



YAŞ BACA GAZI DESÜLFÜRİZASYON YÖNTEMLERİ WET FLUE GAS DESULFURIZATION PROCESSES

Hayrunnisa ÇAVUŞOĞLU^{1*}, M. Şahin GÜLABOĞLU²

^{1,2}Kimya Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Atatürk Üniversitesi, 25000, Erzurum.
h.mazlumoglu@hotmail.com, msahin@atauni.edu.tr

Geliş Tarihi/Received: 15.05.2012, Kabul Tarihi/Accepted: 22.06.2012
*Yazışılan yazar/Corresponding author

doi: 10.5505/pajes.2013.66376

Özet

Yaş baca gazı desülfürizasyon prosesi, güç santrallerinin atık gaz muamelelerinde geniş çapta kullanılmaktadır. Kullanılan birçok proses arasında en etkili proses olduğundan, bu proses işletmeler tarafından tercih edilmektedir. Yüksek SO₂ geri kazanımı, absorpsiyon kimyasallarının geniş uygulanabilirliği ve kimyasal prosesin yönetiminde büyük çapta bir bilgiye gerek duyulmaması bu prosesin avantajları arasında yer almaktadır. Bu yayında başta kireç/kireç taşı prosesi olmak üzere çeşitli yaş baca gazı desülfürizasyon proseslerinden bahsedilmiştir.

Anahtar kelimeler: Yaş baca gazı desülfürizasyonu, FGD, SO₂ absorpsiyonu, Kireç/Kireç taşı prosesi.

Abstract

The wet flue gas desulfurization process is widely used for the treatment of exhaust gases in power stations. Due to its high level of effectiveness over the already available processes, it has also been the mostly preferred method by industry. Its high SO₂ removal efficiency, wide applicability of absorption chemicals and the ease of the chemical process handling which does not require comprehensive knowledge are among the main advantages of this process. In this article, various wet flue gas desulfurization processes such as lime/limestone have been discussed.

Keywords: Wet flue gas desulfurization, FGD, SO₂ absorption, Lime/Limestone process.

1 Giriş

Kükürtlü yakıtların yüksek sıcaklıkta yanması sonucu meydana gelen kükürt oksitler içerisinde en önemli pay, SO₂ gazına aittir. SO₂'nin bir kısmının, havada güneş ışınları veya katı partiküller tarafından katalizlenmesi ya da su damlacıkları üzerinde karmaşık reaksiyonlarla oksitlenmesi sonucu SO₃'e dönüştüğü ve bundan sonra da ıslak veya kuru çökmeyle atmosferden ayrıldığı belirlenmiştir. Havadaki SO₂ belli değerlerin üzerine ulaştığı zaman solunum yolu rahatsızlıkları ortaya çıkarır, özellikle akciğer yetmezliği ve solunum sistemi hastaları için öldürücü olabilir. Bunun yanında bitkiler ve teknolojik maddelere de zarar verir. Ama yaptığı en ciddi etki asit yağışlarıyla bitki örtüsünü, ormanları tahrip etmesi, toprağın ve su kaynaklarının doğal yapısını bozmasıdır [1]. SO₂'nin yol açtığı atmosferik kirlenmeyi kontrol etmek amacıyla uygun bir proses geliştirmek için bütün dünyada büyük bir çaba gösterilmiştir. Bu prosesler şu şekilde sınıflandırılabilir; (i) kuru prosesler (ii) yaş prosesler. İki metot arasındaki temel farklılık, reaktif madde ile kirliliğin temas tarzıdır. İlk proses, toprak alkali ve alkali metal bazik bileşikler ile genellikle yüksek sıcaklıklarda kuru absorpsiyon ile gerçekleştirilir oysa ikinci proseste absorpsiyon, reaktif maddenin çözeltisi veya süspansiyonu ile baca gazının iyi bir şekilde teması sonucu meydana gelir [2]. Aşağıda yaş baca gazı desülfürizasyon (WFGD) tekniklerinden bazılarına değinilmiş, özellikle kireç/kireç taşı proseslerinin teorik esasları üzerinde durulmuştur.

1.1 Toprak Alkali Metal Prosesleri

Kireç/kireç taşı prosesleri, güç tesislerinde bulunan baca gazı yıkama ünitelerinde kullanılan en etkili yöntemdir ve bu konu üzerinde birçok inceleme yapılmıştır. Kireç/kireç taşı proseslerinde baca gazı, önce soğutulur, daha sonra kireç taşının veya kirecin sulu süspansiyonu ile bir absorpsiyon kulesinde yıkanır. Gaz karışımı içinde bulunan SO₂, kalsiyum sülfid ve/veya sülfat oluşturmak üzere süspansiyon ile

reaksiyona girer. Temizlenen gaz atmosfere gönderilir. Oluşan bu maddeler ortamdaki uzaklaştırılmak amacıyla ya hava oksijeni ile jipse ya da farklı inert yan ürünlere dönüştürülür, depolanır veya satışa sunulur [3, 8]. Ayrıca tüm WFGD proseslerinin kısaca açıklamaları, avantajları-dezavantajları ve ticari bilgileri Lunt [9] tarafından yayımlanmıştır.

Kireç/kireç taşı çamuru içinde gaz absorpsiyon mekanizmasının anlaşılması, baca gazından SO₂'nin giderildiği bu proseslerin gelişmesinde önemli bir rol oynamıştır. WFGD proseslerinde yer alan kireç taşı yönteminde, ince öğütülmüş kireç taşı su içinde dağılır ve bir süspansiyon oluşturur. Baca gazında bulunan SO₂, suda absorplanır ve kireç taşı ile reaksiyona girer. Bu durum üzerine ilk modelleme çalışması Ramachandran ve Sharma [10] tarafından geliştirilmiş ve iki başlık altında incelenmiştir;

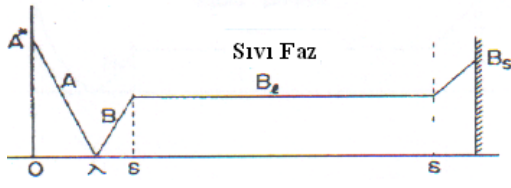
1) Sıvı filmde katı çözünmesinin önemsiz olduğu durum;

Bu durum, çözünen katının konsantrasyonu düşük olduğu zaman veya katının tanecik boyutu, sıvı film kalınlığından daha büyük olduğu zaman meydana gelir. Bu şartlar söz konusu olduğunda katının çözünme miktarı ihmal edilebilecek derecede azdır ve katı çözünmesi ile kimyasal reaksiyonun seri olarak meydana geldiği kabul edilebilir. 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.

