

164515

**FOSİL YAKIT KULLANIMINDAN KAYNAKLANAN
KÜKÜRT DİOKSİT EMİSYONUNUN KALSİYUM
BAZLI SÜSPANSİYONLARLA GİDERİLMESİ**

S.Eren Öcal

Doktora Tezi

Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Ağustos – 2002

"Bu tez çalışması Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonunca kabul edilen 990227 nolu proje kapsamında desteklenmiştir."

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

S.Eren Öcal'ın Fosil Yakıt Kullanımından Kaynaklanan Kükürtdioksit Emisyonunun Kalsiyum Bazlı Süspansiyonlarla Giderilmesi başlıklı Kimya Mühendisliği Anabilim Dalındaki, Doktora tezi 29.08.2002 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı)	: Doç. Dr. Süleyman Kaytakoğlu	
Üye	: Prof.Dr.M.Rıza Altıokka	
Üye	: Prof.Dr. Ercengiz Yıldırım	

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 11.09.2002. tarih ve 31/2... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü
Prof. Dr. Orhan ÖZER
Fen Bilimleri Enstitüsü
MÜDÜRÜ

ÖZET

Doktora Tezi

FOSİL YAKIT KULLANIMINDAN KAYNAKLANAN KÜKÜRT DİOKSİT EMİSYONUNUN KALSIYUM BAZLI SÜSPANSİYONLARLA GİDERİLMESİ

S.EREN ÖCAL

Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Süleyman Kaytakoğlu
2002, 186 sayfa

Bu çalışmada, SO₂ içeren hava, kabarcıklı bir kolon reaktördeki 3 lt hacimli sulu CaO veya CaCO₃ süspansiyonları ile atmosferik basınçta absorplanmıştır. Ayrıca değişik derişimlerde sisteme katalizör olarak eklenen MnSO₄ ile Adipik asit, Asetik asit ve Sitrik asit gibi organik asitlerinin SO₂ giderim verimine etkileri araştırılmıştır. Absorpsiyon çalışmalarında gaz derişimi, 4000-10000 ppm SO₂, gaz akış hızı, 15-30 lt/dk, süspansiyon derişimi, %5 ve %7,5 ve sıcaklık 25°C ve 50°C aralığında değiştirilmiştir. Absorpsiyon sırasında çıkan gazda SO₂ derişimi ile sistemin pH değeri yerinde olarak ölçülmüş ve belirli sürelerde sistemden sıvı numune alınarak Ca²⁺ analizi yapılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Kükürt Dioksit, Kabarcıklı Kolon Reaktör, Gaz
Absorpsiyonu

ABSTRACT

PhD Thesis

REMOVAL OF SULFUR DIOXIDE EMISSION DUE TO THE USE OF FOSSIL FUEL BY CALCIUM BASED AQUEOUS SUSPENSION

S.EREN ÖCAL

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

Supervisor: Assos. Prof. Süleyman Kaytakoğlu

2002, 186 pages

In this study, gas containing SO₂ in air have been absorbed at atmospheric conditions in a bubble column reactor with aqueous CaO or CaCO₃ suspensions having 3 liters volume. Furthermore, effects of catalyst MnSO₄ and organic acid additions like Adipic Acid, Acetic Acid and Citric Acid were into the system in different quantities on SO₂ removal efficiency were investigated. In absorption studies, gas composition, being in the range of 4000-10000 ppm SO₂, gas flow rate, being in the range of 15 - 30 lt/min, mass fraction of the suspensions, being in the range of 5 - 7,5% and temperature, being in the range of 25°C – 50° C were used. During absorption, flue gas SO₂ composition and system pH measured as on-line and Ca⁺² was analysed in the sample for certain intervals.

Keywords: Sulfur Dioxide, Bubble Column Reactor, Gas Absorption

TEŞEKKÜR

“Fosil Yakıt Kullanımından Kaynaklanan Kükürtdioksit Emisyonu’nun Kalsiyum Bazlı Süspansiyonlarla Giderilmesi” başlıklı bu doktora tezi çalışması Anadolu Üniversitesi Araştırma Fonu Başkanlığı tarafından desteklenmiştir.

Öncelikle çalışmalarım boyunca bana her türlü desteği veren hocam Doç. Dr. Süleyman Kaytakoğlu’na teşekkür ederim.

Sayın Rektörümüz Prof. Dr. Engin Ataç hocamıza projemize vermiş olduğu maddi ve manevi desteklerinden dolayı en içten teşekkürlerimizi sunarım

Bu çalışmanın gerçekleşmesinde tez projesi desteği sağlayan Anadolu Üniversitesi Araştırma Fonu Başkanı ve Rektör Yardımcımız Prof. Dr. Nezh Varcan’a

Çalışmalarım esnasında benden maddi ve manevi desteğini esirgemeyen Prof. Dr. Lale Zor hocama ve

Anadolu Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü personeline,

En içten teşekkürlerimizi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xvi
1. GİRİŞ ve AMAÇ.....	1
1.1. Giriş	1
1.2. Amaç	7
2. GENEL BİLGİLER.....	9
2.1. Kükürt Dioksitin Özellikleri, Kullanım Alanları, Etkileri Ve	
Sınır Değerleri	9
2.1.1. Kükürt oksitlerin özellikleri	9
2.1.2. Sınır değerleri.....	9
2.1.3. Kükürt dioksitin etkileri	12
2.2. Kükürt Dioksit Gazını Kontrol ve Giderme Teknolojileri.....	14
2.2.1. Yakıtlardan kükürt giderimi.....	15
2.2.2. Yanma sırasında kükürt dioksit giderimi.....	16
2.2.3. Baca gazlarından kükürt dioksit giderimi.....	17
2.2.3.1. Kuru yöntemler.....	17
2.2.3.2. Yaş yöntemler	19
2.3. Gaz-Sıvı-Katı Kütle Aktarımının Temelleri.....	25
2.3.1. Film modeli.	26
2.3.2. Yüzey yenileme modeli.....	27
2.4. R(t) ve R Fonksiyonlarının Uygulanması.....	28
2.4.1. Fiziksel gaz absorpsiyonu	28

2.4.2. Kimyasal tepkimeli gaz absorpsiyonu.....	30
2.5. Gaz-Sıvı Tepkime Rejimleri.....	36
2.5.1 Çok yavaş tepkime bölgesi: $\sqrt{M} < 0,02$ (Bölge H).....	36
2.5.2. Yığılma yavaş tepkime bölgesi: $0,02 < \sqrt{M} < 0,3$ (Bölge G).....	38
2.5.3. Orta hızlı tepkime bölgesi: $0,3 < \sqrt{M} < 3$ (Bölge E ve F).....	38
2.5.4. Filmde hızlı tepkime bölgesi: $\sqrt{M} > 3$ (Bölge C ve D).....	39
2.5.4.1. m. dereceden tepkime bölgesi: $3 < \sqrt{M} < E_i/2$	39
2.5.4.2. Genel hızlı tepkime bölgesi: $E_i/2 < \sqrt{M} < 10 E_i$	41
2.5.5. Ani tepkime bölgesi: $\sqrt{M} > 10 E_i$ (Bölge A ve B).....	41
2.5.6. Çözünürlük verilerinden kinetik rejim için ipuçları.....	42
2.5.7. Deneysel yolla kinetik rejimlerin belirlenmesi.....	42
2.6. Gazların Katı Fazın Sıvı Faz İçerisinde Çok Az Çözündüğü Süspansiyonlarda Absorpsiyonu.....	44
2.6.1. Katı fazın sıvı filmi içerisindeki çözünürlüğünün ihmal edilebildiği durum.....	45
2.6.2. Katı fazın sıvı faz filmi içerisindeki çözünürlüğünün önemli olduğu durum.....	48
2.7. Kütle Aktarımına Özgü Parametreler.....	54
2.7.1. Gazların sıvılardaki difüzyon katsayısı.....	54
2.7.2. Gazların sulu elektrolit çözeltilerindeki difüzyon katsayısı.....	55
2.7.3. Gazların ikili karışımlarındaki difüzyon katsayısı.....	56
2.7.4. Gazların sıvılarda çözünürlüğü.....	56
2.7.5. Henry sabitinin sıcaklıkla değişimi.....	57
2.7.6. Kütle aktarım katsayılarının belirlenmesi.....	58
2.7.6.1. Gaz tarafı kütle aktarım katsayısının hesaplanması.....	58
2.7.6.2. Sıvı tarafı kütle aktarım katsayısının hesaplanması.....	59
2.8. Kabarcıklı Kolon Reaktörler.....	61
2.8.1. Kabarcıklı kolon tanımı.....	61
2.8.2. Çalışma şartları.....	63
2.8.3. Çeşitli kabarcıklı kolon tipleri	65
2.8.4. Gaz dağılımı.....	66

2.8.5. Gaz yükselmesi.....	68
2.8.5.1. Ölçüm metodları.....	68
2.8.5.2. Akış rejimleri.....	71
2.8.6. Kabarcık özellikleri.....	75
2.8.6.1. Deneysel teknikler.....	76
2.8.6.2. Kabarcık çapı.....	77
2.8.6.3. Kabarcık yükselme hızı.....	78
2.8.7. Gaz-sıvı arayüzey alanı.....	79
2.8.7.1. Deneysel yüzey alanı tespit metodları.....	80
2.8.7.2. Arayüzey tespitinde kimyasal yöntemlerin karşılaştırılması.	82
2.8.8. Hacimsel kütle aktarım katsayıları.....	87
2.8.8.1. Genel bir bakış.....	87
2.8.8.2. Deneysel ölçüm metodlarına genel bir bakış.....	88
2.8.8.3. Hacimsel kütle aktarım katsayısı hesaplamalarından bazı deneysel çalışmalar.....	93
2.9. Bu Konuda Yapılan Çalışmalar.....	93
2.9.1. Kireçtaşı çözeltilinde SO ₂ absorpsiyonu ve kinetiği çalışmaları..	96
2.9.2. Sülfid oksidasyonu ve tampon çözelti ekleme çalışmaları.....	98
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	101
3.1. Kükürt dioksit Absorpsiyon Çalışması.....	101
3.1.1. Materyal.....	101
3.1.2. Yöntem	103
4.DENEYSEL SONUÇLAR.....	105
4.1 Absorpsiyon Çalışmaları	
4.1.1. CaO ve CaCO ₃ giderim verimi karşılaştırması	105
4.1.2. %5'lik CaO süspansiyonunda çeşitli gaz akış hızlarında başlangıç derişiminin SO ₂ giderim verimine etkisi.....	109
4.1.3. %5'lik CaO süspansiyonunda çeşitli gaz derişimlerinde gaz akış hızının SO ₂ giderim erimine etkisi.....	115
4.1.4. %7.5'lik CaO süspansiyonunda çeşitli gaz akış hızlarında başlangıç	

derişiminin SO ₂ giderim verimine etkisi.....	121
4.1.5. %7.5'lik CaO süspansiyonunda çeşitli gaz derişimlerinde gaz akış hızının SO ₂ giderim verimine etkisi.....	125
4.1.6. MnSO ₄ 'ın SO ₃ ⁻² 'in SO ₄ 'a dönüşümüne ve Adipik asitin sistem verimine etkisi.....	135
4.1.7. Sıcaklığın SO ₂ giderim verimi ve SO ₃ ⁻² 'in SO ₄ 'a dönüşümüne etkisi.....	142
4.1.7.1. Asidik asidin 25°C ve 50°C'de SO ₂ giderimine ve SO ₃ ⁻² 'in SO ₄ 'a dönüşümüne etkisi.....	142
4.1.7.2. Adipik asidin 25°C ve 50°C'de SO ₂ giderimine ve SO ₃ ⁻² 'in SO ₄ ⁻² 'a dönüşümüne etkisi.....	144
4.1.7.3. MnSO ₄ 'ın 25°C ve 50°C'de SO ₂ giderimine ve SO ₃ ⁻² 'in SO ₄ ⁻² 'a dönüşümüne etkisi.....	146
4.1.7.4. Sitrik Asidin'in 25°C ve 50°C'de SO ₂ giderimine ve SO ₃ ⁻² 'in SO ₄ ⁻² 'a dönüşümüne etkisi.....	148
4.1.7.5 İlave edilen kimyasalların maliyet analizi.....	151
5. SONUÇ ve TARTIŞMALAR.....	153
6. KAYNAKLAR.....	155
7. EKLER	
Ek-A Türkiye'deki Termik Santraller ve Çevre Sorunları.....	164
Ek-B Kükürtdioksit'in Sudaki Absorpsiyonu	169
Ek-C Sıvı Tarafı Kütle Aktarım Katsayısının Bulunması.....	174
Ek-D Az çözünen ince parçacıkların süspansiyonunda gaz absorpsiyonuna sayısal bir örnek.....	175
Ek-E Parçacık Boyut Analizleri	178
Ek-F Deneylerde Kullanılan Ham CaCO ₃ 'ün XRF Sonucu	180
Ek-G Çalışmada Yapılan Ca ⁺² Analiz Yöntemi.....	181
Ek-H Sistem Fotoğrafları.....	183

ŞEKİLLER DİZİNİ

1.1. Atmosferdeki kükürt döngüsü; Buradaki rakamlar milyon metrik ton/ yıl cinsindedir.....	6
2.1. Kuru katkı maddelerinin sıcaklığa bağlı olarak SO ₂ absorpsiyonları.....	19
2.2. Sıvı tarafı kütle aktarım modelleri.....	26
2.3. A _(g) + zB _(s) Ürünler _(s) , kimyasal absorpsiyon sistemi için çeşitli kinetik rejimlerde Film modeline göre arayüzeydeki derişim profilleri.....	33
2.4. İkinci mertebe tepkime için artma faktörü grafiğı.....	34
2.5. Kinetik rejimin bulunmasına yarayan şema	34
2.6. İkinci mertebe tepkime için artma faktörü grafiğı ($\sqrt{M} > 3$).....	40
2.7. Gaz-sıvı-katı sistemlerinde katı fazın sıvı filmi içindeki çözünmesinin önemsiz olduğı durum için film teorisine dayalı derişim profilleri.....	46
2.8. Ani tepkimede, katının sıvı filmi içerisindeki çözünmesinin önemli olduğı durum için derişim profilleri.....	48
2.9. A ve B'nin λ , λ' , λ'' üç değışik model için tepkime düzlemi olmak üzere derişim profilleri.....	51
2.10. Basit bir kabarcıklı kolon	62
2.11. Kabarcıklı kolonlarda çalışma şartları.....	63
2.12. Değışikliğe uğratılmış çeşitli kabarcıklı kolon tipleri	65
2.13. Direkt sıvı sirkülasyonlu kabarcıklı kolonlar.....	66
2.14. Statik gaz dağıtıcıları	67
2.15. Jet yardımıyla gaz dağıtma prensibi	67
2.16. Dinamik gaz besleme sistemleri.....	68
2.17. Düşük sıvı yoğunluğu ve gözenekli plakada gaz akış hızına ve kolon çapına bağlı olarak akış bölgeleri.....	72
2.18. Delik ve gözenekli dağıtıcılarda tipik gaz yükselmesi eğrileri.....	72
2.19. Tam bir gaz yükselmesinde küçük ve büyük kabarcık bileşenleri.....	73
2.20. Gaz akış hızına bağlı kabarcık gruplarının yükselme hızı.....	74
2.21. Hills'e göre kabarcık sıklılığının ve gaz yükselmesinin radyal dağılımı.....	75
2.22. İki nokta iletkenliği probu (a) yapısı (b) sinyaller.....	76
2.23. Gaz hızının bir fonksiyonu olacak şekilde yığında ortalama kabarcık yükselme hızı.....	79

2.24. Kimyasal yolla yapılan arayüzey tespitindeki karşılaştırmalar.....	83
2.25. (Na_2SO_3 - Na_2SO_4 çözeltileri) ile fotoğrafik teknik ve kimyasal sülfid oksidasyonu yöntemleri ile elde edilen arayüzey alanlarının karşılaştırılması.....	85
2.26. Su- O_2 (hava) sistemi için gaz akış hızının fonksiyonu olarak $k_L a$ değerleri...	94
3.1. Kabarcıklı kolon reaktör ile birlikte deney düzeneği	102
4.1. Ağırlıkça %5'lik CaO ve CaCO_3 'lü iki süspansiyonun 8000 ppm ve 30 lt/dk SO_2 gaz akışında SO_2 giderim verimi karşılaştırması	106
4.2. Ağırlıkça %7.5'lük CaO ve CaCO_3 'lü iki süspansiyonun 8000 ppm ve 30 lt/dk SO_2 gaz akışında SO_2 giderim verimi karşılaştırması.....	106
4.3. Ağırlıkça %5'lik CaCO_3 ve %2.5'lük CaO'lu iki süspansiyonun 8000 ppm ve 30 lt/dk SO_2 gaz akışında SO_2 giderim verimi karşılaştırması.....	107
4.4. Kabarcıklı kolonda gaz akış hızı ve kolon çapına bağlı düşük yoğunlukta sıvılar için gaz akış şekli eğrisi	108
4.5. 3lt, %5'lik CaO süspansiyonuyla ve çeşitli gaz derişimlerinde, 30 lt/dk gaz (SO_2 +hava) akış hızında SO_2 giderim verimi	109
4.6. 3lt, %5'lik CaO süspansiyonuyla ve çeşitli gaz derişimlerinde, 25 lt/dk gaz (SO_2 +hava) akış hızında SO_2 giderim verimi.....	109
4.7. 3lt, %5'lik CaO süspansiyonuyla ve çeşitli gaz derişimlerinde, 20 lt/dk gaz (SO_2 +hava) akış hızında SO_2 giderim verimi.....	110
4.8. 3lt, %5'lik CaO süspansiyonuyla ve çeşitli gaz derişimlerinde, 15 lt/dk gaz (SO_2 +hava) akış hızında SO_2 giderim verimi.....	110
4.9. 3lt, %5'lik CaO süspansiyonuyla ve çeşitli gaz derişimlerinde, 30 lt/dk gaz (SO_2 +hava) akış hızında sistemdeki pH değişimi.....	111
4.10. 3lt, %5'lik CaO süspansiyonuyla ve çeşitli gaz derişimlerinde, 25 lt/dk gaz (SO_2 +hava) akış hızında sistemdeki pH değişimi.....	111
4.11. 3lt, %5'lik CaO süspansiyonuyla ve çeşitli gaz derişimlerinde, 20 lt/dk gaz (SO_2 +hava) akış hızında sistemdeki pH değişimi.....	112
4.12. 3lt, %5'lik CaO süspansiyonuyla ve çeşitli gaz derişimlerinde, 15 lt/dk gaz (SO_2 +hava) akış hızında sistemdeki pH değişimi.....	112
4.13. 3 lt, %5'lik CaO süspansiyonuyla ve çeşitli gaz derişimlerinde 30 lt/dk gaz (SO_2 +hava) akış hızında sistemde geriye kalan Ca^{2+} miktarı.....	113

4.14. 3 lt, %5'lik CaO süspansiyonuyla ve çeşitli gaz derişimlerinde 25 lt/dk gaz (SO ₂ +hava) akış hızında sistemde geriye kalan Ca ²⁺ miktarı.....	113
4.15. 3 lt, %5'lik CaO süspansiyonuyla ve çeşitli gaz derişimlerinde 20 lt/dk gaz (SO ₂ +hava) akış hızında sistemde geriye kalan Ca ²⁺ miktarı.....	114
4.16. 3 lt, %5'lik CaO süspansiyonuyla ve çeşitli gaz derişimlerinde 15 lt/dk gaz (SO ₂ +hava) akış hızında sistemde geriye kalan Ca ²⁺ miktarı.....	114
4.17. 3 lt, %5'lik CaO süspansiyonuyla ve çeşitli gaz akış hızlarında 10000 ppm SO ₂ ' nin giderim verimi.....	115
4.18. 3 lt, %5'lik CaO süspansiyonuyla ve çeşitli gaz akış hızlarında 8000 ppm SO ₂ ' nin giderim verimi.....	115
4.19. 3 lt, %5'lik CaO süspansiyonuyla ve çeşitli gaz akış hızlarında 6000 ppm SO ₂ ' nin giderim verimi.....	116
4.20. 3 lt, %5'lik CaO süspansiyonuyla ve çeşitli gaz akış hızlarında 4000 ppm SO ₂ ' nin giderim verimi.....	116
4.21. 3 lt, %5'lik CaO süspansiyonuyla ve çeşitli gaz akış hızlarında 10000 ppm SO ₂ 'nin gideriminde sistemdeki pH değişimi.....	117
4.22. 3 lt, %5'lik CaO süspansiyonuyla ve çeşitli gaz akış hızlarında 8000 ppm SO ₂ 'nin gideriminde sistemdeki pH değişimi.....	117
4.23. 3 lt, %5'lik CaO süspansiyonuyla ve çeşitli gaz akış hızlarında 6000 ppm SO ₂ 'nin gideriminde sistemdeki pH değişimi.....	118
4.24. 3 lt, %5'lik CaO süspansiyonuyla ve çeşitli gaz akış hızlarında 4000 ppm SO ₂ 'nin gideriminde sistemdeki pH değişimi.....	118
4.25. 3 lt, %5'lik CaO süspansiyonuyla ve çeşitli gaz akış hızlarında 10000 ppm SO ₂ ' nin gideriminde sistemde geriye kalan Ca ⁺² miktarı.....	119
4.26. 3 lt, %5'lik CaO süspansiyonuyla ve çeşitli gaz akış hızlarında 8000 ppm SO ₂ ' nin gideriminde sistemde geriye kalan Ca ⁺² miktarı.....	119
4.27. 3 lt, %5'lik CaO süspansiyonuyla ve çeşitli gaz akış hızlarında 6000 ppm SO ₂ ' nin gideriminde sistemde geriye kalan Ca ⁺² miktarı.....	120
4.28. 3 lt, %5'lik CaO süspansiyonuyla ve çeşitli gaz akış hızlarında 4000 ppm SO ₂ ' nin gideriminde sistemde geriye kalan Ca ⁺² miktarı.....	120

4.29. 3 lt, %7,5'lik CaO süspansiyonuyla ve çeşitli gaz derişimlerinde, 30 lt/dk gaz (SO ₂ +hava) akış hızında SO ₂ giderim verimi.....	121
4.30. 3 lt, %7,5'lik CaO süspansiyonuyla ve çeşitli gaz derişimlerinde, 25 lt/dk gaz (SO ₂ +hava) akış hızında SO ₂ giderim verimi.....	122
4.31. 3 lt, %7,5'lik CaO süspansiyonuyla ve çeşitli gaz derişimlerinde, 20 lt/dk gaz (SO ₂ +hava) akış hızında SO ₂ giderim verimi.....	122
4.32. 3 lt, %7,5'lik CaO süspansiyonuyla ve çeşitli gaz derişimlerinde, 15 lt/dk gaz (SO ₂ +hava) akış hızında SO ₂ giderim verimi.....	123
4.33. 3 lt, %7,5'lik CaO süspansiyonuyla ve çeşitli gaz derişimlerinde 30 lt/dk gaz (SO ₂ +hava) akış hızında sistemdeki pH değişimi.....	123
4.34. 3 lt, %7,5'lik CaO süspansiyonuyla ve çeşitli gaz derişimlerinde 25 lt/dk gaz (SO ₂ +hava) akış hızında sistemdeki pH değişimi.....	124
4.35. 3 lt, %7,5'lik CaO süspansiyonuyla ve çeşitli gaz derişimlerinde 20 lt/dk gaz (SO ₂ +hava) akış hızında sistemdeki pH değişimi.....	124
4.36. 3 lt, %7,5'lik CaO süspansiyonuyla ve çeşitli gaz derişimlerinde 15 lt/dk gaz (SO ₂ +hava) akış hızında sistemdeki pH değişimi.....	125
4.37. 3 lt, %7,5'lik CaO süspansiyonuyla ve çeşitli gaz akış hızlarında 10000 ppm SO ₂ ' nin giderim verimi.....	125
4.38. 3 lt, %7,5'lik CaO süspansiyonuyla ve çeşitli gaz akış hızlarında 8000 ppm SO ₂ ' nin giderim verimi.....	126
4.39. 3 lt, %7,5'lik CaO süspansiyonuyla ve çeşitli gaz akış hızlarında 6000 ppm SO ₂ ' nin giderim verimi.....	126
4.40. 3 lt, %7,5'lik CaO süspansiyonuyla ve çeşitli gaz akış hızlarında 4000 ppm SO ₂ ' nin giderim verimi.....	127
4.41. 3 lt, %7,5'lik CaO süspansiyonuyla ve çeşitli gaz akış hızlarında 10000 ppm SO ₂ 'nin gideriminde sistemdeki pH değişimi.....	127
4.42. 3 lt, %7,5'lik CaO süspansiyonuyla ve çeşitli gaz akış hızlarında 8000 ppm SO ₂ 'nin gideriminde sistemdeki pH değişimi.....	128
4.43. 3 lt, %7,5'lik CaO süspansiyonuyla ve çeşitli gaz akış hızlarında 6000 ppm SO ₂ 'nin gideriminde sistemdeki pH değişimi.....	128
4.44. 3 lt, %7,5'lik CaO süspansiyonuyla ve çeşitli gaz akış hızlarında 4000 ppm SO ₂ 'nin gideriminde sistemdeki pH değişimi.....	129

4.45. Teorik deney süresi ile gerçek deney süresi karşılaştırma grafiği.....	130
4.46. 3 lt, %7,5'lik CaO süspansiyonuyla ve çeşitli gaz derişimlerinde 30 lt /dk gaz (SO ₂ +hava) akış hızında sistemde geriye kalan Ca ²⁺ miktarı.....	131
4.47. 3 lt, %7,5'lik CaO süspansiyonuyla ve çeşitli gaz derişimlerinde 25 lt /dk gaz (SO ₂ +hava) akış hızında sistemde geriye kalan Ca ²⁺ miktarı.....	131
4.48. 3 lt, %7,5'lik CaO süspansiyonuyla ve çeşitli gaz derişimlerinde 20 lt /dk gaz (SO ₂ +hava) akış hızında sistemde geriye kalan Ca ²⁺ miktarı.....	132
4.49. 3 lt, %7,5'lik CaO süspansiyonuyla ve çeşitli gaz derişimlerinde 15 lt /dk gaz (SO ₂ +hava) akış hızında sistemde geriye kalan Ca ²⁺ miktarı.....	132
4.50. 3 lt, %7,5'lik CaO süspansiyonuyla ve çeşitli gaz akış ızlarında 10000 ppm SO ₂ 'in gideriminde sistemde geriye kalan Ca ⁺² miktarı.....	133
4.51. 3 lt, %7,5'lik CaO süspansiyonuyla ve çeşitli gaz akış ızlarında 8000 ppm SO ₂ 'in gideriminde sistemde geriye kalan Ca ⁺² miktarı.....	133
4.52. 3 lt, %7,5'lik CaO süspansiyonuyla ve çeşitli gaz akış ızlarında 6000 ppm SO ₂ 'in gideriminde sistemde geriye kalan Ca ⁺² miktarı.....	134
4.53. 3 lt, %7,5'lik CaO süspansiyonuyla ve çeşitli gaz akış ızlarında 4000 ppm SO ₂ 'in gideriminde sistemde geriye kalan Ca ⁺² miktarı.....	134
4.54. 3 lt, %5 CaO, 6000 ppm SO ₂ ve 25 lt/dk gaz akış hızında değişik miktarlarda Mn ⁺ değerlerine göre SO ₂ giderim verimi.....	135
4.55. 3 lt, %5 CaO, 6000 ppm SO ₂ ve 25 lt/dk gaz akış hızında değişik miktarlarda Mn ⁺ değerlerine göre sistemdeki pH değişimi.....	135
4.56. 3 lt, %5 CaO, 6000 ppm SO ₂ ve 25 lt/dk gaz akış hızında değişik miktarlarda Mn ⁺ değerlerine göre reaktörde SO ₄ 'a dönüşen SO ₃ iyonu miktarı.....	136
4.57. 3 lt, %5 CaO, 6000 ppm SO ₂ ve 25 lt/dk gaz akış hızında değişik miktarlarda Mn ⁺ değerlerine göre reaktörde geriye kalan Ca ⁺² iyonu miktarı	136
4.58. 3 lt, %5 CaO, 8000 ppm SO ₂ ve 30 lt/dk gaz akış hızında değişik mktarlarda Adipik asit değerlerine göre SO ₂ giderim verimi.....	137
4.59. 3 lt, %5 CaO, 8000 ppm SO ₂ ve 30 lt/dk gaz akış hızında değişik mktarlarda Adipik asit değerlerine göre sistemdeki pH değişimi.....	137

4.60. 3 lt, %5 CaO, 8000 ppm SO ₂ ve 30 lt/dk gaz akış hızında değişik m \ddot{u} htarlarda Adipik asit değerlerine g \ddot{o} re reakt \ddot{o} rde SO ₄ 'a d \ddot{o} n \ddot{u} şen SO ₃ iyonu miktarı.....	138
4.61. 3 lt, %5 CaO, 8000 ppm SO ₂ ve 30 lt/dk gaz akış hızında değişik miktarlarda Adipik asit değerlerine g \ddot{o} re reakt \ddot{o} rde geriye kalan Ca ⁺² iyonu miktarı.....	138
4.62. 3 lt, çeşitli derişimlerde CaCO ₃ ,kataliz \ddot{o} rl \ddot{u} ve Adipik asitli s \ddot{u} sansiyonlarla 8000 ppm SO ₂ ve 30 lt/dk gaz akış hızıyla SO ₂ giderim verimi.....	139
4.63. 3 lt, çeşitli derişimlerde CaCO ₃ ,kataliz \ddot{o} rl \ddot{u} ve Adipik asitli s \ddot{u} sansiyonlarla 8000 ppm SO ₂ ve 30 lt/dk gaz akış hızıyla SO ₂ gideriminde sistemdeki pH değişimi.....	139
4.64. 3 lt, %7.5'luk CaCO ₃ , kataliz \ddot{o} rl \ddot{u} ve Adipik asitli s \ddot{u} sansiyonlarla 8000 ppm SO ₂ ve 30 lt/dk gaz akış hızıyla SO ₂ gideriminde reakt \ddot{o} rde SO ₄ 'a d \ddot{o} n \ddot{u} şen SO ₃ iyonu miktarı.....	140
4.65. 3 lt, çeşitli derişimlerde CaCO ₃ ,kataliz \ddot{o} rl \ddot{u} ve Adipik asitli s \ddot{u} sansiyonlarla 8000 ppm SO ₂ ve 30 lt/dk gaz akış hızıyla reakt \ddot{o} rde geriye kalan Ca ⁺² iyonu miktarı.....	140
4.66. 25°C ve 50°C'de çeşitli derişimlerde sisteme eklenen Asitik asit'in SO ₂ giderim verimine etkisi.....	142
4.67. 25°C ve 50°C'de çeşitli derişimlerde sisteme eklenen Asitik asit'in sistem pH'ının değişimine etkisi	143
4.68. 25 ve 50°C'de çeşitli derişimlerde sisteme eklenen Asitik asit'in sistemdeki toplam Ca ⁺² değişimine etkisi.....	143
4.69. 25°C ve 50°C'de çeşitli derişimlerde sisteme eklenen Adipik asit'in SO ₂ giderim verimine etkisi.....	144
4.70. 25°C ve 50°C'de çeşitli derişimlerde sisteme eklenen Adipik asit'in sistem pH'ının değişimine etkisi	145
4.71. 25 ve 50°C'de çeşitli derişimlerde sisteme eklenen Adipik asit'in sistemdeki toplam Ca ⁺² değişimine etkisi.....	145

4.72. 25°C ve 50°C'de çeşitli derişimlerde sisteme eklenen MnSO ₄ 'ın SO ₂ giderim verimine etkisi.....	146
4.73. 25°C ve 50°C'de çeşitli derişimlerde sisteme eklenen MnSO ₄ 'ın sistem pH'ının değişimine etkisi	146
4.74. 25°C ve 50°C'de çeşitli derişimlerde sisteme eklenen MnSO ₄ 'ın sistemdeki toplam Ca ⁺² değişimine etkisi.....	147
4.75. 25°C ve 50°C'de çeşitli derişimlerde sisteme eklenen Sitrik asidin SO ₂ giderim verimine etkisi.....	148
4.76. 25°C ve 50°C'de çeşitli derişimlerde sisteme eklenen Sitrik asidin sistem pH'ının değişimine etkisi	148
4.77. 25°C ve 50°C'de çeşitli derişimlerde sisteme eklenen Sitrik asidin sistemdeki toplam Ca ⁺² değişimine etkisi.....	149
4.78. 25°C'de sisteme eklenen çeşitli derişimlerdeki kimyasalların sistemdeki toplam Ca ⁺² değişimine etkisi.....	150
4.79. 50°C'de sisteme eklenen çeşitli derişimlerdeki kimyasalların sistemdeki toplam Ca ⁺² değişimine etkisi.....	150
4.80 50°C'de sisteme eklenen Asetik asit ve Sitrik asidin sistemdeki toplam Ca ⁺² değişimine etkisi.....	151

ÇİZELGELER DİZİNİ

1.1. Doğal havanın bileşimi	4
2.1. Açık ortam havasında kükürt dioksit sınır değerleri	10
2.2. SO ₂ 'in fiziksel, kimyasal ve termodinamik özellikleri	11
2.3. H.K.K.Y.'e göre katı, sıvı ve gaz yakıt kullanan tesislerin SO ₂ emisyon sınırları (SO ₂ ve SO ₃ oranı (eşdeğer SO ₂ olarak verilmiştir))	12
2.4. Kimyasal absorpsiyon hızına etki eden faktörler.....	33
2.5. CO ₂ 'in alkali çözeltide absorpsiyonu ve sulfit oksidasyonu ile arayüzey tespiti.....	83
2.6. Fotoğrafik ve kimyasal yollarla elde edilen arayüzey alanlarının tespitinde kullanılan kabarcıklı kolon ve dağıtıcılarının özellikleri.....	85
2.7. Denklem 2.200 için O ₂ için k _L a korelasyonları.....	94
4.1. İlave edilen kimyasalların sistemde kullanılan miktarına göre maliyet Karşılaştırması.....	151

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

- A :Gaz-sıvı temas arayüzeyi (cm^2)
- A_0 :Çarpışma (sıklık) faktörü
- A_m :(S) gaz-sıvı arayüzey alanı (cm^2)
- [A] :A bileşenin, B fazı içerisindeki herhangi bir noktadaki bölgesel derişimi (mol/cm^3)
- [A*] : A bileşenin, gaz sıvı arayüzeyindeki derişimi (mol/cm^3)
- a : Bir grup tuzun tablo halinde bulunabilen madde özelliğidir (Denklem 2.123)
- a : Birim sıvı veya çözelti hacmi başına arayüzey alanı (cm^{-1})
- \ddot{a} : Gaz-sıvı arayüzeyi (cm^2/cm^3) (berrak sıvı hacmi)
- a_p : Katı-sıvı arayüzey, (cm^2/cm^3)(berrak sıvı hacmi)
- [B] : B bileşenin, B fazı içerisindeki herhangi bir noktadaki bölgesel derişimi (mol/cm^3)
- [B_i] : B bileşenin, gaz-sıvı arayüzeyindeki derişimi (mol/m^3)
- [B₀] : B bileşenin, B fazı yığını içerisindeki derişimi (mol/m^3)
- [B_S] : B bileşenin, katı-sıvı arayüzeyindeki derişimi (mol/m^3)
- C : Derişim (mol/cm^3)
- C_A : Çözünmüş gazın derişimi (mol/cm^3)
- C_B : Sıvı gaz tepkiyeninin derişimi (mol/cm^3)
- C^* : Herhangi bir sıvı bileşenin, arayüzey derişimi (mol/cm^3)
- C_0 : Herhangi bir sıvının bileşenin, yığın derişimi (mol/cm^3)
- $C_{O,KMNO4}$: KMnO_4 çözültisinin yığın derişimi, (mol/l)
- C_L^*, C_{AL}^* : A bileşenin sıvı faz içerisindeki doyunluk derişimi (mol/l)
- C_B^0 : Sıvı faz yığnında B'nin derişimi
- c : İletkenlik ölçücü elektrodun hücre sabiti (cm^{-1})
- c : Çözeltideki elektrod derişimi (mol/l) (Denklem 2.125)
- D : Kesme hızı (Schergaele) (s^{-1})
- D_A : A bileşeni cinsinden difüzyon katsayısı (cm^2/s)
- D_B : B bileşeni cinsinden difüzyon katsayısı (cm^2/s)
- $D_{G,SO2}$: SO_2 için gaz fazı difüzyon katsayısı (cm^2/s)
- $D_{G,i}$: Herhangi bir i bileşeni için gaz fazı difüzyon katsayısı (cm^2/s)

- D_{L,N_2O} : N_2O için gaz fazı difüzyon katsayısı (cm^2/s)
 $D_{L,i}$: Herhangi bir i bileşeni için sıvı fazı difüzyon katsayısı (cm^2/s)
 D_L : Herhangi bir çözünen gazın sıvı faz içerisindeki difüzyon katsayısı (cm^2/s)
 d_b : Ortalama kabarcık çapı (mm)
 d_o : Gaz dağıtıcı delik çapı (mm)
 d_p : Katı parçacık çapı (cm)
 d_R : Reaktör çapı (mm)
 D_S : Sıvıda difüzyon katsayısı (cm^2/s)
 E_A : Aktivasyon enerjisi (kJ/mol)
 E : Artma faktörü
 E_i : Ani tepkime artma faktörü
 G : Sıvı fazda iletkenlik (μS)
 ΔG_r° : Standart Gibbs serbest enerji değişimi
 GRAPHINT. Eğrinin altında kalan alan (mm^2)
 h : Yükseklik (mm)
 ΔH° : Standart entalpi değişimi (kJ/mol)
 H_A : A bileşeni çözünürlük katsayısı (Henry Sabiti) ($mol/m^3 atm$)
 I : İyon değeri
 K : Vizkozluk parametresi ($Pa s^n$)
 k_1 : Genel 1. mertebeden bir tepkime için hız sabiti (s^{-1})
 k_2 : Genel 2. mertebeden bir tepkime için hız sabiti ($cm^3/mol s$)
 k_G : Gaz tarafı kütle aktarım katsayısı ($mol/cm^2 s atm$)
 k_{G_A} : A bileşeni cinsinden gaz tarafı kütle aktarım katsayısı ($mol/cm^2 s atm$)
 k_{G,SO_2} : SO_2 için gaz tarafı kütle aktarım katsayısı ($mol/cm^2 s atm$)
 $k_{G,i}$: Herhangi bir i bileşeni için gaz tarafı kütle aktarım katsayısı ($mol/cm^2 s atm$)
 k_L : Kimyasal tepkime olmadığı durumda, gerçek sıvıtarafı kütle aktarım katsayısı (cm/s)

$k_{L,A}$: A bileşeni cinsinden sıvı tarafı kütle aktarım katsayısı (mol/cm ² s atm)
k_{L,SO_2}	: SO ₂ için sıvı tarafı kütle aktarım katsayısı (mol/cm ² s atm)
$k_{L,i}$: Herhangi bir i bileşeni için sıvıtarafı kütle aktarım katsayısı (mol/cm ² s atm)
$k_{m,n}$: Tepkime hız sabiti
$K_{p,K}$: Denge sabiti
k_{SL}	: Gerçek katı-sıvı kütle aktarım katsayısı (cm/s)
L	: Reaktör yüksekliği (mm)
M	: Çözücünün molekül ağırlığı (g/mol)
m	: Tepkimenin çözülmüş gaza göre derecesi
\sqrt{M}	: Hatta Sayısı (Ha)
n	:Tepkimenin sıvı fazdaki tepkiyene göre derecesi
\dot{N}	: Absorpsiyon hızı (mol/s)
N_A	: A bileşeninin mol sayısı
N_B	: B bileşeninin mol sayısı
n_G	: Gaz fazı karıştırma hızı (devir/dk)
n_L	: Sıvı fazı karıştırma hızı (devir/dk)
P_A	: Gaz yığını içerisindeki A bileşeninin kısmi basıncı (atm)
$P_{A,i}$: Gaz-sıvı arayüzeyindeki A bileşeninin kısmi basıncı (atm)
P_O	: Herhangi bir gaz bileşenin, yığın kısmi basıncı (atm)
P^*	: Herhangi bir gaz bileşenin, arayüzey kısmi basıncı (atm)
R	: Gaz sabiti (cm ³ atm /gmol K)
R	: Bağlı absorpsiyon hızı (mol/cm ² s)
R_A	: A bileşeni için hacimsel absorpsiyon hızı (mol /cm ² s)
R_B	: B bileşeni için hacimsel absorpsiyon hızı (mol /cm ² s)
$R_{(t)}$: t anındaki absorpsiyon hızı (mol/ cm ² s)
Re	: Reynold sayısı
$r(x,t)$: Yerel tepkime hızı (mol/ cm ³ s)
R'_A	: A bileşeni için hacimsel absorpsiyon hızı (mol /m ³ s)
ΔS^O	: Standart entropi değişimi (j/kmol)

Sc	: Schmidt sayısı
Sh	: Sherwood sayısı
t	: Zaman (dk)
T	: Mutlak sıcaklık (K)
u_B^*	: Kabarcık yığnında ortalama kabarcık yükselme hızı ($cm\ s^{-1}$)
$u_{G,L}$: Gaz veya sıvı hızı (m/s veya NI/dk)
V	: Çözünmüş maddenin 1 am basınç ve yoğunlaşma noktasındaki molar hacmi (cm^3/mol)
V_B	: Kabarcık hacmi (cm^3)
V_{abs}	: Kullanılan sıvı hacmi (cm^3)
\dot{V}_G	: Gaz akış hızı (NI/dk)
V_L	: Sıvı hacmi (cm^3)
\dot{V}_L	: Sıvı akış hızı (NI/dk)
w	: katı yükleme (g/cm^3)
$x_{katı}$: katı yüzdesi
y	: molar fraksiyon
z	: 1 mol A ile tepkimeye giren B mol sayısı
α	: Hidrostatik ve tepe basıncı oran
ρ	: Yoğunluk (g/cm^3)
$\epsilon_{G,L}$: Bağlı sıvı yükselmesi
η	: Dinamik vizkozite
ν	: Kinematik vizkozite (m^2/s)

1. GİRİŞ ve AMAÇ

1.1. Giriş

Sanayileşmenin, toplumların yaşam standardını yükselttiği herkes tarafından kabul edilen bir gerçektir. Ancak sanayileşme gereken önlemler alınmadığı takdirde beraberinde çevre kirliliği problemlerini de getirmektedir. Her geçen gün artan ve hava, su ve toprak gibi doğal kaynakları kullanılmaz hale getiren çevre kirliliği, yaşadığımız yüzyılın en önemli problemleri olarak dünya geleceğini ciddi şekilde tehdit etmektedir [1].

Geçmiş dönemlerde çevre boyutuna yeterince önem verilmemesi, günümüzde yaşadığımız çevreyi ciddi ekolojik tehlikelerle yüzyüze getirmiştir. Bu konudaki önemli göstergelerden biri de fosil yakıtların yanması sonucu oluşan ve atmosferde miktarları giderek artan CO₂ ve su buharı gibi sera gazlarıdır. Bu gaz moleküllerinin kızıl ötesi radyasyonu absorpladığı artan kızıl ötesi absorpsiyonun da atmosferdeki su çevrimini, hava sirkülasyonunu, ısı taşınımını etkilediği ve dolayısıyla iklimi değiştirdiği kabul edilmektedir [1,2]

Diğer taraftan, canlılar için zararlı olan kızıl ötesi güneş ışınlarını tutarak önemli bir işlevi yerine getirmekte olan ozon tabakasının kloroflorokarbonlar, azot türevleri, brom ve klor türevleri ile halojenli bileşikler nedeniyle yer yer delinmiştir. Bilimsel çevreler ozon tabakasının kısmi olarak bile tahribinin, insan sağlığı ve çevre üzerinde çok olumsuz etkiler yaratacağı konusunda hem fikirdirler [1].

Ayrıca 1960'lı yıllardan bu yana bilim adamları tarafından belirtilen önemli bir konu da SO₂, NO_x, Cl₂ ve H₂S gibi asidik gazların atmosferde su buharı ile reaksiyonu sonucu oluşan asidik bileşenlerin yağmurla yeryüzüne asit yağmurları şeklinde inmesidir. Asit yağmurları, toprakta bulunan alüminyumun çözünerek içme sularına karışmasına ve bu yolla insanların zehirlenmesine neden olmakta; göl ve akarsulardaki asit dengesini bozarak, önce hassas canlılar olmak üzere tüm canlıları etkilemekte, tarihsel kalıntıların, çelik köprülerin, demiryollarının aşınmasına neden olmakta ve ormanlar üzerinde tahribatlarda bulunmaktadır [1,2].

Türkiye’de de endüstriyel faaliyetler sonucu oluşan ve atmosfere deşarj edilen kirletici bileşenlerin orman ağaçları üzerindeki olumsuz etkileri yerel olarak görülmektedir. Bu bölgelerin başında Göktaş (Murgul), Samsun-Gelemen ve Muğla-Yatağan bölgeleri gelmektedir [1].

Murgul bakır fabrikasında günde ortalama 41 ton kükürdün yanmasıyla oluşan SO₂, fabrikanın vadi tabanında kurulması nedeni ile hava akımı ile yüksellemekte, böylelikle çevresindeki ziraat ve orman bitkilerine zarar vererek, büyük ölçüde tahribata neden olmaktadır. Bölgede zarar gören ormanlık alan 9125 hektardır [1].

Samsun Tügsaş ve KBİ fabrikaları çevresinde yapılan araştırmalara göre, fabrikaların güney-doğusundaki Tekkeköy, Aşağı Çinik ve Çarşamba ovaları ile ardındaki yamaçlarda bulunan tütün tarlalarında ve Samsun kent merkezine doğru batı yönündeki tütün tarlalarında ağır tahribat belirlenmiştir. Tütün yapraklarında görülen semptomlar tipik SO₂ belirtileridir. Güneydoğu yönündeki topraklarda rüzgarın hakim yönüne bağlı olarak üst toprak reaksiyonunda bir asitleşme ortaya çıktığı görülmektedir [1].

1982 yılında faaliyete başlayan Yatağan termik santralinde günde 14000 ton kömür yakılmakta, buradan 576 ton SO₂ oluşmakta ve bu SO₂’in %65’i atmosfere deşarj edilmektedir. Sonuç olarak 2271 hektar kızılçam ormanı bu etki nedeniyle kurumuş durumdadır [1].

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

Diğer yandan İzmit çevresindeki ormanlar da kirli havanın olumsuz etkileriyle karşı karşıyadır. Yağışlardaki pH değerleri, zaman zaman 4,2’ye kadar düşmesine karşın ortalama değerler göz önüne alındığında asidik özellik göstermemektedir. Bunun nedeni doğu-batı yönündeki sürekli hava akımlarının dumanı dağıtması ve havadaki bazik karakterli toz nedeniyle yağmur suyundaki

asidin etkisinin azalmasıdır. Bu etkilerle, çevredeki ormanlarda kirli havaya karşın, görülebilir bir zararın ortaya çıkması engellenmektedir. Ancak bu denli bir havanın kısa süreli etkileriyle bile zararlar oluşabileceği düşünülmekte ve bu durumu kanıtlayabilmek için çalışmalar devam etmektedir. Ankara’da yapılan ölçümlerde de yağmur suyunun ortalama pH’ının 5,4 olması, asit yağmurlarının varlığını göstermektedir. Bu yağışlardan Ankara çevresindeki tarım alanlarının etkilenmemesi ise büyük bir şans eseri olarak ana kayanın bazik karakterde olmasındandır.

Erzurum’da özellikle kış mevsiminde atmosfere deşarj edilen çok miktarda NO_x , SO_x gibi bileşenler nedeniyle toprak yapısında H^+ , SO_4^- , NO_3^- ve NH_4^+ derişimlerinin arttığı ve yağışların da etkisiyle bu maddelerin bir kısmının toprak derinliklerine sızarak içme suyu kaynaklarına karıştıkları belirtilmektedir [1].

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

Görülüyor ki nefes alma ihtiyacını ve yaşamın gerektirdiği aktiviteler için ortamı sağlayan yeryüzü atmosferinde, durgun ve hareketli çeşitli noktasal, çizgisel ve yaygın kaynaklardan, endüstriyel faaliyetler, taşıt egzozları, yakma işlemleri, soğutucu, sprey, aerosol kullanımı, inşaat ve harfiyat işlemleri gibi yapay yollarla ve yıldırımlar, şimşekler, volkan faaliyetleri, orman yangınları ve tarımsal yangınlar, depremler, deniz ve okyanus çalkantıları ve biyolojik bozunma gibi doğal olaylar sonucu açığa çıkan hava kirleticilerinin neden olduğu hava kirlenmesi, çevre kirliliği içinde fevkalade önemli bir yer tutmaktadır.

Hava kirliliği, havanın doğal bileşiminin (Çizelge 1.1.) yukarıda açıklanan nedenlere bağlı olarak değişmesi yani doğal hava kalitesinin bozulması olarak tanımlanabilir. Doğal hava kalitesinin korunması, ancak doğal ve yapay kaynaklardan atmosfere deşarj edilen kirletici miktarının kontrol altına alınmasıyla mümkün olabilir. Kirletici bileşenlerin atmosfere deşarj edilmeleri sonucu ortaya çıkan bu olayda a) bir kaynak, b) bir taşıyıcı ortam, c) bir alıcı bulunur [3]

Çizelge 1.1. Doğal havanın bileşimi [3]

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

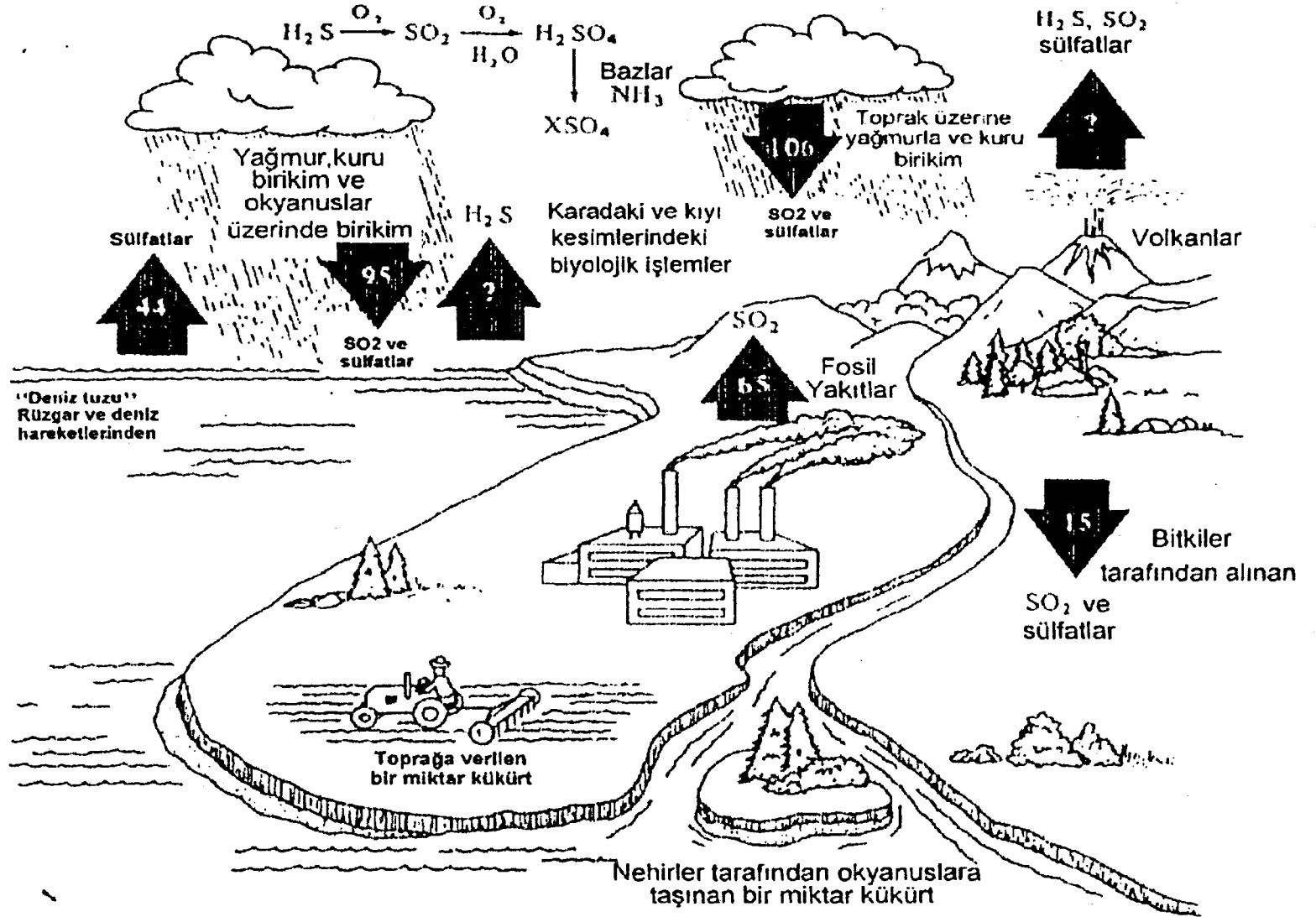
Hava kirliliğine neden olan bu emisyonlar canlı sağlığına, ölümlere varacak derecede, zarar verebilmektedir. Topoğrafik ve meteorolojik etkiler yanında, özellikle hava kirletici kaynakların yanlış kullanımı ve alınan tedbirlerin yetersizliği sonucunda meydana gelen yerel toplu hava kirliliği felaketleri, aslında volkan faaliyetleri ve benzeri doğal olaylar nedeniyle daha antik çağlarda başlamış olup günümüze kadar sürmüştür.

Ülkemizde son yıllarda İstanbul'da kış mevsiminde yaşanan ciddi hava kirliliği olaylarında, gece yüzey inversiyonları ile sakin rüzgar koşullarının etkili olduğu bilinmektedir. Bu özellikler, ısınma amaçlı ve endüstride kullanılan kükürt içeriği yüksek linyit kömürleri nedeniyle İstanbul atmosferini yaşam kalitesi bakımından riskli bir şehir haline getirmiştir [2].

Dolayısıyla teknik, teknolojik, sağlık, sosyal ve ekonomik boyutlarıyla oldukça geniş ve karmaşık bir yapı arz eden hava kalitesinin korunmasında, atmosfere yapay yollardan deşarj edilen kirletici bileşen emisyonlarının kontrolü, bu bileşenlerin canlı ve cansız sağlığını etkilemeyecek düzeylerde yani yasal sınır değerlerinin altında tutulabilmesi açısından oldukça önemlidir. Atmosfere verilen ve kükürt içeren maddelerin atmosfer ile yeryüzü arasındaki global döngüsü Şekil 1.1.'de görüldüğü gibi verilebilmektedir.

En yaygın emisyon kaynakları yakma prosesleridir. Yakıtta bulunan safsızlıklarla, oksijenin verilmiş oranı ve şekline, yanma sıcaklığının düşük veya yüksek oluşuna bağlı olarak, tam olmayan yanma durumunda SO_x , CO, NO_x , uçucu kül, yanmamış hidrokarbonlar ile oluşan partikül maddeler yanında pek çok gaz ve buhar da kirletici nitelik taşır. Birincil derecede kirlenmeyi oluşturan bu bileşenler içinde yer alan kükürdioksit, sıvı ve katı fosil yakıt yakan termik santrallerden milyonlarca ton/yıl hızla atmosfere deşarj edilmektedir.

Dolayısıyla, kükürdioksitin atmosfere verilmesini önlemek amacıyla pek çok teknoloji geliştirilmiştir. Kükürdioksit emisyonları yakıt yakılmadan önce veya yanma sırasında önlenebileceği gibi, yanma sonrasında adsorplayıcı katı yüzeyde tutularak veya sıvı çözeltilerde absorplanarak fiziksel veya kimyasal olarak giderilebilmektedir.



Şekil 1.1. Atmosferdeki kükürt döngüsü; Buradaki rakamlar milyon metrik ton/ yıl cinsindedir [4]

Ülkemizdeki enerji talebinin kaynaklara göre dağılımına bakıldığında, kömür ile petrole dayalı yakıtların payının % 55 ve hidrolik gücün payının % 45 olduğu görülmektedir. Buradan da anlaşılacağı gibi ülkemizde enerji ihtiyacının büyük bir bölümünü karşılayan termik santrallerde kullanılan, yüksek kükürt, kül ve rutubet içeriği olan düşük kaliteli linyit kömürlerinin ısınma ve sanayi amaçlı kullanımı sırasında, önemli çevre sorunları ve ciddi boyutlarda hava kirliliği problemleri yaşanmaktadır.

Özellikle kıt kaynaklara sahip ülkemizde, sayıları 30'u aşan termik santraller (Bkz. Ek-A) içinde sadece Çayırhan-Ankara ve Yatağan-Muğla'da bulunan termik santralde SO₂ giderme sisteminin olduğu ve bunun dış kaynaklı olduğu düşünülürse, bu konuda bilimsel ve teknik yönden ne kadar eksik ve dışarıya bağlı olduğumuz ortaya çıkmaktadır.

Yine son zamanlarda, diğer termik santraller için de maliyeti milyarlarca doları bulacak SO₂ giderici sistemlerin anahtar teslim şeklinde yurt dışı firmalara yaptırılacağı ihaleler yapılmaktadır. Bu kapsamda, fosil yakıtların yakılması sonucu oluşan SO₂ giderimine yönelik uygun teknolojilerin seçimi ve adaptasyonu konusunda yetkilileri doğru yönlendirecek temellerin bulunması zorunluluğu da bu çalışmanın önemini artırmaktadır.

1.2. Amaç

Bu çalışmanın amacı, hava kalitesini olumsuz yönde etkileyen bileşenlerden biri olan SO₂'nin giderilmesinde karşılaşılan teknik problemlerin ortaya çıkarılması ve muhtemel çözüm yollarının aranmasıdır. Hava kirliliğinin tüm bileşenleri ile birlikte düşünülerek önlenmesi ve giderilmesi sağlayacak tedbirlerin alınması asıl istenen işlem olmakla birlikte, günümüze değin yapılan çalışmaların yetersizliği ve konunun karmaşıklığı, şimdilik böyle bir sonuca ulaşılmasına olanak tanımamaktadır.

Bu çalışmada, ıslak metodlar sınıfına giren, atık gazlardaki SO₂'nin Ca⁺² bazlı süspansiyonlarla absorpsiyonu konusu incelenmiştir. Yanma kaynaklı SO₂, CO₂ ve NO_x gibi gazların Ca(OH)₂ içeren sulu süspansiyonlarla yıkanarak giderilmesi ve kinetiğiyle ilgili çalışmalara sıkça rastlanmakla birlikte, SO₂'nin Ca(OH)₂ ve CaCO₃ süspansiyonlarıyla kabarcıklı kolonda absorpsiyonuyla ilgili

çalışmalara pek rastlanmamaktadır. Bu nedenle çalışmada SO_2 'nin bulunduğu atık gazların $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ve CaCO_3 ' in sulu süspansiyonları ile kabarcıklı kolonda yalnız başına, MnSO_4 katalizörü ve Adipik asit, Asetik Asit, Sitrik Asit gibi çeşitli katkı maddeleriyle yıkanması durumunda arzu edilen gidermeyi sağlayıp sağlamadığının araştırılması amaçlanmıştır ve SO_2 'nin absorpsiyonu su- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ve su- CaCO_3 'ın katkılı ve katkısız süspansiyonlarıyla deneysel olarak incelenmiştir.

Yapılan çalışmalarda, öncelikle kabarcıklı kolon reaktörde su içerisinde iki farklı CaO derişimi ile dört ayrı SO_2 gaz derişiminde ve dört ayrı gaz akış hızında $25\text{ }^\circ\text{C}$ 'de absorpsiyon çalışmaları yapılmış, daha sonra karşılaştırma yapmak amacıyla seçilen gaz akış hızı ve derişimde bir kaç deney CaCO_3 ile gerçekleştirilmiş ve iki katı bileşenin SO_2 giderme verimleri karşılaştırılmıştır. Daha sonra sıcaklığın absorpsiyon üzerinde etkisinin incelenmesi amacıyla $50\text{ }^\circ\text{C}$ 'de seçilen bir gaz akış hızı ve SO_2 gaz derişiminde absorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Ayrıca bu giderme çalışmaları esnasında hem CaCO_3 hem de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 'in SO_2 ile reaksiyonu sonucunda oluşan CaSO_3^{-2} 'ı CaSO_4 'a dönüştürmek amacıyla sisteme eklenen katalizör ve SO_2 absorpsiyonunu etkinleştirmek için çeşitli kimyasal ilavelerinin hem verim hem de ekonomik açıdan en uygununu belirlemek amacıyla belirli bir SO_2 derişimi ve gaz akış hızında deneyler gerçekleştirilmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Kükürt Dioksitin Özellikleri, Kullanım Alanları, Etkileri Ve Sınır Değerleri

2.1.1. Kükürt oksitlerin özellikleri

En yaygın antropojenik hava kirleticisi olan altı farklı kükürt oksit bileşiği: kükürt monoksit (SO), kükürt dioksit (SO₂), kükürt trioksit (SO₃), kükürt tetraoksit (SO₄), kükürt seskioksit (S₂O₃) ve kükürt heptaoksit (S₂O₇)tir. Hava kirliliği çalışmalarında kükürt dioksit ve kükürt trioksit en çok ilgilenilen kükürt oksitlerdir.

Oda sıcaklığı ve atmosferik basınç altında kükürt dioksit oldukça tahriş edici, yanmaz, renksiz ve patlamaz, boğucu kokulu toksik bir gazdır. Tat eşiği 784 µg.m⁻³ (0,3 ppm) ve koku eşiği 1306 µg.m⁻³ (0,5 ppm)'dir. Kükürt dioksitin sudaki çözünürlüğü oldukça yüksektir (0°C'de 23g.100mL⁻¹; 20°C'de 11,3g.100ml⁻¹) ve molekül ağırlığı (64,06) havadan iki kat büyüktür. SO₂, havada 2-4 gün kaldığından ve bu sürede 1000 km kadar taşınabildiğinden SO₂ kirliliği uluslararası bir problemdir. SO₂'in diğer fiziksel, kimyasal ve termodinamik özellikleri Çizelge 2.1'de verilmiştir.

SO₂, atmosferde diğer bileşenlerle fotokimyasal veya katalitik olarak etkileşerek SO₃, H₂SO₄ zerreleri ve sülfürik asit tuzlarını oluşturur.

2.1.2. Sınır değerleri

Hava kalitesinin korunması konusundaki mevzuatın temelini, 2 Kasım 1986 tarihli ve 19269 sayılı resmi gazetede yayınlanarak yürürlüğe giren Hava Kalitesinin Korunması Yönetmeliği oluşturmaktadır. Ancak hava kalitesi ile ilgili çeşitli yasal düzenlemeler diğer kamu kurumlarının yasa ve yönetmeliklerinde de yer almaktadır.

Hava Kalitesi Sınır Değerleri, insan sağlığının korunması, çevrede, kısa ve uzun vadeli olumsuz etkilerin ortaya çıkmaması için atmosferdeki hava kirleticilerinin, bir arada bulduklarında, değişen zararlı etkileri de göz önüne alınarak belirlenmiş derişim birimleriyle ifade edilen seviyelerdir. Uzun Vadeli Sınır Değerleri (UVS), aşılmaması gereken, bütün ölçüm sonuçlarının aritmetik ortalaması olan değerlerdir. Kısa Vadeli Sınır Değerler ise maksimum günlük

Çizelge 2.1. SO₂'in fiziksel, kimyasal ve termodinamik özellikleri

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

ortalama değerler veya istatistik olarak bütün ölçüm sonuçları sayısal değerlerinin büyüklüğüne göre dizildiğinde, ölçüm sonuçlarının %95'ini aşmaması gereken değerlerdir. Kış Sezonu Ortalaması Sınır Değerleri ise, kış aylarında, binaların

ısıtılmasıyla ortaya çıkabilen hava kirlenmelerine yol açan hava kirleticilerin Ekim-Mart ayları arasında yerleşim bölgelerinde yapılan ölçümlerinin ortalamalarıdır ve UVS sınır değerleri ile mukayese edilirler. Sabit, hareketli, noktasal, çizgisel ve alansal kirletici kaynakların atmosfere açılan baca ve egzoz çıkışlarındaki hava kalitesi değeri emisyon hava kalitesi; atmosferin alt tabakalarındaki canlı varlıkların faaliyetlerini sürdürdüğü ve cansız varlıkların bulunduğu bölgelerdeki hava kalitesi değeri ise imisyon hava kalitesi olarak tanımlanmaktadır. Hava Kalitesini Koruma Yönetmeliği'nde izin verilmiş kükürt dioksitin açık ortam havasındaki sınır değerleri (imisyon sınır değerleri) Çizelge 2.2'de verilmiştir.

Çizelge 2.2. Açık ortam havasında kükürt dioksit sınır değerleri [7]

	UVS, $\mu\text{g.m}^{-3}$	KVS, $\mu\text{g.m}^{-3}$	Maksimum Saatlik Sınır Değeri, $\mu\text{g.m}^{-3}$	Kış Sezonu Ortalaması Sınır Değeri, $\mu\text{g.m}^{-3}$
Genel Yerleşim Bölgeleri	150	400	900	250
Endüstri Bölgeleri	250	400	900	
Özel Koruma Alanları	60	-	-	-

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

SO_2 'in kömürün ve petrolün yakılmasına bağlı olarak bir çok kaynağı vardır. Bu kaynaklar için kullandıkları yakıt ve teknoloji türü, ısıl büyüklük ve işletmelerin geriye kalan faydalı ömürleri göz önünde bulundurularak H.K.K.Y.'de farklı emisyon standartları getirilmektedir. Kullandıkları yakıt miktarının MW olarak ısıl değerlerine göre ve yakıt cinsi ile bağlantılı olarak çeşitli yakma tesislerinin SO_2 emisyon sınırları Çizelge 2.3'de verilmiştir.

Çizelgeden de görüldüğü üzere yeni kurulacak ve yakıt ısıl gücü 300MW ve üzeri olan kömürlü termik santraller için %5 hacimsel oksijen hesabıyla konulan 1000mg.m^{-3} SO_2 sınır değeri esastır. Bu değer ise kömürün içeriğinde yaklaşık olarak %0,4 kükürt bulunması anlamına gelir. Yine söz konusu yönetmelikte yakıt ısıl gücü 300MW'a kadar olan ızgaralı veya toz kömür yakan

tesislerde ise SO₂ sınırı 2000mg.m⁻³ olarak verilmiş, yani en çok %1 kükürt içeren kömürler için ilave bir yatırım öngörülmemiştir.

Çizelge 2.3. H.K.K.Y.'e göre katı, sıvı ve gaz yakıt kullanan tesislerin SO₂ emisyon sınırları (SO₂ ve SO₃ oranı (eşdeğer SO₂ olarak verilmiştir)) [1]

	Tesis Büyüklüğü			
	<300 MW	> 300 MW	<100MW	>100 MW
Katı yakıt kullanan	2000mg.m ⁻³ (¹) (hac.%5O ₂)	1000 mg.m ⁻³ (hac. %5 O ₂)		
	400 mg.m ⁻³ (²) (hac.%7 O ₂)			
Sıvı Yakıt Kullanan	1700 mg.m ⁻³ (hac. %3 O ₂)	800mg.m ⁻³ (hac. %3 O ₂)		
Gaz yakıt Kullanan			100 mg.m ⁻³ (Dogal Gaz) 200mg.m ⁻³ (Kok Fabrikası Gazı)	60 mg.m ⁻³ (hac. %3 O ₂)
Katı veya sıvı yakıt kullanan eski tesislerde	(³)	(³)		
	(⁴) 3200 mg.m ⁻³	(⁵) 3200 mg.m ⁻³		
		(⁶)		

(¹)Izgaralı ve toz yakmalı tesislerde

(²)Akışkan yataklı tesislerde

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

(⁴)20 000 saatten fazla ömrü kalanlarda

(⁵)20 000-50 000 saat arası ömrü kalanlarda

(⁶) 50 000 saatten fazla ömrü kalanlar için yeni tesisler için olan sınırlar uygulanır

2.1.3. Kükürt dioksitin etkileri

Fabrika ve ev bacaları ile eksozlardan salınan gazlar inversiyon olayı ile yükselmekte ve hakim rüzgarlar yönünde taşınmaktadır. Taşınan gazlar su buharının nispeten yoğun olduğu bulutlar içerisinde su ile birleşerek sülfürik aside dönüşmektedir. Bu asitler, yağmur damlları ile yere inerek bitkiler, toprak, canlı varlıklar, yapılar, göller, akarsular ve denizler üzerine düşmektedir. Bu olaya asit yağmurları adı verilmektedir. Asit depolanmasının ortaya çıkardığı olumsuz etkiler hem asit depolanmasının, hem de alıcının duyarlılığına bağlıdır .

Asit yağmurları, düştüğü yerde bulunan insan ve hayvan sağlığını doğrudan ve dolaylı olarak etkilemektedir. Özellikle yaşlılar, çocuklar ve kronik solunum yolları hastalığı olan duyarlı kişiler üzerinde olumsuz etkileri daha fazladır. Sülfat partikülleri çok küçük olduğundan akciğere nüfuzları çok kolaydır.

Asitliği artmış içme sularının ve bu sulardaki ağır metallerin etkisi ile sağlık problemleri ortaya çıkabilmektedir.

