolünü gerektirmektedir. Bir otomobildeki hava kirletici emisyon kaynakları Tablo 14'te verilmiştir. Benzin motorlarında hava/yakıt oranının CO emisyonu üzerinde tisi çok büyüktür. Bu oranın küçük değerlerinde CO emisyonu maksimum seviyede olmasına rağmen NO emisyonu en küçük değerdedir. Hava/yakıt oranının büyük değerlerinde ise bunun aksi olur. Bu nedenle CO emisyonunu azaltmak için hava/yakıt oranı kafi derecede arttırılamamaktadır. Bunun yerine konstrüktif tedbirlerle, işletme şartlarının uygun şekilde değiştirilmesi gibi önlemlere başvurulmaktadır. Ayrıca egzoz çıkışına termik ve katalitik reaktörler konularak egzoz emisyonu kontrol altında tutulmaktadır. Katalizör olarak genellikle;

- I. Taşıyıcı matrisli veya matrissiz metal oksitler,
- II. Al-Si bazlı taşıyıcı matris üzerine kaplanmış platin gibi soy metaller
- III. Metalik matris taban üzerine kaplanmış platin gibi soy metaller kullanılmaktadır.

Tablo 14. Bir Otomobilde Hava Kirletici Emisyon Kaynakları [3]

KAYNAK	KIRLETİCİ MADDE (% Cinsinden)			
	CO	Yanmamış HC'lar	NO _x	Tozlar
Egzos	100	62	100	90
Krank	—	20	—	10
Yakıt Deposu	—	9	—	—
Karbüratör	—	9	—	—

3.4. HIDROKARBON (HC) ve KOKU KONTROLU

Fotokimyasal smog oluşumunda belirli HC'ların etkisi önemlidir. Ancak her bir HC'un zararlı ürünleri oluşturmadaki reaktif özelliği farklıdır. Reaktiflik yönünden olefinler baş sıradadır. Daha sonra aldehit, etilen, toluen, benzen, heptan, oktan, bütan asetilen, etan ve metan gelmektedir. HC ve kısmen okside olmuş HC'ların en önemli kaynağı sabit veya hareketli yanmalı aparatlardır. Bunlardaki eksik yanma, kısmi eksik yanma, soğuk cidarlarda HC oksidasyonunun donması gibi olaylar başta gelmektedir. Ayrıca yakıt veya eritgen tanklarından buharlaşmalar sınırlar da dikkate değer miktarları oluşturmaktadır. HC, Aldehit, Alkol ve koku oluşturan diğer maddelerin emisyon kaynağından sonra kontrolü için aşağıdaki yöntemler kullanılır.

3.4.1. Termik Yakıcılar

Termik yakıcılar 1. *Termik Reaktörler* 2. *Art Yakıcılar* olmak üzere ikiye ayrılır.

1. Termik Reaktörler:

Termik reaktörde sıcaklık HC ve kokulu maddenin yakılışında takriben 850-1100°K mertebelerinde olmaktadır. Doğrudan yakma olayı, bir yakıcı içerisinde olduğu gibi rafinerilerdeki artık gaz yakıtların baca ucundaki pilot alevle yakılması şeklinde de olabilir. Olayı etkileyen parametreler gaz debisi ve bileşimi, rüzgar hızı ve karışım sıcaklığıdır. C/H oranı 3 veya daha az ise ıssız yanma, 3'den büyükse isli yanma olmaktadır. Tablo 15'te bazı gaz-hava karışımlarının hacimsel yüzde olarak tutuşma sınırları, Tablo 16'da ise termik yakıcı tipi-sıcaklık-dönüşüm verimi ilişkileri verilmiştir.

Tablo 15. Bazı Gaz-Hava Karışımlarının Tutuşma Sınırları [8]
(Hacimsel % olarak)

BİLEŞEN	ALT SINIR	ÜST SINIR
Benzin	1.4	7.6
Etil Eter	1.9	48
Etil Merkeptan	2.8	18
Hidrojen	4	75
Hidrojen Sülfid	4.3	45
Karbon monoksit	12.5	74
Doğal Gaz	4.8	13.5

Tablo 16. Termik Yakıcı Tipi-Sıcaklık-Dönüşüm Verimi İlişkileri [8]

YAKICI	SICAKLIK (°K)	DÖNÜŞÜM VERİMİ (%)
Kısa Alevli	750 - 950	60 - 85
	950 - 1000	75 - 95
	100 - 1050	90 - 99
Tünel Tipi	750 - 950	60 - 85
	950 - 1050	75 - 95
	1000 - 1100	90 - 99

2. Art Yakıcılar:

HC ve havanın stokiometrik karışımının alt ısı değeri 40-750 kJ/nm³'ün altında olması durumunda veya gaz debisi 500-50.000 nm³/saat olan sistemlerde art yakıcılar kullanılır. Gazların ön ısınmaya tutulması ekonomik olmaktadır. HC ve koku veren maddelerin oksidasyonunda art yakıcıdaki ortalama sıcaklık şu şekildedir:

- HC oksidasyonu için750-1050°K
- Kokulu madde oksidasyonu için.....750-1000°K

Oksidasyonda sıcaklık, konsantrasyon ve türbülans önemlidir. Verim , HC oksidasyonunda ortalama sıcaklık 870-930°K iken % 75-85; sıcaklık 950-1050°K iken % 90-100 olabilmektedir. Oksijenin stokiometrik değerden en az % 2 fazla olması uygundur.

Art yakıcıların maliyetleri işletme sıcaklığına göre değişmektedir. Takriben 4-10 \$/nm³/saat arasındadır. Reküperatör (ısıyı tekrar kazanan alet) kullanılması tercih edilmelidir.

Art yakıcı kullanılan sistemler şunlardır:

- Balata fırını
- Boyama ve boya basma
- Boya kurutma fırını
- Eritken kullanılan sistemler
- Et tütsüleme
- Fiberglas (cam elyafı-pastik bileşik) malzemesinin sertleştirilmesi

- Kahve kavurma
- Kupol ocağı bacası
- Metal kaplama fırını
- Paketleme sistemlerine ait atıklar
- Plastik sertleştirme fırınları
- Tekstil kurutucuları
- Tel kaplama
- Yapışkan band (seloteyp vs.) tavlama

3.4.2. Katalitik Yakıcılar

Termik yakıcılara göre daha düşük sıcaklıklarda katalitik oksidasyon için kullanılmaktadır. Katalitik yakıcıdaki yük kaybı cm SS mertebesindedir. Katalitik yakıcılarda işletme sıcaklığı 590°K ise ısıyı tekrar kazanma (reküperasyon) zordur. Eğer 700-810°K'de çalışılıyorsa reküperasyon için bir ısı eşanjörü yeterlidir. Tablo 17'de bazı maddeler için katalizör sıcaklıkları verilmiştir.

Tablo 17. Bazı Maddeler için Katalizör Sıcaklıkları [8]

MADDE ADI	SICAKLIK (°K)
Hidrojen Sülfid	570
Etıl Alkol (İspırtı)	570 - 630
Akrilester	570 - 670
Metil Klorid	520 - 670
Anilin	670 - 730
Eritgenler	530 - 730
Bitkisel ve Hayvansal Yağlar	530 - 640
Kimyasal Süreç Egzozu	480 - 670

Katalitik yüzey alanı 0.011-0.028 m²/nm³/saat mertebesindedir. Bileşenin yanması güçleştikçe 0.028 m²/nm³/saat değerine doğru alan artırılmalıdır. Tasarımda kullanılabilecek pratik bir yol arak % 85-95 dönüşüm için 10⁶ nm³/saatlik gaz debisi için 8-35 lt katalizör hacmi alınabilir. Katalitik yatak elemanının bugünkü değeri takriben 0.6-0.7

$\$/nm^3/saat$, katalitik yakıcının maliyeti ise $1.5-3.5 \$/nm^3/saat$ mertebesinde. Katalizörün ;

1) Ağır metaller, fosfatlar ve arsenik ile zehirlenerek özelliğini yitirmesi,

2) İnorganik partiküller, Al ve Si tozu, Fe_2O_3 ve silikonlarla üst yüzeyin kapanması,

3) Partiküllerle üst yüzeyin aşındırılıp aktif maddenin yok olması,

4) Yüksek sıcaklığa ($1100^\circ K$) maruz kalarak yanması

gibi tehlikeli yönleri dikkate alınmalıdır. Partikül filtresi yanında katalizörün maruz kalacağı gaz bileşiminin de bilinmesi ve kontrol edilmesi gerekir. Bu şartları dahi katalizörün ömrü 3-5 sene civarındadır.

3.5. KÜKÜRT OKSİTLERİN KONTROLU (DESÜLFÜRİZASYON)

3.5.1. Giriş

Kirletici gazlar, oluşmadan önce önlenebileceği gibi adsorplayıcı katı yüzeyde tutularak, sıvı çözeltilerde absorplanarak veya katalitik olan veya olmayan yöntemlerle zararsız gazlara dönüştürülerek, oluştuktan sonra da giderilebilir. Kirletici gazlar,

1 - Oluştukları kaynağı değiştirerek (kömür yerine doğal gaz ve alternatif enerji kullanımı gibi),

2 - İşleyerek (hammade ve yakıtın içeriğini düzeltmek üzere bağlı veya serbest şekilde içerdikleri organik veya inorganik kükürt ve azot vb. heteratomların yıkama, yüzdürme, santrifüjleme, pnömatik, manyetik ve bakteriyel ayırma, çökeltme, rafinasyon gibi işlemlerle uzaklaştırılması, fuel-oil'e petroyak vb. katkı maddeleri eklenmesi gibi),

3 - İşletme koşullarını uygun tarzda ayarlayarak (hava/yakıt oranının ayarlanması, düşük sıcaklıklarda yakma, ikincil veya türbo yakma, yanma gazlarının dolaşıma geri verilmesi, yakıtın yakıcıya verilme tarzının uygunlaştırılması gibi),

4 - Uygun tasarlanmış proseslere (akışkan yatak gibi) işlem sırasında kimyasal maddeler (alkali ve toprak alkali metal bileşikler gibi) ekleyerek,

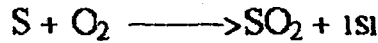
5 - Mevcut proseste oluşması önlenemeyen atık gaz karışımına kuru/ıslak art giderme işlemleri (kimyasal/fiziksel absorpsiyon veya adsorpsiyon, katalitik olan veya olmayan kimyasal dönüşümler gibi) uygulayarak giderilebilir.

SO₂ 'nin termik santraller başta olmak üzere temelde kömür ve petrol yanma reaksiyonuna bağlı birçok kaynağı vardır. Fakat, en önemli SO₂ emisyon kaynağı, elektrik üretmek amacıyla çok büyük miktarlarda kükürtlü katı ve sıvı yakıtlar yakan termik santrallerdir. Bir fikir vermek amacıyla Tablo 18'de 100 MW gücündeki bir termik santralin kirletici etkileri verilmiştir.

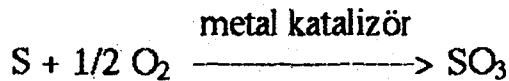
Tablo 18. 100 MW'lık Bir Termik Santralin Kirletici Etkileri [9]

KIRLETİCİ PARAMETRE	MİKTAR
Termal Etki	3.8 x10 ⁵ kcal/saniye
SO ₂ Emisyonu	45.000 ton/yıl
NO _x Emisyonu	26.000 ton/yıl
CO Emisyonu	750 ton/yıl
Partiküler Madde	3.500 ton/yıl
HC'lar	250 ton/yıl
Kül	5.660 m ³ /yıl

SO₂, havada SO₃, kükürt tozları, sülfürik (H₂SO₄) ve sülfüroz (H₂SO₃) aside dönüşür. Fosil yakıtlardaki kükürtten SO₂ oluşumu için genel reaksiyon basit olarak



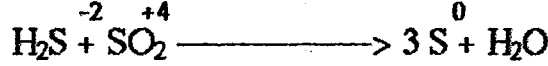
şeklindedir. Reaksiyon 25°C'de 296 800 kJ/kg.mol bir ısı vren egzotermik bir reaksiyondur. Metal katalizör eşliğinde küçük bir miktar SO₃ de oluşmaktadır.



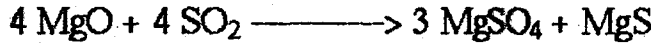
Atmosferde bulunan pek çok madde, bilhassa Partiküler Madde ve NO_x'ler yukarıdaki rekaksiyonda katalizör görevi görürler.

Fosil yakıtların yanmasında SO_2/SO_3 oranı tipik olarak 40:1 ile 80:1 arasındadır. Bu nedenle baca gazı çıkışıındaki dumanda ikisinin toplamı olan SO_x 'in % 98'den fazlası SO_2 , kalan % 2'den daha azı ise SO_3 'tür.

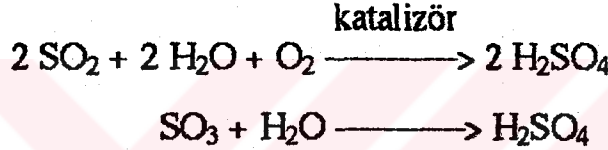
SO_2 atmosferik koşullarda hem indirgeyici hem de yükseltgeyici olarak hareket edebilir. H_2S ile SO_2 arasındaki reaksiyon SO_2 'nin yükseltgeyici özelliğine bir örnektir.



Bazı metal oksitler SO_2 'i doğrudan sülfata yükseltgerler.



Yüksek nemlilik olduğu zaman atmosferde şu reaksiyonlar olur:



Metal tuzlarının (örneğin; Demir ve Mangan'ın sülfat ve klorürleri) katalizörlüğünde süratle yukarıdaki oksidasyon reaksiyonunun birincisi oluşur. Bu metal tuzları reaksiyon için katalizör vazifesi görürler. Son yıllarda ortaya atılan "*asit yağmurları*" probleminin temel reaksiyonları işte bunlardır.

2 Kasım 1986 tarihinde yürürlüğe girmiş olan "Hava Kalitesini Koruma Yönetmeliği" ne göre muhtelif ortalama alma süreleri için havada bulunmasına izin verilmiş SO_2 sınırları Tablo 19'da verilmiştir. Tablo 19'da verilen yasal sınırlar, diğer ülkelerin sınır değerlerine kıyasla çok yüksek tutulmuştur. Dünya Sağlık Örgütü (WHO) üye ülkelere insan sağlığı için yıllık ortalama olarak geçmişte $80 \mu\text{g}/\text{m}^3$ sınırını önerdiği halde, günümüzde $60 \mu\text{g}/\text{m}^3$ sınırının aşılmasını hedef almayı önermektedir. Bu durumda Yönetmelik, mahalli çevre birimlerine uzun vadeli maksimum SO_2 sınır değerlerini,

- Yıllık ortalama $60 \mu\text{g}/\text{m}^3$
- Kış mevsimi ortalaması $120 \mu\text{g}/\text{m}^3$
- Günlük ortalama $150 \mu\text{g}/\text{m}^3$
- 1 saatlik ortalama $450 \mu\text{g}/\text{m}^3$

olarak hedeflemelerini ve her türlü uzun vadeli planları bu satandarda göre geliştirmeyi emretmektedir. Ayrıca, Yönetmeliğe göre "Özel Koruma Alanlarında" (hassas hayvan, bitki türleri ve malzemenin varlığı nedeniyle

Tablo 19. Yasal Olarak İzin Verilen Dış Hava İçerisindeki SO₂ (SO₃ dahil) Sınırları [3]

Ortalama Alma Süresi	Standart (µg/m ³)	Geçerli Olduğu Yer	Düşünce
Uzun Vadeli	150	Genelde	Uzun vade en az 6 ayın, tercihan bir yılın; kısa vade ise, 24 saat ortalaması gibi düşünülebilir.
Uzun Vadeli	250	Endüstri Bölgelerinde	
Kısa Vadeli	400	Genelde ve Endüstri Bölgelerinde	
Bir saatlik ortalama	900	Genelde ve Endüstri Bölgelerinde	
Ekim-Mart arası kış başı boyunca	250	Kentsel Bölgede	

özel koruma statüsüne ihtiyaç duyulan yerlerde) SO₂ sınırı, uzun vadede 60 µg/m³ olarak verilmektedir.

Yönetmelikle, SO₂ kaynaklarının kullandıkları yakıt ve teknoloji türü, ısı büyüklük ve kalan faydalı ömürleri gözönünde bulundurularak farklı emisyon standardı getirilmektedir. Hava Kirliliğinin Kontrolü Yönetmeliğine göre kullandıkları yakıt miktarının ısı değerleri(MW olarak) ve yakıt cinsi ile bağlantılı olarak çeşitli yakma tesislerinin SO₂ emisyon sınırları Tablo 20 ve 21'de verilmiştir. Bu tablolardan görüldüğü üzere yeni yapılacak yakıt ısı gücü 300 MW ve üzerinde olan kömürlü termik santraller için konulan % 5 hacimsel oksijen yüzdesi hesabıyla 1000 mg/m³ SO₂ sınırı sözkonusudur. Bu değer ise, kömürün içeriğinde yaklaşık olarak % 0.4 kükürt bulundurması anlamına gelir ki, Türk Linyit Kömürleri için

normalin (1/5-1/10) kadar bir kükürt içeriğine sahip olmaları isteniyor demektir. Yakıt ısı gücü 300 MW'a kadar olan ızgaralı veya toz kömür yakan tesislerde ise SO_2 sınırı 2 g/m^3 verilmiş, yani en çok % 1 kükürt içeren kömürler için ilave bir yatırım öngörülmemiştir. Oysa ki, Türk linyitleri ortalama % 2.5-4 arası kükürt içermekte ve ilave bazı işlemlerden geçirilmedikçe bu % 1 sınırına uyulması mümkün görülmemektedir.

Tablo 20. Yönetmeliği Göre 2 MW'tan Büyük Mevcut veya Yeni Kurulacak Sıvı Yakıtlı Yakma Tesislerinde Geçerli Emisyon Sınırları [7]

TESİS BUYUKLUGU	Karbon Monoksit	PARAMETRELER			
		Azot Oksitler (NO_2 olarak)		Kükürt Oksitler (SO_2 olarak)	
		Yeni Tesis	Eski Tesis	Yeni Tesis	Eski Tesis
2-5 MW	175 mg/m^3	—	—	1700 mg/m^3	(*)
5-15 MW	175 mg/m^3	—	—	1700 mg/m^3	
15-50 MW	175 mg/m^3	—	—	1700 mg/m^3	
> 50 MW	175 mg/m^3	800 mg/m^3	1000 mg/m^3	1700 mg/m^3	
> 100 MW	175 mg/m^3	800 mg/m^3	1000 mg/m^3	1700 mg/m^3	
> 300 MW	175 mg/m^3	800 mg/m^3	1000 mg/m^3	1700 mg/m^3	
NOTLAR	Tamamında % 3 atık O_2 esastır				

(*): Tesisin kalan ömrü:

. 20 000 saatten az isesınırlama yok,

. > 300 MW : (20 000-50 000) saat ise veya

300 MW : 20 000 saatten çok ise 3200 mg/m^3

. < 300 MW : 50 000 saatten çok iseyeni tesislere verilen
sınırlamalar geçerli

Tablo 20. Yönetmeliği Göre Gaz Yakıtlı , Mevcut veya Yeni Kurulacak Yakma Tesislerinde Geçerli Emisyon Sınırları [7]

TESİS BUYUKLUĞU	Karbon Monoksit (doğal gaz)	PARAMETRELER		
		Azot Oksitler	Kükürt Dioksit	
			doğal gaz	kok gazı
0.15-5 MW	100 mg/m ³	—————	100 mg/m ³	200 mg/m ³
5-15 MW	100 mg/m ³	—————	100 mg/m ³	200 mg/m ³
15-50 MW	100 mg/m ³	—————	100 mg/m ³	200 mg/m ³
> 50 MW	100 mg/m ³	—————	100 mg/m ³	200 mg/m ³
> 100 MW	100 mg/m ³	500 mg/m ³	60 mg/m ³	60 mg/m ³
> 300 MW	100 mg/m ³	500 mg/m ³	60 mg/m ³	60 mg/m ³
NOTLAR	Tamamında % 3 atık O ₂ esastır			

Fosil yakıt yanmasından kaynaklanan SO₂ emisyonlarını azaltmak için kullanılan yöntemler genel olarak şöyledir:

1. Mevcut yakıtı düşük kükürtlü yakıtla değiştirmek
 - a) Doğal gaz
 - b) Sıvılaştırılmış doğal gaz
 - c) Düşük kükürtlü fuel-oil
 - d) Düşük kükürtlü kömür
2. Desülfürize edilmiş (kükürdü giderilmiş) kömür ve petrol kullanmak
3. Baca gazı desülfürizasyonu

Desülfürizasyon işlemleri; a) yakıtlarda,
b) yanma sırasında,
c) yanma sonucunda oluşan atık
gazlardan kükürt giderimi
proseslerini kapsar.

3.5.2. Yakıtlarda Kükürt Giderimi

Yakıtların kükürt içeriğinin azaltılması, gaz temizlemeye göre daha pratik ve ekonomik görünmektedir. Özellikle gaz arıtma sistemlerinin uygulanmasının teknolojik ve ekonomik yönden mümkün olmadığı küçük ve orta kapasiteli yakma tesislerinde yakıtın kalitesini iyileştirmek suretiyle yapılacak kirlenme kontrolü oldukça pratiktir.

SO₂ emisyonundan kurtulmanın en kolay yolu, kükürt içeriği çok az olan veya kükürtsüz yakıtların kullanılmasıdır. Kükürtlü yakıt yakan sistemlerin kükürtsüz yakıt yakan sistemlere dönüştürülmesi, yakma sistemlerinin veya yakma kamaralarının ve kazanlarının yeniden düzenlenmesini gerektirir.

Fosil yakıtlar içerisindeki organik kükürt, yakıt özelliklerine bağlı olarak toplam (organik ve inorganik) kükürt içeriğinin % 40-80'ini teşkil eder. Bu tür bağlı kükürdü gidermek için ilk yatırımı yüksek olan yakıt dönüştürme (kömür ve petrolden gaz eldesi, kok üretimi gibi) işlemleri veya kimyasal işlemler gerekir. İnorganik bağlı kükürt ise piritik veya sülfat formlarında bulunabilmektedir. Ancak, mevcut sülfatlar genellikle düşük miktarlarda olup yanma sonucunda da genellikle külde kaldığından önemli bir kirletici sayılmazlar. Genellikle kömür içinde çeşitli boyutlarda aglomerler oluşturan piritik kükürt, aglomerlerin tane iriliklerine bağlı olarak kırılıp küçük parçalara ayrılmış kömürden, flotasyon, santrifüjleme, pnömatik ayırıcılar veya basit çökeltim yöntemleri kullanılarak ayrılabilir (ρ_{kömür}- 1.3 g/cm³, ρ_{pirit}- 4.89 g/cm³). Uygulamada pirit ve kömürün manyetik alandaki davranışlarının farklı olmasından yararlanılarak ayırım yapılmaktadır. Son yıllarda pirit içerisindeki sülfürün kükürt bakterileri (sülfür oksitleyici türler) tarafından oksitlenerek suda çözünebilen sülfatlara dönüştürülmesine dayanan biyolojik desülfürizasyon yöntemleri geliştirilmektedir [3]. Ayrıca yakma yardımıyla kömürde % 20-30 kükürt azaltıldığı, kireç ilavesiyle yapılan birikeltme yöntemleriyle linyitteki kükürdün % 90'a varan oranda yanma odasında CaSO₄ biçiminde tutunabildiği belirtilmektedir [10]. Petrol ürünlerinin (fuel-oil) desülfürizasyonu ise teknolojik araştırma safhasını gerilerde

bırakmış olup söz konusu kükürt giderme işlemi petrolün rafinasyonu sırasında yapılmaktadır.

Anlatılan tüm bu yöntemler yanma öncesinde hem katı hem de sıvı yakıtların kükürdünün % 1'in altına düşürülmesini amaçlamaktadır [11].

3.5.3. Yanma Sırasında Kükürt Giderimi

Tüm kuru giderme prensipleri küçük tanecik boyutunda gözenekli sorbentlerin (CaCO_3 , Ca(OH)_2 , Mg(OH)_2) eklenmesi esasına dayanır. Bu sorbentler yakıtla birlikte, ikincil hava ile veya alev bölgesinin üstünde yakma kamarasına verilmektedir. CaCO_3 veya Ca(OH)_2 'in ($-\text{Ca(OH)}_2$, CaCO_3 'a göre daha etkindir; ancak ikisi arasındaki fiyat farkı da ihmal edilemeyecek kadar önemlidir; bu nedenle hangisinin, ne kadar kullanılacağı teknik ve ekonomik açıdan bir analiz gerektirir-) yanma kamarasına atılması durumunda ($T > 750^\circ\text{C}$) CaO elde edilmekte, daha sonra $750-1150^\circ\text{C}$ aralığında CaO ile SO_2 tepkiyerek CaSO_4 vermektedir. Bunun yanında klor ve flor da ayrılabilir [12]. Yanma kamarasının sıcaklığı 1200°C 'nin üzerine çıktığında sinterleşme etkisi gözlemlendiğinden kuru madde ilavesi ile kükürt giderimi genellikle düşük sıcaklıkta yakma sistemlerinde (akışkan yatak) uygulanmaktadır. Kirlenmelerin yanma ortamında tutulma derecesi,

- tane biçimi, büyüklüğü, kül özelliği ve kömür katkı maddelerine,
- ızgara özelliği ve yakma biçimine,
- cüruf alma özelliğine,
- yanma odası sıcaklığı ve
- diğer tasarım ve işletme parametrelerine bağlıdır [10], [11], [13].

Linyit kömürünün yakıldığı buhar üreten tesislerde $\text{Ca/S}-3$ için % 75 oranında kükürt giderimi, taşkömürünün yakıldığı buhar üreten tesislerde ise kuru sorbentlerin sıcak alev bölgelerinin dışında eklenmesi ile Ca/S oranı 2,3 ve 4 iken sırasıyla % 40, % 60 ve % 80 kükürt giderimi sağlanabildiği belirtilmektedir [3], [11], [14], [15].

Giderme sonucu oluşan sülfat-sülfid ve yüksek miktarda CaO içeren ürün karışımı, kısmen çimento fabrikalarında hammadde olarak kullanılabilir, kısmen de inert kısımları giderilmedikçe ticari bir değer

taşımadığından ikinci bir muameleye tabi tutulmak üzere depolanmaktadır [3], [11].

Kireçtaşı ve dolomit enjeksiyon yönteminin en büyük avantajı, mevcut kazanlara uygulanabilirliği ve yatırım/işletme masraflarının düşük olmasıdır. (yatırım maliyeti 25-120 \$/kW; (512-812 \$/ton SO₂)). Ancak bu yöntemle, SO₂ tutma veriminin % 50 gibi düşük değerlerde olması bir dezavantajdır [11], [16].

Akışkan yatak, SO₂'in yanma odasında kireçtaşı ile tutulabileceği uygun bir ortam oluşturduğu için, düşük kaliteli kömürlerin akışkan yataklı kazanlarda uygun biçimde yakılması enerji ekonomisi ve çevre kalitesinin korunması yönünden avantajlı görülmektedir. Isı kapasitesi 50 MW'a kadar olan kazanlarda sabit akışkan yatak, 50 MW'ın üzerinde olan tesislerde ise dolaşımli akışkan yatak kullanılmasının uygun olacağı, ticari nitelikte bu yöntemin uygulanmasıyla % 90'ın üzerinde SO₂ giderimi sağlanabildiği belirtilmektedir [10], [16].

3.5.4.Yanma Sonucunda Oluşan Atık Gazlardan SO₂ Giderimi (Baca Gazı Desülfürizasyonu)

Baca gazının SO₂'ten arındırılması amacıyla 200'ün üzerinde proses geliştirilmiştir. Bu 200'ü aşkın procesten bir kısmı ekonomik ve teknik nedenlerle bırakılmış, bir kısmı ise, uygulamaya geçmemiş, araştırma ve geliştirme safhasında olan proseslerdir.

