
Araştırma Makalesi / Research Article

Alkali Çözelti ile Karbondioksit Tutma Verimi Üzerine Alkil Aminlerin Etkisinin Araştırılması

Elifcan YOZCU, Neslihan TAŞDEMİR, Mehmet Hakan MORCALI*

*Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü,
46100, Avşar Kampüsü, Kahramanmaraş*

Öz

Sanayileşmenin ve tüketimin hız kesmeden devam etmesi sonucu açığa çıkan her türlü atık (sera gazları, fırın atıkları/proses atıkları) çevrede çeşitli kirliliklere sebep olmaktadır. Yakın gelecekte atmosferdeki sera gazı miktarının ivmeli artışıyla çok ciddi iklim değişikliklerinin yaşanabileceği beklenmektedir. Bu sebeple atmosferdeki en önemli sera gazlarından birisi olan karbondioksit gazının tutulması ve depolanmasına gün geçtikçe ihtiyaç artmaktadır. Bu çalışmada; sentetik olarak hazırlanmış alkali çözeltilerin karbondioksit tutma kapasitesine etki eden parametreler incelenmiştir. Sentetik çözeltiler hazırlanırken ülkemizdeki fırın atıklarının (cürufur) kimyasal bileşiminden esinlenilmiştir. En iyi deney şartlarının belirlenmesi için farklı konsantrasyonlara sahip çözeltiler hazırlanmış ve alkil amin türevlerinin karbondioksit tutma verimi üzerine olan etkileri karşılaştırılarak deneysel çalışmalar sonucu elde edilen çökeltiler çeşitli spektroskopik yöntemler ile karakterize edilmiş ve sonuçlar yorumlanmıştır.

Anahtar kelimeler: Endüstriyel katı atıklar, Sera gazı, Karbondioksit, Karbonatlaştırma.

Investigation of Capturing Efficiency of Alkyl Amines on Carbon Dioxide in Alkaline Media

Abstract

Continuing unabated industrialization and consumption continues to cause various pollutants in the environment as a result of this situation any kind of waste (greenhouse gases, oven residues/slags) is being formed. It is expected that very serious climate changes may occur with the acceleration of the amount of greenhouse gas in the atmosphere in the near future. For this reason, the demand of capturing and storing one of the most important greenhouse gas which is known as carbon dioxide in atmosphere is increasing day by day. In this study; the carbon dioxide capturing performance of alkaline solution which was prepared synthetically was investigated by assessing the effects of various parameters. While the synthetic solutions were prepared, the chemical composition of the oven residues (slags) was inspired. To determine the best experimental conditions, various synthetic solutions were prepared and the effects of alkyl amine derivatives were compared on capturing carbon dioxide. The precipitated powders, which obtained experimental studies, were characterized by various spectroscopic methods.

Keywords: Industrial solid wastes, Greenhouse gas, Carbon dioxide, Carbonation.

1. Giriş

Son zamanlarda “küresel ısınma” ve/veya “iklim değişikliği” konuları dünya çapında üzerinde durulan en popüler konular arasındadır. Küresel ısınmanın nedeni dünyamızda sera etkisi yaratan ve sera gazları diye adlandırılan karbon dioksit (CO₂), su buharı (H₂O), azot oksitler (NO_x), metan (CH₄), kükürt hekzaflorit (SF₆), hidroflorokarbon (HFC), perflorokarbon (PFC) ve kloroflorokarbon (CFC) gazlarıdır. Su buharı dışındaki sera gazlarında CO₂'nin payı %50'nin üzerindedir [1]. Günümüzde insan kaynaklı CO_{2(g)} emisyonlarını engelleyebilirsek dahi, atmosferdeki CO_{2(g)} seviyesinin düşmesi ve küresel

*Sorumlu yazar: hmorcali@ksu.edu.tr

Geliş Tarihi: 25.04.2018, Kabul Tarihi: 06.07.2018

ısınmının önüne geçilmesi için doğanın kendisini yenilemesine güvenmekten başka çaremiz bulunmamaktadır. Fakat bu çaresizlik durumuna yeni çözümler bulabilmek için birçok uluslararası organizasyon ve ülkeler sera gazı emisyonlarının düşürülmesi için, yenilenebilir enerji kaynaklarının enerji üretiminde payının arttırılmasından sera gazı yakalama ve depolama kullanma teknolojilerinin geliştirilmesine verilen desteğin arttırılmasına kadar birçok eylem planında mutabık olunmuş ve uygulamalarına başlanmıştır [2-4].

Literatürde sera gazı yakalama işlemi ilk olarak mineral karbonatlaştırma yöntemi olarak adlandırılmıştır. Bu yöntemde silikatlı kayaların sera gazı yakalamada kullanılması ve elde edilen ürünlerin depolanması veya çeşitli endüstrilerde hammadde olarak kullanılması amaçlanmıştır [4,7]. Doğal minerallerin kullanıldığı bu işlemler karbon yakalama ve depolama (carbon capture and storage-CCS; KYD) ve karbon yakalama ve kullanma (Carbon Capture and Utilization-CCU; KYK) prosesleri olarak tanımlanmaktadır [3-6]. Bu yöntem doğadaki karbonatlı minerallerin uzun sürede ve uygun termodinamik koşullarda (basınç ve sıcaklık) oluşumlarından esinlenmiştir. İlk olarak 1990 yıllarda Seifritz tarafından çalışılmıştır ve doğadaki karbonat oluşumu süreçlerinin laboratuvar ortamında hızlandırılmış olarak tekrarlanması esasına dayanmaktadır [5]. Daha sonra bu alanda sera gazlarının tutulması/depolanması gibi işlemlerde kullanılmak üzere birçok araştırmalar yapılmış ve yapılmaktadır. Sera gazı tutucuları genel olarak dört guruba ayrılmaktadır.