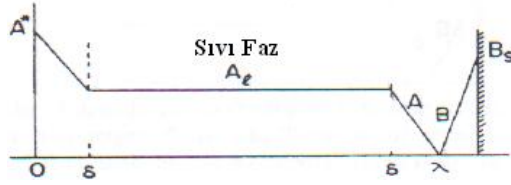
Uchida [11] ise bu durumu konsantrasyon profillerine göre kendi içinde üç gruba ayırır;

(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 1).



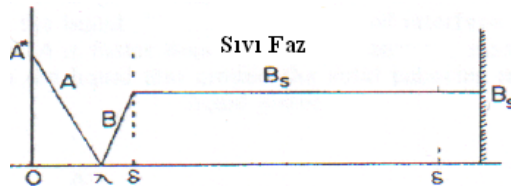
Şekil 1: B'nin transferi A'dan daha hızlıdır.

(b) Gaz absorpsiyon hızı, katı çözünme hızına göre daha fazla olduğu zaman yığın sıvı fazda bulunan çözülmüş katı türü B tükenir ve reaksiyon düzlemi katı etrafındaki sıvı filmde oluşur (Şekil 2).



Şekil 2: B'nin transferi A'dan daha yavaştır.

(c) Gaz absorpsiyon hızı katı çözünme hızından çok daha küçük olduğu zaman yığın sıvı fazda bulunan çözülmüş B türlerinin konsantrasyonu, doyumluk çözünürlüğü B_s 'de sabit kalır ve reaksiyon düzlemi, gaz-sıvı ara yüzeyine yakın sıvı filmde meydana gelir (Şekil 3).

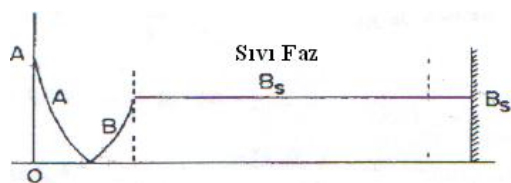


Şekil 3: B'nin transferi A'dan çok daha hızlıdır.

2) Sıvı filmde katının çözünmesinin önemli olduğu durum [10];

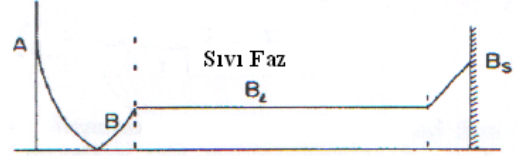
Katı tanecikğin ortalama boyutu, sıvı film kalınlığından önemli ölçüde küçük ve katı konsantrasyonu yüksek olduğu zaman filmde meydana gelen katı çözünmesi önemli olur. Bu durumda katı çözünmesi ve kimyasal reaksiyon paralel adımlar olarak gerçekleşir. Filmde katının çözünmesi ile filmdeki reaktif türlerin lokal konsantrasyonu ve böylece absorpsiyon hızı artar. Çözülmüş 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. Uchida [11] bu durumda konsantrasyon profilleri üç şekilde inceler;

(a) Katının çözünme hızı, gaz absorpsiyon hızından çok daha büyüktür ve bu nedenle çözülmüş katı B'nin konsantrasyonu, doyumluk konsantrasyonunda sabit kalır ve ana reaksiyon düzlemi gaz-sıvı ara yüzeyine yakın sıvı filmde meydana gelir (Şekil 4).



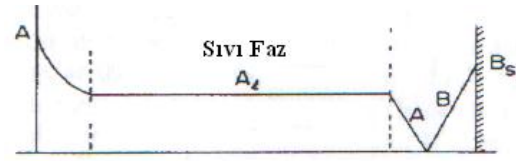
Şekil 4: A'nın transferi B'den çok daha yavaştır.

(b) Gaz absorpsiyon hızı, katı çözünme hızından daha fazla olduğu zaman yığın sıvıda çözülmüş B türünün konsantrasyonu doyumluk çözünürlüğü B_s 'den daha düşük olur ve bu nedenle ana reaksiyon düzlemi, gaz-sıvı ara yüzeyine yakın sıvı filmde meydana gelir (Şekil 5).



Şekil 5: B'nin transferi A'dan daha hızlıdır.

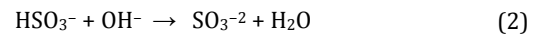
(c) Gaz absorpsiyon hızı katı çözünme hızına göre çok daha fazla olduğu zaman reaksiyon düzlemi, yığın sıvı fazdaki katı tanecikğin yakınındaki sıvı filmde oluşur (Şekil 6).



Şekil 6: B'nin transferi A'dan çok yavaştır.

WFGD prosesi için birçok yöntem denenmiştir. Örneğin; Bjerle [12] bir sıvı jet absorberde CaCO_3 çamuru içinde SO_2 'nin absorpsiyonu üzerine deneyler gerçekleştirmiştir. Kütle transfer katsayısını belirlemek için deneyler ilk olarak su içinde daha sonra %2'lik CaCO_3 çamuru içinde gerçekleştirilmiştir. Sonuçta CaCO_3 çamurunda meydana gelen absorpsiyon hızı sudakinden biraz daha fazla çıkmıştır (yaklaşık olarak %10). Bu durum SO_2 ve HCO_3^- arasında meydana gelen (13) reaksiyonundan kaynaklanır. Ancak bu tip absorberlerde sıvı ile gaz arasındaki temas süresi çok kısadır ve bu yüzden CaCO_3 çözünmesinin absorpsiyon hızı üzerinde etkisinin az olduğu görülür. Şayet temas süresi daha uzun olursa, katı çözünmesinin etkisi o ölçüde önemli olur.

