

## YAŞ YIKAMA SİSTEMLERİNDE DENİZ SUYU İLE SO<sub>2</sub> TUTULMASINDA MAGNEZYUMUN ETKİNLİĞİ

Doğa ALEVER, Hakan EKİNCİ, Ünsal GİDERÖZ,  
Ö. Murat DOĞAN, B. Zühtü UYSAL\*

Gazi Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Maltepe, 06570 Ankara

### ÖZET

Baca gazı desülfürizasyon sistemlerinden yaş yıkama tekniğinde deniz suyu kullanımının önemli bir potansiyele sahip olduğu bilinmektedir. Deniz suyunu oluşturan bileşenlerden etkin olanların belirlenmesi çalışmasında magnezyumun önemi anlaşıldığından, yıkama çözeltilisindeki magnezyumun tekrar kullanımını sağlayacak incelemeler yapılmıştır. Deneysel çalışmalar 1 m yüksekliğinde ve 10 x 10 cm kare kesitli bir kabarcıklı kolonda yapılmıştır.

Deniz suyunu adım adım benzetim çalışmasında, suya sırasıyla NaCl, MgCl<sub>2</sub> ve Ca(OH)<sub>2</sub> eklenmiştir ve çözeltilinin SO<sub>2</sub>'yi tutma verimliliğinin arttığı gözlenmiştir. Çözeltilinin pH değişimi ölçülmüş ve magnezyumun etkinliğini geri kazanabilmek için kireç ekleme zamanı belirlenmiştir. Çözeltilinin pH değeri 10 ile 3 arasında değiştiğinde, SO<sub>2</sub> tutma verimliliği %100 ile %70 arasında değişmiştir. Ayrıca, çözeltide oluşan reaksiyonlar da dikkate alınarak, çözeltiye göre kesikli çalışan bir sistemde bileşenlerin çözeltideki konsantrasyonlarının zamanla değişimi teorik olarak da irdelenmiş ve buna göre hesaplanan pH değerleri deneysel değişimle karşılaştırılmıştır.

**Anahtar Kelimeler :** Baca Gazı Desülfürizasyonu, Deniz Suyu, Yaş Yıkama, Magnezyum

### ABSTRACT

It is known that seawater can be used for the removal of sulphur dioxide from flue gases using wet scrubbing technique. Magnesium has a significant role in seawater scrubbing. In this work, possibility of reusing magnesium was investigated. Experiments were carried out in a bubbling column of 1 m height and with a 10x10 cm cross section.

In the simulation of the seawater, NaCl, MgCl<sub>2</sub> and Ca(OH)<sub>2</sub> were added to water in sequence and it was observed that the SO<sub>2</sub> absorption efficiency increased, respectively. The change in pH of the solution was measured continuously and the lime addition time was determined accordingly. A change in pH of the solution from 10 to 3 resulted in the change in sulphur dioxide removal efficiency from 100 to 70 percent. In addition, considering the kinetics of the reactions occurring in the solution, concentrations of all the species involved and pH value of the solution were calculated theoretically and compared with the experimental results.

**Keywords :** Flue Gas Desulphurization, Seawater, Scrubbing, Magnesium

\* [bzuysal@gazi.edu.tr](mailto:bzuysal@gazi.edu.tr)

## GİRİŞ

Ülkemizin içinde bulunduğu şartları göz önüne alarak düşündüğümüzde enerji ihtiyacımızı karşılamak üzere kullandığımız yakıtların hemen hemen hepsinin yüksek oranda kükürt içerdiği görülmektedir. Bir yükseltgenme olayı olan yanma esnasında kükürt, kükürt dioksit dönüşmektedir. Gerek hava kirliliği gerekse ekolojik dengeye olan zararlarından dolayı, oluşan bu kükürt dioksitin atmosfere karışmadan tutulması en etkin hava kirliliği kontrol yöntemidir.

Yanma öncesi, yanma sırasında ve yanma sonrasında olmak üzere çeşitli tekniklerle kükürdü tutmak mümkündür (Parker, 1978). Bu çalışmada, yanma sonrası proseslerden olan yaş yıkama sistemlerinde deniz suyu ile SO<sub>2</sub> tutulmasında magnezyumun etkinliği araştırılmıştır.

