



6. Ulusal Hava Kirliliği ve Kontrolü  
Sempozyumu, 7-9 Ekim 2015



# KABARCIKLI KOLONDA KALSİYUM ASETAT ÇÖZELTİSİNE KARBON DİOKSİTİN ABSORPSİYONU

Duygu UYSAL(\*), Özkan Murat DOĞAN, Bekir Zühtü UYSAL

Gazi Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, ve  
Temiz Enerji Araştırma ve Uygulama Merkezi (TEMENAR), Maltepe 06570 ANKARA

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

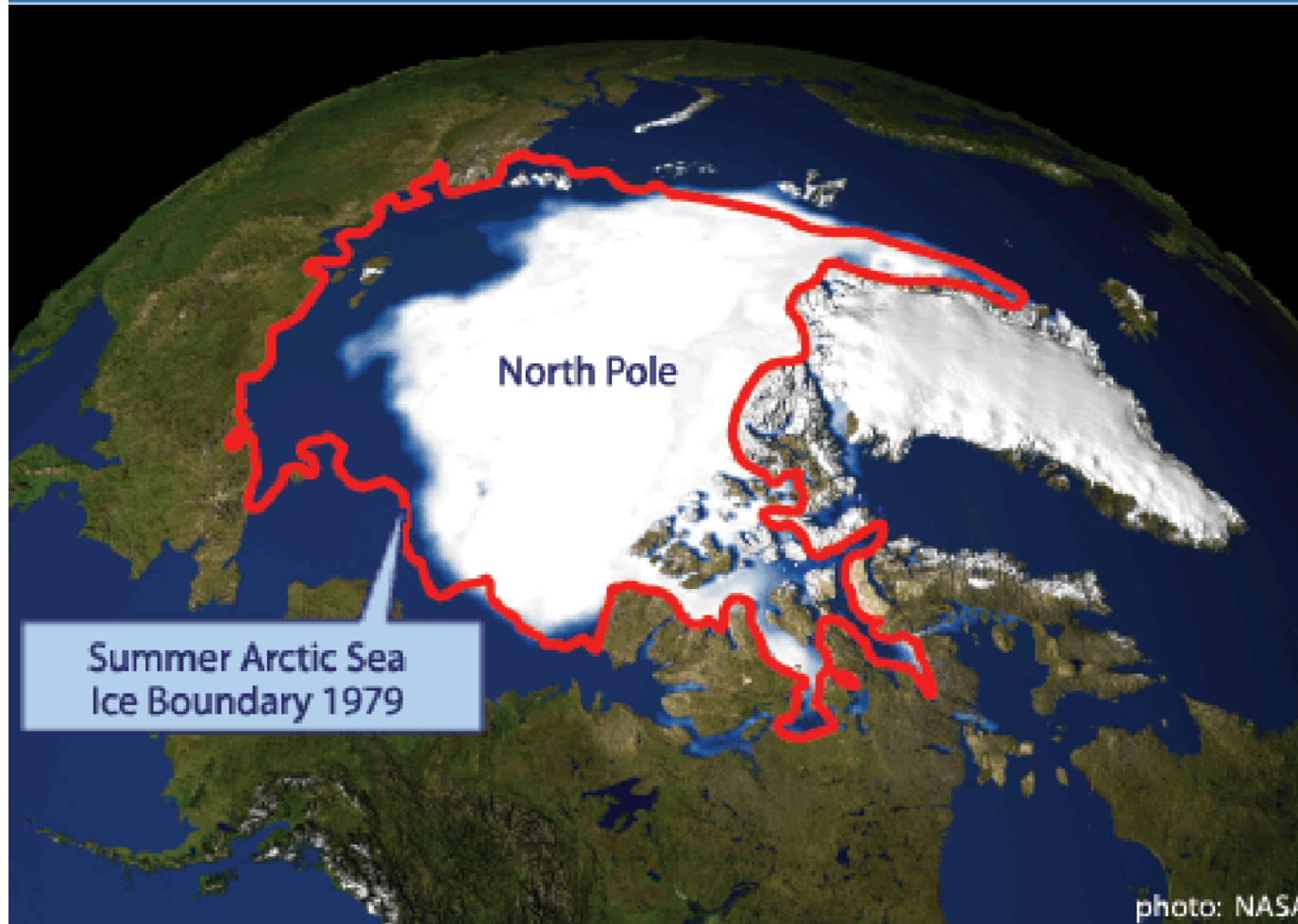
7 Ekim 2015, Seferihisar/İzmir

# İÇERİK

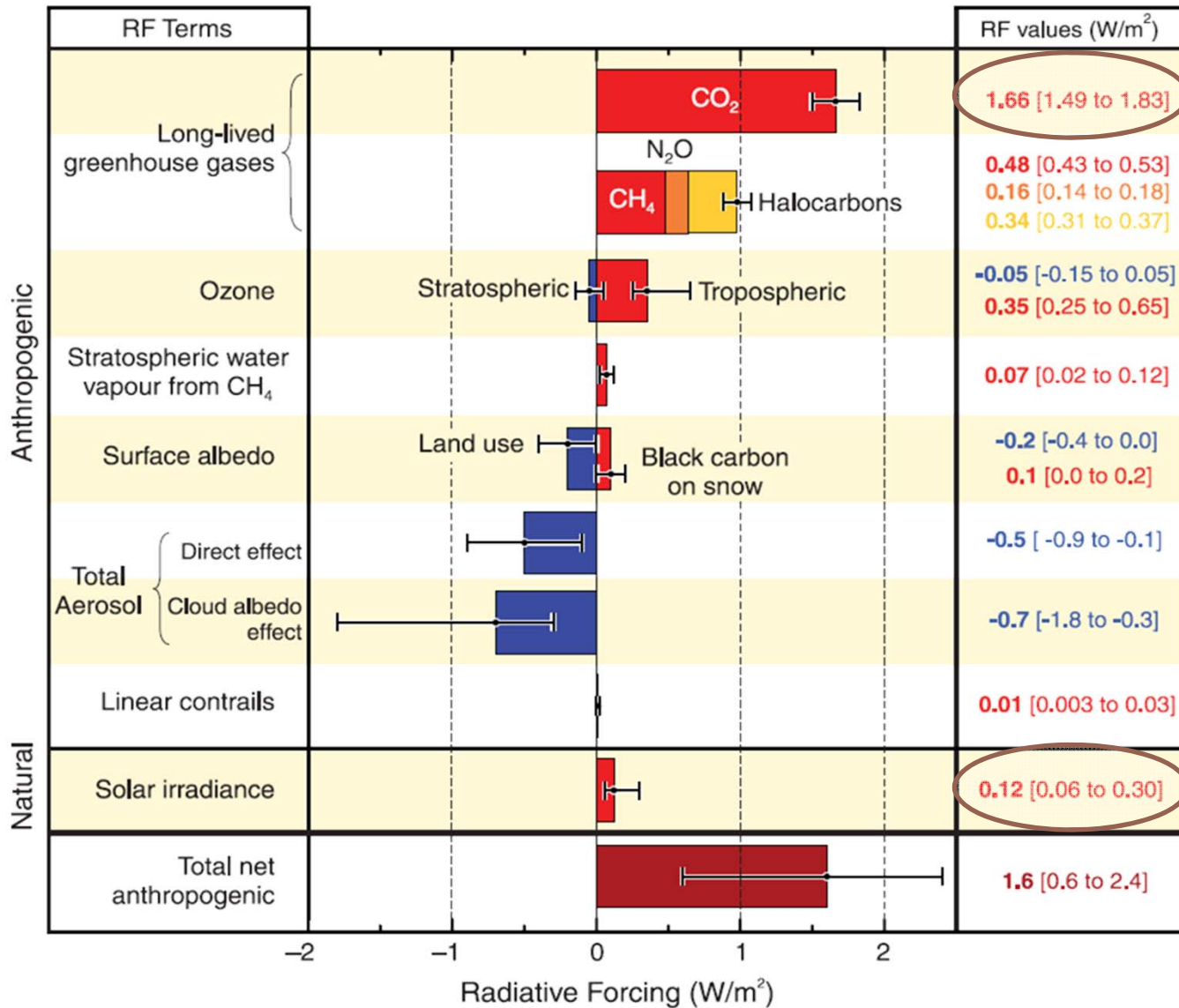
- ❖ Küresel ısınma ve karbon dioksitin önemi