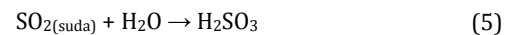
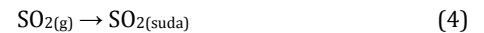
Sada [13], CaCO_3 ve $\text{Mg}(\text{OH})_2$ içeren bir çözelti içinde az miktardaki SO_2 'nin absorpsiyonunu incelemiş ve iki reaksiyon düzlemleri modele göre kimyasal türlerin konsantrasyon değişimlerini vermiştir. $\text{Mg}(\text{OH})_2$ çözeltisi içinde SO_2 absorpsiyonu ile birlikte gerçekleşen kimyasal reaksiyonlar şu şekildedir;

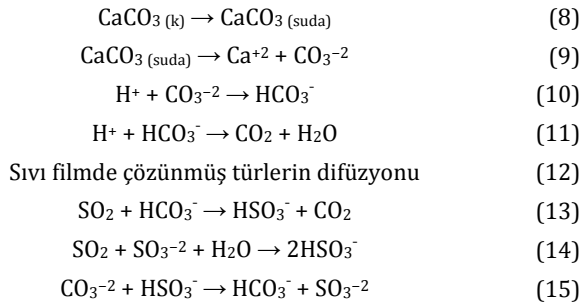


$\text{Mg}(\text{OH})_2$ ile doyumlanmış berrak çözelti için konsantrasyon profilleri Şekil 7(a)'da verilmiştir. Çok küçük boyuttaki $\text{Mg}(\text{OH})_2$ partikülleri, sıvı film içinde süspansiyon olduğu zaman konsantrasyon profilleri Şekil 7(b)'de gösterildiği gibi olur. Ortamda $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 'in bulunması CaCO_3 süspansiyonu ile yapılan desülfürizasyon etkinliğini artırmaktadır.

Takashina [14], kireç taşı-jips prosesinde kimyasal reaksiyonlu SO_2 absorpsiyonunun mekanizmasını inceledi. Kireç taşı çamuru içinde SO_2 absorpsiyon mekanizması ile ilgili olarak aşağıdaki adımlar ele alınabilir;

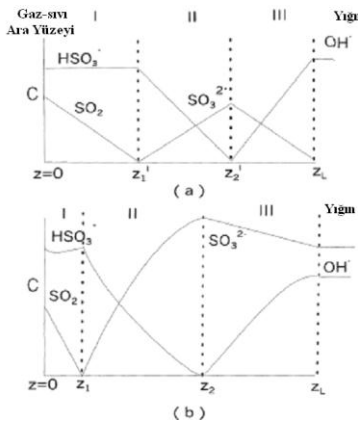
Gaz filmde SO_2 difüzyonu (3)



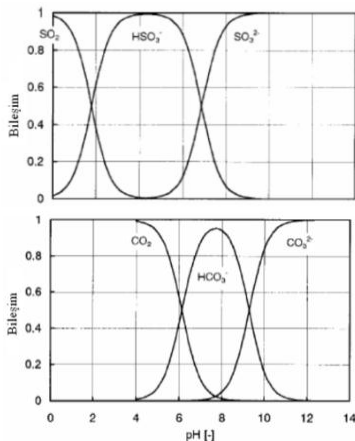


İlk olarak SO₂ gazı, gaz-sıvı film boyunca difüzenir, sıvı içinde çözünür ve ayrışır. Aynı anda katı kireç taşı da çözünür ve ayrışır. Bundan sonra sulfit ve karbonat iyonları, (13)-(15) reaksiyonlarına göre sıvı filmde birbirleri ile reaksiyona girer.

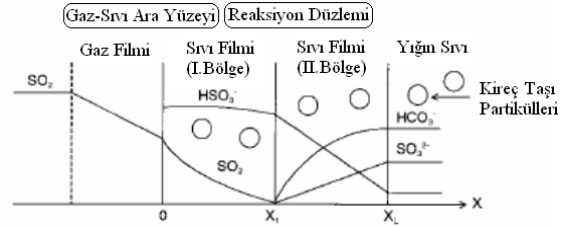
Reaksiyonun ana türleri asit ayrışmasına maruz kaldığından, çözünme derecesini önemli ölçüde etkileyen absorban sıvısının pH'sını dikkate almak gerekir. Şekil 8'de pH'a karşı karbonat ve sulfit iyonlarının bileşimi gösterilmiştir. Burada WFGD tesislerinde absorban sıvısının pH'sının 6.0 civarında olduğu ve bu bölgede CO₃⁻² miktarının çok düşük olduğu saptanmıştır. Buna göre bu şartlar altında film modeli (13) ve (14) reaksiyonları ele alınarak iki bölge dikkate alınır ve (15) reaksiyonu hesaba katılmaz. Bu durum için konsantrasyon profilleri Şekil 9'da gösterilmiştir. x=x₁ reaksiyon düzleminde (13) ve (14) reaksiyonları anlık olarak ele alınır ve x=x₁ düzleminde absorplanan SO₂'nin tükendiği kabul edilir. Eğer sıvı film içinde katı çözünmesi dikkate alınırsa sıvı filmde kireç taşı ile reaksiyonundan dolayı SO₂'nin konsantrasyon profili Şekil 9'da gösterildiği gibi eğri şeklinde olur.



Şekil 7: SO₂-Mg(OH)₂ sistemi için konsantrasyon profilleri.

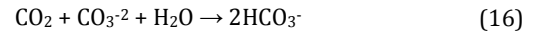


Şekil 8: Karbonat ve sulfit iyonlarının bileşim eğrileri.



Şekil 9: SO₂ absorpsiyonunun gaz-sıvı ara yüzeyinde konsantrasyon profilleri.

