



SİTRAT PROSESİYLE SO₂ GİDERİMİNDE OPTİMUM ŞARTLARIN BELİRLENMESİ

L. AKYALÇIN* & S. KAYTAKOĞLU*

Özet

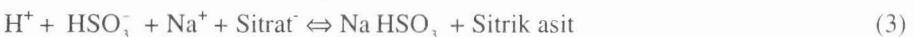
Bu çalışmada, Taguchi metodu kullanılarak Tribazik Sodyum Sitrat (TSS) çözeltisiyle SO₂ giderimine ait optimum koşullar incelenmiştir. Deneylerde gaz kabarcığının büyüklüğü, reaksiyon sıcaklığı, gaz akış hızı, karıştırma hızı ve çözelti derişimi kontrol faktörleri olarak seçilmiştir. Mevcut proses için optimum şartların özellikle reaksiyon sıcaklığına, gaz akış hızına ve çözelti derişimine bağlı olduğu görülmüştür.

1. Giriş

Kalorifik değeri düşük ve kükürt içeriği yüksek kömürlerin ülkemi ekonomisine kazandırılması amacıyla termik santrallerde yakılması sonucunda önemli hava kirleticilerden biri olan SO₂ oluşmakta ve bunun atmosfere atılmadan önce giderilmesi gerekmektedir. SO₂'nin giderilmesinde geri dönüşümsüz bir yöntem olan kireçtaşı süspansiyonlarıyla yıkama prosesi sıklıkla kullanılmaktadır. Bu proseste kullanılan hammadde ucuz olmasına rağmen baca gazı temizleme biriminde neden olduğu tıkanıklıklar ve SO₂ ile tepkimesi sonucunda oluşan sulu CaSO₄'ün toprağa atılmasıyla yarattığı ikincil çevre kirliliği gözardı edilmemelidir [1,2].

Geri dönüşümlü yöntemlerden biri olan sitrat prosesi, sulu sodyum sitrat çözeltisinde SO₂'nin absorplanmasını ve doyunluğa ulaşan çözeltinin geri dönüştürülmesiyle yeniden kullanımını içermektedir. Burada oluşan reaksiyonlar genel haliyle aşağıda verilmiştir. Sitrat prosesi, geri dönüşüm basamaklarındaki farklılıklarından dolayı sitrat prosesi ve geliştirilmiş sitrat prosesi olarak ikiye ayrılmaktadır. Sitrat prosesinin geri dönüşüm basamağında H₂S kullanılarak elementel kükürt üretilmektedir. Geliştirilmiş sitrat prosesinin geri dönüşüm basamağında ise su buharı kullanılmakta ve kaynama sıcaklığına ulaşan reaksiyon ortamında SO₂, su buharıyla sürüklenerek çözeltiden geri kazanılmaktadır [1-3, 5].

Absorpsiyon Basamağı:



Rejenerasyon Basamağı



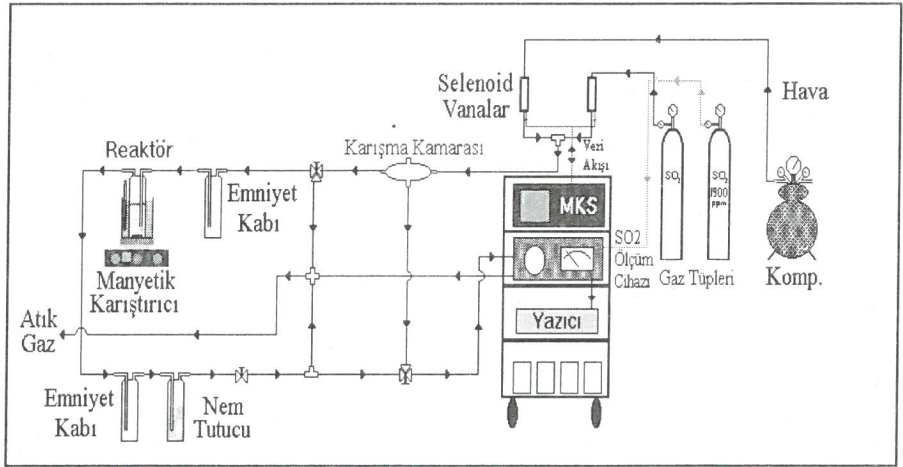
Bir Japon mühendis Genichi Taguchi tarafından geliştirilen ve kendi adı ile anılan Taguchi yöntemi, araştırma ve geliştirme faaliyetleri içerisinde, üretim öncesinde veya üretim süreci içerisindeki etkin parametrelerin tespit edilmesinde kullanılan istatistiksel bir yöntemdir. Bu yöntem kullanılarak zamandan ve üretim faaliyetlerinden çok büyük tasarruflar sağlanmakta böylelikle kalite, verimlilik, güvenilirlik ve kâr artmaktadır [4,6].

