



**YAŞ BACA GAZI DESÜLFÜRİZASYONUNDA
MAZIDAĞI FOSFAT CEVHER BOYUTUNUN
ETKİSİNİN İNCELENMESİ**

Fatma YILDIRIM

Yüksek Lisans Tezi

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Temel İşlemler ve Termodinamik Bilim Dalı

Prof. Dr. M. Şahin GÜLABOĞLU

2019

Her hakkı saklıdır

**ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**YAŞ BACA GAZI DESÜLFÜRİZASYONUNDA MAZIDAĞI
FOSFAT CEVHER BOYUTUNUN ETKİSİNİN İNCELENMESİ**

Fatma YILDIRIM

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
Temel İşlemler ve Termodinamik Bilim Dalı

ERZURUM
2019

Her hakkı saklıdır



T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü



TEZ ONAY FORMU

**YAŞ BACA GAZI DESÜLFÜRİZASYONUNDA MAZIDAĞI FOSFAT CEVHER
BOYUTUNUN ETKİSİNİN İNCELENMESİ**

Prof.Dr.M.Şahin GÜLABOĞLU'nun danışmanlığında, Fatma YILDIRIM tarafından hazırlanan bu çalışma, 13/09/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Temel İşlemler ve Termodinamik Bilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak **oybirliği / oy çokluğu (3./3.)** ile kabul edilmiştir.

Başkan: Prof.Dr. Abdulkadir ÖZER

İmza :

Üye : Prof.Dr. M.Şahin GÜLABOĞLU

İmza :

Üye : Dr.Öğretim Üyesi Jülide ERKMEN

İmza :

Yukarıdaki sonuç;

Enstitü Yönetim Kurulu'nun **19.09/2019** tarih ve **37/34** nolu kararı ile onaylanmıştır.

Prof. Dr. Mehmet KARAKAN
Enstitü Müdürü

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildiriş, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

YAŞ BACA GAZI DESÜLFÜRİZASYONUNDA MAZIDAĞI FOSFAT CEVHER BOYUTUNUN ETKİSİNİN İNCELENMESİ

Fatma YILDIRIM

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Temel İşlemler ve Termodinamik Bilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. M. Şahin GÜLABOĞLU

Mardin Mazıdağı fosfat kayasının sulu ortamda SO_2 , CO_2 ve hava karışımı ile olan reaksiyonu; üç fazlı, çifte karıştırmalı bir reaktör içinde incelendi. Suya ve fosfat kayası süspansiyonu içine taşınan SO_2 molar akısı üzerine sıcaklığın, SO_2 derişiminin ve CO_2 'in etkisi gözlemlendi. Sıcaklığın 303 °K üzerine çıkmasının akıyı düşürdüğü, CO_2 ilavesi ve SO_2 derişiminin artırılmasının akıyı yükselttiği tespit edilmiştir.

Sürekli akış ortamında elde edilen en yüksek verim şartlarında kesikli sistemde tane boyutunun etkisi incelenmiştir. Bu ortamda kalsiyum sülfid oluşmuş, daha sonra adım adım yükseltgenerek kalsiyum sulfata dönüşmüştür. Oluşum ve dönüşüm ince bir tabaka içinde yüzey reaksiyonu şeklinde gelişmiştir. Tane boyutunun azalması ile ürün oranının arttığı gözlemlenmiştir.

2019, 74 sayfa

Anahtar Kelimeler: Fosfat kayası, Yaş baca gazı desülfürizasyonu, SO_2 absorpsiyonu, Üç fazlı reaksiyon

ABSTRACT

Master Thesis

INVESTIGATION OF THE EFFECT OF MAZIDAĞI PHOSPHATE ORE SIZE ON WASTE CHIMNEY GAS DESULFURIZATION

Fatma YILDIRIM

Atatürk University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemical Engineering
Basic Operations and Thermodynamics

Supervisor: Prof. Dr. M. Şahin GÜLABOĞLU

Mardin Mazıdağı phosphate rock reaction with SO₂, CO₂ and air mixture in aqueous medium; in a three-phase double agitator reactor. The effect of temperature, SO₂ concentration and CO₂ on the SO₂ molar flux carried into water and phosphate rock suspension was observed. It has been determined that increasing the temperature above 303 °K reduces the flux, and adding CO₂ and increasing the SO₂ concentration increase the flux.

The effect of grain size on batch system was investigated under the highest yield conditions obtained in continuous flow environment. Calcium sulphite was formed in this medium, which was then gradually oxidized to calcium sulfate. Formation and transformation developed as a surface reaction in a thin layer. It has been observed that the product ratio increases with decreasing grain size.

2019, 74 pages

Keywords: Phosphate rock, Wet flue gas desulphurization, SO₂ absorption, Three phase reaction

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans dönemimin her aşamasında yardımcı olan ve bana yol gösteren tez danışmanım Sayın Prof. Dr. M. Şahin GÜLABOĞLU'na saygı ve teşekkürlerimi sunuyorum.

Tez çalışmamda tecrübe ve bilgileriyle yardım eden Sayın Arş. Dr. Hakan KIZILTAŞ'a, Sayın Dr. Öğr. Üyesi Hayrunnisa MAZLUMOĞLU'na ve Sayın Dr. Öğr. Üyesi Hatice BAYRAKÇEKEN'e, Fırat Üniversitesi öğretim görevlilerinden Arş. Dr. Hasan ARSLANOĞLU'na çok kıymetli arkadaşlarım Esra FALCI, Saliha DAL'a, teknik yardımlarından dolayı Sayın Cemil Cahit BİLGİN'e teşekkürü borç bilirim.

Tez çalışmam sırasında maddi manevi desteklerini esirgemeyerek her türlü fedakârlıkta bulunan canım aileme sonsuz teşekkür ederim.

Fatma YILDIRIM

Temmuz, 2019

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER ve KISATLMALAR DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	10
2.1. Hava Kirliliğinin Kaynakları.....	10
2.1.1. Kirleticiler	12
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	34
3.1. Cevherin Hazırlanması ve İncelenmesi.....	34
3.2. Kimyasal Analizlerin Yapılışı.....	39
3.2.1. Fosfat cevherinin çözünmesi	39
3.2.2. Fosfat cevherinde SiO ₂ tayini.....	39
3.2.3. Fosfat cevherinde P ₂ O ₅ tayini.....	39
3.2.4. Fosfat cevherinde flor tayini.....	40
3.2.5. Fosfat cevherinde Fe ₂ O ₃ tayini	41
3.2.6. Fosfat cevherinde Al ₂ O ₃ tayini	41
3.2.7. Fosfat cevherinde CaO ve MgO tayini.....	42
3.2.8. Fosfat cevherinde CO ₂ tayini.....	42
3.2.9. Fosfat cevherinde kızdırma kaybı	42
3.3. Analiz Yöntemleri	43
3.3.1. Termal analiz.....	43
3.3.2. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR)	43
3.3.3. X – ışını toz kırınım yöntemi	44
3.4. Deney Düzenegi	45
4. ARAŞTIRMA BULGULARI.....	48
4.1. Karıştırma Hızlarının Belirlenmesi	48

4.2. SO ₂ Molar Akısının Belirlenmesi	48
4.3. Yarı Kesikli Sistemde SO ₂ 'nin Fosfat Cevheri Üzerine Etkisi	63
5. TARTIŞMA ve SONUÇ	67
KAYNAKLAR	72
ÖZGEÇMİŞ	75



SİMGELER ve KISATLMALAR DİZİNİ

Simgeler

θ	Açı (°)
$Y_{SO_2, Çıkış}$	SO ₂ 'nin Çıkış Akımındaki Gaz Faz Fraksiyonu
$Y_{SO_2, Giriş}$	SO ₂ 'nin° Giriş Akımındaki Gaz Faz Fraksiyonu
$\dot{V}$	Gaz Debisi (L·s ⁻¹)
A	Alan (cm ²)
Å	Angstrom (Dalga Boyu)
C	Santigrat derece
cm	Santimetre
dk	Dakika
g	Gram
K	Denge Sabiti (L·mol ⁻¹)
kg	Kilogram
λ	Bragg Bağlantısı Sabiti
M	Molar
mL	Mililitre
mm	Milimetre
mmHg	Milimetre Civa
$N_{SO_2, su}$	Suyun Molar Akısı (mol·cm ⁻² ·s ⁻¹)
N_{SO_2}	SO ₂ 'nin Molar Akısı (mol·cm ⁻² ·s ⁻¹)
$N_{SO_2, ç}$	SO ₂ 'nin Süspansiyon İçindeki Molar Akısı (mol·cm ⁻² ·s ⁻¹)
P	Atmosfer Basıncı (atm)
ppm	Milyonda Bir Birim
R	Spesifik Gaz Sabiti (atm·L·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)
Re	Reynolds Sayısı
rpm	Dakikada Devir Sayısı
T	Sıcaklık (K°)

ε	Artış Faktörü
μg	Mikrogram
μm	Mikrometre

Kısaltmalar

KVS	Kısa Vadeli Sınır Değer
PM	Partikül Madde
UVS	Uzun Vadeli Sınır Değer

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. B'nin transferi A'dan daha hızlı.....	26
Şekil 2.2. B'nin transferi A'dan daha yavaş.....	26
Şekil 2.3. B'nin transferi A'dan çok daha hızlı	27
Şekil 2.4. A'nın transferi B'den çok daha yavaş	27
Şekil 2.5. B'nin transferi A'dan daha hızlı	28
Şekil 3.1. 500-250 µm boyutunda ham fosfat cevherinin TG diyagramı	36
Şekil 3.2. 250-180 µm boyutunda ham fosfat cevherinin TG diyagramı	36
Şekil 3.3. 180-63 µm boyutunda ham fosfat cevherinin TG diyagramı	37
Şekil 3.4. 500-250 µm boyutunda ham fosfat cevherinin X-Işını Toz Kırınımı Spekturumu	37
Şekil 3.5. 250 -180 µm boyutunda ham fosfat cevherinin X-Işını Toz Kırınımı Spekturumu	38
Şekil 3.6. 180-63 µm boyutunda ham fosfat cevherinin X-Işını Toz Kırınımı Spekturumu	38
Şekil 3.7. Yaş baca gazı desülfürizasyonu için kullanılan deney düzeneği.....	45
Şekil 4.1. Suyun SO ₂ molar akısının sıcaklık ile değişimi (%0 CO ₂).....	50
Şekil 4.2. Çamur Suyun SO ₂ molar akısının sıcaklık ile değişimi (%0 CO ₂).....	50
Şekil 4.3. Suyun ve çamurun SO ₂ molar akısının sıcaklık ile değişimi (2000 ppm, %0 CO ₂)	51
Şekil 4.4. Suyun ve çamurun SO ₂ molar akısının sıcaklık ile değişimi (3500 ppm, %0 CO ₂)	52
Şekil 4.5. Suyun ve çamurun SO ₂ molar akısının sıcaklık ile değişimi (5000 ppm, %0 CO ₂)	52
Şekil 4.6. Suyun SO ₂ molar akısının sıcaklık ile değişimi (%18 CO ₂).....	53
Şekil 4.7. Çamurun SO ₂ molar akısının sıcaklık ile değişimi (%18 CO ₂)	54
Şekil 4.8. Suyun ve çamurun SO ₂ molar akısının sıcaklık ile değişimi (2000 ppm, %18 CO ₂)	55
Şekil 4.9. Suyun ve çamurun SO ₂ molar akısının sıcaklık ile değişimi (3500 ppm, %18 CO ₂)	55

Şekil 4.10. Suyun ve çamurun SO ₂ molar akısının sıcaklık ile değişimi (5000 ppm, %18 CO ₂)	56
Şekil 4.11. Suyun SO ₂ molar akısına SO ₂ konsantrasyonunun etkisi (%0 CO ₂).....	57
Şekil 4.12. Çamurun SO ₂ molar akısına SO ₂ konsantrasyonunun etkisi (%0 CO ₂).....	57
Şekil 4.13. Suyun ve çamurun molar akısının SO ₂ konsantrasyonu ile değişimi (298°K, %0 CO ₂)	58
Şekil 4.14. Suyun ve çamurun molar akısının SO ₂ konsantrasyonu ile değişimi (303°K, %0 CO ₂)	59
Şekil 4.15. Suyun ve çamurun molar akısının SO ₂ konsantrasyonu ile değişimi (308°K, %0 CO ₂)	59
Şekil 4.16. Suyun SO ₂ molar akısına SO ₂ konsantrasyonunun etkisi (%18 CO ₂)	60
Şekil 4.17. Çamurun SO ₂ molar akısına SO ₂ konsantrasyonunun etkisi (%18 CO ₂).....	61
Şekil 4.18. Suyun ve çamurun molar akısının SO ₂ konsantrasyonu ile değişimi (298°K, %18 CO ₂)	61
Şekil 4.19. Suyun ve çamurun molar akısının SO ₂ konsantrasyonu ile değişimi (303°K, %18 CO ₂)	62
Şekil 4.20. Suyun ve çamurun molar akısının SO ₂ konsantrasyonu ile değişimi (308°K, %18 CO ₂)	63
Şekil 4.21. 500-250 µm boyutunda muamele görmüş fosfat cevherinin TG diyagramı.....	64
Şekil 4.22. 250-180 µm boyutunda muamele görmüş fosfat cevherinin TG diyagramı.....	64
Şekil 4.23. 180-63 µm boyutunda muamele görmüş fosfat cevherinin TG diyagramı.....	65
Şekil 4.24. 500-250 µm boyutunda muamele görmüş fosfat cevherinin X-Işını Toz Kırınımı Spekturumu.....	65
Şekil 4.25. 250-180 µm boyutunda muamele görmüş fosfat cevherinin X-Işını Toz Kırınımı Spekturumu.....	66
Şekil 4.26. 180-63 µm boyutunda muamele görmüş fosfat cevherinin X-Işını Toz Kırınımı Spekturumu.....	66

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Kirlı atmosfer ile temiz atmosferin karşılaştırılması	3
Çizelge 1.2. Limit değęler; değęlendirme ve uyarı eşikleri	4
Çizelge 2.1. Bazı fosfat mineralleri	32
Çizelge 2.2. Türkiye’de fosfat yatağı rezervleri (1000 Ton)	32
Çizelge 3.1. Fosfat cevherinin 500-250 µm boyutundaki taneciklerin kimyasal analizi.....	34
Çizelge 3.2. Fosfat cevherinin 250-180 µm boyutundaki taneciklerin kimyasal analizi.....	35
Çizelge 3.3. Fosfat cevherinin 180-63 µm boyutundaki taneciklerin kimyasal analizi.....	35
Çizelge 4.1. SO ₂ molar akısının sıcaklık ile değışimi (%0 CO ₂).....	49
Çizelge 4.2. SO ₂ molar akısının sıcaklık ile değışimi (%18 CO ₂).....	49

1. GİRİŞ

Su, hava ve toprakta insanların her türlü faaliyetleri sonucunda, ortaya çıkan olumsuz gelişmelerle ekolojik dengenin bozulması ve aynı etkinliklere bağlı olarak ortaya çıkan koku, gürültü ve atıkların çevrede meydana getirdiği arzu edilmeyen sonuçlar olarak çevre kirliliği tanımlanmıştır (Çevre Kanunu 1983).

Çevrenin insan, bitki ve hayvan yaşamı açısından tehlikeli olacak şekilde kirlenmesi; bozulmayan ya da dağılmayan atık materyalin çevreye bırakılması sonucu oluşur. Doğal kaynaklardan gelen kirleticilere doğal kirleticiler, yapay kaynaklardan gelenlere ise yapay kirleticiler denir. Doğal kirletici kaynaklar yer kabuğu hareketleri gibi jeojenik; metabolik faaliyetler, fotosentez, bitki ve hayvansal emisyonlar gibi biyogenik aktivitelerden oluşur. Yapay kirletici kaynaklar ise evsel, sanayi ve ulaştırma faaliyetleri sonucu ortaya çıkar.

Çevre kirliliği doğrudan veya dolaylı olarak doğaya zarar vererek doğada yaşayan tüm canlıların zarar görmesine sebep olmaktadır. Dünya nüfusundaki artış çevre kirliliğinde ki artışa da neden olmaktadır.

Çevre kirliliği; toprak, su, hava ve gürültü olarak gruplandırılabilir. Akla ilk gelenler toprak, su, hava gibi doğa olayları düşünülse de yaşamın doğal akışını bozan her şey çevre kirliliği olarak adlandırılır.

Su kirliliği; suyun fiziksel, kimyasal ve biyolojik olarak kirlenmesidir. Su kirliliğinin birçok nedeni bulunmaktadır. Sanayileşme ile birlikte oluşan endüstriyel atıklarının, baca gazından çıkan zararlı gazların atmosfere karışmasından dolayı oluşan yağmurun sulara karışması ve evsel atıkların sulara karışması su kirliliğine neden olan örneklerindendir. Sulara yabancı madde karışmasının ve bunların canlı hayatında kullanılmasından dolayı canlıların boğazlarında yanma, dolaşım sisteminde rahatsızlık, solunumda güçlük gibi çeşitli hastalıklara sebep olmaktadır.

Toprağa karışan nükleer, kimyasal ve diğer katı atıklara bağlı kirlenme söz konusu olabilmektedir (Güler and Çobanoğlu 1997). Toprak kirliliği; toprakta bulunan atıklardan kaynaklanan zehirli kimyasalların yüksek konsantrasyonda toprakta bulunmasıdır. Bunun başlıca nedenleri biyolojik olaylar ve insan faaliyetleridir. Atıklarda bulunan kurşun, cıva, arsenik, bakır gibi kimyasalların yetiştirilen ürünlere karışmasından ötürü insan sağlığını tehdit etmektedir. Baş ağrısı, böbrek, karaciğer hasarı, deri döküntüsü, mide bulantısı toprak kirliliğinin neden olduğu hastalıklara örnek verilebilir.

Gürültü Kirliliği; sesin canlılara zarar verici düzeyde ulaşmasıdır. Günlük hayatta olan genel duyulan seslerin yükselmesi ile rahatsız edici hale gelirse bu durumda gürültü kirliliği vardır denilebilir. Gürültü kirliliği doğrudan yaşam kalitesini etkiler. İşitme zorluğuna neden olur.

Hava kirliliği; Teknoloji ile birlikte gelen modern yaşamın yan ürünlerinden biridir. Sıvı, gaz ve katı atıkların sebep olduğu toprak, su ve hava kirliliği günümüz çevre sorunlarının ana nedenleridir. Hava kirliliği; bunlar içinde belki de en kısa sürede etkilenebileceğimiz kirlilik türüdür. Çünkü nefes almakla başlayıp etkisini hemen gösterebilmektedir. Canlıların hayatını olumsuz yönde etkileyecek havada bulunan yabancı maddelerin normal miktar üzerinde bulunması halidir. Kirlilik özellikle taşıt egzozlarından, ısınma amacıyla yakıt kullanımından ve endüstriyel tesislerden dolayı meydana gelmektedir.

Havanın kirli olduğunu söyleyebilmek için Çizelge 1.1’de kirletici bileşenlerin hepsinin aynı anda kirlilik sınırını aşması gerekmez. Kirleticilerden birinin kirlilik sınırını aşması, havanın o kirletici bakımından kirli olduğu anlamına gelmektedir. Hava kirliliğinin daha teknik tarifi ise, “hava kirleticilerinin, canlıların (insan, hayvan ve bitkiler) sağlığı üzerinde ve yapı malzemelerde zararlı etkiler oluşturacak miktar (konsantrasyon) ve sürede havada bulunması” şeklindedir. Bu tanımda da bir veya birden fazla kirleticinin bir arada bulunması söz konusudur.

Çizelge 1.1. Kirli atmosfer ile temiz atmosferin karşılaştırılması

BİLEŞEN	TEMİZ HAVA(ppm)	KİRLİ HAVA(ppm)
Azot (N₂)	790000	790000
Oksijen(O₂)	20950	20950
Karbondioksit(CO₂)	320	400
Karbon monoksit(CO)	0,1	40-70
Metan (CH₄)	1,5	2,5
Azot dioksit (NO₂),(NO_x)	0,001	0,2
Ozon(O₃)	0,02	0,5
Kükürt dioksit (SO₂)	0,0002	0,2
Amonyak (NH₃)	0,001	0,02
Diğer Kirleticiler	-	-

Havanın kirli olduğunu belirtmek için, kirletici miktarının zararlı olabilecek oranda ve etkisinin ortaya çıkabileceği kadar uzun sürede havada bulunması gerekmektedir. O zaman, kirli havayı kısa sürede solumak zarar vermiyorsa teknik olarak hava kirliliğinden bahsedemeyiz. Şunu da belirtmek gerekir ki; zararın ortaya çıkabilmesi, kirli havaya maruz kalanın hassasiyeti ile de ilişkilidir.

Hava kirliliğine neden olan zehirli gazların belirli sınır değerlere uyması gerekir. “Hava Kalitesi Değerlendirme ve Yönetim Yönetmeliği ” 06 Haziran 2008 tarihli ve 26898 sayılı Resmi Gazete’de yayımlanarak yürürlüğe girmiştir.(Çizelge 1.2). Bu yönetmeliğin amacı, insan ve çevre sağlığı üzerine hava kirliliğinin etkilerini önlemek veya azaltmak nedeniyle havanın kalitesinin hedeflerini tanımlamak ve oluşturmak, tanımlanmış metotları ve kriterleri esas alarak değerlendirmek, kalitenin iyi olduğu yerlerde mevcut durumu korumak ve diğer durumlarda iyileştirmek, hava kalitesi ile ilgili yeterli bilgi toplamak ve uyarı eşikleri aracılığı ile halkın bilgilendirilmesini sağlamaktır.

Çizelge 1.2. Limit değerler; değerlendirme ve uyarı eşikleri

Kirletici	Ortalama süre	Limit değer	Tolerans payı	Üst değerlendirme eşiği	Alt değerlendirme eşiği	Limit değere ulaşılacak tarih	Uyarı eşiği
NO ₂	saatlik -insan sağlığının korunması için-	200 µg/m ³ (bir yılda 18 defadan fazla aşılmaz)	1.1.2014 tarihinde 100 µg/m ³ (% 50) ve 1.1.2024 tarihine kadar tolerans payı sıfırlanacak şekilde her 12 ayda bir eşit miktarda yıllık olarak azaltılır	limit değer %70'i (140 µg/m ³ bir yılda 18 defadan fazla aşılmaz)	limit değer %50'si (100 µg/m ³ bir yılda 18 defadan fazla aşılmaz)	1.Ocak 2024	400 µg/m ³ (hava kalitesinin temsili bölgelerinde bütün bir "bölge" veya "alt bölge" de veya en azından 100 km ² 'de- hangisi küçük ise- üç ardışık saatte ölçülür)
	yıllık -insan sağlığının korunması için-	40µg/m ³	1.1.2014 tarihinde 20 µg/m ³ (% 50) ve 1.1.2024 tarihine kadar tolerans payı sıfırlanacak şekilde her 12 ayda bir eşit miktarda yıllık olarak azaltılır	limit değer %80'i (32 µg/m ³)	limit değer %65'i (26 µg/m ³)	1.Ocak 2024	
NO _x	yıllık – vejetasyonun korunması için-	30 µg/m ³	-	limit değer %80'i (24 µg/m ³)	limit değer %65'i (19,5 µg/m ³)	1.Ocak 2014	

Çizelge 1.2. (devam)

Kirletici	Ortalama süre	Limit değer	Tolerans payı	Üst değerlendirme eşiği	Alt değerlendirme eşiği	Limit değere ulaşılacak tarih	Uyarı eşiği
SO ₂	saatlik -insan sağlığının korunması için-	350 µg/m ³ (bir yılda 24 defadan fazla aşılmaz)	1.1.2014 tarihinde 150 µg/m ³ (limit değerinin %43' ü) ve 1.1.2019 tarihine kadar tolerans payı sıfırlanacak şekilde her 12 ayda bir eşit miktarda yıllık olarak azaltılır			1.Ocak 2019	500 µg/m ³ (hava kalitesinin temsili bölgelerinde bütün bir "bölge" veya "alt bölgede" veya en azından 100 km ² 'de- hangisi küçük ise- üç ardışık saatte ölçülür)
	24 saatlik -insan sağlığının korunması için-	125 µg/m ³ (bir yılda 3 defadan fazla aşılmaz)	1.1.2014 tarihinde 125 µg/m ³ (%100) ve 1.1.2019 tarihine kadar tolerans payı sıfırlanacak şekilde her 12 ayda bir eşit miktarda yıllık olarak azaltılır	24-saatlik limit değerinin %60' ı (75 µg/m ³ bir yılda 3 defadan fazla aşılmaz)	24-saatlik limit değerinin %40 'ı (50 µg/m ³ bir yılda 3 defadan fazla aşılmaz)	1.Ocak 2019	
	yıllık ve kış dönemi (1 Ekim den 31 Marta kadar) - ekosistemin korunması-	20 µg/m ³		Kış dönemi limit değerinin %60'ı (12 µg/m ³)	Kış dönemi limit değerinin %40'ı (8 µg/m ³)	1.Ocak 2014	

Çizelge 1.2. (devam)

Kirletici	Ortalama süre	Limit değer	Tolerans payı	Üst değerlendirme eşiği	Alt değerlendirme eşiği	Limit değere ulaşılacak tarih
PM(10)	24 saatlik	50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (bir yılda 35 defadan fazla aşılmaz)	1.1.2014 tarihinde 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (% 100) ve 1.1.2019 tarihine kadar tolerans payı sıfırlanacak şekilde her 12 ayda bir eşit miktarda yıllık olarak azaltılır	30 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (bir yılda 7 defadan fazla aşılmaz)	20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (bir yılda 7 defadan fazla aşılmaz)	1 Ocak 2019
	yıllık	40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	1.1.2014 tarihinde 20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (% 50) ve 1.1.2019 tarihine kadar tolerans payı sıfırlanacak şekilde her 12 ayda bir eşit miktarda yıllık olarak azaltılır	14 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	1 Ocak 2019

UVS: Uzun Vadeli Sınır Değer, aşılmaması gereken ve tüm ölçüm sonuçlarının aritmetik ortalaması olan değer. (Türkiye Çevre Atlası 2004).

KVS: Kısa vadeli sınır değer, maksimum günlük ortalama değerler veya istatistik olarak bütün ölçüm sonuçları sayısal değerlerinin büyüklüğüne göre dizildiğinde, ölçüm sonuçlarının yüzde doksan beşini aşmaması gereken değer (Türkiye Çevre Atlası 2004).

PM(partiküler madde): EN 12341 ile tanımlanan 10 μm aerodinamik çaplı geçirgen bir girişten %50 verimle geçen partiküler madde. (Türkiye Çevre Atlası 2004).