İnorganik esaslı kimyasal sorbentler [5],

Zeolit esaslı doğal sorbentler [6],

Organik sorbentler (Amin kökenli veya iyonik esaslı sıvı tutucular) [7],

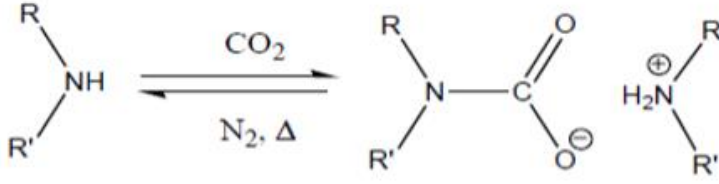
Anyon değiştirici sorbentler [6-8],

Sera gazları için önemli bir teknolojik yöntem olan KYD yöntemi temel olarak, sera gazlarının (özellikle CO₂ için) çeşitli tutucular ile tutulması ve gaz veya bileşik formunda depolanması prensibine dayanmaktadır. Bu bağlamda inorganik esaslı kimyasal sorbentler yapısal olarak bünyelerinde bulunan kalsiyum (Ca), magnezyum (Mg) sodyum (Na), potasyum (K) ve lityum (Li) elementlerinin bazik bileşikler (oksitli veya hidroksitli) karbondioksit (CO_{2(g)}) su buharını (H₂O_(g)) tutmada/depolamada (CaMg(CO₃)₂, Ca(OH)₂, Na₂CO₃, K₂CO₃, Li₂CO₃ gibi) aktif rol almaktadır. İnorganik esaslı kimyasal sorbentler ile CO_{2(g)} tutma veya depolama işlemi sırasında gerçekleşen kimyasal reaksiyonlar termodinamik açıdan mümkün olmasına rağmen kinetik açıdan engellerle doludur (süre, sıcaklık ve basınç en önemli kriterler arasında) [2,9]. Reaksiyonun kinetik açıdan gerçekleşebilmesi için reaksiyon sırasında sıcaklık ve basıncın arttırılması kabul edilebilir bir sürede gerçekleşmesini sağlamaktadır. Bazik çözeltiler veya bileşikler ile CO₂ gazı tutma işlemine ait genel reaksiyonu denklem 1'de özetlenmektedir. Goepfert vd. tarafından 2012 yılında gerçekleştirilen çalışmada; NaOH çözeltisinin 25°C'de 500 ppm CO₂ içeren havayla karbonizasyonun çok yavaş ve 4 saatlik bir reaksiyon sonrasında sadece %9'nu (45 ppm CO₂ tutulmuş) tutabildiği tespit edilmiştir [7].



Bir başka çalışmada ise, Ca(OH)₂ ve CaO'nun karbonatlaşmasında sırasında ortamdaki suyun varlığının reaksiyonu hızlandırdı ve katalize ettiği tespit edilmiştir. İnorganik tutucular arasında en ekonomik olan Ca ile tutma işlemi için sıcaklık veya basıncın gerekli olduğu birçok çalışmada belirtilmiştir. Zeolit esaslı doğal bileşikler (ticari adı: 13X veya Na₈₆[(AlO₃)₈₆(SiO₃)₁₀₆].264H₂O) kullanılarak önemli sera gazlarından olan CO_{2(g)} ve su buharı (H₂O_(g)) yukarıda belirtilen reaksiyonda (reaksiyon 1) olduğu gibi benzer şekilde basınç altında tutulabilmektedir [10]. Fakat tekrardan kullanımı için (rejenerasyon işlemi) ısı gerektirmesi (150-350°C) adsorpsiyon sonrası için çok enerji harcamaktadır.

Amin (RR'R''N; Ar-NH₂) esaslı organik sorbentler ve iyonik esaslı sıvı tutucular (aminle modifiye edilmiş alkil bileşikler) CO_{2(g)} gazı ile oda sıcaklığında kolaylıkla reaksiyona girerek amonyum karbonat teşkil etmektedir (Denklem 2) [10-15].



(2)

Amin ve karbon dioksit arasındaki reaksiyonlar genel olarak; zwitteriyon mekanizması, baz katalizli hidrasyon mekanizması ve üç moleküllü tepkime mekanizması olarak üç grupta sıralanabilir. Aminlerin bünyelerinde $\text{CO}_2(\text{g})$ tutabilmesi (reaksiyonları) ortamda bulunan amin türüne bağlı olmakla birlikte ortamın nemliliğine de bağlıdır. İlk önce hidroksil grubu (OH^-) ile aktifleştirilen CO_2 reaksiyon vermesi ile bikarbonat (HCO_3^-) oluşturur ve daha sonra tutma işlemi gerçekleşir. Tüm amin türevleri arasında aromatik aminler baziklik ve nükleofilik özelliklerinin az olmasından dolayı diğer aminlere göre daha zor reaksiyona girerler [14-18].

Bu makale kapsamında gerçekleştirilen çalışmalarda, karbondioksit tutucu olarak kullanılması düşünülen endüstriyel atıklar içerisinde var olabilecek katyonların etkilerini belirlemek için saf (pure) sistemler kullanılarak deneyler gerçekleştirilmiştir. Böylece karbondioksit (CO_2) tutma parametresine etki edecek kimyasal bileşiklerin etkileri net olarak ortaya konulmuştur. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda, çevreyi iki farklı yoldan kirleten bu iki kirleticiden aynı anda kurtulmak ulaşılmak istenmektedir.

2. Materyal ve Metot

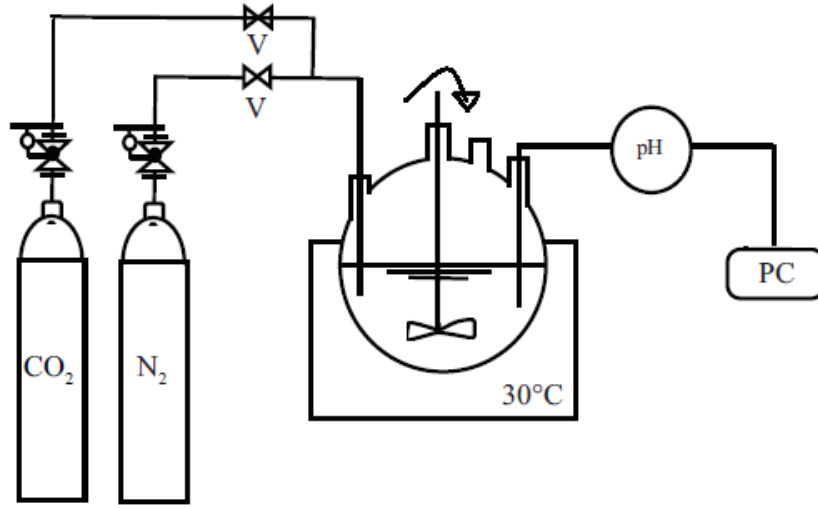
Deneylere başlamadan önce yapılan literatür taramasında karbondioksit tutmada en çok tercih edilen ve endüstriyel atıklarında bünyesinde bolca bulunan inorganik tuzları içeren farklı konsantrasyondaki çözeltileri hazırlanmıştır (Tablo 1). Yürütülen ön denemeler sonucu elde edilen bilgiler doğrultusunda çözeltilerin CO_2 gazı tutma kinetiğinin çok yavaş olması sebebiyle reaktörlere amin türevli katalizörler eklenmiştir. Piyasadan kolaylıkla temin edilebilecek ve literatürde sıklıkla kullanılan amin türevleri (primer, sekonder ve tersiyer) tercih edilmiştir.

Kullanılan amin türevlerinin CO_2 tutma verimi üzerine etkileri araştırılmış ve kendi aralarında karşılaştırılmıştır. Karbondioksit ve amin arasında gerçekleşen reaksiyon üç mekanizma ile açıklanır. Bunlar iki yüklü iyon (zwitteriyon) mekanizması, baz katalizli hidrasyon mekanizması ve termoleküler reaksiyon mekanizmasıdır. Genel olarak gerçekleşen reaksiyon mekanizmasında birinci basamakta, karbondioksit ve amin reaksiyona girerek iki yüklü iyon (zwitteriyon) adı verilen ara ürünü oluşturur. İkinci basamakta ise, bu ara ürün ortamda bulunan bir baz ya da bazlar tarafından deprotonasyona uğrayarak karbomat iyonu ve protonlanmış bazı oluşturur. Bu reaksiyon tipi primer (RNH_2) ve sekonder (R_2NH) aminlerin karbondioksit ile reaksiyon kinetiğini açıklamaktadır [9]. Deneysel çalışmalar boyunca primer, sekonder ve tersiyer amin türleri kullanılmıştır. Deneylerde ilk olarak tersiyer amin türevi olan trietilamin ($\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$) kullanılmış ve en iyi deneysel sonuçların elde edildiği şartlarda farklı amin türevlerinden olan sekonder amin; dibütilamin ($(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{NH}$) ve primer amin; etilendiamin ($\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$) kullanılarak sonuçlar yorumlanmıştır. Kullanılması planlanan sodyum klorür (NaCl), potasyum klorür (KCl), amonyum klorür (NH_4Cl) ve kalsiyum klorür (CaCl_2) konsantrasyonlarına ait veriler Tablo 1'de verilmiştir. Çözeltilerin bazikliği ise; %25'lik amonyak çözeltisinden 1 mL kullanılarak sağlanmıştır.