Hava kirliliğine büyük katkısı olan SO₂'nin sitrat prosesiyle yüksek verimlerle ve geleneksel yöntemlerle rekabet edebilecek düzeyde ekonomik olarak giderilebileceği düşünülmektedir. Bu amaçla yürütülen bu çalışmada, istatistiksel bir deney tasarım aracı olan Taguchi yöntemi kullanılarak SO₂'nin sitrat prosesiyle giderimindeki en uygun çalışma koşulları belirlenmiştir.

2. Denel Bölüm

2.1. Materyal

Kükürtdioksit'in, tribazik sodyum sitrat'ın (TSS) sulu çözeltilerinde absorplanmasında reaktör olarak kabarcıklı bir kolon olan gaz yıkama şişesi kullanılmıştır. Reaktör sıcaklığı, bir su banyosu yardımıyla sabit tutulmuş ve tüm deneyler atmosferik basınçta yapılmıştır. Beslemedeki SO₂ derişimi, %100 SO₂ içeren tüpten alınan SO₂ ve kompresörden alınan havanın bir karışma kamarasında karıştırılmasıyla ayarlanmıştır. Bu amaçla MKS marka 4 kanallı akış ölçer kullanılmış ve söz konusu gazların akış hızları hassas bir şekilde sürekli olarak ölçülmüştür. Deneylerde çözeltili hacmi 0,250 L olarak sabit tutulmuş, çözeltili derişimleri değiştirilmiştir. Çözeltiyi karıştırmak için karıştırma hızı ayarlanabilen bir manyetik karıştırıcı kullanılmıştır. Gazın çözelti içerisindeki dağıtımında küçük kabarcıklar elde edebilmek için akvaryumlarda kullanılan bir havataşı, büyük kabarcıklar elde edebilmek için ise gaz yıkama şişesinin 5,7 mm iç çapındaki borusu kullanılmıştır. Çapları tam olarak ölçülemeyen bu gaz kabarcıkları sırasıyla küçük ve büyük kabarcıklar olarak nitelendirilmiştir. Çalışmanın tamamında, SO₂ derişimleri daha güvenilir ve hızlı sonuç vermesi nedeniyle gaz fazı ölçümleri ile belirlenmiştir. Bu amaçla SO₂/hava karışımlarındaki SO₂ derişimleri Binosa marka bir SO₂ ölçüm cihazıyla sürekli olarak ölçülmüş ve bu ölçüm değerleri bir yazıcı tarafından kaydedilmiştir. SO₂ giderim verimi, reaktöre giren ve çıkan gaz derişimleri arasındaki farkın reaktöre giren gaz derişimine oranıyla bulunmuştur. Çalışmanın gerçekleştirildiği deney düzeneği Şekil 2.1'de şematik olarak verilmiştir.



Şekli 2.1 Deney düzeneği.