Yanma reaksiyonu veya başka endüstri proseslerinden bacadan atmosfere boşaltılan gazların içerisindeki kükürt oksitlerin (SO_x) başlıca iki kritere göre geliştirilen yöntemlerle arıtılır:

- a) Reaksiyon ürünlerinin atıldığı (throwaway) veya yeniden geri kazanıldığı (regenerable) sistemler
- b) Islak veya kuru prosesler

Reaksiyon ürünlerinin atıldığı veya yeniden kazanıldığı yöntemlerde kükürtlü gazların temizlenmesinde kullanılan kimyasal maddeler genellikle sülfürlü katı atıklar oluşturur. Bu atıklar sistemden

çekildikçe yerine taze kimyasal madde eklenir. Reaksiyon ürünlerinin yeniden kazanıldığı sistemlerde ise SO_x 'i bağlamaya yarayan kimyasal madde, kapalı devrede çalıştırılır ve her devirde etkinliğini kaybeden bu madde yeni baştan aktif hale getirilir.

Islak ve kuru proseslerde ise kükürtlü gazların kuru ve katı bir yüzey tarafından mı, yoksa sıvı fazda birtakım reaktifler tarafından mı tutulduğu önem taşır. Islak sistemlerde baca gazı su buharı ile doymuş olarak sistemden çıkar. Kuru sistemlerde ise SO_2 arıtılması gaz-katı teması ile sağlanmaktadır. Islak ve kuru prosesler genel olarak şu şekilde gruplandırılabilir [17]:

A. Islak Sistemler

1. Ca bileşikleri kullanan sistemler (kireç, kireçtaşı)
2. Mg bileşikleri kullanan sistemler (Magnezyum oksit, Magnezyum karbonat)
3. Na bileşikleri kullanan sistemler (Sodyum hidroksit, karbonat, sitrat vb.)
4. NH_3 bileşikleri kullanan sistemler (Amonyum hidroksit, Amonyum sülfat),
5. K bileşikleri kullanan sistemler (Potasyum karbonat, format vb.)
6. İkili alkali sistemler (Sodyum karbonat-kireç, Amonyak-kireç)
7. Organik maddelerin kullanıldığı sistemler

B. Kuru Sistemler

1. Püskürtmeli kurutma prosesi
 - a) Kireç, kireçtaşı çözeltisi kullanan sistemler
 - b) Soda çözeltisi kullanan sistemler
2. Alkali enjeksiyon sistemleri
 - a - Kireç, kireçtaşı enjeksiyonu
 - b - Soda enjeksiyonu
3. Aktif kömür, metal oksitleri ve diğer adsorbantların kullanıldığı adsorpsiyon sistemleri
4. Katalitik oksidasyon sistemleri
5. SO_2 indirgeme sistemleri

Önerilen çok sayıdaki prosesten yirmi kadarı endüstriyel uygulama alanı bulmuştur. Ayrıca yirmi kadar prosesin de endüstride kullanılabilecek şekilde geliştirilmiş olduğu literatürde ifade edilmektedir.

Halen kullanılmakta olan sistemlerin büyük bir kısmında (% 90'ın üzerinde) SO_2 'in sadece tutulması amaç edinilmiş, oluşan ürünün değerlendirilmesi düşünülmemiştir. Ürünün değerlendirilebilmesi proseslerin ekonomikliği açısından önem taşımaktadır. SO_2 tutma sistemlerinde kullanılan arıtıcı maddelerin SO_2 'i tuttuktan sonra rejenerasyonları genellikle pahalı olmaktadır. Tutucu maddenin proses sonunda atıldığı sistemlerin çoğunda kireç, kireçtaşı, Na tuzları ve diğer alkali maddeler kullanılmaktadır. Genel olarak, aktif maddenin SO_2 'i tuttuktan sonra atıldığı sistemler yatırım bakımından daha az masraflı görülmektedir. Ancak bu sistemlerde oluşan çamur halindeki yada kuru atık maddelerin çevreyi kirletmeden uzaklaştırılması ayrı bir sorun olmaktadır. Bu nedenle yan ürünlerin değerlendirildiği yada aktif SO_2 tutucu maddenin proses sonunda geri kazanıldığı sistemler üzerinde de yoğun araştırmalar yapılmakta olup bunlardan bazılarının endüstriyel çapta kullanımına da başlanmıştır. Bu nedenle bütün bu prosesleri ıslak ve kuru sistemler olarak gruplandırmak yerine, aktif maddenin (arıtıcı maddenin) atıldığı (throwaway) ve aktif maddenin geri kazanılabildiği (regenerable) prosesler olarak iki grupta incelemek uygulama açısından daha yararlı görülmektedir. Ayrıca, yan ürünlerin değerlendirilebilmesi yönünden de prosesler arasında farklılıklar görülmektedir.

Halen santrallerde ve diğer endüstriyel tesislerde uygulama alanı bulmuş ve teknolojik gelişmesi tamamlanmış proseslerin bir özeti Tablo 21'de verilmiştir.

Tablo 21. Santrallerde Uygulamaya Konmuş Desülfürizasyon Proseslerinin Teknik Özellikleri [17]

PROSES	SİSTEM	AKTİF MADDE	AKTİF MADDE DURUMU	SON URUN
Kireçtaşı-kireç	ISLAK	Kireç-Kireçtaşı	Kazanılmıyor	CaSO ₃ çamuru
Kireçtaşı-kireç	ISLAK	Kireç-Kireçtaşı	Kazanılmıyor	CaSO ₄ (jips)
Alkali Kül	ISLAK	Uçucu Kül	Kazanılmıyor	Çamur
İkili alkali	ISLAK	NaOH veya NaCO ₃	NaOH kazanılıyor	CaSO ₃ + CaSO ₄
Mag-Ox	ISLAK	MgO	Kazanılıyor	SO ₂ (S veya H ₂ SO ₄ üretiminde kullanılabilir)
Na Bileşikleri	ISLAK	NaCO ₃	Kazanılmıyor	NaSO ₃
Na Bileşikleri	ISLAK	NaOH veya NaCO ₃	Na ₂ SO ₃ kazanılıyor	SO ₂ (S veya H ₂ SO ₄ üretiminde kullanılabilir)
Püskürtmeli Kurutma	KURU	Kireç, Kireçtaşı, soda (nahcolite veya trona)	Kazanılmıyor	Kuru CaSO ₃ veya NaSO ₃
Amonyum Sülfat	ISLAK	NH ₃	Kazanılmıyor	(NH ₄) ₂ SO ₄
Kuru Enjeksiyon (yanma hücresinde)	KURU	Kireçtaşı	Kazanılmıyor	CaSO ₄
Kuru Enjeksiyon (baca gazına)	KURU	Trona, nahcolite (kireç)	Kazanılmıyor	Na ₂ SO ₃ (CaSO ₃ + CaSO ₄)
NH ₃ -ikili alkali	ISLAK	NH ₃	NH ₃ kazanılıyor	CaSO ₃ veya CaSO ₄
NH ₃ absorpsiyonu	ISLAK	NH ₃	Kazanılıyor	SO ₂ (S veya H ₂ SO ₄ üretiminde kullanılabilir)
Adsorpsiyon	KURU	Aktif Kömür	Kazanılıyor	SO ₂ (S veya H ₂ SO ₄ üretiminde kullanılabilir)
Alüminyum Sülfat	ISLAK	Bazik alüminyum sülfat	Al ₂ (SO ₄) ₃ . Al ₂ O ₃ kazanılıyor	CaSO ₄ (jips)

Tablo 21. (devamı)

PROSES	SİSTEM	AKTİF MADDE	AKTİF MADDE DURUMU	SON URUN
Sodyum-ClO ₂ (SO ₂ -NO _x arıtımı)	ISLAK	NaOH ve ClO ₄	Kazanılmıyor	Na ₂ SO ₄ , NaNO ₃ , NaCl
Sitrat	ISLAK	Sitrik Asit NaCO ₃	Kazanılıyor	Kükürt
Katalitik Oksidasyon	KURU	Oksidasyon Katalizörü	Kazanılıyor	H ₂ SO ₄
Süfidine	ISLAK	Xylidine, toluidine	Kazanılıyor	Konsantre SO ₂ + Na ₂ SO ₄
Alüminyum Sülfat	ISLAK	Bazik alüminyum sülfat + kireç	Kazanılıyor	Konsantre SO ₂ + CaSO ₄
DMA	ISLAK	Dimetilanilin, NaCO ₃	Kazanılıyor	Konsantre SO ₂

3.5.4.1. Akışkan Yataklı Yakma Tesislerinde Kuru Kireçtaşı Tozu ile Baca Gazı Desülfürizasyonu

Akışkan yataklı yakma tesisleri çeşitli üstünlükleri bakımından klasik yakma tesislerinin yerini almaya başlamıştır. Daha 80'li yılların başlarında araştırma laboratuvarlarında pilot ölçekte test edilmekte olan bu yöntem, günümüzde pek çok orta boy, hatta büyük termik elektrik santrali ve endüstriyel buhar üretim merkezinde fiilen üretim amacıyla kullanılmaktadır. Bu yöntemde ezilip toz haline getirilmiş kömüre kuru kireçtaşı eklenir. Sıcak akışkan yatak içinde (600-1000°C'de) oluşan SO₂'ler CaSO₄ oluşturmak için kireçtaşı ile reaksiyona girerler. Bu katı atık ürün kül ile beraber toz tutma cihazında yakalanarak (örneğin; bir elektrostatik çöktürücü ile) yanma prosesinden uzaklaştırılır. Bu proses SO₂'leri % 90'dan fazla bir oranda giderir. Bu tür bir akışkan yatak içindeki rölatif düşük sıcaklıklardan dolayı oluşacak NO_x emisyonları tipik olarak klasik kömür yanmasında oluşanın yarısından daha azdır. Ancak yöntem,

kükürt içeriği sadece % 3 olsa bile, kömür ile kireç kütle oranının ağırlıkça yaklaşık 1:4 olmasını gerektirir. Bu nedenle katı atık ürün miktarı büyüktür. Örnek olarak, 1000 MW'lık büyük akışkan yataklı bir termik santralde yılda milyonlarca ton uçucu küle ilave olarak 2-3 milyon ton kadar da kireçli katı atık meydana gelir. Bu amaçla 1978 yılında Argonne National Laboratuvarı CaSO_4 'lu atık malzemenin üzerinden kömürün kısmi yakılmasıyla elde edilen CO gazını geçirerek bir yöntem geliştirmiştir. Deneyler, kireçtaşının SO_2 giderme etkisinin bozulmaksızın 10 kez rejenere edilip kullanılabileceğini ve geri kazanılabileceğini göstermiştir. Diğer taraftan kireçtaşı oranını düşürebilmek için kireçtaşının SO_2 adsorplama aktivitesini artırıcı araştırmalar sürdürülmektedir. Bir çalışmada maksimum desülfürizasyon veriminin elde edildiği 700°C 'de ortama CaCO_3 ile beraber CaCl_2 eklendiğinde verimin 3.5-4 kat arttığı belirlenmiştir. Kireçtaşına eklenen CaCl_2 miktarı mol kesri olarak 0.02 olduğunda % 90'a varan verim elde edilmektedir [2].

Akışkan yataklı yanmanın bir dezavantajı, mevcut kazanların yöntemi kullanmak için değiştirilemez olmasıdır.

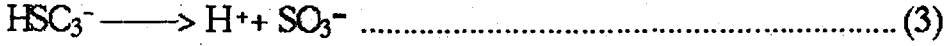
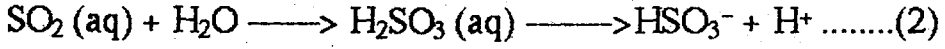
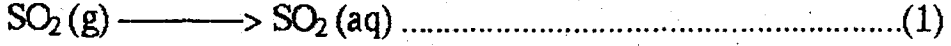
3.5.4.2. Kireç Prosesi

Kireç prosesi, oluşan ürünün atıldığı (throwaway) bir ıslak SO_2 absorplama prosesidir. Bu proseste kireçten oluşmuş bir alkali çamur baca gazı içindeki SO_2 ile reaksiyona giren bir arıtma/absorplama kulesi içine geri devrettirilir.

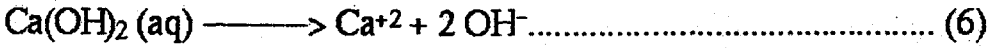
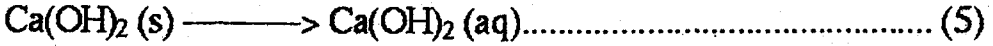
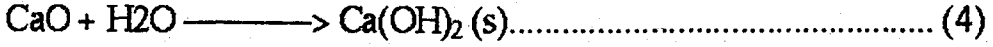
Reaksiyon ile oluşmuş CaSO_3 ve CaSO_4 daha sonra çöktürücülerde veya çöktürme havuzu ve filtrelerde ayrılır. Sistemde üretilen çamur bir inert arazi depolama malzemesi üretmek için kimyasal olarak stabilize edilebilir veya yüzey yada yeraltısuları kirlenmesini önlemek için uygun engellerle donatılmış çamur havuzlarında depolanabilir [18].

Kireç Prosesi ile birkaç tesiste % 90'dan fazla SO_2 giderme verimi elde edilmiştir.

PROSES KİMYASI : Bir ıslak arıtma sıvısı tarafından SO₂ absorplama esnasında absorplayıcıda aşağıdaki reaksiyonlar gerçekleşir.



Çamurdaki kireç aşağıdaki reaksiyonlar sayesinde kalsiyum üretir.



Daha önce oluşan sülfid iyonu yarı sulu çözünmez CaSO₃ ürünü vermek için kalsiyum ile birleşir.



Sonunda sülfid iyonu aşağıdaki reaksiyonlarla alçıtaşına döşürülür.



Proseste gerek kireç ve üretilen çamur miktarları (1) ve (8) reaksiyonlarından hesaplanır. % 95 kireç saflığı ve 1 M stokiometrik oran tahmini ile kireç ihtiyacı uzaklaştırılan birim SO₂ ağırlığı başına 1.05 ağırlığındadır [18].

SİSTEM ÇEŞİDİ : Bir kireç desülfürizasyon sistemi için teçhizat genellikle dört ana işletme altında gruplandırılır:

* **Islak arıtma veya absorpsiyon :** SO₂ için ıslak arıtıcılar, bekleme tankları ve geri devir pompalarını içerir.

* **Baca Gazı Yakalama:** Giriş ve çıkış boru sistemi, vanalar, ısıtıcılar ve fanı içerir.

* **Kireç Muamelesi ve Çamur Hazırlama:** Kireç boşaltma ve depolama teçhizatı ile kireç hazırlama ve çamur hazırlama teçhizatını içerir.

* **Çamur İşleme:** Çamurun suyunu almak için süzücü ve (eğer kullanılırsa) filtreler, çamur pompaları ve çamur muamele teçhizatını içerir.

Tipik kireç desülfürizasyon sisteminin şematik görünüşü Şekil 1'de verilmiştir. Özel sistemler tesisin özellikleri ve sistem hazırlayıcılara bağlı olarak gösterilenden ayrılabilir.

ÇAMUR UZAKLAŞTIRMA: Bir baca gazı desülfürizasyon sistemi tarafından üretilmiş çamurun işlenmesi birkaç adımı içerebilir. Islak arıtıcıdan çamur devresine devamlı bir akıntı boşaltılır. Çünkü bu akıntı, büyük oranda su içerir (% 90 kadar) ve katı-sıvı ayırımını gerektirir.

Tipik bir çamur işleme devresi katıları çökeltme, susuzlaştırma, katılaştırma ve sonuç uzaklaştırma için çamurun başka bir yere taşınması aşamalarını içerir. Yoğunlaştırıcılar genellikle çökeltme için kullanılır. Geri kazanılmış su ıslak arıtıcıya geri gönderilir ve kısmen suyu alınmış çamur daha fazla susuzlaştırma için filtrelerle gönderilir. Daha fazla susuzlaştırma için vakum filtreler kullanıldığı zaman, susuzlaştırılmış kek yaklaşık % 60 katı içerir. Her daha fazla susuzlaştırma işlemi aşırı enerji tüketimine neden olur.

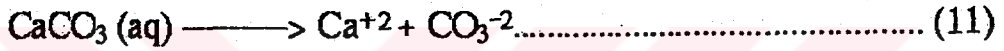
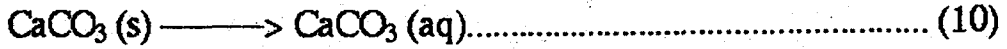
Vakum filtrasyondan sonra kek, bir katılaştırma tankına gönderilir ve orada iyice karıştırılır. Daha sonra içerisine kimyasal maddeler ilave edilir. Katılaştırma prosesi kirlilik potansiyelini azaltmak ve muameleyi kolaylaştırmak için çamuru fiziksel ve kimyasal olarak stabilize etme işlemidir [18].

3.5.4.3. Kireçtaşı Prosesi

Kireçtaşı ve kireç baca gazı desülfürizasyon prosesleri pek çok yönden benzerdir. Kireçtaşı prosesinde absorplayıcı madde olarak kireçtaşı çamuru; kireç prosesinde ise kireç çamuru kullanılır. Ancak, kireçtaşının kullanımı kireç çamurlarını hazırlamada kullanılan farklı

besleme hazırlık teçhizatı ve diğer farklılıkları gerektirir. Örneğin; kireçtaşı prosesi, absorplayıcı maddesi kireçten daha az reaktif olduğundan daha yüksek bir sıvı/gaz (L/G) oranı gerektirir. Gereken doğru sıvı/gaz (L/G) oranı, uzaklaştırılması gereken SO_2 'nin, giriş SO_2 gaz konsantrasyonunun, absorplayıcı maddenin pH'sının ve diğer ayrıntıların bir fonksiyonudur. Hatta, böyle farklılıklar dışında prosesler o kadar benzerdir ki, absorplayıcı olarak kireç veya kireçtaşı kullanabilen tek bir sistem tasarlamak mümkündür.

PROSES KİMYASI: Kireçtaşı prosesi kimyası, sadece, SO_2 absorpsiyonu için Ca iyonu olması dolayısıyla kireç prosesinden ayrılır. Kireçtaşı prosesinde Ca iyonu aşağıdaki reaksiyonlara göre oluşur:



Diğer reaksiyonlar kireç prosesindekilerle aynıdır.

Baca gazı buharındaki SO_2 , kireç prosesi tanımındaki (7), (8) ve (9) reaksiyonlarında gösterildiği gibi, çözünmez $\text{CaSO}_3 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ veya jips üretmek için Ca iyonu ile reaksiyona girerek SO_3^{-2} iyonu şeklinde suya geçer.

Bir kireçtaşı prosesinden atılan çamur, $\text{CaSO}_3 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$, CaCO_3 , jips, kireçtaşı pislikleri ve reaksiyona girmemiş fazla kireçtaşı içerir. $\text{CaSO}_3 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ ve jips'in doğru oranları, giriş SO_2 içeriği, fazla oksijen ve absorplayıcı madde pH'sı gibi faktörlere bağlıdır. Baca gazı desülfürizasyon çamuru daima sulu olduğu için, birleşik suyun ağırlığı, toplam çamur ağırlığını içermiş olmalıdır.

SİSTEMİN TANIMI: Bir kireçtaşı baca gazı desülfürizasyon sisteminde teçhizatın çoğu kireç sistemindekilere benzerdir. Esas fark beslemede ve çamur hazırlamadadır. Kireçtaşı sisteminde, çamur hazırlanmadan önce, kireçtaşları büyüklük azaltmasına tabi tutulmalıdır. Buna rağmen 200 mesh'ten daha küçük parçalar şeklinde satın alınabilir

ve çamur hazırlamak için doğrudan kullanılabilir. Bu durum yüksek maliyetten dolayı nadiren yapılır.

Ham kireçtaşı, nemden korunmaksızın açık kümeler şeklinde depolanabilir. Açıkta depolandığı ve kireçten daha ucuz olduğu için büyük miktarlarda alınabilir.

Sistemin SO_2 uzaklaştırma verimi belirli bir seviyeye kadar kireçtaşı stokiometrisine bağlıdır.

Kireç yönteminin evvelki tanımı, iki besleme malzemesinin özelliklerindeki fark nedeniyle besleme hazırlama modülleri hariç, kireçtaşı sistemine uygulanabilir. Islak arıtıcı/absorplayıcı tipleri gibi sistemin diğer yönleri esasen benzerdir.

Kireçtaşı kireçten daha az reaktif olduğu için, bazı proses parametreleri farklıdır. Kireçtaşı sisteminin L/G oranı daha yüksektir ve proses tankındaki bekletme süresi kireç sisteminden daha uzundur. Kireçtaşı sistemlerinde kullanılan sprej kule absorplayıcıların tipik L/G oranları çoğu kez 20-26 lt/lt (19550-26069 m^3/m^3 veya 60-80 gal/1000 acre-foot) arasındadır. Sprej absorplayıcılar kireçtaşı sistemlerinde çok yaygındır.

Ticari kireç ve kireçtaşı tesisi baca gazı desülfürizasyon tesislerinde test edilmiş iki önemli ilave vardır: Adipik asit ve sodyum tiyosülfat. Bu ilaveler, boyut azalması, SO_2 giderme verimi artışı ve giriş SO_2 yüklemesi ile pH'daki salınımlar için minimum potansiyel göstermiştir. Bu ilavelerin kullanımı henüz geniş şekilde kullanıma sahip değildir. Diğer önemli bir proses ilavesi de MgO 'dir.

Kireç /kireçtaşı sistemlerinde reaksiyonların oluştuğu metalik bölümler kimyasal çökeltilerle kaplanır, paslanır ve tahrip olur. Ayrıca, sürekli bir çamur bertaraf sorunu vardır. Özellikle çamur bertaraf sorunu, yöntemin gelişmesini engelleyen en önemli sorundur. Diğer önemli bir sorun ise çıkan gazların $50^\circ C$ 'ye kadar soğumuş olmasıdır. Bu gazların

yeniden 120-150°C'ye ısıtılması bacadan yükselmeleri için gereklidir. Bu ısıtıcı sistem ilk yatırım maliyetini arttırdığı gibi ek basınç kayıplarına yol açtığından ek fan kapasitesine gerek duyulmakta ve böylece işletme giderleri de yükselmektedir.

Tüm bu sorunlara karşın kireç/kireçtaşı yöntemi halen en yaygın uygulanan baca gazı desülfürizasyon prosesidir. Kükürt içeriği % 0.3-5 arasında olan kömür yakma tesislerinde çok yaygın olarak kullanılmaktadır. Bilhassa reaktör yüzeyinde kimyasal madde birikimi ve buna bağlı sorunlar nedeniyle, halen geliştirilmesi için araştırmalar sürmekte, yeni yeni modifikasyonlar önerilmektedir. Bu modifikasyonlardan biri $MgSO_4$ 'lı kireçtaşı yöntemidir [18].

3.5.4.4. $MgSO_4$ 'la Modifiye Edilmiş Kireçtaşı Prosesi

Bu yöntemde, SO_2 gazı suda çözünmeyen $CaSO_3$ veya $CaSO_4$ yerine, kolayca çözünen $MgSO_3$ veya $MgSO_4$ halinde tutulup ikinci bir tankta $CaSO_3$ veya $CaSO_4$ 'a dönüştürüldükten sonra katı halde çökeltilir. Bu işlemler dört ana reaksiyon adımıyla gerçekleştirilir:

Birinci reaktörde

1. adım..... $SO_2 (aq) + H_2O \longrightarrow H_2SO_3 (aq)$
2. adım..... $MgSO_3 + H_2SO_3 \longrightarrow Mg^{+2} + 2 HSO_3^-$

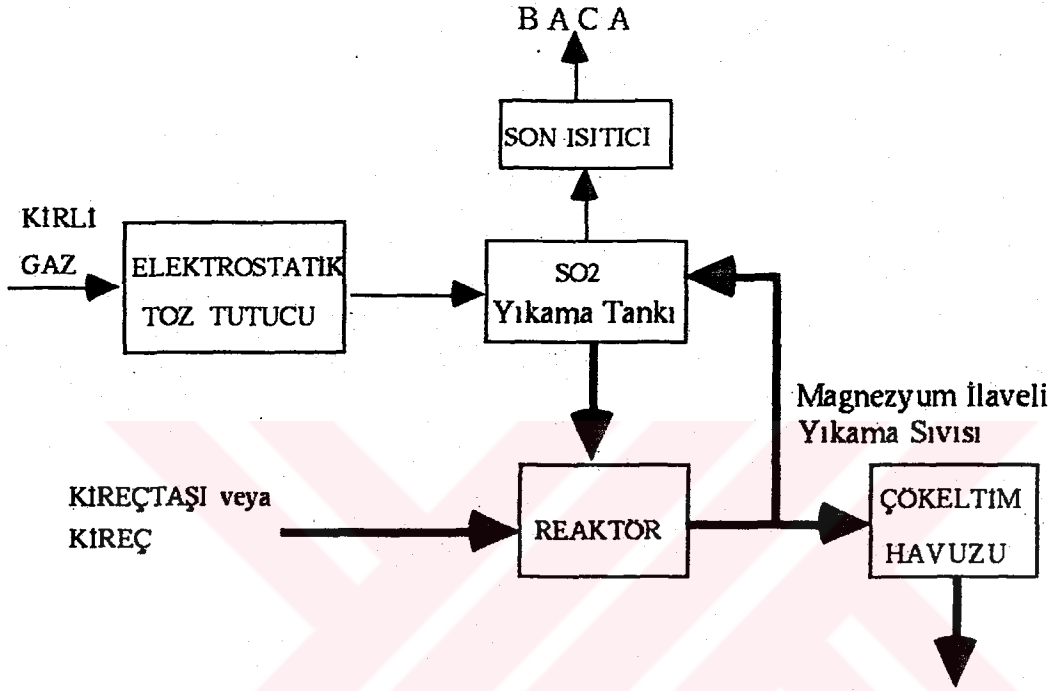
İkinci reaktörde

- 3.adım..... $Mg^{+2} + 2 HSO_3^- + CaCO_3 \longrightarrow MgSO_3 + Ca^{+2} + SO_3^{-2} + CO_2 + H_2O$
- 4.adım..... $Ca^{+2} + 2 SO_3^{-2} + 1/2 H_2O \longrightarrow CaSO_3 \cdot 1/2 H_2O$

Bu dördüncü ve son adımdan sonra kısmen oksidasyonla $CaSO_4 \cdot 2 H_2O$ çökeltisi oluşmaktadır.

Tüm bu sistem 0.3-1 M $MgSO_4$ çözeltisi ile rejenerasyonlu olarak çalışmaktadır. Üçüncü adımdaki reaksiyon $MgSO_3$ 'in rejenerasyonunu göstermektedir. Sisteme $MgSO_4$ eklenmesiyle SO_2 tutma verimleri % 90'ı

geçmekte ve kimyasal çökeleklerin reaktör iç yüzeyini kaplaması engellenmektedir. Buna bağlı olarak enerji tüketimi en az % 50 azalmaktadır. Şekil 1'de $MgSO_4$ ilaveli bir kireçtaşı yıkama sistemi verilmiştir [18].