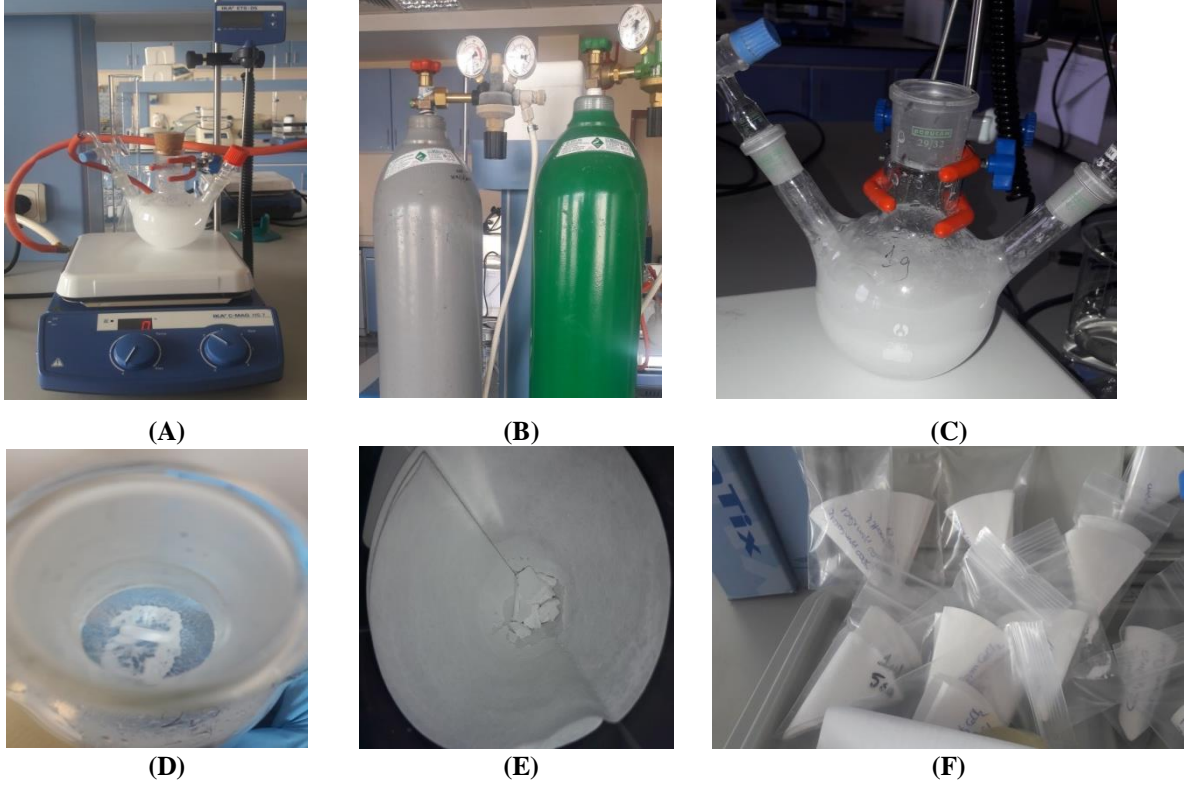
Tablo 1. Kullanılan kimyasallar ait farklı konsantrasyonlar.

Kimyasallar	Konsantrasyonlar, ppm (mg/L)						
	1000	1500	2000	3000	5000	7500	10000
Sodyum Klorür (NaCl)	X	X	X	X	X	-	-
Kalsiyum Klorür (CaCl ₂)	X	X	X	X	X	X	X
Potasyum Klorür (KCl)	X	-	-	-	-	-	-
Amonyum Klorür (NH ₄ Cl)	X	-	-	-	-	-	-

Deneyel çalışmalar, 250 mL'lik reaktörlerde 200 mL çözelti kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Her bir reaktiften 50 mL kullanılmıştır). Tüm reaktörlere 1 mL %25'lik NH₄OH çözeltisinden ilave edilmiştir. Deneyler ısıtıcı-karıştırıcılarda manyetik balık ile karıştırılarak karbondioksit (CO₂) tutabilme etkisi incelenmiştir. Deneylerde kullanılan gazlar (Azot; N₂ ve Karbondioksit CO₂) % 99 saflıktadır.

**Şekil 1.** Karbondioksit tutma reaktörünün şematik görüntüsü.

Deneyler sırasında oluşabilecek pozitif ve/veya negatif sapma en az indirmek için iki adet reaktör kullanılmış ve sonuçların ortalamaları hesaplanmıştır. Çalışmalar da ultra saf su cihazı kullanılmıştır (0,055 µs/cm). İki tekrarlı olarak gerçekleştirilen deneyler için karbondioksit (%20) ve azot (%80) gazlarının karışımı kullanılmıştır. Her deney için kullanılan numuneler Şekil 1'deki deney düzeneğine yerleştirilmiştir. Deneylere başlamadan önce örneklerin başlangıç pH'ları ölçülüp kaydedilmiştir. Deney süresi boyunca belirli periyotlarda çözeltinin pH değerleri takip edilmiştir. Deney sonunda oluşan çökeltiler katı/sıvı ayrımı yöntemi ile filtre edilmiş ve kurutulmuştur. Tamamen kurutulmuş numuneler hassas terazide tartılarak elde edilen tartım sonuçları kaydedilmiştir. Daha sonra numuneler karakterize edilmek üzere hava geçirmez kilitli torbalara konulmuştur (Şekil 2).



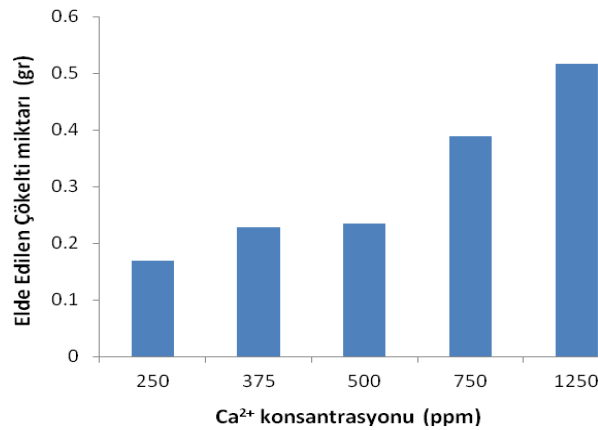
Şekil 2. Gerçekleştirilen deneylere ait resimler.