03 Temmuz 2009 tarihinde "Sanayi Kaynaklı Hava Kirliliğinin Kontrolü Yönetmeliği" ve 27277 sayılı Resmi Gazetede yayımlanarak yürürlüğe girmiştir. Bu yönetmeliğin amacı, enerji üretim ve sanayi tesislerinin faaliyetleri sonucu atmosfere yayılan is, duman, toz, gaz, buhar ve aerosol halindeki emisyonları kontrol altına almak; insanı ve çevresini hava alıcı ortamındaki kirlenmelerden doğacak tehlikelerden korumaya; hava kirlenmeleri nedeniyle çevrede ortaya çıkan umuma ve komşuluk münasebetlerine önemli zararlar veren olumsuz etkileri gidermeye ve bu etkilerin ortaya çıkmasını engellemeye ilişkin usul ve esasları belirlemektir.

Kirletici değerleri yüksek olan tesisler için özel emisyon sınırları bulunmaktadır. Ülkemizde Sanayi Kaynaklı Hava Kirliliğinin Kontrolü Yönetmeliği'ne göre termik santrallerdeki baca gazı için SO_2 sınır değeri 1000 mg/Nm^3 'tür.

Nüfus artışı, uluslararası yaşam standardının yükselmesi rekabet artışını, teknoloji, bilim alanlarında olan büyük çaptaki gelişmeler dünyadaki enerjinin kullanımını daha fazla artırmış ve enerji üretimi konusunda büyük bir problem oluşturmuştur. Sosyal ve ekonomik kalkınma da enerji kavramı büyük ölçüde etkiler. Günümüzde ise gelişmişlik ve uygarlık kavramlarının bir ölçüsü de kişi başı tüketilen enerji miktarıdır (Kavak 2005; Davutoğlu 2008; Çavuşoğlu 2012).

Artan enerji ihtiyacını karşılamak için termik enerji santralleri kullanılır. Termik enerji santrallerinde yakıt olarak fosil yakıt kullanılmaktadır. Hava kirliliğine en çok sebep olan etken ise bu yakıtlarının kullanılmasıdır. Petrol, kömür, doğal gaz olarak bilinen fosil yakıtlarından en çok kullanılanı kömürdür. Yanması sonucunda kükürt dioksit gazı çıkmaktadır. Yüksek oranda kirleticilere sahip olan fosil yakıtların yakılması sonucunda insan sağlığına zarar verir.

Kömür içerisinde bulunan kükürt yakılması sonucunda kükürt dioksit gazı oluşur. Kükürt dioksit gazı hava kirleticilerindendir. Atmosfere SO_2 'nin; büyük bir kısmı özellikle kömürü yakıt olarak kullanan termik santrallerden, petrol rafinelerinden, çimento

fabrikalarından, metalürji endüstrisinden, kentsel alanlar da ev ve işyeri ısıtılmasında kullanılan sıvı ve katı yakıtların kullanılması sonucu salınır.

Hava kirliliğini önleyebilmek adına, çevreye yayılan SO_2 miktarını azaltmak için ya enerji kaynağı olarak kullanılan kömürün yakılmadan önce kükürdü uzaklaştırılmalı ya da yanma sonrası meydana gelen kükürlü bileşikler atmosfere atılmadan önce tutulmalıdır. (Bayram 2006). Bu sorunların çözümü için yakıtların kükürtsüzleştirilmesi konusunda geniş çapta uygulamalar yapılmıştır. Yakma öncesi kükürt giderme işlemi fiziksel, kimyasal ve biyolojik olarak gerçekleştirilir. Yalnız bu yöntemler verimli ve ekonomik bir şekilde bazı kömür cinslerine uygulanması mümkün olmamıştır. Özellikle düşük kalitedeki kömürlerin önceden desülfürizasyonu yerine yanma sonrası baca gazlarının kükürtsüzleştirilmesi geniş kapsamda uygulanır hale getirilmiştir.

Yanma sonrası kükürtsüzleştirme işlemleri kuru, yarı kuru ve yaş desülfürizasyon (kükürtsüzleştirme) yöntemleri geliştirilmiş ve etkinliğin artırılması konusunda çalışmalar devam etmektedir. Kuru usulde absorban kuru olarak yanan yakıt üzerine püskürtülmekte yada ilave edilmektedir. Yanma esnasında absorban ile teması sağlanarak SO_2 tutulmaktadır. Yarı kuru usulde dönen bir püskürtücü yardımıyla mümkün olan en büyük reaksiyon yüzeyi oluşturacak şekilde süspansiyon sıcak gaz akımına püskürtülür. Reaksiyona giren sorbent katı bir ürüne dönüşür ve çöker. Yaş usulde kükürt giderme sistemlerinde bazik maddeler kullanılır. Baca gazında bulunan SO_2 gazı suda çözünerek seyreltik asit çözeltisi haline gelir. Bu çözelti, bazik çözelti veya süspansiyon tarafından reaksiyona girerek nötralize olmaktadır (Dou *et al.* 2009). Ülkemizde büyük kuvvet santrallerinde yaş baca gazı desülfürizasyon yöntemleri uygulanmaktadır. Desülfürizasyon sonucu elde edilen katı artıklar herhangi bir işlemde kullanılmadığından depolanmakta ve ilave çevre problemleri oluşturmaktadır.

Türkiye’de desülfürizasyon amacıyla kullanılan süspansiyonlarında kalkerli cevherler kullanılmaktadır. Türkiye’de büyük yataklar halinde bulunan fosfat kayası da oldukça fazla miktarda gözenekli kalsiyum karbonat içeriğine sahiptir. Bunun yaş baca gazı desülfürizasyon işleminde kullanılması sonucu ortaya çıkan katı artığın gübre üretiminde

kullanılabilir olması önemli bir avantaj sağlayacaktır. Bu sebepten dolayı bu çalışmada yerli fosfat kayasının yaş baca gazı desülfürizasyon işleminde etkisinin incelenmesi gerekli görülmüştür.



2. KURAMSAL TEMELLER

Hava Kirliliği; havada bulunabilecek kirleticilerin(toz, duman, gaz, koku) insanların ve canlıların sağlığını olumsuz yönde etkileyecek ve maddi zararlar meydana getirecek miktarlara yükselmesi olarak ifade edilmektedir. İnsanların çeşitli faaliyetleri sonucunda da meydana gelen üretim ve tüketim sonucunda ortaya çıkan atıklarla da hava tabakası kirlenerek canlı hayatını olumsuz yönde etkiler. Kirletici maddeler niteliğine, canlılara vereceği zarara göre de değişir. Hava kirliliğine karşı alınabilecek önlemler, kirlilik kaynağına göre (fabrika, termik santral, konutlar, taşıt araçları) çok çeşitlidir.

Sanayi devriminin başlaması uluslararası rekabet artışı, teknoloji ve bilim alanlarında gelişmeler, enerji kullanımının miktarını artırmıştır. Enerji ihtiyacı için çözüm önerileri araştırılmıştır.1970'lerde petrol ve doğalgaz kısa süreli kaynak olduğu için uzun süreli çözüm arayışına girilmiştir. Bunun için kalorisi düşük kükürt içeriği yüksek olan kömürler dikkate alınarak kömür esaslı enerji santrallerinde düzenlemeye gidilmiştir.

2.1. Hava Kirliliğinin Kaynakları

Yanardağ volkan faaliyetleri, orman yangınları ile bitki örtüsü ve doğanın tahrip edilmesi doğal kirletici kaynaklara örnek olarak verilebilir.

İnsanların faaliyetleri sonucu oluşan kirletici kaynaklar yapay kaynaklardır. Bunlara ısınma amacıyla konutlarda yakıt kullanımı, sanayi faaliyetleri sonucu oluşan kullanımlar ve trafik kaynaklı kirlilikler verilebilir. Isınmada genel olarak yakıt türü odun, kömür, fuel-oil, doğal gaz kullanılır. Bu gazların yakılması sonucu çıkan baca gazları kirletici olarak bilinir. Fabrika bacalarından çıkan kimyasal gazlar, dumanlar, tozlar ve enerji ihtiyacı için yakılan yakıtlar, fabrikada yapılan işlemde oluşan kirleticiler baca ile havaya atılarak kirliliğe sebep olmaktadır.

Atmosferi meydana getiren gazların karışımlarından oluşan hava, canlı organizmanın yaşam sürecindeki en önemli öğelerinden biridir.

Atmosferde bulunan gazları üç grupta inceleyebiliriz. Havada devamlı bulunan ve miktarları değişmeyen gazlar (azot, oksijen, asal gazlar),havada devamlı bulunan ve miktarları azalıp çoğalan gazlar (karbondioksit, su buharı, ozon), havada her zaman bulunmayan zehirli gazlar (Kirleticiler)

a. Karbondioksit(CO₂)

Evrende ki en yaygın moleküllerden biridir. Karbondioksit bir karbon iki oksijen atomundan meydana gelir. Havada çok az oranda, %0–0.03 arasında, bulunmasına karşın miktarı ve değişkenliği nedeniyle karbondioksit yaşamsal önemi olan bir gazdır. Volkanlardan, maden sularından da bir miktar karbondioksit havaya karışır. Karbondioksidin yaklaşık %80–85'i fosil yakıtların (petrol ve türevleri, kömürlerin ve doğal gazın) kullanılması sonucunda oluşarak atmosfere karışmaktadır. Renksiz, düşük konsantrasyonlarda kokusuz, yüksek konsantrasyonlarda ise keskin asidik kokusu vardır. Suda çözünebilir ve yanmayı desteklemez.

Motorlu taşıtlar, ısınma araçları, endüstride karbon bileşiklerinin yakılması sonucunda karbondioksit oranı gittikçe artmaktadır. Karbondioksit artışı küresel ısınmanın daha da artmasına katkı sağlamıştır.

Karbondioksit gazı birçok farklı alanlarda farklı amaçlarda kullanılır. Gıdalarda genelde asit düzenleyici olarak kullanılmaktadır. Söndürme tüplerinde etken madde olarak da kullanılır. Bira ve şarap yapımında da kullanılır. Seralarda gübreleme işinde kullanılır.

b. Su Buharı

Normal şartlar altında bulunan suyun gaz haline su buharı denir. Her sıcaklıkta buharlaşabilen su havada su buharı halinde bulunur. Su buharı oluşurken kimyasal bir değişim olmaz.

c. Ozon Gazı

Ozon gazı üç tane oksijen molekülünden oluşur. Keskin kokusu vardır ve gaz halinde kararsız bir moleküldür. Ozon gazı okside edici özelliğe sahiptir. İçme sularında dezenfektan olarak kullanılır. Ozon gazının hava kirliliği kriteri ozon tabakasında ki ozon gazının azalması ve yeryüzüne yakın katmanlardan ozon gazının artması durumunda atmosfer kirlenmesi meydana gelmektedir. Hava kirliliğinin nedenlerinden birisini oluşturur.

2.1.1. Kirleticiler**a. Azot Oksitler (NO_x)**

Azot monoksit (NO) renksiz ve kokusuz bir gazdır. Yüksek sıcaklıklar altında yanma işlemi sonucunda meydana gelir. Yanmanın tüm şekillerinde oluşur. Yanma olaylarında sıcaklığın yükselmesi ile havadaki azotun oksitlenmesine sebep olur. NO atmosferde oksijen ile tepkimeye girerek NO₂ oluşur. Azot dioksit(NO₂) zehirli bir kimyasal birleşiktir. Çok keskin bir kokusu vardır. Hava kirliliği açısından önemlidir. Su ile kuvvetli asit oluşturur. Bunun için miktarının az olması önemlidir.

NO ve NO₂ gazlarının birleşik değeri NO_x şeklinde temsil edilmektedir. Genellikle bu gazların kaynakları egzoz gazları, fosil yakıtlar ve organik maddeler olabilir. Bu gazların küresel ısınmaya etkisi %5 oranındadır.

b. Kükürt Dioksit (SO₂)

Kömürlerin yapısında bulunan kükürt çevre kirliliğine sebep olan en önemli bileşendir. Kömürün kalitesinde kükürt bileşeninin önemli rolü vardır. Kömürlerdeki kükürt yapıları organik, piritik, sülfat olmak üzere üç gruba ayrılır.

Organik kükürt; kömürün organik matriksinin bir elemanı olup alifatik ve aromatik tiyoller, alifatik-aromatik ve karışık tiyoeterler, ditiyoeterler ve halkalı sülfürler şeklinde bulunabilmektedir. Kömürden kömüre, bu kükürt türlerinin oranları farklılıklar göstermekte ve yüksek ranklı kömürlerde, aromatik bileşikler şeklindeki kükürt oranının daha fazla olduğu belirtilmektedir (Elliott 1981).

Piritik kükürt olarak adlandırılan, markazit ve pirit şeklinde bulunan kısım çoğu zaman kömürün toplam kükürdünün yarısından daha fazlasını oluşturmaktadır. Piritik kükürdün kömür içerisindeki oranı ve fiziksel dağılımı, kömürden kömüre farklılıklar göstermektedir. Kömür yapısı içerisindeki pirit; ince damarlar, büyük kristaller ve/veya çok ince dağılmış küçük kristaller şeklinde bulunabilmektedir (Elliott 1981).

Sülfat kükürdü başlıca demir, kalsiyum ve baryum sülfatları halinde olup oranı, kömürün havaya maruz kalma süresi ile artmaktadır. Sülfat şeklindeki kükürt, en yüksek oksidasyon basamağında olduğundan daha fazla yükseltgenmez ve yüksek olmayan sıcaklıklardaki yanma sonunda genelde külde kalmaktadır (Attar 1978).

Normal şartlar altında, keskin kokulu ve yanıcı olmayan renksiz bir gazdır. Hava ile temasta yanmaz. Suda kolaylıkla çözünür. Havada 0,3-1 ppm seviyelerine ulaştığı zaman ağızda tipik bir tat bırakır ve 3 ppm'in üstünde ise boğucu bir hisse yol açar. 40 güne kadar atmosfer ortamında kalabilir. Hava kirliliğinin çok önemli bir parçasıdır. Genellikle fosil içeren yakıtların yanması sonucunda meydana gelir. Petrol rafinerileri, kimya imalat sanayi, maden cevheri işleme tesisleri ve enerji santrallerinin çevresinde havadaki en yüksek kükürt dioksit konsantrasyonları bulunur.

Kükürt içeren kömürlerin yanması sonucunda ortamda bulunan kükürt türleri kükürt dioksit'e dönüşür. Atmosferde güneş ışığının ve tozların katalitik etkisi ile SO_2 'nin SO_3 dönüşümü bu süreçte yer alır. Sanayileşmenin yoğun olduğu ve fosil yakıtlarının enerji tüketimi olarak kullanıldığı bölgelerde yakma sonucu azot ve kükürt gazları açığa çıkmaktadır. Oluşan bu gazlar havadaki su buharı ile tepkimeye girerek sülfid, sülfat ve nitrik asitleri ortaya çıkartmaktadır. Bu asitler ise kar, yağmur, çığ, sis gibi doğal olaylarla yeryüzüne ulaşır.



Havada ki nem ile NO_x 'ler de reaksiyona girer.



Asit yağışlarında genellikle; aşağıdaki reaksiyonlara şeklinde ayrılarak yağmur suyu içerisinde iyonmuş şekilde yer alırlar.



Normal koşullarda yağmur suyunun pH'sının 5,6 olması gerekir. Bu değer altında bir değere sahip olan yağmur suyu asit yağmuru olarak adlandırılır. Yukarıda bahsedilen gazların çözünmüş olduğu yağmur suyunun pH değeri 5 den küçüktür (Toros 2000).

Sülfat asidi, asit yağmurunun ana bileşenidir. Asit yağmuru ekinlere ve ormanlara zarar verebilir. Yeraltı suları, göller, akarsular ve hayvanlar üzerinde de olumsuz etkileri vardır. Yapı malzemelerinin bozulmasına ve katkı malzemelerinin, boyaların bozulmasına da katkıda bulunur.

Asit yağmurlarının en çok etkisi ormanlar üzerinde görülür. Asit yağışları, ağaçların en çok fotosentez yapan bölümü olan yaprakları etkilediğinden büyüme ve gelişmelerini engellemektedir. Aynı zamanda toprakta yer alan ağır metallerin bozunmasını sağlayarak bitki için zararlı olan alüminyum ağır metalinin artmasına sebep olmaktadır. Toprakta biriken fazla alüminyum miktarı ağaç köklerinin gerekli besin maddelerini almalarını engelleyerek besin eksikliği oluşturarak ağaçların büyüme ve gelişmesini yavaşlatmakta hatta durdurmaktadır. Zamanla yapraklarda ki dökülmeler asit yağmurunun etkisini açıkça ortaya koymaktadır.

Göl ve nehirlerin pH değeri 6 ile 8 arasındadır. Asit yağmurları pH değerini daha aşağılara çekerek asitlik değerini artırır. pH'da oluşan bu değişiklik göl ve nehirlerde yaşayan canlıların hayatını olumsuz etkiler, hatta yaşamları son bulabilir. Aynı zamanda göllerde kar ve don halinde bulunan asitli tabakalar vardır. Aniden hava değişimi ile bu kar veya don halinde bulunan asitli tabakalar erir. Gölde aniden pH değişimine neden olur. Canlılar ani pH değişimine ayak uyduramazlar. Canlıların yaşamlarını son bulması ile sonuçlanabilir. Sonuç olarak her canlının yaşayabileceği pH aralığı vardır.

Hava kirliliğine neden olan kömürün yakıt olarak kullanıldığı tesislerde kömürden kükürdün uzaklaştırılması veya yakma sonrası oluşan gazın atmosfere atılmadan önce tutulması gerekir.

Yakma öncesi kömürden kükürdün uzaklaştırılması kimyasal, biyolojik ve fiziksel metotlarla gerçekleştirilir.

Kömürden kimyasal metot ile kömürün yapısında ki piritik kükürdün yanında organik kükürt de uzaklaştırılabilmektedir. Kimyasal işlemlerin çoğunda kömür oksitleyici

reaktiflerle muamele edilmektedir. Kömürde bulunan kükürt çözünür forma dönüşmektedir. Çözünmüş olan kükürt kömürün yıkanıp süzülmesi ile giderilmektedir. Hem piritik kükürdü hem de organik kükürdü azaltabilen “Solvent Refined” çözücü ile giderim metodunda, organik kükürt hidrojen ile birleşip hidrojen sülfür oluşturmakta ve piritik kükürt ise çözünen kömürden filtre ünitesinde ayrılmaktadır (Boyabat 1994).

Biyolojik olarak Thio bakterilerinin katalitik etkisiyle kömür içindeki kükürtlü bileşiklerin oksitleneceği ve sülfürik asit oluşturarak kükürdün ayrılabilceği gösterilmiştir (Baykan 2004).

Kömürden fiziksel metot ile sadece çözünebilir sülfatlar ve piritik kükürt giderilmektedir. Fiziksel metotlarından bazıları; Ağır ortam ve hidrolik ayırma; kömür maddesinin ve piritin yoğunluklarının farklı olması, flotasyon ve yağ aglomerasyonu yöntemleri; kömür maddesinin ve piritin yüzey özelliklerinin farklı olması, magnetik ve elektrostatik ayırma; kömür maddesinin ve piritin, ektriksel ve magnetik özelliklerinin farklı olması esasına dayanır.

Ancak sözü edilen bu fiziksel yöntemlerin başarılı bir şekilde uygulanması için pirit taneciklerinin serbest hale getirilmesi ve metot için gerekli ön işlemlerden geçirilmesi gerekir. Bu yöntemlerle sadece kaba taneli pirit giderilmekte, kömür matriksi içerisinde ince bir şekilde dağılmış pirit ve organik kükürt giderilememektedir (Özer 1996).

Piritin kükürt oranı kömürlerde yüksek olmasından dolayı kömürlerin kendiliğinden tutuşma eğilimleri oldukça fazladır. Emniyetli bir şekilde taşınabilmesi ve depolanması zordur. Piritin hava ile oksidasyonu sonucu oluşan ürünlerle kaplanması sonucunda ısı transferi zorlanmaktadır.

Enerji elde edebilmek amacıyla yüksek miktarda kükürt içeren kömürlerin yakılmaya başlanmasıyla her ne kadar baca gazı desülfürizasyon sistemlerin gelişme göstermesine rağmen kömürde yer alan kükürt yakılma öncesinde de gidebilir. Ancak yakma öncesi

kükürt giderme işlemleri pahalı olması nedeniyle yanma sonrası desülfürizasyon işlemleri daha çok tercih edilmektedir.

Desülfürizasyon yöntemleri; adsorbsiyon, kuru, yarı kuru ve yaş olmak üzere dört farklı yoldan yapılır.

Adsorbsiyon yöntemi olan Bergbauforschung (Heiting,1984) usulünde adsorbsiyon maddesi olarak aktif kok kullanılmaktadır. Hem katalizör hem de adsorban görevi yapan aktif kokun 90-150 °C’de baca gazı ile temasında SO₂, aktif kokun iç kısmında aşağıda verilen reaksiyonuna göre H₂SO₄ dönüşerek adsorblanır.



Aktif kokun %85’lik kükürtsüzleştirmede SO₂ içeriği %10-15’e ulaşır. Baca gazında bulunan NO_x’ler; 120°C’de amonyağın, gaz içine püskürtülmesi ile aktif kok yüzeyinde N₂’a dönüşür. Burada aktif kok, aşağıda verilen reaksiyonuna göre katalizör görevi yapmaktadır.



SO₂’nin varlığında veya daha önce sülfat asidi olarak bağlanmış baca gazına amonyağın beslenmesi ile aktif kokun iç kısmında aşağıdaki reaksiyon meydana gelir.



Kızgın kum ile aktif kok adsorbsiyon sonucunda rejenere edilir. Bu işlemde amonyum sülfat ve sülfat asidi parçalanır ve ortamda SO₂ gaz halinde ayrılır. Burada rejenere edilmiş kok, ilave kok ile sisteme geri verilir. Elde edilen SO₂, ya H₂SO₄ üretiminde kullanılır ya da temizlenerek sıvılaştırılabilir.

Baca gazı desülfürizasyonunda kullanılan diğer adsorpsiyon yöntemleri :Aktif kömür (Brown *et al.* 1972) ve zeolitler (Frank and Wolfgang 1984) ile uygulanan usullerdir.

Kuru baca gazı desülfürizasyon işlemlerinde kükürt dioksit gazının tutulması için absorban kuru bir şekilde yanan yakıt üzerine püskürtülür yada yakıtı ilavesi yapılır veya yanma sonrası baca gazı üzerine püskürtülür yada akışkan/sabit yatakta gaz ile absorban temas ettirilir.SO₂ ve CaCO₃ arasında oluşan tepkime hızı, CaO'e göre çok daha yavaş olduğu için desülfürizasyon öncesi CaCO₃'ün kalsinasyonu desülfürizasyon oranını artırır (Özer1996).

Kuru usulde kireç taşı aktif madde olarak kullanıldığında SO₂ giderimi üç adımda gerçekleşir. Kalsinasyon, sülfitleme ve yükseltgenme gibi çeşitli reaksiyonlar kuru usulde meydana gelmektedir.



Kalsinasyon tepkimesinin yeterli hızda ve oranda oluşması için ortam sıcaklığının 900°C civarında olması gerekmektedir. Sülfitlemenin gerçekleşmesi için bu reaksiyon şarttır (Özer 1996).

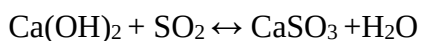


Kuru sorbent enjeksiyon sistemleri, basit yapıda olan sistemlerdir. Bu sistemlerde SO₂ giderme verimi kalsiyum bazlı sorbentlerde %50 ve %60 arasında değişmektedir. Kanala sorbent enjeksiyon yönteminde kükürt giderme verimini gazın sıcaklığı, kalma süresi, sorbentin tanecik boyutu, stokiyometrik oran, kükürt yoğunluğu ve çözünme süresi gibi işlemler etkilemektedir. Sorbent ya alev bölgesine püskürtülür ya da yakıt ile beraber reaktöre gönderilir. Genellikle kullanılan sorbentler CaCO₃ ve CaCO₃.MgCO₃'dır. CaCO₃'ın kalsinasyonu sonucunda CaO partikülleri oluşur. SO₂ ve CaO reaksiyonunun ürünü olarak CaSO₃ ve CaSO₄ elde edilir.

Kanala kuru sorbent enjeksiyonu ile kükürt giderme sistemlerinin hayata geçirilen uygulamalarında %80 kükürt giderme verimine ulaşılabilmektedir (Muzio and Often 1987).

Absorbanın kömür tozu ile karıştırılıp püskürtülmesi halinde kükürt bağlaması yarıya düşmektedir. Sıcaklığın yüksek olması durumunda CaSO₄'ın 1200°C'nin üzerinde bozunmasından dolayı absorbanın püskürtülmesinde uzun kalma zamanına rağmen verim artmaz. Ayrıca bu sıcaklıkta CaO partiküllerin sinterlenmeye başladığından absorbanın yüzeyi inaktif olacak ve SO₂ bağlama derecesini düşürecektir (Sınırkaya 2008).

Yarı kuru usulde Ca(OH)₂ süspansiyonu en yaygın olanıdır. Dönen bir püskürtücü yardımıyla mümkün olan en büyük reaksiyon yüzeyi oluşturacak şekilde sıcak gaz akımına püskürtülür. Reaktör içinde yeterli sürede kalan süspansiyon SO₂ ile reaksiyona girer, su buharlaşır. Reaksiyona giren sorbent katı bir ürüne dönüşür ve çöker. Genellikle CaSO₃, uçucu küllerden oluşan ağır tozlar ve jips alttan alınır. Hava ile sürüklenen hafif tozlar ise elektro filtre veya torbalı filtrelerde tutulur. Ürünler özel atık olarak depolanır. Daha ziyade çöp yakma tesislerinde uygulanan püskürtme usulü ile SO₂'nin %60-80'i absorblanır. Yarı kuru FGD sistemlerinde birincil reaksiyonlar aşağıda verilmiştir: Baca gazındaki SO₂, sıvıya absorbe edilir ve bir kireç bulamacı ile yukarıda gösterildiği gibi reaksiyona girer.



(2.16)

Reaksiyona ek olarak aşağıda verilen ikincil reaksiyonda oluşur.



Ortaya çıkan yan ürün $\text{CaSO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ reaksiyona girmemiş kireç ve uçucu kül karışımı baca gazı içine sürüklenir. Toplayıcılar yardımıyla elektrostatik toz uzaklaştırılır. Taze CaO çamuru ile tortu daha sonra geri beslenerek karıştırılır.

Yaş usulde kükürt giderme sistemlerinde alkali çözelti veya alkali süspansiyon baca gazı yıkama kulesinin içerisinde temas ettirilmektedir. Baca gazında bulunan SO_2 gazı suda çözünerek seyreltik asit çözeltisi haline gelir. Bu çözelti, ortamdaki alkaliyle reaksiyona girerek nötralize olmaktadır (Dou *et al.* 2009). Kömür yakıtlı termik santrallerde kazan ve elektro filtreden sonra yerleştirilen kireçtaşı ile kükürt giderme yönteminde kireçtaşı ve suyla hazırlanan bulamaç reaksiyon tankına alınır. Reaksiyon tankındaki çözelti pompalar ile baca gazının üzerine püskürtülerek gaz sıvı teması sağlanır (Liu *et al.* 2010).