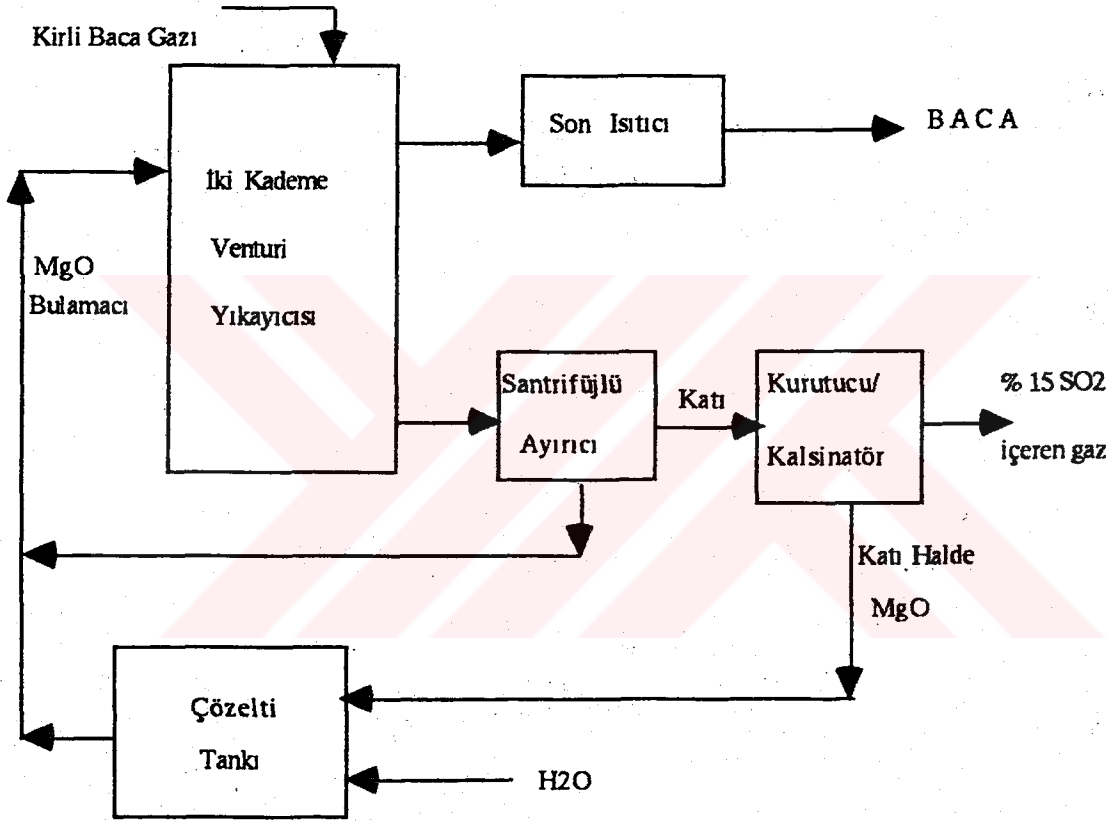


Şekil 1. $MgSO_4$ ilaveli Bir Kireçtaşı Yıkama Sistemi

3.5.4.5. MgO 'le Yıkama Prosesi

MgO ıslak arıtma yönteminde, MgO 'in çamur içindeki fonksiyonları kireçtaşı veya kirecin ıslak arıtma yönteminde yaptığı ile aynı biçimdedir. Prosesler arasındaki önemli fark, kireç ıslak arıtma yöntemi genellikle absorplayıcı maddenin atıldığı bir yöntem sayılmasına karşılık MgO ıslak arıtma yönteminin absorplayıcı maddenin tekrar geri kazanılır olmasıdır. Bütün MgO yöntemleri $Mg(OH)_2$ çamuru ile arıtma işlemini gerçekleştirir. MgO ile yıkama yönteminde prosesin ekonomik olması için MgO 'in tamamen rejenere edilmesi gerekir. Tepkime ürünü $Mg(OH)_2$, gaz içerisindeki SO_2 'yi tutarak $MgSO_3$ veya $MgSO_4$ 'a dönüştürmektedir. Bu tuzların sudan ayrılıp kalsine edilmesi suretiyle yapılan rejenerasyon sırasında % 10-15 SO_2 içeren gaz akımı elde edilebilmekte ve bu gazların

H_2SO_4 üretimi için kullanımı uygun olmaktadır. Ancak bu sistemde MgO 'ın rejenerasyonu için gerekli kalsinasyon işleminde yüksek enerji harcanması, ayrıca işlem sırasında soğuyan gazların bacadan kolaylıkla atılabilmesi için yeniden ısıtılması gerekmektedir. Bu olumsuz yanlarına karşılık, sistemin esas üstünlüğü, geri besleme (kapalı çevrim)den dolayı atık üretmez ve bundan dolayı atık uzaklaştırma problemi yoktur. Şekil 2'de MgO Yıkamalı baca gazı desülfürizasyon tesisinin şeması verilmiştir [18].



Şekil 2. MgO 'le Yıkama Prosesi Sistem Şeması

3.5.4.6. Tek Alkali Yıkama Prosesi

Asidik bir gaz olan SO_2 'nin alkali karakterde sıvılara absorplanması amacıyla:

- Na bileşikleri içeren veya,
- NH_3 gazı verilmiş ve NH_4 iyonları içeren absorpsiyon sıvılarının kullanıldığı teknikler geliştirilmiştir. Bu yöntemle yapılan sistemler

ekonomik nedenlerle rejenerasyona ihtiyaç gösteren ve dolayısıyla **kati atık sorunu bulunmayan sistemlerdir**. Her iki sistemde de yan ürünler (Na_2SO_4 ve $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) sözkonusudur. Na ile arıtmanın (genellikle NaOH veya Na_2SO_3 çözeltileri ile) NH_3 'lı arıtmaya göre avantajı, Na'un kolay gaz haline geçmeyen katyon olmasıdır. Tüm NH_3 'lı ıslak arıtma sistemlerinde gaz oluşumu (çıkışı) bir problemdir. Ancak, NH_3 'lı sistemlerde elde edilen $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, gübre olarak pazarlanabilen bir üründür. Böylece NH_3 'lı sistemler Na'lı sistemlere karşı üstünlük sağlamış olurlar.

Giderme veriminin % 90 olduğu Tek Alkali Yıkama Prosesi ile SO_2 emisyonu 200 mg/m^3 düzeyine, ek bir absorpsiyon ünitesinin eklenmesiyle ise 100 mg/m^3 düzeyine düşürülmektedir [19]. Dünyada (büyük bir kısmı Japonya'da) bu yöntemle çalışan 30 kadar giderme tesisinin bulunduğu belirtilmektedir [20].

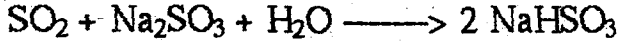
En gelişmiş Na bazlı tek alkali yıkayıcı sistem Davy/Wellman-Lord prosesidir [11].

3.5.4.6.1. Wellman-Lord Prosesi

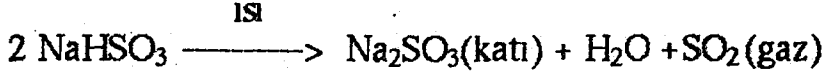
Wellman-Lord prosesi, özellikle kükürt oranı yüksek yakıtlarla çalışan termik santrallerde baca gazlarının arıtılmasında kullanılan, yan ürün olarak sıvı SO_2 , H_2SO_4 veya saf kükürt veren bir prosestir. İlk uygulama alanları H_2SO_4 fabrikaları, rafineriler ve fuel-oil ile çalışan santrallerdir. Daha sonraları taş kömürü ve linyit yakan santrallara da uygulanmaya başlanmıştır. Proses teknolojik açıdan karmaşıktır [17].

Proseste arıtıcı madde olarak NaOH veya Na_2CO_3 kullanılmaktadır. Arıtıcı madde proseste rejenerasyon sonucu tekrar kullanılabilmete ve sadece azaldığı ölçüde ilave edilmektedir. SO_2 arıtma derecesi % 97'ye kadar çıkmaktadır [17].

Bu proseste SO_2 absorplamak için kapalı devreye NaOH veya soda (Na_2CO_3) eklenirse de, asıl aktif madde Na_2SO_3 'tir. Desülfürizasyonda gaz buharındar SO_2 absorplandığı için NaHSO_3 oluşur.



Daha sonra SO_2 , bir yoğunlaştırılmış buhar içinde serbest bırakılır. Tekrar aktif hale getirilmiş absorplayıcı madde absorplama kulesine tekrar geri gönderilmekte ve sisteme azaldığı ölçüde ilave edilmektedir. Rejenerasyon sırasında :



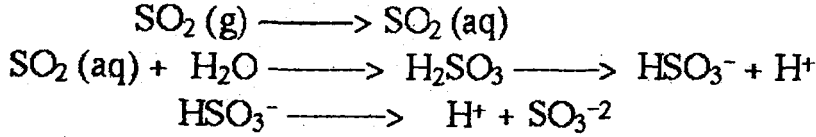
elde edilir. Su buharı ile yoğunlaştırılmış SO_2 , suyun çoğunun uzaklaştırıldığı yer olan yoğunlaştırıcıya girer. Eğer gerekirse, sonuçtaki (% 90'lık konsantrasyonda) SO_2 buharı , bir yoğunlaştırılmış H_2SO_4 kurutma kulesi içinde daha fazla kurutulabilir. SO_2 işleme bölümünde amorf kükürt, H_2SO_4 ve sıvı SO_2 üretilmektedir [3], [10], [20]. Ürünün satışı kullanım, piyasa ihtiyacı ve (gideceği yere) taşıma maliyetine bağlıdır [18].

İç elektrik tüketim ve bakım-onarım giderleri oldukça yüksektir. Kabuklaşma sorunları bulunmamakla birlikte, korozyon önemli bir sorundur. Yan ürün olarak kükürt üretilmek istenirse, ilave olarak doğal gaza gerek vardır [17]. Wellman-Lord Prosesinin toplam yatırım maliyetinin 250-490 \$/kW (450-1430 \$/SO₂ ton) olduğu belirtilmektedir [16].

Wellman-Lord prosesi, ancak kükürt oranı yüksek kömür yakan santrallerde, kükürt veya konsantre SO₂ kullanan entegre kimya sanayi ile birlikte düşünülmelidir [17].

PORESES KİMYASI: Na₂SO₃/NaHSO₃ sistemlerinde, absorpsiyon adımından önce uçucu kül ve diğer partiküler maddelerin uzaklaştırılmış olması istenir. Elektrostatik filtre (ESP), kumaş filtre, ıslak partikül arıtıcı ve diğer donanımlar partiküler maddelerin uzaklaştırılmasında kullanılabilir. Normal olarak gaz buharı, bir ıslak arıtıcı veya ön dağıtıcı (presaturator) içindeki adyobatik dağıtım sıcaklığında (adiobatic saturation temperature) soğutulur.

Sulu ortamdaki ıslak arıtıcı sıvısı tarafından SO₂'nin absorpsiyonu için temel proses aşağıdaki reaksiyonlar ile verilir:



Geri kazanma prosesleri sülfid/bisülfid tampon sistemi kimyasını esas alır. Uygun ön arıtmadan sonra, SO₂ içeren baca gazı, bir sülfid çözeltisi ile ters akıma temas ettirilmek üzere absorplayıcıya girer. SO₂ absorplanarak önce sülfid ürünü, daha sonra ise daha fazla çözülebilir HSO₃⁻ ürünü elde edilir.

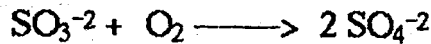
Baca gazındaki O₂ ve SO₃ de reaksiyona girmeyen Na₂SO₃ ile reaksiyona girer. Sistem içindeki reaktif olmayan parçacıklar, kireçlenmeyi azaltmak ve reaktif sülfid seviyesini devam ettirmek için absorplayıcıda bir antma gerektirir.

SO₂ absorplayıcısındaki esas kimyasal reaksiyonlar absorpsiyon ve oksidasyondur.

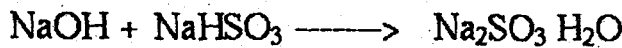
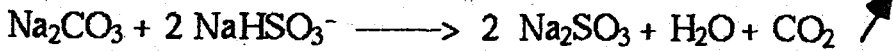
SO₂ absorpsiyonu: Kükürt dioksit ve sodyum sülfid, bisülfid oluşturmak için reaksiyona girerler.



Oksidasyon : Bir kısım sodyum sülfidin sodyum sülfata oksidasyonu ile oluşur.

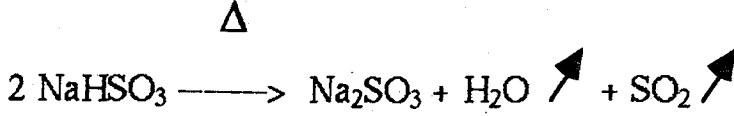


Sodyum iyonu bileşimi reaksiyonlarında, sodyum karbonat (soda külü) veya sodyum hidroksit (kostik), sodyum sülfidi absorplayıcıda tekrar geri kazanmak için sodyum bisülfid ile reaksiyona girer.



Eğer ürün bir yoğunlaştırılmış SO₂ buharı içeriyorsa, geri devir buharı, tek etkili buharlaştırıcılar, çift etkili buharlaştırıcılar veya ya atmosferik yada vakum buhar sıyrıcı kullanma ile tekrar geri kazanılır. Alkali

absorplayıcının tekrar geri kazanılması için temel kimyasal reaksiyon şu şekildedir:



Oluşan Na_2SO_4 yaklaşık olarak oluşma oranında arıtılmış olmalıdır. Satmak veya uzaklaştırmak için kurutulabilir veya bir zararsız çıkış olarak nötralize edilebilir.

Yoğunlaştırılmış SO_2 buharını ayıran tekrar geri kazanma adımı, mevcut piyasalara bağlı olarak H_2SO_4 , kükürt, sıvı SO_2 veya bunların bazı bileşimlerini üretmek için kullanılabilir [18].

SİSTEM TANIMI: Bir sülfite/bisülfite baca gazı desülfürizasyon sistemi aşağıdaki genel adımlar içinde düşünülebilir:

- Baca gazı önarıtma
- SO_2 absorpsiyonu
- Absorplayıcı geri kazanımı
- Kükürt ürünü eldesi
- Saflaştırma tasfiyesi

Verimli baca gazı önarıtması bu tip baca gazı desülfürizasyon sistemleri için önemlidir. Çünkü azalan partikül kirliliği, tekrar geri kazanma ve saflaştırma için gerekenleri azaltır. Tasfiye edilmiş olan baca gazı yaklaşık 300°F (149°C) sıcaklığında elektrostatik filtre ve bir venturi veya tabla tipi ön ıslak arıtıcı içinden geçirilir. Böylece 130°F (54°C) civarında soğutulur ve nemlendirilir. Bir tabla ön ıslakarıtıcı yeter derecede soğutulur ve basınç az indirilerek gaz nemlendirilir. Fakat uçucu kül ve kloridlerin çok azı uzaklaşır. Gerçekte, kabuklama ve tamponlama problemleri Na_2SO_3 'ten daha fazla çözünebilen NaHSO_3 absorpsiyon ürününün çözülebilirliği gibi temiz ıslak arıtıcı çözeltileri ve ön ıslak arıtıcının kullanımı ile bertaraf edilir.

Bir iyi tasarlanmış ön ıslak arıtıcı baca gazı içindeki bütün kloridlerin % 99'u uzaklaştırılabilir. Bu ıslak arıtıcı sıvı içindeki kloridin daha

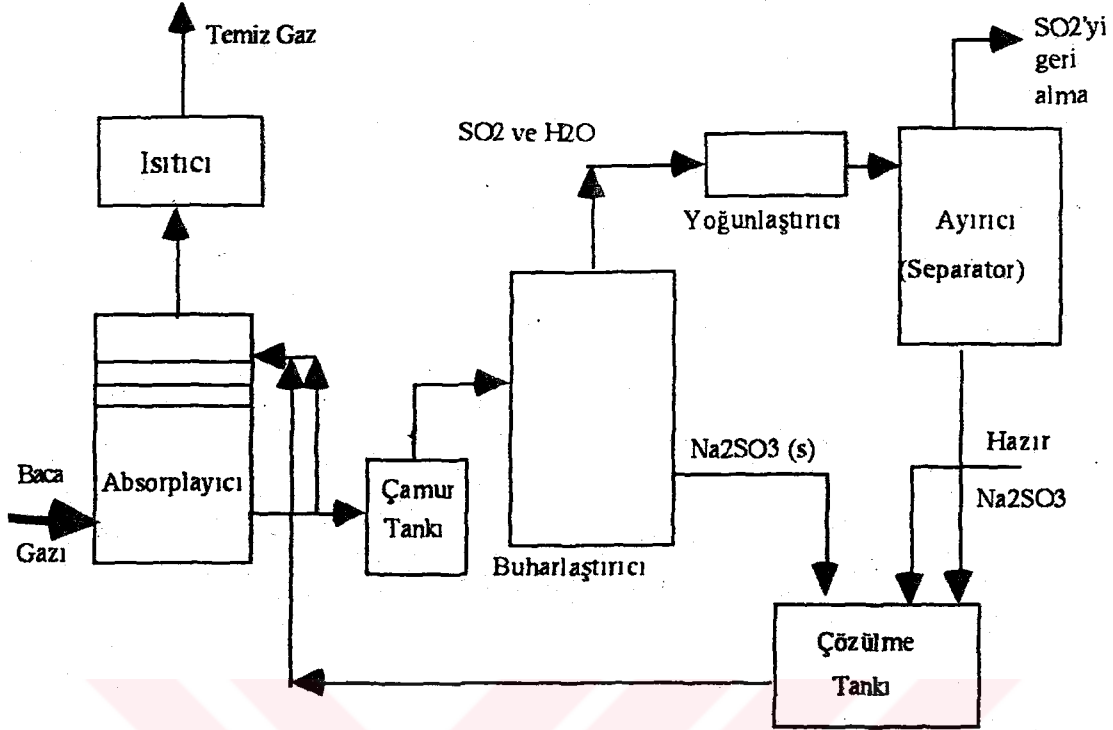
az seviyede devam ettirmeye yardım edecek ve basınç korozyonu potansiyelini azaltır. Gerektiği zaman kireç ile nötralizasyondan sonra, ön ıslak arıtıcı tarafından toplanmış uçucu kül ve diğer katılar yaklaşık % 5 çamur olarak bir kül uzaklaştırma havuzuna pompalanır.

Wellman-Lord prosesinde SO_2 absorpsiyonu kademesi esasen bir tabla kule absorplayıcı şeklindedir. Ön ıslak arıtıcıda nemlendirilmiş gaz, sulu absorplayıcı çözelti akışının ters akımla karşılaştığı yerde, absorpsiyon kulesi içinden yukarıya doğru geçirilir. Wellman-Lord Prosesinde SO_2 giderimi % 90'dan fazladır.

SO_2 , tekrar geri kazanma adımının ürünü ise, çeşitli kükürt ürünlerinin oluşması mümkündür.

Eğer sülfürik asit bir yan ürün ise, baca gazı desülfürizasyon sisteminin özel işletmesi için belli bir piyasa gerekir.

Na_2SO_4 , kağıt hamuru ve kağıt endüstrisi ve sun'i gübre sanayi gibi bir çok piyasada kullanılır. Wellman-Lord prosesinin akım şeması Şekil 3'de gösterilmiştir [18].



Şekil 3. Wellman-Lord Prosesi Akım Şeması

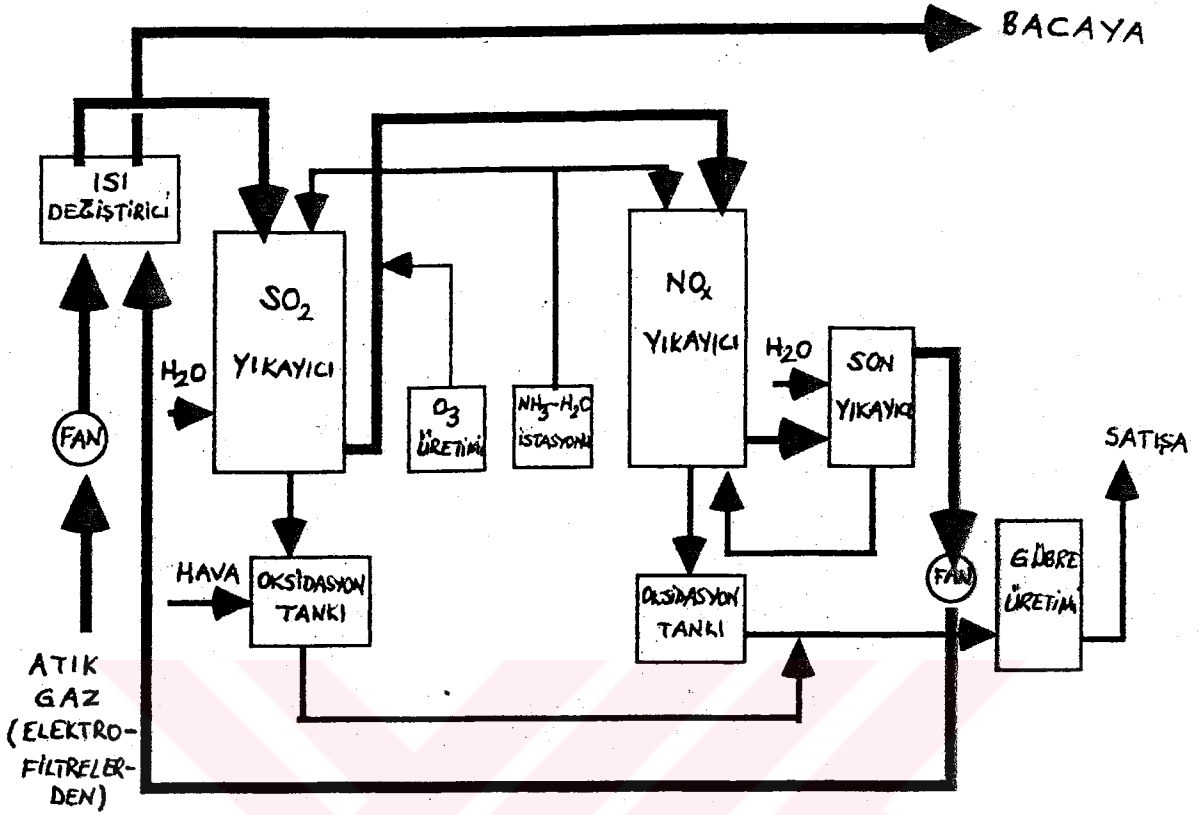
3.5.4.6.2. Walther Prosesi

Bu proses Almanya'da Walter firması tarafından gerçekleştirilmiş ve endüstriye uygulanmıştır. Başlangıçta çok ilgi görmesine rağmen, teknolojik uygulama zorluklarından dolayı fazla kullanım alanı bulamamıştır [30]. Walther prosesinde yakma tesisinden gelen gazlar, aynı tesise girecek yakma havasının ön ısıtmasında değerlendirildikten sonra, öncelikle elektrostatik filtrelerde tozlardan arındılır. Daha sonra 130°C'den 70°C'ye soğutulan bu gazın içerisinde bulunan 1500-2700 mg/m³ SO₂ desülfürizasyon işlemiyle 400 mg/m³ değerinin altına indirilmektedir. Yıkama sırasında gazların üzerine püskürtülen NH₃ sayesinde büyük miktarda flor ve klor gazları amonyak ile reaksiyona girer. Reaksiyon sonucu bu gazlar NH₄F ve NH₄Cl meydana getirerek ayrışır. Daha sonra baca gazı ısı eşanjöründen geçirilerek 60°C'ye kadar soğutulur. Soğumuş olan bu gazlar yıkama kolonlarına giderek SO_x ve NO_x'lerden arınırlar. Önce birinci kolonda duman gazlarındaki SO_x'ler amonyak su karışımı ile yıkanır. Böylece (NH₄)₂SO₃ ve (NH₄HSO₃) oluşur. Bu kolondan çıkan baca gazının içindeki SO_x'lerin yaklaşık % 90-95'i tutulmuş olur [30].

İkinci kolona girmeden önce baca gazına O_3 püskürtülerek NO ve NO_2 'ler oksitlenir ve bu kolonda amonyak su karışımı ile yıkanarak amonyum nitrit (NH_4NO_2) ve amonyum nitrata (NH_4NO_3) dönüşür.

Üçüncü yıkama kolonuna gelen baca gazı su ile yıkanarak kendisi ile birlikte sürüklenerek gelmiş olan NH_3 'tan arınır. NH_3 -su çözeltisi kullanılmak üzere birinci ve ikinci yıkama kolonlarına gönderilir. Baca gazı ise vantilatör yardımı ile tekrar su eşanjöründen geçirilerek $100^\circ C$ 'ye kadar ısıtılır ve bacadan atmosfere verilir.

Birinci ve ikinci yıkama kolonlarına gönderilen çözelti içinde amonyum sülfid ($NH_4)_2SO_3$), amonyumbisülfid (NH_4HSO_3), amonyumsülfat ($(NH_4)_2SO_4$), amonyumnitrit (NH_4NO_2) ve amonyumnitrat (NH_4NO_3) vardır. Bu çözeltinin bir kısmı oksitleme tankına gönderilir. Burada amonyumsülfid ve amonyumbisülfid amonyumsülfata, amonyumnitrit ise amonyumnitrata oksitlenir. Oksitleme tankından çıkan çözelti kurutucuya gönderilir. Kazandan çıkan baca gazının az bir miktarı $300-350^\circ C$ sıcaklıktaki filtreden geçirelerek tozları tutulur ve kurutucuya verilir. $(NH_4)_2SO_4$, püskürtmeli kurutucuda suyundan ayrılıp gübre ürün ayrıştırıcı filtre yardımıyla toz ürün haline getirilmekte ve gübre olarak pazarlanmaktadır [3], [10], [21], [22], [30]. NO_x ve SO_x 'in birlikte giderilebildiği bu prosesin en büyük avantajı atık sorunun bulunmayışı, dezavantajı ise yatırım ve işletme maliyetinin yüksek oluşu [10]; işletme sorunlarının çözüldüğü bir santralin bulunmaması ve hammadde olarak pahalı bir ürün olan NH_3 kullanmasıdır. Bununla birlikte en önemli teknik sorun, aerosol emisyonudur. Proses yeni yeni uygulamaya konulduğu için teknik sorunların boyutları tam olarak belirlenememektedir. Henüz aerosol problemini tümü ile çözmüş olan ve çalışan bir termik santral bulunmamaktadır. Şekil 4'de Walther Prosesinin akım şeması verilmiştir [23].



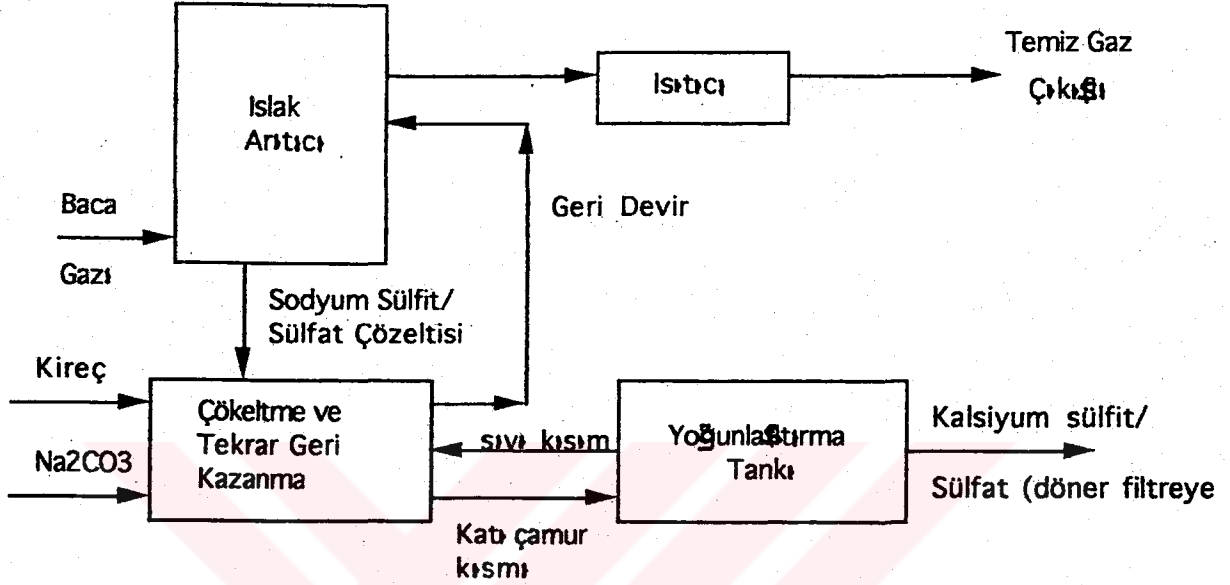
Şekil 4. Walther Prosesi Akım Şeması

3.5.4.7. Çift Alkali Yıkama Prosesi

Çift alkali yıkama prosesinde SO_2 , çözünebilir Na bazlı alkali içeren Na_2CO_3 , NaHCO_3 , Na_2SO_3 ve NaOH çözeltisiyle absorplanarak Na_2SO_3 , NaHSO_3 ve Na_2SO_4 şekline dönüşmekte, yıkama sıvısı, sönmüş kireçle tepkime vererek yeniden Na bazlı alkali oluşturmakta ve yıkayıcıya geri devrettirilmektedir. Sonuçta oluşan CaSO_3 ve CaSO_4 içeren çamur, bir yoğunlaştırıcıya gönderilerek çökeltme yoluyla yoğunlaştırılmaktadır. Çamur genelde vakum filtrasyonuyla yoğun hale getirilerek Na tuzları geri kazanılmak üzere yıkanmakta; temizlenen çözelti ise yıkayıcıya geri verilebilmektedir.