- ❖ Karbon dioksitin tutulması, depolanması
- ❖ Kalsiyum magnezyum asetat hakkında genel bilgi
- ❖ CMA'in CO<sub>2</sub> tutulmasında kullanılması
- ❖ Deney sistemi
- ❖ Bulgular
- ❖ Sonuçlar

# Küresel Isınma

Since 1979, more than 20 percent of the polar ice cap has melted away.

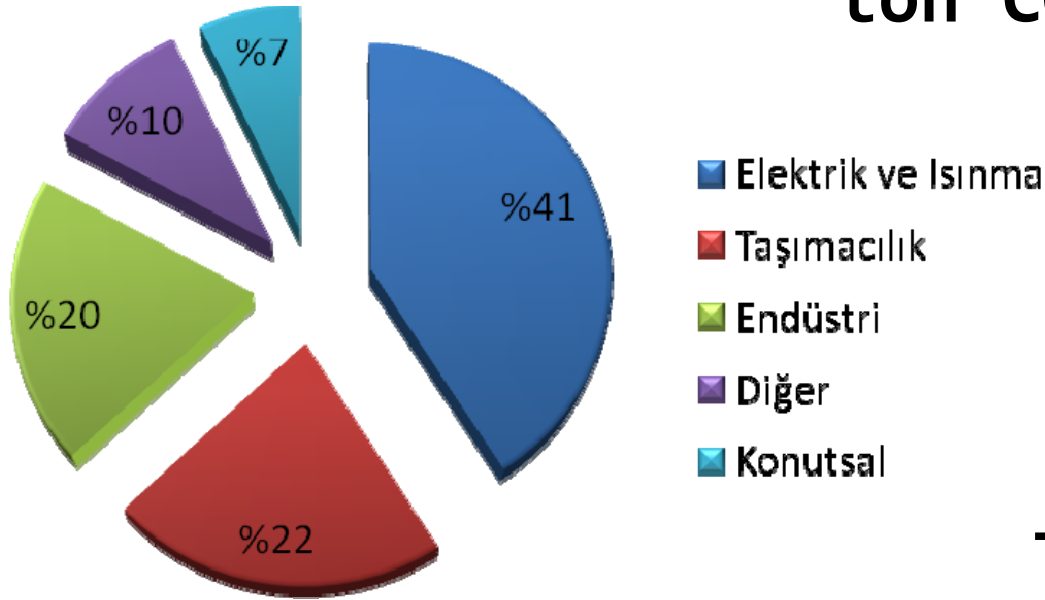


# Karbon Dioksitin Tutulmasının Önemi



# Küresel Isınmaya CO<sub>2</sub>'in Etkisi

Dünyada 29.4 milyar ton CO<sub>2</sub>/yıl



## CO<sub>2</sub> Emisyonu

Türkiye'de 289 milyon ton CO<sub>2</sub>/yıl (#22)