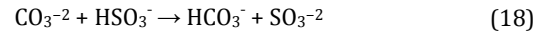
Bundan başka (11) ve (13) reaksiyonları ile üretilen CO₂'in aşağıdaki (16) reaksiyonu meydana gelmeden desorplandığı kabul edilir;



Takashina [15], amonyum konsantrasyonunun desülfürizasyona etkisini inceledi. Bu durumda kireç taşı partiküllerinin çevresinde yüksek pH görüldüğü için amonyum (17) reaksiyonunda görüldüğü gibi kireçtaşının çözünmesi ile bağlantılı olarak ele alınır;



Bu sebepten katı-sıvı film içinde bulunan amonyum iyonunun, kireç taşının çözünme hızını ve buna bağlı olarak gaz absorpsiyon hızını artırdığı görülmüştür.



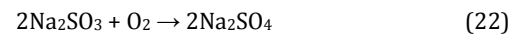
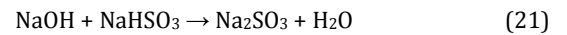
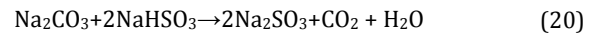
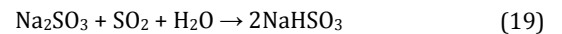
Absorpsiyon kolonunda, pH 6 civarında (18) reaksiyonuna göre oluşan sulfitlerin baca gazındaki oksijen ile tamamen sülfata yükseltgenmesi zor olduğundan, bir yükseltgenme tankında pH 3,7 civarına ayarlandıktan sonra kolaylıkla hava oksijeni ile yükseltgenir ve jips olarak ayrılır. Eğer absorpsiyon kulesindeki çözeltinin pH'sı 3,7 civarında ise o zaman absorpsiyon kulesinden çıkan süspanسیون büyük oranda jips içerir ve mekanik ayırma işlemi ile absorpsiyon ortamından ayrılır. Elde edilen jips, içerdiği bileşikler yüzünden genellikle endüstride kullanılmaz, depolanır [16].

Kireç/kireç taşı WFGD prosesinde ilave edilen belirli bileşiklerin absorban reaktivitesini ve SO₂ giderim hızını arttırmak, paslanma oluşumunu önlemek, tampon etkisi göstermek gibi proses üzerine çeşitli etkilerinin olduğu belirtilmiştir [17].

1.2 Alkali Metal Prosesleri

1.2.1 Rejenere Olmayan Alkali Metal Prosesi

Az miktarda SO₂ içeren durumlarda uygulanan bu processte tıkanma, paslanma ve erozyon sorunlarını minimuma indiren NaOH, NaHCO₃ ve Na₂CO₃'ün yıkama çözeltisi kullanılır [9-18]. Meydana gelen reaksiyonlar şu şekildedir;

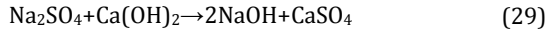
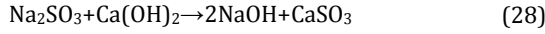
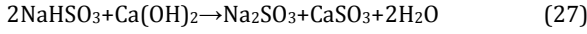
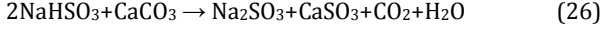
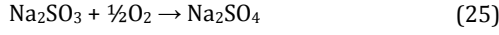
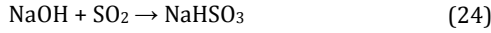
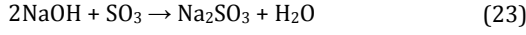


Gerekli olan sermayenin düşük, uygulanacak sistemin basit ve meydana gelen sodyum sulfitin önemli bir pazar değerine sahip olması bu prosesin avantajları arasındadır [6].

1.2.2 Çift Alkali Prosesi

Bu processte amonyak, potasyum ve sodyum tuzları kullanılabilmesine karşın genellikle sodyum tuzları tercih edilir. SO₂ ve az miktardaki SO₃ içeren gaz, NaHSO₃, Na₂SO₃ ve Na₂SO₃'i oluşturmak üzere Na₂CO₃, NaOH, NaHCO₃, Na₂SO₃

çözeltileri ile yıkanır. Daha sonra elde edilen çözelti, kireç veya kireç taşı ile rejenere edilir, çözelti sisteme yeniden beslenir [6, 19]. Oksijen konsantrasyonunun fazlalığında sülfittin %5-10'unun sülfata okside olduğu durumda NaOH ile meydana gelen reaksiyonlar aşağıdaki şekildedir [2];



1.2.3 Welman-Lord Prosesi

Bu proses, ilk olarak elementel kükürt ve H_2SO_4 üretmek için SO_2 'yi elde etmek amacıyla kullanılmıştır. SO_2 absorpsiyonu için Na_2SO_3 yıkama çözeltisi kullanılır. Elde edilen NaHSO_3 çözeltisi termal sıyırma işleminden geçirilir, çıkan SO_2 soğutulup, kurutulur ve sıvı SO_2 halinde depolanır. Rejenere edilen çözeltiden Na_2SO_4 çöktürülerek ayrılır ve tekrar absorpsiyon kolonuna gönderilir [20, 21]. Geniş konsantrasyon aralıklı SO_2 içeren baca gazlarına uygulanabilmesine rağmen, bu prosesin pahalı olması gibi bir dezavantajı vardır [9].

1.2.4 Elsoorb Prosesi

SO_2 , sodyum fosfat çözeltisinde absorplanır ve absorbanı rejenere etmek ve SO_2 'yi geri kazanmak için termal olarak sıyırma işlemi yapılır. Berrak yıkama çözeltisi absorberde paslanma problemlerini azaltır, giriş akımında bulunan SO_2 'nin geniş bir aralığına uygulanabilir ve SO_2 açısından zengin bir gaz elde edilir. Bu proses Welman-Lord prosesine benzemesine rağmen onun kadar yaygın değildir [9].