Toplam yatırım maliyeti 157-272 \$/kW (560-988 \$/ton SO_2) olan bu giderme sisteminin en büyük avantajı, filtre kekinde çok az miktarda kayba uğrayan Na tuzları için çok az ilave gerektirmesidir. Oluşan atıklar katı olduğu için, karmaşık bir atıksu arıtma sistemi gerekmemekte, bu

atıklar depolanmakta veya toprağa gömülebilmektedir. Özellikle yüksek SO_2 içerikli atık gazların çift alkali yıkayıcılarda arıtımı, daha önce açıklanan Na bazlı yıkama prosesine kıyasla çok daha ekonomiktir [3], [16]. Çift Alkali Yıkama Prosesine ait akım şeması Şekil 5'de verilmiştir.



Şekil 5. Çift Alkali Yıkama Prosesi Akım Şeması

3.5.4.8. Sitrat Prosesi

Sitrat prosesi olarak bilinen bu yöntem, (sitrik asit veya sodyum tiyosülfat eklenmesiyle) sodyum sitrat içeren bir sulu çözeltide SO_2 'nin absorpsiyonu esasına dayanan bir baca gazı desülfürizasyon yöntemidir. Bu proses, yüksek oranda SO_2 içeren gazları (hacimsel olarak % 0.05-5 aralığında) en az % 80-90, hatta çoğunlukla % 99'dan daha yüksek verimlerle arıtılması nedeniyle, termik santraller, petrol rafinerileri ve metalurjik endüstrilerden kaynaklanan SO_2 emisyonlarının arıtılmasında tercih edilmektedir [2].

Proses, 1960'ın sonlarında demirsiz (metal) ergitme endüstrisine özel uygulama için ABD Madenler Dairesi tarafından geliştirilmiş ve küçük ölçekli denemeden hemen hemen 10 yıl sonra, bir metal ergitici üzerinde üç yıllık pilot deneme 1976'da tamamlanmıştır. Bu temel esasa

göre ayrıntılı proses tasarımı geliştirilmiş ve bir ticari büyüklükte sitrat teknolojisi tanıtımı başlatılmıştır [2].

Proseste SO_2 'den saf kükürt elde edilmekte ve pazarlanabilmektedir. Katı atık sorunu yoktur. Kullanılan organik asit ise hem zehirsiz, hem de biyolojik ayrışabilir bir maddedir. Birim gaz hacmi başına yıkama sıvısı ihtiyacı çok azdır. Bu da, reaktör ve tank hacimleriyle, pompalama ve basınç kayıpları; dolayısıyla enerji ihtiyacını azaltır. Ancak sitrat prosesine girecek gazların içerisindeki tozların önceden tutulmuş olması gerekir. Proses kireçlenme ve tıkanma problemlerinden etkilenmez. Sitrat Prosesini işletmek için tesis elektrik enerjisinin yaklaşık % 3'ü gerekir [17].

PROSES KİMYASI: Absorpsiyon safhasından önce partiküllerin uzaklaştırılmış olması şarttır. Kullanılan yıkama sıvısı sitrik asitin 0.25 M sulu çözeltisi olup, bu organik asit pH-4.5'ta tampon görevi görür. Burada SO_2 , su ile absorplanıp sülfüroz asite dönüşür. Bu yöntem, aşağıdaki reaksiyonlar sonucu sitrik asit geri kazanımını sağlamakta ve elementel kükürt oluşumuyla sonuçlanmaktadır.



Absorplayıcı içinde oluşan herhangi bir katı yoktur. Tüm prosesin esas kısmı absorplayıcıdan ayrılan zengin sitrat çözeltisinin geri kazanılmasına ayrılmıştır. Bu geri kazanma hidrojen sülfid (H_2S) ile bisülfidin sıvı faz reaksiyonu ile elde edilir:



Oluşan kükürt flokları yoğunlaştırılır ve basınçlı hava flotasyonuyla sudan ayrılır. Sulu kısım SO_2 yıkama ünitesine geri gönderilir. H_2S , tesis içinde diğer bazı kaynaklardan elde edilemezse, H_2 , CH_4 , CH_3OH ve CO gibi bir indirgeyici gaz ile yeniden elde edilen kükürdün bir kısmının reaksiyonu sonucu üretilebilir. Üretilen kükürdün yaklaşık 2/3'ü kükürt çöktürme adımıyla kullanılmak için H_2S 'e dönüştürülür [18].

Fiziksel yıkama yönteminde yıkama maddesi olarak 25°C sıcaklıkta Tetraetilenglikol-Dimetileter ($\text{CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_4\text{OCH}_3$) kullanılmaktadır. Burada atık gaz, doğrudan su ile temas ettirilerek iki aşamalı soğutucularla oda sıcaklığına kadar soğutulur. Böylece ince tozlar ve halojenler giderilmiş olur. Geri kazanma (rejenerasyon) kolonunun tepesinden alınan SO_2 , kurutulup distile edildikten sonra saflaştırılarak sıvı SO_2 şeklinde kullanılabilirdiği gibi, geri kazanılan SO_2 , H_2SO_4 üretiminde de kullanılabilir [3], [24].

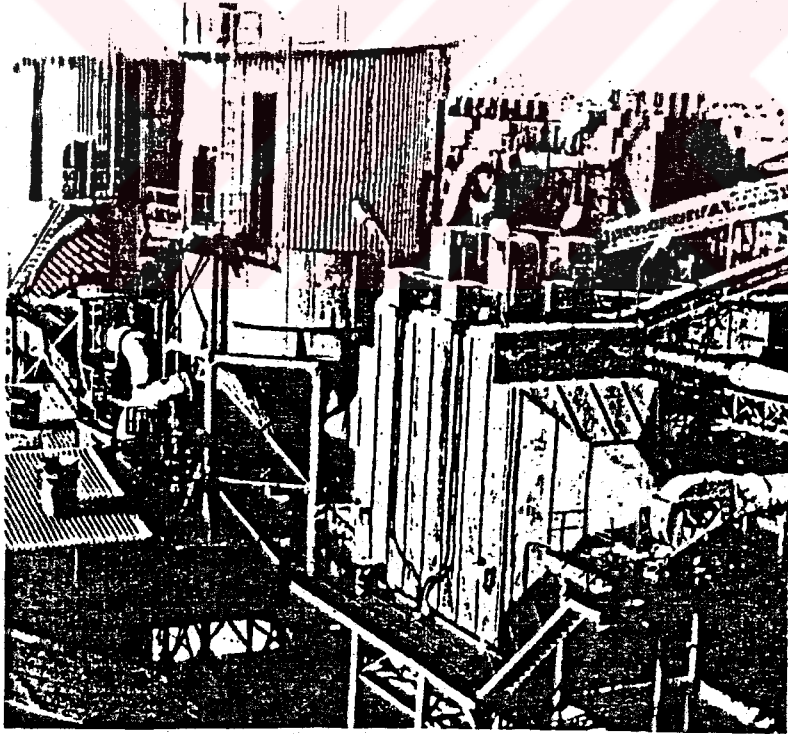
3.5.4.9. Kuru Absorplama Prosesleri (Spray Dryer)

1980'li yıllara gelinceye kadar baca gazından SO_2 'nin hep sulu çözeltilere absorplanması düşünülmüştür. Son yıllarda ise "*kuru yıkama*" veya püskürtmeli-kurutmalı (Spray Drying) absorpsiyon olarak adlandırılacak bir yöntem geliştirilmiştir [2].

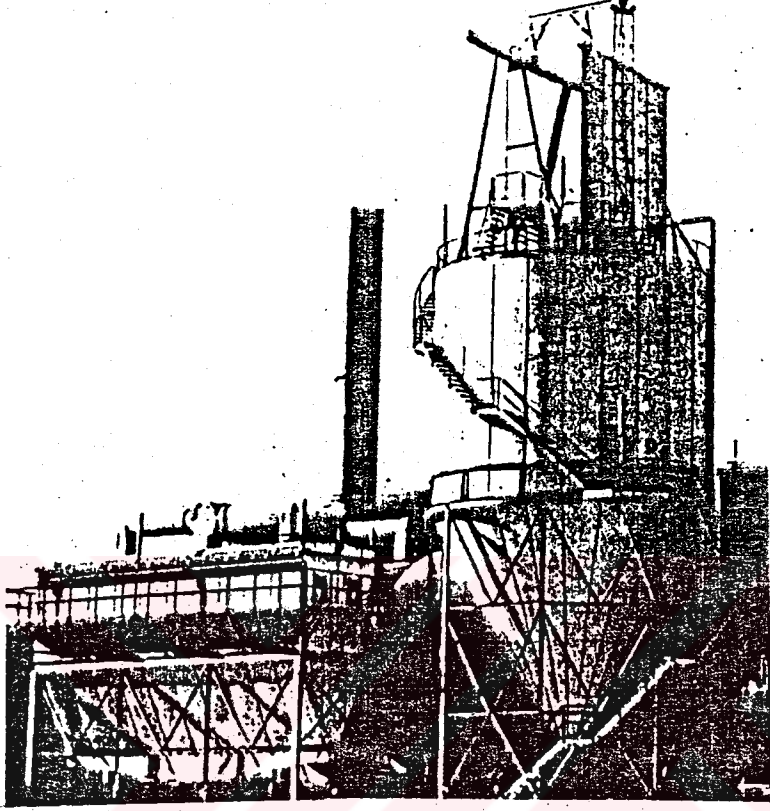
Kuru yıkama prosesi az ekipmanla, küçük hacimlerde ve tek bir kez partikül madde filtrasyonu ile tam bir baca gazı temizlenmesine imkan veren çok modern bir yöntemdir (Örneğin; 1981 fiyatlarıyla bir kez kullanılıp atılan bir Na yıkamalı sisteme monte edilen kuru yıkama üniteleri, 100 MW gücündeki Huntley Termik Santralına (Niagara, ABD) 51 Milyon dolara mal olmuştur [18]).

Kuru absorplama (spray dryer) proseslerinde çözelti, çok ince damlacıkların spreyini oluşturan püskürteçlere (atomizerlere/nozullara) pompalanır. Damlacıklar çok geniş bir bölme içerisinde gelen baca gazı ile karışır ve absorpsiyon ile damlacıkların içinde sülfidler ve sülfatlar oluşur. 300°F (120°C) civarında hemen hemen aynı anda karışma haznesine giren baca gazının ısısı damlacıktaki suyu buharlaştırır. Böylece gaz, spray dryer'dan (püskürtmeli kurutucudan) ayrılmadan önce bir kuru toz oluşturur. Bu nedenle bu arıtmaya "*kuru ıslak arıtma*" denir. Spray dryer'dan çıkan gazın sıcaklığı, en az çiy oluşma sıcaklığı üzerinde yaklaşık 50°F (30°C) dir [2].

Bu sistemin en önemli avantajı, yıkama öncesinde kirli gaz içindeki tozun giderilmesinin zorunlu olmamasıdır. Bu sebeple evaporatörden çıkan katı zerrecikler içinde reaksiyon ürünleri ile uçucu küller karışık haldedir. Bu partikül karışımı çoğunlukla zerrecik (partikül) büyüklüğündedir ve fiziksel özellikleri uçucu küle çok benzer. Bu karışım ürünü toz filtrelerinde bilinen yöntemler (örneğin, elektrostatik filtre, torbalı filtre veya siklon) ile giderilebilir. Şekil 6 ve 7'de elektrostatik filtre ve torbalı filtre kullanılan Spray Dryer uygulamalarının görünüşü verilmiştir. Elektrostatik filtre kullanılması halinde beklenen partikül emisyonları 0.02 gr/m^3 'ten azdır. Elektrostatik filtre yerine torbalı filtre kullanılması SO_2 uzaklaştırma sürelerinde avantaj sağlar. Kurutucudan çıkan baca gazı torbalı filtre üzerinde toplanmış reaksiyona girmemiş malzeme içinden geçer ve ilave SO_2 giderimi olabilir. Bu amaçla üstü teflon kaplı fiberglas elyaftan torba filtreler özellikle önerilmektedir [2].



Şekil 6. Elektrostatik Filtre Kullanan Bir Spray Dryer Uygulaması [25]



Şekil 7. Torbalı Filtre Kullanan Bir Spray Dryer Uygulaması [25]

Yanma sonrasında sıcak gaz akımına ($150-650^{\circ}\text{C}$), kuru sorbent injeksiyonu esasına dayanan spray dryer proseslerinde sorbent olarak $\text{Ca}(\text{OH})_2$, NaOH , Na_2CO_3 , NaHCO_3 , CaCO_3 kullanılmaktadır [17]. Özellikle düşük kükürt içerikli kömürlerin yakıldığı 20 ve 100 MW'lık tesislerde denenmiş olan bu yöntemle % 70-80 SO_2 gideriminin sağlanabileceği belirtilmiştir [16], [26]. Arıtıcı madde olarak kireç kullanılması durumunda SO_2 arıtma derecesi % 80 dolayında olup beslenecek CaO miktarı stokiometrik oranın üç katı olmalıdır (Bunun nedeni, CaO 'in CaSO_4 'a dönüşüm oranının genellikle % 30 mertebesinde kalmasıdır). Kireçtaşı kullanılması durumunda en önemli sorun,

yönetmelikte istenen SO_2 emisyon sınır değerlerinin tutturulamamasıdır. Çözeltide Na_2CO_3 kullanılması prosesin SO_2 tutma etkinliğini arttırmaktadır. Soda kullanılması durumunda SO_2 giderme verimi % 95'in üzerindedir . Ancak bunun için uygun fiyatlarda doğal sodanın sağlanması gerekmektedir. Bunun için tabii soda (trona)nın kullanılabileceği literatürde ifade edilmektedir [27], [28]. Ülkemizde Ankara-Beypazarı civarında bulunan trona yataklarının bu amaçla kullanılabileceği dikkate alınmalıdır [17].

Kuru Absorplama Proseslerinde Sodyum bazlı çözeltiler Kalsiyum bazlı olanlara göre daha reaktif olduğu halde, Kalsiyum bazlı olanlar genellikle daha ucuz olmaları nedeniyle tercih edilmektedir (% 58 Na_2O - Na_2CO_3 146 \$/ton; kireç taşı 52 \$/ton) [19].

Spray Drying prosesleri sistem olarak basit olup ıslak kireçtaşı sistemlerinin problemi olan kabuk oluşumu, tıkanma gibi sorunlar yoktur. Kullanılan ekipman daha az olup yatırım maliyeti, bakım-onarım ve işletme giderleri kireçtaşı proseslerinden daha düşüktür. Ayrıca daha az elektrik harcanmakta, korozyon problemleri daha az olmakta ve daha az insan gücü gerektirmektedir. Bunun yanında Spray Dryer'larda püskürtme sonucu yüksek yüzey alanı olduğundan reaksiyon hızı oldukça yüksek olmaktadır [29]. Kireç kullanılması halinde jips (CaSO_4) soda kullanılması halinde ise Na_2SO_3 ve Na_2SO_4 yan ürün olarak elde edilebilmektedir. Na_2SO_3 kağıt ve cam sanayiinde kullanılabilecek bir maddedir. Çözeltide Na_2CO_3 'ın kullanılması halinde prosesin SO_2 tutma etkinliği çok artmaktadır. Özellikle tabii soda (trona) yataklarının bulunması durumunda tercih edilir. Ülkemizde Beypazarı civarında bulunan trona yataklarının bu amaçla kullanılabileceği dikkate alınmalıdır [17].

Kuru absorplama prosesleri, çoğu ıslak arıtıcının ihtiyaç duyduğu çamur muamele teçhizatı gerektirmez. Kuru sistemlerin kule duvarları ve boruları düşük karbonlu çelikten yapılabilir. Kuru uzaklaştırma birimleri ıslak arıtıcılara göre işletmek için daha az insan gücü gerektirir. Çünkü

kuru absorplama prosesleri absorpsiyon sisteminin başından sonuna kadar rölatif olarak az basınç düşmeleri ve harcanan absorplayıcı madde hacminin daha az olması ile çalışır. Islak arıtma sistemlerinin yüksek basınç düşüşleri ve harcanan absorplayıcı madde hacminin daha büyük olması nedeniyle maruz kaldığı işletme masrafları azaltılabilir. Kuru absorplama proses ünitelerinin ıslak arıtıcıların gerektirdiği enerjinin sadece % 25-50'sine ihtiyaç duyduğu tahmin edilmiştir. Sonuç olarak, kuru absorplama prosesleri ıslak arıtma sistemlerinden çok daha az su t k tir ve bu nedenle özellikle su kaynaklarının sınırlı olduğu bölgeler için tavsiye edilmektedir [2].

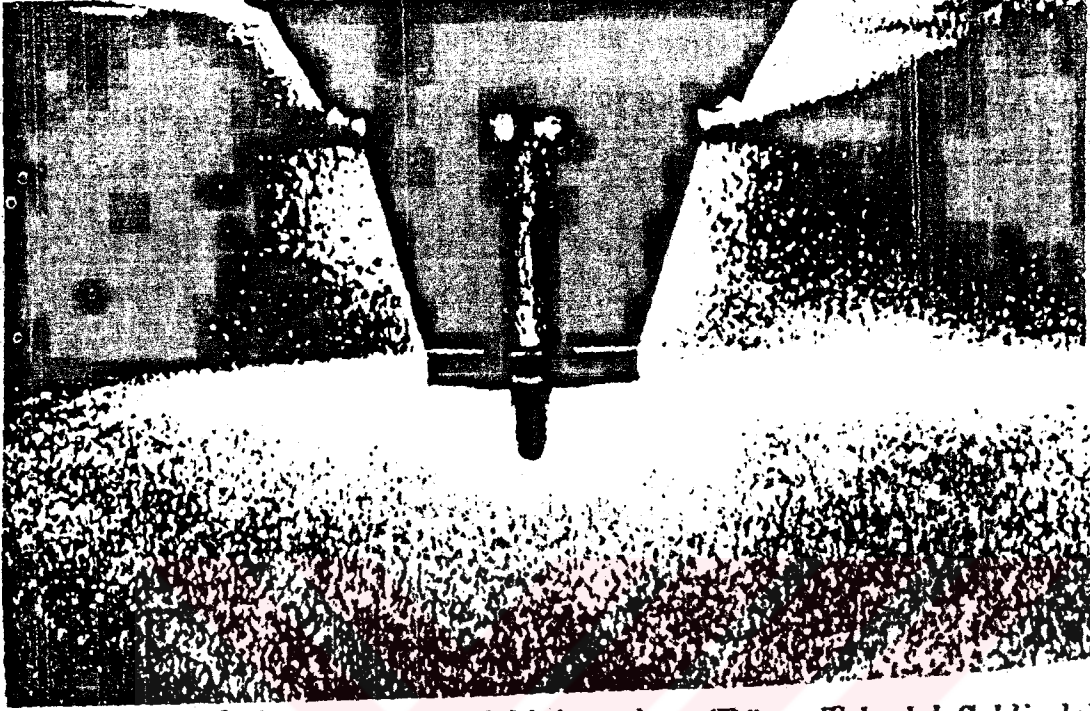
Kuru absorplama proseslerinin dezavantajları ise; absorplayıcı maddelerin daha pahalı olması, esasen düşük kükürtlü kömüre uygulanabilirliği, ticari olarak denen n sistemlerin olmayışıdır.

PROSES TANIMI: Kuru Absorplama Prosesleri sulu Karbonat Prosesi gibi satılabilir veya kireç sistemlerindeki gibi atılacak bir ürün elde etmek için tasarlanabilir.

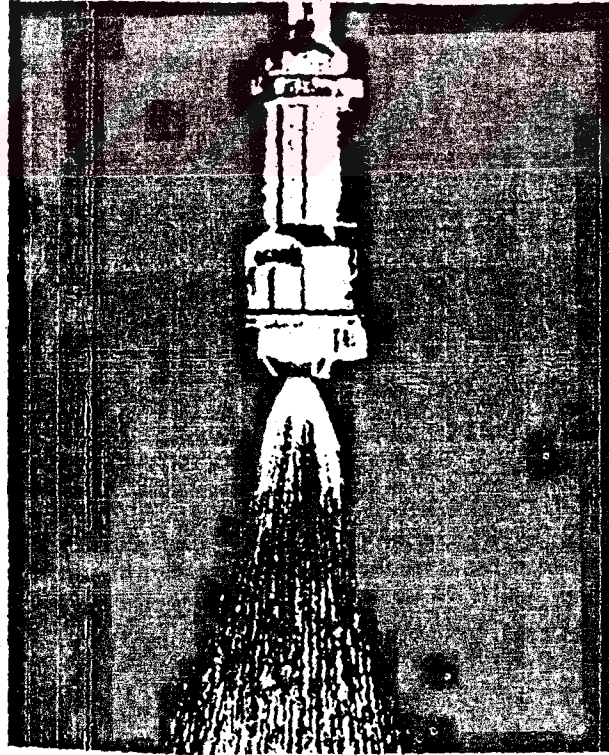
Kuru baca gazı desülfürizasyon sistemlerinin esas tiplerinin birincisi olan kuru spre  sistemlerde genellikle 275-400 F (135-204 C) hava ön ısıtıcı çıkış sıcaklıklarında baca gazı, bir çözelti veya 5-10 saniye bekleme süreli bir kap içindeki alkali malzemenin çamuru ile temas ettirilir. Baca gazı buharlaşmış su ile doyma sıcaklığı 50 F (10 C) sınırları içinde ısı kazanmadan veya kaybetmeden nemlendirilir. Sıvı faz tuzları   kt r l r. ve arta kalan katılar genellikle % 1'den daha az serbest nemlilikte kurutulur. Bu katılar, uçucu kül ile beraber baca gazı içine verilir ve bir partikül toplama makinesi yerine geçer. Baca gazı SO₂ ve alkali malzeme arasındaki reaksiyon bu esnada devam eder ve müteakip kurutma prosesinde sürer. SO₂ uzaklaştırma reaksiyonlarının mekanizması iyi anlaşılmış değildir. Kimyasal reaksiyonlar (daha önce) tanımlanmış ıslak arıtma proseslerindeki ( rn; kireç, sodyum karbonat v.s.) ile aynıdır.

Absorplayıcı maddeler Spray Dryer içine döner atomizer (rotary atomizer) veya nozul atomizer (nozzle atomizer-pressure nozzle) denilen

başlıklar sayesinde basınçlı hava yardımıyla verilir. Şekil 8 ve 9'da çalışma esnasındaki atomizer ve nozul görülmektedir.



