

BACA GAZLARINDAKİ AZOT OKSİTLERİN BENTONİT ÜZERİNE ADSORPSİYON YOLUYLA DOLGULU KOLONLARDA GİDERİLMESİ

Ahmet ALICILAR*, Metin GÜRÜ, Atilla MURATHAN, Fatih AKKURT
Gazi Üniversitesi Müh.Mim. Fakültesi, Kimya Müh. Böl., 06570, Maltepe, Ankara,
TÜRKİYE, alicilar@gazi.edu.tr

ÖZET

Azot oksitler (NO_x) güçlü emisyon kaynaklarıdır. Zehirleyici özelliğinden dolayı, baca gazlarında bulunan azot oksitlerin uzaklaştırılması gerekir. Bu çalışmada baca gazlarındaki NO_2 gazının dolgulu kolonda tutulması araştırıldı. Bu amaçla bakır ile nitrik asit etkileştirilerek NO_2 gazı üretildi. Oluşan bu gaz, hava ile karıştırıldı ve değişik konsantrasyonlarda dolgulu kolona gönderildi. Adsorbent olarak bentonit, destek dolgu olarak cam bilyeler kullanıldı. Adsorplanmadan kolonu terk eden NO_2 gazları su ile doldurulmuş olan seri haldeki iki yıkama şişesinden geçirilerek absorplandı. Yapılan çalışma sonunda adsorpsiyon veriminin başlangıç konsantrasyonundaki artışa bağlı olarak azaldığı gözlemlendi ve bentonitin adsorpsiyon kapasitesi kg kütle başına 3 mol NO_2 olarak tespit edildi.

Anahtar kelimeler: Adsorpsiyon, azot oksitler, bentonit, dolgulu kolon

REMOVAL OF NITROGEN OXIDES IN STACK GASES ON BENTONITE VIA ADSORPTION IN PACKED COLUMNS

ABSTRACT

Nitrogen oxides (NO_x) are powerful emission resources. Because of their toxic properties, nitrogen oxides in stack gases must be removed. In this study, removal of NO_2 in stack gases was investigated in packed column. For this aim, NO_2 gases were produced via reacting copper and nitric acid. The formed gas was mixed with air, and mixture which has various concentrations was sent to the packed column. Bentonite was used as an adsorbent, and glass beads were the supporting material. The NO_2 gases leaving the column which were not adsorbed on the packing were absorbed by passing from two series washing bottles filled to the water. In this study, it was observed that the adsorption yield decreased with an increase in initial concentration, and the adsorption capacity of bentonite was determined 3 moles of NO_2 per kg.

Key Words: Adsorption, nitrogen oxides, bentonite, packed column

1. GİRİŞ

Hava kirliliğinin değerlendirilmesinde dikkate alınan en önemli faktörlerden birisi de azot oksitleridir. Atmosferdeki azot oksitler N_2O , NO , NO_2 ve N_2O_3 'dür. N_2O ve NO kararlı, N_2O_3 ise kararsız bir gazdır. Bunlardan N_2O gazı inert bir gazdır, atmosferde 0,5 ppm'den küçük değerleri etkisizdir ve atmosfer kirleticileri arasında yer almaz, zira toksik değildir. NO renksiz ve toksik, NO_2 ise hem renkli (kırmızı-kahverengi) hem de toksik bir gazdır. Ayrıca kokusu da çok kötüdür. Sıkça karşılaşılan ve kirleticisi sayılan oksitler NO ve NO_2 gazlarıdır. Bu iki gaz karışımı NO_x şeklinde gösterilir.

NO_x oluşumuna çeşitli kaynaklar sebep olmaktadır. Bunlar sabit ve hareketli kaynaklardır. Sabit kaynaklar; çeşitli tiplerde yakıtın kullanıldığı sanayi tesisleri, güç santralleri, kimyasal ürün üreten ve kullanan çeşitli endüstriyel tesislerdir. Yanma gazı atıklarını çevreye bırakan motorlu taşıtlar ise hareketli kaynaklardır.