Her bir farklı parametrenin incelendiği deney sonrası elde edilen deney kalıntıları kurutulmuş ve tartılmıştır. En iyi tartım verimlerinin elde edildiği deneylere ait çökeltiler analiz edilerek sonuçlar yorumlanmıştır.

3. Bulgular ve Tartışma

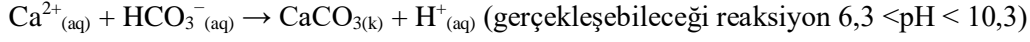
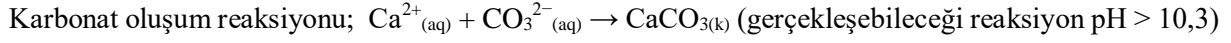
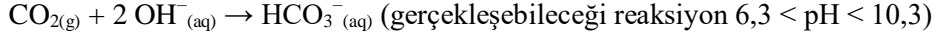
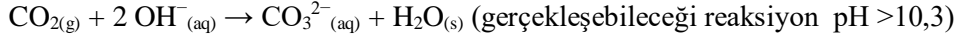
3.1. Kalsiyum konsantrasyonunun CO₂ tutma verimi üzerine etkisi

Kalsiyum konsantrasyonunun etkisinin belirlendiği bu çalışmada çözelti içerisinde bulunan kalsiyum iyonlarının miktarının CO₂ tutma verimi üzerine etkileri incelenmiştir. Deneyler sırasında çözelti içerisindeki kation miktarı (1250 ppm NH₄⁺, 250 ppm K⁺, 250 ppm Na⁺) ve diğer parametreler (25°C, 5 saat, 500 rpm ve 1 mL trietilenamin) sabit tutulmuştur. Ca²⁺ konsantrasyonunun değişimi ile elde edilen çökelti ağırlığının verildiği grafikten görüleceği (Şekil 3) üzere çözelti içerisindeki Ca²⁺ konsantrasyonunun artışı ile birlikte çökelti miktarında artışı gözlenmektedir. Aslında bu artış beklenen bir durumdur.



Şekil 3. Kalsiyum konsantrasyonunun çökelti miktarına etkisi.

Kalsiyum iyonları ortamda bulunan CO₂ molekülü ile reaksiyon vererek CaCO₃ bileşiğinin teşekkülünü sağlamaktadır. Oluşması beklenen CaCO₃ bileşiğinin mineral kaynaklı sular içerisinde çözünmesi ve daha sonra çökmesi ısı işlemi ile yürümektedir[10].



İlk yapılan denemelerde ortamda bulunan Ca²⁺ iyonlarının reaksiyonun kinetiğinin çok yavaş olduğu bu reaksiyonun kinetik açıdan hızlandırılması ortama eklenen trietilenamin ile sağlanmıştır [11]. Tablo 2’de reaksiyon sırasında ortama verilen CO₂ gazının su içerisinde çözünerek ortamının pH değerini bazik bölgeden asidik bölgeye taşıdığı tespit edilmiştir.

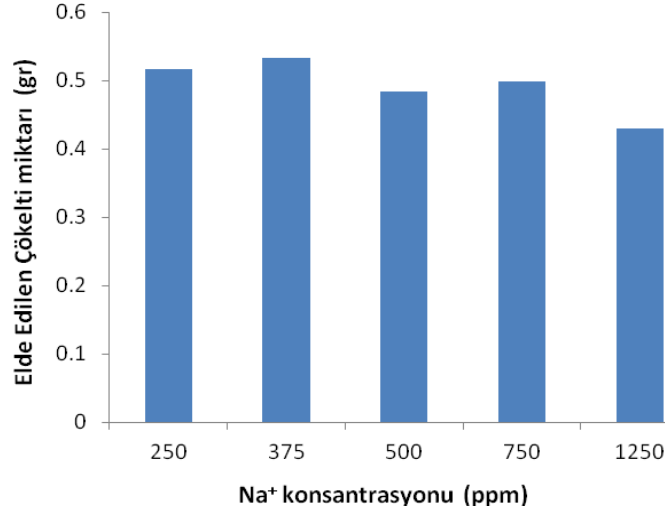
Tablo 2. Kalsiyum (Ca²⁺) konsantrasyonlarının pH üzerine etkisi.

pH Değişimi	Süre (dakika)	0	30	60	90	120	150	180	210	240	270	300
Konsantrasyon	250 ppm Ca ²⁺	11,98	10,67	7,03	6,96	6,78	6,78	6,78	6,77	6,77	6,76	6,73
	375 ppm Ca ²⁺	11,15	8,64	6,97	6,68	6,65	6,65	6,64	6,61	6,60	6,59	6,58
	500 ppm Ca ²⁺	11,26	9,45	7,12	6,84	6,71	6,69	6,68	6,62	6,62	6,61	6,60
	750 ppm Ca ²⁺	10,89	6,63	6,61	6,58	6,57	6,56	6,56	6,54	6,53	6,53	6,53
	1250 ppm Ca ²⁺	11,34	6,52	6,49	6,47	6,44	6,44	6,43	6,41	6,40	6,40	6,40

Reaksiyon sırasında pH değerinin kısa bir sürede hızla değiştiği gözlemlenmektedir. Bu değişim ortamdaki hidroksit (OH⁻) bileşiğinin karbondioksit tarafından tüketilerek nötralize edilmesinden kaynaklanmaktadır. En iyi çökelti veriminin elde edildiği Ca²⁺ iyon veriminin elde edildiği 1250 ppm’lik Ca²⁺ bir sonraki deneysel çalışmalarda kullanılmıştır.

3.2. Sodyum konsantrasyonun CO₂ tutma verimi üzerine etkisi

Bir önceki çalışmada elde edilen veriler doğrultusunda Na⁺ konsantrasyonun CO₂ tutma verimi üzerine etkisi detaylı olarak incelenmiştir. Deneyler sırasında çözelti içerisindeki katyon miktarı (1250 ppm NH₄⁺, 250 ppm K⁺, 1250 ppm Ca²⁺) ve diğer parametreler (25°C, 5 saat, 500 rpm ve 1 mL trietilenamin) sabit tutulmuştur (Şekil 4). Şekilden de görüleceği üzere ortamdaki sodyum miktarının artışının oluşan çökelti miktarı ile ters orantılı olduğu tespit edilmiştir. Bu düşüşteki en önemli sebeplerden birisi sodyum karbonat bileşiğinin ortamda miktarı fazla olan CO₂ tarafından tüketilerek sodyum bikarbonat bileşiğinin oluşmasıdır.



Şekil 4. Sodyum konsantrasyonunun çökelti miktarına etkisi.

Tablo 3’de verilen pH değişimlerinin süre ile olan ilişkisi incelendiğinde ortamda oluşması beklenen Na_2CO_3 bileşiğinin artan süre ile yerini NaHCO_3 bileşiğine bıraktığı çözeltinin asitleşen pH değerlerinden ön görülmektedir. Bu deneysel bulgular literatürdeki çalışmalar tarafından desteklenmektedir [14].