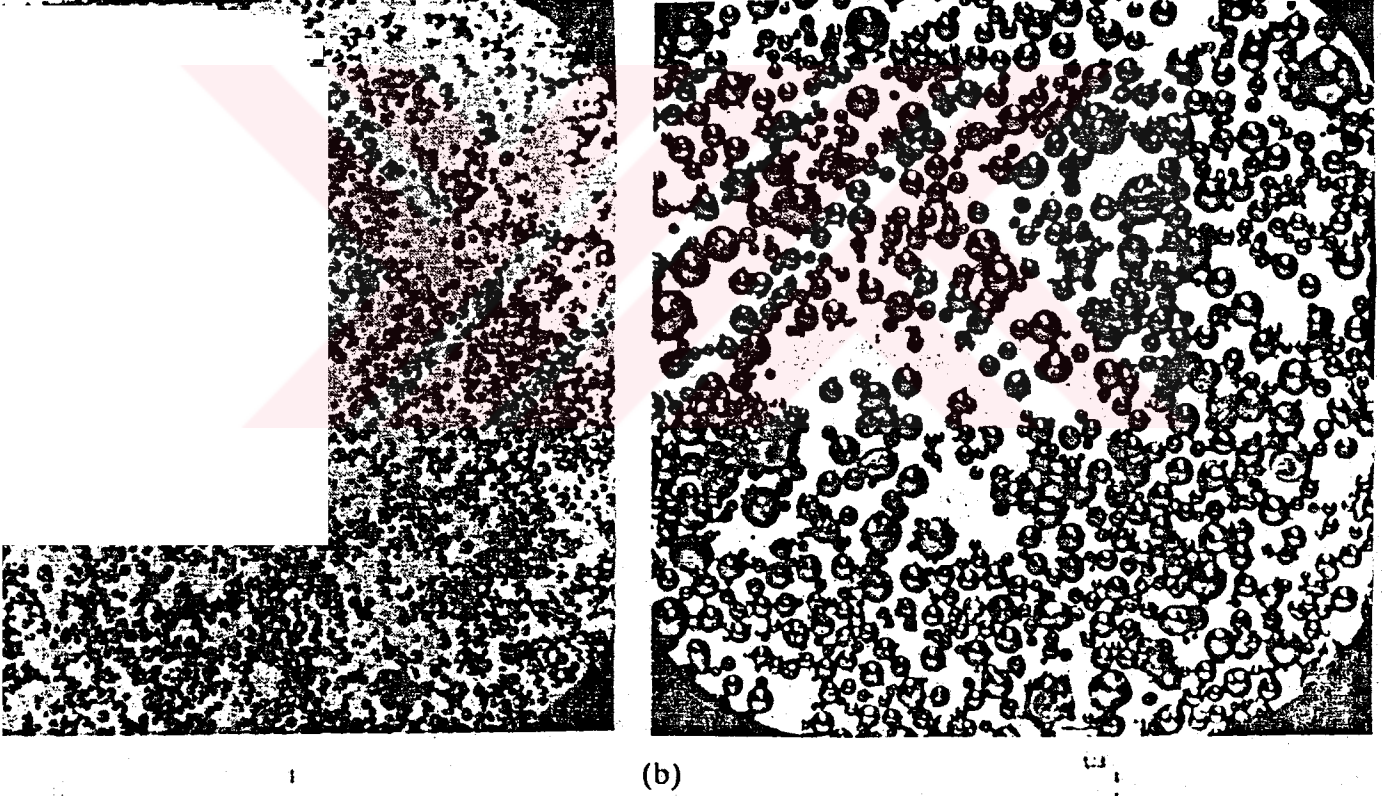
Şekil 8. İşletme Sırasındaki Atomizer (Döner Tekerlek Şeklinde)



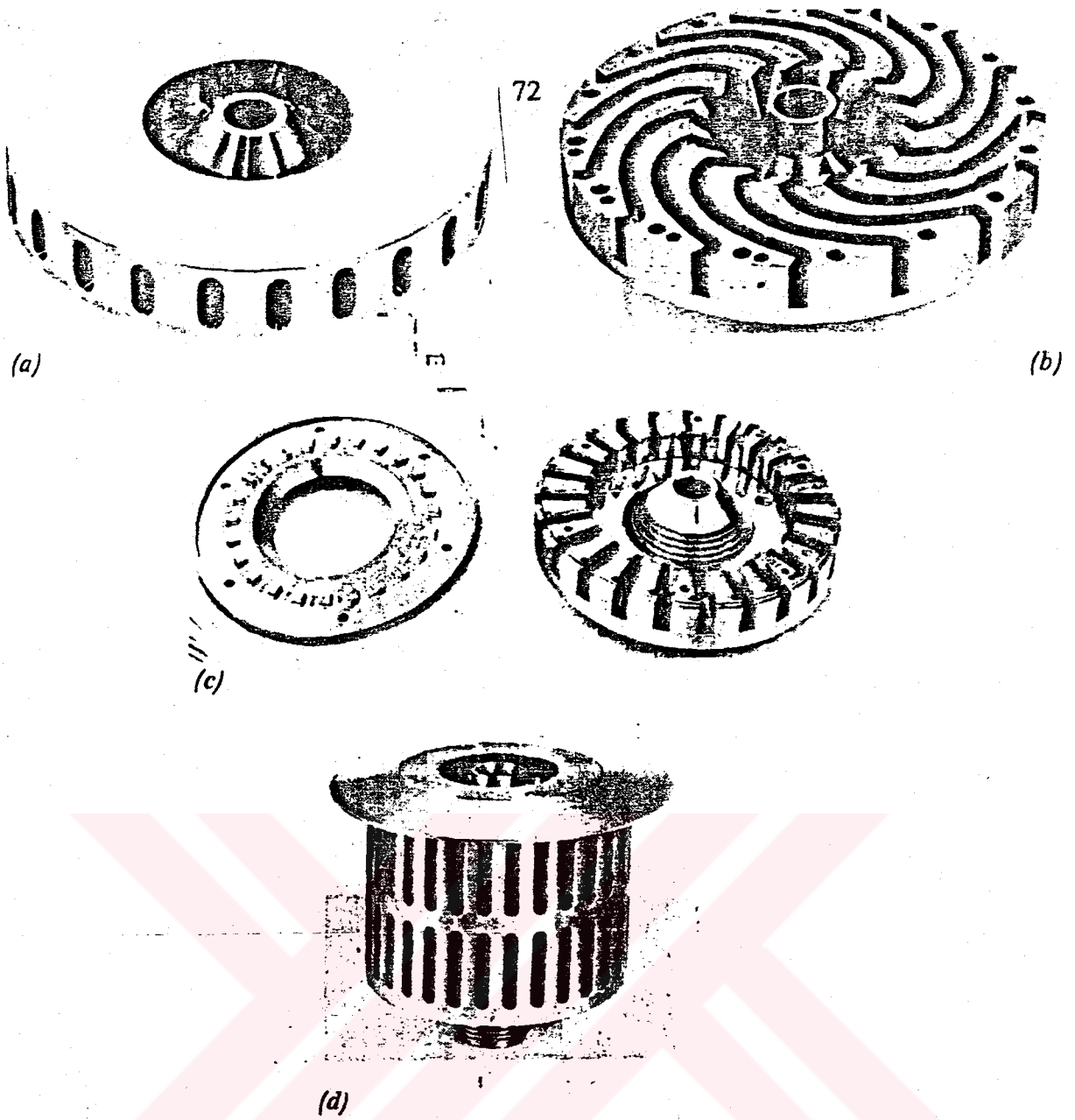
Şekil 9. İşletme Esnasındaki Nozul Atomizer

Döner atomizerlerde üretilen toz yaklaşık ortalama 70 μm büyüklüğünde ve 120 m/sn hızla Spray Dryer içine verilmektedir. Nozul atomizerlerde ise üretilen tozun büyüklüğü yaklaşık ortalama 220 μm büyüklüğünde ve 14 atmosfer basınçla Spray Dryer içine püskürtülmektedir. Söz konusu üretilen toz partiküllerin büyüklükleri Şekil 10'da gösterilmiştir.

Döner atomizerler tekerlek, disk ve fincan şekillerinde olup döner atomizasyon derecesi çizgisel hız, besleme oranı, sıvı özellikleri ve atomizerin tasarımına bağlıdır. Uygulamada en çok kullanılan tekerlek şeklindeki atomizerlerdir ve 18-36 çeşit tasarım vardır. Tekerlek şeklindeki atomizerler tasarımlarından bazıları Şekil 11'de gösterilmiştir.



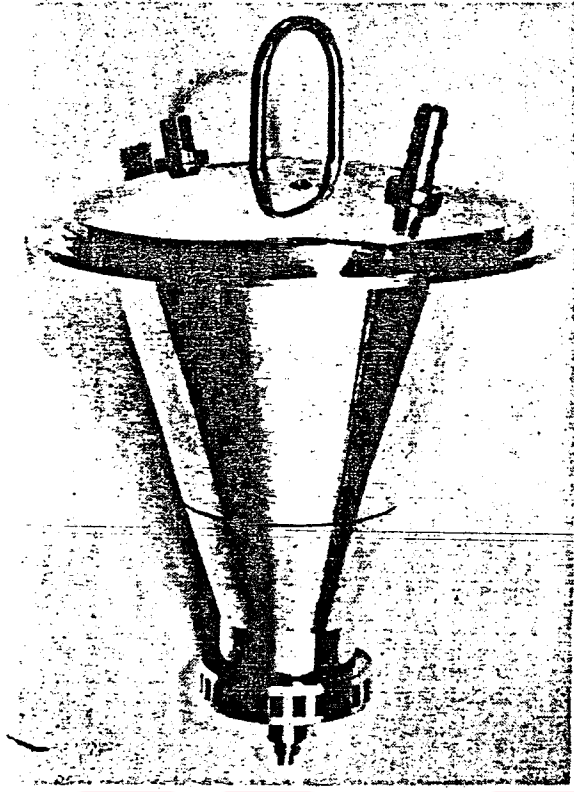
Şekil 10. Spray Dryer'da Kullanılan Döner ve Nozul Atomizerlerin Ürettiği Tozların Partikül Büyüklüğü
a) Döner Atomizerde
b) Nozul Atomizerde



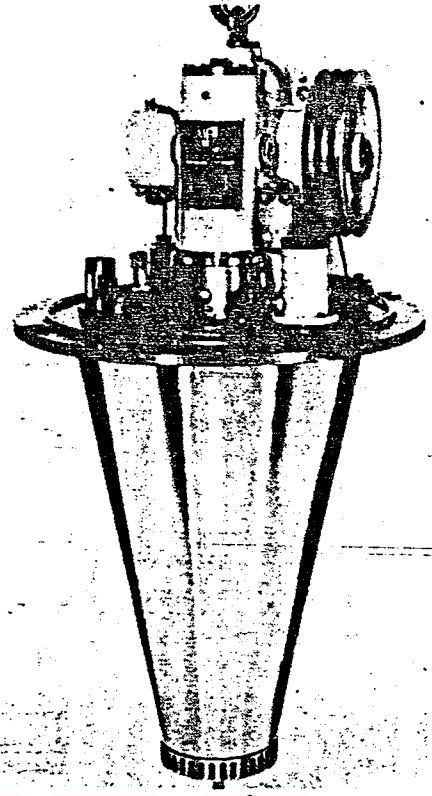
Şekil 11. Döner Tekerlek Şeklindeki Atomizer Tasarımları

- a) Düz Kanallı
- b) Eğri Kanallı
- c) Aşınmaya Karşı Dirençli
- d) Yüksek Kapasiteli (Niro Atomizer üretimi)

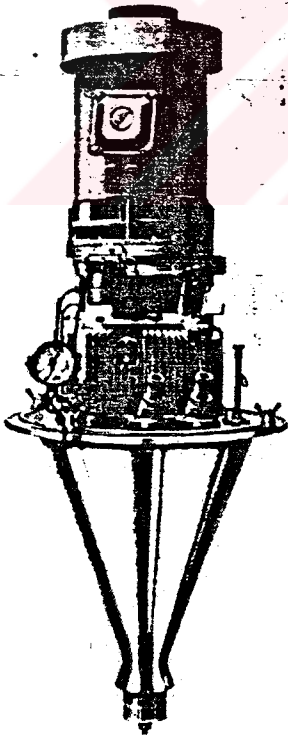
Atomizer tasarımı üç kısma ayrılır: 1) Atomizer cihazı, 2) Sıvı dağıtıcı, 3) Döner atomizer tekerlek. Atomizer cihazı seçilen hız aralığı ve yükleme şartlarında atomizer tekerleği döndürür. Sıvı dağıtıcı aksam atomizer tekerlek ile birlikte tasarlanır ve atomizer tekerleğin etrafında yer alır. Sıvı dağıtıcıda yaygın olarak 3-5 m/s sıvı hızı kullanılır. Çeşitli Atomizer cihazı tipleri Şekil 12'de verilmiştir.



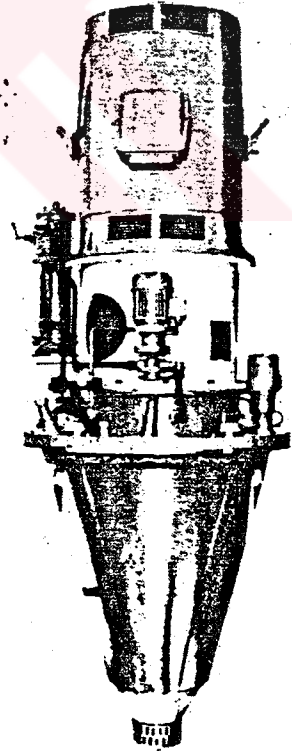
(a)



(b)



(c)

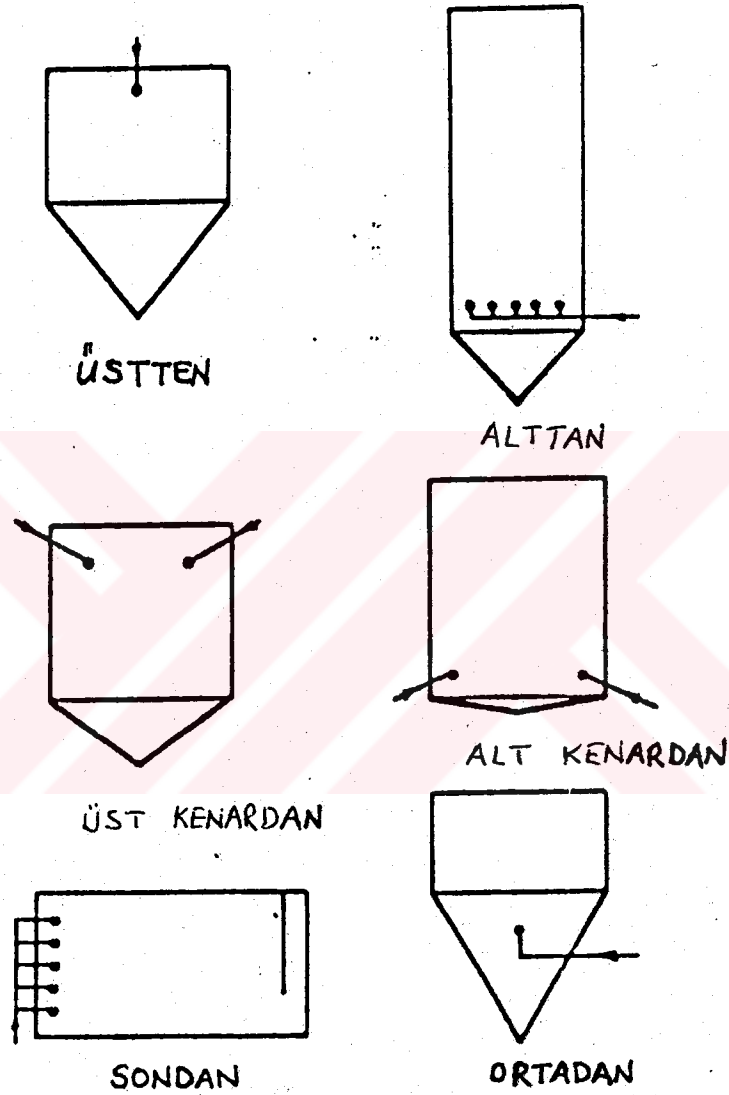


(d)

Şekil 12. Atomizer Tekerlekleri İçin Çeşitli Atomizer Cihazları

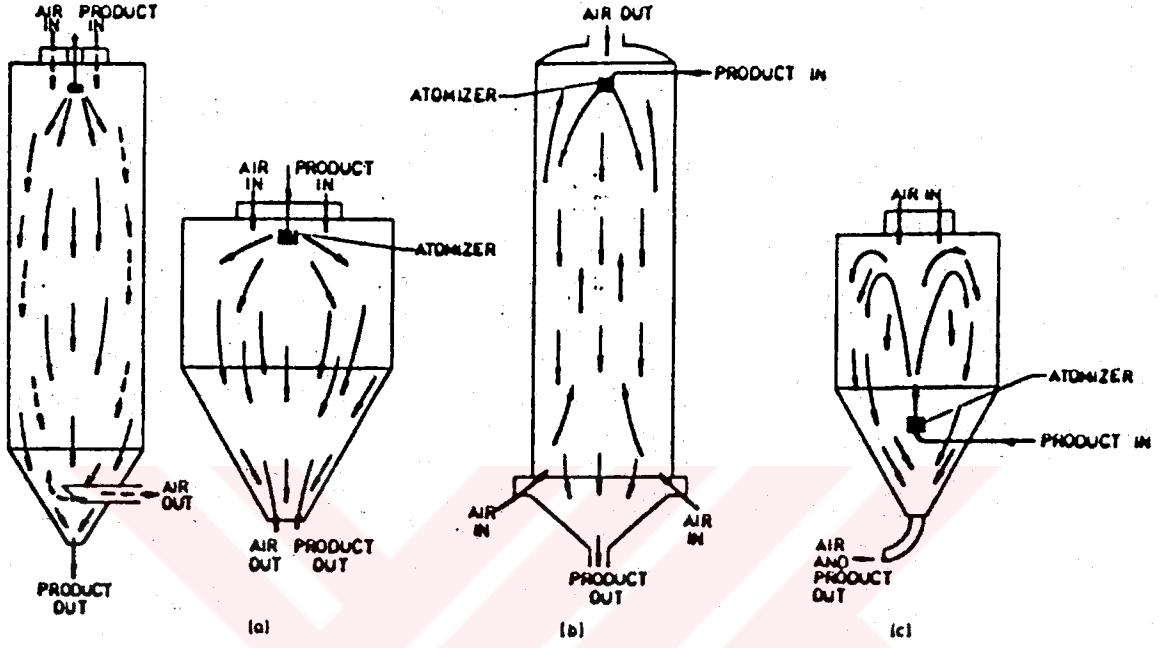
- a) Türbin kuvveti ile çalışan (tekerlek çapı=50mm)
- b) Kayış ve dişli kuvveti ile çalışan (tekerlek çapı=210mm)
- c) Helisel dişli kuvveti ile çalışan (tekerlek çapı=160mm)
- d) Epiklik dişli kuvveti ile çalışan (tekerlek çapı=210 mm)

Spray Dryer içinde atomizer yerleştiriliş şekilleri Şekil 13'de verilmiştir.



Şekil 13. Spray Dryer'da Atomizerin Yerleştiriliş Şekilleri

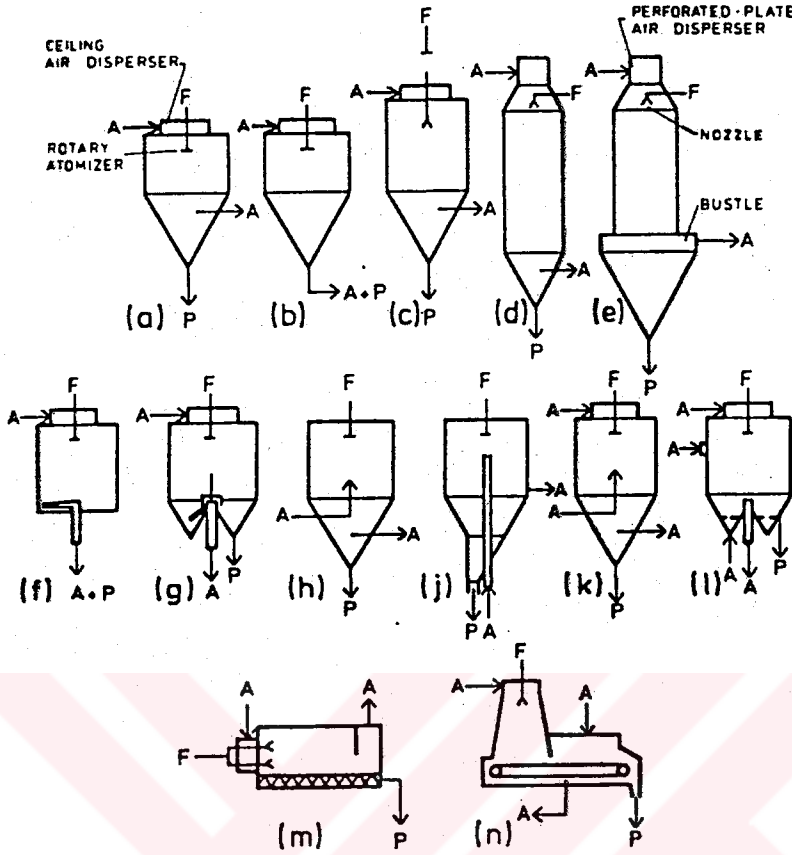
Bir Spray Dryer içindeki hava akışı ve ürün giriş-çıkışı Şekil 14'de gösterilmiştir.



Şekil 14. Spray Dryer İçindeki Ürün ve Hava Giriş-Çıkışı

- a) Sorbent ve hava girişi aynı yönde
- b) Hava girişinin alttan, sorbent girişi üstten
- c) Kanşık akışlı

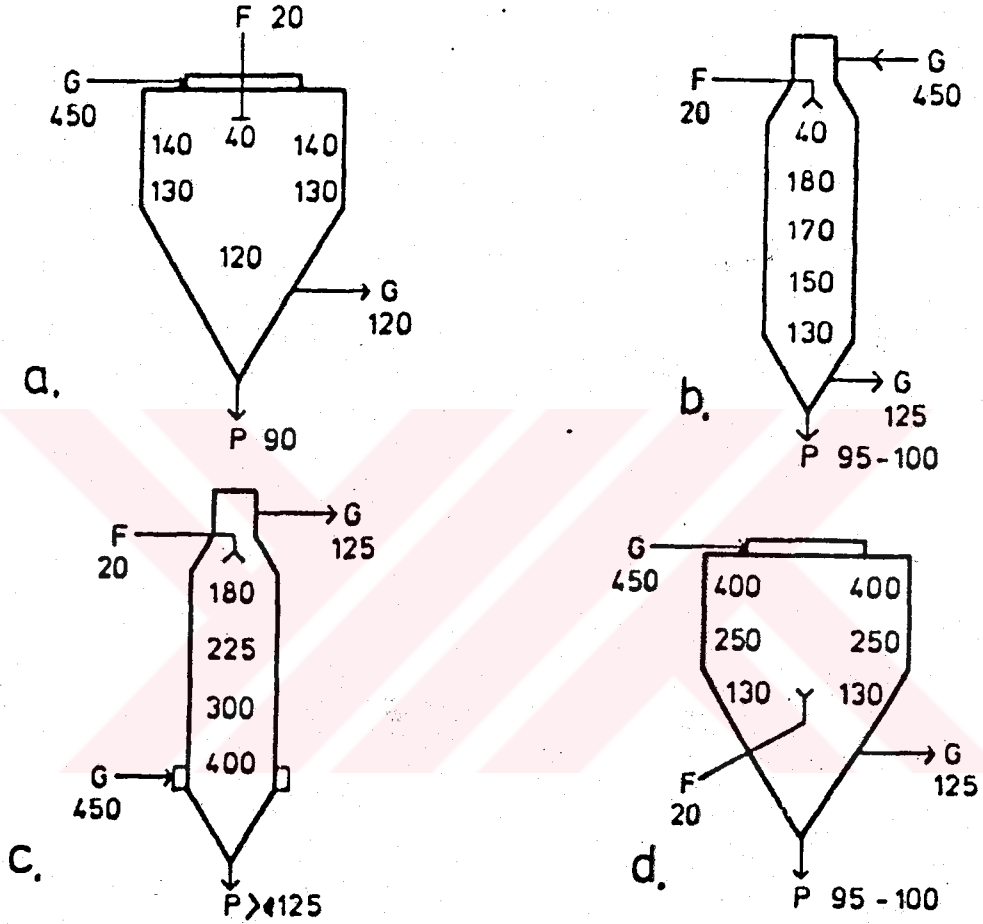
Spray Dryer'lar kullanım yerlerine göre çok çeşitli şekillerde üretilmektedirler. Şekil 15'de üretilen Spray Dryer kule tasarımları hava, besleme ve ürün giriş-çıkışları ile birlikte verilmiştir.



Şekil 15. Spray Dryer Kule Tasarımları

- a) İki Noktadan Deşarjlı Standart Kule
- b) Tek Noktadan Deşarjlı Standart Kule
- c) Nozul veya Döner Atomizer için Çok Yönlü Kule
- d) Nozul Atomizer için Uzun Kule
- e) Nozul Atomizer için Geniş Koni Tabanlı Uzun Kule
- f) Düz Tabanlı Kule
- g) Sınırlı Yüksek Kule
- h) Yüksek Sıcaklıklı Kule
- j) Çok Yüksek Sıcaklıklı Kule
- k) Karışık Hava Akımlı Kule
- l) Birleştirilmiş Akışkan Yataklı Kule
- m) Kutu Şeklindeki Kule
- n) Birleştirilmiş Belt Kule

Çeşitli tipteki Spray Dryer'lardaki sıcaklık dağılımları da Şekil 16'da gösterilmiştir.



F: Besleme
G: Gaz
P: Ürün

Şekil 16. Çeşitli Spray Dryer'lardaki Sıcaklık (°C) Dağılımları
a) Hava ve Besleme Girişi Aynı Yönde Döner Atomizer
b) Hava ve Besleme Girişi Aynı Yönde Nozul Atomizer
c) Ters Akışlı Nozul Atomizer
d) Karışık Akışlı Nozul Atomizer

Atomizer seçim kriterleri Tablo 22'de verilmiştir.

Tablo 22. Atomizer Seçim Kriterleri

PARAMETRELER	Döner Tekerlek	Basınçlı Nozul	Çift Akışlı Nozul
Spray Dryer Kulesi			
- Aynı Yönde Akışlı	X	X	X
- Ters Akışlı	---	X	X
- Karışık Akışlı	---	X	X
Besleme Özellikleri			
* <u>Çözeltiler/Çamurlar</u>			
- Düşük Viskoziteli	X	X	X
- Yüksek Viskoziteli	X	---	X
* <u>Çamurlar</u>			
- Aşındırıcı Olmayan	X	X	X
- Oldukça Aşındırıcı	X	X	X
- Çok Aşındırıcı	X	---	---
* <u>Pompalanabilir Macun</u> <u>Kıvamındaki Şeyler</u>	X	X	X
Besleme Oranı			
< 3 m ³ /h	X	X	X
> 3 m ³ /h	X	--*	--*
Damlacık/Partikül Boyutu(ortalama)			
30-120 µm	X	---	X
120-250 µm	---	X	---

x : Uygulanabilir

---: Uygulanamaz

--*: Çok gerekirse.

Na_2CO_3 çözeltileri ve kireç çamurları yaygın absorplayıcılarıdır. Bir Na_2CO_3 çözeltisi bir kireç çamurundan benzer giriş ve çıkış sıcaklığı, SO_2 seviyesi ve absorplayıcı madde stokiometrisi koşullarında daha yüksek seviyede SO_2 uzaklaştırması yapar. Ancak kireç, maliyet avantajı ve reaksiyon ürünlerinin sulu çözelti olmamasından dolayı pek çok durumda absorplayıcı seçiminde tercih edilmiştir. Sıvı-gaz oranları genellikle 0.2-0.3 gal/1000 ft³ (27-40 cm³/cm³) aralığındadır. Absorplayıcı madde stokiometrisi, bu miktarda su içeren bir çamurun katı madde ağırlık yüzdesi veya çözeltinin konsantrasyonunda artma/azalma ile değişir. SO_2 uzaklaştırma seviyesini yükseltmek için absorplayıcı madde stokiometrisi arttırılır veya iki sınırlı faktöre baş vurulur:

- * SO_2 uzaklaştırma esas alındığında, absorplayıcı madde ve uzaklaştırma maliyetleri arttığından absorplayıcı maddeden yararlanma azalır.
- * Çözelti içinde absorplayıcı maddenin çözülebilirliğinde veya bir çamur içindeki absorplayıcı madde katıların ağırlık yüzdesinde bir limite varılır.

Bu sınırlamaları önlemenin bir yolu, ya sprey dryer'da çöken veya partikül toplama ünitesinde toplanan malzemeyi absorplayıcı madde besleme tankına geri devretmektir. Bu, artan absorplayıcı madde kullanma avantajı demektir. Ek olarak, uçucu küldeki bir miktar alkalinitenin kullanımı için elverişli zaman artabilir.

İkinci metod, sprey kurutucuyu kapalı doyma yöntemi ile daha düşük sıcaklıkta işletmektir. Bu işlem, artan sıvı damlacıkların bekletme süresi ve artan kurutulmuş katı maddelerdeki kalıntı nem seviyesinin her ikisine de etkiler. Doyma yöntemi daraltıldığı için, SO_2 uzaklaştırma oranı ve absorplayıcı maddeden yararlanma genellikle hızla artar.