Kireçtaşındaki kalsiyum karbonat öncelikle SO_2 reaksiyona girerek kalsiyum sülfite dönüşür. Kalsiyum sülfid ortamda bulunan oksijen tarafından jipse yükseltgenir. Jips çözeltiden ayrılır. Temini kolay olan kireçtaşı ile çalışan bu sistem yüksek kükürt giderme verimine sahiptir.

Deniz suyu ile kükürt giderme sistemlerinde ham deniz suyunun doğal olan alkalitesinden yararlanılır. SO_2 gazı nötralize edilerek baca gazının arıtılması sağlanmış olur. Yıkama işlemi yapılarak baca gazı soğutulur ve suyla doymuş hale getirilir. Kullanılan suyun asiditesini ve oksijen ihtiyacını azaltmak için sisteme hava verilerek denize geri gönderilir. En büyük avantajı diğer kükürt giderme sistemlerinin aksine sorbent olarak katı herhangi bir madde gerekmemesidir. En büyük dezavantajı ise yalnızca deniz kenarında kullanılmaya elverişli olmasıdır (Anonim 2000).

Walther yöntemi de bir amonyak prosesidir. Tozu giderilmiş olan sıcak baca gazına amonyak çözeltisi püskürtülür. Elektrofiltreden ve kurutucudan geçirilen baca gazı

yıkama kolonlarına gönderilir. Kolondan çıkan arıtılmış olan gaz, sıcak gaz ile ısıtılıp atmosfere atılır. Çıkan çözelti, havanın oksijeni ile $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 'a yükseltgenir, püskürtmeli kurutucuda buharlaştırılır. Ortamda bulunan amonyum karbonat ve amonyum sülfid parçalanarak SO_2 , CO_2 ve NH_3 dönüşür. Katı halde $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ elde edilir.

Isıl rejenerasyonlu amonyak yönteminde SO_2 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ $2\text{NH}_4\text{HSO}_3$ çözeltisi ile absorblama gerçekleşir. SO_2 termal sıyırma işlemi ile tekrar geri kazanılır. Elde edilen SO_2 , H_2SO_4 'e dönüştürülür.

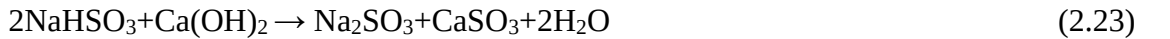
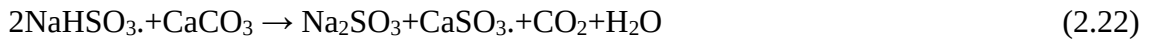


Amonyağın uçuculuğu çok yüksek olduğu için amonyağın buharlaşması reaksiyonun gerçekleşmesini engeller (Kohl and Nielsen 1997).

Welman–Lord yöntemi ile kükürt giderme sisteminde sıkça kullanılır. Bu yöntemde ilk olarak gaz safsızlıklarından arındırılır. İkinci aşama yıkama kulesinde baca gazındaki SO_2 'yi arıtmak için kullanılan sorbent (sulu sodyum sülfid çözeltisi) kullanılır. Reaksiyon neticesinde sodyum bisülfid çözeltisi oluşur. Oluşan çözeltiden termal sıyırma yöntemiyle SO_2 gazı ayrılır soğutularak depolanır. Sodyum bisülfid çözeltiden sodyum sülfat çöktürülerek ayrılır ve çözelti tekrar absorpsiyon kolonuna gönderilmeden taze çözelti ile birleştirilerek desülfürizasyon için kullanılır (Byrd *et al.* 1981). Yüksek miktarda sorbent tüketimi yoktur. Bu yöntemde kükürt giderme verimi genellikle %95-98 oranındadır. Katı atık miktarının düşük olması yönüyle avantajlıdır Prosesin dezavantajı pahalı bir yöntem olmasıdır.

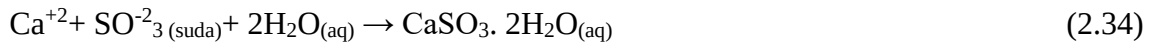
Termal Rejenerasyonlu amin yönteminde SO_2 içeren baca gazı ön yıkayıcılardan geçirilir ve safsızlıklarından arındırılır. Sulu amin çözeltisi absorban olarak kullanılır. Yıkayıcıdan geçen baca gazı absorpsiyon kulesinde amin çözeltisi ile muamele edilir. Kulenin altından çözelti alınır ve SO_2 ısıtılarak ayrılır. Soğutulan çözelti tekrar kuleye beslenir. Ayrılan saf SO_2 depolanır.

Çift alkali prosesi jips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) proseslerinden birisidir. Çift alkali prosesinde sodyum bazlı çözeltiler kullanılır. Bu işlemde SO_2 ; Na_2CO_3 , NaHCO_3 , NaOH , Na_2SO_3 çözeltileri ile yıkanarak NaHSO_3 , Na_2SO_3 ve Na_2SO_4 oluşturulur. SO_2 'yi sodyum alkali çözelti absorplar. Aşağıdaki reaksiyonlara göre $\text{Ca}(\text{OH})_2$ veya CaCO_3 ile rejenere edilir. Rejene edilen bu çözeltiler sisteme geri döndürülür. Çift alkali sistemler, %98'e kadar SO_2 tutma avantajına sahiptir. Çift alkali proseslerde amonyum, potasyum tuzları da kullanılabilir (EPA 1981; Biswal *et al.* 1982).

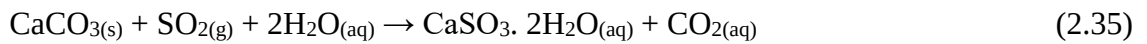


Amonyak ve Kireç Çift Alkali Prosesi de jips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) proseslerine dahildir. Absorban çözeltisinin aktif bileşeni amonyak kullanıldığı procestir. Ancak her iki çift alkali proses de yüksek yatırım maliyeti gerektiren kireç/kireçtaşı prosesinden daha komplekstir. Amonyum tuzu çözeltisinde kükürt dioksit absorplanır daha sonra absorbanın rejenerasyonu ve jipsin çöktürülmesi için kireç ile reaksiyona sokulur (Kohl and Nielsen 1997; Lunt *et al.* 2000).

Toprak Alkali Metal Prosesi, jips prosesinden biridir. Kireç ve kireç taşı prosesleri yaşı baca gazı desülfürizasyonunda en çok kullanılan yöntemlerden biridir. Islak kireçtaşı ile desülfürizasyon işlemi rejenere edilmez. Zorlanmış veya doğal oksidasyon koşulları altında gerçekleşir. Kompleks asit-baz reaksiyonlarına dayanır. Kükürt giderme işleminin reaksiyonlarına göre oksidasyon tankı sistemde yer alır. İlgili reaksiyonlar aşağıda verilmiştir (BREFs 2006).



Gaz-sıvı temas bölgesinde aşağıdaki genel reaksiyon, yukarıda ifade edilen denklemlerin birleştirilmesiyle elde edilir.



Gaz-sıvı temas bölgesinde başlatılan reaksiyonlar reaksiyon tankında oksidasyonla tamamlanır. Aşağıdaki reaksiyona göre SO_3^{2-} 'ün tam oksidasyonu için reaktör de yeterli bir kalma süresi sağlanır:



Çinko oksit prosesi jips proseslerine dahildir. Gazlar Na_2SO_3 ve NaHSO_3 'in süspansiyonu ile absorpsiyon kulesinde yıkanır, alt kısımdan alınan çözeltiye çinko oksit eklenir. Çözünmeyen çinko sülfat bileşiği ve sodyum hidroksit çözeltisi oluşur. Çözelti kuleye tekrar geri beslenir. Oluşan çökelti süzme işleminden geçirildikten sonra kurutulur. Kurutulan bu madde kalsine edilir. Yeniden kullanılabilir çinko oksit ve kükürt dioksit elde edilir.

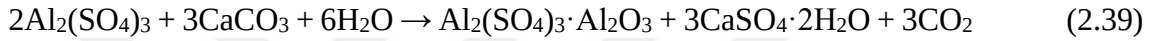
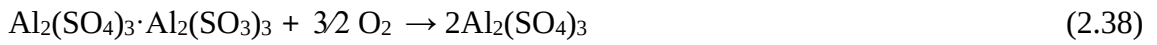
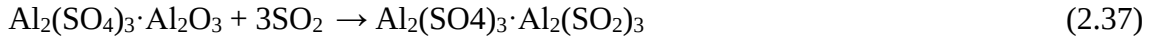
Sitrat prosesi sülfür prosesine örnek olarak verilebilir. Sitrat prosesi, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$ (sodyum sitrat.), $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (sitrik asit) ve $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (sodyum. tiyosülfattan) oluşan çözelti ile arındırılmış ve soğumuş baca gazından SO_2 absorplanır. Absorplanan kükürt dioksit ile H_2S muamele edilir ve kükürt çöktürülür. Katı olarak elde edilen kükürt sistemden alınır. Kalan çözelti absorpsiyon işleminde tekrar kullanılır (Yamamichi and Nagoa 1976). Yüksek SO_2 konsantrasyonları için sitrat prosesi kullanılır.

Sulf-X olarak bilinen FeS içeren süspansiyon prosesi de sülfür prosesine örnek olarak verilebilir. FeS içeren süspansiyon ile SO_2 içeren baca gazı yıkanır. Demir sülfat ve karmaşık yapıda demir kükürt bileşenleri oluşur. Demir sülfatı absorban çözelti olan Na_2S ile muamele edilerek sodyum sülfata dönüştürülür. Çöken kısım ile kok 760°C'de kalsine edilir. Kalsinasyon sonucunda elde edilen katı FeS içerir. Bunun süspansiyonu (Sulf-X) tekrar geri beslenip kullanılabilir. Kalsinasyon sonucunda oluşan elementel kükürt depolanarak kullanılabilir (Shapiro and Ellison 1984).

Absorpsiyon kulesinde baca gazı ve bazik alüminyum sülfat çözeltisiyle zıt yönlü temas ettirilen alüminyum sülfat prosesinde, SO_2 absorpsiyonu sağlanır. Çözelti hava ile

oksidlenir. Oksitlenmiş çözeltiye nötrleşmesi için kireç taşı ilave edilir. Çözelti absorpsiyon kulesine geri beslenir.

Prosesin temel kimyasal reaksiyonları aşağıdaki gibidir (Madenburg *et al.* 1978).



Yukarıda açıklanan yaş bacagazı desülfürizasyon işlemlerinde gaz-sıvı-katı (üç fazlı) reaksiyon modelleri geçerlidir. Bunlar aşağıda açıklanmıştır.

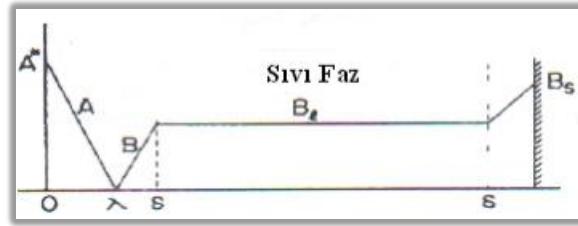
Ramachandran and Sharma (1969), katı partiküllerin varlığında meydana gelen gaz absorpsiyonu için konsantrasyon profillerini iki ana başlık altında incelemiştir. Uchida and Wen (1977) ise bir çamur içinde meydana gelen gaz absorpsiyonunu, sıvı fazda çözünen katı ve absorplanan gazın konsantrasyon profillerine bağlı olarak Ramachandran and Sharma (1969)'nın yapmış olduğu gruplamayı kendi içinde üç gruba ayırıp incelemiştir.

1) Sıvı filminde katının çözünmesinin önemsiz olduğu durum; katının konsantrasyonunun düşük olduğu zaman ya da katının tanecik boyutu, sıvı film kalınlığından daha büyük olduğu zaman meydana gelir. Bunlar dikkate alındığında katının çözünme miktarı ihmal edilecek kadar azdır ve katı çözünmesi ile kimyasal reaksiyonun seri olarak meydana geldiği kabul edilmektedir. Bu prosesin işleyişi şu şekildedir.

- (i) Gaz filmi boyunca gaz türü A'nın difüzyonu,
- (ii) Katı türü B'nin çözünmesi,

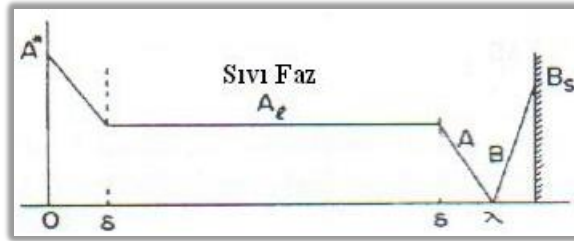
(iii) Difüzyon ve gaz-sıvı ara yüzeyine yakın olan sıvı filmde çözünmüş gazın kimyasal reaksiyonu.

Uchida and Wen (1977)'in incelediği konsantrasyon profilleri;



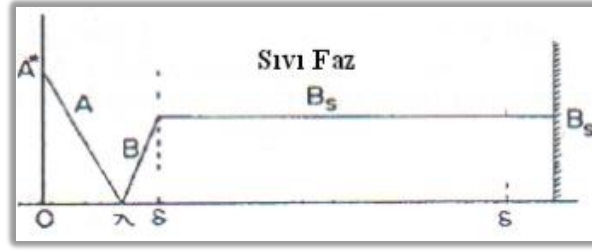
Şekil 2.1. B'nin transferi A'dan daha hızlı

a. Gaz absorpsiyon hızı, katı çözünme hızından düşük olduğu zaman, yığın sıvı fazda çözünmüş katının konsantrasyonu kararlı hal şartları altında belli bir değerde kalır. A ve B türü arasındaki reaksiyonun düzlemi, gaz-sıvı ara yüzeyine yakın sıvı filmde oluşur (Şekil 2.1).



Şekil 2.2. B'nin transferi A'dan daha yavaş

b. Gaz absorpsiyon hızı, katı çözünme hızına göre daha fazla olduğu zaman yığın sıvı fazda bulunan çözünmüş katı türü B, tükenir ve reaksiyon düzlemi katı etrafındaki sıvı filmde oluşur (Şekil 2.2).



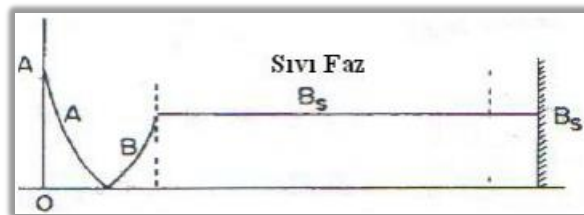
Şekil 2.3. B'nin transferi A'dan çok daha hızlı

c. Gaz absorpsiyon hızı katı çözünme hızından çok daha küçük olduğu zaman yığın sıvı fazda bulunan çözünmüş B türlerinin konsantrasyonu, doyumluk çözünürlüğü B_s 'de sabit kalır ve reaksiyon düzlemi gaz-sıvı ara yüzeyine yakın sıvı filmde meydana gelir (Şekil 2.3).

2) Sıvı filmde katının çözünmesinin önemli olduğu durum; Katı taneciğin ortalama boyutu, sıvı film kalınlığından önemli ölçüde küçük ve katı konsantrasyonu yüksek olduğu zaman filmde meydana gelen katı çözünmesi önemli olur. Bu durumda katı çözünmesi ve kimyasal reaksiyon paralel adımlar olarak gerçekleşir. Filmde katının çözünmesi ile filmdeki reaktif türlerin lokal konsantrasyonu ve böylece absorpsiyon hızı artar. Çözünmüş gaz ve katı arasındaki reaksiyonun anlık olarak gerçekleştiği kabul edilir ve kütle transferine karşı gaz tarafı direnci ihmal edilebilir.

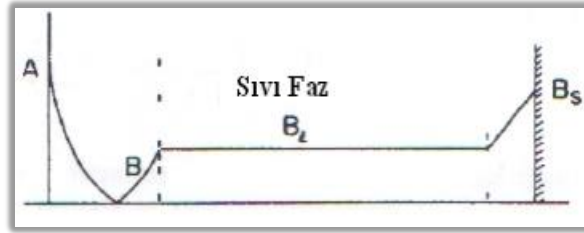
Sıvı filmdeki katı çözünmesi, reaksiyon düzlemini gaz-sıvı ara yüzeyine doğru değiştirir ve böylece absorpsiyon hızı artar (Ramachandran and Sharma 1969).

Uchida'ya göre meydana gelen konsantrasyon profilleri;



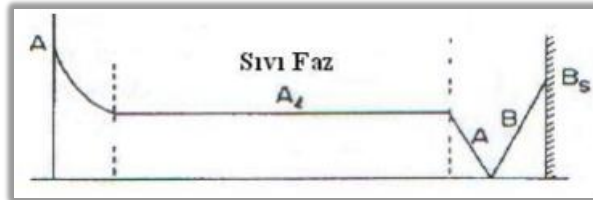
Şekil 2.4. A'nın transferi B'den çok daha yavaş

- a. Katının çözünme hızı, gaz absorpsiyon hızından çok daha büyüktür ve bu nedenle çözünmüş katı B'nin konsantrasyonu, doyumluk konsantrasyonunda sabit kalır ve ana reaksiyon düzlemi gaz-sıvı ara yüzeyine yakın sıvı filmde meydana gelir (Şekil 2.4).



Şekil 2.5. B'nin transferi A'dan daha hızlı

- b. Gaz absorpsiyon hızı, katı çözünme hızından daha fazla olduğu zaman yığın sıvıda çözünmüş B türünün konsantrasyonu doyumluk çözünürlüğü Bs'den daha düşük olur ve bu nedenle ana reaksiyon düzlemi gaz-sıvı ara yüzeyine yakın sıvı filmde meydana gelir (Şekil 2.5).



Şekil 2.6. B'nin transferi A'dan çok yavaş

- c. Gaz absorpsiyon hızı katı çözünme hızına göre çok daha fazla olduğu zaman reaksiyon düzlemi yığın sıvı fazdaki katı taneciğin yakınındaki sıvı filmde oluşur (Şekil 2.6).

Sada *et al.* (1979) $Mg(OH)_2$ ve $Ca(OH)_2$ sulu çamuru içinde, düşük konsantrasyonda NO_2 ve/veya SO_2 'nin absorpsiyon hızını düz bir gaz-sıvı ara yüzeyine sahip karıştırılmalı bir tankta incelemiştir. Bu çalışmada NO_2 ve su arasındaki reaksiyon ile NO_2 ve $Ca(OH)_2/Mg(OH)_2$ sulu çamuru arasındaki reaksiyon uyumlu olduğu görülmüştür. Sulu çamur içinde SO_2 ile NO_2 'in beraber bulunması durumunda ise NO_2 'in absorpsiyon

hızının yalnız durumda ki absorpsiyon hızından önemli ölçüde fazla olduğu belirlenmiştir (Sada *et al.* 1979).

Sada *et al.* (1980) filmde çözünen gaz ve çözünmüş katı partiküller arasındaki ani reaksiyonları için film modeli geliştirmiştir. Kalsiyum hidroksit ve magnezyum hidroksitin parçaçıklarının reaktif olduğu belirlenmiştir. Magnezyum hidroksitli sulu çamur çözeltisinde SO_2 'nin absorpsiyon prosesini iki reaksiyon düzlemi modeline göre incelemiştir. Bunun yanı sıra SO_2 - $\text{Mg}(\text{OH})_2$ çamur sisteminde sıvı filme doğru reaktantın difüzyonunun önemli olduğunu ve absorpsiyon hızının, katı konsantrasyonu ile arttığını belirtmiştir. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ çamuru içinde SO_2 'nin absorpsiyonu, bu çalışmada ele alınan kısmi basınç değerleri altında neredeyse gaz film kontrollü olarak tespit edilmiştir. Ayrıca CaCO_3 sulu çamuru içinde SO_2 'nin absorpsiyonu, deneysel verilere göre çözünmüş CaCO_3 iyonu HCO_3^- ile arasında gerçekleşen reaksiyonların baskın olduğu ve absorpsiyon hızını arttırdığı görülmüştür. CaCO_3 çamuru içine MgSO_4 ilave edilen deneyler sonucunda absorpsiyon hızının sadece katı çözünmesi ile sınırlandırıldığı zaman yani çamur konsantrasyonu düşük veya sıvı tarafı kütle transfer katsayısı çok yüksek olduğunda SO_2 absorpsiyon hızında artış gözlenmiştir.

Gaz, sıvı, katı arasındaki reaksiyonlar için Levenspiel and Godfrey (1973) üç fazlı reaktör modeli geliştirdi. Bu modelde ara yüzeyde gaz ve sıvı fazın temasının mükemmel, bileşiminin uniform olması sağlanmıştır. Gaz ve sıvının akışının sağlandığı ve her bir fazın farklı hızda karıştırılabildiği şekilde reaktör hazırlanmıştır. Sıvı fazında karıştırma gerçekleşirken girdap olmasını engellemek için reaktörün yan yüzeylerine baffle yerleştirilmiştir. Gaz fazında ki hız vorteks oluşumunun olmadığı bölgede değiştirilmiştir. En verimli taşınım için gaz fazın karıştırma hızı ile sıvı fazın karıştırma hızı karşılıklı değiştirilerek maksimum kütle akışının sağlandığı karıştırma hızları tespit edilmiştir. İlgili makalede kullanılan reaktör ve reaksiyon şartlarına göre sıvı fazın uygun karıştırma hızı 500 rpm, gaz fazın uygun karıştırma hızı 700 rpm olarak açıklanmıştır. Bu değerlerin üzerine çıkıldığında ve altına düşüldüğünde süspansiyon ile gaz arasında yeterli temas sağlanmadığı ve kütle akışının azaldığı gösterilmiştir.

Yukarıda örnekleri verilen, birçok farklı yöntemi olan baca gazı desülfürizasyon yöntemlerinde amaç baca gazında bulunan kükürt dioksitin tutulmasıdır. Zamanımızda desülfürizasyon sistemlerinin çoğunda; kireç ve kireç taşı gibi doğal katı maddeler kullanılmaktadır. Bu tesislerde reaksiyon sonucunda elde edilen ürünlerin depolanmasında ciddi derecede çevre sorunları yaşanılmaktadır. Katı artığın farklı üretim sistemlerinde ham madde olarak kullanılabilmesi halinde proses hem çevre problemini önlenmiş olacak, hem de daha ekonomik hale getirilebilecektir. Yaş baca gazı desülfürizasyonunda kullanılan kalker veya kireç taşı kalsiyum karbonattan (CaCO_3) oluşur. Kireç taşı cinsleri CaCO_3 oranına göre sınıflandırma yapılır.

- 1)Yüksek magnezyumlu dolomit; MgCO_3 %40-46
- 2)Dolomitik kireç taşı (Dolomit); MgCO_3 %20-40
- 3)Magnezyumlu kireç taşı; MgCO_3 %5-20
- 4)Kalsitik kireç taşı; MgCO_3 %5
- 5)Yüksek karbonatlı kireç taşı; $\text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3$ min. %95
- 6)Yüksek kalsiyumlu kireç taşı; CaCO_3 min. %95
- 7)Çok yüksek kalsiyumlu kireç taşı; CaCO_3 min. %97

Ülkemizde bulunan fosfat kayası rezervlerinin yeterli olmasına rağmen, fazla oranda CaCO_3 içermesinden dolayı gübre üretiminde kullanılamamaktadır. Bu cevherle yapılan kuru bacagazı desülfürizasyon çalışmalarında yapıdaki kalsitin gözenekli yapısından dolayı çok verimli bir dönüşümle SO_2 'yi tuttuğu gözlenmiştir (Özer 1992) Bu yüzden bu cevherin yaş bacagazı desülfürizasyon yönteminde davranışının incelenmesi gerekli görülmüştür. Yapılan çalışmalara göre ülkemizde fosfat rezervlerin büyük kısmı Güney Doğu Anadolu Bölgesinde bulunmaktadır. Bunlar:

- Aşağı Fırat Alt Bölgesi
- Mardin-Mazıdağı Alt Bölgesi
- Bingöl-Bitlis Alt Bölgesi olarak sınıflandırılmıştır.

Mardin Mazıdağı bölgesinde, yaklaşık 200 km²'lik bir alanda denizel tortul kökenli olan dört ayrı fosfat seviyesi saptanmıştır. Taşıt, Kasrık, Şemikan ve Akas fosfatları olarak adlandırılan bu alanlardan yaklaşık 62 km²'lik alana yayılmış olan Kasrık ve özellikle Şemikan fosfatları, esas ekonomik fosfat alanını oluşturmaktadır (Kalkınma Bakanlığı 1996). İmamoğlu vd (2009) çalışmalarında, Mardin Mazıdağı fosfat kayasını minerolojik ve jeokimyasal olarak incelemiştir. Türkiye'deki başlıca fosfat yataklarının; Mardin-Derik aniklinal bölgesinin kuzey tarafının yavaş yavaş çökmesiyle meydana geldiğini ve Taşıt, Kasrık, Şemikan, Akas bölgelerinden oluştuğunu ifade etmişlerdir. Sonuç olarak Şemikan bölgesinin %25-32 P₂O₅ yüzdesi ile fosfatça en zengin alan ve ekonomik fosfatlara iyi bir örnek olduğunu belirtmişlerdir. Cevik vd. (2010), Türkiye'de önemli fosfatlı gübre kaynağı olan Mardin Mazıdağı fosfat kayasının kimyasal, yapısal ve radyolojik özelliklerini; XRD, XRF ve gama spektrometri yöntemlerini kullanarak incelemiş, elde edilen sonuçlardan başlıca bileşenler CaO, P₂O₅, SiO₂, Al₂O₃, SO₃ ve Fe₂O₃ olarak tespit edilmiştir. Kayadaki yüksek kalsit ve düşük silika içeriğinden dolayı kalkerli cevher kategorisine girdiği belirtilmiştir (Özer *et al.* 2000; Özer *et al.* 2002).

Bir veya daha fazla fosfat minerali içeren kayalara fosfat kayası denir. Fosfat kayası içindeki P₂O₅ miktarına göre sınıflandırılır.

- 1)Yüksek tenörlü cevherler; P₂O₅ miktarı %26-34
- 2)Orta tenörlü cevherler; P₂O₅ miktarı %17-25
- 3)Düşük tenörlü cevherler; P₂O₅ miktarı %12-16

Fosfat kayası bileşiminde; klor, flor, hidroksit ve karbonat içermesine göre isimlendirilmektedir ve ana terim apatit mineralidir. Fosfat kayası yataklarında, genelde bu minarelerden bir veya birkaçı birlikte bulunurlar (Anonim 1930).