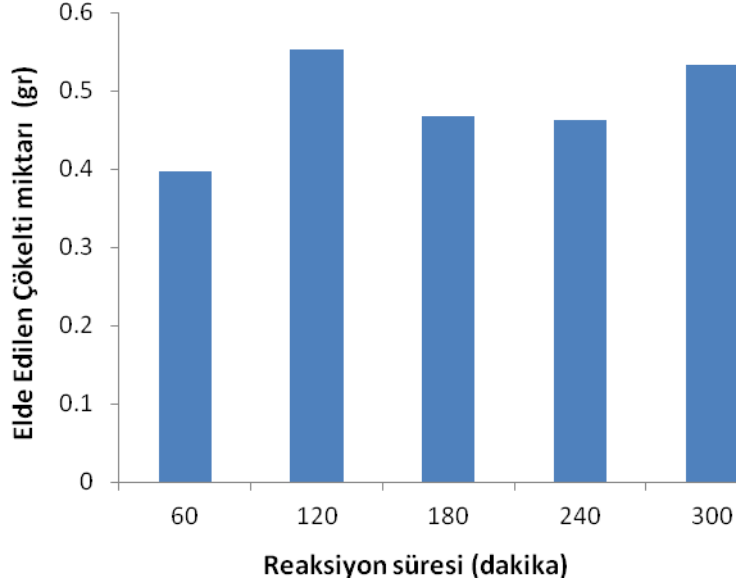
Tablo 3. Sodyum (Na^+) konsantrasyonlarının pH üzerine etkisi.

pH Değişimi	Süre (dakika)	0	30	60	90	120	150	180	210	240	270	300
Konsantrasyon	250 ppm Na^+	11,34	6,52	6,49	6,47	6,44	6,44	6,43	6,41	6,40	6,40	6,40
	375 ppm Na^+	10,56	6,73	6,66	6,35	6,26	6,25	6,23	6,21	6,18	6,18	6,16
	500 ppm Na^+	9,74	6,78	6,35	6,88	6,38	6,36	6,35	6,34	6,31	6,25	6,22
	750 ppm Na^+	9,62	6,45	6,78	6,45	6,42	6,35	6,32	6,31	6,30	6,30	6,28
	1250 ppm Na^+	8,78	6,48	6,33	6,31	6,27	6,13	6,08	5,87	5,86	5,85	5,85

Sodyum katyonlarının oluşan çökelti miktarı üzerindeki negatif etkisinden dolayı bir sonraki çalışmalarda 250 ppm’lik Na^+ konsantrasyonu bundan sonra gerçekleştirilen tüm deneylerde kullanılmıştır.

3.3. Sürenin CO_2 tutma verimi üzerine etkisi

Reaksiyon süresinin CO_2 tutmadaki en önemli parametreler arasında olduğu proje çalışması süresince anlaşılmıştır. Çünkü ortama verilen CO_2 gazının bazik özellikli çözelti ile reaksiyonu sonucu çözeltinin pH değişimlerin hızlı olduğu bir ortamda sürenin etkisinin açıklığa kavuşturulması gerekmektedir. Deneyler sırasında çözelti içerisindeki katyon miktarı (1250 ppm NH_4^+ , 250 ppm Na^+ , 250 ppm K^+ , 1250 ppm Ca^{+2}) ve diğer parametreler (25°C, 500 rpm ve 1 mL trietilenamin) sabit tutulmuştur.

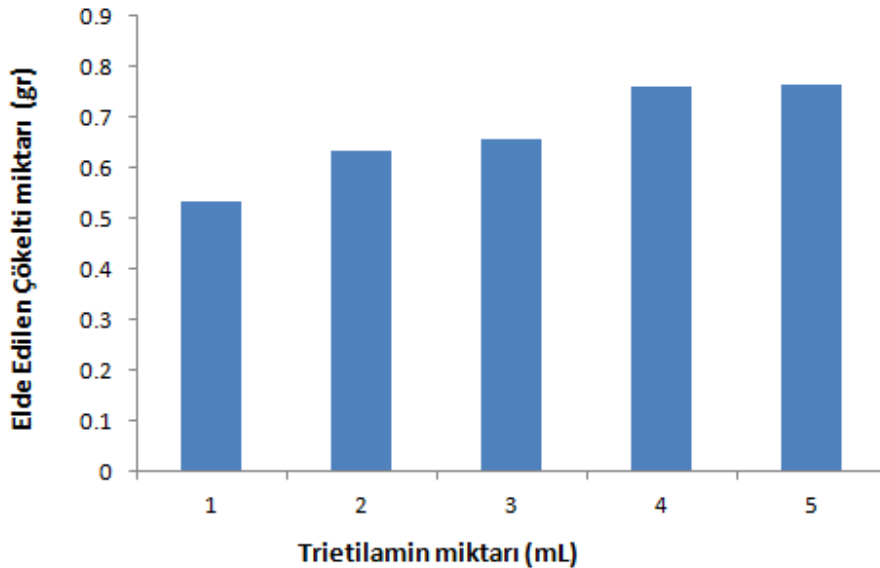


Şekil 5. Reaksiyon süresinin çökelti miktarına etkisi.

Deney sonuçlarının verildiği Şekil 5'den görüleceği üzere reaksiyon süresinin 120 dakika seçildiği deneysel çalışmada en iyi çökelti verimi elde edilmiştir. Sürenin artışı ile birlikte elde edilen çökelti miktarında dalgalanmalar gözlemlenmiş ve genel eğilim olarak doğruluktan bahsedilebilmektedir.

3.4. Trietilenamin katalizör miktarının CO₂ tutma verimi üzerine etkisi

Adsorpsiyon şartlarına etki eden parametrelerinin incelenmesi sırasında kullanılan trietilenamin (N(C₂H₅)₃) katalizörünün miktarının CO₂ tutma verimi üzerine etkisi katalizörün miktarının artışı ile olan ilişkisi incelenmiştir. Deneyler sırasında çözelti içerisindeki katyon miktarı (1250 ppm NH₄⁺, 250 ppm Na⁺, 250 ppm K⁺, 1250 ppm Ca⁺²) ve diğer parametreler (25°C, 2 saat, 500 rpm) sabit tutulmuştur (Şekil 6).



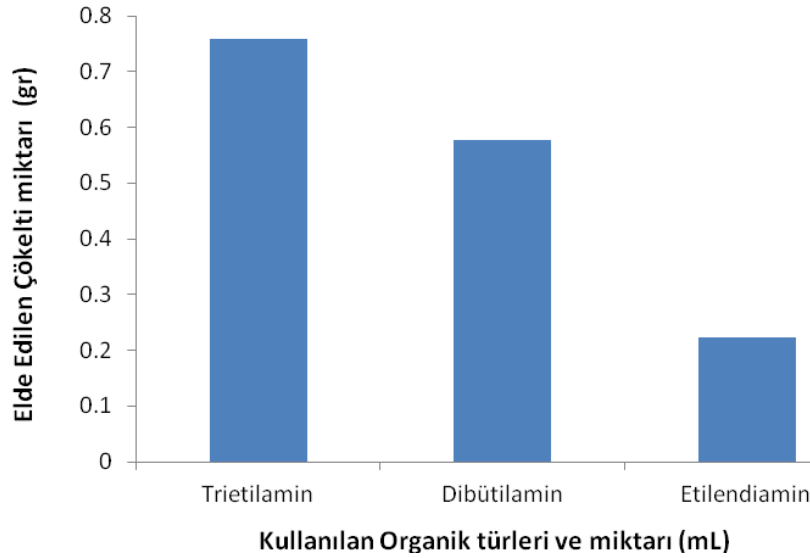
Şekil 6. Trietilamin miktarının çökelti miktarına etkisi.