2.2. Yöntem

SO₂ içeren gazların absorplanmasında, TSS'in SO₂'i yüksek verimlerde tutması ve doyumluğa geç ulaşması genel sistem karakteristiğini ortaya koymakta oldukça önemlidir. Ayrıca kullanılan prosesin kurulum ve işletim masraflarının asgari seviyede olması yöntemin uygulanabilirliği açısından gereklidir. Bu bakış açısıyla sitrat prosesi için ilgilenilen performans karakteristikleri, sitrat çözeltisinin SO₂ ile doyumluğa ulaşma süresinin enbüyüklenmesi, SO₂'nin yasal sınırlar dahilinde atmosfere salınımına olanak veren %95'in üzerindeki verimlerde giderilmesinin enbüyüklenmesi ve maliyetlerin enküçüklenmesi şekilde belirlenebilir. Çözelti sıcaklığı (°C), SO₂ içeren gazın akış hızı (L/dk.), gaz-çözelti temasındaki kabarcık büyüklüğü, çözeltinin karışma hızı (devir/dk.), çözelti derişimi (M), SO₂ derişimi (ppm), çözelti hacmi (L) ve kullanılan reaktör çeşidi performans karakteristiklerini etkileyen faktörler olarak alınmıştır.

Performans karakteristiğini etkileyen bu faktörlerden ilk beşi kontrol faktörü olarak ele alınmış ve bunların bir ortogonal dizine yerleştirilmesiyle deneyler yapılmıştır. Kontrol faktörleri arasında hangisinin daha etkin olduğunu bulmak amacıyla önemli bir faktör olan SO₂ derişimi deneyler sırasında 6000 ppm'de sabit tutulmuş ve gürültü faktörü olarak kabul edilmiştir. Çözelti hacmi ve reaktör çeşidi de gürültü faktörü olarak ele alınmıştır. Böylelikle faktörler, kontrol ve gürültü faktörleri olarak iki sınıfa ayrılmıştır. Kontrol faktörlerinin düzeyleri Çizelge 2.1'de verilmiştir. Deneyler sırasında gürültü faktörleri için bir dizin oluşturmak zor olduğu için gürültü faktörleri dizisi oluşturmak yerine her deney iki defa tekrar edilmiştir.

Çizelge 2.1 Kontrol Faktörleri ve Düzeyleri.

Kontrol Faktörleri		Düzeyler		
		1	2	3
A	Gaz kabarcığının büyüklüğü	Küçük	Büyük	--
B	Çözelti sıcaklığı, °C	35	50	65
C	Gaz akış hızı, L/dk.	1,5	3,0	5,0
D	Karıştırma hızı, devir/dk.	200	500	800
E	Çözelti derişimi, M	0,10	0,25	0,50

Çalışmada kullanılacak kontrol faktörleri ve düzeyleri belirlendikten sonra bu kontrol faktörleri Taguchi yöntemiyle literatürden elde edilen ve bu şartlar için uygun olan bir ortogonal diziyeye, $L_{18}(2^1 \times 3^7)$, atanmış ve böylece yapılacak deneylerin sırası elde edilmiştir [4, 6]. Değişik düzeylerde kontrol faktörleri kombinasyonundan oluşan her bir deney sırası, deney sırasında değişerek sonuçları olumsuz şekilde etkileyebilecek ve daha önceden bilinmeyen ve kontrol edilemeyen faktörlere karşı korunabilmesi için basit tekrarlama yöntemi kullanılarak rassallaştırılmıştır. Rassallaştırılmış deney sıraları ve kontrol faktörleri kombinasyonu Çizelge 2.2'de verilmektedir.

Çizelge 2.2 Rasallaştırılmış Deney Sıraları ve Kontrol Faktörleri Kombinasyonu.

Deney No	Faktör A	Faktör B	Faktör C	Faktör D	Faktör E
1	Küçük	35	1,5	200	0,10
2	Küçük	35	3,0	500	0,25
3	Küçük	35	5,0	800	0,50
4	Küçük	50	1,5	200	0,25
5	Küçük	50	3,0	500	0,50
6	Küçük	50	5,0	800	0,10
7	Küçük	65	1,5	500	0,10
8	Küçük	65	3,0	800	0,25
9	Küçük	65	5,0	200	0,50
10	Büyük	35	1,5	800	0,50
11	Büyük	35	3,0	200	0,10
12	Büyük	35	5,0	500	0,25
13	Büyük	50	1,5	500	0,50
14	Büyük	50	3,0	800	0,10
15	Büyük	50	5,0	200	0,25
16	Büyük	65	1,5	800	0,25
17	Büyük	65	3,0	200	0,50
18	Büyük	65	5,0	500	0,10