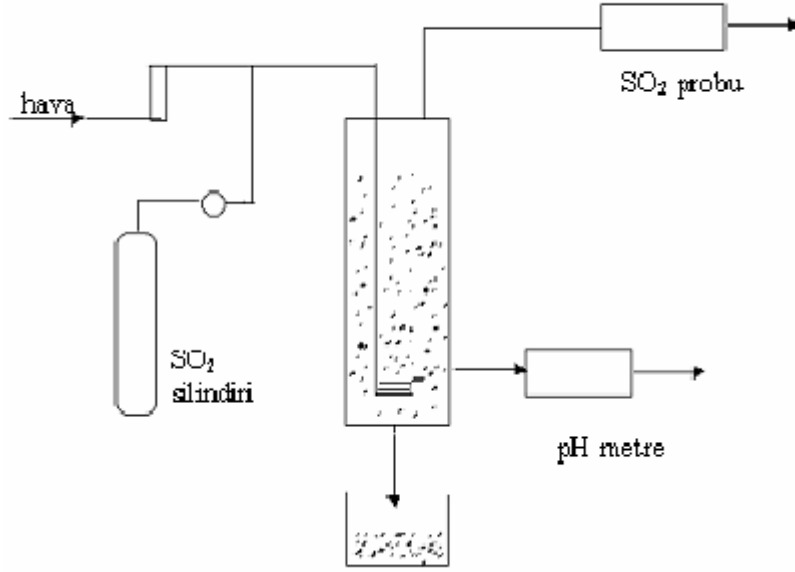
Yaş yıkama sistemlerinde CaO/CaCO<sub>3</sub>, MgO/MgCO<sub>3</sub>, NaOH, NH<sub>3</sub>/NH<sub>4</sub>OH bileşiklerinin ve organik maddelerin kullanıldığı değişik prosesler yer almaktadır ([http://yosemite.epa.gov/...](http://yosemite.epa.gov/)). Burada verilen kimyasallara alternatif bir öneri de baca gazı içindeki kükürt dioksitin tutulması için deniz suyundan yararlanılarak kurulan sistemlerdir. Deniz suyu ve kireç kullanılan bu tür proseslerin en büyük avantajları yüksek tutma etkinliğine sahip olmaları ve kullanılan çözeltilerin tekrar denize verilmesinde hiç bir sakıncanın bulunmamasıdır. Bu işlem sonucunda oluşan çözeltilerin içerdiği maddeler, deniz suyunda doğal olarak mevcut olduğundan, denizin biyolojik dengesinde bozulmaya neden olmaz (Abrams vd., 1988). Bu çalışmada ilk olarak deniz suyunda bulunan bileşenlerin etkinliğini gözleyebilmek üzere suya NaCl, MgCl<sub>2</sub> ve Ca(OH)<sub>2</sub> eklenmesiyle, çözeltilerin SO<sub>2</sub>'yi tutma verimliliği incelenmiştir. Ayrıca, magnezyumun etkinliği farkedilerek çözelti içindeki magnezyumun tekrar kullanılması için sağlanması gerekli şartlar araştırılmıştır.

## MATERYAL VE METOD

Deney düzeneği sıvı faz için kesikli, gaz faz için ise sürekli çalışan basit bir sistem olarak tasarlanmıştır (Şekil 1). Kükürt dioksit gazı hava ile sisteme taşınmakta ve 10x10x100 cm boyutlarındaki kabarcıklı kolonda bulunan çözelti içinden geçerek sistemi terketmektedir.

Çalışmanın ilk kısmında saf su ile deneyler yapılmıştır. Sistemden SO<sub>2</sub> ve hava karışımı geçirilerek kolon çıkışına yerleştirilen Madur G20 SO<sub>2</sub> analiz cihazı kullanılarak çözelti içinde tutulamayan SO<sub>2</sub> miktarı belirlenmiştir. Sistemdeki pH değişimi ise WPA CD-390 dijital pH metre kullanılarak ölçülmüştür. Daha sonra çeşme suyunu deniz suyuna adım adım benzetim çalışmasında, suya sırasıyla NaCl, MgCl<sub>2</sub> ve Ca(OH)<sub>2</sub> eklenerek SO<sub>2</sub> tutulma veriminin analiz edilmesi amaçlanmıştır. Kükürt dioksit tutulmasında Mg'un etkinliği gözlenmiştir.