NO_x emisyonunu sınır değerde tutma teknikleri, genelde oluşum reaksiyonunun kontrolü esasına dayanır. Konsantrasyonlar, kalma süreleri, cihaz tipi ve kimyasal bileşimler oluşumu etkileyen faktörler arasında sayılabilir. Bu faktörler dikkate alınarak yapılan değerlendirmeler, sıcaklık ve oksijen miktarını kontrol şeklinde uygun bir tasarımla oluşumun kontrol edilebileceğini göstermiştir. Ancak birçok tesiste sistem tasarımı ve çalışma şartlarının ayarı masraf gerektirir. Bu bakımdan oluşum kontrolünün yanı sıra, oluşan gazın giderilme teknikleri de önemlidir. Bu amaçla kullanılan başlıca metotlar; adsorpsiyon, absorpsiyon, katalitik bozunma ve baca gazı temizliğidir. Adsorpsiyonda adsorban olarak çeşitli katılar kullanılmaktadır. Aktif kil, alüminyum oksitler, aktif karbon, zeolitler, silika jel, sepiyolit, perlit en çok kullanılan adsorbanlardandır.

Son zamanlarda yapılan araştırmalarda bentonit üzerine yapılan çalışmalar bu katının adsorbent olarak oldukça etkili olduğunu göstermiştir. Bentonit, volkan küllerinden türeyen küçük cam parçacıklarının bozunuma uğramasıyla oluşan kildir. Bu süreç, başlangıçtaki volkan camının dokusunu korumakla beraber hidratize olmasını, baz ve muhtemelen silis kaybını gerektirir. Bentonitin temel bileşeni, leke çıkarıcı özellikteki kristalleşmiş kil mineralleridir. Bu mineraller sodyum ya da kalsiyumun yanı sıra demir ve magnezyum da içeren hidratlı alüminyum silikatlardan oluşur. Bentonitin, her birinden kendine özgü fiziksel özellikleri uyarınca yararlanılan iki ana türü vardır. Sodyum bentonitler fazla miktarda su emerek gerçek hacimlerinin birkaç katına kadar şişebilir ve jel benzeri kütlelerin sürekli asılı halde kalmalarına yol açarlar. Bunlardan, barajlardan su sızmasını önlemekte siva olarak; dökümhane kumları; asbest lifleri ve mineral yünlerin bağlayıcısı olarak; madencilik alanında sondaj çamuru olarak; su, meyve suyu ve içkilerin arıtılmasında ve sert suların kirecini almak için su yumuşatıcısı olarak; ayrıca portland çimentosu, beton, seramik, emülsiyon, böcek öldürücü, sabun, ilaç, boya ve kağıt üretiminde yararlanılır. Şişme özelliği bulunmayan kalsiyum bentonitler ise, çok ince taneli agregalar haline getirilerek çeşitli amaçlarla kullanılırlar.

Gazın sıvı ile teması şeklinde gerçekleşen absorpsiyon işleminde sıcaklık, basınç ve çözücü seçimi gibi faktörler çok önemlidir. Katalitik dönüşüm ise azot ve oksijene ayrıştırarak bozunma şeklinde gerçekleşir. Ancak bu reaksiyonun çok yavaş olduğu bilinmektedir. Hızlandırıcı etkiye sahip etkin bir katalizör de henüz bulunamamıştır. Dolayısıyla dönüşüm, katalitik indirgenme şeklinde düşünülebilir. Bu amaçla Pt, Pd gibi soy metal ya da bakır oksit gibi bileşikler kullanılmaktadır.

Yanmanın kontrol edilemediği sistemlerde en etkili NO_x giderme tekniği baca gazı arıtımıdır. Ancak bu tarz giderme, SO_2 gazlarındaki kadar etkili değildir. NO gazının kararlılığı ve az çözünmesi verimi düşürmektedir. En yaygın olarak kullanılan kireç taşı ile yapılan bir giderme işleminde pilot ölçekte %60-70, santralde %20 civarında bir verim sağlanmıştır. Bütün bu metotlar avantajlarının yanı sıra bazı dezavantajlara sahiptirler (1, 2, 3, 4).

NO_x 'lerin adsorpsiyon yoluyla giderilmesi çalışmalarına uzun yıllar önce başlanmıştır. Ancak bu çalışmaların çoğunluğu mekanizma ile ilgili araştırmalardır. Almquist (5), Foster (6), Niiyama-Smith (7), Arastoopour (8) gibi araştırmacılar adsorban olarak değişik bileşikler tercih etmişlerdir. Döğeroğlu (9) ise 6 ayrı bileşiği adsorban olarak denemiş ve NO_x adsorplama kapasitesi en yüksek olan bileşiğin perlit olduğunu ileri sürmüştür. Biçer ve çalışma arkadaşları (10) tarafından yapılan çalışmada bej sepiyolit adsorban olarak alınarak NO_2 gazlarının adsorpsiyonu araştırılmıştır.