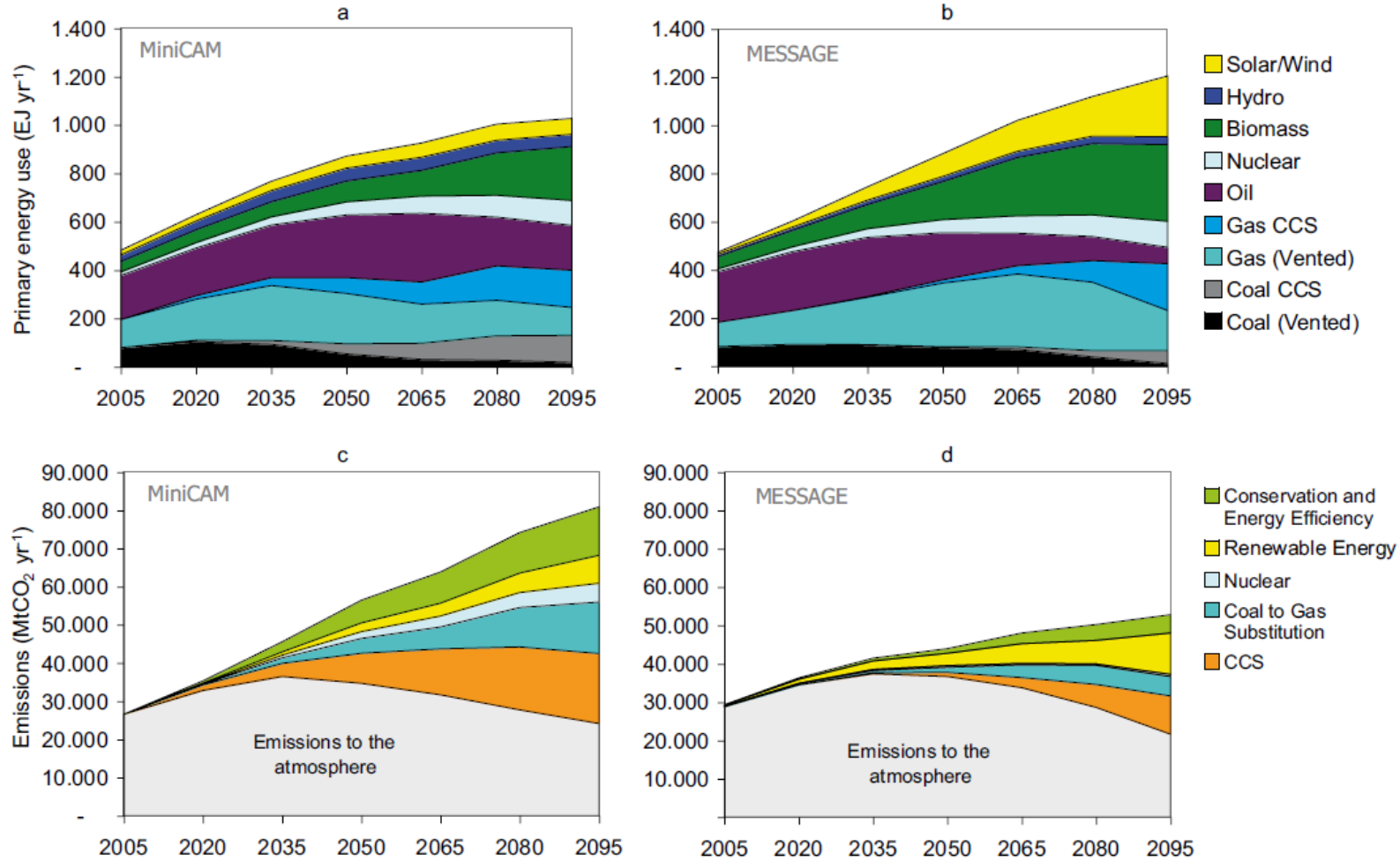
Hava taşımacılığında troposfere direkt bırakılan CO<sub>2</sub>