1.2.5 Çinko Oksit Prosesi

Baca gazı, Na_2SO_3 ve NaHSO_3 'ün sulu çözeltisi ile absorpsiyon kulesinde yıkanır, alttan alınan çözeltiye ZnO ilave edilir ve sonuçta çözünmeyen çinko sülfat bileşiği ile NaOH çözeltisi oluşur. Çözelti, absorpsiyon kulesine tekrar beslenir. Daha sonra çökelti üzerine süzme, kurutma ve kalsinasyon işlemleri yapılarak SO_2 ve tekrar kullanılacak ZnO elde edilir [22]. Berrak çözeltinin kullanımından dolayı paslanma ve tıkanma problemlerinin azalması, yüksek bir giderim kapasitesi olması, SO_2 üretilmesi gibi avantajlarının yanında bu prosesin yatırım maliyetlerinin yüksek olması ve bütün parametrelerin tüm operasyon boyunca belirlenememesi gibi dezavantajları vardır [9].

1.2.6 Sitrata Prosesi

Sodyum sitrat, sitrik asit ve sodyum tiyosülfattan oluşan çözelti yardımı ile soğuyan ve temizlenen baca gazından SO_2 alınır. Absorplanan SO_2 , elementel kükürt halinde çöktürülmek için H_2S ile reaksiyona sokulur ve meydana gelen katı kükürt ortamdan ayrılır, çözelti tekrar absorpsiyon işlemine gönderilir. Elde edilen kükürdün bir kısmı H_2S üretimi için kullanılır [9, 23-24]. Bu procese meydana gelen paslanma problemlerine rağmen tıkanma problemlerini azaltan temiz bir çözelti kullanılır. Proses SO_2 giriş konsantrasyonunun geniş bir aralığına uygulanabilir, direkt olarak kükürt üretilir. Buna karşın yüksek korozyon şartlarından dolayı pahalı metaryeller kullanılmalıdır, safsızlıkları kontrol

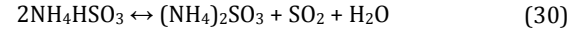
etmek için temiz bir akım gerekir ve kompleks bir yapıya sahiptir [9].

1.3 Amonyak Prosesleri

Amonyakın sulu çözeltisinde, SO_2 'nin absorpsiyonuna dayanan birkaç proses vardır. Bu proseslerde suni gübre üretilir [6].

1.3.1 Isıl Rejenerasyonlu Amonyak Prosesi

Baca gazında bulunan SO_2 , absorpsiyon kolonunda amonyum sülfat çözeltisi ile tutulur, kükürt ve H_2SO_4 'e dönüştürülmek üzere SO_2 'nin geri kazanılması için çözelti, termal olarak sıyırılır [9]. Bu proses aşağıdaki tersinir reaksiyona dayanır;



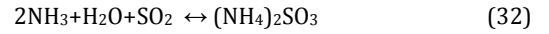
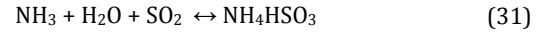
Prosesin iki temel problemi vardır. Bunlar; absorban $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 'ün yükseltgenerek $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 'a dönüşmesi ve buharlaştırma ile amonyakın kaybıdır [6].

1.3.2 Cominco Prosesi

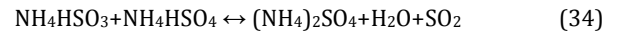
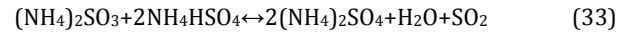
Cominco prosesi, gaz akımında geniş aralıklı SO_2 konsantrasyonu için yüksek oranda SO_2 tutma kapasitesine sahiptir. Seyreltik NH_3 çözeltisi ile yıkanan baca gazı daha sonra H_2SO_4 ile muamele edilir, içerdiği SO_2 derişik gaz halinde kazanılır. Çözelti buharlaştırılır, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ kristallendirilir ve gübre olarak kullanılabilir. Elde edilen SO_2 , H_2SO_4 üretimi için kullanılır. Bu prosesin ana problemi sistemden NH_3 kaybıdır. Genellikle metalurjideki fırın gazlarının temizlenmesi için kullanılır [25].

1.3.3 Amonyak-Amonyum Bisülfat Prosesi

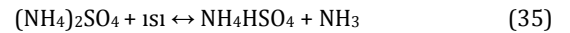
Amonyak absorpsiyon-amonyum bisülfat rejenerasyon prosesinde (ABS) bir absorpsiyon kolonunda sulu amonyak çözeltisi ile baca gazı yıkanır, aşağıdaki reaksiyonlara göre amonyum sülfat ve amonyum bisülfat çözeltisi elde edilir;



Bu çözelti, amonyum bisülfat ile muamele edilir ve satılabilir bir ürün olan SO_2 gazı sıvı ortamdan ayrılır;



Amonyum bisülfatın ve amonyakın tekrar kullanılması için aşağıdaki reaksiyona göre amonyum sülfat çözeltisi buharlaştırılır ve kalan kristaller termal olarak ayrıştırılır [26];



1.3.4 Walther Prosesi

Bu procese tozu alınmış sıcak baca gazı içerisine NH_3 çözeltisi püskürtülür. Bir kurutucudan ve elektrofiltreden geçirilerek yıkama kulelerine gönderilir. Yıkama kulelerinden çıkan temizlenmiş gaz, gelen sıcak gaz ile ısıtılıp atmosfere atılır. Çıkan çözelti, bir oksidatörde hava oksijeni ile $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 'a yükseltgenir, püskürtmeli kurutucuda buharlaştırılır. Burada ortamda bulunan $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ ve $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$; NH_3 , SO_2 ve CO_2 'e parçalanır ve $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ katı halde elde edilir. Walther prosesi, amonyum sülfat suni gübresi üreten bir sulu amonyak FGD prosesidir. Kuru amonyum sülfat gübresi üretilmesi, giriş gazında çok miktarda bulunan SO_2 'yi tutma kapasitesi yüksek olması avantajları arasındadır. Buna karşın zararlı kimyasal maddelerin gübrede kalması bu prosesin dezavantajıdır [5, 9].