Itoyama vd. (11) gümüş film üzerine NO'in adsorpsiyonunu ve fotoreaksiyonunu incelemişler ve 90 K'de IR spektroskopisi yardımıyla araştırmalarını sürdüren ekip NO moleküllerinin gümüş üzerinde NO₂ ve N₂O'ya dönüştüğünü gözlemişlerdir.

Arena vd. (12) azot oksitlerin Pt-Metal-Al₂O₃ katalizörler üzerinde yüzeysel birikim ve dönüşümünü incelemişlerdir. Çalışmalarında değişik metalleri deneyen araştırmacılar, etkin depolama ve indirgeme özelliği bakımından baryum ile birlikte bakırın kullanıldığı katalizörleri önermişlerdir.

Haneda vd. (13) seryum ve zirkonyum oksitler üzerinde azot oksitlerin sorpsiyonunu çalışmışlardır. Çeşitli nitratlar halinde azot oksitlerin adsorplandığını gözleyen araştırmacılar kapasite üzerinde iki oksit türünün homojen karışımının etkili olduğunu vurgulamışlardır.

Beck vd. (14) talyum üstünde palladyum filmler vasıtasıyla NO ve N₂O'in adsorpsiyonunu incelemişlerdir. 95 K'de NO'in palladyum üzerine moleküler bir şekilde adsorplandığını gözleyen araştırmacılar 135 K'de desorpsiyonun başladığını belirlemişlerdir.

Long ve Yang (15) küçük karbon tüpler üzerine azot oksitlerin sorpsiyonunu incelemişlerdir. Oda sıcaklığında etkin bir adsorpsiyon verimi gözleyen araştırmacılar 1000 ppm NO'e 120 dakika süre ile mazuriyet sonucunda 78 mg/g'lık bir azot oksit tutunmasını TGA tekniğiyle belirlemişlerdir.

Kikuyama vd. (16) Pt-ZrO₂-Al₂O₃'ten oluşan poröz malzemelerle NO_x sorpsiyonunu incelemişlerdir. Çalışmada malzemenin hazırlanma tekniklerini irdeleyen araştırmacılar klorlu hammaddeden kaynaklanan klorun uzaklaştırılması gerektiğini, bu işlemin yüksek sıcaklık kalsinasyonu ile sağlanabildiğini ve bu şartlarda daha aktif azot oksit tutucu merkezlerin oluştuğunu ileri sürmüşlerdir.

Bu çalışmada; baca gazlarındaki NO₂'nin dolgulu kolonlarda tutulması araştırıldı. Adsorbent olarak bentonit, destek dolgu maddesi olarak cam bilyeler kullanıldı. Yapılan çalışmada birim kütle başına adsorpsiyon kapasitesinin yanı sıra konsantrasyona bağlı olarak adsorpsiyon veriminin değişimi incelendi.

2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Azot oksit emisyonlarının bentonit üzerinde tutulması deneyleri, Şekil 1'de şematik olarak verilen düzenekte yürütülmüştür. Deneysel çalışmalarda kullanılan dolgulu kolon reaktörü pyreks camdan yapılmış olup 5,5 cm çapında ve 64 cm uzunluğundadır. Deneyler sürekli olarak 20°C ortam sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Kolona gönderilen NO₂ gazı aşağıdaki reaksiyon esas alınarak sistemde üretilmiştir:



Bu amaçla, 5 farklı miktardaki bakır (sınırlayıcı reaktif) 5 farklı konsantrasyondaki nitrik asit çözeltisinin aşırısı ile etkileştirilmiş (Çizelge 1) ve oluşan NO₂ gazı, 0,2 L/s debi ile gönderilen hava ile karıştırıldıktan sonra 0,22 L/s debi ile kolonun alt kısmından sisteme beslenmiştir. Karışma öncesi ve sonrası gaz debileri rotametre ile belirlenmiştir. Kolonda dolgu maddesi olarak bentonit ve cam bilye karışımı kullanılmış; adsorplanmadan kolonu terk eden NO₂ gazları, su ile doldurulmuş seri haldeki iki yıkama şişesinden geçirilerek absorplanmıştır. Sınırlayıcı reaktif bakır olduğundan dolayı reaksiyon kabındaki bakır bittiğinde işlem sona erdirilmiştir.