İçten yanmalı motorlarda kullanılan fosil yakıtlar

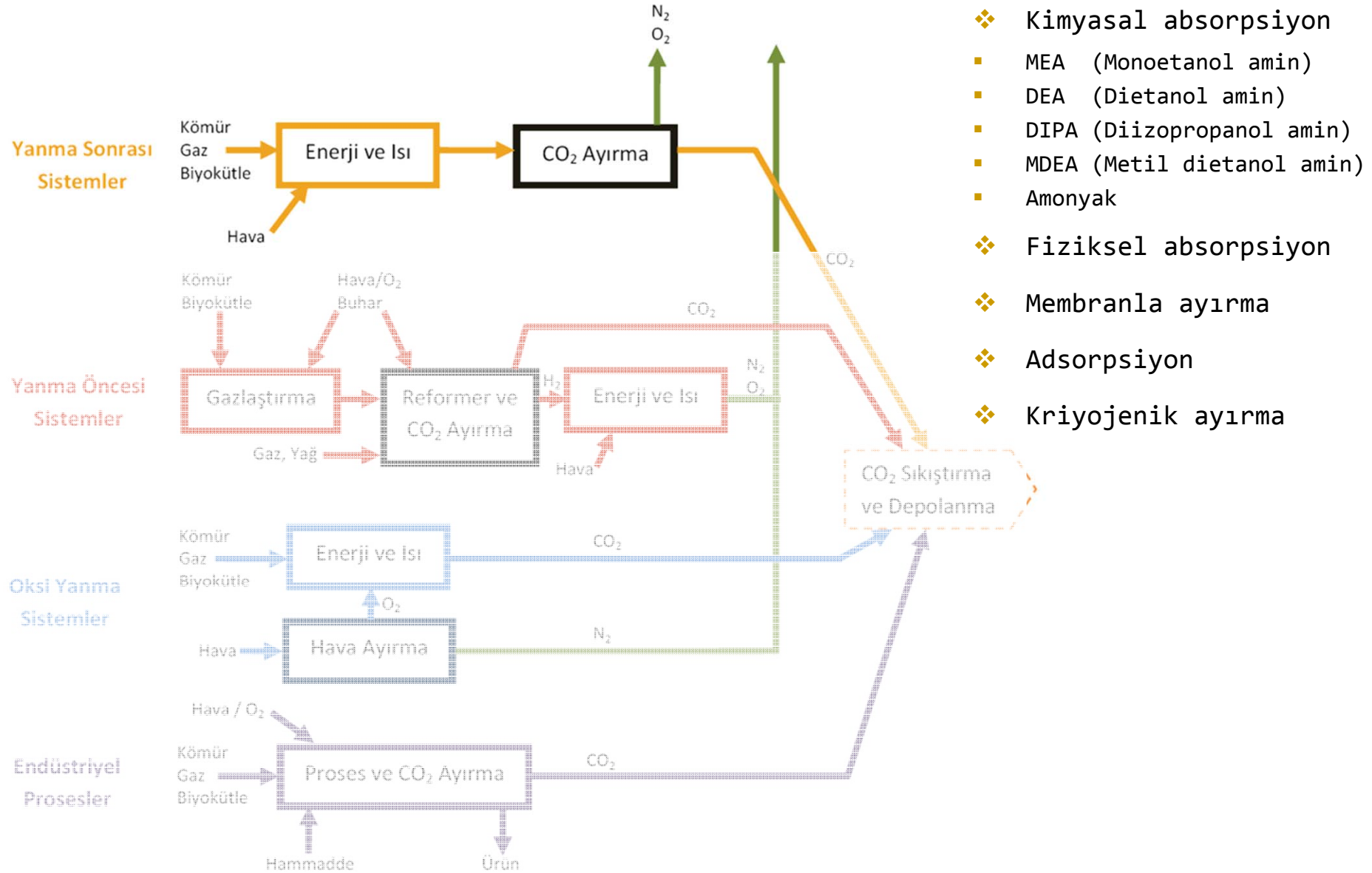
Doğalgaz, kömür, dizel yakıtların ve çöplerin yakılması

Volkanik patlamalar, canlıların solunumu sonucu ortaya çıkan CO<sub>2</sub>

# Yakıt Kullanımının Geleceği



# Karbon Dioksitin Tutulması ve Depolanması (CCS)



- ❖ Kimyasal absorpsiyon
  - MEA (Monoetanol amin)
  - DEA (Dietanol amin)
  - DIPA (Diizopropanol amin)
  - MDEA (Metil dietanol amin)
  - Amonyak
- ❖ Fiziksel absorpsiyon
- ❖ Membranla ayırma
- ❖ Adsorpsiyon
- ❖ Kriyojenik ayırma

# Kalsiyum Magnezyum Asetat

- ❖ Buzlanmayı önleyici (NaCl yerine) olarak ve
- ❖ Baca gazlarından SO<sub>2</sub> ve NO<sub>x</sub> gazlarının gideriminde kullanılır.

(CaAc<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O) & (MgAc<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O) içerir.

**En büyük avantajı :** sudaki çözünürlüğü fazla olduğundan berrak bir çözelti olarak absorpsiyon işleminde kullanılabilmesidir.

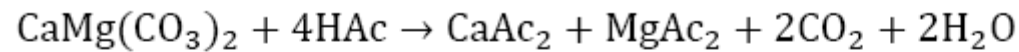
(kalsiyum karbonat ve kalsiyum hidroksite oranla daha cazip)



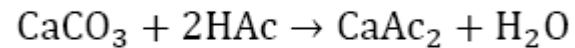
# Kalsiyum Magnezyum Asetat Üretimi

Kireç taşı veya dolomitin asetik asit ile reaksiyonu sonucu elde edilir.

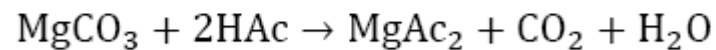
Dolomitin HAc ile reaksiyonu;



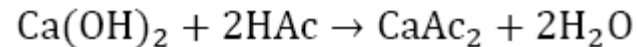
Kalsitin HAc ile reaksiyonu;



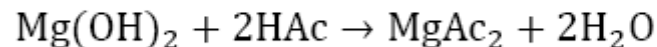
Magnezitin HAc ile reaksiyonu;



Kalsiyum Hidroksitin HAc ile reaksiyonu;



Magnezyum Hidroksitin HAc ile reaksiyonu;



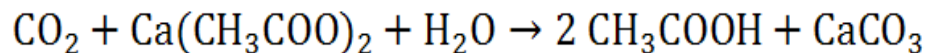
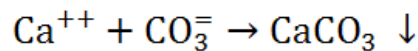
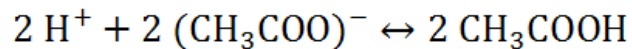
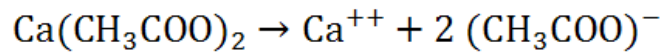
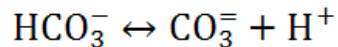
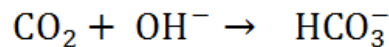
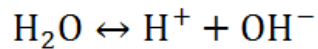
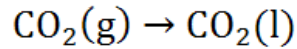
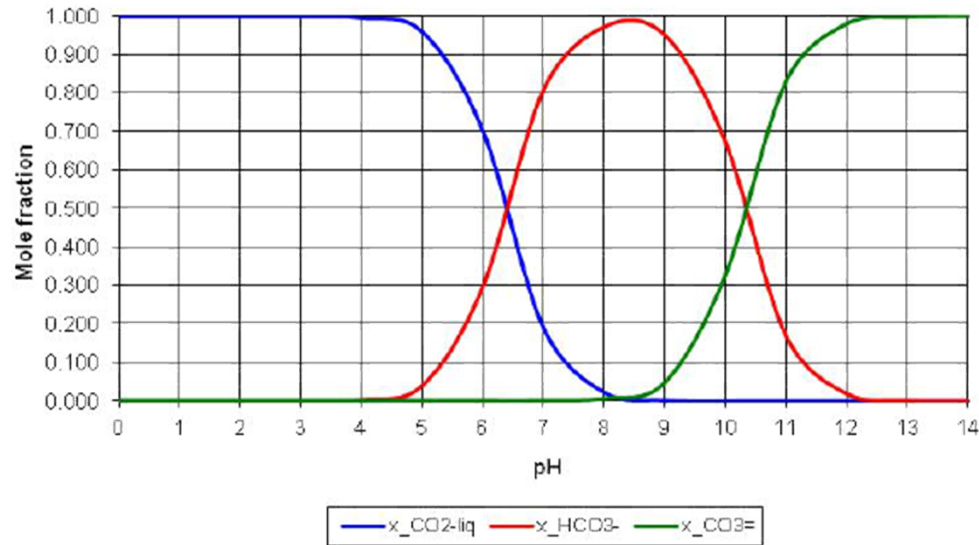
# CMA'ın CO<sub>2</sub> Tutulmasında Kullanılması