Şekilden de görüleceği üzere ortamdaki katalizör etkisine sahip organik bileşiğin miktarının artışı ile birlikte çökelti miktarı ile doğru orantılı arttığı tespit edilmiştir. Bu artıştaki en önemli sebeplerden birisi trietilenamin bileşiğinin ortamdaki CO₂ ile reaksiyon şartlarının gelişmesine katkı

sağlamaktadır. Çünkü organik bileşik içerisindeki amin grubu CO_2 ile bağ yaparak çeşitli karbonat çökeleklerinin oluşmasını sağlamaktadır. Ayrıca elde edilen çökelek içerisindeki CO_2 miktarının artışı daha farklı bir ifadeyle çökelek miktarının artışı ile doğru orantılıdır. Grafikten elde edilen veriler doğrultusunda 4 mL trietilenamin ile en fazla çökelti miktarı elde edilmiştir.

3.5. Farklı organik katalizörlerin CO_2 tutma verimi üzerine etkisi

Saf sistemler ile yürütülen son deney grubunda daha önceki deneylerden elde edilen veriler doğrultusunda hazırlanan çözeltiler içerisindeki katyon miktarı (1250 ppm NH_4^+ , 250 ppm Na^+ , 250 ppm K^+ , 1250 ppm Ca^{+2}) ve diğer parametreler (25°C , 2 saat, 500 rpm ve 4 mL farklı organik katalizörler) sabit tutulmuştur (Şekil 7).



Şekil 7. Farklı organik katalizörlerinin çökelti miktarına etkisi.

Tablo 4’de verilen pH değişimlerinin süre ile olan ilişkisi incelendiğinde deneysel çalışmada farklı amin bileşiklerinin CO_2 gazının ortamda var olan katyonlar ile birleşerek çökelti şeklinde sistemde toplanması hedeflenmiştir. Bu deneysel bulgular literatürdeki çalışmalar tarafından desteklenmektedir [12].

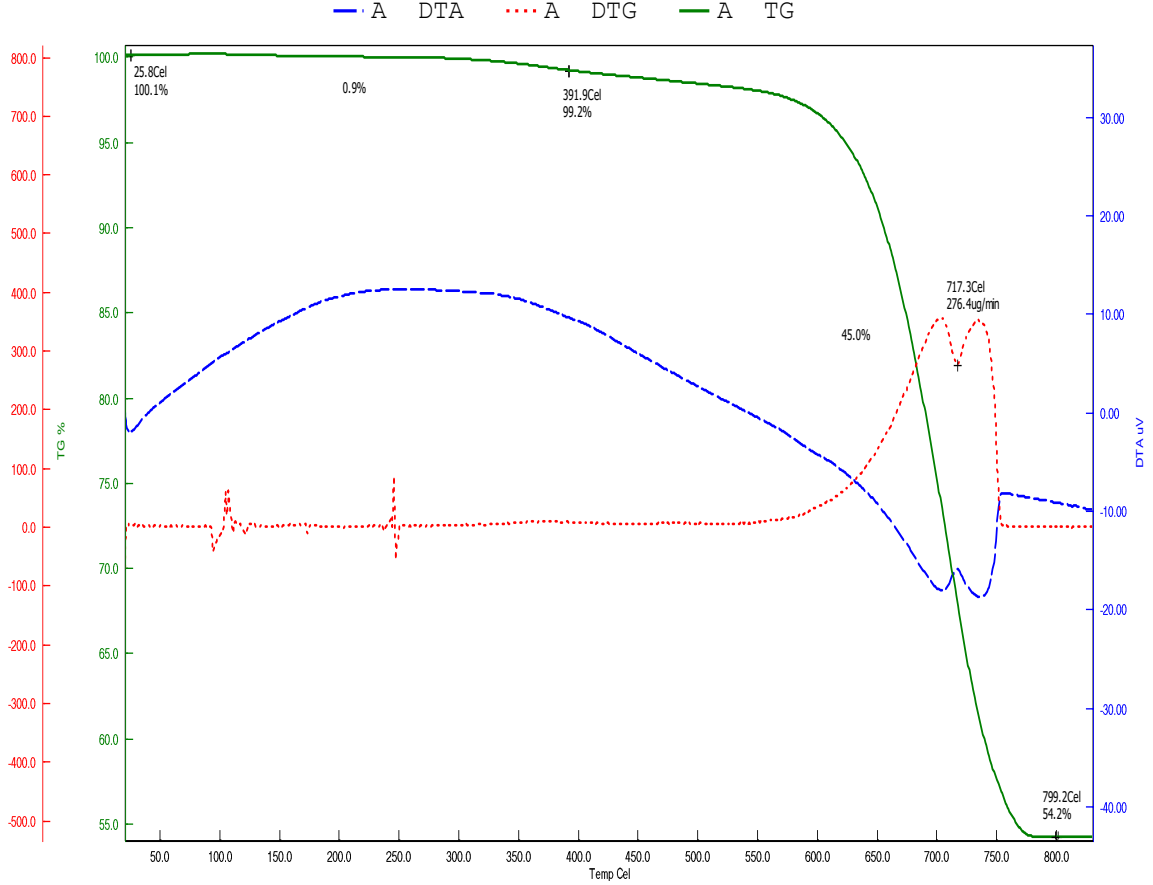
Tablo 4. Farklı organik katalizörlerin pH üzerine etkisi.

Süreye göre pH değişimleri	Süre (dakika)								
	0	15	30	45	60	75	90	105	120
Trietilenamin ($\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$)	11,54	10,94	8,83	6,72	6,70	6,68	6,64	6,63	6,63
Dibütülinamin ($\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{NH}$)	11,48	11,35	8,70	6,97	6,95	6,93	6,92	6,90	6,86
Etilendiamin ($\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$)	10,87	10,65	8,95	6,90	6,87	6,87	6,85	6,85	6,83

Deneysel çalışmadan elde edilen veriler doğrultusunda amin bileşiğinin etrafını çevreleyen etil ($-\text{C}_2\text{H}_5$) ve bütül ($-\text{C}_4\text{H}_9$) bileşikleri aminin CO_2 gazı ile olan reaksiyonunu inhibe ettiği düşünülmektedir. Bu durum reaksiyon sırasında oluşması beklenen CO_3^{2-} anyonun verimini olumsuz yönde etkilemekte ve çökelti miktarının az olmasına sebep vermektedir. Böylece ortamda var olan katyonların efektif olarak çökmesini engellemektedir.