Absorpsiyon çözeltisinde kalan NO₂ fotometrik metot kullanılarak tayin edilmiştir (17, 18). Deneysel çalışma şartları Çizelge 1'de özetlenmiştir.

Çizelge 1. Çalışma şartları

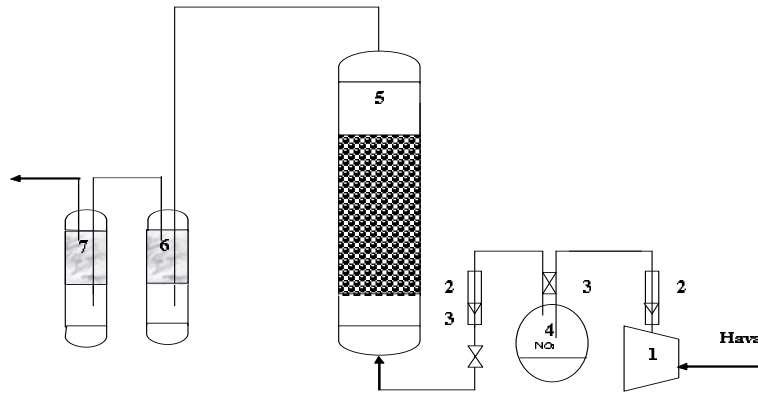
Dolgu tipi	Bentonit
Dolgu kütlesi (g)	75
Dolgu yüksekliği (cm)	15
Kolon boyu (cm)	64
Kolon çapı (cm)	5,5
Kolon kesit alanı (cm²)	23,76
Hava hızı (L/s)	0,2
NO₂ Konsantrasyonu (L NO₂/L hava)	0,1
Gaz hızı (L/s)	0,22
Bakır miktarları (g)	7,3; 6,5; 5,7; 4,9; 4,0
Konsantrasyonlar HNO₃ (mol/L)	9,8,7,6,5
Basınç (atm)	1
Sıcaklık (°C)	20

3. SONUÇLAR ve DEĞERLENDİRME

NO₂ gazlarının bentonit üzerinde tutulması amacıyla yürütülen deneyler beş basamakta gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla Çizelge 1'de verilen beş farklı miktardaki bakır (sınırlayıcı reaktif), beş farklı konsantrasyondaki nitrik asit çözeltisinin aşırı miktarıyla etkileştirilerek NO₂ gazı üretilmiştir. Üretilen NO₂ gazı belli debide hava ile karıştırılarak, belli debi ile kolonun alt kısmına beslenmiş bentonit ile teması sağlanmıştır. Deneyden elde edilen bulgular Çizelge 2'de görülmektedir.

Çizelge 2. Deneysel sonuçlar

	HNO ₃ Derişimi, M	Kullanılan Bakır, g	Beslenen toplam NO ₂ miktarı, mol	Deney sonrası çözeltide belirlenen toplam NO ₂ , mol
Deney 1	9	7,3	0,225	0,108
Deney 2	8	6,5	0,425	0,240
Deney 3	7	5,7	0,600	0,387
Deney 4	6	4,9	0,750	0,5272
Deney 5	5	4	0,875	0,6492



1. Hava Kompresörü 2. Rotametre 3. Vana 4. Reaksiyon Kabı 5. Dolgulu Kolon 6-7. Yıkama Şişeleri

Şekil 1. Deney düzeneği

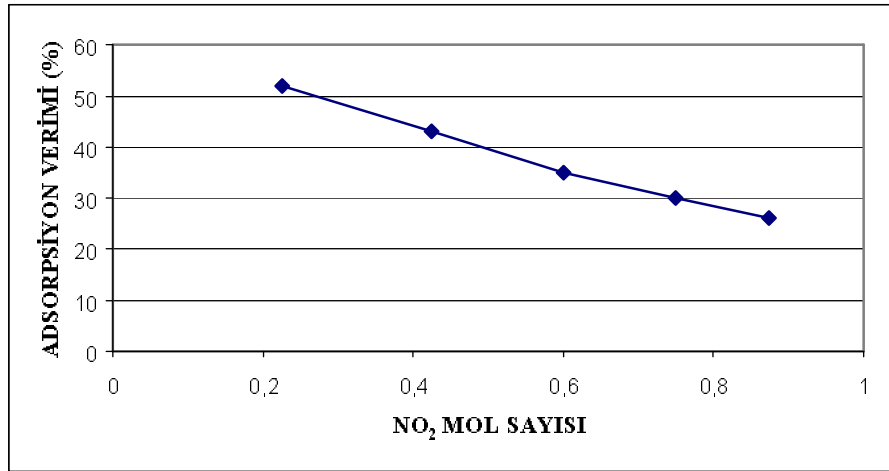
Çizelgede verilen başlangıç konsantrasyon değerlerinden, çözeltide gözlenen değerler çıkartılırsa adsorplanan miktarlara geçilebilir. Bu tarzda hesaplanan değerler Çizelge 3' de verilmiştir.