CMA'ın fosil yakıtların yanması sonunda oluşan baca gazındaki kükürt dioksitin tutulması konusunda yapılan çalışmaların başarılı sonuçları, aynı çözeltinin karbon dioksit tutulmasında da kullanılabilirliğinin araştırılması hususunu dikkate getirmiştir.

CMA çözeltisinin etkinliği karbon dioksit tutulmasıyla, baca gazı arıtımında SO<sub>2</sub> ve CO<sub>2</sub>'in eş anlı tutulabilmesi gerçekleştirilmiş olacaktır.

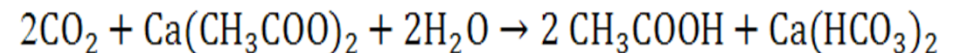
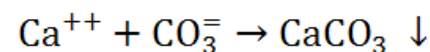
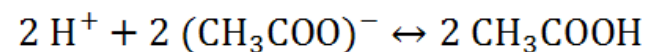
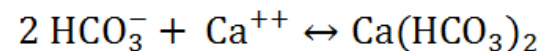
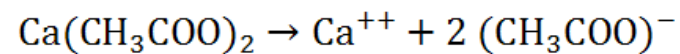
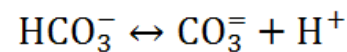
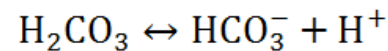
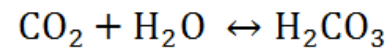
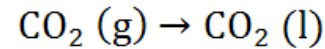
CMA aslında ağırlıklı olarak kalsiyum içeren ama değişik kompozisyonlarda kalsiyum asetat ve magnezyum asetat bulunduran karışımlar için kullanılan genel bir isim olduğundan, öncelikli olarak kalsiyum asetatın karbon dioksit tutulmasında kullanılabilirliğinin araştırılmıştır.

# Prosesin Teorik İrdelenmesi

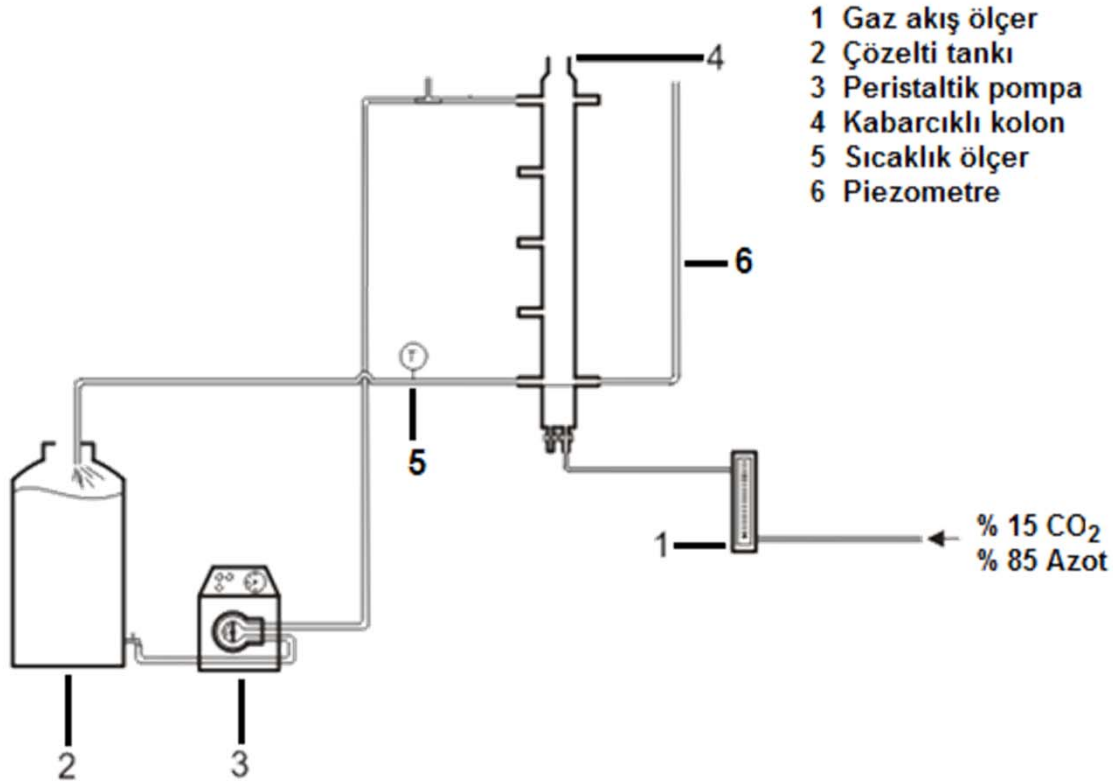


Doygun  $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$   
çözeltisinin pH'ı : 8-9

Çalışma pH aralığı : 6-9



# Deney Sistemi ve Koşulları



- Kabarcıklı kolon;
  - Malzeme : Pyrex cam
  - Çap : 80 mm
  - Yükseklik : 750 mm
- Gaz : %15 CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> karışımı.
- Sıvı : %5 Ca(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>.
- Sıvıya ve gaza göre sürekli.
- Akış hızları;
  - Sıvı : 0,5-1,8 L/dk
  - Gaz : 2,6-11,6 L/dk

Sonuç : Analizler sonucunda toplu kütle transfer katsayısı hesaplanmıştır.

