



YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Havagazı fab. atık. beğeri.

Yüksek Lisans Tezi

Fatma Kuş

Ref
KMM
14
1984

T.C.
YILDIZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

8

HAVAGAZI FABRİKASI ATIKLARININ
DEĞERLENDİRİLMESİ

(YÜKSEK LİSANS TEZİ)

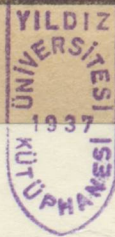
KİMYA MÜH. FATMA KUŞ

İstanbul - 1984

85854

YILDIZ UNİVERSİTESİ
GENEL KİTAPLIĞI
R 361

Kot : 12
Alındığı Yer : Fen Bil. Enst.
Tarih : 7/9/1987
Fatura : -
Fiati : 1000Tl.
Ayniyat No : 1/6
Kayıt No : 44869
UDC : 54 378.242
Ek :
+



Comp.

T.C.
YILDIZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

HAVAGAZI FABRİKASI ATIKLARININ
DAĞERLENDİRİLMESİ

12

(YÜKSEK LİSANS TEZİ)

KİMYA MÜH. FATMA KUŞ

İSTANBUL- 1984

İÇİNDEKİLER

SAYFA NO

1. GİRİŞ	1
2. MATERYAL VE YÖNEM	5
2.1. Yon İstifal Elektrotlar.	5
2.1.1. Sınıflandırılmaları	9
2.1.2. Büyük Konsantrasyonları İçin Büyük	
1983-1984 öğretim yılında almış olduğum "Hava- gazı fabrikası atıklarının değerlendirilmesi,, konulu Yüksek Lisans Tez çalışmamda her konudaki yardımları- nı esirgemeyen sayın hocam Doç. Dr. Esin ÇURGUNLU'ya ve örneklerin alınması sırasında her türlü kolaylığı sağlayan İETT Kurbağalıdere Havagazı Fabrikası perso- neline teşekkür ederim.	
	28
	23
	27
	29
	27
	31
	31
	43
	45
	45
	45

Fatma KUŞ

İÇİNDEKİLER

	<u>SAYFA NO</u>
1. GİRİŞ	1
2. MATERYAL ve YÖNTEM	5
2.1. İyon Seçici Elektrodlar.	5
2.1.1. Sınıflandırılmaları	9
2.1.2. Örnek Konsantrasyonlarının Değişik Metotlarla Hesaplanması	12
2.1.3. İyon Seçici Elektrodların Uygula- ma Alanları	14
2.2. Deneysel Kısım	15
2.2.1. Amonyak Tayini.	15
2.2.2. Siyanür Tayini.	19
2.2.3. Sülfür Tayini	20
2.2.4. Fenol Tayini	23
2.2.5. Nitrat Tayini	27
2.2.6. Klorür Tayini	29
2.3. Amonyak ve Amonyum Tuzları	31
2.3.1. Amonyak Geri Kazanma Prosesleri	31
2.3.1.1. Semidirekt Sülfat Proses	31
2.3.1.2. Direkt Sülfat Prosesi	45
2.3.1.3. Sülfat Üretiminde Diğer Metodlar	46

SAYFA NO:

2.3.1.4. İndirekt Proses	47
2.3.2. Amonyaklı Çözeltinin Defenolizasyonu	60
2.3.2.1. Benzen Kullanımı ile Ekst- raksiyon	60
2.3.2.2. Trikrezil Fosfat ile Ekst- raksiyon	65
2.3.2.3. Buharla Destilasyon	66
2.3.2.4. Aktif Karbon ile Defenali- zasyon	69
2.3.3. Diğer Amonyum Tuzlarının Üretimi . . .	70
2.3.3.1. Amonyum Klorür	70
2.3.3.2. Amonyum Bikarbonat	70
3. DENEYSEL ÇALIŞMA ve BULGULAR	72
4. TARTIŞMA ve SONUÇ	78
KAYNAKLAR	85

SUMMARY

The yield of ammonia produced by carbonizing coal in by-product coke plants usually ranges between 2270 and 2724 g per ton of coal.