1.3.5 Amonyak-Kireç Çift Alkali Prosesi

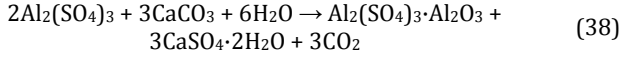
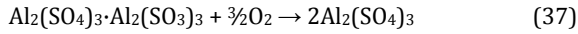
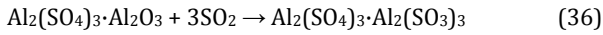
Çift alkali prosesinde absorban çözeltilisinin aktif bileşeni olarak sodyum bileşiklerinin yerine amonyakın kullanıldığı birkaç proses vardır. Amonyak içeren çift alkali süreci, ıslak kireç/kireç taşı süreci ile mukayese edildiğinde absorpsiyon adımında berrak bir çözelti kullanan sodyum içerikli süreci ile aynı avantajlara sahiptir. Ancak her iki çift alkali süreci de daha yüksek yatırım maliyeti gerektiren kireç/kireç taşı sürecinden daha karmaşıktır [6]. Bu süreçte SO₂, amonyum tuzu çözeltisinde absorplanır daha sonra absorbanın rejenerasyonu ve jipsin çöktürülmesi için kireç ile reaksiyona sokulur [9].

1.3.6 Amonyum-Kalsiyum Pirofosfat Prosesi

Kalsiyum ve amonyum pirofosfat çözeltisi ile iki absorpsiyon kulesinde, baca gazından SO₂ absorplanır ve amonyak ile bu çözelti nötralize edilir. Çöken CaSO₄ ve CaSO₃ ayrıldıktan sonra çözeltiden (NH₄)₄P₂O₇ kristallendirilir. Sonuçta pazar değeri olan bir gübre elde edilir. Kalan çözelti, absorpsiyon kolonlarına tekrar gönderilir. Yüksek miktarda çözücü kaybı, gübre içerisinde tehlikeli kimyasal madde içerebilmesi sürecin dezavantajları arasındadır [9].

1.4 Alüminyum Sülfat Prosesleri

Baca gazı, absorpsiyon kulesinde bazik alüminyum sülfat çözeltisi ile zıt yönlü olarak temas eder ve SO₂ absorplanır. Daha sonra çözelti hava ile oksitlenir. Okside olmuş çözeltinin bir kısmı kireç taşı ilavesi ile nötralize edilir ve absorpsiyon kulesine geri gönderilir. Sürecin temel kimyasal reaksiyonları aşağıdaki şekildedir;



Sürecinde kullanılan berrak çözelti paslanma ve tıkanma problemlerini azaltır, giriş gazında SO₂'nin geniş bir aralığı için yüksek miktarda geri kazanma kapasitesi vardır [9, 24].

1.5 Isıl Rejenerasyonlu FeS Süreci

SO₂ giderimi için demir sülfür kullanan tek sistem olan Sulf-X sürecinde baca gazı FeS sulu süspansiyonu ile yıkanır. Baca gazındaki SO₂ ile Fe_xS_y ve FeSO₄ gibi daha kompleks demir kükürt bileşenleri oluşur. Daha sonra absorban çamuru FeSO₄'ü, Na₂SO₄ ve FeS'e dönüştürmek için Na₂S ile muamele görülür. Çöken kısım 760 °C'de kok ile kalsine edilir. Bu termal işlem sonucunda Fe_xS_y'ler tam olarak FeS ve elementel kükürde, Na₂SO₄ ise Na₂S'e dönüşür. FeS ve Na₂S sürecinde tekrar kullanılmak üzere sisteme beslenir. Bu sürecinde direkt olarak ticari değeri olan kükürt elde edilir, SO₂ ve NO_x beraber kontrol edilebilir. Buna rağmen yüksek sıcaklık gerektiren kalsinatörler kullanılır [9, 27].

1.6 Chiyoda Sülfürik Asit Süreci

Bu süreç çift alkali sürecin alternatifidir. SO₂, bir absorpsiyon kolonunda demir iyonu içeren seyreltik sülfürik asit (% 2-3) içinde absorplanır, hava akımı ile sülfürik aside okside edilir, daha sonra asidin bir kısmı kireç taşı ilavesi ile jips olarak çöktürülür ve arta kalan, absorban olarak sirküle edilir [19]. Çamurda meydana gelen paslanma ve tıkanma problemleri meydana gelmez ve jips üretilir. Ancak SO₂ giderme derecesi düşüktür, yüksek ölçüde korozif olan çözeltiden dolayı maliyeti yüksek olan malzemeler kullanılır [9].

1.7 Termal Rejenerasyonlu Amin Süreci

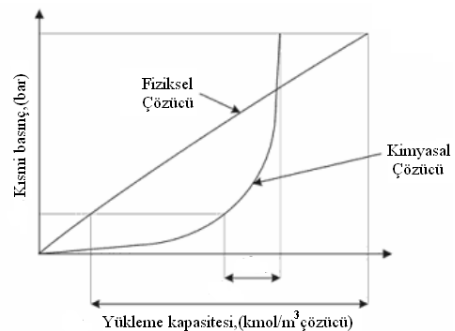
Bu süreç %3-8 arasında SO₂ içeren baca gazlarının desülfürizasyonu için kullanılabilir. Absorban olarak su içinde bir amin veya amin karışımının çözeltisi kullanılır. SO₂ içeren gaz yıkama kulelerinde su ile muamele edilerek önce safsızlıklardan temizlenir, daha sonra nemlendirilir ve çok basamaklı absorpsiyon kulesinde amin çözeltisi ile temas ettirilir. Kulenin tabanından alınan çözelti, bir ısı değiştiricide SO₂'den ayrılır. Soğutulan çözelti, absorpsiyon kulesine geri gönderilir. Sonuçta saf SO₂ kurutulur ve depolanır [28]. Paslanma ve tıkanma problemlerini azaltan, temiz bir çözelti elde edilir ve giriş konsantrasyonu yüksek olan baca gazlarına uygulanır ancak düşük SO₂ uygulamaları için ekonomik değildir ve yüksek bir maliyete sahiptir bu yüzden uygulanabilirliği kalmamıştır [9].