Asit yağmurları, toprağın kimyasal yapısını ve biyolojik özelliklerini etkilemekte, toprağın yapısında bulunan Ca, Mg, K ve Na gibi elementleri yıkayarak taban suyuna taşıtmaktadır. Sonuçta toprağın zayıflamasına ve verimin dūřmesine neden olmaktadır. Bitkilerin yapraklarındaki klorofilin yapısını bozmakta, hūcre çeperini parçalayarak zūmlemeyi durdurmakta veya yavaşlatmaktadır. Asit yağmurları yer altı ve yerūstū sularının asitliğini de arttırmakta, tatlı su göllerinde bulunan aside duyarlı balıklar ve yumuşakcaların zarar görmesine neden olmaktadır

Emisyon miktarları organik kökenli kirleticilere kıyasla çok daha fazla olan inorganik kirleticilerin atmosferdeki yayılma hızları da yine organik kirleticilere kıyasla daha yūksektir. Ancak, kirletici bileřenin kkū ne olursa olsun, maruz kalma sūresine bađlı olarak ve özellikle canlı būnyesinde birikerek, bazı doku ve organları yapısal deđiřikliklere uđratmakta, canlı vūcudundaki enzimler aracılıđıyla gū bozunabilen daha zararlı ve genellikle kompleks řeklindeki bileřikleri oluřturmak suretiyle etkisini göstermektedir.

Gaz ve buhar şeklindeki bileşenler, tahriş edici, boğucu ve allerjik karakteristiklerine bağlı olarak çok çeşitli akut ve/veya kronik etkilerde bulunurlar. Genel itibarıyla bu tip bileşenlerin, ūst solunum yolu, sindirim sistemi, kalp, damar ve dolaşım sistemi, ağız, diř ve diř eti, deri, kemik, göz, beyin, sinir sistemi, kan, karaciğer, hūcre ve dokularda tahribata yol açtığı ve çeşitli hastalıklara neden olduğu bilinmektedir. Ayrıca, zehirlenme, zayıflama, kramplar, sakat doğum ve kanser vakalarına yol açmasının yanısıra lūm olaylarıyla da sıklıkla karşılaşılmaktadır.

Kūkūrt dioksit solunum sistemini tahriř ederek kronik akciđer hastalıklarının, özellikle akciđer ve bronřit iltihaplanmalarının geliřmesine neden olmaktadır. 8-12 ppm SO₂ içeren havanın solunması bođazda tahriř, ksūrūk, gđūs kafesinde sıkıřma, gözlerde ađrı ve sulanmaya, 150 ppm SO₂ içeren havanın yalnızca bir kaç dakika solunması gözlerde tahriře, burun, bođaz ve akciđer membranında tahribata neden olur. 500 ppm SO₂ içeren havanın 30-60

dakika solunması ise büyük tehlike arz ederken, 1000-2000 ppm'den daha büyük derişimlere uzun süre maruz kalınması ölüme neden olur.

Kirletici bileşenlerin, hayvanlarda akciğer hücrelerinde parçalanma, akciğer zarı iltihapları, alveollerde şişme ve gerilme gibi yapısal değişme ve solunum yolu enfeksiyonlarına yol açtığı bilinmektedir. SO₂, NO₂, çeşitli oksitleyiciler, florlu bileşikler, partiküller, PCB, dioksin, kurşun, civa, etilen gibi bazı kirleticilerin çiftlik hayvanlarında topallık, kuşların ve diğer hayvanların vücutlarında birikim, solunum yollarında tahribat ve üreme kapasitelerinde azalmaya neden olduğu da bilinen bir gerçektir

Bitkiler, 0,05 ppm kükürt dioksit derişimine kısa sürelerde zarar görmeksizin dayanabilmekte; 0,10-0,30 ppm arasındaki SO₂ derişimlerinde ise bitkilerde değişebilen periyotlarda kronik yaralanmalar görölmektedir. SO₂ yaralanmalarında, hücre bütünlüğünün parçalanma başlangıcı çoğunlukla sünger parankimalarında görölmektedir. Sonradan bunun üzerindeki palizat parankiması da etkilenmektedir. Önceleri suda ıslanmış gibi görülen bu bölgeler, sonraları kuru ve kağıtsı bir şekil alırlar. Bu durumda yapraklar, açık fildişi veya haki beyaz bir renk alırlar. Son etki ise yaprak damarlarında beyaz renkli lekelerin oluşmasıdır. Birçok geniş yapraklı bitki ve ağacın yapraklarının düşük miktarlarda dahi SO₂'ye maruz kalınması halinde yaygın bir klorozis görölmektedir. Poaceae'lerde çökme kın kalınlığı boyunca yeknesaktır. Conifer'ler, SO₂'ye maruz kaldığında, yaprak hücreleri su kaybeder ve yeşil renkleri zarara uğrar, bunun sonucu iğne yaprağın ya tümü ya da uç kısmı etkilenebilir.

2.2. Kükürt Dioksit Gazını Kontrol ve Giderilme Teknolojileri

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

güncelliği ve periyodik bakım ve temizliği de hava kalitesinin kontrolünde oldukça etkin bir rol oynar.

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

Kükürt dioksit giderme prosesleri esas olarak 1) yakıttan kükürtün giderilmesi 2) yanma esnasında kükürt dioksit giderimi ve 3) yanma sonucu oluşan atık gazlardan kükürt dioksit giderimi ana başlıkları altında toplanabilir.

2.2.1. Yakıtlardan kükürt giderimi

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

Kükürt dioksit emisyonundan kurtulmanın en kolay yolu, kükürt içeriği çok az veya kükürtsüz yakıtların kullanılmasıdır. Bu durumda, daha önceden kükürtlü yakıt yakan sistemlerin, kükürtsüz yakıt yakan sistemlere dönüştürülmesi, yakma sistemlerinin ve kazanların yeniden düzenlenmesi gerekir.

Fosil yakıtlar içerisinde kükürt, organik ve anorganik şekillerde bulunur. Yakıt özelliklerine bağlı olarak toplam kükürdün % 40-80'ini teşkil eden organik kükürt, disülfürler, tioller, tiofenoller, alifatik ve aromatik sülfürler, tiyofenler veya kondense tiyofenik yapılar şeklinde bulunabilmektedir. İnorganik kükürt ise piritik veya markazit yapısında olmakla birlikte, galenit (PbS) ve sfalerit (ZnS) yapısında da bulunabilir. İnorganik kükürtlü bileşikler kömürün organik ağı arasına gelişigüzel dağılmış durumda bulunurlar. Buna karşılık organik kükürt, kömürün organik yapısına kimyasal olarak bağlıdır [8].

Yanmadan önce kömürden kükürt uzaklaştırmak amacıyla fiziksel, biyolojik ve kimyasal ayırmalar yapılabilir. Fiziksel ayırmada, flotasyon,

santrifüjleme, pnömatik ayırıcılar ve basit çöktürme yöntemleri kullanılarak piritik kükürt giderimi gerçekleştirilebilmektedir. Uygulamada, pirit ve kömürün manyetik alandaki davranışlarının farklı olmasından faydalanılarak bu ayırım yapılır. Ancak, fiziksel yöntemler ile sadece kömür yapısında ayrı olarak bulunan serbest piritik kükürt uzaklaştırılabilmektedir. Kömürde organik yapı içinde mikroskopik parçacıklar halinde dağılmış bulunan piritik kükürt ve organik kükürt uzaklaştırılamamaktadır. Kimyasal metodlarla kükürt uzaklaştırılması, kükürt içeren organik ve inorganik fonksiyonel grupların tepkimesi yoluyla olmaktadır. Isıl bozunma, oksidesülfürizasyon, klorlama ve yükseltgeme gibi kimyasal yöntemler kullanılarak kömürde bulunan piritik ve sülfat kükürdünün tamamı ile organik kükürdün bir kısmı uzaklaştırılabilmektedir[8].

Son yıllarda, biyolojik kükürt giderme yöntemi ile pirit içerisindeki kükürdün, kükürt bakterileri tarafından oksitlenerek suda çözünen sülfatlara dönüştürülme prosesi geliştirilmiştir. Petrolden kükürt giderimi ise petrolün rafinasyonu aşamasında gerçekleştirilmektedir.

2.2.2. Yanma sırasında kükürt dioksit giderimi

Tüm kuru kükürt giderme yöntemleri, kalsiyum karbonat, kalsiyum hidroksit, magnezyum hidroksit gibi küçük tanecik boyutundaki gözenekli sorbentlerin yanma ortamına eklenmesi esasına dayanır. Bu sorbentler, yakıtla birlikte ikincil hava ile veya alev bölgesinin üstünde yakma kamarasına verilmektedir. Kalsiyum karbonat veya kalsiyum hidroksitin yanma kamarasına atılması durumunda önce kalsiyum oksit elde edilmekte, daha sonra 750-1100 °C aralığında kalsiyum oksit ile kükürt dioksit tepkimeye girerek kalsiyum sülfat oluşmaktadır. Bu işlem sırasında klor ve flor içeren gazlarda tutulabilmektedir. Bu proseste, kalsiyum hidroksit, kalsiyum karbonata göre daha etkindir, ancak ikisi arasındaki fiyat farkı da ihmal edilemeyecek kadar önemlidir.

Bu nedenle hangisinin ve ne kadar kullanılacağı teknik ve ekonomik açıdan bir analiz gerektirir. Yanma kamarasının sıcaklığı 1200 °C üzerine çıktığında sinterleşme etkisi gözlemlendiğinden, kuru madde ilavesiyle kükürt giderimi akışkan yatak gibi nisbeten düşük sıcaklıkta çalışan yakma sistemlerinde uygulanmaktadır. Giderme sonucu oluşan, sülfat, sülfid ve yüksek miktarda

kalsiyum oksit içeren ürün karışımı çimento fabrikalarında hammadde olarak kullanılabilmekte veya inert kısımları giderilmedikçe ticari bir değer taşımadığından ikinci bir muameleye tabi tutulmak üzere depolanmaktadır. Kireçtaşı ve dolomit enjeksiyon yönteminin en büyük avantajı, mevcut kazanlara uygulanabilirliği ile yatırım ve işletme masrafının düşük olmasıdır. Ancak bu yöntemle kükürt dioksit tutma veriminin ortalama % 50 gibi düşük değerlerde olması bir dezavantajdır [3]

2.2.3. Baca gazlarından kükürt dioksit giderimi

2.2.3.1. Kuru yöntemler

Çok bilinen başlıca kuru yöntemlerden kısaca bahsederek

Aktif madde püskürtme yöntemi:

Bu yöntemde kükürt dioksiti gidermede kullanılan aktif madde kireçtaşı veya sodadır ve bu maddelerin sulu karışımları bir kurutucu içerisinde baca gazı üzerine püskürtülmektedir. Buharlaşma sonucu suyun uçurulması ile kükürt dioksit içeren ürünler sistemden kuru olarak ayrılarak, torba filtrelerde tutulmaktadır. Kuru katı ürünler yaklaşık 10-50 sn'de oluşmaktadır

Bu yöntemin basit oluşu, düşük yatırım ve işletme maliyeti olması, yaş kireçtaşı sistemlerinde olduğu gibi proseste kabuk oluşumu ve tıkanma gibi probleminin olmaması, son ürün olarak elde edilen jips veya sodyum sülfatın değerlendirilebilmesi ve kükürt dioksitin % 95'inin giderilebilmesi gibi avantajları vardır. Dezavantajı ise, katı ürünlerin iyi kurutulmaması sonucu torba filtrelerde oluşan tıkanmadır[9,10]

Alkali enjeksiyon yöntemi:

Bu yöntemde kullanılan kükürt dioksit tutucu maddeler, yanma sonucu oluşan gaz üzerine ve aleve yakın bölgede püskürtülürler. Bu durumda, kireçtaşı kullanıldığında 650-1250 °C de, doğal soda kullanıldığında ise 150 °C 10-15 sn'lik bir sürede gaz ile kükürt dioksit tutucu madde temas ettirilerek reaksiyon gerçekleştirilir. Kireçtaşı, yanma gazları içinde kalsine olarak kalsiyum oksit oluşur ve oluşan kalsiyum oksit kükürt dioksit ile reaksiyona girer. Reaksiyon

sonucu oluşan sülfat bileşikleri, uçucu kül ile birlikte elektrostatik çöktürücülerde toplanır. Bu yöntem özellikle kükürt içeriği az olan kömürlerin yakıldığı 20 ve 100 MW'lık tesislerde denenmiş ve % 70-80 aralığında değişen kükürt dioksit giderimi sağlanmıştır. Kuru kireçtaşı enjeksiyonu yönteminin avantajları, mevcut termik santrallara uygulanabilirliği ile yatırım ve işletme maliyetinin düşük olmasıdır. Yöntemin en önemli dezavantajı Hava Kalitesinin Korunması Yönetmeliği'nde öngörülen kükürt dioksit emisyon sınır değerlerinin altında giderme yapamamasıdır [11].

Kuru adsorpsiyon yöntemi:

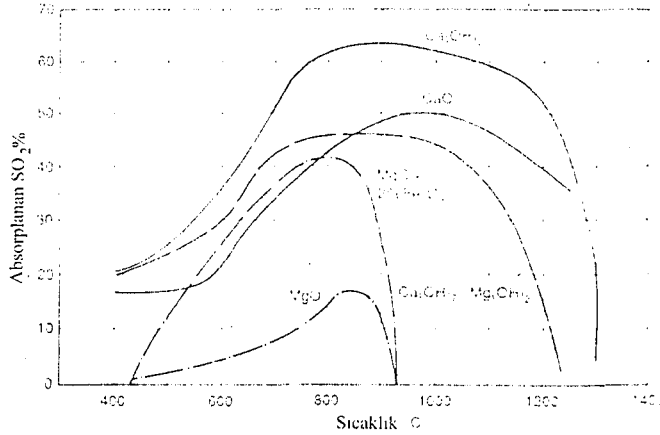
Aktif kömür veya karbon, baca gazındaki kükürt dioksiti, yüzeyinde tutmakta ve rejenerasyon kısmında kükürt dioksitten arındırılmaktadır. Pellet halindeki aktif karbon, adsorpsiyon kolonu içindeki kanatçıklar üzerinden yukarıdan aşağıya doğru kayarken, adsorpsiyon kolonunun altından giren ve pelletlere ters yönde hareket eden baca gazı ile temas etmekte ve böylece baca gazındaki SO₂ aktif karbon üzerinde adsorplanmaktadır.

Kükürt dioksitin burada kısmi adsorpsiyonundan sonra baca gazı, soğutucudan geçerek tutucunun üst bölgesine girer ve daha sonra bacaya verilir. Aktif karbon üzerindeki kükürt dioksit oksitlenerek kükürt trioksite ve sonra sülfürik asite dönüşür ve oluşan asit, aktif karbonun üzerinde kalır. Asitli karbon yerçekimi kuvvetinin etkisiyle rejenerasyon bölgesine iner. Burada, karbon ile sülfürik asit yüksek sıcaklıkta reaksiyona girer ve rejenerasyon gerçekleşir. Rejenerasyon kısmında 400 °C'ye ısıtılmış kum da kullanılmaktadır. Alınan konsantre kükürt dioksitten yan ürün olarak sülfürik asit üretilebilmektedir. Bu yöntem işletiminin güç olması, aktif kömür yataklarında yangın tehlikesi gibi nedenlerle uygulamada pilot ölçek aşamasından ileri gidememiştir [10,11].

Katalitik oksidasyon yöntemi

Burada baca gazındaki kükürt dioksit, vanadyum esaslı katalizör üzerinde oksitlenerek kükürt trioksite dönüştürülür, daha sonra kükürttrioksitin su ile absorpsiyonu sonucu seyreltik sülfürik asit elde edilir. Katalizör olarak kullanılan vanadyum bileşiği vanadyum pentaoksit (V₂O₅) tir. Bu proseste öncelikle baca gazındaki partikül maddeler giderilmelidir. Sistemi terkeden gaz bileşenler ise bir

sis gidericiden geçirilmelidir. Bu sistemdeki dezavantajlar toz partiküllerinin tutulma zorluğu ve oluşan sülfürik asit nedeni ile korozyona dayanıklı malzeme gereksinimidir. Bu prosesin sınırlı da olsa endüstriyel uygulamaları olduğu bildirilmektedir [11]

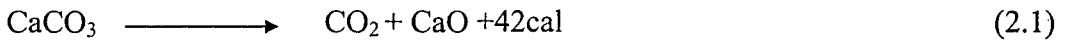


Şekil 2.1. Kuru katkı maddelerinin sıcaklığa bağlı olarak SO₂ absorpsiyonları [12]

2.2.3.2. Yaş yöntemler

Kalsiyum bileşiklerinin kullanıldığı yöntemler:

Atık gazlardan kükürt dioksit gideriminde kullanılan kalsiyum bileşikleri genellikle kireçtaşıdır. Kalsiyum doğada serbest element olarak bulunmaz. Asıl bulunuş şekli kalsiyum karbonat veya mermer şeklindedir. Saf kalsiyum karbonat beyaz renklidir. Kalsiyum karbonatın on metre yüksekliğindeki özel fırınlarda 1000-1100 °C'ye kadar ısıtılması yani yakılması ile karbon dioksit ve kalsiyum oksit oluşur. Kalsiyum oksite sönmemiş kireç denir. Suda çözünürse fazla miktarda ısı açığa çıkar ve kalsiyum hidroksit yani sönmüş kireç elde edilir.

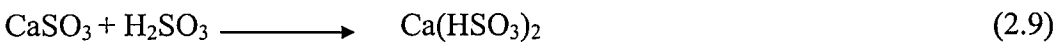
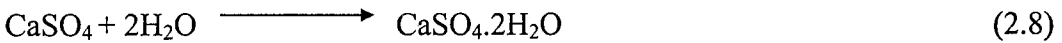
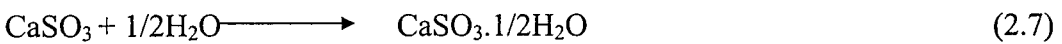
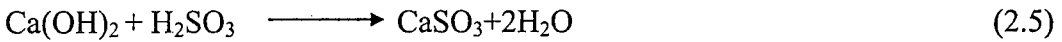


Sulandırılmış kireç veya kireçtaşı bir yaş yıkayıcı içinde baca gazlarıyla temas ettirilirse, baca gazındaki kükürt dioksit, kireçle reaksiyona girerek suda çözünmeyen kalsiyum sülfatı oluşturur [11].

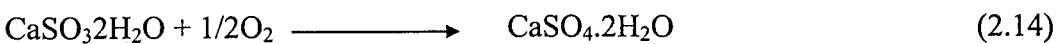
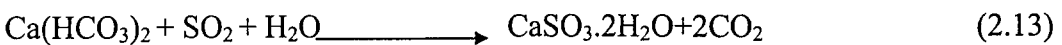
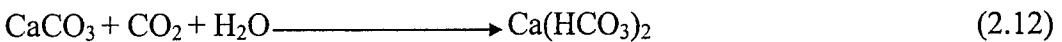
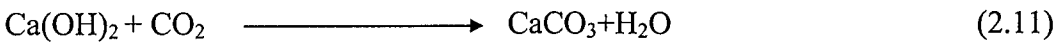
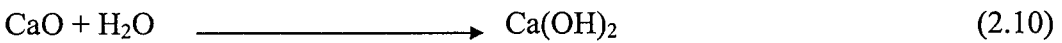
Kükürt dioksit giderme yöntemleri içinde kalsiyum bileşikleri yaygın şekilde kullanılmaktadır. Çünkü kullanılan kireç ve kireçtaşı her yerde ve ucuz olarak bulunabilir. Yöntemin en önemli avantajı budur. Ancak, son ürün olarak elde edilen katı kalsiyum sülfid veya kalsiyum sülfatın çevreye atılması diğer bir problemi oluşturur. Bu problem dikkate alınarak jips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) üretilir. Jips, inşaat malzemesi yapımında dolgu malzemesi olarak değerlendirilebilir. Yan ürün olarak kullanılabilir madde üretimi sağlanırsa bu tür prosesler daha avantajlı hale gelebilir [13,14].

Bu yöntemin uygulandığı proseslerde oluşan başlıca sorunlar: Ünitelerde muhtemel tıkanmalar, kabuk oluşumu, erozyon, kireçtaşının az çözünmesi sonucu reaksiyon için stokiyometrik ihtiyaçtan daha fazla kireçtaşı kullanılması ve bunun son üründe dışarı alınması, jips üretimi olmadığı durumlarda son ürün olan katı maddenin çevreye atılması ve yıkama sonrasında soğuyan gazın, bacadan deşarj edilmesi için yeniden ısıtılması gerekliliğidir [11,14].

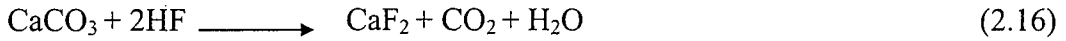
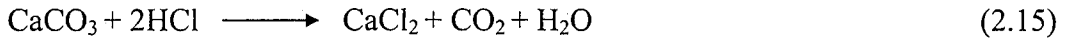
Yıkama için kireçtaşının kullanıldığı proseslerde meydana gelen reaksiyonlar aşağıdaki gibidir [13].



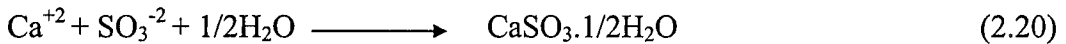
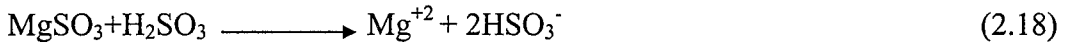
Sönmemiş kireç kullanan proseslerde meydana gelen reaksiyonlar ise:



şeklinde. Görüldüğü gibi (2.8) ve (2.14) no'lu reaksiyonlarda son ürün olarak jips elde edilmektedir. İki proseste ara basamakların farklılığı sönmemiş kirecin, kireçtaşına geçişi sırasındaki karbondioksit gazının varlığından kaynaklanmaktadır. Ortamda bulunan HCl ve HF ile de aşağıdaki tepkimeler gerçekleşir .



Reaktör yüzeyinde kimyasal madde birikimi ve buna bağlı sorunları önlemek amacıyla kirece magnezyum sülfat katılır. Böylece kükürt dioksit gazını, suda kolay çözünen magnezyum sülfat veya sülfat halinde tutup, ikinci bir tankta kalsiyum sülfat veya sülfata dönüştürdükten sonra katı halde çökmesi sağlanır. Sisteme magnezyum sülfat ilavesiyle kükürt dioksit tutma verimi % 90'ı geçmekte ve enerji tüketimi en az % 50 azalmaktadır. Bu işlemler 2.17-20 no'lu reaksiyon adımlarıyla gerçekleşir [15].



Kireçtaşı ile yapılan kükürt dioksit giderme prosesleri işletmedeki santrallere % 10-40 arası maliyet artışı ile uygulanabilir. Bu yöntemin yatırım maliyeti düşük olmasına rağmen işletme maliyeti oldukça yüksek ve ayrıca yan ürün geliri de düşüktür. Kireçtaşı yerine kireç kullanıldığı takdirde yatırım maliyeti azalırken, arıtma maddesi gideri yaklaşık beş kat artmaktadır [14].

Kükürt dioksit ile kalsiyum bileşiklerinin reaksiyon kinetiği, bir çok bilim adamı tarafından araştırılmış ve çeşitli modeller önerilmiştir. Bu modellerden biri de kalsiyum bileşiklerinin oluşturduğu çamur damlacığı ile kükürt dioksitin absorpsiyon modelidir. Kükürt dioksit sulu ortamda kalsiyum hidroksit ile kalsiyum sülfat oluşturmak üzere tepkime verir. Bu reaksiyonun olması için çamur

damlacığının buharlaşması ile aynı anda aşağıdaki adımların olduğu düşünülmektedir.

- a. Gaz fazda damlacık yüzeyine kükürt dioksitin difüzyonu
- b. Damlacık yüzeyinde kükürt dioksitin absorpsiyonu
- c. Kükürt dioksitin hidrojen sülfid şeklinde çözünmesi ve hidrojen sülfidin, bisülfid ve kükürttrioksite iyonizasyonu
- d. Sıvı faz kükürt bileşiklerinin damlacık içine difüzyonu
- e. Kalsiyum hidroksit partiküllerinin çözünmesi

Bu adımların karışıklığı, proseslerin tümü için kükürt dioksit gideriminin toplam hızına etki edebilecek genel bir model geliştirmeyi zorlaştırmaktadır. Yapılan ilk modellemelerde, kükürt dioksitin tutulma hızı kükürt dioksit transferiyle kontrol edilmiştir.

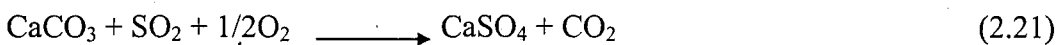
Düşük sıcaklıkta kükürt dioksit ile kalsitik sorbentlerin reaksiyonlarının kinetiği, kükürt giderme proseslerinin optimizasyonu ve tasarımına pratik olarak bağlıdır. Düşük sıcaklıkta kükürt dioksit ile kalsitik sorbentlerin reaksiyonları için kabul edilen reaksiyon mekanizmasını açıklamak üzere aşağıdaki iki model öne sürülmüştür.

- a. Kükürt dioksit ile sorbent katı arasında gaz katı reaksiyonu
- b. Kükürttrioksit ve kalsiyum iyonları arasında jips verecek şekilde sıvı faz reaksiyonu

Kalsiyum bileşiği olarak kalsiyum karbonatın kalsine edilmeden kullanılmasına doğrudan sülfasyon denilmektedir. Kireçtaşı kükürt absorplayıcısı olarak hem akışkan yatakta hem de pulvarize kömür yakıcılarında kullanıldığında kalsiyum sülfata tam dönüşmemektedir. Akışkan yataklı yakma sistemlerinde her bir partikülün dönüşümü % 50'den az gerçekleşir. Burada Ca/S mol oranı 2'den fazla olmamalıdır. Pulvarize edilmiş kömür sistemlerinde ise Ca/S kullanımı genelde % 20-25'in altındadır. Bu sistemlerin her ikisinde de derişim ve sıcaklık reaksiyonu etkilemektedir. Ayrıca katı hacmi, kalsiyum sülfatın molar hacminin, kalsiyum karbonatın molar hacminden % 34,5, kalsiyum oksitin molar hacminden de % 172 daha fazla olması nedeniyle önemli miktarda artmaktadır.

Büyük ve gözenekli partiküllerde derişim gradyeni öncelikle yüzeye yakın gözeneklerde kalsiyum sülfat oluşumuna neden olur ve sonuçta gözenekler

tıkanır. Ayrıca CaCO_3 'ün ısı bozunması sırasında partiküllerde gözenek oluşursa sonraki reaksiyonlarla daha küçük hacimli ürün elde edilir. Isıl bozunma sonrası reaksiyon çok yavaştır ve dış kabuk boyunca katı hal difüzyonunu içerir. Küçük partiküllerde partikül dışındaki sülfasyon daha düzenli olarak gerçekleşir. Bu durumda, katı hal difüzyonu içindeki taneciğin oksidasyon seviyesindeki sülfasyon hızını, oluşan kalsiyum sülfatın büyüyen tabakası boyunca kontrol eder. Partikül genişlemesi olmadan önce son dönüşüm kalsiyum oksit partiküllerinin gözenekliliği ile sınırlanır. Kalsiyum karbonatın ayrışma sıcaklığının altındaki sıcaklıklarda direkt reaksiyon aşağıdaki gibi olmaktadır.



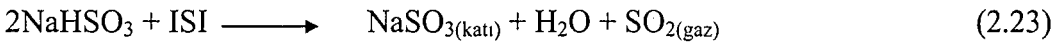
Isıl ağırlık değişimi analizi (TGA) ile yapılan çalışmalarda izlenen deneysel metodda önce 5 mg kireçtaşı platin kase üzerine dikkatlice yayılır ve sistem kapatılır. Sistem 1 atm karbon dioksit basıncı altında başlangıç sıcaklığına getirilir. İçeriği % 2-95 arasında CO_2 , % 5 O_2 ve 3000 ppm SO_2 olan gazlar reaksiyonun olduğu bu hücreye yöneltilir ve fırın sıcaklığı ile ağırlık değişimi zamana karşı kaydedilir. SO_2 içeren gaz ortamında kalsitin sülfasyonu, CaCO_3 'ün ayrışma sıcaklığının altında, üstünde ve ayrışma sıcaklığında partikül yatağının doğrusal hız programı ile ısıtılmasıyla gerçekleştirilmiştir.

Yapılan deneylerin sonucunda, kalsiyum karbonatın ayrışma sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda oluşan kalsiyum oksitin sülfasyon hızının düşmesine neden olduğu görülmüştür. Bu muhtemelen kalsiyum karbonatın ısı bozunması sırasında yüzeyden çıkan CO_2 'den kaynaklanmaktadır. Yine bunun bir sonucu olarak, doğrudan sülfasyon sırasında kalsiyum sülfat tabakasının gözenekli olduğu görülmüştür [16].

Sodyum bileşiklerinin kullanıldığı yöntemler:

Kireçtaşının yarattığı tıkanma, kabuk oluşumu ve erozyon problemlerinin önlenmesi amacıyla sodyum bileşiklerinin kullanımı gündeme gelmiştir. Atık gazdan kükürt dioksit gideriminde kullanılan sodyum bileşikleri, sodyum karbonat ve sodyum hidroksittir. Sodyum bikarbonat, sodyum karbonatın elde edilmesinde kullanılır. Sodyum karbonat ve sodyum hidroksit kükürt dioksit ile

reaksiyona girerek sodyum sülfiti oluşturur. Bu yöntemde son ürün olarak elde edilen sodyum sülfidin kağıt ve cam sanayinde kullanılması nedeniyle atık sorunu yaşanmamaktadır. Ayrıca baca gazındaki kükürt oksitlerin hemen hemen tamamı tutulabilmektedir. Bu nedenle prosesin teknik olarak riski yoktur ve endüstri uygulaması yaygın olduğu için yeterli işletme verisi de mevcuttur. Sodyum bileşiklerinin dezavantajı ise kirece göre daha pahalı olmalarıdır. Buna karşılık maliyetin azaltılabilmesi için doğal soda (trona) kullanılabilir. Dünya üzerinde bu yöntemi kullanan ve çoğunluğu Japonya'da olan otuz kadar tesisin olduğu belirtilmektedir [11,14].



Amonyakın kullanıldığı yöntemler:

Kükürt dioksitin yıkama ile giderilmesinde sodyum çözeltilisinin alternatifi olarak amonyak çözeltisi gösterilmektedir. Atık gazdan kükürt dioksit gideriminde amonyağın kullanılmasıyla oluşan son ürün amonyum sülfattır. Amonyum sülfatın kullanılabilir gübre çeşidi olması bu yöntemin bir avantajıdır. Bu yöntem kullanılarak geliştirilen proses Walther prosesidir. Walther prosesinde sadece kükürt dioksit değil, azot oksitler de giderilmektedir. Böyle bir durumda son ürün olarak amonyum sülfat yanında amonyum nitrat da oluşmaktadır. Proses başlangıçta çok ilgi görmesine rağmen teknik uygulama zorlukları nedeni ile pratikte fazla kullanım alanı bulamamıştır. En önemli teknik sorun aerosol emisyonudur. Amonyakın pahalı bir madde olması da yöntemin diğer bir dezavantajıdır [11,14].

Magnezyum bileşiklerinin kullanıldığı yöntemler:

Atık gazdan kükürt dioksit gideriminde kullanılan magnezyum bileşiği, magnezyum oksittir. Magnezyum oksitin suda çözünmesi ile oluşan magnezyum hidroksit, baca gazı içerisindeki kükürt dioksiti tutarak magnezyum sülfid ve magnezyum sülfata dönüşmektedir. Magnezyum sülfid, kok ile kalsine edilerek tekrar magnezyum oksite dönüştürülmekte ve açığa çıkan kükürt dioksitten yan ürün olarak derişik kükürt dioksit veya % 98'lik sülfürik asit üretilmektedir. Elde edilen magnezyum oksit tesise geri gönderilmektedir. Bu sistemin dezavantajı

rejenerasyon için harcanan enerji ile soğuyan gazı bacadan atabilmek için yapılan ısıtma işlemidir [13,15].

Çift alkali yöntemi :

Yüksek kükürt dioksit içeren atık gazların giderimi için bu yöntem kullanılır. Endüstriyel alanda kullanımı olan proseslerden birisidir. Sodyum hidroksit veya sodyum karbonat, kükürt dioksit tutmada kirece göre daha aktiftir. Bu proseslerin avantajı, absorpsiyon kulesinde kabuk oluşumu ve tıkanmaların olmamasıdır. Ancak, sodyum hidroksitin geri kazanılması aşamasında kabuk oluşumu sözkonusudur. Bu proses oldukça karmaşık ve yatırım maliyeti yüksektir. Sodyum bileşikleri yerine amonyağın kullanıldığı çift alkali yöntemi de vardır. Ancak proses amonyağın pahalı olması ve işletme zorlukları nedeniyle geniş kullanım alanı bulamamıştır[13,14].

2.3. Gaz-Sıvı Kütle Aktarımının Temelleri

Gazların sıvılarla absorpsiyonunda kütle aktarımının tanımı hakkında geçerliliği kabul edilmiş genel bir model mevcut değildir. Temel olarak birbirinden farklı bazı kabullerden hareketle geliştirilen iki ayrı model (Film modeli ve yüzey yenileme modeli) kullanılmaktadır. Böyle bir kütle aktarımında ortak noktalar aşağıda sıralanmıştır.

- Değişik gaz bileşenlerin, gaz fazı içinden geçerek gaz-sıvı arayüzeyine taşınımı.
- Gazın sıvı içine difüzyonu (kimyasal termodinamik her iki fazdaki denge dağılımını belirler).
- Gaz moleküllerinin gaz-sıvı arayüzeyinden sıvı yığına taşınımı.
- Fiziksel absorpsiyondan sonra gaz ile sıvı arasında kimyasal bir tepkime olabilir (kimyasal absorpsiyon).

Bu durumda gaz türlerinin bir veya birden fazla sayıda girdi ile tepkimesi ve tepkime ürünlerinin fazlararası arayüzeyden sıvı içine difüzyonu aşamaları gerçekleşir. Yukarıda sıralanan açıklamalar yardımıyla iki farklı model önerisi, her iki fazın da ideal karıştığı ve yalnız fiziksel absorpsiyonun sözkonusu olduğu durum için açıklanabilir [17,18,19, 20; 21].

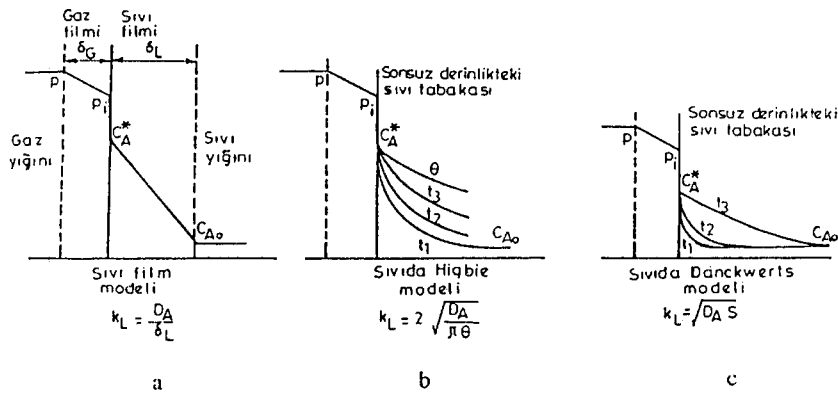
2.3.1. Film modeli

Bu basit model (İki Film Modeli) fikri ilk olarak Whitman tarafından atılmış ve gaz-sıvı arayüzeyinin her iki tarafında bir laminer akışkan tabakası (filmi) olduğu; burada türbulensin olmaması nedeniyle akışkan yığını içinde geçerli olan Eddy difüzyonunun ihmal edilebileceği, bu laminer akım tabakası ile akışkan yığını arasında bir derişim farkı olduğu ve fazlar arası arayüzeyde termodinamik dengenin hüküm sürdüğü önerilmiştir (Şekil 2.2.a).

Sıvı filmi içinde derişimin mesafeye göre değişiminin lineer olduğu varsayımıyla birim gaz-sıvı arayüzeyinden ortalama absorpsiyon hızı aşağıdaki gibi verilebilir.

$$R = \frac{D_L}{\delta_L} (C^* - C_{A0}) \quad ; \quad k_L = \frac{D_L}{\delta_L} \quad (2.24)$$

Film teorisi k_L ile D_L arasında $k_L \propto D_L$ şeklinde bir bağıntı olmasına rağmen gerçekte R ile akış özellikleri arasında ve bununla da Reynold sayısı arasında bir bağıntının olması ve Eddy difüzyonunun faz sınırları içinde de R ile D_L arasındaki korelasyonu etkilemesi nedeniyle, $k_L \propto D_L^{1/2}$ ile $k_L \propto D_L^{2/3}$ şeklinde bağıntılar daha sık kullanılmaktadır. Basitliğine rağmen, iki film modeli özellikle kimyasal tepkimenin olduğu durumlarda kütle aktarım katsayılarının teorik olarak tanımlanması ve anlaşılması açısından faydalı olmuştur [23].



Şekil 2.2. Sıvı tarafı için kütle aktarım modelleri [23]

2.3.2. Yüzey yenileme modeli

Bu modelde sıvının yüzey elementleri, sıvının derinliklerinden gelen taze sıvı ile zamanla yenilenirler. Her sıvı elementi, yüzeyde kaldığı sürece durgun ve sonsuz derin kabul edilmektedir. Böylece yeni yüzey elementi, gazı önce hızlı bir şekilde absorplayıp daha sonra zamanla azalan hızda absorplamaya devam etmektedir. Herhangi bir anda yüzey, yaşları (sıvı elementinin gazla ilk temas ettiği andan itibaren geçen zaman) farklı çeşitli sıvı elementlerinden oluşur. Bu noktadan hareketle yüzey yaş dağılım fonksiyonu $f(t)$ ise, yaşları t ve $(t+dt)$ arasında olan sıvı elementlerinin oluşturduğu yüzey kesri $f(t) dt$ olduğundan, yatışkın durumdaki absorpsiyon hızı R

$$R = \int_0^{\infty} R(t) f(t) dt \quad (2.25)$$

şeklinde verilebilir. Burada $R(t)$, t anındaki absorpsiyon hızı olup, deneysel olarak bulunabildiği gibi bazı özel durumlarda teorik olarak da hesaplanabilir. Literatürde bulunan çeşitli yüzey yenileme modellerinde farklı yüzey-yaş dağılım fonksiyonları önerilmektedir [23,19,20,18,21].

a) Higbie [24] modeline göre, bütün elementlerin yüzeyde kalma süreleri (θ) aynıdır. Böylece Higbie modelinde, ortalama absorpsiyon hızı için

$$\theta \geq t > 0 \quad \text{için} \quad f(t) = 1/\theta \quad (2.26)$$

$$t > \theta \quad \text{için} \quad f(t) = 0 \quad (2.27)$$

$$R = \frac{1}{\theta} \int_0^{\theta} R(t) dt \quad (2.28)$$

bağıntısı yazılabilir (Şekil 2.2.b).

b) Danckwerts [19], herhangi bir yüzey elementinin yüzeyden ayrılma ihtimalinin, orada kaldığı süreye bağlı olmadığını, böylece bütün yüzey elementlerinin yenilenme ihtimallerinin aynı olduğunu öne sürmüştür. Bu kabule

göre s , birim zamanda taze sıvı ile yenilenen yüzey alanının kesri olmak üzere, $f(t)$ fonksiyonu ve ortalama absorpsiyon hızı aşağıdaki gibi verilebilir.

$$f(t) = s e^{-st} \quad (2.29)$$

$$R = s \int_0^{\infty} R(t) e^{-st} dt \quad (2.30)$$

Denklem 2.30'dan görüldüğü gibi R , $R(t)$ 'nin Laplace dönüşümünden kolayca elde edilebilir. Bu nedenle matematiksel açıdan Danckwerts modelinin daha kullanışlı olduğu söylenebilir (Şekil 2.2c).

2.4. $R(t)$ ve R Fonksiyonlarının Uygulanması

Herhangi bir gaz absorpsiyon işleminde, x yönünde (arayüzeğe dik) filmin akım hızı sıfır ise kütle aktarımı bu yönde sadece moleküler difüzyonla olacak ve A gazının birim gaz-sıvı arayüzeyinden t anındaki absorpsiyon hızı, 1. Fick yasasına göre aşağıdaki gibi verilebilecektir.

$$R(t) = -D_L \left(\frac{\partial C}{\partial X} \right)_{x=0} \quad (2.31)$$

Eğer yüzeyde ($x = 0$) derişimin mesafeye göre değişimi biliniyorsa, t anındaki absorpsiyon hızı $R(t)$ Denklem 2.31'den, ortalama absorpsiyon hızı R ise Denklem 2.25'den bulunabilir.

2.4.1. Fiziksel gaz absorpsiyonu

Fiziksel gaz absorpsiyonunda çözünen gaz sıvı içinde bir tepkimeye girmemektedir (N_2O gazının su içerisinde absorpsiyonu gibi). Bu durumu açıklayan kısmi diferansiyel denklem ile sınır koşulları aşağıdaki gibidir [18,19,20].

$$D_L \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = \frac{\partial C}{\partial t} \quad (2.32)$$

$$t = 0 \quad ; \quad x > 0 \quad ; \quad C = C_0 \quad (2.33)$$

$$t > 0 \quad ; \quad x = 0 \quad ; \quad C = C^* \quad (2.34)$$

$$t > 0 \quad ; \quad x = \infty \quad ; \quad C = C_0 \quad (2.35)$$

Bu denklemin çözümünden yüzeydeki derişimin mesafe ile değişimi,

Denklem 2.31'den elde edilen $R(t) = (C^* - C_0) \sqrt{\frac{D_L}{\pi t}}$ şeklinde hız bulunur. Birim gaz-sıvı arayüzeyindeki absorpsiyon hızı, Higbie modeline göre Denklem 2.28'den, Danckwerts modeline göre ise Denklem 2.30'dan çıkarılarak, sırayla

$$R = 2 \sqrt{\frac{D_L}{\pi \theta}} (C^* - C_0) \quad (2.36)$$

$$R = \sqrt{D_L s} (C^* - C_0) \quad (2.37)$$

bağıntıları yardımıyla bulunabilir.

Birim sıvı hacmindeki gaz-sıvı arayüzey alanı (a) cinsinden, birim sıvı hacmindeki absorpsiyon hızı (R.a), Higbie ve Danckwerts modellerine göre sırayla

$$Ra = 2a \sqrt{\frac{D_L}{\pi \theta}} (C^* - C_0) \quad (2.38)$$

$$Ra = 2a \sqrt{D_L s} (C^* - C_0) \quad (2.39)$$

şeklinde yazılabilir. Ancak deneysel çalışmalarda birim sıvı hacmindeki absorpsiyon hızınının, fiziksel sıvı filmi kütle aktarım katsayısı (k_L) cinsinden ifade edilmesi pratik açıdan daha uygun olduğundan k_L için

$$k_L = 2 \sqrt{\frac{D_L}{\pi \theta}} = \sqrt{D_L s} \quad (2.40)$$

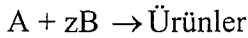
tanımı kullanılarak hız bağıntısı

$$Ra = k_L a (C^* - C_0) \quad (2.41)$$

şekline dönüştürülebilir [23].

2.4.2. Kimyasal tepkimeli gaz absorpsiyonu

Çözünen gazın (A), sıvı fazdaki bir B girdisi ile tepkime verdiği (CO_2 'nin monoetanolamin veya sodyum hidroksit çözeltisinde absorpsiyonu gibi) ve gaz fazı direncinin ihmal edildiği ($k_G \rightarrow \infty$) durumda, sıvı fazdaki tepkime tersinmez ve A'ya göre m., B'ye göre n. derece ise



Şeklindeki bir tepkime için tepkime hızı

$$r_A = -\frac{1}{V_L} \frac{dN_A}{dt} = -\frac{1}{zV_L} \frac{dN_B}{dt} = k_{m,n} C_A^m C_B^n \quad (2.42)$$

bağıntısı ile verilebilir [18,19,20].

Denklem 2.42, sıvıda herhangi bir noktadaki tepkime hızını (yerel tepkime hızı) verecektir. Basit homojen tepkimelerin aksine yerel tepkime hızı hem arayüze dik olan uzaklık (x) ile, hem de zaman (t) ile değişecektir ($r = r(x,t)$). Burada sorun A ve B'nin derişim profillerini konuma ve zamana bağılı olarak elde etmektir. Eğer yığın akımı olmayıp, sadece moleküler difüzyon söz konusu ise A ve B için aşağıda verilen denklemlerin çözülmesi gerekir. Burada ∇^2 Laplace operatörüdür ve çeşitli koordinatlarda açılımı literatürden bulunabilir [25].

$$D_A \nabla^2 C_A = \frac{\partial C_A}{\partial t} + k_{m,n} C_A^m C_B^n \quad (2.43)$$

$$D_B \nabla^2 C_B = \frac{\partial C_B}{\partial t} + z k_{m,n} C_A^m C_B^n \quad (2.44)$$

Eğer x yönünde yayınma ve yatışkın durum söz konusu ise, aşağıdaki gibi basitleştirilebilen denklemlerin çözümü gerekmekte, bu da ancak sayısal çözümle mümkün olabilmektedir.

$$D_A \frac{d^2 C_A}{dx^2} = k_{m,n} C_A^m C_B^n \quad (2.45)$$

$$D_B \frac{d^2 C_B}{dx^2} = z k_{m,n} C_A^m C_B^n \quad (2.46)$$

Denklem 2.45 ve 2.46'yı çözmek için aşağıdaki sınır koşulları kullanılabilir [19,20].

$$x = 0 ; \quad C_A = C_A^* \quad (2.47)$$

$$x = 0 ; \quad \frac{dC_B}{dx} = 0 \quad (2.48)$$

$$x = \delta ; \quad C_A = C_{A0} \quad (2.49)$$

$$x = \delta ; \quad C_B = C_{B0} \quad (2.50)$$

C_A , sıvı filmi içinde ve hatta gaz sıvı arayüzeyinde sıfıra düşmüş olabileceği için Denklem 2.49 yerine filmde yığına A'nın akışı

$$-D \left(\frac{dC_A}{dx} \right)_{x=\delta} = k_{m,n} C_{A0}^m C_{B0}^n (1 - a\delta) \quad (2.51)$$

şeklinde yazılabilir. Burada $(1 - a\delta_L)$ sıvı filminin hacmi başına sıvı yığın hacmini göstermekte olup yukarıda belirtilen koşullar ile Denklem 2.45 ve 2.46'nın çözümüyle ve Film modeline göre elde edilen A ve B'nin derişim profilleri Şekil 2.3'de toplu halde verilmiştir.

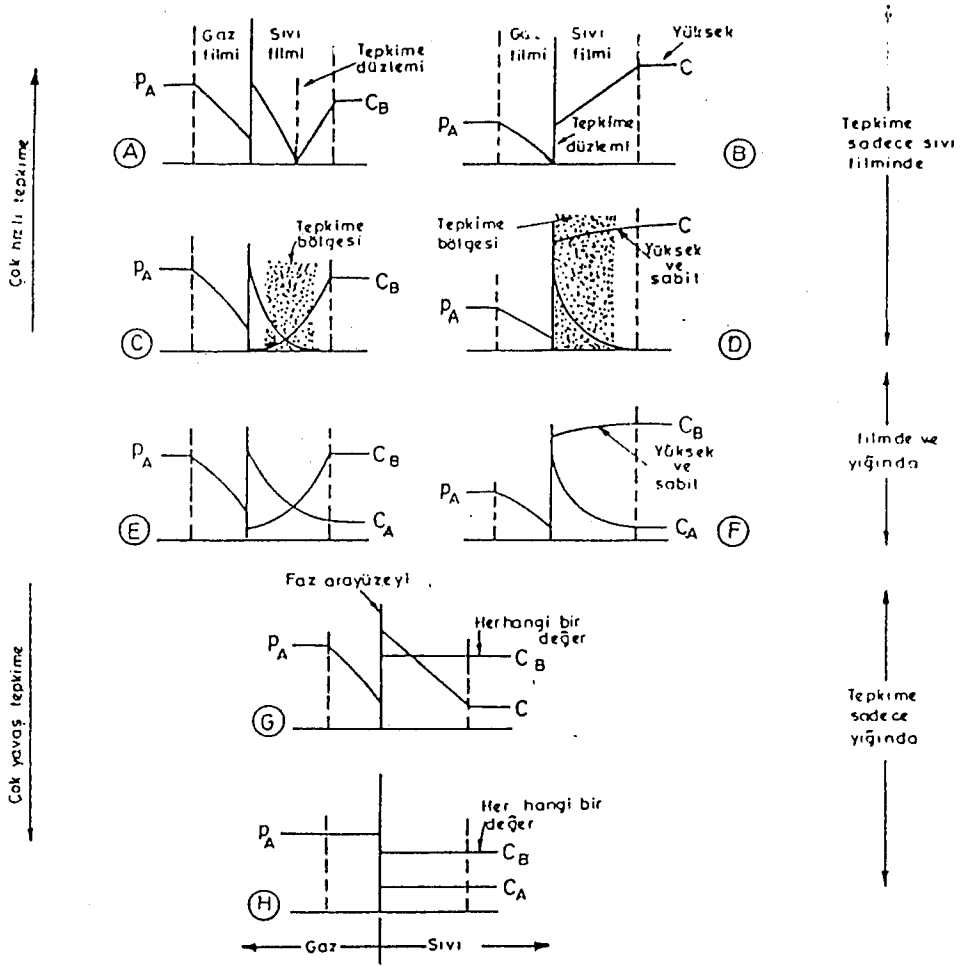
Gaz-sıvı tepkimelerinin gerçekleştirildiği cihazların tasarımı yapılırken, önce hangi rejimde olduğunun bilinmesi gerekir. Bu ise tepkime kinetiğinin bilindiği hallerde temel tepkime rejimlerinin verildiği Şekil 2.4'deki grafik yardımıyla kolayca gerçekleştirilebilir. Ancak bazen tersi işlemin yapılması gerekli olup kinetiği bulmak için de bölgeyi (rejimi) bilmek gerekir. Hangi tepkime bölgesinde bulunduğu, tasarımın yapıldığı koşullara bağlıdır. Tepkime

kinetiği biliniyorsa, tasarım koşullarına göre \sqrt{M} ve E_i değerleri bilinmekte ve böylece söz konusu Şekil 2.4 ile rejim saptanabilmektedir.

Kinetik bilinmiyorsa yine de rejim bulunabilmekte, tersine gidilerek kinetiğin elde edildiği bu yöntemde Şekil 2.5 faydalı olmaktadır. Çizelge 2.4 ve Şekil 2.5'e göre hareket ederek çeşitli laboratuvar cihazlarında, örneğin bir karıştırmalı kapta inceleme yapılabilir. Böylece rejim belli ise o bölge için, absorpsiyon hız eşitliği kullanılarak cihazın boyutlandırılması yapılır. Buradaki inceleme, ga-sıvı tepkimelerinin gerçekleştiği cihaza göre değiştiğinden, hangi cihazın kullanılacağını yine tepkime bölgesi (rejimi) belirler. Özellikle tasarım için gerekli olan Şekil 2.3, 2.4 ve 2.5'teki bu grafikler ve izelge 2.4'de aşağıdaki parametre ve değişkenler önem taşır.

1. Film dönüşüm parametresi, M

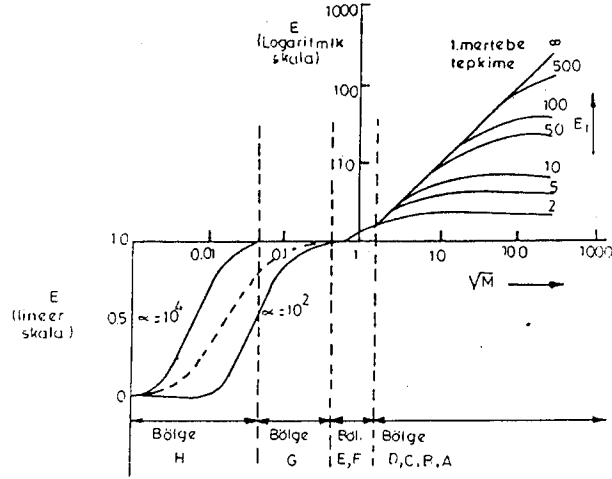
Bir tepkime hızlı veya yavaş oluşuna bağlı olarak gaz-sıvı arayüzey alanı veya sıvı yığın hacmi tasarıma esas olabilir. Bu kriteri kinetik rejimle ilişkili Şekilde belirleyen bir faktör olarak film dönüşüm parametresinden yararlanılır [23,26]. Aşağıdaki tarzda tanımlanan film dönüşüm parametresi



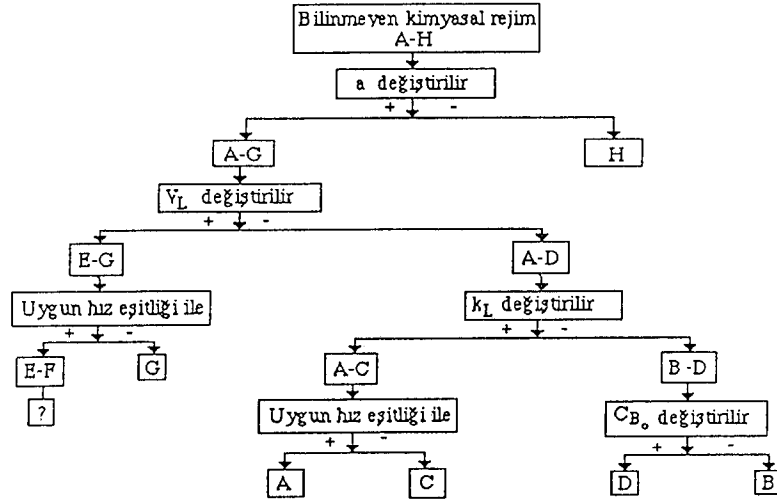
Şekil 2.3. $A_{(g)} + zB_{(s)} \rightarrow \text{Ürünler}_{(s)}$ kimyasal absorpsiyon sistemi için çeşitli kinetik rejimlerde Film modeline göre arayüzdeki derişim profilleri [26]

Çizelge 2.4. Kimyasal absorpsiyon hızına etki eden faktörler [23,26]

Değişkenler	Kinetik rejimler							
	A	B	C	D	E	F	G	H
C_B	+	-	+	+	+	+	+	+
P_A	+	+	+	+	+	+	+	+
A	+	+	+	+	+	+	+	-
V_L	-	-	-	-	+	+	+	+
k_L	+	-	+	-	+	+	+	-
k_G	+	+	+	+	+	+	+	-
k_2	-	-	+	+	+	+	+	+



Şekil 2.4. İkinci mertebe tepkime için artma faktörü grafiği [23]



Şekil 2.5 Kinetik rejimin bulunmasına yarayan şema [23,26].

$$M = \frac{\text{Filmde mümkün olabilen maksimum}}{\text{film boyunca difüzyonla maksimum}} \quad (2.52)$$

$$M = \frac{k_2 C_A^* C_{B_0} \delta_L}{D_A (C_A^* - C_{A_0})} = \frac{k_2 C_{B_0} \delta_L^2}{D_A} = \frac{D_A k_2 C_{B_0}}{k_L^2} = Ha^2 \quad (2.53)$$

daha genel olarak, Hatta sayısı cinsinden

$$\sqrt{M} = \text{Hatta sayısı (Ha)} = \frac{1}{k_L} \sqrt{\frac{2}{m+1} D_A k_{m,n} C_A^{*m-1} C_{B_0}^n} \quad (2.54)$$

şeklinde yazılabilir. $\sqrt{M} \gg 1$ ise tüm tepkime filmde olur ve yüzey alanı hız kontrol edici faktör olur. Diğer taraftan $\sqrt{M} \ll 1$ ise tepkime filmde oluşmaz ve sıvı yığının hacmi hızı kontrol eder. Şekil 2.3 ile bağıntılı ve daha kesin olarak aşağıdaki durumlar irdelenebilir.

1. $\sqrt{M} > 3$ ise tepkime filmde oluşur ve A, B, C ve D rejimleri geçerli olur.
2. $0,02 < \sqrt{M} < 3$ ise E, F ve G rejimleri geçerli olur.
3. $\sqrt{M} < 0,02$ ise sonsuz yavaş tepkime bölgesi H söz konusudur.

\sqrt{M} yeteri kadar büyük ise büyük arayüzey oluşturulabilen temas cihazları önerilebilir. Bu tip cihazlarda karıştırma için gerekli enerji özel önem taşır. Diğer taraftan \sqrt{M} çok küçük ise büyük bir sıvı hacmi gerekli olup burada büyük arayüzey oluşturmanın önemi azdır. Hızlı tepkimeler için sprej veya kademeli kolonlar, yavaş tepkimeler için ise kabarcıklı kolonlar etkili olur.

2. Kimyasal tepkimenin fiziksel kütle aktarım hızına etkisini belirleyen ve

$$E = \text{Artma faktörü} = \frac{R_{\text{kimyasal}}}{R_{\text{fiziksel}}} = \frac{\text{Kimyasal tepkimeli kütle aktarım katsayısı}}{C_{A_0} = 0 \text{ ile fiziksel kütle aktarım katsayısı}} \quad (2.55)$$

şeklinde tanımlanan artma faktörü aşağıda tepkime rejimi bölgelerine göre incelenmektedir.

Sonsuz yavaş tepkime bölgesi $\sqrt{M} < 0,02$ (Bölge H): Bu bölgede, fiziksel absorpsiyona oranla daha yavaş olan tepkime hızı kütle aktarımını sınırlamakta ve tepkime tamamen sıvı yığınının olmaktadır. Daha çok alifatik ve alkil aromatik bileşenlerin hava oksijeni ile tepkimelerinin görüldüğü bu rejimde artma faktörü $E < 1$ 'dir [23, 26,27]

Yıgında yavaş tepkime bölgesi $0,02 < \sqrt{M} < 0,3$ (Bölge G): Tepkime hızı aktarım hızına yakın olup tepkime yine sıvı yığınının gerçekleşmektedir. Bu bölgede $\alpha > 10^2$ ve $C_{A_0} = 0$ ise $E = 1$, değilse $E < 1$ 'dir. Bu durum daha çok CO_2 'nin sulu karbonat ve O_2 'nin CuCl 'nin sulu asidik çözeltileri ile absorpsiyonunda, organik bileşiklerin oksitlenmesinde ortaya çıkmaktadır [26,27].

Orta hızlı tepkime bölgesi $0,3 < \sqrt{M} < 3$ (Bölge E ve F): Tepkime hızı kütle aktarım hızından daha etkindir ve tepkime kısmen sıvı yığınının kısmen de sıvı

filminde oluşmaktadır. CO₂'nin tampon karbonat çözeltileri ile absorpsiyonunun, kağıt endüstrisindeki siyah sıvının oksidasyonu işlemlerinin gerçekleştiği bu bölgede artma faktörü $E > 1$ 'dir [26,27].

Hızlı tepkime bölgesi $\sqrt{M} > 1$ (Bölge C ve D): Bu durumda tepkime sadece filmde oluşmaktadır. CO₂'nin amin ve bazik çözeltileri ile; NO'nun K_{mn}O₄, NaClO₂, NaOH çözeltileri ile; Cl₂ ve N₂O₄'ün su ile; O₂'nin bakır klorürün asidik çözeltileri ve sulu sodyum sülfat çözeltileri ile absorpsiyonunun gerçekleştiği bu rejimde artma faktörü $E > 1$ 'dir [27]. Bu bölge daha ayrıntılı olarak aşağıdaki gibi iki alt grupta incelenebilir.

- a) Hızlı, sözde 1. mertebe tepkime bölgesi ($3 < \sqrt{M} < E_i/2$): $C_{B0}/C_A \gg 1$ ise $E = \sqrt{M}$ 'dir.
- b) Genel hızlı tepkime bölgesi ($E_i/2 < \sqrt{M} < 10E_i$): Bu bölgede artma faktörü E için bir analitik çözüm yoktur, grafiksel yaklaşık değer elde edilebilir [26].

Ani tepkime bölgesi ($\sqrt{M} > 10E_i$): Burada tepkime hızını A ve B reaktantlarının yayınma hızı kontrol eder ve artma faktörü ani tepkime bölgesi artma faktörüne eşit olup $E = E_i + (D_B C_B / z D_A C_A^*)$ şeklinde verilebilir. Bu durum daha çok CO₂'nin sulu monoetanolamin çözeltileri ile; H₂S ve merkaptanların NaOH çözeltileri ile, CO'nun bakır amonyum klorür çözeltileri ile absorpsiyonunda ortaya çıkmaktadır [27].

2.5. Gaz-Sıvı Tepkime Rejimleri

Bölüm 2.4.2. ve Şekil 2.3'de kısaca değinilen tepkime rejimleri bu bölümde ayrıntılı olarak incelenmiştir.

2.5.1. Çok yavaş tepkime bölgesi: $\sqrt{M} < 0,02$ (Bölge H)

Bu durumda tepkime hızı fiziksel absorpsiyon hızına oranla daha yavaştır. Böylece aktarımı sınırlayıcı hız, tepkime hızı olmaktadır. Tipik olarak organik tepkimelerde görülen bu rejimde, $E < 1$ 'dir. Burada kütle aktarımı önemli

olmamakta, A'nın yığın derişimi $C_{A0} \cong C_A^*$ olmakta ve bu bölge için B'nin derişimi önemli ölçüde değişmektedir. Derişim profili Şekil 2.3'de verilmiştir. Filmde tepkime olmadığı dikkate alınırsa, absorpsiyon hızı

$$R_A a = k_L a (C_A^* - C_{A0}) = k_{m,n} C_{A0}^m C_{B0}^n \quad (2.56)$$

şeklinde yazılabilir. A'nın yığın derişimi C_{A0} ; C_A^* 'a yakındır (C_A^* , çözünmüş arayüzey denge derişimidir). Ancak bu yığın derişimi, tepkime hızına ve α 'ya bağlı olarak C_A^* 'dan küçük olabilir ve genelde \sqrt{M} ve α 'nın bir fonksiyonu olarak

$$C_{A0} = f(\sqrt{M}, \alpha) = \frac{C_A^*}{1 + \frac{k_{m,n} C_A^{*m-1} C_{B0}^n}{k_L a}} = \frac{C_A^*}{1 + \frac{m+1}{2} \alpha M} \quad (2.57)$$

şeklinde verilebilir. Burada $\alpha = \frac{1}{a\delta} = \frac{\text{Toplam sıvı hacmi}}{\text{Film bölgesindeki sıvı hacmi}}$ olarak

tanımlanmıştır. Absorpsiyon hızı için,

$$k_{m,n} C_A^{*m-1} C_{B0}^n \ll k_L a \quad (2.58)$$

koşulu uyarınca

$$R_A a = k_{m,n} C_A^{*m-1} C_{B0}^n \quad (2.59)$$

ve genelde

$$R_A a = \frac{k_L a C_L^*}{1 + \frac{k_L a}{k_{m,n} C_L^{*m-1} C_{B0}^n}} \quad (2.60)$$

sonucu yazılabilir. Çok yavaş tepkime koşulu (Denklem 2.58), Denklem 2.60'la birlikte gözönüne alınırsa bölge H için Denklem 2.59 elde edilebilir. Denklem 2.59'dan görüleceği gibi absorpsiyon hızı, sıvı hacmi ile orantılıdır. Bu nedenle bu

bölgede çalışılacaksa sıvı hacminin büyük olduğu bir cihaz, örneğin kabarcıklı kolon kullanımı çok uygundur. Bu bölgede gaz-sıvı tepkimelerinin kinetiği incelenebilir.

2.5.2. Yığında yavaş tepkime bölgesi: $0,02 < \sqrt{M} < 0,3$ (Bölge G)

Eğer \sqrt{M} artarsa tepkime hızı, kütle aktarım hızına yaklaşır. Bu bölgede tepkime hızı kütle aktarım hızından büyüktür. Tepkime hızı arttıkça A'nın yığın derişimi C_A^* 'dan sıfıra kadar düşebilmektedir. Burada α 'nın dikkate alınması gerekir. Bu bölgede

$$\alpha > 10^2 \quad \text{ise} \quad C_{A0} = 0 \quad (2.61)$$

$$k_{m,n} C_A^{*m-1} C_{B0}^n \gg k_L a \quad (2.62)$$

koşulları sağlandığında, absorpsiyon hızı, filmde tepkime olmadığı durumda Denklem 2.60'dan

$$R_{Aa} = k_L a C_L^* ; E = 1 \quad (2.63)$$

şeklinde yazılabilir. Denklem 2.61 koşulları geçerli değilse C_{A0} sıfır olmayıp Hatta sayısı (\sqrt{M}) yine 1'den küçüktür. Bu bölge için absorpsiyon hızı doğrudan arayüzey alanı ile orantılı olup derişim profili, Şekil 2.3 ile verilmiştir ($\alpha > 10^2$). Sıvı hacminin büyük olması koşulu ile k_{LA} 'nın büyük olduğu mekanik karıştırılmalı tank reaktörü bu bölge için uygundur. Tepkime, yine B'nin derişim profilini etkileyecek durumda değildir ve k_{LA} (hacimsel kütle aktarım katsayısı) ölçümünde bu bölge kullanılabilir.

2.5.3. Orta hızlı tepkime bölgesi: $0,3 < \sqrt{M} < 3$ (Bölge E ve F)

Burada \sqrt{M} 'nin artması ile tepkime hızı kütle aktarım hızından daha etkin olmaya başlamıştır. Tepkime artık filmde de gerçekleşmeye başladığından A'nın derişim profili filmde bükülme gösterir ve artma faktörü $E > 1$ olur. Ayrıca B'nin

derişim profili de bozulmaya başlamış ve sıvı hacminin hiçbir önemi kalmamıştır. Şekil 2.3’de derişim profili gösterilen bu bölge için artma faktörü

$$E = \sqrt{1 + M} \quad (2.64)$$

şeklinde verilebilir. Birim sıvı hacmi başına absorpsiyon hızı ise aşağıda görüldüğü gibi olup burada yine $k_L a$ önemlidir. Bu bölge “ k_L ” ve “ a ”nın ayrı ayrı bulunmasına yarar.

$$R_A a = E k_L a C_A^* = \sqrt{1 + M} k_L a C_A^* \quad (2.65)$$

2.5.4. Filmde hızlı tepkime bölgesi: $\sqrt{M} > 3$ (Bölge C ve D)

Bu durumda tepkime, sadece filmde gerçekleşir ve artma faktörü $E > 1$ ’dir. Birim sıvı hacmi başına absorpsiyon hızı ise

$$R_A a = E k_L a C_A^* \quad (2.66)$$

bağıntısı ile verilir. Artma faktörü (E) ve Hatta sayısı (\sqrt{M}) arasındaki ilişki bazı özel haller için Şekil 2.6’da verilmiştir. Bilinen kinetik yanında \sqrt{M} ve E_i yardımıyla E ’nin değeri söz konusu bu şekilden okunur. Bu bölge Şekil 2.6’da daha ayrıntılı şekilde görüldüğü gibi iki alt kısma ayrılarak incelenebilir. Absorpsiyon hızı doğrudan “ a ” ile orantılı olduğundan burada rafly veya dolgulu kolon kullanılabilir.

2.5.4.1. m. dereceden tepkime bölgesi: $3 < \sqrt{M} < E_i/2$

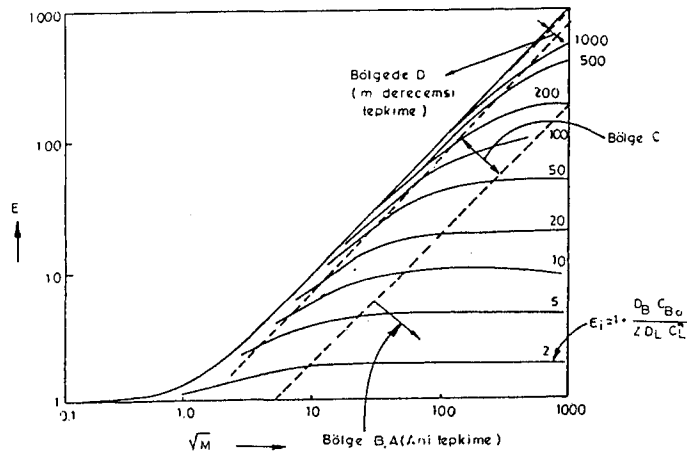
Eğer B’nin derişimi önemli ölçüde değişmiyorsa $\left(\frac{C_{B_0}}{C_A^*} \gg 1 \right)$ tepkime hızı

$$r_A = (k_{m,n} C_{B_0}^n) C_A^m = k_m C_A^m \quad (2.67)$$

şeklinde verilebilir. Bu bölge için artma faktörü, $E = \sqrt{M}$ ifadesiyle bulunabilir (Şekil 2.6). Böylece birim sıvı hacmi başına absorpsiyon hızı için

$$R_A = k_L a C_A^* \sqrt{M} = a \sqrt{\frac{2}{m+1}} D_A k_{m,n} C_A^{*m+1} C_{B_0}^n \quad (2.68)$$

yazılabilir. Denklem 2.68'den görüldüğü gibi absorpsiyon hızı, k_L 'den (sıvı hidrodinamiğinden) bağımsızdır. Bu bölge, etkin gaz-sıvı arayüzeyi (a) ölçümünde çok kullanılır. Eğer bu bölgede çalışıldığı biliniyorsa ve



Şekil 2.6. 2.mertebe tepkime için artma faktörü grafiği ($\sqrt{M} > 3$), [23]

- Tepkime kinetiği belli ise (D_A , $k_{m,n}$, C_A^{*m+1} , $C_{B_0}^n$ belli) etkin gaz-sıvı arayüzey alanı a , Denklem 2.68'den doğrudan bulunur ve absorpsiyon hızı ölçülür.
- Tepkime kinetiği belli değilse absorpsiyon hızı ve arayüzey alanı (A_m) bir laboratuvar cihazında (örnek olarak karıştırılmalı kap) ölçülüp etkin gaz-sıvı arayüzeyi aşağıdaki denklem yardımıyla bulunabilir.

$$\frac{R_A a}{R_A A_m} = \frac{\text{Cihazda absorpsiyon hızı}}{\text{Karıştırılmalı kaptaki absorpsiyon hızı}} = \frac{a}{A_m} \quad (2.69)$$

Bu bölge için derişim profili Şekil 2.3'de gösterilmiştir. Grafikten görüldüğü gibi C_A 'nın sıfır olduğu yer δ sıvı film kalınlığından daha küçük bir uzaklıktadır (Denklem 2.49). Bu uzaklık kabaca $\delta_{eff} = \delta/E$ şeklinde verilebilir.