Ö Z E T

Kok fabrikalarında kömürün karbonizasyonu ile yan ürün olarak oluşan amonyak miktarı genellikle bir ton kömür için 2270-2724 g arasındadır. Düşük temperatürde uygulanan karbonizasyonda bu miktar oldukça azdır.

Kok fırın gazlarından amonyağın geri kazanıldığı üç ana proses vardır. Semidirekt ve direkt proseslerde amonyak, amonyum sülfat olarak geri kazanılır. İndirekt proseste ise amonyak, seyreltik amonyak çözeltisi halinde ayrılarak ya amonyum sülfat ya da konsantre çözeltiye dönüştürülür.

Bu çalışmada havagazi fabrikası atık suyu incelenmiş ve elde edilen sonuçlar atıklardan yararlanmak için bazı metotların kullanılmasında değerlendirilmiştir.

Analizi yapılan numuneler fabrikanın dekantasyon havuzunun giriş ve çıkış noktalarından alınarak, amonyak, siyanür, sülfür, fenol, nitrat ve klorür konsantrasyonlarının değişimi incelenmiştir. Yıkama ve soğutma suları dekantasyon havuzuna gönderilip sistemde kapalı bir devre halinde devrettirildiğinden ölçülen değerlerde pek sapma görülmemiştir. Elde edilen deney sonuçları fabrika atık suyunun amonyum sülfat üretimi için uygun konsantrasyonda amonyak içerdiğini göstermektedir.

S U M M A R Y

The yield of ammonia produced by carbonizing coal in by product coke plants usually ranges between 2270 and 2724 g per ton of coal. Little or no ammonia is produced in low-temperature carbonization.

There are the three principal processes by which ammonia has been recovered from coke-oven gas. In the semi-direct and the direct process, the ammonia is recovered as ammonium sulfate, in the indirect, as a dilute ammonia liquor from which the ammonia is stripped and converted either to ammonium sulfate or to a concentrated liquor.

In this work, the waste-water from "Producer Gas Coke Plant" have been examined and the results obtained have been evaluated in order to use some methods for utilization of the residues.

The samples taken from the entrance and exit points of the decantation pool of the plant have been analyzed chemically and the change in concentrations of ammonia, cyanide, sulfide, phenol, nitrate and chloride has been investigated. Since washing and cooling water sent to the decantation pool, is circulated in a closed system, there is not much deviation with time in the concentration values obtained.

The results of this work show that the concentration of ammonia in the waste-water, disposed from the plant is high enough to produce ammonium sulfate.

I. GİRİŞ

Kömürden kimyasal maddeler elde edilmesi genellikle kömürün bozunmalı destilasyonu ile olmuş ve daha çok aromatikler üretilmiştir. Kömürün kimyasal dönüşümünde elde olunan gelişmeler, ekonomik olmak koşulu ile daha pek çok kimyasal maddenin elde olunmasına olanak sağlamıştır.

Kömür, havasız bir ortamda ısıtılarak bozundurulduğu (termal proliz) veya destillendiği zaman, çeşitli katı, sıvı ve gaz ürünlere dönüştürülür. Her bir ürünün yapısı ve miktarı kömürün türüne ve pirolizin yapıldığı temperatüre bağlıdır. Uygulamalarda çoğunlukla kok fırınının temperatürü 900 °C'ın üzerinde tutulur, fakat bu sıcaklık 510 ila 985 °C arasında da tutulabilir. Genel olarak başlıca ürün koktur. Fabrika, 455°C dan 705 °C'a kadar sıcaklıkta çalıştırılıyor ise prosese düşük temperatür karbonizasyonu, 900 °C'ın üzerinde bir sıcaklık uygulanırsa yüksek temperatür karbonizasyonu adı verilir (1). Düşük temperatür karbonizasyonunda gaz halindeki ürünlerin miktarı az ve sıvı ürünlerin miktarı oldukça fazladır. Buna karşın, yüksek temperatür karbonizasyonunda gaz ürünlerin miktarı sıvı ürünlerin miktarından fazladır. Katran

ürünün miktarı oldukça azdır. Sıvı ürünler su, katran ve ham hafif yağ, gaz ürünler ise hidrojen, metan, etilen, karbon monoksit, karbon dioksit, kükürtlü hidrojen, amonyak ve azottur. Kok dışındaki tüm ürünlere beraberce "kömür kimyasal maddeleri" denir (1).