Çizelge 3. Hesaplanan adsorpsiyon verimleri ve kapasiteleri

	Adsorplanan toplam NO ₂ , mol	Adsorpsiyon verimi, %	Adsorpsiyon kapasitesi, mol NO ₂ /kg bentonit
Deney 1	0,117	52	1,56
Deney 2	0,185	43	2,46
Deney 3	0,213	35	2,84
Deney 4	0,2228	30	2,97
Deney 5	0,2258	26	3,00

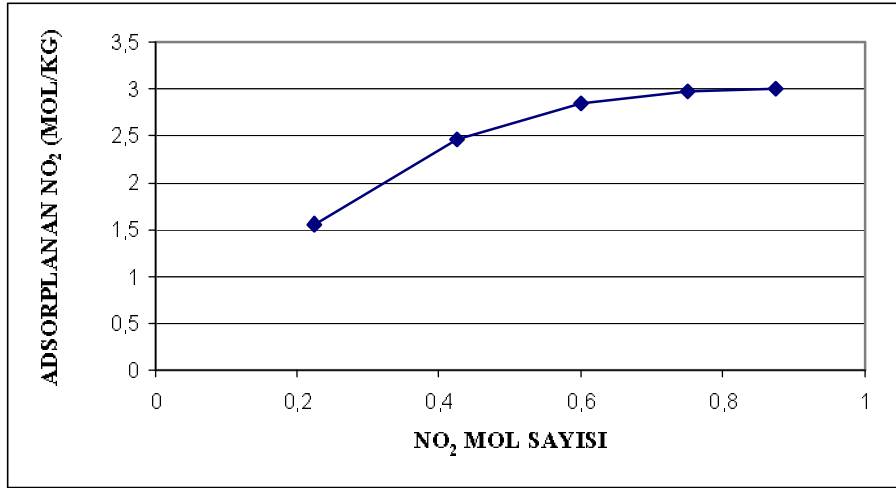
Bu çalışmada dolgu maddesi bentonit, cam bilyeler ile karıştırılmıştır. Kullanılan bentonitin yapısı gereği partikül çapı çok küçüktür. Bu yüzden yatak boşluk kesrinin düşük olması nedeniyle yığın faz direncinin oldukça fazla olduğu gözlenmiştir. Bu nedenle kolonda kanallaşma oluşmuştur. Bu direnci azaltmak amacıyla 15 cm yüksekliğinde cam+bentonit dolgu içinde 75 g bentonit bulunacak şekilde kolon yüksekliği ayarlanmıştır.

Deneyin başlangıcında, kolona doldurulan dolgu maddesi daha sonra herhangi bir rejenerasyon işlemi yapılmadan diğer deneylerde de kullanıldı. Bu nedenle bir sonraki deneyde adsorplanan miktara önceki miktarların eklenmesi ile toplam adsorplanan miktar belirlendi. Adsorpsiyon verimleri, adsorplanan miktarın başlangıç miktarlarına bölünmesiyle hesaplandı. Bu tarzda belirlenen değerler Şekil 2'de görülmektedir. Şekilden de anlaşılacağı gibi, başlangıçtaki NO₂ miktarına bağlı olarak adsorpsiyon verimi giderek azalmaktadır. Çünkü bentonit yavaş yavaş doygunluğa ulaştığından artık NO₂ adsorplayamamaktadır.



Şekil 2. Adsorpsiyon veriminin başlangıç mol sayısına bağlı değişimi

Adsorplanan miktarların kullanılan dolgu (bentonit) miktarına bölünmesiyle birim dolgu kütlesi başına adsorplanan NO₂ miktarı şeklinde adsorpsiyon kapasiteleri hesaplandı. Bu tarzda hesaplanan kapasiteler, başlangıç miktarına bağlı olarak Şekil 3'te grafiğe geçirilmiştir.