3. Sonuç ve Tartışma

Şekil 2.1'de verilen deney düzeneği ile Çizelge 2.2'de yer alan tüm rassallaştırılmış deneyler yapıldıktan ve performans karakteristikleri ile ilgili ölçümler kaydedildikten sonra basit aritmetik ortalamaları alınmış ve daha sonra performans

karakteristiklerinin performans istatistikleri (işaret-gürültü oranı, S/N) istatikselsel olarak hesaplanmıştır. Tüm bu hesaplamalar iki performans karakteristiği için ayrı ayrı yapılmış ve Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1 Deney Sonuçları ve İşaret Gürültü Oranları.

Deney No	Sitrat çözeltisinin doygunluğa ulaşma süresi, dak,				Sitrat çözeltisinin, SO ₂ 'i %95 ve üzeri verimlerde tutma süresi, dak,			
	1	2	Ortalama	S / N	1	2	Ortalama	S / N
1	176	183	179,50	45,08	80	84	82,00	38,27
2	210	186	198,00	45,89	70	69	69,50	36,84
3	234	246	240,00	47,60	64	66	65,00	36,26
4	318	310	314,00	49,94	114	132	123,00	41,73
5	312	315	313,50	49,92	114	84	99,00	39,61
6	50	58	54,00	34,58	11	13	12,00	21,49
7	144	154	149,00	43,45	36	42	39,00	31,74
8	158	153	155,50	43,83	26	24	25,00	27,94
9	148	152	150,00	43,52	21	24	22,50	26,99
10	624	636	630,00	55,99	264	252	258,00	48,23
11	90	93	91,50	39,22	36	39	37,50	31,46
12	118	130	124,00	41,84	40	30	35,00	30,61
13	528	534	531,00	54,50	160	175	167,50	44,45
14	76	88	82,00	38,21	28	31	29,50	29,36
15	100	103	101,50	40,13	24	24	24,00	27,60
16	280	276	278,00	48,88	92	96	94,00	39,46
17	220	228	224,00	47,00	60	75	67,50	36,42
18	84	90	87,00	38,77	24	20	22,00	26,74

Her performans karakteristiğinin kontrol faktörleri sözkonusu olup bunların varyans analizleri için WinRobust Lite paket programı kullanılmıştır. Deney verileri paket programa girildikten sonra elde edilen varyans analizi sonuçları her performans karakteristiği için ayrı olarak Çizelge 3.2 ve 3.3'de verilmiştir.

Her iki performans karakteristiği için varyans analizi çizelgelerine bakıldığı zaman B, C ve E kontrol faktörlerinin etkili olduğu ve tüm bu kontrol faktörlerinin incelenmesinin gerektiği anlaşılmıştır. Diğer kontrol faktörleri olan kabarcık büyüklüğü ve karıştırma hızının maliyet hesaplamaları dışında performans karakteristikleri üzerindeki etkisi görece daha az olduğundan incelemeye değer bulunmamıştır.

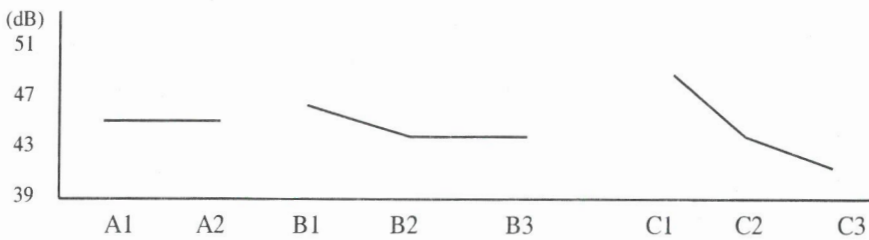
Çizelge 3.2 Çözeltinin Doymunluğa Ulaşma Süresi İçin Performans İstatistiği Varyans Analizi.