Kömür karbonizasyonu veya bozunmalı destilasyonu, piroliz prosesinin veya kimyasal dönüşümün gerçekten dik-kat çeken bir örneğidir (1) (Şekil-1).

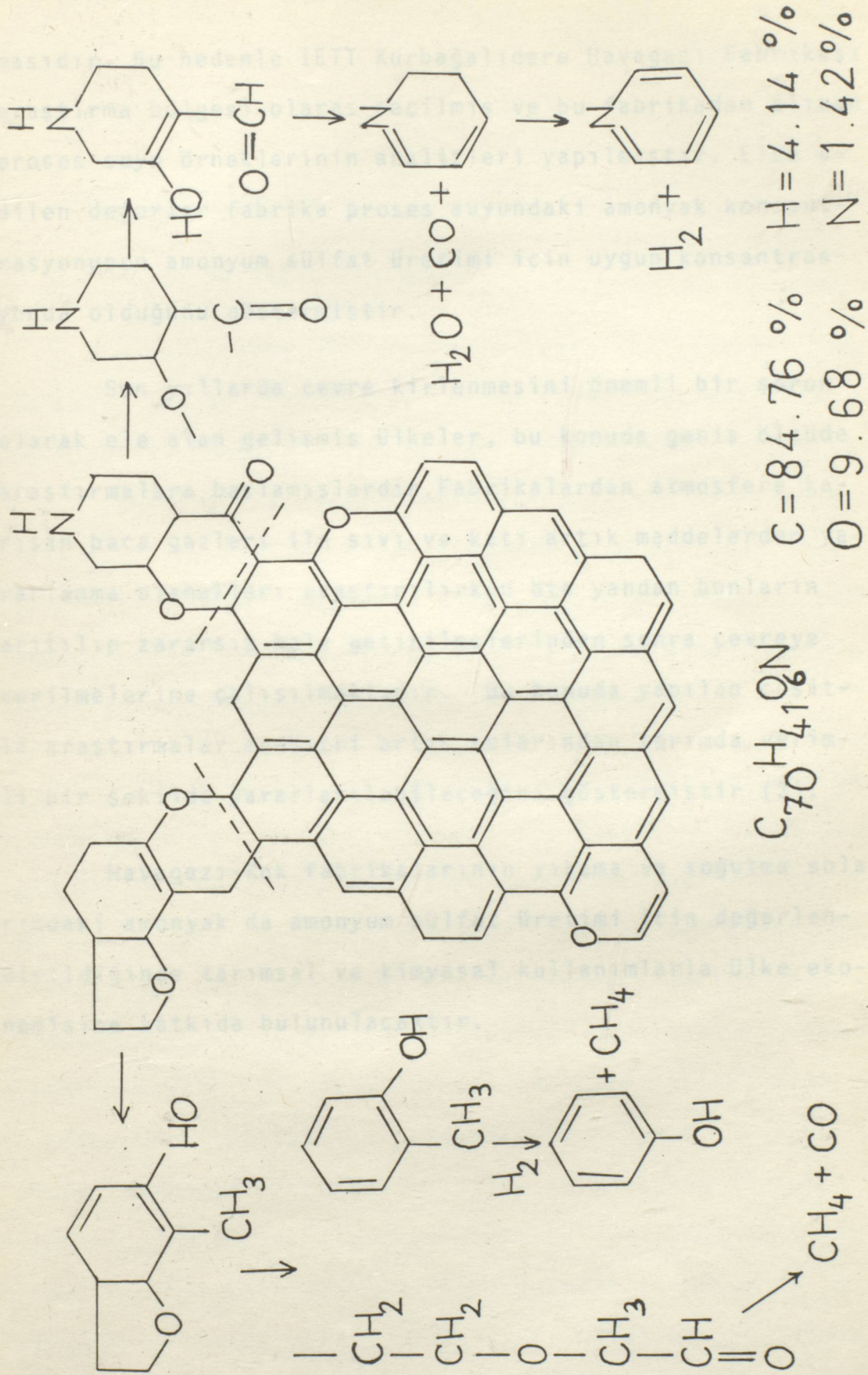
Kömür destilasyonunda en önde gelen amaç, çelik endüstrisi için kok kömürü sağlanmasıdır. Kömür katranı ve amonyak çözeltisini kapsamına alan sıvı ürünler, kömür destilasyonunun katı ürünü olan kok kömürü kadar fazla değildir.