Sprey kurutucu tasarımı partikül toplama makinesinin seçiminden etkilenebilir. Torba tipi toplayıcılar doğal bir avantaja sahiptirler. Çünkü torba yüzeyinde toplanmış atıktaki reaksiyona girmemiş alkalinite baca

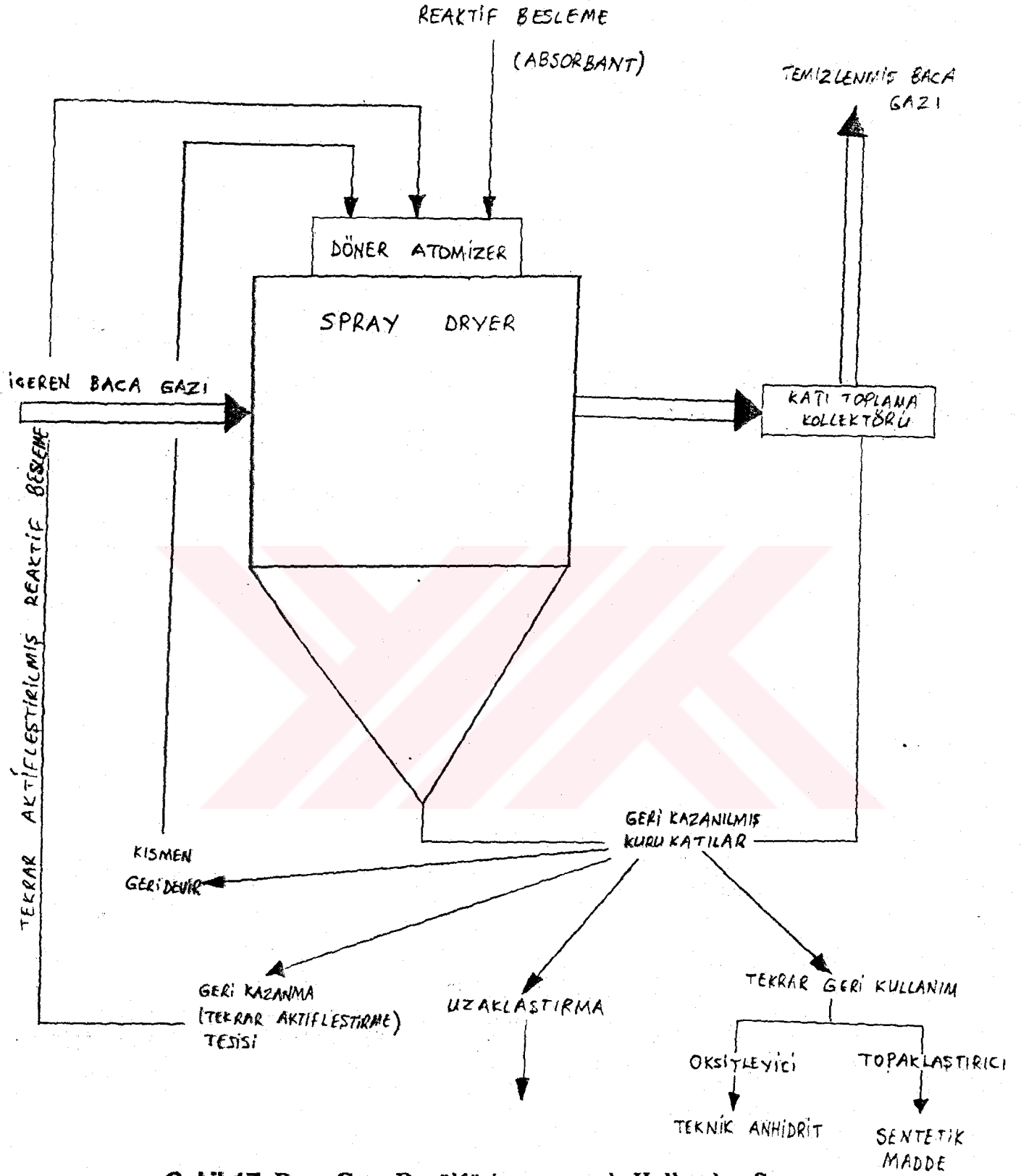
gazı içindeki arta kalan SO_2 ile reaksiyona girebilir. Bazı proses geliştiriciler torba yüzeyleri üzerinde %10 gibi SO_2 uzaklaştırması rapor etmişlerdir. Torba toplayıcı (kollektör) kullanımının bir olumsuz yanı, ıslanmaya (rutubete) karşı kumaş filtre biraz hassas olduğundan, torba filtrenin korunması için doymanın üzerinde bir sınır sıcaklık ($25\sim 35^\circ\text{F} = -4\sim 2^\circ\text{C}$) devam ettirilmelidir. Elektrostatik filtre kollektörleri önemli SO_2 uzaklaştırma başarıları göstermemişlerdir. Ancak, bazı satıcılar elektrostatik filtrenin yoğunlaştırmada daha az hassas olduğunu ve bu nedenle spray kurutucu performansındaki birleşik artış ile doymaya (25°F 'dan daha az) kapalı işletilebileceğini iddia etmektedirler [25]. Spray Dryer'da kullanılan partikül toplama ekipmanlarının rölatif maliyetleri Tablo 23'te verilmiştir.

Tablo 23. Spray Dryer'da Kullanılan Partikül Toplama Ekipmanlarının Rölatif Maliyetleri (Referans Seviye Olarak Kuru Siklon Maliyeti Kullanılmıştır) [25]

Ekipman Tipi	İlk Yatırım Maliyetleri	İşletme Maliyetleri (Bakım dahil)
Siklonlar	1	1
Torbalı Filtreler	4-5	5-6
Spray Yıkayıcılar	1.5-2	4-4.5
Venturi Yıkayıcılar	2	7-8
Darbeli Tip Yıkayıcılar	4-5	2.5-3
Elektrostatik Filtreler	5-6	1

Absorplayıcı madde tipleri arasındaki seçim, geri devirin kullanımı, sıcak havanın kullanımı veya sıcak gaz by-pass ve partikül toplama teçhizatlarının seçimi kullanıldığı yere özel olmaya doğru gitmektedir. Satıcı ve müşteri tercihleri, sistem randıman ihtiyaçları ve yere özel ekonomik faktörler her özel uygulama için sistem tasarımını zorunlu olarak etkileme eğilimindedir [25].

Baca Gazı Desülfürizasyonunda kullanılan Spray Dryer'ın şematik şekli Şekil 17'de verilmiştir.



Şekil 17. Baca Gazı Desülfürizasyonunda Kullanılan Spray Dryer'in Şematik Şekli

BÖLÜM 4

4. DENEYSEL ÇALIŞMA VE BULGULAR

4.1. DENEY DÜZENEGİ

Deneyler 5 numaralı fuel-oil yakan TUBİTAK Marmara Araştırma Merkezi Merkezi Isı Santrali Kazanında gerçekleştirilmiştir. Deneyler sırasında kazan uzun alevde çalışmaktadır. Kazanın çalışma süresi hava sıcaklığına göre ayarlanmakta, 14°C ve üstü havasıcaklıklarında kazan çalışmamaktadır. Söz konusu kazan çıkışı baca gazı ortalama kompozisyonu Tablo 24'te verilmiştir.

Tablo 24. Kazan Çıkışı Ortalama Baca Gazı Kompozisyonu

PARAMETRE	ORTALAMA DEĞER
O ₂	% 5.8 (hacimsel)
CO ₂	% 11.6 (hacimsel)
CO	147 ppm - 183 mg/Nm ³
SO ₂	980 ppm - 1617 mg/Nm ³
NO _x	160 ppm - 226 mg/Nm ³
NO ₂	337ppm - 399 mg/Nm ³
H ₂ O	% 9.24 (hacimsel)
Kurum	284 mg/Nm ³

Çalışma sırasında 0.79 m çaplı NIRO Atomizer Mobile Minor Spray Dryer aleti kullanılmıştır. Kazan ve Spray Dryer Cihazı özellikleri Tablo 25'te verilmiştir.

Tablo 25. Kazan ve Spray Dryer Cihazı Özellikleri**Kazan**

İşletme Basıncı	: 7.5 Atm.
Su Sıcaklığı	: 90-150°C
Isı Kapasitesi	: 2.500.000 kcal/saat
Yakıt Tüketimi	: 200-300 kg/saat
Yakıt Tipi	: 5 veya 6 Numaralı Fuel-oil

Spray Dryer

Toplam Yükseklik	: 1.7 m
İç Çap	: 0.79 m

Döner Tekerlek Atomizer

Uygulanan Hava Basıncı	: 5 - 6 atm.
Disk (Tekerlek) Çapı	: 5 cm
Disk (Tekerlek) Hızı	: maksimum 40.000 pm
Delik Sayısı	: 24
Dikdörtgen Delik Ebadi	: 32 x 64 mm

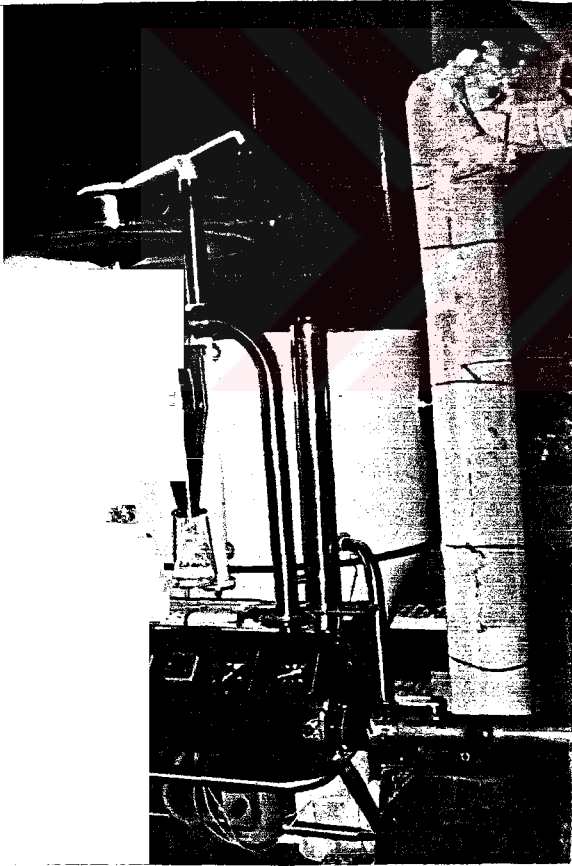
Deneyler sırasında Spray Dryer girişinde baca gazı beslemesi 65 Nm³/saat kapasiteli bir fan yardımıyla olmuştur. Tüm deney ölçümleri 200°C sabit giriş sıcaklığında gerçekleştirilmiş, oluşan katı partiküller Spray Dryer cihazı düzeneğinde yer alan bir siklonun çıkışına yerleştirilen 250 ml'lik erlen vasıtasıyla toplanmıştır.

Hazırlanan sorbentler altı açık 1 lt'lik bir plastik Imhoff konisi içinde çökmemesi için bir karıştırıcı ile karıştırılmış ve minimum 2.5 ml/dak, maksimum 247.5 ml/dak. besleme yapabilen bir peristaltik pompa yardımıyla Spray Dryer içine püskürtülmüştür.

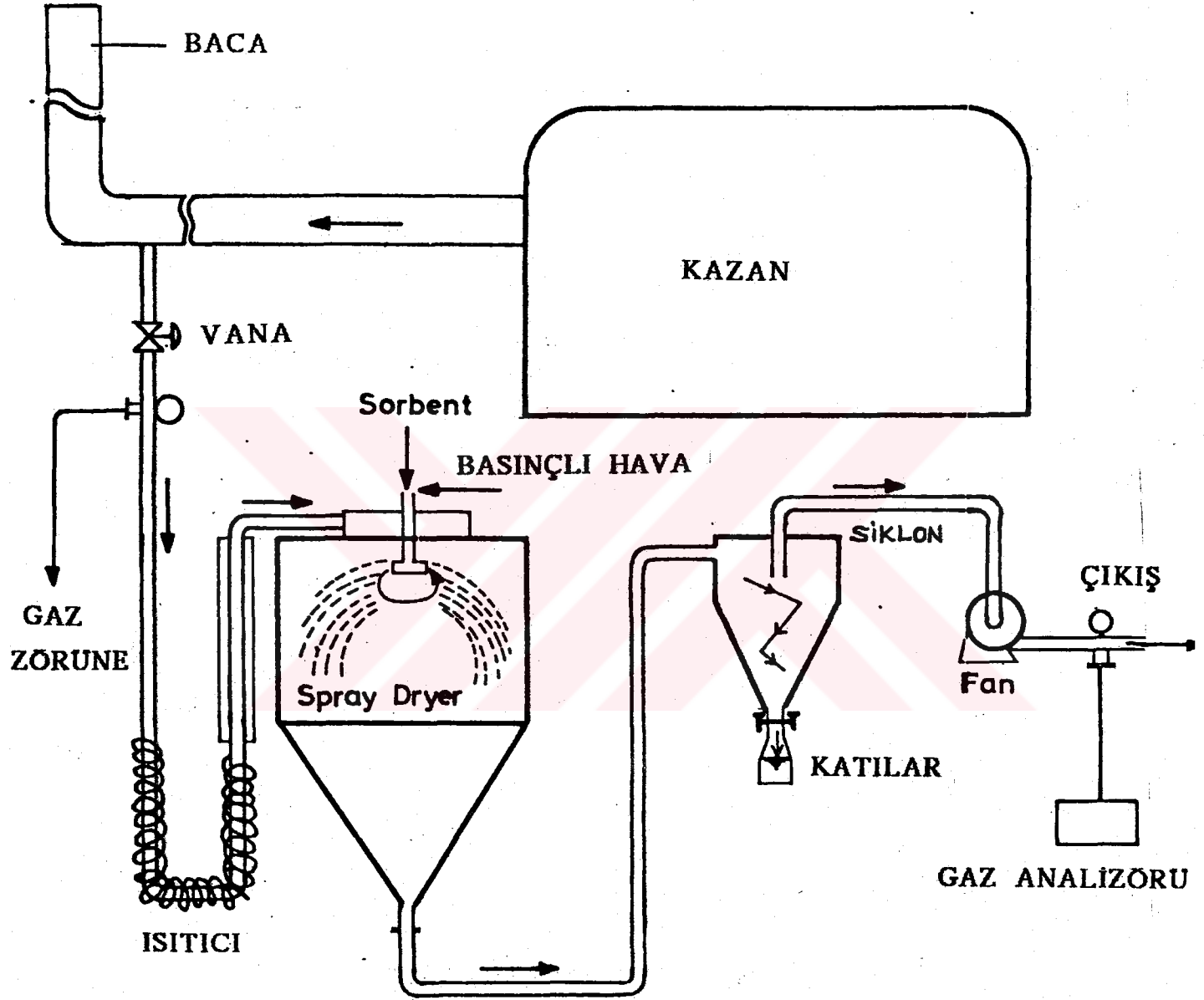
Deneyler için hazırlanan çözeltilerin besleme oranları stokiometrik oranlardan hesaplanmıştır.

Baca gazı Spray Dryer girişi ve çıkışında termometre probu yardımıyla Spray Dryer üzerindeki termostatlar vasıtasıyla direkt olarak okunmuştur. Termostatların ısıtıcı kısmındaki arıza nedeniyle baca gazı, Spray Dryer'a girmeden önce giriş borusu üzerine sarılan ısıtıcı teller yardımıyla ısıtılarak 200°C'lik sabit giriş sıcaklığı sağlanmıştır. Baca gazı girişi bir vana yardımıyla kontrol edilmiştir.

Spray Dyer'a giriş ve çıkış borusu üzerinde baca gazı ölçümü yapmak için birer küçük delik açılmış ve buradan sabit debide çekilen baca gazı BINOS Baca Gazı Ölçüm Cihazları yardımıyla hassas bir şekilde ölçülmüştür. Söz konusu deney düzeneğinin fotoğrafları Şekil 18'de, şematik şekli ise Şekil 19'da verilmiştir.



Şekil 18. Deney Düzeneğinin İki Değişik Görünüşü
(Besleme Kısım Hariç)



Şekil 19. Deney Düzeneği Şematik Şekli

4.2. DENEYDE KULLANILAN SORBENTLER

4.2.1. Trona

Bir çift tuz olan tabii soda (TRONA) sodyum minerallerinden biri olup kimyasal formülü $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ 'dur. Saf numuneler renksiz ve şeffaf olup griden sarımsı kahveye kadar değişir. Sertliği 2.5-3 mors ölçeği, özgül ağırlığı 2.14'tür. Asitte köpürür, suda çok kolay çözülür. Isıtılınca soda külü (Na_2CO_3), H_2O ve CO_2 verir. Saf Trona % 70 soda külü içerir. Soda külünün kimyasal bakımdan sulu, susuz asit türleri, fiziksel bakımdan hafif, yoğun türleri vardır. Dünyada birçok yerde tabii soda (Trona) oluşumu bulunmakla birlikte, bunların çoğunda konsantrasyon yetersiz veya değişik Na mineralleri ihtiva ettiklerinden işletme yapılmamaktadır. İşletilebilir bir yatakta % 90 Trona bulunması gerekir.

Trona'nın oluşumu şu şekilde olmaktadır:

Na_2CO_3 mineralleri volkan patlaması sırasında mağmadan lavlar ve tüflerle birlikte direkt olarak volkan patlamasının son safhası olan Fümerol safhasında yüzeye çıkarlar. Karasal ortama yüzey ve yeraltı sularıyla eritilerek taşınır. Orada da uygun ortam şartları haiz olunca yataklanır veya sodyum sadik feldispatların bozuşması ile, CO_2 'in göl sularındaki algler ve bakterilerden veya atmosferden temin edilmesi ile ortamın pH'nının 12'nin üzerine çıkması ile soda yataklanmaları gerçekleşebilir.

Dünyada bilinen en büyük Trona yatağı, ABD'nde güneybatı Wayoming'de Green River havzasıdır. Bu havzanın genişliği 177 km, genişliği 133 km olup 40 ayrı trona seviyesi mevcuttur. Trona seviyelerinin kalınlıkları birkaç cm'den birkaç metreye değişmekte olup 25 Trona seviyesi ekonomik olarak işletilebilir özelliği sahiptir.

Trona % 10'dan az NaCl ve Na_2SO_4 içerir.

Dünyada ABD dışında bilinen çeşitli yerlerde tabii soda (Trona) kaynakları, özellikle Afrika'da Kenya, Tanzanya, Bostuana, Etopya, Çat, Nijerya, Güney Afrika ve Uruguay'da bulunmaktadır. Bu ülkelerden

yalnızca Kenya'da Magadi gölünden ticari olarak üretim yapılmaktadır. Ayrıca Meksika'da da ticari üretim yapıldığı bilinmektedir.

Bunların dışında Türkiye, Sovyet Rusya, Hindistan, Pakistan, Kanada ve Çin'de tabii kaynaklar bulunmakta olup bunlardan Çin'de Mançurya bölgesinde bulunan yataktan üretim yapılmaktadır.

Tronadan elde edilen soda külü günümüzde sanayinin çok çeşitli kollarında (cam sanayii, kimya sanayii, kağıt sanayii, sabun ve deterjan sanayii vs.) ve giderek artan miktarlar kullanılmaktadır. Dünyada tüketilen soda külünün yaklaşık % 50'sinden fazlası Cam sanayiinde kullanılmaktadır. Ayrıca kimya sanayii, pulp ve kağıt, sabun ve deterjan, su arıtımı, ziraat, sondaj çamuru, emaye, gıda sanayii, deri sanayii, metal arıtma, parfümeri, tekstil vs. gibi alanlarda soda külü (Na_2CO_3) kullanılmaktadır.

Tronadan elde edilen doğal soda külünün maliyetinin solvey yöntemiyle elde edilen soda külüne oranla çok daha düşük olmasına paralel olarak doğal soda külünün fiyatı, sentetik soda külüne oranla oldukça düşüktür.

Trona mostra vermediğinden ara riski en yüksek cevherdir. Dünya gömülü Trona yatakları diğer madencilik faaliyetleri sırasında ortaya çıkmıştır. Aramalar genelde Jeokimyasal metotlarla olup sondajlı faaliyetlerle sürdürülür.

Türkiye'de 1979 yılında MTA Genel Müdürlüğü tarafından Beypazarı'nda doğal soda (Trona) yatağı bulunmuştur. 200 milyon ton görünür olmak üzere 240 milyon ton görünür + muhtemel Trona rezervi tesbit edilmiştir [31]. Beypazarı Tronasının Kimyasal Bileşimi Teknik Soda Külü ile birlikte Tablo 26'da verilmiştir.

Tablo 26. Beypazarı Tronası ve Teknik Soda Külünün Kimyasal Bileşimi (ağırlıkça) [32]

BİLEŞİM	Trona Çözeltisi (%)	Teknik Soda Külü (%)
NaHCO ₃	33.65	-----
Na ₂ CO ₃	44.87	99.41
H ₂ O	16.52	-----
Na ₂ SO ₄	0.34	0.02
NaCl	0.04	0.25
Safsızlıklar	4.58	-----

Desülfürizasyon çalışmalarında soda kullanımını sınırlayan tek faktör sodanın daha pahalı bir arıtıcı olmasıdır. Ancak doğal sodanın bulunması durumunda desülfürizasyon proseslerinde soda kullanımı ekonomik olmaktadır [28], [33]. Tabii sodanın bu amaçla kullanılması durumunda en ekonomik yaklaşım, ya sodanın baca gazı içine kuru olarak püskürtülmesi ve torba filtrelerde tutulması, yada püskürtmeli kurutucularda baca gazı ile temas ettirilmesidir. Bu gibi sistemlerde 150-200°C dolayında SO₂ ile aktif soda çok hızlı bir şekilde reaksiyona girebilmektedir [32], [34], [35].

% 3'lük Trona

Tronanın ağırlıkça yüzdesine bağlı olarak giriş SO₂ değerine göre stokiometriden yararlanarak yapılan besleme Tablo 27'de verilmiştir.

Tablo 27. Deneyde Kullanılan % 3'lük Trona Çözeltisi

Pompa Devir Adedi	Na/S Oranı	Besleme (ml/dak)
12	2.0	30.29
15	2.5	37.86
18	3.0	45.44
21	3.5	53.01
24	4.0	60.58
36	6.0	90.87
61	10	151.45
73	12	181.74
91	15	227.18

% 5'lik Trona

Tronanin ağırlıkça yüzdesine bağlı olarak giriş SO_2 değerine göre stokiometriden yararlanarak yapılan besleme Tablo 28'de verilmiştir.

Tablo 28. Deneyde Kullanılan % 5'lik Trona Çözeltisi

Pompa Devir Adedi	Na/S Oranı	Besleme (ml/dak)
8	2.0	19.98
10	2.5	24.98
12	3.0	29.97
14	3.5	34.96
16	4.0	39.96
24	6.0	59.94
40	10	99.9
48	12	119.88
60	15	149.85

% 10'luk Trona

Tronanin ağırlıkça yüzdesine bağlı olarak giriş SO_2 değerine göre stokiometriden yararlanarak yapılan besleme Tablo 29'da verilmiştir.

Tablo 29. Deneyde Kullanılan % 10'luk Trona Çözeltisi

Pompa Devir Adedi	Na/S Oranı	Besleme (ml/dak)
4	2.0	9.58
5	2.5	11.97
6	3.0	14.37
7	3.5	16.76
8	4.0	19.16
12	6.0	28.74
20	10	47.9
25	12.5	59.88
30	15	71.85
35	17.5	83.83

% 15'lik Trona

Tronanin ağırlıkça yüzdesine bağlı olarak giriş SO_2 değerine göre stokiometriden yararlanarak yapılan besleme Tablo 30'da verilmiştir.

Tablo 30. Deneyde Kullanılan % 15'lik Trona Çözeltisi

Pompa Devir Adedi	Na/S Oranı	Besleme (ml/dak)
4	3.0	6.13
5	4.0	7.67
6	5.0	9.20
7	6.0	10.73
8	7.0	12.27
9	8.0	24.52
11	10.0	30.65
13	12.0	36.78
16	15.0	45.98
18	17.0	52.11
16	20.0	61.30

4.2.2. Na_2CO_3

Soda külü olarak da bilinen Na_2CO_3 'ın atom ağırlığı 106'dır. Yoğunluğu 2.53 gr/cm^3 , sudaki çözünürlüğü (20°C 'de) $21.8 \text{ gr/100 gr su}$ olup Mersin Soda Sanayii'nden temin edilmiştir.

% 3'lük Na_2CO_3

Sodyum karbonatın ağırlıkça yüzdesine bağlı olarak giriş SO_2 değerine göre stokiometriden yararlanarak yapılan besleme Tablo 31'de verilmiştir.

Tablo 31. Deneyde Kullanılan % 3'lük Na_2CO_3 Çözeltisi

Pompa Devir Adedi	Na/S Oranı	Besleme (ml/dak)
12	2.0	30.29
15	2.5	37.86
18	3.0	45.44
21	3.5	53.01
24	4.0	60.58
36	6.0	90.87
61	10	151.45
73	12	181.74
91	15	227.18

% 5'lik Na_2CO_3

Sodyum karbonatın ağırlıkça yüzdesine bağlı olarak giriş SO_2 değerine göre stokiometriden yararlanarak yapılan besleme Tablo 32'de verilmiştir.

Tablo 32. Deneyde Kullanılan % 5'lik Na_2CO_3 Çözeltisi

Pompa Devir Adedi	Na/S Oranı	Besleme (ml/dak)
10	2.0	23.89
12	2.5	29.86
14	3.0	35.84
16	3.5	41.81
19	4.0	47.78
29	6.0	71.67
48	10	119.45
57	12	143.34
72	15	179.18
81	17	203.07

% 10'luk Na_2CO_3

Sodyum karbonatın ağırlıkça yüzdesine bağlı olarak giriş SO_2 değerine göre stokiometriden yararlanarak yapılan besleme Tablo 33'te verilmiştir.

Tablo 33. Deneyde Kullanılan % 10'luk Na_2CO_3 Çözeltisi

Pompa Devir Adedi	Na/S Oranı	Besleme (ml/dak)
7	2.0	16.45
8	2.5	20.56
10	3.0	24.68
12	3.5	28.79
13	4.0	32.90
19	6.0	49.35
33	10	82.25
41	12.5	102.81
49	15	123.38
58	17.5	143.94

% 15'lik Na_2CO_3

Sodyum karbonatın ağırlıkça yüzdesine bağlı olarak giriş SO_2 değerine göre stokiometriden yararlanarak yapılan besleme Tablo 34'de verilmiştir.

Tablo 34. Deneyde Kullanılan % 15'lik Na_2CO_3 Çözeltisi

Pompa Devir Adedi	Na/S Oranı	Besleme (ml/dak)
4	3.0	12.11
6	4.0	14.66
7	5.0	18.33
9	6.0	21.99
10	7.0	25.66
12	8.0	29.32
15	10	36.65
18	12	43.98
22	15	54.98
25	17	62.31

4.2.3. NaHCO_3

Nahcolite olarak da bilinen NaHCO_3 'ın atom ağırlığı 84'tür. Yoğunluğu 2.16 gr/cm^3 , sudaki çözünürlüğü (20°C 'de) 9.6 gr/100 gr su olup Mersin Soda Sanayii'nden temin edilmiştir.

% 3'lük NaHCO_3

Sodyum bikarbonatın ağırlıkça yüzdesine bağlı olarak giriş SO_2 değerine göre stokiometriden yararlanarak yapılan besleme Tablo 35'de verilmiştir.

Tablo 35. Deneyde Kullanılan % 3'lük NaHCO_3 Çözeltisi

Pompa Devir Adedi	Na/S Oranı	Besleme (ml/dak)
17	2.0	42.46
22	2.5	53.08
26	3.0	63.69
30	3.5	74.31
34	4.0	84.92
51	6.0	127.38
85	10	212.30
99	12	254.76

% 5'lik NaHCO_3

Sodyum bikarbonatın ağırlıkça yüzdesine bağlı olarak giriş SO_2 değerine göre stokiometriden yararlanarak yapılan besleme Tablo 36'da verilmiştir.

Tablo 36. Deneyde Kullanılan % 5'lik NaHCO_3 Çözeltisi

Pompa Devir Adedi	Na/S Oranı	Besleme (ml/dak)
10	2.0	24.99
13	2.5	31.24
15	3.0	37.49
18	3.5	43.73
20	4.0	49.98
30	6.0	74.97
50	10	124.95
60	12	149.94

% 10'luk NaHCO_3

Sodyum bikarbonatın ağırlıkça yüzdesine bağlı olarak giriş SO_2 değerine göre stokiometriden yararlanarak yapılan besleme Tablo 37'de verilmiştir.

Tablo 37. Deneyde Kullanılan % 10'luk NaHCO_3 Çözeltisi

Pompa Devir Adedi	Na/S Oranı	Besleme (ml/dak)
5	2.0	12.03
6	2.5	15.04
8	3.0	18.05
9	3.5	21.05
10	4.0	24.06
15	6.0	36.09
25	10	60.15
31	12.5	75.19
38	15	90.23
42	17.5	105.26

4.2.4. $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Sönmüş kireç olarak da bilinen $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 'ın atom ağırlığı 74'tür. Yoğunluğu 2.24 gr/cm^3 , sudaki çözünürlüğü (20°C 'de) $0.16 \text{ gr/100 gr su}$ olup Bartın'dan temin edilmiştir.

% 3'lük $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Kalsiyum hidroksitin ağırlıkça yüzdesine bağlı olarak giriş SO_2 değerine göre stokiometriden yararlanarak yapılan besleme Tablo 38'de verilmiştir.