# Toplu Transfer Katsayısının Belirlenmesi

Ters yönlü akışlı sürekli absorpsiyon işlemi için toplu kütle transfer katsayısı;

$$K_y a = \frac{W}{H S_c (y - y^*)_{LM}}$$

Toplam absorplanma hızı [kmol/s];

$$W = V' \left( \frac{y_2}{(1-y_2)} - \frac{y_1}{(1-y_1)} \right) \quad (y - y^*)_{LM} = \frac{(y - y^*)_2 - (y - y^*)_1}{\ln \frac{(y - y^*)_2}{(y - y^*)_1}}$$

Kimyasal reaksiyonlu absorpsiyon işleminde, kütle transferine uğrayan bileşen sıvıda çok hızlı reaksiyona girerse sıvıdaki konsantrasyonu sıfır olacaktır. Bu durumda,

$$(y - y^*)_{LM} = y_{LM} = \frac{y_2 - y_1}{\ln \frac{y_2}{y_1}}$$

$$K_y a = \frac{W}{H S_c (y_2 - y_1)} \ln \frac{y_2}{y_1}$$

# Toplu Transfer Katsayısının Belirlenmesi



Anton Paar DMA 4500  
Salınlı U Tüp Yoğunluk  
Ölçer

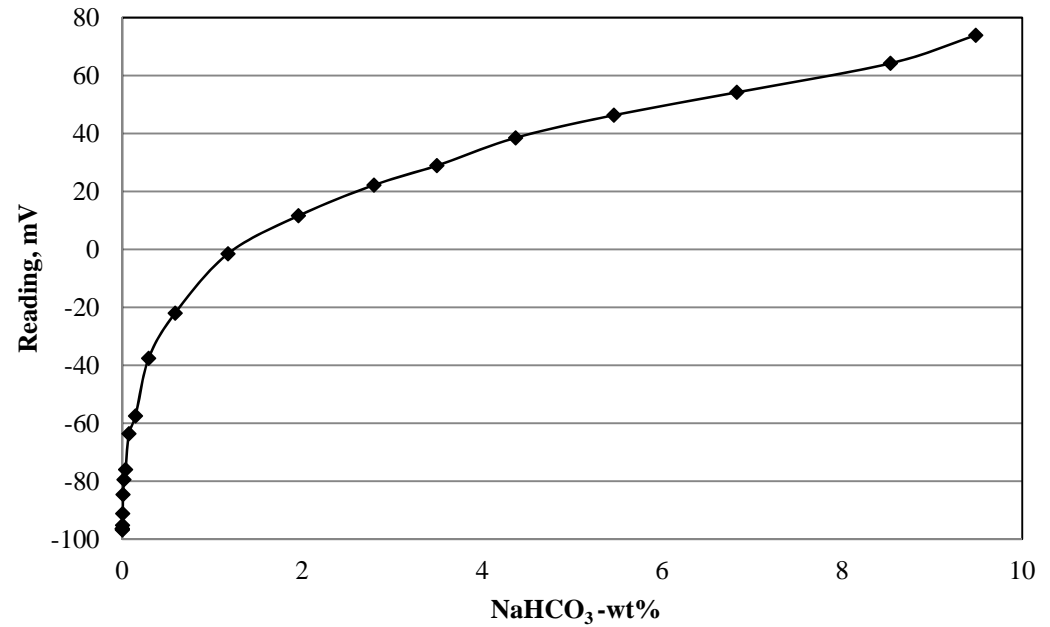
## Yoğunluk Ölçümleri

P = 0.101 MPa

T = 5-70°C

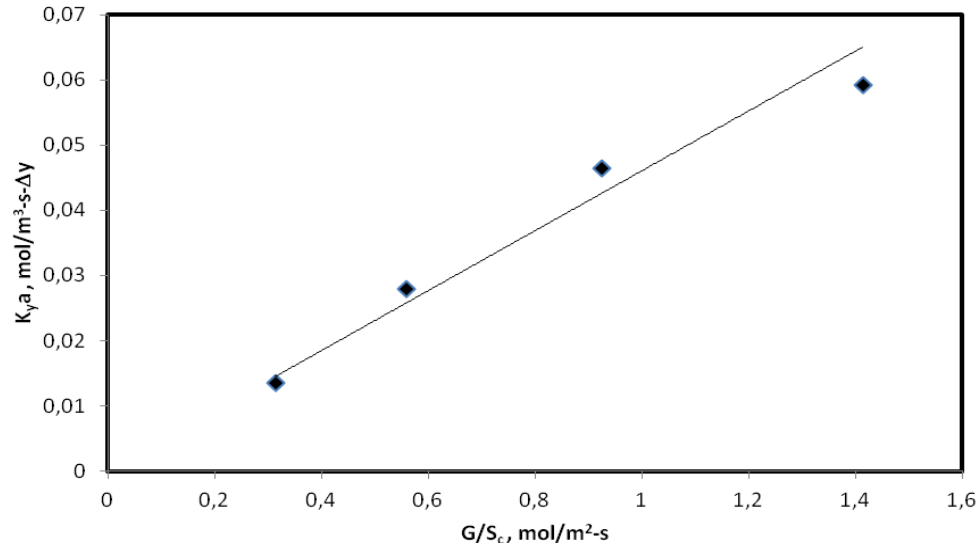
$$\rho_{\text{CaAc}_2} = 1,145 * 10^3 * (1 + x^{0,058}) * \left(\frac{1}{T}\right)$$