İkinci kısımda ise kolon Mg(OH)<sub>2</sub> çözeltisi ile doldurularak deneyler tekrarlanmıştır. pH değişimi ölçülerek sistem kontrol altında tutulmuştur. Çözelti yeterince SO<sub>2</sub> absorpladığında, sistemi rejenere etmek üzere kolona Ca(OH)<sub>2</sub> eklenmiştir. Çalışmalarda kullanılan sistem aşağıdaki şekilde görülmektedir.



Şekil1: Deney düzeneği

## SONUÇLAR

### SO<sub>2</sub>'nin Saf Su İçerisinde Absorplanması Sırasında Gerçekleşen Basamaklar

Yaş sistemlerde kükürt dioksitin tutulması çalışmalarında ilk olarak gaz halindeki SO<sub>2</sub>'nin sıvı faza geçmesi (fiziksel absorpsiyon) aşağıdaki gibi ifade edilir;



Sıvı içerisindeki SO<sub>2</sub>'nin denge konsantrasyonu olan  $y_{SO_2}$  gaz fazı konsantrasyonundan hesaplanabilir.

$$\left[ SO_{2(sıvı)} \right] = \frac{y_{SO_2} \cdot P_T}{H_{SO_2} \cdot a_{SO_2}} \quad (2)$$

Henry sabiti, belirli şartlar altında gaz-sıvı sistemlerinin denge çözünürlüğünü karakterize etmek amacıyla kullanılır.

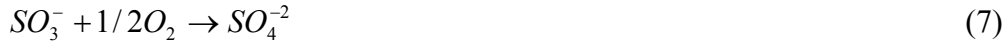
$$p = H \cdot x \quad (3)$$

Hesaplamalar yapılırken Henry sabitinin değerinin sıcaklığa bağlı olarak değişim gösterdiği dikkate alınmıştır. Aktivite katsayılarının değeri ise sistemde yer alan bileşenlerin konsantrasyonlarına bağlı olarak Deby - Hückel (Sandler, 1999) denklemi kullanılarak ve başlangıç değerleri 1 alınarak başlanan iterasyon ile MS Excel programı yazılıp zamana bağlı

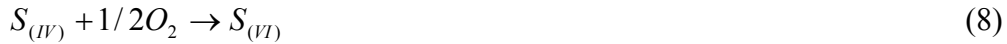
olarak değişen konsantrasyonlara göre hesaplanmıştır. Sıvı içerisinde geçen SO<sub>2</sub>'nin aşağıdaki reaksiyon denklemlerine göre iyonlaştığı gözönüne alınmıştır.



Absorplanacak SO<sub>2</sub>, hava ile birlikte sisteme taşınarak kolondan geçirilmekte ve hava ile birlikte sisteme giren O<sub>2</sub>, sistemdeki HSO<sub>3</sub><sup>-</sup> ve SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>'nin aşağıdaki reaksiyonlar ile oksitlenerek sülfat ve bisülfata dönüşmesine neden olur.



Oksidasyon reaksiyonu için genel bir kanı bulunmamasına rağmen, Beike'ye (1975) göre yalnız bir reaktant türü vardır (SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) ve bu da 5. reaksiyon ile gerçekleşmektedir. Buna karşılık Kumar vd. (1996) düşük pH değerlerinde 4. reaksiyonun daha baskın olduğunu ileri sürmüştür. Ermakov vd. (1997) ise oksidasyon için 4. ve 5. reaksiyonların birlikte düşünülmesi gerektiğini göstermiştir. Buradan hareketle oksidasyon reaksiyonu için genel olarak aşağıdaki denklem yazılabilir:



Vidal ve Oliero (2001), yıkama sırasında meydana gelen oksidasyonun pH aralığı üzerine yaptığı çalışmalarda, pH 2 ile 6 aralığında oksidasyon oranının oksijen konsantrasyonundan bağımsız ve S<sub>(IV)</sub> ile direkt orantılı olduğunu belirlemiştir. Bu reaksiyonun hız ifadesi ve kinetik hız sabiti aşağıdaki şekilde ifade edilmiştir..

$$r_{S(IV)} = k_{S(IV)} \cdot [S_{(IV)}] \quad (9)$$

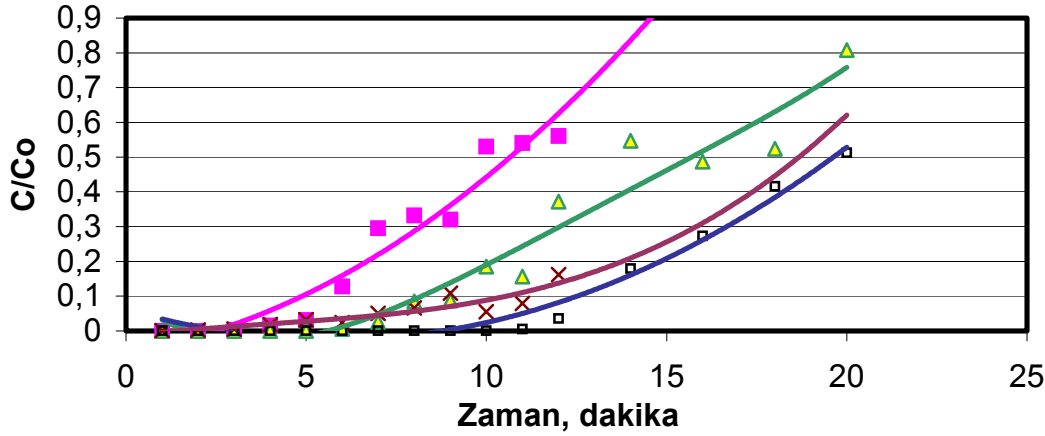
$$k_{S(IV)} = 1,16 \times 10^{-6} [H^+]^{-0,69} \quad (10)$$

Ayrıca Vidal ve Oliero (2001) yaptıkları çalışmada, pH'nın 6 olduğu zaman deneysel çalışmalar yapmış ve k<sub>S(IV)</sub>'nin 10 ile 30 derece arasındaki sıcaklığa bağımlılığı incelemiştir. Reaksiyonun aktivasyon enerjisi 29,9 kJ mol<sup>-1</sup> ve frekans faktörünü 2081,8 s<sup>-1</sup> olarak elde edilmiştir. Sıcaklığın ve basıncın, k<sub>S(IV)</sub> üzerine etkisini gösteren ifade de aşağıdaki şekilde geliştirilmiştir.

$$\ln k_{S(IV)} = 1,59 \cdot pH - \frac{29900}{R.T} - 1,6 \quad (11)$$

Burada gaz sabiti R, 8,3143 kJ kmol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> olarak alınmıştır. HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> ve H<sub>2</sub>O iyonlaşması ise aşağıdaki gibi verilebilir.





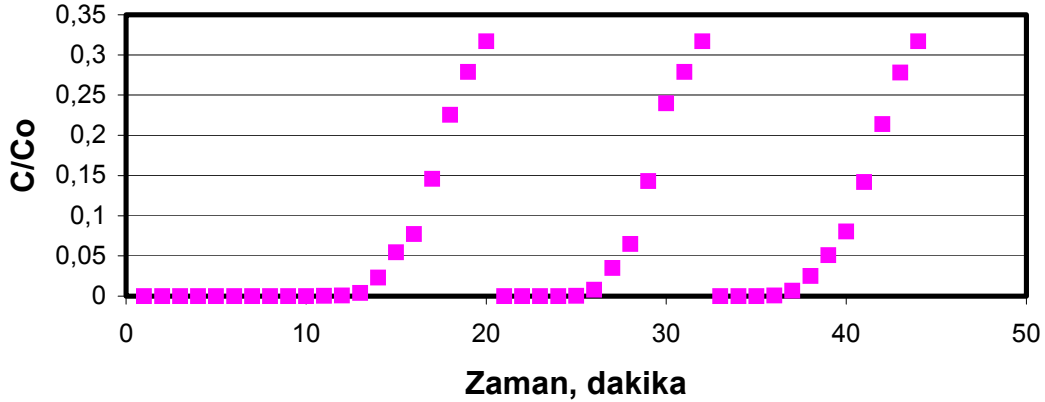
Şekil 2: Deniz suyu benzetim çalışması için kükürt dioksit tutulma verimi