Değişkenlik kaynağı	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	Katkı Yüzdesi
Kabarcık yüzeyi alanı (A)	0,03	1	0,03	
Çözelti sıcaklığı (B)	9,77	2	4,88	
Gaz akış hızı (C)	227,36	2	113,68	40,56
Karıştırma hızı (D)	7,54	2	3,77	
Çözelti derişimi (E)	292,53	2	146,26	52,42
Hata	12,16	8	1,52	
Birleştirilmiş Hata	(29,50)	(13)	(2,27)	(7,02)
TOPLAM	549,39	17	32,32	100,00

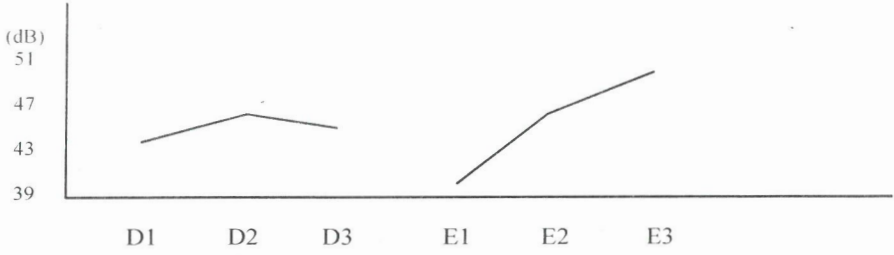
Çizelge 3.3 Çözeltinin SO₂'i %95'in Üzerinde Verimlerde Tutma Süresi İçin Performans İstatistiği Varyans Analizi.

Değişkenlik kaynağı	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	Katkı Yüzdesi
Kabarcık yüzeyi alanı (A)	10,09	1	10,09	
Çözelti sıcaklığı (B)	87,50	2	43,75	9,94
Gaz akış hızı (C)	461,55	2	230,77	55,72
Karıştırma hızı (D)	6,10	2	3,05	
Çözelti derişimi (E)	233,30	2	116,65	27,79
Hata	18,42	8	2,30	
Birleştirilmiş Hata	(34,61)	(11)	(3,15)	(6,55)
TOPLAM	816,96	17	48,06	100,00

Şekil 3.1a., Şekil 3.1b. ve 3.2'de verilen ve aynı paket program kullanılarak oluşturulan faktör grafikleri, performans istatistiği gibi en iyi faktör düzeylerinin belirlenmesinde temel araçlardan biri olup her bir kontrol faktörünün performans istatistiklerine olan etkilerini görsel olarak ortaya koymaktadır.

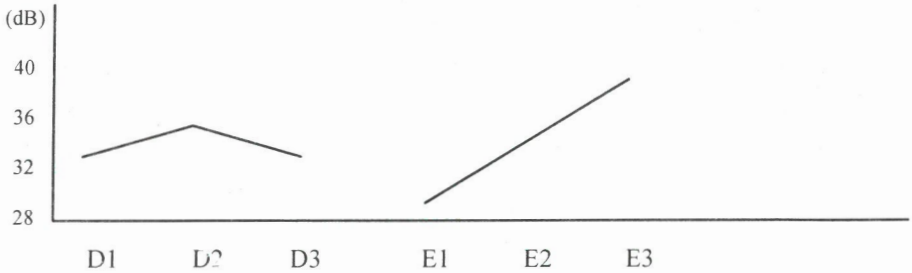
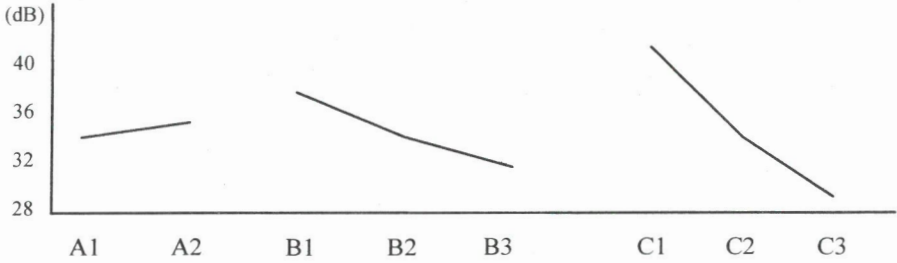


Şekil 3.1a. Çözeltinin doymunluğa ulaşma süresi için kontrol faktörleri performans istatistiği.