Kok fabrikalarında kömürün karbonizasyonu ile yan ürün olarak oluşan amonyak miktarı, 2270-2724 g/1 ton kömür arasında değişir. Düşük sıcaklıkta uygulanan karbonizasyonda bu miktar oldukça azdır (2).

Kok fırın gazlarından amonyakın geri kazanıldığı üç ana proses vardır.

- a) Semidirekt proses
- b) İndirekt proses
- c) Direkt proses

Bu çalışmadaki amaç Havagazı-Kok fabrikası atıklarının incelenerek, değerlendirilme yollarının araştırıl-



Şekil: 1 KÖMÜR PİROLİZİNİN ÖRNEĞİ

masıdır. Bu nedenle İETT Kurbağalıdere Havagazı Fabrikası araştırma bölgesi olarak seçilmiş ve bu fabrikadan alınan proses suyu örneklerinin analizleri yapılmıştır. Elde edilen değerler fabrika proses suyundaki amonyak konsantrasyonunun amonyum sülfat üretimi için uygun konsantrasyonda olduğunu göstermiştir.

Son yıllarda çevre kirlenmesini önemli bir sorun olarak ele alan gelişmiş ülkeler, bu konuda geniş ölçüde araştırmalara başlamışlardır. Fabrikalardan atmosfere karışan baca gazları ile sıvı ve katı artık maddelerden yararlanma olanakları araştırılırken öte yandan bunların arıtılıp zararsız hale getirilmelerinden sonra çevreye verilmelerine çalışılmaktadır. Bu konuda yapılan çeşitli araştırmalar endüstri artık sularından tarımda verimli bir şekilde yararlanılabileceğini göstermiştir (3).

Havagazı-Kok fabrikalarının yıkama ve soğutma sularındaki amonyak da amonyum sülfat üretimi için değerlendirildiğinde tarımsal ve kimyasal kullanımlarla ülke ekonomisine katkıda bulunulacaktır.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. İyon Seçici Elektrodlar

İyon seçici elektrodların rutin analizlerdeki uygulaması son on yılı kapsar. Orion (USA), Beckman (USA) ve Rodelis (Hungary) gibi bilinen firmalara ait elektrodların yanısıra araştırmacıların kendilerinin hazırladıkları ISE'leri kullandıkları sıklıkla görülmektedir. Özellikle gaza duyarlı enzim ve diğer yeni elektrodların bulunmasıyla bu tekniğin farmasötik ve biyokimyasal analizlerde de uygulanması büyük yararlar sağlamıştır.

Son yüzyılda çeşitli bilim dallarında kullanılmaya başlayan bu tür elektrodların tarihçesine bakacak olursak ilk kez Nernst'in ve Blanck'ın elektrolitlerin taşıma olaylarıyla ilgili çalışmaları, iyon seçici elektrodlar alanına geçişte önemli bir başlangıç olmuştur. Membranların elektrokimyasal incelenmesi Oswald tarafından başlatılmıştır. 20. yüzyılın başında katı (solid) membranlar üzerinde yapılan çalışmalar sırasında ilk iyon seçici elektrodlar keşfedilmiştir. Bu elektrod hidrojen iyonuna göre seçici olan cam elektrod'dur. Gözenekli membranların, membran gerilim teorisi Tearell, Mayer ve Sievers tarafından geliştirilmiştir. Nikolskii ve Tolmachev ise cam elektrod hakkındaki çalışmasında iyon deği-

şimi kavramını ortaya koymuştur. Sıvı (likid) membranların ilk kez, Sollner ve Shean tarafından kullanıldıkları görülmüştür.