Tablo 38. Deneyde Kullanılan % 3'lük $\text{Ca}(\text{OH})_2$ Çözeltisi

Pompa Devir Adedi	Ca/S Oranı	Besleme (ml/dak)
8	1	19.5
16	2	39.1
24	3	58.5
32	4	78.0
48	6	117.0
80	10	195.0
96	12	234.0

% 5'lik $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Kalsiyum hidroksitin ağırlıkça yüzdesine bağlı olarak giriş SO_2 değerine göre stokiometriden yararlanarak yapılan besleme Tablo 39'da verilmiştir.

Tablo 39. Deneyde Kullanılan % 5'lik $\text{Ca}(\text{OH})_2$ Çözeltisi

Pompa Devir Adedi	Ca/S Oranı	Besleme (ml/dak)
5	1	11.6
10	2	23.2
15	3	38.8
20	4	46.4
30	6	69.6
40	8	92.8
50	10	116.0
60	12	139.2
90	15	174.0

% 10'luk Ca(OH)_2

Kalsiyum hidroksitin ağırlıkça yüzdesine bağlı olarak giriş SO_2 değerine göre stokiometriden yararlanarak yapılan besleme Tablo 40'da verilmiştir.

Tablo 40. Deneyde Kullanılan % 10'luk Ca(OH)_2 Çözeltisi

Pompa Devir Adedi	Ca/S Oranı	Besleme (ml/dak)
3	1	5.75
5	2	11.50
8	3	17.25
10	4	23.00
15	6	34.50
25	10	57.50
30	12	69.00
38	15	86.25

4.2.5. CaCO_3

Jips olarak da bilinen CaCO_3 'ün atom ağırlığı 100'dür. Yoğunluğu 2.93 gr/cm^3 'tür. Suda çözünmeyen CaCO_3 , $< 10 \mu\text{m}$ boyutunda Esen Ltd. Şti'nden temin edilmiştir.

% 3'lük CaCO_3

Kalsiyum karbonatın ağırlıkça yüzdesine bağlı olarak giriş SO_2 değerine göre stokiometriden yararlanarak yapılan besleme Tablo 41'de verilmiştir.

Tablo 41. Deneyde Kullanılan % 3'lük CaCO_3 Çözeltisi

Pompa Devir Adedi	Ca/S Oranı	Besleme (ml/dak)
11	1	26.87
22	2	50.05
33	3	80.62
44	4	107.49
55	6	161.24
66	10	268.73

% 5'lik CaCO_3

Kalsiyum karbonatın ağırlıkça yüzdesine bağlı olarak giriş SO_2 değerine göre stokiometriden yararlanarak yapılan besleme Tablo 42'de verilmiştir.

Tablo 42. Deneyde Kullanılan % 5'lik CaCO_3 Çözeltisi

Pompa Devir Adedi	Ca/S Oranı	Besleme (ml/dak)
6	1	15.81
12	2	31.62
18	3	47.43
24	4	63.24
36	6	94.86
48	8	126.48
60	10	158.10
72	12	186.72
90	15	237.15

% 10'luk CaCO_3

Kalsiyum karbonatın ağırlıkça yüzdesine bağlı olarak giriş SO_2 değerine göre stokiometriden yararlanarak yapılan besleme Tablo 43'de verilmiştir.

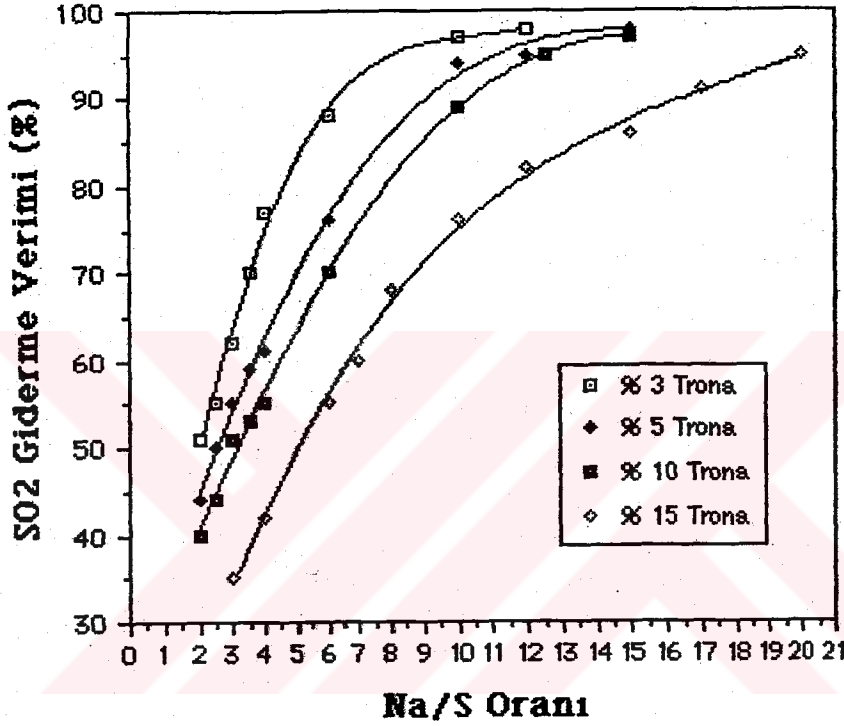
Tablo 43. Deneyde Kullanılan % 10'luk CaCO_3 Çözeltisi

Pompa Devir Adedi	Ca/S Oranı	Besleme (ml/dak)
3	1	7.61
6	2	15.22
9	3	22.83
12	4	30.44
18	6	45.66
30	10	76.10
36	12	91.32
45	15	114.15
54	17	129.37
60	20	152.20

4.3. DENEYSEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRİLMESİ

4.3.1. Trona'lı Deneyler

% 3'lük, % 5'lik, % 10'luk ve % 15'lik sentetik Trona çözeltisi ile Sprey Dryer'da kuru absorplama deneyleri yapılmış ve Na/S oranına bağlı olarak SO₂ giderme verimleri Şekil 18'de verilmiştir.

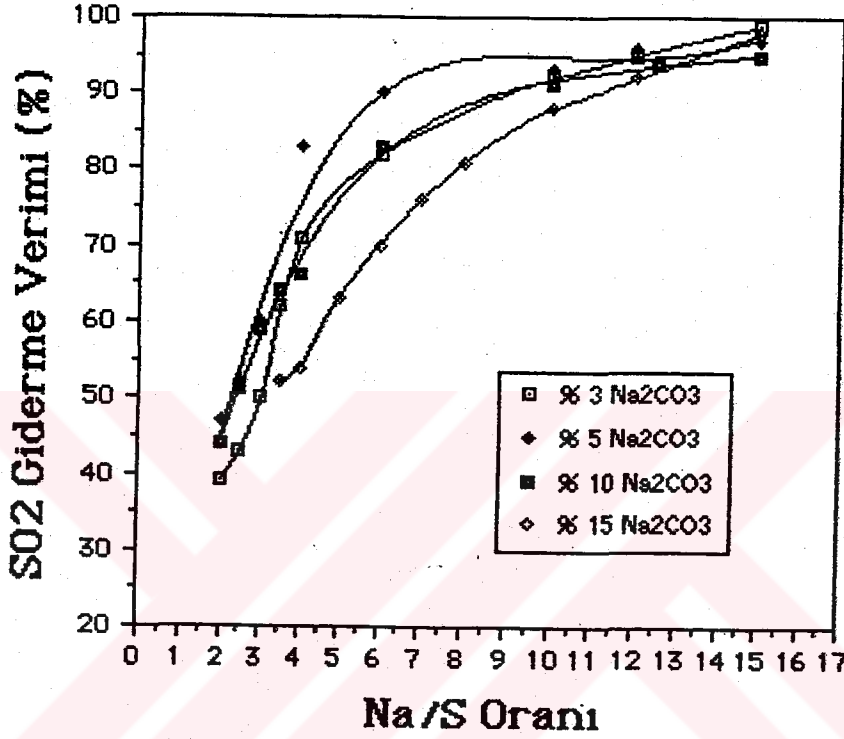


Şekil 18. Trona'lı Deney Sonuçları

Şekil 18'e göre düşük Trona çözeltilerinde SO₂ giderme verimi daha yüksek olup Na/S oranı arttıkça SO₂ giderme verimi de artmaktadır. Düşük yüzdeli Trona çözeltilerinde Na/S oranı 10'u geçtikten sonra SO₂ giderme veriminde fazla bir artış olmamaktadır. Özellikle % 3'lük Trona çözeltisi bütün Na/S oranlarında diğer çözeltilerden daha yüksek SO₂ giderme verimi sağlamıştır.

4.3.2. Na_2CO_3 'lı Deneyler

% 3'lük, % 5'lik, % 10'luk ve % 15'lik Na_2CO_3 çözeltisi ile Sprey Dryer'da kuru absorplama deneyleri yapılmış ve Na/S oranına bağlı olarak SO_2 giderme verimleri Şekil 19'da verilmiştir.

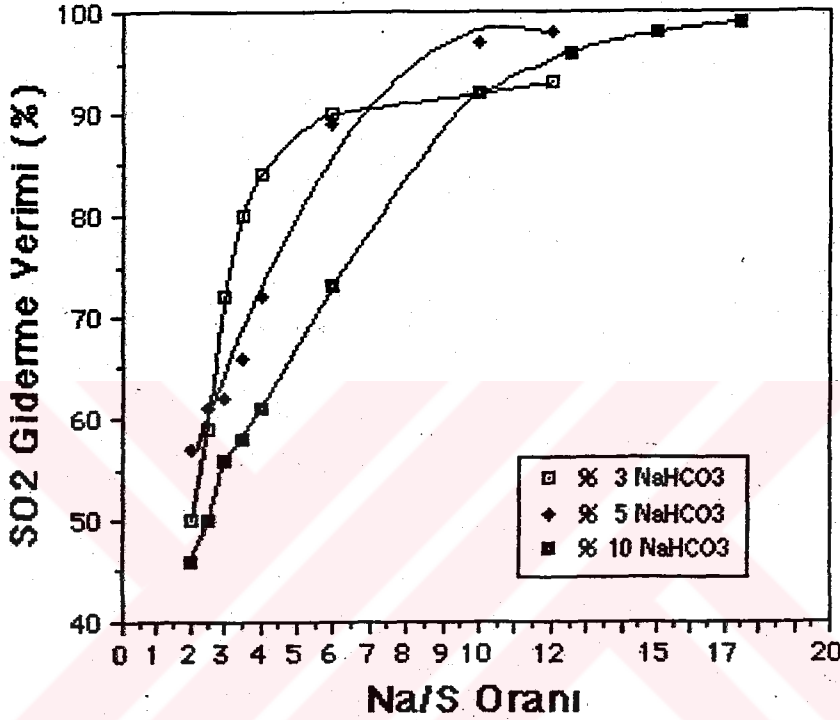


Şekil 19. Na_2CO_3 'lı Deney Sonuçları

Şekil 19'a göre, düşük Na/S oranlarında % 3, % 5 ve % 10'luk Na_2CO_3 çözeltilerinin SO_2 giderme verimlerinde fazla bir fark görülmemektedir. Na/S oranı 3.5'tan sonra en yüksek SO_2 giderme verimi % 3'lük çözeltide, en düşük giderme verimi % 15'lik çözeltide olmaktadır. % 5'lik ve % 10'luk çözeltiler Na/S oranı 4'ten sonra hemen hemen aynı SO_2 giderme verimini vermişlerdir. Dikkati çeken diğer bir nokta ise, Na/S oranı 12'den sonra % 3'lük Na_2CO_3 çözeltisinin SO_2 giderme veriminin diğerlerinden daha düşük hale gelmesi ve aynı çözeltinin Na/S oranı 8 ile 10 arasında SO_2 giderme veriminde artış olmamasıdır.

4.3.3. NaHCO_3 'lı Deneyler

% 3'lük, % 5'lik ve % 10'luk NaHCO_3 çözeltisi ile Sprey Dryer'da kuru absorplama deneyleri yapılmış ve Na/S oranına bağlı olarak SO_2 giderme verimleri Şekil 20'de verilmiştir.

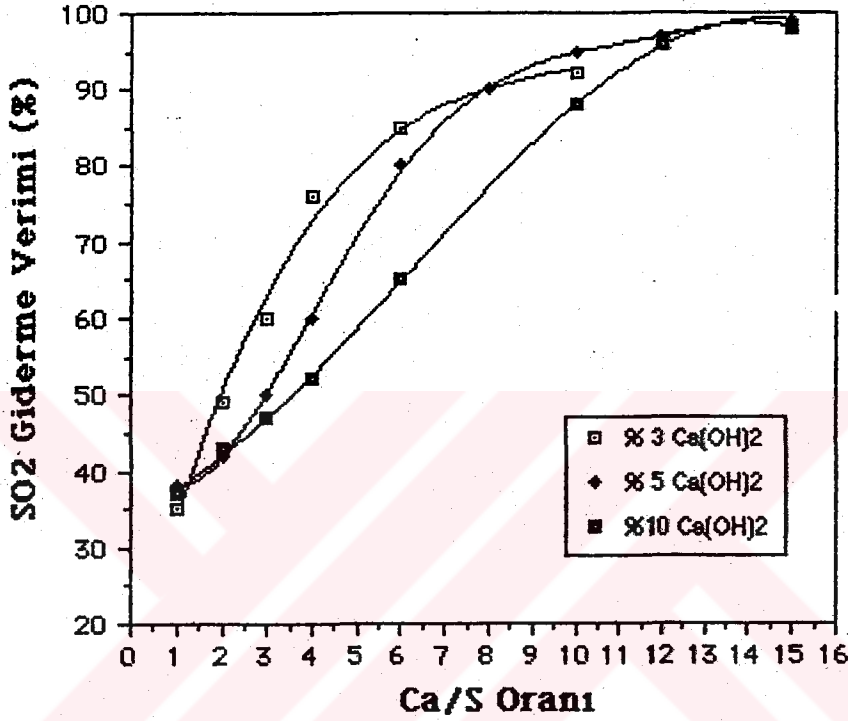


Şekil 20. NaHCO_3 'lı Deney Sonuçları

Şekil 20'ye göre, % 3'lük NaHCO_3 çözeltisi Na/S oranı 3-6 arasında diğer çözeltilerden daha SO_2 giderme verimine sahipken 6-10 arasında fazla bir giderme verimi göstermemekte, 10'dan sonra ise hemen hemen sabit kalarak diğerlerinden daha düşük değerler vermektedir. Na/S oranı 7-12 arasında en yüksek SO_2 giderme verimi % 5'lik NaHCO_3 çözeltisinde görülmektedir. Na/S oranı 12'den sonra ise tüm çözeltilerin SO_2 giderme verimleri birbirlerine yaklaşmaktadır. % 5'lik ve % 10'luk çözeltilerin mukayesesinde, % 5'lik çözelti tüm Na/S oranlarında % 10 çözeltilerden daha iyi SO_2 giderme verimi göstermektedir.

4.3.3. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 'li Deneyler

% 3'lük, % 5'lik ve % 10'luk $\text{Ca}(\text{OH})_2$ çözeltisi ile Sprey Dryer'da kuru absorplama deneyleri yapılmış ve Ca/S oranına bağlı olarak SO_2 giderme verimleri Şekil 21'de verilmiştir.

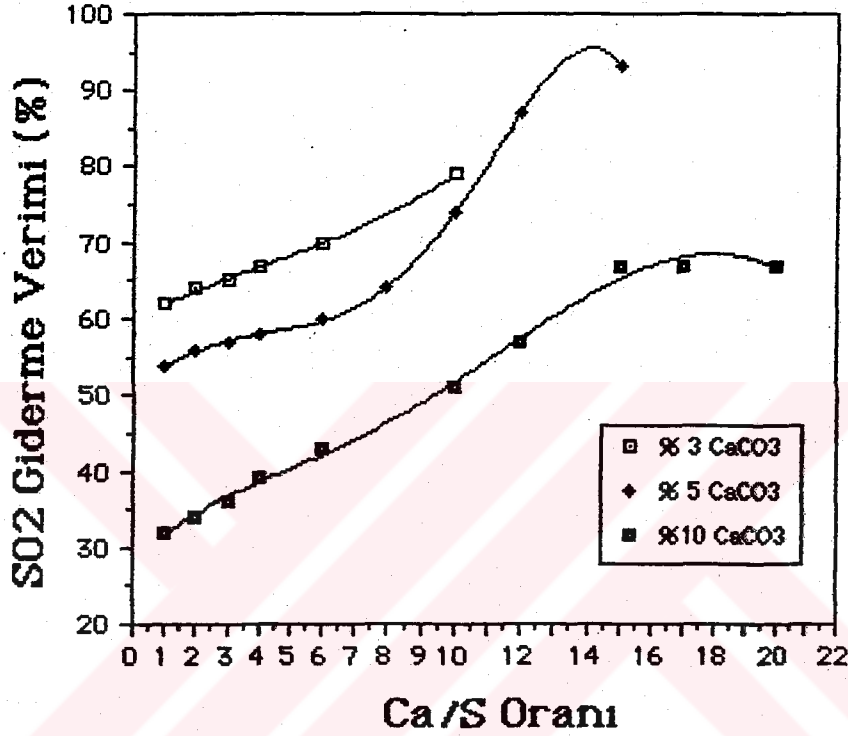


Şekil 21. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ Deney Sonuçları

Şekil 21'e göre, Ca/S oranı 2-8 arasında en iyi SO_2 giderme verimi % 3'lük çözeltide görülmektedir. Ca/S oranı 8'den sonra % 3'lük çözeltide SO_2 giderme verimi diğer çözeltilere göre azalmaktadır. Ca/S oranı arttıkça SO_2 giderme verimi artmakta, ancak Ca/S oranı 12'den sonra fazla bir artış olmamaktadır. % 3'lük ve % 5'lik çözeltiler nisbeten birbirine yakın sonuçlar verirken % 10'luk çözelti ancak Ca/S oranı 10'dan sonra diğer çözeltilerle yakın sonuçlar vermekte, düşük Ca/S oranlarında fazla verimli olmamaktadır.

4.3.5. CaCO_3 'lı Deneyler

% 3'lük, % 5'lik ve % 10'luk CaCO_3 çözeltisi ile Spray Dryer'da kuru absorplama deneyleri yapılmış ve Ca/S oranına bağlı olarak SO_2 giderme verimleri Şekil 22'de verilmiştir.



Şekil 22. CaCO_3 'lı Deney Sonuçları

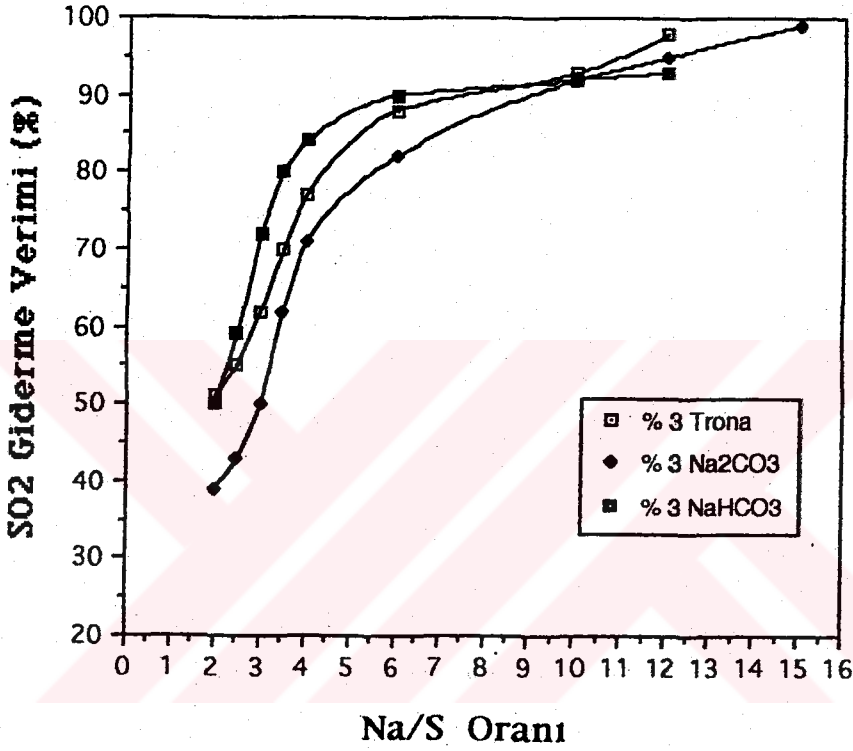
Şekil 22'ye göre, Ca/S oranı 6'ya kadar tüm çözeltiler hemen hemen doğrusal ve birbirine paralel olarak grafik vermekte % 3'lük ve % 5'lik çözeltilerin SO_2 giderme verimleri arasında fazla bir fark olmazken % 10'luk çözelti Ca/S oranı 18'e kadar yükseltirse bile ancak % 67 SO_2 giderme verimi vermektedir. % 5'lik çözeltinin Ca/S oranı 8'den sonra SO_2 giderme verimi hızlı bir şekilde artmakta, Ca/S oranı 11-16 arasında en yüksek SO_2 giderme verimini % 5'lik çözelti vermektedir.

4.4. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

Spray Dryer'da kullanılan çözeltilerden sodyumlu ve kalsiyumlu sorbentler SO_2 giderme verimleri açısından kendi aralarında birbirleriyle mukayese edilmiş ve sonuçlar aşağıda verilmiştir:

% 3'lük Sodyumlu Çözeltilerin Mukayesesi

% 3'lük Sodyumlu çözeltilerin değişen Na/S oranına karşılık SO_2 giderme verimleri Şekil 23'te verilmiştir.

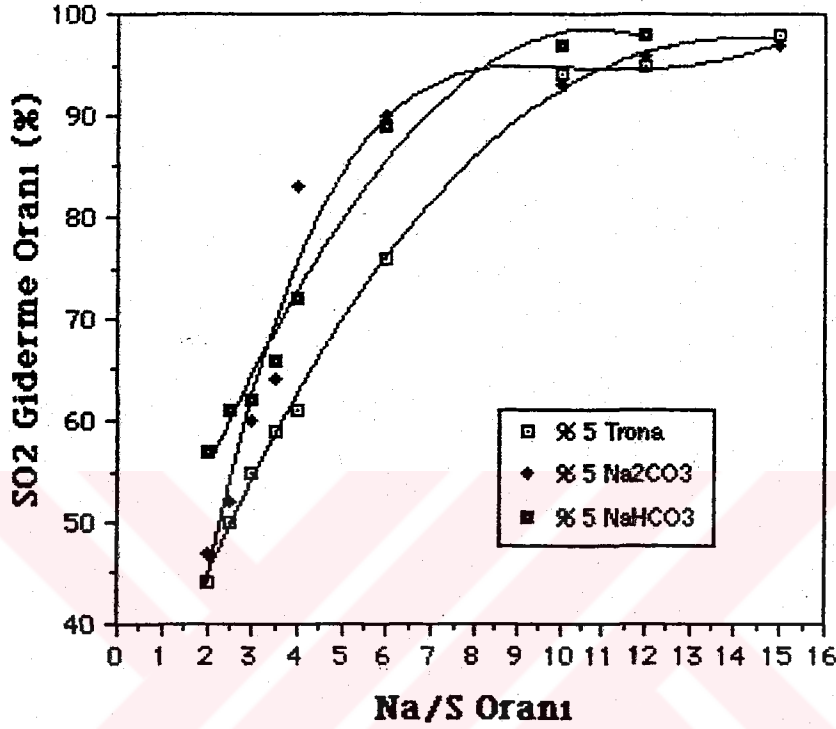


Şekil 23. % 3'lük Sodyumlu Çözeltilerin Na/S Oranına Bağlı Olarak SO_2 Giderme Verimlerinin Mukayesesi

Şekil 23'e göre, % 3'lük sodyumlu çözeltilerin Na/S oranı 2-4 arasında SO_2 giderme verimleri doğrusala yakın ve hızlı bir artış göstermektedir. En yüksek SO_2 giderme verimi NaHCO_3 'ta görülmekte, daha sonra Trona ve en son olarak da Na_2CO_3 gelmektedir. Na/S oranı 10'da tüm çözeltiler % 90'ın üzerinde SO_2 giderimi vermekte ve tek bir noktada çakışmaktadır. Na/S oranı 10'dan sonra NaHCO_3 'ın SO_2 giderme verimi hemen hemen sabitleşmekte, buna karşılık Na_2CO_3 ve Trona'nın giderme verimleri Na/S oranı arttıkça % 100'e yaklaşmaktadır.

% 5'lik Sodyumlu Çözeltilerin Mukayesesi

% 5'lik Sodyumlu çözeltilerin değişen Na/S oranına karşılık SO_2 giderme verimleri Şekil 24'te verilmiştir.

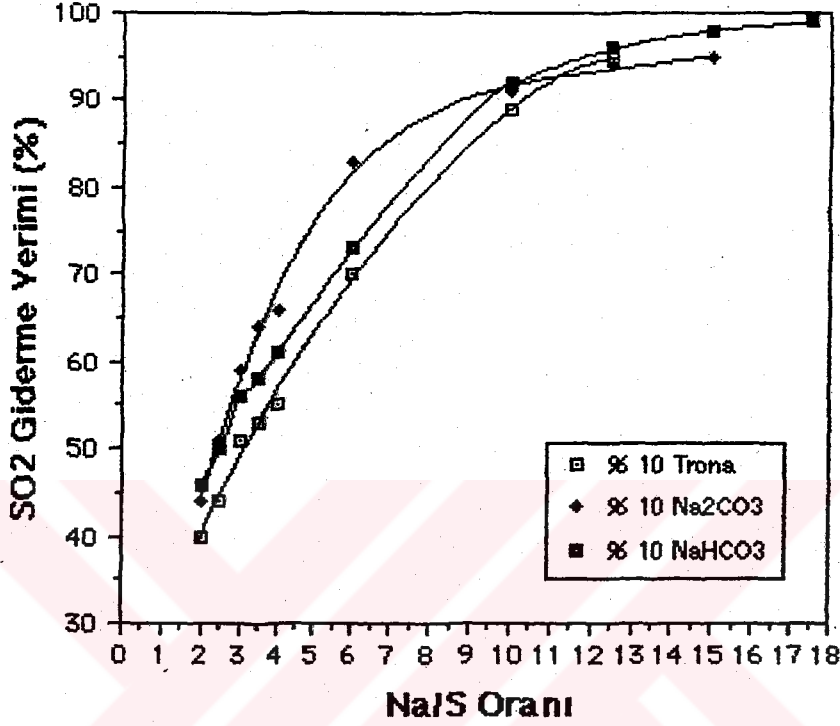


Şekil 24. % 5'lik Sodyumlu Çözeltilerin Na/S Oranına Bağlı Olarak SO_2 Giderme Verimlerinin Mukayesesi

Şekil 24'e göre, Na/S oranı 2-3.5 arasında en yüksek SO_2 giderme verimi NaHCO_3 'ta görülmekte, ancak 3.5'tan sonra 8'e kadar Na_2CO_3 diğerlerinden daha iyi sonuçlar vermektedir. Na_2CO_3 , Na/S oranı 8'den sonra yaklaşık % 95 sabit SO_2 giderimi göstermektedir. Diğer çözeltilerden daha düşük sonuçlar veren Trona, Na/S oranı 10'dan sonra NaHCO_3 ve Na_2CO_3 'a çok yakın değerler vermektedir. NaHCO_3 ve Trona Na/S oranı 10'a kadar birbirine paralel ve yaklaşık % 10 farklı SO_2 giderme verimi göstermekte, ancak Na/S oranı 12'den sonra tüm çözeltilerin SO_2 giderme verimleri birbirlerine yakın olmaktadır.

% 10'luk Sodyumlu Çözeltilerin Mukayesesi

% 10'luk Sodyumlu çözeltilerin değişen Na/S oranına karşılık SO_2 giderme verimleri Şekil 25'te verilmiştir.