Çizelge 2.1. Bazı fosfat mineralleri

Minarel Adı	Formülü
Kollofanit	$\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Karbonat Apatit	$\text{CaCO}_3 \cdot 3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Hidroksi Apatit	$\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$
Klor Apatit	$\text{CaCl}_2 \cdot 3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$
Flor Apatit	$\text{CaF}_2 \cdot 3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$
Karbonat Flor Apatit	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_5 \cdot \text{CO}_3 \cdot \text{F}_{1,5}(\text{OH})$

Fosfat kayasının %15'lik kısmı yem, gıda, kağıt, kibrit, kimya sanayisinde, %85'lik kısmı gübre yapımında kullanılır.

Çizelge 2.2. Türkiye'de fosfat yatağı rezervleri (1000 Ton)

Yatağın Adı	Görünür Rezerv	Muhtemel Rezerv	Mümkün Rezerv	Tenör %P ₂ O ₅	Toplam Rezerv
Mardin Mazıdağı (KasrıkYatağı)	21.496	22.964	12.294	39.57	56.754
Mardin Mazıdağı (ŞemikanYatağı)	43.363	28.476	6.898	39.57	79.277
Mardin Mazıdağı (Taşıt Yatağı)	141.000	50.000	68.000	11.00	259.000
Mardin Mazıdağı (Akraz Yatağı)	-	2.000	-	11.00	2.000
Hatay Yayladağı Yatakları	10.000	10.000	10.000	12.50	30.000
Kilis Yatağı	2.000	-	-	10.00	2.000
Adıyaman Pembeği Tut Yatağı	6.000	-	-	10.00	15.000
Bitlis-Van (KeliktasYatağı)	3.000	5.000	2.000	10.00	6.000
Bitlis-Van (Meselik Yatağı)	3.000	1.500	4.000	10.00	6.000
Bitlis-Van (Ünaldı Yatağı)	3.000	1.500	1.500	10.00	6.000
Bingöl-Muş (Miskel Yatağı)	6.000	1.500	1.500	10.00	6.000
Bingöl Muş(Ganaç Yatağı)	3.000	1.500	1.500	10.00	6.000
Bingöl – Muş (Haylan Yatağı)	3.000	1.500	1.500	10.00	6.000
Toplam	242.399	125.940	110.692		479.031

Türkiye’de bulunan Mazıdağı yataklarından alınan fosfat kayasında, yaklaşık olarak %30 oranında kalsiyum karbonat bulunduğu tespit edilmiştir (Çavuşoğlu 2012). Bu cevherden süper fosfat veya fosforik asit üretimi sırasında kullanılan sülfürik asidin büyük bir kısmı fosfattan daha bazik olan CaCO_3 tarafından harcanacağı için gerekli olan toplam sülfürik asit miktarı fazla olacaktır. Ayrıca CaCO_3 ile sülfürik asit reaksiyonunun sonucunda oluşan CaSO_4 ’ın çökmesi, hızlı bir şekilde kristallenmesi sebepleri ile tıkanma problemi oluşturacak ve diğer ürün olan CO_2 ’in oluşması köpürmeye neden olacaktır. Proses kontrolünde bu durumlar sıkıntı yapmaktadır.

Mazıdağı fosfat cevherinin yüksek oranda karbonat içermesinden kaynaklı problemler, karbonatlı kısmın önceden herhangi bir işlemle büyük ölçüde ortadan kaldırılabilmesi ile çözülebilir. Böylelikle bu cevherin fosforik asit üretiminde ve gübre endüstrisinde kullanılabilme şansı artacaktır. Bu nedenle ya fosfat kayasının zenginleştirilip CaCO_3 içeriği azaltılmalı ya da karbonatlı kısım bağlanmalıdır. Zamanımıza kadar zenginleştirme başarılamamıştır. Kuru baca gazı desulfürizasyonu çalışmalarında; Fosfat kayasının, kalsitli kısımlarının SO_2 ile reaksiyona girdiği, fosforlu kısımların ise reaksiyona girmediği saptanmıştır (Özer 1992, Özer 1996). Yaş baca gazı desulfürizasyonunda SO_2 gazını tutulması açısından yüksek aktiviteye sahip kalsiyum karbonat içeren Mazıdağı fosfat kayası kullanılabilir. Karbonatlı kısım sülfatlanacağı için fosfat asit üretimi yukarıda açıklanan problemler olmaksızın mümkün olacaktır.

Sonuç olarak yaş baca gazı desulfürizasyon yöntemlerinde SO_2 absorbanı olarak Mardin-Mazıdağı fosfat kayasının kullanılması, kalsiyum karbonat miktarının yüksek aktivitesinden dolayı verim artışına sebep olacaktır ve proses sonucunda endüstride kullanılabilecek bir ürün olan karbonat içermeyen apatitler elde edilecek buna bağlı olarak depolama problemi ortadan kalkacaktır. Bu sebeplerden dolayı Mazıdağı fosfat kayası süspansiyonunun, bacagazı bileşimindeki model gaz ile olabilecek reaksiyonu üzerine etki edebilecek şartların incelenmesi amaçlanmış ve üç fazlı bir reaktörde işlemler uygulanmıştır.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Cevherin Hazırlanması ve İncelenmesi

Çalışmada kullanılacak orijinal Mardin Mazıdağı fosfat kayası önce bir çeneli kırıcıda kırıldı ve öğütücü kullanılarak tane boyutu 500 μm altına düşüncüye kadar öğütüldü. Elde edilen örnek standart eleklerde elenerek 500-250 μm , 250-180 μm , 180-63 μm arası tanecik boyutlarına ayrılmıştır. Fosfat kayasının karakteristik özelliklerinin belirlenebilmesi için tanecik boyutlarına ayrılmış olan örneklerin kimyasal analizi, termal analizi ve mineralojik analizi yapılmış ve sonuçlar aşağıda sırası ile verilmiştir.

Çizelge 3.1. Fosfat cevherinin 500-250 μm boyutundaki taneciklerin kimyasal analizi

Bileşenler	%
SiO ₂	1,69
P ₂ O ₅	27,49
Al ₂ O ₃	1,48
F ₂	1,79
CaO	48,60
MgO	1,70
Fe ₂ O ₃	0,75
Kızdırma Kaybı (CO ₂)	16,5 (13,2)

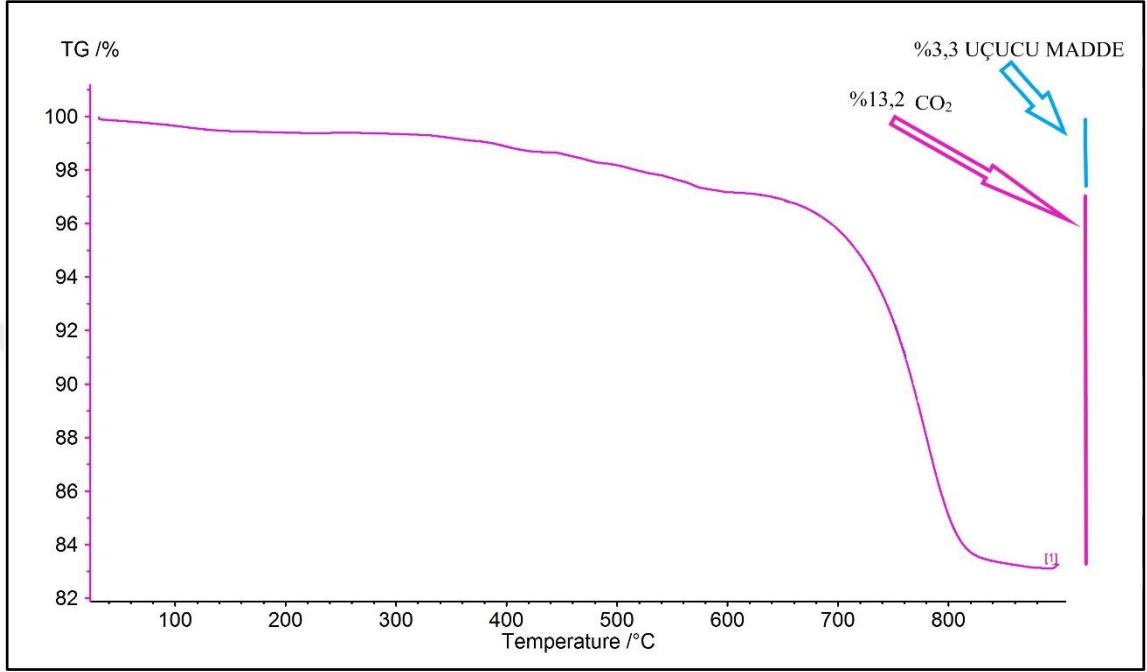
Çizelge 3.2. Fosfat cevherinin 250-180 µm boyutundaki taneciklerin kimyasal analizi

Bileşenler	%
SiO ₂	1,92
P ₂ O ₅	31,22
Al ₂ O ₃	1,68
F ₂	2,04
CaO	48,54
MgO	1,93
Fe ₂ O ₃	0,86
Kızdırma Kaybı (CO ₂)	11,8 (9,8)

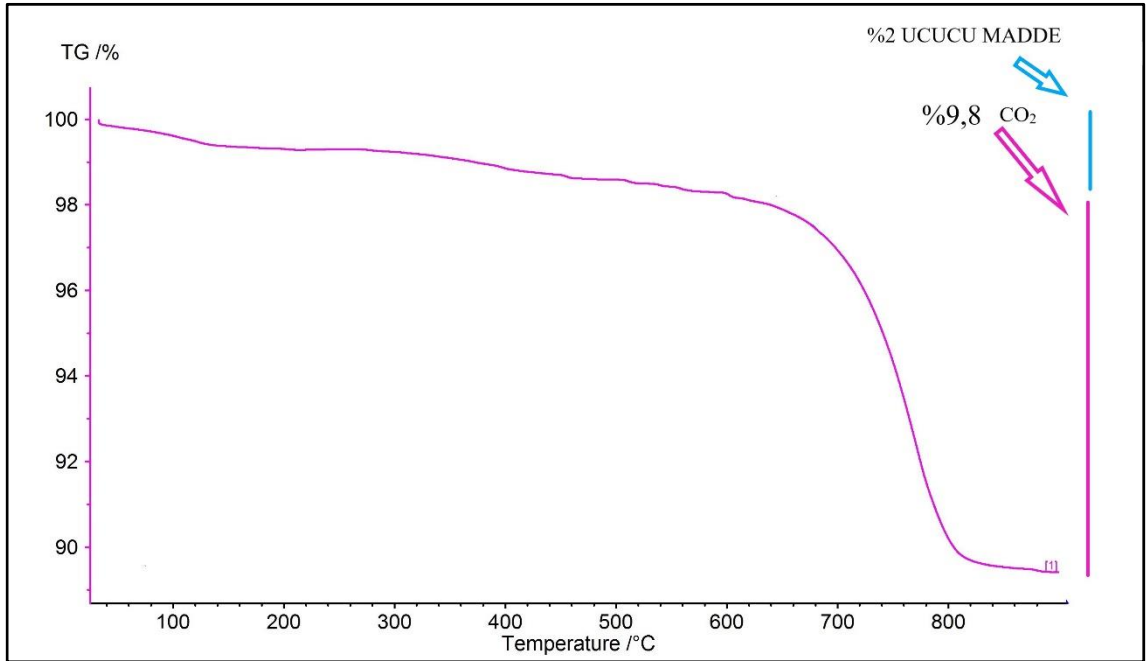
Çizelge 3.3. Fosfat cevherinin 180-63 µm boyutundaki taneciklerin kimyasal analizi

Bileşenler	%
SiO ₂	1,94
P ₂ O ₅	31,47
Al ₂ O ₃	1,70
F ₂	2,05
CaO	48,60
MgO	1,95
Fe ₂ O ₃	0,86
Kızdırma Kaybı (CO ₂)	11,4 (9,6)

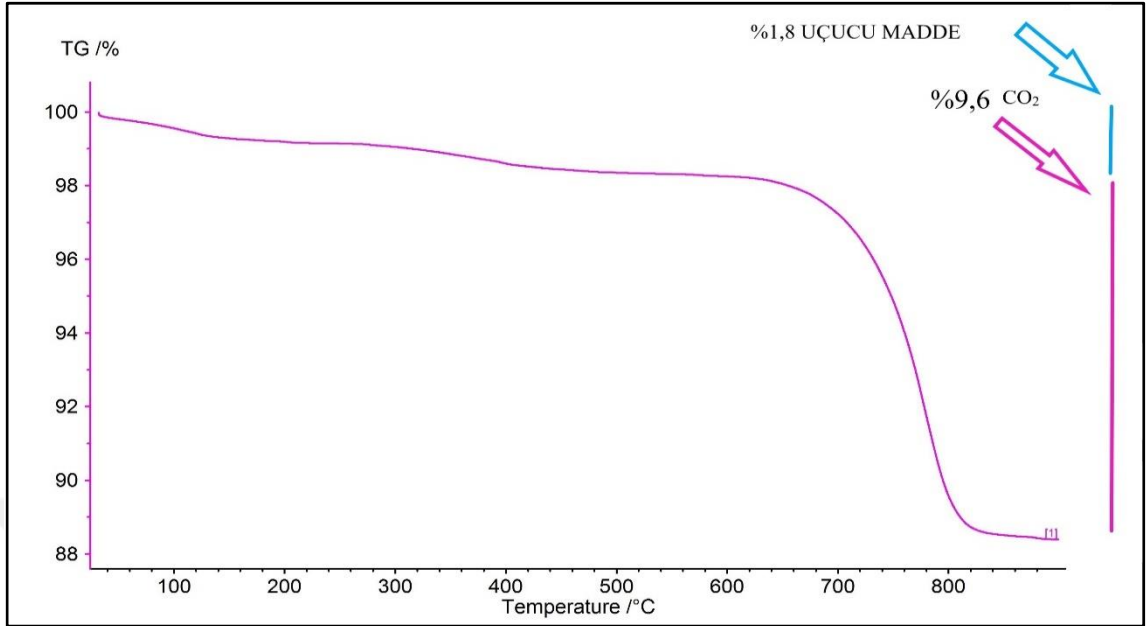
Fosfat cevherin kimyasal analiz sonucu Çizelge 3.1 Çizelge 3.2, Çizelge 3.3’de gösterilmiştir. Bu sonuçlara göre örnek, oldukça fazla miktarda karbonat içermektedir.



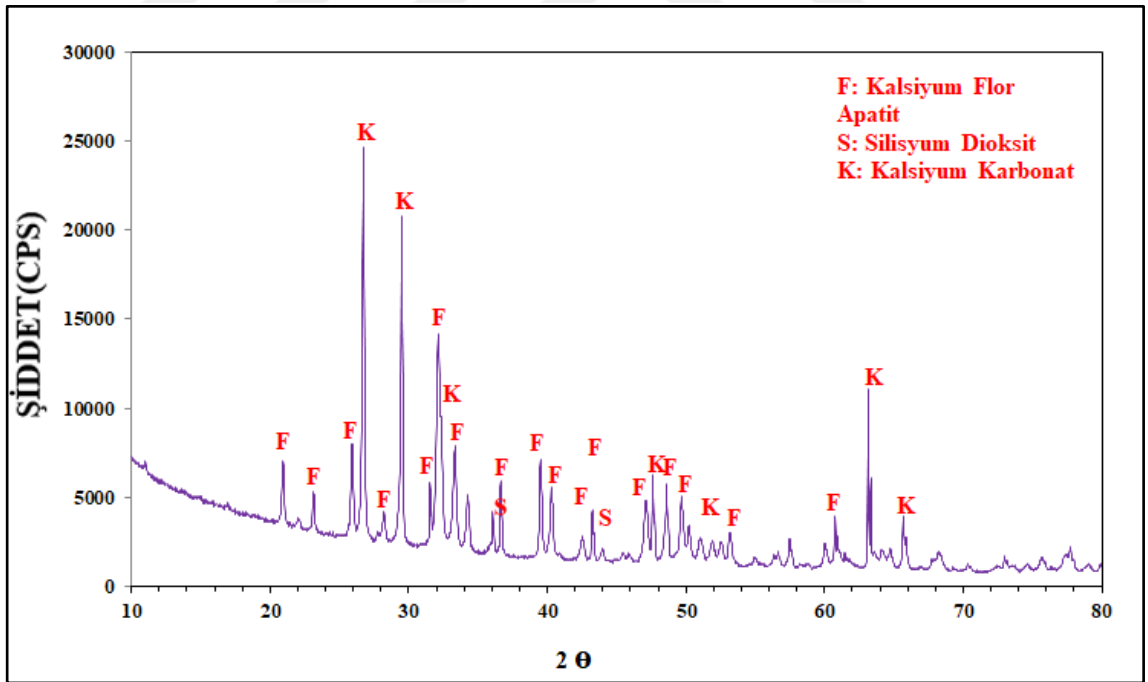
Şekil 3.1. 500-250 µm boyutunda ham fosfat cevherinin TG diyagramı



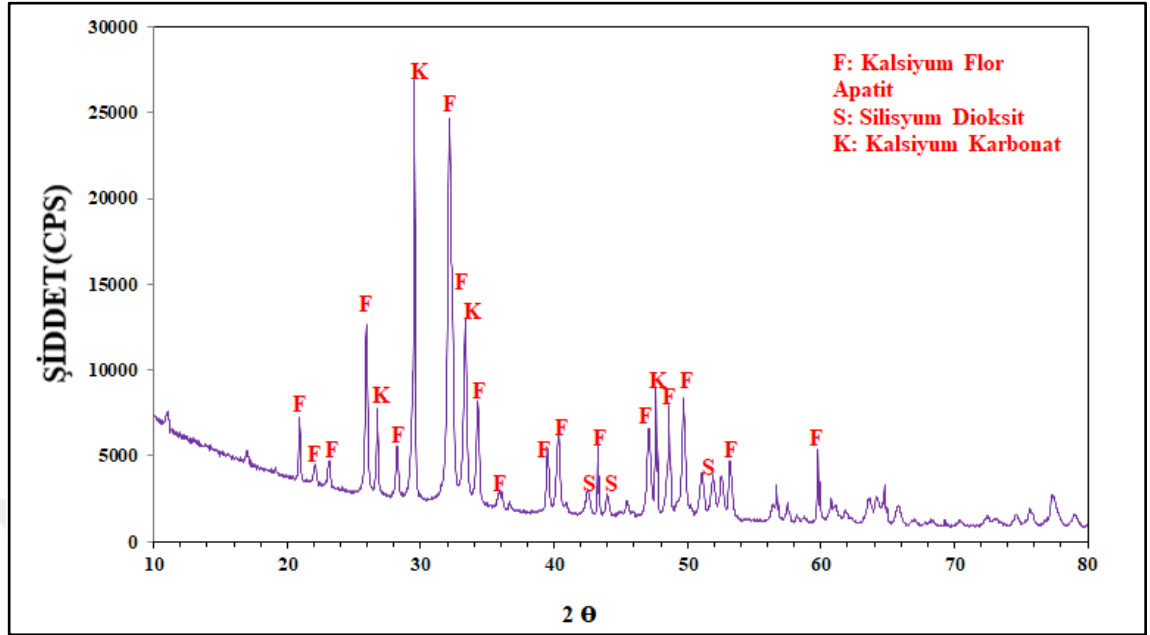
Şekil 3.2. 250-180 µm boyutunda ham fosfat cevherinin TG diyagramı



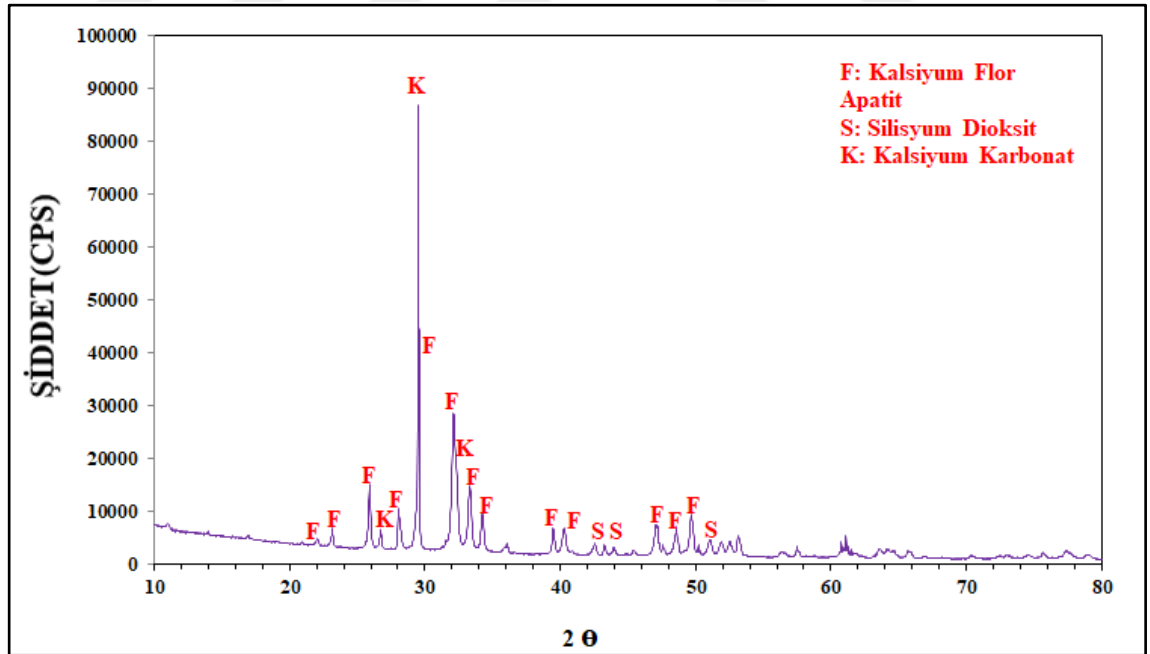
Şekil 3.3. 180-63 µm boyutunda ham fosfat cevherinin TG diyagramı



Şekil 3.4. 500-250 µm boyutunda ham fosfat cevherinin X-Işını Toz Kırınımı Spekturumu



Şekil 3.5. 250 -180 µm boyutunda ham fosfat cevherinin X-Işını Toz Kırınımı Spekturumu



Şekil 3.6. 180-63 µm boyutunda ham fosfat cevherinin X-Işını Toz Kırınımı Spekturumu

3.2. Kimyasal Analizlerin Yapılışı

3.2.1. Fosfat cevherinin çözünmesi

Çok ince toz haline getirilen fosfat cevheri 105°C 'de 1 saat kurutulduktan sonra yaklaşık 1 g tartılıp, bir beher içerisine konulur. Üzerine bir miktar %10'luk HCl ilave edilerek kuruyuncaya kadar buharlaştırılır. Daha sonra bir miktar seyreltik HCl ve derişik HNO_3 ilave edilip kahverengi dumanlar uzaklaşincaya kadar ısıtılır. Bir miktar saf su ilave edildikten sonra oda sıcaklığına kadar soğutulup, süzgeç kâğıdından süzülerek, süzüntü belli bir hacme tamamlanır. Süzgeç kâğıdı üzerinde kalan kalıntıda SiO_2 , süzüntüde Fe_2O_3 , Al_2O_3 , CaO , MgO , P_2O_5 ve F_2 tayinleri yapılır.

3.2.2. Fosfat cevherinde SiO_2 tayini

Süzgeç kâğıdı üzerinde kalan kalıntılar kurutulduktan sonra sabit tartıma getirilip bir platin krozede 900°C 'de iyice yakılarak, tartım alınır. Daha sonra üzerine HF ilave edilip kum banyosunda yavaş yavaş buharlaştırılır. Kroze tekrar 900°C 'de kızdırılıp, tartım alınır. İki tartım arasındaki farktan SiO_2 miktarı bulunur (Furman 1963).

3.2.3. Fosfat cevherinde P_2O_5 tayini

Bu tayin için gravimetrik metod kullanılmıştır. İlk olarak 118 g amonyum molibdat 400 mL su ve 80 mL'lık NH_3 karışımında iyice çözünüp amonyum molibdat çözeltisi hazırlanır. Kuvvetli bir şekilde karıştırıldıktan sonra içine 400 mL derişik HNO_3 ve 600 mL suyun karışımı ilave edilerek yeniden bu karışım tam olarak çözününceye ve hiçbir katı madde ihtiva etmeyinceye kadar kuvvetli bir şekilde çalkalanır. Yaklaşık 0,05 g Na_2HPO_4 'ün az miktar suda çözünmesiyle elde edilen çözeltiden ilave edilerek yeniden karıştırılıp ve 24 saat bekletildikten sonra süzülür.

Daha sonra 110 g magnezyum klorür ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), az miktarda suda çözündükten sonra bu süspansiyona 280 g amonyum klorür (NH_4Cl) ve 700 mL amonyak (NH_3) ilave edilir. Daha sonra çözelti distile suyla 2 L tamamlandıktan sonra birkaç saatliğine dinlenmeye bırakılır.

Fosfat cevherinin çözünmesinden elde edilen çözeltiden 50 mL'lik bir hacim alınıp, 100 mL'ye seyreltilir ve %0,1'ik metiloranj indikatöründen bir damla ilave edilip derişik NH_3 ile asitin fazlası nötrale edilir. 5-8 g NH_4NO_3 kristali ilave edilir. NH_4NO_3 , çözelti içinde çözünürken karıştırılarak oda sıcaklığında soğutulur ve karıştırma esnasında 60 mL amonyum molibdat çözeltisinden eklenir. Birkaç dakika daha karıştırılıp, yaklaşık beş dakika içinde süzülür.

Kalıntı 25 mL %1'lik KNO_3 ile yıkanıp ve süzülür. Çalkalama işlemi birkaç kez tekrarlanır. Amonyum fosfomolibdat olarak çöktürülen çökelek %1'lik HNO_3 ile dört beş kez yıkanır. Bu çökelek, 1:1 oranında seyreltilmiş sıcak amonyak çözeltisi ile süzgeç kâğıdında çözölüp ve yıkanır. Çözeltinin son hacmi 100-150 mL'den fazla olmamalıdır. Soğutulan çözeltinin nötralizasyonu için HCl ilave edilir. Soğuk çözeltiye karıştırılarak damla damla magnezya çözeltisi eklenir. Daha sonra çözeltiye amonyak çözeltisi ilave edilerek karıştırılır ve iki saat bekletilir. Çökelek süzgeç kâğıdından süzölür ve amonyak çözeltisi yıkanır. Süzölün çökelek porselen krozeeye konulur. NH_4NO_3 'ın doygun çözeltisinden birkaç damla çökeleğın üzerine ilave edilir ve 100°C 'deki etüvde kurutulur. Kroze içeriğı soğuk bir fırına konulup 1100°C 'ye kadar yavaşça ısıtılır. $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ halinde sabit tartıma getirilen miktar 0,6373 ile çarpılarak miktarı bulunur (Furman 1963).

3.2.4. Fosfat cevherinde flor tayini

Fosfat cevherinin çözünmesinden elde edilen çözeltiden belli bir miktar alınır. Bu çözeltinin asidik olmasından dolayı 2N'lik sodyum karbonat çözeltisinden birkaç ml ilave edilir. Daha sonra CaCl_2 çözeltisi ile flor ve karbonat, kalsiyum florür ve kalsiyum karbonat şeklinde çöktürölür.