Frant ve Ross bir tek kristal içeren elektrodları geliştirmelerinin yanısıra Ross, iki değerli katyonlar için seçici anyonik tip iyon değişimi (ion-exchange) yapabilen bir sıvı membran geliştirmiştir. 1964 yılında Moore ve Pressman ile Stefanac ve Simon'un sıvı membran içeren diğer bir tük elektrod üzerinde incelemeler yaptıkları görülür. İyon seçici elektrodlardan sadece anorganik analizlerde değil, ayrıca biyokimyasal analizlerde ve son zamanlarda ilaç analizlerinde yararlanılmaktadır.

Bu tür elektrodların geliştirilmesinde pH ölçülmesinde kullanılan cam elektrod model olarak alınmıştır. Cam elektrodun gerilimi nasıl hidrojen-iyonu aktivitesi ile orantılı olarak değişiyorsa, yine aynı şekilde bir katyon ve bir anyonun aktivitesine göre gerilimi değişen elektrodlar yapılmıştır. Bunlar esas olarak membran elektrodlar olduğundan, iyon seçici membran elektrodlar olarak adlandırılır.

İyon seçici elektrodların çalışma biçimi membran geriliminin saptanmasına dayanır. Membran, suda çözünmeyen inert veya en fazla temas ettiği çözeltiye göre kısmen çözünebilir nötral, kompleks grupların veya elektronların taşınmasını sağlar. Elektrokimyasal bakımdan membranlar şu gruplara ayrılır (4).

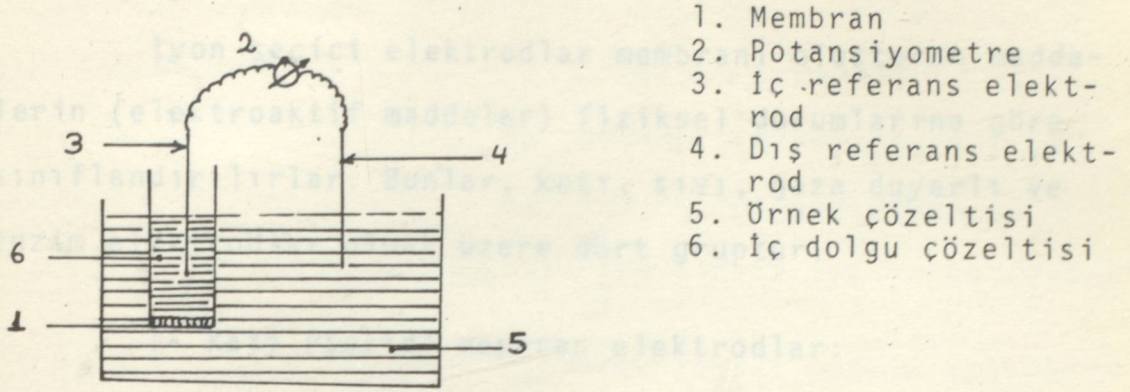
1- Poröz membranları: Elektrolitleri ayıran böyle bir membran tabakasından hem anyonlar hem katyonlar geçebilir.

2- Semi-permeabl membranları: Böyle bir membran muayyen çaptaki anyon ve katyonların difüzyonuna elverişlidir. Membran kesitinde bu difüzyondan dolayı bir gerilim meydana gelir.

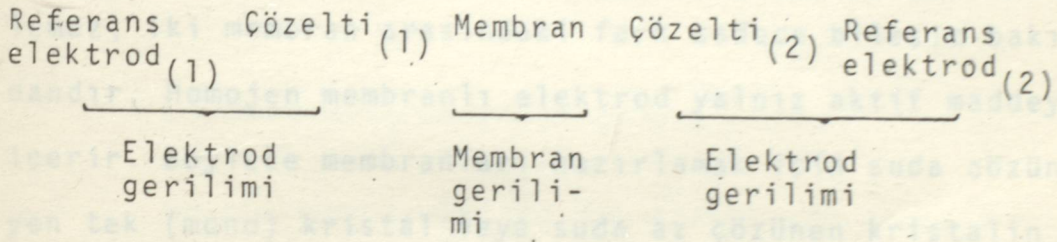
3- Perm-selektif membranlar: Membran tabakası iyonize gruplu sabit bir matriks (yatak) ihtiva eder ve ancak ters iyonlar bu membran tabakasından geçebilir. Perm-selektif bir membran iyonlar arasında bir seçme yapmaz. Perm-selektiflik, membrandaki sabit iyonize gruplarla, çözeltildeki ters yüklü iyonların oranına bağlıdır. Buradaki gerilim farkına, iyon değişimi ile difüzyon olayları sebep olur.