Şekil 3.1b. Çözeltinin doygunluğa ulaşma süresi için kontrol faktörleri performans istatistiği.

Varyans analizi tabloları ve faktör grafikleri beraber değerlendirmeye alındığında ve performans istatistiği sonuçları da göz önünde tutulduğunda çözeltinin doygunluğa ulaşma süresinin enbüyüklenmesi için en iyi kontrol faktörleri kombinasyonunun A₂ B₁ C₁ D₂ E₃ şeklinde olacağı belirlenmiştir. Buna göre, gaz kabarcığı büyük, çözelti sıcaklığı 35 °C, gaz akış hızı 1,5 L/dak., karıştırma hızı 500 devir/dak. ve çözelti derişimi 0,5 M olarak alınırsa söz konusu performans istatistiği en büyük değerine ulaşacak demektir. Diğer performans karakteristiği olan TSS çözeltisinin SO₂ gazını yüksek verimlerde tutma süresinin enbüyüklenmesi için de en iyi kontrol faktörleri kombinasyonu birinci performans karakteristiği ile aynı oluşmuştur. Bu durum, değerlendirmeyi kolaylaştırmasına rağmen dikkat edilmesi gereken diğer bir konuda maliyetlerdir.



Şekil 3.2 Çözeltinin SO₂'i %95'in üzerindeki verimlerde tutma süresi için kontrol faktörleri performans istatistiği.

Son değerlendirmeye yardımcı olması amacı ile tüm kontrol faktörlerinin her bir düzeyi için hem performans istatistiklerinin hem de maliyetlerin katıldığı Çizelge 3.4 oluşturulmuştur. Deneylemlerin laboratuvar ortamında yapılmasından dolayı maliyetler hakkında kesin ve gerçekçi rakamlar vermek zordur. Gaz-çözeltili temas yüzeyi alanının artırılması için kullanılacak özel sistemler ek maliyetleri de beraberinde getirecektir. Buna karşın gazın çözeltili içerisine daha büyük kabarcıklar halinde verilmesinin daha az maliyeti olacaktır.

SO₂ giderim proseslerinde, SO₂'in yüksek etkinliklerde giderilebilmesi için absorpsiyon sıcaklığının düşük olması gerekmektedir. Çünkü SO₂'nin bir çözeltili içerisindeki absorpsiyonu sıcaklıkla ters orantılıdır. Ancak çözeltili ile SO₂ içeren sıcak baca gazının yılanması sırasında çözeltilinin sıcaklığı artmaktadır. Bundan dolayı absorpsiyon etkinliğinin artırılması için çözeltili sıcaklığının düşürülmesi gerekmektedir. Bu amaç için çeşitli soğutma sistemleri kullanılabilir fakat bu gibi sistemler beraberinde maliyeti de getirmektedir. Gaz akış hızının düşürülmesi yani gaz-çözeltili arasındaki temas süresinin uzatılması maliyeti arttıran bir diğer etkindir. Karıştırma hızı arttıkça kullanılan enerji ve dolayısıyla maliyet artar. Çözeltili derişimini arttırmak için daha fazla kimyasal madde kullanılmalıdır. Kullanılan kimyasal madde miktarı arttıkça maliyet de artmaktadır.

Çizelge 3.4 Kontrol Faktör Düzeylerinin Performans İstatistikleri ve Maliyetleri.