1.8 Deniz Suyu Süreci

Deniz suyu WFGD süreci (SWFGD) düşük işletme maliyetine sahiptir. Güvenli bir sistem olduğu için ve yüksek SO₂ giderim kapasitesinden dolayı geniş çapta kullanılır. Doğal deniz suyu bol miktarda çözünebilir tuz içerir. Temel içeriği çözünebilir karbonat ve bikarbonat kadar klorür ve sülfattan oluşur. Genelde pH değeri 7,5 ve 8,5 arasındadır. Bu nedenle saf deniz suyu, asit gazı absorplayan ve tampon oluşturan doğal alkaliliğe sahiptir [29]. İki temel SWFGD süreci vardır; biri absorplanan SO₂'i nötralize etmek için deniz suyunun doğal bazikliğini kullanır, diğeri kireç ilavesini kullanır. Süreci; deniz suyunun absorpsiyon kulesine beslenmesi, gaz içinde bulunan SO₂'nin tutulması ve bekletme havuzunda hava ile oksitlenmesi basamaklarından oluşur. Bekletme havuzundan alınan berrak çözelti, denize geri gönderilir. Çevresel etkiler bütün SWFGD süreçlerinde dikkate alınır ve atık suların denizdeki yaşama zarar vermemesine özen gösterilir [6].

1.9 Fiziksel Çözücü Süreci

Fiziksel çözücü süreçleri, giderilecek kirlilik yüksek konsantrasyonda olduğu zaman ve/veya muamele göreceğ gaz yüksek basınçta olduğu zaman uygulanabilir, ekonomik bir sürestir. Desülfürizasyona ihtiyaç duyan baca gazlarında, bu şartların hiç biri normalde bulunmaz. Ancak SO₂'nin çözünürlüğü, fiziksel organik çözücü süreçlerinde kullanılan tetraetilenglikol dimetileter gibi bazı organik çözücülerde oldukça yüksektir. Baca gazında SO₂ konsantrasyonu, normal olmayan bir şekilde yüksek ve/veya geniş aralıklarda dalgalandığı zaman bu süreç uygulanır. Kimyasal ve fiziksel çözücü içindeki çözünürlük üzerine kısmi basıncın farklı etkilerinden dolayı dalgalanan SO₂ konsantrasyonu kimyasal çözücüye kıyasla fiziksel çözücü ile daha iyi kontrol edilebilir (Şekil 10).



Şekil 10: Fiziksel ve kimyasal çözücülerin kısmi basınca karşı yükleme kapasiteleri.

SO₂'nin çözünürlüğü fiziksel çözücüde kısmi basınç ile yaklaşık olarak lineer bir şekilde artar, fakat kısmi basınç arttığı zaman kimyasal çözücüde çözünürlük çok az miktarda artar veya hiç artmaz [30]. SO₂ içeren gaz önce safsızlıklardan arındırılır, daha sonra bir absorpsiyon kolonunda zıt yönde gelen çözücü ile temas ettirilir. Temizlenen gaz atmosfere atılır, çözelti bir ısı değiştiricide ısıtılarak SO₂ alınır, geri kalan temiz çözelti absorpsiyon kolonuna geri gönderilir. Kimyasal reaktif çözücüye göre fiziksel çözücünün diğer avantajları şunlardır;

- Proses fazla ısı gerektirmez,
- Kireç/kireç taşı çamur prosesi gibi rejeneratif olmayan sistemlerden daha kıymetli yan ürün üretilir,
- Hem absorpsiyon hem de rejenerasyon adımlarında tek fazlı, berrak bir sıvı ile işlem yapılır [6].

1.10 Erimiş Tuz Prosesi

Bu proseste baca gazı yaklaşık olarak 350 °C'de alkali metal karbonat karışımının eriyiği ile temas ettirilir ve SO₂ absorplanır. Yüklü eriyik 500 °C'de, H₂ ve CO₂ içeren bir gaz karışımı ile muamele görür. Böylece metal sülfidler; metal karbonat ve H₂S'e dönüşür. H₂S geri kazanılır ve metal karbonatlar SO₂ absorbanı olarak yeniden kullanılır. LiCl-KCl-Li₂CO₃ karışımı düşük sıcaklıkta eriyen metal karbonatların karışımına bir örnek olarak verilebilir [31]. Bu yöntem, ticari olarak uygulanmamasına rağmen bu teknolojiye tek olduğu için ilgi çekicidir. Prosesin avantajı kullanışlı bir yan ürün elde edilmesi (kükürt) ve su buharı ilave etmeksizin yüksek bir sıcaklıkta baca gazına muamele edilebilmesidir [6].

2 Teşekkür

Pamukkale Üniversitesi, Mühendislik Bilimleri Dergisine katkı sağlayan tüm yazar ve hakemlere teşekkür ederiz.