Çökelek süzülüp, sıcak su ile yıkanır. Kalsiyum florür ve karbonattan oluşan çökelek kurutulup sabit tartıma getirilmiş krozeye konularak kül fırınında 900°C’de 2 saat kalsine edilir. Soğutulan krozeye seyreltik asetik asitin aşırısı ilave edilir. Kalsiyum florür etkilenmeden kalırken kireç, kalsiyum asetat haline dönüştürülür. Daha sonra kroze su banyosunda çözeltinin tamamı buharlaşınca kadar bekletilir. Çökelek az miktardaki su ile muamele edilip süzildükten sonra sıcak su ile yıkanır. Kalsiyum asetatın uzaklaştırılması ile kalsiyum florür süzgeç kâğıdı üzerinde kalır. Kalan atık kurutulduktan sonra 900°C’de 2 saat kül fırınında sabit tartıma getirilir ve CaF_2 miktarından F miktarı hesaplanır (Furman 1963).

3.2.5. Fosfat cevherinde Fe_2O_3 tayini

Fosfat cevherinin çözülmesinden elde edilen çözeltiden belli hacimde örnek alınır ve çözeltinin pH’sı 2-2,5’a ayarlanır. İndikatör olarak 1 mL sülfosalisilik asidi konur. Renk kırmızıdan sarıya dönene kadar 0,1 M. Titriplex III ile titre edilir ve Fe_2O_3 miktarı hesaplanır (Gülensoy 1984).

$$1 \text{ ml } 0,1 \text{ M. Titriplex III} = 7,984 \text{ mg } \text{Fe}_2\text{O}_3 \quad (3.1)$$

3.2.6. Fosfat cevherinde Al_2O_3 tayini

Fosfat cevherinin çözülmesinden elde edilen çözeltiden 50 mL alınarak, üzerine 5-8 mL derişik HCl ilave edilir ve 200 mL’ye seyreltilir. Kaynatılarak NH_3 ile çöktürülür ve çökmenin tam olabilmesi için çözeltiye 2 damla %2’lik alkollü metil kırmızısı ilave edilerek renk sarıya dönünceye kadar NH_3 ilave edilir. Sıcak halde süzülerek, çökelek NH_4NO_3 ile yıkanır. Sıcak su ile birkaç kez yıkanan çökelek süzgeç kâğıdı ile beraber bir porselen kroze de kül oluncaya kadar yakılır. Daha sonra fırında 10 dakika kadar kızdırılıp, sabit tartıma getirilerek tartım alınır. Bulunan miktar “ $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ ” miktarını vermektedir. Bu miktardan yukarıda elde edilen Fe_2O_3 miktarı çıkarıldığında Al_2O_3 miktarı bulunur (Gülensoy 1984).

3.2.7. Fosfat cevherinde CaO ve MgO tayini

Fosfat cevherinin çözülmesinden elde edilen çözeltiden 50 mL alınıp, EDTA ile yapılan titrimetrik tayinde meydana gelebilecek negatif hataları ortadan kaldırmak için ortamda bulunan fosfat anyonları, amonyum fosfomolibdat halinde çöktürülüp mavi bant süzgeç kağıdından süzülerek uzaklaştırılır. Çözelti belli bir hacme tamamlandıktan sonra bu çözeltide Ca^{+2} ve Mg^{+2} tayinleri yapılır. Ca^{+2} tayini için elde edilen çözeltiden, belli bir miktar alınarak pH'sı 12'ye getirildikten sonra müreksit indikatörü ilavesiyle renk kırmızıdan menekşeye dönünceye kadar EDTA ile titrasyon yapılır.

$$1 \text{ mL } 0,1\text{M Titripleks çözeltisi} = 5,608 \text{ mg CaO} \quad (3.2)$$

Mg tayini için yine elde edilen çözeltiden belli bir miktar alınarak pH'sı 10-11 arasına getirilip Eriochromschwarz T indikatörü ile renk şarap kırmızısından yeşile dönünceye kadar titripleks III çözeltisi ile toplam kalsiyum ve magnezyum miktarı tayin edilir. Bu miktardan kalsiyum çıkarılarak magnezyum miktarı hesaplanır (Gülensoy 1984).

$$1 \text{ mL } 0,1\text{M Titripleks çözeltisi} = 4,032 \text{ mg MgO} \quad (3.3)$$

3.2.8. Fosfat cevherinde CO₂ tayini

CO₂ tayini Termal Analiz sonuçlarından alınmıştır.

3.2.9. Fosfat cevherinde kızdırma kaybı

Kızdırma kaybı Termal Analiz sonuçlarından alınmıştır.

3.3. Analiz Yöntemleri

3.3.1. Termal analiz

Sıcaklık değişmesine karşı bir katı maddenin fiziksel ve kimyasal reaksiyonlar sonucunda özelliklerindeki değişimlerin ölçülmesinin yorumlanmasıdır. Diferansiyel termal analiz ve termogravimetrik inceleme olarak iki kısımdan oluşur. Termogravimetrik analizde kontrol edilen atmosferde numune kütlelerinde olan değişikliğin, sıcaklığın ve zamanın fonksiyonu olarak incelendiği bir yöntemdir. Termogram kütle veya kütle yüzdesinin değişen sıcaklığa ya da zamana karşı grafik edilmesidir. TG analizleri Netzsch STA 409 PC/PG cihazında yapılmıştır.

3.3.2. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR)

Bu yöntem ile, moleküler bağ karakterizasyonu yapılarak; katı, sıvı, gaz veya çözelti halindeki organik bileşiklerin yapısındaki fonksiyonel gruplar, iki bileşiğin aynı olup olmadığı, yapıdaki bağların durumu, bağlanma yerleri ve yapının aromatik ya da alifatik olup olmadığı belirlenebilir. Ayrıca biyokimyasal olarak; karbonhidrat, fosfolipit, aminoasit ve proteinlerin yapı analizlerinde belirleyicidir.

Bir foto diyot serisi veya yük eşleşmiş düzenek spektrumu tek seferde ölçebilir. Spektrum kendisini oluşturan dalga boylarına ayrılır ve her bir dalga boyu bir dedektör elemanına yönlendirilir. FTIR cihazının can damarı interferometredir. Işın kaynağından çıkan ışımaya, bir ışın demeti bölücüsüne çarpar. Işın demeti bölücüsü ışığın bir kısmını geçirirken, bir kısmını yansıtır. Numunenin içinden geçen ışığın bir kısmı soğrulur. Soğrulmayan ışın dedektöre ulaşır ve burada çeşitli dalga boylarında pikler verir (Harris 2015).

3.3.3. X – ışını toz kırınım yöntemi

X-ışınları, katod ışını tüpünde katoddan çıkan ve elektrostatik alan yardımı ile hızlandırılan elektronlar demetinin antikatod adı verilen yüksek atom numaralı elementten yapılmış engelde ani olarak durdurulmasından elde edilir. Katod ışını tüpünde hızlandırılmış elektronlardan bazıları antikatod elementinin K; L; M yörüngelerinden elektron koparabilirler. Bunlardan boşalan yerlere üst tabakalardan elektron sıçrar ve bu sırada karakteristik X-ışınları yayarlar. Bu ışınlar her elementte değişik dalga boyundadır ve özeldir. Bunların eldesi için tüpte gerilimin belli bir değer üzerine çıkması gerekir. Kırınımında “K” radyasyonları kullanılır ve bunların dalga boyları 0,5 – 2,5 Å° arasındadır. Saf bir kristal üzerine monokromatik (tek bir dalga boyu) paralel bir X-ışını demeti “ Θ ” açısı altında geldiğinde “n” bir tam sayı olmak üzere,

$$\lambda \cdot n = 2d \cdot \sin \Theta \quad (3.4)$$

Bragg bağıntısı şartını gerçekleştirdiğinde yansır. Aksi halde absorplanır veya örnek içinden geçip gider. Bu bağıntıdan faydalanarak bilinen dalga boyu X-ışını kullanıldığında “ Θ ” açısı ölçülürse “d” aralığı hesaplanabilir. Burada “d” redüküler uzaklıktır. Örnek içinde atomlar birbirine paralel düzlemler üzerine dizilmişlerdir. Bunlara redüküler düzlemler denir. Bu düzlemler arasındaki uzaklığa redüküler uzaklık denir.

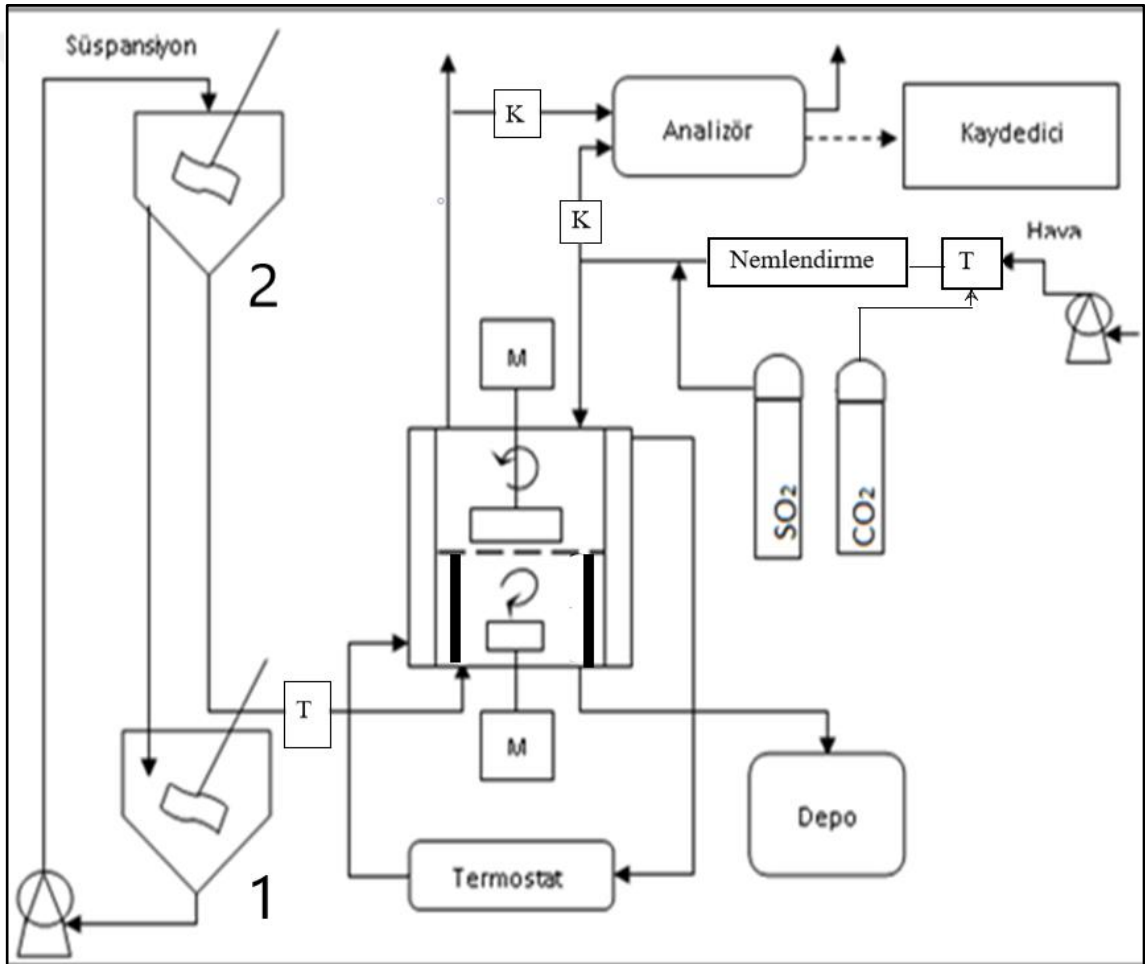
Verilen kristal madde ister saf olsun, isterse karışımda bulunsun özgün bir kırınım verir. Bu, kimyasal analiz kırınım yönteminin temelidir. Özel bir madde için bu cismin verilerine bakarak kalitatif analiz yapılabilir. Kantitatif analiz de mümkündür. Çünkü bir karışımın bir bileşeninin verdiği kırınım piklerinin şiddeti bu bileşenin örnek içindeki oranına bağlıdır.

En şiddetli pik veren “d” değerine sahip birden fazla madde olabileceğinden en şiddetli üç pikin d_1 , d_2 , d_3 değerleri ile kristalin yapıları tanımlanabilir. Başlangıçta Bilinmeyen

örneğin üç “d” ve “I” (şiddet) değerlerine uygun mineral için düzenlenmiş kartlar ile karşılaştırılır. Piklerin hepsinin uyuşması halinde madde tanımlanmış olur.

3.4. Deney Düzeneği

Yaş baca gazı desülfürizasyonu için üç fazlı reaktör ile çalışmaya yönelik olan deney düzeneği Şekil 3.4’de verilmiştir.



Şekil 3.7. Yaş baca gazı desülfürizasyonu için kullanılan deney düzeneği

250-180 μm tanecik boyutuna ayrılan fosfat kayası ile hazırlanan süspansiyonu beslemek amacıyla iki tane tank kullanılmıştır. İlk tankımız 60 litre hacminde, ikinci tankımız ise 30 litre hacminde yapılmıştır. İkinci tank ilk tankın yaklaşık 2 metre yukarısına olacak

şekilde ayarlanmıştır. Bir pompa yardımı ile ilk tankta hazırlanan süspansiyon ikinci tanka gönderilir. Ayrıca ikinci tanka pompa yardımıyla gelen süspansiyonun tankın alt kısmından bir kısmı çapı küçük olan bir hortum aracılığıyla reaktörün alt kısmına beslenmektedir ve kalan kısmı ise altta olan ilk tanka sürekli akmaktadır. Bu işleme süspansiyonda çökme olmaması için kesintisiz olarak devam edilmesi sağlanmıştır ve her iki tankta da mekanik karıştırıcılar kullanılmıştır. Pleksi glas malzemeden reaktör oluşturulmuştur. Reaktörün tam orta noktasında bir ara yüzey bulunmaktadır. Ara yüzey alanı 42 cm^2 'dir. Reaktörün üst kısmında gaz karışımı, alt kısmında ise sıvı faz karışımı mevcuttur. Gaz ve sıvı fazın temasını sağlayan gözenekler ara yüzey üzerinde mevcuttur. Reaktör içerisinde sıvı ve gazın ayrı ayrı olarak karışımı sağlanmaktadır. Gaz fazın karışımı mekanik karıştırıcı ile sıvı fazın karışımı manyetik karıştırıcı kullanılarak sağlanır. Beslenen gaz ve süspansiyonun sıcaklığı için termostat(T) kullanıldı . Reaktörün sıcaklığının sabit tutulması amacı ile dışı bir ceket ile kaplanmıştır. Reaktörün çalışma sıcaklıkları 298°K , 303°K , 308°K olarak belirlenmiş ve ona göre çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Reaktörün üst bölümüne gaz karışımı gönderilmektedir. Gaz karışımı hava, kükürt dioksit, karbondioksit oluşturmaktadır. Gazlar reaktöre aktarımı sağlanmadan önce flowmetrelerden debi değerleri ayarlanarak gönderilir. Hava ve karbondioksit reaktöre girmeden önce ısıtılır ve nemlendirilir. Nemlenmiş olan bu gaz karışımı üzerine SO_2 istenilen değerlerde ilave edilir. Bu gaz karışımı öncelikle kurutucudan(K) geçerek IR spektrometresine gönderilir ve ölçüm alınır (SO_2 ve CO_2 konsantrasyonu tespit edilir). Gaz karışımı giriş için ölçüm alındıktan sonra, reaktöre gönderilir. Reaktör çıkışında gaz SO_2 analizi yapılmak üzere aynı analizöre gönderilir. Analizörde okunan değerler bilgisayar yardımıyla kayıt altına alır. Bu sayede gaz karışımının reaktörün giriş ve çıkışındaki konsantrasyonu belirlenir. Süspansiyon için molar akı aşağıdaki eşitlik yardımıyla bulunur.

$$N_{\text{SO}_2, \zeta} = \frac{P \dot{V} (Y_{\text{SO}_2, \text{Giriş}} - Y_{\text{SO}_2, \text{Çıkış}})}{RTA} \quad (3.5)$$

Su ile yapılan deneyler için akı $N_{SO_2, su}$ olarak gösterilmiş olup yukarıdaki formül yardımıyla hesaplanmıştır.

Sürekli akışın olduğu bu deneylerin sayesinde yarı kesikli sistem için çalışma şartlarının belirlenmesi sağlanmıştır. Yarı kesikli sistem de ise sıvı karışımı sabit gaz karışımı sürekli halde olması sağlanmıştır. Hava ve karbondioksit reaktöre gönderilmeden önce ısıtılır ve nemlendirilerek gönderilir. Nemlenmiş olan bu gaz karışımı üzerine SO_2 istenilen değerlerde ilave edilir. Bu gaz karışımı öncelikle IR spektrometresine gönderilir ve ölçüm alınır. (SO_2 ve CO_2 konsantrasyonu tespit edilir.) Gaz karışımı giriş için ölçüm alındıktan sonra reaktöre gönderilir. Reaktör çıkışında gaz kurutulup SO_2 analizi yapılmak üzere aynı analizöre gönderilir. Analizörde okunan değerler bilgisayar yardımıyla kayıt altına alır. Bu sayede gaz karışımının reaktörün giriş ve çıkışındaki konsantrasyonlar sürekli olarak kaydedilir.

Deneyler sürekli ve yarı kesikli sistemlerde gerçekleştirilmiştir. Yarı kesikli sistemlerde reaktörden reaksiyon sonucunda çıkan süspansiyondan örnekler alınıp süzülme işlemi ardından kurutularak analizi yapılmıştır. Yaş baca gazı desülfürizasyon deneyleri Erzurum'da gerçekleştirilmiş ve yerel atmosfer basıncı 610 mmHg'dır. Atmosferik gazın bileşimi %18 O_2 , %82 N_2 olarak ölçülmektedir.

Ayrıca SO_2 absorpsiyonu üzerine etkisi incelenen parametrelerin, su ve süspansiyon için elde edilen verilerde ne gibi farklılıklar gösterdiğini belirleyebilmek için süspansiyon ortamında hesaplanan molar akının, su için hesaplanan molar akıya oranı olarak tanımlanan artış faktörü (ϵ) kullanılmıştır;

$$\epsilon = \frac{N_{SO_2\zeta}}{N_{SO_2SU}} \quad (3.6)$$

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

Mardin-Mazıdağı fosfat kayasının tanecik boyutlarına ayırarak yaş baca gazı desülfürizasyon yönteminde inceleme işlemi öncelikle sürekli akış olan bir reaktörde yapılmış daha sonra kesikli reaktör sisteminde yapılmıştır. Başlangıçta sıvı faz ve gaz fazı için karıştırma hızları ayrı ayrı ölçülerek en yüksek akı için değer bulunmuş ve bu sabit hızda sıcaklığın, karbondioksit konsantrasyonunun, kükürt dioksit konsantrasyonunun ve gaz debisinin SO₂ absorpsiyonu üzerine etkileri incelenmiş ve absorpsiyonun en fazla olduğu çalışma şartları belirlenmiştir. Belirlenen bu çalışma şartlarında yarı kesikli sistemde fosfat cevherinin farklı tanecik boyutlarında çalışılmıştır. Fosfat kayasında meydana gelen değişimler X-ray ve termal analiz yöntemiyle tayin edilmiştir.

4.1. Karıştırma Hızlarının Belirlenmesi

Karıştırma hızlarının SO₂ molar akısı üzerinde etkisini irdellemek için daha önceki çalışmalarda yer alan belirtilen değerler arasında sıvı faz ve gaz fazda karıştırma hızları sürekli değiştirilerek, sıvı faz ve gaz faz için molar akı değerlerine bağlı optimum değerler belirlenmiştir. Bu ölçümler sırasında gaz debisi 2000 mL/dk, SO₂ konsantrasyonu 2000 ppm, sıcaklık 298°K'dir. Tüm deney çalışması sırasında kullanılacak %1'lik çamur konsantrasyonunda karıştırma hızı deneyleri gerçekleştirilmiştir. Deney sonucunda elde edilen ölçümlerden en yüksek molar akı değerine sıvı faz karıştırma hızı 190 rpm, gaz karıştırma hızı 260 rpm olduğu koşullarda ulaşılmıştır. Bütün şartlarda bu değerlerde çalışılmıştır.

4.2. SO₂ Molar Akısının Belirlenmesi

SO₂ molar akısı üzerine, sıcaklığın etkisini incelemek için yapılan deneylerde sıcaklık; 298°K, 303°K, 308°K, SO₂ konsantrasyonun etkisi incelemek için yapılan deneylerde SO₂ konsantrasyonu 2000 ppm, 3500 ppm, 5000 ppm, CO₂ konsantrasyonun etkisi incelemek için yapılan deneylerde CO₂ konsantrasyonu %0 ve %18 olarak değiştirilmiştir. Su ve

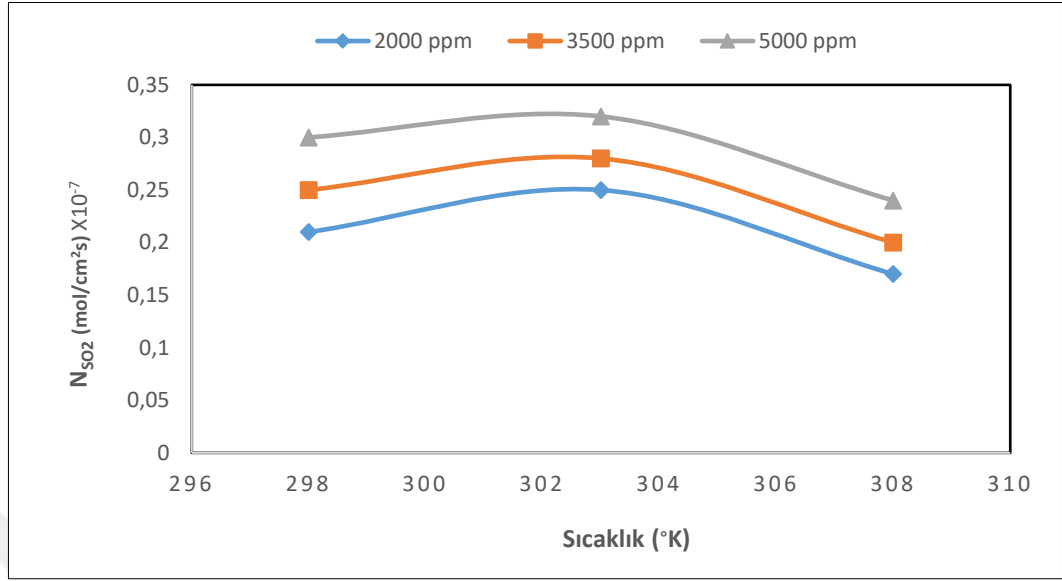
süspansiyon(%1 çamur konsantrasyonlu) için deneyler gaz debisi 2000 mL/dk, sıvı faz karıştırma hızı 190 rpm, gaz karıştırma hızı 260 rpm olarak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen deney verilerinden hesaplanan sonuçlar Çizelge 4.1 ve Çizelge 4.2’de gösterilmiştir.

Çizelge 4.1. SO₂ molar akısının sıcaklık ile değişimi (%0 CO₂)

SICAKLIK (°K)	SO ₂ Konsantrasyonu(ppm)	N _{SO₂,su} (mol/cm ² s)	N _{SO₂,ç} (mol/cm ² s)	Artış Faktörü (ε)
298	2000	0,21x10 ⁻⁷	0,29 x10 ⁻⁷	1,38
	3500	0,25 x10 ⁻⁷	0,47 x10 ⁻⁷	1,88
	5000	0,30 x10 ⁻⁷	0,53 x10 ⁻⁷	1,77
303	2000	0,25x10 ⁻⁷	0,32 x10 ⁻⁷	1,28
	3500	0,28 x10 ⁻⁷	0,46 x10 ⁻⁷	1,64
	5000	0,32 x10 ⁻⁷	0,55 x10 ⁻⁷	1,72
308	2000	0,17 x10 ⁻⁷	0,29 x10 ⁻⁷	1,70
	3500	0,20 x10 ⁻⁷	0,40 x10 ⁻⁷	2
	5000	0,24 x10 ⁻⁷	0,57 x10 ⁻⁷	2,4

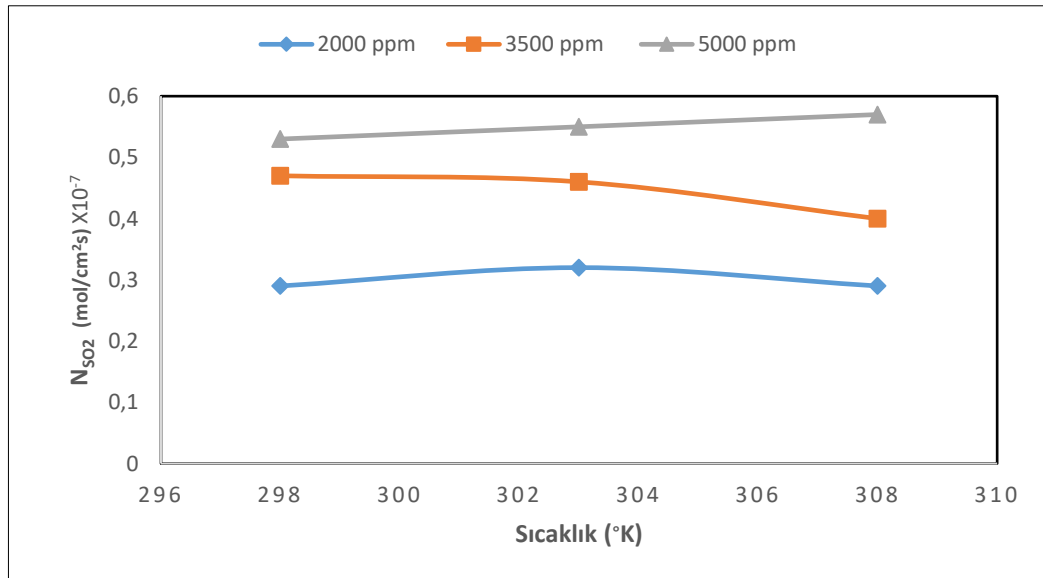
Çizelge 4.2. SO₂ molar akısının sıcaklık ile değişimi (%18 CO₂)

SICAKLIK (°K)	SO ₂ Konsantrasyonu(ppm)	N _{SO₂,su} (mol/cm ² s)	N _{SO₂,ç} (mol/cm ² s)	Artış Faktörü (ε)
298	2000	0,15x10 ⁻⁷	0,37 x10 ⁻⁷	2,47
	3500	0,19 x10 ⁻⁷	0,47 x10 ⁻⁷	2,47
	5000	0,40x10 ⁻⁷	0,50 x10 ⁻⁷	1,25
303	2000	0,18 x10 ⁻⁷	0,25 x10 ⁻⁷	1,39
	3500	0,31 x10 ⁻⁷	0,37x10 ⁻⁷	1,19
	5000	0,47 x10 ⁻⁷	0,63 x10 ⁻⁷	1,34
308	2000	0,20 x10 ⁻⁷	0,23 x10 ⁻⁷	1,15
	3500	0,25 x10 ⁻⁷	0,42 x10 ⁻⁷	1,68
	5000	0,41 x10 ⁻⁷	0,57 x10 ⁻⁷	1,39



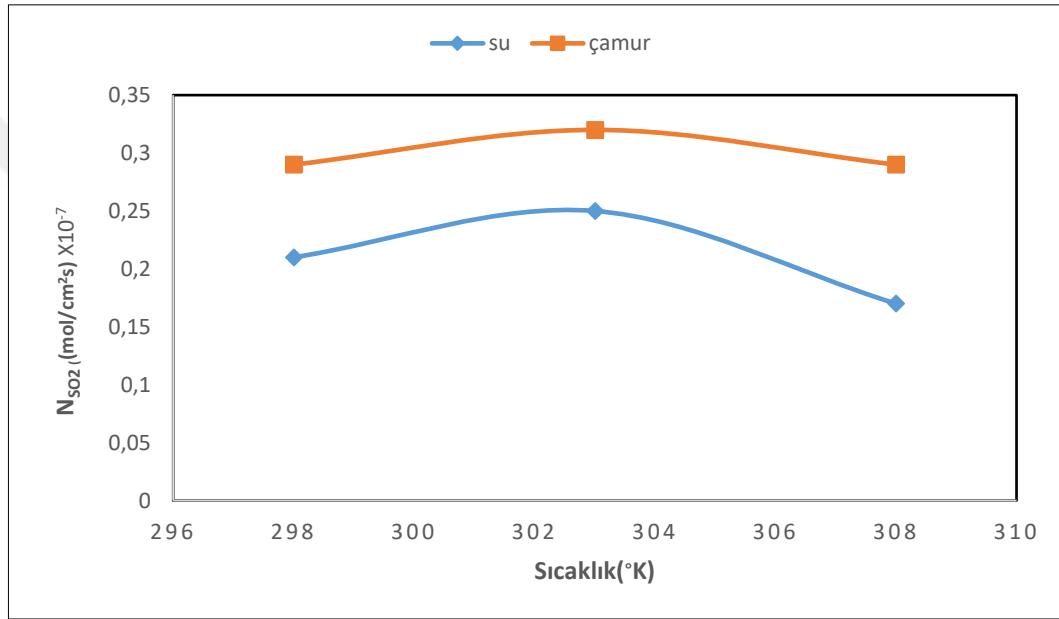
Şekil 4.1. Suyun SO₂ molar akısının sıcaklık ile değişimi (%0 CO₂)

SO₂ molar akısının 2000 ppm, 3500 ppm, 5000 ppm değerleri için sıcaklıkla değişimi incelenmiştir. Değişim sonucunda 303°K kadar artış olduğu belirlenmiş ve sıcaklık artıkça ile molar akıda azalma olduğu gözlemlenmiştir.