## İyonmetre Kalibrasyon Sonuçları



# Bulgular

- ❖ Deneysel çalışmalarda kalsiyum bikarbonat oluşum reaksiyonunun meydana geldiği anlaşılmış ve kalsiyum karbonat oluşumu gözlenmemiştir. İncelenen parametrelere bağlı olarak çalışılan pH değerlerine göre bu husus beklentilerle uyumludur.
- ❖ Deneysel çalışmadan elde edilen veriler incelendiğinde, sıvı akış hızının toplu kütle transfer katsayısı üzerine belirgin bir etkisinin olmadığı görülmüştür.
- ❖ Bundan dolayı, şekilde verilen her bir toplu kütle transfer katsayısı verisi, sabit gaz akış hızında beş farklı sıvı akış hızının ortalaması alınarak belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, toplu kütle transfer katsayısı gaz hızının artmasıyla artış göstermektedir.



# Bulgular

$$K_{y,a} = 0,046 \left( \frac{G}{S_c} \right)^{0,9975} \cong 0,046 \left( \frac{G}{S_c} \right) \quad r = 0,988$$

- ❖ Bu çalışmada kimyasal toplu kütle transfer katsayısının belirlendiği göz önünde tutularak, literatürde bu amaçla yapılan çalışmalar incelendiğinde, verilen korelasyonlar ile benzerlik göstermektedir; sıvı ve gaz fazlarının etkileri literatür ile uyumludur (Dhaouadi vd. 2008).
- ❖ Fiziksel absorpsiyon şartlarında elde edilen korelasyonlar (Deckwer vd. 1983; Dhaouadi vd. 2008) dikkate alındığında ve bu çalışmadan elde edilen korelasyon ile karşılaştırıldığında, kütle transfer katsayısında yaklaşık iki kat artış olduğu görülmüştür.
- ❖ Dolayısıyla, bu çalışmada kullanılan kalsiyum asetat çözeltisi ile karbon dioksitin kimyasal absorpsiyonunun fiziksel absorpsiyona göre sağladığı artış oranının (enhancement factor) yaklaşık iki dolayında olduğu ifade edilebilir.



# Sonuçlar

- Kalsiyum asetat çözeltisinde karbon dioksitin kimyasal absorpsiyonu incelenmiş ve toplu kütle transfer katsayısının sıvı akış hızından etkilenmediği, sadece gaz akış hızının etkili olduğu görülmüştür.
- Toplu kütle transfer katsayısı için bir korelasyon geliştirilmiştir.
- Literatürdeki fiziksel absorpsiyon için verilen korelasyonlar ile karşılaştırıldığında, %5'lik kalsiyum asetat çözeltisinin yaklaşık iki değerinde bir artış oranı sağladığı görülmüştür.