3 Kaynaklar

- [1] Müezzinoğlu, A., Hava Kirliliği ve Kontrolünün Esasları, Dokuz Eylül Üniv. Yayınları, No: 0908, İzmir, 1987.
- [2] Biswal, K. C. and Roy, G. K., "Sulphur Dioxide Pollution Control by Wet Scrubbing Methods", Reprinted from the Journal of the Institution of Engineers (India), 62, 120-126, 1982.
- [3] Hamm, V. H. and Hüller, R., "Das zweistufige Knauf-Research-Cottrell-Verfahren zur Rauchgasentschwefelung am Beispiel des Kraftwerkes Franken", Zement-Kalk-Gips, 6, 313-317, 1982.
- [4] Gutberlet, V.H., "Gips aus der Rauchgas-entschwefelung", VGB Kraftwerkstechnik, 63 (4), 335-344, 1983.
- [5] Kaminsky, W., "Verfahren zur Entschwefelung von Rauchgas", Chem.-Ing.-Tech, 55 (9), 667-683, 1983.
- [6] Kohl, A. and Nielsen, R., "Gas Purification", Gulf Publishing Company, Houston, Texas, 469-603, 1997.
- [7] Mohn, U., "Steinmüller-Rauchgasent-schwefelung", VDI-Berichte 495, 83-89, 1984.
- [8] Schönbacher, B., "Rauchgasentschwe-felungsanlagen im Kraftwerk Heilbronn", VDI-Berichte, 495, 93-100, 1984.
- [9] Lunt, R. R., Little, A. D. and Cunic, J. D., "Profiles in Flue Gas Desulfurization", AIChE, New York, 1-140, 2000.
- [10] Ramachandran, P.A. and Sharma, M. M., "Absorption with Fast Reaction in a Slurry Containing Sparingly Soluble Fine Particles", Chemical Engineering Science, 24, 1681-1689, 1969.
- [11] Uchida, S. and Wen, C. Y., "Rate of Gas Absorption into a Slurry Accompanied by Instantaneous Reaction", Chemical Engineering Science, 32, 1277-1281, 1977.
- [12] Bjerle, I., Bengtsson, S. and Farnkvist, K., "Absorption of SO₂ in CaCO₃-slurry in a laminar jet absorber", Chemical Engineering Science, 27, 1853-1861, 1972.
- [13] Sada, E., Kumazawa, H. And Nishimura, H., "Absorption of Sulfur Dioxide into Aqueous Double Slurries Containing Limestone and Magnesium Hydroxide", AIChE Journal, 29 (1), 60-64, 1983.
- [14] Takashina, T., Honjo, S., Ukawa, N. and Oishi, T., "Effect of Limestone Concentration and Particle Size on SO₂ Absorption in Wet FGD Process", Journal Chemical Engineering of Japan, 34, 810-818, 2001.
- [15] Takashina, T., Honjo, S., Ukawa, N. and Iwashita, K., "Effect of Ammonium Concentration on SO₂ Absorption in Wet FGD Process", Journal of Chemical Engineering of Japan, 35, 197-204, 2002.
- [16] Gutberlet, V.H. "Zum Leistungsvermögen der nassen Rauchgasentschwefelung für Steinkohle-feuerungen" VGB Kraftwerkstechnik, 63 (12), 1073- 177, 1983.
- [17] Rem, R., Shi, F., Huang, X. and Jiang, D. 2011. Application of Additives to the Wet Flue Gas Desulfurization. ICETCE 2011-Proceedings. 1037-1040.
- [18] EPA (Environmental Protection Agency), "Flue Gas Desulfurization" Control Techniques for Sulfur Oxide Emissions from Stationary Sources, EPA-450/3-81-004, North Carolina, 1981, 570.
- [19] Devitt, T., Gerstle, R., Gibbs, L., Hartman, S. and Klier, R., Flue Gas Desulfurization System Capabilities for Coal-Fired Steam Generators, EPA-600/7-78-032b, Washington, 1978, 512.
- [20] Byrd, J. R., Anderson, K. D., Tomilnson, S. V. and Torstrick, R. L., "Definitive SO_x Control Process Evaluations; Aqueous Carbonate and Wellman-Lord (Acid, Allied Chemical and Resox)", FGD Technologies, EPA-600/7-81-099, Washington, 1981, 320.
- [21] Neumann, U., "Regenerative Rauchgas-entschwefelung nach dem Wellman-Lord-Verfahren", VDI-Berichte, 495, 107-114, 1984.
- [22] Gressingh, L. E., Graefe, A. F., Miller, F. E. and Barber, H., "Zinc Oxide Process" Applicability of Aqueous Solution to the Removal of SO₂ from Flue Gases", Air Pollution Control Department, 1970, California, Vol. 1, 1970, 410.
- [23] Madenburg, R. S. and Kurey, R. A., "Citrate Process Demonstration Plant" Proceeding; Symposium on Flue Gas Desulfurization, EPA-600/7-78-058b, Vol.2, Washington, 1978, 1042.
- [24] Yamamichi, Y. and Nagao, J., "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, 1976, 1016.
- [25] Weisenberg, I. J., Archer, T., Winkler, F. M., Browder, T. J. and Prem, A., "Cominco Ammonia Scrubbing System", Feasibility of Primary Copper Smelter Weak Sulfur Dioxide Stream Control, Applicability of Aqueous Solution to the Removal of SO₂ from Flue Gases, EPA-600/2-80-152, Vol.1, California, 1980, 520.
- [26] Williamson, P. C. and Puschaver, E. J., "Ammonia Absorption/Ammonium Bisulfate Regeneration Pilot Plant for Flue Gas Desulfurization", Ammonia Absorption/Ammonium Bisulfate Regeneration Pilot Plant for Flue Gas Desulfurization, EPA-600/2-77-149, Washington, 1977, 214.
- [27] Shapiro, E. and Ellison, W., "The SULF-X Process", Proceeding; Eighth Symposium on Flue Gas Desulfurization, EPRI CS-3706, Vol.2, Washington, 1984, 129.

- [28] EPA (Environmental Protection Agency), "Dimethylaniline (DMA) Scrubbing Systems", Background Information for New Source Performance Standards; Primary Copper, Zinc and Lead Smelters, EPA-450/2-74-002a, Vol. 1, North Carolina, 1974, 790.
- [29] Kefa, C., Yong, C. and Fei, W., "Environmental Protection", Challenges of Power Engineering and Environment. Proceedings of the International Conference on Power Engineering, Vol.2, New York, 2007, 1434.
- [30] Bruce, M. and David, T., Combustion Engineering Issues for Solid Fuel Systems, Academic Press, USA, 2008.
- [31] Heredy, L. A., Mc Kenzie, D. E. And Yosim, S. J. 1969. Removl of Sulfur Oxides from Flue Gas. U. S. Pat 3 438 722 (Cl, 23-2) April 15, 1969.