3.6. Elde edilen çökeltilerin karakterizasyonu

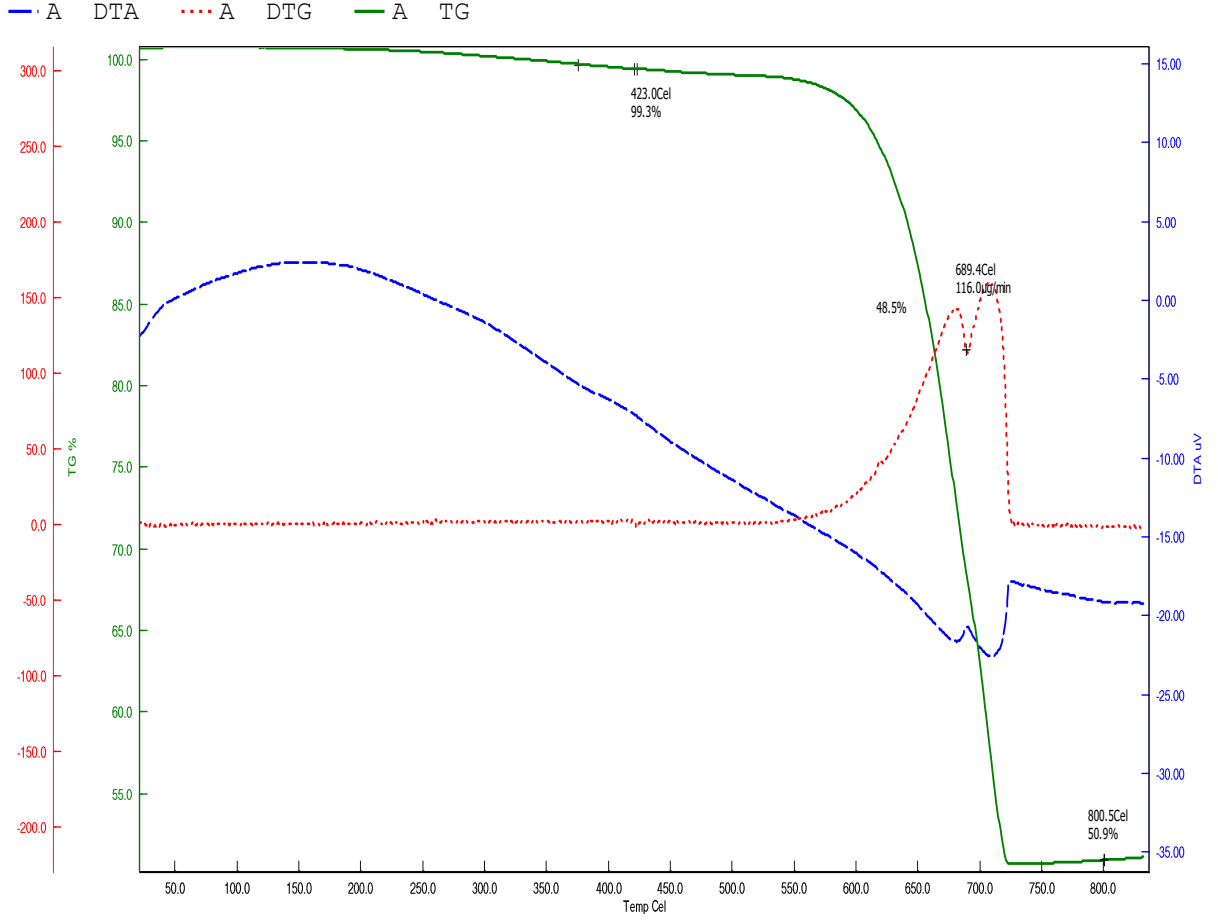
Şekil 8 ve Şekil 9, TG / DTG eğrilerini göstermektedir. Sırasıyla en iyi kalsiyum ve en iyi organik katalizör örneklerine ait sonuçlara göre numunelerde %0,9 ve %0 nem bulunmuştur. Ağırlıkça, %45'lik ağırlık kaybına karşılık gelen Şekil 8'de TG eğrilerine göre karbonatın (CO_3) karbondioksit (CO_2) ayrıştırılmasını ifade etmektedir. Ayrıca, karbonasyondan sonra elde edilen çökeltinin Ca esaslı CaCO_3 ve/veya $\text{Ca}(\text{OH})_2$ olacağı öngörülmektedir. Çünkü bir DTG tepe noktası 700 ile 717°C arasındaki sıcaklıklarda tepe noktası gözlemlenmiştir (bir DTG tepe noktası 717,3°C).



Şekil 8. En iyi Ca^{+2} verimine sahip çökeltinin Termal analizi.

Şekil 9'dan görüleceği üzere genel olarak, 50 ve 105°C arasında numune içerisinde var olan nemi kaybetme ile ilişkili bir kütle kaybı beklenmekte fakat elde edilen grafikte bu şekilde bir kayıp söz konusu değildir. 420°C ile 800°C arasında yaşanan ağırlık kaybı ise çökelti içerisinde bulunan organik ve elementel karbon, kalsiyum karbonat, kalsiyum hidroksit, magnezyum karbonat ve diğer karbonatlı bileşiklerden ileri gelmektedir.

Elde edilen sonuçlara göre en iyi organik bileşikli verimin elde edildiği numuneden elde edilen çökelti içerisinde yaklaşık 400°C ile 800°C arasındaki ağırlık kaybı %48,5 olarak tespit edilmiştir. DTG tepe noktası 689,4°C sıcaklığında bir tepe noktası gözlemlenmiştir.



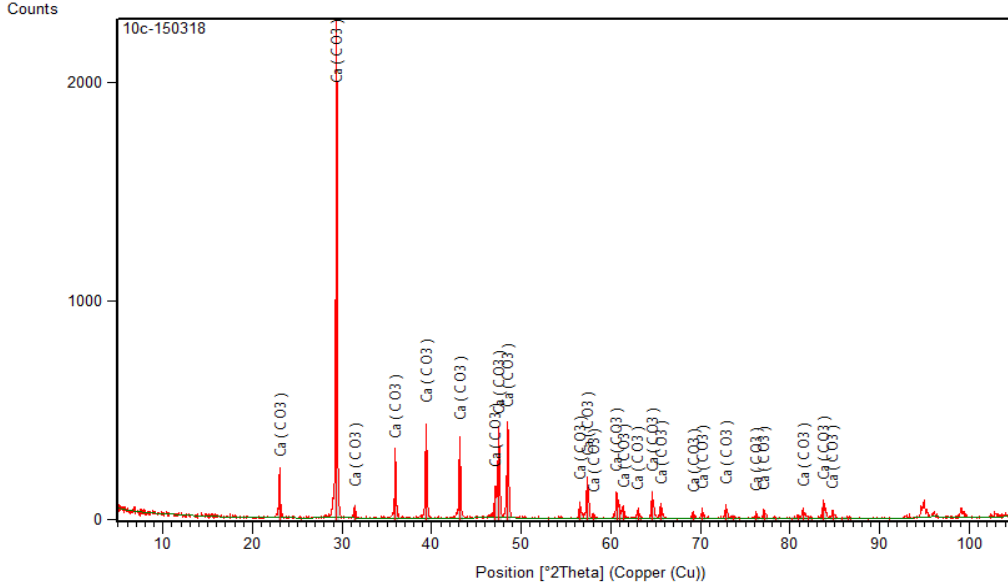
Şekil 9. En iyi organik türününe ait verim değerine sahip çökeltinin Termal analizi.