# KAYNAKLAR

- Aronu, U.E., Svendsen, H.F., Hoff, K.A., "Investigation of amine amino acid salts for carbon dioxide absorption", *Int. Jr. of Greenhouse Gas Control*, 4, 771 (2010).
- İnternet : Burkart, K., "Can 1 miracle plant solve the world's 3 greatest problems?", <http://www.mnn.com/green-tech/research-innovations/blogs/can-1-miracle-plant-solve-the-worlds-3-greatest-problems> (2009).
- Cabbar, H.C., Doğan, Ö.M., Gündüz, U., Uysal, B.Z., "Flue Gas Desulphurization with Calcium Magnesium Acetat (CMA)", Proceedings of 5<sup>th</sup> National Symposium on Combustion and Air Pollution Control, 351-359, Fırat Üniversitesi, Elazığ (2000).
- Can, G., "Wollastonit yataklarının jeolojisi, madenciliği ve dünya üretimi", *Jeoloji Mühendisliği*, 39, 55-62 (1991).
- Darde, V., Van Well, W.J.M., Fosnoel, P.L., Stenby, E.H., Thomsen, K., "Experimental measurement and modeling of the rate of absorption of carbon dioxide by aqueous ammonia", *Int. Jr. of Greenhouse Gas Control*, 5, 1149 (2011).
- Demiray, S., Demirel, M., Doğan, Ö.M., Ergun M., Uysal, B.Z., "Washing Beypazarı Lignite with Calcium Magnesium Acetate", 3<sup>rd</sup> National Symp.on Combustion and Air Pollution Control, 73-79, Ankara (1995).
- Demiray, S., Doğan, Ö.M., Uysal, B.Z., "Combustion of Coal Impregnated With Calcium Magnesium Acetate and SO<sub>2</sub> Emission", 2<sup>nd</sup> National Symp.on Combustion and Air Pollution Control, 171-194, Eskişehir (1994).
- Diñçer, İ., Midilli, A., Hepbaşlı, A., Karakoç, T.H., "Global Warming : Engineering Solutions", First Edition, *Springer*, New York, 1-3, (2010).
- Doğan, Ö. M., Gündüz, U., Topçu, M., Uysal, B.Z., "CO<sub>2</sub> Absorption by Aqueous Monoethanolamine (MEA) in a Bubble Column", *CHISA-2008, 18th International Congress of Chemical and Process Engineering*, Prague, Czech Republic (2008).
- Ergun, M, Mutlu, F., Yalçın, H., Uysal, B.Z., "Türkiye'deki Hammaddeleri Kullanarak Kalsiyum Magnezyum Asetat'ın En Uygun ve Ekonomik Üretim Yollarının Araştırılması", *TÜBİTAK Proje No: KTÇAG-52* (1995).
- Ekinci, H., Uysal, B.Z., "Flue Gas Desulphurization In a Venturi-Baffle-Spray Scrubbing System With Calcium Magnesium Acetate Solution", *CAPAC*, Ankara (2005).
- İnternet : Haselbach, L., "Concrete as a carbon sink", [http://www.cement.org/tech/carbon\\_sink.asp](http://www.cement.org/tech/carbon_sink.asp) (2013).
- Goff, G., Rochell, G.T., "Oxidative degradation of aqueous monoethanolamine in CO<sub>2</sub> capture controlled by the physical absorption of O<sub>2</sub>", *Ind. & Engng. Chem. Res.*, 43, 6400 (2004).
- Gök, G. Ö, Uysal, B.Z., "Kalsiyum Magnezyum Asetat İle Püskürtmeli Kolonda Baca Gazı Desülfürizasyonu", *6. Ulusal Yanma ve Hava Kirliliği Kontrolü Sempozyumu Bildirileri*, 275-285, İzmir (2003).
- Kakizawa, M., Yamasaki, A., Yanagisawa, Y., "A new CO<sub>2</sub> disposal process via artificial weathering of calcium silicate accelerated by acetic acid", *Energy*, 26, 341-354 (2001).
- Kohl, A.L. and Nielsen, R., "Gas Purification", 5th Edition, *Gulf Publishing Co.*, Houston (1997).
- Kothandaraman, A., "Carbon Dioxide Capture by Chemical Absorption : A Solvent Comparison Study", Doktora Tezi, *Massachusetts Institute of Technology*, Cambridge, (2010).
- Kumar, P.S., Hogendoorn, J.A., Versteeg, G.F., "Kinetics of the reaction of CO<sub>2</sub> with aqueous potassium salt of taurine and glycine", *AIChE Jr.*, 49, 1, 203 (2003).
- Leineweber D. B. , "Production of Calcium Magnesium Acetate (CMA) from Dilute Aqueous Solutions of Acetic Acid", *University of Wisconsin*, Madison (2002).
- Metz, B., Davidson, O., Coninck, H., Loos, M., Meyer, L., "Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) - Carbon Dioxide Capture and Storage", 1st Edition, *Cambridge University Press*, New York, 19-37 (2005).
- İnternet : Moon, M., "Synthetic tree promises huge carbon dioxide absorption rate", <http://goodcleantech.pcmag.com/future-tech/279354-synthetic-tree-promises-huge-carbon-dioxide-absorption-rate> (2009).
- Mutlu, F., M.Ergun, H.Yalçın and B.Z.Uysal, "Production of Calcium Magnesium Acetate", *İkinci Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi (UKMK-2)*, 1518-1523, İstanbul (1996).
- Nimmo, W., Patsias, A.A., Hampartsoumian, E., Gibbs, B.M., Willi, P.T., "Simultaneous reduction of NO<sub>x</sub> and SO<sub>2</sub> emissions from coal combustion by calcium magnesium acetate", *Fuel*, 83, 149-155 (2004).
- Oelkers, E.H., Helgeson, H.C., Shock, E.L., Sverjensky, D.A., Johnson, J.W., Pokrovskii, V.A., "Summary of the Apparent Standard Partial Molal Gibbs Free Energies of Formation of Aqueous Species, Minerals and Gases at Pressures 1 to 5000 bars and Temperature 25 to 1000°C", *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 24, 4 (1995).
- Patsias, A.A., Nimmo, W., Gibbs, B.M., Williams, P.T., "Calcium-based sorbents for simultaneous NO<sub>x</sub>/SO<sub>x</sub> reduction in a down-fired furnace", *Fuel*, 84, 1864-1873 (2005).
- Perry, R.H., Green, D.W., "Perry's Chemical Engineers' Handbook", 8<sup>th</sup> Edition, *McGraw Hill* (2007).
- İnternet : SCIN, <http://www.scin.co.uk/material.php?id=92&PHPSESSID=7be6a34def45a77975044b13a1d1df28> (2013).
- Shao, R., Stangeland, Aage, "Amines used in CO<sub>2</sub> Capture – Health and Environmental Impacts", Bellona Report, *The Bellona Foundation*, Norway (2009).
- Telikapelli, V., Kozak, F., Leandri, J.F., Sherrick, B., Black, J., Muraskin, D., Cage, M., Hammond, M., Spitznogle, G., "CCS with the Alstom chilled ammonia process development program-field pilot results", *Greenhouse Gas Technology 10 (GHGT 10)*, Amsterdam (2010).
- Uysal, D., Doğan, Ö.M., Uysal, B.Z., "Absorption of Carbon Dioxide Into Sodium Metaborate Solution Using a Bubble Column", *Air Quality VIII Conference*, Arlington, Virginia (2011).
- Uysal, D., "Kabarçıklı Kolonda Sodyum Metaborat Çözeltisine Karbon Dioksitin Absorpsiyonu", Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara (2011).
- Versteeg, G.F., Van Duck, L.A.J., Van Swaaij, W.P.M., "On the kinetics between CO<sub>2</sub> and alkanolamines both in aqueous and nonaqueous solutions: An overview", *Chem. Eng. Comm.*, 144, 13 (1996).
- İnternet : Williams, A., "Scientists discover rock that can absorb carbon dioxide emissions directly from air", <http://cleantechnica.com/2008/11/10/scientists-discover-rock-that-can-absorb-carbon-dioxide-emissions-directly-from-the-air/> (2008).

Dinlediğiniz için  
teşekkür ederim.



# Endüstride Uygulanabilecek Akım Şeması