Kontrol Faktörleri	Düzyey	Maliyet	Çözeltilinin doygunluğa ulaşma süresi (dak.)		Çözeltilinin SO ₂ 'i %95'in üzerindeki verimlerde tutma süresi, dak.	
			Ortalama	S/N	Ortalama	S/N
Gaz Kabarcığı, A	Küçük	Çok	194,83	44,87	59,67	33,43
	Büyük	Az	238,78	44,95	81,67	34,93
Çözeltili Sıcaklığı, B	35	Çok	243,83	45,93	91,17	36,94
	50	↑	232,67	44,55	75,83	34,04
	65	Az	173,92	44,24	45,00	31,55
Gaz Akış Hızı, C	1,5	Çok	346,92	49,64	127,25	40,65
	3,0	↑	177,42	44,01	54,67	33,61
	5,0	Az	126,08	41,07	30,08	28,28
Karıştırma Hızı, D	200	Az	176,75	44,15	59,42	33,75
	500	↓	233,75	45,73	72,00	35,00
	800	Çok	239,92	44,85	80,58	33,79
Çözeltili Derişimi, E	0,10	Az	107,17	39,88	37,00	29,84
	0,25	↓	195,17	45,08	61,75	34,03
	0,50	Çok	348,08	49,75	113,25	38,66

Yapılan bu çalışmayla SO₂'in TSS'in sulu çözeltilerinde absorplanmasındaki en etkin parametreler Taguchi yöntemi kullanılarak bulunmuştur. Ancak Taguchi yöntemi kullanılarak elde edilen bu sonuçlar söz konusu laboratuvar şartları altında geçerlidir. Sitrat prosesinin Taguchi yöntemi ile eniyilenmesi sonucunda elde edilen sonuçlar pilot bir tesis kurularak ya da bir termik santralin küçük bir bölümünde uygulanarak daha da verimli ve gerçekçi duruma getirilebilir.

KAYNAKÇA

- [1] L. Akyalçın, S. Kaytakoğlu, *Sitrat Prosesiyle Atıkgaz SO₂ Giderimi*, IV. Mühendislik Mimarlık Sempozyumu, (2002), Balıkesir.
- [2] L. Akyalçın, *Baca Gazlarından Sitrat Yıkama Yöntemi İle SO₂ Giderimi*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, (1999), Eskişehir.
- [3] S. Kaytakoğlu, F. Var, S. E. Öcal, L. Akyalçın, F. Sünel ve N. Adar, *Fosil Yakıt Kullanımından Kaynaklanan SO₂ Emisyonunu Giderici Yöntemlerin ve İlgili Parametrelerin Araştırılması ve Giderme Yöntemlerinin Karşılaştırılması*, Sonuç Raporu, Anadolu Üniversitesi Araştırma Fonu Projesi, Eskişehir, (1997), ss. 117.
- [4] C. H. Kağncıoğlu, *Üretim Öncesi Kalite Kontrolunda Taguchi Yöntemi ve Kükürtdioksit Giderici Sitrat Yöntemine Uygulanması*, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Sosyal Bilimler Enstitüsü, (1998), Eskişehir.
- [5] W. I. Nissen, L. Crocker, L. L. Oden ve diğerleri, *SO₂ Giderimi İçin Sitrat Prosesi*, Amerika Birleşik Devletleri, Madenler Bürosu Bülteni, (1985), No: 686, ss. 69.
- [6] R. J. Phillip, *Taguchi Techniques for Quality Engineering*, McGraw-Hill, (1988), ss. 280.

DETERMINATION OF OPTIMUM CONDITIONS IN SO₂ REMOVAL BY MEANS OF CITRATE PROCESS

L. AKYALÇIN* & S. KAYTAKOĞLU*

In this study, optimum conditions for SO₂ absorption with Tribasic Sodium Citrate solutions were investigated by using Taguchi Method. Gas bubble size, absorption temperature, gas flow rate, solution stirring speed, and solution concentration were chosen as control factors in the experiments. It was seen that reaction temperature, gas flow rate and solution concentration are the most important parameters affecting the optimum conditions of this experimental setup.

Key Words: SO₂ removal, Citrate Process, Taguchi Method.

* Anadolu Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, İki Eylül Kampüsü, Eskişehir, Türkiye
lakyalcin@anadolu.edu.tr

* Anadolu Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, İki Eylül Kampüsü, Eskişehir, Türkiye
skaytako@anadolu.edu.tr