2.5.4.2. Genel hızlı tepkime bölgesi: $E_i/2 < \sqrt{M} < 10 E_i$

Bu durumda analitik çözüm mümkün olmadığından artma faktörü E grafiksel yöntemle bulunabilir. Bu bölge için derişim profili Şekil 2.3'de verilmiştir.

$$R_{Aa} = Ek_L a C_A^* \quad (2.70)$$

2.5.5. Ani tepkime bölgesi: $\sqrt{M} > 10 E_i$ (Bölge A ve B)

Tepkime hızının çok büyük olduğu bu bölgede A ve B'nin yayınma hızları absorpsiyon hızını yönetmektedir. Bu durumda filmde, her iki bileşenin derişimlerinin sıfır olduğu bir "tepkime düzlemi" söz konusu olup absorpsiyon hızı, bileşenlerin bu düzleme gelme hızlarına eşittir. Bu durumda $E = E_i$ olur ve birim sıvı hacmi başına absorpsiyon hızı

$$R_a = k_L a C_A^* E_i = k_L a C_A^* \left[1 + \frac{D_B}{z D_A} \frac{C_{B0}}{C_A^*} \right] \quad (2.71)$$

şeklinde yazılabilir. Ayrıca absorpsiyon hızı

$$\frac{D_B}{z D_A} \frac{C_{B0}}{C_A^*} \gg 1 \quad (2.72)$$

$$R_{Aa} = k_L a \frac{D_B C_{B0}}{z D_A} \quad (2.73)$$

bağıntısı yardımıyla da ifade edilebilir. Bu bölge, $k_L a$ ölçümünde kullanılabileceği gibi gaz tarafı kütle aktarım katsayısını belirlemek üzere $k_G a$ ölçümüne de yarar.

2.5.6. Çözünürlük verilerinden kinetik rejim için ipuçları

Filmde olan tepkimeler için faz dağılım katsayısı H , gaz fazı direncinin önemi hakkında bilgi verebilir. Bu durumu gösterebilmek için A 'nın düzgün gaz ve sıvı filmi boyunca kütle aktarımı eşitliği aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$\frac{1}{A} \frac{dN_A}{dt} = \frac{1}{\frac{1}{k_{G_A}} + \frac{H_A}{k_{L_A}}} \Delta P_A \quad (2.74)$$

Az çözünen gaz için H_A büyüktür, böylece hız eşitliğinde diğer terimlerin değişmediği düşünülürse, sıvı filmi direnç terimi büyür. Çok çözünen gazlar için ise bu terim ihmal edilebileceğinden gaz filmi direnci hakimiyet kazanır. Diğer bir deyişle gazların çok çözünümünde gaz filmi direnci, az çözünümünde ise sıvı filmi direnci önemli olur.

Çözünürlüğü fazla olan gazın absorplaması da kolay olur ve asıl direnç gaz fazındaki dirençtir. Absorpsiyonu hızlandırmak için sıvı faz girdisi B 'nin miktarını artırmaya gerek yoktur. Diğer bir deyişle, az çözünen bir gazın absorplanması güçtür ve burada asıl direnci sıvı fazı oluşturur ve bu yüzden böyle bir sistem, sıvı fazdaki tepkimeyle tanımlanmalıdır. Bu sebeple, tepkime çözünen gazın absorpsiyonuna önemli katkıda bulunur ve bu durumda, sıvı faz direnci kontrollü bir aktarım olayı söz konusudur.

2.5.7. Deneysel yolla kinetik rejimlerin belirlenmesi

İdealde, aşağıda belirtilen değişkenleri bağımsızca değiştirebilen esnek bir deney setine ihtiyaç duyulmakta ve böyle bir sistemde söz konusu parametre değişimlerine bağlı hız değişimleri ölçülebilmektedir. Bu amaç için çift karıştırmalı akım reaktörü oldukça uygundur. Böyle bir sistemde her bir faz yığını içindeki derişimin uniform dağılımını sağlamak üzere, gaz ve sıvı fazları kendi içinde ayrı ayrı karıştırılmakta, fazlardaki karıştırma hızları birbirinden bağımsız olarak değiştirilebilmekte, yüzey/hacim oranı, fazlar arası arayüzey alanı değiştirilmek suretiyle ayarlanabilmekte ve tepkiyenlerin derişim değerleri,

besleme hızı ve besleme derişimlerini azaltıp çoğaltmak suretiyle değiştirilebilmektedir.

Faz akımlarının karışması nedeniyle absorpsiyon ve tepkime hızı, direk olarak madde denkliğinden bulunabilir. Örneğin, sıvının birim hacmi temel alınarak B bileşeni için

$$-R'_B = -\frac{1}{V_L} \frac{dN_B}{dt} = \frac{C_B x_B}{\tau_L} = \frac{\dot{V}_L (C_{Bo} - C_B)}{V_L} \quad (2.75)$$

Tarzında, sıvının birim hacmi temel alınarak A bileşeni için denklik

$$-R'_A = -\frac{1}{V_L} \frac{dN_A}{dt} = -\frac{R'_B}{b} = \frac{\dot{V}_{inert} P}{RTV_L} \left[\left(\frac{P_A}{P_{inert}} \right)_{giriş} - \left(\frac{P_A}{P_{inert}} \right)_{çıkı} \right] \quad (2.76)$$

şeklinde modellenebilir. Birim gaz-sıvı arayüzeyi temel alınarak yine B ve A bileşenleri için

$$-R_B = -\frac{1}{A} \frac{dN_B}{dt} = -R'_B \frac{V_L}{A} = \frac{\dot{V}_L (C_{Bo} - C_B)}{V_L} \quad (2.77)$$

$$-R_A = -\frac{1}{V_L} \frac{dN_A}{dt} = -\frac{R_B}{b} = \frac{\dot{V}_{inert} P}{RTV_L} \left[\left(\frac{P_A}{P_{inert}} \right)_{giriş} - \left(\frac{P_A}{P_{inert}} \right)_{çıkı} \right] \quad (2.78)$$

bağıntıları oluşturulabilir. Gaz fazı karıştırma hızı arttırıldığında; absorpsiyon hızı ve tepkime hızı artarsa, gaz fazı direnci önemlidir. Hız artmıyorsa, gaz fazı direncinin ihmal edilebileceği söylenebilir. Böyle bir sistemde değiştirilebilen parametreler aşağıda belirtilmiş olup A, V_L veya her ikisinin birden değiştirilmesi durumunda:

a) $\frac{dN_A}{dt}$, V_L 'den bağımsız A ile ilişkili ise $\sqrt{M} > 3$ ve bu durumda A, B, C

veya D rejimlerinden biri geçerli olacaktır.

b) A ve V_L 'nin her ikisi de $\frac{dN_A}{dt}$ 'ye bağımlı ise $0,02 < \sqrt{M} < 3$ ve E, F veya G rejimlerinden biri geçerli olacaktır.

c) $\frac{dN_A}{dt}$, V_L ile bağımlı A'dan bağımsız ise $\sqrt{M} < 0,02$ ve H rejimi geçerli demektir.

İlgilendiğimiz sistemin bu üç rejimden hangisine girdiği diğer fiziksel faktörlerin değiştirilmesiyle tespit edilebilir. Hız denklemlerini oluşturmak ve hızı kontrol eden rejimleri belirlemek üzere kullanılan metotlar bu çalışmada incelenen durumlar (süspansiyonlar) için de uygulanabilir.

2.6. Gazların Katı Fazın Sıvı Faz İçerisinde Çok Az Çözündüğü Süspansiyonlarda Absorpsiyonu

Bu bölümde sıvı içerisinde asılı katıların bulunduğu ortamda gaz absorpsiyonu problemi üzerinde durulacaktır. Katı, bu ortamda çok az da olsa çözünmekte ve tepkime, çözünmüş gaz ve çözünmüş katı madde arasında olmaktadır. Bu oldukça önemli bir endüstriyel problem olup, örnek olarak kauçuk dolgu maddesi, pigment ve diğer amaçlarla kullanılmak üzere çökeltilmiş CaCO_3 üretimi için CO_2 'nin su- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ çözeltisinde absorpsiyonu gösterilebilir. Burada kireç suda oldukça az çözünür ve tepkime çözünmüş CO_2 ve OH^- arasında oluşur. Benzer şekilde seyreltik SO_2 karışımlarının su- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ süspansiyonlarında absorpsiyonu da bu konunun güzel bir örneğini teşkil eder.

Burada izlenen işlemler gaz-sıvı-katı sistemler ile ilgili olmasına karşın sıvı-sıvı-katı sistemlerine de kolayca uygulanabilir. Problem aşağıdaki gibi formüllendirilebilir.



A ve B arasındaki tepkimenin A ve B'ye göre birinci mertebeden olduğu varsayılabilir. Bu problem Ramachandran ve Sharma [28] tarafından aşağıda belirtilen iki ana gruba ayrılmıştır [27].

2.6.1. Katı fazın sıvı filmi içerisindeki çözünürlüğünün ihmal edilebildiği durum

Katının gaz-sıvı arayüzeyindeki sıvı filmde çözünmesi, katı derişiminin kısmen az olduğu veya katı parçacığın boyutunun sıvı film kalınlığı ile karşılaştırıldığında kısmen büyük olduğu durumlarda ihmal edilebilir. Kimyasal tepkime olmadığı durumda sıvı film kalınlığıyla, kütle transferine direnç teşkil eden difüzyon film kalınlığı kastedilmektedir.

Bu şartlar altında, B bileşeni filme difüze olurken katının çözünümü ihmal edilebilir ve katı çözünümü ve kimyasal tepkimenin seri bir proses olduğu kabul edilebilir. Bu varsayım eşliğinde

$$\frac{k_{SL} a_p D_A^2}{4k_L^2 D_B} \ll 1 \quad (2.82)$$

koşulu geçerlidir [29].

Buradaki k_{SL} pratikte $5-40 \times 10^{-3}$ cm/s aralığında değişmekte ve 0,4 cm/s'ye kadar çıkabilmektedir. Genel olarak parçacık ortalama çapının sıvı filmi kalınlığından beş kat büyük olduğu durumlarda geçerli olan Denklem 2.82 şartı, daha sonra tekrar irdelenecektir.

Sıvı filmi içerisinde katı fazın çözünürlüğünün ihmal edilebildiği hallerde

- Gaz A maddesinin gaz filmi boyunca difüzyonu
- B katısının çözünümü
- Çözünmüş gazın gaz-sıvı arayüzeyi yakınındaki sıvı filmi içinde difüzyonu ve aynı anda tepkimesi

İşlemleri sıra ile gerçekleştirir.

Yatışkın şartlarda, bu adımların hızlarının aynı olduğu varayılabilir. Gazın, gaz filmi boyunca difüzyon hızı adımı ve katı çözünüm hızı adımı

$$R'_A = k_{GA} a (P_A - P_{A,i}) \quad (2.83)$$

$$R'_A = \frac{k_{SL} a_p}{z} \left([B_s] - [B_o] \right) \quad (2.84)$$

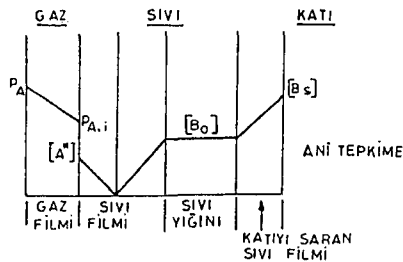
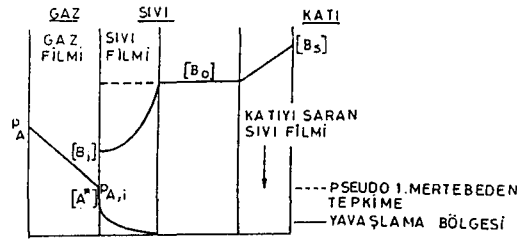
bağıntıları ile modellenebilir. Üçüncü adımın hızı, gazın absorpsiyonu sırasındaki mekanizmalara bağlı olup değişik durumlar için derişim profilleri Şekil 2.17'de gösterilmiştir. Sözde (pseudo) 1. mertebeden tepkimelerde, çözünmüş maddelerin arayüzeydeki derişimleri pratik olarak sıvı yığınınındakiyle aynı olup aşağıdaki gibi verilebilir.

$$R'_A = \frac{\dot{a}H_A P_A \sqrt{D_A k_2 [B_0]}}{1 + \frac{H_A \sqrt{D_A k_2 [B_0]}}{k_{GA}}} \quad (2.85)$$

Burada $[B_0]$ için

$$[B_0] = [B_s] - \frac{zR'_A}{k_{SL} a_p} \quad (2.86)$$

bağıntısı yazılabilir.



Şekil 2.7. Gaz-sıvı-katı sistemlerinde katı fazın sıvı filmi içindeki çözünmesinin önemsiz olduğu durum için film teorisine dayalı derişim profilleri [27]

Büyük $k_{SL} a_p$ değerleri için, katı parçacıkların çözünmesiyle açığa çıkan direnç önemsiz olur ve absorpsiyon hızı B doygun bir çözelti içindekiyle aynı olur

$$\left([B_s] - [B_0] \right)$$

a) Azalan hız (Depletion) bölgesi.

Azalan hız bölgesinde, arayüzeydeki B'nin derişimi $[B_i]$ yığın derişiminden önemli ölçüde düşüktür. B'nin derişimi biliniyorsa Hikita and Asai [30] absorpsiyon hızı (Denklem 2.87) 'den hesaplanabilir.

$$R'_A = \frac{\ddot{a} H_A P_A \sqrt{D_A k_2 [B_i]}}{1 + \frac{H_A \sqrt{D_A k_2 [B_i]}}{k_{GA}}} \quad (2.87)$$

Burada $[B_i]$ değeri madde denkliğiyle aşağıda gösterilen şekilde bulunabilir.

$$[B_i] = [B_s] + \frac{z D_A}{D_B} H_A P_A - z R'_A \left[\left(\frac{H_A}{k_{GA} \ddot{a}} + \frac{1}{k_L \ddot{a}} \right) \frac{D_A}{D_B} + \frac{1}{k_{SL} a_p} \right] \quad (2.88)$$

b) Ani tepkime bölgesi

Çözünmüş gaz ve çözünmüş katı maddeler arasında ani tepkime olduğu durumda hız için (Bölüm 2.4'te tepkime hızı sınıflandırılmalarında incelenen) Denklem 2.84'den faydalanılarak

$$R'_A = \frac{H_A P_A + \frac{D_A [B_s]}{D_B z}}{\frac{H_A}{k_{GA} \ddot{a}} + \frac{1}{k_L \ddot{a}} + \frac{D_B}{D_A} \frac{1}{k_{SL} a_p}} \quad (2.89)$$

$$P_{A,i} = P_A - \frac{R'_A}{k_{GA} \ddot{a}} \quad (2.90)$$

$$[B_o] = [B_s] - \frac{z R'_A}{k_{SL} a_p} \quad (2.91)$$

bağıntıları elde edilebilir. Denklem 2.89 sadece $P_{A,i} > 0$ ve $[B_o] > 0$ ise geçerlidir.

Eğer $[B_o] > 0$ iken $P_{A,i} = 0$ ise absorpsiyon hızı $R_A = k_{GA} \ddot{a} P_A$ şeklinde verilir ve işlem gaz filmi direnci ile kontrol edilir. Eğer $[B_o] = 0$ iken $P_{A,i} > 0$ ise

absorpsiyon hızı $R'_A = k_{SL} a [B_s] / z$ olarak verilir ve işlem katının çözünme hızı ile kontrol edilir [27].

2.6.2. Katı fazın sıvı faz filmi içerisindeki çözünürlüğünün önemli olduğu durum

Eğer katı parçacıkların ortalama çapı sıvı filmi kalınlığından hayli küçükse ($d_p < \delta/5$) sıvı filmde katı çözünümü önemli olur. Bu durum için, katı çözünmesi ile kimyasal tepkime ve A'nın difüzyonu ile katı çözünümü paralel adımlar olarak ilerler. Denklem 2.82'da verilen şartın tersi Denklem 2.92'de verilmiştir.

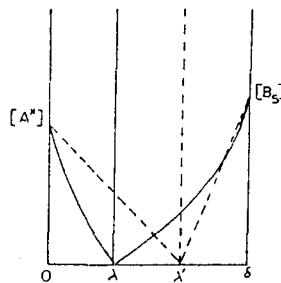
Eğer absorpsiyon hızı sözde (pseudo) 1. mertebeden bir tepkimeyle birlikte ilerliyorsa o zaman B'nin arayüzey ve yığındaki derişimi aynı olur. Bu nedenle katı maddelerin filmde aynı anda çözünmeleri, bağıl absorpsiyon hızına bir katkıda bulunmayabilir

a) Ani tepkime

$$\frac{k_{SL} a_p D_A^2}{4k_L^2 D_B} \gg 1 \quad (2.92)$$

Bir ani tepkime için derişim profilleri Şekil 2.8'de gösterilmiştir. Burada ani tepkime için

$$\frac{\sqrt{D_A k_2 [B_s]}}{k_L} \gg \frac{[B_s]}{z[A^*]} \left(1 + \frac{k_{SL} a_p D_A^2}{4k_L^2 D_B} \right) \quad (2.93)$$



--- Katı parçacık içermeyen çözeltiler için derişim profilleri
 ——— Küçük katı parçacık içeren çözeltiler için derişim profilleri

Şekil 2.8. Ani tepkimede, katının sıvı filmi içerisindeki çözünmesinin önemli olduğu durum için derişim profilleri [27]

oşulu yazılabilir. Filmde katının çözünmesi, tepkime düzlemini arayüzeye doğru kaydırır ve bu nedenle absorpsiyon hızı artar. Bu durumu temsil eden diferansiyel denklemler 2.94 ve 2.95 denklemleriyle verilebilir.

$$D_A \frac{d^2[A]}{dx^2} - k_{SL} a_p \frac{[B_s]}{z} = 0, \quad 0 < x < \lambda \quad (2.94)$$

$$D_B \frac{d^2[B]}{dx^2} + k_{SL} a_p ([B_s] - [B]) = 0, \quad \lambda < x < \delta \quad (2.95)$$

Denklem 2.94'deki $k_{SL} a_p [B_s]$ terimi 0'dan λ 'ya kadar olan bölgede katı çözünmesine karşılık gelmektedir. Sınır koşulları

$$x=0, \quad [A]=[A^*] \quad (2.96)$$

$$x=\lambda, \quad [A]=[B]=0 \quad (2.97)$$

$$-D_A \left(\frac{d[A]}{dx} \right)_{x=\lambda} = \frac{D_B}{z} \left(\frac{d[B]}{dx} \right)_{x=\lambda} \quad (2.98)$$

$$x=\lambda \quad [B]=[B_s] \quad (2.99)$$

tarzında spesifik absorpsiyon hızı ifadesi ise

$$R_A = -D_A \left(\frac{d[A]}{dx} \right)_{x=0} \quad (2.100)$$

şeklinde yazılabilir. Bu sınır koşullarına göre diferansiyel denklemlerin çözümü sonucunda (R_A 'nın 2.100 denkleminde uyması ve Denklem 2.98'in geçerli olması halinde) spesifik absorpsiyon hızı için aşağıdaki denklemler elde edilir.

$$R = \frac{D_A [A^*]}{\lambda} + k_{SL} a_p [B_s] \frac{\lambda}{2z} \quad (2.101)$$

$$R_A = \frac{[B_s]}{z} \sqrt{D_B k_{SL} a_p} \coth \left[(\delta - \lambda) \sqrt{\frac{k_{SL} a_p}{D_B}} \right] + k_{SL} a_p [B_s] \frac{\lambda}{z} \quad (2.102)$$

R_A değeri deneme-yanılma yolu ile bulunabilir. Burada λ için bir değer ($<\delta$) seçilir ve 2.101, 2.102'deki denklemlere uyup uymadığı kontrol edilir. İşleme, denklemler için uygun bir çözüm elde edilinceye kadar devam edilir (Bkz. Ek- D).

Denklem 2.101'in $k_{SL}a_p=0$ olduğunda ani tepkimeli gaz absorpsiyonu eşitliğine indirildiği görülür ve $k_{SL}a_p$ büyük bir değer olduğunda katı çözünmesi son derece hızlanır ve tepkime düzlemi gaz-sıvı arayüzeyine doğru kayar ($\lambda = 0$). Bu durumda spesifik absorpsiyon hızı

$$R_A = \frac{[B_s]}{z} \sqrt{D_B k_{SL} a_p} \quad (2.103)$$

eşitliği ile ifade edilebilir. Bu denklem ancak

$$\sqrt{\frac{k_{SL} a_p}{D_B}} \delta > 5 \quad (2.104)$$

$$\frac{[B_s]}{z} \gg [A^*] \quad (2.105)$$

koşullarında geçerlidir. Bu şartlar altında absorpsiyon hızı partikül yüklemesinin (w) kare kökü ile orantılı hal alır ($R_A \propto \sqrt{a_p} \propto \sqrt{w}$).

Denklem 2.103 bağımsız olarak türetilir. $[B_s]$ 'nin $[A^*]$ 'dan çok büyük olması durumunda tepkime düzlemi arayüzeye kayar ve pratik açıdan $\lambda=0$ olarak alınabilir. Böyle durumlarda Denklem 2.94 ihmal edilebilir ve $0 < x < \lambda$ sınır şartları için, B'nin taşınımını tanımlayan 2.95 denklemi kullanılır. Denklem 2.95 integre edilerek

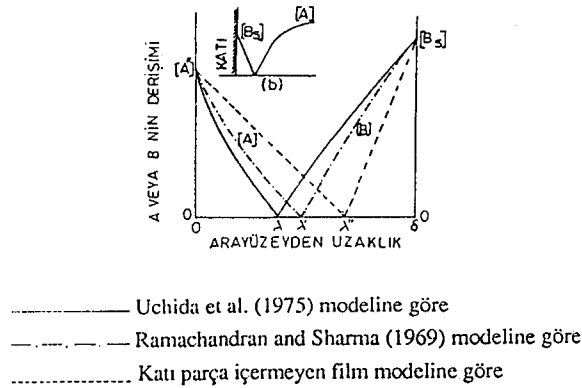
$$R_A = \frac{D_B}{z} \left(\frac{d[B]}{dx} \right) \quad (2.106)$$

$$R_A = \frac{[B_s]}{z} \sqrt{D_{SL} a_p} \coth \left(\sqrt{\frac{k_{SL} a_p}{D_B}} \delta \right) \quad (2.107)$$

denklemleri elde edilir. Burada $\sqrt{\frac{k_{SL} a_p}{D_B}} \delta > 5$ koşulu için Denklem 2.107, Denklem 2.103'e indirgenir [27].

Sıvı filmde katı parçacıkların çözünme hızlarının arttırılması

Çözünmüş gaz derişiminin $[B_s]$ 'den yüksek olduğu durumlarda, çözünmüş A ve B arasındaki tepkimenin ani olması şartıyla (çok seyreltik SO_2 -Hava karışımının kireç taşı bulamacında absorpsiyonu) B'nin çözünme hızında bir artış olacaktır [31, 32, 33]. Katı parçacıkların ani tepkimeli çözünmesindeki artma faktörünün hesabı, film teorisine dayanır. Şekil 2.9'da derişim profilleri görülmektedir.



Şekil 2.9. A ve B'nin $\lambda, \lambda', \lambda''$ üç değişik model için tepkime düzlemi olmak üzere derişim profilleri [27] a) gazı-sıvı arayüzeyine yakın b) $x=0$ ile $x=\lambda$ bölgesinde (aralığında) bulunan katı parçacıkların yakınında

Denklem 2.89, $0 < x < \lambda$ için aşağıdaki gibi verilebilir.

$$D_A \frac{d^2[A]}{dx^2} - \frac{k_{SL} a_p}{z} [B_s] \left(1 + \frac{z[A] D_A}{B_s D_B} \right) = 0 \quad (2.108)$$

Denklem 2.95-2.100'den ve bu bölümde daha önce ortaya konmuş yöntemden yararlanılarak bağıl absorpsiyon hızı (R_A) ve ϕ_D için

$$R_A = \phi_D D_A [A^*] \coth(\phi_D \lambda) + \frac{\phi_D D_B [B_s]}{z} \left[\coth(\phi_D \lambda) - \frac{1}{\sinh(\phi_D \lambda)} \right] \quad (2.109)$$

$$= \frac{\phi_D D_B [B_s]}{z} \coth[\phi_D (\delta - \lambda)] + \phi_D \left(D_A [A^*] + \frac{2D_B [B_s]}{z} \right) \left[\coth(\phi_D \lambda) - \frac{1}{\sinh(\phi_D \lambda)} \right] \quad (2.110)$$

$$\phi_D = \sqrt{\frac{k_{SL} a_p}{D_B}} \quad (2.111)$$

bağıntısı yazılabilir. λ 'nin değeri, Denklem 2.98'den (sınır koşulu) türetilerek bulunan aşağıdaki denklemden deneme yanılma ile elde edilebilir.

$$\frac{\phi_D D_B [B_s]}{z} \left[\coth(\phi_D \lambda) - \frac{1}{\sinh(\phi_D \lambda)} \right] + \phi_D \frac{[B_s] D_B}{z} \coth[\phi_D (\delta - \lambda)] - \frac{D_A [A^*] \phi_D}{\sinh(\phi_D \lambda)} = 0 \quad (2.112)$$

Azalan hız (Depletion) rejimi (ikinci mertebeli tepkimeli)

İkinci mertebeli tepkimeler için aşağıdaki film teorisi eşitliği geçerlidir.

$$D_A \frac{d^2[A]}{dx^2} = k_2 [A][B] \quad (2.113)$$

$$D_B \frac{d^2[B]}{dx^2} + k_{SL} a_p ([B_s] - [B]) = z k_2 [A][B] \quad (2.114)$$

İlgili sınır koşulları ise

$$x=0, \quad [A]=[A^*], \quad \frac{d[B]}{dx} = 0, \quad [B]=[B_i] \quad (2.115)$$

$$x=\delta, \quad [A]=0, \quad [B]=[B_s] \quad (2.116)$$

şeklinde yazılabilir. Denklem 2.113 ve 2.114 analitik olarak çözülemez. Bu nedenle, katı çözünmesi için $([B_s] - [B_o])/2$ şeklinde ortalama bir itici güç varsayımı yapılarak bu problemin yaklaşık çözümü elde edilmiştir[28].

Bu durumda, B bileşeni için arayüzey derişimi

$$\frac{[B]}{[B_s]} + \frac{\sqrt{D_A k_2 [B_s]} [A^*] z D_A}{k_L [B_s] D_B} \left(1 + \frac{k_{SL} a_p D_A^2}{4k_L^2 D_B} \right)^{-1} \sqrt{\frac{[B_i]}{[B_s]}} \quad (2.117)$$

$$- \left[1 - \frac{[A^*] z D_A}{[B_s] D_B} \left(1 + \frac{k_{SL} a_p D_A^2}{4k_L^2 D_B} \right)^{-1} \right] = 0$$

eşitliği ile ifade edilebilir. $[B_i]$ bilindiği zaman, A gazı için yaklaşık olarak $[A^*] \sqrt{D_A k_2 [B_i]}$ ifadesiyle sipesifik absorpsiyon hızının hesaplanması mümkün olur.

Denklem 2.117'den $(k_{SL} a_p / 4k_L^2) (D_A^2 / D_B)$ teriminin filmde katı çözünmesinin aktarım hızını artırdığı anlaşılabilir. Bu durum 2.82 ve 2.92 denklemleri ile verilen koşulların orantılı olduğunu açıklar.

Denklem 2.114, katı-sıvı filmdeki tepkimenin çözünme hızını artırması dikkate alınarak aşağıda görüldüğü gibi yeniden düzenlenebilir.

$$D_B \frac{d^2[B]}{dx^2} + k_{SL} a_p \phi_s [A] ([B_s] - [B]) = z k_2 [A] [B] \quad (2.118)$$

Burada ϕ_s katı çözünmesi için artış faktörü olup,

$$\phi_s = \frac{\sqrt{\left(\frac{z k_2 [A] D_B}{k_{SL}^2} \right) \frac{\phi_{sa} - \phi_s}{\phi_{sa} - 1}}}{\tanh \left[\sqrt{\left(\frac{z k_2 [A] D_B}{k_{SL}^2} \right) \frac{\phi_{sa} - \phi_s}{\phi_{sa} - 1}} \right]} \quad (2.119)$$

bağıntısıyla, ϕ_{sa} ise çözünmüş B ve A arasındaki ani tepkimenin artış faktörü olup,

$$\phi_{sa} = 1 + \frac{D_A z [A^*]}{D_B [B_s]} \quad (2.120)$$

bağıntısıyla ifade edilebilir. Belirli koşullar altında, katı parçacıkların eş zamanlı çözünmesi B'nin arayüzey derişimi $[B_i]$ 'nin $[B_s]$ 'ye eşit olmasına neden olur [27].

Sada ve çalışma arkadaşları, 2.113, 2.114 ve 2.118 denklemlerini nümerik olarak çözmüşler, bu çözümleri CO_2 'nin, küçük $Ca(OH)_2$ parçacıkları içeren süspansiyonlarda absorpsiyonu çalışmasından elde ettikleri deneysel sonuçlar arasında iyi bir uyum gözlemişlerdir. Genel durumlarda Ramachandran and Sharma 'nın basitleştirilmiş çözümleri de uygun sonuçlar vermektedir[28].

2.7. Kütle Aktarımına Özgü Parametreler

Bu çalışmada, deney sonuçlarının analizi için özellikle gazların sıvılarda, sulu elektrolit çözeltilerinde ve ikili gaz karışımlarında difüzyon katsayısı, gazların sıvılarda çözünürlüğü, Henry sabiti ve sıcaklıkla değişimi gibi bir dizi parametre hakkında bilgiye gerek duyulmuştur.

2.7.1. Gazların sıvılardaki difüzyon katsayısı

Gazların sıvılarda yansımasıyla ilgili tüm bilgiler ve denklemlerin çıkış noktası Stokes-Einstein bağıntısına dayanır. Bu bağıntı, yarıçapı r_0 olan küre şeklindeki bir A parçacığının, dinamik viskozitesi μ olan sürekli bir sıvı içerisinde hareket etmekte olduğu kabulüne dayanmaktadır. Wilke and Chang , değişik sistemler için ölçülmüş gaz-sıvı değerlerinden faydalanarak ve Stokes-Einstein bağıntısından hareketle aşığıdaki yarı ampirik eşitliği bulmuştur[34].

$$D = 7,4 \cdot 10^{-8} \frac{T(XM)^{1/2}}{\mu V^{0,6}} \quad (2.121)$$

Su için ayrışma faktörü X, nispeten geniş bir sıcaklık aralığında 2,6 olarak verilebilmektedir. Teorik olarak verilen $D \propto V^{1/3}$ orantısına karşılık Wilke ve Chang küçük molar hacimlerde $D \propto V^{0,6}$ olduğunu tespit etmişlerdir [34].

2.7.2. Gazların sulu elektrolit çözeltilerindeki difüzyon katsayısı

Wilke and Chang eşitliğine göre, difüzyon katsayısı ile viskozite arasında ters bir orantı olması beklenirken, deneysel gözlemler sırasında daha ziyade $z < 1$ olmak üzere, $D \propto \mu^{-z}$ şeklinde bir orantı tespit edilmiştir [34].

Sıvılarda, Eyring kafes modeline dayanılarak ortaya atılan ve aşağıda sıralanan teorik varsayımlar, konunun açıklanmasında faydalı olmuştur. Çözünmüş moleküller, bir kafesten diğerine hareket etmekte ve burada her defasında aktivasyon eşiği (başlangıcı) ΔG_o^* etkin olmaktadır. Böylece difüzyon katsayısı aşağıdaki denklem ile hesaplanabilmektedir .

$$D_{H_2O} = k\lambda^2 \exp\left(-\frac{\Delta G_o^*}{RT}\right) \quad (2.122)$$

Böylece, sulu ortama eklenen az miktardaki bir elektrolitin etkisinin, esas itibariyle kafes sabitine değil sadece aktivasyon enerjisine olabileceği söylenebilir. Ayrıca sadece eklenen miktar ile ΔG_o^* değişmekte ve etkilenme çok az olmaktadır. Yapılan yaklaşımlar, varsayımlar ve basitleştirmeler sonucu gazların tuz çözeltilerindeki difüzyon katsayısı için,

$$D_s = D_{H_2O} (1 - ac) \quad (2.123)$$

bağıntısının geçerli olabileceği önerilmiştir. Ratcliff and Holdcroft, madde sabiti a ile viskozite μ arasında, deney verileriyle uyum içerisinde olan aşağıdaki korelasyonu vermişlerdir [43].

$$\log\left(\frac{D_{H_2O}}{D_s}\right) = 0,637 \log\left(\frac{\mu_s}{\mu_{H_2O}}\right) \quad (2.124)$$

2.7.3. Gazların ikili gaz karışımlarındaki difüzyon katsayısı

Gazların klasik kinetik teorisinden hareketle (sert küreler modeli), ikili gaz karışımlarında difüzyon katsayısı D_{AB} aşağıdaki gibi verilebilir.

$$D_{AB} = \frac{T^{3/2} \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)^{1/2}}{P s_{av}} \quad (2.125)$$

Moleküllerin karşılıklı etkileşimleri de göz önüne alındığında, gazların kinetik teorisinden elde edilenden farklı bir sonuç elde edilmiştir. Bu etkileşim, Lennard-Jones potansiyeli olarak tanımlanmış, böylece difüzyon katsayısı için

$$D_{AB} = \frac{0,001858T^{3/2} \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)^{1/2}}{P \Gamma_{Ab} \Omega} \quad (2.126)$$

ifadesi önerilmiştir. Bu çalışmadaki difüzyon katsayısı değerleri Denklem 2.125 ve 2.126'nın bir modifikasyonu olan Gilliland eşitliği ile hesaplanmıştır [35].

$$D_{AB} = \frac{0,0043T^{3/2} \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)^{1/2}}{\left(V_A^{1/3} + V_B^{1/3} \right)^2 \cdot P} \quad (2.127)$$

Burada V_A ve V_B , A ve B bileşenleri için moleküler hacimler olup, tablolardan bulunabildiği gibi kısmen de atomik yarıçaplardan hesaplanabilmektedir.

2.7.4. Gazların sıvılarda çözünürlüğü

Termodinamik dengede, bir gaz bileşen A'nın gaz ve sıvı fazdaki dağılımı pratikte değişik şekillerde tanımlanabilen bir dağılım katsayısı ile kontrol edilmektedir. Zor çözünen bir gaz özel durumda, f_A fugasite, x_A çözünmüş gazın sıvı içerisindeki mol kesri olmak üzere Henry kanunu aşağıdaki gibi verilebilir.

$$f_A = H' x_A \quad (2.128)$$

Bu çalışmada bahsi geçen gazlar, fugasiteler yerine kısmi basınçlar kullanılabilir şekilde seyreltilmiş ve mol kesri yerine derişim kullanımı tercih edilmiştir. Böylece $C_A = H_A P_A$ şeklinde verilebilen denklemde H_A , A gazı için Henry sabiti olarak tanımlanmıştır. Genellikle gaz absorpsiyonu işlemlerinde, saf sıvılar yerine sulu elektrolit çözeltileri kullanılmaktadır. Bu durumlarda iyonların bir gazın çözünürlüğü üzerine etkisi aşağıdaki denklemle verilebilir [36,37].

$$\log \frac{H_{H_2O}}{H_A} = hI \quad (2.129)$$

Burada I , iyon şiddeti olmakta ve $I = \frac{1}{2} \sum_i^n C_i Z_i^2$ şeklinde ifade edilebilmektedir. h ise tek tek gaz, kation ve anyon türlerinin toplam katkısından oluşan bir sabittir. Karışık elektrolitlerde ise H değeri Denklem 2.130'un bir benzeriyle Denklem 2.131'de görüldüğü gibi ifade edilebilir.

$$h = h_{\text{gaz}} + h_{\text{kation}} + h_{\text{anyon}} \quad (2.130)$$

$$\log \frac{H_{H_2O}}{H} = h_1 I_1 + h_2 I_2 + \dots = \sum_i^n h_i I_i \quad (2.131)$$

2.7.5. Henry sabitinin sıcaklıkla değişimi

Henry sabiti (H)'nin sıcaklıkla değişimi, çalışılan sıcaklık aralığında molar absorpsiyon ısı (ΔH_{abs}) sabit olmak koşuluyla aşağıdaki gibi verilebilir [19,38].

$$\frac{d \ln(H)}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = \frac{\Delta H_{\text{abs}}}{R} \quad (2.132)$$

2.7.6. Kütle aktarım katsayılarının belirlenmesi

Literatürde geçen model reaktörler arasında önemli bir yere sahip olan çift karıştırmalı bir reaktörle ve uygun absorpsiyon ve reaksiyon koşullarında gaz ve sıvı tarafı kütle aktarım katsayıları belirlenebilmektedir.

2.7.6.1. Gaz tarafı kütle aktarım katsayısının (k_G) belirlenmesi

Gaz absorpsiyonu çalışmalarında gaz tarafı kütle aktarım katsayısı k_G hakkındaki bilgilere ihtiyaç vardır. Gaz yığını içinde ölçülen kısmi basınç P_{A0} , gaz fazı sınırındaki kısmi basıncın bulunmasında yararlı olmaktadır. Ani tepkime durumunda $C_{B_0}/C_A^* \gg 1$ olup arayüzey derişiminin (C_A^*) etkisi ihmal edilebilir veya $P_A \ll P_{A0}$ olduğu için $P_A^* = 0$ alınabilir. Böylece Denklem 2.135 daha kullanışlı olan Denklem 2.136'ya indirgenebilir.

$$\dot{N} = \frac{\dot{V}_g}{RT} (P_i^{\text{giren}} - P_i^{\text{çıkık}}) \quad (2.133)$$

$$R = \frac{\dot{N}}{A} = k_g (P_O - P^*) = k_L (C^* - C^0) \quad (2.134)$$

$$R_A = k_G (P_{A0} - P_A^*) = k_L (C_A^* - C_{A0}) \quad (2.135)$$

$$R_A = k_G P_{A0} \quad (2.136)$$

Model gazın çift karıştırmalı akım reaktöründen akış hızı, reaktöre giriş ve çıkış derişimi, gaz-sıvı temas arayüzeyi ve Denklem 2.133 ve 2.134 kullanılarak absorpsiyon hızı (R_A) hesaplanabilir. Gazın ölçülen yığın kısmi basıncı (P_{A0}) ve R_A yardımıyla da k_G değeri Denklem 2.136'dan kolayca elde edilebilir.

Gaz tarafı kütle aktarım direnci ($1/k_G H$) veya ($1/k_G a H$) ancak seyreltik gazların absorpsiyonunun gerçekleştiği ve çözünen gazın ani reaksiyona girdiği örneğin, SO_2 'nin kostik çözeltilisinde absorpsiyonunun olduğu gibi sistemlerde bir rol oynayabilmektedir. Mehta ve Sharma kabarcıklı kolonlarda çeşitli şart ve sistemlerde birçok defa bu $k_G a$ katsayısını tespit etmişlerdir. Ve sonuçta parametreler arasında şu şekilde bir bağlantı çıkmıştır

$$k_G a \approx D_G^{0.5} u_G^{0.75} L^{0.33} \quad (2.137)$$

2.7.6.2. Sıvı tarafı kütle aktarım katsayısının (k_L) belirlenmesi

Sıvı tarafı kütle aktarım katsayısının (k_L) bulunması, sıvı filmi için aşağıdaki denklemde yer alan, ölçülebilen absorpsiyon hızı ve artma faktörü değerlerinin bilinmesini gerektirir.

$$R_A = Ek_L (C_A^* - C_{A0}) \quad (2.138)$$

Kimyasal tepkimenin olmadığı durumlarda $E=1$ 'dir. Suda çok çözünen N_2O gazının çift karıştırmalı akım reaktöründe fiziksel absorpsiyonu sonucunda, absorplayıcı ortamda daha önce çözülmüş N_2O 'nun da bulunmadığı koşullarda, gaz-sıvı arayüzeyinde veya sıvı filmde çözülmüş olan gaz bileşenin derişimi yanında sıvı yığınının bu gaz bileşen açısından derişiminin, hızlı veya ani tepkimeli sistemlerdeki benzer şekilde ihmal edilebileceği (yani $C_{A0}=0$ alınabileceği) söylenebilir. Bu durumda eğer C_A^* ve R_A biliniyorsa aşağıdaki denklemden k_L kolayca bulunabilir.

$$R_A = k_L (C_A^* - C_{A0}) \quad (2.139)$$

Eğer kimyasal reaksiyon kütle aktarım hızı ile karşılaştırıldığında yavaş kalıyorsa, $k_L a$ 'nın hesaplanması için bir reaktör dizaynı yapılır ve ayrı ayrı k_1 ve a 'nın bulunmasına gerek yoktur. k_L özellikle hızlı ve ani reaksiyonlu sistemler için artma faktörlerinin hesabında mühendislik hesaplarında çok kullanılan bir katsayıdır.

Bu katsayıların belirlenmesinde literatürde bir çok teorik tahmin denklemleri mevcuttur ve genelde bu denklemlerden elde edilen değerler gerçek değerlerden daha büyüktürler. Özellikle k_L kabarcık boyutunun ve kabarcık etrafındaki sıvı akış şeklinin bir fonksiyonudur. Çapı 1 mm'e kadar olan kabarcıklar genelde suda faz arayüzeyine bağlı sıvı filmine temas halinde düzgün bir küre şeklinde bulunurlar. Daha büyük çaptaki kabarcıklar dalgalanan bir yüzeye sahiptirler ve çok daha hızlı bir şekilde yükselirler ve dolayısıyla da k_L

değerleri daha küçük kabarcıklar için verileden daha büyüktür. Bu konuda özellikle k_L 'nin kabarcık çapının ve kabarcık katmanların bir fonksiyonu olduğunu tam karıştırmalı bir reaktörde çalışmalardır. Belirli ve sabit yüzeye sabit küresel kabarcıklar ve sürekli değişen hareketli yüzeye sahip kabarcıklarda ve kabarcık çapının 1-2 mm'den büyük olduğu durumlarda düşük k_L değerlerinden yüksek k_L değerlerine geçiş gösterdiğini tesbit etmişler ve aşağıdaki denklemleri önermişlerdir [58].

$$d_b \geq 2,5\text{mm} \quad Sh = 0,42Sc^{1/2}gr^{1/3} \quad (2.140)$$

$$k_L = 0,42 \left(\frac{\eta_L}{\rho_L D} \right)^{-1/2} \left(\frac{(\rho_L - \rho_G)\eta_L g}{\rho_L^2} \right)^{1/3} \quad (2.141)$$

$$d_b \leq 1\text{mm} \quad k_L = 0,31 \left(\frac{\eta_L}{\rho_L D} \right)^{-2/3} \left(\frac{(\rho_L - \rho_G)\eta_L g}{\rho_L^2} \right)^{1/3} \quad (2.142)$$

Hugmark [59] ise bir kabarcıklı kolonda havalandırılmış sulu bir ortamda (su ve gliserol) yaptığı çalışmadan sonra şu denklemleri önermiştir,

$$\frac{k_L d_s}{D} = 2 + 0,0187 \left[Sc^{0,339} Re^{0,484} \left(\frac{d_s g^{1/3}}{D^{2/3}} \right)^{0,072} \right]^{1,61} \quad (2.143)$$

Akita ve Yoshida [60] ise arayüzey ve Sauter çapında içinde bulunduğu bir sistemde aşağıda görüldüğü şekilde bir denklem türetmiştir.

$$k_L = 0,5 \frac{D}{d_s} \left(\frac{v_L}{D} \right)^{1/2} \left(\frac{gd_s^3}{v_L^2} \right)^{1/4} \left(\frac{gd_s^2 \rho_L}{\sigma} \right)^{3/8} \quad (2.144)$$

N_2O 'in sıvı yığındaki derişiminin ise deneysel çalışmalar sonucunda belirlenen absorpsiyon hızı, sıvı tarafı kütle aktarım katsayısı ve sıvı filmi kütle denkliği (Denklemler 2.139) yardımıyla kolayca bulunabileceği literatürde belirtilmektedir.

SO_2 ve N_2O için belirlenen gaz ve sıvı tarafı kütle aktarım katsayıları aşağıdaki ampirik denklemlerle herhangi bir i bileşeni cinsine dönüştürülebilmektedir.

$$\frac{k_{G,SO_2}}{k_{G,i}} = \left(\frac{D_{G,SO_2}}{D_{G,i}} \right)^{2/3} \quad (2.145)$$

$$\frac{k_{L,N_2O}}{k_{L,i}} = \left(\frac{D_{L,N_2O}}{D_{L,i}} \right)^{2/3} \quad (2.146)$$

Bu denklemlerde üst olarak yüzey yenileme modellerinden Penetrasyon teorisinin önerdiği $2/3$ yerine $1/2$ kullanılması durumunda k_G değerinde $\pm \% 2$ 'lik bir sapma görülmüştür. Burada gerekli olan D_G ve D_L difüzyon katsayıları, Denklem 2.127 [35] 2.121 [34] kullanılarak hesaplanmıştır.

2.8. Kabarcıklı Kolon Reaktörler

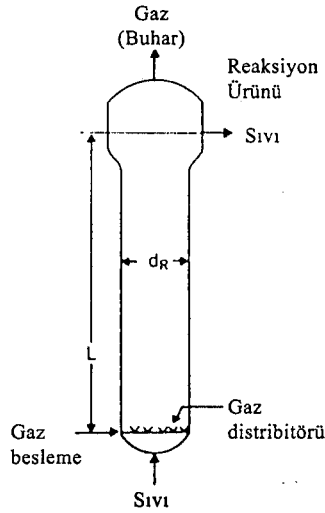
2.8.1. Kabarcıklı kolon tanımı

Kabarcıklı kolonlar, bir veya birden fazla gazın sıvı fazla temas ettiği veya içinde çözünmüş veya süspansiyon modunda katıların bulunduğu sıvı fazda reaksiyona girdiği kütle aktarım ve reaksiyon cihazlarıdır. Bazı koşullarda tüm proses yürütülürken hızı belirleyen kütle aktarım basamakları bizzat kimyasal reaksiyondan önce veya sonra oluşabilir. Bundan dolayı, geniş temas yüzeyi ve yüksek türbülans yoğunluk oluşturmak gibi yüksek kütle aktarım hızı sağlayacak mühendislik ölçümleri alınırken çok dikkat edilmelidir.

Bilinen en basit kabarcıklı kolon tipi, Şekil 2.10'da gösterilen dikey silindirik kolon tipidir. Dizayna göre değişse de gaz genelde kolonun altındaki gaz dağıtıcıdan verilir. Sıvı faz kesikli veya gaz fazın tersi yönde akacak şekilde hareket eder. Fiziksel kütle aktarım işlemlerinin tersine, reaksiyon madde değişimi sırasında yeterince derişim düşüşü sağladığından, zıt akışın belirgin bir avantajı yoktur. Reaktör, iç ısıtıcılar sayesinde hem soğutulur hemde ısıtılır.

Genelde kabarcıklı kolonların üst kısımları, net bir gaz ayırımı için geniş tutulur. Kabarcıklı kolonlar, herhangi bir mekanik karıştırmanın olmadığı böylece de gazın sıvı fazda çok daha etkin bir şekilde dağıldığı sistemlerdir. Uzunluk oranı L/d_R , (boy/çap) oranı çok geniş bir aralıkta değişiklik gösterebilir. Genelde

uzunluk (L/d_R) oranı 3-6 arasında değişirken 10 olması çok gözlenen bir değer değildir. Aslında bu oran laboratuvar ve pilot ölçek çalışmalarında genelde aşılmaktadır. Kolonun ölçüleri kullanım amacına ve üretim hızına bağlı olarak çok değişmektedir. 100-200 m³ arası hacimler kimya mühendisliğinde çok büyük kapasite olarak adlandırılırsa daha büyük hacimler reaksiyon süresinin çok daha uzun olduğu biyoteknoloji dalında görülebilmektedir.



Şekil 2.10. Basit bir kabarcıklı kolon

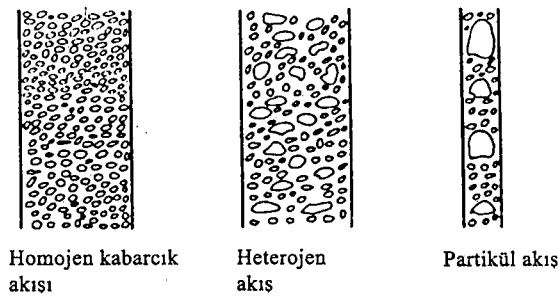
Basit yapısı ve herhangi bir karıştırıcı ünitesinin olmayışı en belirgin iki özelliğidir. Şaft kilitlenmesi gibi durumlar olmadığından en zorlu gazlar yüksek sıcaklık ve basınçlarda bile hiç bir sorunla karşılaşmadan dönüşüme uğrayabilirler. Genelde, kabarcıklı kolonlar çok kullanışlı kolonlar olduğundan ve fiyatları da çok uygun olduğundan her boyutta inşa edilebilirler. Bu sistemde yüksek ısı aktarımı olduğundan, egzotermik reaksiyonlarda bile üniform bir sıcaklık dağılımı sağlanır. Kabarcıklı kolonlar Şekil 2.10'da olduğu gibi basit bir şekilde dahi olsalar gaz geçiş hızı yüksek olduğunda dahi oldukça yüksek verimle çalışırlar, yükselen gaz kabarcıkları yüzünden meydana gelen yüksek hızda sıvı sirkülasyonu sayesinde sıvı içerisinde katalizör, reaktif katı maddeler veya biomass katıları üniform olarak dağılır ve karışırlar. Diğer taraftan, sıvı sirkülasyonu geri karışıma ters yönde bir etki yapacağından, yüksek bir dönüşüm beklentisi varsa, reaktör hacmi orantılı olarak arttırılmalıdır.

Bu arada, mekanik karıştırmasız ve düşük enerji girişi isteyen basit bir kabarcıklı kolon sisteminde dahi, oldukça karışık bir hidrodinamik yapı vardır.

Buda gaz yükselmesi gibi hidrodinamik parametrenin, kütle aktarımı ve material özellikleri gibi parametrelerin hesaplanmasında oldukça dikkat edilmesi gerektiği anlamına gelir. Yüksek hızlarda gaz girişlerinde, kabarcıkların birleşmesi olayı olmakta ve buda gaz faz reaksiyonlarında verim düşüklüğüne neden olmaktadır. Bunun yanında egzotermik reaksiyonlarda öngörülemeyen bazı tehlikelere neden olabilir.

2.8.2. Çalışma şartları

Sıvı faz, gaz fazdan daha yoğun olacağından, sıvı fazın kolondan geçişinde dolayısıyla daha yavaş olacaktır. Gaz hızı olan u_G bu kolonun en önemli parametresi olup, sıvı ile oluşturacağı kabarcıklarda kütle aktarımını etkileyecek olan yüzey alanını belirler. Gaz çıkış hızı, kullanılacak metoda ve istenilen dönüşme seviyesine göre geniş bir aralıkta olabilir. Normal geçiş hızı aralığı, boş reaktör kesit alanına bağlı olarak $3-12 \text{ cm s}^{-1}$ arasında olmasına rağmen pratikte 1 ms^{-1} gibi oldukça yüksek hızlarda da olabilmektedir. Kolona giren gaz sıvıdan yukarı doğru kabarcıklar halinde yükselirken, sistemde Şekil 2.11'de görüldüğü gibi akış şekilleride olabilmektedir. Başlangıçta gaz yukarı doğru çıkarken kendisi ile beraber sıvıyı da birmiktar yukarı taşır fakat daha sonra bu sıvı kolonun kenarlarından aşağıya doğru akar. Kabarcıklar ve taşınan sıvı merkeze doğru bir kayma eğilimindedir ve özelliklede büyük kabarcıklar bu bölgeye doğru yükselir ve başlangıçta reaktörün kesit alanı boyunca düzgün bir gaz dağılımı olmasına karşın, daha sonra yüksek miktarda dikey sıvı karışımı yüzünden pratikte tam bir sıvı faz derişim gradienti yoktur. Duvara yakın sıvı aşağıya doğru yönelirken, taşıyıcı daha küçük kabarcıklar ise belli bir noktaya onunla hareket eder.



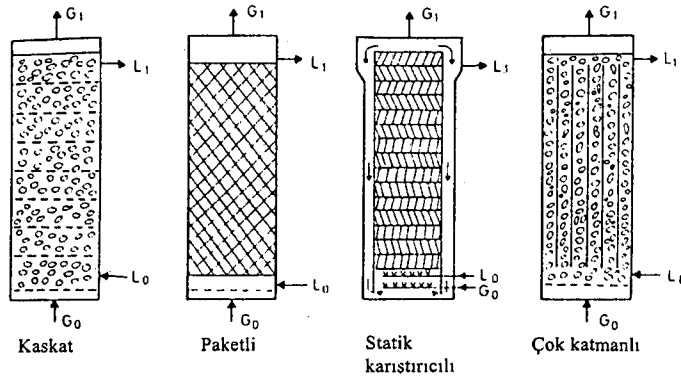
Şekil 2.11. Kabarcıklı kolonlarda çalışma şartları

Kabarcıklar gaz hızı düşük iken sıvıda üniform şekilde dağılır. Kabarcık boyutu dağılımı bağıl olarak belirlenir ve tüm kolon boyunca düşük hızlarda üniform olarak yükselir. Bu homojen karışım olarak adlandırılır ve Şekil 2.11’de gösterildiği gibidir. Bu arada, bu durum gaz çok hızlı olarak geçtiğinde geçerli değildir. Kabarcıklar yükseldikçe birleşerek daha büyük kabarcıklar meydana gelir ve bunlar küçük kabarcıklardan daha hızlı yükselirler. Bu tip akışa heterojen karışım denir ve endüstride oldukça yaygın olarak karşılaşılır. Bu örnekte gaz hızının fonksiyonu olarak artan gazın miktarı hızla yükselen büyük kabarcıklar halinde reaktör boyunca taşınır. Sıvı tarafı kütle akyarım katsayısı, k_L bu büyük kabarcıkların olduğu durumlarda büyük olmasına karşın temas yüzeyi artmaz ve gaz akışına da tam olarak bağlı değildir. Bu sebepten, gaz tarafı reaktantın heterojen şartlarda elde edilen dönüşümü nerdeyse hep homojen şartlardaki dönüşümün altında kalmaktadır. Heterojen durumların boşluk zaman verimine ters etkisi, aralara yerleştirilen delikli plakalarla sıvı döngüsünü dengeleyerek veya uygunsuz gaz dağılımını engelleyerek minimize edilebilmektedir. Yarı laminar homojen şartlardaki gaz akış hızı ortamın birleşme özelliğine ve gaz dağıtıcı tipine bağlı olarak heterojen, turbulent akışa dönüştürülür. Su gibi düşük yoğunluğa sahip bir sıvı için yaklaşık olarak hesaplanan gaz hızı 5 cm s^{-1} dir. Eğer dağıtıcı tek delikli bir plaka veya büyük deliklerden oluşan bir delikli plakada olduğu gibi uygunsuz bir yapıda ise heterojen akışta bu değer dahada yükselebilir.

İkinci bir özel durum ise, laboratuvar şartlarında çalışılan dar ve uzun kolonlarda özel akış durumudur: heterojen bölgedeki büyük kabarcıklar kolon duvarları boyunca kararlı bir şekilde bir piston gibi yukarı doğru hareket ederler. Bu büyük kabarcıklar pratikte tüm kesiti kaplarlar ve yukarı çıktıkçada küçük kabarcıkları içlerine alarak sıvının üst yüzeyine kadar büyüyerek yükselirler. Bu genelde laboratuvarlarda çalışılan ve çapı 20 cm ve altındaki uzun kolonlarda çok görülen bir akış şeklidir. Dönüşüm hızları ve reaktör kapasiteleri oldukça düşüktür. Bu tip sistemlerde gerçekçi veriler için olabildiğince heterojen bölge akışlarından kaçınılacak şartlar altında çalışılmalıdır. Bu sisteme göre, uygun çözelti yüksekliği ve çözelti özelliğine bağlı olarak gaz hızına bir üst limit getirilerek yapılabilir.

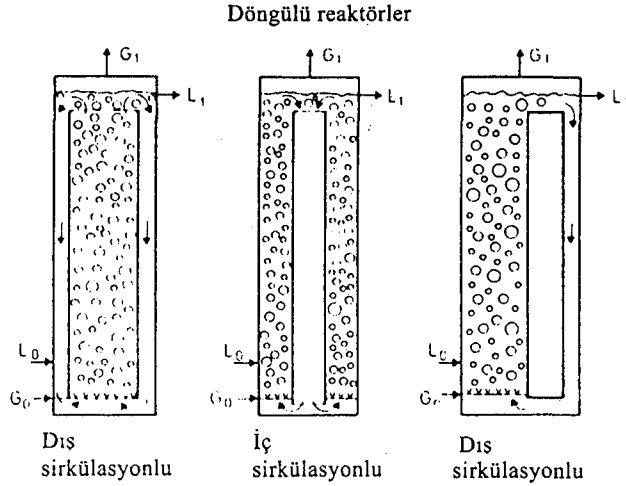
2.8.3. Çeşitli kabarcıklı kolon türleri

Şekil 2.10'da gösterilen basit kabarcıklı kolon tipinde yapılan bazı değişikliklerle, amaca uygun birçok çeşit kabarcıklı kolon elde edilmiştir. Örneğin Şekil 2.12'de kimyasal reaksiyon teknolojisinde çok kullanılan bir kaç çeşit kolon gözükmemektedir. İlk kolonda tek delikli dağıtıcısı olan basit bir kabarcıklı kolona çok sayıda eklenen delikli plaka kütle aktarımının artmasını sağlar, büyük kabarcıkların oluşmasını engeller ve her iki fazda geri karışmayı önler. Aynı etkileri ikinci sıradaki dolgulu kabarcıklı kolon ile de elde etmek mümkündür. Üçüncü sıradaki kolonda ise eklenen ısı değiştirici ünitesi yığın akışı önlemekte ve uygun bir şekilde yerleştirilen gaz dağıtıcı sayesinde de reaktör boyunca üniform bir gaz akışı sağlanmaktadır.



Şekil 2.12. Değişikliğe uğratılmış çeşitli kabarcıklı kolon tipleri

Şekil 2.13'de görüldüğü üzere çok çeşitli sıvı sirkülasyonu sağlayan kabarcıklı kolon çeşidi vardır. En basit durum ise, gaz faz ile sıvı faz arasındaki yoğunluk farkından yararlanılarak kabarcıkların sirkülasyonun bir iç döngü ile sağlandığı sistemdir. Bu sistemde tüm kesit boyunca tüm radyal aktarım etkisi devre dışı bırakılmış olunur. Veya biyoteknoloji sanayinde kullanılan şekliyle kolonun ortasına veya bir tarafına ayırıcı bir sistem ilave edilir ve böylece daha çok miktarda gazın homojen akış düzeninde reaksiyona girmesi sağlanmış olunur. Bu tip kolonlar biyoteknolojide hava takviyeli fermanterler olarak bilinirler. Yüksek hızda sirkülasyon ile daha kısa karışma süresi ve böylece de belirgin bir derişim gradientinden kaçınılmış olunur. Bu özellikle biyoteknoloji dalında sabit derişimde bir ortama ihtiyaç duyulan biomass konusunda tercih edilir.



Şekil 2.13. Direkt sıvı sirkülasyonlu kabarcıklı kolonlar

Döngülü reaktörler hem daha fazla miktarda gazın girmesini hemde homojen bir gaz akışını sağlar. Yüksek hızda döngü ile daha kısa karışma süresi sağlanır ve belirgin bir derişim dağılımından kaçınılmış olunur. Bu özellikle reaktör boyunca sabit derişim dağılımı gerektiren biomass teknolojisi uygulamalarında önemlidir. Daha onlarca çeşit kabarcıklı kolondan bahset mümkündür.

2.8.4. Gaz dağılımı

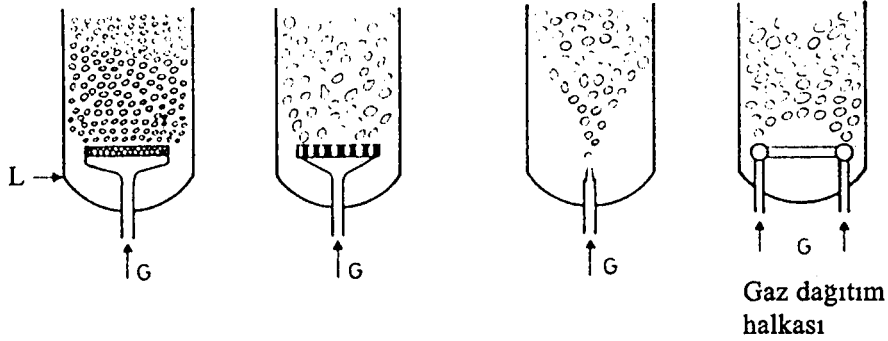
Gaz dağıtıcının dizaynı ve seçimi kabarcıklı kolonlarda oldukça önemli bir konudur. Kabarcık dağılımı ve gaz dağıtıcının yerleştirilmesi, kabarcığın uzun mesafeler aldığı uzun kolonlarda, sıvı yükselmesinde, temas yüzeyinin değişmesinde ve tüm kolon boyunca kütle aktarımı seviyesinin değişmesinde önemli rol oynamaktadır. Genellikle dağıtıcının etrafında gaz dağılımından dolayı yüksek türbülans seviyeleri gözleendiğinden buda bu çevrede büyük ölçekte kütle aktarımı gerçekleşeceğini gösterir.

Gaz, Şekil 2.14 deki gibi gözenekli bir yüzeyden veya delikli bir yüzeyden de dağılabilir. Bu tür dağıtıcılar, sıvı gücünün yarattığı kinetik enerji yardımıyla gazın dağıldığı dinamik ikiz jet dağıtıcının tersine statik gaz dağıtıcısı olarak adlandırılırlar. Gözenekli plakalar küçük, düzgün ve üniform kabarcıkların meydana gelmesi sağlarlar. Bu dağıtıcı cam, metal veya laboratuvarda çalışılacak konuya göre özel bir metaryalden de olabilmektedir. Gözenekli plakaların sanayi

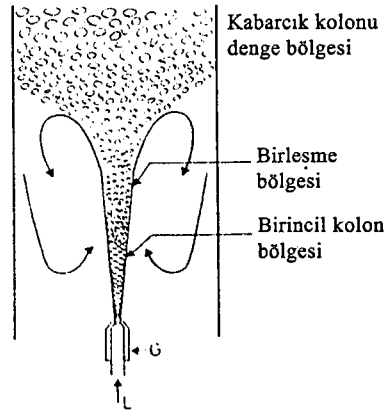
ölçekli kullanımında hızla kabuki oluşumu ve tıkanma gözlenmiş ve dolayısıyla verim düşmüş ve bundan dolayı bunların yaygın kullanım alanı olmamıştır.

Çapı 1-5 mm arası delikleri bulunan plakalar basit gaz dağıtıcıları olarak adlandırılırlar. Bunlar genelde metal olup kullanılabilir kesit alanı reaktörün kesit alanının % 0.5-5 i kadardır. Delikli plaka veya elek tipi gaz dağıtıcılar daha çok selale türü denen kabarcıklı kolonlarda kullanılırlar. Delikli plastik ve kauçuk plakalarda bu amaç için kullanılabilir. Kauçuk plakanın avantajı üstünde oluşan deformasyonlara bakılarak gaz dağılımının homojenliği hakkında bilgi edinilebilir.

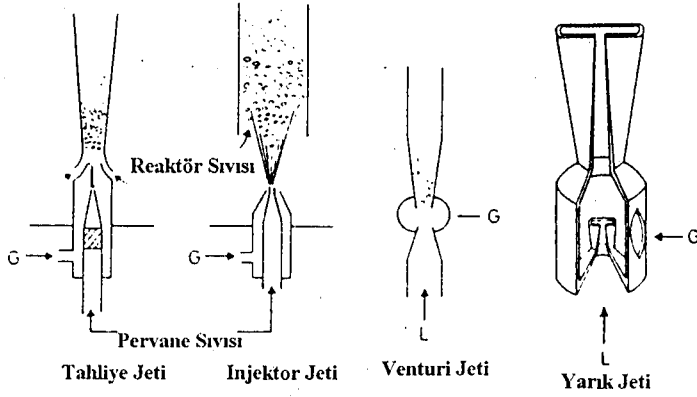
Diğer taraftan, eğer gaz-sıvı faz ara yüzeyi en önemli dizayn kriteri ise kimyasal tepkimeli kütle aktarımında kimyasal tepkime kütle aktarımından daha hızlı oluşu durumunda daha etkin bir dağıtıcıya ihtiyaç vardır. Bir jet yardımıyla ve yüksek gaz akış hızlarında sıvıda oluşan sıvı döngüsü ile daha etkin bir gaz dağılımı oluşturulabilir. Basit bir jet gaz dağıtıcı Şekil 2.15'deki gibidir.



Şekil 2.14. Statik gaz dağıtıcıları



Şekil 2.15. Jet yardımıyla gaz dağıtma prensibi



Şekil 2.16. Dinamik gaz besleme sistemleri

Jet sistemi gazı büyük bir enerji boşalması ile sisteme verirken gaz daha küçük kabarcıklara bölünür. Daha sonra bu küçük kabarcıklar yükselirken birleşerek büyürler ama sonuçta ortalama kabarcık boyutu aynı kalır. Denge bölgesinde büyümenin şekli ve kabarcıkların boyutu, gas yüklemesine ve maddenin özelliğine bağlıdır. Her bağımsız bölgede kütle aktarım performansı büyük oranda değişmektedir ve her bölge için ayrı ayrı hesaplanmalıdır.

2.8.5. Gaz Yükselmesi

2.8.5.1 Ölçüm metodları

Gaz veya sıvının gazın sıvı içindeki dağılımındaki kesri bağıl gaz veya sıvı yükselmesi olarak ifade edilir.

$$\varepsilon_G = \frac{L_B - L_R}{L_B} \quad (2.147a)$$

$$\varepsilon_L = \frac{L_R}{L_B} \quad (2.147b)$$

L_R , sadece sıvının olduğu gazsız sıvı seviyesi ve L_B , havalandırılmış işletim halindeki sıvı seviyesidir. Aşağıdaki denklem katı fazın olmadığı durumlarda uygulanabilir.

$$\varepsilon_G + \varepsilon_L = 1 \quad (2.148)$$

Denklem 2.147 ile ilişkili faz bileşenleri tüm kolon ve kesit boyunca ölçülen değerleri ifade eder. Bu arada, gaz ve sıvı yükselmesi gerçekte hem zaman hem de yerin bir fonksiyonudur.

Sistemlerdeki gaz-sıvı yükselmelerinin tespitinde birçok yöntem önerilebilir. Bunlardan kabarcıklı kolonlarda kullanılan enbasit yöntem ise sistemin sıvı seviyesinin akış varken ve akış durdurulduktan sonra ölçülmesi şeklinde yapılan yöntemdir. Reaktörün üstüne yerleştirilen radyoaktif izleyicili veya anemometrik probalar basınçlı kesikli olarak çalışan kabarcıklı kolonlarda işletme sıvı seviyesini ölçmek için monte edilirler. İşletim şartları imkan verdiğinde bölgesel yükselmeyi tespit etmenin en uygun yolu basınç profilini kaydetmektir. Bu bize kolonun üstü ile çeşitli x seviyelerindeki basınç değişimlerini verecektir. Gaz yoğunluğu, sürtünme ve hızlanma kuvvetleri ihmal edilerek

$$P(x) - P_T = g\rho_L(L_B - x)(1 - \varepsilon_G(x)) \quad (2.149)$$

yukarıdaki denklem bize kabarcıklı kolonda tepe ve çeşitli seviyelerdeki basınç farklılıklarını verebilir. İki ölçüm noktası arasındaki bir nokta $x = (x_1 + x_2)/2$ 'daki bağıl gaz yükselmesi $\Delta x = x_2 - x_1$, $\Delta P = p(x_1) - p(x_2)$ şeklindeki basınç farkına bağlı olarak şöyledir;

$$\varepsilon_G(x) = 1 - \frac{\Delta P}{\rho_L g \Delta x} \quad (2.150)$$

Eğer basınç kenarlara monte edilen borulardaki yükselmelerden yararlanılarak ölçülürse, seviyedeki fark şu şekilde yazılabilir,

$$\varepsilon_G(x) = 1 - (\Delta h / \Delta x) \quad (2.151)$$

Gaz yükselmesi kabarcıklı kolon dizaynlarında düşünülmesi gereken önemli bir parametredir. Diğer taraftan, bu veri ara yüzeyin tespitinde kullanılan kabarcık çapı verisi ile birleştirilerek kütle aktarım denklemlerinin ana elemanları elde edilmiş olur. Geniş arayüzey alanları absorpsiyonun ani reaksiyonla meydana

geldiği absorpsiyon hızının direkt olarak arayüzey alanına bağlı olduğu durumlarda kısmende olsa istenir. Diğer taraftan, kabarcıklı kolonlar tercihen yeterli hacimde sıvı olmasına karşın gaz bileşenin hacminin çok fazla olmadığı yavaş gaz-sıvı reaksiyonlarında tercih edilirler. Gaz yükselmesi ve ara yüzey sadece belirli bir geometri (şekil) ve verilen bir sistem için gaz akış hızına bağlıdır. Çeşitli parametrelerin bulunduğu bir reaktör modeli kullanılarak bu ispatlanabilir. Gaz besleme hacminin bir fonksiyonu olan absorpsiyon hızı ve boşluk zaman verimi, $1/\tau_L \approx 0$ ve birinci dereceden reaksiyon durumunda denklem 2.152 kullanılarak hesaplanabilir

$$R_A a' = k_L a' c_A \cdot \frac{k_i + 1/\tau}{k_i + 1/\tau + E k_L a'} E \quad (2.152)$$

$$R_A a = \frac{k_i \varepsilon_i k_L a}{k_i \varepsilon_L + k_L a} c_A^* = \text{Boşluk Zaman Verimi} \quad (2.153)$$

Eğer

$$\varepsilon_L = 1 - \varepsilon_G = 1 - \alpha_1 u_G \quad (2.154)$$

ve

$$a = \alpha_2 u_G \quad (2.155)$$

basitlik için varsayılabilir (α_1 ve α_2 empirik sabitlerdir), optimum bir boşluk zaman verimi tespiti için gerekli olan gaz akış hızı, bu ifadelerin denklem 2.153'de yerine konulması, u_G 'e göre bunun türevinin alınıp, elde edilen denklemin sıfıra eşitlenmesi ve oluşacak ikinci dereceden bu denklemin u_G 'e göre çözülmesiyle bulunabilir.

$$u_{Gopt} = \frac{1}{\alpha_1 \left(1 + \sqrt{\frac{k_i \alpha_2}{k_i \alpha_1}} \right)} \quad (2.156)$$

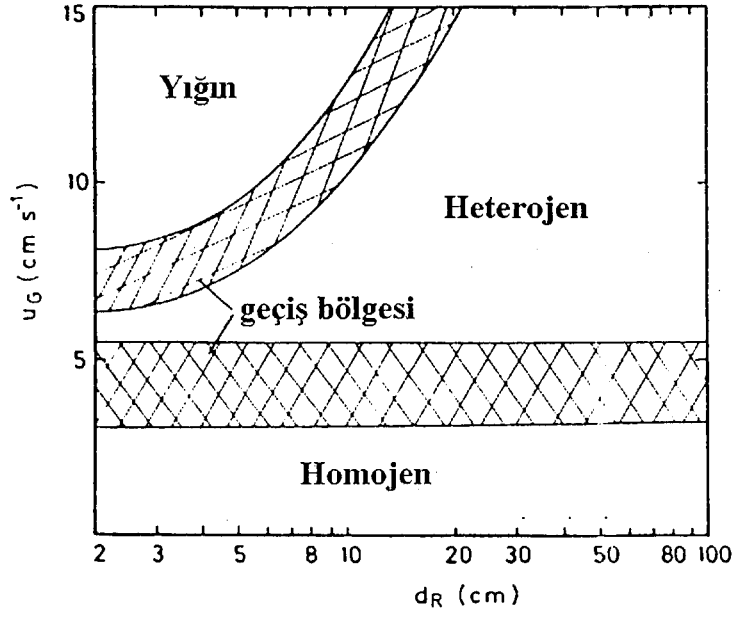
dır. Eğer ε_G ve a direkt olarak u_G 'e bağlı değilse, o takdirde u_{Gopt} 'e bağlı oldukça karışık denklemleri sayısal vey grafiksel olarak çözmek gerekecektir.