Şekil 2’de SO<sub>2</sub>’nin çözelti içerisinde tutulmasında, saf sudan hareketle deniz suyu benzetim çalışmalarında, magnezyumun önemli bir kükürt tutma kapasitesine sahip olduğu görülmüştür. Kükürt dioksit saf suda en düşük tutulma verimine sahip olduğu Şekil 2’de açıkça görülmektedir. Daha sonra suya NaCl, MgCl<sub>2</sub> ve Ca(OH)<sub>2</sub> eklenerek yapılan deneyler sonucunda en iyi kükürt dioksit tutma veriminin su+NaCl+MgCl<sub>2</sub>+Ca(OH)<sub>2</sub> karışımında elde edilmiştir (Şekil 2).

### SO<sub>2</sub>’nin Mg(OH)<sub>2</sub> Çözeltisi Tarafından Absorplanması

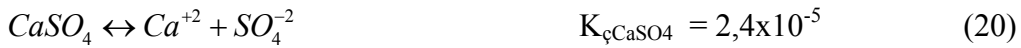
Çalışmanın ilk kısmında elde edilen veriler ışığında, magnezyumun oldukça etkili olduğu görülmüştür ve buradan hareketle Mg(OH)<sub>2</sub> çözeltisinin kullanıldığı durumun biraz daha detaylı incelenmesi kararlaştırılmıştır. Bu tür bir sistemde meydana gelen reaksiyonlar ise aşağıdaki gibi verilebilir:





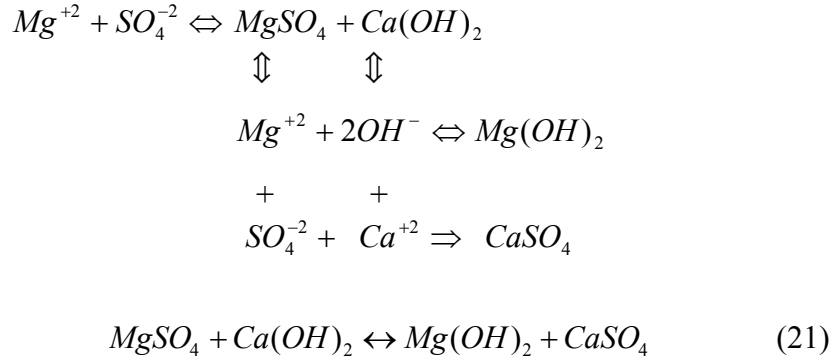
Şekil 3: Mg(OH)<sub>2</sub> sistemine rejenerasyon için Ca(OH)<sub>2</sub> eklendiğinde gözlenen kükürt dioksit tutulma verimindeki değişim

Mg(OH)<sub>2</sub> sistemine rejenerasyon için Ca(OH)<sub>2</sub> eklendiğinde kükürt dioksitin tutulma verimindeki değişim Şekil 3'te görülmektedir. Şekil 3 incelendiğinde dikkati çeken ilk nokta, zamanla azalan kükürt dioksit tutulma veriminin Ca(OH)<sub>2</sub> eklenmesiyle tekrar arttığıdır. Sistemi rejenere etmek üzere Ca(OH)<sub>2</sub> eklendikten sonra SO<sub>2</sub>'nin absorplanması sırasında meydana gelmesi beklenen reaksiyonlar ise aşağıdaki gibi verilebilir:

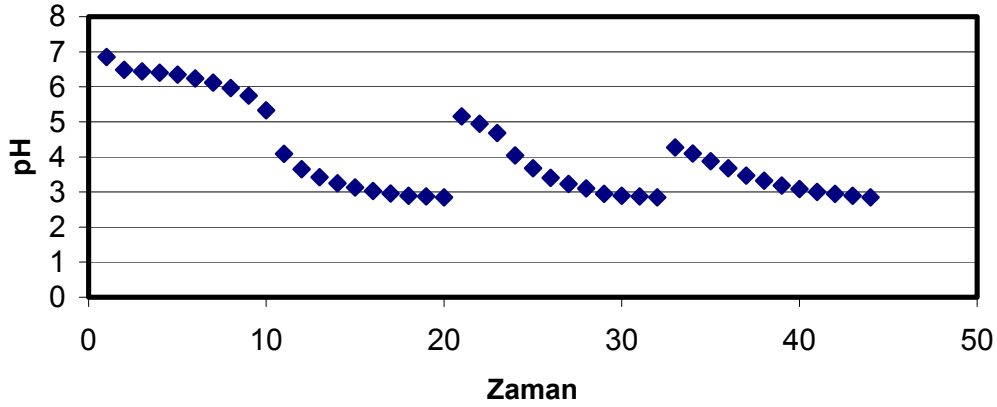


Magnezyum sülfatın çözünürlüğü (K<sub>6</sub>=178,6) çok yüksek olduğundan dolayı, çözelti içinde hiç çökelmeyecek ve ortamda magnezyum ve sülfat iyonları şeklinde bulunacaktır. Sisteme kalsiyum hidroksit eklendikten sonra çözünen Ca<sup>+2</sup> iyonları ortamdaki SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> iyonları tarafından tutularak çökecektir. Kalsiyum hidroksitin çözünürlüğünün çok düşük olmasına rağmen oluşan Ca<sup>+2</sup> iyonları CaSO<sub>4</sub> şeklinde çökeleceğinden ortamdaki kalsiyum konsantrasyonu azalacak ve Le Chatelier prensibine göre reaksiyon sağa (çözünme yönüne) doğru kayacaktır. Ortamdaki OH<sup>-</sup> ve Mg<sup>+2</sup> iyonları ise birleşerek Mg(OH)<sub>2</sub> halinde doğrudan çökecektir. Magnezyum hidroksitin çözünürlük denge sabitine bakıldığında da bu durum açıkça görülmektedir. Böylece ortamdaki sülfat iyonları da kalsiyum iyonları tarafından kolaylıkla tutulup çökelme reaksiyonunu verecektir. Aynı zamanda kalsiyum hidroksit eklenmesiyle çözelti pH'ı 9 – 8 civarında olacaktır ve bu da magnezyum hidroksitin çökmesi için yeterli şarttır. Sistemde Mg(OH)<sub>2</sub> ve CaSO<sub>4</sub> halinde çöken bileşenler çözeltinin bir filtreden geçirilmesiyle ortamdaki kolayca uzaklaştırılabilir.

Mg(OH)<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>'yi absorpladıktan sonra Ca(OH)<sub>2</sub> eklenerek sistemin rejenerasyonu sağlanmaktadır. Sisteme kalsiyum hidroksit eklendikten sonra oluşması beklenen reaksiyonlar ve toplam reaksiyon aşağıdaki gibi özetlenebilir;



Şekil 4’de rejenerasyon için Ca(OH)<sub>2</sub>’nin kullanıldığı durumdaki pH değişimi görülmektedir. Sistem pH’ının 9 – 3 arasında değişmesine müsaade edildiğinde tutulma veriminin % 100 - % 70 arasında değişim gösterdiği gözlenmiştir.



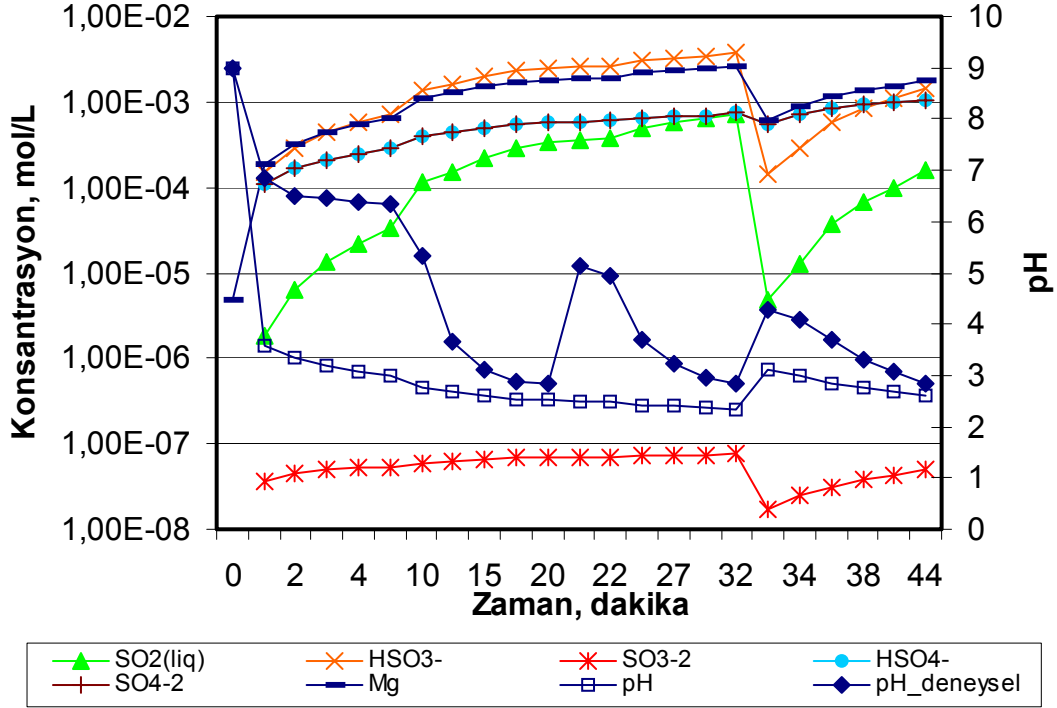
Şekil 4: Mg(OH)<sub>2</sub> sistemine rejenerasyon için Ca(OH)<sub>2</sub> eklendiğinde gözlenen pH değişimi

Yaş yıkama sistemlerinde pH'ın önemi çok büyüktür. Yıkama çözeltisindeki iyonların konsantrasyonlarını işlem sırasında ölçüm yaparak tayin etmek mümkündür fakat oldukça zor ve masraflı bir iştir. Buna karşılık sistemde pH ölçümü yaparak prosesin kontrol edilmesi oldukça pratik bir yöntemdir. Bu sayede Şekil 4’te görüldüğü gibi, sisteme Ca(OH)<sub>2</sub> ekleme zamanları yapılacak olan pH kontrolleriyle kolaylıkla saptanabilir ve istenen anda ekleme yapılabilir.

Absorbent olarak magnezyumun kullanıldığı rejenerasyonlu sistemler için pH'ın bir diğer önemi ise çözünürlüğe olan etkisidir. Magnezyum hidroksitin çözünürlüğünün oldukça düşük olmasına rağmen pH'ın 6 değerinde, ortamdaki magnezyum hidroksitin tamamı çözülme eğilimi gösterir (Abrams vd. 1988). Yapılan çalışma da bunu göstermiştir ve pH'ın 6 değerinde sabit kaldığı Şekil 4’te görülmektedir. Bu anda ortamdaki magnezyum hidroksitin devamlı çözünmesiyle pH'ın düşme eğilimi ortamda oluşan hidroksit ile sabit kalmıştır.

Bu tür sistemlerde bir diğer kritik değer ise pH'ın 9 olduğu değerdir (Abrams vd. 1988). Rejenerasyon için ortama yeterli kalsiyum hidroksit eklendiği durumda Denklem 21 ile

verilen reaksiyon gerçekleşir ve ortamın pH'ı 9 civarına yükselir. Her ne kadar Şekil 5'te pH'ın 9'a yükseldiği görülmüyorsa da bu yeterli kalsiyum hidroksit eklenmemesinden kaynaklanmaktadır. Ancak eklenen miktarla (yaklaşık 30 g) pH'taki yükselme ve bunun sonucunda da SO<sub>2</sub>'nin tutulmasındaki artış açıkça görülmektedir. Kalsiyum hidroksit eklenmesinin diğer iyonların konsantrasyonları üzerindeki etkisi de Şekil 5'te gösterilmiştir.



Şekil 5: Mg(OH)<sub>2</sub>'a rejenerasyon için Ca(OH)<sub>2</sub> eklendiğinde sistemdeki iyonlarının konsantrasyondaki ve çözeltinin pH'ındaki değişimi

Bu çalışma kapsamındaki bir diğer önemli husus da bu tür sistemlerde çözelti içindeki iyonların konsantrasyonlarının teorik olarak hesaplanmasıdır. Ancak bu tür bir hesabın yapılması görüldüğü kadar kolay değildir. Hesaplama sırasında dikkate alınması gereken aktivite katsayıları, Henry sabiti, denge sabitleri gibi pek çok parametre vardır. Konsantrasyonları hesaplamak üzere MS Excel kullanılarak yazılan bir program kullanılmıştır ve Şekil 5'te yapılan bu hesaplamalar sonucunda elde edilen verilerin zamanla değişimi görülmektedir. Kükürt dioksit magnezyum hidroksit çözeltisi ile tutulması sırasında, fiziksel absorpsiyon ile çözelti fazına geçen kükürt dioksit konsantrasyonunda ve buna bağlı olarak Le Chatelier prensibine göre HSO<sub>3</sub><sup>-</sup> ve SO<sub>3</sub><sup>-2</sup> iyonlarının konsantrasyonlarında da artış görülmüştür. Yine aynı şekilde oksidasyon reaksiyonu ile HSO<sub>4</sub><sup>-2</sup> ve SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> konsantrasyonunun da zamanla arttığı gözlenmiştir. Sistemde ölçülen pH ile teorik hesaplanan pH değerlerinin birbirinden farklı olduğu gözlenmesine rağmen, zamanla her iki değer birbirine yaklaştığı belirlenmiştir. Bu elde edilen sonuçlara göre, teorik hesaplanan değişimlerin deneysel bulgularla aynı paralelde ve uyum içerisinde olduğu söylenebilir.



## SEMBOLLER

- $H_{SO_2}$  : SO<sub>2</sub>'nin Henry sabiti, bar  
 $P_T$  : Sistemin toplam basıncı, bar  
 $a_{SO_2}$  : SO<sub>2</sub>'nin aktivite katsayısı, (-)  
K : Denge sabiti, (-)  
p : Çözünen gazın kısmi basıncı, bar  
x : Çözünen maddenin (SO<sub>2</sub>) sudaki mol kesri, (-)

## TEŞEKKÜR

Bu çalışma, Gazi Üniversitesi MMF 06/2003-39 nolu Bilimsel Araştırma Projesi kapsamında yapılmıştır. Katkılarından dolayı Gazi Üniversitesi Rektörlüğüne teşekkür ederiz.

## KAYNAKLAR

- Abrams, J.Z., Zaczek, S.J., Benz, A.D. and Awerbuch L., Use of seawater in flue gas desulphurization”, *Control Technology*, 38, 969 – 974, 1988.
- Beike S., Lamb D., Muller J. *Atmos. Environ.*, 9, 1083 – 1090, 1975.
- Ermakov, A.N, Poskrebyshev, G.A., Purmal, A.P., Sulfite oxidation: the state-of-the-art of the problem, *Kinetics and Catalysis*, 38, 295-308, 1997.
- Kumar, S., Govindarao, V.M.H., Chandas, M.J. *Chem. Technol. Biotechnol.*, 6739 – 6752, 1996.
- Parker, A, Industrial Air Pollution Handbook, London, McGraw-Hill Company, 1978
- Sandler, S.I., Chemical Engineering Thermodynamics, 3rd Ed., John Wiley & Sons Inc., USA, 1999.
- Vidal, F. and Oliero, P. A kinetic study of oxidation of S(IV) in seawater, *Environ. Sci. Technol.*, 35, 2792 – 2796, 2001.
- <http://yosemite.epa.gov/oaqps/EOGtrain.nsf/DisplayView/NT0000204E?OpenDocument>