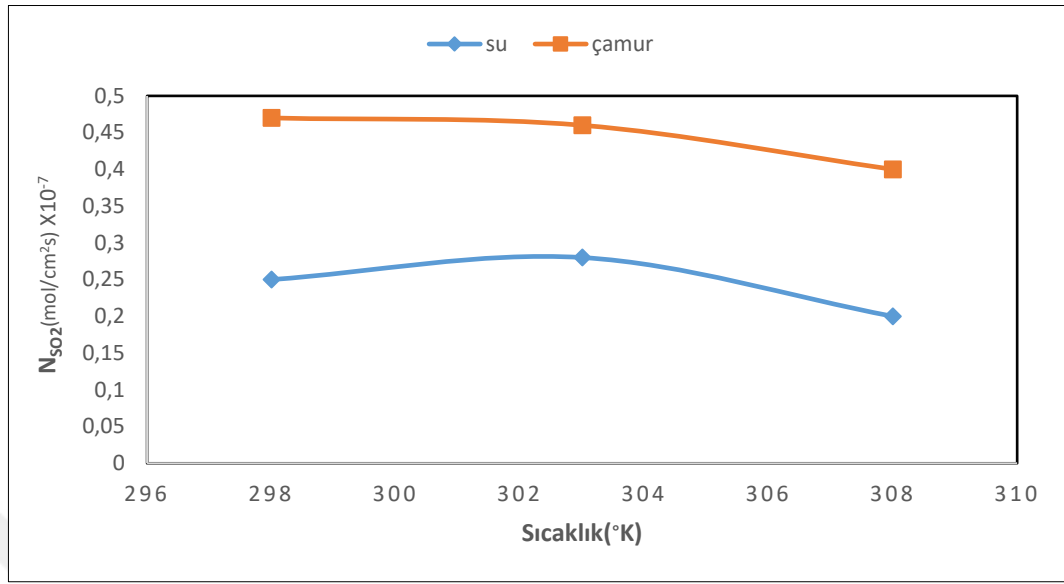
Şekil 4.2. Çamur Suyun SO₂ molar akısının sıcaklık ile değişimi (%0 CO₂)

SO₂ molar akısının 2000 ppm, 3500 ppm, 5000 ppm değerleri için sıcaklıkla değişimi incelenmiştir. Değişim sonucunda 2000 ppm SO₂ konsantrasyonu için 303°K kadar artış olduğu belirlenmiş ve sıcaklık artmaya devam ettiğinde molar akı için azalma olmuştur. 3500 ppm SO₂ konsantrasyonu için sıcaklık artıkça molar akı azalmıştır. 5000 ppm SO₂ konsantrasyonu için sıcaklık artıkça molar akı artmıştır ve sıcaklık artıkça ile molar akıda azalma olduğu gözlemlenmiştir.



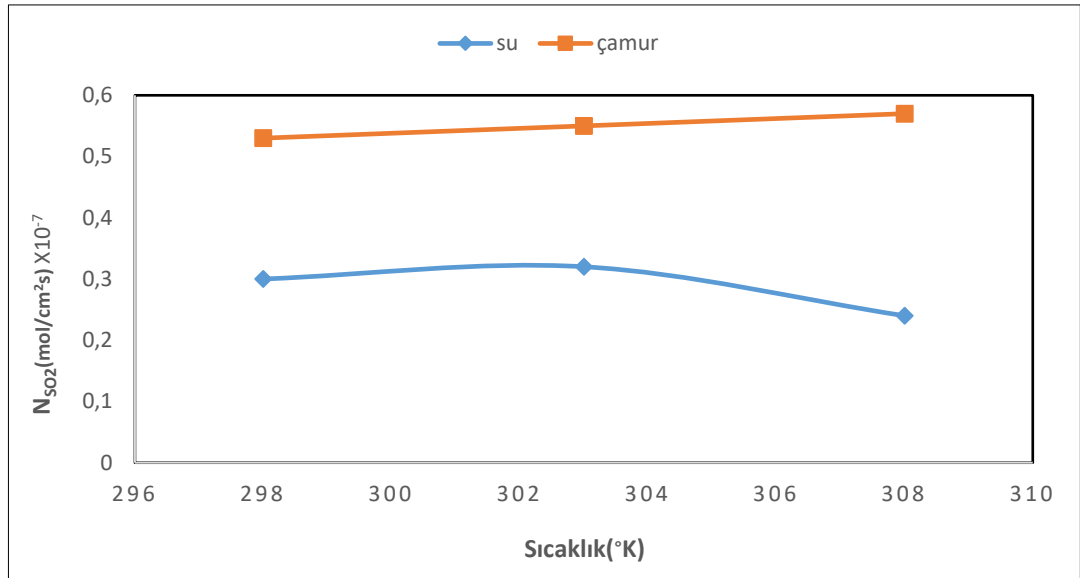
Şekil 4.3. Suyun ve çamurun SO₂ molar akısının sıcaklık ile değişimi (2000 ppm, %0 CO₂)

Süspansiyona ait olan SO₂ molar akısı, sıcaklık artması ile önce 303 °K artmış, daha sonra azalmıştır. Su için de benzer durum görülmektedir.



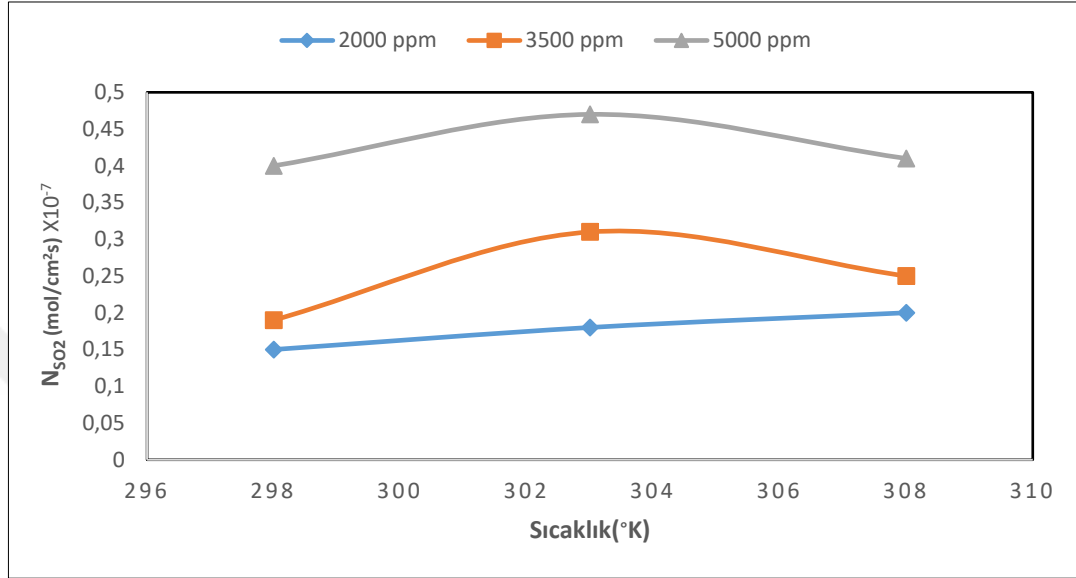
Şekil 4.4. Suyun ve çamurun SO₂ molar akısının sıcaklık ile değişimi (3500 ppm, %0 CO₂)

Süspansiyona ait olan SO₂ molar akısı, sıcaklık artmasıyla azalmıştır. Suya ait olan SO₂ molar akısı önce 303 °K artmış, daha sonra azalmıştır.



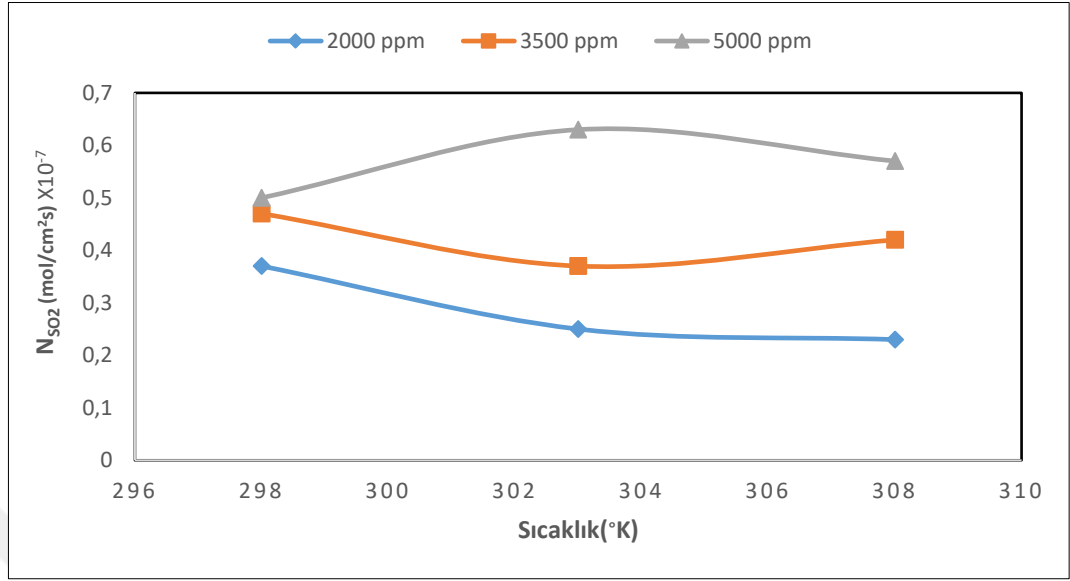
Şekil 4.5. Suyun ve çamurun SO₂ molar akısının sıcaklık ile değişimi (5000 ppm, %0 CO₂)

Süspansiyona ait olan SO₂ molar akısı, sıcaklık artmasıyla artmıştır. Su ait olan SO₂ molar akısı önce 303 °K artmış, daha sonra azalmıştır.



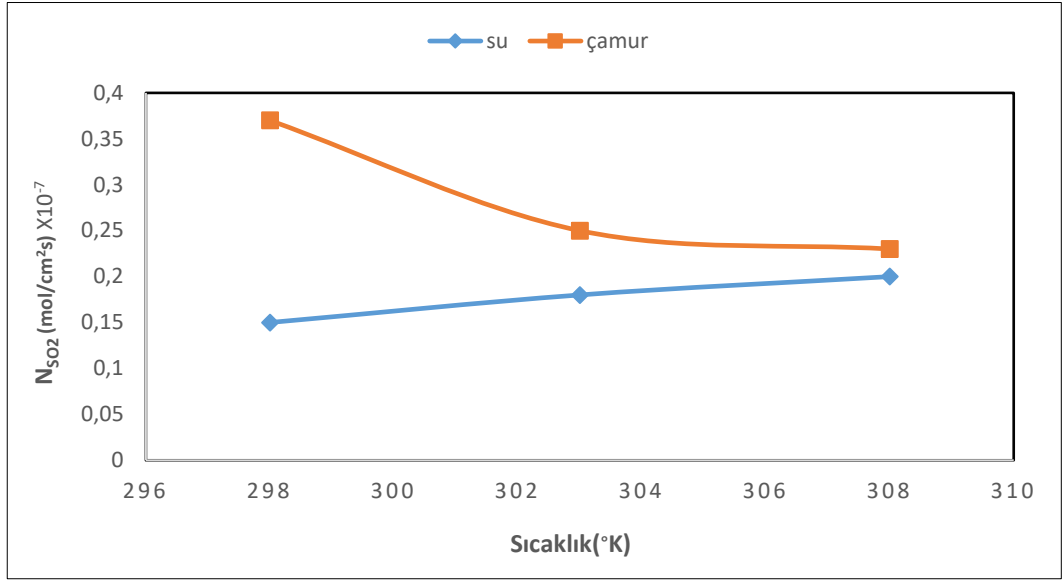
Şekil 4.6. Suyun SO₂ molar akısının sıcaklık ile değişimi (%18 CO₂)

SO₂ molar akısının 2000 ppm, 3500 ppm, 5000 ppm değerleri için sıcaklıkla değişimi incelenmiştir. Değişim sonucunda 2000 ppm SO₂ konsantrasyonu için sıcaklık arttıkça molar akı artmıştır. 3500 ppm ve 5000 ppm SO₂ konsantrasyonu için 303°K kadar artış olduğu belirlenmiş ve sıcaklık artmaya devam ettiğinde molar akı için azalma olmuştur. CO₂ etkisine bakıldığında 2000 ppm SO₂ konsantrasyonu için 308°K artışa neden olmuştur.



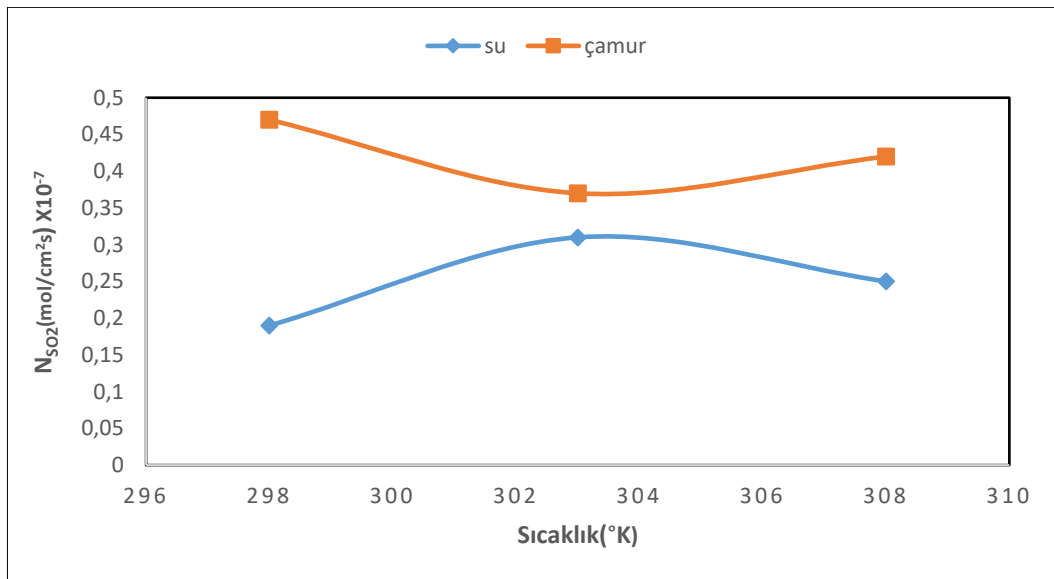
Şekil 4.7. Çamurun SO₂ molar akısının sıcaklık ile değişimi (%18 CO₂)

SO₂ molar akısının 2000 ppm, 3500 ppm, 5000 ppm değerleri için sıcaklıkla değişimi incelenmiştir. Değişim sonucunda 2000 ppm ve 3500 ppm SO₂ konsantrasyonu için sıcaklık artıkça molar akı azalmıştır. 5000 ppm SO₂ konsantrasyonu için 303°K kadar artış olduğu belirlenmiş ve sıcaklık artmaya devam ettiğinde molar akı için azalma olmuştur. CO₂ etkisine bakıldığında 2000 ppm SO₂ konsantrasyonu için 308°K artışa neden olmuştur. 3500 ppm SO₂ konsantrasyonu için sürekli artışa neden olmuştur. 5000 ppm SO₂ konsantrasyonu için 308°K azalışa neden olmuştur.



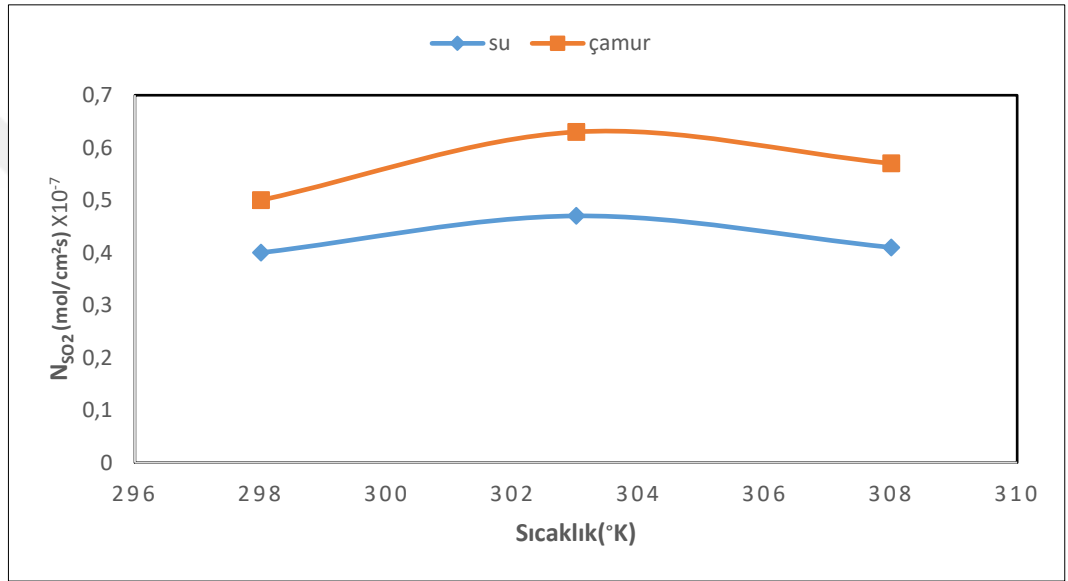
Şekil 4.8. Suyun ve çamurun SO₂ molar akısının sıcaklık ile değişimi (2000 ppm, %18 CO₂)

Süspansiyona ait olan SO₂ molar akısı, sıcaklık artması azalma görülmektedir. Su için de sıcaklık artışı ile artma görülmektedir. CO₂ etkisine bakıldığında 2000 ppm de SO₂ konsantrasyonu süspansiyon için azalışa neden olmuş, su için ise 308°K artışa neden olmuştur.



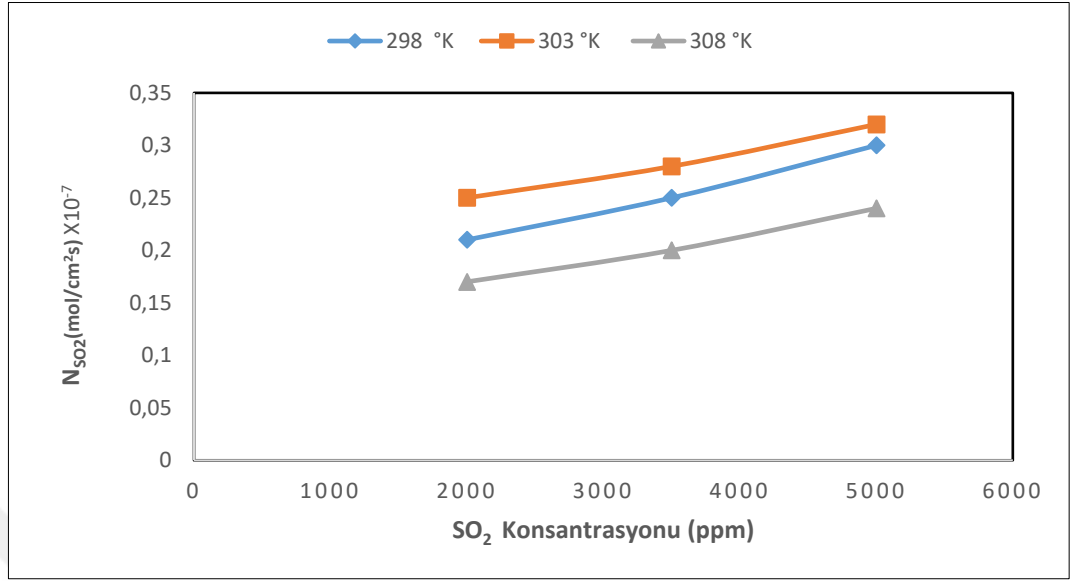
Şekil 4.9. Suyun ve çamurun SO₂ molar akısının sıcaklık ile değişimi (3500 ppm, %18 CO₂)

Süspansiyona ait olan SO_2 molar akısı, sıcaklık artması ile 303°K kadar azalış olduğu belirlenmiş ve sıcaklık artmaya devam ettiğinde molar akı için artma olmuştur. Su için de sıcaklık artışı ile 303°K kadar artış olduğu belirlenmiş ve sıcaklık artmaya devam ettiğinde molar akı için azalma olmuştur. CO_2 etkisine bakıldığında 3500 ppm de SO_2 konsantrasyonu süspansiyon için azalışa neden olmuş, su için ise 308°K artışa neden olmuştur.



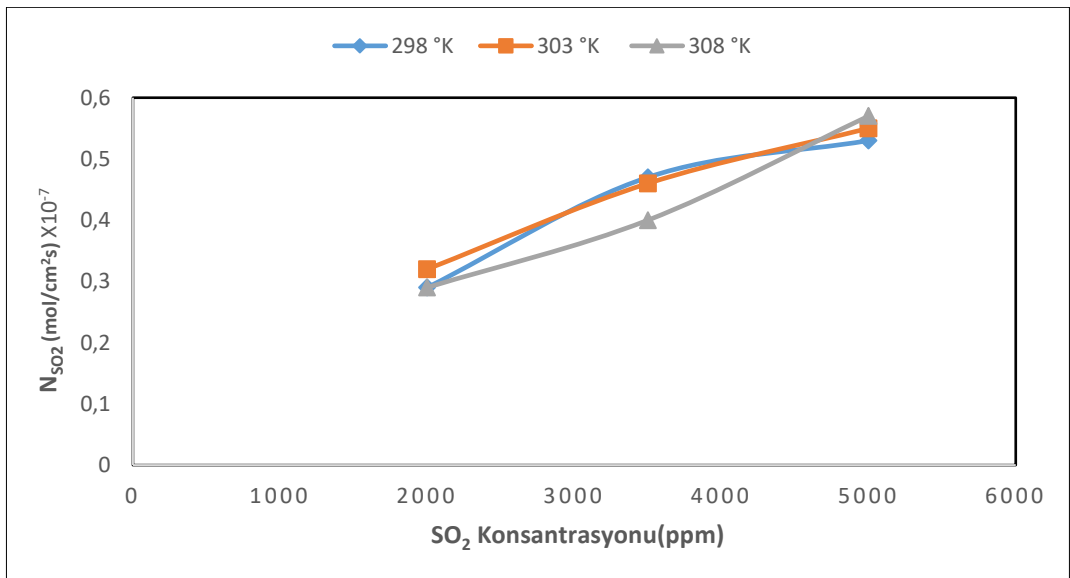
Şekil 4.10. Suyun ve çamurun SO_2 molar akısının sıcaklık ile değişimi (5000 ppm, %18 CO_2)

Süspansiyona ait olan SO_2 molar akısı, sıcaklık artması ile önce 303°K artmış, daha sonra azalmıştır. Su için de benzer durum görülmektedir. CO_2 etkisine bakıldığında 5000 ppm de SO_2 konsantrasyonu için süspansiyonda SO_2 molar akısı 308°K 'de azalmıştır.