Şekil 3. Adsorpsiyon kapasitesinin başlangıç mol sayısına bağlı değişimi

Bu grafikte bentonitin adsorpsiyon kapasitesi giderek artmakta ve son iki deneyde hemen hemen sabitleşmektedir. Grafikten de anlaşıldığı gibi bentonit giderek doygunluğa ulaşmakta ve son deneylerde çok az NO₂ adsorplayabilmektedir. Dikey eksenden görüleceği gibi 1 kg bentonit 3 mol NO₂ adsorplamıştır.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma Gazi Üniversitesi Araştırma Fon Saymanlığı tarafından desteklenen 06/2000-16 no'lu proje kapsamında gerçekleştirilmiştir.

KAYNAKLAR

- Peters, M.S. and J.L. Holman, "Vapor and liquid phase reactions between nitrogen dioxide and water", *Ind.Eng.Chem.*, 47(12), 2536-2540 (1955).
- Lefers, J.B. et al., "The oxidation and absorption of nitrogen oxides in nitric acid in relation to the tail gas problem of nitric acid plants", *Chem.Eng.Sci.*, 35: 145-153 (1980).
- Erşahan, H., "Azot dioksit giderici bir hareketli yataklı adsorpsiyon kulesi tasarımı", Yüksek Lisans Tezi, *Anadolu Üniv. Fen Bilimleri Ens.*, Eskişehir (1985).
- Muraki, H. and Y. Fujitani, "NO Reduction by CO over noble metal catalysts under cycled feed streams", *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, 25:414-419 (1986).
- Almquist, J.A. et al., "Recovery of nitrogen oxides from gas mixtures by adsorption on silica gel", *Ind. Eng. Chem.*, 17(6): 599-603 (1925).
- Foster, E.G. and F. Daniels, "Recovery of nitrogen oxide by silica gel", *Ind. Eng. Chem.*, 43(2): 986-992 (1951).
- Niiyama, H. and J.M. Smith, "Adsorption of nitric oxide in aqueous slurries of activated carbon: transport rates by moment analysis of dynamic data", *AIChEJ*, 22(6): 961-970 (1976).
- Arastoopour, H. et al., "NO_x Removal with high-capacity metal oxides in the presence of oxygen", *Ind.Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, 20(2): 223-228 (1981).
- Döğeroğlu, T., "Azot oksitlerinin hava kalitesine etkileri, uzaklaştırma değerlendirilebilme seçenekleri", Yüksek Lisans Tezi, *Anadolu Üniv. Fen Bilimleri Ens.*, Eskişehir (1988).
- Biçer, A., Alicılar, A., Murathan A. ve Boduroğlu, T., "Dolgu kolonlarda NO₂ gazlarının adsorpsiyonu", *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 7: 36-41 (1994).
- Itoyama, T., M. Wilde, M. Matsumoto et al., "Adsorption and photoexcitation of NO on Ag/Pt (111)", *Surf.Sci.*, 493(1-3): 84-90 (2001).
- Arena, G.E., A. Bianchini, G. Centi et al., "Transient surface processes of storage and conversion of NO_x Species on Pt-Me/Al₂O₃ Catalysts (Me = Ba, Ce, Cu)", *Top.Catal.*, 16(1-4): 157-164 (2001).

13. Haneda, M., T. Morita, Y. Nagao et al., "CeO₂-ZrO₂ Binary oxides for NO_x removal by sorption", *Phys.Chem.Chem.Phys.*, 3(21): 4696-4700 (2001).
14. Beck, D.E., J.M. Heitzinger, A. Avoyan et al., "Tuning the chemistry of metal surfaces: I. adsorption and reaction of NO and N₂O on ultrathin Pd films on Ta(110)", *Surf.Sci.*, 491(1-2): 48-62 (2001).
15. Long, R.Q. and R.T. Yang, "Carbon nanotubes as a superior sorbent for nitrogen oxides", *Ind. Eng.Chem.Res.*, 40(20): 4288-4291 (2001).
16. Kikuyama S., I. Matsukama, R. Kikuchi et al., "Effect of preparation methods on NO_x removal sbility by dorption in Pt-ZrO₂-Al₂O₃", *Appl.Catal.A-Gen*, 219(1-2): 107-116 (2001).
17. Houser, T. R. and C. M. Shy, "Position paper for NO_x Measurement", *Env.Sci.Tech.*, 6: 890-894 (1970).
18. Wark, K. and C.F. Warner, "Air pollution, its origin and control", *Harper and Row Pub.*, New York (1976).

Geliş Tarihi: 24.01.2002

Kabul Tarihi: 24.03.2003