2.8.5.2. Akış rejimleri

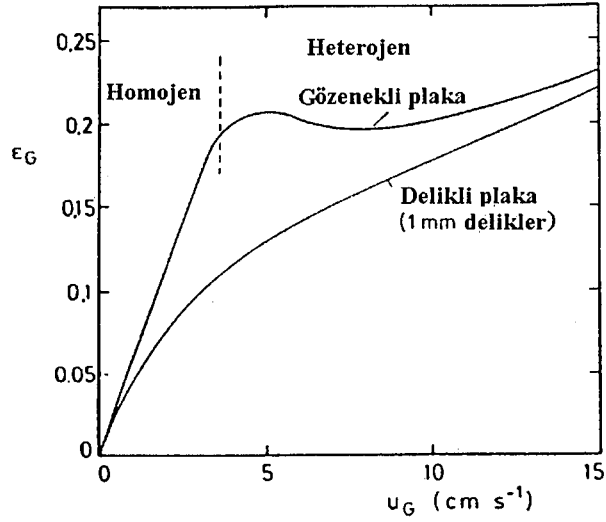
Şekil 2.11'e bakıldığında düşük gaz akış hızlarında daha düzgün kabarcık dağılımı olduğu görülür. Homojen ve kabarcık akış bölgelerindeki kabarcıklar genelde $18-24 \text{ cms}^{-1}$ sabit akış hızlarında yükselirler ve gaz dağıtımı kolon kesiti boyunca az çok sabit kabul edilir. Gaz akış hızı daha fazla olduğunda homojen kabarcık akıları daha az yatışkın olur ve daha büyük kabarcıklar halini alırlar. Gaz dağıtıcısından biraz yukarıda oluşan daha büyük ikincil kabarcıklar kolonu daha yüksek bir hızla terkederler. Büyük ve küçük kabarcıkların birarada bulunduğu akışlara heterojen veya türbülent akış bölgesi denir. Eğer kabarcıklı kolonun çapı küçükse bu büyük heterojen kabarcıklar biraraya gelerek tıkaç akış şeklini meydana getirirler.

Daha evvelden de belirtildiği üzere, değişik gaz akış bölgelerinin görünmesi gaz akış hızına ve kolonun çapına bağlıdır. Şekil 2.17 suya veya elektrolit bir sıvıya poroz bir gaz dağıtıcısından gaz verildiğinde u_G ve d_R 'e bağlı akış bölgeleri ve sınırlarını verir. Geçiş bölgeleri ise gaz dağıtıcı tipine ve madde özelliklerine göre yer değiştiren bir bölgedir.

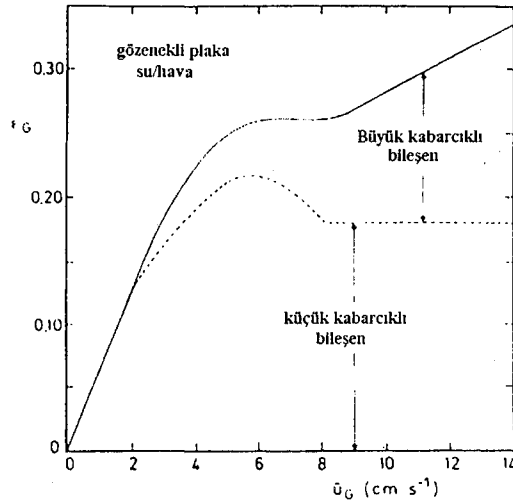
Örneğin 4 cms^{-1} gaz akış hızındaki bir gaz düşük vizkoziteli bir sıvıya yukarı yönde beslenirse, yukarı gidildikçe giderek büyüyen kabarcıklar meydana gelir ve akış heterojen akış olur. Bu arada, yüksek gaz akış hızları ve yüksek kolonlar çapı 25 cm 'e kadar yığın akışa neden olurlar. Özel akış bölgelerinin görünümünde özellikle homojen kabarcıklı akış ve bir tip akımın diğerinden üstün olduğu gerçek taşınım noktası sadece kolon çapı ve gaz akış hızı ile belirlenmez aynı zamanda dağıtıcı tipi ve madde özellikleri de önemlidir. Şekil 2.18 bize çok yaygın olan ve 200 mikronluk gözenekli dağıtıcı ve diğeri 1 mm delikli dağıtıcı ile elde edilmiş yükselme eğrisini vermektedir.



Şekil 2.17. Düşük sıvı yoğunluğu ve gözenekli plakada gaz akış hızına ve kolon çapına bağlı olarak akış bölgeleri

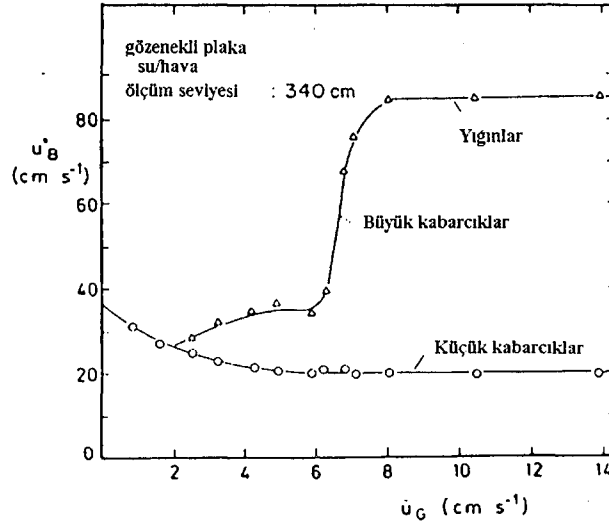


Şekil 2.18. Delik ve gözenekli dağıtıcılarda tipik gaz yükselmesi eğrileri



Şekil 2.19. Tam bir gaz yükselmesinde küçük ve büyük kabarcık bileşenleri

Gözenekli plaka kullanıldığında, gaz lineer olarak u_G akış hızında yükselir, u_G arttığında ise ϵ_G bir maksimuma kadar artar ve daha sonra artmaya devam eder ama bu seferki artış çansı olmaz. Gaz akışı delikli plakalarda daha düşüktür. ϵ_G - u_G eğrisinin eğimi gittikçe büyüyen kabarcık varlığını gösterircesine düşük gaz hızlarında sürekli değişir. Hızın 6 cm s^{-1} 'den büyük olduğu durumlarda eğim artmaya devam eder ve çok yüksek seviyelerde bu iki eğri birbirini keser. Gaz eğer bir delikli plakadan sisteme verilecekse homojen akış ancak 3 cm s^{-1} 'i geçmeyen akışlarda sağlanabilir Her durumda da ϵ_G - u_G eğrisindeki eğim bize u_G 'nin fonksiyonu olan ϵ_G 'nin lineer kısmı bize homojen akışın özelliklerini verir. Kolondan geçen gazın %70'i büyük kabarcıklar halinde olmasına rağmen, büyük kabarcıklar toplam yüzey alanının ancak %4,1'dir. Buda laboratuvar şartlarında çok yüksek hızlara çıkılmamasının gerekliliğini gösterir. Şekil 2.19 bize tipik bir gaz akış eğrisini vermektedir. Gaz akış hızı 2 cm s^{-1} 'i aştığı andan itibaren büyük kabarcıklar kendini göstermeye başlar. Gaz giriş hızı arttıkça küçük ve büyük kabarcıkların boyutları da büyümeye başlar. Şekil 2.20'de gösterilen sistemde gaz akış hızının $5-8 \text{ cm s}^{-1}$ olduğu bölgede büyük kabarcıkların yükselme hızı aniden $35-85 \text{ cm s}^{-1}$ 'e yükselirken küçük kabarcıkların yükselme hızında ise bir düşüş yaşanır. 8 cm s^{-1} aşıldığında ise küçük kabarcıkların yükselme hızı sabit kalırken, büyü kabarcıkların yükselme hızı ise u_G ile lineer olarak değişir. Gaz akış hızının 8 cm s^{-1} 'den 12 cm s^{-1} 'e %50 oranda arttırmak reaksiyon yüzey alanı a'yı %2 azaltmaktadır.



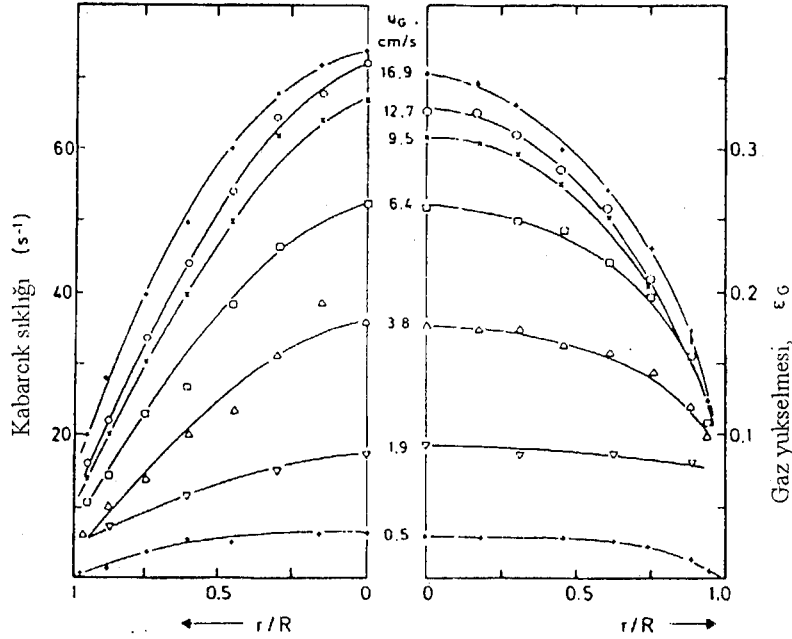
Şekil 2.20. Gaz akış hızına bağlı kabarcık gruplarının yükselme hızı

Böylece, bu gaz akış aralığındaki boşluk zaman verimin kabaca reaksiyon boyunca sabit kaldığını varsayarsak u_G 'deki artış dönüşüm oranını da azaltacaktır.

Genelde, kabarcıklı kolonlardaki gaz yükselmesi hem aksel (dikey) hem'de radyal(yatay) yöndeki pozisyonların bir fonksiyonudur. Dağıtıcılar gözenekli veya delikli de olsa, gaz belirli bir mesafe katedene kadar reaktörün tüm kesiti boyunca dağılmaz. Bu sebepten, yaklaşma bölgesi de denen ve dağıtıcıya yakın bu noktalarda daha düşük gaz fraksiyonları okunur. Kabarcık ayrılması, kabarcık ayrılma bölgesi olarak adlandırılan kolonun tepesinde sıklıkla yüksek gaz hızlarındaki yükselme nedeniyle geciktirilir. Yaklaşma bölgesi ile çözülme bölgesi arası ortalarda bir bölgede gaz içeriği kütle aktarımına ve nispeten düşük olan gaz akış hızına bağlı değildir. Eğer absorpsiyon hızı yüksek ve kolonda uzunsa, gaz yükselmesi, bölgesel olarak değişen absorpsiyonun ve genişlemenin fonksiyonu olan hacimsel akış hızının neden olduğu yüksekliğe bağlıdır.

Beinhaur, ortalama gaz kabarcık çapı ve ortalama arayüzey alanının parabolik X-Ray absorpsiyon dağılımıyla ölçümüne dayanan yöntemle radyal yönde gaz yükselmesi dağılımını elde etmiştir. Dağılımın gaz hızının $2,5 \text{ cm s}^{-1}$ 'in üstündeki değerlerde kesinlikle aksel olduğu ve bu eğilimin hız arttıkça da giderek daha belirgin olduğu görülmüştür. Bu elde edilen sonuçlar daha sonra $13,8 \text{ cm}$ 'lik çaplı bir reaktörde Hills tarafından test edilmiş ve Hills'in $0,4 \text{ mm}$

çaplı 61 delikli plakalı sisteminde elde edilen sonuçları Şekil 2.21’de verilmiştir. Bu grafikten de görüleceği üzere düşük gaz hızlarında gaz kabarcık sıklığı ve gaz yükselmesi çap boyunca nerdeyse sabittir.



Şekil 2.21. Hills'e göre gaz sıklılığının ve gaz yükselmesinin radyal dağılımı

2.8.6. Kabarcık özellikleri

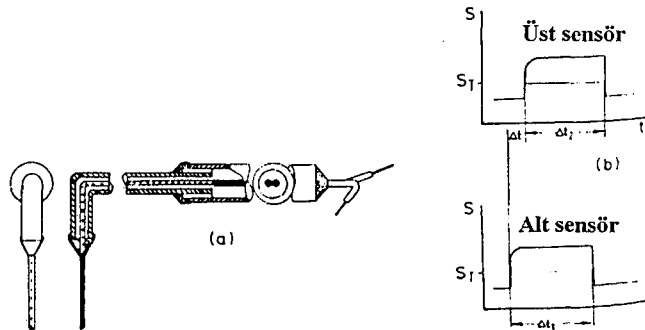
Kabarcıklı kolonların performanslarının tespitinde reaktördeki kütle aktarımları ile ilgili olarak kabarcık özellikleri, çapları ve gaz yükselmesi gibi hayati özelliklerin tespiti yapılır. Tabiki arayüzeyi sağlayan dağıtıcının şekli ve kalitesinde kütle aktarım hızını etkileyen diğer bir etkidir. Bu yüzden, kabarcıklar küçük iken ve bağıl olarak sıkı(düz) yüzeye sahiplerse düşük bir kütle aktarımı olurken, buna karşın geniş çaplı, hareketli, salınımlı yüzeye sahip kabarcıklar daha yüksek türbülansa ve dolayısıyla da yüksek hızda kütle aktarımına neden olur. Kabarcık yükselme hızı ve bu sebepten gaz faz kalma süresi kabarcık boyutunun bir fonksiyonudur. Düzgün olmayan kabarcık boyutu ve kabarcık yükselme hızlarındaki farklılıklar daha geniş bir kalma süresi aralığına neden olurlar.

2.8.6.1. Deneysel teknikler

Reaktör boyunca kabarcık boyutu ve kabarcık boyut dağılımını belirlemenin birçok metodu vardır. Şeffaf reaktör duvarlarında veya reaktöre monte edilen bir camdan veya özel problar yardımıyla gaz-sıvı dağılımı incelenir. Ayrıca, sistemden kabarcık dağılımı numunesi alınıp da analizi yapılabilir.

Fotoğrafik metod, bilinen en yaygın ve basit metodlardan biridir. Sistemdeki gaz-sıvı dağılımı belirli bir uzaklıktan fotoğraflanır. Bu fotoğraflama, duvarın yuvarlaklığı yüzünden sorun olabilir. Bu iş içinde örnekleme yapılacağı yerde düzleştirme yapıp fotoğraflamanın daha düzgün yapılması sağlanabilir. Daha sonra bu fotoğraflar parçacık boyut analizleyici cihaz yardımıyla incelenip, kabarcık boyutlarına ve sayılarına göre bir sonuç elde edilebilir. Kabarcıklar bu yöntemde iki boyutlu olarak örneklendiğinden, sistem ve kabarcıklar ise üç boyutlu olduğundan bundan kaynaklanan hatalarda olacaktır. Kölbel yaptığı hassas çalışmalarda genelde kabarcıkların 1 mm çapa kadar ideal küresel yapıya sahip oldukları ama bu değerin üstünde yavaş yavaş elipsleştikleri ve çap 5 mm geçtiğinde ise çok büyük oranda eliptik yapı gösterdiklerini belirtmiştir.

Fotoğraflama tekniği sayım esnasında oldukça sıkıcıdır. Özellikle büyük kabarcıklı olanlar merkezden yükselirken küçük çaplıların duvara yakın şekilde yükselmesi sayımda hatalar getirecektir. Bu tip hataları ortadan kaldırmak amacıyla son yıllarda ortalama kabarcık boyutunun, yükselme hızının belirlenmesi olayında yeni birçok teknik geliştirilmiştir. Bunlardan biride Şekil 2.22'de görülen tekniktir.



Şekil 2.22. İki nokta iletkenliği probu (a) prob (b) sinyaller

Bu sistem iyi elektriksel iletkenliğin olduğu sistemlerde kabarcık özelliklerinin belirlenmesinde kullanılabilir. Bu cihaz ucu hariç heryanı elektriksel olarak yalıtılmış iki benzer ve hassas metal detektördür (Pt-Ir) . İki uç arasındaki mesafe sisteme özel olarak ayarlanabilir. Prob kabarcık akımına aşağı doğru dikey olarak yerleştirilir, böylece yükselen kabarcıklar tüm uzunluğu boyunca geçmiş olurlar. Bu tip cihazlarda daha garantili sonuçlar alınması için çok noktalı problemler kullanılabilir. Mesela, dört noktalı sistemde üç nokta aynı seviyeye konurken dördüncüsü bunların biraz üst seviyesine ve merkeze yerleştirilir. Böylece belirli bir bölgede ortalama her noktada örnekleme yapılmış olunur.

Optik problemler ise iletken olmayan organik çözeltiler için kullanılır. Bu problemlerin çalışma prensibi prob bir sıvıya veya bir kabarcığa daldırılmış olsun veya olmasın özel olarak hazırlanmış ışık ileticisinin bir ucundan ışın geçmesi veya toplam yansımaya esasına dayanır ki bu ister bir sıvıya ister bir kabarcığa daldırılıp farketmez.

2.8.6.2. Kabarcık çapı

Calderbank karıştırmalı sistemlerde Kolmogoroff isotropik türbülans teorisine dayanarak Sauter çapını bulmak için bir dizi ifade önermiştir.

$$d_s = C \frac{\sigma^{0,6}}{(P/V_D)^{0,4} \rho_L^{0,2}} \varepsilon_G^n \left(\frac{\eta_G}{\eta_L} \right)^{0,25} \quad (2.157)$$

P/V_D , birim hacim başına enerji dağılımıdır. C sabiti ve üst n karıştırma şeklinin ve sıvı ortamının bir fonksiyonudur. Bu tip bir denklem Şekil 2.16'daki gibi dağıtıcı sistemlerine sahip kabarcıklı kolonlarda kullanılabilir.

Kabarcık çapı, gaz beslemesi delikli plakada, boru veya gözenekli plakada olsada gaz hızına oldukça az bağlıdır. Akita ve Yoshida fotoğrafik yöntemi kullanarak çeşitli dağıtıcı sistemler için kabarcık çaplarını belirlerken, gazı ya basit tek bir delikten veya delikli plakadan vermişlerdir. Aşağıdaki boyutsuz ifade bunlara dayandırılmıştır

$$\frac{d_s}{d_R} = 26 \left(\frac{d_R^2 g \rho_L}{\nu} \right)^{-0.5} \left(\frac{g d_R^3}{\nu_L^2} \right)^{-0.12} \left(\frac{u_G}{\sqrt{g d_R}} \right)^{-0.12} \quad (2.158)$$

Bu ifade çapı 30 cm'e kadar olan gaz akış hızında 7 cm s^{-1} olan sistemler için geçerlidir. Ve denklem 2.158'den $d_R < 15 \text{ cm}$ ise yaklaşık olarak $d_s \sim d_R^{-0.3}$ olarak kabul edilebilir. Ama eğer reaktör çapı 15 ve üstünde ise d_s , d_R 'den kesinlikle bağımsızdır. Ayrıca bu denklemde reaktörün merkezinden yükselen kabarcık ile dağıtıcı çapı arasında bir bağlantı kurulamamaktadır. Ve bu denklem gaz dağıtıcısı olarak tek delik ve delikli gaz dağıtıcıları için su, glikol, metanol ve CCl_4 gibi sıvıları için test edilmiştir.

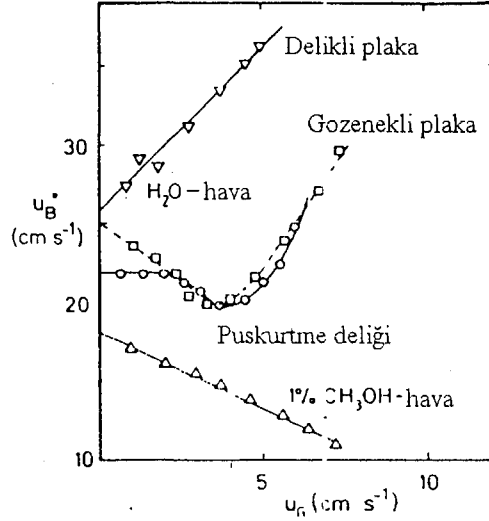
Kabarcık çapı sistemdeki özel materyallerden ve özellikle kabarcıkların birleşmelerinden dolayı etkilenmekte ve değişmektedir. Özellikle hayli vizkoz Newtonian ve Newtonian olmayan sıvılarda kabarcıkların birleşmesi olasıdır ve bu nedenle bu tip ortamlarda yükselen gaz kabarcıklarının büyüklük tahmini şansı oldukça zordur.

2.8.6.3. Kabarcık yükselme hızı

Kabarcık yığınlarında ortalama kabarcık yükselme hızı aşağıdaki denklemlerde görüldüğü üzere gaz akış hızının bir fonksiyonudur.

$$u_B^* = u_G / \varepsilon_G \quad (2.159)$$

Homojen akış şartlarında, gaz yükselme hızı $3-22 \text{ cm s}^{-1}$ civarındadır. Şekil 2.23'de görüldüğü üzere u_B^* artan gaz akış hızı ile azalan bir fonksiyon göstermekte ve iyi gözeneklendirilmiş bir dağıtıcıda akış homojen olup, daha sonra ise heterojen akım bölgesinde kabarcık yükselme hızı 2 ms^{-1} 'e kadar yükselir. Küçük kabarcıklar gaz-sıvı arayüzeyinde görülen ve yüzey gerilimi yaratan maddeler olarak da açıklanan yüzey aktif maddelerin varlığından dolayı çok daha yavaş yükselirler. Yükselme hızı d_B 'nin 0.15 cm 'den küçük olduğu durumlarda d_B ile artar.



Şekil 2.23. Gaz hızının bir fonksiyonu olacak şekilde yığılma ortalaması kabarcık yükselme hızı

Allen'in bu tip durumlar için formülü şu şekildedir.

$$u_t = \frac{1}{4} \left(\frac{6\rho_L g}{\pi\eta_L} \right)^{1/3} V_B^{1/3} \quad (2.160)$$

En küçüğü 0,7 cm olacak şekilde 8 cm büyüklüğe kadar çaptaki kabarcıkların su gibi düşük viskozlu sıvılarda yükselme hızları ise aşağıdaki şekilde verilebilir.

$$u_t = \sqrt{\left(\frac{2\sigma}{d_B \rho} + 0,5d_B g \right)} \quad (2.161)$$

2.8.7. Gaz-Sıvı arayüzey alanı

Arayüzey alanı gaz-sıvı reaktörlerin dizaynlarında en önemli parametrelerden biridir. Özellikle hızlı kimyasal reaksiyonlu absorpsiyon işlemlerinde reaktör çıkışının belirlenmesinde en önemli faktördür. Genelde, gaz-sıvı arayüzeyi birimlerin geometrik şekillerinin, işletme parametrelerinin ve sisteme özel fiziksel ve kimyasal özelliklerin birer fonksiyonudur. Yavaş veya ani reaksiyonlu absorpsiyon işlemlerinde, kütle aktarımı özel ara yüzey alanı, a 'nın fonksiyonu olan hacimsel kütle aktarım katsayısı $k_L a$ yardımıyla bulunur. a ,

dispersiyon hacmi ile ilgili olarak arayüzey alanı miktarını ifade eder.

$$a = \frac{A}{V_D} = \frac{A\varepsilon_G}{V_G} \quad (2.162)$$

Belirli bir dispersiyon hacminde oluşan kabarcıkların yüzey alanı, $\pi \sum n_i d_i^2$ şeklinde ifade edilir ve hacim ise $(\pi/6) \sum n_i d_i^3$ şeklinde yazılırsa a şu şekilde ifade edilir.

$$a = 6\varepsilon_G / d_s \quad (2.163)$$

Burada da d_s , Sauter çapı olup, $d_s = \frac{\sum n_i d_i^3}{\sum n_i d_i^2}$ şeklinde ifade edilir. Arayüzey alanı

sıvı hacminin bir fonksiyonu olarak alınabilir ve bu da a olarak ifade edilir. a ve a' arasındaki ilişki aşağıdaki şekildedir.

$$a' = a / \varepsilon_L \quad (2.164)$$

2.8.7.1. Deneysel yüzey alanı tespit metodları

Kabarcıklı kolonlarda arayüzey tespiti işlemleri fiziksel ve kimyasal olarak ikiye ayrılırlar. Fiziksel metodlar, kabarcık boyutu dağılımına dayanan d_s tespitiyle ilgili proseslerle açıklanır. Eğer sistemdeki gaz yükselmesi ε_G biliniyor veya tespit edilebiliyorsa Denklem 2.163'den a bulunabilir. Diğer metodlar ise arayüzey alanının gaz-sıvı yayınma bölgesindeki kabarcıklar üzerinde ışığın doğal, direkt kırılması, kırılması veya yansımalarının ölçülmesi ile optik olarak belirlenmesidir. Optik metodlar bazı modeller yardımıyla standardize edilmeleri gerekirken d_s fotoğraf tekniği ile de tespit edilebilir. Ama bununda bazı kısıtlamaları vardır.

Fiziksel ölçüm işlemleri bölgesel arayüzey değerleri vermektedir ve eğer tüm reaktörün hacmi gözününe alınırsa en uygun metodlar kimyasal metodlardır. Gaz-sıvı reaktöründe meydana gelen bir reaksiyon, gaz faz çözünürlüğü ve difüzyon katsayısı kimyasal absorpsiyon teorisinin temellerini oluşturmaktadır.

Kimyasal metod ise hızlı reaksiyonlu absorpsiyon bölgelerinde, sistemin hidrodinamik koşullardan etkilenmediği, yani absorpsiyon hızının kütle aktarım katsayısı, k_L 'den bağımsız olduğu durumlarda uygulanabilir. Bu durumda, bir ölçümde bir özel arayüzey alanı elde edilir. Aynı işlem sülfite oksidasyonu içinde kullanılabilir. Eğer gaz A ve sıvı B arasında reaksiyon hızlı ve kütle aktarımına göre geri dönüşümsüz ise



ve reaksiyon kinetiği

$$r_A = k_{m,n} c_A^m c_B^n \quad (2.166)$$

ise kimyasal absorpsiyon teorisi bize bölgesel absorpsiyon hızı için aşağıdaki ifadeyi verir

$$R_A a = ac_A^* \left(\frac{2}{m+1} D_A k_{m,n} c_B^n c_A^{*m-1} \right)^{0.5} \quad (2.167)$$

Eğer arayüzeydeki B, yığındakinden daha fazla azalmadıysa ,bu durumda reaksiyon sözde m. mertebededir.

$$k_m = k_{m,n} c_{B_0}^n \quad (2.168)$$

ve denklem 2.167 aşağıdaki hale dönüşür

$$R_A a = ac_A^* \left(\frac{2}{m+1} D_A k_m c_A^{*m-1} \right)^{0.5} \quad (2.169)$$

Hatta sayısı ise aşağıdaki şekilde ifade edilir,

$$Ha = \left(\frac{2}{m+1} D_A k_m c_A^{*m-1} \right)^{0.5} / k_L \quad (2.170)$$

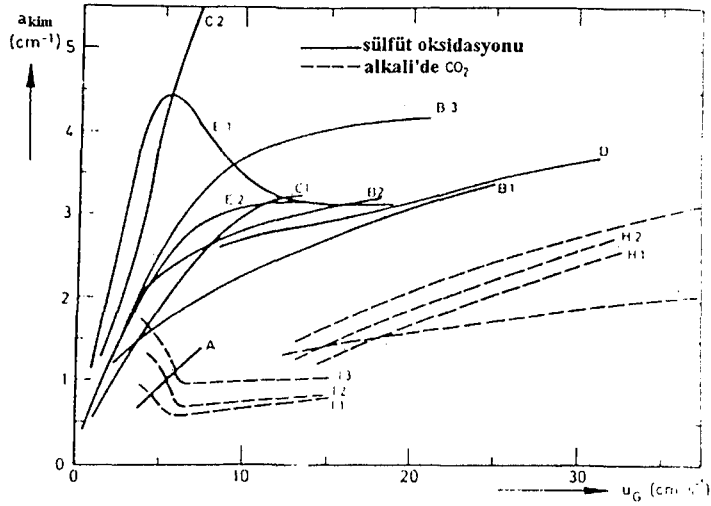
Eğer faz arayüzeydeki B derişiminde çok belirgin bir azalma yoksa aşağıdaki eşitsizlik uygulanmalıdır.

$$Ha \ll 1 + \frac{D_B c_{Bo}}{D_A c_A^*} \quad (2.171)$$

Kimyasal sistemin bir dezavantajı ise belirli bir sistem için uygun olmasıdır. Çeşitli sıvı-gaz reaktörlerinin arayüzey alanlarının karşılaştırılması için uygun olsada bunların ilave edilen maddeler üzerine etkisini incelemek konusunda yardımcı olmaz. Özellikle su ve elektrolit ve organik çözeltiler için model reaksiyonlar elimizde olsalar bile bir sistemde elde edilen sonucun diğere aktarımı konusu hala açıklık kazanmamıştır. Bu arada sıvıdaki gaz dağılımının yapısı, kabarcık boyutunun homojen olmaması ve kabarcık yükseliş hızlarındaki düzensizlikler belirgin bir modelin seçilmesinde zorluklara ve dolayısıyla yanlış varsayımlara yönelmesine yol açabilir.

2.8.7.2. Arayüzey tespitinde kimyasal yöntemlerin karşılaştırılması

Şekil 2.24 bize kimyasal yolla tespit edilen arayüzeyleri vermektedir. Çizelge 2.5 ise kullanılan kabarcıklı kolonların ve dağıtıcıların boyutlarını vermektedir. Burdan da CO₂'in ister alkali içinde absorpsiyonu ister sülfite oksidasyonu metoduna bağılı olarak aynı veya benzer düzenlemeler için belirlenen arayüzeylerdeki bahsi geçen farklılıklar seçilen analiz metodundandır. Özellikle gözenekli plakalarla yapılan sistemlerdeki arayüzey ölçüm değerleri arasında yüzlerce kat fark gözlenmiştir. Bu farklılıklar, değışik malzeme listelerinden kaynaklanmaktadır; bu nedenle sistematik varyasyonlar için diğere sebepler araştırılmalıdır. Weisweiler ve Rosch jet reaktörde CO₂'in NaOH içinde absorpsiyonu yoluyla ve fotoğrafik yolla arayüzey ölçümleri yapmışlar ve iki sonuç arasında 10 kat'a kadar farklılıklar görmüşlerdir.



Şekil 2.24. Kimyasal yolla yapılan arayüzey tespitindeki karşılaştırmalar

Çizelge 2.5. CO₂'in alkali çözeltide absorpsiyonu ve sülfüt oksidasyonu ile arayüzey tespiti

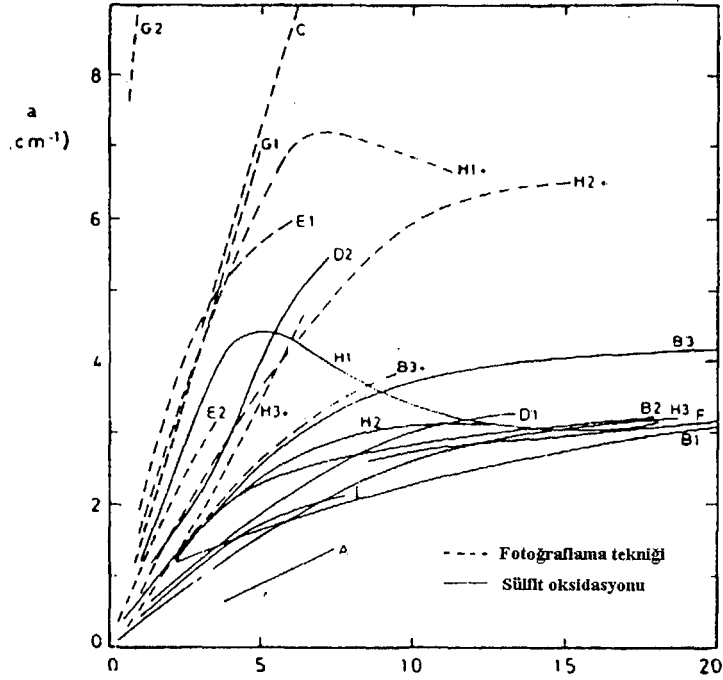
Eğri no.	Kabarcıklı kolon		Gaz dağıtıcı çap ve delik sayısı	Reaksiyon sistemi
	d_R (cm)	L (cm)		
A	15.3	130	LP (1.6 mm/27)	O ₂ /Na ₂ SO ₃ (0.8 m)
B1	14.0	200, 340	LP (2 mm/1 delik/cm ²)	Hava/Na ₂ SO ₃ (0.8 m)
B2	29.0	370		
B3	29.0	160		
C1	10.0	100-140	LP (1 mm/59)	Hava/Na ₂ SO ₃ (0.5 m)
C2	10.0	100-160	SP (0.04-0.12 mm)	
D	14.0	325	LP (2 mm/84)	Hava/Na ₂ SO ₃ (0.8 m)
E1	10.2	236	SP (0.15 mm)	Hava/Na ₂ SO ₃ (0.8 m)
E2	14.0	270	LP (0.5 mm/421)	
F	14.0	63	LP (0.38 mm/67)	CO ₂ (seyreltik)/NaOH (1 m)
G	6.6-38.5	120-300	Boru (6 mm l ⁻¹) Halka (1.2 mm/14) Halka (2 mm)	CO ₂ (5%) / NaOH (2-4 m)
H1	10.0	60	Boru (5 mm l ⁻¹)	CO ₂ (seyreltik)/karbonat tamponu
H2	6.6	60	Boru (5 mm l ⁻¹)	
I1	10.2	66	SP (0.15 mm)	CO ₂ (10%) / NaOH (0.95 m)
I2	10.2	236		CO ₂ (10%) / NaOH (0.18 m)
I3	10.2	66		

LP = delikli plaka . SP = gözetekli plaka

Genelde geometrik ve kimyasal yolla bulunan arayüzeyler şunların birer fonksiyonudur:

1. Hız sabiti, difüzyon katsayısı, çözünürlük, basınç, sıcaklık gibi sistem özellikleri.
2. Kabarcık boyutu.
3. Gaz-sıvı dağılımında kabarcığın kalma süresi, ve bunun dağılma yüksekliği ve kabarcık yükselme hızı ile ilişkilendirilmesi,
 $\tau = L/u_b^* = L\varepsilon_G / u_G$.
4. τ/d_B dağılımındaki değişiklikler.

CO₂ in alkali absorpsiyonu kullanımı eğer çok kısa dağılma katmanları, geniş ve hızlı yükselen kabarcıklar ($\tau/d_B < 0,8 \text{ s cm}^{-1}$) kullanılmadığında oldukça büyük hatalar getirmektedir. Bu oldukça kompleks bir konu olup, birçok çalışmalar sonucunda ortaya çıkmış bir sonuçtur. Diğer taraftan, sülfite oksidasyonu k_m yeterince küçük olduğunda, reaksiyonun minimum olduğu yani U ile a arasında lineer bir ilişkinin olduğu durumlarda oldukça doğru a değerleri vermektedir. Şekil 2.25'de fotoğrafik ve sülfite oksidasyonu ile belirlenmiş arayüzey sonuçlarını karşılaştırmaktadır. Çizelge 2.6 ise bu deneyde kullanılan kabarcıklı kolon ve dağıtıcı özelliklerini vermektedir. Birkez daha bu grafikde fotoğrafik ve kimyasal sonuçlar arasında oldukça büyük farklılıklar gözlenmiştir. Grafikde sadece B₃ ve B₃₊ değerlerinde oldukça yakın sonuçlar elde edilmiştir. D₂ ve H₁'de görüldüğü üzere kimyasal yollarla belirlenen arayüzeyler, ince gözenekli plakalar kullanılarak homojen gaz-sıvı dağılımından oldukça hızlı gaz akımlarında olduğu seviyelere kadar bir aralıkta elde edilen fotoğrafik sonuçlar ile kolayca kıyaslanabilirler. Bu arada H₁ bize tüm heterojen akış bölgelerinde kimyasal yolla belirlenen arayüzeylerin dağıtıcıdan bağımsız olduğunu göstermiştir.



Şekil 2.25. ($\text{Na}_2\text{SO}_3\text{-Na}_2\text{SO}_4$ çözeltileri) ile fotoğrafik teknik ve kimyasal sülfü oksidasyonu yöntemleri ile elde edilen arayüzey alanlarının karşılaştırılması

Çizelge 2.6. Fotoğrafik ve kimyasal yollarla elde edilen arayüzey alanlarının tespitinde kullanılan kabarcıklı kolon ve dağıtıcılarının özellikleri

Sembol	Kabarcıklı kolon		ve delik çapı		$C_{\text{Na}_2\text{SO}_3(\text{g})}$ (mol l^{-1})	
	Kim.	Foto.	d_R (cm)	L (cm)		Gaz dağıtıcı (delik çapı , mm)
A			15.3	130	PP(1.6)	0.8
B1			14.0	200, 340	PP(2.0)	
B2			29.0	370	PP(2.0)	0.8
B3		B3 +	29.0	160	PP(2.0)	
		C	10-30	50-330	Halka, çapraz	0.8
D1			10.0	100-140	PP(1.0)	0.5
D2			10.0	100-160	SP(0.04-0.12)	
		E1	15.0	440	SP(0.15)	0.11
		E2	20.0	723	çapraz (1.0)	0.35
F			14.0	325	PP(2.0)	0.8
		G1	14.0	400	PP(0.5)	0.8
		G2	14.0	400	SP(0.018)	
H1		H1 +	10.2	236	SP(0.15)	0.8
H2		H2 +	14.0	270	PP(0.5)	
H3		H3 +	14.0	270	PP(1.0)	
I			10.0	200	Bilgi yok	—

LP = delikli plaka , SP = gözenekli plaka

Şekil 2.25 bize fotoğrafik yöntemlerle bulunan arayüzey değerlerinin homojen akış bölgelerinde bile olsa ($u_G < 4 \text{ cms}^{-1}$) kimyasal yolla bulunan değerden ortalama %35 daha büyük olduğunu göstermektedir. Van Dierendonek ve ekibi, $3 \leq u_G \leq 30 \text{ cms}^{-1}$, $10 \leq d_R \leq 30 \text{ cm}$, $1 \leq L/d_R \leq 3$ olduğu durumda su, metanol, cyclohexan, su-gliserol, gibi sıvılar için delikli yüzük veya plakalar için aşağıdaki denklemi çıkarmıştır.

$$a = \frac{6}{C} \left(\frac{\sigma}{\rho_L g} \right)^{-1/2} \left(\frac{\eta_L \mu_G}{\sigma} \right)^{1/4} \left(\frac{\rho_L \sigma^3}{g \eta_L^4} \right)^{1/8} \varepsilon_G \quad (2.172)$$

Burada C elektrolit olmayan sıvılar dışında 2,5'tur. a 1,7 kez artarken C'de 1,45'e kadar inebilir. Akida ve Yoshida bir dizi sıvı için dar kabarcıklı kolonlar için fotoğrafik arayüzey alanı çalışması yapmışlardır ve $u_G \leq 5 \text{ cms}^{-1}$ ve $7,7 \leq d_R \leq 15 \text{ cm}$ aralığında geçerli olan aşağıdaki denklemi türetmişlerdir.

$$ad_R = 0,23 \left(\frac{gd_R^2 \rho_L}{\sigma} \right)^{1/2} \left(\frac{gd_R^3 \rho_L^2}{\eta_L^2} \right)^{0,12} \left(\frac{\mu_G^2}{gd_R} \right)^{0,06} \varepsilon_G \quad (2.173)$$

ve bu ifade $\varepsilon_G \leq 0,14$ durumu için şu şekilde basitleştirilebilir.

$$ad_R = 0,333 \left(\frac{gd_R^2 \rho_L}{\sigma} \right)^{1/2} \left(\frac{gd_R^3 \rho_L^2}{\eta_L^2} \right)^{0,1} \varepsilon_G^{1,13} \quad (2.174)$$

Gestrich ve Krauss ise $\pm 0,54 \text{ cm}^{-1}$ kadar küçük bir standart sapmaya sahip aşağıdaki ifadeyi türetmişlerdir.

$$a = 26 \left(\frac{L_R}{d_R} \right)^{-0,3} K^{-0,003} \varepsilon_G \quad (2.175)$$

bu ifade de K ise,

$$K = \frac{\rho_L \sigma^3}{g \eta_L^4} \quad (2.176)$$

şeklinde yazılabilir. Yapılan 223 ölçümle, bu denklem değerleri karşılaştırıldığında 2/3'ünde sapmanın %15 civarında olduğu görülmüştür.

2.8.8. Hacimsel kütle aktarım katsayıları

2.8.8.1. Genel bakış

Sıvı tarafı kütle aktarım katsayısı k_L ile özel arayüzey alanı a 'nın birarada bulunduğu özel duruma $k_L a$, yani hacimsel kütle aktarım katsayısı denilir. Bazı durumlarda, kütle aktarım özellikleri sadece k_L olarak tanımlanır ve gaz-sıvı reaktör dizaynları sadece bu ifadeye dayanarak hesaplanır. Çünkü, bir taraftan $(1/k_G H)$ gaz tarafı kütle aktarım katsayısı genelde belirsizken ve diğer taraftanda özel k_L ve a değerlerine gereklilik bulunmamasıdır. Ayrıca, $k_L a$ katsayısı birada, kütle aktarımına kıyasla yavaş reaksiyonların meydana geldiği özel durumlarda deneysel olarak çok kolay bir şekilde belirlenebilmektedir. Reaksiyonun oluştuğu düzlemin arayüzeye yakın olduğu, hızlı ve ani reaksiyonlar durum değişir. Bu durumda absorpsiyon hızı hesaplamalarına k_L 'nin bir fonksiyonu olan E ile gösterilen artma faktörünün ilave edilmesi gerekir.

Kabarcıklı kolonlar genelde yavaş reaksiyonların meydana geldiği absorpsiyon işlemlerinin gerçekleştirildiği sistemlerde tercih edilmesine rağmen, iyi ısı aktarımının olması ve yapımının çok kolay olması sebebiyle de hızlı reaksiyon sistemleri içinde kullanılırlar. Birçok kimyasal absorplayıcıların aksine, kabarcıklı kolonlar yavaş reaksiyon durumlarında da yeterince sıvı sağlarlar. Yavaş reaksiyon rejiminde bir baştan öbür başa maksimum hızla geçen gaz akımının bir fonksiyonu olan reaktör kapasitesi, ϵ_L , ve reaksiyonu tamamlamak için gerekli hacim yüksek gaz akış hızlarında a ve ϵ_G artsada azalır.

Literatürlerde $k_L a$ ile ilgili olarak oldukça çok sayıda veri ve denklem bulunmaktadır. Reaktör boyunca olan derişim farkı hem hidrodinamik faktörlerin hemde bölgesel karışımların bir fonksiyonu olduğundan özellikle ölçülen değerlerden $k_L a$ hesaplanırken derişim farkları çok büyük önem kazanır.. Genel bir kural olarak, bölgesel veya tüm absorpsiyon hızı şu şekilde tanımlanır.

$$R_A a = k_L a(c_L^* - c_L) = k_L a \Delta c_L \quad (2.177)$$

Ölçülen absorpsiyon hızı $R_A a$ için, maksimum $k_L a$ değerleri tam bir sıvı karışımından ve Δc_L 'nin minimum olduğu durumdan sonuçlanır. Eğer literatürden $k_L a$ değerleri alınacaksa işletim şartları, geometrik şartların uyumluluğu temas süresi gibi parametreler iyi incelenmeli ve doğru koşullardaki değer veya denklem seçilmelidir. Aksi takdirde parametrelerdeki bir küçük değişiklik oldukça hatalı ve uygun olmayan bir değer alınmasına veya yanlış denklemin seçilmesine neden olacaktır.

2.8.8.2. Deneysel ölçüm metodlarına genel bir bakış

Fiziksel metodları kullanma

Kabarcıklı kolonlarda hacimsel kütle aktarım katsayılarının tespitinde eşzamanlı olarak kimyasal reaksiyonun olmadığı durumlarda ölçümler yapılır. Araştırmalar bu iş için gaz ile sıvı arasında yalnız fiziksel kütle aktarımının olduğu sistemler kapsamıştır. Bu amaçla genelde sudaki varlığı polarographic elektrod kullanılarak elektrokimyasal yolla çok kolay bir şekilde tespit edilebilen oksijenin kullanılması tercih edilir. Pratikte bu yolla yapılan $k_L a$ belirleme çalışmalarında başarılı sonuçlanmıştır. Bu amaçla önce sisteme saf azot gönderilip sudaki çözülmüş oksijenin desorbe olması sağlanır ve arkasından besleme ya havaya yada belirli özelliklerde N_2-O_2 karışımına çevrilir ve daha sonra kolondaki suda çözünen oksijen miktarı kayıt edilmeye başlanır. Eğer sıvı fazda mükemmel bir karışım varsa kütle aktarımı ifadesi aşağıdaki şekilde verilebilir,

$$\frac{dc_L}{dt} = k_L a(c_L^* - c_L) \quad (2.178)$$

Bunun integrali alınmış şekli ise,

$$\ln \frac{c_L^* - c_{L0}}{c_L^* - c_L} = k_L a t \quad (2.179)$$

Yüksek gaz akış hızları ve yüksek $k_L a$ değerleri dinamik bir düzeltme gerektirir ve buda elektrod membranının bir fonksiyonu olan elektrod gecikme zamanı t_v 'i dikkate almamızı gerektirir. Eğer elektrod zaman sabiti ihmal edilirse bu özellikle yüksek $k_L a$ değerlerinde kabul edilebilir hatalara neden olur. Gecikme aynı zamanda sıvı faz vizkozitesinin bir fonksiyonudur ve çoğu elektrod tipleri için kabul edilebilir gecikme 5-10 s arasındadır. Eğer $t_v \ll 1/k_L a$ ise, Denklem 2.179 bir düzeltme yapılmadan kullanılabilir. Karıştırmalı gaz-sıvı reaktörleri ve fermanterlerde $k_L a$ hesaplanması için yaygın şekilde kullanılan dinamik metod tam bir karışma olduğunun varsayıldığı kısmen kısa kabarcıklı kolonlarda kullanılmaktadır.

Aşağıdaki metod ise yatışkın metod olarak bilinir ve sıvı faz reaktörden geçer ve sıvı faz içerisindeki gaz bileşenin derişimi reaktör giriş ve çıkışında ölçülür. $k_L a$ değerleri ise sıvı fazda bilinen geri karışmanın tam derecesi bilindikten sonra hesaplanabilir.

$$k_L a = \frac{u_L}{L} \frac{c_L^* - c_{L0}}{c_L^* - c_L} \quad (2.180)$$

Sıvı tıkaç akım şeklinde ise formül şu şekli almaktadır.

$$k_L a = \frac{u_L}{L} \ln \frac{c_L^* - c_{L0}}{c_L^* - c_L} \quad (2.181)$$

Denklem (2.179-2.181), kabarcıklı kolonda tam olarak kalma süresi belirlenilmemesine karşın çıkış ve giriş derişimlerinin okunmasıyla $k_L a$ değerlerinin tespitinde birçok kez kullanılmıştır. Ayrıca, denklem 2.179-2.181'nin türevi c_L^* 'nin tüm reaktör hacmi boyunca sabit olduğu varsayılarak alınır. O_2 'nin çözünürlüğü düşük olduğundan, O_2 'nin gaz fazdaki derişimi O_2 aktarım ölçümleri

için sabit kabul edilebilir. Ancak hidrostatik basınç c_L^* 'i ince ve uzun kolonlarda yüksekliğin bi fonksiyonu yapar

$$c_L^*(z) = \frac{P(z)y(z)}{H} \quad (2.182)$$

$$P(z) = P_T[1 + \alpha(1 - z)] \quad (2.183)$$

burada α gaz dağıtıcının üstündeki maksimum hidrostatik basıncın, kolonun en üstündeki basınca (P_T) oranıdır.

$$\alpha = \frac{\rho_L g \varepsilon_L L}{P_T} \quad (2.184)$$

Eğer gaz faz molar fonksiyonu, y , sabitse,

$$c_L^*(z) = \frac{yP_T}{H}[1 + \alpha(1 - z)] \quad (2.185)$$

Karıştırmalı tank davranışlarında yatışkın durum denkliği aşağıdaki hali alır.

$$u_L(c_L - c_{L0}) = k_L aL \int_0^1 (c_L^*(z) - c_L) dz \quad (2.186)$$

ve denklem 2.185'e dayanarak $c_L^* = c_L^*(z=0,5)$ 'de integrali bize denklem 2.180'i vermektedir. Tıkaç akım şartları aşağıda verilen dengeyi oluşturur.

$$\frac{dc_L}{dz} + Stc_L = Stp + Stqz \quad (2.187)$$

$$p = \frac{P_T y}{H}(1 + \alpha) = c_L^*(1)(1 + \alpha) \quad (2.188)$$

$$q = -\frac{P_T y}{H}\alpha \quad (2.189)$$

$$St = k_L aL / u_L \quad (2.190)$$

dir ve ayrıca bölgeye bağlı doygunluk derişimi denkliği 2.185 gözönünde bulundurulmuştur. Başlangıç derişimi $c_L(0) = c_{LO}$ olarak alınarak aşağıdaki eşitlik yazılır.

$$c_L = c_{L0} e^{-Stz} + \left(p - \frac{q}{St} \right) (1 - e^{-Stz}) + qz \quad (2.191)$$

Bu denklemler St ve $k_L a$ için henüz çözülmemiştir. Denklem 2.181 $\alpha=0$ için $c_L^* = c_L^*(z=1)$ 'de kullanılır. Denklem 2.191 yüksek sıvı akış hızlarında, bağıl olarak yüksek Bodenstein sayılarında ve aşağı yukarı tıkaç akış durumunda derişim dağılımı bulmakta kullanılır

Kimyasal metodlar:

Burada basit ve diğer bazı model sistemleri kullanılarak kimyasal arayüzey ve aynı şartlarda $k_L a$ tespitinde kullanılabilen yöntemler incelenmiştir. Reaksiyon hızı kontrollü difüzyon bölgesi sağlanacak şekilde ayarlanır ve böylece sıvı fazın merkezindeki gaz faz bileşimi pratikte sıfır kabul edilmiş olur ve bu durumda filmde belirgin bir reaksiyon olmaz. Eğer difüzyon bölgesi varsa, $A+B \rightarrow$ Ürünler tipindeki bir reaksiyon ya da kinetik ifadesi Denklem 2.166'a benziyorsa aşağıdaki şartlar sağlanmalıdır.

$$\sqrt{M} = Ha = \sqrt{\frac{2}{m+1}} D_A k_{m,n} c_A^{*m-1} c_{Bo}^n / k_L^2 \ll 1 \quad (2.192)$$

$$k_L a \ll k_{m,n} c_A^{*m-1} c_{Bo}^n \varepsilon_L \quad (2.193)$$

Bu durumda absorpsiyon hızı ise

$$R_A a = k_L a c_A^* \quad (2.194)$$

$$R_A a' = a' c_a^* \sqrt{(k_L^2 + k_1 D_A)} \quad (2.195)$$

Sülfid oksidasyonu çalışılırken, şartlar az miktarda $Co(II)$ iyonu ya da daha az katalitik özelliği olan $Cu(II)$ eklenerek derişimleri değiştirilir böylece Denklem 2.192 ve 2.193 eşzamanlı olarak geçerli olur.

Juvekar ve Sharma, sodyumdiotionitin oksidasyonunda ($m=0, n=1$) ve difüzyon rejiminde $k_L a$ 'nın tespiti için Denklem 2.194'in kullanılabileceğini ayrıca sondaki derişim azalırken, O_2 kısmi basıncının (c_A^*) arttığını göstermişlerdir.

Burada $k_L a$ ve a Denklem 2.194 ile difüzyon ve hızlı reaksiyon rejimleri arasındaki taşınım bölgesinde ve reaksiyon hızı, arayüzeyde hidrostatik özellikler önemli şekilde değiştirilmeksizin eşanlı olarak hesaplanabilir. Bu koşullardan

$\left(\frac{R_A a}{c_A^*}\right)^2 k_1$ veya $k_1 c_k$ 'a karşı grafiğe geçirildiğinde bir doğru elde edilir.

Hacimsel kütle aktarım katsayısı ve eğim arasındaki ilişki bize arayüzey hesabında bir temel sağlar. Bu duruma örnek reaksiyon sistemleri olarak değişen Co^{+2} derişimlerinde sülfite oksidasyonu, arsenit katalizörlüğünde karbonat çözeltisinde CO_2 absorpsiyonu ve H_2SO_4 -r-bütanol karışımlarında izobütanın absorpsiyonu verilebilir.

Absorpsiyonun yavaş reaksiyonla beraber gerçekleştiği bir durumda, $k_L a$ ölçülerek bulunabilir. Eğer çözünen gazın derişiminin ölçümü Zlokarnik'in hidrozinin pH=11-12'de $Cu(II)$ iyonları ile kataliz oksidasyonunda olduğu gibi kolaysa işlem daha basite indirgenebilir.



Sıvı faza hidrazin eklenerek sabit oksijen derişimi sağlanır. $k_L a$, derişim farkı ($C_{O_2}^* - C_{O_2}$) ve hidrazin besleme hızından yararlanılarak bulunabilir.

Eğer gaz reaktantın yatışkın sıvı fazdaki derişiminin tespiti zorsa ara yüzey özelliklerinin değişmediği ve kabarcık birleşmelerin olmadığı farklı reaksiyon hızlarında başka ölçümler alınmalıdır. Yavaş birinci veya yalancı yavaş birince dereceden reaksiyonlu bir sistemde bölgesel absorpsiyon hızı şu şekilde bir ifade ile bulunur,

$$R_A a = k_L a (c_A^* - c_A) = k_1 c_A \varepsilon_L \quad (2.196)$$

Eğer karıştırmalı tank şartları sıvı faz için tahmin edilebiliyorsa, bölgesel absorpsiyon hızı sabit alınıp Denklem 2.196'daki c_A ihmal edilerek,

$$R_A a = \frac{k_i \varepsilon_L k_L a}{k_i \varepsilon_L + k_L a} c_A^* \quad (2.197)$$

ve

$$\frac{c_A^*}{R_A a} = \frac{1}{k_L a} + \frac{1}{k_i \varepsilon_L} \quad (2.197)$$

$\frac{c_A^*}{R_A a}$ 'nin $\frac{1}{k_i \varepsilon_L}$ 'e karşı grafiğe geçirilmesi ordinat ekseninden bize $k_L a$ 'yi verir.

Denklem 2.198 aynı zamanda katalizörün süspansiyon edildiği sistemlerde $k_L a$ 'nın belirlenmesi için kullanılabilir.

2.8.8.3. Hacimsel kütle aktarım katsayısı hesaplamalarında bazı deneysel çalışmalar

Hacimsel kütle aktarım katsayıları başta gaz akış hızı olmak üzere, gaz dağıtıcı tipi ile çözelti ve sistemin fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlıdır. Özellikle kabarcıkların dağılımı, yükselmesi, birleşmeleride bu konuda özel önem taşımaktadır. Dar kolonlar özellikle $k_L a$ 'yı etkilerler, ancak reaktör çapı 15 cm'den büyük olursa düşük vizkoziteli sıvıların etkisi ihmal edilebilir. $k_L a$ hesaplanmasında literatürde çeşitli sistemler için yüzlerce data hesaplanmış veya deneysel olarak bulunmuştur.

Kastanek Higbie'nin kütle aktarım teorisini ve Kolmogoroff'un izotropik türbülans temellerinden yararlanarak aşağıdaki denklemi türetmiştir,

$$k_L a = \frac{u_G (u_G + C)^{13/20}}{2u_G + C} \quad (2.199)$$

Burada C bir sabittir ve bu denklem aşağıdaki şekilde sadeleştirilebilir.

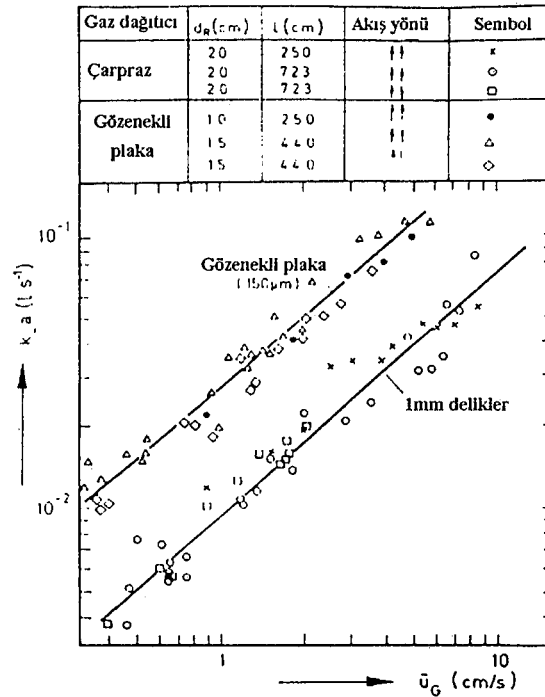
$$k_L a = b u_G^{-n} \quad (2.200)$$

Burada n ve b emirik sabitler ve u_G ise ortalama hızdır.

Çapları 10-20 cm ve boyları 2-7 m arası kabarcıklı kolonlarda k_{La} tespiti için gereken denklem 2.200'deki b ve n değerleri Çizelge 2.7'dedir. Denklem 2.200 ile k_{La} , s^{-1} 'nin tespitinde bu b ve n değerleri kullanılır. Burada u_G $cm s^{-1}$ boyutundan olup gaz dağıtıcısından ve sıvı faz bileşiminden az çok bağımsız olan ancak sonraları b 'nin değerinden açıkça etkilenen n 0,78-0,82 aralığında değişir. Şekil 2.26 bize Denklem 2.200'e bağlı olarak çeşitli boyutlardaki kabarcıklı kolonlarda 1mm delikli plakadan gazın verildiği bir sistemden elde edilen k_{La} değerlerini vermektedir. Burada sıvı faz çeşme suyu ve gaz ise havadır.

Çizelge 2.7. Denklem 2.200 için O_2 için k_{La} korelasyonları

Kullanılan kolonun ölçüleri	Sıvı faz	Veri çifti sayısı	b	n	u_G aralığı ($cm s^{-1}$)	Ortalama Hava Hızı (u_0)
$d_R = 20$ cm $l = 2.5; 7.2$ m Gaz dağıtıcı: artı delikli plaka (≥ 1 mm holes)	Su	66	0.0107	0.82	0.2-8	17.7
	Tuzlu çözeltiler ($NaCl, Na_2SO_4$)	49	0.0121	0.79	0.4-8	7.5
$d_R = 10.2; 15$ cm $l = 2.5; 4.4$ m Gaz dağıtıcı: gözenekli plaka	Su	61	0.0269	0.82	0.3-8	16.6
	Tuzlu çözeltiler ($NaCl, Na_2SO_4$)	51	0.0398	0.78	0.4-4	13.9



Şekil 2.26. Su- O_2 (hava) sistemi için gaz akış hızının fonksiyonu olarak k_{La} değerleri

Akida ve Yoshida 5 mm' lik çapa sahip taşınabilir bir tüpü gaz dağıtıcısı olarak alarak ve dinamik metod ve sülfüt oksidasyonu metodunu kullanarak çeşitli kütle aktarım değerleri elde etmişlerdir. Buradaki kabarcıklı kolonlar 7,7 - 15,2-30,1 ve 60 cm çaplarında olup dağılıma seviyesi 1,35 m ve 3,5 m arası değişir. Ve gaz akış hızı ise 40 cms⁻¹olarak alınmıştır. Fiziksel şartlar su,metanol, glikol'ün sulu çözeltileri ve metanol kullanılarak değiştirilmiştir. Ve sonuçta aşağıdaki ifade elde edilmiştir.

$$\frac{k_L a d_R^2}{D} = 0,6 \left(\frac{v_L}{D} \right)^{0,5} \left(\frac{g d_R^2 \rho_L}{\sigma} \right)^{0,62} \left(\frac{g d_R^3}{v_L^2} \right)^{0,31} \varepsilon_G^{1,1} \quad (2.201)$$

Sözkonusu araştırmacılar aynı sistem için sıvı yükselmesini de şu şekilde ifade etmişlerdir.

$$\frac{\varepsilon_G}{(1 - \varepsilon_G)^4} \sim u_G,$$

Bu daha sonar $\varepsilon_G \sim u_G^{0,64}$ şeklinde kısaltılmış ve denklem 2.201'den aşağıdaki ifade türetilmiştir.

$$k_L a \approx d_R^{0,17} u_G^{0,7} \quad (2.202)$$

Denklem 2.202 d_R'e az bağlıdır (örneğin çap 20 cm'den 60 cm'e çıkınca k_La'da % 20 artmaktadır) ve genelde d_R >15 cm olduğunda kabarcık dağılımının yapısı d_R'den ve duvar etkisinden bağımsız olması alışılmış değildir.

Hikita ve ekibide kolon çapı olarak 10-19 cm'I alarak gaz faz olarak hava, O₂, H₂, CH₄ ve CO₂ ve sıvı faz olarak su, bütanol,metanol ve şekerli su çözeltileri kullanarak yaptıkları çalışmalarda şu denklemi çıkarmışlardır,

$$k_L a = \frac{14,9 g f}{u_G} \left(\frac{u_G \eta_L}{\sigma} \right)^{1,76} \left(\frac{\eta_L^4 g}{\rho_L \sigma^3} \right)^{-0,284} \left(\frac{\eta_G}{\eta_L} \right)^{0,243} \left(\frac{\eta_L}{\rho_L D} \right)^{0,604} \quad (2.203)$$

burada f, su, bütanol, metanol ve şekerli su çözeltileri gibi elektrolit olmayan çözeltiler için 1 ve elektrolit sıvılar içinde şu şekildedir,

$I < 1 \text{ g iyon l}^{-1}$ için $f = 10^{0,0681}$ ve $I > 1 \text{ g iyon l}^{-1}$ için ise $f = 1,114 \times 10^{0,0211}$ dir.

2.9. Bu Konuda Yapılan Çalışmalar

2.9.1. Kireçtaşı çözeltilisinde SO₂ absorpsiyonu ve kinetiği çalışmaları

SO₂'nin kireçtaşı süspansiyonunda absorpsiyonunun modellenmesi sıvı faz içinde absorpsiyon hızını etkileyecek birçok kimyasal bileşenler olduğu için sıradan gaz-sıvı absorpsiyonlarının modellenmesinden çok daha karmaşıktır. Bu konuda ilk ciddi çalışma Ramachandran ve Sharma [28] tarafından yapılmıştır.

Uchida vd [44] karıştırmalı bir reaktörde bir dizi absorpsiyon çalışması yapmışlardır. Onların deneysel verileri film modeline ve katı parçacıkların sıvı filmde çözünmesine dayalı olarak önerdikleri modelle kısmen açıklanabilmiştir. Bu modelde çözeltideki çeşitli iyonların absorpsiyon hızına etkileri dikkate alınmamıştır. Sada vd [61, 62, 63] SO₂'nin Mg(OH)₂ ve kireçtaşı süspansiyonlarda absorpsiyonu için bir iki-bölgeli reaksiyon modeli önermişlerdir. Önerdikleri model, parçacık boyutunun sıvı film kalınlığından çok daha küçük olduğu durumlarda, gaz-sıvı arayüzeyinde çözünen kireçtaşı ile SO₂'nin absorpsiyonundan dolayı muhtemel artmış absorpsiyon hızını içermektedir. Bu çalışmada Mg(OH)₂ ile yapılan deneyler, modelle oldukça iyi uyum sağlasada, kireçtaşı deneylerinden elde edilen veriler modelle pek uyum içinde değildir.

Uchida ve Ariga [64] yaptıkları bir modele çözeltideki çeşitli iyonların etkilerini dahil etmişlerdir. Buna rağmen elde ettikleri deneysel veriler önerdikleri model ile tam bir uyum içinde olmamıştır. Bu konuda bir başka çalışmada Pasiuk-Bronikowska ve Rudzinski [47] tarafından yapılmıştır. Bu çalışmada sülfid içeren sulu çözeltide SO₂'nin kıyasal absorpsiyonu için bir model çıkarılmıştır. Modelde film teorisine bağlı gaz absorpsiyonunu ve kimyasal denge içeren reaksiyonlar ele alınmıştır. Elektrolitleri ve çözünen veya çökelen katıları içeren sıvı fazda katı parçacıkları içermeyen bir sıvı filmi varsayımı yapıldı. Kütle aktarımlarının basit açıklamaların aksine modeller deneysel absorpsiyon hızlarını ve artma faktörlerini oldukça yüksek bir doğrulukta tahmin edebildi. Üstelik

modeller, katılar dahil ortamlardaki tüm kimyasal maddelerin derişimlerini absorpsiyon sisteminin herhangi bir noktasında tahmin edebildi. Absorpsiyon hızlarının ve artma faktörlerinin tümüyle gaz-sıvı arayüzeyinde ve absorbent yığındaki kimyasal dengeyle yönetildiği bulundu. Bu modellerde parçacık hangi boyutta olursa olunsun sıvı filmde hiç katı olmadığı varsayıldı. Böyle bir işlem absorpsiyonu kireçtaşı çözünümünden ayırmakta ve sonuç olarak da Yagi vd [48] ve Yagi ve Hikita [49] tarafından katı parçacık etrafındaki sıvı filmi kalınlığının gaz-sıvı arayüzeyindeki sıvı filmi kalınlığını veya parçacıklar arasındaki ortalama mesafeyi aşması olarak ortaya konan modelleme problemlerini elemine etmektedir. Pasiuk-Bronikowska ve Rudzinski kimyasal modellemeyi de içeren kendi metotlarının ani kimyasal reaksiyonlu her absorpsiyon sistemleri için uygun olduğunu belirtmişlerdir.

Lancia vd [65]'de ıslak SO₂ giderme sistemlerinden olan kireçtaşı süspansiyonlarında SO₂ absorpsiyonu konusu ele alınmıştır. Sistemde SO₂ ve N₂ gaz faz'da karıştırılıp kireçtaşı süspansiyonuna kabarcıklar halinde verilmektedir. Burada SO₂ absorpsiyonu çeşitli karıştırma hızlarında, değişen gaz ve sıvı derişimleri için değişik gaz akış hızlarında ölçülmüştür. Sıvı tarafta kütle aktarımı için film teorisine dayalı bir model önerilmiştir. Sıvı faz difüzyonal direncin kalınlığı sıvı dinamiğine bağlı katmanda yoğunlaştığı, fakat bunun oluşan reaksiyonun doğasından bağımsız olduğu varsayılmıştır. Modelde kapsanan denklemler materyal ve elektriksel yük denklikleri yanında termodinamiksel denge koşullarını tanımlar ve empirik gaz ve sıvı tarafta kütle aktarım katsayılarını kullanır. Model hesaplamaları ve deneysel sonuçlar karşılaştırılmış ve iyi bir uyum bulunmuştur. Sonunda model gaz ve sıvı faz derişimlerinin bir fonksiyonu olarak absorpsiyon artma faktörünü elde etmek için kullanılmıştır. Deneplerinde sonucunda her farklı derişimde birim bulamaç hacmi başına SO₂ giderim veriminin, giriş gazındaki SO₂ miktarına bağlı olduğu görülmüştür. Absorpsiyon hızı neredeyse SO₂ derişimi ile doğru orantılı olarak artarken, kireçtaşı derişimine bağlılığı daha zayıftır.

Olausson vd [66], çalışmalarında kireçtaşı süspansiyonlarında SO₂ 'nin absorpsiyonunu incelemişlerdir. Atık gazdan SO₂'in kireçtaşı süspansiyonlarında absorpsiyonuyla giderilmesi için bir model geliştirilmiştir. Buradaki giderme

ünitesi genel olarak bir absorpsiyon kulesi ve oksidasyon tankından ibarettir. Bacagazı reaktöre alttan girip kireçtaşı bulamacı ile reaksiyona girer. Burada sonlu hızda beş önemli reaksiyon vardır. Hız sınırlayıcı bileşenler kireçtaşının çözünümü, CaSO_3 'ün oluşumu ve çözünmesi, cips oluşumu, SO_2 'ün absorpsiyonu ve bulamaçtaki SO_3^{2-} 'ün oksidasyonudur. Model aynı zamanda kireçtaşı süspansiyonunda Cl^- , Mg^{+2} ve organik asit bulunması durumunda açıklar. Ünitelerde olmayan parçacıklarda model kapsamıştır. Model literatür değerlerine karşı test edilmiş ve model sonuçları ile literatür verileri arasında memnun edici bir uyum gözlenmiştir. SO_2 giderme prosesinin bir hassasiyet analizi gerçekleştirilmiş, burada model girdileri değiştirilmiş ve hesaplama sonuçları beklenen sonuçlarla karşılaştırılmıştır. Girişteki değiştirmeye karşı elde edilen sonuçlar beklenen sonuçlarla uyum göstermiştir.

Ruhland vd [67] çalışmasında ise amaç SO_2 'nin Ca(OH)_2 süspansiyonunda kimyasal tepkimeli absorpsiyon kinetiğini açıklamasına katkıda bulunmaktır. Bu kinetik model bize Ca(OH)_2 'ün çözünmesini ve reaksiyon hız sabitlerini ve bunlar sayesinde de yapılan çalışmalara daha doğru açıklamalar yapılmasını sağlayacaktır. Karıştırmalı bir cihazda kinetik sabitlerini belirleyen metodu ve bunun diğer tip absorplayıcılara aktarılması pratikte başarıyla uygulanabilir.

2.9.2. Sülfid oksidasyonu ve tampon çözelti ekleme çalışmaları

HSO_3^- ve SO_3^{2-} iyonlarının geçiş metal iyonlarınca (Mn^{+2} ve CO^{+2}) katalizlenerek oksidasyonu SO_2 giderme tesislerinde önemli bir yer tutmaktadır. Bu konudaki çalışmalar kararsız dört değerlikli kükürt bileşiklerinin (HSO_3^- ve SO_3^{2-}), altı değerlikli kükürt bileşiklerine (HSO_4^- ve SO_4^{2-}) dönüştürülmesine yoğunlaşmıştır. Bu oksidasyon reaksiyonu oksijen beslemesi yapılan besleme tanklarında olduğu gibi SO_2 'nin absorplandığı reaktör içerisinde de besleme ile gelen O_2 ile de gerçekleşebilmektedir. Bu konuda sayısız çalışmalar yapılmıştır. Bunlardan Linek ve Vacek [50] zincirleme zorlamalı reaksiyonlar önermişlerdir. Deneylerin yayınlanmış sonuçları bu reaksiyonun çok karmaşık olması nedeniyle farklı çalışmacıların sonuçlarıyla çoğunlukla az uyum

göstermiştir. İki fazlı sistemlerde, mekanizma ve kinetiğin belirlenmesi absorplanan O₂ dikkate alınması gerektiğinden zordur.

Bengtsson ve Bjerles [68] sülfid oksidasyon hızının oksijen miktarı ile hiç bir bağıllığı olmadığını buna karşın sülfid miktarının 3/2'si şeklinde bir bağıllığın olduğunu bulmuşlardır. Co katalizinin derişiminin etkisinin kare kök orantılı olduğu ve bu hız sabitinin artan pH ile arttığı bulunmuştur. Pasiuk-Bronikowska ve Ziajka [45] ise MnSO₄ ile katalizlenen çeşitli şartlar için hız ifadelerini bir tablo halinde vermişlerdir.

Hjuler ve Dam-Johansen [69] ise hala kullanılmakta olan ıslak yıkayıcı türü püskürtmeli SO₂ giderme sistemlerinde CaSO_{3,1/2H₂O} oksidasyonu olasılıklarını incelemişlerdir. Önceleri daha küçük kristallerin oluşması nedeniyle, püskürtme işlemlerinde ve ıslak yıkamalarda farklı CaSO_{3,1/2H₂O} davranışları beklenmiştir. Herhangi bir katalizör eklenmeden yapılan ilk çalışmalarda oksidasyon hızının sırasıyla sülfid oksidasyonuna hiç bağıllığını, oksijen derişimine ise birinci dereceden bağıllığını bulmuşlardır. Katalizör olarak Mn⁺² ilaveli çalışmalarda ise, bu bağıllık sülfid için 0,5 ve oksijen derişimi için 1. dereceden şeklinde olmuştur. Teoride katalizör eklenmeden reaksiyon hızında 0. dereceden bağımlılık, klasik ıslak yıkama sistemlerinde havalandırma hızının artırılmasıyla toplam oksidasyonu mümkün kılar. Bunu doğrulamak için daha yüksek kapasiteli sistemlerde deneylerin yapılması gerekmektedir.

Delplancq vd [70], katalizör yokluğunda oksidasyon konusunu çalışmışlar ve %12,7 hata payı ile ve 4,5<pH<6,5 ve 303K<T<323K aralıklarında geçerli olan aşağıdaki kinetik ifadeyi türetmişlerdir. Burada sıvı ortamdaki O₂'in hıza bağıllığı 0. derecedendir.

$$R_{Oks} = 3 \times 10^6 \exp\left(-\frac{6000}{T}\right) [S(IV)] \frac{\text{kmol}}{\text{m}^3\text{s}}$$

Mn ve Co dışında diğer metallerinde SO₂ giderim sistemlerinde oksidasyon reaksiyonuna katalitik etkileri olduğu bilinmektedir. Govorov vd [52]'de Mn⁺², Co⁺², Cu⁺² ve Fe⁺³ metallerinin katalitik etkilerinin izleyen sırada azaldığını ve Fe⁺², Cr⁺³'in ise yavaşlatıcı etki yaptığını bulmuşlardır. Bu

çalışmada katalitik aktivasyon pH'ın dūřmesi ile azalmış pH 4,8'de sadece Mn⁺² aktif olarak kalmıştır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

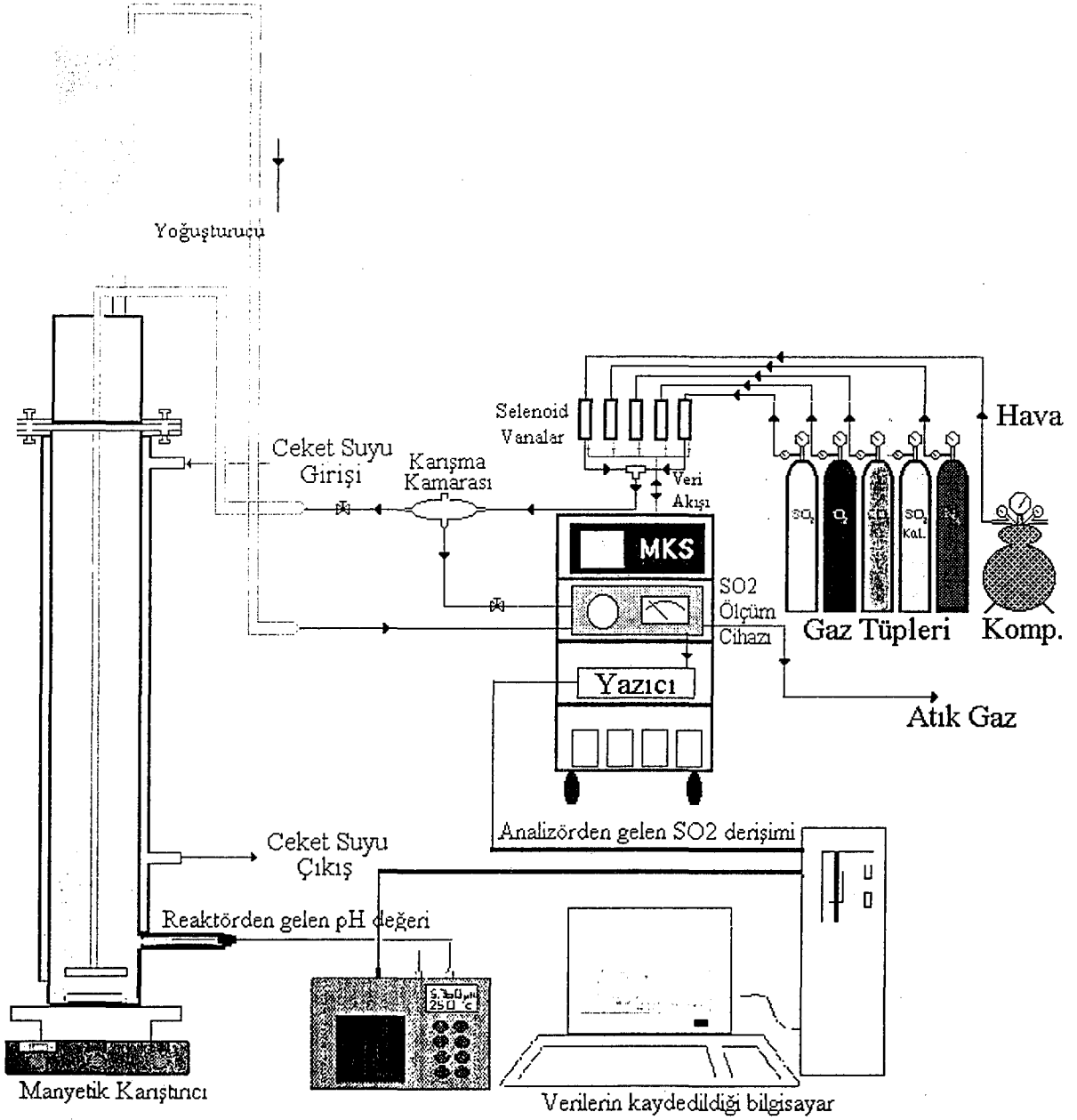
Bilindiği gibi termik santrallerden, kömür ve fuel-oil yakan kazanlardan ve kükürtlü cevherlerin kavruğu tesislerden atmosfere deşarj edilen ve atmosferdeki su buharı ile birleştiğinde sülfürik asit oluşturarak, çevreye dağılan SO₂'nin zararlı etkisinden korunmak için bu gazın çeşitli geri dönüşümlü ve geri dönüşümsüz proseslerle giderimi söz konusudur.

Bu doktora tezi kapsamında, SO₂ içeren gazlardan SO₂'nin giderilmesinde kullanılacak CaO'in su ile çeşitli miktarlarda karıştırılarak elde edilen süspansiyon sisteminde giderilme çalışması, bu sistemde eksik oksidasyondan kaynaklanan ve yeraltı sularına karıştığından çevre kirliliğine sebebiyet verecek olan CaSO₃'ün uygun katkı maddesi ve katalizörler yardımıyla CaSO₄'a dönüştürülmesi ve bu katkı maddelerinin sistem verimi üzerine olan avantaj ve dezavantajları, ayrıca diğeri bir Ca⁺² bazlı bileşen olan ve oldukça yüksek saflıkta direkt olarak doğadan temin edilebilen CaCO₃'ün SO₂ giderilmesi ile ilgili olarak deneyler yapılmış ve bulunan sonuçlar kıyaslanmıştır. Ayrıca sıcaklığın, Asetik asidin, Adipik asidin, MnSO₄'ün ve Sitrik asidin SO₂ gideriminde, SO₃⁻²'ün SO₄²⁻'a dönüşümü üzerine etkisini incelemek amacıyla 10000 ppm SO₂ gaz derişimi ve 25 lt/dk gaz akış hızı temel alınarak çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalardan sonra reaktörde protoksit (narkoz gazı) olarak bilinen N₂O gazı kullanılarak sıvı tarafı kütle aktarım katsayısı çeşitli gaz akış hızlarında belirlenmiş ve literatür değerleri ile karşılaştırılmıştır.

3.1. Kükürt Dioksit Absorpsiyon Çalışması

3.1.1. Materyal

Şekil 3.1'de ve Fotoğraf Ek-H.4'de gösterilen sistem düzeneği kurulmuştur. Deneylerde kullanılan ve SO₂ içeren model baca gazı, % 100 SO₂ içeren çelik tüpten çekilen SO₂'nin, hava kompresöründen alınan ve taşıyıcı gaz olarak kullanılan hava ile bir karıştırma kamarasında 2000, 4000, 6000, 8000 ve 10000 ppm değerlerine seyreltilmesiyle laboratuvarında hazırlanmıştır. Bu gazın SO₂ içeriği, Binos marka SO₂ ölçer cihazla sürekli olarak belirlenmiştir.



Şekil 3.1. Absorpsiyon kolunu veya kabarcıklı kolon reaktör ile birlikte deney düzeneği.

Model gazdaki SO₂'in absorpsiyonu, distile su ve yine distile su içerisinde hazırlanan sırasıyla ağırlıkça %5–7,5'lik CaO ve son olarakda %5 ve %7,5'lik CaCO₃ çözeltileri ile 25 °C sıcaklık ve 1 atm basınçta gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, sıcaklığın etkisini incelemek amacıyla 10000 ppm SO₂ gaz derişimi ve 25 lt/dk gaz akış hızında 50°C'de deneyler yapılmıştır. Buna ilaveten Asetik Asit, Adipik Asit, Sitrik Asit gibi katkı maddeleri ile MnSO₄ gibi katalizörün SO₂ absorpsiyon verimi üzerine etkisi ve sistemde meydana gelen SO₃⁻², in SO₄²⁻ a dönüştürme

verimi araştırılmış ve en uygun katkı maddesi ve katalizör derişimleri belirlenmiştir. Söz konusu bu katkı maddeleri ve katalizör pahalı kimyasallar olduğundan fazladan ilave edilmesi ekstra işletim maliyeti getirecektir. Ayrıca sisteme eklenen bu katalizörlerin aşırı miktarda kullanılması da ekstra çevre kirliliği yaratabileceğinden, bu kirliliğe yaratmayacak, en uygun miktarın belirlenmesi gerekmektedir.

Bu çalışmada kullanılan kireçtaşı kaynağı Bozüyükteki Pazaryeri ocağıdır. CaCO_3 çalışmaları için kullanılacak malzemenin parçacık boyutu rastgele örnekleme metodu ile 100 gr'lık bir numune alınarak Tyler elek serisinde elek de elenmiş ve kullanılacak malzemenin parçacık boyutu sonucu Ek-E'de verilmiştir. Kireç taşının XRF analizi Eskişehir Çimento Fabrikasında yaptırılmış ve analiz raporu Ek-F'de verilmiştir. Bu amaçla temin edilen CaCO_3 daha sonra 950°C 'de 8 saat kül fırınında kalsine edilerek CO_2 'in uçurulmasıyla CaO elde edilmiştir. Ek-F'de verilen sonuca göre kalsinasyon sonucu elde edilen CaO %98,9'luktur .

3.1.2. Yöntem

Burada SO_2 içeren model baca gazından SO_2 'in absorpsiyonu, 3 litre hacminde 3.1.1. Materyal alt başlığında belirtilen ve distile su içerisinde hazırlanmış süspansiyonlarla doldurulmuş ve bir manyetik karıştırıcı ile 500 devir/dak hızla karıştırılmakta olan 5 litre hacimli kabarcıklı kolonda sözkonusu model gazın 15, 20, 25 ve 30 Nl/dak hızlarda geçirilmesi ile gerçekleştirilmiştir.

Burada model baca gazı, 4 kanallı MKS marka gaz hazırlama cihazı kullanılarak % 100 SO_2 içeren çelik tüpten 1 atm basınç ve 25°C şartlarında çekilen saf SO_2 'in Sarmak firmasının Bora marka 6-8 atm basınç aralığında çalışan ve 100 lt hacimli bir kompresöründen 1 atm basınç, 25°C sıcaklık ve 15, 20, 25 ve 30 Nl/dak akış hızlarında temin edilen hava içerisinde 4000, 6000, 8000 ve 10000 ppm SO_2 içerecek şekilde seyreltilmesi ile hazırlanmıştır (Bkz. Ek-H). Ayrıca sıcaklığın ve Asetik Asit (0,01-0,02 M), Adipik asid (0,01-0,05 M) ve Sitrik asit(0,0075-0,015 M) katkı maddeleri ile MnSO_4 (0,0044-0,0066 M) katalizörünün SO_2 giderimine ve SO_3^{-2} 'in SO_4^{2-} 'a dönüşümüne etkisini incelemek amacıyla yapılan çalışmalarda 10000 ppm SO_2 gaz derişimi ve 25 lt/dk gaz akış

hızı deney koşulu olarak belirlenmiştir. Bu şartlarda hem 25 °C hem de 50 °C 'de SO₂ absorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir.

Sistemden çıkan gazlar ise Binos marka SO₂ ölçüm cihazında ölçülmüş ve Analog Digital dönüştürücü kart yardımıyla da veriler online olarak bilgisayara aktarılmıştır. Binos marka SO₂ ölçüm cihazında, kızıl ötesi (IR) ışın, dağıtılmadan eşit yoğunluktaki iki ışın demetine ayrıldıktan sonra içerisinde referans gazın ve derişimi tesbit edilecek gazın bulunduğu küvetlerden geçer ve bir dedektöre gelir. Kızıl ötesi ışın, bu küvetlerden geçişi sırasındaki absorpsiyonu nedeniyle farklı yoğunlukta dedektöre gelir ve burada farklı ısınmadan dolayı dedektör ile dengeleyici küvet arasında bir basınç farkı oluşur. Bu basınç farkını dengeleyici nitelikte oluşturulan elektrik akımı ölçüm değeri olarak kaydedilir

Bunun yanında sisteme monte edilen pH probu ve bağlı olduğu ORION marka pH metredeki RS232 veri aktarım sistemi sayesinde absorpsiyon deneyleri esnasında sistemdeki tüm pH değışiklikleri online olarak bilgisayara aktarılmıştır. Yine aynı sistem sayesinde sıcaklık çalışmalarında sistem sıcaklığının ±1 °C hata payı dahilinde bilgisayar ekranından gözlenmiştir

Çalışmada yüzde SO₂ giderim verimi, reaktöre giren ve çıkan gaz derişimleri arasındaki farkın reaktöre giren gaz derişimine oranının yüz ile çarpılması ile bulunmuştur. Deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen veriler zamana karşı SO₂ giderim verimi, pH ve analiz yöntemi Ek-G'de verilen Ca⁺² iyonu olarak ayrı ayrı ve bir karşılaştırma yapabilmek için topluca grafiğe geçirilmiş ve bu grafikler Bölüm 4'de verilmiştir.

Bu çalışmada, sıvı tarafı kütle aktarım katsayısı ($k_{L,a}$), saf N₂O'nun sudaki ve su-Ca(OH)₂ süspansiyonlarındaki fiziksel absorpsiyonu ile elde edilmiştir. Çalışmalar sırasında absorpsiyon hızı, sıcaklığı ayar ve kontrol edilen kabarcıklı reaktörüne doldurulmuş ve karıştırılmakta olan 3 lt absorplayıcı sıvı ortam ile temas halindeki saf N₂O gazının, atmosferik basınçtaki bir sabun köpüklü akım ölçerde zamana karşı hacim değışimiyle (cm³ N₂O/s) doğrudan belirlenebilmiş ve Denklem 2.134 kullanılarak $k_{L,a}$ elde edilmiştir (Bkz Ek-C). Bu koşullarda, gaz tarafı arayüzey kısmi basıncı, yüksek gaz derişimi (%100 N₂O), gaz fazında mükemmel karışma ve N₂O'in su ve sulu Ca(OH)₂ süspansiyonlarında çok iyi çözünmesi nedeniyle gaz yığınınındaki ile aynı varsayılabilir.

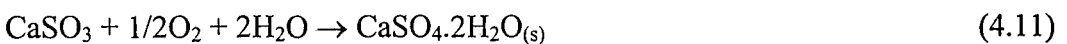
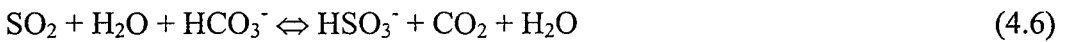
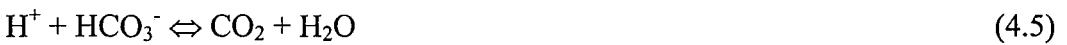
4. DENEYSEL SONUÇLAR

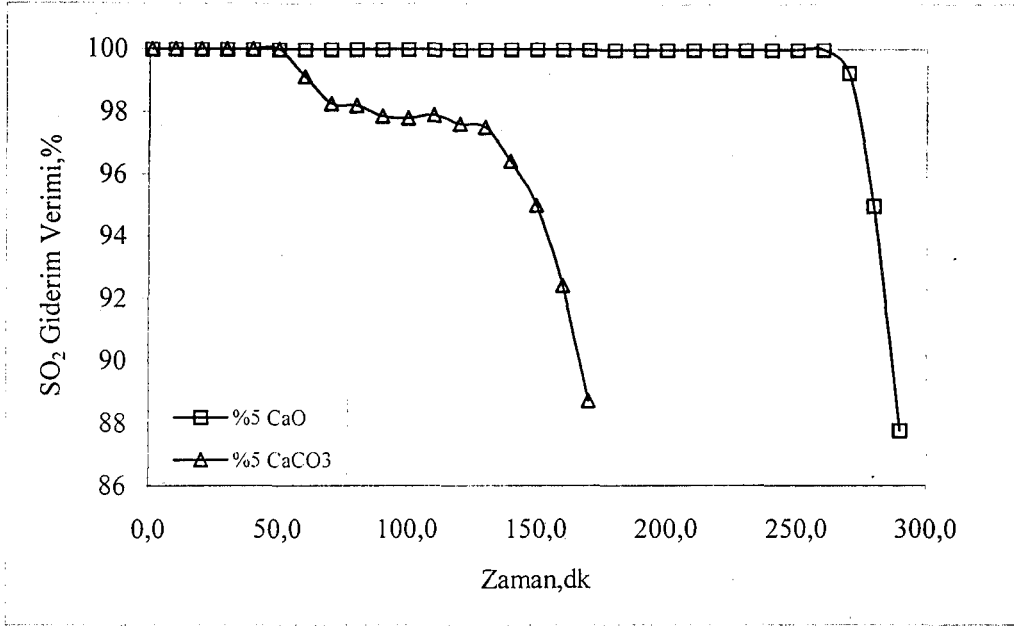
4.1. Absorpsiyon Çalışmaları

4.1.1. CaO ve CaCO₃ ile SO₂ giderim verimi karşılaştırması

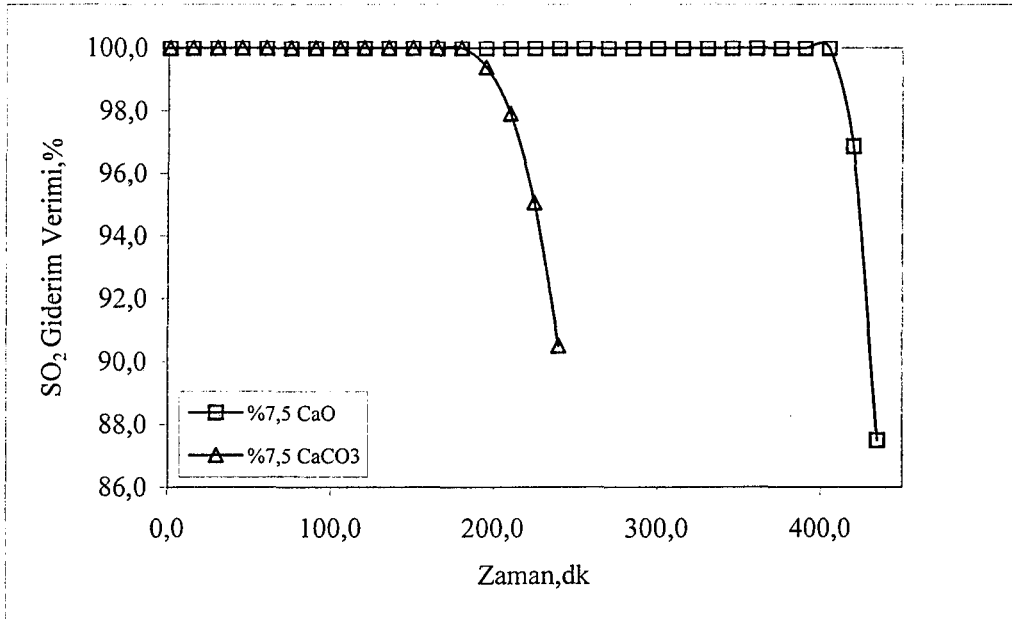
Bu bölümde, SO₂ içerecek şekilde laboratuvarında hazırlanan model baca gazının, kabarcıklı kolon reaktörde bulunan ağırlıkça %5 ve %7,5'lik CaO ve CaCO₃'dan meydana gelen süspansiyonları 1 atm basınç ve 25°C ve 50°C sıcaklık şartları ve değişik parametrelerle yapılan absorpsiyon çalışmalarında MnSO₄ (0,0044-0,0066M) katalizörünün ve Asetik asit (0,01-0,02 M), Adipik asit (0,01-0,05M), Sitrik Asit (0,0075-0,015M) gibi organik asitlerin SO₂ giderimine ve SO₃²⁻'in SO₄'a dönüşümüne etkisini incelemek amacıyla yapılan çalışmalarda ve 10000 ppm SO₂ ve 25 lt/dk gaz akış hızı deney koşulu olarak belirlenmiş ve bu şartlarda gerçekleştirilen deney sonuçları bu bölümde verilmiştir.

Çalışmanın başında belirtildiği gibi sistemde kullanılmak üzere CaO ve CaCO₃'den iki Ca²⁺ bazlı reaktant alınmıştır. Bu iki bileşenden CaCO₃ doğada kireçtaşı adıyla anılan ve ocaklardan ucuza temin edilen bir kimyasal iken, CaO bu maddenin 950°C sıcaklık arasında 8-9 st ısıtılarak bozundurulmasından elde edilen bir üründür. Literatürde de belirtildiği gibi sulu CaCO₃ süspansiyonları ve SO₂ arasındaki reaksiyonlar aşağıdaki gibi verilebilmektedir.

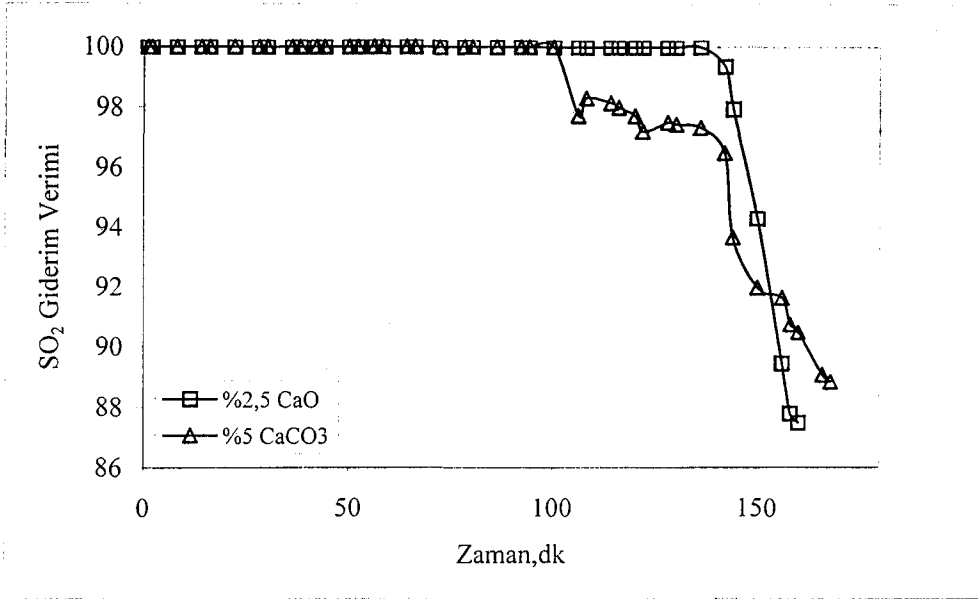




Şekil 4.1. Ağırılıkça %5'lik CaO ve CaCO₃'ü iki süspansiyonun 8000 ppm SO₂ ve 30 lt/dk gaz akışında SO₂ giderim verimi karşılaştırması



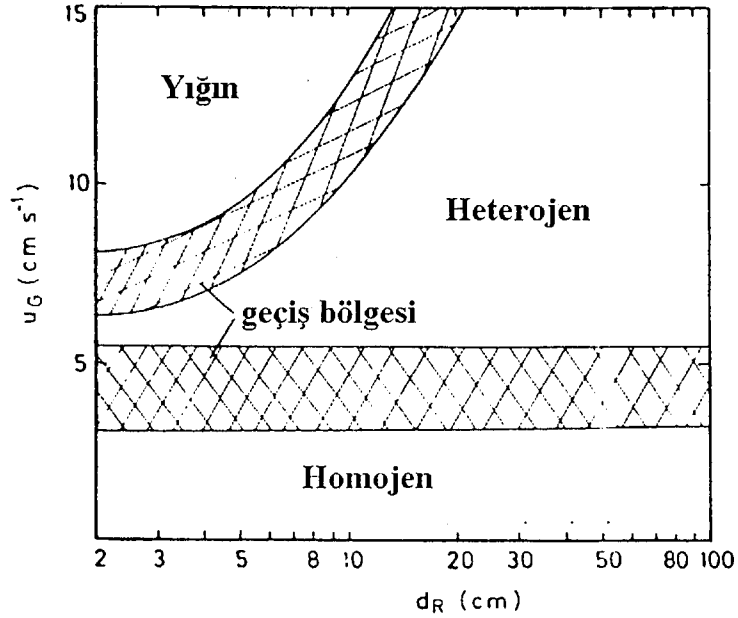
Şekil 4.2. Ağırılıkça %7,5'lik CaO ve CaCO₃'ü iki süspansiyonun 8000 ppm SO₂ ve 30 lt/dk gaz akışında SO₂ giderim verimi karşılaştırması



Şekil 4.3. Ağırlıkça %5'lik CaCO_3 ve %2.5'luk CaO 'li iki süspansiyonun 8000 ppm SO_2 ve 30 lt/dk gaz akışında SO_2 giderim verimi karşılaştırması

Şekil 4.1 ve 4.2'den görüldüğü üzere her iki CaO ve CaCO_3 derişiminde de CaO 'in SO_2 gideriminde belirgin üstünlüğü gözükmemektedir. Yapılan hesaplamalara göre %5'lik CaO , %5'lik CaCO_3 'a göre %70, %7,5'lik CaO , %7,5'lik CaCO_3 'a göre ise %81 daha çok SO_2 absorplamıştır. Bunun sebebi CaO 'in CaCO_3 'a göre çözünürlüğünün 100 kat dan fazla büyük olmasıdır. Böylece CaO suda CaCO_3 'a göre daha rahat çözünüp Ca^{2+} haline gelmekte ve suda çözünen SO_3^{2-} iyonları ile reaksiyona girebilmektedir. Şekil 4.3'de ise %2,5'luk CaO %5'lik CaCO_3 ile nerdeyse aynı sürede tutum yaparken, çözünürlüğü fazla olan CaO , CaCO_3 'a nazaran çok daha uzun süre %100 SO_2 giderim verimi sağlamış (yaklaşık 140 dk) buna karşın CaCO_3 ise 90'ci dakikadan itibaren 100 ppm de olsa giderek artan bir şekilde SO_2 salmaya başlamıştır. Buda çevre yasalarınca pek istenmeyen bir durumdur.

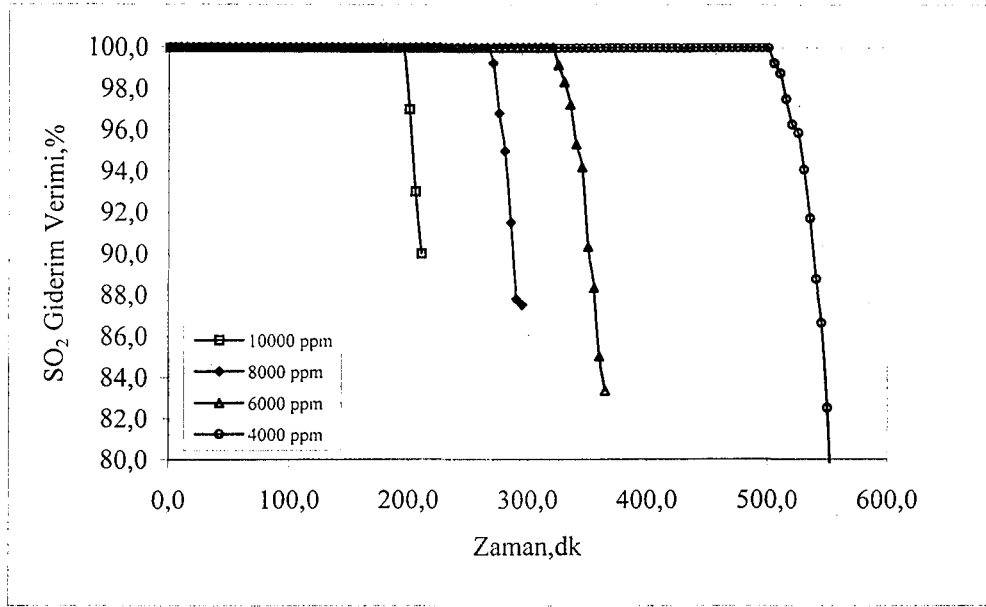
Bu çalışmada daha önce Bölüm 3'de belirtildiği üzere 3 lt hacimli ağırlıkça %5 ve %7,5'lik CaO sulu süspansiyonları içeren sisteme 4000, 6000, 8000 ve 10000 ppm SO_2 gaz derişimleri ile, 15, 20, 25 ve 30 lt/dk gaz akış hızlarında besleme yapılmıştır.



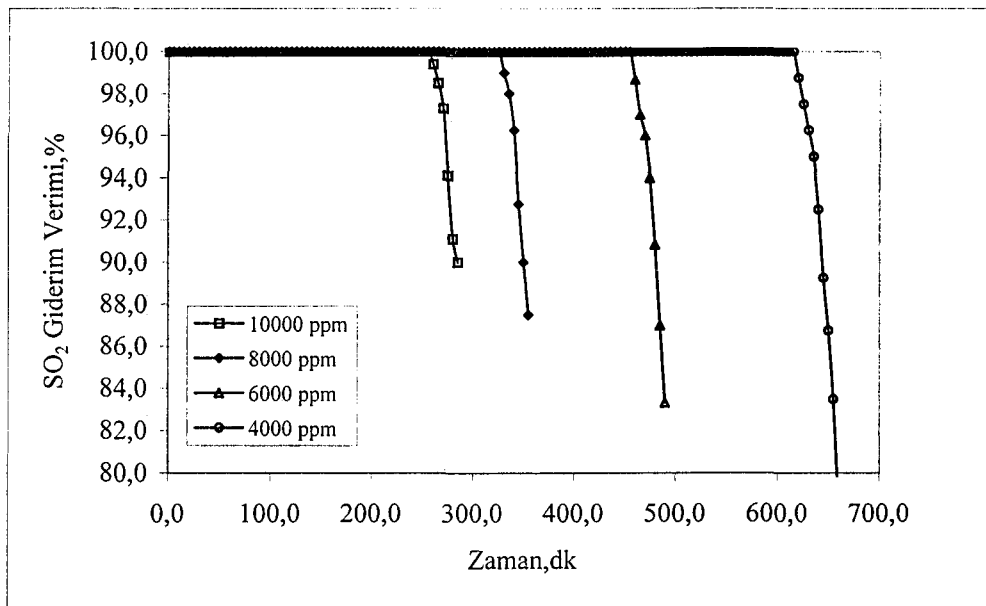
Şekil 4.4. Kabarcıklı kolonda gaz akış hızı ve kolon çapına bağlı düşük yoğunlukta sıvılar için gaz akış şekli eğrisi

Çalışmalarımızda gaz akış hızı olarak 15-30 lt/dk aralığının seçilmesinde Şekil 4.4 bize referans olmuştur. Reaktör çapımız 10 cm olduğundan çalıştığımız 15 lt/dk ($\approx 3,1$ cm/s) homojen, 20 lt/dk ($\approx 4,2$ cm/s) geçiş bölgesi ve 30 lt/dk ($\approx 6,3$ cm/s) ise heterojen akış bölgesine karşılık gelmektedir. Yaklaşık 12 cm/s gaz akışına ihtiyaç duyulan son bölge hem karşılaşılmaması hiç önerilmeyen bir bölge olduğundan hemde elimizdeki sistemle 6,3 cm/s gaz hızının üstüne çıkmamız mümkün olmadığından çalışılmamıştır.

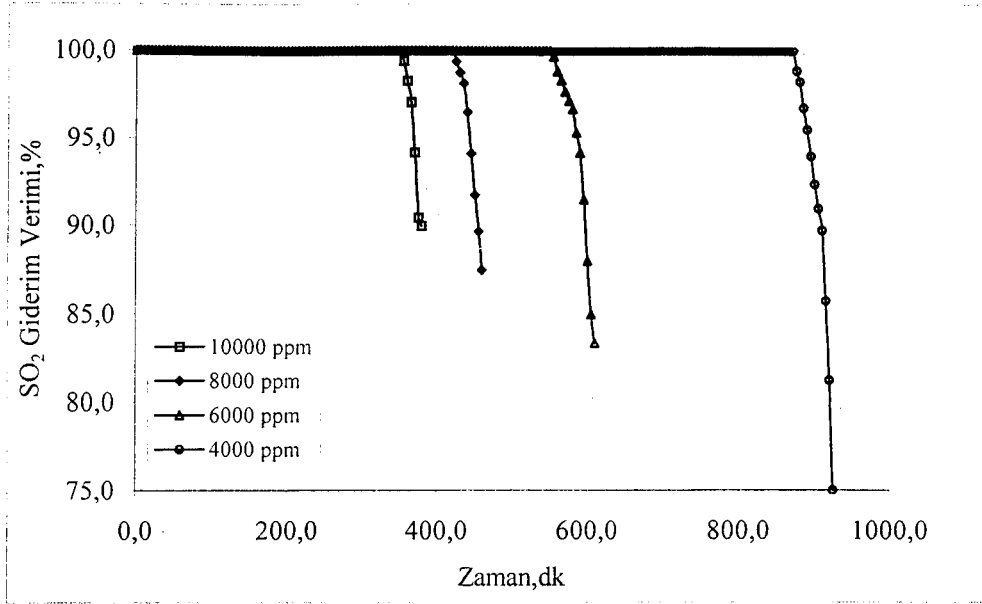
4.1.2. %5' lik CaO çözeltisinde çeşitli gaz akış hızlarında başlangıç derişiminin SO₂ giderim verimine etkisi



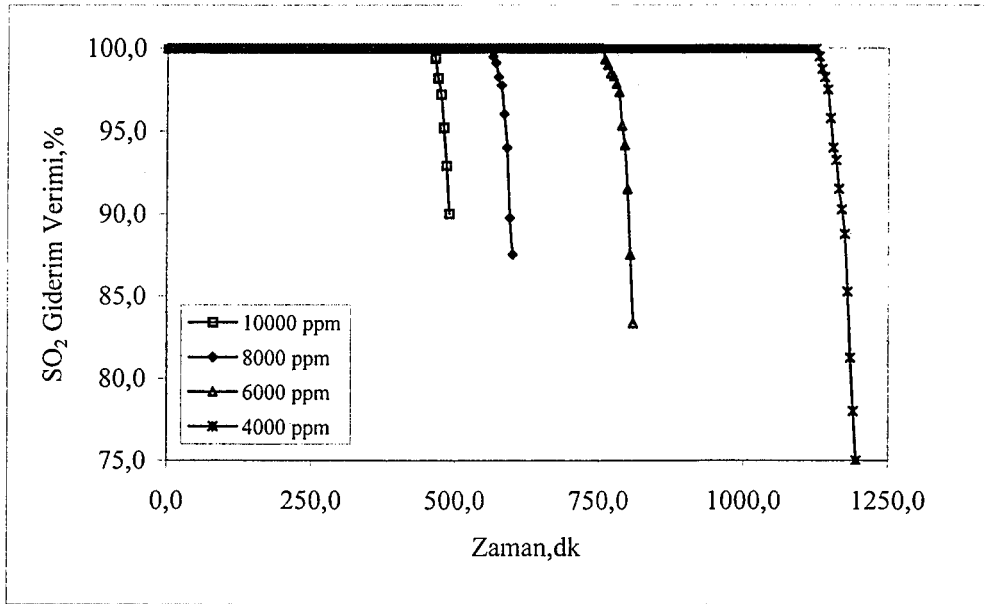
Şekil 4.5. 3lt, %5'lik CaO süspansiyonuyla ve çeşitli gaz derişimlerinde, 30 lt/dk gaz (SO₂+hava) akış hızında SO₂ giderim verimi



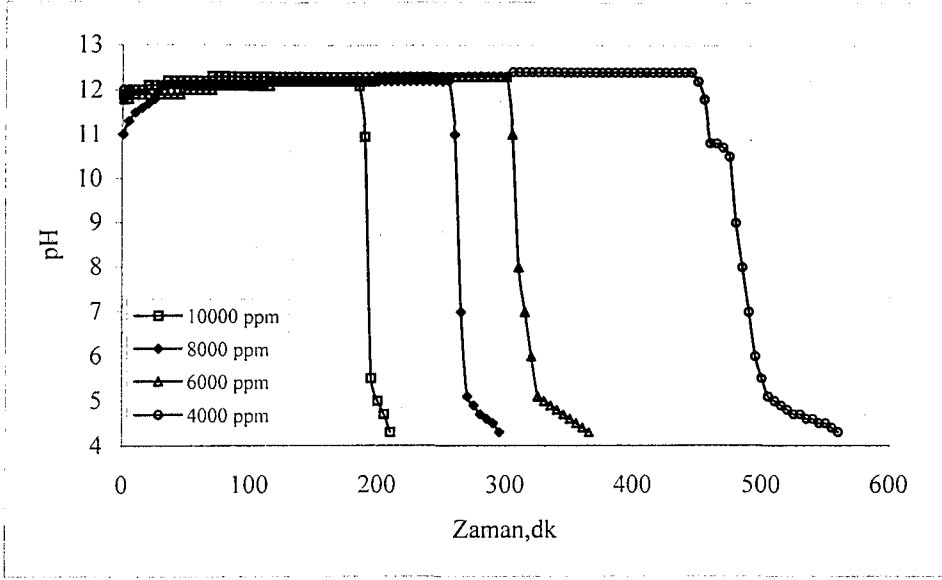
Şekil 4.6. 3lt, %5'lik CaO süspansiyonuyla ve çeşitli gaz derişimlerinde, 25 lt/dk gaz (SO₂+hava) akış hızında SO₂ giderim verimi



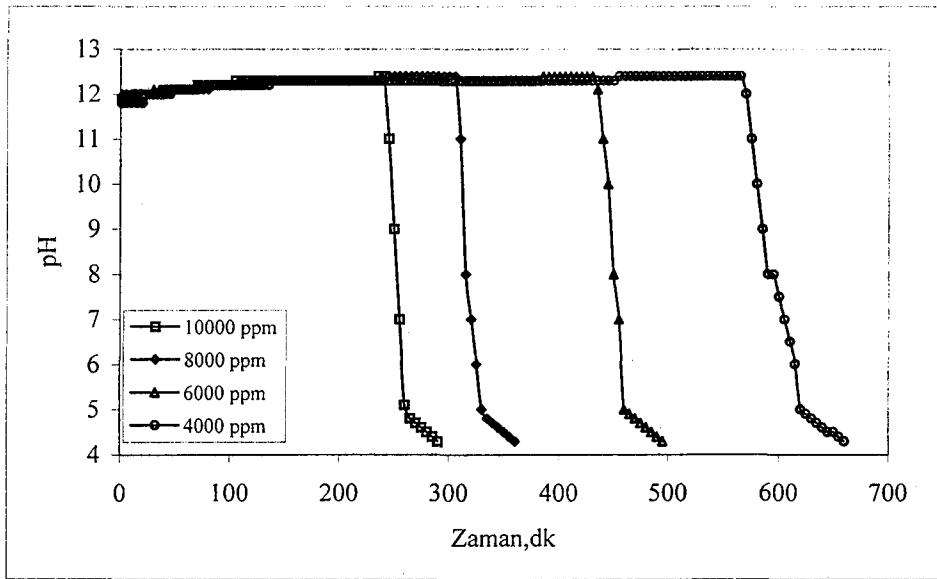
Şekil 4.7. 3lt, %5'lik CaO süspansiyonuyla ve çeşitli gaz derişimlerinde, 20 lt/dk gaz (SO₂+hava) akış hızında SO₂ giderim verimi



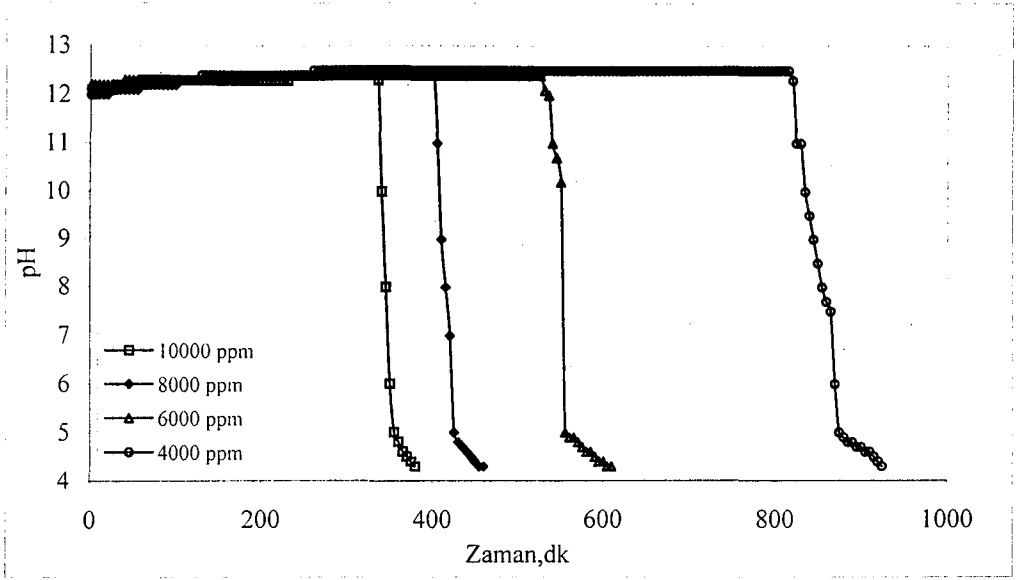
Şekil 4.8. 3lt, %5'lik CaO süspansiyonuyla ve çeşitli gaz derişimlerinde, 15 lt/dk gaz (SO₂+hava) akış hızında SO₂ giderim verimi



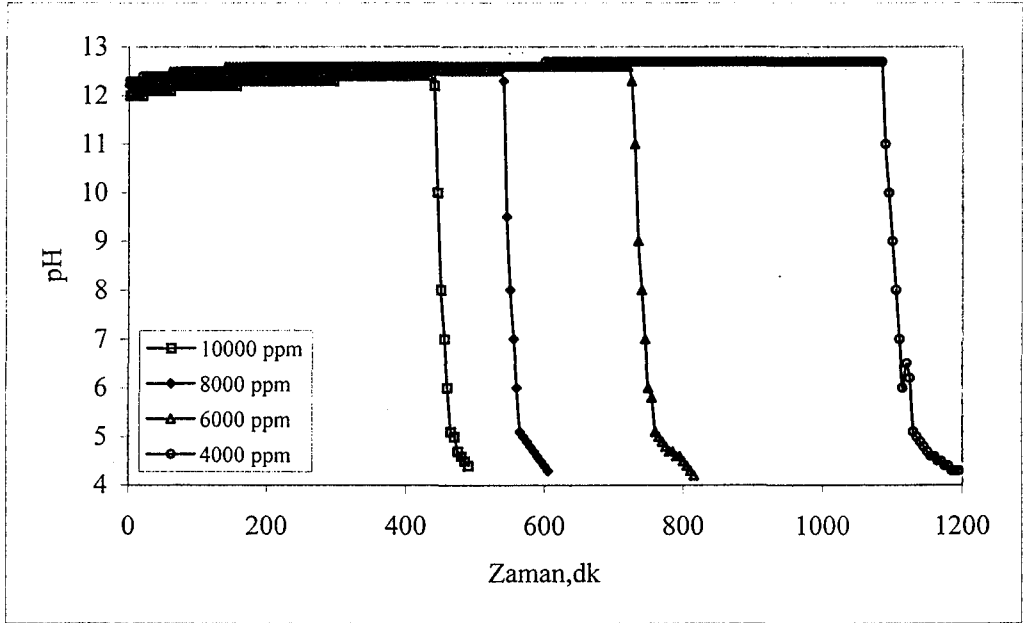
Şekil 4.9. 3lt, %5'lik CaO süspansiyonuyla ve çeşitli gaz derişimlerinde, 30 lt/dk gaz (SO_2 +hava) akış hızında sistemdeki pH değışimi



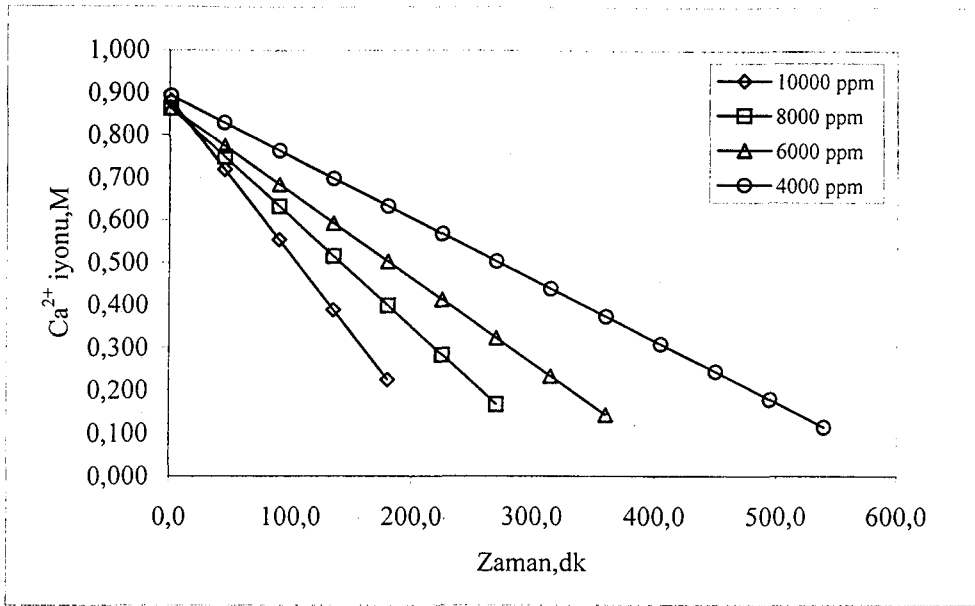
Şekil 4.10. 3lt, %5'lik CaO süspansiyonuyla ve çeşitli gaz derişimlerinde, 25 lt/dk gaz (SO_2 +hava) akış hızında sistemdeki pH değışimi



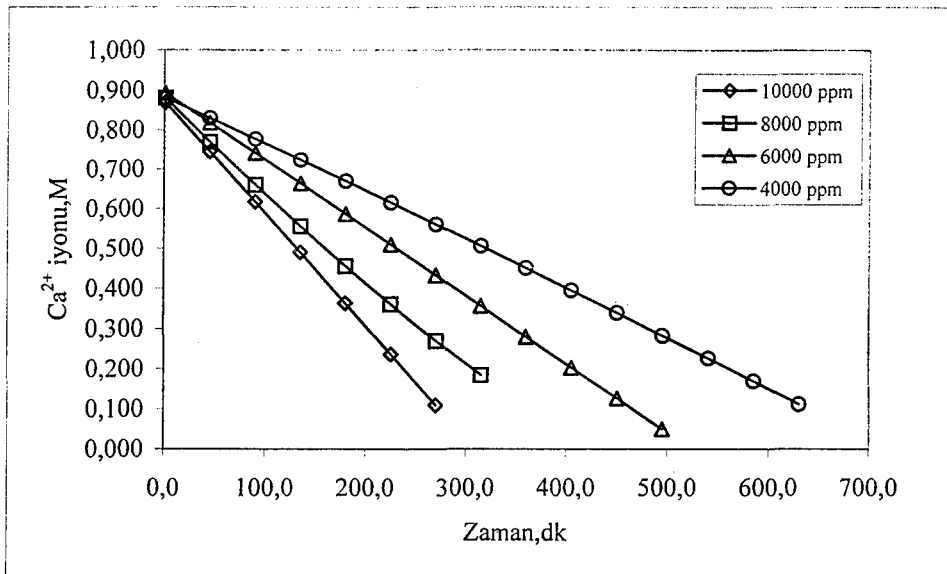
Şekil 4.11. 3lt, %5'lik CaO süspansiyonuyla ve çeşitli gaz derişimlerinde, 20 lt/dk gaz (SO₂+hava) akış hızında sistemdeki pH değışimi



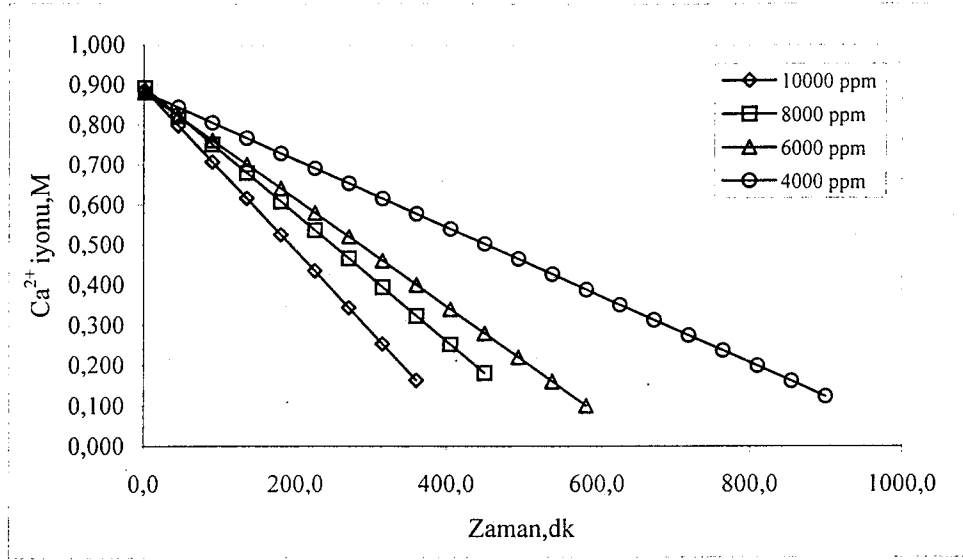
Şekil 4.12. 3lt, %5'lik CaO süspansiyonuyla ve çeşitli gaz derişimlerinde, 15 lt/dk gaz (SO₂+hava) akış hızında sistemdeki pH değışimi



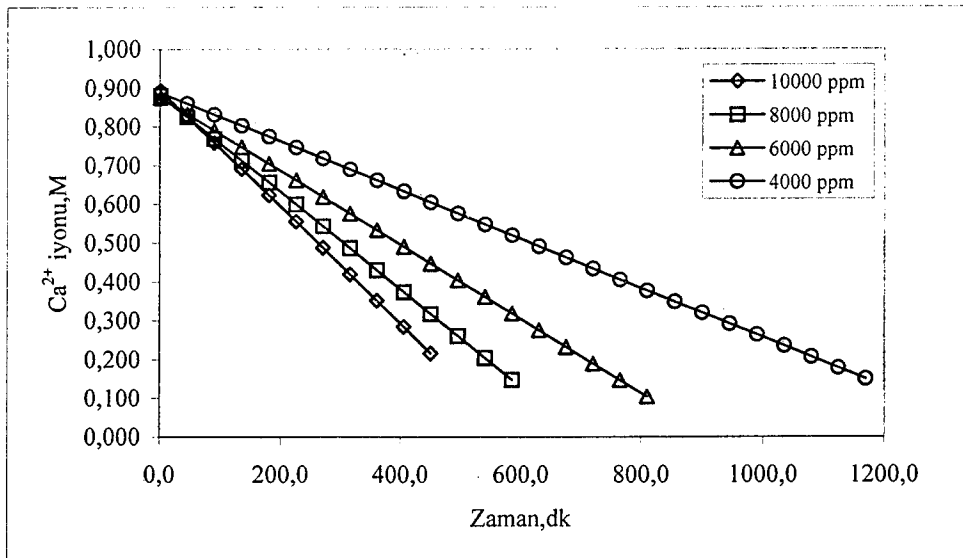
Şekil 4.13. 3lt, %5'lik CaO süspansiyonuyla ve çeşitli gaz derişimlerinde, 30 lt/dk gaz (SO_2 +hava) akış hızında sistemde geriye kalan Ca^{2+} miktarı



Şekil 4.14. 3lt, %5'lik CaO süspansiyonuyla ve çeşitli gaz derişimlerinde, 25 lt/dk gaz (SO_2 +hava) akış hızında sistemde geriye kalan Ca^{2+} miktarı

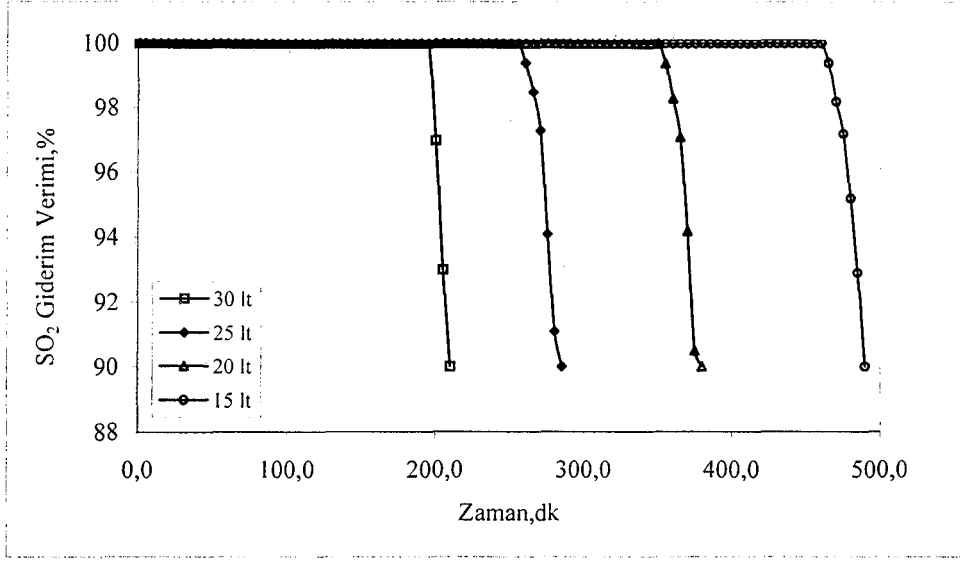


Şekil 4.15. 3lt, %5'lik CaO süspansiyonuyla ve çeşitli gaz derişimlerinde, 20 lt/dk gaz (SO₂+hava) akış hızında sistemde geriye kalan Ca²⁺ miktarı

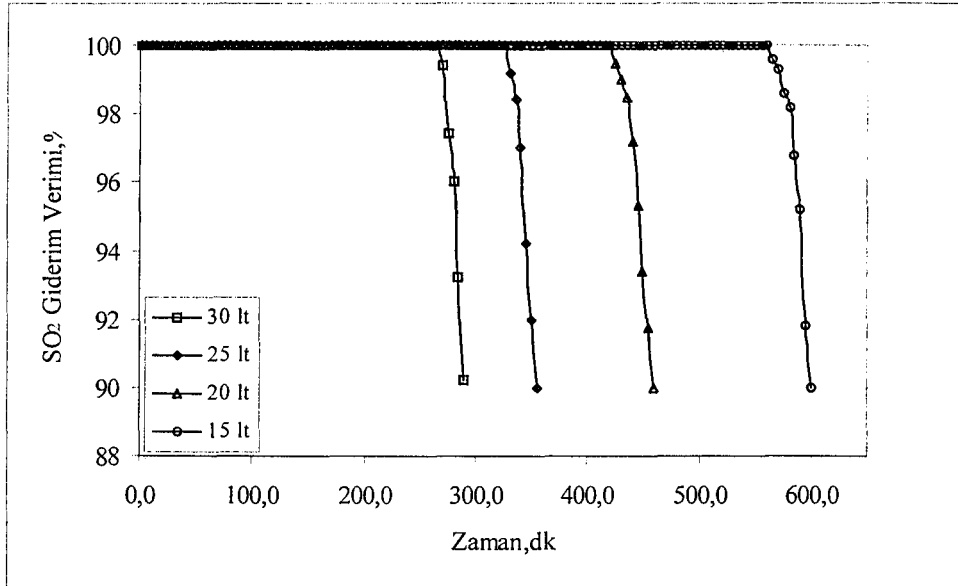


Şekil 4.16. 3lt, %5'lik CaO süspansiyonuyla ve çeşitli gaz derişimlerinde, 15 lt/dk gaz (SO₂+hava) akış hızında sistemde geriye kalan Ca²⁺ miktarı

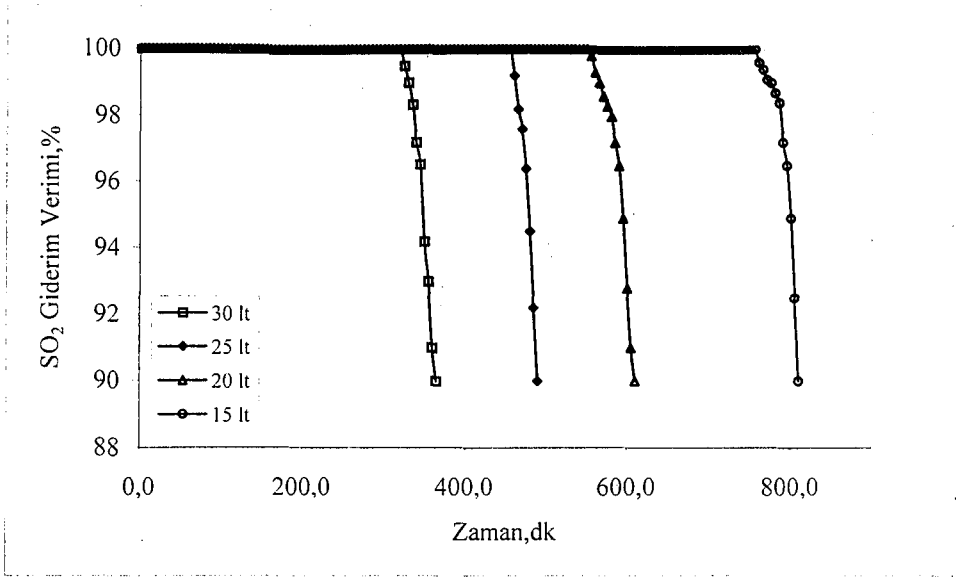
4.1.3. %5'lik CaO çözeltisinde çeşitli gaz derişimlerinde gaz akış hızının SO₂ giderim verimine etkisi



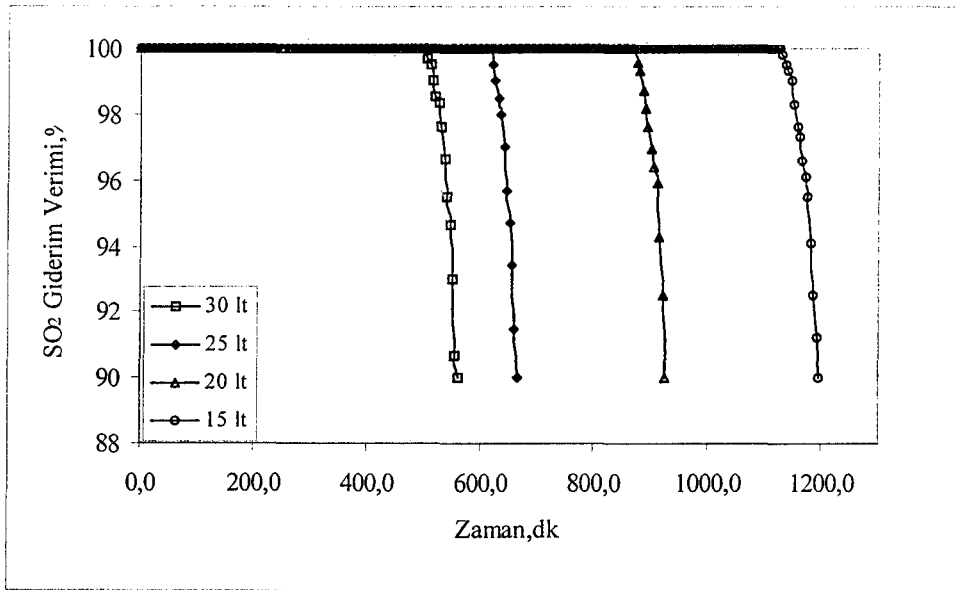
Şekil 4.17. 3 lt, %5'lik CaO süspansiyonuyla ve çeşitli gaz akış hızlarında 10000 ppm SO₂'nin giderim verimi



Şekil 4.18. 3 lt, %5'lik CaO süspansiyonuyla ve çeşitli gaz akış hızlarında 8000 ppm SO₂'nin giderim verimi



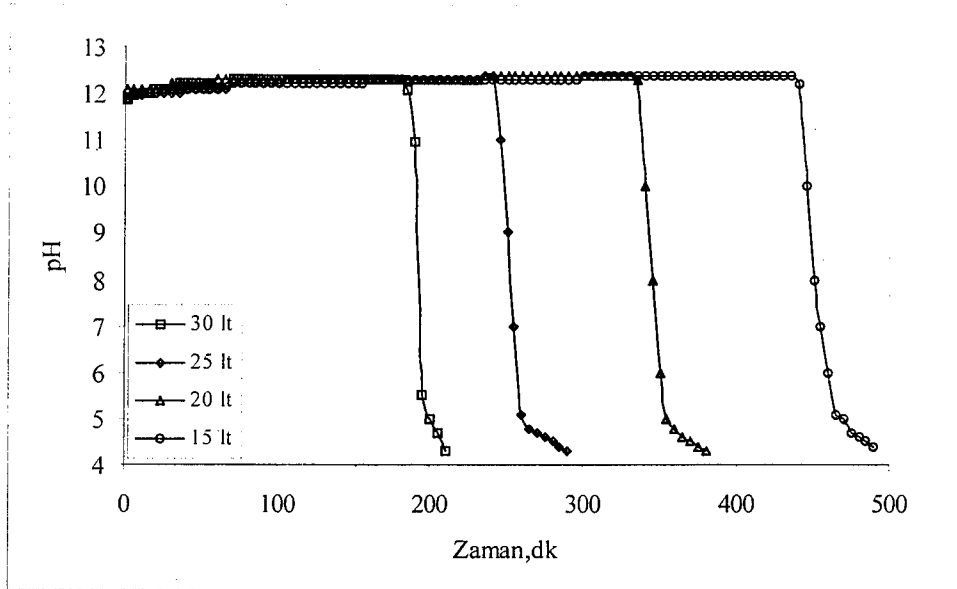
Şekil 4.19. 3 lt, %5'lik CaO süspansiyonuyla ve çeşitli gaz akış hızlarında 6000 ppm SO₂'nin giderim verimi



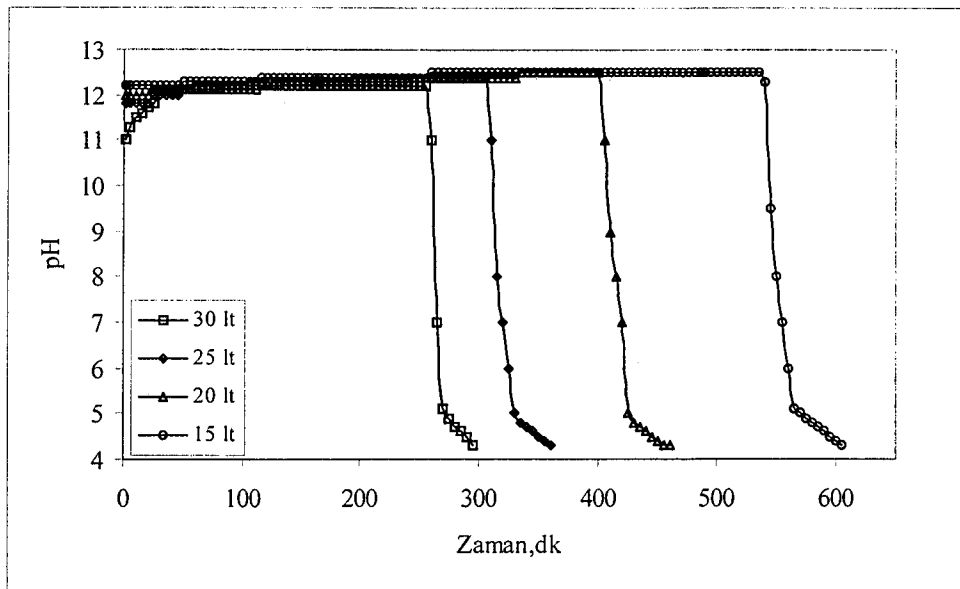
Şekil 4.20. 3 lt, %5'lik CaO süspansiyonuyla ve çeşitli gaz akış hızlarında 4000 ppm SO₂'nin giderim verimi

Çayırhan termik santralinden alınan teknik bilgilere göre SO₂ artımına giren baca gazı genelde 4000-5000 ppm SO₂ içermekte olup arıtmadan çıkış ise yaklaşık 100-120 ppm SO₂'dir. Bu giriş değeri bazı zamanlar 6000 ppm SO₂'e çıkmakta hatta kimi zamanlar bu değer 8000 ppm SO₂'e kadar da kısa süreli de olsa yükselmektedir. Literatür çalışmalarının da 10000 ppm SO₂'e kadar

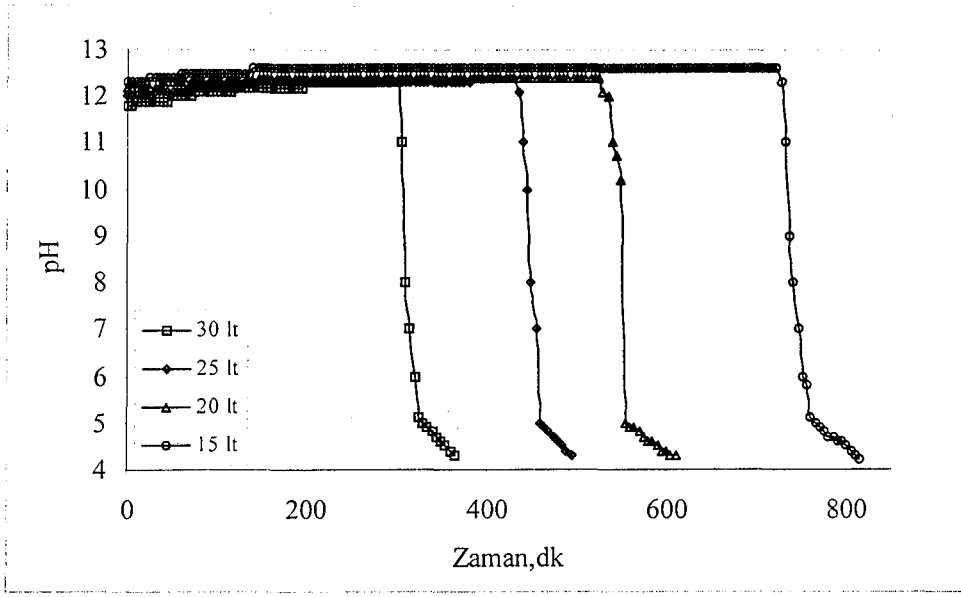
çalışmaların yapıldığı gözlemlendiğinden 15-30 lt/dk gaz akış hızlarında ve gaz derişimleri 4000-10000 ppm SO_2 arasında değiştirilmiştir. Bu deneylerde sistem çözelti sıcaklığı 25°C 'de sabit tutulmuş ve sistemde SO_2 'nin taşıyıcısı olan hava'da sisteme verilmeden önce bu sıcaklığa kadar ısıtılmış ve 17°C civarlarında kompresörden gelen havanın çözelti sıcaklığını etkilemesi önlenmiştir.



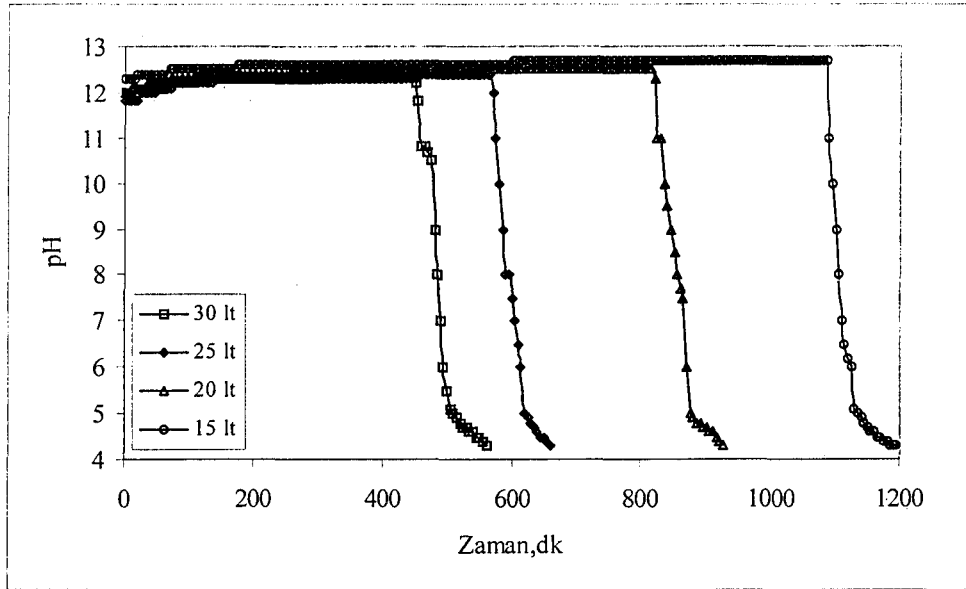
Şekil 4.21. 3 lt, %5'lik CaO süspansiyonuyla ve çeşitli gaz akış hızlarında 10000 ppm SO_2 'nin gideriminde sistemdeki pH değişimi



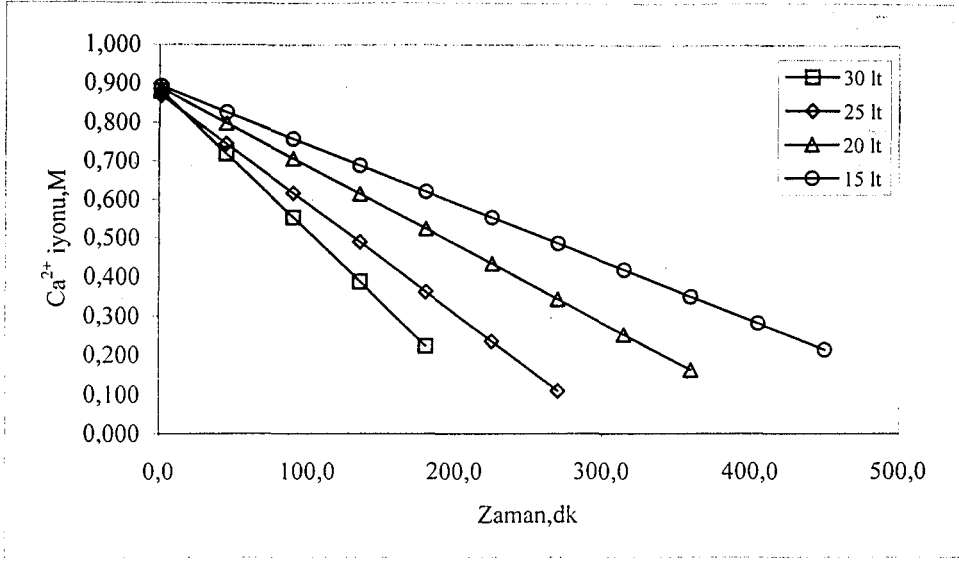
Şekil 4.22. 3 lt, %5'lik CaO süspansiyonuyla ve çeşitli gaz akış hızlarında 8000 ppm SO_2 'nin gideriminde sistemdeki pH değişimi



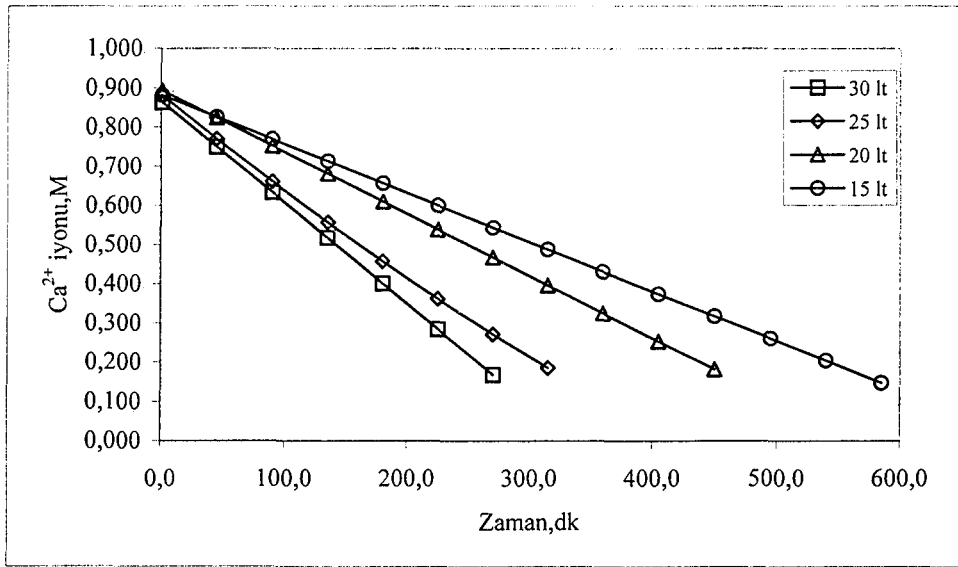
Şekil 4.23 3 lt, %5'lik CaO süspansiyonuyla ve çeşitli gaz akış hızlarında 6000 ppm SO₂'nin gideriminde sistemdeki pH değişimi



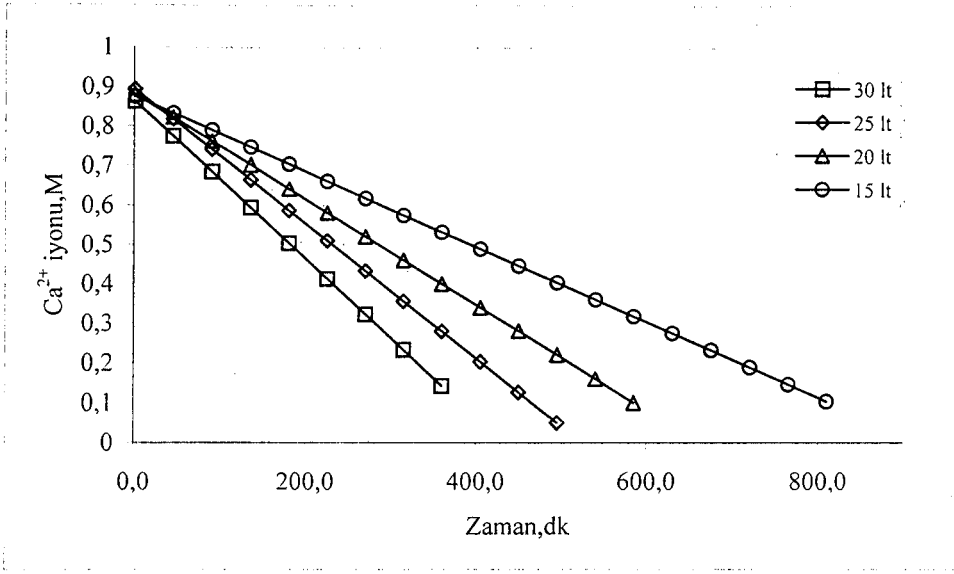
Şekil 4.24 3 lt, %5'lik CaO süspansiyonuyla ve çeşitli gaz akış hızlarında 4000 ppm SO₂'nin gideriminde sistemdeki pH değişimi



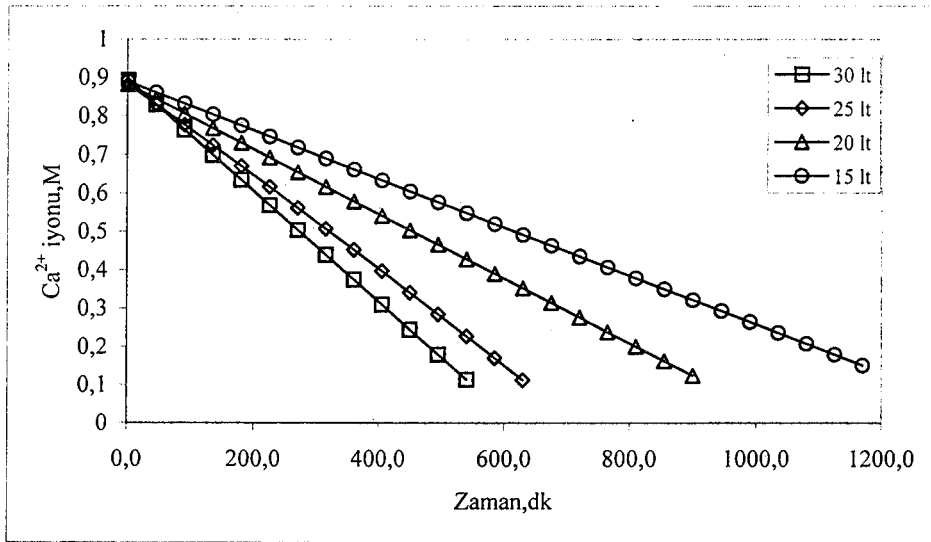
Şekil 4.25 3 lt, %5'lik CaO süspansiyonuyla ve çeşitli gaz akış hızlarında 10000 ppm SO₂' nin gideriminde sistemde geriye kalan Ca²⁺ miktarı



Şekil 4.26 3 lt, %5'lik CaO süspansiyonuyla ve çeşitli gaz akış hızlarında 8000 ppm SO₂' nin gideriminde sistemde geriye kalan Ca²⁺ miktarı



Şekil 4.27 3 lt, %5'lik CaO süspansiyonuyla ve çeşitli gaz akış hızlarında 6000 ppm SO_2 'nin gideriminde sistemde geriye kalan Ca^{2+} miktarı



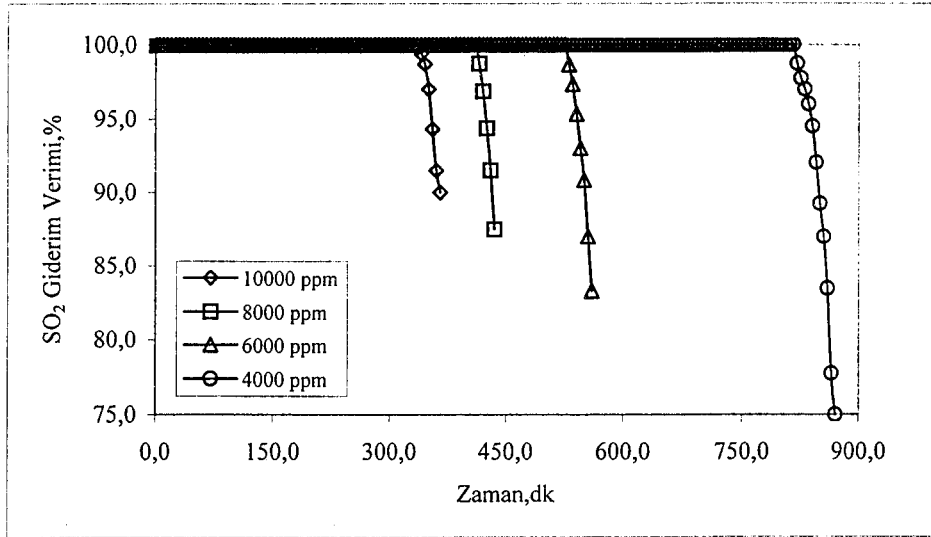
Şekil 4.28 3 lt, %5'lik CaO süspansiyonuyla ve çeşitli gaz akış hızlarında 4000 ppm SO_2 'nin gideriminde sistemde geriye kalan Ca^{2+} miktarı

Şekil 4.13-16 ve 4.25-28 arasındaki grafikler'de daha evvel belirtilen gaz akış hızlarında ve ppm'lerde yapılan deneyler alınan örnekler'de Ek-G'de verilen Ca^{2+} analiz yöntemine göre o anda ortamdaki HSO_3^- 'la reaksiyona girmeyen Ca^{2+} miktarının M cinsinden değerleri verilmiştir. Bu çalışmalar'da sistemdeki SO_3^{2-} 'i SO_4^- 'a dönüştürmemizi sağlayan bileşenlerden biri eklenmediğinden gözükten Ca^{2+} değerleri sadece $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 'dan gelen serbest Ca^{2+} 'lerini değil aynı zamanda SO_4^- 'a dönüşemeyen ve analiz esnasında eklenen HCl yüzünden çözünen CaSO_3^{2-} 'dan

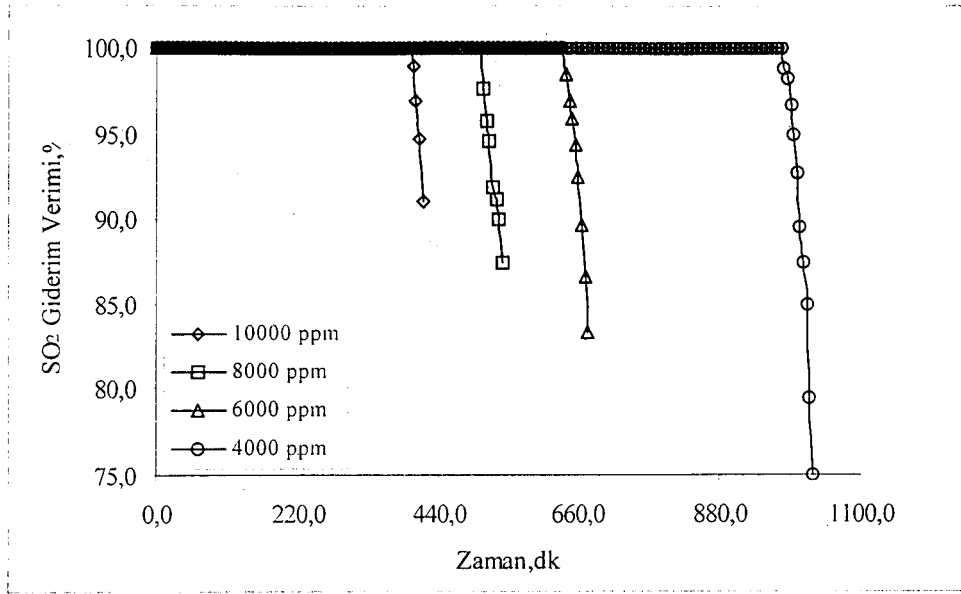
gelen Ca^{2+} da bulunmaktadır. Bu analizler örneklemeden kaynaklanan katı madde kaybı %5'lik deneylerde %1,1'i (150 gr CaO'de 1.6 gr) ve %7,5' lik deneyler'de ise %15'i (225 gr CaO'de 3,4 gr) geçmemektedir. Bu konuya özellikle örnekleme esnasında dikkat edilmiş ve her 45 dakika da bir yapılan örnekleme'de 2 örnek alınmış ve bu iki örnek'den alınan sonucun ortalaması kullanılmıştır. Katı kaybının en fazla %1,5 civarında çıkması'da her analiz için daha kesin sonuç alınması için çifter örnekleme yapılmasından kaynaklanmaktadır. %5'lik süspansiyon ile yapılan çalışmalar'dan sonra bu sefer'de ağırlıkça %7,5 CaO içeren süspansiyonlarla deneylere başlanmıştır.

Deneysel çalışmada, 25°C deneylerinden pH değerleri 12-12,5 arasında 50°C'de ise pH 11,5-11,8 arasında değişmiştir. Deneylerin sonuna doğru ise pH'da çok dik ve keskin düşüşler başlamıştır. Bu düşüşler genelde pH 5'e kadar çok hızlı olmakta ve ondan sonra'da giderek yataya yakın bir şekilde ve pH yaklaşık 4,2'e kadar deney devam etmektedir. Deneyler bu noktada sonlandırılmıştır.

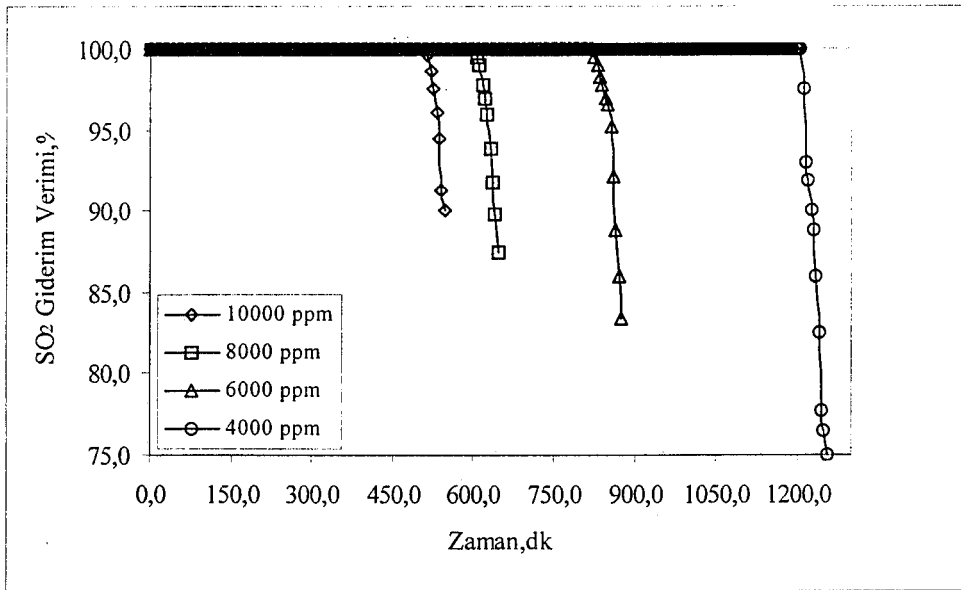
4.1.4. %7,5' lik CaO süspansiyonunda, çeşitli gaz akış hızlarında başlangıç derişiminin SO_2 giderim verimine etkisi



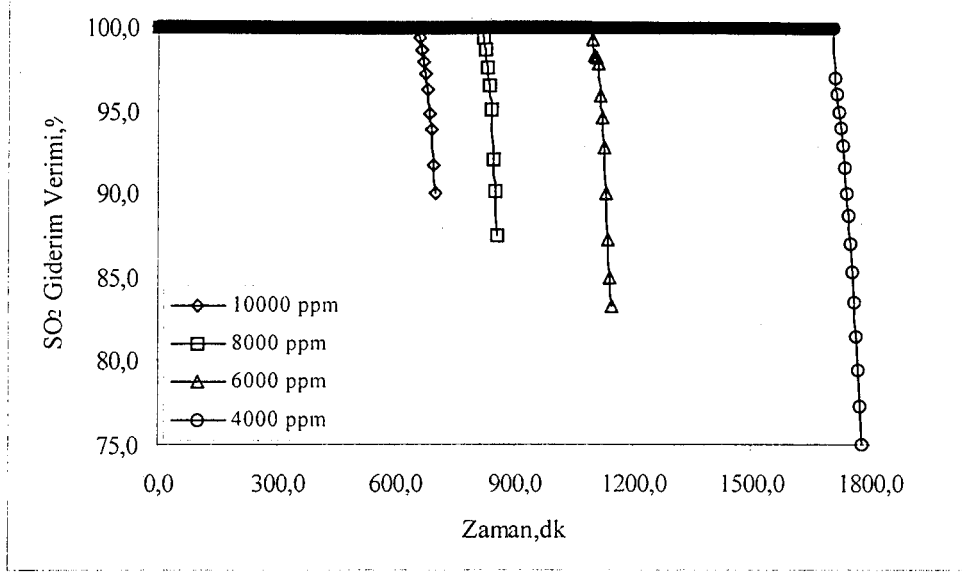
Şekil 4.29 3lt, %7,5'lik CaO süspansiyonuyla ve çeşitli gaz derişimlerinde, 30 lt/dk gaz (SO_2 +hava) akış hızında SO_2 giderim verimi



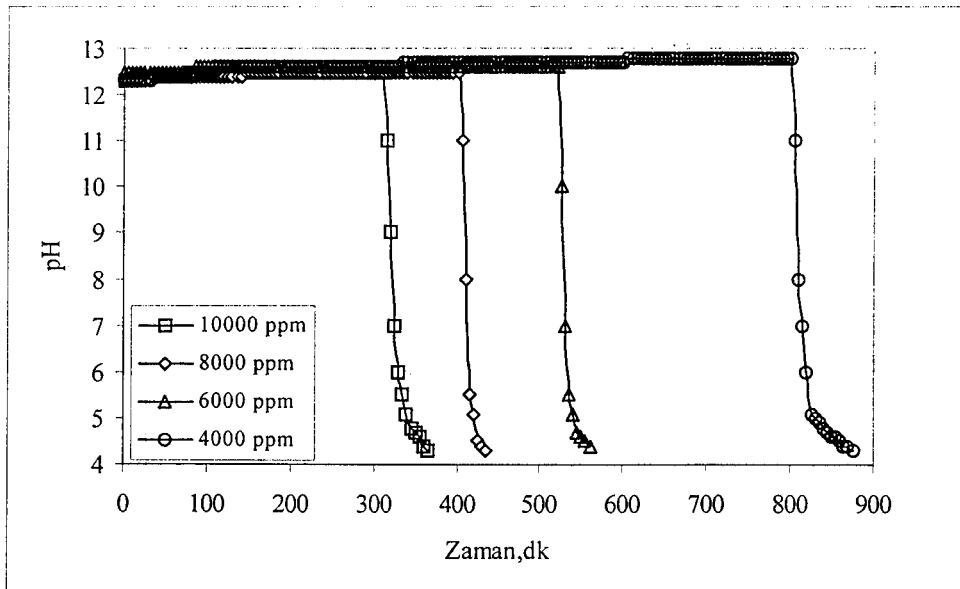
Şekil 4.30. 3lt, %7,5'lik CaO süspansiyonuyla ve çeşitli gaz derişimlerinde, 25 lt/dk gaz (SO₂+hava) akış hızında SO₂ giderim verimi



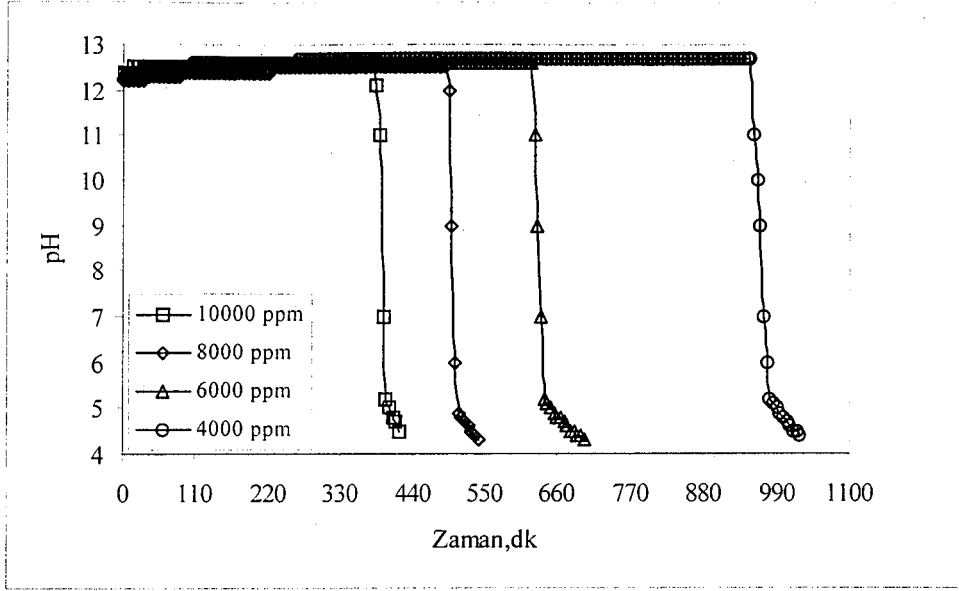
Şekil 4.31. 3lt, %7,5'lik CaO süspansiyonuyla ve çeşitli gaz derişimlerinde, 20 lt/dk gaz (SO₂+hava) akış hızında SO₂ giderim verimi



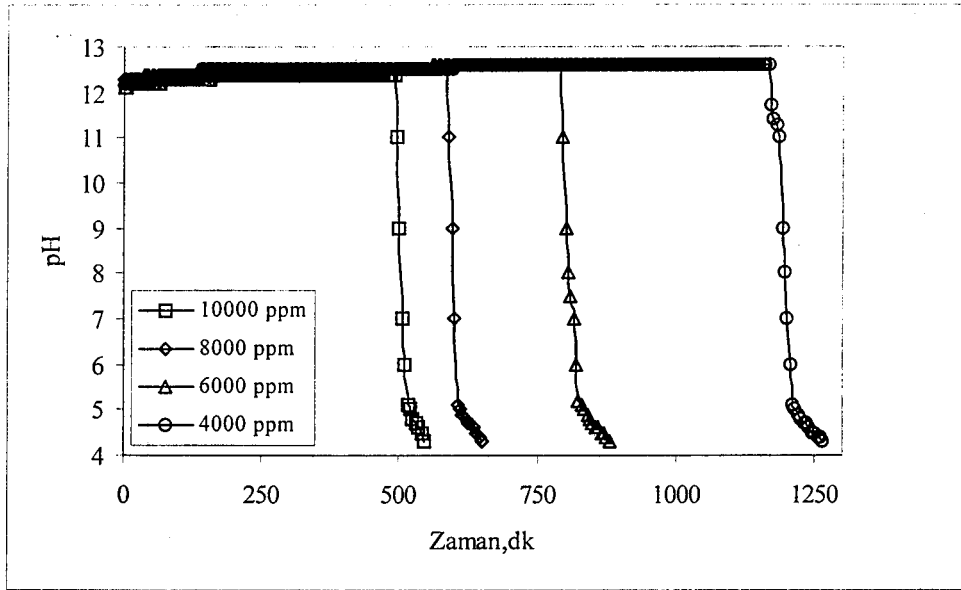
Şekil 4.32. 3lt, %7,5'lik CaO süspansiyonuyla ve çeşitli gaz derişimlerinde, 15 lt/dk gaz (SO₂+hava) akış hızında SO₂ giderim verimi



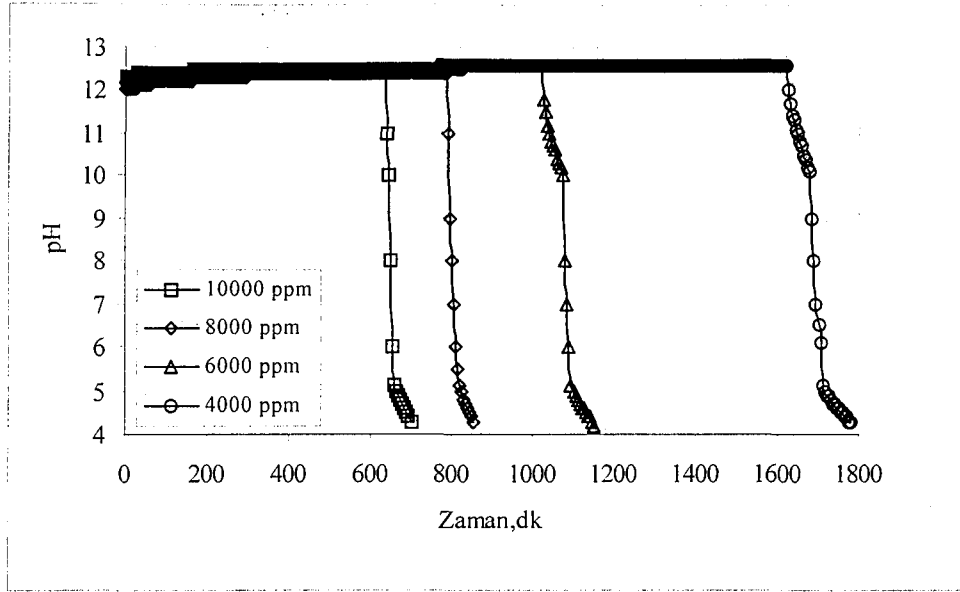
Şekil 4.33. 3lt, %7,5'lik CaO süspansiyonuyla ve çeşitli gaz derişimlerinde, 30 lt/dk gaz (SO₂+hava) akış hızında sistemdeki pH değeri



Şekil 4.34. 3lt, %7,5'lik CaO süspansiyonuyla ve çeşitli gaz derişimlerinde, 25 lt/dk gaz (SO₂+hava) akış hızında sistemdeki pH değişimi

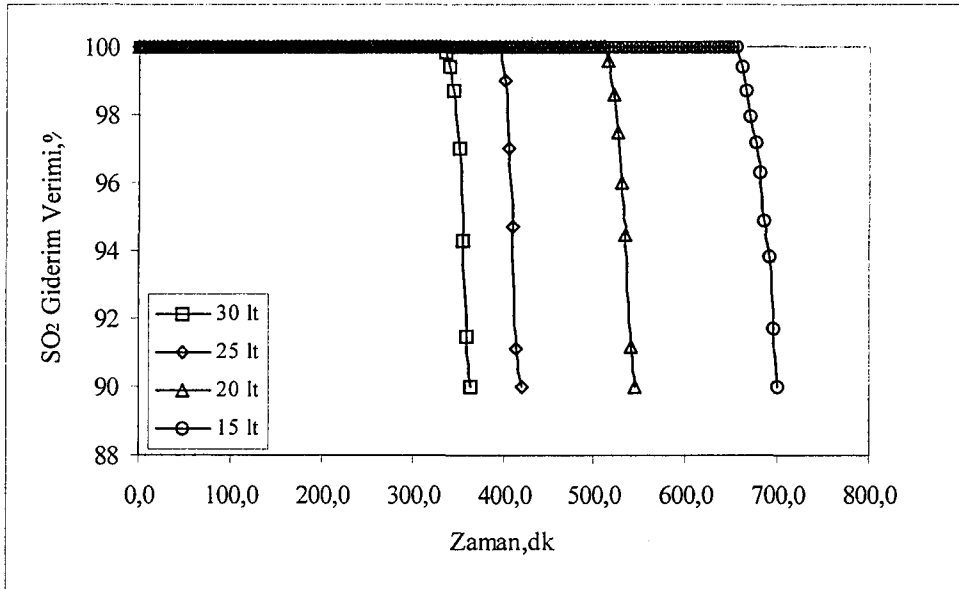


Şekil 4.35. 3lt, %7,5'lik CaO süspansiyonuyla ve çeşitli gaz derişimlerinde, 20 lt/dk gaz (SO₂+hava) akış hızında sistemdeki pH değişimi

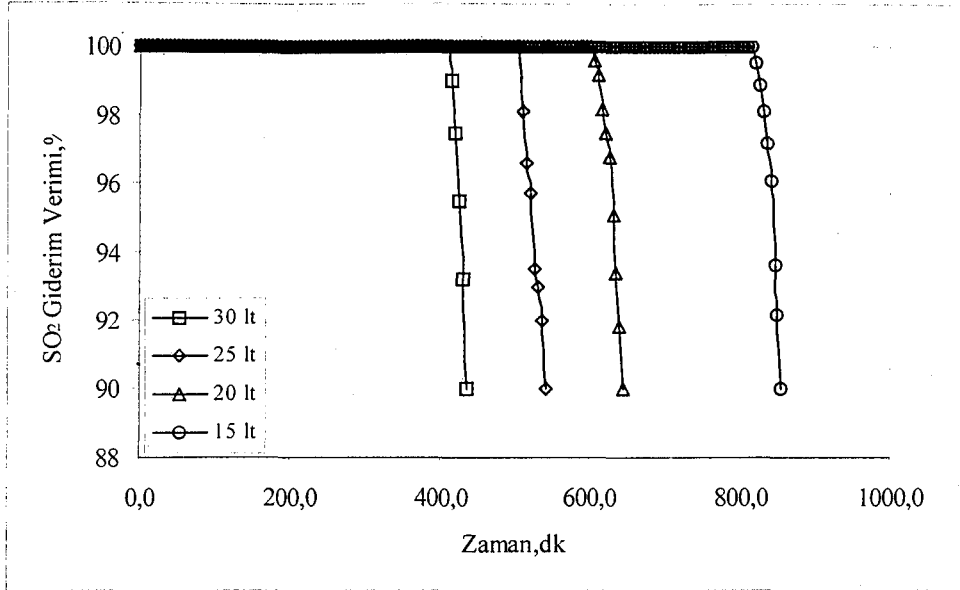


Şekil 4.36. 3 lt, %7,5'lik CaO süspansiyonuyla ve çeşitli gaz derişimlerinde, 15 lt/dk gaz (SO_2 +hava) akış hızında sistemdeki pH değışimi

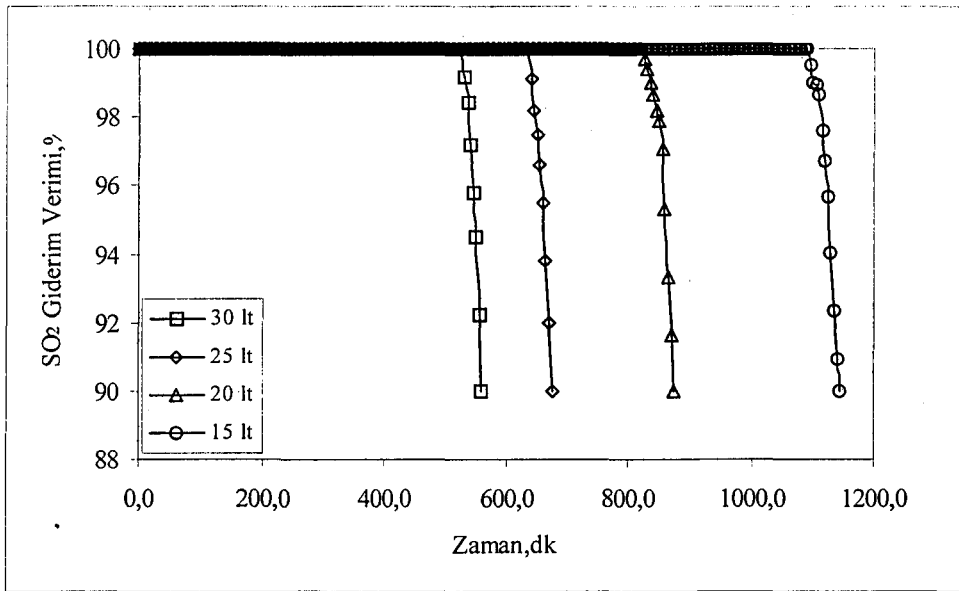
4.1.5. %7.5' lik CaO çözeltisinde çeşitli gaz derişimlerinde gaz akış hızının SO_2 giderim verimine etkisi



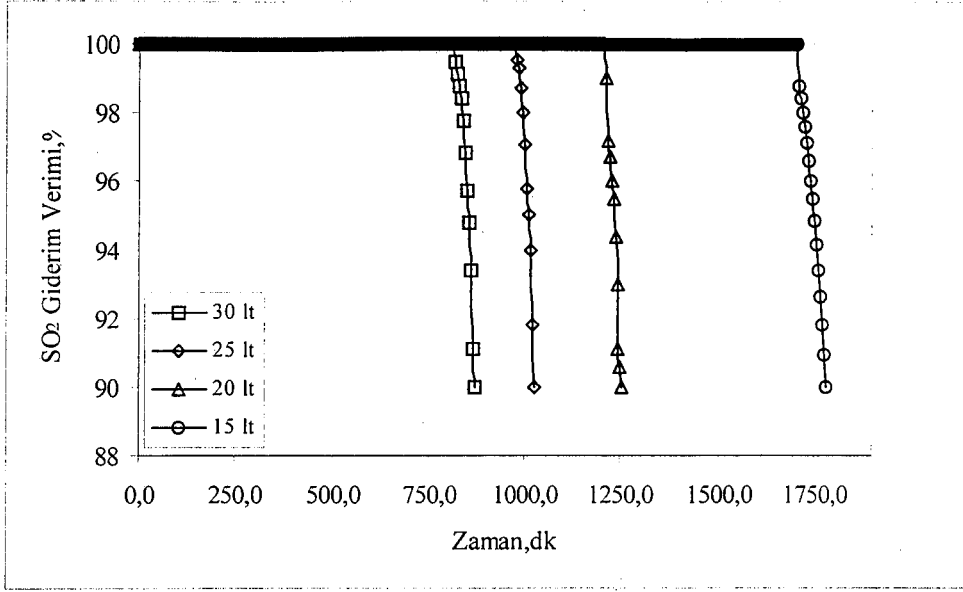
Şekil 4.37. 3 lt, %7,5'lik CaO süspansiyonuyla ve çeşitli gaz akış hızlarında 10000 ppm SO_2 'nin giderim verimi



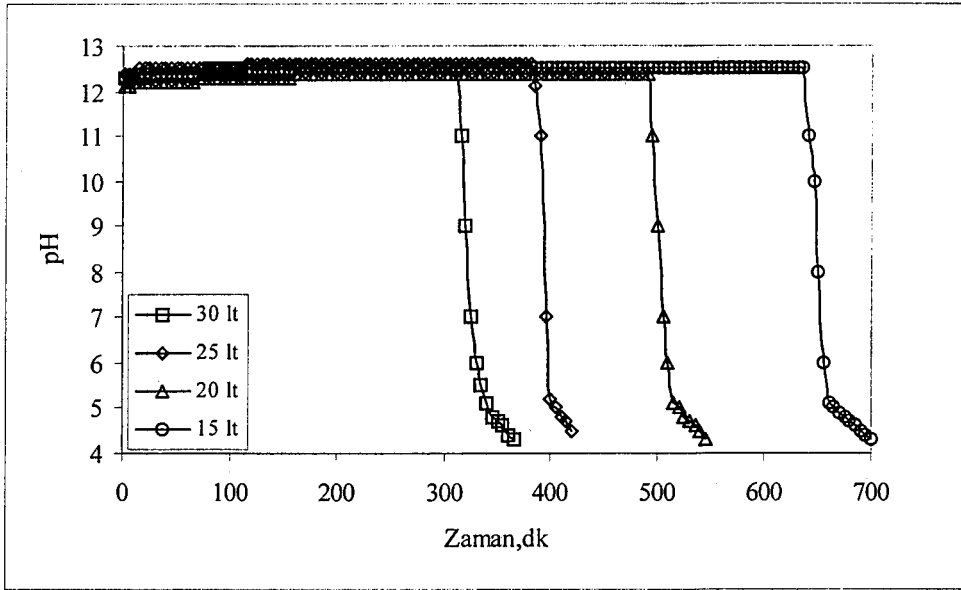
Şekil 4.38. 3 lt, %7,5'lik CaO süspansiyonuyla ve çeşitli gaz akış hızlarında 8000 ppm SO₂'nin giderim verimi



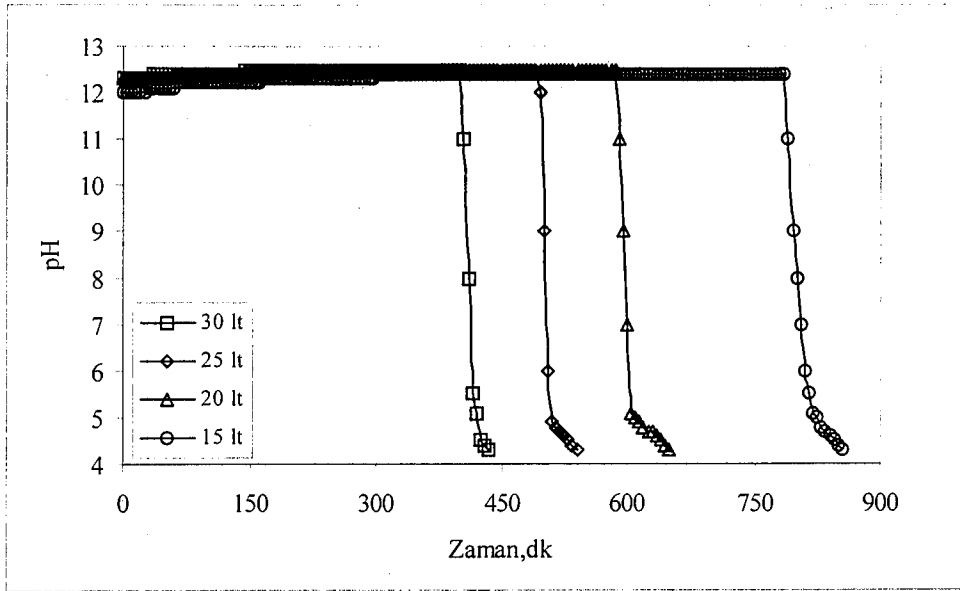
Şekil 4.39. 3 lt, %7,5'lik CaO süspansiyonuyla ve çeşitli gaz akış hızlarında 6000 ppm SO₂'nin giderim verimi



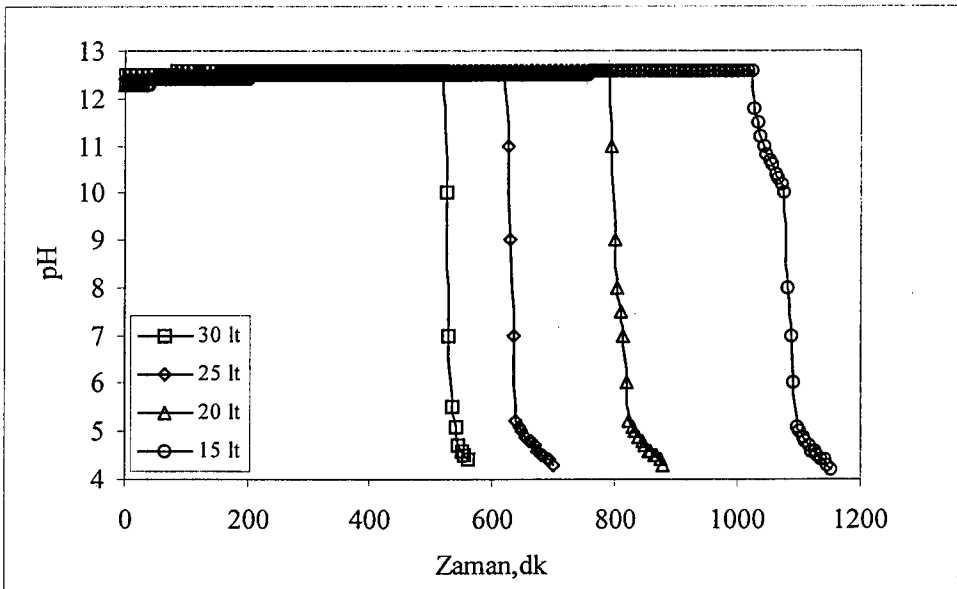
Şekil 4.40. 3 lt, %7,5'lik CaO süspansiyonuyla ve çeşitli gaz akış hızlarında 4000 ppm SO₂'nin giderim verimi



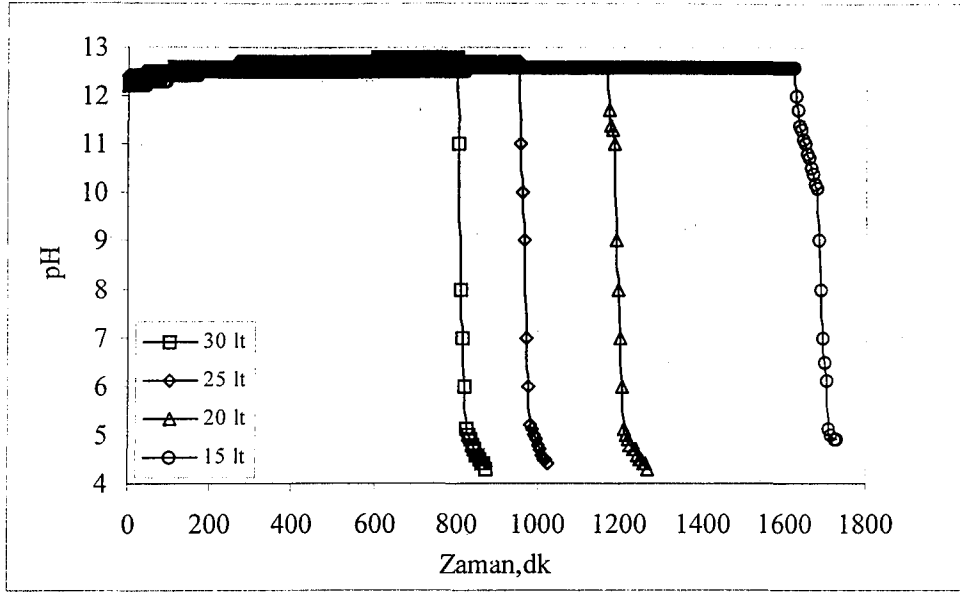
Şekil 4.41. 3 lt, %7,5'lik CaO süspansiyonuyla ve çeşitli gaz akış hızlarında 10000 ppm SO₂'nin gideriminde sistemdeki pH değişimi



Şekil 4.42 3 lt, %7,5'lik CaO süspansiyonuyla ve çeşitli gaz akış hızlarında 8000 ppm SO_2 'nin gideriminde sistemdeki pH değişimi

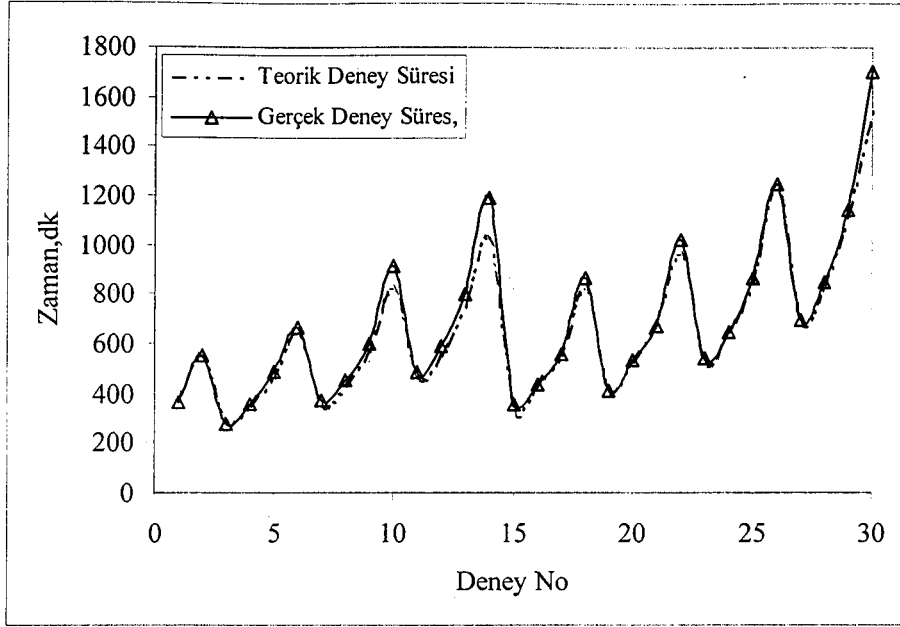


Şekil 4.43. 3 lt, %7,5'lik CaO süspansiyonuyla ve çeşitli gaz akış hızlarında 6000 ppm SO_2 'nin gideriminde sistemdeki pH değişimi



Şekil 4.44. 3 lt, %7,5'lik CaO süspansiyonuyla ve çeşitli gaz akış hızlarında 4000 ppm SO₂'nin gideriminde sistemdeki pH değişimi

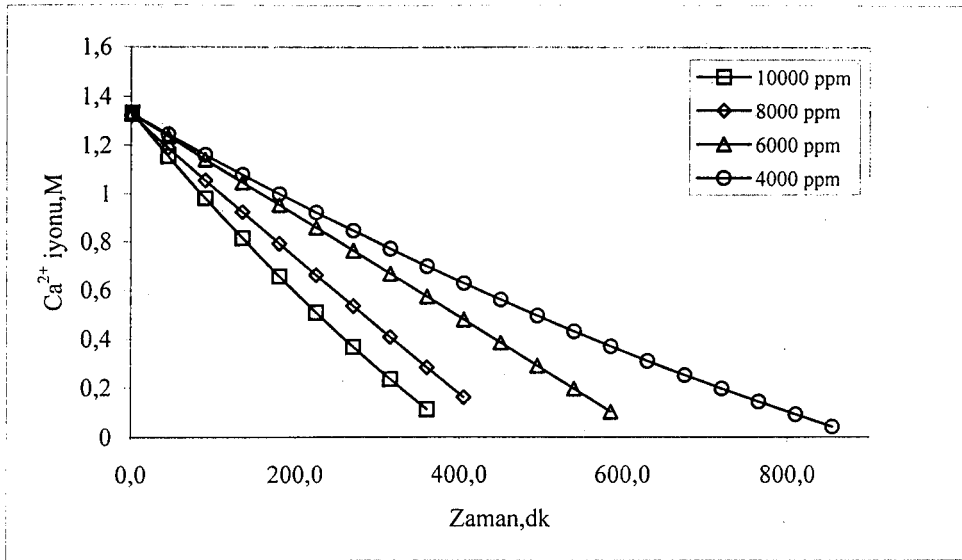
İkinci tur deneylerde bilindiği gibi süspansiyon derişimi %7,5 olarak alınmış ve bunun dışındaki tüm parametreler sabit bırakılmıştır. Burada amaç termik santrallerde kullanılan %20'lik CaCO₃'a en yakın CaO değerinin elde edilmesidir ki buda Şekil 4.3'den görüleceği gibi yaklaşık %10'luk CaO ile sağlanır. Böyle bir derişimle nasıl bir SO₂ giderimin sağlanacağı ve artan katı miktarının çözülme, karıştırma veya sisteminin hidrodinami üzerine etkisinin olup olmadığı araştırılmıştır. Bu amaçla ikinci tur deneylerde %5-%10 arası değer olan %7,5' lik CaO süspansiyon ele alınmıştır ki buda yaklaşık %15 lik CaCO₃'a karşılık gelmektedir. Bu sistem'de yapılan giderim çalışmaları da teorik olarak hesaplanan değerler ile oldukça uyum göstermiştir.



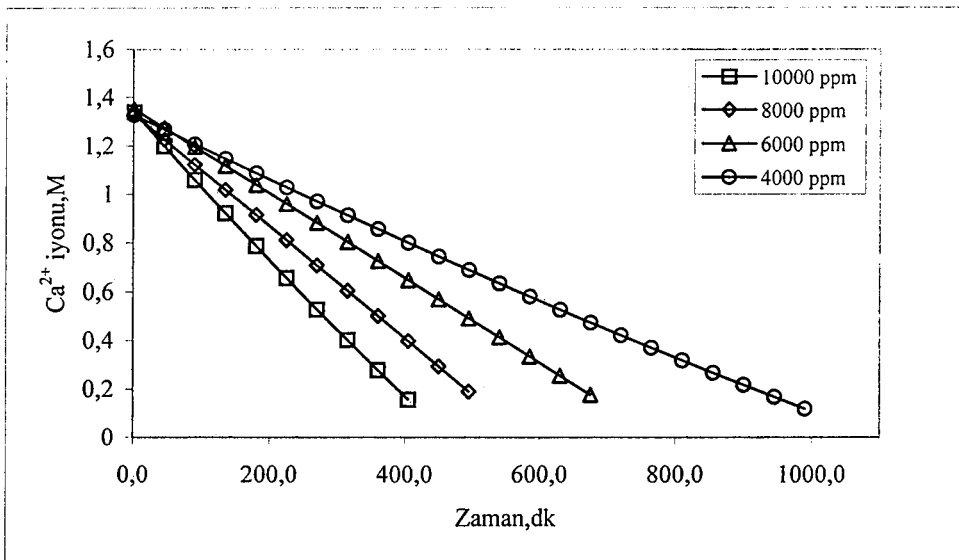
Şekil 4.45. Teorik deney süresi ile gerçek deney süresi karşılaştırma grafiği

Burada %5 ve %7,5' lik CaO süspansiyonları ile yapılan 30 deneyin, 10000 ppm SO₂ 30 lt/dk ve 8000 ppm SO₂ 30 lt/dk şartlarında yapılan iki deneyin süreleri referans alınarak yapılan tahmini süre değerlerinin karşılaştırılması görülmektedir. Süre tahminlerinde sapma aralığı (%0-9 arasında değişmiştir). Sapma'nın %9'a kadar çıkma nedeni ise 25-30 lt/dk gaz akış hızı ile 15-20 lt/dk gaz akış hızlarının farklı gaz akış bölgelerinde olmalarıdır (Bkz. Şekil 2.17). Bu sebepten ileriki çalışmalar için bize 15-20 lt için süre tahmininin ayrıca yapılması gerektiğini göstermiştir.

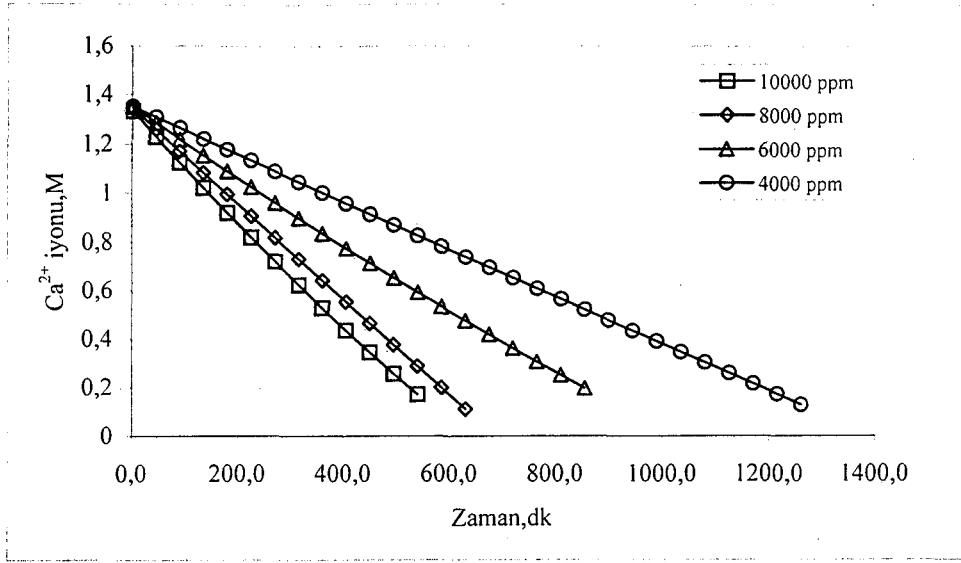
Ağırlıkça %7,5 CaO için bile olsa sistem benzer pH dağılımını göstermiştir. Yani pH önce 12,5-12,7'e kadar yükselmiş ve sabit gidip sonrada bir anda hızla düşmeye başlamıştır. Özellikle hem %5 ve hem %7,5 çalışmalarında ortaya çıkan diğer bir gerçekte 6000, 8000, 10000 ppm SO₂'in deney bitim süreleri arasında bir uyum varken 4000 ppm SO₂ tüm deneylerde sıra dışı bir sapma göstermiştir. Bu olayın daha düşük değerlerde olup olmadığını anlamak için 2000 ppm SO₂ ile yapılan bir denemede bu açılma çok daha belirgin olmuştur. Fakat 2000 ppm SO₂ değeri bir termik santralden kaynaklanan değerden çok az olduğundan bu değer ile çalışma yapılmamıştır.



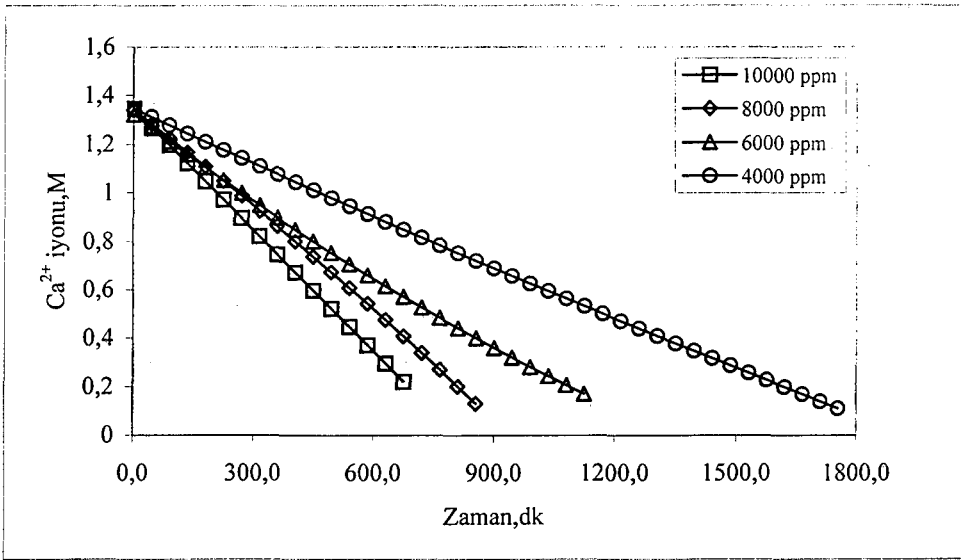
Şekil 4.46. 3lt, %7,5'lik CaO süspansiyonuyla ve çeşitli gaz derişimlerinde, 30 lt/dk gaz (SO₂+hava) akış hızında sistemde geriye kalan Ca²⁺ miktarı



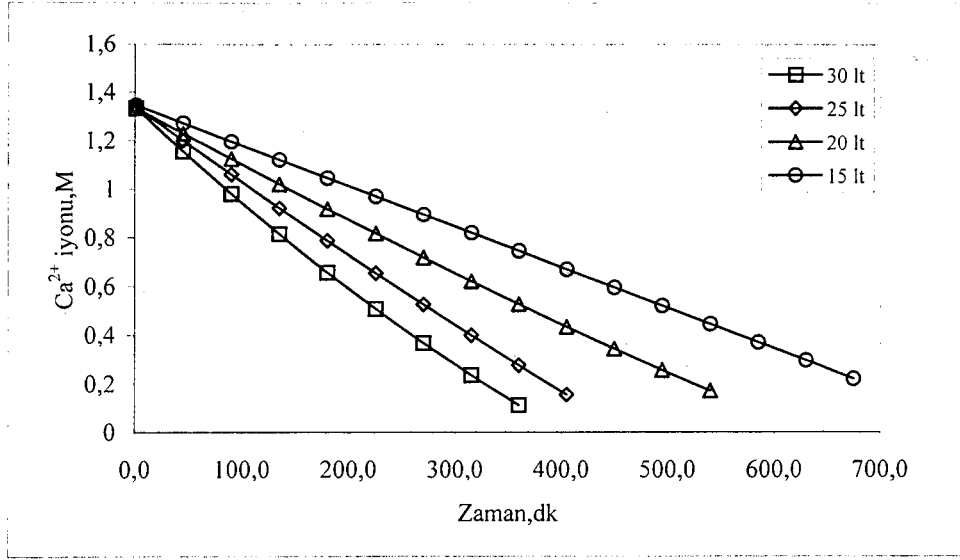
Şekil 4.47. 3lt, %7,5'lik CaO süspansiyonuyla ve çeşitli gaz derişimlerinde, 25 lt/dk gaz (SO₂+hava) akış hızında sistemde geriye kalan Ca²⁺ miktarı



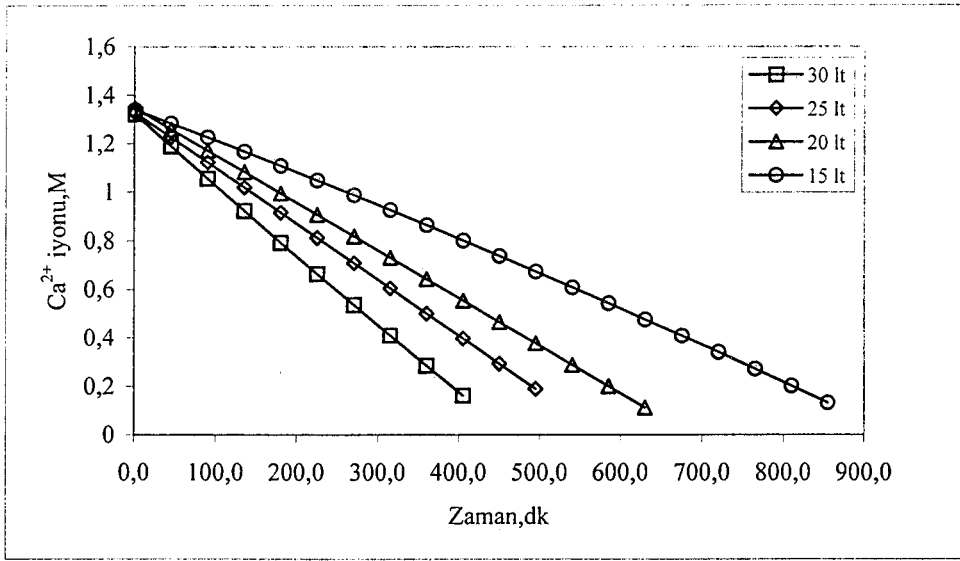
Şekil 4.48. 3lt, %7,5'lik CaO süspansiyonuyla ve çeşitli gaz derişimlerinde, 20 lt/dk gaz (SO₂+hava) akış hızında sistemde geriye kalan Ca²⁺ miktarı



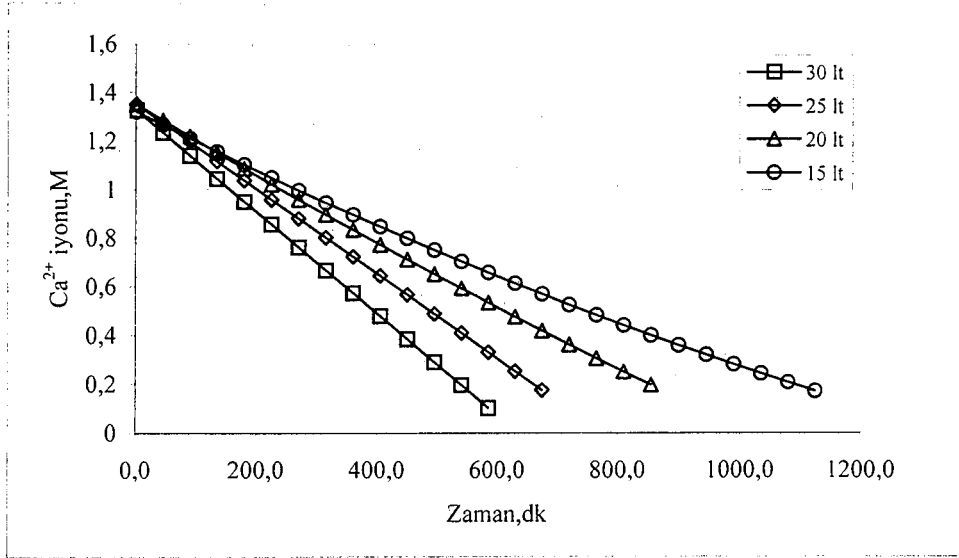
Şekil 4.49. 3lt, %7,5'lik CaO süspansiyonuyla ve çeşitli gaz derişimlerinde, 15 lt/dk gaz (SO₂+hava) akış hızında sistemde geriye kalan Ca²⁺ miktarı



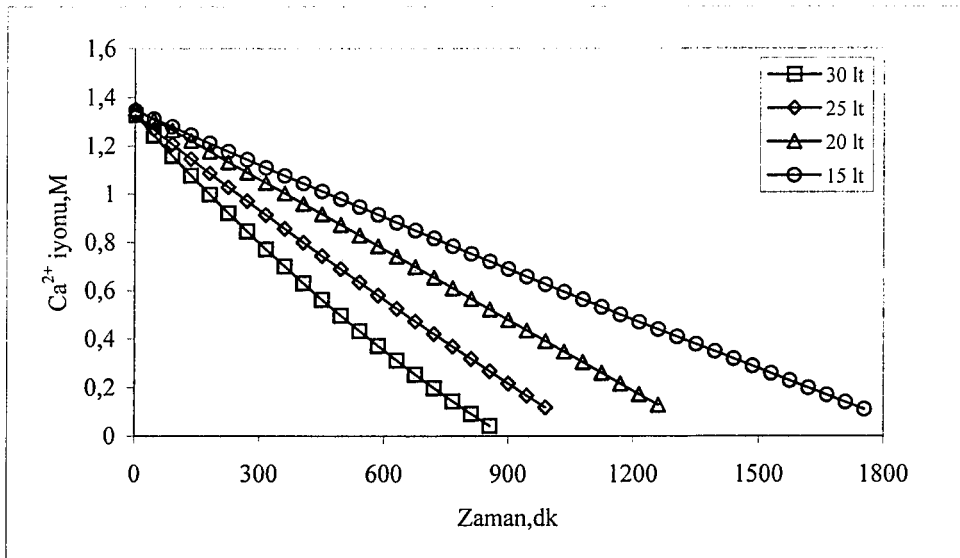
Şekil 4.50. 3 lt, %7,5'lik CaO süspansiyonuyla ve çeşitli gaz akış ızlarında 10000 ppm SO₂'in gideriminde sistemde geriye kalan Ca²⁺ miktarı



Şekil 4.51. 3 lt, %7,5'lik CaO süspansiyonuyla ve çeşitli gaz akış ızlarında 8000 ppm SO₂'in gideriminde sistemde geriye kalan Ca²⁺ miktarı



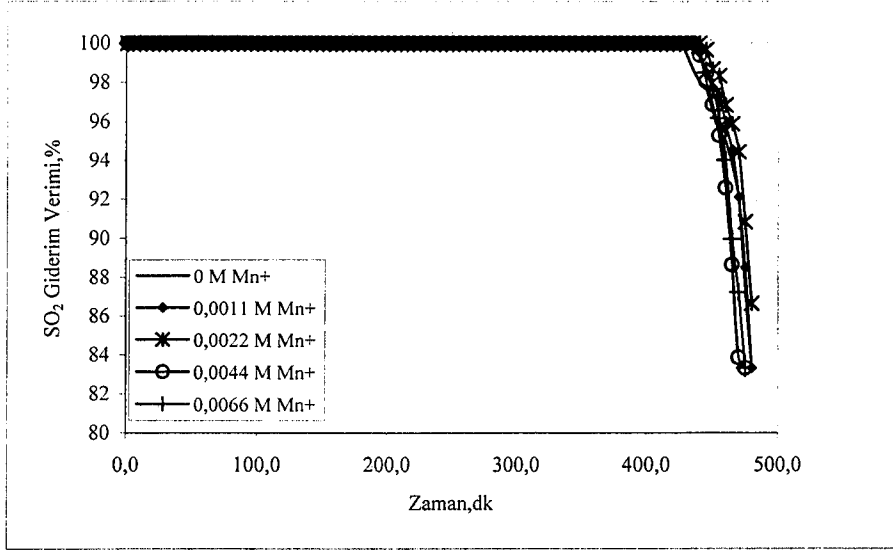
Şekil 4.52. 3 lt, %7,5'lik CaO süspansiyonuyla ve çeşitli gaz akış ızlarında 6000 ppm SO₂'in gideriminde sistemde geriye kalan Ca²⁺ miktarı



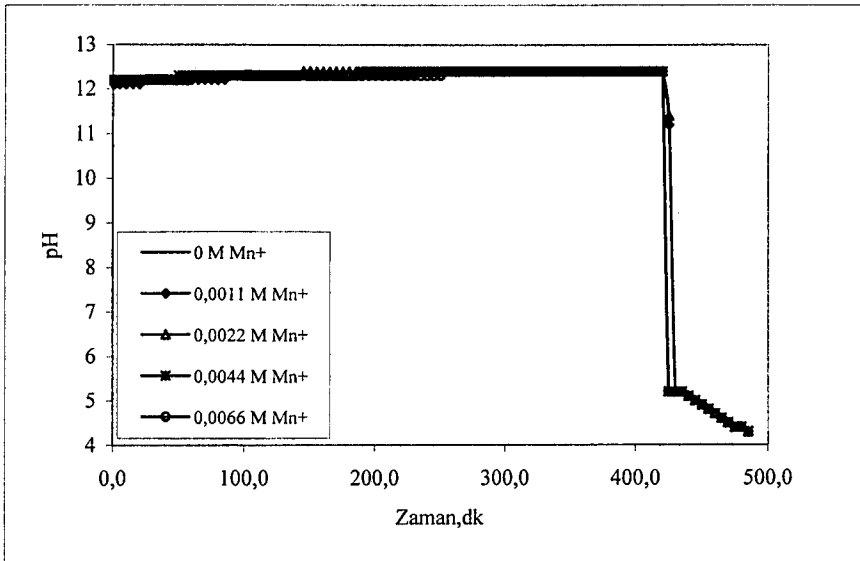
Şekil 4.53. 3 lt, %7,5'lik CaO süspansiyonuyla ve çeşitli gaz akış ızlarında 4000 ppm SO₂'in gideriminde sistemde geriye kalan Ca²⁺ miktarı

4.1.6. $MnSO_4$ 'ın SO_3^{2-} 'in SO_4 'a dönüşümüne ve Adipik asitin sistem verimine etkisi

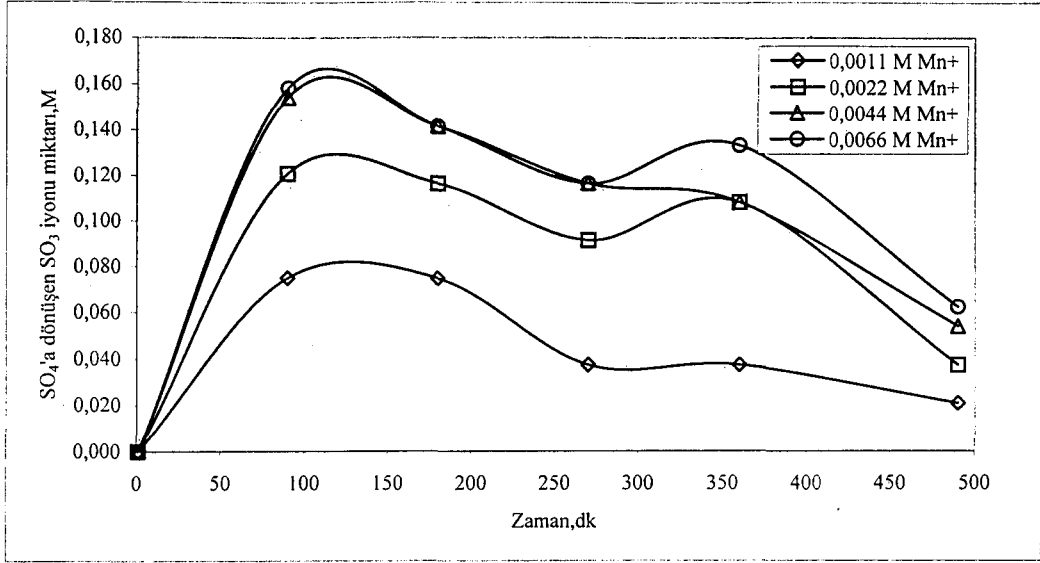
Daha evvelden de belirtildiği gibi alınan örnekte bulunan Ca^{2+} değerleri aslında, o anki numunede bulunan hem CaO hemde $CaSO_4$ 'a dönüşmeyen $CaSO_3$ 'den gelmektedir. Burada olabildiğince çok SO_3^{2-} 'i SO_4 'a dönüştürmek için ortama $MnSO_4$ ilavesi yapılmıştır



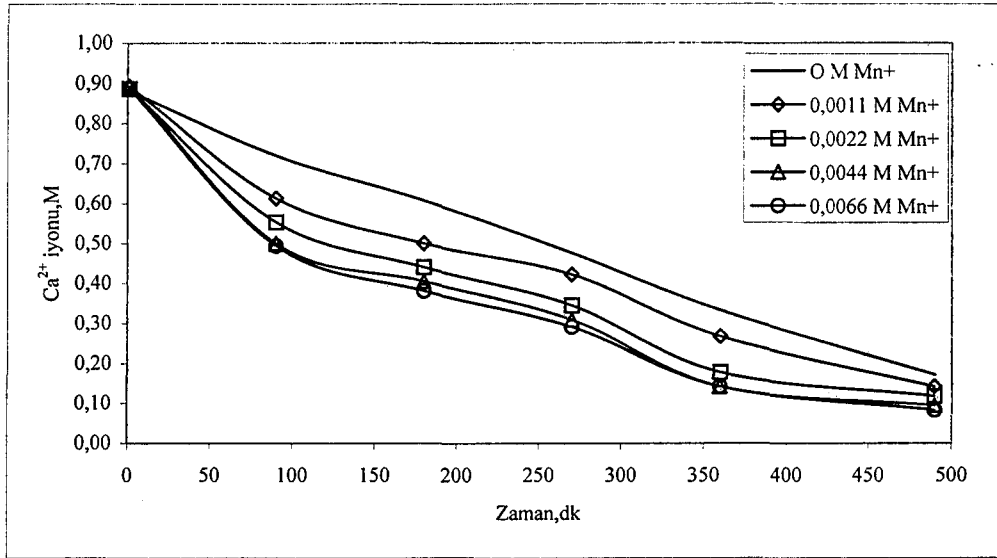
Şekil 4.54. 3 lt, %5 CaO , 6000 ppm SO_2 ve 25 lt/dk gaz akış hızında değişik miktarlarda Mn^{+} değerlerine göre SO_2 giderim verimi



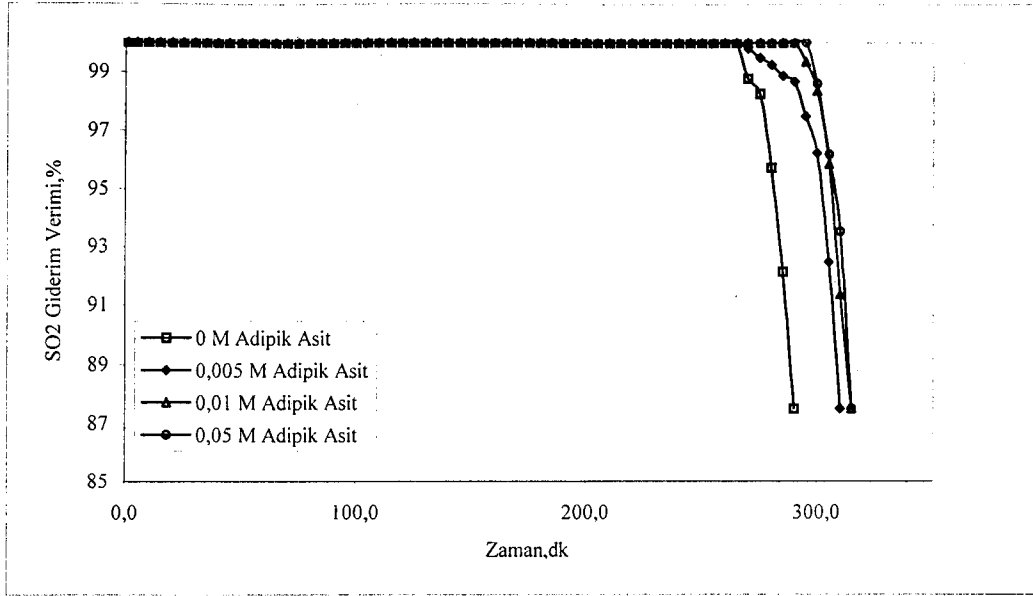
Şekil 4.55 3 lt, %5 CaO , 6000 ppm SO_2 ve 25 lt/dk gaz akış hızında değişik miktarlarda Mn^{+} değerlerine göre sistemdeki pH değişimi



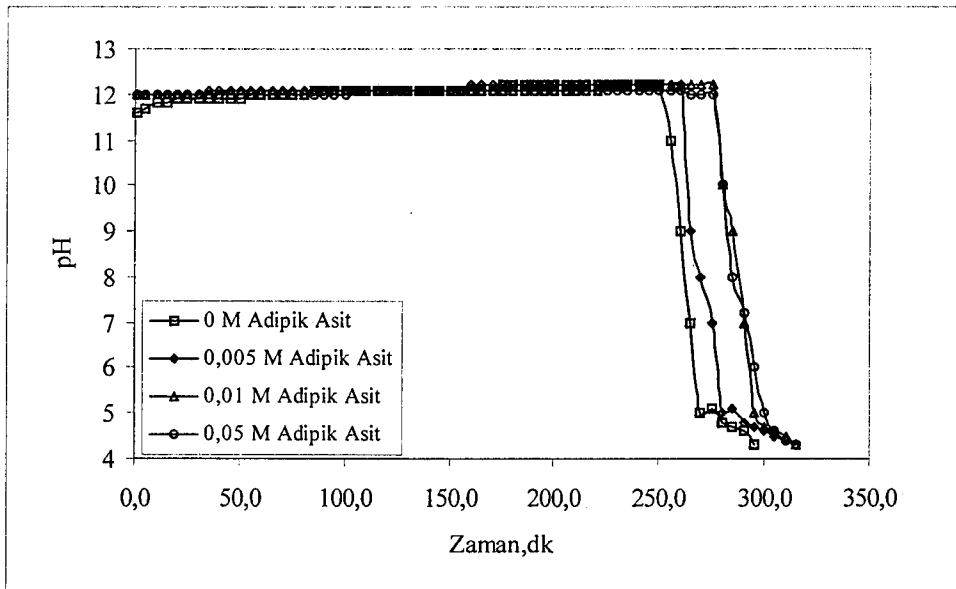
Şekil 4.56. 3 lt, %5 CaO, 6000 ppm SO₂ ve 25 lt/dk gaz akış hızında değişik miktarlarda Mn⁺ değerlerine göre reaktörde SO₄'a dönüşen SO₃ iyonu miktarı



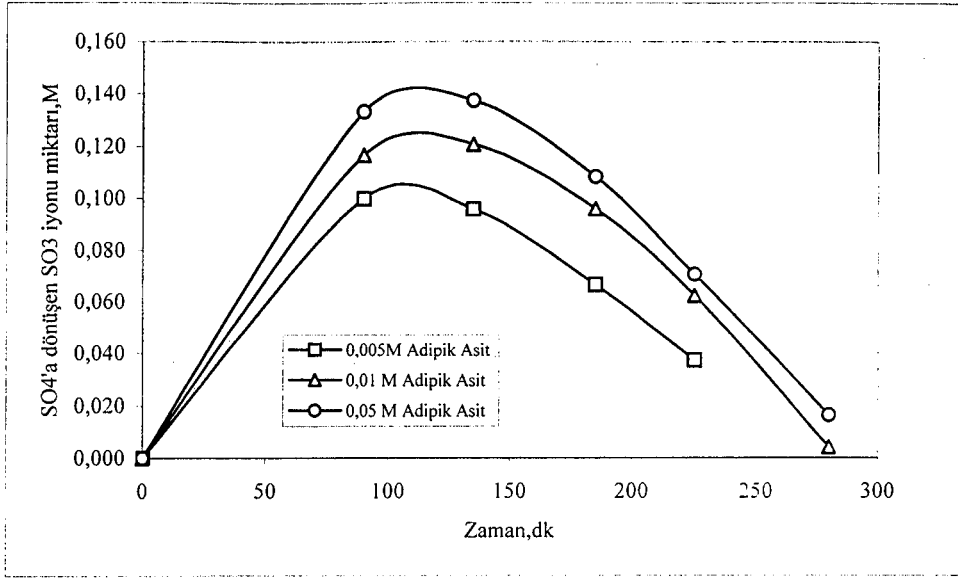
Şekil 4.57. 3 lt, %5 CaO, 6000 ppm SO₂ ve 25 lt/dk gaz akış hızında değişik miktarlarda Mn⁺ değerlerine göre reaktörde geriye kalan Ca²⁺ iyonu miktarı



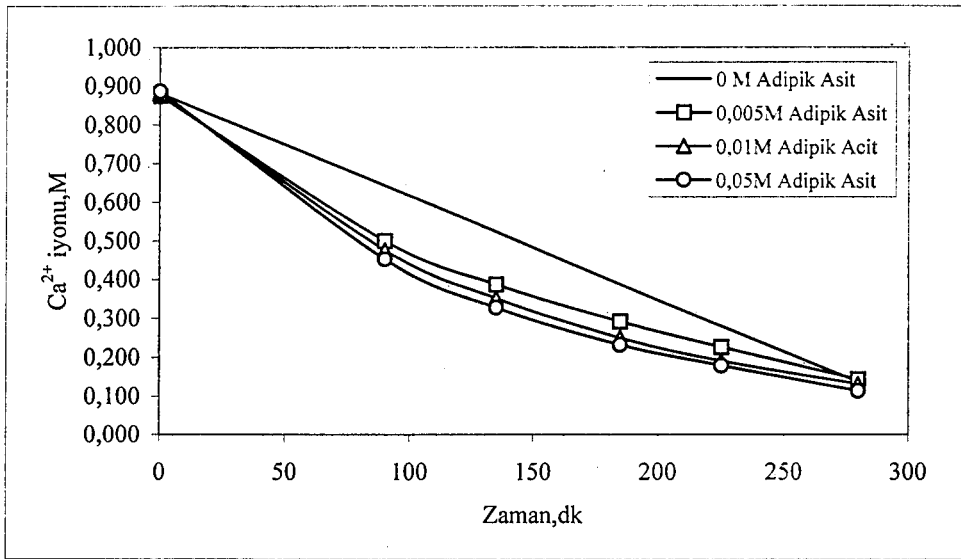
Şekil 4.58. 3 lt, %5 CaO, 8000 ppm SO₂ ve 30 lt/dk gaz akış hızında değişik miktarlarda Adipik asit değerlerine göre SO₂ giderim verimi



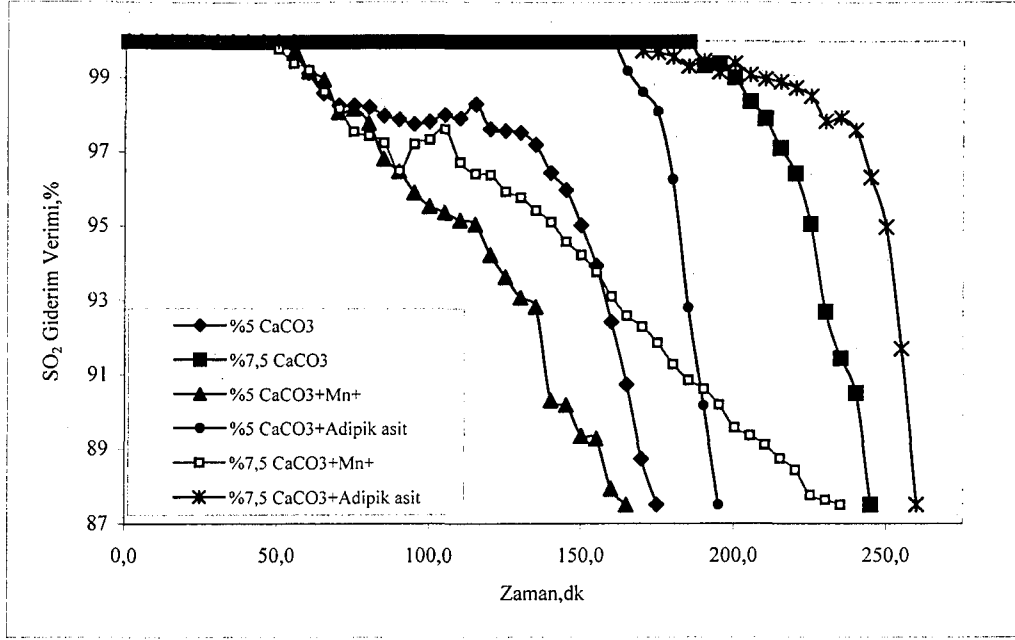
Şekil 4.59. 3 lt, %5 CaO, 8000 ppm SO₂ ve 30 lt/dk gaz akış hızında değişik miktarlarda Adipik asit değerlerine göre sistemdeki pH değişimi



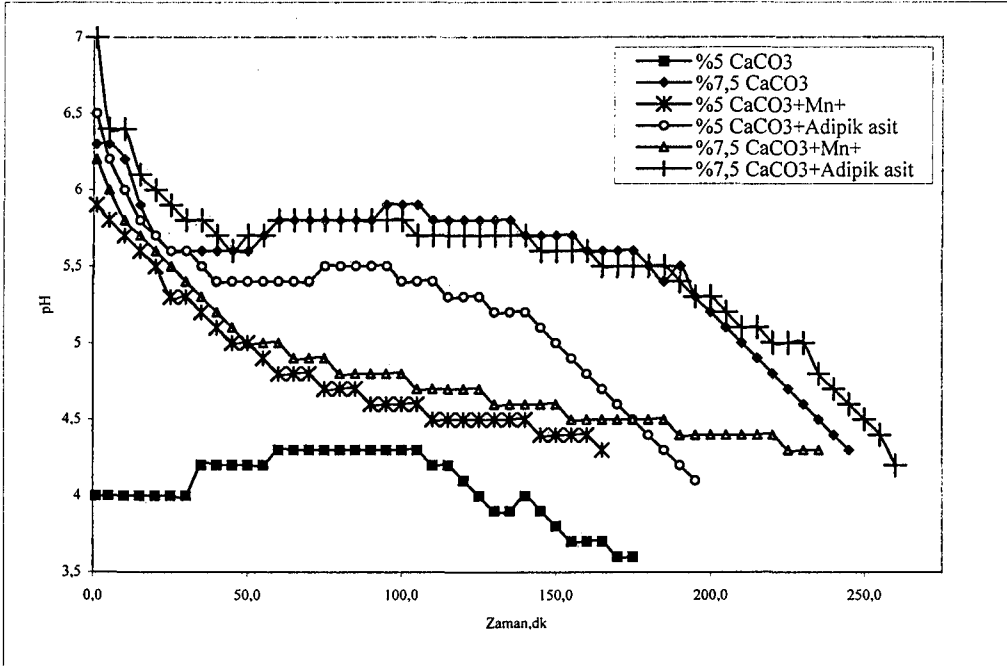
Şekil 4.60 3 lt, %5 CaO, 8000 ppm SO₂ ve 30 lt/dk gaz akış hızında değişik miktarlarda Adipik asit değerlerine göre reaktörde SO₄'a dönüşen SO₃ iyonu miktarı



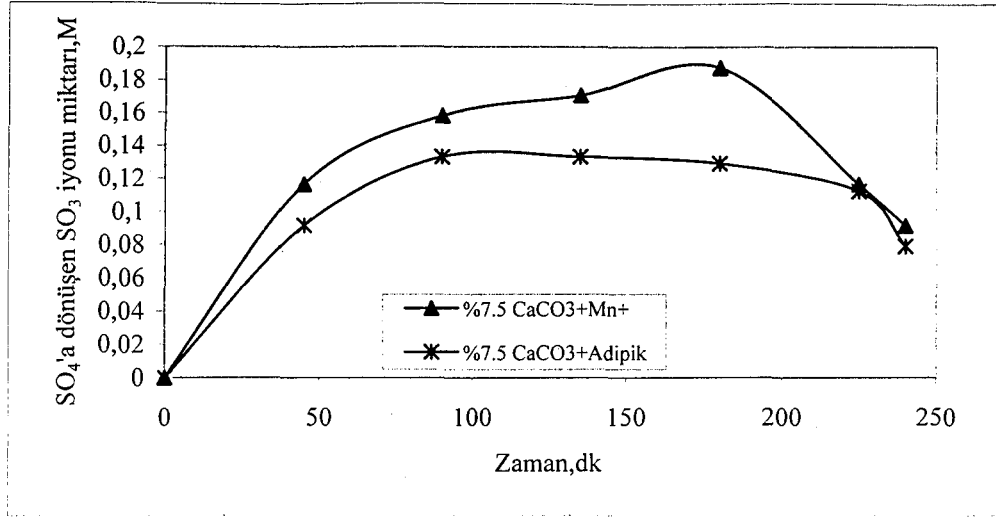
Şekil 4.61. 3 lt, %5 CaO, 8000 ppm SO₂ ve 30 lt/dk gaz akış hızında değişik miktarlarda Adipik asit değerlerine göre reaktörde geriye kalan Ca²⁺ iyonu miktarı



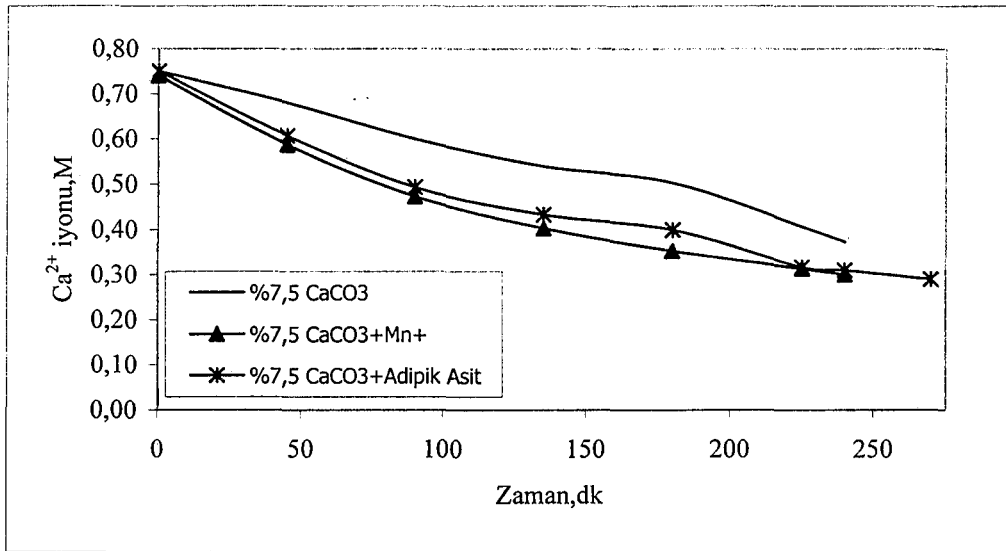
Şekil 4.62. 3 lt, çeşitli derişimlerde CaCO₃ ,katalizörlü ve Adipik asitli süspansiyonlarla 8000 ppm SO₂ ve 30 lt/dk gaz akış hızıyla SO₂ giderim verimi



Şekil 4.63. 3 lt, çeşitli derişimlerde CaCO₃ , katalizörlü Adipik asitli süspansiyonlarla 8000 ppm SO₂ ve 30 lt/dk gaz akış hızıyla SO₂ gideriminde sistemdeki pH değışimi



Şekil 4.64. 3 lt, %7.5'lük CaCO₃, katalizörlü ve Adipik asitli süspansiyonlarla 8000 ppm SO₂ ve 30 lt/dk gaz akış hızıyla SO₂ gideriminde reaktörde SO₄'a dönüşen SO₃ iyonu miktarı



Şekil 4.65 3 lt, çeşitli derişimlerde CaCO₃, katalizörlü ve Adipik asitli süspansiyonlarla 8000 ppm SO₂ ve 30 lt/dk gaz akış hızıyla reaktörde geriye kalan Ca²⁺ iyonu miktarı

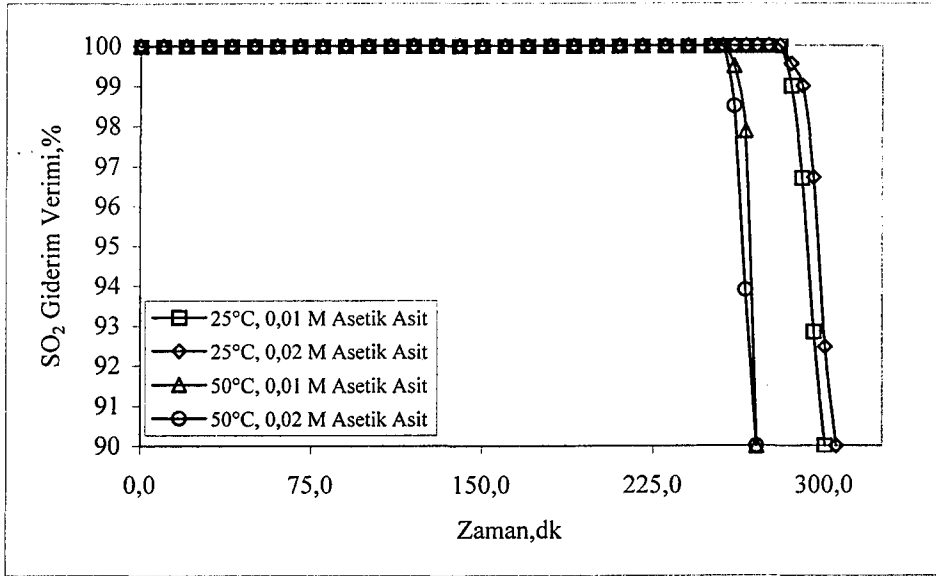
Bütün bu deneylerden sonra ve Şekil 4.54'den görüleceği üzere MnSO₄ sistem performansına pek bir etkisi olmaz iken Şekil 4.56 ve 4.57'den görüleceği üzere sistemde bulunan SO₃²⁻'in SO₄'a dönüşmesinde oldukça başarılı olmuştur. Şekil 4.57'e göre SO₃²⁻'in SO₄'a dönüşümü 0,0011M Mn⁺ ilavesinde %12, 0,0022M Mn⁺ ilavesinde %19 ve 0,0044M ve 0,0066 M Mn⁺ ilavelerinde ise %23 değerinde olmuştur. Bu durumda 0,0044 M Mn⁺ ilavesi en uygun değer olacaktır.

Şekil 4.58'den de anlaşılacağı üzere 0,005 M Adipik asit ilavesinde SO₂ giderme veriminde yaklaşık %7'lik bir artış görülmüş bunun üstünde yapılan Adipik asit ilavelerinde değerlerde artış %8'i geçmemiştir. Bu nedenle, 0,005 M Adipik asit ilavesi verim artışı açısından en uygun miktardır. Ayrıca Adipik asit ilavesi sistemde SO₃²⁻'in SO₄'a dönüşmesinde de bir artış sağlamıştır. Olaya bu açıdan bakılacak olunursa SO₃²⁻'in SO₄'a dönüşmesi 0,005 M Adipik Asit ekleme durumunda %11, 0,01 M eklenmesi durumunda %15 ve 0,05M eklenmesinde ise %17 olmuştur. Bu açıdan da bakıldığında en uygun Adipik asit ilavesi 0,01 M olacaktır. Bu noktada daha ayrıntılı çalışmalar ve deney yapıldığında daha kesin sonuçlar alınması mümkün olacaktır. Şekil 4.62-65 arasındaki grafiklerde ise CaCO₃'la hazırlanan süspansiyonlara Mn⁺ ve Adipik asitin etkisi gözlenmiştir. Yapılan literatür taramalarını onaylarcasına her iki bileşenin kendilerine özgü şekilde CaCO₃'ün çözünmesini daha düzgün bir hale getirdiğini Şekil 4.63'den görmek mümkündür. Bu arada Adipik asit ilavesinin hem %5 hemde %7,5lik CaCO₃'da pH tampon özelliği sayesinde sisteme pH'ın 5,3-5,5 arasında uzun süre kalması ve o arada CaCO₃ sorunsuz bir şekilde çözünüp %100 giderim sağlamış ancak %5 CaCO₃'da bu gözlenememiştir. pH'ın 5'in üstüne çıkamaması sonucu sistem 55. dakikadan itibaren SO₂ salınımına başlamıştır. Halbuki aynı %5'li CaCO₃'a 0,01 M Adipik asit eklendiğinde ise sistem 175.ci dakikaya kadar bir SO₂ salımı göstermemiştir. Bu da yaklaşık Adipik asitsiz sisteme göre 3 kat daha uzun bir süredir. Buna karşın %7,5 CaCO₃ süspansiyonunda pH 25. dakikaya kadar bir düşüş göstermiş ondan sonra 95. dakikaya kadar pH 5.9'a artmış ve tekrar yavaş yavaş 155.'ci dakikaya pH 5.7'e azalmış ve sonrada pH hızlı bir düşüşe geçmiştir. Giderim açısından ise Adipik asitli olanla nerdeyse aynı verime sahiptir. Bu her iki derişim arasındaki farkı gördükten sonra ileride daha yüksek CaCO₃ %'leri ile çalışmalar yapıлып, yüksek CaCO₃ derişimlerinde sisteme Adipik asite eklemenin olup olunmadığı konusunun araştırılması gerekmektedir. Mn⁺'in hem %5 lik hem %7,5'lik sistemlerde oldukça belirgin SO₂ giderim verimi düşüklüğüne neden olduğu gözlenmiştir. Buna karşın Adipik aside göre daha fazla miktarda SO₃²⁻'in SO₄'a dönüşmesini sağlamıştır.

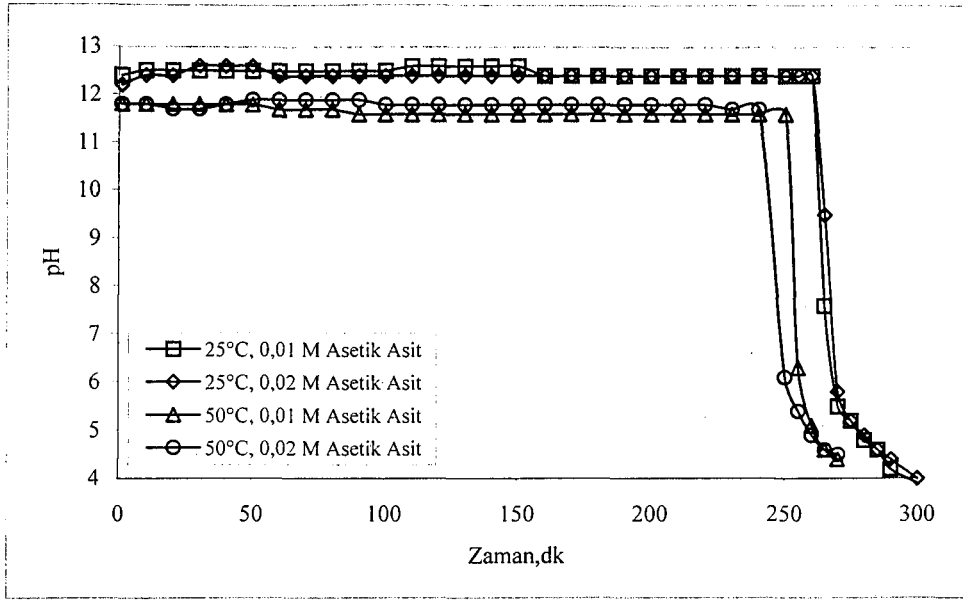
4.1.7. Sıcaklığın SO₂ giderim verimi ve SO₃²⁻'in SO₄'a dönüşümüne etkisi

Çalışmanın bu kısmında 10000 ppm SO₂ derişimi ve 25 lt/dk gaz akış hızı temel alınmış ve süspansiyon olarak da %5'lik CaO kullanılmış ve sıcaklık değerleri olarak da 25°C ve 50°C alınmıştır. Sisteme Asetik asit (0,01 ve 0,02 M), Adipik asit (0,01 M ve 0,05 M), Sitrik asit (0,0075 ve 0,015M) ve son olarak da MnSO₄ formunda Mn⁺ ise (0,0044 M ve 0,0066 M) olarak eklenmiştir. Bu değerler yapılan ön demeler ile belirlenmiştir. Amaç en ucuza aynı verimi veren ilave maddeyi ve miktarını belirlemektir.

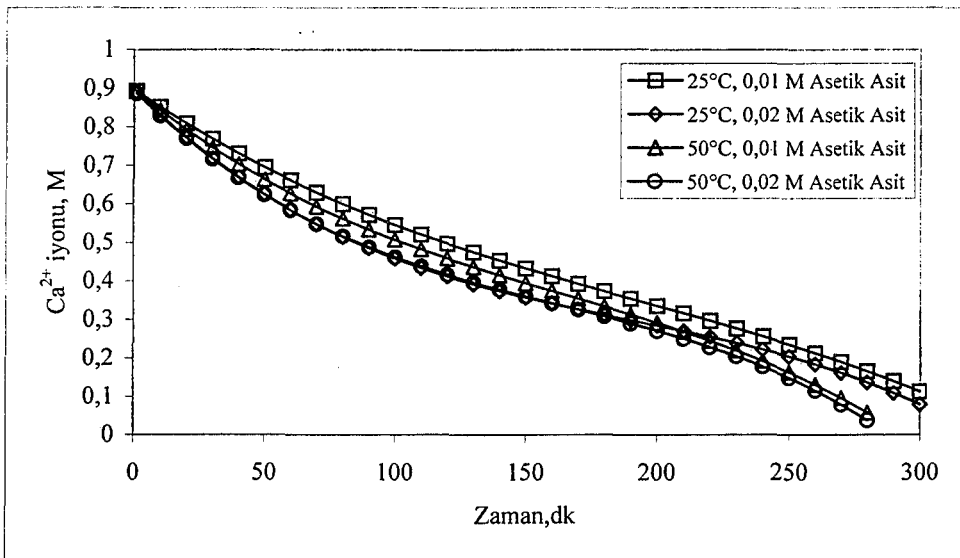
4.1.7.1. Asetik asidin 25°C ve 50°C'da SO₂ giderimine ve SO₃²⁻'in SO₄'a dönüşümüne etkisi



Şekil 4.66 25°C ve 50°C'de çeşitli derişimlerde eklenen Asetik Asit'in SO₂ giderim verimine etkisi



Şekil 4.67. 25°C ve 50°C'de çeşitli derişimlerde sisteme eklenen Asetik asit'in sistem pH'ının değişimine etkisi

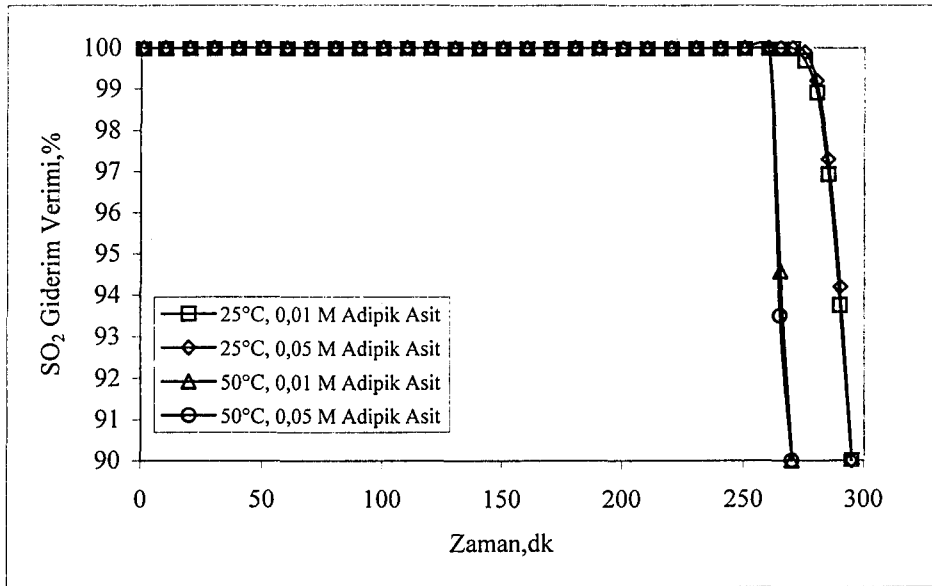


Şekil 4.68. 25 ve 50°C'de çeşitli derişimlerde sisteme eklenen Asetik asit'in sistemdeki toplam Ca^{2+} değişimine etkisi

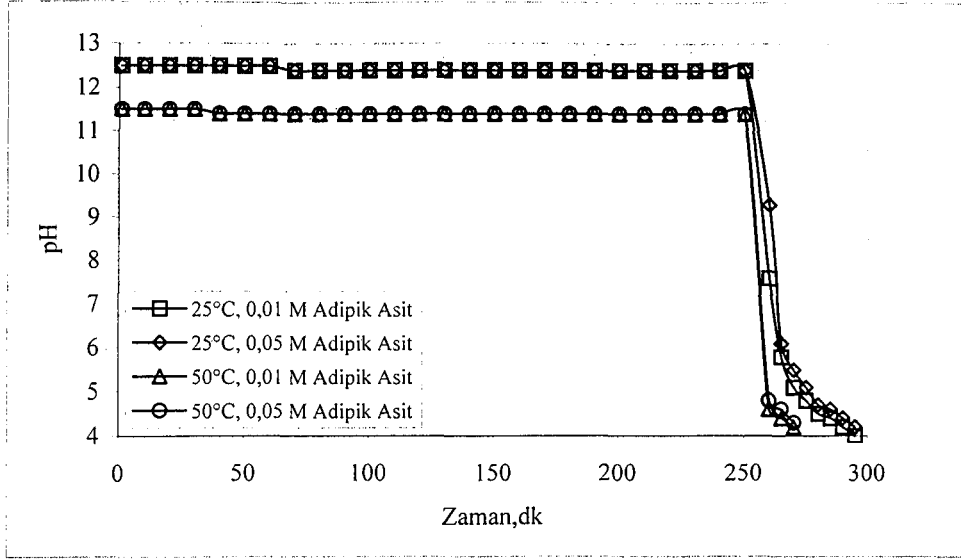
Her iki sıcaklık değerlerinde de 0,01 M ve 0,02 M Asetik asit için bulunan Ca^{2+} değerleri deneyin ortalarında belirgin bir farklılık göstermesine rağmen deneyin sonuna doğru bu iki değer birbirine çok yaklaştırmıştır. Buna sebep ise sistem pH'ının 4,5'in altına inmesi ve sistemde CaO halindeyken belirlenen Ca^{2+} iyonlarının haricinde $CaSO_3$ 'in çözünmesinden kaynaklanan ve boşa çıkan Ca^{2+}

iyonlarının da bu analize karışmasından Ca^{2+} beklenen den daha yüksek değerde çıkmaksıdır. Ayrıca bir etkileyen ikinci faktör ise Ca^{2+} tayini esnasında sistem'den alınan numuneden CaSO_4 'ın katı fazda uzaklaşmasıdır. Ayrıca reaksiyona girmeyen CaO 'ında CaCl_2 olarak çözünüp tamamen çözünmüş hale gelmesi için sisteme kademeli olarak 0,1M ve 0,05 M HCl ilave edilmesi esnasında pH'nın 5'in altına inmemesi gerekmektedir. Aksi takdirde sistemde varolan ve CaSO_4 'a dönüşmeyen CaSO_3 çözünüp normalden fazla Ca^{2+} iyonu ölçülmesine neden olmaktadır. Bu noktaya analizlerde çok dikkat edilmelidir. Sonuçta böyle bir sistemde 0,01 ve 0,02 M Asetik asit ilavesinde CaSO_4 'a dönüşüm %8-%9 arasında değişmektedir. Sistemde %9 daha fazla CaSO_3 dönüşmesi için maliyeti 2 katına çıkarmak pek mantıklı olmayacaktır. Bu konuda yapılan karşılaştırmalı maliyet hesabı Çizelge 4.1'de verilmiştir

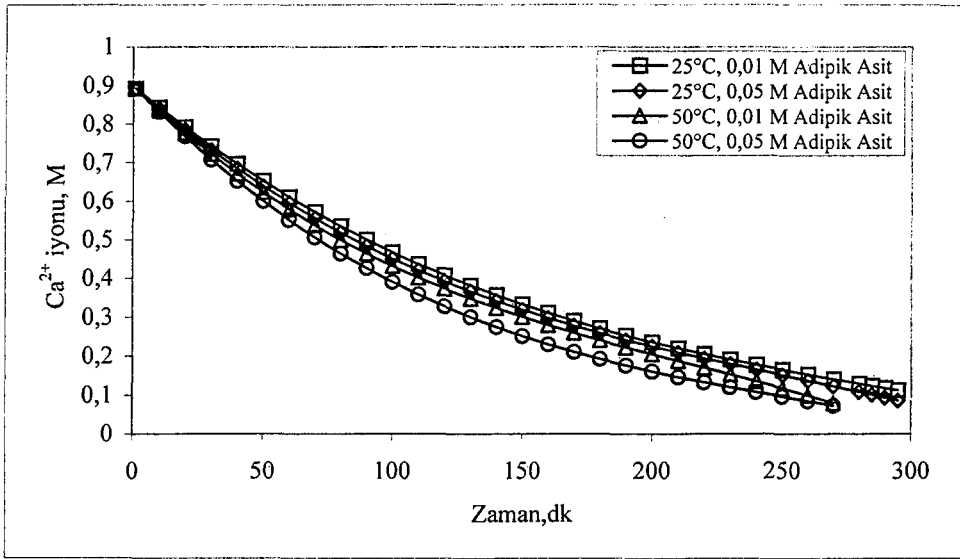
4.1.7.2. Adipik asidin 25°C ve 50°C'da SO_2 giderimine ve SO_3^{2-} 'in SO_4 'a dönüşümüne etkisi



Şekil 4.69. 25°C ve 50°C'de çeşitli derişimlerde sisteme eklenen Adipik asit'in SO_2 giderim verimine etkisi

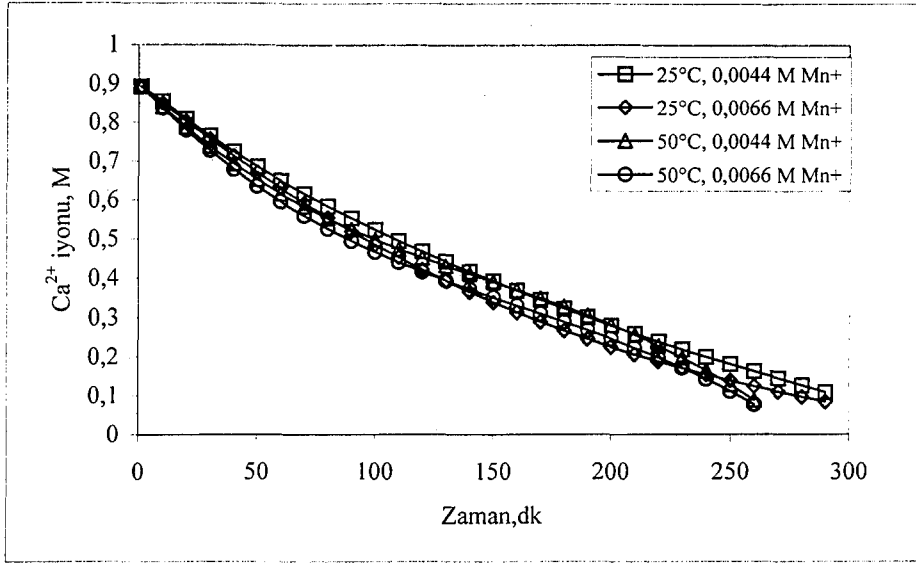


Şekil 4.70. 25°C ve 50°C'de çeşitli derişimlerde sisteme eklenen Adipik asit'in sistem pH'ının değişimine etkisi



Şekil 4.71. 25°C ve 50°C'de çeşitli derişimlerde sisteme eklenen Adipik asit'in sistemdeki toplam Ca²⁺ değişimine etkisi

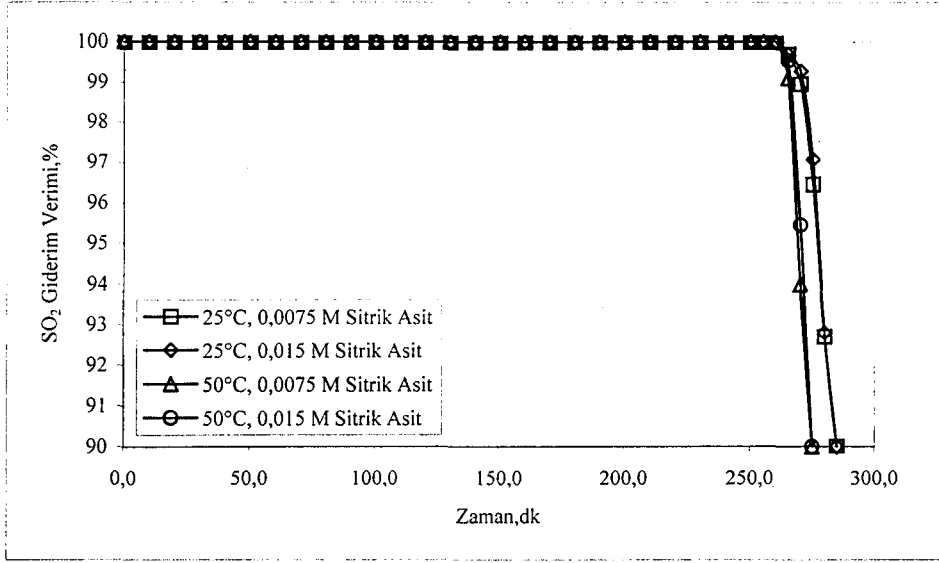
İkinci ilave maddesi olarak Adipik asit seçilmiştir. Fiyat olarak biraz pahalı da olsa veriminin yüksek olması ve toksik olmaması seçilme sebeplerindendir. Bu amaçla yapılan ön denemeler sonunda 0,0075M, 0,01M ve 0,05M arasından 0,01 M en uygun değer olarak bulunmuş ve miktar 5 kat artırılarak 0,05 M'a bile çıkılsa CaSO₄'a dönüşüm deneyin bazı anlarında %20'e kadar artsada genelde %9-10 civarında kalmıştır. Bazı anlarda oksidasyon verimi



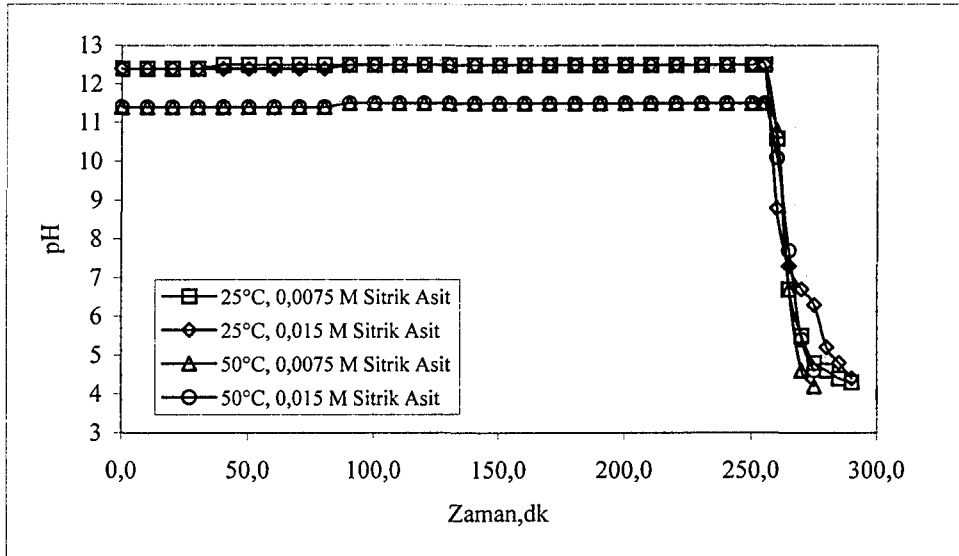
Şekil 4.74. 25°C ve 50°C’de çeşitli derişimlerde sisteme eklenen $MnSO_4$ ’ın sistemdeki toplam Ca^{2+} değişimine etkisi

Üçüncü madde literatürde sıklıkla adı geçen $MnSO_4$ ’dır. Bu konuda yapılan ön denemelerde 0,0011M, 0,0022M, 0,0044 M ve 0,0066 M’lık ilaveler denenmiş ve sonuçta 0,0044M ve 0,0066M arasında kıyaslama yapılmasına karar verilmiştir. Tüm deneyler esnasında $CaSO_4$ ’a dönüşüm verimi bu iki değer için %9-13 arası değişmiştir. Finalde ise 0,0066M $MnSO_4$ ile %12 civarında $CaSO_4$ ’a dönüşüm sağlanmıştır. Bu noktada %12 daha fazla verim için maliyeti %50 arttırmak düşünülmesi gereken bir noktadır. Bu konuda yapılan karşılaştırmalı maliyet hesabı Çizelge 4.1’de verilmiştir

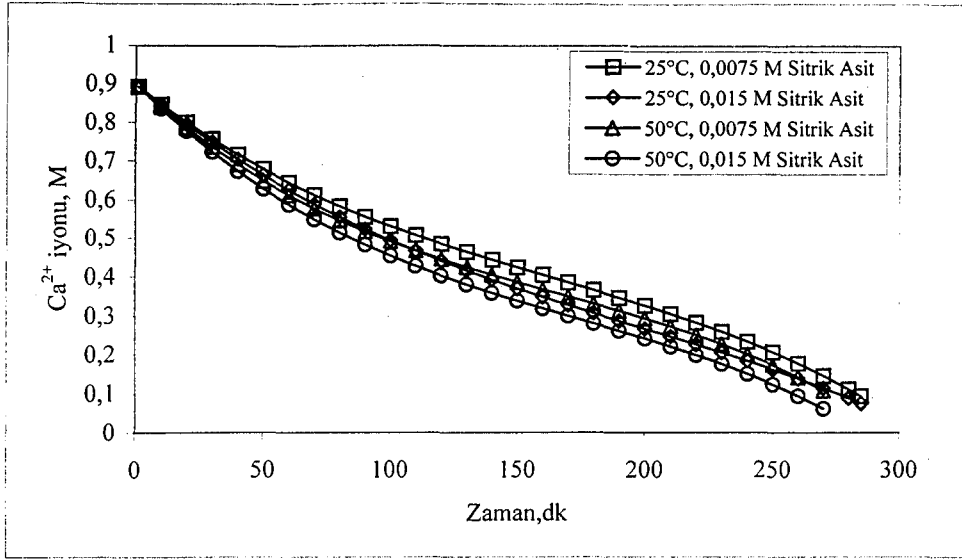
4.1.7.4. Sitrik asidin'ın 25°C ve 50°C'da SO₂ giderimine ve SO₃²⁻'in SO₄'a dönüşümüne etkisi



Şekil 4.75. 25°C ve 50°C'de çeşitli derişimlerde sisteme eklenen Sitrik asidin SO₂ giderim verimine etkisi



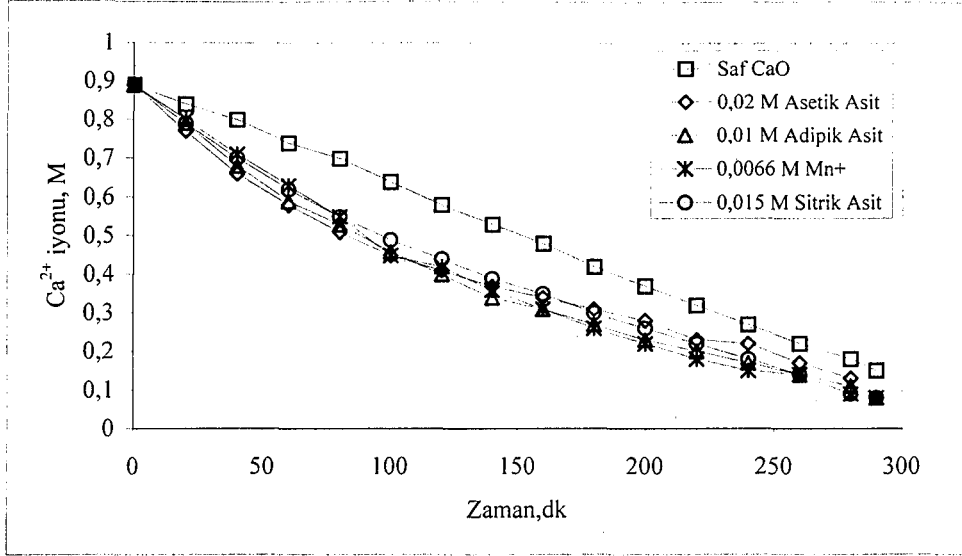
Şekil 4.76. 25°C ve 50°C'de çeşitli derişimlerde sisteme eklenen Sitrik asidin sistem pH'ının değişimine etkisi



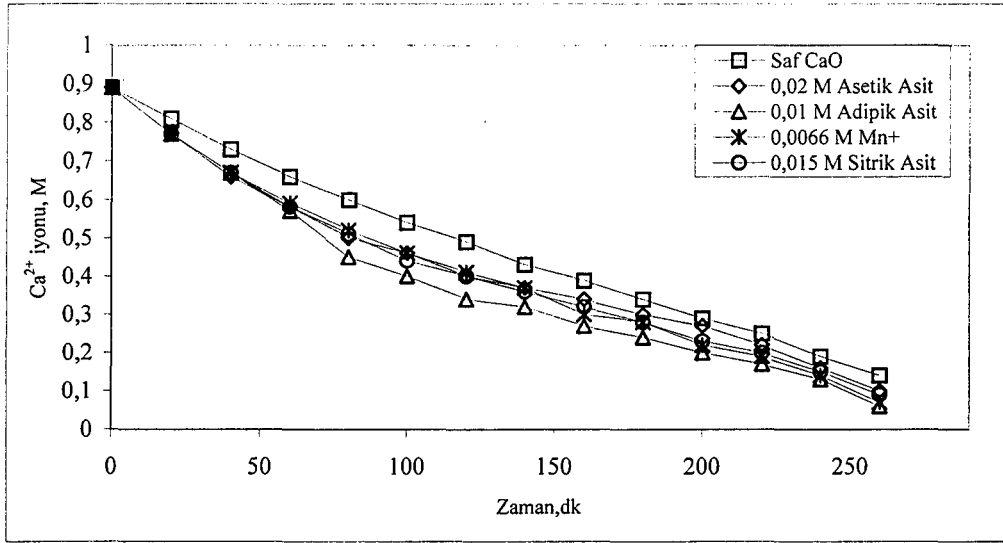
Şekil 4.77. 25°C ve 50°C'de çeşitli derişimlerde sisteme eklenen Sitrik asidin sistemdeki toplam Ca²⁺ değişimine etkisi

Son bileşen olan limon asidi olarak bilinen Sitrik asit, insan ve doğa açısından tamamen zararsızdır. Burada seçilen iki Sitrik asit derişimi 0,0075 M ve 0,015 M arasında CaSO₄'a dönüşüm açısından net bir şekilde %40-42 fark bulunmaktadır. Ucuz ve kolay bulunan bu maddenin 0,015 M kullanılmasında bir sakınca bulunmamaktadır.

Bu dört kimyasal madde ilavesi içinden verimleri en yakın olanları sırası ile 0,02 M Asetik asit, 0,01 M Adipik asit, 0,015 M Sitrik asit ve 0,0066 M MnSO₄'dır. Bunlarla ilgili olarak 25°C ve 50°C sıcaklıktaki karşılaştırma grafikleri Şekil 4.76 ve 4.77'de görülebilir. Ayrıca kimyasal ilavelerin çeşitli derişimlerine bağlı olarak maliyet değerleri ve karşılaştırmaları ise Çizelge 4.1'de verilmiştir.



Şekil 4.78. 25°C'de sisteme eklenen çeşitli derişimlerdeki kimyasalların sistemdeki toplam Ca^{2+} değişimine etkisi



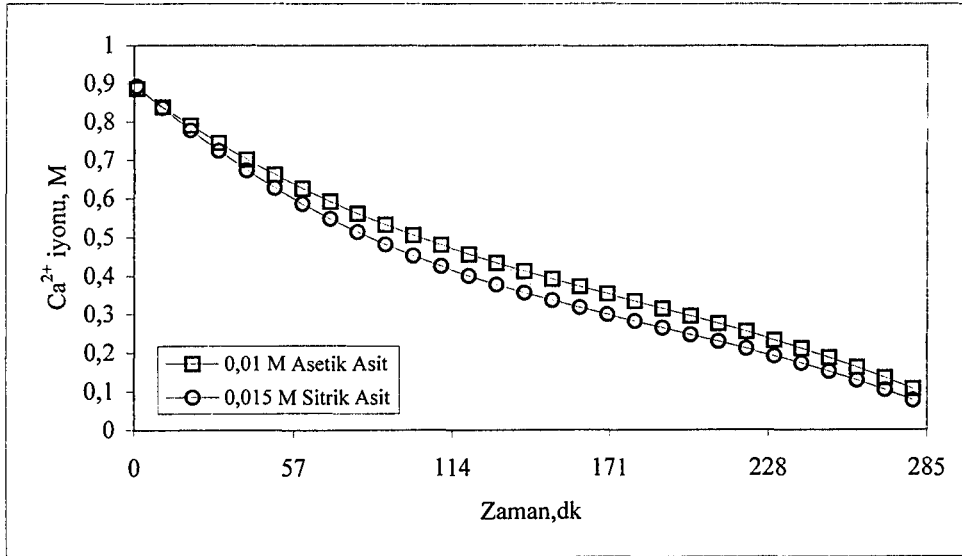
Şekil 4.79. 50°C'de sisteme eklenen çeşitli derişimlerdeki kimyasalların sistemdeki toplam Ca^{2+} değişimine etkisi

4.1.7.5. İlave edilen kimyasalların maliyet analizi

Çizelge 4.1. İlave edilen kimyasalların sistemde kullanılan miktarlarına göre maliyet karşılaştırması

Kimyasal Adı	Derişimler	Birim miktar maliyeti,TL	Sistemde kullanılan miktar	Sisteme olan maliyeti,TL
Asetik Asit (Merck Kalitesi)	001 M (*)	45 milyon/2,5 lt (27\$)	1,73 ml	31140 (0,0188 \$)
	0,02 M		3,46 ml	62280 (0,0377 \$)
Adipik Asit (Merck Kalitesi)	0,01 M (*)	35 milyon / kg (21 \$)	4,38 gr	153300 (0,0929 \$)
	0,05 M		21,9 gr	613200 (0,372 \$)
Mangan sülfat (Merck Kalitesi)	0,0044M(*)	95 milyon/kg (58 \$)	2 gr	190000 (0,115 \$)
	0,0066M		3 gr	285000 (0,0172 \$)
Sitrik Asit (ticari kalite)	0,0075 M	4 milyon/kg (2,5 \$)	4,73 gr	18900 (0,0115 \$)
	0,015 M(*)		9,45gr	37800 (0,023 \$)

(*)= Tercih edilen seçenekler



Şekil 4.80. 50°C’de sisteme eklenen Asetik asit ve Sitrik asidin sistemdeki toplam Ca²⁺ değişimine etkisi

Son olarak bu dört bileşeni maliyet açısından incelediğimizde en ucuz olarak Asidik asit gözükmesine rağmen, ona en yakın madde olan Sitrik Asit, hem doğal olması, kolay temini ve zehirli olmaması açısından avantajları vardır. Ayrıca Asetik asit, uçucu bir madde olduğundan kaybı yüksek olacaktır.

5. SONUÇ ve TARTIŞMALAR

Fosil yakıt kullanımından kaynaklanan SO_2 'nin Ca^{2+} bazlı süspansiyonlarla giderilmesinin incelendiği bu çalışmada, öncelikle yapılan literatür çalışmalarında dolgulu kolon, püskürtmeli kolon ve kabarcıklı kolon olmak üzere üç farklı kolon türü belirlenmiştir. Bunlardan püskürtmeli kolon şu an ticari boyutta kullanılmaktadır. Bu doktora tezi kapsamında kabarcıklı kolon reaktörde çalışılmış ve kabarcıklı kolon reaktörün SO_2 'in Ca^{2+} bazlı süspansiyonlarla gideriminde tercih edilmeme sebeplerinin neler olduğu ve eğer mümkünse bunların muhtemel yollar ile bertaraf edilip edilemeyeceği araştırılmıştır. Sistemde sabit tutulan bileşenler, çözelti hacmi(V) ve çözelti akış hızı(Q_L), değişken parametreler ise, gaz derişimi, gaz akış hızı, etken madde ve bu maddenin ağırlıkça yüzdesi ve sıcaklıktır. Değişken parametreler ile ilgili sonuçlar aşağıdaki şekilde özetlenebilir.

Gaz derişimi: Gaz derişimi çalışmada 4000, 6000, 8000 ve 10000 ppm SO_2 olarak seçilmiştir. Gazın bu derişimlerde seçilmesindeki amaç ise, bu değerlerin öncelikle literatür çalışmalarında en çok incelenen değerler olması ve daha önemlisi de gerçek bir SO_2 giderim tesisine sahip olan Çayırhan Termik Santrali yetkililerinden aldığımız veriler doğrultusunda, SO_2 arıtımına gelen gazın derişiminin 4000-5000 ppm arasında olmasıdır. Yine tesis yetkililerine göre bazı özel durumlarda bu değerler 8000 hatta 10000 ppm'e kadar çıkabilmektedir. Sonuçları Bölüm 4'deki şekillerde gösterilmiştir.

Gaz akış hızı: Gaz akış hızlarının belirlenmesinde yine öncelik evvelki yıllardan yapılan literatür çalışmaların da verilmiş ve özellikle Şekil 4.4 bize bu konuda ışık tutmuştur. Literatür çalışmalarında genelde bu ölçekli sistem çalışmalarında 10-50 lt/dk gaz akış hızının çalışıldığı tespit edilmiştir. Elimizdeki sistem ile en fazla 30 lt/dk gaz akış hızına çıkabileceğimiz görülmüştür. Ve Şekil 4.4 yardımıyla 3 gaz akış bölgesine isabet eden 15, 20, 25 ve 30 lt/dk lık akışlar seçilmiştir. Reaktör çapımız 10 cm olduğundan çalıştığımız 15 lt/dk ($\approx 3,1$ cm/s) homojen, 20 lt/dk ($\approx 4,2$ cm/s) geçiş bölgesi ve 30 lt/dk ($\approx 6,3$ cm/s) ise heterojen akış bölgelerine isabet etmektedir.

Etken madde ve ağırlıkça yüzde: Bu çalışmada etken madde olarak CaO ve CaCO_3 olmak üzere iki katı madde denenmiştir. CaO (sönmemiş kireç) su

ile karıştırıldığında ısı salarak Ca(OH)_2 (sönmüş kireç)'e dönüşmektedir. CaCO_3 'ün daha evvelden de belirtildiği gibi halk dilindeki ismi kireçtaşıdır. Yapılan deneylerde CaO 'ün CaCO_3 'a göre çözünürlüğü daha yüksek olduğundan suda daha kolay Ca^{2+} haline gelmekte ve suda çözünen SO_2 ile HSO_3^- vererek kolayca reaksiyona girmektedir. Şekil 4.1-4.3 bu iki etken maddenin karşılaştırılmasını çok iyi açıklamaktadır. Şekil 4.2'de aynı ağırlıkça yüzdeye sahip iki farklı katıdan CaO nerdeyse CaCO_3 'dan 2 kat daha fazla SO_2 tutmaktadır. Ayrıca Şekil 4.3'ten CaO 'ün, CaCO_3 'a göre yarı derişime sahip olmasına rağmen nerdeyse aynı miktarda SO_2 tuttuğu görülmektedir.

Sıcaklık: İlk çalışmalar ideal şartlar olan $25\text{ }^\circ\text{C}$ ve 1 atm 'de gerçekleştirilmiş, ikinci tur çalışmalar ise literatürde verilen $50\text{ }^\circ\text{C}$ 'de yapılmıştır. Yüksek sıcaklığın SO_2 giderim verimi üzerinde %9-11 arasında azalmaya neden olduğu Bölüm 4'deki tüm SO_2 giderim verimi grafiklerinden görülebilmektedir.

Katalizör ve kimyasal madde ilavesi: CaCO_3 veya Ca(OH)_2 ile SO_2 absorpsiyonu çalışmalarında oluşan en önemli problemde Denklem 2.3 ile başlayan reaksiyon zincirinde Denklem 2.5'teki reaksiyonda oluşan CaSO_3^{-2} sistemde yeterince oksijen olmadığından Denklem 2.6 gerçekleşemez. Bu yüzden sistemdeki CaSO_3 'de CaSO_4 'a dönüşemediğinden oluşan CaSO_3 yeraltı suyuna karışıp çevre kirliliğine yol açar. Bunu önlemek amacıyla ortama MnSO_4 ilavesiyle bu oluşamayan basamağın meydana gelmesi ve CaSO_4 'a dönüşümün tam olması sağlanmıştır. Ayrıca sistemdeki SO_2 absorpsiyon veriminin artırılması için ortama Asetik Asit, Adipik Asit ve Sitrik Asit eklenmiştir. Söz konusu bu asitlerin Ca(OH)_2 süspansiyonlarıyla oluşturdukları tampon çözeltiler biraz daha uzun sürelerde SO_2 absorpsiyonuna neden olmuştur. Bunun yanında sistemde MnSO_4 gibi oksitleme etkisi göstermiş ve dönüşemeyen CaSO_3 'lerin CaSO_4 'a dönüşmesini hızlandırmıştır. Ortama eklenen söz konusu bu katalizör ve organik asitler pahalı kimyasal maddelerdir. Bu nedenle SO_2 giderici sisteme maddi külfet getirecek olan bu dört maddeden en uygununun belirlenmesi gerekmiştir. Bu amaçla her madde için literatürde verilen değerlere bakılarak seçilen ikişer derişim için deneyler yapılmış ve bu deneyler sonucunda en uygun ilavenin $0,015\text{ M}$ Sitrik asit olduğuna karar verilmiştir.

6. KAYNAKLAR

1. Anonim, *2000'li Yillara Doğru Çevre* T.C. Çevre Bakanlığı (1991).
2. İncecik, S., *Hava Kirliliği*, İ.T.Ü. Uçak ve Uzay Bilimleri Fakültesi, Meteoroloji Mühendisliği Bölümü (1994).
3. Kaytakoğlu, S., Var, F., Öcal, S.E., Akyalçın, L., Sünel, F. ve Adar, N., *Fosil Yakıt Kullanımından Kaynaklanan SO₂ Emisyonunu Giderici Yöntemlerin Karşılaştırılması*, Anadolu Üniversitesi Araştırma Fonu Projesi Sonuç Raporu, Eskişehir (1997).
4. Manahan, S.E., *Environmental Chemistry*, 6th Edition, Boca Baton, Lewis Publishers (1994).
5. Peavy, H.S. ve Donald, R. ve Tchobanoglous, G., *Environmental Engineering*, Mc Graw-Hill International Editions (1985).
6. Ediz, İ.G., Korkmaz, M. ve Bentli, İ., *Hava Kirliliği Nedenleri-Kömür Kullanımının Hava Kirliliğine Etkisi*, Kütahya'da Hava Kirliliği Nedenleri ve Çözüm Yolları Konferansı (1998).
7. Anonim, *Hava Kalitesinin Korunması Yönetmeliği*, 2 Kasım 1986, Sayı: 19269 (1986)
8. Pehlivan, D. ve Peker, İ., *Kömürden Piritik Kükürt Giderilmesi*, Isı Bilimi ve Tekniği Dergisi, **12 (1)**, 25-28 (1989).
9. Doğu, G., Ölmez, G. ve Doğu, T., *Püskürtmeli Kurutucuda Kükürtdioksit Tutulması Yanma ve Hava Kirliliği Kontrolü 1. Ulusal Sempozyumu*, Bildiriler Kitabı (Ed. G.Doğu, B. Z. Uysal, M. Çulfaz), Ankara, 10-12 Haziran, 296-321 (1991b).
10. Durmaz, A., *Türkiye'nin Enerji Altyapısı ve Hava Kirliliği*, Uluslararası Yanmadan Kaynaklanan Hava Kirliliğinin Kontrolü Sempozyumu, Bildiriler Kitabı (Ed. A. Durmaz, Y. Ercan), Ankara, 13-25 Eylül, 36-44 (1987).
11. Selçuk, N. ve Somer, T.G, *Baca Gazlarından Kükürtdioksiti Giderme Yöntemleri*, Isı Bilimi ve Tekniği Dergisi, **10 (2)**, 35-40 (1987).
12. Baumbach, G., *Air Quality Control*, Springer Verlag, Almanya (1996).
13. Boscak, V., *SO₂ and NO_x Removal From Flue Gases of Coal Burning Utilities*, Uluslararası Yanmadan Kaynaklanan Hava Kirliliğinin Kontrolü Sempozyumu Bildiriler Kitabı (Ed. A. Durmaz, Y. Ercan), Ankara, 13-25

- Eylül, 197-234 (1987).
14. Doğu, G., Ercan, Y., Durmaz, A. ve Çulfaz, M., *Baca Gazı Desülfürizasyon Proseslerinin Genel Değerlendirilmesi*, Yanma ve Hava Kirliliği Kontrolü 1. Ulusal Sempozyumu Bildiriler Kitabı (Ed. G. Doğu, B. Z. Uysal, M. Çulfaz), Ankara, 10-12 Haziran, 228-254 (1991a).
 15. Müezzinoğlu, A., *Hava Kirliliğinin Kontrolü ve Esasları*, Dokuz Eylül Üniversitesi Yayınları (1987).
 16. Snow, J.H.M., Longwell, J.P. ve Sarofim, A.F., *Direct Sulfation of Calcium Carbonate*, Ind. Eng. Chem. Res., **27**, 268-273 (1988).
 17. Astarita, G., *Mass transfer with chemical reaction*, Elsevier, Amsterdam (1967).
 18. Sherwood, T. K., Pigford, R. L. ve Wilke, C. R., *Mass transfer (Chemical Engineering Series)*, Mc Graw-hill, Newyork (1975).
 19. Danckwerts, P. V., *Gas-liquid reactions*, Mc Graw-Hill, New York (1970).
 20. Carberry, J. J., *Chemical and catalytic reaction engineering*, Mc Graw-Hill, New York (1976).
 21. Alpay, E., *Kütle aktarımı*, Ege Üniversitesi Basımevi, İzmir (1984).
 22. Whitman, W. G., Chem. Met. Engineering., **29** (1923).
 23. Charpentier, J. C., *Advances in chemical engineering*, Vol 2, Academic Press, New York (1981).
 24. Higbie, R., Transaction American Institution of Chemical Engineering Journal, **31** (1935).
 25. Bird, R. B., Steward, W. E. ve Lightfoot, E. N., *Transport phenomena*, John Wiley & Sons, New York (1960).
 26. Levenspiel, O., *Chemical reaction engineering*, John Wiley & Sons, 2nd Edition (1972).
 27. Doraiswamy, L. K. ve Sharma, M. M. *Heterogeneous Reactions, Analysis, Examples and Reactor Design*, John Wiley & Sons, New York (1984).
 28. Ramachandran , P. A. ve Sharma, M. M., *Absorption with fast reaction in a slurry containing sparingly soluble fine particles*, Chem. Eng. Sci, **24**, 1681-1686 (1969).

29. Juvekar, V. A. ve Sharma, M. M., *Absorption of CO₂ in a suspension of lime*, Chem. Eng. Sci., **28**, 825-837 (1973).
30. Hikita, H. ve Asai, S., *Gas absorption with (m,n)-th order irreversible chemical reaction*, Kayaku Kagaku (Abridged Edition), **2**, 1 (1964).
31. Uchida, S., Koide, K. ve Shindo, M., *Gas absorption with fast reaction into a slurry containing fine particles*, Chem. Eng. Sci., **30**, 644-646 (1975).
32. Uchida, S. ve Wen, C. Y., *Rate of gas absorption into a slurry accompanied by instantaneous reaction*, Chem. Eng. Sci., **32**, 1277-1281 (1977).
33. Uchida, S., Koide, K. ve Wen, C. Y., *Gas absorption with fast reaction into a slurry: case of fast gas absorption rate compared with solid dissolution rate*, Chem. Eng. Sci., **32**, 447-448 (1977).
34. Wilke, C. R. ve Chang, P., *AIChE Journal*, **1**, 2, 264-270 (1955).
35. Gilliland, E. R., *Ind. Eng. Chem.*, **6**, 681-685 (1934).
36. Onda, K., Sada, E., Kobayashi, T., *J. Chem. Eng. Jap.*, **3**, 18-24 (1970a).
37. Onda, K., Sada, E., Kobayashi, T., *J. Chem. Eng. Jap.*, **3**, 18-24 (1970b).
38. Takeuchi, H., Ando, M. ve Kizawa, N., *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, **17**, 389 (1978)
39. Sada, E., Kumazawa, H., Kudo, I. ve Kondo, T., *Absorption of lean NO_x in aqueous solutions of NaClO₂ and NaOH*, *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.*, **18**, 275-278 (1979a).
40. Sada, E., Kumazawa, H., Kudo, I. ve Kondo, T., *Absorption of lean NO in aqueous solutions of Ca(OH)₂ with NaClO₂ or Mg(OH)₂ with NaClO₂*, *Chem. Eng. Sci.*, **34**, 719-724 (1979b).
41. Sada, E., Kumazawa, H. ve Butt, M. A., *Single and simultaneous absorptions of lean SO₂ and NO₂ into aqueous slurries of Ca(OH)₂ or Mg(OH)₂ particles*, *J. Chem. Eng. Japan.*, **12**, 2, 111-117 (1979c).
42. Teramoto, M., Ikeda, M. ve Teranashi, H., *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **2**, 637 (1977).
43. Ratcliff, G. A. ve Holdcroft, J. G., *Transt. Inst. Chem. Eng.*, **41**, 315-319 (1963).

44. Uchida, S., Moriguchi, H., Maejima, K. K. ve Kageyama, S., *Absorption of Sulfur Dioxide into Limestone Slurry in a Stirred Tank Reactor*, Can. J. Chem. Eng., **66**, 696- 697 (1978).
45. Pasiuk-Bronikowska, W. ve Zaijka, J., *Oxygen Absorption in Aqueous Sulfur Dioxide Solutions*, Chem. Eng. Sci., **40**, 1567-1572 (1985).
46. Pasiuk-Bronikowska, W. ve Zaijka, J., *Kinetics of Aqueous SO₂ Oxidation at The Different Rate Controlling Steps*, Chem. Eng. Sci., **44**, 915-920 (1989).
47. Pasiuk-Bronikowska, W. ve Rudziski, J., *Absorption of SO₂ into Aqueous Systems*, Chem. Eng. Sci., **46**, 2281-2291 (1991).
48. Yagi, H. ve Hikita, H., *Gas Absorption into a Slurry Accompanied by Chemical Reaction with Solute from Sparing Soluble Particles*, Chem. Eng. J., **36**, 169-174 (1987).
49. Yagi, H., Okamoto, K., Naka, K. ve Hikita, *Chemical Absorption of CO₂ and SO₂ into Ca(OH)₂ Slurry*, Chem. Eng. Commun., **26**, 1-9 (1984)
50. Linek, V., ve Vacek, V. *Chemical Engineering use of Catalyzed Sulfite Oxidation Kinetics for The Determination of Mass Transfer Characteristics of Gas-Liquid Contactors*, Chem. Eng. Sci., **36**, 1747-1768 (1981).
51. Delplancq, E., Casti, P. ve Vanderschuren, J., *Kinetics of Oxidation of Calcium Sulphite Slurries in Aerated Stirred Tank Reactors*, Trans I ChemE, **70**, 291-294 (1992).
52. Govorov, V. V. ve Glaskii, A. V. ve Torocheshnikov, N. S., Zh. Prikl. Khim., **50**, 990-994 (1977).
53. Hujuler, K ve Dam-Johansen, K., *Wet Oxidation of Residual Product from Spray Absorption of SulphurDioxide*, Chem. Eng. Sci., **49** 4515-4521.
54. Deckwer, W. *Bubble Column Reactors*, John Wiley & Sons (1992).
55. Ercan, T., *Termik Santrallar ve Çevre Sorunları*, Enerji Dünyası, Eylül Sayısı, 21-25 (1996).
56. Anonim, *Türkiye Elektrik Kurumu, Çayırhan Termik Santrali, Baca Gazı Kükürt Arıtma Tesisi Broşürü* (1992).
57. Hikita, H., Asai, S. ve Nose, H., *Absorption of Sulfur Dioxide into Water*, AIChE Journal, **24(1)**, 147-149 (1978).

58. Calderbank, P. H. ve Moo-Young, M. B., *Chem. Eng. Sci.* **16**, 39 (1961).
59. Hughmark, G. A., *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.*, **6**, 218 (1967).
60. Akita, K. ve Yoshida, F., *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.*, **13**, 84 (1974).
61. Sada, E., Kumazawa, ve Butt, M.A., *Single and Simultaneous Absorption of Lean SO₂ and NO₂ into Aqueous Slurries of Ca(OH)₂ or Mg(OH)₂ Particles*, *J. Chem. Eng.*, **12**, 111-117 (1979).
62. Sada, E., Kumazawa, H., Sawada, Y. ve Hashizume, I., *Kinetics of Absorptions of Lean Sulphur-dioxide into Aqueous Slurries of Calcium Carbonate and Magnesium Hydroxide*, *Chem. Eng. Sci.*, **36**, 149-155 (1981a).
63. Sada, E., Kumazawa, H., Hashizume, I. ve Kimishina, M., *Desulphurization by Limestone Slurry with Added Magnesium Sulphate*, *Chem. Eng. J.*, **22**, 133-141 (1981b).
64. Uchida, S. ve Ariga, O., *Absorption of Sulphur Dioxide into Limestone Slurry in a Stirred Tank*, *Chem. Eng. J.*, **63**, 778-783 (1985).
65. Lancia, A., Musmarra, D. ve Pepe, F., *Modeling of SO₂ Absorption into Limestone Suspensions*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 197-203 (1997).
66. Olausson, S., Wallin, M., ve Bjerle, I., *A model for the absorption of sulfur dioxide into a limestone slurry*, *Chem. Eng. J.*, **51**, 99-108 (1993).
67. Ruhland, F., Kind, R. ve Weiss, S., *The Kinetics of the Absorption of sulfur dioxide in calcium hydroxide suspensions*, *Chem. Eng. Sci.*, **46,4**, 939-947 (1991).
68. Bengtsson, S. ve Bjerles, I., *Catalytic oxidation of sulphite in diluted aqueous solutions*, *Chem. Eng. Sci.*, **30**, 1429-1435 (1975).
69. Hjuler, K. ve Dam-Johansen, K., *Wet Oxidation of Residual Product from Spray Absorption of Sulfur Dioxide*, *Chem. Eng. Sci.*, **49**, 4515-4521 (1994).
70. Delplancq, E., Casti, P. ve Vanderschuren, J., *Kinetics of Oxidation of Calcium Sulphite Slurries in Aerated Stirred Tank Reactors*, *Trans IChemE*, **70**, 291-294 (1992).
71. Anonim, *Binos IR, VIS ve UV ölçüm prensipli cihazların kullanım klavuzu*, Leybold-Hereaus GmbH, Hanau, BRD (1987).

72. Ar, İ., Doğu, G., Saraçoğlu, N. ve Doğu, T., *Kireçtaşlarının Kükürt Dioksit Tutma Kapasitelerinin Karakterizasyonu*, Yanma ve Hava Kirliliği Kontrolü I. Ulusal Sempozyumu 276-295, Ankara (1991).
73. Banchemo, J.T. ve Bodger, W.L., (Çev. İhsan Çataltaş), *Kimya Mühendisliğine Giriş*, İnkılap Yayınevi (1973).
74. Barton, P. ve Vanatham, I., *Kinetics of Limestone Neutralisation of Acid Waters*, Environ. Sci. Technol., **10** (3), 262-266 (1976).
75. Botton, R., Cosserrat, D. ve Charpentier, J. C., *Mass Transfer Columns Operating at High Gas Throughputs*, Chem. Eng. J, **20**, 87-94 (1980).
76. Boyacıoğlu, H. ve Müezzinoğlu, A., *Hava Kirlenmesi ve Kontrolünde Desülfürizasyon*, Türkiye'de Çevre Kirlenmesi Öncelikleri Sempozyumu, III Bildiriler Kitabı, Cilt 1, 406-415, Kocaeli, Kasım (1999).
77. Bravo, V. R. ve Camacho, F. R., *The Influence of Temperatures and the Concentration of $MnSO_4$ on the Simultaneous Absorption and Reaction of Mixtures of SO_2 and O_2* , The Can. J. Chem. Eng, **74**, 104-109 (1996).
78. Breusch, F.L. ve Ulusoy, E., *Genel ve Anorganik Kimya*, İstanbul Üniversitesi yayınları, No: 1558 (1981).
79. Brogren, C., ve Karlsson, H. T., *A Model for Prediction of Limestone Dissolution in Wet Flue Gas Desulfurization Applications*, Ind. Eng. Chem. Res., **36**, 3889-3897 (1997).
80. Chang, C. ve Rochelle, G. T., *SO_2 Absorption in NaOH and Na_2SO_3 Aqueous Solutions*, Ind. Eng. Chem. Fundam., **24**, 7-11 (1985).
81. Dutta, B. K., Basu, R. K., Pandit, A. ve Parthasarathi, R., *Absorption of SO_2 in Citric Acid-Sodium Citrate Buffer Solution*, Ind. Eng. Chem. Res., **26**(7), 1291-1296 (1987).
82. EPRI Report, 3268-3277 (1989).
83. Fleischer, C., Becker, S. ve Gerhart, E., *Detailed Modeling of the Chemisorption of CO_2 into NaOH in a Bubble Column*, Chem. Eng. Sci, **51**(10), 1715-1724 (1996).
84. Gage, C. L. ve Rochelle, G. T. , *Limestone Dissolution in Flue Gas Scrubbing: Effect of Sulfite*, J. Air. Waste. Manag., **42**, 926-935 (1992).

85. Henry, J. G. ve Heinke, G.W., *Environmental Science and Engineering*, Second Edition, Prentice Hall International Editions, New Jersey (1996).
86. Hikita, H., Asai, S. ve Tsuji, T., *Absorption of Sulfur Dioxide into Aqueous Sodium Hydroxide and Sodium Sulfite Solutions*, *AIChE Journal*, **23(4)**, 538-544 (1977).
87. Hikita, H., Asai, S., Tanigawa, K. ve Segawa, K., *The Volumetric Liquid-Phase Mass Transfer Coefficient in Bubble Columns*, *Chem. Eng. J.*, **22**, 61-69 (1981).
88. Huss, A., Lim, P. K. ve Eckert, C. A., *Oxidation of Aqueous Sulfur Dioxide I. Homogenous Manganese (II) and Iron (II) Catalysis at Low pH*, *J. Phys. Chem.*, **86** 4224-4228 (1982).
89. Irabien, A., Cortabitarte, F. ve Ortiz, M. I., *Kinetics of Flue Gas Desulfurization at Low Temperatures: Nonideal Surface Adsorption Model*, *Chem. Eng. Sci.*, **47 (7)**, 1533-1543 (1992).
90. Kawase, Y., Halard, B. and Moo-Young, M., *Theoretical Predictions of Volumetric Mass Transfer Coefficients in Bubble Columns for Newtonian and Non-Newtonian Fluids*, *Chem. Eng. Sci.*, **42(7)**, 1609-1617 (1987).
91. Kıncay, O. ve Temir, G., *Duman Gazlarından SO₂ ve NO_x'lerin Birlikte Temizlenmesi*, Yanma ve Hava Kirliliği Kontrolü 1. Ulusal Sempozyumu, Bildiriler Kitabı (Ed. G. Doğu, B. Z. Uysal, M. Çulfaz), Ankara, 10-12 Haziran, 322-335 (1991).
92. Lancia, A., Musmarra, D., Pepe, F. ve Volpicelli, G., *SO₂ Absorption in a Bubbling Reactor Using Limestone Suspensions*, *Chem. Eng. Sci.*, **49(24a)**, 4523-4532 (1994).
93. Mangartz, K. H. ve Pilhofer, T. H., *Interpretation of Mass Transfer Measurements in Bubble Columns Considering Dispersion of Both Phases*, *Chem. Eng. Sci.*, **36**, 1069-1077 (1981).
94. Nevers, N., *Air Pollution Control Engineering*, McGrawHill Chemical Engineering Series, New York (1995).
95. Newton, G.H., Kramlich, J. ve Poyne, R., *Modeling the SO₂-Slurry Droplet Reaction*, *AIChE Journal*, **36 (12)**, 1533-1872 (1990).

96. Ouyoung, P. K., Chang, H. N. ve Moo-Young, M., *Determination of Gas-Liquid Mass Transfer Coefficient in a Bubble Column by an Eigenvalue Method*, Chem. Eng. Sci, **43(4)**, 821-827 (1988).
97. Öztürk, M., *Baca Gazında SO₂ Arıtımı*, Yanma ve Hava Kirliliği Kontrolü II. Ulusal Sempozyumu ve Hava Kalitesinin Kontrolünde Ulusal Hedef ve Stratejiler, Yöresel ve Sektörel Uygulamalar Paneli, 377-384, Eskişehir, Eylül (1993).
98. Sada, E., Kumazawa, H., Hashizume, I. ve Kamishima, M., *Desulfurization by Limestone Slurry with Added Magnesium Sulfate*, Chem. Eng. J, **22**, 133-141 (1981).
99. Sada, E., Kumazawa, H. ve Lee, C. H. *Chemical Absorption in a Bubble Column Loading Concentrated Slurry*, Chem. Eng. Sci, **38(12)**, 2047-2051 (1983).
100. Sada, E., Kumazawa, H. ve Lee, C. H., *Chemical Absorption into Concentrated Slurry*, Chem. Eng. Sci, **39(1)**, 117-120 (1984).
101. Sada, E., Kumazawa, H., Lee, C. H. ve Iguchi, T., *Gaz Holdup and Mass Transfer Characteristics in a Three-Phase Bubble Column*, Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev, **25**, 472-476 (1986).
102. Sada, E., Kumazawa, H., Lee, C. H. ve Narukawa, H., *Gaz-Liquid Interfacial Area and Liquid Side Mass Transfer Coefficients in a Slurry Bubble Column*, Ind. Eng. Chem. Res., **26**, 112-116 (1987).
103. Sada, E., Kumazawa, H. ve Yoshika, Y., *Simultaneous Removal of NO and SO₂ by Absorption into Aqueous Mixed Solutions*, AIChE Journal, **34(7)**, 1215-1220 (1988).
104. Schumpe, A., Saxena, K. ve Fang, L. K., *Gaz/Liquid Mass Transfer in a Slurry Bubble Column*, Chem. Eng. Sci., **42(7)**, 1787-1796 (1987).
105. Selçuk, N., Eroğlu, İ., Atamer, S. ve Tartan, M., *Kireçtaşının Kükürt Tutma Özelliklerinin Akışkan Yataklı Yakıcıda Belirlenmesi*, Isı Bilimi ve Tekniği Dergisi, **14 (2)**, 29-34 (1991).

106. Shioya, S. ve Dunn, I. J., *A Dynamic Oxygen Transfer Coefficient Measurement Method for Column Reactors*, Chem. Eng. Sci., **33**, 1529-1534 (1978).
107. Slack, A. V., *Sulfur Dioxide Removal from Waste Gases*, Noyes Data Corporation, USA (1971).
108. Ukawa, N., Okino, S., Oshima, M. ve Oishi, T., *Effects of Salt on Limestone Dissolution Rate in Wet Limestone Flue Gas Desulfurization*, Journal of Chemical Engineering of Japan, **26(1)**, 112-113.
109. Wentzler, T. E. ve Aplan, F. F., *Kinetics of Limestone Dissolution by Acid Waste Waters*, Environ. Control Proc. Symp., AIME (1972).

EK-A

TÜRKİYE'DEKİ TERMİK SANTRALLER VE ÇEVRE SORUNLARI

Bilindiği gibi elektrik santralleri, diğer enerji türlerini (termik, nükleer, hidrolik, jeotermal, güneş, rüzgar, gelgit, v.b.) elektrik enerjisine dönüştürmek amacıyla bir araya getirilmiş donanımlardan oluşan işletmelerdir. Çağımızda güçlü sınıai donanımların çoğunluğu, hidrolik ve termik (klasik ve nükleer) santrallerden oluşmaktadır. Türü ne olursa olsun, her elektrik santrali, hareketlendirici bir aygıt, bir alternatör ve bir dönüştürme istasyonundan oluşmaktadır. Dönüştürme istasyonu, alternatörün ürettiği gerilimi, ulusal veya uluslararası şebekenin besleme hatları için uygun bir değere yükseltir.

Ülkemiz enerji gereksiniminin önemli bir bölümünü karşılayan ve Türkiye Elektrik Üretim İletim A.Ş. (T.E.A.Ş.) tarafından işletilen termik santraller, fuel-oil, taşkömürü, linyit, motorin, jeotermal, doğalgaz türünde enerji kaynağı kullanmakta olup, sayıları 30'u aşmaktadır (Çizelge Ek A.1). Ayrıca özel sektöre ait fuel oil kullanan Mersin Termik santrali ile, kamu ve özel kuruluşlar tarafından sadece kendi tesisleri için elektrik enerjisi üreten diğer termik santraller de bulunmaktadır. Toplam elektrik üretimi baz alındığında linyite dayalı termik santrallerin payı giderek artmaktadır.

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

Ülkemizde enerjiye bağlı hava kirliliği, düşük kalorili linyitlerin yakılması sonucu oluşan gaz ve partikül şeklindeki maddelerin atmosfere karışmasından

kaynaklanmaktadır. Atmosfere deşarj edilen baca gazları, yanma sonucu oluşan SO₂, CO₂, CO, NO_x gibi gaz bileşenleri, uçucu organik bileşikleri (VOC) ve CH₄ v.b. gazlar ile partikül maddeleri içermektedir. Ayrıca yanma sonucu oluşan külde kadmiyum, civa, kurşun, arsenik v.b. ağır metallerin ve bazı radyoaktif maddelerin bulunması ayrı bir çevre kirliliğine neden olmaktadır.

Çizelge Ek A.1. 1994 Yılı itibariyle işletmedeki TEAŞ termik santralleri [54]

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

Linyitlerin düşük kaliteli olması sonucu termik santrallerin çevre hava kalitesine olumsuz etkisinin azaltılması için, deşarj edilen kirleticilerin atmosfere salınmadan önce kontrol sistemlerinin uygulanması çok önemlidir. Ülkemizdeki elektrik üretiminin yaklaşık % 60'ının termik santrallerden elde edildiği gözönüne alınır ve linyitlerimizin kükürt ve kül içeriklerinde yüksek olduğu hatırlanırsa, büyük miktarda linyit kömürü kullanan termik santrallerin kirletici emisyonları da

bir hayli yüksek olmakta ve çevreye verdikleri zarar da emisyon miktarlarıyla doğru orantılı olarak artmaktadır.

Ülkemizdeki linyit kullanan termik santrallerin teknik özellikleri ve kullanılan linyit kömürünün özellikleri Çizelge Ek A-2’de gösterilmiştir . Toplam kurulu gücü 5700 MW’ı aşan bu santrallerde kullanılan linyitlerin ısı değerleri 1300-3900 kcal/kg, kül oranı % 15,3-42,4, kükürt oranı ise % 1,4-4,65 arasında değişmektedir. Bu değişimler, termik santrallerin buldukları bölgedeki linyit yataklarının farklı oluşundan kaynaklanmaktadır.

Çizelge Ek A.2. Linyitle çalışan termik santrallerin üretim ve yakıt özellikleri [54]

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

Toz kömür yakan tüm termik santrallerde toz kontrol sistemleri olarak elektrostatik filtreler kullanılmaktadır. Bu filtrelerin toz tutma verimleri ise % 98-99,6 arasında değişmektedir. Mevcut termik santrallerden sadece Çayırhan ve Yatağan’da kükürt dioksit kontrol sistemi mevcuttur. Bu tesisin SO₂ giderme veriminin % 95 civarında olduğu belirtilmektedir [55].

Ülkemizdeki linyit yakan termik santrallerden atmosfere deşarj edilen partikül madde, SO₂, NO_x, CO, VOC ve CH₄ emisyonları incelenmiştir ve bu çalışma sonucunda ilgili bileşenlere ait teorik olarak hesaplanan emisyon miktarları Çizelge Ek A-3’de verilmiştir.

Çizelge Ek A-3’de verilen termik santrallerin toplam toz emisyonları 7,7 ton/saat, kükürt dioksit 213,8 ton/saat, azot oksitler 48,5 ton/saat, karbon

monoksit 2,4 ton/saat, uçucu hidrokarbon bileşikleri 0,3 ton/saat ve metan emisyonları ise 0,12 ton/saat olarak hesaplanmıştır [54].

Çizelge Ek A.3. Linyitle çalışan termik santrallerin kirletici emisyonları (kg/saat) [54]

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

Bu değerler H.K.K.Y.'deki (Bkz. Bölüm 2.1.2) sınır değerlerle karşılaştırıldıklarında toz kontrolü açısından mevcut sistemlerin bir çoğunun yetersiz ve SO₂ giderim sistemlerinin ise kesinlikle gerekli olduğu ortaya çıkmaktadır. Yine Çizelge Ek A.3'de verilen 15 tesisin 8'inde toz emisyonlarının, tümünde ise SO₂ ve NO_x emisyonlarının sınır değerleri aştığı görülmektedir. Karbon monoksit ve diğer bileşen emisyonları ise sınır değerlerinin altında kalmaktadır.

Kirleticilerden sadece toz ve kükürt dioksit miktarları doğrudan yakıt özelliğine bağlıdır. Diğer kirleticilerin miktarları ise yakıt özelliği ile yakma teknolojisine ve yanma koşullarına göre değişmektedir. Literatürde de belirtildiği gibi azot oksitlerin emisyonunun azaltılması yanma kontrolü ile kısmen mümkün olmaktadır. Başlangıçta, termik santrallerin çevreye verdikleri zararlarının belirlenmek istenmesi ve böylece bu konunun gündeme getirilerek tartışılmaya başlanması ile birlikte kirlilik kontrol teknolojilerinin uygulanması yerine, mevcut santrallerin bacalarının yükseltmeleri yeterli önlem olarak görülmüştür. Örneğin, önceleri Kemerköy'de 150 metre olan maksimum baca yüksekliği, 300 metreye kadar arttırılmıştır. Ancak baca yüksekliklerinin arttırılması, kirleticilerin

meteorolojik olaylara bağlı olarak daha uzak bölgelere taşınmasına ve dolayısıyla tesis yakınındaki kirletici bileşen değerlerinin kısmen azalmasına katkıda bulunmaktadır. Sorunun tam anlamıyla çözülebilmesi için elektrostatik filtre ve SO₂ giderim sistemlerinin bu tip işletmelerde mutlaka olması ve verimli şekilde işletilmesi gerekmektedir.

Son yıllarda ülkemizde bazı kuruluşlar ve örgütler tarafından nükleer enerji santrallerine karşı başlatılan akım ve eylemlerle birlikte termik santrallere karşı da çeşitli gösteriler yapılmakta, toplantılar ve yürüyüşler düzenlenmekte ve bölge idare mahkemelerine işletmelerin faaliyetlerinin durdurularak, kapatılmaları konusunda başvurularda bulunmaktadır. Örneğin Orhaneli termik santrali aylardır mahkeme kararı ile çalışmamakta ve trilyonları bulan maliyetle uzun yıllarda oluşturulan bu santral çürümektedir. Ayrıca Temmuz 1996 sonunda, Aydın İli İdare Mahkemesi, İzmir Çevre Hareketi avukatlarının başvurusu üzerine Muğla il sınırları içerisinde bulunan Yatağan, Yeniköy ve Gökova termik santrallerinde kükürdioksit giderici tesislerin kurulması yerine sözkonusu bu tesislerin kapatılmasına karar vermiştir. Sorunun gerçek çözümünün bu termik santralleri kapatmak olmadığı anlaşıldığından ve ülkemizde elektrik enerjisi açığı olduğu bilindiğinden bu karar uygulanamamıştır.

EK-B

KÜKÜRTDİOKSİT'İN SUDAKİ ABSORPSİYONU

Kükürtdioksit'in sudaki absorpsiyonu, kimya endüstrisinde oldukça önemli bir proses olup, özellikle SO₂'nin sudaki absorpsiyon hızının belirlenmesine yönelik olarak çok sayıda deneysel çalışma literatürde yayınlanmıştır. Buna rağmen, sınırlı sayıdaki çalışmada kükürt dioksitin hidrolizlenme reaksiyonları kimyasal absorpsiyon teorisi gözönüne alınarak incelenmiştir. Bu kapsamda, aşağıda kükürtdioksit-su sisteminin absorpsiyon mekanizması kimyasal absorpsiyon teorileri esas alınarak açıklanmıştır [56].

Ek-B.1. Kimyasal Absorpsiyon Mekanizması

Kükürtdioksit suda absorplandığında, sıvı fazda aşağıdaki hidroliz reaksiyonu oluşur.



Bu reaksiyonun denge sabiti K, sonsuz seyreltik koşullarda ve 25 °C'de

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{HSO}_3^-]}{[\text{SO}_2]} = 1,7 * 10^{-2} \text{ gmol/l} \quad (\text{Ek-B.2})$$

şeklindedir. Eşitlik Ek-B.1 ile verilen reaksiyon çok hızlı olup, ileri reaksiyon hızı sabiti 20 °C'de 3,4 10⁶ s⁻¹ dir. Bu durumda kükürt dioksitin sudaki absorpsiyonu A ⇌ E + F şeklinde ani tersinir reaksiyonla aynı anda meydana gelen absorpsiyon işlemi olarak kabul edilebilir [56].

Penetrasyon modeli temel alındığında, bütün maddelerin sıvı fazdaki difüzyonunu tanımlayan diferansiyel eşitlikler ve eşitliklerin çözümü için başlangıç ve sınır koşulları aşağıda verilmiştir.

$$D_A \frac{\partial^2 A}{\partial x^2} + D_A \frac{\partial^2 E}{\partial x^2} = 0 \quad (\text{Ek-B.3})$$

$$D_A \frac{\partial^2 A}{\partial x^2} + D_A \frac{\partial^2 F}{\partial x^2} = 0 \quad (\text{Ek-B.4})$$

$$t = 0, \quad x > 0; \quad A = A_0, \quad E = E_0, \quad F = F_0 \quad (\text{Ek-B.5})$$

$$t > 0, \quad x = 0; \quad A = A_i \quad (\text{Ek-B.6})$$

$$t \geq 0, \quad x \rightarrow \infty; \quad A = A_0, \quad E = E_0, \quad F = F_0 \quad (\text{Ek-B.7})$$

Ayrıca, $A \rightleftharpoons E + F$ kimyasal denge reaksiyonu sıvı fazın her noktasında meydana gelmektedir. Böylelikle aşağıdaki eşitlik yazılabilir.

$$K = E F / A \quad (\text{Ek-B.8})$$

Yukarıdaki diferansiyel eşitlikler analitik olarak çözülemediğinden, denklemlerin yaklaşık analitik çözümü, kesin analitik çözümdeki difüzyon oranlarıyla, film modelindeki karekökler yer değiştirilerek, sağlanabilir. Çözünen A gazının absorpsiyon hızı için son ifade Denklem Ek-B.9'da verildiği gibidir .

$$N_A = \beta \left(2\sqrt{D_A/\pi t} \right) (A_i - A_0) \quad (\text{Ek-B.9})$$

Burada,

$$\beta = 1 + \frac{\sqrt{D_E/D_A}}{2(A_i - A_0)} \left[\sqrt{\left(E_0 + \sqrt{D_F/D_E} F_0 \right)^2 + 4K\sqrt{D_F/D_E} (A_i - A_0)} - \left(E_0 + \sqrt{D_F/D_E} F_0 \right) \right] \quad (\text{Ek-B.10})$$

şeklindedir. Eğer iki reaksiyon ürünü E ve F eşit difüzyon hızlarına ve eşit yığın derişimlerine sahipse $D_E = D_F$ ve $E_0 = F_0$ durumunda, Eşitlik E.10, Eşitlik E.11 şekline dönüşür.

$$\beta = 1 + \sqrt{\frac{D_E}{D_A}} \frac{\sqrt{K}}{\sqrt{A_i} + \sqrt{A_0}} \quad (\text{Ek-B.11})$$

Ek-B.2. Deneysel Çalışma

Bu çalışmada, absorpsiyon deneyleri ıslak cidarlı kolonda yapılmıştır. Islak cidarlı kolonda, durağan film oluşmasını bozan son etkilerin ihmal edilebilmesi için kolon modifiye edilmiştir. Düşen filmdeki yüzey dalgalanmalarını önlemek için absorbana, Emal NC (Kao-Atlas Co.) aktif ajanı eklenmiştir. Gazla sıvının temas süresi sıvı akış hızına ve film yüksekliğine bağlı olarak 0,049 ile 0,97 saniye arasında değişmiştir. Absorpsiyon hızı köpük film metre ile hacimsel olarak hesaplanmıştır. Bütün deneyler atmosferik basınç altında ve 15, 25, 35 ve 45 °C sıcaklıklarda yürütülmüştür. Gaz fazı yani saf SO₂ gazı deney sıcaklığında su buharıyla doyurulmuştur. Absorban olarak ise su kullanılmıştır [56].

SO₂ absorpsiyonundan önce ve aynı düzenekte, düşen sıvı filminin hidrodinamiğini kontrol etmek için saf CO₂'nin sudaki fiziksel absorpsiyonu çalışılmıştır. SO₂ absorpsiyonu çalışmalarında ölçülen absorpsiyon hızlarının, penetrasyon modelinin uygulanabilirliğine büyük destek veren Higbie eşitliği ile elde edilen teorik sonuçlarla oldukça iyi uyum gösterdiği görülmüştür.

Ek-B.3. Sonuçlar ve Tartışma

Ek-B.3.1. Fiziksel özelliklerin belirlenmesi

SO₂'in sudaki fiziksel çözünürlüğü (A_i), Henry kanunu sabiti için verilen ampirik formülden hesaplanmıştır [56].

SO₂'nin sudaki sıvı faz difüzivitesi D_A , Peaceman'nın 30 °C'de su içerisindeki moleküler kükürtdioksit için bulduğu $2,00 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ değeri kullanılarak ve iyi bilinen Stokes-Einstein bağıntısı uyarınca su için sıcaklık ve viskozite düzeltmesi yapılarak türetilmiştir.

Çalışılan sistemde, reaksiyon ürünleri zıt işaretli iki iyonik madde olup, çözeltide başka iyonik maddeler bulunmamaktadır. Bu nedenle elektriksel nötrallik durumu, H⁺ ve HSO₃⁻ iyonlarının aynı difüziviteye sahip olmalarını gerektirir. Burada H⁺ iyonlarının etkin difüzivitesi D_E 'nin veya kükürtdioksitin

sıvı faz difüzyon hızı D_F 'nin yani D_E/D_A veya D_F/D_A oranının sonsuz seyrelmede birbirine eşit olduğu varsayılmıştır. D_E veya D_F değerleri sonsuz seyrelmede, bu maddeler için literatürde verilen iyonik iletkenlik değerleri kullanılarak Nerst eşitliğinden hesaplanmıştır. Birinci reaksiyonun denge sabiti K , literatürden temin edilen Denklem Ek-B.12'den hesaplanmıştır. Kükürtdioksit-su sisteminin fiziksel özellikleri ise Çizelge Ek-B.1.'de verilmiştir[56].

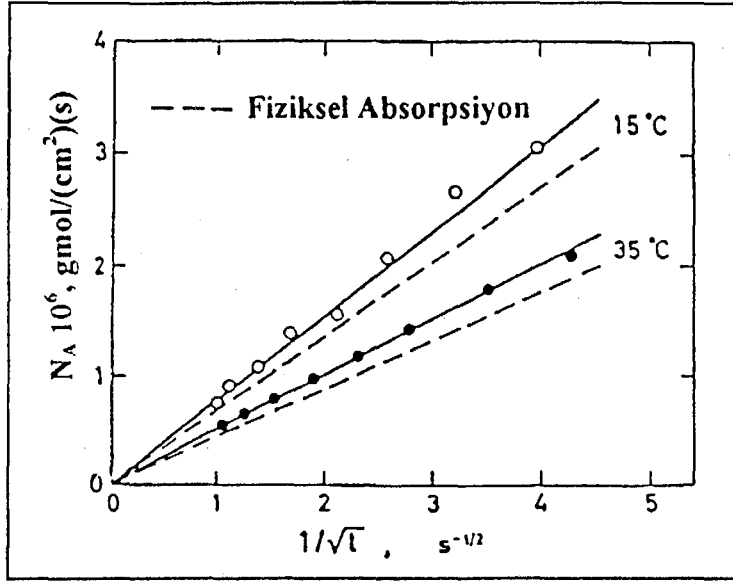
$$\log K = 6,7369 - (770,5/T) - 0,01986T \quad (\text{Ek-B.12})$$

Çizelge Ek-B.1. Kükürtdioksit-su sistemi için 15, 25, 35 ve 45 °C'daki fiziksel özellikler

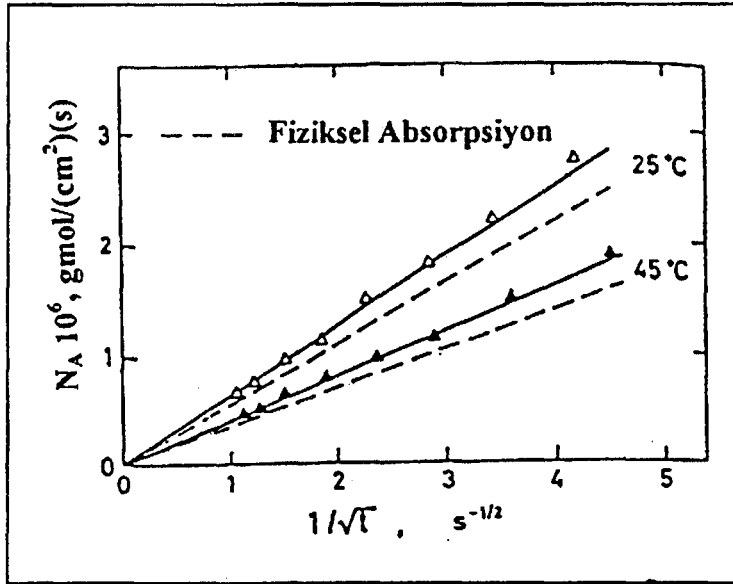
Sıcaklık, °C	A_i , gmol/l	$D_A \cdot 10^5$, cm ² /s	$K \cdot 10^2$, gmol/l
15	1,64	1,34	2,19
25	1,16	1,76	1,70
35	0,831	2,25	1,31
45	0,595	2,81	0,991
$D_E/D_A = D_F/D_A = 1,32$			

Ek-B.3.2. Deneysel sonuçların teori ile karşılaştırılması

Temas süresinin karekökünün tersi $1/\sqrt{t}$ 'ne karşı kükürtdioksitin absorpsiyon hızı N_A 'nın çizildiği deneysel sonuçlar Şekil Ek-B.1 ve Ek-B.2'de verilmiştir. Şekillerde görülen kalın çizgiler, ani geri dönüşlü reaksiyonla absorpsiyon için yukarıda verilen yöntemlerle belirlenen fiziksel özelliklerin kullanılmasıyla ve Denklem B.9'da ile E.11'da $A_0=0$ alınarak hesaplanan teorik verileri gösterirken, kesikli çizgiler fiziksel absorpsiyon için Higbie denkleminde oluşturulan Denklem B.9'da $A_0=0$ ve $\beta=1$ alınmasıyla hesaplanan teorik verileri göstermektedir. Çalışmada bu şekillerden de görülebileceği gibi, ölçülen absorpsiyon hızı değerleri teorik verilerle oldukça iyi uyum göstermektedir.



Şekil Ek-B.1. Kükürtdioksitin 15 ve 35 °C'de sudaki absorpsiyon hızları

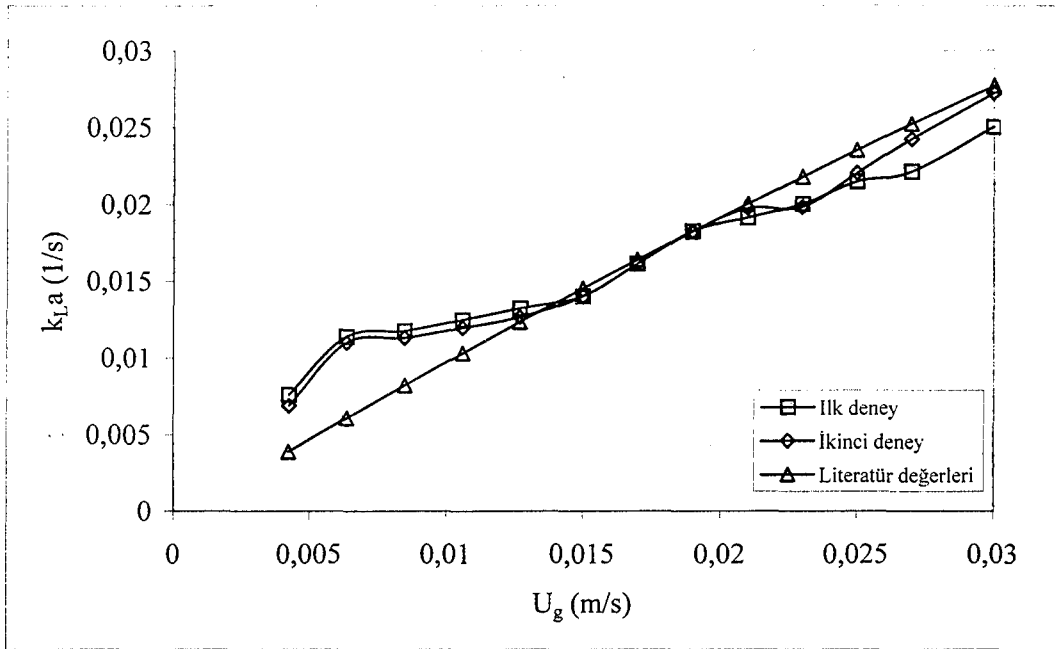


Şekil Ek-B.2. Kükürtdioksitin 25 ve 45 °C'de sudaki absorpsiyon hızları

EK-C

SIVI TARAFI KÜTLE AKTARIM KATSAYISININ BULUNMASI

Bu doktora tezi çalışmasında ayrıca sözkonusu kabarcıklı kolonda N_2O gazının suda absorpsiyonunu çeşitli gaz akış hızlarında gerçekleştirerek sistemimiz için bir dizi sıvı tarafı kütle aktarım katsayısı bulunmuştur.



Şekil Ek-C-1. Gaz akış hızına karşı deneysel ve teorik sıvı tarafı kütle aktarım katsayıları karşılaştırma grafiği

Yapılan iki farklı deneyden elde edilen sonuçlar ile literatürden elde edilen teorik denklemlerden elde edilen değerler grafiğe geçirildiğinde 0,015 m/s den daha büyük lineer gaz akış değerlerinde deneysel ve teorik sonuçlar arasındaki uyum makul düzeyde olmuştur.

EK-D

**AZ ÇÖZÜNEN İNCE PARÇACIKLARIN SÜSPANSİYONDA GAZ
ABSORPSİYONUNA SAYISAL BİR ÖRNEK**

Veriler:

$$\text{Katının çözünürlüğü } [B_s] = 2,3 \times 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$$

Belirtilmiş şartlar için gazın arayüzey derişimi

$$[A^*] = 6,38 \times 10^{-8} \text{ mol/cm}^3$$

$$D_A = 2,16 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$D_B = 1,6 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$k_L = 4 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$k_{SL} = 1 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$\rho_P = 2,24 \text{ g/cm}^3$$

$$z = 1$$

$$d_p = 10^{-4} \text{ cm, ortalama parçacık çapı}$$

-katı parça içermeyen doygun çözeltideki

$$-[B] = 0,1 \text{ g kat/cm}^3 \text{ (berrak sıvı) durumundaki absorpsiyon hızını bulun}$$

Çözüm:

i) Sıvı film kalınlığı

$$\delta = \frac{D_A}{k_L} = \frac{2,16 \times 10^{-5}}{4 \times 10^{-3}} = 5,4 \times 10^{-3} \text{ cm} \quad (\text{Ek-D.1})$$

ii) Katı parça içermeyen doygun çözeltide absorpsiyon

$$R_A = k_L [A^*] \left(\frac{[B_s]}{z[A^*]} \right) = (4 \times 10^{-3}) (6,38 \times 10^{-8}) \left[1 + \frac{2,3 \times 10^{-6}}{6,38 \times 10^{-8}} \right] = 9,22 \times 10^{-8} \text{ mol/cm}^2\text{s} \quad (\text{Ek-D.2})$$

iii) Katı süspansiyonundaki absorpsiyon hızı

$$a_p = \frac{6w}{\rho_p d_p} = \frac{6 \times 0,05}{2,24 \times 10^{-4}} \quad (\text{Ek-D.3})$$

$$a_p = 1,34 \times 10^3 \text{ cm}^2/\text{cm}^3 \text{ (berrak sıvı)} \quad (\text{Ek-D.4})$$

$$\frac{k_{SL} a_P D_A^2}{4k_L^2 D_B} = \frac{(10^{-2} \times 1,34 \times 10^3 \times 2,16 \times 10^{-5})^2}{4 \times (4 \times 10^{-3})^2 \times (1,6 \times 10^{-5})} = 6,1 \gg 1 \quad (\text{Ek-D.5})$$

Bu değer 1'den büyük olduğundan, filmde aynı anda katı çözünümüyle hissedilir bir katkının olacağı açıktır [27]. Şimdi,

$$\delta \sqrt{\frac{k_{SL} a_P}{D_B}} = 5 \times 10^{-3} \sqrt{\frac{10^{-2} \times 1,34 \times 10^3}{1,6 \times 10^{-5}}} = 4,962 < 5 \quad (\text{Ek-D.6})$$

Denklem 2.104'de verilen koşul bu nedenle memnun edici olmamasına rağmen Denklem 2.105'de verilen koşul $[B_S] = 2,3 \times 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$ değerinin $[A^*] = 6,38 \times 10^{-8} \text{ mol/cm}^3$ değerinden çok büyük olması nedeniyle memnun edicidir. Eğer $\sigma \gg \lambda$ ise Denklem 2.102 aşağıdaki şekile indirgenebilir [27].

$$R_A = \frac{[B_S]}{z} \sqrt{k_{SL} a_P D_B} + k_{SL} a_P [B_S] \frac{\lambda}{z} \quad (\text{Ek-D.7})$$

Denklem 2.101 ve Ek-D.7'in çözümünü λ aşağıdaki gibi elde edilebilir.

$$\lambda = \frac{-[B_S] \sqrt{k_{SL} a_P \frac{D_B}{z}} + \sqrt{k_{SL} a_P \frac{[B_S]}{z} \left(\frac{D_B [B_S]}{z} + 2D_A [A^*] \right)}}{k_{SL} a_P \frac{[B_S]}{z} + k_{SL} a_P \frac{[B_S]}{z}} \quad (\text{Ek-D.8})$$

Bağıl absorpsiyon hızı ise şu şekildedir,

$$R_A = \sqrt{k_{SL} a_P \frac{[B_S]}{z} \left(\frac{D_B [B_S]}{z} + 2D_A [A^*] \right)} \quad (\text{Ek-D.9})$$

$$R_A = \sqrt{1^{-2} \times 1,34 \times 10^3 \frac{2,3 \times 10^{-5}}{1} \left(\frac{1,6 \times 10^{-5} [2,3 \times 10^{-5}]}{1} \right) + (2) \times 2,16 \times 10^{-5} [6,38 \times 10^{-8}]} \quad (\text{Ek-D.10})$$

Uygun değerlerin yerine yerleştirilmesiyle λ ve absorpsiyon hızı R_A aşağıdaki şekilde bulunur.

$$\lambda = 4,08 \times 10^{-6} \text{ cm} \ll \delta (5,4 \times 10^{-3} \text{ cm})$$

$$R_A = 3,38 \times 10^{-7} \text{ mol/cm}^2 \text{ s}$$

Böylece ince parçacıklar içeren süspansiyondaki bağıl absorpsiyon hızı, katı parçacıkların olmadığı doymun çözültideki absorpsiyon hızına nazaran 3,7 kez daha büyüktür.

iv)Uchida düzenlemesi

Burada λ değeri Denklem 2.112'den elde edilebilir. $\lambda \ll \delta$ için Denklem 2.112 aşağıdaki görüldüğü gibi basitleştirilebilir [27, 31,32,33].

$$\frac{\phi_D D_B [B_S]}{z} \left[\coth(\phi_D \lambda) - \frac{1}{\sinh(\phi_D \lambda)} \right] + \phi_D \frac{[B_S] D_B}{z} = \frac{D_A [A^*]}{\sinh(\phi_D \lambda)} \quad (\text{Ek-D.11})$$

Denklem Ek-D.11'de basitleştirilirse

$$\exp(\phi_D \lambda) = 1 + \frac{z D_A [A^*]}{D_B [B_S]} \quad (\text{Ek-D.12})$$

$$\exp(\phi_D \lambda) = 1 + \frac{(1) \times 2,16 \times 10^{-5} [6,38 \times 10^{-8}]}{1,6 \times 10^{-5} [2,3 \times 10^{-5}]} \quad (\text{Ek-D.13})$$

$$\phi_D \lambda = 3,738 \times 10^{-3} \quad (\text{Ek-D.14})$$

elde edilir. Şimdi ϕ_D değeri aşağıdaki gibi bulunabilir.

$$\phi_D = \sqrt{\frac{k_{SL} a_P}{D_B}} = \sqrt{\frac{1 \times 10^{-2} \times 1,34 \times 10^3}{1,6 \times 10^{-5}}} = 915,15 \quad (\text{Ek-D.15})$$

Denklem Ek-D.14'ün çözümünden $\lambda = 4,08 \times 10^{-6}$ cm olarak elde edilir. Uygun değerlerin Denklem 2.109'da yerine konulmasıyla bağıl absorpsiyon hızı aşağıdaki gibi bulunur.

$$R_A = 3,38 \times 10^{-7} \text{ mol/cm}^2\text{s}$$

Bağıl absorpsiyon hızındaki bu artışın, katı parçacıkların çözünüm hızındaki artıştan dolayı olduğu açıktır.

EK-E

PARÇACIK BOYUT ANALİZLERİ

Aşağıda deneylerde kullanılan $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 'in Malvern cihazıyla yapılan partikül boyut dağılımı analiz sonuçları ve CaCO_3 'in elek analizi sonuçları verilmiştir.

Şekil Ek-E.1. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 'in Malvern cihazıyla yapılan partikül boyut dağılımı analizi

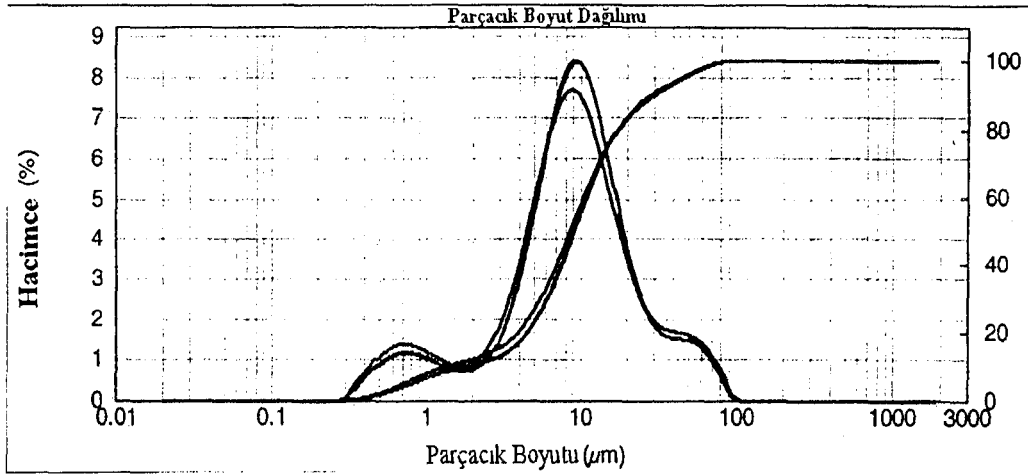
Örnek Adı: $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Ölçüm tarihi: 07 May 2002 16:10:26

Örnek Sahibi: Works = eren

Analiz Tarihi 07 May 2002 16:10:27

Örnek Yığın Referans: 114



Boyut (µm)	Hac.%Altında	Boyut (µm)	Hac.%Altında	Boyut (µm)	Hac.%Altında
0.105	0.00	1.096	8.39	11.482	63.57
0.120	0.00	1.259	9.33	13.183	69.62
0.138	0.00	1.445	10.16	15.136	74.88
0.158	0.00	1.660	10.92	17.378	79.28
0.182	0.00	1.905	11.68	19.953	82.82
0.209	0.00	2.188	12.51	22.909	85.65
0.240	0.00	2.512	13.50	26.303	87.91
0.275	0.00	2.884	14.80	30.200	89.79
0.316	0.01	3.311	16.55	34.674	91.45
0.363	0.29	3.802	18.92	39.811	92.99
0.417	0.82	4.365	22.06	45.709	94.48
0.479	1.60	5.012	26.08	52.481	95.93
0.550	2.60	5.754	31.00	60.256	97.29
0.631	3.74	6.607	36.78	69.183	98.47
0.724	4.96	7.586	43.21	79.433	99.36
0.832	6.18	8.710	50.05	91.201	99.92
0.955	7.34	10.000	56.95	104.713	100.00

Çizelge Ek-E.2. Tyler Standart CaCO₃ elek analizi sonuçları (Ağırlıkça %)

Elek Boyutu	Ağırlıkça %
250 μ ↑	1,69
150 μ -250 μ	6,29
125 μ -150 μ	2,51
90 μ -125 μ	5,6
63 μ -90 μ	7,09
63 μ ↓	76,82

EK-F

DENEYLERDE KULLANILAN HAM CaCO_3 'IN XRF SONUCU

Madde Adı	1.Numune (%)	2.Numune(%)
SiO_2	0,1	0,01
Al_2O_3	0,03	0,01
Fe_2O_3	0,01	0,02
CaO	55,43	55,45
MgO	0,47	0,67
P_2O_5	0,00	0,00
K_2O	0,00	0,00
Na_2O	0,00	0,00
SO_3	0,01	0,01
Cl ⁻	0,001	0,001
TiO_2	0,00	0,00
Mn_2O_3	0,00	0,00
SrO_2	0,06	0,08
Kızdırma Kaybı	43,74	44,00

Burada XRF cihazına konan 100 mg örneğe göre yapılan analizde verilen CaCO_3 eğer %100 saf olsaydı o taktirde analiz sonucunda %56 CaO çıkması gerekirdi. Elimizdeki numunede için bu değer %55,43 olarak bulunmuştur. Bu Bozüyük Pazaryeri ocağından çıkarılan CaCO_3 'ın yaklaşık CaO açısından %98,98 saflıkta olduğu anlamına gelmektedir.

EK-G

ÇALIŞMADA YAPILAN Ca^{2+} ANALİZİ YÖNTEMİ

- a) **Temel:** Bünyesinde hem kalsiyum hemde magnezyum bulunduran suya EDTA eklendiğinde bu önce kalsiyumla birleşir. pH, Mg'un MgOH olarak büyük miktarda çökebileceği kadar yüksek olduğunda ve sadece kalsiyumla birleşen bir indikatör kullanıldığında Ca^{2+} EDTA ile ölçülebilir. pH'ın 12-13 aralığında kalsiyum'un tamamı EDTA ile kompleks oluşturduğu zaman çeşitli indikatörlerle renk değişimi verir.
- b) **Girişim:** Bu koşullar altında aşağıdaki iyon derişimleri girişime neden olmazlar. Cu^{2+} , 2 mg/L; Fe^{2+} , 20 mg/L; Fe^{3+} , 20 mg/L; Mn^{2+} , 10 mg/L; Zn^{2+} , 5 mg/L; Pb^{2+} , 5 mg/L; Al^{3+} , 5 mg/L ve Sn^{4+} , 5 mg/L. Ortofosfat test pH'ında ortamdaki kalsiyumu çöktürür. Stronsiyum ve Baryum pozitif girişim verir ve alkalitenin 300 mg/L'den fazla olduğu durumlarda, sert sulardaki dönüm noktası belirlenemez.

Belirteçler:

- a) **Sodyum Hidroksit;** NaOH, ağırlıkça %10, 10 gr NaOH alınıp 90 ml suda çözünür
- b) **İndikatörler:** Kalsiyum titrasyonu için birçok indikatör uygundur. Mureksit kalsiyumun dönüm noktasının belirlenmesinde uygun bir indikatördür. Mureksit'in dönüm noktasının bulunması renginin kırmızıdan tamamen maviye dönüşmesi için Eriokrom blue black R veya kırmızıdan menekşe moruna dönüşmesini sağlayacak olan Naphtol Green B ilavesiyle sağlanır.
- 1)Müreksit indikatörü (Katı indikatör):** 0,2 gr mureksit, 0,5 gr naphtol green B ve 100 gr NaCl karışımı havanda dövülür(40-50 mesh) ve homojen toz hale getirilir.
- 2) Standart EDTA (Titriplex III):** EDTA'dan istenenden biraz fazla alınıp 80°C'de kurutulur ve 37,225 gr tartılıp suda çözülür ve 1 lt'e tamamlanır. Böylece 0,1 M EDTA çözeltisi elde edilmiş olunur.

Standart Ca^{2+} çözeltisinin hazırlanması: 1 ml'de 0,4008 mg Ca^{2+} , 0,01002 mol demektir. $n=m/M_A$ olduğuna göre ve CaCl_2 için $M_A= 111$ g/mol ise $m=0,01002 \times 111= 1,11222$ gr CaCl_2 alınması anlamına gelir. Ve bu malzeme 1lt saf suda çözülür. Böylece 10 mmol/lt Ca^{2+} standart çözeltisi hazırlanmış olur.

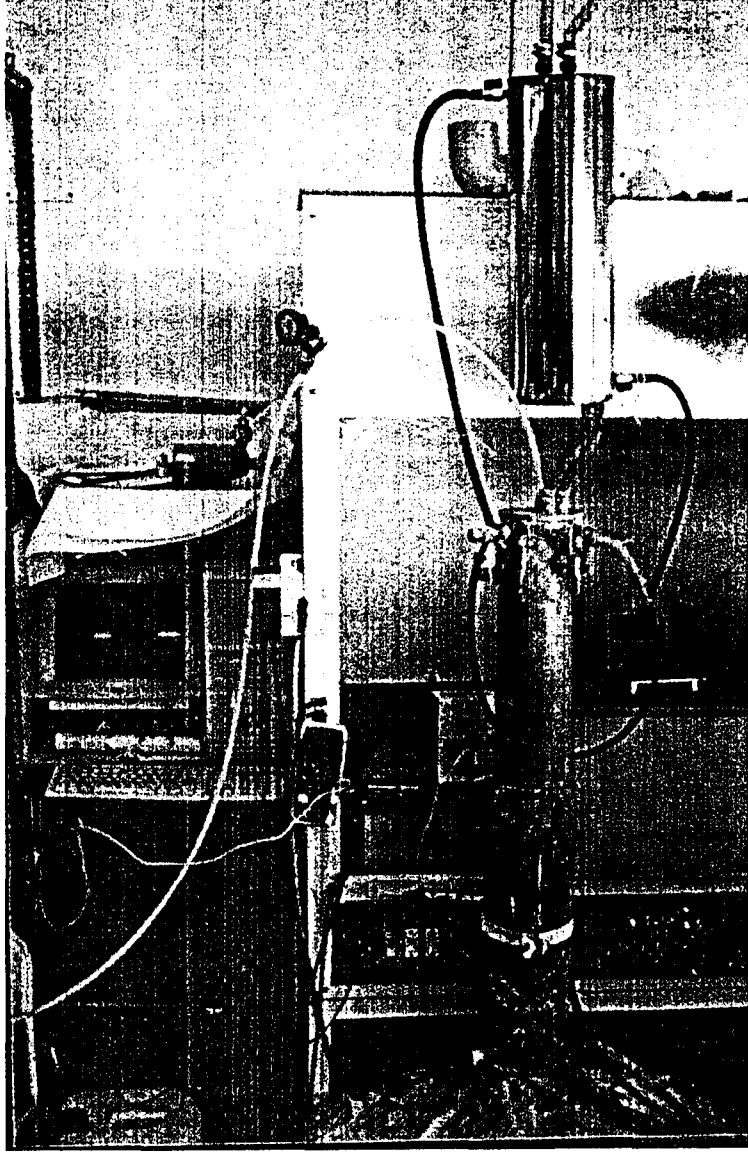
Çözeltinin ayarlanması: 10 ml standart kalsiyum çözeltisi alınır. Böylece 1 ml standart Ca^{2+} çözeltisinde 0,4008 mg varsa 10 ml'de 4,008 mg Ca^{2+} alınmış olunur. Sonra bu 50 ml'e seyreltilir ve böylece ml'sinde 0,08016 mg Ca^{2+} içeren çözelti elde edilir. Bu da 1 lt lik bir numunede 80,16 mg Ca^{2+} olduğu anlamına gelir. Buda analiz için gerekli olan 2-100 mg/lt'lik sınır içinde kalması demektir. Yukarıda belirtilen EDTA bu standart çözeltiye karşı titre edilir.

Analizin yapılışı: Maksimum 1t'de 500 mg'a kadar veya 10 ml'te 5 mg'a kadar Ca^{2+} içeren çözeltiye (ki buda şu şekilde sağlanır: Örneğin reaktörde ağırlıkça %5 lik CaO varsa bu demektirki 150 gr CaO=107 gr Ca^{2+} iyonudur. Buradan 3 ml numune alınsa bu da 107 mg Ca^{2+} iyonu eder. Bu çözelti 500 ml ye veya 1 lt'e seyreltilerek istenen aralığa getirilir) pH değeri 12-13 arası (tavsiyen 12,4-12,5) oluncaya kadar azar azar %10'luk NaOH ilave edilir. Arkasından 0,2 gr indikatör karışımı ilave edilir ve 0,1 M'lık EDTA ile renk portakalımsı pembeden menekşe rengine dönene dek titrasyon devam eder.

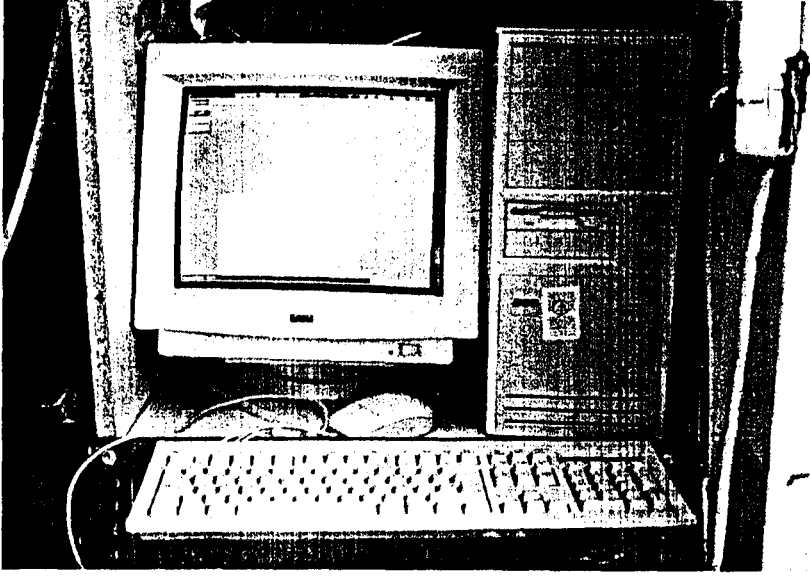
1 ml =0,1 M EDTA 4,008 mg Ca^{2+} 'a eşittir.

EK-H

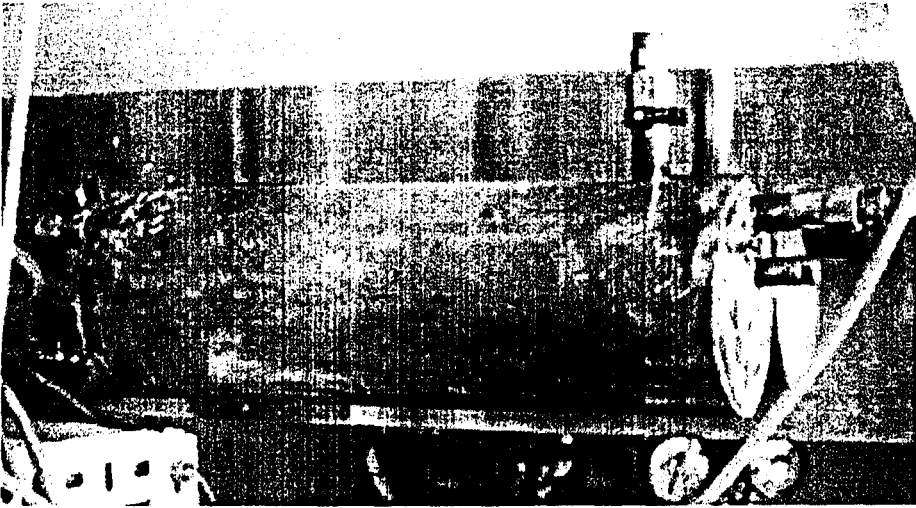
SİSTEM FOTOĞRAFLARI



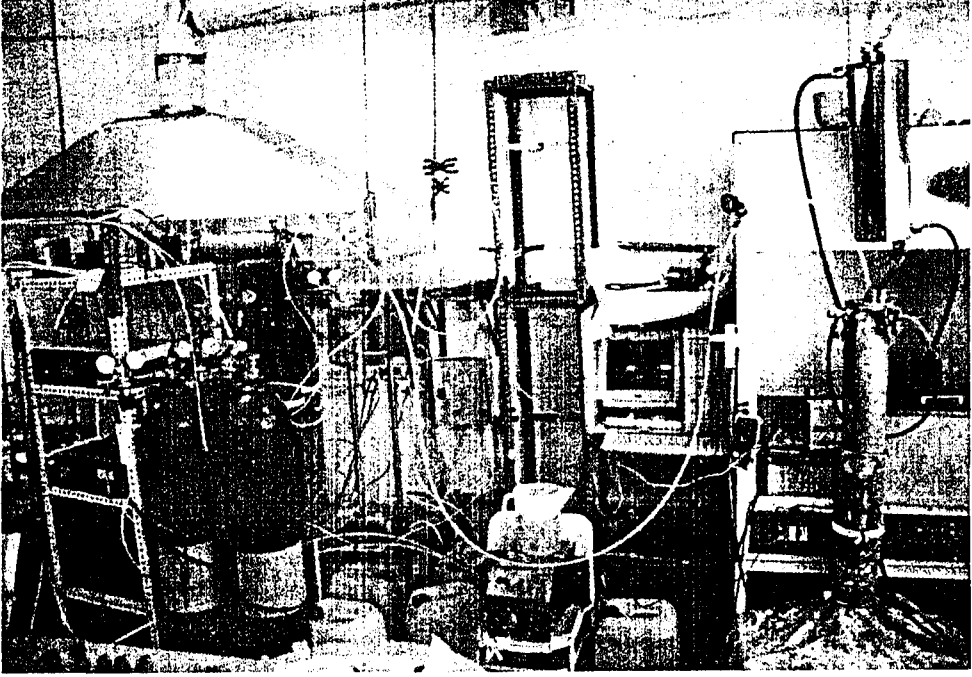
Fotoğraf Ek-H.1. Reaktör ve verileri kaydeden bilgisayar



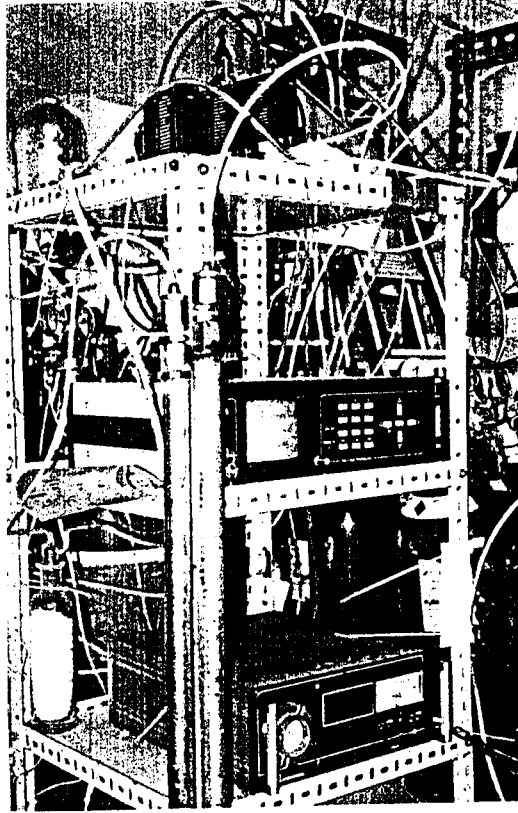
Fotoğraf Ek-H.2. Verileri kaydeden bilgisayar



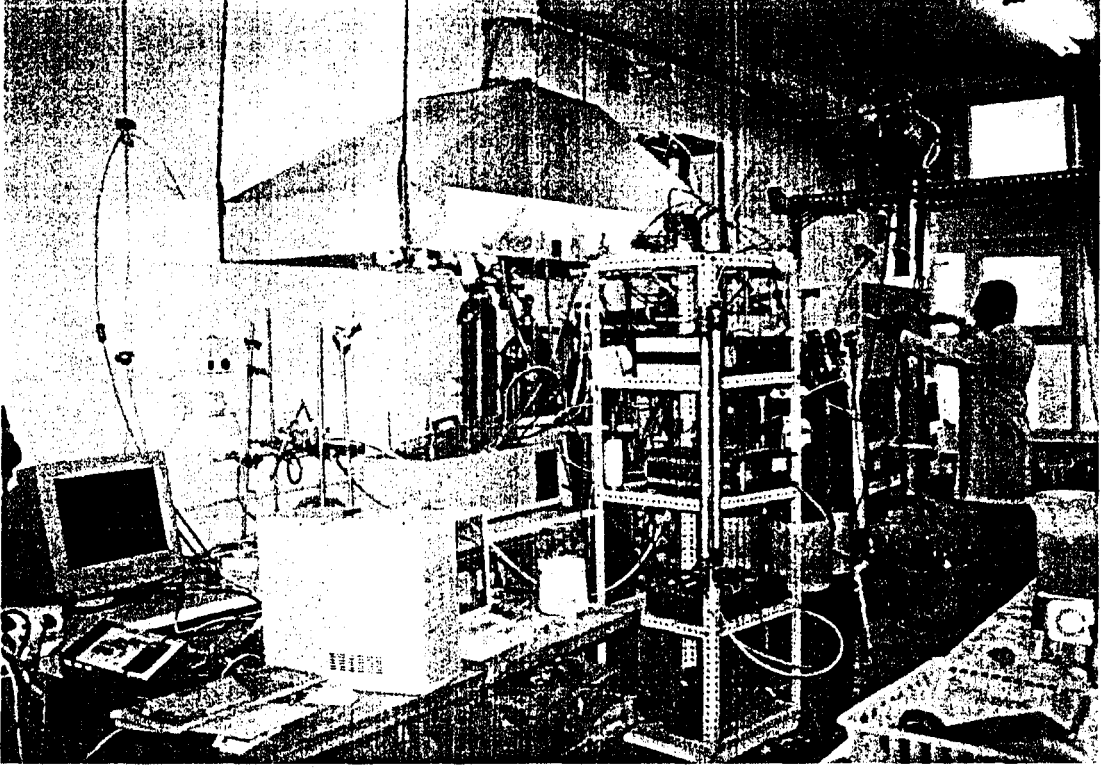
Fotoğraf Ek-H.3. Gaz karıştırma odası



Fotoğraf Ek-H.4. Sistemin genel görünüşü



Fotoğraf Ek-H.5. Gaz karıştırıcı MKS, Selenoid vanaları, BINOS marka SO₂ analizör cihazı



Fotoğraf Ek-H.6. Sistemin diğer bir genel görünüşü