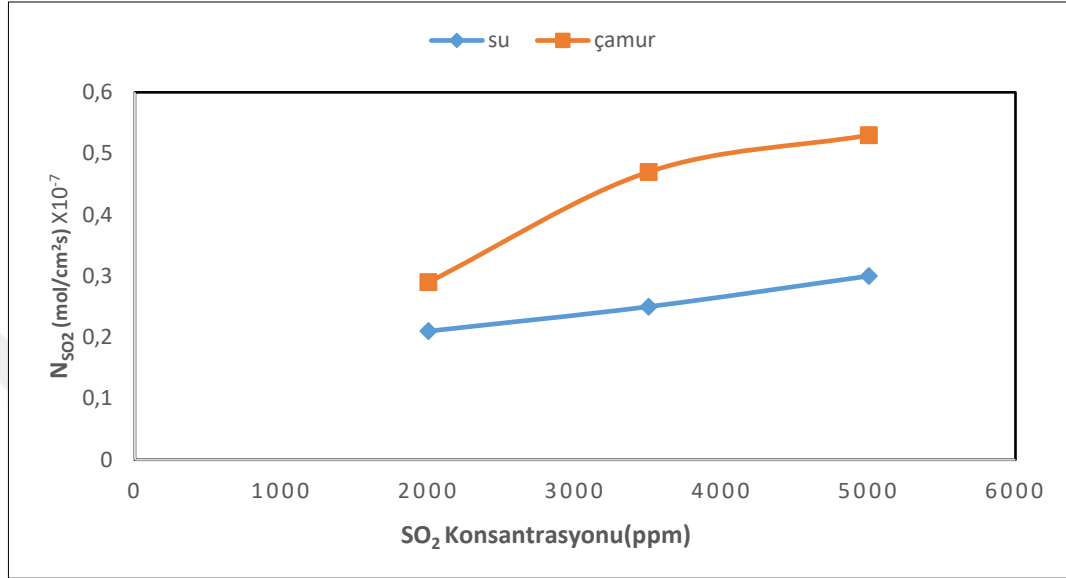
Şekil 4.11. Suyun SO₂ molar akısına SO₂ konsantrasyonun etkisi (%0 CO₂)

Su için olan SO₂ molar akısı 298°K, 303°K, 308 °K’de SO₂ konsantrasyonu artıkça molar akıda artış görülmüştür. 308°K’de molar akı değerinin diğer sıcaklık değerlerinde ki molar akı değerlerine göre daha düşük olduğu belirlenmiştir.



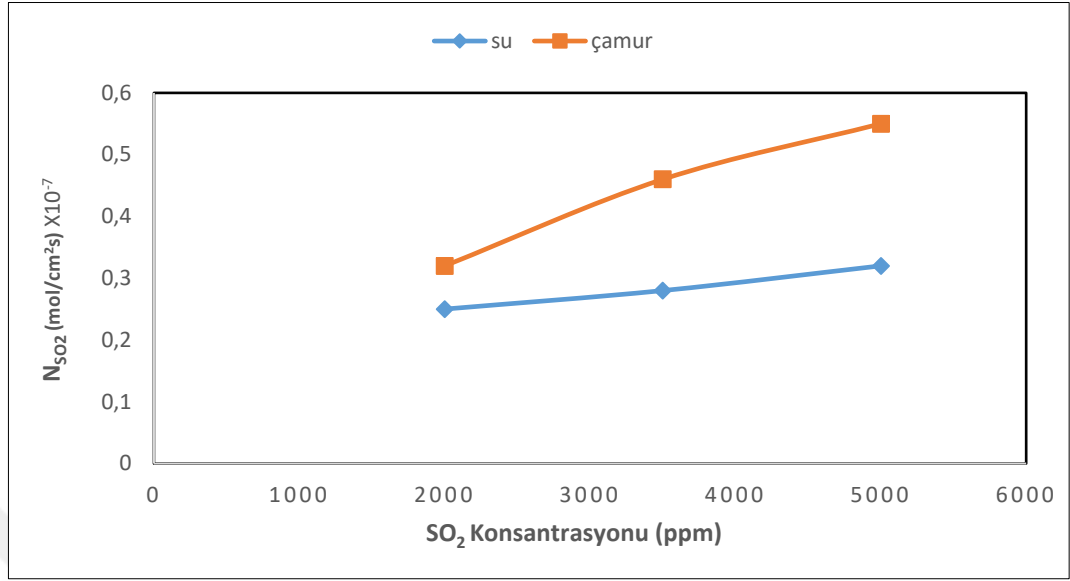
Şekil 4.12. Çamurun SO₂ molar akısına SO₂ konsantrasyonun etkisi (%0 CO₂)

Süspansiyona ait olan SO_2 molar akısı için 298°K , 303°K , 308°K 'de SO_2 konsantrasyonu artıkça molar akıda artış görülmüştür.



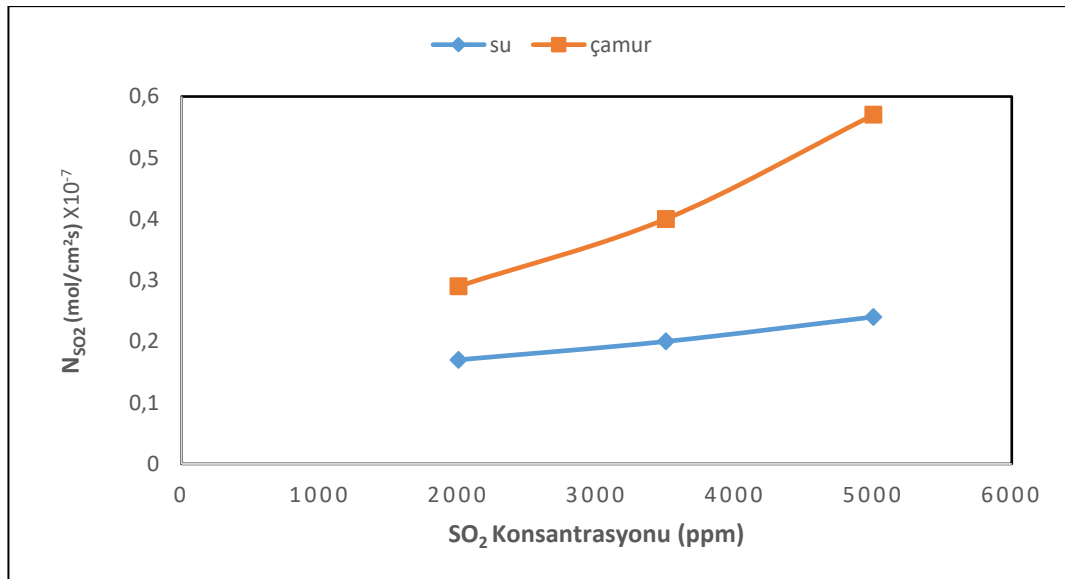
Şekil 4.13. Suyun ve çamurun molar akısının SO_2 konsantrasyonu ile değişimi (298°K , %0 CO_2)

Süspansiyona ait olan SO_2 molar akısı SO_2 konsantrasyonu artıkça molar akıda artış gözlenmiştir. Su içinde benzer durum gözlenmiştir ama süspansiyon için olan artış miktarı daha fazladır.



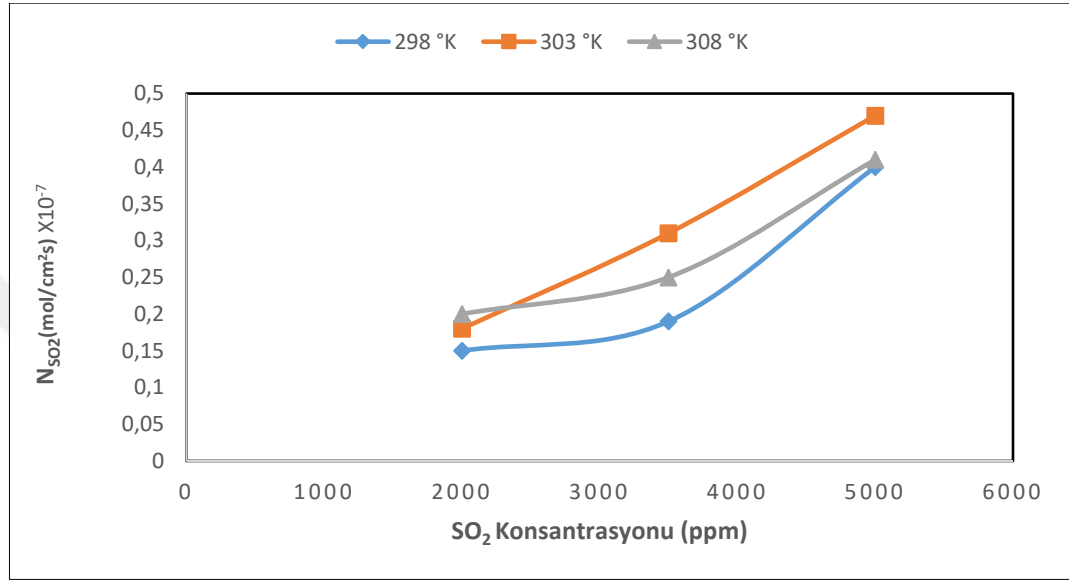
Şekil 4.14. Suyun ve çamurun molar akısının SO₂ konsantrasyonu ile değişimi (303°K, %0 CO₂)

Süspansiyona ait olan SO₂ molar akısı SO₂ konsantrasyonu arttıkça molar akıda artış gözlenmiştir. Su içinde benzer durum gözlenmiştir ama süspansiyon için olan artış miktarı daha fazladır.



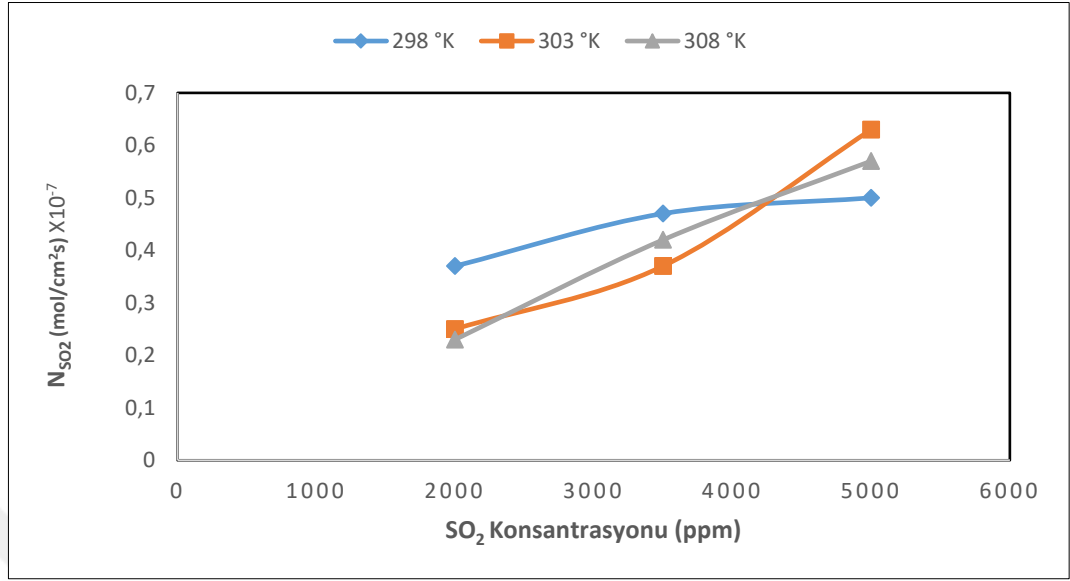
Şekil 4.15. Suyun ve çamurun molar akısının SO₂ konsantrasyonu ile değişimi (308°K, %0 CO₂)

Süspansiyona ait olan SO₂ molar akısı SO₂ konsantrasyonu artıkça molar akıda artış gözlenmiştir. Su içinde benzer durum gözlenmiştir ama süspansiyon için olan artış miktarı daha fazladır.



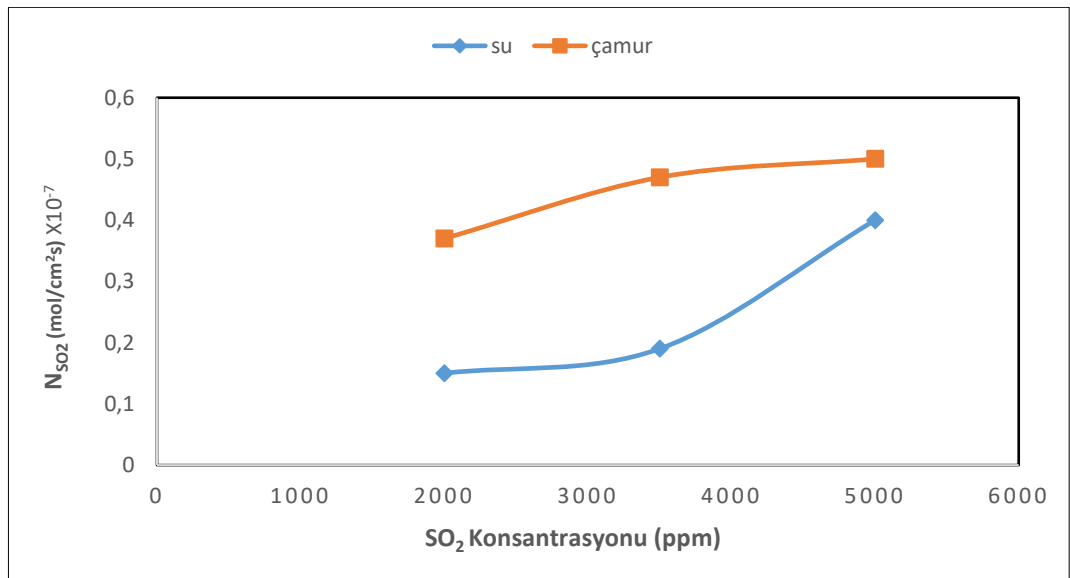
Şekil 4.16. Suyun SO₂ molar akısına SO₂ konsantrasyonunun etkisi (%18 CO₂)

Su için olan SO₂ molar akısı 298°K, 303 °K, 308°K’de SO₂ konsantrasyonu artıkça molar akıda artış görülmüştür. 303°K’de SO₂ konsantrasyonun artması ile en fazla artışın ve yüksek molar akı değerlerine ulaştığı görülmüştür.



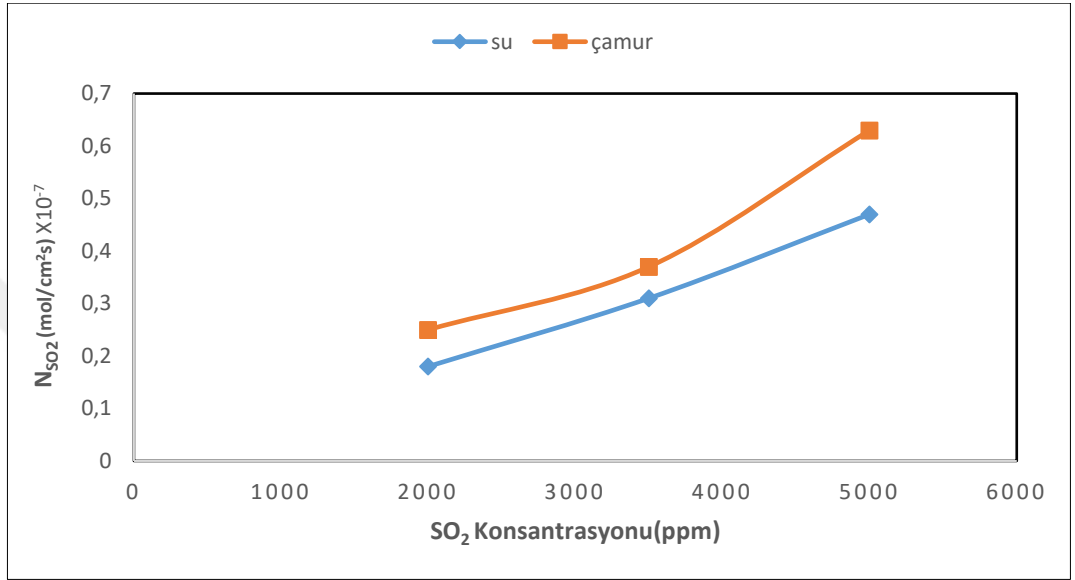
Şekil 4.17. Çamurun SO₂ molar akısına SO₂ konsantrasyonunun etkisi (%18 CO₂)

Su için olan SO₂ molar akısı 298°K, 303°K, 308°K'de SO₂ konsantrasyonu arttıkça molar akıda artış görülmüştür. 303°K'de SO₂ konsantrasyonunun artması ile en fazla artışın ve yüksek molar akı değerlerine ulaşıldığı görülmüştür.



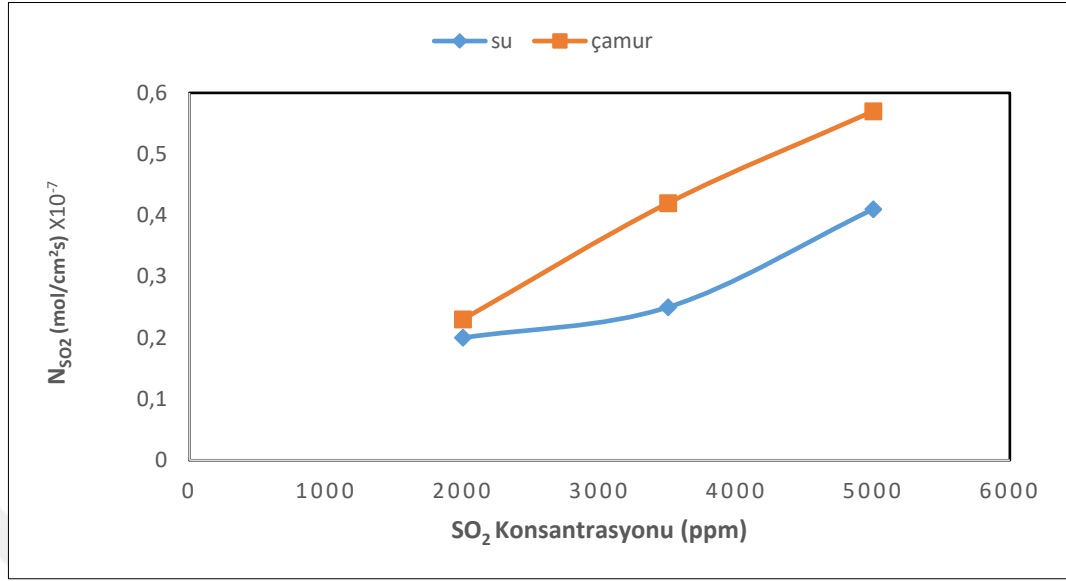
Şekil 4.18. Suyun ve çamurun molar akısının SO₂ konsantrasyonu ile değişimi (298°K, %18 CO₂)

Süspansiyona ait olan SO₂ molar akısı SO₂ konsantrasyonu artıkça molar akıda artış gözlenmiştir. Su içinde benzer durum gözlenmiştir ama süspansiyon için olan artış miktarı daha fazladır.



Şekil 4.19. Suyun ve çamurun molar akısının SO₂ konsantrasyonu ile değişimi (303°K, %18 CO₂)

Süspansiyona ait olan SO₂ molar akısı SO₂ konsantrasyonu artıkça molar akıda artış gözlenmiştir. Su içinde benzer durum gözlenmiştir ama süspansiyon için olan artış miktarı daha fazladır.



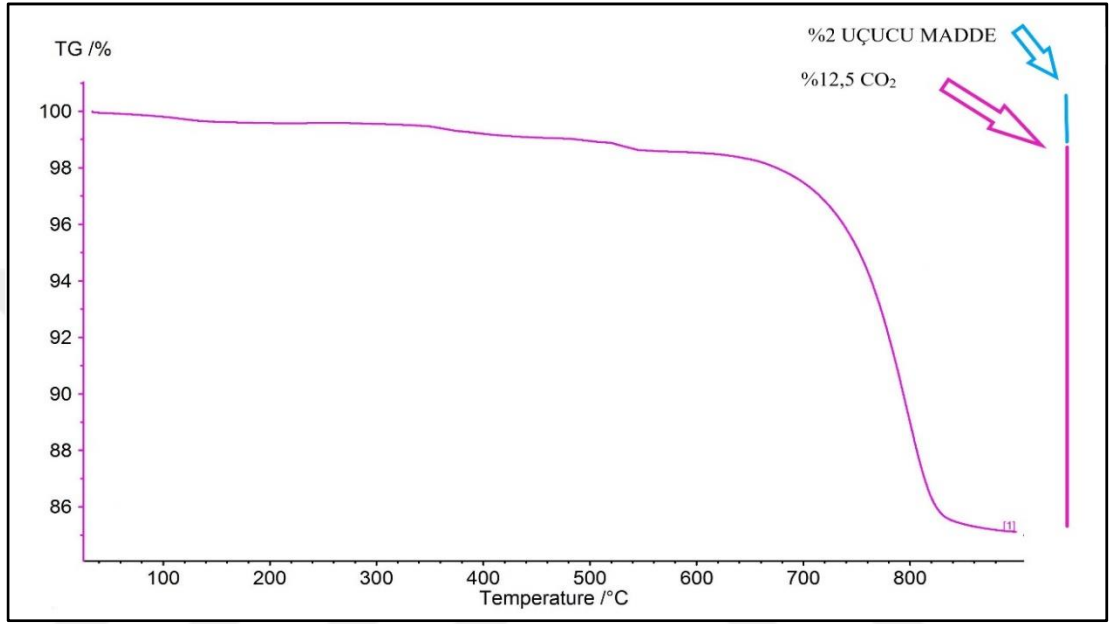
Şekil 4.20. Suyun ve çamurun molar akısının SO₂ konsantrasyonu ile değişimi (308°K, %18 CO₂)

Süspansiyona ait olan SO₂ molar akısı SO₂ konsantrasyonu arttıkça molar akıda artış gözlenmiştir. Su içinde benzer durum gözlenmiştir ama süspansiyon için olan artış miktarı daha fazladır.

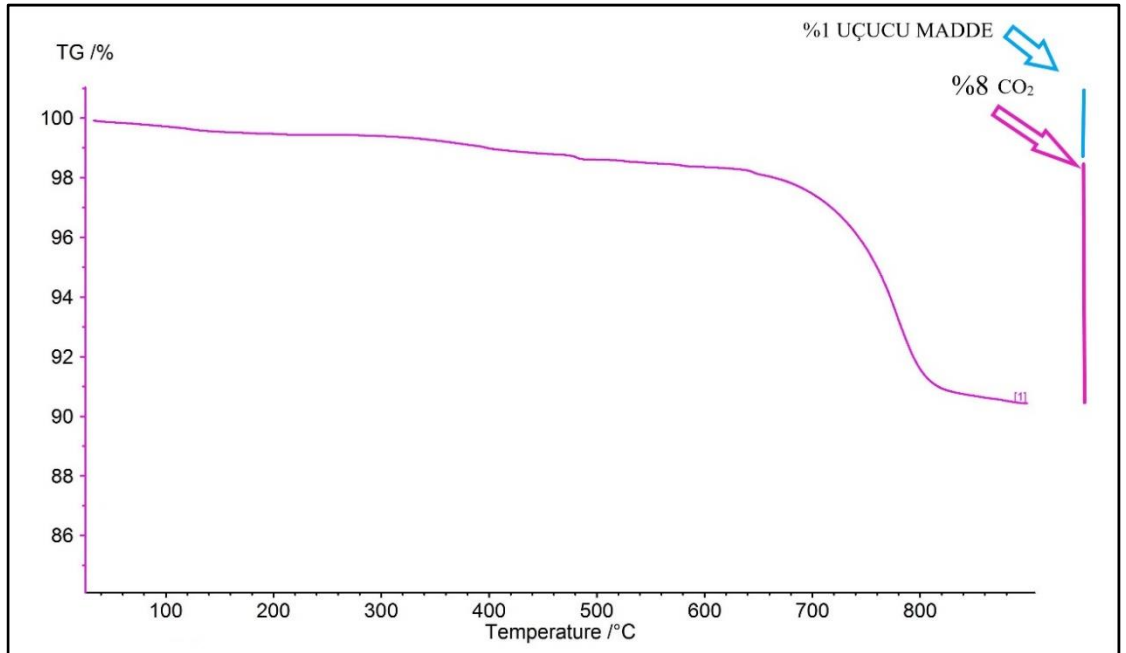
4.3. Yarı Kesikli Sistemde SO₂'nin Fosfat Cevheri Üzerine Etkisi

Üç fazlı reaksiyon sisteminde katı fazın reaksiyon sisteminde katı fazın dönüşümünü incelemek amacıyla sistem kesikli olarak çalıştırılmıştır yani gaz fazı sürekli akış sağlanmış sıvı faz ise reaktöre yüklenip sürekli karıştırma sağlanmıştır. En verimli olan 303°K olarak belirlendiğinden bu sabit sıcaklıkta kesikli sistemde çalışılmıştır. 5000 ppm SO₂ konsantrasyonu akının en yüksek olduğu şartlardır. Buna bağlı olarak deney 190 rpm sıvı karıştırma hızı, 260 rpm gaz karıştırma hızı, 2000 ml/dk gaz debisi, %1 çamur konsantrasyonu, %18 CO₂ konsantrasyonu, 303°K ve 5000 ppm SO₂ konsantrasyonunda deney gerçekleştirilmiştir. Her bir deney için ölçüm SO₂'nin Molar akısı sıfır oluncaya kadar devam etmiştir. Süreler: 500-250 µm için 100 dk, 250-180 µm için 55 dk, 180-63 µm için 36 dk olarak ölçülmüştür.

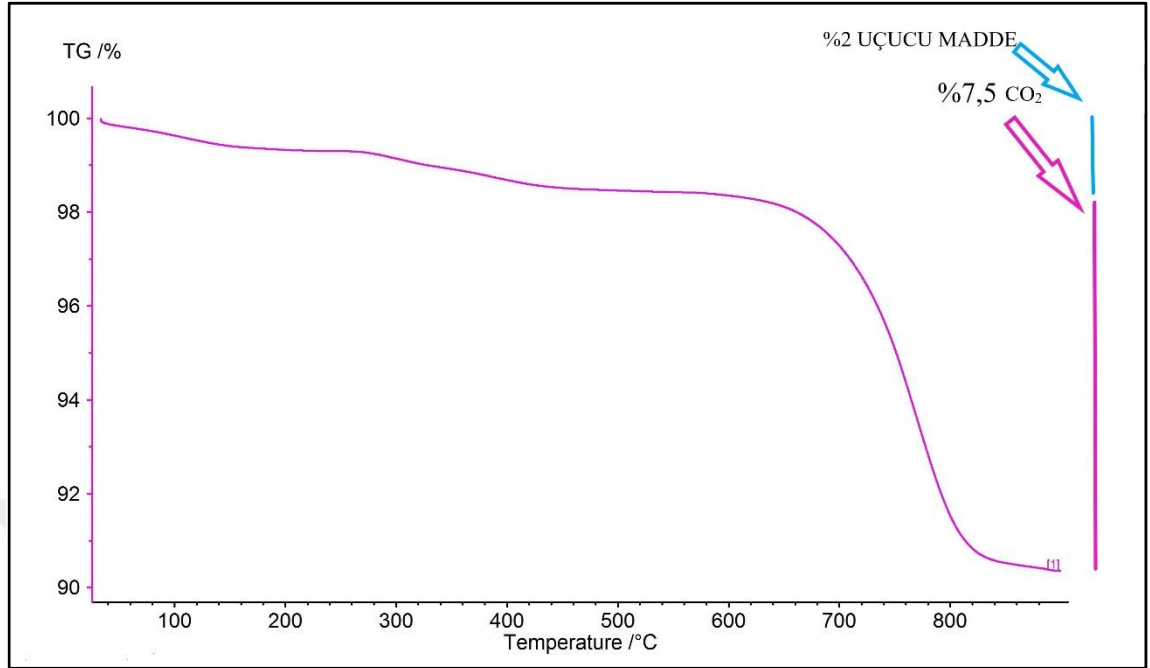
Tanecik boyutlarına göre TG diyagramları Şekil 4.21., Şekil 4.22., Şekil 4.23’de verilmiştir. Şekil 4.24, Şekil 4.25, Şekil 4.26’da bu örneklerin X-Işını Toz Kırınımı Spekturumları verilmiştir.