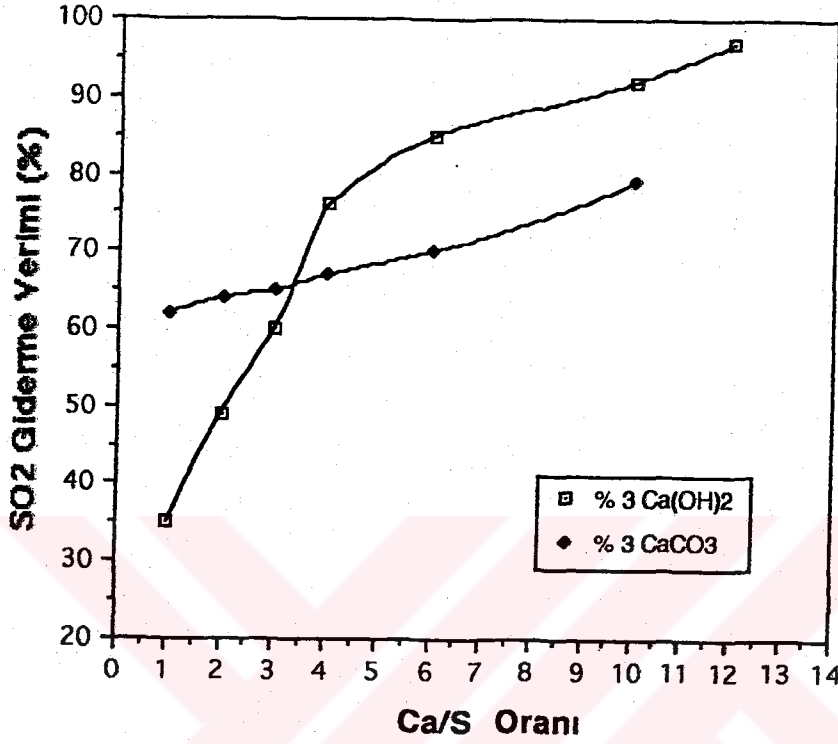


Şekil 25. % 10'luk Sodyumlu Çözeltilerin Na/S Oranına Bağlı Olarak SO_2 Giderme Verimlerinin Mukayesesi

Şekil 25'e göre, tüm çözeltilerin Na/S oranı 2-6 arasında SO_2 giderme verimi artışları birbirlerine paralel ve yaklaşık doğrusal şekildedir. En yüksek giderme verimini Na_2CO_3 göstermekte, Trona çözeltisi NaHCO_3 'a yakın değerler vermektedir. Ancak Na/S oranı 10'dan sonra Na_2CO_3 çözeltisi diğerlerinden daha düşük sonuçlar vermektedir. Na/S oranı 10'dan sonra tüm çözeltilerin SO_2 giderme verimleri hemen hemen birbirlerine yakın olup % 90'ın üzerindedir. Na/S oranının 10'dan sonra artırılmasının verim üzerinde çok büyük bir etkisi olmamaktadır. Trona çözeltisinin SO_2 giderme verimi NaHCO_3 'a çok yakın çıkmaktadır.

% 3'lük Calsiyumlu Çözeltilerin Mukayesesi

% 3'lük Calsiyumlu çözeltilerin değişen Ca/S oranına karşılık SO₂ giderme verimleri Şekil 26'da verilmiştir.

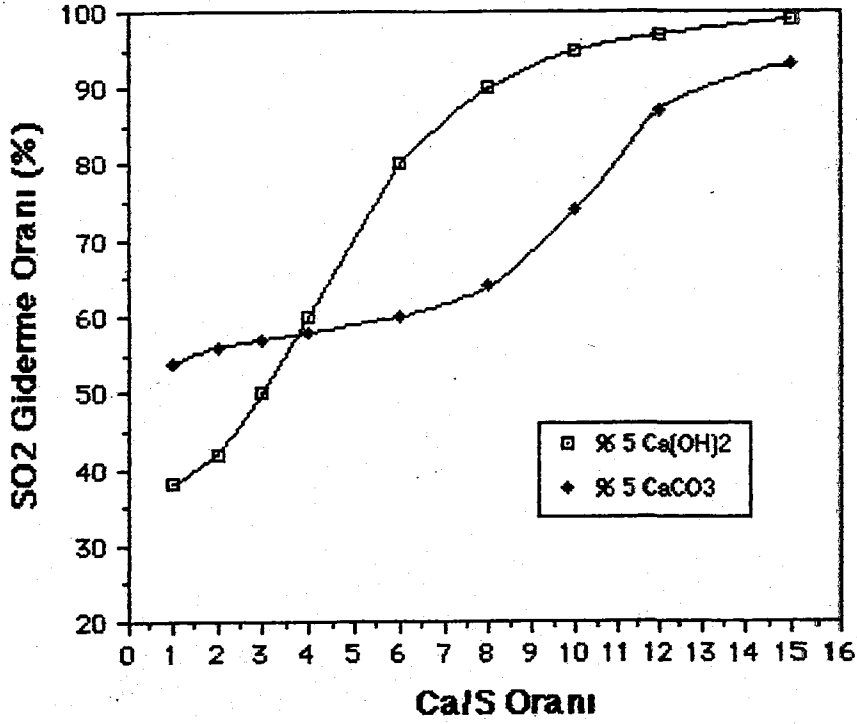


Şekil 26. % 3'lük Calsiyumlu Çözeltilerin Ca/S Oranına Bağlı Olarak SO₂ Giderme Verimlerinin Mukayesesi

Şekil 26'e göre, % 3'lük Ca(OH)₂ çözeltisi CaCO₃ çözeltisinden Ca/S oranı 3.5'tan sonra daima daha iyi SO₂ giderme verimi vermektedir. CaCO₃'ün SO₂ giderme verimi Ca/S oranının artırılması ile fazla artmamaktadır. CaCO₃ Ca/S oranı 3'e kadar Ca(OH)₂'ten daha iyi SO₂ arıtma verimi göstermektedir.

% 5'lik Calsiyumlu Çözeltilerin Mukayesesi

% 5'lik Calsiyumlu çözeltilerin değişen Ca/S oranına karşılık SO₂ giderme verimleri Şekil 27'de verilmiştir.

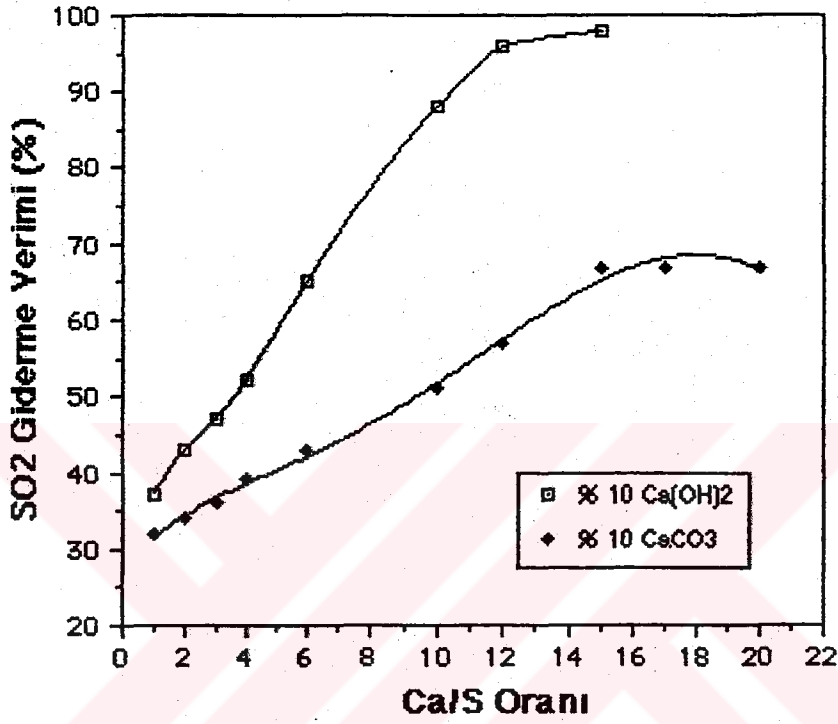


Şekil 27. % 5'lik Calsiyumlu Çözeltilerin Ca/S Oranına Bağlı Olarak SO₂ Giderme Verimlerinin Mukayesesi

Şekil 27'ye göre, CaCO₃ çözeltisi Ca(OH)₂ çözeltisinden Ca/S oranı 4'e kadar daha iyi SO₂ giderme verimi vermektedir. Ca/S oranı 4'ün üzerinde Ca(OH)₂ daima CaCO₃'tan daha iyi SO₂ gidermektedir. Ca(OH)₂ için Ca/S oranının 4'ten 6'ya çıkarılması verimde % 20'lik artışa neden olmaktadır. Yine Ca(OH)₂ için, Ca/S oranı 10'dan sonra SO₂ giderme verimi pek artmamakta ve % 95'in üzerinde hemen hemen doğrusal hale gelmektedir. CaCO₃'ın SO₂ giderme verimi Ca/S oranı 6'da % 60 iken, Ca/S oranının arttırılması ile Ca/S oranı 12 olduğunda % 90'a yaklaşmaktadır.

% 10'luk Calsiyumlu Cözeltilerin Mukayesesi

% 10'luk Calsiyumlu cözeltilerin değişen Ca/S oranına karşılık SO₂ giderme verimleri şekil 28'de verilmiştir.



şekil 28. % 10'luk Calsiyumlu Cözeltilerin Ca/S Oranına Bağlı Olarak SO₂ Giderme Verimlerinin Mukayesesi

şekil 28'e göre, Ca(OH)₂ Ca/S oranının her değerinde CaCO₃'tan çok daha iyi SO₂ giderme verimine sahiptir. Ca/S oranı 4'ten sonra SO₂ giderme verimleri arasındaki fark çok açılmakta CaCO₃ ile Ca/S oranı 17'de ancak % 68'lere gelebilirken, Ca(OH)₂ ile Ca/S oranı 10'da % 90'a yakın SO₂ giderimi sağlanmaktadır. Ca/S oranı 12'den sonra Ca/S oranının artırılmasının SO₂ giderme verimi üzerinde fazla bir etkisi olmamaktadır.

BÖLÜM 5

5. GENEL SONUÇLAR

Baca gazındaki SO_2 'nin alkali çözeltiler kullanılarak püskürtmeli kurutucuda (Spray Dryer'da) tutulması, yaş sistem çalışan baca gazı arıtım proseslerine göre daha düşük yatırım maliyeti gerektirmesi, katı ürün elde edilmesi, tıkanma, erozyon, korozyon problemlerinin azlığı ve işletme kolaylıkları nedeniyle önem kazanmıştır. Bu çalışmada 5 numaralı fuel-oil yakan bir yakma kazanından kaynaklanan SO_2 'nin pilot ölçekli bir püskürtmeli kurutucuda (spray dryer'da) sabit giriş sıcaklığında (200°C 'de) giderilmesi sırasında tabii soda (trona)'nın etkinliği çeşitli hacimde çözeltiler kullanılmak suretiyle saptanmaya çalışılmıştır. Doğal soda (trona)'nın esas maddeleri olan Na_2CO_3 , NaHCO_3 'ün; ıslak arıtıcılarda da kullanılan $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ve CaCO_3 'ün de çeşitli hacimde çözeltileri spray dryer'da kullanılarak Trona'nın bunlara göre durumu tespit edilmeye çalışılmıştır. Buna göre:

1- Deney sonuçları Trona'nın baca gazı desülfürizasyonunda büyük bir etkinlikle kullanılabileceğini göstermektedir. Ankara-Beypazarı'nda bulunan Trona bu amaçla kullanılabilir.

2- Spray Dryer'da Trona çözeltisinin hacimsel yüzdesinin azaltılmasıyla SO_2 giderme verimi artmaktadır. Ancak, çözeltideki suyun artması sonucu bu suyu buharlaştırmak için gerekecek spray dryer kule yüksekliği artmakta ve partikül toplama cihazına gidiş borusunda yoğunlaşan su boruyu tıkamaktadır. Buna ilaveten arıtılmış baca gazı sıcaklığı çok düşmekte ve baca gazının atmosfere verilmeden önce ısıtılması gerekmektedir.

3- Na/S oranının artırılması tüm çözeltiler için verimi artırıcı bir etki yapmakta ancak, bu değerin 10'u aşması durumunda verimde hızlı bir artış gözlenmemektedir.

4- Na/S değeri 10 olduğunda % 3, % 5 ve % 10'luk Trona çözeltilerinde % 90 SO₂ giderme verimi elde edilmektedir.

5- % 3'lük ve % 10'luk çözeltilerde Trona çözeltisi Spray Dryer'da NaHCO₃ çözeltisinin SO₂ giderme verimine yakın değerler vermektedir.

5- Kalsiyumlu maddeler Spray Dryer'da sodyumlu maddeler kadar etkili olamamaktadır. Ancak, Ca(OH)₂ SO₂ giderme verimi açısından sodyumlu sorbentlere yakın değerler vermektedir.



K A Y N A K L A R

1. Hava Kirliliği Okulu, Kimya Müh. Odası, 5-8 Kasım 1990
2. Air Pollution, K. Wark and C.F. Warner, Harper and Row Publishers, N.Y., London, 1976.
3. Hava Kirliliğinin ve Kontrolünün Esasları, A.Müezzinoğlu, D.E.Ü., İzmir 1987.
4. Türkiye'nin Bugünü ve Gelecekteki Enerji Durumu, E.N. Aybar, R. Saral, H.Fikret, Dünya Enerji Konferansı, Türk Milli Komitesi, İzmir 1986.
5. Briquetting of Konya Ermenek Lignite of Turkey, H.Akgün, O.Kural, E.Ekinci, Fuel Processing Technology, 22 ,pg. 87-95, 1989.
6. Buhar Kazanlarının Isıl Hesaplamaları, K.Onat, O.F. Genceli, A. Arısoy, Denklem Matbaası, İstanbul 1988.
7. Hava Kalitesinin Korunması Yönetmeliği, Resmi Gazete, Sayı:19269, 2 Kasım 1986.
8. Hava Kirlenmesi ve Kontrol Tekniği, O.Borat, M. Balcı, A. Sürmen, Teknik Eğitim Vakfı, İstanbul 1992.
9. Aliğa özelinde Ülkemizde Termik Santraller ve Çevre, Çevre Mühendisleri Derneği, Ankara Nisan 1992.
10. Türkiye'nin Enerji Altyapısı ve Hava Kirliliği, A. Durmaz, Uluslararası Yanmadan Kaynaklanan Hava Kirliliğinin Kontrolü Sempozyumu, sf. 197-235, Ankara Eylül 1987.

11. Yakma Kökenli Kükürt Oksit ve Azot Oksit Gazlarının Birincil ve İkincil Kontrol Yöntemleri ve Bireysel/Birlikte Giderme Teknolojilerinin Karşılaştırılması, S.Kaytakoğlu, T. Döğeroğlu, S. Kara, Yanma ve Hava Kirliliği Kontrolü Sempozyumu, Ankara 10-12 Haziran 1991.

12. Hava Kalitesinin Korunmasında Seramik Tesislerin Rolü, T. Döğeroğlu, Dördüncü Uluslararası Seramik Teknik Kongre ve Sergisi, Sf. 263-273, İstanbul 10-14 Aralık 1990.

13. Baca Gazı Analizi ile Kazanlarda Yakıt Ekonomisinin Sağlanması, S.Kara, TMMOB Kimya Müh. Odası İstanbul Temsilciliği, Bursa İl Temsilciliği, Bursa, Çağnılı Tebliğ (basılmamıştır), 24 sayfa, 20 Ekim 1988.

14. A Prototype Burner for NO_x/SO_2 Control, R.A.Lisauskas, D.C. Itse, C.C. Masser and A.R.Abele, CEP, pg. 51-56, November 1985.

15. An Investigation of the Mechanism of Flue Gas Desulphurization by in duct dry Sorbent Injection, M.R. Stouffer, H.Yoon, F.P. Burke, Ind. Eng. Chem. Res. 28. (1), pg. 20-27, 1989.

16. Retrofit SO_2 and NO_x Control Technologies for Coal Fired Power Plants, M.J. Miller, Environmental Progress. 5, (3), pg. 171-177, 1986.

17. Baca Gazı Desülfürizasyon Proseslerinin Genel Değerlendirilmesi, G.Doğu, Y. Ercan, A.Durmaz, M.Çulfaz, Yanma ve Hava Kirliliği Kontrolü Sempozyumu, Ankara 10-12 Haziran 1991.

18. Handbook of Air Pollution Technology, S.Calvert and H.M. Englund, Wiley-Interscience Publication, New York, 1984.

19. Cleaning up NO_x Emissions (Part 4), R. Mc Innes and M.B. van Wormer, Chem. Engineering, pg. 130-135, 1990.

20. Regenerative Rauchgasentschwefelung nach dem Wellman-Lord-Verfahren, U. Neumann, VDI-Berichte, Nr. 495, 1984.

21. Simultane Trockene Schwefeldioxidsorption und Katalytische Stickoxid-Reduction in Einem Wirbelschicht Reaktor, R.L. Schmitt, Dissertation, Fakultät für Chemie der Technischen Universität Karlsruhe, BRD, s. 178, 1990.

22. Process for Lowering NO_x Emissions in Flue-Gas, M. Schrod, J. Semel and R. Steiner, Chem. Ing. Tech., 57, pg. 717-727, 1985.

23. Verfahren und Anlagen zur kombinierten SO_2 -/ NO_x -Minderung, G. Haessler und P. Fuchs, Special Anwenderreport Rauchgasreinigung, VDI-Verlag, Düsseldorf, 21-27, 1987.

24. Entwicklung von Technisch-Wirtschaftlichen Strategien für Emissionsminderungsmaßnahmen für Schwefeldioxid in Baden-Württemberg, Projekt Europäisches Forschungszentrum für Massnahmen zur Luftreinhaltung (PEF), KfK-PEF 13, s. 375, April 1987.

25. Spray Drying Handbook, K. Masters, 4th. ed., John Wiley and Sons, New York, 1985.

26. An Investigation of the Mechanism of Flue Gas Desulphurization by in duct dry Sorbent Injection, M.R. Stouffer, H. Yoon, F.P. Burke, Ind. Eng. Chem. Res. 28. (1), pg. 20-27, 1989.

27. The Evaluation and Status of Flue Gas Desulphurization Systems, EPRI Report Cs-3322, 1984.

28. Economic Evaluation of FGD Systems, Stearns Catalytic Corp., Vol. 4, EPRI Report Cs 3342, 1985.

29. Püskürtmeli Kurutucuda Kükürt Dioksit Tutulması, G. Doğu, G. Ölmez ve T. Doğu, Yanma ve Hava Kirliliği Kontrolü Sempozyumu, Ankara 11-12 Haziran 1991.

30. Duman Gazlarından SO_x ve NO_x 'lerin Birlikte Temizlenmesi, O. Kıncay, G. Temir, Yanma ve Hava Kirliliği Kontrolü Sempozyumu, Ankara 11-12 Haziran 1991.
31. Trona (Tabii Soda), Tanımı, Pazar Durumu, Türkiye Ekonomisine Katkısı ve Bu Konuda MTA'nın Yaptığı Çalışmalar, İ.Arslan, Y.Suludere, MTA-50. yıl Sempozyumu Bildirileri, Ankara 1985.
32. SO_2/NO_x Removal From Hot Flue Gases By Trona Suspension In A Spray Dryer, H.Yüzer, H. Okutan, T.Gözmen, E. Ekinci, 1991.
33. SO_2 Removal Using Dry Sodium Compounds, E.A. Samuel, D.A. Furlong, AIChE Symp. Ser., 77, (211), pg. 54-57, 1981.
34. Effect of Pore Structure on the Mechanism of SO_2 Sorption on Activated Soda, T.Doğu, Frontiers in Chemical Reaction Engineering, VII., pg. 152-162, Ed. Doraiswamy, L.K. ve Meshelkar, R.A., John Wiley and Sons, 1984.
35. Mechanism of SO_2 Scrubbing with Trona Solution in a Spray Dryer, G.Doğu, Ç.Uçar, 40. Kanada Kimya Mühendisliği Kongresi, Chem. Solutions for the Third Millenium, Lalifax, Canada, July 1990.
36. Kinetics of Flue Gas Desulphurization at Low Temperature: Nonideal Surface Adsorption Model, A.Irabien, F. Cortabiitarte and M.I. Ortiz, Chemical Engineering Science, Vol. 47, No. 7, pg. 1533-1543, 1992.
37. Limestone Based Spray Dry Scrubbing of SO_2 , A.M. Strömberg, H.T. Karlsson, Chemical Engineering Science, Vol. 43, No. 8, pg. 2095-2102, 1988.
38. Scrubbing of SO_2 with Trona Solution in a Spray Drier, G.Doğu, Ç.Uçar, T.Doğu, G.Gürüz, A.Durmaz, Y.Ercan, The Canadian Journal of Chemical Engineering, Vol. 70, August 1992.

39. The Significance of Fly Ash in Wet-dry Scrubbing of SO_2 , T.Petersen, H.T. Karlsson, *Chem. Eng. Technol.*, Vol. 11, pg. 298-305, 1988.
40. Tentative Modelling of Spray-dry Scrubbing of SO_2 , H.T. Karlsson, J.Klingspor, *Chem. Eng. Technol.*, Vol. 10, pg. 104-112, 1987.
41. An Analysis of Sulphur Control Strategies for the Oil Shale Industry, K.A. Daum, M.F. Massoglia, A.D. Shendrikar, *Journal of the Air Pollution Control Association*, Vol. 32, No.4, April 1982.
42. Removal of NO_x and SO_2 from Flue Gas by Peracid Solutions, D.Littlejohn, S.G. Chang, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 29, pg. 1420-1424, 1990.
43. Use of Ferrous Chelates of SH Containing Amino Acids and Peptides for the Removal of NO_x and SO_2 from Flue Gas, S.G.Chang, D.Littlejohn, D.K.Liu, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 27, pg. 2156-2161, 1988.
44. Activated Wet-Dry Scrubbing of SO_2 , H.T. Karlsson, J.Klingspor, M.Linne, I. Bjerle, Vol. 33, No.1, January 1983.
45. Limestone Based Spray Dry Scrubbing of SO_2 , A.M.Strömberg, H.J. Karlsson, *Chemical Engineering Science*, Vol. 43, No.8, pg. 2095-2102, 1988.
46. SO_2 Removal from Hot Flue Gases by Lime Suspension Spray in a Tube Reactor, A. Sahar, E. Kehat, *Ind. Eng. Chem. Res.* Vol.30, pg 435-440, 1991.
47. Effects of Recent Operating Experience on the Design of Spray Dryer FGD Systems, A.L. Cannell, M.L. Meadows, *Journal of the Air Pollution Control association*, Vol, 35, No.7, July 1990.

48. Combined SO₂ and NO_x Removal By Means of Dry Sorbent Injection, D.Helfritch, S. Bortz, R. Beittel, P.Bergman, B.Toole-O'neil, Environmental Progress, Vol. 11, No.1, February 1992.

49. Reduction of Gaseous Pollutant Emissions from Liquid Fuel Flames, J.A. Kozinski, R.I.L. Guthrie, International Journal of Energy.Environment.Economics, Vol. 1, pg. 81-93, 1991.

50. Air Pollution: The Emissions the regulations and the controls, J.P. Tomany, American Elsevier Publishing Co., 1975.

51. Industrial Air Pollution Control, K.Noll, J.Duncan, ann Arbor SciencePublishes Ins., 1975.

52. Modelling the Spray Absorption Process for SO₂ Removal, J.L. Getter, H.L. Sehlton, Journal of the Air Pollution Control Association, Vol. 29, No. 12, December 1979.

53. Wellman-Lord Process for Flue Gas Desulphurization, Davy McKee Ag, May 1987.

54. Termik Santrallarda Baca Gazı Kirliliği ve Önlenmesi, Fizik Mühendisliği 4.Bilimsel ve Teknik Kurultayı, Ankara Şubat 1992.

55. Control of SO Emissions by Dry Sorbent Injection, J.T.Yeh, R.J. Demski, J.I. Jourbert, Flue Gas Desulphurization American Chemical Society, 1982.

56. Performance of Soda Ash-Lime Sorbents In A Small-Scale Spray Dryer, J.M.Markussen and H.W. Pennline, 82nd. AWMA Annual Meeting Anaheim, California, June 25-30,1989.

57. An Experimerimental Study On Spray Dry Scrubbing, J.Klingspar, Doctoral Dissertation, Department of Chemical Engineering II Lund Institute of Technology-Sweden, 1986.

58. Modeling of Simultaneous SO_2 and NO_x Collection In a Spray Dryer: Using a Lime Slurry with Inorganic Deliquescent Additives, C.S. Yuan and M.J. Rood, 83rd Annual Meeting Exhibition Pittsburgh, Pennsylvania, June 24-29, 1990.

59. Design of Waste Management Systems for Calcium Spray Dryer FGD Technology, A.P. Klimmek, A.G. Eklund, G.W. Dawson, D.M. Golden, Tenth Symposium on Flue Gas Desulphurization Atlanta, Georgia, November, 18-21, 1986.

60. Microcomputer Aided Calculations of Parameters for Spray Dryer Operation, J.T. Yeh, D.F. Gyorke, H.W. Pennline and C.J. Drummond, 78th. Annual Meeting of the Air Pollution Control Association Detroit, Michigan, June 16-21, 1985.

61. Flue Gas Desulphurization by Spray Dryer Absorption - a Flexible and World-Wide Applicable Technology, K. Felsvang, China Enviro 86, Beijing, China, Nov. 5-10, 1986.

62. Spray Dryer FGD Experience Jay-Niro Installations, J.R. Donnelly, S. Wilson, L.P. Matis, R. Eriksen, R.D. Emerson, J.C. Fooks, EPA/EPRI 9th Symposium on Flue Gas Desulphurization Cincinnati, Ohio, June 4-7, 1985.

63. Limestone Spray Drying Absorption for SO_2 Control, E. Jons, K. Felsvang, R. Madhok, EPA/EPRI 10th symposium on FGD, Atlanta, Georgia, Nov. 17-21, 1986.

64. New Developments in Spray Dryer Absorption of Household Incinerator Flue Gas, J.T. Moller, K.K. Nielsen, E. Jons, International Recycling Congress, Berlin, 29-31 October 1986.

65. Cleaning of Waste Incinerator Flue Gases by Niro Atomizer Spray Dryer Absorption System, J.T. Moller, Danish Pollution Control Technology Symposium Taipei, Taiwan, October 1986.

66. Meeting Powder Specifications Through Correct Spray Dryer Design Selection, K. Masters, Symposium: Selection and Use of Solids Drying Equipment Institution of Chemical Engineers, Manchester, United Kingdom, January 1989.

67. Flue Gas Desulphurization Spray Dryer Process, EPA Summary Report, September 1982.

68. Technology for Controlling Emissions from Power Plants Fired with Fossil Fuel, EPA Economic and Technical Review Report EPS 3-AP-81-3, Canada, April 1981.

ÖZGEÇMİŞ

Aslen Kahramanmaraş'lı olan Bülent İlhan GONCALOĞLU 1968 yılında İstanbul'da doğmuştur. İlköğretimini Hoca İshak Efendi İlkokulu'nda, ortaokulu Hasköy Lisesi'nde okumuştur. Lise öğrenimini İstanbul Şehremini Lisesi'nde 1985 yılında tamamlamıştır. Aynı yıl girdiği İstanbul Teknik Üniversitesi İnşaat Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü'nü 1989 yılında bitirmiştir. 1990 yılında Yıldız Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü Çevre Bilimleri Anabilim Dalında Araştırma Görevlisi olarak çalışmaya başlamıştır. Aynı yıl ,Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Anabilim Dalı, Çevre Programında Yüksek Lisans öğrenimine başlamıştır. Halen Yıldız Teknik Üniversitesi İnşaat Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü Çevre Bilimleri Anabilim Dalında Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktadır.