

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

NH_3 İÇEREN ATIKSU İLE SO_2 GİDERİMİ

Mehtap EKİNCİ

Tez Yöneticisi:
Doç.Dr. Ubeyde İPEK

YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Elazığ,2007

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

NH₃ İÇEREN ATIKSU İLE SO₂ GİDERİMİ

Mehtap EKİNCİ

Tez Yöneticisi:
Doç.Dr. Ubeyde İPEK

Yüksek Lisans Tezi
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Bu tez, 21.09.2007 tarihinde aşağıda belirtilen jüri tarafından oybirliği/oyçokluğu ile başarılı/başarısız olarak değerlendirilmiştir.

Danışman: Doç.Dr.Ubeyde İPEK

Üye: Doç. Dr. Cevdet AKOSMAN

Üye: Doç. Dr. Halil HASAR

Bu tezin kabulü, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun/...../..... tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmamın konu seçiminde ve planlanıp yürütülmesinde yardımlarını gördüğüm danışman hocam Doç.Dr. Ubeyde İPEK'e teşekkürlerimi sunarım.

Mehtap EKİNCİ

İÇİNDEKİLER

İÇİNDEKİLER	I
ŞEKİLLER LİSTESİ	III
TABLolar LİSTESİ	VI
ÖZET	XII
ABSTRACT	XIII
1.GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	2
2.1. Hava Kirliliği	2
2.2. Kükürtdioksitin Özellikleri	4
2.3. Kükürtdioksitin Kaynakları	6
2.4. Kükürtdioksitin Yükseltgenme İndirgenme Kimyası	8
2.5. Kükürtdioksitin Oluşum Termodinamiği ve Kinetiği	9
2.6.Kükürtdioksitin Etkileri	11
2.6.1. Kükürt Bileşiklerinin Görüş Uzaklığına ve Materyallere Etkisi	11
2.6.2 İnsan Sağlığına Etkisi	12
2.6.3 Asit Yağmurları	13
2. Genel Kontrol Metodları	14
2.7.1. Kükürt Düşük Yakıtları	15
2.7.2 Kömür ve Petrol İçin Kükürt Giderme Prosesleri	15
2.7.3. Uzun Baca Dispersiyonu	15
2.7.4. Yakıt-Gaz Kükürt Giderme Sistemleri	16
2.8. Yakıt Gazının Desülfürizasyon (Kükürt Giderme) Prosesleri.....	17
2.8.1. Kuru Kireçtaşı Tozu ile Akışkan Yataklı Yakma Tesislerinde Baca Gazı Desülfürizasyonu	18
2.8.2. Kireç ve Kireçtaşı İle Yıkama	19
2.8.3. Magnezyum Sülfatla Modifiye Edilmiş Sulu Kireçtaşı ile Yıkama	21
2.8.4. Magnezyum Oksitle Yıkama	22
2.8.5. Tek Alkali Yıkaması	23
2.8.6. Çift Alkali Yıkaması	24
2.8.7. Sitrik Asitle Yıkama	25
2.8.8. Kuru Yıkama	26
2.9. Diğer Metotlar ve Maliyetleri	26
2.10 NH ₃ Yıkama Yöntemiyle SO ₂ Giderimi.....	27
3. MATERYAL VE METOD.....	31

3.1. Genel	31
3.2. Pilot Tesis Özellikleri	31
3.3. Deneysel Çalışmalar	33
4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA.....	35
4.1. Zamanla SO ₂ Konsantrasyonunun Değişimi.....	35
4.2. Atıksu pH'ı ile SO ₂ Konsantrasyonunun İlişkisi	46
4.3. Zamanla pH Değerlerinin Değişimi	58
4.4. NH ₃ Konsantrasyonu ile SO ₂ Giderim Değerlerinin Değişimi.....	69
4.5. Sıcaklıkla SO ₂ Giderimi Arasındaki İlişki	72
5. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	73
10.KAYNAKLAR	75
ÖZGEÇMİŞ	78

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Kireç ve Kireçtaşı Yıkaması ile SO ₂ Giderimi	20
Şekil 2.2. Magnezyum Sülfat İlaveli Bir Kireçtaşı Yıkama Sistemi	21
Şekil 2.3. Magnezyum Oksit Yıkamalı Baca Gazı Desülfürizasyon Sistemi	22
Şekil 2.4. Tek Alkali Yıkaması ile Baca Gazı Desülfürizasyonu	24
Şekil 2.5. Çift Alkali Yıkamalı Baca Gazı Desülfürizasyonu	25
Şekil 3.1. Deney Düzenegi	32
Şekil 3.2. Deneyler Sırasında Sistemin Görünüşü	33
Şekil 4.1. Zamanla SO ₂ Konsantrasyonunun Değişimi (Başlangıç SO ₂ Konsantrasyonu 1000 ppm, Gazın Kolona Giriş Sıcaklığı 100°C)	36
Şekil 4.2. Zamanla SO ₂ Konsantrasyonunun Değişimi (Başlangıç SO ₂ Konsantrasyonu 2000 ppm, Gazın Kolona Giriş Sıcaklığı 100 °C)	37
Şekil 4.3. Zamanla SO ₂ Konsantrasyonunun Değişimi (Başlangıç SO ₂ Konsantrasyonu 3000 ppm, Gazın Kolona Giriş Sıcaklığı 100 °C)	38
Şekil 4.4. Zamanla SO ₂ Konsantrasyonunun Değişimi (Başlangıç SO ₂ Konsantrasyonu 4000 ppm, Gazın Kolona Giriş Sıcaklığı 100 °C)	39
Şekil 4.5. Zamanla SO ₂ Konsantrasyonunun Değişimi (Başlangıç SO ₂ konsantrasyonu 5000 ppm, Gazın Kolona Giriş Sıcaklığı 100 °C).....	40
Şekil 4.6. Zamanla SO ₂ Konsantrasyonunun Değişimi (Başlangıç SO ₂ Konsantrasyonu 1000 ppm, Gazın Kolona Giriş Sıcaklığı 150 °C)	41
Şekil 4.7. Zamanla SO ₂ Konsantrasyonunun Değişimi (Başlangıç SO ₂ Konsantrasyonu 2000 ppm, Gazın Kolona Giriş Sıcaklığı 150 °C)	42
Şekil 4.8. Zamanla SO ₂ Konsantrasyonunun Değişimi (Başlangıç SO ₂ Konsantrasyonu 3000 ppm, Gazın Kolona Giriş Sıcaklığı 150 °C)	43
Şekil 4.9. Zamanla SO ₂ Konsantrasyonunun Değişimi (Başlangıç SO ₂ Konsantrasyonu 1000 ppm, Gazın Kolona Giriş Sıcaklığı 200 °C)	44
Şekil 4.10. Zamanla SO ₂ Konsantrasyonunun Değişimi (Başlangıç SO ₂ Konsantrasyonu 2000± 100 ppm, Gazın Kolona Giriş Sıcaklığı 200 °C)	45
Şekil 4.11. Zamanla SO ₂ Konsantrasyonunun Değişimi (Başlangıç SO ₂ Konsantrasyonu 3000 ppm, Gazın Kolona Giriş Sıcaklığı 200 °C)	46
Şekil 4.12. SO ₂ Konsantrasyonunun pH ile Değişimi (Başlangıç SO ₂ Konsantrasyonu 1000 ppm, Gazın Kolona Giriş Sıcaklığı 100 °C)	47
Şekil 4.13. SO ₂ Konsantrasyonunun pH ile Değişimi (Başlangıç SO ₂ Konsantrasyonu 2000 ppm, Gazın Kolona Giriş Sıcaklığı 100 °C)	48

Şekil 4.14. SO₂ Konsantrasyonunun pH ile Değişimi (Başlangıç SO₂ Konsantrasyonu 3000 ppm, Gazın Kolona Giriş Sıcaklığı 100 °C)	49
Şekil 4.15. SO₂ Konsantrasyonunun pH ile Değişimi (Başlangıç SO₂ Konsantrasyonu 4000 ppm, Gazın Kolona Giriş Sıcaklığı 100 °C)	50
Şekil 4.16. SO₂ Konsantrasyonunun pH ile Değişimi (Başlangıç SO₂ Konsantrasyonu 5000 ppm, Gazın Kolona Giriş Sıcaklığı 100 °C)	51
Şekil 4.17. SO₂ Konsantrasyonunun pH ile Değişimi (Başlangıç SO₂ Konsantrasyonu 1000 ppm, Gazın Kolona Giriş Sıcaklığı 150 °C)	52
Şekil 4.18. SO₂ Konsantrasyonunun pH ile Değişimi (Başlangıç SO₂ Konsantrasyonu 2000 ppm, Gazın Kolona Giriş Sıcaklığı 150 °C)	53
Şekil 4.19. SO₂ Konsantrasyonunun pH ile Değişimi (Başlangıç SO₂ Konsantrasyonu 3000± 100 ppm, Gazın Kolona Giriş Sıcaklığı 150 °C)	54
Şekil 4.20. SO₂ Konsantrasyonunun pH ile Değişimi (Başlangıç SO₂ Konsantrasyonu 1000 ppm, Gazın Kolona Giriş Sıcaklığı Sıcaklığı 200 °C)	55
Şekil 4.21. SO₂ Konsantrasyonunun pH ile Değişimi (Başlangıç SO₂ Konsantrasyonu 2000± 100 ppm, Gazın Kolona Giriş Sıcaklığı 200 °C)	56
Şekil 4.22. SO₂ Konsantrasyonunun pH ile Değişimi (Başlangıç SO₂ Konsantrasyonu 3000 ppm, Gazın Kolona Giriş Sıcaklığı 200 °C)	57
Şekil 4.23. Zamanla pH Değerlerinin Değişimi (Başlangıç SO₂ Konsantrasyonu 1000 ppm, Gazın Kolona Giriş Sıcaklığı 100 °C)	59
Şekil 4.24. Zamanla pH Değerlerinin Değişimi (Başlangıç SO₂ Konsantrasyonu 2000 ppm, Gazın Kolona Giriş Sıcaklığı 100 °C)	60
Şekil 4.25. Zamanla pH Değerlerinin Değişimi (Başlangıç SO₂ Konsantrasyonu 3000 ppm, Gazın Kolona Giriş Sıcaklığı Sıcaklığı 100 °C)	61
Şekil 4.26. Zamanla pH Değerlerinin Değişimi (Başlangıç SO₂ Konsantrasyonu 4000 ppm, Gazın Kolona Giriş Sıcaklığı 100 °C)	62
Şekil 4.27. Zamanla pH Değerlerinin Değişimi (Başlangıç SO₂ Konsantrasyonu 5000 ppm, Gazın Kolona Giriş Sıcaklığı 100 °C)	63
Şekil 4.28. Zamanla pH Değerlerinin Değişimi (Başlangıç SO₂ Konsantrasyonu 1000 ppm, Gazın Kolona Giriş Sıcaklığı 150 °C)	64
Şekil 4.29. Zamanla pH Değerlerinin Değişimi (Başlangıç SO₂ Konsantrasyonu 2000 ppm, Gazın Kolona Giriş Sıcaklığı 150 °C)	65
Şekil 4.30. Zamanla pH Değerlerinin Değişimi (Başlangıç SO₂ Konsantrasyonu 3000 ppm, Gazın Kolona Giriş Sıcaklığı 150 °C)	66

Şekil 4.31. Zamanla pH Değerlerinin Değişimi (Başlangıç SO ₂ Konsantrasyonu 1000 ppm, Gazın Kolona Giriş Sıcaklığı 200 °C)	67
Şekil 4.32. Zamanla pH Değerlerinin Değişimi (Başlangıç SO ₂ Konsantrasyonu 2000 ppm, Gazın Kolona Giriş Sıcaklığı 200 °C)	68
Şekil 4.33. Zamanla pH Değerlerinin Değişimi (Başlangıç SO ₂ Konsantrasyonu 3000 ppm, Gazın Kolona Giriş Sıcaklığı 200 °C).....	69
Şekil 4.34. NH ₃ Konsantrasyonu ile SO ₂ Giderimi Arasındaki İlişki (Gazın Kolona Giriş Sıcaklığı 100 °C)	70
Şekil 4.35. NH ₃ Konsantrasyonu ile SO ₂ Giderimi Arasındaki İlişki (Gazın Kolona Giriş Sıcaklığı 150 °C).....	71
Şekil 4.36. NH ₃ Konsantrasyonu ile SO ₂ Giderimi Arasındaki İlişki (Gazın Kolona Giriş Sıcaklığı 200 °C).....	72

TABLÖLAR LİSTESİ

Tablo 2.1. İnsan Faaliyetlerine Bağlı Olarak Değişik Kaynaklardan Bir Yıl İçerisinde Atmosfere Yayılan Kükürtdioksit Miktarı	8
Tablo 2.2. Kükürdün Temel Yükseltgenme-İndirgenmesi	9
Tablo 2.3. SO ₂ – SO ₃ Oksidasyon Reaksiyonu İçin Denge Sabitleri	10
Tablo 2.4. Çeşitli Konsantrasyonlardaki SO ₂ 'in Etkileri	13
Tablo 2.5. Bazı Kükürtdioksit Uzaklaştırma Proseslerinin Tanımı	18
Tablo 3.1. Çeşme Suyunun Özellikleri	34
Tablo 4.1. NH ₃ Konsantrasyonu ile SO ₂ Giderim Değerleri.(Gazın Kolona Giriş Sıcaklığı 100 ° C).....	70
Tablo 4.2. NH ₃ Konsantrasyonu ile SO ₂ Giderim Değerleri.(Gazın Kolona Giriş Sıcaklığı 150 ° C)	71
Tablo 4.3. NH ₃ Konsantrasyonu ile SO ₂ Giderim Değerleri.(Gazın Kolona Giriş Sıcaklığı 200 ° C)	72

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

NH₃ İÇEREN ATIKSU İLE SO₂ GİDERİMİ

Mehtap EKİNCİ

Fırat Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

2007, Sayfa: 78

Endüstriyel proseslerde, gaz emisyonlarının düşürülmesi yani temiz üretim, sürdürülebilir kalkınma için önemli bir gereksinimdir. SO₂ gibi gaz haldeki kirleticilerin temel emisyon kaynağı fosilli yakıtların yakılmasıdır ve günümüzde bir çok ülkede temel enerji kaynağı olarak kullanılan kömür, en büyük atmosferik kirlilik kaynağıdır. Amonyak yıkama ile yakıt gazının temizlenmesi, gaz haldeki kirleticileri uzaklaştırmak için kullanılan proseslerden biridir. Bu prosesle SO₂ etkili bir şekilde uzaklaştırılabilir ve bu prosesten oluşan yan ürünler, tarımda ve gazı geri kazanma için kullanılabilir.

Bu çalışmada NH₃ içeren atıksu ile baca gazından SO₂ giderimi araştırılmıştır. Bu amaçla farklı konsantrasyonlarda ve sıcaklıklarda SO₂ içeren gaz bacaya verilmiş, değişik konsantrasyonlarda amonyak içeren atıksu spreylenecek bu atıksuların SO₂'i giderimleri tespit edilmiştir. pH, sıcaklık, konsantrasyon gibi parametrelerin SO₂ giderme verimi üzerindeki etkisi incelenmiştir.

Yapılan bu çalışmalar sonucunda yüksek NH₃ konsantrasyonu ve düşük giriş sıcaklığında daha etkili giderme veriminin olduğu bulunmuştur. (Giriş sıcaklığı 100 ° C, NH₃ konsantrasyonu 328.1 mg/L, SO₂ konsantrasyonu 1000 ppm)

Elde edilen bu sonuçlar NH₃ içeren atıksuların SO₂ gideriminde kullanılabilmesi açısından önemli olacaktır.

Anahtar Kelimeler : Atıksu, SO₂, NH₃, Yıkama, Giderme Verimi

ABSTRACT

MS THESIS

SO₂ REMOVAL BY WASTEWATER INCLUDING NH₃

Mehtap EKİNCİ

Firat University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Environmental Engineering

2007, Page: 78

Emissions reduction in industrial processes, i.e. clean production, is an essential requirement for sustainable development. Basic emission source of pollutants in case of gas like SO₂ is burned of fuel with fossil and at the present time, coal which is used as source of basic energy is source the maximal of atmospheric pollution in various country. To clean the fuel gas with ammonia washing is one from processes which is used to remove pollutants in case of gas. SO₂ through this process can removable in effective and productes that are consist from this process can used in agricultural and for recovery its gas. In this study, SO₂ removal from the flue gas with waste water including NH₃ was investigated. For this goal, gas which is involve SO₂ in different concentrations and temperatures were employed to flue and waste water that is contain ammonia in several concentration was sprayed, simultaneously. Later, the effects of the above removal yield of SO₂ of parameters like pH, temparature and concentration was investigated. Experimental results show that high NH₃ concentration and low input temparature were occur better effecient removal yield of SO₂ (NH₃ concentration 328.1 mg/L, input temperature 100 °C and SO₂ concentration 1000 ppm). This result, for SO₂ removal from waste water including ammonia will important make.

Key Words: Waste water, SO₂, NH₃, washing, removal yield

1.GİRİŞ

Hava kirliliği; herhangi bir atmosferik ortamda, havanın doğal olarak içerdği madde miktarının çeşitli nedenlerle artması sonucu çevreye zarar vermesidir. Hava kirliliği üç esas bileşenden oluşan bir sistem olarak düşünülebilir. Bu bileşenler kirlетici kaynak, atmosfer ve alıcı ortamdır. Kirlетici kaynaktan çevreye yayılan gaz ve parçacık durumundaki kirlетici maddeler atmosfer içerisinde, radyasyon, bağıl nem, hava sıcaklığı, atmosfer basıncı ve hava akımları gibi atmosferik faktörlerin etkisi ile hava karışımına katılarak ve bir kısım kimyasal değişmelere uğrayarak yayılırlar. Hava kirliliği olayında, kirlетici maddeleri taşıyan ve içinde bulunduran sistem atmosferdir. Alıcı ortam ise canlı ve cansız varlıklardan oluşur ve hava kirliliğinden etkilenen bileşendir.

Havada bulunan kirlетici gazlar içerisinde kükürtoksit çok önemli bir yere sahiptir.Havadaki kükürt oksit (SO_x) içerisinde en önemli pay kükürtdioksit (SO_2) gazına aittir. Atmosferde hızlı bir oksitlenmeyle kükürttrioksit (SO_3) ve sülfatlara dönüşür. Kükürtdioksit, kükürt içeren yakıtların yakılması ve endüstriyel proseslerin sonunda oluşan bir emisyon ürünüdür. SO_2 'in başta termik santraller olmak üzere, kömür ve petrol yanma reaksiyonuna bağlı birçok kaynağı vardır. Hava kirliliği problemlerinin etkilerinden biri, SO_2 'in diğer atmosferik kirlетicilerle birlikte fotokimyasal veya katalitik olarak reaksiyona girerek, H_2SO_4 ve çeşitli sülfürik asit tuzlarını oluşturmastır.

Kükürtlü maddeler en çok malzemeye ve bitkilere verdikleri zararlarla tanınırlar. Kükürtlü gazların insan sağlığıyla ilişkilendirilmesi çok sayıda araştırmaya konu olmuştur. Bu çalışmalar sonunda havadaki SO_2 seviyeleriyle toplum sağlığının ilişkide olduğu belirlenmekle beraber, dikkate değer husus SO_2 'in atmosferde her zaman partiküllerle beraber değerlendirilmesi zorunluluğudur. Ayrıca, kükürtlü maddelerin çevreye verdikleri en büyük zararlardan birisi de asit yağmurlarına neden olmasıdır.

Bu çalışmada, baca gazından, amonyak içeren atıksu kullanılarak SO_2 'in giderilebilirliği araştırılmıştır. SO_2 giderimi üzerinde pH, sıcaklık ve NH_3 konsantrasyon gibi parametrelerin etkileri incelenmiştir.

Bu proje FÜBAP (1280 No' lu) tarafından desteklenmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Hava Kirliliği

Hava kirliliği, havada katı, sıvı ve gaz şeklinde, yabancı maddelerin insan sağlığına, canlı hayatına ve ekolojik dengeye zararlı olabilecek derişim ve sürede bulunmasıdır.

Diğer bir tanımla hava kirliliği; atmosferde toz, gaz, duman, koku, su buharı şeklinde bulunabilecek kirleticilerin insan ve diğer canlılar ile eşyaya zarar verici miktara yükselmesi olarak ifade edilebilir.

Hava kirleticileri; havanın tabi bileşimini değıştiren, gaz, sıvı veya katı halde olabilen kimyasal maddelerdir. Gaz hali dışında bulunan kirleticiler havada aerosol halinde olup, bazıları sis, mist duman gibi özel adlar ile adlandırılır.

Hava kirliliğine neden olan faktörler; doğal olaylar ve insan faaliyetleri olarak iki grup halinde toplanabilir. Doğal yollarla görülen hava kirliliği sorunu, yıldırımların meydana getirdiği orman yangınları, toz fırtınaları, polen dağılımı ve volkan patlaması gibi olayların sonucudur. (Habashi,1976; Sarıkaya,1993)

İnsan faaliyetleri sonucu meydana gelen hava kirliliğinin sebepleri genel olarak şehirleşme ve endüstridir. Hızlı şehirleşme hava kirliliğinin en önemli sebeplerindendir. Evsel ısıtma amacıyla yakılan yakıtın yüksek oranda kükürt ve mineral madde içermesi, ısıtma sistemlerinde yanmanın genellikle kükürt ve mineral madde içermesi, ısıtma sistemlerinde yanmanın genellikle tam olmaması kış aylarında HC, CO gibi kirleticilerin konsantrasyonlarını artırmaktadır. Endüstriden kaynaklanan hava kirliliği esas olarak yanlış yer seçimi ve atık gazların yeterli teknik önlemler alınmadan atmosfere bırakılması sonucu meydana gelmektedir. Endüstri türüne bağlı bazı özel kirlilikler olmakla birlikte, endüstriyel kirliliğin en önemli kaynağı tesislerde kullanılan yakıttan gelen kirleticilerdir. Ayrıca endüstrilerin çevreye etkilerini baca yüksekliğine bağlı olarak iki ölçekte düşünmek gerekir. Bacaları alçak olan kirleticilerden atılan kirleticiler tesis yöresinde kirliliğe sebep olmakla birlikte, etkileri tesisten uzaklaştıkça hızla azalmaktadır. Buna karşılık son yıllarda yöresel kirlilik problemlerine çözüm olarak yapılan yüksek bacalardan atılan kirleticiler ise, daha uzak mesafelerde kirliliğe sebep olmaktadır. Hava kirliliğinin bahsedilen sebepleri bütün yerleşim yerleri için geçerli olmakla birlikte, hava kirliliğinin bazı yerlerde diğer yerlerden daha fazla olmasının sebebi, kirleticilerin kaynaktan uzaklaşma hızını belirleyen topografya, meteorolojik koşullar ve şehirleşme sonucunda yüzey rüzgarlarının önünün kesilmesi gibi faktörler olmaktadır. (Sarıkaya,1993)

Kirletici maddelerin bazıları doğrudan doğruya kirletici kaynaktan atıldıkları formda havada bulunurlar. Bunlar birincil kirleticilerdir. Diğer bir kısım kirleticiler ise, havaya karışan bu birincil maddelerin, havada esasen mevcut bazı türlerle atmosferde reaksiyona girmesiyle

oluşan reaksiyon artıklarıdır. Bunlara da ikincil kirleticiler denir. Örneğin SO_2 ve H_2S birincil; sülfid, sülfat ve sülfürik asit sisi ise ikincil kirleticilerdir.

Ortalama gaz molekül büyüklüğü 0.0002 μm çaptan iri olan ve havada bir süre askıda kalabilen katı veya sıvı her türlü madde partikül sınıfına girer. Partiküller ister doğal ister yapay nedenlerden kaynaklansın görüş mesafesini kısaltan, güneş ışınlarının absorplandığı bandı değiştiren; insan, hayvan ve bitki sağlığına olumsuz etki yapan bir kirlilik türüdür. Partikülleri oluşturan maddenin kendisi kimyasal bakımdan aktif olabildiği ve çeşitli şekillerde insan sağlığını etkileyebildiği gibi, üzerine adsorpladığı diğer kirletici gazların da, havada bulunan derişimlerinden çok daha yoğun olarak hassas canlı dokulara ulaşmasına neden olabilir ve yüksek derecede tahribat yapmasına yol açar. (Sarıkaya,1993)

Atmosferde en çok bulunan kükürt oksit formları, kükürtdioksit (SO_2) ve kükürttrioksitdir. Kükürtdioksit, havada 0,3-1 ppm'lik konsantrasyonlarda bir tat hassasiyetine sebep olan, yanıcı ve patlayıcı olmayan, kokusuz bir gazdır. 3 ppm'in üzerindeki konsantrasyonlarda SO_2 , keskin ve tahriş edici bir kokuya sahiptir. SO_2 , atmosferdeki fotokimyasal ve katalitik prosesler aracılığıyla, SO_3 veya sülfürik asidi oluşturur. Partiküller ve nem ile birlikte SO_x 'ler atmosferik hava kirliliğine katkıda bulunan çok tehlikeli etkilere sahiptir. (Müezzinoğlu ,1987)

Kükürtdioksit, kükürt içeren yakıtların yakılması ve çoğu endüstriyel proseslerin sonucu oluşan bir emisyon ürünüdür. Bundan dolayı kalabalık yerleşim yerlerinde her yerde bulunur. Kükürtdioksitin konsantrasyonu toplam yakıt tüketimine, yakıtın kükürt içeriğine, kükürdü atmosfere veren teknolojik gelişmelere bağlıdır. Klinik saptamalara göre kükürtdioksitin sebep olduğu hava kirliliğinin insan sağlığına zarar verdiği belirlenmiştir. (Müezzinoğlu ,1987)

2.2. Kükürtdioksitin Özellikleri

Gaz halindeki kirleticiler arasında kükürtoksit en çok bilinen birincil hava kirleticilerindendir. Bunlar çoğunlukla durağan kaynaklarda fosil yakıtların yanması sonucu meydana gelir. Antropojenik kükürtoksitlerin %80' inden fazlasının durağan kaynaklardan meydana geldiği bilinmektedir. Bu emisyonların dünya üzerindeki durumuna bakıldığında en büyük payın Avrupa' nın endüstrileşmiş bölümü ile Kuzey Amerika olduğu görülür. (Müezzinoğlu ,1987)

Kükürt, yerkabuğunda en çok bulunan 16. elementtir. Kükürtün önemli bir kısmı, sülfat formundadır (Alçı ve duvar kaplamasının temel bileşiği olan $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (sülfatlı kireç alçı taşı) veya CaSO_4 (susuz, sert alçı) formundadır). Alçı taşı kimyasal olarak inert, toksik olmayan, suda çok az çözülebilen ve dünyada bolca bulunan mineraldir. (Müezzinoğlu ,1987)

İnsanlar tarafından kullanılan bütün organik yakıtlar (petrol, kömür, doğal gaz, odun ve diğer organik maddeler) biraz kükürt içerirler. Odun gibi yakıtlar çok az (%0,1 veya daha az) kükürt içerirken, birçok kömür %0,5-3 oranında kükürt içerir. Petroldeki kükürt içeriği genellikle odundan daha fazla, kömürden daha azdır. Bu yakıtları yaktığımızda, mevcut kükürt çoğunlukla SO_2 'e dönüşecektir. (Müezzinoğlu ,1987)



SO_2 'yi atmosfere verdiğimizde, çoğunlukla okyanuslara yağışlarla düşecektir. Çünkü dünyadaki yağışların çoğu okyanuslara düşer ve jeolojik proseslerin bir sonucu olarak karalara ulaşır. Jeolojik devirlerden sonra, insanlar tarafından çıkarılan ve kullanılan fosil yakıtları ve sülfat minerallerin içerisine girecektir. Bunların kullanımı genellikle, SO_2 'nin oluşumuna sebep olur. Şayet, SO_2 'nin atmosfere verilmesini önlemek isteniyorsa, araziye gömme ile doğal olarak toprağa geri dönerek $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ formundaki kükürtdioksidi tutma etkisine sahip metotların herhangi biri kullanılabilir. Bu reaksiyon;



şeklinde oluşur. Bu reaksiyonda yer alan kireçtaşı yeraltında bolca bulunan bir taş olup kazılıp çıkarılır ve diğer taşların elde edilmesi ve atmosfere CO_2 'in verilmesi için kullanılır.

Doğal gazda, kükürdün çoğu gazın diğer bileşimlerinden kolayca ayrılan H_2S formundadır. Petrolde, petrolde sistlerde kükürt, hidrokarbon bileşikleriyle kimyasal olarak bağlıdır ve doğal olarak kimyasal bağlar kırılmaksızın uzaklaştırılamaz. Petrolde, kükürt petrolün oldukça yüksek kaynama noktasında konsantre olur. Çünkü ham petrolden, düşük

kükürtlü benzin (ortalama % 0.03 kükürt) ve yüksek kükürtlü ağır akaryakıt (örneğin % 0.5-1 kükürt) elde edilebilir. Kömürde kükürdün çoğu kimyasal olarak bağlı kükürt formundadır. Buna karşı bazı kömürler, küçük demirli kükürt (pirit) kristalleri formunda büyük oranda kükürt içerirler. (Graw 2000)

Yakıt yakıldığında, yakıttaki kükürdün hemen hepsi kimyasal olarak bağlı veya pirit olmasına göre, SO₂'e dönüşür ve baca gazıyla birlikte atmosfere verilir. Bazı küçük kısımlar kül içinde tutulmuştur ve bir kısmı ise SO₃'e dönüşmüştür. SO₂' ve SO₃ karışımı, kükürdün bir kısmı SO₃ formunda olduğundan SO_x olarak isimlendirilir. Genellikle SO₃ ihmal edilebilir ve kükürt oksitli bileşiklerin sadece SO₂ içerdiğinden bahsedilir.

İnsanlara dayalı bir diğer SO₂ kaynağı kükürtlü maden cevherlerinin işlenmesidir. Dünyadaki temel bakır bileşiği bakır piritidir (CuFeS₂). CuFeS₂ tüm yüksek sıcaklıklardaki erime reaksiyonundan saptanan bakır için temel şema, (Graw 2000)



dir. Bu reaksiyonda demir, erimiş bakırın üstünde yüzecek bir erimiş metale dönüşür ve CuFeS₂'den ayrılır. Kükürt gaz halindeki SO₃'e dönüşür. Kurşun, çinko ve nikel maden cevherleri, (3) denkleminde benzer şekilde işlenen sülfürlerdir. Ön işlemede serbest kalan SO₂, yıllardır bir hava kirleticisi olarak bilindiğinden, SO₂ üretmeyen bu madenlerin işletilmesi için başka yollar bulunması amacıyla önemli çalışmalar yapılmıştır. Hiç SO₂ üretmeyen su kimyası ile bu madenlerin arıtıldığı prosesleri geliştirmede yüzde yüz başarının sağlandığı bazı çalışmalar vardır. Günümüzde böyle prosesler, daha az kükürt içeren kısmen yükseltgenmiş bakır oksit madenleri için ekonomiktir. Bununla beraber, CuFeS₂ gibi madenler için, proseslerin ekonomik olduğu ispatlanmıştır ve bu madenlerin çoğu hava veya oksijenle eritilmiştir.

Kömür tüketimi toplam SO₂ emisyon kaynağının %71 ' ini kömür ve petrol toplamı tüketimi (araç emisyonları dahil), toplam emisyon kaynağının %86' sını oluşturmaktadır. Daha önce çok önemli bir kaynak olan metal işlemedeki emisyonlar günümüzde geniş ölçüde kontrol edilir ve toplam emisyon kaynağının sadece %2.7' sini oluşturur. (Graw 2000).

Petrol ve kömür gibi fosil yakıtlar kabaca %0.5 ile %6 arasında kükürt içerirler. Atmosferde en çok bulunan kükürt oksit formları, kükürtdioksit(SO₂) ve kükürttrioksitdir (SO₃). Kükürtdioksit kötü, şok edici bir konusu ve yanıcı olmayan renksiz bir gaz olup, birazda zehirli bir gazdır. 0,3 ppm-1 ppm derişimlerinde ağızda karakteristik bir tat bırakmakta, 3 ppm' in üstünde ise boğucu bir hisse yol açmaktadır. Oda sıcaklığında kükürtdioksit gazdır. Kolaylıkla sıvılaştırılabilir. Kaynama noktası -10 ° C' dir. Atmosferde kalış süresi 40 günü bulmaktadır. SO₂' nin sayısal değeri incelendiğinde bütün dünyada her yıl yayılan global emisyonların 132

milyon tonu, antropojenik emisyonların ise 50-75 milyon tonu bulunduğu tahmin edilmektedir. Avrupa’da ise her yıl yaklaşık 20 milyon tonun üzerinde kükürtün deşarj edildiği bilinmektedir. Kükürtdioksit atmosfere yayıldıktan sonra bir dizi reaksiyona uğramaktadır. Suda çözünür, hızla sülfüroz aside (H_2SO_3) dönüşür.(Habashi,1976; Sarıkaya,1993)



Kükürtdioksit diğer hava kirleticileri ile fotokimyasal veya katalitik olarak kükürttrioksit, sülfirik asit veya sülfatları oluşturabilir. Kükürttrioksit de nemli havada sülfirik asite dönüşür.



Reaksiyon sonucunda açığa çıkan ürünlerden biri olan sülfat, çoğunlukla 0,2-0,9 mm çapa sahip katı tanecikler şeklinde olup, görünür ışığın 0,4-0,8 mm olan dalga boyları ile girişim yaparak görüş uzaklığını azaltırlar. Kent atmosferinde SO_2 ’nin tipik derişimlerinde, bağıl neminde %50’ den fazla olduğu günlerde önemli görüş kayıpları olur. Örneğin; 265 mg/m³ SO_2 ve %50 bağıl nem içeren atmosferde görüş mesafesi 8 km’nin altına düşer ki, bu da büyük uçakların kalkış ve inişine engel olan bir durumdur. (Habashi,1976; Sarıkaya,1993)

Kirli ve temiz hava örneklerinde SO_2 değerlerini kıyaslarsak;

Temiz havada; 2×10^{-4} ppm SO_2

Kirli havada; 0,2 ppm SO_2 bulunmaktadır. Bu rakamları birbirine oranlayacak olursak kirli havada 1000 kat daha fazla SO_2 bulunduğunu görürüz.

2.3. Kükürtdioksitin Kaynakları

Toplam SO_2 emisyonları fosil yakıtların doğasından veya kullanımından büyük oranda kaynaklanır. Çeşitli yerlerde kükürtdioksitin değişiklik göstermesinin sebepleri; bacalardaki SO_2 kontrol ekipmanının yerleştirilmesinden ve düşük kükürtlü yakıtların kullanılmasıdır. SO_2 , atmosferik şartlarda hem indirgeyici madde, hem de yükseltgeyici madde olarak hareket edebilir. H_2S ile SO_2 arasındaki denkleştirilmiş reaksiyon SO_2 ’in bir yükseltgeyici madde olduğuna bir örnektir. Bu reaksiyon;



Hava kirliliği problemlerinin etkilerinden biri, SO_2 ’nin diğer atmosferik kirleticilerle birlikte fotokimyasal veya katalitik olarak reaksiyona girmesi ve SO_2 H_2SO_4 ve çeşitli sülfirik

asit tuzları oluşturmaktadır. Örneğin atmosferde bir katalizör olarak metal oksidi bulunması durumunda,



olur. SO_3 oluşum reaksiyonu yanma odasında veya atmosferde metal oksitler, toz zerrecikleri, azot oksitler gibi bol bulunan maddelerce katalizlenmektedir. Bazı metal oksitler SO_2 'yi doğrudan sülfata,



Ayrıca;



dönüşümleri de atmosfere bırakılan kükürtlü gazların havadaki nemin etkisiyle karşılaştıkları reaksiyonlardır. Oluşan sülfürik asitli damlacıklar, yüksek korozyona ve görüş açısının azalmasına sebep olur. Ayrıca bu reaksiyonlar asit yağmuru olayından da kısmen sorumludur. (Shale ve diğ., 1971)

200 milyon tonu doğal kaynaklardan, 150 milyon tonu da antropojenik kaynaklardan olmak üzere atmosfere her yıl 350 milyon ton kadar kükürt oksitler karışır. SO_2 'nin termik santraller başta olmak üzere, temelde kömür ve petrol yanma reaksiyonuna bağlı birçok kaynağı vardır. Atmosferdeki kükürtlü bileşiklerin kaynakları; fosil yakıtların yakılması, organik maddelerin yakılması ve mikrobiyolojik yollarla ayrışması kuvvetli rüzgarlarla okyanus ve deniz suyunun püskürmesi sonucu sudaki sülfatlı tuzların atmosfere karışması, volkan patlaması ve kükürt ihtiva eden maddelerin işlenmesi sırasında kükürtlü bileşiklerin çevreye yayılmasıdır. Bu kaynaklardan atmosfere yayılan kükürtlü bileşikler, ıslak veya kuru çökme yoluyla yeniden yeryüzüne dönebilmektedirler. (Kırımhan,1984)

Yapılan tahminlere göre, bir yıl içerisinde atmosfere yayılan toplam kükürt miktarı 200×10^6 ton dolayındadır. Bunun 75×10^6 tonluk bölümü insan faaliyetleri sonucu ortaya çıkmaktadır. Bu miktar her yıl %4 oranında bir artış göstermektedir. Tablo2.1' de bir yıl içerisinde insan faaliyetlerine bağlı olarak çeşitli kaynaklardan atmosfere yayılan kükürtdioksit miktarları verilmiştir. Tablonun incelenmesiyle görüleceği gibi; yıllık kükürtdioksit yayılımının büyük bir bölümünü kömür yakımına bağlı olarak atmosfere yayılan kükürtdioksit oluşturmaktadır. İkinci sırayı ise, petrol rafinerisi ve petrol ürünlerinin kullanımı esnasındaki kükürtdioksit yayılımı almaktadır. Cevher işlenmesine bağlı olarak yayılan kükürtdioksit miktarı ise üçüncü sırayı almaktadır. (Kenneth, 1981; Butler, 1979)

Doğal kaynaklardan karışan kükürt oksitleri, atmosfere doğrudan kükürt oksitler olarak değil, kükürtlü hidrojen olarak karışır. Kükürtlü hidrojen atmosferde oksijenle, ozonla yükseltgenerek kükürtoksitler haline dönüşür. Bu kükürtlü hidrojenin yükseltgenmesinden de yaklaşık 200 milyon ton kükürt oksitler meydana gelir. Karbon monoksit, azot oksitler gibi hava kirleticilerinin aksine, kükürt oksitlerin büyük bir kısmı antropojenik kaynaklardan gelir. Antropojenik kaynaklardan gelen kükürt oksitlerin ancak yüzde bir kaçını nakliyeden kaynaklanır. Antropojenik kaynaklı kükürt oksitlerin yaklaşık %70'i kömür yakıtlarından gelir. Bu nedenle kömürdeki kükürt yüzdesinin düşürülmesi gerekir (Kenneth, 1981; Magill ve diğ., 1986).

Tablo 2.1. İnsan Faaliyetlerine Bağlı Olarak Değişik Kaynaklardan Bir Yıl İçerisinde Atmosfere Yayılan Kükürtdioksit Miktarı (Kırımhan,1984)

KAYNAK	KÜKÜRTDİOKSİT(10 ⁶ TON)
Kömür Yakımı	102.0
Petrol Rafinerisi ve Yakımı	28.5
Bakır İşlenmesi	12.9
Kurşun İşlenmesi	1.5
Çinko İşlenmesi	1.3
TOPLAM	146.2

2.4. Kükürtdioksitin Yükseltgenme-İndirgenme Kimyası

Element haldeki kükürt, oldukça inerttir ve insan sağlığına zarar vermez. Yaşam için gereklidir. Bütün hayvanlar vücutlarında azda olsa S'e ihtiyaç duyarlar. Bununla beraber, kükürt oksitler hava kirleticisi olarak geniş ölçüde tanınırlar. Ayrıca bazı durumlarda, indirgenmiş ürünleri de hava kirleticileridir.

Tablo 2.2'de sülfürün yükseltgenme ve indirgenme ürünleri gösterilmiştir. İndirgenme ya hidrojenin ilavesiyle ya da oksijenin uzaklaştırılmasıyla meydana gelir. Kükürdü indirgersek, hidrojen sülfürü oluştururuz (Mc Graw, 2000).

Tablo 2.2. Kükürdün Temel Yükseltgenme-İndirgenmesi (Mc Graw, 2000).

İndirgenme	Temel ← formu →	Oksidasyon İlk adım	Oksidasyon İkinci adım	Su ile reaksiyon	NH ₄ ⁺ ve diğer katyonlarla reaksiyon
Doğal olarak yüksek basınç, yüksek sıcaklık, hidrojen gazı bir katalizör gerektirir. Düşük basınç ve sıcaklıkta çoğu biyolojik proseslerde oluşur.		Genelde atmosferdeki oksijen ile reaksiyonu ile gerçekleşir. Yakma durumunda yüksek sıcaklıkla hızlıca gerçekleşir veya paslanma durumunda düşük sıcaklıkta yavaşta gerçekleşir.	Atmosferde yavaş bir şekilde veya katalizör reaksiyonunda hızlıca gerçekleşir	Hızı, atmosferik nem içeriğine bağlıdır.	Hızı, atmosferik katyonların konsantrasyonuna bağlıdır
H ₂ S (hidrojen sülfür)	S (kükürt)	SO ₂ (kükürtdioksit)	SO ₃ (kükürttrioksit)	H ₂ SO ₄ (sülfürik asit)	(Sülfat partikülü)

Kükürt, kükürtdioksit (SO₂), daha sonra kükürttrioksit'e (SO₃) dönüşür. Bunların hepsi oda sıcaklığında gaz, oda sıcaklığının üstündeyse bazıları gaz halindedir. Kükürt diğer oksitleri oluşturabilir, buna karşın bunlar temel hava kirliliğinin sebeplerinden biridir. (Mc Graw, 2000).

Atmosferde; SO₃'ler su ile reaksiyona girerek sülfürik asidi oluşturur. Daha sonra bir diğer mevcut katyon ile reaksiyonu sonucu sülfat partikülleri veya bazı diğer sülfatlara dönüşür. Genellikle boyutları 0,1-1 µ aralığında olan bu partiküller çok etkilidirler ve bunların koagülasyon ve çöktürmeyle uzaklaştırılmadıkça atmosferde bulunmasına müsaade edilmez. Bunlar asit çökeltisine ve doğal parklarda görüş mesafesinin azalmasına sebep olur. (Mc Graw, 2000).

2.5. Kükürtdioksitin Oluşum Termodinamiği ve Kinetiği

Temel seviyede, SO₂ ve SO₃ için oluşum prosesleri, basit reaksiyonlar ile kantitatif olarak ifade edilmez.



SO, oksidasyon sisteminde kinetik olarak önemlidir. S₂O türleri de, belli şartlar altında önemli olabilir. Hem SO, hem de S₂O atmosfer sıcaklığında stabil değildir ve reaktif olduğundan yakma proseslerinin normal ürünleri arasında bulunmazlar. Kükürtlü yakıtların

yüksek sıcaklıkta yakıldığı proseslerde oluşan stabil ürünler SO₂ ve SO₃ dür. Bu iki bileşik arasındaki termodinamik reaksiyon denklem (2.13)' de ifade edilir. (Magill ve diğ., 1986)

Tablo 2.3'de sıcaklığın bir fonksiyonu olarak bu reaksiyon için K_p ideal gaz denklem sabitlerinin değerleri verilmiştir. Tablodaki K_p değerlerinden; zayıf karışımda dengenin düşük sıcaklıklarda SO₃ için, yüksek sıcaklıklarda SO₂ için uygun olduğu görülür (Kenneth, 1981).

Tablo 2.3. SO₂ – SO₃ Oksidasyon Reaksiyonu İçin Denge Sabitleri (Kenneth, 1981).

SO ₂ + ½ O ₂ ↔ SO ₃	T (°K)	T (°F)	K _p
$K_p = \frac{P_{SO_3}}{P_{SO_2} \cdot (P_{O_2})^{1/2}}$	298	77	2,6x10 ¹²
	500	440	2,6x10 ⁵
	1000	1340	1,8
	1500	2240	3,8x10 ⁻²
	2000	3140	5,6x10 ⁻³

Elementer kimyasal adımlarda, çeşitli ara türlerin oluşum hızının belirlenmesinde kinetik rol sebebiyle SO₃ anormal davranış gösterir. SO₂'nin reaksiyon şemasında önemli bir ara üründür. SO₂, ilk olarak SO₂'ye daha sonra SO₃'e dönüşür. Önemli SO₂ oluşum reaksiyonu aşağıdaki gibidir.



Bu reaksiyonlar oldukça reaktif olan ve tüm reaksiyon sistemine girebilen O ve H atomlarını üretirler.

Temel konu SO₃'in oluşumu ve giderimidir. En önemli oluşum reaksiyonu 3 kademeli prosestir.



Burada M, bir enerji absorplayıcısı olup 3. kademeyi oluşturur. 3 kademeli proses aslında oldukça yavaştır. Bununla beraber, bu proses, O atomlarının konsantrasyonu maksimum bir noktada olduğundan dolayı sıcak reaksiyon tabakasında hızlıca ilerler.

SO₃'in giderimi için en önemli adımlar aşağıdaki gibidir.



(2.16) reaksiyonun tersi olan, son adım, termal bir ayrışma prosesidir.

SO₃'in oluşumu ve giderimi için,

$$\frac{d[SO_3]}{dt} = k_8[SO_2][O][M] - k_g[SO_3][O]$$

Maksimum SO₃ konsantrasyonu, $\frac{d[SO_3]}{dt}$ 'nin 0 olduğu durumda elde edilir. Bunun sonucu olarak,

$$[SO_3]_{\max} = \frac{k_8[SO_2][M]}{k_g}$$

[SO₃]_{max}'ın sayısal değerleri k₈, k_g, [M] değerleri tahmin edilerek bulunur. Bu değerlerden, maksimum SO₃ seviyesinin SO₂ konsantrasyonunun %1-5 arasında olduğu bulunmuştur (Kenneth, 1981).

2.6. Kükürtdioksitin Etkileri

2.6.1. Kükürt Bileşiklerinin Görüş Uzaklığına ve Materyallere Etkisi

Atmosferdeki askıda partiküller, dağılma ve ışığın absorplanması sonucu, görüş aralığını azaltır. Sülfürik asit ve diğer sülfatların aerosolları kentsel havada toplam askıda partiküller maddenin %5-20'sini oluşturur. SO₂ konsantrasyon ve nispi nemin artması, aerosol konsantrasyonun artmasına sebep olur. Bu olay görüş aralığının azalmasından sorumludur. (Tock ve diğ., 1979)

Kükürtlü bileşikler, materyallere karşı büyük zararlara sebep olur. Fakat kirleticilerin mutlak katkısını kesin olarak belirlemek zordur. Araştırmalar; atmosferde bulunan 1-2 ppm'lik SO₂ konsantrasyonlarının, boya filmlerinin kuruma zamanlarını %50-100 arasında artırdığını, daha yüksek konsantrasyonların ise (7-10 ppm) kuruma zamanının 2-3 güne kadar artmasına sebep olduğunu göstermiştir. Boya, SO₂'in varlığında kuruduğu zaman, son yüzey daha az dayanıklıdır. Kükürtoksitlerin kuru, sert boyalara çok az veya hiç etkisinin olmadığı görülmüştür. Metal tuzları içeren boyalar, H₂S ile reaksiyona girer. Yeni boyalar H₂S'e karşı çok daha dirençlidir. (Shale ve diğ., 1971)

SO_x'ler sülfürik asidin ya atmosferde, ya da metal yüzeyinde ilk kez oluşması ile metal korozyonunu genellikle hızlandırır. Kentsel atmosferde maruz kalma süresi kadar, maruz kalan metalin tipine bağlı olarak korozyon hızları kırsal ortamlarda saptanan hızlardan 1,5-5 kat daha hızlıdır. Metal korozyonuna katkısı olan en zararlı kirletici SO_x'lerdir. Sıcaklık ve özellikle

bağıl nem, korozyon hızını önemli miktarda etkiler. Alüminyum, SO_2 'in tesirine karşı oldukça dirençlidir. Bununla beraber, %70'den daha büyük nispi nemde korozyon hızı artar. Kırsal alanlarda, 20 yıllık maruz kalma süresinde, çekme mukavemetinin %1 ve daha azı düşerken, endüstriyel bölgelerde ise aynı zaman periyodunda %14-17'lik bir düşüş gözlenmiştir. (Butler, 1979; Sarıkaya, 1973)

Kükürt veya sülfürik asit; kireçtaşı mermer, çatı malzemesi ve harçtan oluşan inşa materyallerine zarar verebilirler. Suda çok iyi çözünen sülfat, yağmur ile uzaklara taşınır. Naylon tekstilleri, atmosferde kirleticilere karşı hassastır. Dayanımlarının azalması, SO_2 veya sülfürik asit aerosolları nedeniyle olmaktadır (Butler, 1979 ve Okutan, 1993,).

2.6.2. İnsan Sağlığına Etkileri

Hiçbir kirletici, kükürtoksit kadar yaygın bir şekilde çalışılmamıştır. Kükürtlü gazların insan sağlığıyla ilişkilendirilmesi çok sayıda araştırmaya konu olmuştur. Bu çalışmalar sonunda havadaki SO_2 seviyeleriyle toplum sağlığının ilişki de olduğu belirlenmekle beraber, dikkate değer husus SO_2 'in atmosferde her zaman partiküllerle beraber değerlendirilmesi zorunluluğu olmuştur. Bu yüzden çok yüksek derişimleri hariç olmak üzere atmosferde bulunabilen seviyelerde SO_2 , partiküllerle beraber bir hava kirliliği indeksi kavramı içerisinde sağlık etkisi yaratır. SO_2 'in solunum yolu rahatsızlıkları yarattığı, özellikle akciğer yetmezliği ve solunum sistemi hastaları için öldürücü olabildiği düşünülmektedir.(Okutan, 1993,).

İnsanlarda hava yolu direncinin çok az artması ile değerlendirilebilen bronş daralması SO_2 'e karşı dirençlidir. Birçok kimse 5 ppm ve yukarındaki SO_2 konsantrasyonuna karşı bir direnç gösterir ve bazı hassas kişiler 1-2 ppm'den oldukça az etkilenir. İnsan sağlığı açısından H_2SO_4 , SO_2 'den çok daha tesirli, tahriş edici bir maddedir. Bundan dolayı birçok çalışma tek başına SO_2 'den daha çok, bütün kükürtlü materyaller üzerine yapılmıştır.

SO_2 ve SO_3 'in insan ve hayvanlar üzerindeki fizyolojik etkisinin kapsamlı bir araştırması yapılmıştır. Bu araştırmada, kişinin SO_2 'e orta derecede maruz kalması durumunda üst solunum yolları üzerindeki etkisi açısından, keskin boğucu ve tahriş edici bir gaz olarak hareket ettiğini gösterir. 20 ppm'in altındaki konsantrasyonlarda SO_2 'in akut bir etkisi vardır. Maruz kalma seviyesi orta derecede ve maruz kalma sürekli değilse, hayvanlar üzerinde kronik veya kümülatif etkisi yoktur. Kükürt oksitlerin tipik konsantrasyon verileri ve birleştirilmiş sağlık etkileri Tablo 2.4'de verilmiştir. Bu verilerden görüldüğü gibi partiküler madde ve nem ile birlikte kükürt oksit sağlık açısından oldukça tehlikeli bir bileşimdir(Butler, 1979).

Tablo 2.4. Çeşitli Konsantrasyonlardaki SO₂'in Etkileri (Butler, 1979).

Konsantrasyon	Etkisi
0,03 ppm, yıllık ortalama	Kronik bitki zararı
0,037-0,092 ppm- yıllık ortalama	Duman ile birlikte, Solunumun hızlanması ve akciğer rahatsızlıklarının artması
0,11-0,19 ppm, 24 saatlik ortalama	Düşük partikül seviyesi ile birlikte solunum hastalıkları için yaşlı insanların hastaneye müracaatlarının artması, metal korozyon hızının artması.
0,19 ppm- 24 saatlik ortalama	Düşük partikül seviyesi ile birlikte ölüm oranının artması
0,25 ppm- 24 saatlik ortalama	750 µg/m ³ konsantrasyondaki duman ile birlikte günlük ölüm hızının artması, hastalık oranlarında keskin bir artış.
0,3 ppm – 8 saat	Bazı ağaçlara zarar verir.
0,52 ppm- 24 saatlik ortalama	Partiküller ile birlikte ölüm oranının artması.

2.6.3. Asit Yağmurları

Atmosferde yoğunlaşma ile oluşan su damlacıklarının pH'ı 7'ye yakın olmalıdır. Bununla birlikte yağmur suyunda atmosferik CO₂'in çözünmesi, karbonik asidin oluşumu sebebiyle daha düşük pH değerine yönelir. Bu asit çok zayıftır ve CO₂ ile reaksiyonunda, yağmur suyunun pH'sı 5,65 değerine yaklaşacaktır. SO₂'in bulut suyu ve yağmur damlacıklarında absorbe edildiği zaman, asitler halinde SO₂'in dönüşme sebebiyle aşağıdaki reaksiyonlar oluşur:



Bu asit aerosolları, daha sonra su kütleleri ve toprak yüzeyinde önemli miktarda birikirler. Bu olaya asit yağmurları denir. Kükürtlü gazların en önemli etkisi asit yağmurlarını oluşturmalarıdır. Kısaca asit yağmurları CO₂, SO₂, NO_x gibi suyla birleşince asit oluşturan gaz kirleticilerin bulutlar içerisinde tutulup asit yağmurları yağdırmasıdır. (Müezzinoğlu, 1987).

Bu asitlerin varlığının artması, endüstrileşmiş uluslarda fosil yakıtların artması sonucu SO₂ emisyonlarının artmasına katkıda bulunur. B.M. verilerine göre asitliğin %60-70'inin SO₂, kalanının ise NO_x gazları etkisiyle oluştuğunu göstermiştir. Burada SO₂'nin bilhassa ağır sanayi ve termik santrallerden kaynaklandığı bilinmektedir.

Asit yağmurlarının istenmeyen çeşitli etkileri vardır. Birincisi, doğal su kaynaklarının asidifikasyonudur. Yani asitli yağış sularının yüzeysel akış sonunda karıştıkları alıcı ortamda doğal dengeyi bozmalarıdır. Bu olay, su içerisindeki balık yaşamına zarar verici bir etkiye sahiptir. Göl suyunun pH'sını 5,5 ten aşağıya düşmesiyle kütleli balık ölümleri flora ve fauna değişimleri olur. Diğer etki ise, nutrientlerin toprakta sızmasıdır. Bu demineralizasyon, ürün ve ormanların verimliliklerinin azalmasına, doğal bitki topluluğunun değişmesine yol açar. Bitki topluluğunun kendisi tehlike altında olabilir. Topraktaki tehlikenin şiddeti, verilen bir bölgede topraktaki mineraller ile belirlenmiştir. Kalsiyum karbonat veya benzeri mineralleri içeren bu alanlar asit yağmurunun etkisine karşı tamponlanır. Bu bölgelerde, göllerin pH'sı 5-6'ya yakındır. Asit yağışları sanat ve kültür yapılarına da zarar vermekte, özellikle mermerden yapılan tarihi yapı ve antik eserler zarar görmektedir. (Müezzinoğlu, 1987).

Bir bölgede asit yağmuru oluştuğunda sonuçların değiştirilmesinin hiçbir yolu olmadığından dolayı bu çözeltinin kaynaktan emisyon kontrolü yapılmalıdır. Lokal hava kirliliğini önlemek için, geçmişte fosilli yakıtların desülfürizasyonu yapılmıştır. Günümüzde, kirleticilerin uzun aralıklı dağılımını önlemek için SO₂'in kontrolünün gerektiği açıktır. Böylece bir ülkedeki emisyonlar, diğer ülkedekinin yağmur özelliğini etkileyeceğinden dolayı emisyon kontrolü uluslararası bir konu haline gelmiştir. Bu durumun sürekli izlenmesi ve analiz edilmesi, problemin çözümü için gereklidir (Butler, 1979 ve Müezzinoğlu, 1987).

2.7. Genel Kontrol Metotları

Fosil yakıtların yakılmasından kaynaklanan veriler, kükürt emisyonlarının 3/4'ünü oluşturmaktadır. Sonuç olarak, burada verilen kontrol metotları enerji santrallerinde bulunduğu gibi fosil yakıtların yakılması için özel olarak uygulanabilir.

Fosil yakıtı yakılması sonucu oluşan SO₂ emisyonlarını azaltmak için 4 olası metot kullanılır. Bunlar;

1-Kükürt oranı düşük yakıt kullanmak.

a) Doğal gaz.

b) Sıvılaştırılmış doğal gaz.

c) Düşük- kükürtlü petrol

d) Düşük - kükürtlü kömür.

2-Kükürdü giderilen kömür veya petrol kullanmak.

3-Atmosferik dispersiyonu artırmak için uzun baca inşa etmek

4-Yakıt gazı kükürt giderme sistemlerinin kullanımı (Kenneth, 1981 ve Müezzinoğlu, 1987).

2.7.1. Kükürdü Düşük Yakıtlar

Sıvılaştırılmış doğal gaz (LPG), kuvvetli bir çözüldür. Bununla birlikte bunların kullanma maliyeti, diğer alternatiflerden çok daha yüksek olacaktır.

Doğal veya kükürdü gideren petrol genelde, küçük endüstriler için ve SO₂ kontrol problemi ile ilgilenen kuruluşlar için uzun süreli bir potansiyeldir. Evsel amaçlı kullanılan hem petrolde saptanan fuel-oilin ortalama kükürt içeriği yaklaşık %2'dir. BM'de düşük kükürtlü kömür rezervleri 1 trilyon tonu aşan bir değerdedir. Yeraltından çıkan bu kömürün getirilmesi yavaş ve pahalıdır (Kenneth, 1981 ve Müezzinoğlu, 1987).

2.7.2. Kömür ve Petrol İçin Kükürt Giderme Prosesleri

Kömürdeki kükürt organik ve inorganik olmak üzere iki temel formda oluşur. Demir sülfür olarak bilinen inorganik bileşiklerde farklı yoğunluklu partiküller bulunur ve böylece yerçekimli yıkama ile fiziksel olarak uzaklaştırılabilir. İnorganik kısım formu, %40 veya daha azdır ve suyla yıkama toplam kükürt içeriğini 1/3 oranında azaltabilir. Organik formdaki kükürdün uzaklaştırılması için daha kompleks ve pahalı prosesler gereklidir. Örneğin bu proses, kömür gazifikasyonu veya kömürün sentetik petrol veya katı materyale dönüşmesini içerebilir. (Butler, 1979 ve Müezzinoğlu, 1987).

Doğal gazın kükürdünün giderilmesi, mevcut ticari prosesler ile yapılabilir. Kükürdün giderilmesi pahalı olmasına karşın teknolojik bir zorluğu yoktur. Bununla birlikte ekonomik ve politik sebeplerde önemlidir. Sentetik gazlı ve sıvı yakıtların kömürden üretilebildiği ve kükürtsüz olabildiği yapılan çalışmalarla ispatlanmıştır.

Kömürün kükürdünün giderilme maliyeti pahalı olmasına karşın, baca gazının kükürdünün giderilmesi için gereken maliyeti birbirine yakındır.

Maden endüstrilerinde sosyolojik problemlerin çözümü bulunabilirse, kömürün bir enerji kaynağı olarak önemi artacaktır. Bu, %0,5'den daha fazla kükürt içeren kömürün kükürdünü gidermek için teknolojilerin geliştirilmesinde ilave güçlükler sebeptir olur (Kenneth, 1981 ve Müezzinoğlu, 1987).

2.7.3. Uzun Baca Dispersiyonu

1,2 lb SO₂/MB veya daha az bir girdinin olduğu enerji santrallerinde federal emisyon standardına göre, uzun bacalardan dispersiyon metodu eski bir kontrol metodudur. Bu kontrol metodu, yer seviyesi konsantrasyonunu her zaman kabul edilebilir miktarda tutmak için, yüksek bacalarda doğal dispersiyona dayalıdır. Uzun bacalar, yeterli yer seviyesi koruması sağlanırsa,

bazı coğrafik konumlarda, bir emisyon standardının mı yoksa etkili atmosfer dağılımının en iyi kontrol metodu olduğu bir tartışma konusudur (Kenneth, 1981 ve Müezzinoğlu, 1987).

2.7.4. Yakıt-Gaz Kükürt Giderme Sistemleri

Yakıt – gaz için kükürt giderme proseslerindeki ilerleme, problemin karmaşıklığı ve büyüklüğü nedeniyle, son derece yavaştır. Örneğin %2,5-3 arasında kükürt içeren kömürün kullanılmasıyla 1000 MW elektrik güç santralli, hacimce %0,2-0,3 arasında SO₂ içeren 1,7-2 milyon ft³/dak yakıt gazı deşarj eder. Çeşitli boyutlarda güç santralleri vardır ve birçok kükürt giderme proseslerinin teknik ve ekonomik uygunluğu tesisin boyutu ve yeriyle yakından ilgilidir. Tek bir kükürt giderme metodunun, kaynaklardan çıkanları kontrol edebilecek kadar gelişmiş olabildiği çok az görünür. Gelişmiş olan kontrol teknikleri bacanın boyutu, şekilleri, yük modeli, coğrafik konum gibi faktörlere bağlıdır (Kenneth, 1981 ve Müezzinoğlu, 1987).

2. 8. Yakıt Gazının Desülfürizasyon (Kükürt Giderme) Prosesleri

Yanma reaksiyonu veya başka endüstri proseslerinden bacadan atmosfere boşaltılan gazların içerisindeki kükürt oksitler (SO_x) başlıca iki yöntemle arıtılır:

a) Reaksiyon ürünlerinin atıldığı (rejenerasyonlu olmayan) veya yeniden geri kazanılan (rejenerasyonlu) sistemler.

b) Islak veya kuru prosesler.

(a) kısmında sözü edilen (rejenerasyonlu olmayan) yöntemlerde kükürtlü gazların temizlenmesinde kullanılan kimyasal maddeler, genellikle sülfürlü katı atıklar oluşturur. Bu atıklar sistemden çekildikçe yerine taze kimyasal madde eklenir. Rejenerasyonlu sistemlerde ise SO_x 'i bağlamaya yarayan kimyasal madde, kapalı devrede çalıştırılır ve her devirde etkinliğini kaybeden bu maddenin yeni baştan aktive edilmesi yoluna gidilir.

(b) kısmında ise kükürtlü gazların kuru ve katı bir yüzey tarafından mı, yoksa sıvı fazda bir takım reaktifler tarafından mı tutulduğu önem taşır. (Müezzinoğlu, 1987).

Baca gazından SO_2 'in uzaklaştırılması için geliştirilen bazı proseslerin kısa bir karşılaştırılması Tablo 2.5.'de verilmiştir. Tablodaki prosesler 3 sınıfa ayrılır:

-Ürünü atılan ve geri kazanılan

-Islak yıkama proseslerin ve kuru proseslerin her ikisi

Kükürt dioksit asidik bir gaz olduğundan bütün yıkama proseslerinin hepsi, sulu bir çözelti veya alkali bir çamur materyali kullanılır. Ürünü tekrar geri kazanılan proseslerin ürünleri genellikle kükürt veya sülfürik asittir ve alkali çözeltisi geri devir yapılır. Bundan dolayı, tekrar geri kazanılan sistemlerde genellikle çok az ikmal gereklidir. Ürünleri atılan sistem, uçucu küle yetecek kadar büyükse uçucu külün uzaklaştırılması için de kullanılabilir.

Tablo 2.5'de meydana gelen kayıplar, en erken test edilen metotlardan bir olan kuru kireçtaşı enjeksiyon metodudur. Çok ince toz kireçtaşı veya sönmüş kireçtaşı fırının içine kömürle enjekte edilir. Fırının çok sıcak olan ($1400-2000^{\circ}C$) kısmında kalsiyum süfit veya sülfatlar olarak SO_2 absorblanır. Çöktürücüler katıları uzaklaştırmak için kullanılabilir. Sonuçlar, %20'den daha az kireçtaşının kullanıldığını ve sadece SO_2 'in %20-40'ının uzaklaştırıldığını gösterir. Deneyler, kireçtaşının stokiyometrik miktarının %200'ün üzerinde olduğunda, SO_2 'nin %50'sinin uzaklaştırıldığını gösterir (Kenneth, 1981 ve Müezzinoğlu, 1987).

Tablo 2.5. Bazı Kükürtdioksit Uzaklaştırma Proseslerinin Tanımı (Kenneth, 1981)

Prosesin Türü	Yapılan İşlem	Aktif madde	Ana kükürtlü atık (ürün)
A.Bir kez kullanılan maddelerle yıkama 1-Kireç veya kireç taşı 2-Sodyum 3-Çift alkali 4-Magnezyum takviyeli kireç/kireçtaşı	Bulamaçlı yıkama Na ₂ SO ₄ çözeltisi Na ₂ SO ₃ Çöz. (CaO veya CaCO ₃ ile rejenerli) MgSO ₃ çöz. (CaO veya CaCO ₃ ile rejenereli)	CaO, CaCO ₃ Na ₂ CO ₃ CaCO ₃ /Na ₂ SO ₃ veya CaO/NaOH MgO/MgSO ₄	CaSO ₃ /CaSO ₄ Na ₂ SO ₄ CaSO ₃ /CaSO ₄ CaSO ₃ /CaSO ₄
B.Rejeneratif yıkama prosesler 1-MgO 2-Sodyum 3-Sitrat 4-Amonyak	Mg(OH) ₂ bulamacı Na ₂ SO ₃ çöz. Sodyum sitrat çöz. Amonyum	MgO Na ₂ SO ₃ H ₂ S NH ₄ OH	%15 SO ₂ %90 SO ₂ Saf kükürt %99,9 saflıkta kükürt ve NH ₄ SO ₄
C.Kuru prosesler 1-Karbon adsorpsiyonu 2-Sprey kurutma	400°K'de adsorpsiyon H ₂ S ile reaksiyon önceden H ₂ ile H ₂ S eldesi Na ₂ CO ₃ veya sönmüş kireç adsorpsiyonu	Aktif C ve H ₂ gazı Na ₂ CO ₃ /Ca(OH) ₂	Kükürt Na ₂ SO ₃ /Na ₂ SO ₄ veya CaSO ₃ /CaSO ₄

2.8.1. Kuru Kireçtaşı Tozu ile Akışkan Yataklı Yakma Tesislerinden Baca Gazı**Desülfürizasyonu**

Akışkan yataklı kömür yakma prosesi, bir kazan içinde kömürün klasik yakma yolları için, cazip fakat çok ayrıntılı bir alternatiftir. 1980'li yıllara kadar bu yöntem pilot ölçekli çalışmalarla test edilmiştir. Bu proseste, kuru kireç taşına, sıvılaştırılmış kömür ilave edilir. Sıcak yatakta (600-1000°C) oluşan SO₂ kireçtaşı ile reaksiyona girer ve kalsiyum sülfata dönüşür. Yakma prosesinden uçucu kül ile beraber ayrılan bu atık ürün, elektrostatik çöktürücülerle uzaklaştırılır. Bu proses SO₂'in %90'ından fazlasını uzaklaştırılır. Ayrıca akışkan yataktaki oldukça düşük sıcaklıklar nedeniyle, NO_x emisyonları klasik kömür yakma

prosesinden oluşanın yarısından daha azdır. Bununla beraber, kömürün kükürt içeriği %3 olsa dahi, proseste kireç taşının kömüre ağırlıkça oranı 1/4 olmalıdır. Bundan dolayı oluşan katı atık miktarı fazladır. 1000 MW akışkan yataklı güç santrali, bertaraf edilmesi gereken 800,000 ton/yıl'lık taş üretir. Akışkan yataklı yakma prosesinin bir dezavantajı, mevcut kazanların prosesin kullanılması için değiştirilememesidir. (Butler, 1979)

Kireçtaşı kullanımını, dolayısıyla atık ürünün miktarını azaltmak için başka bir yolda, geri devirsiz proseslerde, kükürt dioksit uzaklaştırmadaki verimliliğini artırmak için kireçtaşı modifiye etmektir. Araştırmalar, ucuz bir mineral olan kalsiyum klorürün ilavesi ile gerekli olan kireçtaşı miktarının önemli bir şekilde azaldığını (stokiyometrik olarak 3-4 kat) gösterir. Maksimum dönüşümün olduğu 700°C de, CaCl_2 kullanılması durumunda, kireçtaşının %90'ı SO_2 'e dönüşürken, arıtılmamış kireçtaşı (CaCl_2 eklenmemesi durumunda) için bu dönüşüm %20-25'tir. Aynı sıcaklıkta, hacimce %0,35 SO_2 içeren gazdaki SO_2 'in %90'dan daha fazlası tezgah ölçekli testlerde uzaklaştırılır. Bu testlerde, modifiye edilmiş kireçtaşı, yakma prosesine bağımlı olmayan bir akışkan yatakta sürdürülebilir. Bundan dolayı, bu metot klasik kömür yakma prosesinden çıkan akış gazlarına uygulanabilir. CaCl_2 içeriği molca %2'dir ve SO_2 giderimi, gaz akımında SO_2 içeriği %0,5'den daha az (5 ppm) olduğunda daha iyidir. Son yıllarda yapılan çalışmalarda, kuru kireçtaşı yıkayıcıları akışkan yataklarla birlikte denenmiştir (Kenneth, 1981 ve Müezzinoğlu, 1987).

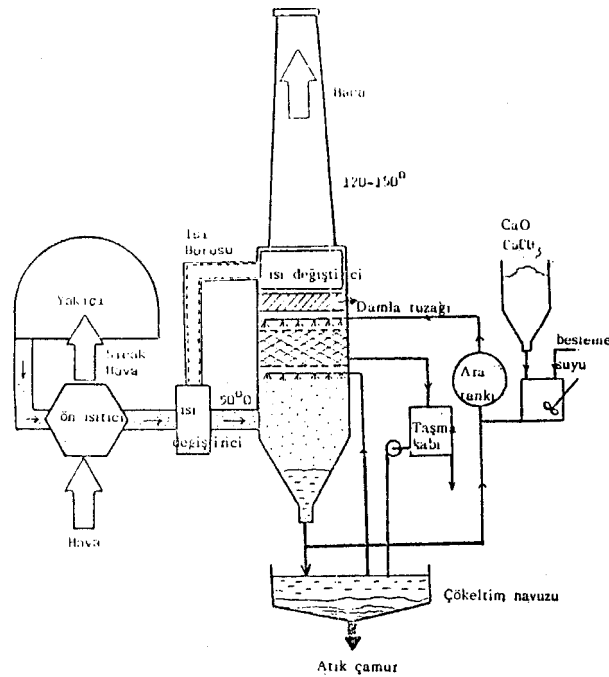
M.Alpbaz ve diğ.,(2005), hava kalitesindeki bozulma belirtilerinden biri olan sülfür dioksit gaz emisyonu üzerine çalışmalar yapmışlardır. Havadan SO_2 atık gazının giderimi için CaCO_3 çözeltisi kullanmışlardır. H_2SO_4 ile CaCO_3 ' ın nötralizasyonu bozulma hızının maksimum pH değerinde gerçekleştiğini tespit etmişlerdir.

2.8.2. Kireç ve Kireçtaşı İle Yıkama

Bu modern proseslerde baca gazları, %5-15 oranında hazırlanmış kalsiyum sülfid ve sülfat bulamacından geçirilerek yıkanmaktadır. Bu sıvıda ayrıca bir miktar sönmemiş kireç (CaO) ve kireçtaşı (CaCO_3)'da bulundurulur. SO_2 , bu çamurla reaksiyona girerek sülfid ve sülfat tuzlarına dönüşür. Katılar (kömürün uçucu külü ile birlikte) çamurdan ayrılır ve bir çöktürme havuzuna deşarj edilir. Geriye kalan çözelti, yeni kireç veya kireçtaşı ilave edildikten sonra yıkayıcıya doğru geri devir edilir. Prosesin sistematik şeması Şekil 2.1'de gösterilmiştir. (Müezzinoğlu, 1987)

Birçok yardımcı proses problemleri kimyasal kireçleme, korozyon, erozyon ve katı atık bertarafıdır. Katı atık bertarafı, kireç-kireç taşı yıkama tekniklerini kullanabilen tesislerin sayısını ciddi bir şekilde sınırlandırabilir. Büyük bir bertaraf alanı gerekli olup tesisle bitişik olması tercih edilir. Prosesin diğer dezavantajı temiz yakıt gazını tekrar ısıtmasının

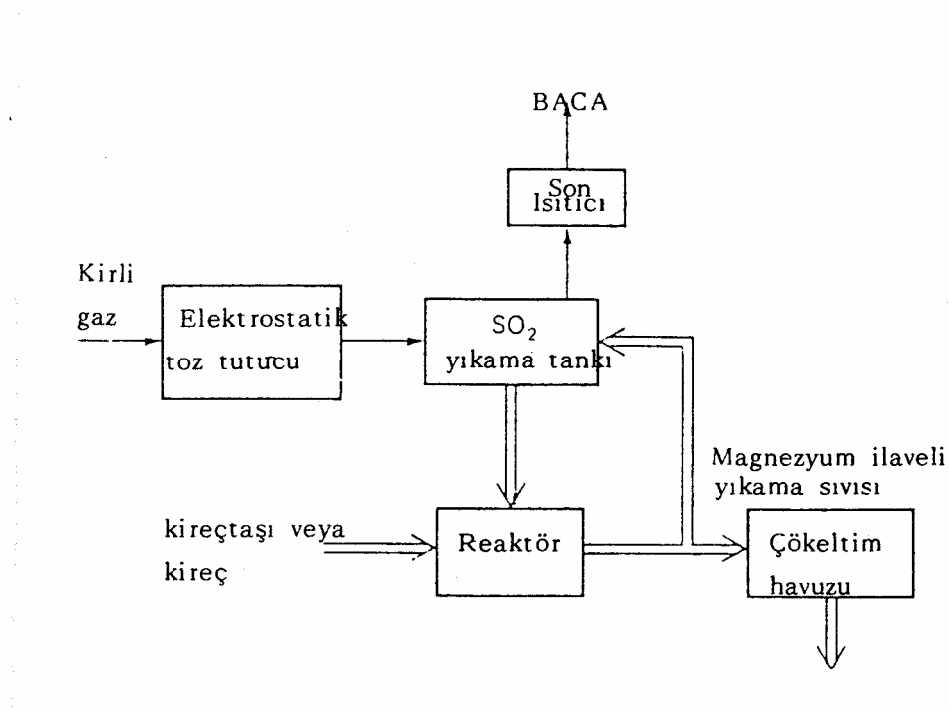
Bu sakıncalarına karşın kireç / kireçtaşı yıkaması halen en yaygın olarak uygulanan baca gazı desülfürizasyon prosesisidir. Kükürt içeriği %0,3-5 arasında olan kömür yakma tesislerinin çıkışında yaygın olarak kullanılmaktadır. Bilhassa reaktör yüzeyinde kimyasal madde birikimi ve buna bağlı sorunlar nedeniyle halen geliştirilmesi için araştırmalar sürmekte, yeni yeni modifikasyonlar önerilmektedir. Bu modifikasyonlardan biri magnezyum sülfatlı kireç yıkamasıdır (Kenneth, 1981 ve Müezzinoğlu, 1987).



20

2. 8.3. Magnezyum Sülfatla Modifiye Edilmiş Sulu Kireçtaşı ile Yıkama

Kireçtaşı ile yıkamanın sebep olduğu kireçlenme ve düşük SO_2 gideriminin üstesinden gelen metot, ekipmanda veya işletmede değişim yapılmasıdır. En fazla yapılan yaklaşım çözelti kimyasını değiştirmektir. Bu yöntemde, SO_2 gazını suda çözünemeyen kalsiyum sülfite veya sülfat yerine kolayca çözünen magnezyum sülfite/sülfat halinde tutup, ikinci bir tankta kalsiyum sülfite veya sülfata dönüştürdükten sonra katı halde çökeltmek sözkonusudur. Yıkayıcı sıvısında magnezyum sülfatın kullanılması SO_2 'in absorplama kapasitesinin (%90'dan fazla) artmasına ve yıkayıcı da kireçlenmenin kendiliğinden elimine edilmesine sebep olur. Enerji tüketimi, %50 kadar azaltılabilir. Yıkayıcılarda önce bulunan elektrostatik çöktürücülerden geçen fazla miktarda ince partikülleri uzaklaştırmak için yıkayıcılar kullanılabilir. Diğer önemli avantajı ise, yıkayıcıların üstünde çeşitli kademelerde sıvı sprey ağırlıklarına sahip yatay bir odadan ibaret olduğundan sınırlandırılmamış geri devir oranının (gaz ve sıvı akış hızı oranı) mümkün olmasıdır. Prosesin basitleştirilmiş akış şeması Şekil 2.2'de gösterilmiştir. (Kenneth, 1981 ve Müezzinoğlu, 1987).

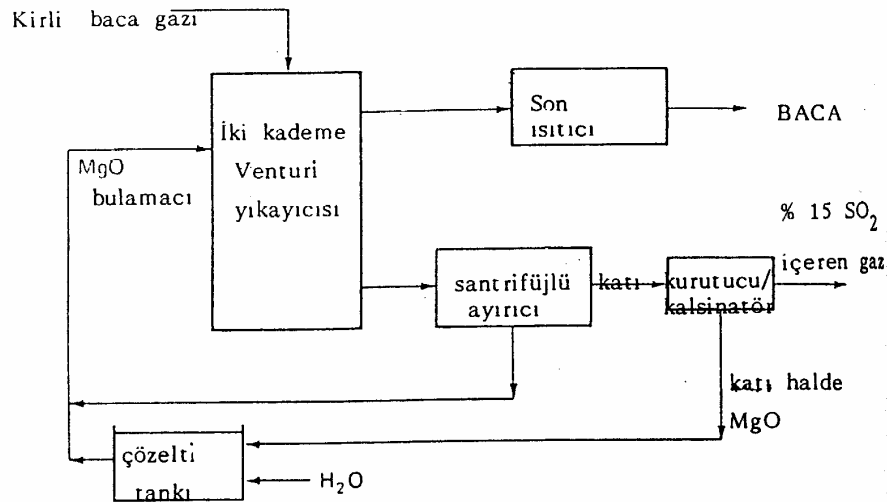


Şekil 2.2. Magnezyum Sülfat İlaveli Bir Kireçtaşı Yıkama Sistemi

2. 8.4. Magnezyum Oksitle Yıkama

Magnezyum oksit ile yıkama prosesinde, kireçle yıkama prosesinde kullanılan kireç veya kireçtaşı yerine aynı fonksiyonu gerçekleştirecek MgO kullanılır. Prosesler arasındaki kritik farklılık, magnezyum oksit ile yıkamanın rejeneratif olmasıdır. Halbuki kireç ile yıkama genellikle ürünü atılan bir proses olarak düşünülür. Bütün MgO prosesleri bir $Mg(OH)_2$ çamur ile gazın yıkanmasını içerir. Çamur ile SO_2 'in absorpsiyonu magnezyum sülfid (veya sülfat)'in oluşmasına sebep olmasıdır. Tekrar üretilen MgO yeniden yıkayıcıya verilir. Prosesin sistematik şeması Şekil 2.3'de verilmiştir (Kenneth, 1981 ve Müezzinoğlu, 1987).

Hong ve diğ.,(2002), tarafından, SO_2 ve O_2 ile kalsine edilmiş kalsiyum magnezyum asetat içeren MgO'in ayrılma sülfasyon hızı konusunda çalışma yapılmıştır. Her iki oksidin sülfatlarının stabil olduğu sıcaklık aralıklarında MgO ve CaO' in birlikte sülfasyonu da araştırılmıştır. Bu çalışmalar kalsine olmuş kalsiyum magnezyum asetat sülfasyonu süresince uygun oranlarda $CaSO_4 \cdot 3MgSO_4$ fazının oluşumunun SO_2 giderimi için MgO'in kullanımın gösterilmesi açısından önemli olmuştur.



Şekil 2.3. Magnezyum Oksit Yıkamalı Baca Gazı Desülfürizasyon Sistemi

Sistemin başka bir avantajı birçok enerji istasyonlarının, MgO'in geri kazanılması amacıyla bir merkezi rejenerasyon tesisi için doldurulmuş absorbentin gemilerle getirilmesidir. Asit üretimi için yeterli bir pazaryeri varsa, sistemin ekonomisi daha da gelişir.

MgO ile yıkama sistemleri rejeneratif olduğundan, dezavantajları şunlardır:

Kalsine etmek için ısıнын gerekmesi, ayrıca bacadaki uygun çıkış kapasitesi için yakıt gazının sıcaklığını artırmak içinde ısı gereklidir. Optimum şartlar altında, sülfürik asit gibi bir ürünün satılması, ilave kalsine edilmesi maliyetini karşılar. Bu sistemin önemli bir avantajı kapalı bir sistem olduğu için, hiçbir atık oluşmaz. Bundan dolayı hiç atık bertarafı problemi olmaz(Kenneth, 1981 ve Müezzinoğlu, 1987).

2. 8.5. Tek Alkali Yıkaması

Alkali absorpsiyon alanında ana rekabet sodyum ile amonyak arasındadır. Her ikisinin son çözeltileri SO₂ için çok iyi bir absorbanttır. Böylece, çamur yıkanması sonucu oluşan problemlerden çekinilir. Asidik bir gaz olan SO₂'in alkali karakterde sıvılara absorplanması çok mantıklı bir yaklaşımdır. Bu amaçla geliştirilen teknikler başlıca,

-Sodyum bileşikleri içeren veya

-Amonyak gazı verilmiş ve amonyum iyonları içeren absorpsiyon sıvılarının kullanımını öngörür.

Ayrıca rejenerasyon adımı, sıvı sistemde oldukça düşük sıcaklıkta gerçekleştirilebilir. Bu yöntemle yapılan sistemler ekonomik nedenlerle rejenerasyona ihtiyaç gösteren ve dolayısıyla katı atık sorunu bulunmayan sistemlerdir. Bununla birlikte, her iki proseste yıkayıcıda biri istenmeyen fakat önüne geçilmez yan ürün oluşur.

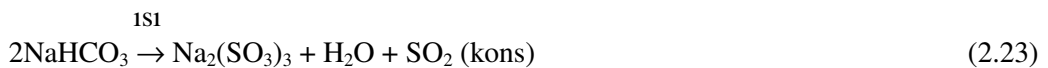
Birinci durumda sodyum sülfat, ikinci durumda ise amonyum sülfattır.

Rejenerasyon için (veya bir gübre olarak satılması için) amonyum sülfat çok istenen bir yan üründür ve böylece amonyak yıkayıcılarına bir avantaj sağlar.

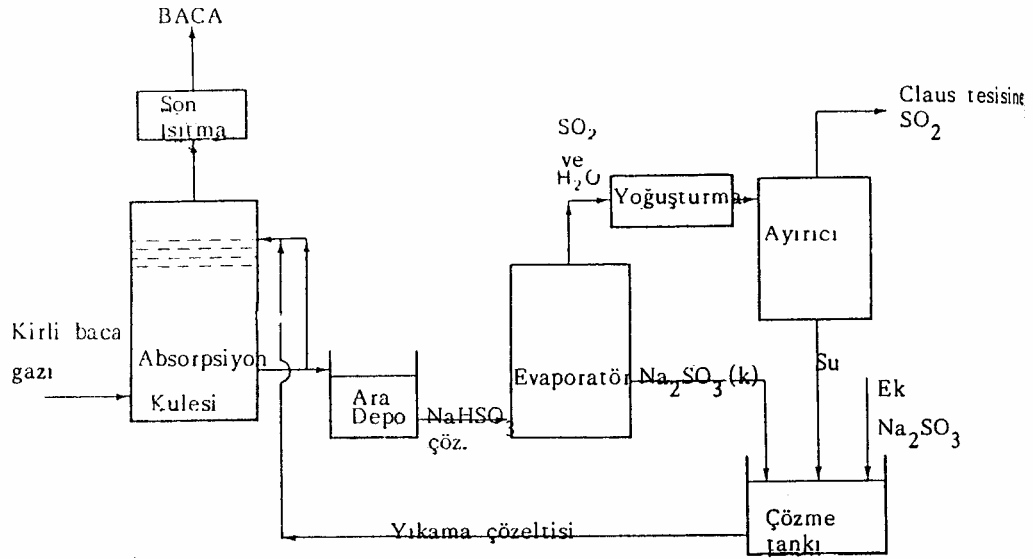
Yakıt gazından SO₂'in yıkanması sodyum sülfat ile gerçekleşir ve NaHSO₃ oluşur. Ana reaksiyon,



Sodyum sülfat ısıнын uygulanmasında bir buharlaştırıcı kristalleştirici de rejenere edilir. Aynı zamanda %90 konsantre edilmiş SO₂ akımı da oluşur. Genel rejenerasyon reaksiyonu:



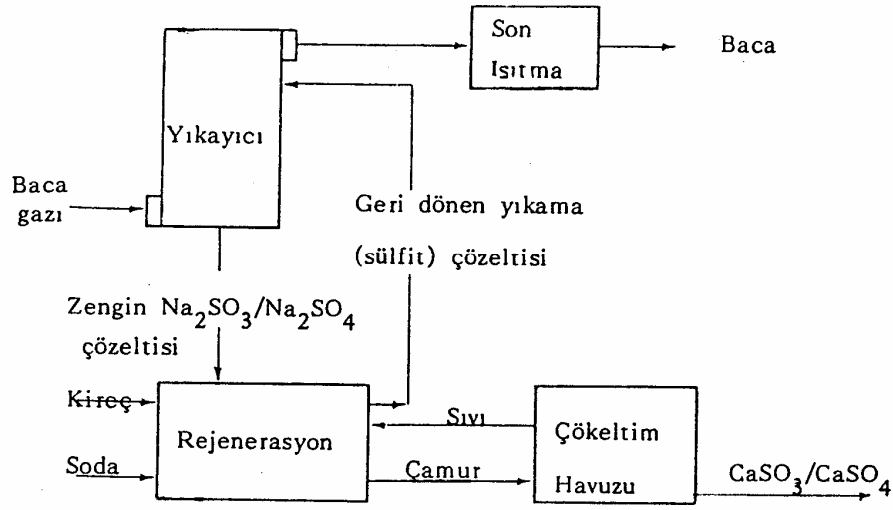
Prosesin şekli 2.4'de gösterilmiştir (Kenneth, 1981 ve Müezzinoğlu, 1987).



Şekil 2.4. Tek Alkali Yıkaması İle Baca Gazı Desülfürizasyonu

2. 8.6. Çift Alkali Yıkaması

Özellikle yüksek SO_2 derişimine sahip atık gazların çift alkali yıkamasıyla arıtımı, daha önce açıklanan sodyum bazlı yıkama prosesine göre çok daha ekonomiktir. Bu sistemde eklenen sodyumlu besleme çözeltisi SO_2 etkisi ile Na_2SO_3 teşkil ederek asıl görevi üstlenen reaktifi oluşturduktan sonra, giderek sülfite yoğunlaşan yıkama çözeltisi ikinci bir devreye alınır. Bu devrede kireç ilave edilerek kalsiyum sülfite sülfat haline getirilen sülfitin sistemden ayrılması mümkün olmaktadır. Böylelikle sülfite çözeltisi yeniden baca gazından SO_2 absorblayacak şekilde fakirleşmiş olarak birinci reaktöre iade edilir. Sistemin şeması Şekil 2.5’de gösterilmiştir(Kenneth, 1981 ve Müezzinoğlu, 1987).



Şekil 2.5. Çift Alkali Yıkamalı Baca Gazı Desülfürizasyonu

2. 8.7. Sitrik Asitle Yıkama

Baca gazındaki SO_2 'in; sitrik asit ve sodyum tiyosülfat eklenerek elde edilen sodyum sitrat çözeltisi yardımıyla absorpsiyonu diğer bir desülfürizasyon yöntemidir. Sitrat yıkaması olarak bilinen bu yöntemde termik santral, petrol rafinerisi veya metalurji sanayi atık gazları arıtılabilmektedir. Bunun nedeni bu prosesin yüksek SO_2 içeren gazların (hacimsel olarak %0,05-5 aralığında) en az %80-90 hatta çoğunlukla %99'dan daha başarılı verimlerle arıtılmasıdır. Proseste SO_2 'den saf kükürt elde edilmekte ve pazarlanabilmektedir. Çamur bertaraf sorunu yoktur. Birim gaz hacmi başına yıkama sıvısı ihtiyacı oldukça azdır. Bu da reaktör ve tank hacimleriyle, basınç kayıpları dolayısıyla ihtiyaç duyulan enerji ihtiyacını azaltır. Ancak sitrat prosesine girecek gazların içerisindeki tozların önceden tutulmuş olması gerekir. (Kenneth, 1981 ve Müezzinoğlu, 1987).

Bekassy ve diğ.,(2005), tarafından sodyum sitrat tampon çözeltisi içine SO_2 /hava karışımındaki SO_2 'nin absorpsiyonu laboratuvar ve pilot ölçekte hava yükseltmeli tüp kullanılarak incelenmiştir. Endüstride bu prosesin uygulanmasına katkıda bulunmak için bu çalışmalar yapılmıştır. SO_2 giderim verimi, giriş SO_2 konsantrasyonu, sıvı kaldırımı, sodyum sitrat konsantrasyonu ve sıvı sıcaklığı ölçülmüştür. Ayrıca SO_2 giderme verimi üzerine oksidasyonun etkisi SO_2 /hava karışımının yerine SO_2/N_2 karışımı kullanılarak ölçülmüştür. Ayrıca stokiyometrik oranın etkisi de araştırılmıştır.

2. 8.8. Kuru Yıkama

Kuru yıkama veya püskürtmeli kuru yıkama olarak bilinen bir prosestir. Islak yıkamadaki gibi SO_2 uygun bir absorplayıcı çözelti ile dolaylı temasından gelmesi ile uzaklaştırılır. Tipik olarak bu, sodyum karbonat veya sönmüş kireç çözeltisi ile olabilir. Kuru yıkamada, çok ince damlacıkları oluşturan püskürtücülere çözelti pompalanır. Çok büyük bir odada, damlacıklar gelen gaz yakıt ile karıştırılır ve bu takip eden absorpsiyon, damlacıklar içinde sülfid ve sülfatlar oluşturmaya sebep olur. Hemen aynı anda, yaklaşık 300°F da odaya giren flua gaz uygun bir şekilde ısıtılır. Böylece gaz, sprey kurutucudan ayrılmadan önce, kuru bir toz oluşur ve bundan dolayı bu prosese kuru yıkama denir. Püskürtmeli kurutucudan ayrılan gazın sıcaklığı yoğunlaşma noktasının üstünde yaklaşık 50°F 'dır. (Kenneth, 1981 ve Müezzinoğlu, 1987)

Püskürtücü kurutucu sistemlerin önemli bir avantajı (çoğu ıslak yıkama proseslerine göre) daha az ekipman gerekmesi ve bakım ve işletme maliyetlerinin azalmasını beraberinde getirmesidir. Ayrıca bazı ıslak yıkama proseslerinde mümkün olmayan hem uçucu kül hem de atık materyali aynı anda toplanabilmektedir. Uygulamada, hem birinci kademe püskürtücü kurutucuları hem de ikinci kademe filtreler normal bakım için sistemin faaliyeti durdurmasına gerek kalmaması için dizayn edilmiştir (Kenneth, 1981 ve Müezzinoğlu, 1987).

Zhen, (2004) tarafından yapılan çalışmada $\text{Ca}(\text{OH})_2$ kullanılarak sprey kurutucuda farklı noktalarda HCl ve SO_2 'nin birlikte giderme verimlilikleri araştırılmıştır. İşletme şartları $200-300^\circ\text{C}$ akış gazı sıcaklığı, $150-500$ ppm SO_2 konsantrasyonu ve ağırlıkça %10-30 CaCl_2 ilave edilerek elde edilmiştir. Deneysel sonuçlar etkili SO_2 gideriminin 250°C ve % 20 nem içeriğinde olduğunu göstermiştir. Bununla birlikte artan HCl konsantrasyonu için SO_2 giderme veriminin azaldığını ortaya koymuştur. Ayrıca SO_2 giderme verimi sprey kurutucudaki CaCl_2 miktarı ile artmıştır.

K.T.Lee ve diğ.,(2005) tarafından, kömür uçucu külü, CaO ve CaSO_4 'dan sentezlenmiş sorbentlerin desülfürizasyon aktivitesi üzerine çeşitli faktörlerin etkileri çalışılmıştır. Özellikle özgül yüzey alanı, reaksiyon sıcaklığı, SO_2 besleme konsantrasyonu ve NO besleme konsantrasyonunun etkileri sabit ataklı bir reaktör kullanılarak çalışılmıştır.

2. 9. Diğer Metotlar ve Maliyetleri

Yakıt gazının kükürdünü gidermede diğer metotlar, hem ıslak hem kuru sistemleri içerir. Bunlar sülfirik asit ile ağaç kömürünün yıkanmasını ile adsorpsiyonu ve kireçtaşı ile kristalleştirme ve organik yıkamayı kapsar.

Özet olarak, fazla miktarda yakıt gazından SO_2 'in uzaklaştırılmasının basit bir metodu diğerlerinden daha açık bir avantajı olmadığı söylenebilir. Önerilmiş sistemlerin hepsinde temel

enerji santrali dizaynının büyük değişimi gereklidir. Bazı sistemler mevcut üniteleri değiştiremez. Bazı durumlarda, SO₂ uzaklaştırma prosesi için, ilave ekipman yerleştirmek için oldukça büyük alan gereklidir. İlave alan, ürünleri atılan bir sistem kullanılmışsa, gereklidir. Birçok proses, alan mevcudiyetini,, yakıtın kükürt içeriği, kükürt, H₂SO₄ gibi geri kazanılan ürünlerin yerel pazarlamasının yapılması gibi faktörlere uyum sağlayarak, verimli çalışabilir (Kenneth, 1981 ve Müezzinoğlu, 1987).

N.Erdöl ve diğ.,(2006), tarafından SO₂ ve trona esaslı çamur arasında modelleme yapılması üzerine çalışılmıştır. Sprey kurutucuda desülfürüzyonla alakalı deneysel bulgular tasarlanarak, matematiksel model ile karşılaştırılmış ve iyi sonuçlar alınmıştır. Yüksek stokiyometrik oranlarda damlacık ara yüzeyine gaz hacminden SO₂' nin difüzyonu adsorpsiyon etkisinin azalması ile stokiyometrik oranlarda baskın olduğu bulunmuştur. Ayrıca sıcaklığın artması adsorpsiyon etkisini azaltmıştır.

2.10. NH₃ Yıkama Yöntemiyle SO₂ Giderimi

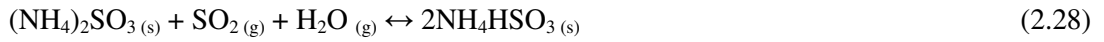
Endüstriyel proseslerde, emisyonların indirgenmesi yani temiz üretim, sürdürülebilir bir kalkınma için önemli bir gereksinimdir. Kullanım kolaylığı ve yüksek enerji içeriğinden dolayı fosil kökenli yakıtlar tüm dünyada yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bununla birlikte bu yakıtlardan kaynaklanan partiküler maddeler, kükürt dioksit, azot oksitler ve karbon monoksit gibi kirleticilerinin oluşturduğu olumsuz çevresel etkiler oldukça fazladır. Bu problemleri gidermek için yeni teknolojilerinin geliştirilmesi zorunludur. Yakıtlardaki kükürdün çoğu SO₂ oluşturduğundan dolayı SO₂ kirliliği, hava kirliliği açısından oldukça önemli bir yer tutmaktadır. SO₂, insanlara ve hayvanlara zararlıdır ve atmosferdeki su buharıyla birleştiğinde sülfürik asit oluşturarak doğrudan veya dolaylı olarak bitkiler üzerinde zararlı etkilere neden olur. Bu kirletici, geçmiş yıllarda sağlıkla ilgili çeşitli problemlere yol açmıştır. Kükürt dioksitin neden olduğu asit yağmurları göl, nehir ve yer altı sularının asidifikasyonuna yol açmakta, balık ve aquatik yaşama, ormanlara ve tarımsal ürünlere, binalardaki materyallere, metallere büyük miktarda zarar vermektedir.(He ve diğ., 2003)

Gaz kirletici emisyonlarını azaltmak için birçok teknik vardır. Yeni yakıt gazı kükürt giderme (FGD) teknolojilerinin gelişmesiyle ilgili önemli çalışmalar yapılmaktadır. FGD teknolojileriyle ilgili önemli prosesler; su yıkama, metal iyon çözeltiler, katalitik oksidasyon, kuru veya yarı adsorpsiyon, ıslak kireç veya kireçtaşı yıkama, çift alkali proses ve amonyak yıkamadır. (Bai, 1994) Bunlar arasında amonyak yıkama ile SO₂ giderimi son zamanlarda başarılı bir şekilde kullanılmaktadır. Bu yöntemle yapılan sistemler ekonomik nedenlerle rejenerasyona ihtiyaç gösteren ve dolayısıyla katı atık sorunu bulunmayan sistemlerdir. Bu yöntemle yan ürün olarak amonyum sülfat oluşur. Amonyum sülfat, rejenerasyon için veya

gübre olarak satılması için çok istenen bir yan üründür ve böylece amonyak yıkayıcılarına avantaj sağlar. Yakma havasının ön ısıtılması amacıyla kullanılan baca gazı, elektrostatik toz tutuculardan geçirilip tozlarından arındırılır. Soğuk gaz üzerine amonyaklı su püskürtülerek kükürt dioksit amonyum tuzları (amonyum sülfat ve amonyum sülfat) şeklinde gaz karışımından sıyırılmaktadır. (Bai ve diğ., 1994)

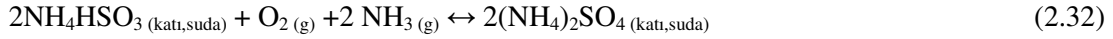
Oluşan amonyum sülfat tuzu, suyu püskürtmeli kurutucuda uzaklaştırıldıktan sonra toz halde gübre olarak pazarlanmaktadır. Proses verimi %90'ın üzerinde kükürt dioksit gideriminin sağlar ancak dezavantajı yatırım maliyeti yüksektir.

Gaz haldeki amonyak (NH_3), SO_2 ve su buharı karışımı beyaz kristaller oluşturur. Shale ve diğ. kimyasal reaksiyonların aşağıdaki (2.24) ve (2.25) nolu reaksiyonları ile verildiğini varsaymışlardır. St.Chair bir denge çalışması yapmış, amonyum piro-sülfat ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_5$ ve $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)' ın (2.26) ve (2.27) nolu reaksiyonlarda oluşturulabileceğini göstermişlerdir. Ayrıca; (2.24) nolu reaksiyonun ürününün SO_2 ile (2.28 nolu reaksiyon), daha sonra amonyum sülfat oluşturmak için amonyak ile reaksiyona girebilir. (2.29 nolu reaksiyon) Susuz amonyum sülfatin süblimleşme reaksiyonu 60°C ' dir ve kolayca amonyum sülfata ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) oksitlenir.



Ürünleri çözmek için kullanılan; yakıt gazındaki, toplandıktan sonra ürün etrafındaki, atmosferde veya distile sudaki oksijen, sülfiti sülfata oksitleyebilir.(2.30-2.32 no lu reaksiyonlar)





FGCAS(yakıt gazının amonyak yıkanması ile temizlenmesi) prosesi ile yakıt gazından SO₂ uzaklaştırılması kuru bir yakıt gazı kükürt giderme prosesidir. NH₃ enjeksiyonu ile yakıt gazından SO₂' nin uzaklaştırılması üzerine birçok çalışma yapıldığı halde, en yüksek giderme verimi için işletme şartları (sıcaklık gibi) üzerine çelişkiler vardır. Ayrıca, literatürde hangi ürünlerin oluşacağı hakkında tartışmalarda mevcuttur.

Bai ve diğ.,(1992), eser su şartları ile beraber NH₃- SO₂ reaksiyonları hakkında bir çalışma yapmıştır. Bekleme süresi ve giriş gaz konsantrasyonlarının fonksiyonları olarak, partikül boyut dağılımları kadar ürün bileşimlerinin de önemli olduğunu bulmuşlardır. Çeşitli sıcaklık ve nem içeriklerinde, NH₃ enjeksiyonu ile SO₂' in uzaklaştırılması üzerine deneysel çalışmalar yapmıştır. SO₂ giderimi, NH₃ kullanımı ve ürün bileşimleri rapor edilmiştir. Deneysel sonuçlar, çeşitli reaksiyon tertipleri kullanılarak hesaplanan termodinamik denge tahminleri ile karşılaştırılmıştır. Bai ve diğ., NH₃-SO₂-H₂O buhar reaksiyonlarının düşük sıcaklıklarda uygun olduğunu, reaksiyon sıcaklığının artması ile SO₂ uzaklaştırma hızının önemli bir şekilde azaldığını ve hacimce %2.7'lik nem içeriğinde sifıra kadar düştüğünü bulmuştur.

Shale ve diğ.,(1971) tam SO₂ uzaklaştırmasının, NH₃' ün, NH₃/SO₂ molar oranının 2' den daha az olduğu durumda enjekte edildiğinde kolay olduğunu göstermek için hem laboratuvar ölçekli, hem pilot ölçekli testler yapmıştır. Tock ve diğ., bir SO₂- NH₃- H₂O buhar sisteminin termodinamik analizlerinin denge verilerine dayalı olduğunu saptamıştır. Reaksiyon ürünlerinin ya (NH₄)₂SO₃ ya da (NH₃)₂SO₂.H₂O olduğunu farzetmişlerdir. Stromberger, benzer yakıt gazlarında NH₃ gaz enjeksiyonu ile SO₂' nin uzaklaştırılması hakkında laboratuvar ölçekli bir çalışma yapmış, Tock ve diğ., ' nin denge hesaplamalarına benzer sonuçlar bulmuştur.

Keener ve Davis, (1988) tarafından yapılan pilot ölçekli bir çalışmada, NH₃ enjeksiyonu ile yakıt gazından yüksek bir SO₂ giderme hızının düşük sıcaklıklarda daha iyi olduğunu göstermiştir.

Bai ve diğ.,(1992) eser su buharı konsantrasyonlarında NH₃-SO₂ reaksiyonları ile partikül oluşumunu deneysel ve teorik olarak araştırmışlardır. 3 olası katı ürünün NH₃SO₂, (NH₃)₂SO₂ ve (NH₄)₂S₂O₅ olduğu düşünülmüş ve hesaplamalar reaktanların denge konsantrasyonlarının tahmin edilmesiyle yerine getirilmiştir. NH₃-SO₂ sistemi için gazın partikül dönüşüm modeli geliştirilmiş, eş zamanlı kimyasal reaksiyon, çekirdeklenme ve koagülasyonun önemli rol oynadığı düşünülmüştür.

Bai ve diğ.,(1994) yaptıkları bir diğ er çalışmada, farklı sıcaklık ve nem içeriklerinde NH_3 gaz enjeksiyonu ile SO_2 ' nin uzaklaştırılmasını deneysel olarak araştırmışlardır. Ayrıca, $\text{NH}_3\text{-SO}_2\text{-H}_2\text{O}$ buhar reaksiyonlarının ürün bileşenleri de rapor edilmiştir. Hem SO_2 giderimi hem de ürün bileşenlerini rapor etmek için bir termodinamik analiz yapılmıştır. Deney sonuçları ve termodinamik analiz SO_2 giderimi ve ürün bileşenlerinin reaksiyon sıcaklığına karşı hassas olduğunu göstermiştir. Aşırı miktarda stokiyometrik gereksinime ihtiyaç duyan nem içeriğinin ürün bileşimini fazla etkilemediği fakat SO_2 gideriminde önemli rol oynadığı dűřünűlműřtir.

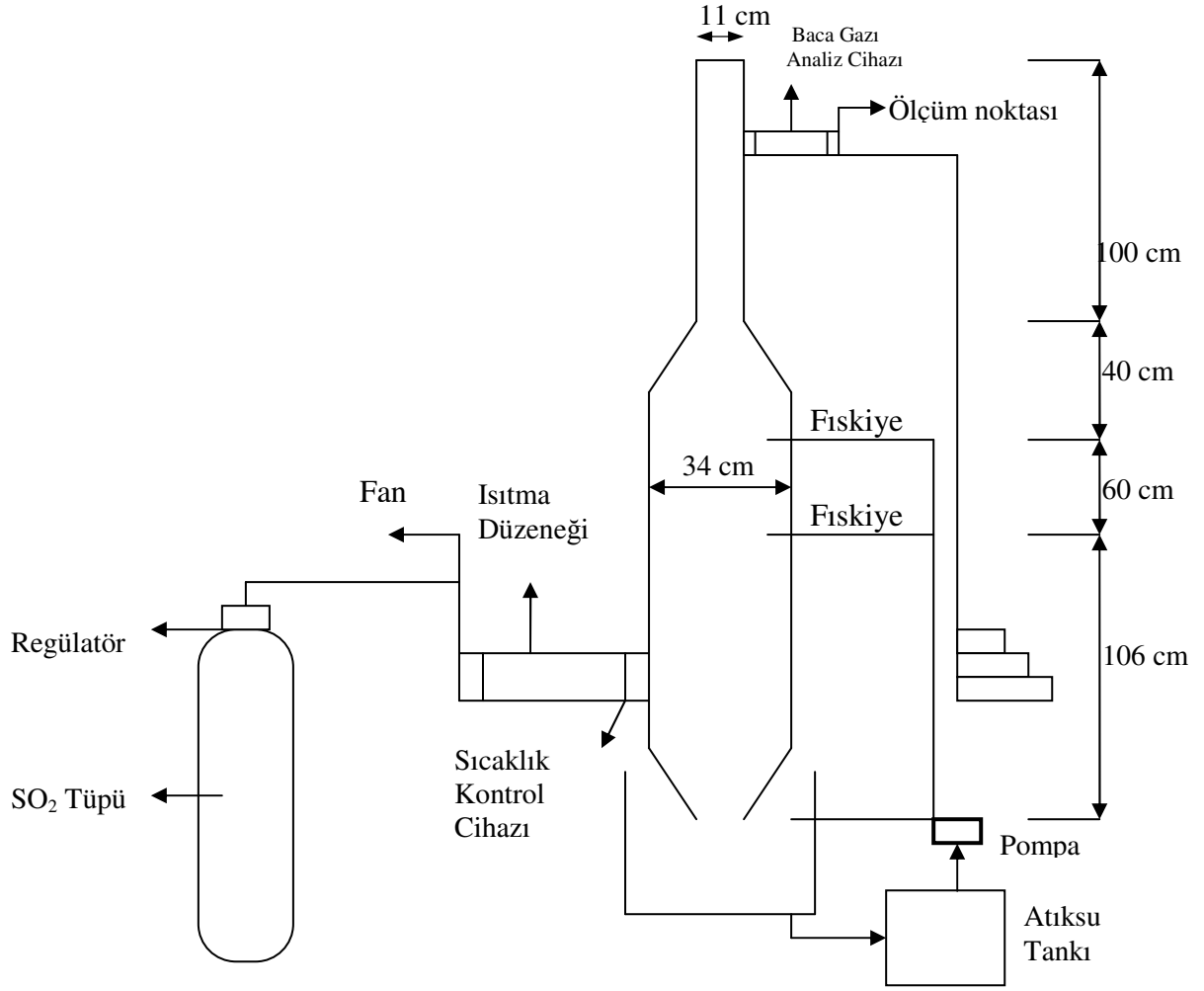
3.MATERYAL VE METOD

3.1. Genel

Bu çalışmada amonyaklı su ile SO₂ giderimi araştırılmıştır. Bu amaçla SO₂ gaz absorplama kulesine alınarak amonyak yıkama yöntemi ile SO₂' nin giderimi sağlanmıştır. Amonyaklı suyun konsantrasyonu değiştirilerek ve farklı SO₂ konsantrasyonlarında çalışılarak SO₂ giderimleri belirlenmiştir. Ayrıca gazın yıkama kulesine giriş sıcaklığında SO₂ giderimi üzerine etkisi incelenmiştir.

3.2. Pilot Tesis Özellikleri

Pilot tesis; 34 cm çapı ve yüksekliği 207 cm olan yıkama kulesi ile çapı 11 cm ve yüksekliği 100 cm olan bacadan meydana gelmiştir. Malzeme olarak paslanmaz krom nikel kullanılmıştır. SO₂ tüpünden alınan gaz bir fan yardımıyla havayla karıştırılarak ısıtma düzeneğinden geçirilmiş ve buradan yıkama kulesine geçişi sağlanmıştır. Yıkama kulesinin altında olan atıksu ile sürekli olarak iki farklı yerden püskürtücüler kullanılarak spreyleme yapılmıştır. Püskürtücüler Kare Mühendislik imalatıdır (112, TF24, Full Cone, 90 ° (XPN)). Püskürtücülere su sağlayan pompanın debisi 1.3 L/ sn' dir. Deney düzeneğinin şematik şekli Şekil 3.1 de, görünümü ise Şekil 3.2' de verilmiştir.



Şekil 3.1 : Deney Düzenekinin Şematik Görünümü



Şekil 3.2. Deney Düzenekinin Görünüşü

3.3. Deneysel Çalışmalar

Deneylerde kullanılan atıksu sentetik olarak hazırlanmıştır. Çeşmeden alınan suya farklı miktarlarda NH_3 ilave edilmiştir. 0 ml/L(amonyak ilave edilmeden), 8.5 mg/L, 15.3 mg/L, 32.3 mg/L, 88.4 mg/L ve 328.1 mg/L NH_3 konsantrasyon değerlerinde çalışılmıştır. Deneylerde kullanılan çeşme suyunun özellikleri Tablo 3.1.'de verilmiştir. Bacadaki SO_2 konsantrasyonları Madur GA-40 Plus baca gazı analiz cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Hız ölçümleri; bu cihaza bağlanan pitot tüpü kullanılarak yapılmıştır.

Deneyler 100, 150 ve 200 ° C gaz giriş sıcaklıklarında yapılmıştır. 100 ° C gaz giriş sıcaklığında ve 1000,2000,3000,4000 ppm'de gazın debisi 0.1 m³/sn, 5000 ppm' de ise 0.16

m³/sn olarak ölçülmüştür. 150 ve 200 ° C gaz giriş sıcaklıklarında ve 1000, 2000, 3000 ppm' de ise gaz debisi 0.16 m³/sn olarak ölçülmüştür.

Deneyler önce 100 ° C 'de yapılmıştır.(Gazın kolona giriş sıcaklığı) SO₂ konsantrasyonu 1000 ppm' e ayarlanmış ve önce çeşme suyunda NH₃ ilave edilmeden, (0 mg/L amonyak konsantrasyonu) ve daha sonra NH₃ konsantrasyonu değiştirilerek deneyler yapılmıştır (8.5 mg/L, 15.3 mg/L, 32.3 mg/L, 88.4 mg/L ve 328.1 mg/L). Her bir deney için atıksu tankına 30 L' atıksu konulmuştur. Sistemdeki atıksu sürekli olarak pompa ile yıkama kulesine devrettirilmiştir. Sıcaklık, konsantrasyon ayarı yapıldıktan sonra sistem çalıştırılmıştır.SO₂ gaz absorplama kulesine alındıktan sonra amonyaklı atıksu püskürtülmüştür. Baca gazı analiz cihazı kullanılarak her 10 sn de ölçümler yapılmıştır. Her bir deney için 30 ölçüm yapılmıştır. Sıcaklık değişimleri ve SO₂ konsantrasyonu baca gazı analiz cihazıyla kaydedilmiştir. Ayrıca atıksu tankındaki amonyaklı suyun pH değişimleri de yine pH metre yardımıyla her 10 sn'de ölçülmüştür.

Daha sonra gazın giriş sıcaklığı 100 °C SO₂ konsantrasyonu 2000, 3000, 4000 ve 5000 ppm'e, gazın giriş sıcaklığı 150 °C ve 200 °C' ye ve SO₂ konsantrasyonu 1000, 2000, 3000 ppm'e ayarlanarak deneyler yapılmış ve sonuçlar kaydedilmiştir. (NH₃ konsantrasyonu 0 mg/L, 8.5 mg/L, 15.3 mg/L, 32.3 mg/L, 88.4 mg/L ve 328.1 mg/L' de tüm deneyler yapılmıştır.)

Tablo 3.1. Çeşme Suyunun Özellikleri

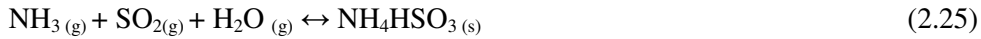
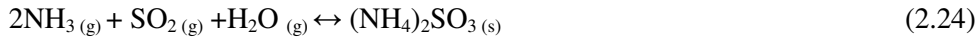
Parametre	Birim	Yön.Değer	Sonuç
Renk		Normal	Normal
Bulanıklılık		Normal	Normal
Koku		Normal	Normal
Tat		Normal	Normal
İletkenlik	µS/cm	2500	761
pH		6.5-9.5	7.2
Amonyum	mg/L	0.5	Yok

4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.

4.1. Zamanla SO₂ Konsantrasyonlarının Değişimi

Gaz karışımındaki SO₂' nin zamanla değişimini belirlemek amacıyla her 10 sn' de bir ölçüm yapılmıştır. SO₂ konsantrasyonunun zamanla azaldıktan sonra, tekrar artmaya başladığı tespit edilmiştir. Bunun sebebi amonyağın ve diğer atıksu bileşenlerinin SO₂ ile reaksiyona girmesi ve sudaki amonyağın tükenmesidir. Atıksudaki SO₂ ile reaksiyona giren amonyak ve diğer atıksu bileşenleri bittikten sonra SO₂ konsantrasyonu artmaya başlamıştır. NH₃ ve SO₂' nin oluşturduğu reaksiyonda SO₂ önce suda çözünür. SO₂ tüm çözeltilerde suda çözüldüğünden dolayı hızlı bir düşüş gösterir. Bu düşüş NH₃' la reaksiyona girdiğinde de devam mektedir.



NH₃ konsantrasyonunun en fazla olduğu değerde düşüş daha fazla olmuştur. (328.1 mg/L) Amonyağın az olduğu veya hiç olmadığı deneylerde ise SO₂ düşüşü daha yavaş olmuştur. Suda çözünen SO₂ konsantrasyonu önce düşmüş, daha sonra NH₃' ün azalmasına bağlı olarak yükselmeye başlamıştır.

En iyi SO₂ giderimi 1000 ppm' de alınmış ve SO₂ konsantrasyonu minumum seviyeye inmiştir. SO₂ konsantrasyonu arttıkça gazdan SO₂ giderim verimi azalmaktadır.(2000, 3000, 4000, 5000 ppm)

Gazdan SO₂ giderimi 5000 ppm konsantrasyonunda tüm NH₃ konsantrasyon değerlerinde fazla değildir. 1000 ppm' de başlangıç SO₂ konsantrasyonu sıfıra kadar düşerken, 2000 ppm'de 86'ya, 3000 ppm'de 92' ye, 4000 ppm'de 174'e, 5000 ppm'de 392 ppm'e düşmüştür.(NH₃ konsantrasyonu 328.1 mg/L)

150 °C gaz giriş sıcaklığında yapılan deneylerde ise en iyi SO₂ giderimi yine 1000 ppm başlangıç SO₂ konsantrasyonunda elde edilmiştir. 1000 ppm' de başlangıç SO₂ konsantrasyonu 18 ppm'e düşerken, 2000 ppm'de 52 ppm'e, 3000 ppm'de ise 91 ppm'e düşmüştür.

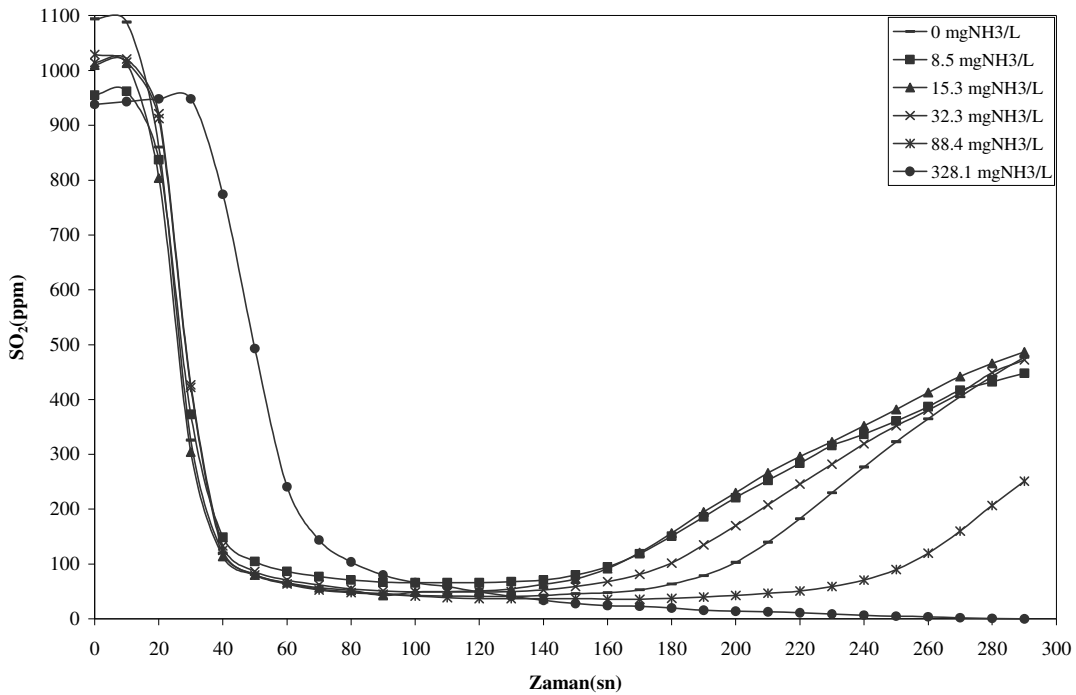
200 °C gaz giriş sıcaklığında yapılan deneylerde de en iyi SO₂ giderimi 1000 ppm başlangıç SO₂ konsantrasyonunda elde edilmiştir. 1000 ppm' de başlangıç SO₂ konsantrasyonu 58 ppm'e düşerken, 2000 ppm'de 83 ppm'e, 3000 ppm'de ise 194 ppm'e düşmüştür.

Deneysel çalışmalarda ayarlanan gazın kolona giriş sıcaklıklarının (100, 150, 200 °C) deneysel çalışmalar üzerinde çok anlamlı sonuçlar vermediği görülmüştür. Zira, başlangıç gaz sıcaklık değerleri (100, 150, 200 °C) yıkama işlemi başladıktan sonra büyük bir düşüş

göstererek yaklaşık olarak aynı değerlere indiği görülmüştür. Deneysel çalışmalarda elde edilen sonuçlar Şekil 4.1- 4.11' de verilmiştir.

Şekil 4.1.' de görüldüğü gibi 0 mg/L NH_3 konsantrasyonunda yani çeşme suyuna NH_3 ilave edilmeden yapılan deneyde SO_2 konsantrasyonu 41 ppm'e düşerken, 8.5 mg/L NH_3 konsantrasyonunda 66 ppm'e, 15.3 mg/L' de 43 ppm'e, 32.3 mg/L' de 49 ppm'e, 88.4 mg/L' de 36 ppm'e ve 328.1 mg/L amonyak konsantrasyonunda sıfıra düştüğü görülmüştür. 0 mg/L' de SO_2 konsantrasyonu %96, 8.5 mg/L' de %93, 15.3 mg/L' de %96, 32.3 mg/L' de %95, 88.4 mg/L' de %97 ve 328.1 mg/L' de %100 giderilmiştir.

Ayrıca 0 mg/L amonyak konsantrasyonunda SO_2 konsantrasyonunun 140. saniyede, 8.5 mg/L' de 130.saniyede, 15.3 mg/L' de 100. saniyede, 32.3 mg/L' de 130.saniyede, 88.4 mg/L' de 180. saniyede tekrar artmaya başladığı tespit edilmiştir. 328.1 mg/L' de ise 180. saniyeden itibaren SO_2 konsantrasyonu 20 ppm'in altına düşmüş ve 290. saniyede sıfıra inmiştir. Sıfıra düşmesinin sebebi bu konsantrasyonda amonyak miktarının en fazla olmasıdır. SO_2 konsantrasyonunun sıfıra düşmesinin sebebi ise amonyak miktarının fazla olmasıdır. SO_2 önce suda çözünmüş ve daha sonra amonyakla reaksiyona girdiğinden dolayı SO_2 miktarı azalmaya başlamıştır. 1000 ppm başlangıç SO_2 konsantrasyonunda yapılan bu deneylerde gazın kolona giriş sıcaklığı 100 °C ve kolondan çıktığı andaki sıcaklığı ise 34 C° ' dir.

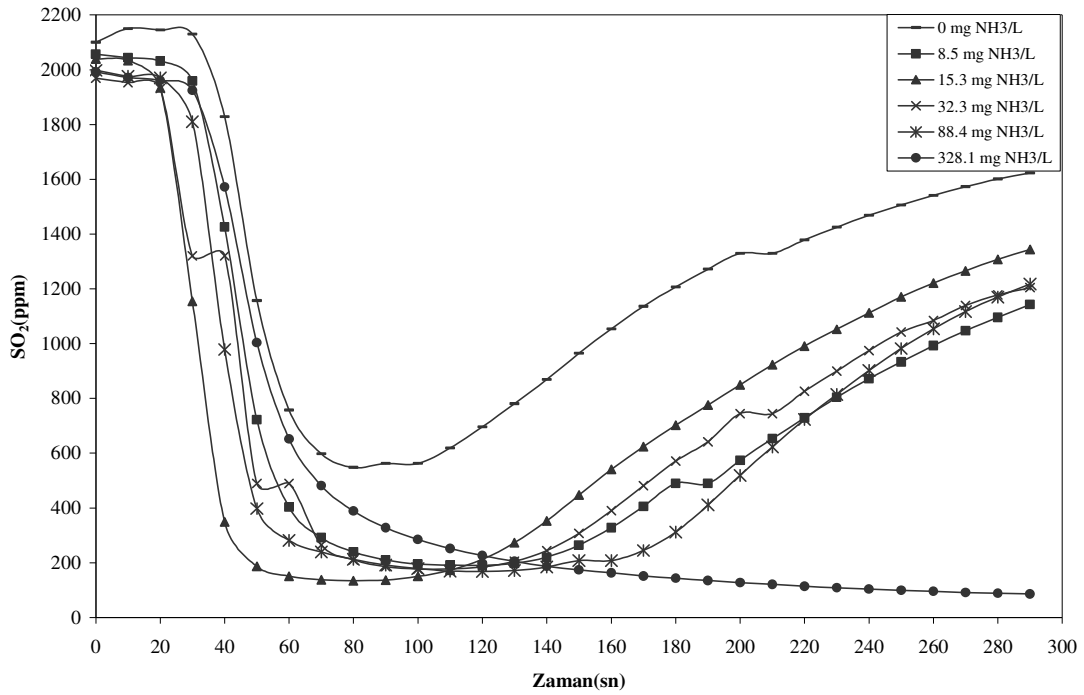


Şekil 4.1. Zamanla SO_2 Konsantrasyonunun Değişimi (Gazın Başlangıç SO_2 Konsantrasyonu 1000 ppm, Gazın Kolona Giriş Sıcaklığı 100 °C)

Şekil 4.2' de görüldüğü gibi 0 mg/L NH_3 konsantrasyonunda SO_2 konsantrasyonu 548 ppm'e, 8.5 mg/L' de 191 ppm' e, 15.3 mg/L' de 134 ppm'e, 32.3 mg/L' de 177 ppm'e, 88.4 mg/L' de 168 ppm'e ve 328.1 mg/L NH_3 konsantrasyonunda 86 ppm'e düşmüştür. 328.1 mg/L' deki 86 ppm değeri ölçülen son değerdir. Yani 30 ölçümde de düşüş kaydedilmiştir. 2000 ppm ve 100 °C giriş sıcaklığında SO_2 giderim verimleri ise; 0 mg/L' de %73, 8.5 mg/L' de %91, 15.3 mg/L' de %93, 32.3 mg/L' de %91, 88.4 mg/L' de %92 ve 328.1 mg/L' de % 96 olmuştur.

SO_2 konsantrasyonu 0 mg/L amonyak konsantrasyonunda 90.saniyeden sonra, 8.5 mg/L' de 130.saniyeden sonra, 15.3 mg/L' de 90. saniyeden sonra, 32.3 mg/L' de 110.saniyeden sonra, 88.4 mg/L' de 130. saniyeden sonra tekrar artmaya başlamıştır. 328.1 mg/L NH_3 konsantrasyonunda ise tüm ölçümlerde de SO_2 konsantrasyonu azalmıştır. Çünkü bu konsantrasyonda amonyak miktarı en fazladır

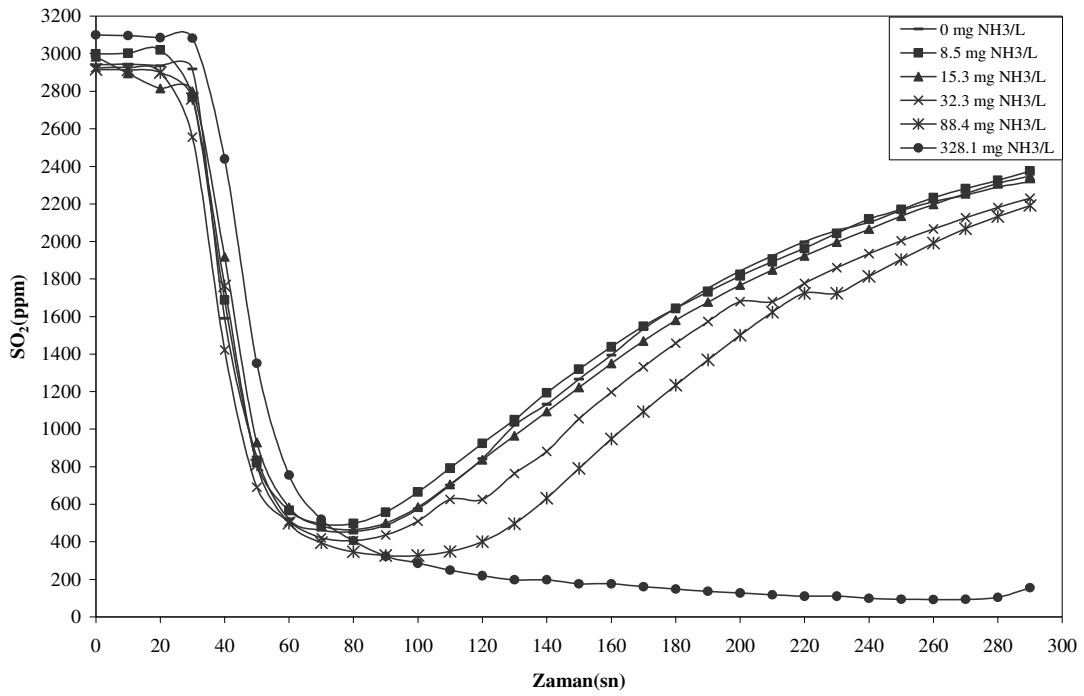
2000 ppm SO_2 konsantrasyonu ve gazın giriş sıcaklığı 100 ° C olan bu deneylerde gazın kolondan çıkış sıcaklığı 37 ° C olarak ölçülmüştür.



Şekil 4.2. Zamanla SO_2 Konsantrasyonunun Değişimi (Gazın Başlangıç SO_2 Konsantrasyonu 2000 ppm, Gazın Kolona Giriş Sıcaklığı 100 °C)

Şekil 4.3' de görüldüğü gibi 0 mgNH₃/L' de' de SO₂ konsantrasyonu 454 ppm'e, 8.5 mg/L' de 496 ppm' e, 15.3 mg/L' de 465 ppm'e, 32.3 mg/L' de 407 ppm'e, 88.4 mg/L' de 327 ppm'e, 328.1 mg/L' de 92 ppm'e düşmüştür. 3000 ppm' de de en iyi giderim yine 328.1 mg/L amonyak konsantrasyonunda elde edilmiştir. SO₂ giderim verimleri ise; 0 mg/L NH₃ konsantrasyonunda %85, 8.5 mg/L' de %83, 15.3 mg/L' de %84, 32.3 mg/L' de %86, 88.4 mg/L' de %89 ve 328.1 mg/L' de % 97 olmuştur.

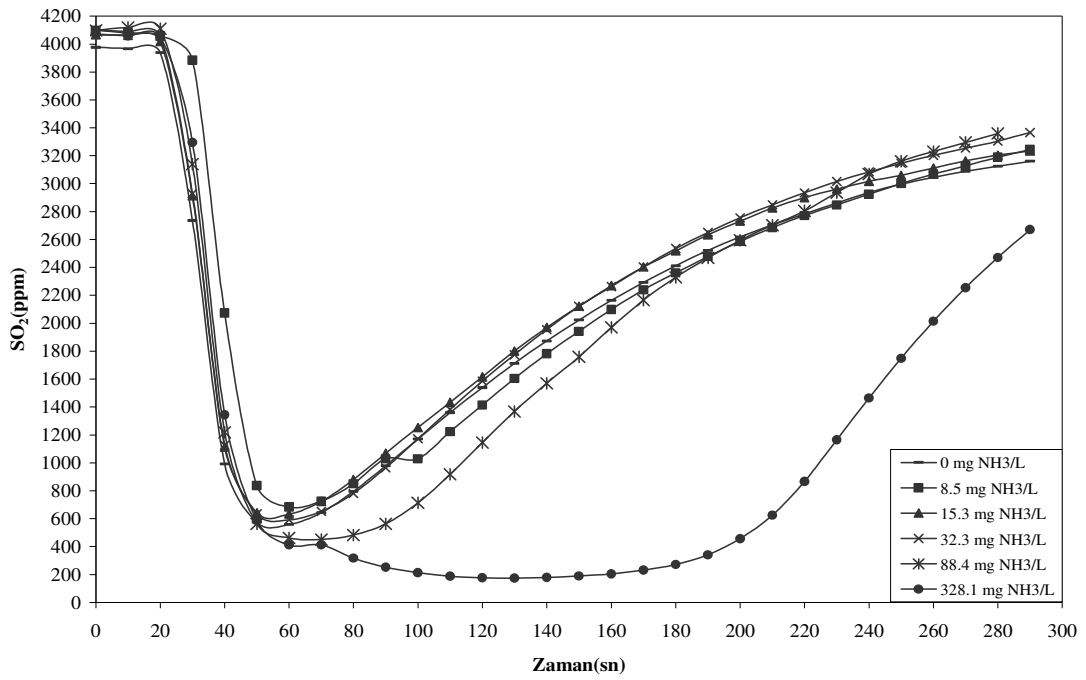
SO₂ konsantrasyonlarının yükselmeye başladığı zaman ise; 0 mg/L'de 90.saniye, 8.5 mg/L' de 80.saniye, 15.3 mg/L' de 90. saniye, 32.3 mg/L' de 90.saniye, 88.4 mg/L' de 100. saniye, 328.1 mg/L' de 270. saniye olmuştur. Yapılan bu ölçümlerde gazın giriş sıcaklığı 100 ° C ve yine gazın yıkama kolonundan çıkış sıcaklığı ise 34 ° C olarak ölçülmüştür.



Şekil 4. 3. Zamanla SO₂ Konsantrasyonunun Değişimi (Gazın Başlangıç SO₂ Konsantrasyonu **3000 ppm**, Gazın Kolona Giriş Sıcaklığı **100 °C**)

Şekil 4.4.' de görüldüğü gibi 0 mg/L amonyak konsantrasyonunda SO₂ konsantrasyonunun 558 ppm'e, 8.5 mg/L' de 683 ppm' e, 15.3 mg/L' de 633 ppm'e, 32.3 mg/L' de 591 ppm'e, 88.4 mg/L' de 451 ppm'e, 328.1 mg/L' de 174 ppm' e düştüğü görülmüştür. 0 mg/L' de SO₂ konsantrasyonu %86, 8.5 mg/L' de %83, 15.3 mg/L' de %84, 32.3 mg/L' de %86, 88.4 mg/L' de %89 ve 328.1 mg/L' de % 96 giderilmiştir.

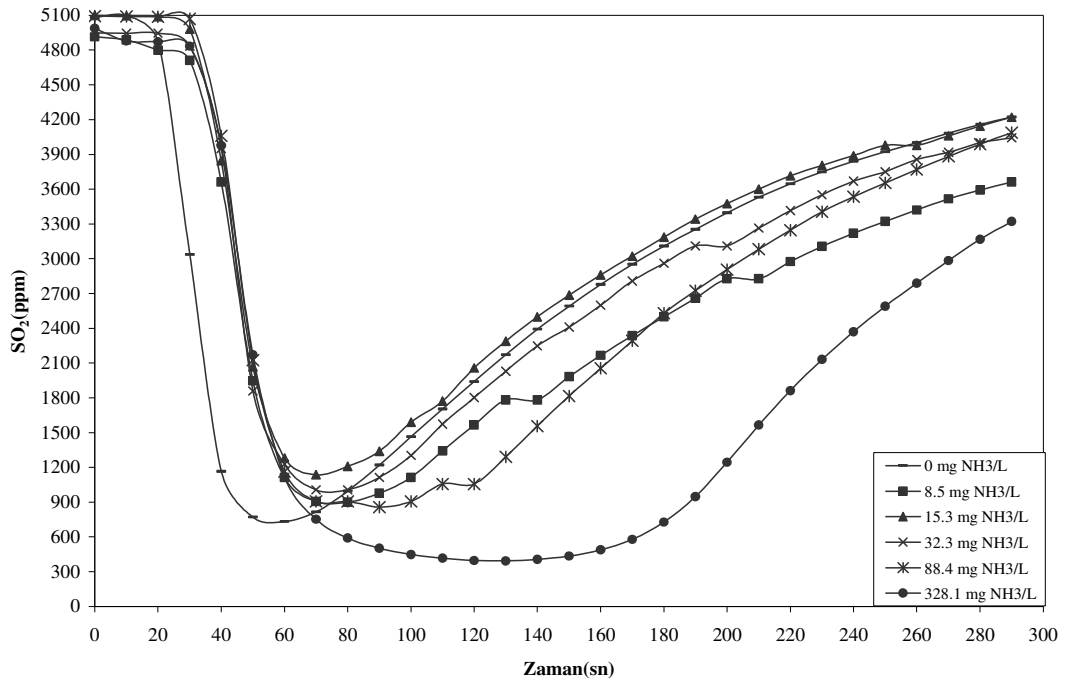
Ayrıca NH₃ konsantrasyonu 0, 8.5, 15.3 ve 32.3 mg/L' de 70.saniyeden itibaren SO₂ konsantrasyonu artmaya başlamıştır. 88.4 mg/L amonyak konsantrasyonunda 80 saniyeden itibaren ve son olarak 328.1 mg/L' de 140.saniyeden itibaren SO₂ konsantrasyonu artmaya başlamıştır. Gazın kolona giriş sıcaklığı 100 ° C ve yıkama kolonundan çıkış sıcaklığı ise 33 ° C' dir.



Şekil 4.4. Zamanla SO₂ Konsantrasyonunun Değişimi (Gazın Başlangıç SO₂ Konsantrasyonu **4000 ppm**, Gazın Kolona Giriş Sıcaklığı **100 °C**)

Şekil 4.5' de görüldüğü gibi 0 mg/L' de SO₂ konsantrasyonu 732 ppm'e, 8.5 mg/L' de 900 ppm' e, 15.3 mg/L' de 1136 ppm'e, 32.3 mg/L' de 1007 ppm'e, 88.4 mg/L' de 857 ppm'e ve 328.1 mg/L amonyak konsantrasyonunda 392 ppm'e düşmüştür. Sonuçlardan da görüldüğü gibi en az giderim 5000 ppm' de olmuştur. SO₂ giderim verimleri ise yine sırasıyla %86, %82, %78, %80, %83 ve % 92 olmuştur.

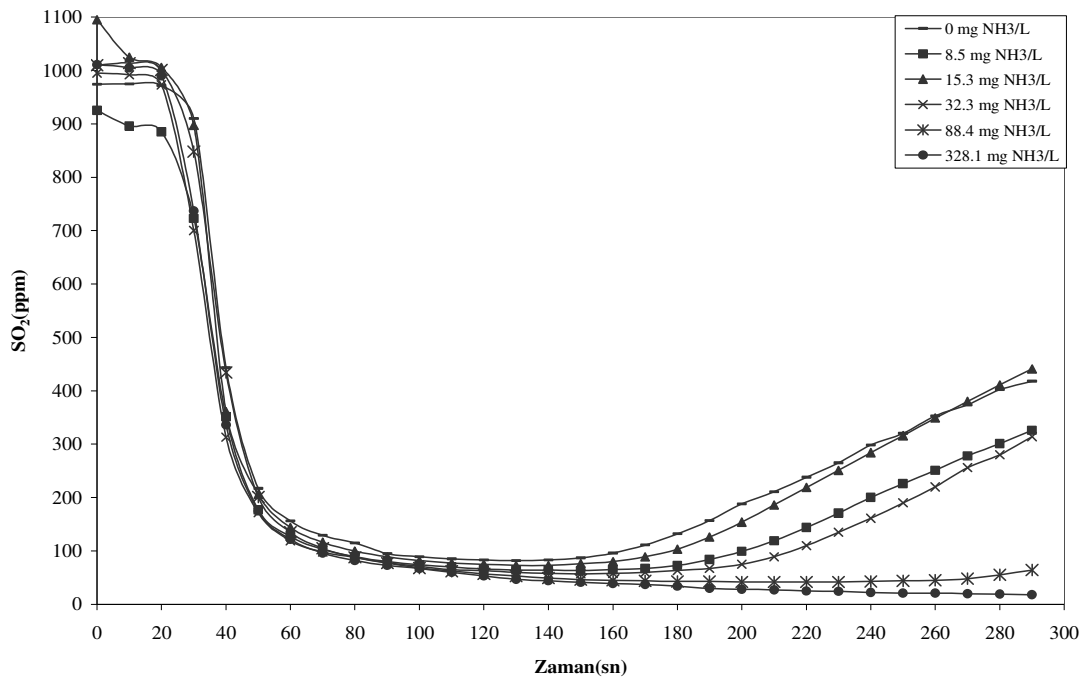
SO₂ konsantrasyonlarındaki düşüş ise daha az olmuştur. SO₂ konsantrasyonlarının yükselmeye başladığı zaman ise; 0 mg/L NH₃ konsantrasyonunda 70.saniye, 8.5 mg/L' de 90.saniye, 15.3 mg/L' de 80. saniye, 32.3 mg/L' de 90.saniye, 88.4 mg/L' de 100. saniye, 328.1 mg/L' de ise 140. saniye olmuştur. Bu da 5000 ppm konsantrasyonun SO₂ giderimi için avantajlı olmadığı sonucunu ortaya koymaktadır. 5000 ppm SO₂ konsantrasyonunda yapılan deneylerde gazın kolona giriş sıcaklığı 100 ° C ve çıkış sıcaklığı ise 34 ° C olarak ölçülmüştür.



Şekil 4.5. Zamanla SO₂ Konsantrasyonunun Değişimi (Gazın Başlangıç SO₂ Konsantrasyonu **5000 ppm**, Gazın Kolona Giriş Sıcaklığı **100 °C**)

Şekil 4.6' da ki sonuçlar incelendiğinde SO_2 konsantrasyonu değerleri ; 0 mg/L' de 82 ppm, 8.5 mg/L' de 63 ppm, 15.3 mg/L' de 73 ppm, 32.3 mg/L' de 57 ppm, 88.4 mg/L' de 42 ppm, 328.1 mg/L' de 18 ppm olmuştur. SO_2 giderim verimleri ise; 0 mg/L amonyak konsantrasyonunda %92, 8.5 mg/L' de %93, 15.3 mg/L' de %93, 32.3 mg/L' de %94, 88.4 mg/L' de %96 ve 328.1 mg/L' de % 98 olmuştur.

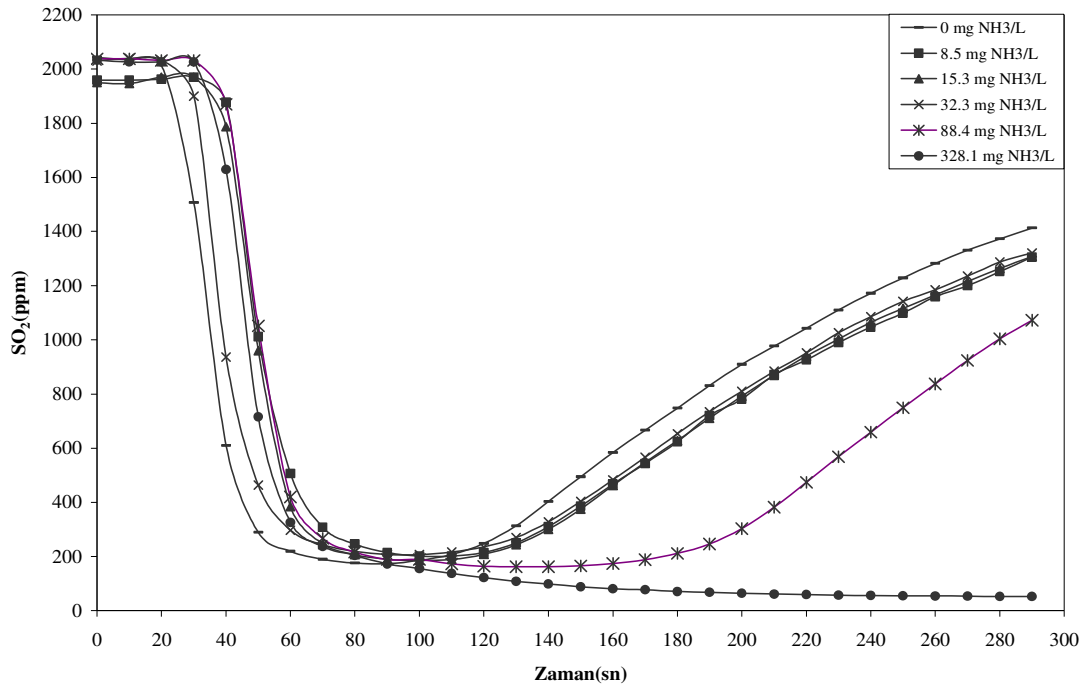
SO_2 konsantrasyonlarının yükselmeye başladığı zaman ise; 0 mg/L' de 140.saniye, 8.5 mg/L' de 160.saniye, 15.3 mg/L' de 150. saniye, 32.3 mg/L' de 160.saniye, 88.4 mg/L' de 240. saniye olmuştur. 328.1 mg/L amonyak konsantrasyonunda ise tüm ölçümlerde de SO_2 konsantrasyonu azalmıştır. 30 ölçümde de artmaya başladığı bir an olmamıştır. 1000 ppm SO_2 konsantrasyonu ve 150° gazın giriş sıcaklığında yapılan bu deneylerde gazın çıkış sıcaklığı 33° C olarak ölçülmüştür.



Şekil 4.6. Zamanla SO_2 Konsantrasyonunun Değişimi (Gazın Başlangıç SO_2 Konsantrasyonu **1000 ppm**, Gazın Kolona Giriş Sıcaklığı **150°C**)

Şekil 4.7' deki sonuçlar incelendiği zaman SO_2 konsantrasyonları arasındaki giderim sonuçları şöyledir: 0 mg/L HN_3 konsantrasyonunda SO_2 konsantrasyonu 174 ppm'e, 8.5 mg/L' de 201 ppm'e, 15.3 mg/L' de 185 ppm'e, 32.3 mg/L' de 207 ppm'e, 88.4 mg/L' de 162 ppm'e ve 328.1 mg/L' de 52 ppm'e düşmüştür. Bu konsantrasyon değerlerindeki giderim verimleri ise; sırasıyla; % 91, % 90, % 91, % 90, de % 92 ve % 97 olarak bulunmuştur.

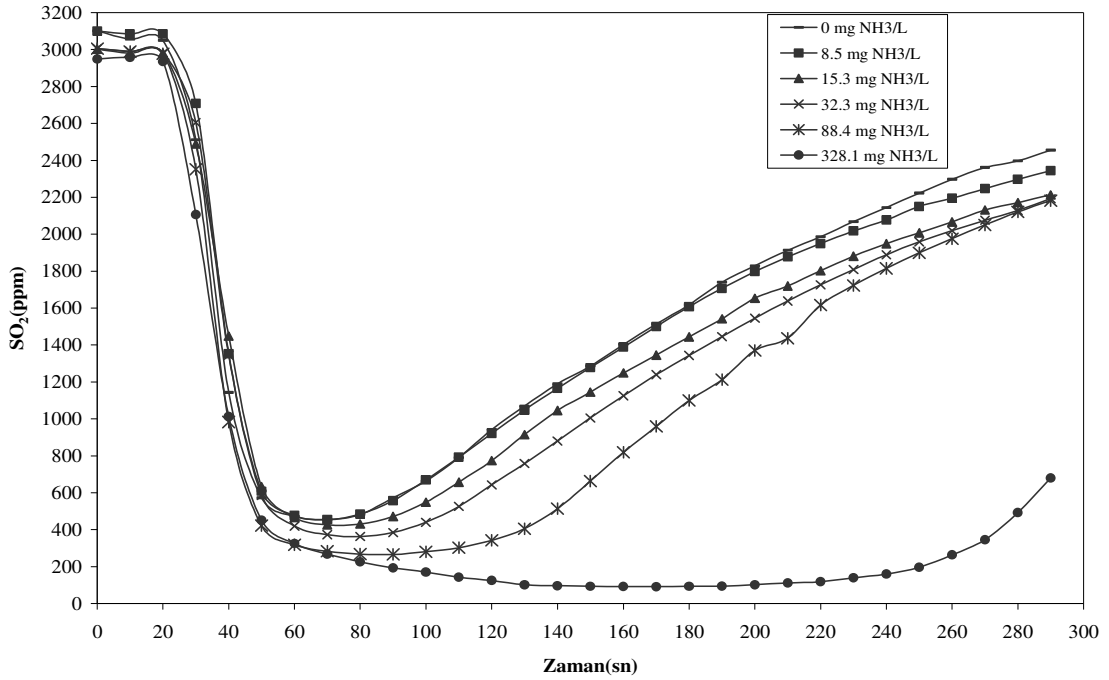
SO_2 konsantrasyonlarının minimum seviyeye düştükten sonra yükselmeye başladığı zaman ise, 0 mg/L' de' 100.saniye, 8.5 mg/L' de 120.saniye, 15.3 mg/L' de 110.saniye, 32.3 mg/L' de 110.saniye, 88.4 mg/L' de 150. saniye olmuştur. 328.1 mg/L amonyak konsantrasyonunda yapılan deneylerde ise 30 ölçüm yani 290 saniye boyunca SO_2 konsantrasyonu düşmüştür. Yükselmeye başladığı bir an olmamıştır. 150 ° C gaz giriş sıcaklığında yapılan bu deneylerde gazın kolondan çıkış sıcaklığı ise 36 ° C olarak ölçülmüştür.



Şekil 4.7. Zamanla SO_2 Konsantrasyonunun Değişimi (Gazın Başlangıç SO_2 Konsantrasyonu 2000 ppm, Gazın Kolona Giriş Sıcaklığı 150 °C)

Şekil 4.8' de görüldüğü gibi 0 mg/L' de SO₂ konsantrasyonu 455 ppm'e, 8.5 mg/L' de 455 ppm' e, 15.3 mg/L' de 427 ppm'e, 32.3 mg/L' de 364 ppm'e, 88.4 mg/L' de 266 ppm'e, 328.1 mg/L' de ise 91 ppm'e düşmüştür. SO₂ giderim verimleri ise; sırasıyla %85, %85, %86, %88, %91 ve % 97 olmuştur.

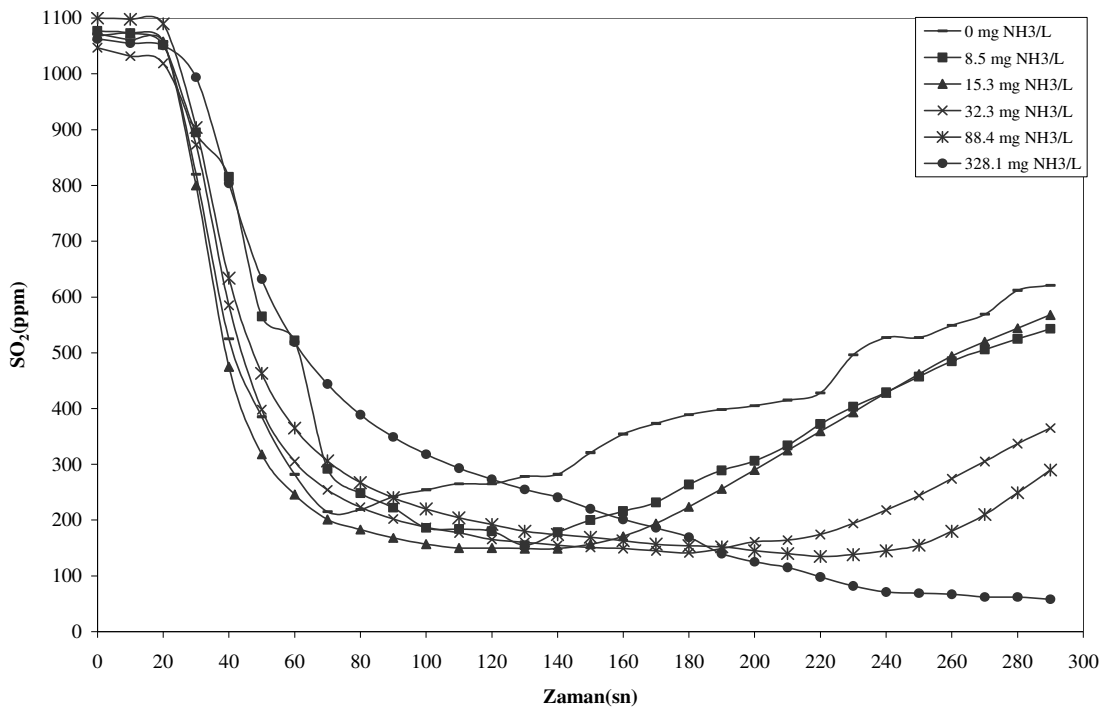
SO₂ konsantrasyonlarının yükselmeye başladığı zaman ise; 0 mg/L amonyak konsantrasyonunda 80.saniye, 8.5 mg/L' de 80.saniye, 15.3 mg/L' de 80. saniye, 32.3 mg/L' de 90.saniye, 88.4 mg/L' de 100. saniye ve 328.1 mg/L' de 180. saniye olmuştur. 3000 ppm SO₂ konsantrasyonunda yapılan bu deneylerde gazın kolona giriş sıcaklığı 150 ° C ve çıkış sıcaklığı ise 33 ° C olarak ölçülmüştür.



Şekil 4.8. Zamanla SO₂ Konsantrasyonunun Değişimi (Gazın Başlangıç SO₂ Konsantrasyonu **3000 ppm**, Gazın Kolona Giriş Sıcaklığı **150 °C**)

Şekil 4.9’da görüldüğü gibi NH_3 konsantrasyonunun 0 olduğu durumda SO_2 konsantrasyonu 215 ppm’e, 8.5 mg/L’ de 155 ppm’ e, 15.3 mg/L’ de 149 ppm’e, 32.3 mg/L’ de 141 ppm’e, 88.4 mg/L’ de 135 ppm’e, 328.1 mg/L’ de 58 ppm’e düşmüştür. SO_2 giderim verimleri ise sırasıyla; %80, %86, %86, %87, %88 ve % 95 olmuştur.

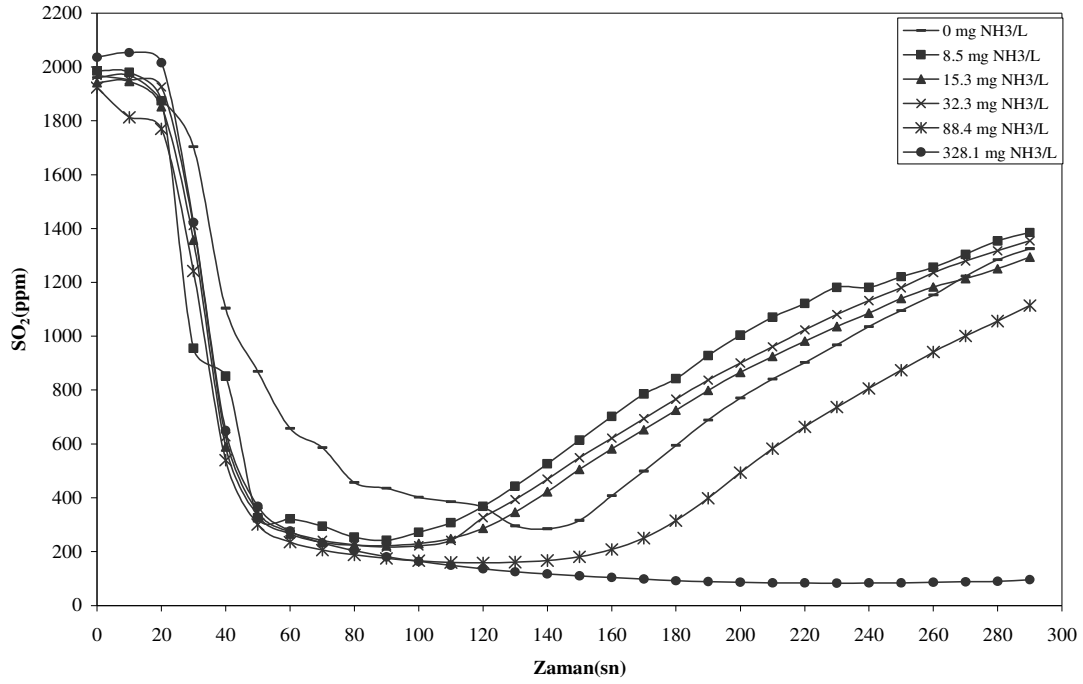
SO_2 konsantrasyonlarının yükselmeye başladığı zaman ise; 0 mg/L’ de 80.saniye 8.5 mg/L’ de 140.saniye, 15.3 mg/L’de 150. saniye, 32.3 mg/L’ de 190.saniye, 88.4 mg/L’ de 230. saniye olmuştur. 328.1 mg/L’ de ise 290 saniye boyunca SO_2 konsantrasyonu düşmüştür. Yapılan ölçümlerde gazın giriş sıcaklığı 200 ° C ve çıkış sıcaklığı ise 33 °C olarak ölçülmüştür.



Şekil 4..9. Zamanla SO_2 Konsantrasyonunun Değişimi (Gazın Başlangıç SO_2 Konsantrasyonu 1000 ppm, Gazın Kolona Giriş Sıcaklığı 200 °C)

Şekil 4.10’da görüldüğü gibi 0 mg/L’ de SO₂ konsantrasyonu 285 ppm’e, 8.5 mg/L’ de 242 ppm’ e, 15.3 mg/L’ de 222 ppm’e, 32.3 mg/L’ de 217 ppm’e, 88.4 mg/L’ de 158 ppm’e, 328.1 mg/L’ de 83 ppm’e düşmüştür. SO₂ giderim verimleri ise; 0 mg/L amonyak konsantrasyonunda %85, 8.5 mg/L’ de %88, 15.3 mg/L’ de %89, 32.3 mg/L’ de %89, 88.4 mg/L’ de %92 ve 328.1 mg/L’ de % 96 olmuştur.

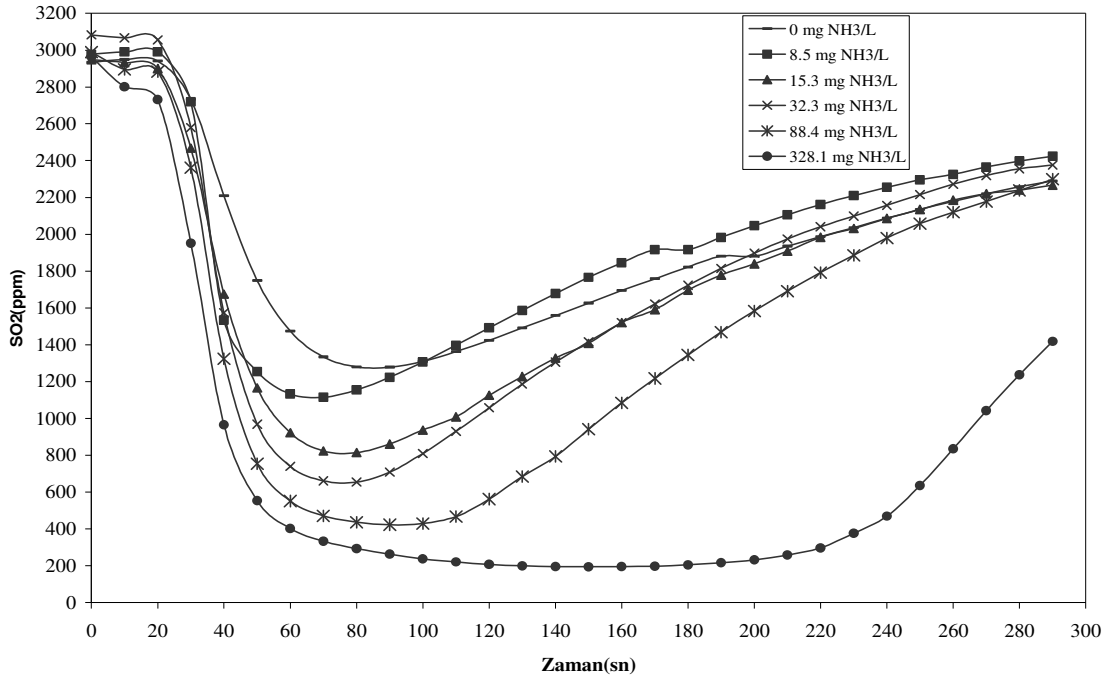
SO₂ konsantrasyonlarının yükselmeye başladığı zaman ise; 0 mg/L’ de 150.saniye, 8.5 mg/L’ de 100.saniye, 15.3 mg/L’ de 100. saniye, 32.3 mg/L’ de 100.saniye, 88.4 mg/L’ de 130. saniye, 328.1 mg/L’ de ise 240 saniye olmuştur. SO₂ konsantrasyonu 2000 ppm ve gazın giriş sıcaklığı 200 ° C olarak ölçülen bu deneylerde yıkama kulesinden çıkış sıcaklığı ise 36 ° C olmuştur.



Şekil 4.10. Zamanla SO₂ Konsantrasyonunun Değişimi (Gazın Başlangıç SO₂ Konsantrasyonu 2000 ppm, Gazın Kolona Giriş Sıcaklığı 200 °C)

Şekil 4.11' deki sonuçlar incelendiği zaman SO_2 konsantrasyonları arasındaki giderim sonuçları şöyledir: 0 mg/L amonyak konsantrasyonunda SO_2 konsantrasyonu 1278 ppm'e, 8.5 mg/L' de 1115 ppm'e, 15.3 mg/L' de 814 ppm'e, 32.3 mg/L' de 654 ppm'e, 88.4 mg/L' de 422 ppm'e ve 328.1 mg/L' de 194 ppm'e düşmüştür. Bu konsantrasyon değerlerindeki giderim verimleri ise sırasıyla; % 56, % 63, %72, % 79, de % 86 ve % 93 olarak bulunmuştur.

SO_2 konsantrasyonlarının minimum seviyeye düştükten sonra yükselmeye başladığı zaman ise, 0 mg/L amonyak konsantrasyonunda 100.saniye, 8.5 mg/L' de 80.saniye, 15.3 mg/L' de 90.saniye, 32.3 mg/L' de 100.saniye, 88.4 mg/L' de 100. saniye, 328.1 mg/L' de ise 160. saniye olmuştur. Bu deneylerde gazın kolona giriş sıcaklığı 200°C ve gazın kolondan çıkış sıcaklığı 35°C olarak ölçülmüştür.



Şekil 4.11. Zamanla SO_2 Konsantrasyonunun Değişimi (Gazın Başlangıç SO_2 Konsantrasyonu 3000 ppm, Gazın Kolona Giriş Sıcaklığı 200°C)

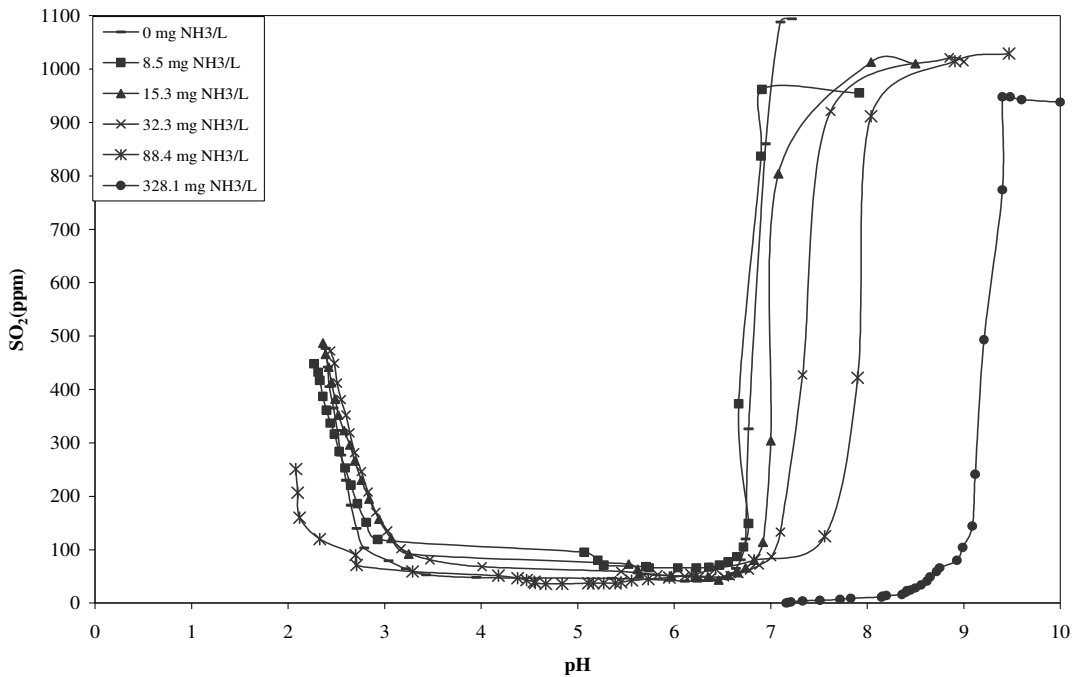
4.2. Atıksu pH'ı ile SO_2 Konsantrasyonunun İlişkisi

Atıksu pH' ları başlangıçtan itibaren sürekli bir düşüş gösterirken atıksuyun SO_2 konsantrasyonu önce düşmüş ve daha sonra da atıksudaki amonyağın ve atıksuyun diğer bileşenlerinin gazdaki SO_2 ile reaksiyona girmesinden dolayı tekrar yükselmeye başlamıştır. Gazın SO_2 konsantrasyonu atıksuyun başlangıç pH'ına bağlı olarak azalmıştır. Gazdan en

yüksek SO₂ giderimi 328.1 mg/L amonyak konsantrasyonu bulunan atıksuda elde edilmiştir. Bu konsantrasyonda atıksuyun içerdiği amonyak miktarı en yüksek miktardadır. Ayrıca her deney için yapılan 30 ölçümde de NH₃ konsantrasyonu arttıkça gazdan daha fazla SO₂ giderimi sağlanmıştır.

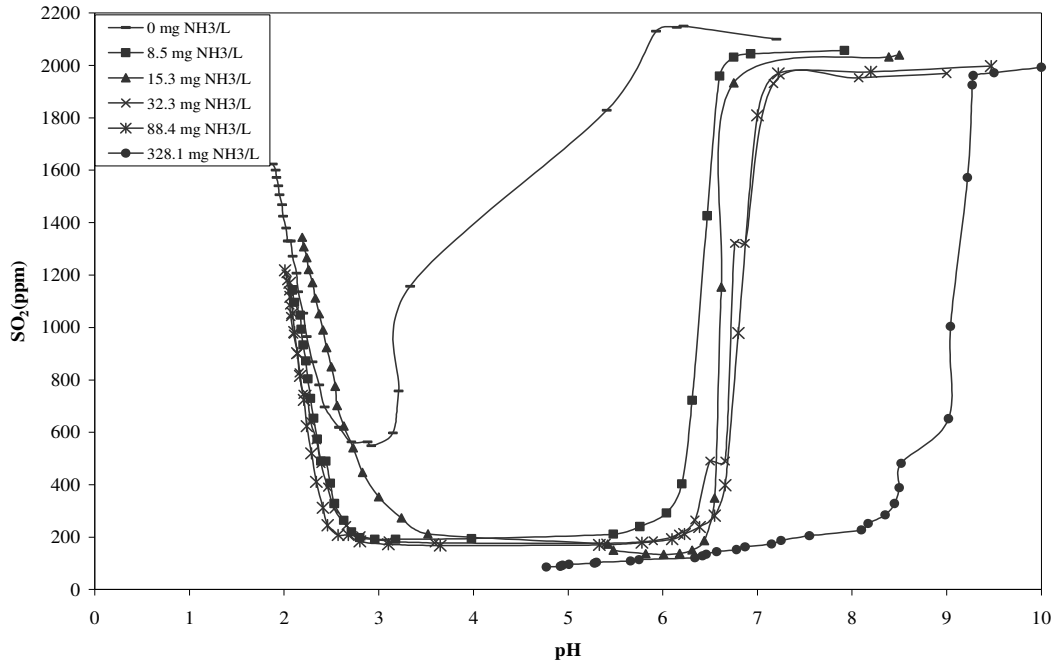
Deneysel çalışmalarda elde edilen sonuçlar Şekil 4.12- 4.22’ de verilmiştir.

Şekil 4.12’ deki sonuçlar incelendiğinde, 0 mg/L amonyak konsantrasyonu için SO₂ konsantrasyonu pH 5.94 değerinden sonra artmaya başlamış, deneysel çalışmanın son aşaması olan (290. saniye) pH 2.39’ da 477 ppm’ e yükselmiştir. 8.5 mg/L amonyak konsantrasyonunda SO₂ konsantrasyonu pH 5.74 değerinden sonra artmaya başlamış ve son ölçüm olan pH 2.27’ de 448 ppm değerine ulaşmıştır. 15.3 mg/L’ de pH 6.46 değerinden sonra SO₂ konsantrasyonu artmış ve son pH olan 2.36’ da 487 ppm değerine ulaşmıştır. 32.3 mg/L’ de pH 6.26’ ya düştükten sonra SO₂ konsantrasyonu artmaya başlamış ve pH 2.44’ de 472 ppm değerine ulaşmıştır. 88.4 mg/L’ de SO₂ konsantrasyonu pH 4.67’ den sonra yükselmeye başlamış ve pH 2.08’ de 251 ppm değerine yükselmiştir. Son olarak NH₃ konsantrasyonu 328.1 mg/L’ de ise pH 7.16’ da SO₂ konsantrasyonu sıfıra düşmüştür. Yani son pH değeri 7.16 olmuştur.



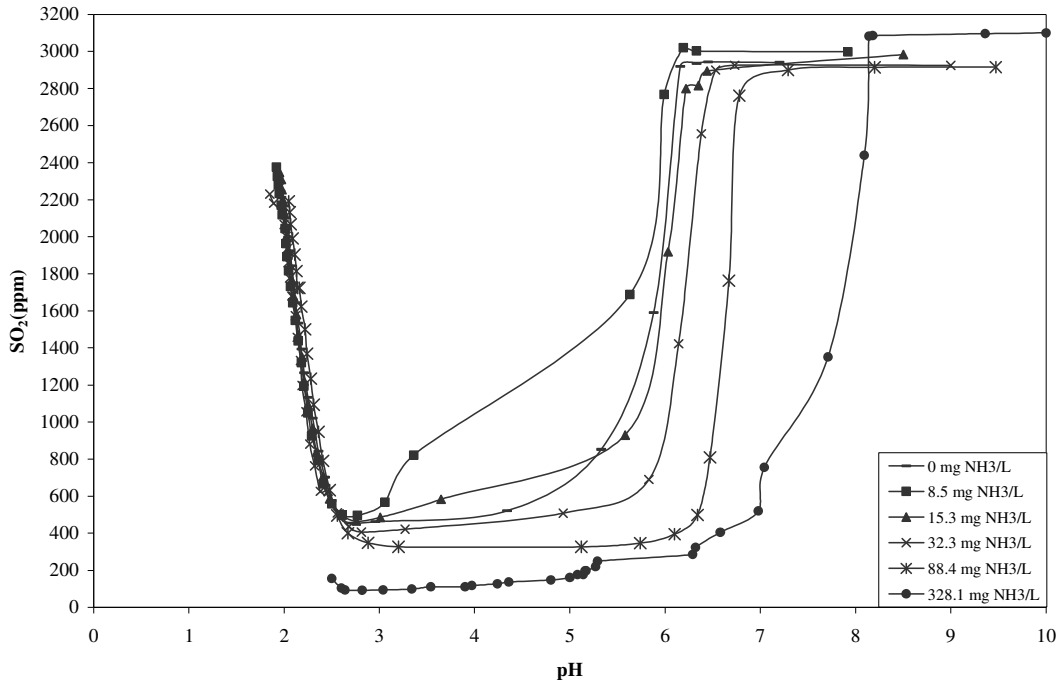
Şekil 4.12. SO₂ Konsantrasyonunun pH ile Değişimi (Gazın Başlangıç SO₂ Konsantrasyonu **1000ppm**, ve Gazın Kolona Giriş Sıcaklığı **100 °C**)

Şekil 4.13’ deki sonuçlara göre, 0 mg/L NH_3 konsantrasyonunda SO_2 konsantrasyonu pH 2,92 değerinden sonra artmaya başlamış, deneysel çalışmanın son aşaması olan (290. saniye) pH 1.88’ de 1623 ppm’ e yükselmiştir. 8.5 mg/L’ de SO_2 konsantrasyonu pH 2.96 değerinden sonra artmaya başlamış ve son ölçüm olan pH 2.09’ da 1143 ppm değerine ulaşmıştır. 15.3 mg/L’ de pH 6.01 değerinden sonra SO_2 konsantrasyonu artmış ve son pH olan 2.19’ da 1344 ppm değerine ulaşmıştır. 32.3 mg/L’ de pH 5.4’ e düştükten sonra SO_2 konsantrasyonu artmaya başlamış ve pH 2.02’ de 1205 ppm değerine ulaşmıştır. 88.4 mg/L’ de SO_2 konsantrasyonu pH 3.65’ den sonra yükselmeye başlamış ve pH 2.01’ de 1218 ppm değerine yükselmiştir. Son olarak 328.1 mg/L amonyak konsantrasyonu değerinde ise pH 4.77’ de SO_2 konsantrasyonu 86 ppm olmuştur.



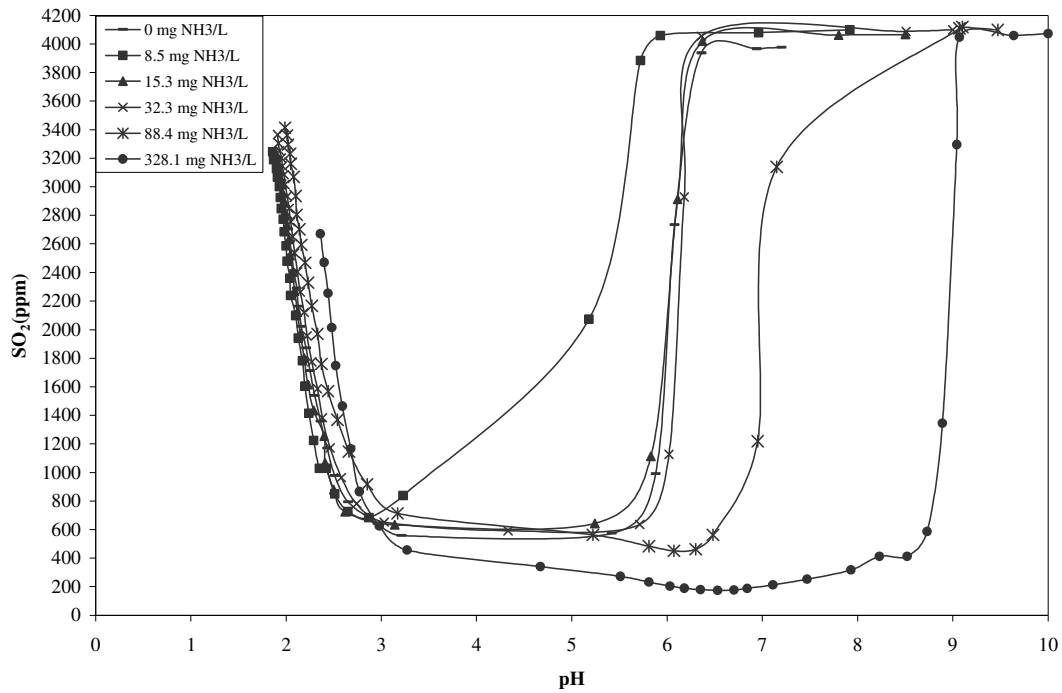
Şekil 4.13. SO_2 Konsantrasyonunun pH ile Değişimi (Gazın Başlangıç SO_2 Konsantrasyonu **2000 ppm**, ve Gazın Kolona Giriş Sıcaklığı **100 °C**)

Şekil 4.14’ deki sonuçlara göre, 0 mg/L için SO₂ konsantrasyonu pH 2,7 değerinden sonra artmaya başlamış, deneysel çalışmanın son aşaması olan (290. saniye) pH 1.94’ de 2318 ppm’ e yükselmiştir. 8.5 mg/L’ de SO₂ konsantrasyonu pH 2.77 değerinden sonra artmaya başlamış ve son ölçüm olan pH 1.92’ de 2375 ppm değerine ulaşmıştır. 15.3 mg/L’ de pH 2.76 değerinden sonra SO₂ konsantrasyonu artmış ve son pH olan 1.95’ de 2348 ppm değerine ulaşmıştır. 32.3 mg/L’ de pH 2.81’ e düştükten sonra SO₂ konsantrasyonu artmaya başlamış ve pH 1.85’ de 2230 ppm değerine ulaşmıştır. 88.4 mg/L’ de SO₂ konsantrasyonu pH 3.2’ den sonra yükselmeye başlamış ve pH 2.05’ de 2191 ppm değerine yükselmiştir. Son olarak 328.1 mg/L amonyak konsantrasyonu değerinde ise pH 2.82’ de SO₂ konsantrasyonu 92 ppm olmuştur. Son pH olan 2.5’ de ise SO₂ konsantrasyonu 155 ppm olarak bulunmuştur.



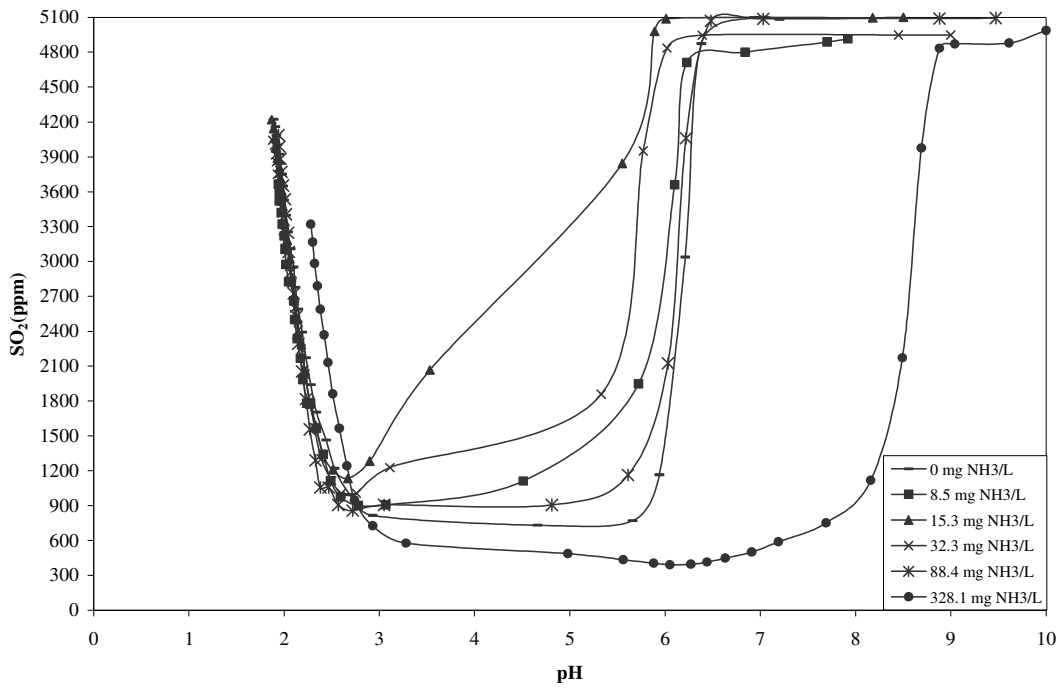
Şekil 4.14. SO₂ Konsantrasyonunun pH ile Değişimi (Gazın Başlangıç SO₂ Konsantrasyonu **3000 ppm**, ve Gazın Kolona Giriş Sıcaklığı **100 °C**)

Şekil 4.15’ deki sonuçlara göre, 0 mg/L amonyak konsantrasyonu için SO₂ konsantrasyonu pH 3.21 değerinden sonra artmaya başlamış, deneysel çalışmanın son aşaması olan (290. saniye) pH 1.91’ de 3160 ppm’ e yükselmiştir. 8.5 mg/L’ de SO₂ konsantrasyonu pH 2.87 değerinden sonra artmaya başlamış ve son ölçüm olan pH 1.86’ da 3244 ppm değerine ulaşmıştır. 15.3 mg/L’ de pH 3.14 değerinden sonra SO₂ konsantrasyonu artmış ve son pH olan 1.89’ da 3235 ppm değerine ulaşmıştır. 32.3 mg/L’ de pH 4.33’ e düştükten sonra SO₂ konsantrasyonu artmaya başlamış ve pH 1.91’ de 3366 ppm değerine ulaşmıştır. 88.4 mg/L’ de SO₂ konsantrasyonu pH 6.07’ den sonra yükselmeye başlamış ve pH 1.99’ da 3414 ppm değerine yükselmiştir. Son olarak 328.1 mg/L amonyak konsantrasyonunda ise pH 6.53’ de SO₂ konsantrasyonu 174 ppm olmuştur. Son pH olan 2.36’ da ise SO₂ konsantrasyonu 2671 ppm olarak bulunmuştur.



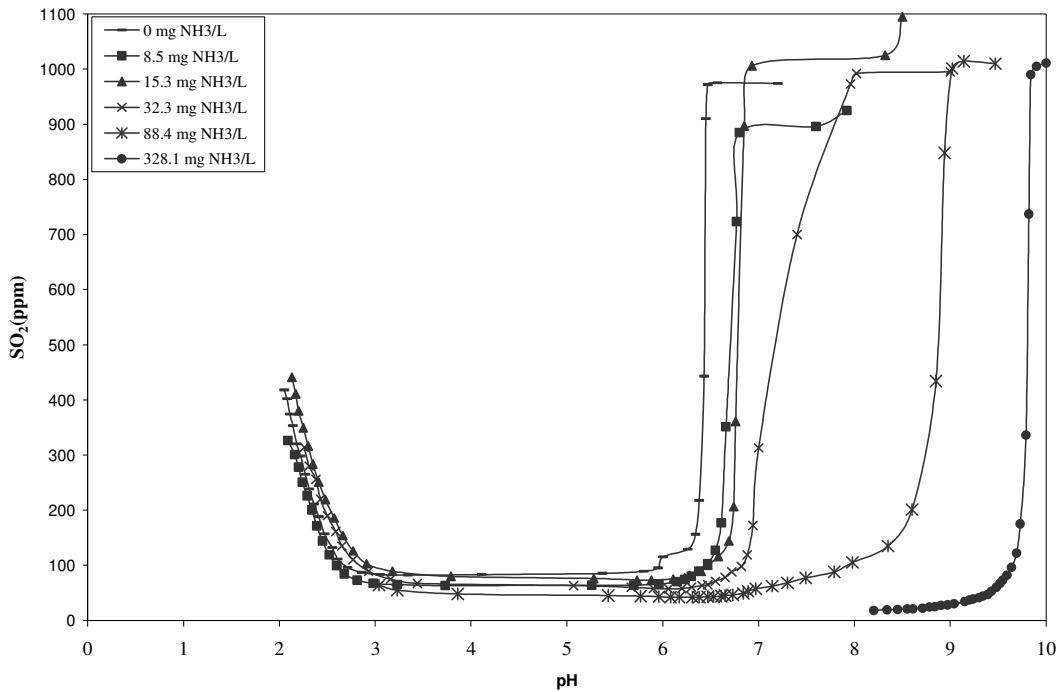
Şekil 4.15. SO₂ Konsantrasyonunun pH ile Değişimi (Gazın Başlangıç SO₂ Konsantrasyonu **4000± 100 ppm**, ve Gazın Kolona Giriş Sıcaklığı **100 °C**)

Şekil 4.16' daki sonuçlardan da görüldüğü gibi, 0 mg/L amonyak konsantrasyonu için SO₂ konsantrasyonu pH 4.66 değerinden sonra artmaya başlamış, deneysel çalışmanın son aşaması olan (290. saniye) pH 1.89' da 4223 ppm' e yükselmiştir. 8.5 mg/L' de SO₂ konsantrasyonu pH 2.78 değerinden sonra artmaya başlamış ve son ölçüm olan pH 1.94' de 3661 ppm değerine ulaşmıştır. 15.3 mg/L' de pH 2.67 değerinden sonra SO₂ konsantrasyonu artmış ve son pH olan 1.87' de 4220 ppm değerine ulaşmıştır. 32.3 mg/L' de pH 2.6 değerine düştükten sonra SO₂ konsantrasyonu artmaya başlamış ve pH 1.88' de 4043 ppm değerine ulaşmıştır. 88.4 mg/L' de ise SO₂ konsantrasyonu pH 2.72' den sonra yükselmeye başlamış ve pH 1.94' de 4087 ppm değerine yükselmiştir. Son olarak 328.1 mg/L amonyak konsantrasyonu değerinde ise pH 6.05' de SO₂ konsantrasyonu 392 ppm olmuştur. Son pH olan 2.28' de ise SO₂ konsantrasyonu 3321 ppm olarak ölçülmüştür.



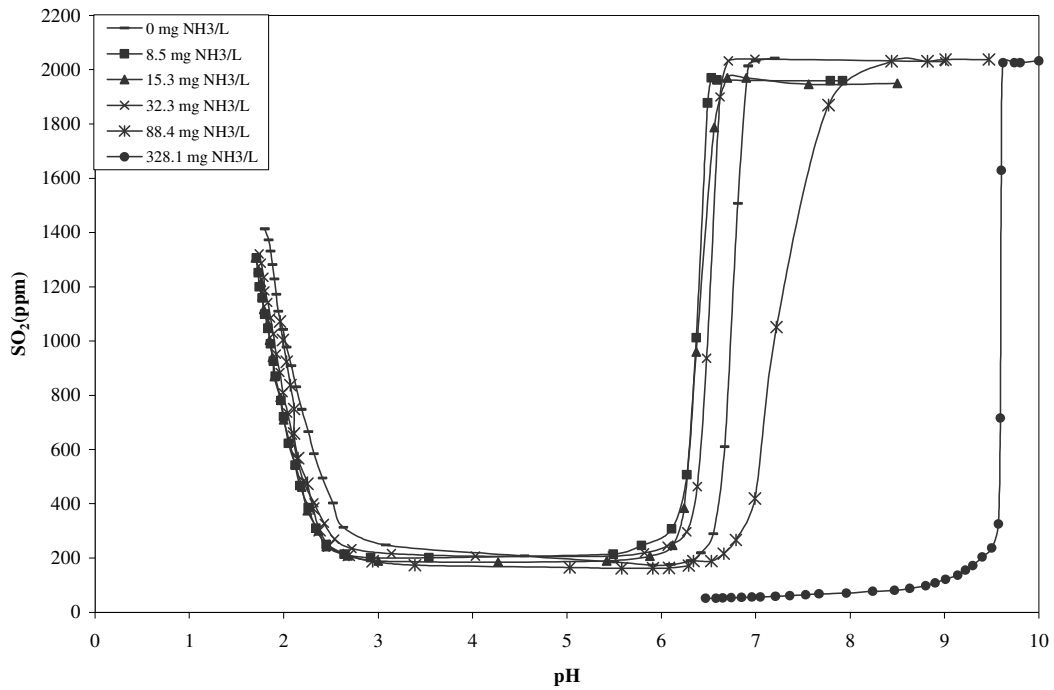
Şekil 4.16. SO₂ Konsantrasyonunun pH ile Değişimi (Gazın Başlangıç SO₂ Konsantrasyonu **5000 ppm**, ve Gazın Kolona Giriş Sıcaklığı **100 °C**)

Şekil 4.17’ deki sonuçlardan da görüldüğü gibi, 0 mg/L için SO₂ konsantrasyonu pH 3.34 değerinden sonra artmaya başlamış, deneysel çalışmanın son aşaması olan (290. saniye) pH 2.05’ de 418 ppm’ e yükselmiştir. 8.5 mg/L’ de SO₂ konsantrasyonu pH 3.73 değerinden sonra artmaya başlamış ve son ölçüm olan pH 2.09’ da 326 ppm değerine ulaşmıştır. 15.3 mg/L’ de pH 5.73 değerinden sonra SO₂ konsantrasyonu artmış ve son pH olan 2.13’ de 441 ppm değerine ulaşmıştır. 32.3 mg/L’de pH 6.06 değerine düştükten sonra SO₂ konsantrasyonu artmaya başlamış ve pH 2.26’ da 314 ppm değerine ulaşmıştır. 88.4 mg/L’ de SO₂ konsantrasyonu pH 6.08’ den sonra yükselmeye başlamış ve pH 3.04’ de 64 ppm değerine yükselmiştir. Son olarak 328.1 mg/L amonyak konsantrasyonu değerinde ise pH 8.2’ de SO₂ konsantrasyonu 18 ppm olmuştur. 18 ppm ve pH 8.2 değeri 290.saniyede ulaşılan son değerdir. Dolayısıyla pH değerinin en düşük olduğu aralıktır.



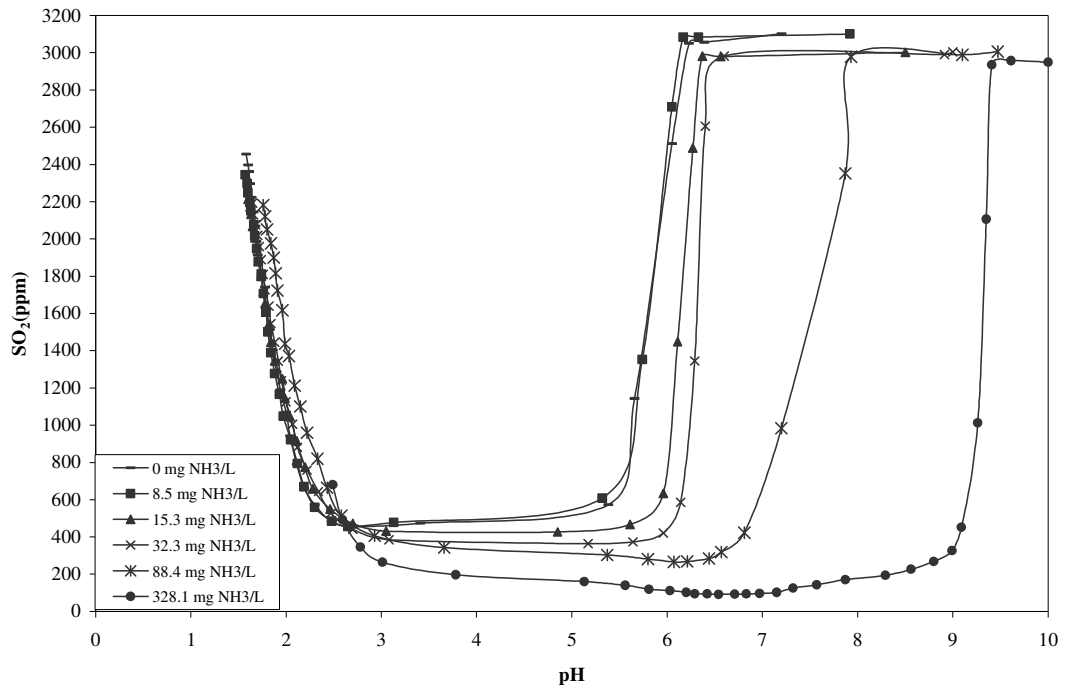
Şekil 4.17. SO₂ Konsantrasyonunun pH ile Değişimi (Gazın Başlangıç SO₂ Konsantrasyonu **1000 ppm**, ve Gazın Kolona Giriş Sıcaklığı **150 °C**)

Şekil 4.18’deki sonuçlardan da görüldüğü gibi, 0 mg/L için SO₂ konsantrasyonu pH 5.91 değerinden sonra artmaya başlamış, deneysel çalışmanın son aşaması olan (290. saniye) pH 1.80’de 1413 ppm’e yükselmiştir. 8.5 mg/L’de SO₂ konsantrasyonu pH 2.92 değerinden sonra artmaya başlamış ve son ölçüm olan pH 1.71’de 1306 ppm değerine ulaşmıştır. 15.3 mg/L’de pH 4.27 değerinden sonra SO₂ konsantrasyonu artmış ve son pH olan 1.7’de 1307 ppm değerine ulaşmıştır. 32.3 mg/L’de pH 4.03 değerine düştükten sonra SO₂ konsantrasyonu artmaya başlamış ve pH 1.74’de 1321 ppm değerine ulaşmıştır. 88.4 mg/L’de SO₂ konsantrasyonu pH 5.58 değerinden sonra yükselmeye başlamış ve pH 1.96’da 1072 ppm değerine yükselmiştir. Son olarak 328.1 mg/L amonyak konsantrasyonu değerinde ise pH 6.47’de SO₂ konsantrasyonu 52 ppm olmuştur. 52 ppm ve pH 6.47 değeri 290.saniyede ulaşılan son değerdir. Yani 30 ölçüm içerisinde ulaşılan en düşük pH ve SO₂ değerleridir.



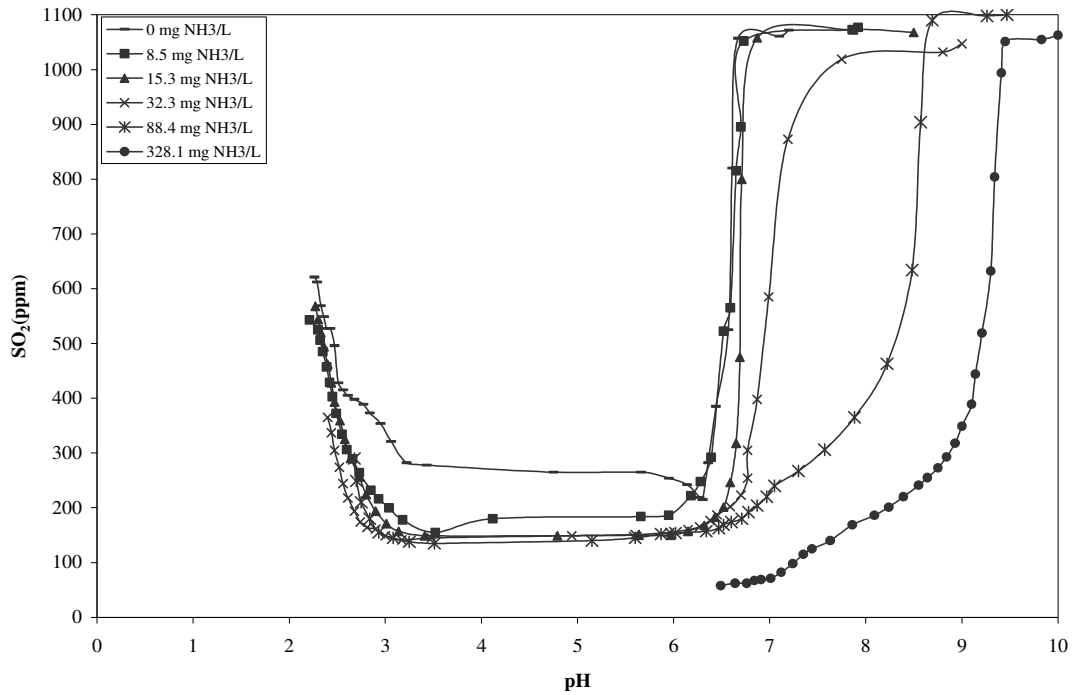
Şekil 4.18. SO₂ Konsantrasyonunun pH ile Değişimi (Gazın Başlangıç SO₂ Konsantrasyonu **2000 ppm**, ve Gazın Kolona Giriş Sıcaklığı **150 °C**)

Şekil 4.19’ daki sonuçlardan da anlaşılacağı üzere, 0 mg/L için SO₂ konsantrasyonu pH 2.7 değerinden sonra artmaya başlamış, deneysel çalışmanın son aşaması olan (290. saniye) pH 1.58’ de 2455 ppm’ e yükselmiştir. 8.5 mg/L’ de SO₂ konsantrasyonu pH 2.65 değerinden sonra artmaya başlamış ve son ölçüm olan pH 1.57’ de 2345 ppm değerine ulaşmıştır. 15.3 mg/L’ de pH 4.85 değerinden sonra SO₂ konsantrasyonu artmış ve son pH olan 1.6’ da 2214 ppm değerine ulaşmıştır. 32.3 mg/L’ de pH 5.17 değerine düştükten sonra SO₂ konsantrasyonu artmaya başlamış ve pH 1.65’ de 2193 ppm değerine ulaşmıştır. 88.4 mg/L’ de SO₂ konsantrasyonu pH 6.07 değerinden sonra yükselmeye başlamış ve pH 1.76’ da 2182 ppm değerine yükselmiştir. Son olarak 328.1 mg/L amonyak konsantrasyonu değerinde ise pH 6.54’ de SO₂ konsantrasyonu 91 ppm olmuştur. 30. ölçüm sonunda yani 290. saniyede ulaşılan SO₂ konsantrasyonu ise 680 ppm olarak bulunmuştur.



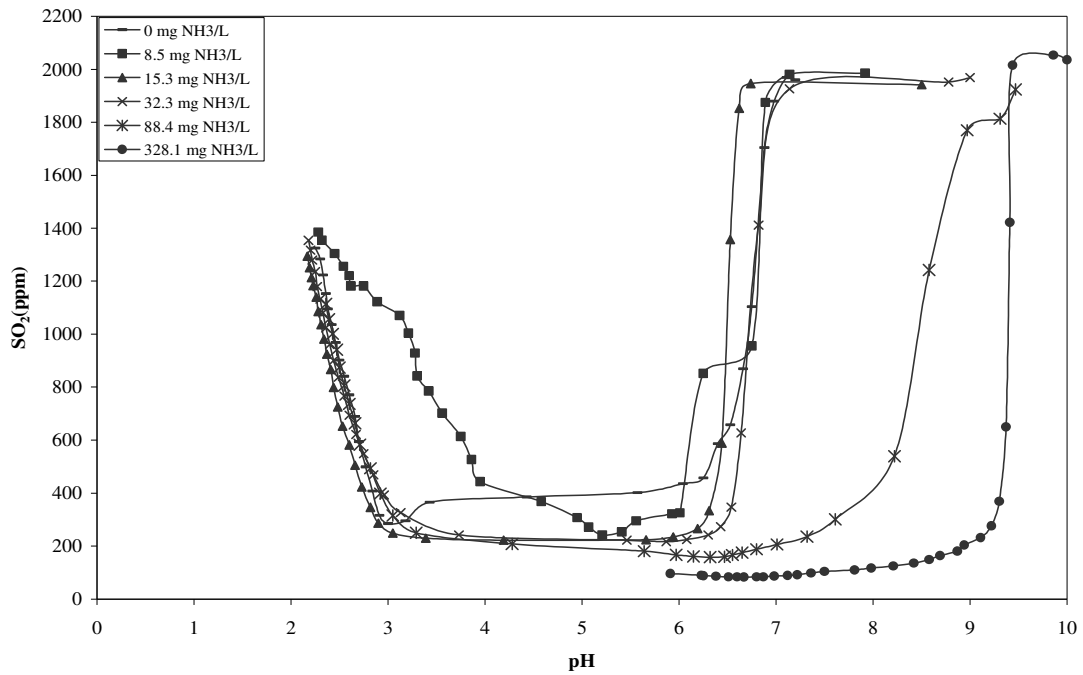
Şekil 4.19. SO₂ Konsantrasyonunun pH ile Değişimi (Gazın Başlangıç SO₂ Konsantrasyonu **3000 ppm**, ve Gazın Kolona Giriş Sıcaklığı **150 °C**)

Şekil 4.20’ deki sonuçlardan da anlaşılacağı üzere, 0 mg/L için SO₂ konsantrasyonu pH 6.3 değerinden sonra artmaya başlamış, deneysel çalışmanın son aşaması olan (290. saniye) pH 2.26’ da 621 ppm’ e yükselmiştir. 8.5 mg/L’ de SO₂ konsantrasyonu pH 3.52 değerinden sonra artmaya başlamış ve son ölçüm olan pH 2.21’ de 543 ppm değerine ulaşmıştır. 15.3 mg/L’ de pH 3.41 değerinden sonra SO₂ konsantrasyonu artmış ve son pH olan 2.27’ de 568 ppm değerine ulaşmıştır. 32.3 mg/L’ de pH 3.17 değerine düştükten sonra SO₂ konsantrasyonu artmaya başlamış ve pH 2.4’ de 365 ppm değerine ulaşmıştır. 88.4 mg/L’ de SO₂ konsantrasyonu pH 3.51 değerinden sonra yükselmeye başlamış ve pH 2.68’ de 290 ppm değerine yükselmiştir. Son olarak 328.1 mg/L amonyak konsantrasyonu değerinde ise pH 6.49’ da SO₂ konsantrasyonu artmaya başlamıştır. 58 ppm ve pH 6.49 değeri 290.saniyede ulaşılan son değerdir. Yani 30 ölçüm içerisinde ulaşılan en düşük pH ve SO₂ değerleridir.



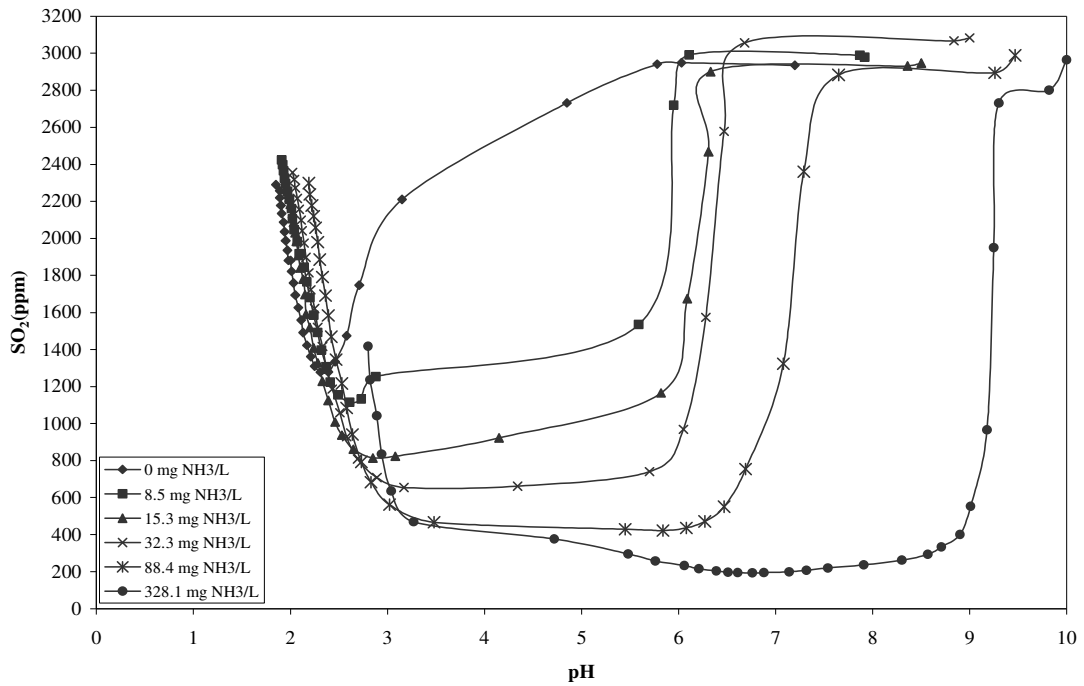
Şekil 4.20. SO₂ Konsantrasyonunun pH ile Değişimi (Gazın Başlangıç SO₂ Konsantrasyonu **1000 ppm**, ve Gazın Kolona Giriş Sıcaklığı **200 °C**)

Şekil 4.21'deki sonuçlardan da anlaşılacağı üzere, 0 mg/L için SO₂ konsantrasyonu pH 3 değerinden sonra artmaya başlamış, deneysel çalışmanın son aşaması olan (290. saniye) pH 2.25' de 1325 ppm' e yükselmiştir. 8.5 mg/L' de SO₂ konsantrasyonu pH 5.21 değerinden sonra artmaya başlamış ve son ölçüm olan pH 2.28' de 1385 ppm değerine ulaşmıştır. 15.3 mg/L' de pH 4.19 değerinden sonra SO₂ konsantrasyonu artmış ve son pH olan 2.17' de 1294 ppm değerine ulaşmıştır. 32.3 mg/L' de pH 5.87 değerine düştükten sonra SO₂ konsantrasyonu artmaya başlamış ve pH 2.18' de 1354 ppm değerine ulaşmıştır. 88.4 mg/L' de SO₂ konsantrasyonu pH 6.32 değerinden sonra yükselmeye başlamış ve pH 2.36' da 1114 ppm değerine yükselmiştir. Son olarak 328.1 mg/L amonyak konsantrasyonu değerinde ise pH 6.67' de SO₂ konsantrasyonu artmaya başlamıştır. 30.ölçüm sonunda ulaşılan son pH değeri 5.91 ve bu pH' daki SO₂ konsantrasyonu 96 ppm' dir.



Şekil 4.21. SO₂ Konsantrasyonunun pH ile Değişimi (Gazın Başlangıç SO₂ Konsantrasyonu **2000 ppm**, ve Gazın Kolona Giriş Sıcaklığı **200 °C**)

Şekil 4.22’deki sonuçlardan da anlaşılabileceği üzere, 0 mg/L amonyak konsantrasyonu için SO₂ konsantrasyonu pH 2.31 değerinden sonra artmaya başlamış, deneysel çalışmanın son aşaması olan (290. saniye) pH 1.85’de 2290 ppm’e yükselmiştir. 8.5 mg/L’de SO₂ konsantrasyonu pH 2.61 değerinden sonra artmaya başlamış ve son ölçüm olan pH 1.91’de 2424 ppm değerine ulaşmıştır. 15.3 mg/L’de pH 2.85 değerinden sonra SO₂ konsantrasyonu artmış ve son pH olan 1.96’da 2266 ppm değerine ulaşmıştır. 32.3 mg/L’de pH 3.17 değerine düştükten sonra SO₂ konsantrasyonu artmaya başlamış ve pH 2.01’de 2376 ppm değerine ulaşmıştır. 88.4 mg/L’de SO₂ konsantrasyonu pH 5.84 değerinden sonra yükselmeye başlamış ve pH 2.19’da 2299 ppm değerine yükselmiştir. Son olarak 328.1 mg/L NH₃ konsantrasyonunda ise pH 6.76’de SO₂ konsantrasyonu atmaya başlamıştır. Yine pH 10’da 30.ölçüm sonunda ulaşılan son pH değeri 2.8 ve bu pH’deki SO₂ konsantrasyonu 1418 ppm olmuştur.



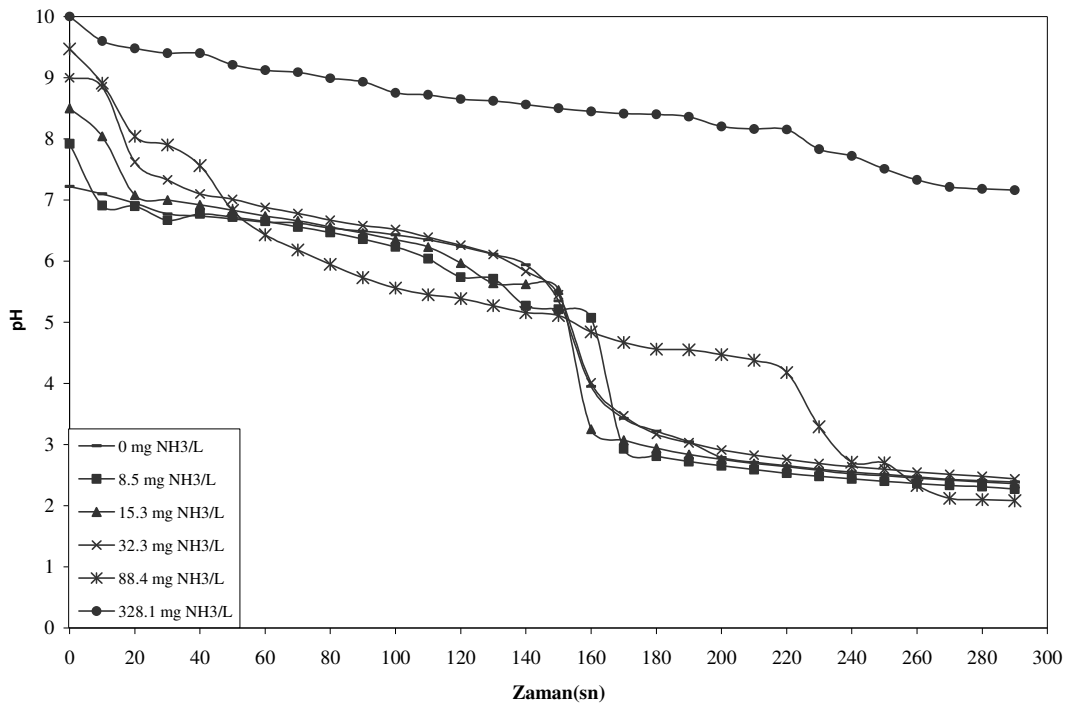
Şekil 4.22. SO₂ Konsantrasyonunun pH ile Değişimi (Gazın Başlangıç SO₂ Konsantrasyonu **3000 ppm**, ve Gazın Kolona Giriş Sıcaklığı **200 °C**)

4.3. Zamanla pH Değerlerinin Değişimi

Yapılan tüm ölçümlerde de, amonyak ve atıksuyun diğer bileşenlerinin azalmasına bağlı olarak zamanla pH değerleri çok büyük bir düşüş göstermiştir. 0 mg/L NH_3 konsantrasyonunda pH değeri 7.2 olarak ölçülmüştür. (Çeşme suyunun pH değeri.) 8.5 mg/L NH_3 konsantrasyonu için pH 7.92 olurken, 15.3 mg/L' de pH 8.5, 32.3 mg/L' de pH 9, 88.4 mg/L' de pH 9.47 ve son olarak 328.1 mg/L NH_3 konsantrasyonunda ise pH 10 olarak ölçülmüştür. 0 mg/L, 8.5 mg/L, 15.3 mg/L, 32.3 mg/L ve 88.4 mg/L NH_3 konsantrasyonu değerlerinde deneyler sırasında zamanla pH' da daha büyük düşüşler görülmüş ve pH 2 ve daha altına kadar inmiştir. Buna karşın 328.1 mg/L amonyak konsantrasyonunda düşüşler çok daha yavaş olmuştur. 1000 ppm de pH zamanla daha yavaş düşerken, 5000 ppm da daha hızlı düşüşler olmuştur. Örneğin, 1000 ppm ve 328.1 mg/L NH_3 konsantrasyonunda da 30. ölçümde pH 7.16 ya düşerken, 5000 ppm ve 328.1 mg/L NH_3 konsantrasyonunda 2.28 e düşmüştür. pH değerinin çok fazla düşmemesi atıksuyun nötralize edilmesini kolaylaştıracaktır.

Bu aşamada gerçekleştirilen deneysel sonuçların değişimi Şekil 4.23-4.33' de verilmiştir.

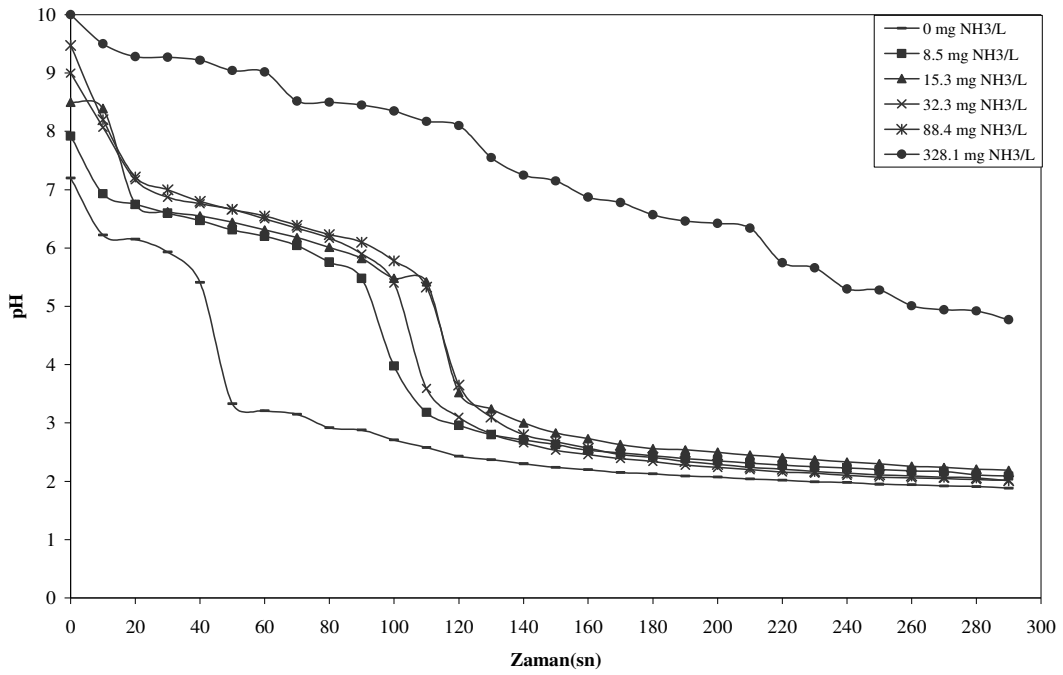
Şekil 4.23' deki sonuçlardan da görüldüğü gibi; 0 mg/L NH_3 konsantrasyonunda 130. saniyeden sonra pH 6' nın altına düşerken, 8.5 mg/L' de 110. saniyeden sonra pH 6' ya düşmüştür. 15.3 mg/L' de 120. saniyeden sonra, 32.3 mg/L' de 130. saniyeden sonra 88.4 mg/L' de 70.saniyeden sonra pH 6' nın altına düşmüştür. 328.1 mg/L NH_3 konsantrasyonunda ise en son değer 7.16 olmuştur. Yine 0 mg/L' de son ölçümde yani 290. saniyede pH 2.39'a düşerken, 8.5 mg/L' de bu değer 2.27, 15.3 mg/L' de 2.36, 32.3 mg/L' de 2.44, 88.4 mg/L' de 2.08 ve 328.1 mg/L NH_3 konsantrasyonunda 7.16' ya düşmüştür.



Şekil 4.23. Zamanla pH Değerlerinin Değişimi (Gazın Başlangıç SO_2 Konsantrasyonu **1000 ppm**, ve Gazın Kolona Giriş Sıcaklığı **100 °C**)

Şekil 4.24' deki sonuçlardan da görüldüğü gibi; 0 mg/L' de 20. saniyeden sonra pH 6' nın altına düşerken, 8.5 mg/L' de 70. saniyeden sonra pH 6' ya düşmüştür. 15.3 mg/L' de 80. saniyeden sonra, 32.3 mg/L' de 80. saniyeden sonra, 88.4 mg/L' de 90. saniyeden sonra, 328.1 mg/L' de ise 210. saniyeden sonra pH 6' nın altına düşmüştür.

Yine 0 mg/L' de son ölçümde yani 290. saniyede pH 1.88'e düşerken, 8.5 mg/L' de' bu değer 2.09, 15.3 mg/L' de 2.19, 32.3 mg/L' de 2.02, 88.4 mg/L' de 2.01 ve 328.1 mg/L' de 4.77 olarak ölçülmüştür.

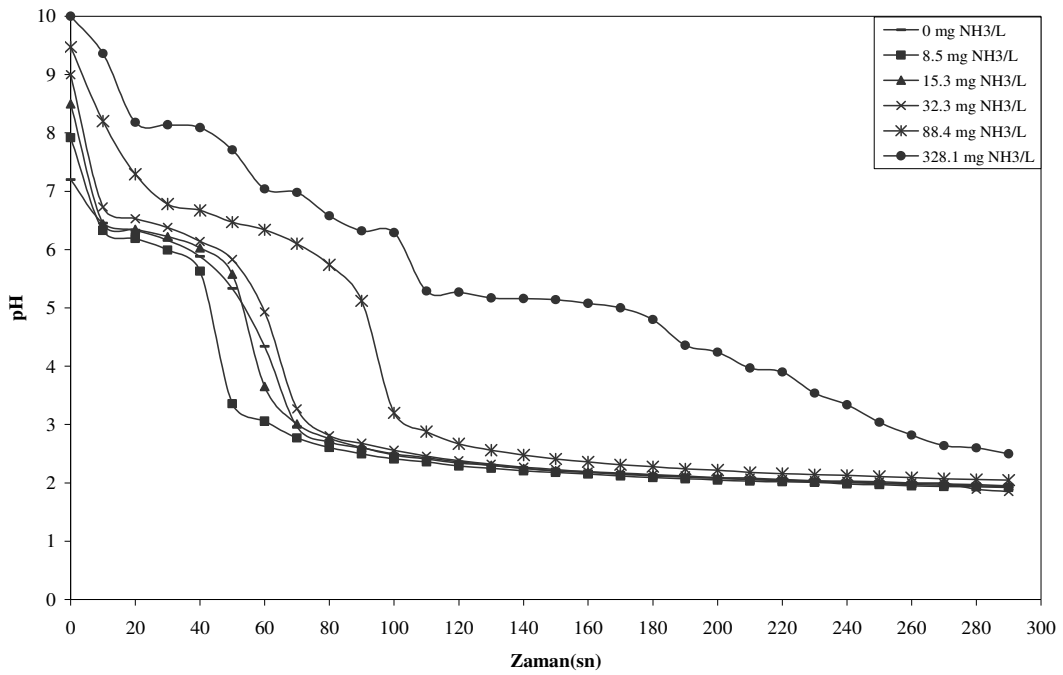


Şekil 4.24. Zamanla pH Değerlerinin Değişimi (Gazın Başlangıç SO₂ Konsantrasyonu **2000 ppm**, ve Gazın Kolona Giriş Sıcaklığı **100 °C**)

Şekil 4.25'in incelenmesinden şu sonuçlar elde edilmiştir:

0 mg/L' de 30. saniyeden sonra pH 6' nın altına düşerken, 8.5 mg/L' de 20. saniyeden sonra pH 6' ya düşmüştür. 15.3 mg/L' de 40. saniyeden sonra, 32.3 mg/L' de 40. saniyeden sonra 88.4 mg/L' de 70.saniyeden sonra, 328.1 mg/L' de ise 100. saniyeden sonra pH 6' nın altına düşmüştür.

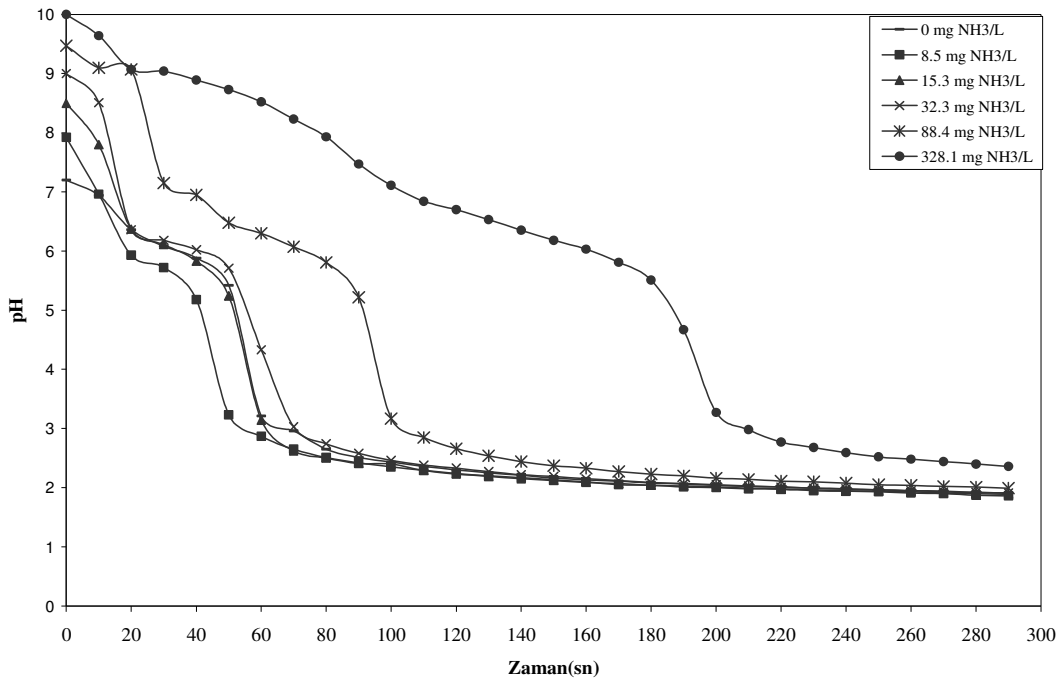
Yine 0 mg/L' de son ölçümde yani 290. saniyede pH 1.94'e düşerken, 8.5 mg/L' de bu değer 1.92, 15.3 mg/L' de 1.95, 32.3 mg/L' de 1,85, 88.4 mg/L' de 2.05 ve 328.1 mg/L' de ise 2.5 olarak ölçülmüştür.



Şekil 4.25. Zamanla pH Değerlerinin Değişimi (Gazın Başlangıç SO₂ Konsantrasyonu 3000 ppm, ve Gazın Kolona Giriş Sıcaklığı 100 °C)

Şekil 4.26' daki sonuçlardan da görüldüğü gibi; 0 mg/L' de 30. saniyeden sonra pH 6' nın altına düşerken, 8.5 mg/L' de 10. saniyeden sonra pH 6' ya düşmüştür. 15.3 mg/L' de 30. saniyeden sonra, 32.3 mg/L' de 40. saniyeden sonra, 88.4 mg/L' de 70. saniyeden sonra, 328.1 mg/L' de ise 160. saniyeden sonra pH 6' nın altına düşmüştür.

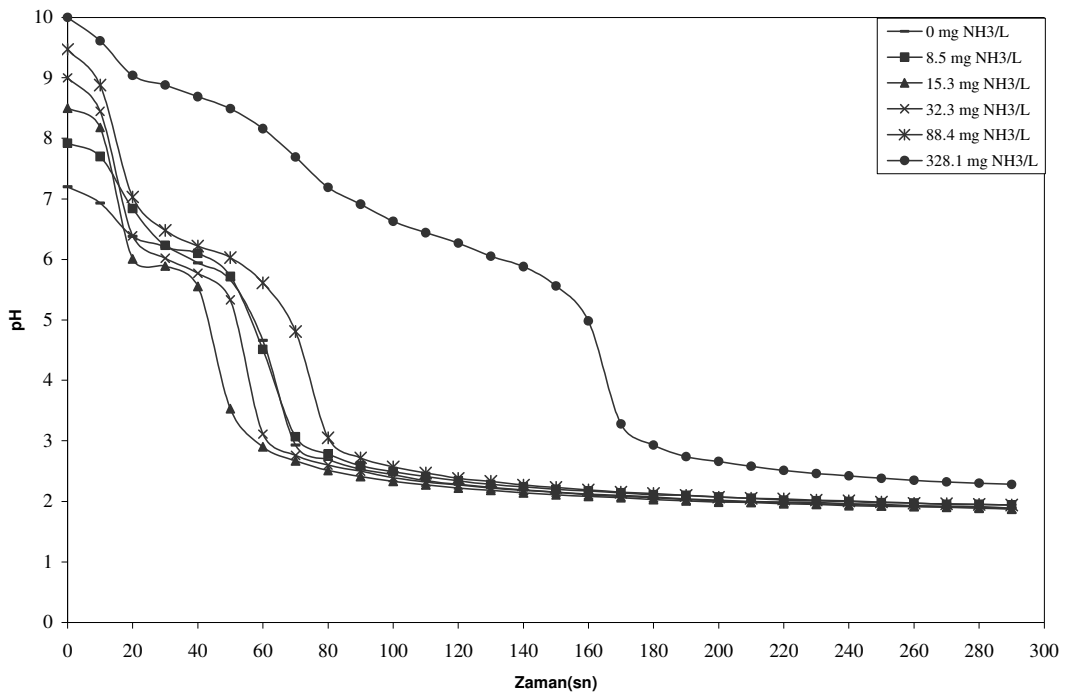
Yine 0 mg/L' de son ölçümde yani 290. saniyede pH 1.91'e düşerken, 8.5 mg/L' de bu değer 1,86, 15.3 mg/L' de 1.89, 32.3 mg/L' de 1.91, 88.4 mg/L' de 1.99 ve 328.1 mg/L' de 2.36 olarak ölçülmüştür.



Şekil 4.26. Zamanla pH Değerlerinin Değişimi (Gazın Başlangıç SO₂ Konsantrasyonu **4000 ppm**, ve Gazın Kolona Giriş Sıcaklığı **100 °C**)

Şekil 4.27'deki sonuçlardan da görüldüğü gibi; 0 mg/L' de 30. saniyeden sonra pH 6' nın altına düşerken, 8.5 mg/L' de 40. saniyeden sonra pH 6' ya düşmüştür. 15.3 mg/L' de 20. saniyeden sonra, 32.3 mg/L' de 30. saniyeden sonra, 88.4 mg/L' de 50. saniyeden sonra, 328.1 mg/L amonyak konsantrasyonunda ise 130. saniyeden sonra pH 6' nın altına düşmüştür.

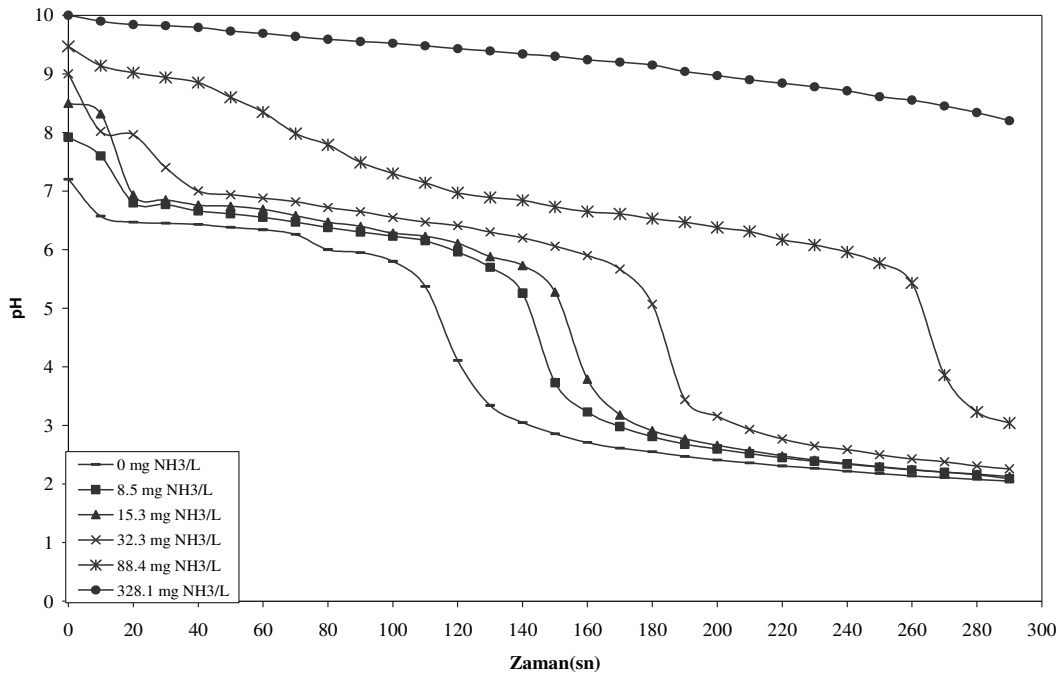
Yine 0 mg/L' de son ölçümde yani 290. saniyede pH 1.89'a düşerken, 8.5 mg/L' de bu değer 1,94, 15.3 mg/L' de 1.87, 32.3 mg/L' de 1.88, 88.4 mg/L' de 1.94 ve 328.1 mg/L' de 2.28 olarak ölçülmüştür.



Şekil 4.27. Zamanla pH Değerlerinin Değişimi (Gazın Başlangıç SO₂ Konsantrasyonu **5000 ppm**, ve Gazın Kolona Giriş Sıcaklığı **100 °C**)

Şekil 4.28 incelendiği zaman şu sonuçlar çıkarılabilir. 0 mg/L amonyak konsantrasyonunda 90. saniyede pH 6' nın altına düşmüştür. 8.5 mg/L' de ise 110.saniyeden sonra yani 120.saniyede pH 5.96 olmuştur. 15.3 mg/L' de ise 14. ölçümde yani 130. saniyede pH 6' nın altına düşmüştür. Aynı şekilde 32.3 mg/L' de 160.saniyede, 88.4 mg/L' de 240.saniyede pH 6' nın altına düşmüştür. 328.1 mg/L'de ise 30 ölçüm sonunda yani 290 saniye sonundaki pH 8.2 olmuştur.

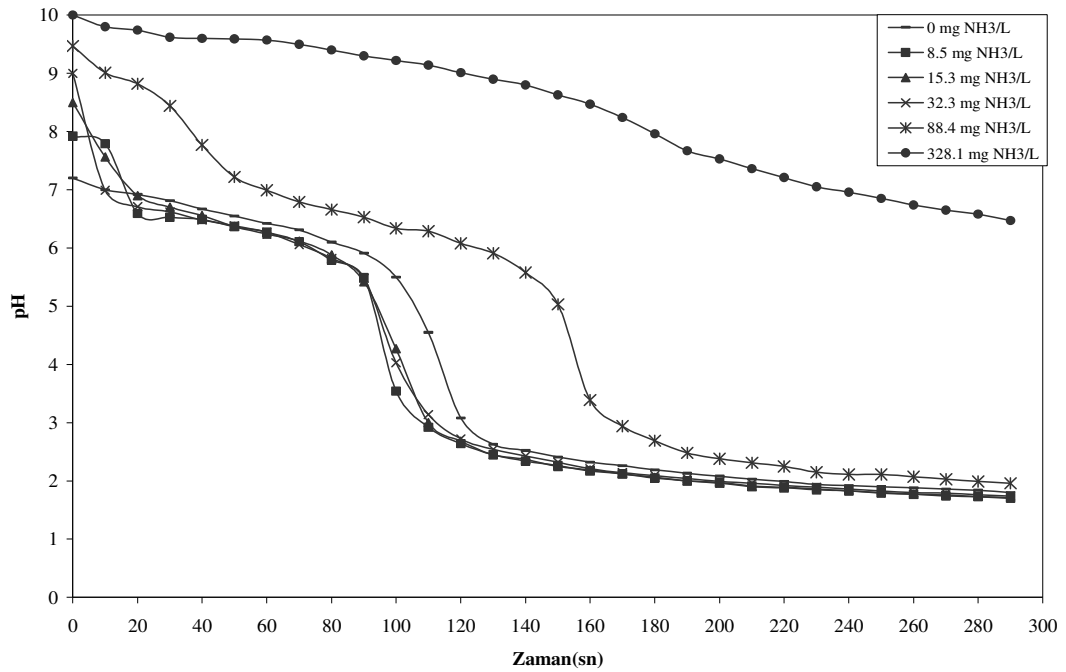
0 mg/L amonyak konsantrasyonunda son ölçümde yani 290 saniye sonra pH 2.05 olurken, bu değer 8.5 mg/L' de 2.09, 15.3 mg/L' de 2.13, 32.3 mg/L' de 2.26, 88.4 mg/L' de 3.04 ve 328.1 mg/L' de 8.2 olmuştur.



Şekil 4.28. Zamanla pH Değerlerinin Değişimi (Gazın Başlangıç SO₂ Konsantrasyonu **1000 ppm**, ve Gazın Kolona Giriş Sıcaklığı **150 °C**)

Şekil 4.29 incelendiği zaman şu sonuçlar çıkarılabilir. 0 mg/L' de 90. saniyede pH 6' nın altına düşmüştür. 8.5 mg/L' de ise 70.saniyeden sonra yani 80.saniyede pH 5.79 olmuştur. 15.3 mg/L' de ise 9. ölçümde yani 80. saniyede pH 6' nın altına düşmüştür. Aynı şekilde 32.3 mg/L' de 80.saniyede, 88.4 mg/L' de 130.saniyede pH 6' nın altına düşmüştür. 328.1 mg/L' de ise 30 ölçüm sonunda yani 290 saniye sonundaki pH 6.47 olmuştur.

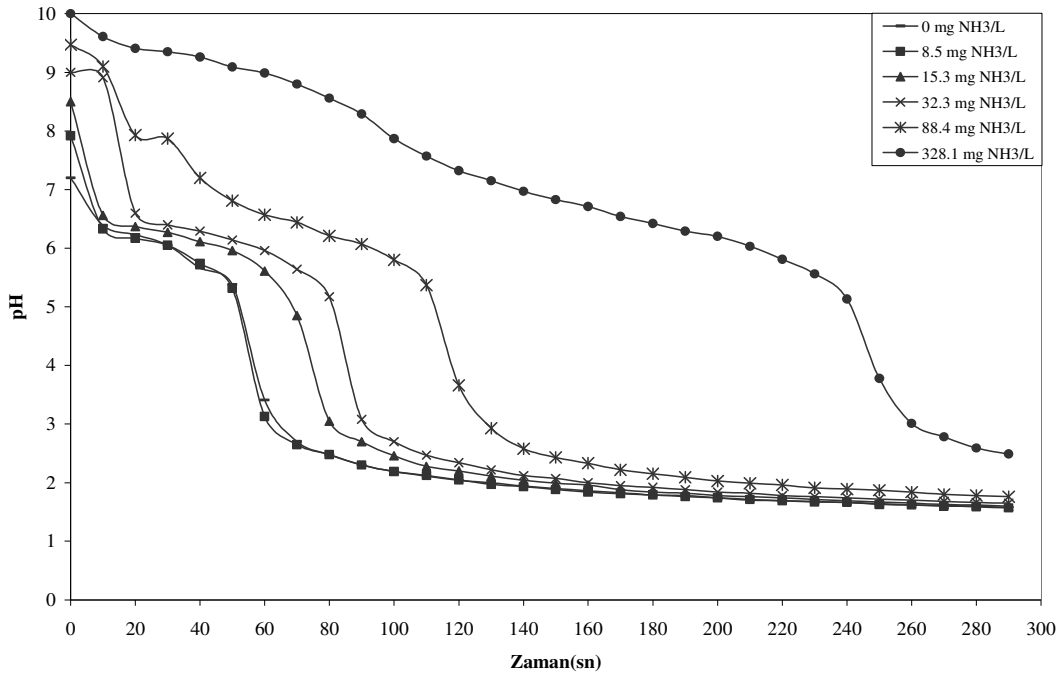
0 mg/L' de son ölçümde yani 290 saniye sonra pH 1.8 olurken, bu değer 8.5 mg/L' de 1.71, 15.3 mg/L' de 1.7, 32.3 mg/L' de 1.74, 88.4 mg/L' de 1.96 ve 328.1 mg/L' de 6.47 olmuştur.



Şekil 4.29. Zamanla pH Değerlerinin Değişimi (Gazın Başlangıç SO₂ Konsantrasyonu **2000 ppm**, ve Gazın Kolona Giriş Sıcaklığı **150 °C**)

Şekil 4.30' daki sonuçlar değerlendirildiği zaman şu sonuçlar elde edilebilir. 0 mg/L' de pH düşüşü çok hızlı bir şekilde olmuş ve 40.saniyede yani 5. ölçümde pH 6' nın altına düşmüştür. 8.5 mg/L' de de benzer sonuçlar elde edilmiş ve 40.saniyede pH 6' nın altına düşmüştür. Buna karşın 15.3 mg/L' de 50. saniyede, 32.3 mg/L' de 60.saniyede, 88.4 mg/L' de 100. saniyede ve 328.1 mg/L' de 220.saniyede pH 6' nın altına düşmüştür.

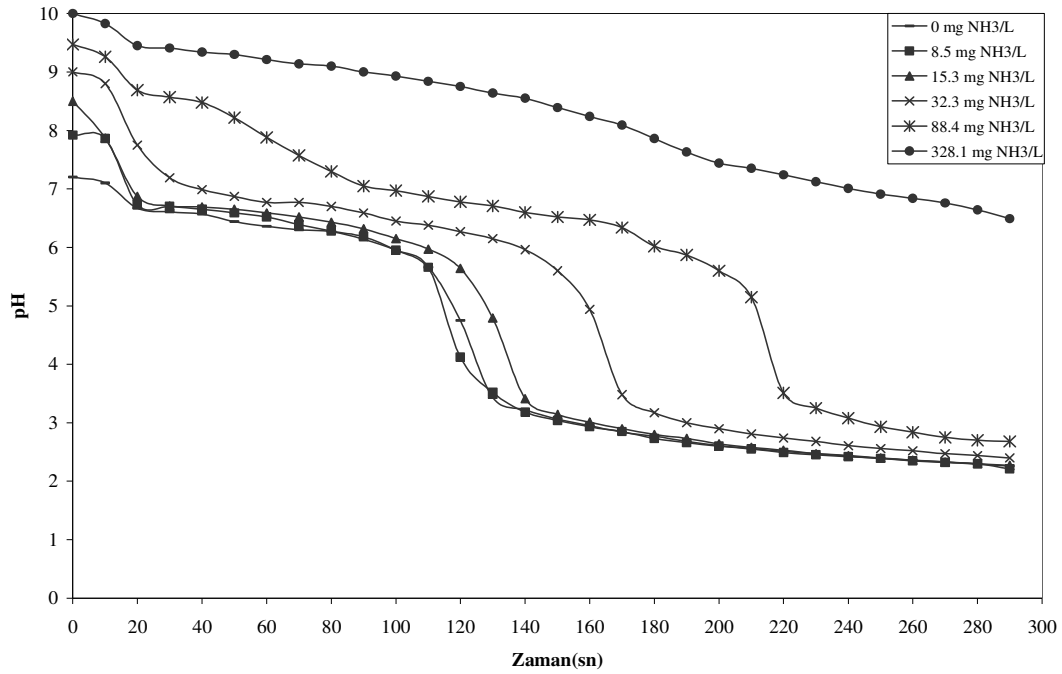
290 saniye yani 30 ölçüm sonunda ulaşılan pH değerleri ise, 0 mg/L' de 1.58, 8.5 mg/L' de 1.57, 15.3 mg/L' de 1.6, 32.3 mg/L' de 1.65, 88.4 mg/L' de 1.76 ve 328.1 mg/L' de 2.49 olarak ölçülmüştür.



Şekil 4.30. Zamanla pH Değerlerinin Değişimi (Gazın Başlangıç SO₂ Konsantrasyonu **3000 ppm**, ve Gazın Kolona Giriş Sıcaklığı **150 °C**)

Şekil 4.31' de görüldüğü üzere pH değişimleri şu şekilde olmuştur. 0 mg/L' de 11. ölçümde yani 100.saniyeden itibaren pH 6' nın altına düşmüştür. 8.5 mg/L' de amonyak konsantrasyonunun 0 olduğu zaman gibi benzerlik göstermiş ve 100.saniyede pH 6' nın altına düşmüştür. 15.3 mg/L' de 110.saniyede, 32.3 mg/L' de 140.saniyede, 88.4 mg/L' de 190.saniyede pH 6' nın altına düşmüştür. 328.1 mg/L' de ise pH düşüşü çok yavaş olmuş ve pH 6' nın altına düşmemiştir.(pH 6.49)

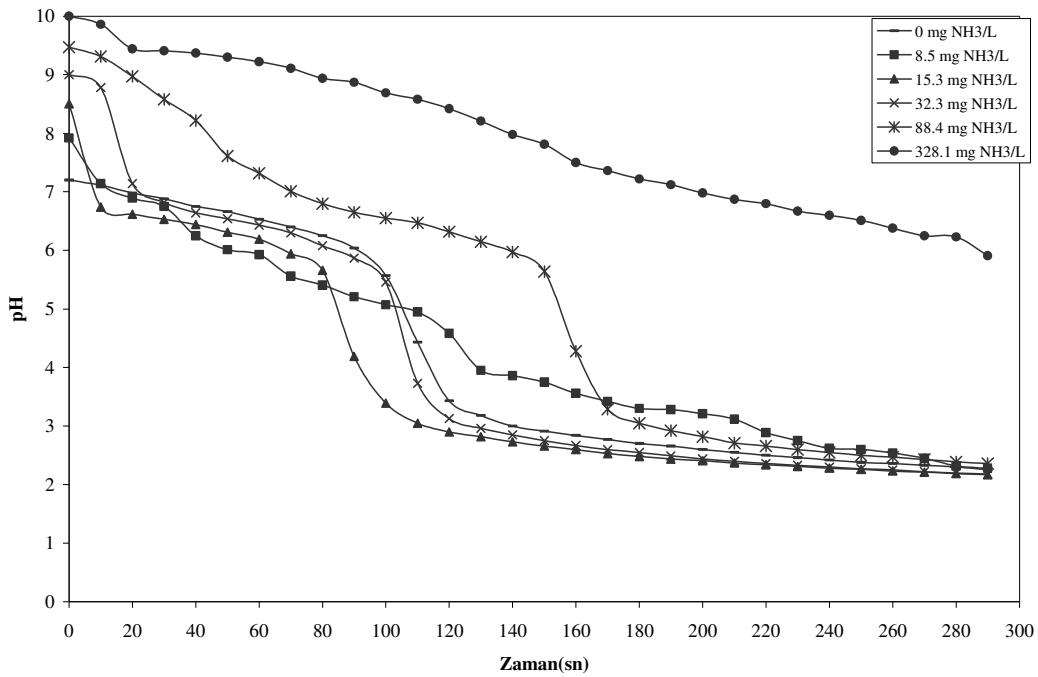
Yapılan 30 ölçüm sonunda yani 290. saniyede ulaşılan son pH değerleri; 0 mg/L' de 2.26, 8.5 mg/L' de 2.21, 15.3 mg/L' de 2.27, 32.3 mg/L' de 2.4, 88.4 mg/L' de 2.68 ve 328.1 mg/L' de 6.49 olarak ölçülmüştür.



Şekil 4.31. Zamanla pH Değerlerinin Değişimi (Gazın Başlangıç SO₂ Konsantrasyonu **1000 ppm**, ve Gazın Kolona Giriş Sıcaklığı **200 °C**)

Şekil 4.32 incelendiği zaman şu sonuçlara varılabilir. 0 mg/L' de 11. ölçümde yani 100. saniyede pH 6' nın altına düşmüştür. 8.5 mg/L' de 7. ölçümde yani 60.saniyede pH 6' nın altına düşmüştür. 15.3 mg/L' de 70. saniyede, 32.3 mg/L' de 90. saniyede, 88.4 mg/L' de 140. saniyede pH 6' nın altına düşmüştür. 328.1 mg/L' de ise pH düşüşü çok yavaş olmuş ve son ölçümde yani 290. saniyede pH 6' nın altına düşmüş ve 5.91 olarak ölçülmüştür.

30 ölçüm sonundaki pH değerleri ise 0 mg/L' de 2.25, 8.5 mg/L' de 2.28, 15.3 mg/L' de 2.17, 32.3 mg/L' de 2.18, 88.4 mg/L' de 2.36 ve 328.1 mg/L' de 5.91 olarak kaydedilmiştir.

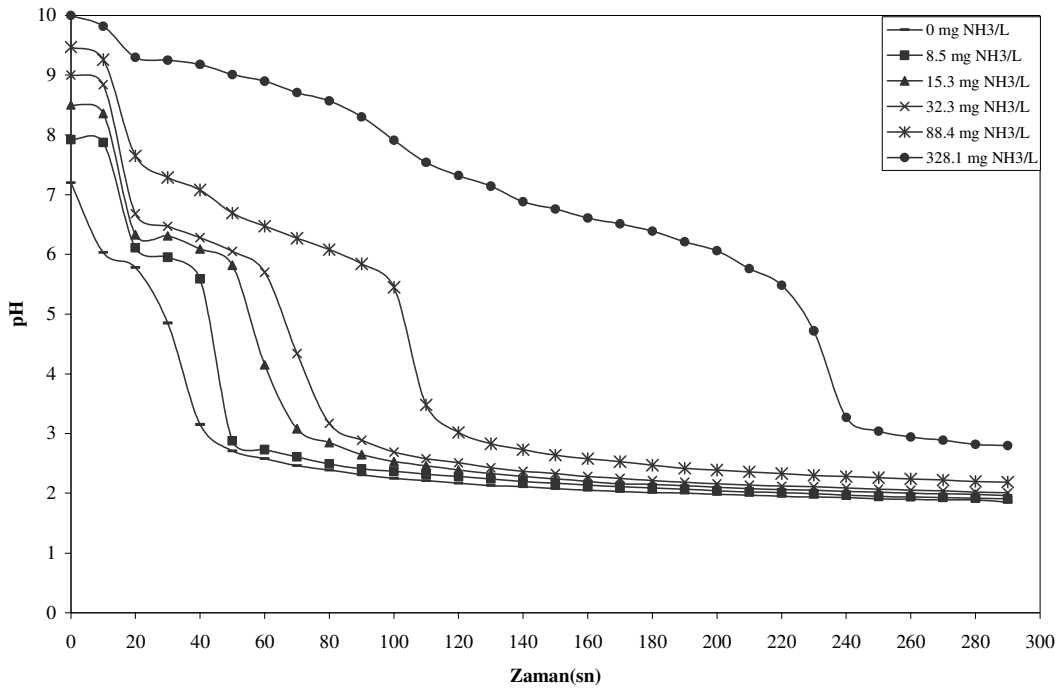


Şekil 4.32. Zamanla pH Değerlerinin Değişimi (Gazın Başlangıç SO₂ Konsantrasyonu **2000 ppm**, ve Gazın Kolona Giriş Sıcaklığı **200 °C**)

Şekil 4.33'ün incelenmesinden şu sonuçlar elde edilmiştir:

0 mg/L' de 10. saniyeden sonra pH 6' nın altına düşerken, 8.5 mg/L' de 20. saniyeden sonra pH 6' ya düşmüştür. 15.3 mg/L' de 40. saniyeden sonra, 32.3 mg/L' de 40. saniyeden sonra, 88.4 mg/L' de 80.saniyeden sonra, 328.1 mg/L' de ise 200. saniyeden sonra pH 6' nın altına düşmüştür.

Yine 0 mg/L' de son ölçümde yani 290. saniyede pH 1.85'e düşerken, 8.5 mg/L' de bu değer 1.91, 15.3 mg/L' de 1.96, 32.3 mg/L' de 2.01, 88.4 mg/L' de 2.19 ve 328.1 mg/L' de 2.8 olarak ölçülmüştür.



Şekil 4.33. Zamanla pH Değerlerinin Değişimi (Gazın Başlangıç SO₂ Konsantrasyonu 3000 ppm, ve Gazın Kolona Giriş Sıcaklığı 200 °C)

4.4. NH₃ Konsantrasyonu ile SO₂ Giderim Değerlerinin Değişimi

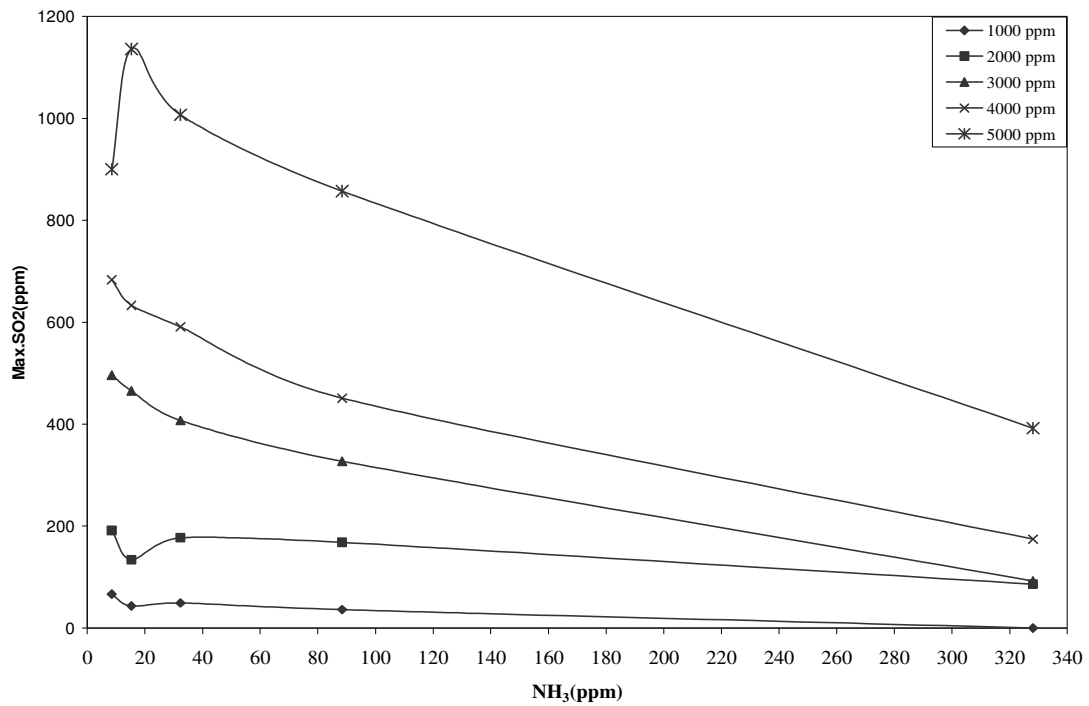
NH₃ konsantrasyonu arttıkça SO₂ giderimi de artmaktadır. Bazı ölçümlerdeki çok küçük farklılıklar başlangıç SO₂ konsantrasyonunun ± 100 ppm farklılığından kaynaklanmaktadır. Örneğin NH₃ konsantrasyonu 328.1 mg/l ' de SO₂ giderimi sıfıra kadar düşerken, NH₃ konsantrasyonu 8.5 mg/L' de en yüksek SO₂ giderimi 66 ppm' dir. (Gazın Kolona Giriş Sıcaklığı 100 °C)

Deneysel çalışmalarda elde edilen sonuçlar Şekil 4.34- 4.35- 4.36 ve Tablo 4.1- 4.2 ve 4.3' de verilmiştir.

Şekil 4.34 ve Tablo 4.1' de görüldüğü gibi 328.1 mg/L NH_3 konsantrasyonunda en yüksek amonyak konsantrasyonu elde edilmiştir. 328.1 mg/L olan amonyak konsantrasyonunda yine en yüksek SO_2 giderimleri elde edilmiştir. Ayrıca en iyi SO_2 giderimi 1000 ppm' de sağlanmıştır.

Tablo 4.1. Farklı NH_3 Konsantrasyonlarında SO_2 Giderim Değerleri.(Gazın Kolona Giriş Sıcaklığı 100 °C)

NH_3 Konsantrasyonu (mg/L)	pH	SO_2 Giderimi 1000 ppm	SO_2 Giderimi 2000 ppm	SO_2 Giderimi 3000 ppm	SO_2 Giderimi 4000 ppm	SO_2 Giderimi 5000 ppm
8.5	7.92	66	191	496	683	900
15.3	8.5	43	134	465	633	1136
32.3	9	49	177	407	591	1007
88.4	9.47	36	168	327	451	857
328.1	10	0	86	92	174	392

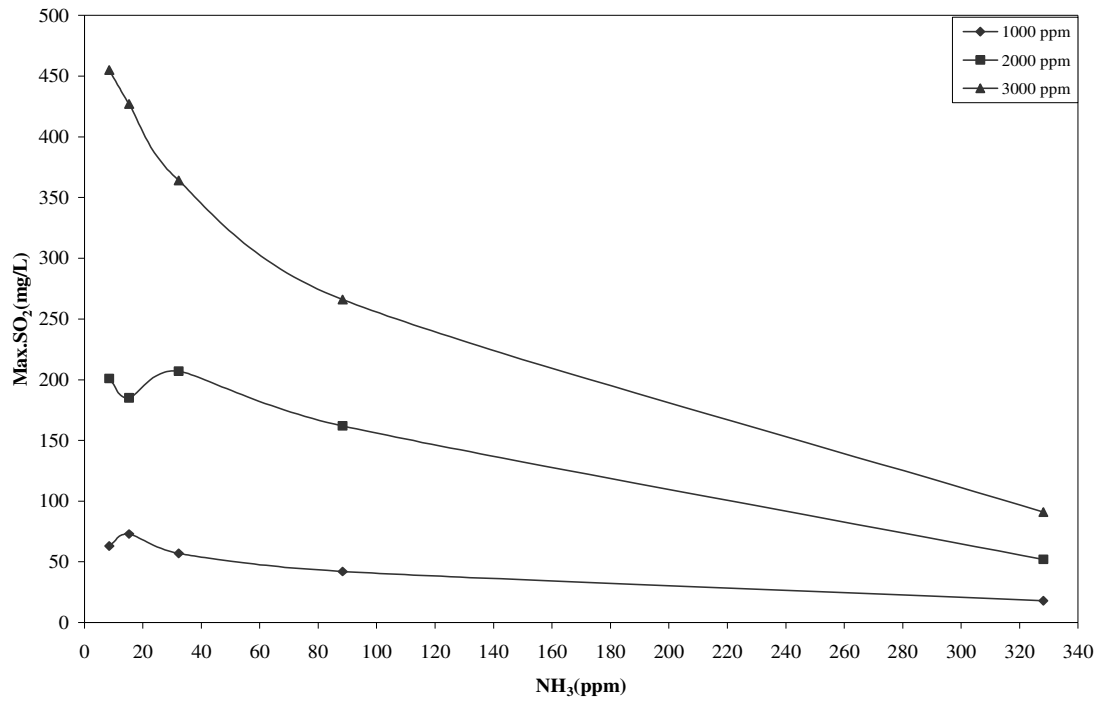


Şekil 4.34. NH_3 Konsantrasyonu ile SO_2 Giderimi Arasındaki İlişki (Gazın Kolona Giriş Sıcaklığı 100 °C)

Şekil 4.35 ve Tablo 4.2.' de görüldüğü gibi en yüksek SO₂ giderimi 1000 ppm SO₂ konsantrasyonunda ve 328.1 mg/L amonyak konsantrasyonunda sağlanmaktadır. Sonuçlar arasındaki küçük uyumsuzluklar gazın sıcaklık farklılıklarından ve baca gazı analiz cihazından kaynaklanabilmektedir.

Tablo 4.2. Farklı NH₃ Konsantrasyonlarında SO₂ Giderim Değerleri.(Gazın Kolona Giriş Sıcaklığı 150 °C)

NH ₃ Konsantrasyonu (mg/L)	pH	SO ₂ Giderimi 1000 ppm	SO ₂ Giderimi 2000 ppm	SO ₂ Giderimi 3000 ppm
8.5	7.92	63	201	455
15.3	8.5	73	185	427
32.3	9	57	207	364
88.4	9.47	42	162	266
328.1	10	18	52	91

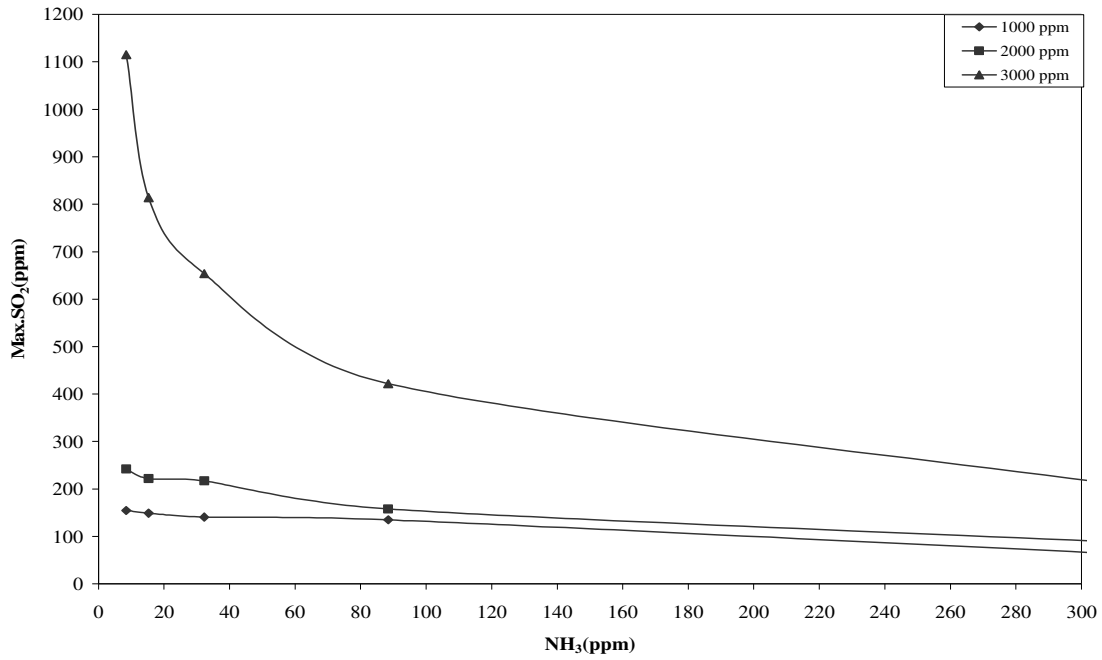


Şekil 4.35. NH₃ Konsantrasyonuyla SO₂ Giderimi Arasındaki İlişki (Gazın Kolona Giriş Sıcaklığı 150 °C)

Şekil 4.36 ve Tablo 4.3.' de görüldüğü gibi en yüksek SO₂ giderimine 328.1 mg/L NH₃ konsantrasyonunda ulaşılmıştır. Elde edilen sonuçlar karşılaştırıldığında en iyi sonucun 328.1 mg/L NH₃ konsantrasyonu ve 1000 ppm SO₂ konsantrasyonunda elde edildiği görülmektedir.

Tablo4.3.Farklı NH₃ Konsantrasyonlarında SO₂ Giderim Değerleri(Gazın Kolona Giriş Sıcaklığı 200°C)

NH ₃ Konsantrasyonu (mg/L)	pH	SO ₂ Giderimi 1000 ppm	SO ₂ Giderimi 2000 ppm	SO ₂ Giderimi 3000 ppm
8.5	7.92	155	242	1115
15.3	8.5	149	222	814
32.3	9	141	217	654
88.4	9.47	135	158	422
328.1	10	58	83	194



Şekil 4.36. NH₃ Konsantrasyonu ile SO₂ Giderimi Arasındaki İlişki(Gazın Kolona Giriş Sıcaklığı 200 °C)

4.6. Sıcaklıkla SO₂ Giderimi Arasındaki İlişki

Deneylerde gazın kolona giriş sıcaklıkları olarak 100 °C ,150 °C ve 200 °C seçilmiştir. Çalışmalar sırasında sistemde çok küçük sıcaklık değişimleri saptanmıştır. Atıksu ile yıkama gerçekleştiğinden dolayı yıkama kulesinde benzer sıcaklık değerleri gözlenmiştir. Kuleden çıkan gazın sıcaklıkları arasında çok fark olmamıştır. Bundan dolayı, bu deneysel çalışmalardan, sıcaklığın SO₂ giderimi üzerindeki etkisinin tam olarak açıklanması mümkün olmamıştır.

5. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.

1. SO₂ gaz absorplama kulesine alınarak amonyak yıkama yöntemi ile SO₂' in giderimi sağlanmıştır. SO₂ konsantrasyonunun zamanla önce azalıp, daha sonra artmaya başladığı görülmüştür. Bunun sebebi amonyağın ve atıksudaki diğer bileşenlerin SO₂ ile reaksiyona girerek sudaki amonyağın bitmesidir. En fazla SO₂ giderimi 1000 ppm SO₂ konsantrasyonunda olmuştur. Konsantrasyon arttıkça gazdan SO₂ giderimi azalmıştır.(1000, 2000, 3000, 4000, 5000 ppm)
2. Baca gazından en iyi SO₂ giderimi 328.1 mg/L NH₃ konsantrasyonu değerinde elde edilmiştir. Çünkü bu konsantrasyonda atıksuyun içerdiği amonyak miktarı en yüksek değerdedir. Düşük konsantrasyonda SO₂ giderimi daha az seviyede olmuştur.
3. Deneysel çalışmalar sonunda SO₂ gideriminde kullanılan pH'ı 10 ve NH₃ konsantrasyonu 328.1 mg/L olan bir atıksu 1000 ppm' de sıfıra inerken pH bu değerde 7.16' ya inmiştir. Bu amaçla kullanılacak atıksu hem nötralize edilmiş olacak hem de SO₂ giderimine katkı sağlayacaktır.
4. Amonyak ve diğer atıksu bileşenlerinin azalmasına bağlı olarak pH değerleri zamanla sürekli bir düşüş göstermiştir. 0 mg/L, 8.5 mg/L, 15.3 mg/L, 32.3 mg/L ve 88.4 mg/L NH₃ konsantrasyonunda pH değerleri çok hızlı düşerken, 328.1 mg/L NH₃ konsantrasyonunda daha yavaş bir düşüş görülmüştür.
5. Amonyak konsantrasyonu arttıkça gazdan SO₂ giderimi artmıştır. Bu da NH₃ yıkama yönteminin SO₂ gideriminde etkili bir yol olduğunu göstermektedir.
6. SO₂ giderim sonuçları arasında bazı farklılıklar ve uyumsuzluklar olabilmektedir. Bunun sebebi, cihazdan kaynaklanan sonuçlar, küçük sıcaklık değişimleri ve başlangıç SO₂ konsantrasyonu arasındaki ± 100 ppm farklılıklardır.
7. NH₃ içeren atıksu ile SO₂ giderimi sırasında daha toksik olan NH₃' ın, NH₄⁺ ' a dönüşmesinin atıksu özellikleri açısından bir avantaj teşkil ettiği söylenebilir.

Sonuç olarak; yapılan tüm bu deneyler sonucunda amonyak yıkama ile SO₂ giderimi üzerine önemli sonuçlar bulunmuştur. En iyi SO₂ giderme verimi, 328.1 mg/L NH₃ konsantrasyonunda, 1000 ppm başlangıç SO₂ konsantrasyonunda gerçekleşmiştir. Bu sonuçlar amonyak içeren atıksuların SO₂ gideriminde kullanılabilmesi açısından önemli olacaktır. Zira, NH₃ konsantrasyonu 328.1 mg/L' de hem SO₂ giderilirken hem de atıksuyun pH'ı nötralize edilmiş olacaktır.

Amonyak içeren atıksu ile SO₂ gideriminde sıcaklığın etkisini tam olarak görülebilmesi için yıkama kulesinin sıcaklıklarının değiştirilmesi, yıkama kulesinde spreyleme noktalarının veya tiplerinin değiştirilmesi, atıksudaki diğer iyonların da amonyak ile birlikte SO₂ giderimine etkisinin belirlenmesi gibi araştırmalar bu konuya bilimsel katkı sağlayacağı şüphesizdir.

KAYNAKLAR

- Bai, H., Biswas, P., Keener, T.C., 1992, Particle formation by the $\text{NH}_3\text{-SO}_2$ reaktions at trace water conditions. Ind Eng Chem Res, 31,88-94
- Bai, H., Biswas, P., Keener, T.C., 1994, SO_2 removal by NH_3 gas injection: effects of temparature and moisture content. Ind Eng Chem Res, 33(5), 1231-6
- Butler J.D., 1979, Air Pollution Chemistry, Department Of Chemistry The University Of Asten, England.
- E.Bekassy- Molnar, E.Marki, J.G.Majeed, 2005, Sulphur dioxide absorption in air-liftitube absorbens by sodium citrate buffer solution. CCorvinus University of Budapest, Faculty of Food Science, Depertmant of Food ENgineering, 1039-1046.
- Graw Mc, 2000, Air Pollution Control Engineering, Hill İnternational Editions Civil Engineering Series.
- Habashi, F., (1976). Sulfur Diokxide in Metallurgy, The Sulphur Institute, 13, 3-4.
- He,B., Zheng, X., Wen, Y., Tong, H., Chen, M., Chen, C., 2003, Temparature impact on SO_2 removal efficiency by ammonia gas scrubbing. Energy conversion and management, China, 44, 2175-2188.
- Hong Yong Sohn, Dong Hoon Han, 2002, Ca-Mg Acetate as Dry SO_2 Sorbent: III. Sulfation of MgO+CaO . Dept. Of Metallurgical Engineering and of Chemical and Fuels Engineering, University of Utah, Salt Lake City, 2985-2991.
- Keener, T.C., Davis, W.T., 1988, Demonstration of a $\text{Ca(OH)}_2/\text{NH}_3$ based system for removal of SO_2 on high sulfur coals. Final report to the Ohio Coal Development Office, Columbus, OH.
- K.T.Lee, A.R. Mohamed, S.Bhatia, K.H.Chu, 2005, Removal of sulfur dioxide by fly ash/ CaO/CaSO_4 sorbents. School of Chemical Engineering, Engineering Campus, University Sains Malaysia, 171-177

Kenneth W., 1981, Air Pollution, Second Edition, Harper and Row Publishers, Newyork.

Kırımhan, S., (1984). Çevre Bilimleri ve Teknolojisi Ders Notları, Atatürk Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Erzurum.

M. Alpbaz, H.Hapoğlu, G.Özkan,2005, Application of self-tuning PID control to a reactor of limestone slurry titrated with sulfuric acid. Department of Chemical Engineering, Ankara University, 19-24

Magill Paul L. Holden Francis R, Ackley Charles, 1986, Air Pollution Handbook, Newyork, Toronto, London.

Müezzinoğlu Aysen, 1987, Hava Kirliliğinin ve Kontrolünün Esasları, Samsun.

N.Erdöl, Aydın, G.Nasün-Saygılı, 2006, Modelling of trona based spray dry scrubbing of SO₂. İstanbul Technical University, Chemical and Metallurgical Engineering Faculty, Chemical Engineering Department, İstanbul, 45-50.

Okutan Hasancan, 1993, Hava Kirliliği Kaynakları ve Kontrolü, Kocaeli

Sarıkaya, H.Y., (1993). Atmosferdeki Kükürt Dioksitin Eliminasyonu Üzerine Bir Model Çalışması, Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı, Fırat Üniversitesi, Elazığ.

Shale, C.C., Simpson, D.g., Levis, P.S., 1971, Removal of sulfur and nitrogen oxides from stack gasses by ammonia. Chem Eng Prog Symp Ser, 67(115), 52-7.

Stromberger, M.J., 1984, The removal of sulfur dioxide from coal-fired boiler flue gas by ammonia injection. M.S. Thesis, University of Cincinnati, Cincinnati.

Tock, R.W., Hoover, K.C., Faust, G.J., 1979, SO₂ removal by transformation to solid crystals of ammonia complexes. AIChE Symp Ser, 75(188), 62-82.

Xu,X.C., Chen, C.H., Qi, H.Y., He,r., You, C.F., Xiang, G.m., 2000, Development of coal combustion pollution control for SO₂ and NO_x in China. Fuel Process Technol., 62,153-60.

Zhen Shu Liu, 2004, Advanced experimental analysis of the reaction of Ca(OH)₂ with HCl and SO₂ during the spray dry scrubbing process., Department of Industrial Management, Fortune Institute of Technology, 125-8, Chyi-Wen Road, Shih-Shan, Kaohsiung Country 84251, Taiwan, 5-11.

ÖZGEÇMİŞ

26.02.1976 yılında Elazığ’ da doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Elazığ’ da tamamladı. Fırat Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümünden 1997 yılında mezun oldu. Halen Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans öğrencisidir.

Mehtap EKİNCİ