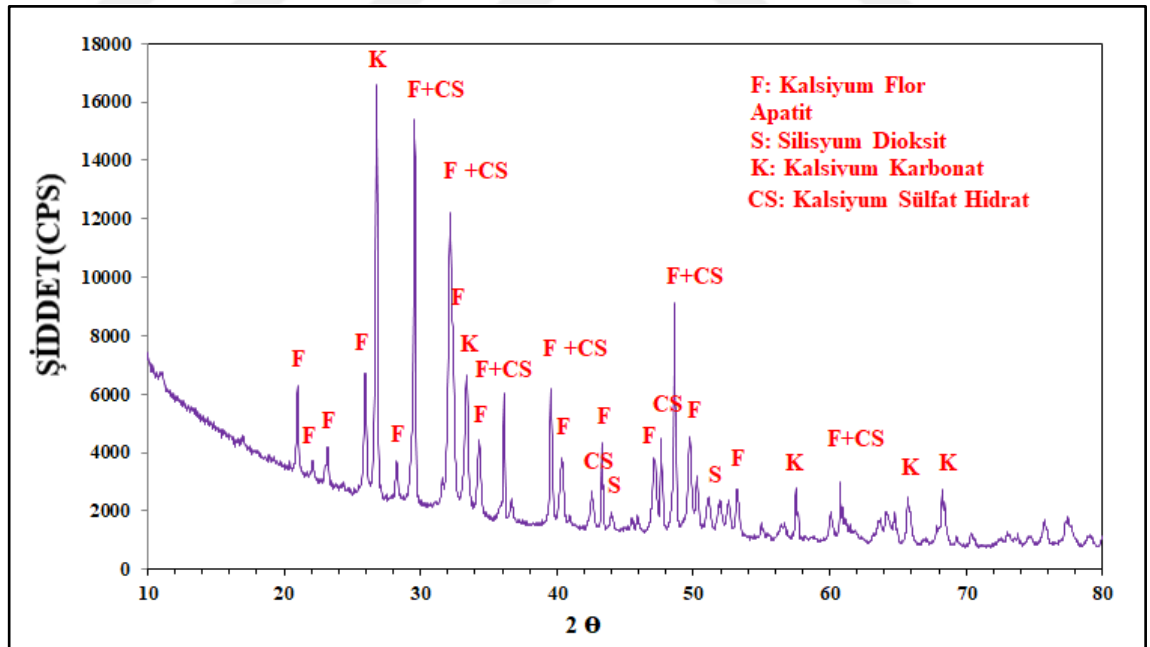
Şekil 4.21. 500-250 µm boyutunda muamele görmüş fosfat cevherinin TG diyagramı



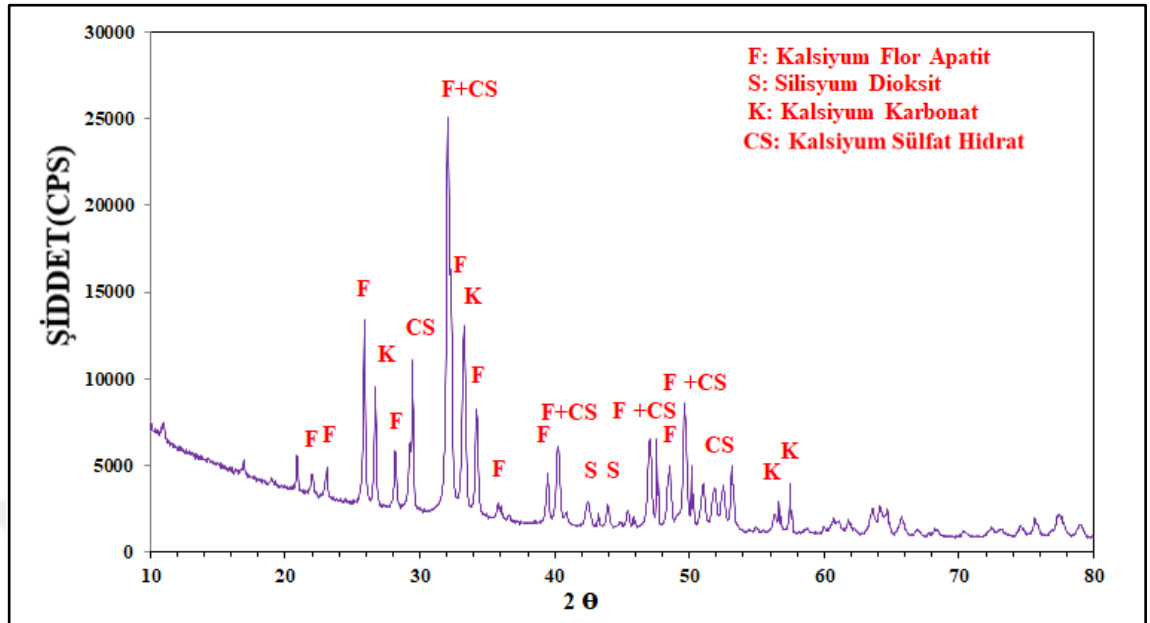
Şekil 4.22. 250-180 µm boyutunda muamele görmüş fosfat cevherinin TG diyagramı



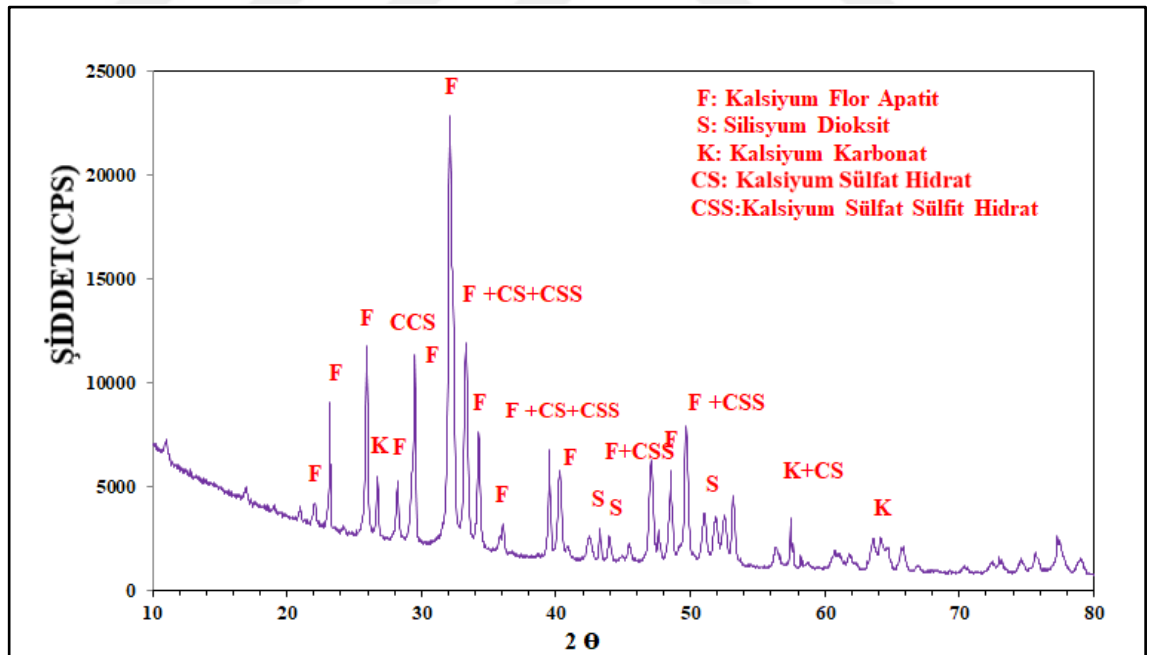
Şekil 4.23. 180-63 μm boyutunda muamele görmüş fosfat cevherinin TG diyagramı



Şekil 4.24. 500-250 μm boyutunda muamele görmüş fosfat cevherinin X-Işını Toz Kırınımı Spekturumu



Şekil 4.25. 250-180 μm boyutunda muamele görmüş fosfat cevherinin X-Işını Toz Kırınımı Spekturumu



Şekil 4.26. 180-63 μm boyutunda muamele görmüş fosfat cevherinin X-Işını Toz Kırınımı Spekturumu

5. TARTIŞMA ve SONUÇ

Ülkemiz termik santrallerinde kullanılan yaş bacagazı desulfurizasyon sistemlerinde kireç taşı kullanılmakta, burada elde edilen ürün depolanmakta ve bu yüzden çoğu zaman yeni çevre problemleri oluşturmaktadır. Diğer taraftan ülkemizde mevcut fosfat cevherleri fazla miktarda kalsiyum karbonat içerdiklerinden dolayı doğrudan gübre üretiminde kullanılmamaktadır.

Fosfat kayasının yaş bacagazı desulfurizasyonunda etkin bir şekilde kullanılması durumunda hem çevresel bir problem (SO_2 emisyonu) çözülmüş olacak, hem de doğrudan gübre sanayisinde kullanabilecek fosfat kaynağı üretilmiş olacaktır.

Sunulan bu çalışmada yerli fosfat kayasının yaş baca gazı desulfurizasyonunda kullanılması için uygun şartların araştırılması amaçlanmıştır.

Yaş bacagazı desulfurizasyonunda bir katı reaktanı içeren sulu süspansiyon ile temasta olan gaz fazının içerdiği gaz reaktan arasındaki kimyasal olaylar üç fazlı reaktörler kapsamında incelenmesi gereklidir. Bu yüzden Levenspiel and Godfrey (1973) tarafından açıklanmış reaktör modeli sistemde kullanılmış, etki eden değişkenlerin birbirinden bağımsız olarak incelenmesi mümkün olmuştur. Bağımsız değişkenlerin etkiledikleri bağımlı değişken olarak SO_2 'nin molar akısı (N_{SO_2}) seçilmiştir.

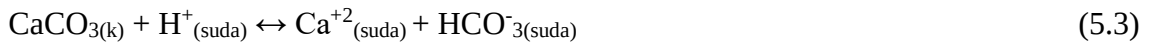
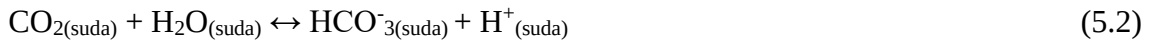
Araştırmaya önce sıvı ve gaz fazlarının reaktör içindeki en uygun akış hızlarının tespiti ile başlandı. SO_2 'nin absorplanması, fazlar arası kütle transferi olayıdır. Fazlar arası kütle transferinde her iki fazda da konsantrasyon gradienti mevcuttur. Bu yüzden reaktantlar her iki fazda da taşınır ve ara yüzey yardımı ile bir fazdan diğerine geçer. Ara yüzeyin hem gaz tarafında hem de sıvı tarafında, aktarıma karşı direnç gösteren çok ince hareketsiz film tabakaları oluşur. Bunlar içinden taşınım, difüzyon yolu ile olur. İlgili fazın film tabakasının dışında, akışkanın hareketliliğinden dolayı ediler yardımı ile madde çok hızlı bir şekilde taşınır. Aktarımın hemen hemen tüm direnci bu film içindedir ve bu;

filmin kalınlığı ile orantılıdır. Akışkanın hareketi arttığında filmin kalınlığı azalır ve taşınım hızlanır (Alpay 2005).

Levenspiel and Godfrey (1973) sıvı karıştırma hızı ve gaz karıştırma hızı için ortak değerler bulunmuş ve bütün araştırma şartlarına bu değerler uygulanmıştır. Bu nedenle optimum bir değerde çalışılması gerektiğini ifade etmektedir.

Kimyasal reaksiyonlu absorpsiyonu inceleyen Long *et al.* (2005) ve Mao *et al.* (2008) tarafından yapılan deneyler sonucunda sıcaklığın molar akıyı belli bir dereceye kadar artırıp daha sonra düşürdüğü belirtilmiştir. Çavuşoğlu (2012) yapmış olduğu çalışmalarda 20°C ile 30°C arasında molar akıda az miktarda artış olduğunu ve 30°C den sonra düşüşe geçtiğini gözlemiştir. Bu durum, Kiil *et al.* (1998) ve Mao *et al.* (2008) tarafından SO₂'nin su içinde çözünürlüğünün, yüksek sıcaklıklarda azalmasına dayandırılmıştır.

CO₂ konsantrasyonunun incelendiği çalışmalarda konsantrasyonun artışı ile her üç sıcaklıkta da SO₂ molar akısının artışı yani sulu süspansiyonda tutulmasının artışı çok belirgindir. Fakat sıcaklığın artışı ile absorpsiyon hızı düşmektedir. Bu da yine sıcaklığın yükselmesi ile gazların çözünürlüklerinin azalması gerçeğine uygundur. Sada *et al.* (1979) yapmış olduğu çalışmada CO₂'nin ortamdaki etkileşimi aşağıdaki reaksiyonlarla açıklamıştır:



CO₂'nin konsantrasyonu SO₂'ye oranla çok büyük olduğundan fazlar arası geçişte de daha hızlı hareket eder, katı yüzeyine daha önce varır ve katı karbonat yüzeyini parçalar. Açığa çıkan ortamda Ca⁺² iyonu serbest hareketine başlar. SO₂ ise;



reaksiyonları sonucu $\text{HSO}^-_{3(suda)}$ ortamda dolaşırken Ca^{2+} ile $\text{CaSO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ yapısını oluştururlar. O yüzden ortamda CO_2 varsa SO_2 reaksiyonu değişecektir.

SO_2 konsantrasyonunun SO_2 molar akısı üzerine etkisinin incelendiği çalışmalarda konsantrasyonun artışı diğer sonuçlarla benzer yürümektedir. Fazlar arası kütle transferinde fazların her birinde ayrı ayrı konsantrasyon azalışı vardır. Fazlar arası yüzeyde hem gaz tarafında, hem de sıvı tarafında hareketsiz çok ince film tabakaları oluşur. Bu film tabakaları içindeki kütle aktarımı difüzyon olayına uygun olarak yürür, film tabakalarının konsantrasyon farkı burada itici güçtür. Kütlenin akışı da konsantrasyonun düştüğü yönde olur. Fazlar arası konsantrasyon farkı arttığında molar akı da artmaktadır.

İlgili fazın film tabakasının dışında, akışkanın hareketliliğinden dolayı ediler (hızlı hareketli moleküler yığınlar) yardımı ile madde çok hızlı bir şekilde taşınır. Aktarımın hemen hemen tüm direnci bu film içindedir ve bu; filmin kalınlığı ile orantılıdır. Akışkanın hareketi arttığında filmin kalınlığı azalır ve taşınım hızlanır (Alpay 2005).

En uygun deney şartları 190 rpm sıvı karıştırma hızı, 260 rpm gaz karıştırma hızı, 2000 ml/dk gaz debisi, %1 çamur konsantrasyonu, %18 CO_2 konsantrasyonu, 303°K ve 5000 ppm SO_2 konsantrasyonu belirlenmiş ve deneyler bu şartlarda gerçekleştirilmiştir.

Bu ölçümler sonucu elde edilen değerler arasında en uygun şartlar seçilmiş ve bu şartlar sıvı fazın akışının olmadığı kesikli sisteme uygulanmıştır. Belirli saat süre sonunda süspansiyon süzölmüş, saf su ile yıkanmış ve kurutulmuştur. Örneğin termo gravimetrik

analizi yapılmıştır. Kullanılan ham cevherin TG diyagramı ile karşılaştırıldığında CaCO_3 'ün bozunmaya başladığı 650°C 'ye kadar olan bölgede hiçbir çok az miktarda değişimin olduğu görülmektedir. 650°C 'den sonra kalsinasyona karşılık gelen ağırlık kaybı ortaya çıkmaktadır. 600°C 'den önceki bölgelerde nem ve organik maddelere buharlaşma ve bozunmalarına ait az miktarda ağırlık kaybı görülmektedir. Bu bölgelerde ki ağırlık kaybı ham ve muamele görmüş örneklerde benzer orandadır.

500-250 μm boyutunda ham cevher ile desülfürizasyon uygulanmış cevherin ağırlık kayıpları arasındaki fark %0,7 değerine, 250-180 μm boyutundan cevher ile desülfürizasyon uygulanmış cevherin ağırlık kayıpları arasındaki fark %1,8 değerine, 180-63 μm boyutunda ham cevher ile desülfürizasyon uygulanmış cevherin ağırlık kayıpları arasındaki fark %2,1 değerine düştüğü gözlemlenmiştir. Bu da 500-250 μm boyutunda ham cevherdeki kalsitin %5,3 oranında azaldığını, 250-180 μm boyutunda ham cevherdeki kalsitin %18,4 oranında azaldığını, 180-63 μm boyutunda ham cevherdeki kalsitin %21,9 oranında azaldığını bir göstergesidir. En fazla CO_2 miktarında kaybı 180-63 μm boyutundaki cevherde olduğu gözlemlenmiştir. Tanecik boyutlarına göre muamele görmüş fosfat cevherinin X-Işını Toz Kırınımı Spekturumuna bakılmıştır. 500-250 μm ve 250-180 μm boyutlarında kalsiyum sülfat hidrat 180-63 μm boyutunda kalsiyum sülfat sülfid hidrat olduğu görülmüştür. Tanecik boyutu küçüldüğünde dış yüzey alanının artması ile diğer büyük taneciklere nazaran daha fazla sülfatlanma olması beklenen durumdur. Fakat elde edilen TG diyagramlarında kalsiyum sülfidin ve kalsiyum sülfatin dehidrasyon, yükseltgenme ve kalsinasyon olaylarına ait hiçbir pik görülmemektedir. İşlem görmüş örnekler ile onların ham cevherlerinin TG diyagramları aynı davranışı sergilemektedir. Bu da bize oluşan sülfid ve sülfat bileşiğinin çok düşük oranda olduğunu göstermektedir. Bu sülfitleme ve sülfatlama reaksiyonunun diğer daha büyük taneciklere oranla küçük tanecikte daha yoğun olarak görülmesi reaksiyonun katı yüzeyinde yürüdüğü belirtisidir. Reaksiyonun ilk önce sülfid ürünü üzerinden başladığı daha sonra ortamdaki oksijen tarafından sülfata yükseltgenmesi sonuçların açıklanmasına uygun bir yorum olarak kabul edilebilir. Fakat reaksiyon veriminin çok düşük olması katının yüzeyinde çok ince bir ürün tabakasının olduğu ve bu tabakanın

reaktif gazlar için geçirimsiz olması yüzünden ürünün zamanla oksitlenip sulfata yükseltgendiği analiz sonuçlarından görülmektedir.

Sonuç olarak Mazıdağı fosfat cevherinin verimli bir bacagazı desulfürizasyon amaçlı kullanım için daha geniş çaplı araştırmalar gerekli olacağını söylememiz gerekiyor.



KAYNAKLAR

- Alpay, E., (2005). Kütle Aktarımı ve Kütle Aktarım  şlemleri.  zmir: Ege Üniversitesi Basımevi.
- Attar, Amir. (1978). 'Chemistry, thermodynamics and kinetics of reactions of sulphur in coal-gas reactions: A review', *Fuel*, 57: 201-12.
- Baykan, A. R. (2004). Türkiye  evre Atlası. Ankara.
- Bayram, H.; Dörtbudak, Z.: Evyapan, F.: Kargın, M.: B lb l, B.: (2006) Hava Kirliliğinin İnsan Sağlığına Etkileri, D nyada,  lkemizde ve B lgemizde Kirliliğı Sorunu. Dicle Tıp Dergisi
- Biswal, K. C. and Roy, G. K., (1982). "Sulphur Dioxide Pollution Control by Wet Scrubbing Methods", Reprinted from the Journal of the Institution of Engineers (India), 62, 120-126,.
- Boyabat, N. (1994). Değişik Gaz Atmosferinde Pirit Mineralinin Termal Bozunma Kinetiğı. Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Erzurum.
- BREFs, (2006). Reference document on best available techniques for large combustion plants. European Commission.
- Byrd, J. R., Anderson, K. D., Tomilnson, S. V. and Torstrick, R. L., 1981. Definitive SO_x Control Process Evaluations; Aqueous Carbonate and Wellman-Lord (Acid, Allied Chemical and Resox), FGD Technologies. EPA-600/7-81-099, Washington, 320.
-  avuőoėlu, H. (2012). *Mardin-Mazıdağı Fosfat Kayasının Yaş Baca Gazı Des lf rizasyonda Kullanımının  ncelenmesi*. Erzurum: Fen Bilimleri Enstitüsü.
-  avuőoėlu, H., Gülaboğlu, M. (2013)  ., Baskıda. Yaş Baca Gazı Desülfürizasyon Yöntemleri. Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimler Dergisi.
- Davutoğlu, C., (2008). Termik Santral Baca Gazı Arıtma Tesisi Kaynaklı Koag lasyon  amurunda Flor r Giderimi. Y. Lisans Tezi,  ukurova  niv., Adana
- Elliott, M.A., Yohe, G.R., (1981), Coal Industry and Coal Research and Development in Perspective, Chemistry of Coal Utilization, Wiley, New York
- EPA (Environmental Protection Agency), (1981). "Flue Gas Desulfurization" Control Techniques for Sulfur Oxide Emissions from Stationary Sources, EPA 450/3-81-004, North Carolina, 570.
- Frank, A., Wolfgang, B., (1984). NO_x-Abscheidung aus Abgasen, Brennst.-Warme-Kraft, 36, 235-236.
- Furman, N.H., (1963). Standart Methods of Chemical Analysis. D. Van. Nostrand Company, 6th ed., New Jersey, p. 798-865.
- Gülensoy, H., (1984). Kompleksometrinin Esasları ve Kompleksometrik Titrasyonlar, Fatih Yayınevi,  stanbul, 5153, s. 109–154.
- Güler,  . and Z.  obanoėlu (1997). "Toprak kirliliğı." TC Sağlık Bakanlığı  evre Sağlığı Temel Kaynak Dizisi 40.
- Harris, D. (2015). Ankara: Palme Yayıncılık.
- Heiting, B., (1984) Abscheidung von NO_x und SO₂ aus Rauchgasen BKW Bd 36, 409 419.

- Kavak, K., (2005); Dünyada ve Türkiye’de Enerji Verimliliği ve Türk Sanayiinde Enerji Verimliliğinin incelenmesi. Devlet Planlama Teşkilatı Uzmanlık Tezi, Yayın No: DPT. 2689.
- Kiil, S., Michelsen, M. L., Dam-Johansen, K., 1998. Experimental Investigation and Modeling of a Wet Flue Gas Desulphurization Pilot Plant. *Industrial and Engineerin Chemistry Research*, 37, 2792-2806.
- Kohl, A. and Nielsen, R. (1997)., “Gas Purification”, Gulf Publishing Company, Houston, Texas, 469-603,
- Levenspiel, O., Godfrey, J. H., (1973). A Dradientless Contactor for Experimental Study of Interphase Mass Transfer with/without Reaction. *Chemical Engineering Science*, 29, 1723-1730.
- Long, X., Xiao W. and Yuan, W., (2005). Kinetics of Gas-Liquid Reaction between NO and Co(en)₃⁺³. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44, 4200-4205.
- Lu, S., Ma, Y., Zhu, C., & Shen, S. (2007). The enhancement of CO₂ chemical absorption by K₂CO₃ aqueous solution in the presence of activated carbon particles. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 0 842-846.
- Madenburg, R. S. and Kurey, R. A. (1978). “Citrate Process Demonstration Plant” Proceeding; Symposium on Flue Gas Desulfurization, EPA-600/7-78-058b, Vol.2, Washington, 1042.
- Mao, Y. P., Bi, W., Long, X. L., Xiao, W. D., Li, W., Yuan, W. K., (2008). Kinetics for the Simultaneous Absorption of Nitric Oxide and Sulfur Dioxide with the Hexamminecobalt Solution. *Separation Purification Technology*, 62, 183-191.
- Özer, A. (1996). Fosfat Kayası ile Bacagazı Desülfürizasyonu. Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum
- Özer, A. K., (2002). The Characteristics of Phosphate Rock for Upgrading in a Fluidized Bed. *Advanced Powder Technol.*, 14 (1), 33-42.
- Ramachandran, P.A. and Sharma, M. M.,(1969). Absorption with Fas Reaction in a Slurry Containing Sparingly Soluble Fine Particles. *Chemical Enginerring Science*, 24, 1681-1689.
- Sada, E., Kumazawa, H., Butt, M. A., (1979)a. Single and Simultaneous Absorption of Lean SO₂ and NO₂ into Aqueous Slurries of Ca(OH)₂ or Mg(OH)₂ Particles. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 12 (2) 111-117.
- Sada, E., Kumazawa, H., Butt, M. A., (1980). Absorption of Sulfur Dioxide in Aqueous Slurries of Sparingly Soluble Fine Particles. *The Chemical Engineering Journal*, 18, 131-138.
- Sada, E., Kumazawa, H., Hoshino, T., (1979)b. Absorption of Lean SO₂ in Aqueous Solutions of Na₂CO₃ and Desorption of CO₂. *The Chemical Engineering Journal*, 18, 125-130
- Shapiro, E. and Ellison, W. 1984). “The SULF-X Process”, Proceeding; Eighth Symposium on Flue Gas Desulfurization, EPRI CS-3706, Vol.2, Washington,, 129.
- Sınırkaya, M. (2008). Mardin Mazıdağı Fosfat Kayası ile Baca Gazı Desülfürizasyonunda Elde Elde Edilen Ürünün Zenginleştirilmesi ve Sülfürik Asitte Çözünürlüğünün İncelenmesi Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum
- Toros, H. (2000). İstanbul'da Asit Yağışları Kaynakları ve Etkileri. İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

- Türkiye Çevre Atlası, (2004). T.C. Çevre ve Orman Bakanlığı ÇED ve Planlama Genel Müdürlüğü, Ankara.
- Uchida, S. and Wen, C. Y, (1977). Rate of Gas Absorption into a Slurry Accompanied by Instantaneous Reaction. Chemical Engineering Science, 32, 1277-1281.
- Yamamichi, Y. and Nagao, J. (1976).“The Dow’s Basic Aluminum Sulfate-Gypsum Flue Gas Desulfurization Process”, Proceeding; Symposium on Flue Gas Desulfurization, EPA-600/2-76-136b, Vol.2, New Orleans,, 1016.



ÖZGEÇMİŞ

1992 yılında Erzurum’da doğdu. İlk ve orta eğitimini Erzurum’da tamamladı. Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümünü kazandı. 2016 yılında Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümünden, 2017 yılında Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Elektrik-Elektronik Mühendisliği Bölümünden mezun oldu. 2016 yılında Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde Kimya Mühendisliği Anabilim dalında yüksek lisans programına kabul edildi.