Elde edilen DTA ve TG sonuçlarına göre; elementel karbon (C), elementel hidrojen (H) ve elementel azot (N) analizleri yapılmış ve sonuçlar Tablo 5’de verilmiştir.

Tablo 5. Farklı organik katalizörlerin pH üzerine etkisi.

Örnek Şartları	% C (Ağırlıkça)	% H (Ağırlıkça)	% N (Ağırlıkça)
En iyi Ca ⁺² iyon verimi	12,3	0,9	1,1
En iyi Na ⁺ iyon verimi	12,5	1,1	1,0
En reaksiyon süre verimi	12,3	1,1	1,3
En iyi trietilenamin verimi	12,5	1,1	1,5

Tablodan da görüleceği üzere %C değerleri ortalama olarak %12,4 olarak tespit edilmiştir. Oluşan çökeltinin genel olarak CaCO₃ esaslı olduğu düşünülürse; bu yapı içerisindeki %C içeriği %12 olması beklenmektedir ki, bu değer bizim deneysel olarak elde ettiğimiz bulgular ile örtüşmektedir. Ayrıca, sisteme eklenen amin esaslı organik bileşik bir miktar çökeltinin yapısında yer aldığı ölçülen %N değerleri ile anlaşılmaktadır.



Şekil 10. En iyi verim ürününe ait X-ışınları kırınımı analizi.

Şekil 10'da en iyi verim ürünlerine ait analiz sonuçlarında yapının CaCO_3 esaslı olduğu anlaşılmıştır. Elde edilen değerler Tablo 5'de verilen değerler ile örtüşmektedir.

4. Sonuç ve Öneriler

Bu araştırma makalesinde $\text{CO}_{2(g)}$ gazının (sera gazı) endüstriyel atıklar içerisinde kolaylıkla bulunabilecek oksitlerden (CaO , K_2O ve Na_2O) yararlanılmıştır. Bu oksitler esas alınarak hazırlanan saf sistem ile karbondioksit gazı kimyasal adsorpsiyon yoluyla tutulmuştur. Deneyler sonucu elde edilen veriler doğrultusunda endüstriyel katı atıkların zararlarını asgariye indirmek ve atmosferde çok fazla miktarda bulunan karbondioksitin tutulabilmesine imkân sağlayacak bir ön çalışma gerçekleştirilmiştir. Bu sayede endüstriyel katı atıklar için yeni bir bakış açısı ortaya konulması çalışılmıştır. Halihazırda oldukça bol ve nispeten ucuz olan bu atık maddelerden ekonomik bir adsorban üretilebileceğine elde edilen en iyi deneysel bulgular şu şekildedir: 1250 ppm NH_4^+ , 250 ppm Na^+ , 250 ppm K^+ , 1250 ppm Ca^{+2} katyonu içeren 200 mL'lik çözelti 25°C , 500 rpm ve 4 mL trietilenamin katalizörlüğünde reaksiyon sonucu % 100 verimle CaCO_3 çökeleği elde edilmiştir.

Teşekkür

Bu çalışma; Kahramanmaraş Sütçü İmam üniversitesi bilimsel araştırma projeleri koordinasyon birimi tarafından 2017/5-14 M numaralı proje kapsamında desteklenmiştir. Makalenin bilimsel olarak gelişimine katkı sağlayan hakemlere ve derginin bölüm editörüne teşekkür ederiz.

Kaynaklar

- [1] Başaran M. 2007. Karbondioksit (CO_2) tutma ve depolama, TMMOB Türkiye VI. Enerji Sempozyumu - Küresel Enerji Politikaları ve Türkiye Gerçeği, pp 442-456, 22-24 Ekim, Ankara.
- [2] Aresta M., Dibenedetto A., Quaranta E. 2015. *Reaction Mechanisms in Carbon Dioxide Conversion*, Berlin: Springer.
- [3] Lackner K.S., Wendt C.H., Butt D.P., Joyce E.L., Sharp D.H. 1995. Carbon dioxide disposal in carbonate minerals, *Energy*, 20 (11): 1153-1170.
- [4] Seinfeld J.H., Pandis S.N. 2016. *Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change*, John Wiley & Sons publishing, 908s. London.
- [5] Seifritz W. 1990. CO_2 disposal by means of silicates, *Nature*, 345 (6275): 486-491.
- [6] D'Alessandro D.M., Smit B., Long J.R. 2010. Carbon dioxide capture: prospects for new materials, *Angewandte Chemie International Edition*, 49 (35): 6058-6082.

- [7] Goepfert A., Czaun M., Prakash G.S., Olah G.A. 2012. Air as the renewable carbon source of the future: an overview of CO₂ capture from the atmosphere, *Energy & Environmental Science*, 5 (7): 7833-7853.
- [8] Kumar A., Madden D.G., Lusi M., Chen K.J., Daniels E.A., Curtin T., Perry J.J., Zaworotko M.J. 2015. Direct air capture of CO₂ by physisorbent materials, *Angewandte Chemie International Edition*, 54 (48): 14372-14377.
- [9] Park S., Song K., Jeon C.W. 2016. A study of mineral recovery from waste ashes at an incineration facility using the mineral carbonation method, *International Journal of Mineral Processing*, 155: (2016) 1-5.
- [10] Dirar Q.H., Loughlin K.F. 2013. Intrinsic adsorption properties of CO₂ on 5A and 13X zeolite, *Adsorption*, 19 (6): 1149-1163.
- [11] Orhan O.Y., Alper E. 2015. Kinetics of Carbon Dioxide Binding by Promoted Organic Liquids, *Chemical Engineering & Technology*, 38 (8): 1485-1489.
- [12] Orhan O.Y., Tankal H., Kayi H., Alper E. 2016. Kinetics of CO₂ capture by carbon dioxide binding organic liquids: Experimental and molecular modelling studies, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 49 : 379-386.
- [13] Orhan O.Y., Ume C.S., Alper E. 2017. *The Absorption Kinetics of CO₂ into Ionic Liquid—CO₂ Binding Organic Liquid and Hybrid Solvents. Energy Efficient Solvents for CO₂ Capture by Gas-Liquid Absorption*, Edited by W.M. Budzianowski, Springer Press, 241-261.
- [14] Zeman F.S., Lackner K.S. 2004. Capturing carbon dioxide directly from the atmosphere, *World Resource Review*, 16 (2): 157-172.
- [15] Ünveren E.E., Monkul B.Ö., Sarioğlan Ş., Karademir N., Alper E. 2016. Solid amine sorbents for CO₂ capture by chemical adsorption: A review, *Petroleum*, 3 (1): 37-50.
- [16] Wang T., Lackner K.S., Wright A. 2011. Moisture swing sorbent for carbon dioxide capture from ambient air, *Environmental science & technology*, 45 (15): 6670-6675.
- [17] Wang T., Liu J., Fang M., Luo Z. 2013. A moisture swing sorbent for direct air capture of carbon dioxide: Thermodynamic and kinetic analysis, *Energy Procedia*, 37 (2013): 6096-6104.
- [18] Keith D.W. 2009. Why capture CO₂ from the atmosphere?, *Science*, 325 (5948): 1654-1655.