4- İyon-spesifik membranlar: Bunlar perm-selektif membranların özel bir çeşididir. sadece muayyen iyonları değiştirme özelliğine sahiptirler.

Şekil 2 de de gösterildiği gibi membran elektrokimyasal hücrenin bir kısmıdır. Böyle bir membran iyon aktiviteleri farklı olan iki elektrolid çözeltisini birbirinden ayırır. Böylece membranın iki yüzünde oluşan gerilim (potansiyel) farkı bir potansiyometre ile ölçülebilir.



Şekil: 2



iyon seçici elektrodlar iyon aktivitesi ölçülmesinde ve ayrıca bazı potansiyometrik titrasyonlarda endikatör elektrod olarak kullanılır. İyon aktivitesi tayininde ölçüm değerlerinden sonuca bir ölçü eğrisi yardımı ile geçilir. İyon aktivitelerinin logaritmaları (- loga) ile gerilim (mV) arasında çizilen eğrinin eğimi hesaplanarak iyon-aktivitesi ve dolayısıyla konsantrasyonu bulunabilir.

İyon seçici elektrodların potansiyometrik titrasyonlarda endikatör elektrod olarak kullanılışı, klasik potansiyometrik titrasyondakinin aynısıdır.

2.1.1. Sınıflandırılmaları (5)

İyon seçici elektrodlar membranı oluşturan maddelerin (elektroaktif maddeler) fiziksel durumlarına göre sınıflandırılırlar. Bunlar, katı, sıvı, gaza duyarlı ve enzim elektrodlar olmak üzere dört gruptur.

1- Katı (Solid) membran elektrodlar:

Bu tür elektrodların içerdikleri membranlar homojen yada heterojen olabilir. Membranların homojen veya heterojen oluşu membranın elektrolitik fonksiyonunu etkilemez, iki membran arasındaki fark sadece bileşim bakımındandır. Homojen membranlı elektrod yalnız aktif maddeyi içerir. Böylece membranları hazırlamak için suda çözünmeyen tek (mono) kristal veya suda az çözünen kristalin maddeleri kullanılır. En çok bilinenleri, kurşun, bakır ve gümüşün selenürleri, sülfürleri yada halojenürleridir.

Heterojen membran içeren elektrodun aktif maddesi taşıyıcı bir madde içinde elektrik iletkenliği sağlayacak şekilde dağıtılmıştır. Burada aktif madde parafin, kollodyum, PVC, silikon kauçuğu, polistiren gibi bir taşıyıcı içinde dağıtılır. Cam, heterojen membranların özel bir şeklidir. Burada aktif grup cam içinde dağıtılmış silikat iskeletidir. Bu iskelet hidronyum iyonları için iyon değiştirici rolünü oynar.

Katı membran iyon seçici elektrodların gerilimi Nernst denklemi ile hesaplanır.

$$E = E_0 + \frac{RT}{Z_i F} \ln \frac{(a_i)_s}{(a_i)_m}$$

Bu eşitlikte E: elektrod gerilimi

E_0 : standart elektrod gerilimi

Z_i : i iyonunun değeri

$(a_i)_s$: çözeltideki iyonun aktivitesi

$(a_i)_m$: membrandaki iyonun aktivitesi

R: gaz sabiti

F: Faraday sabiti

T: Mutlak sıcaklık derecesidir.

2- Sıvı membran elektrodları:

Bu tür membranlar su ile karışmayan organik bir çözücüde çözülmüş ve elektrik yükü olan veya yüksek ligand gruplarını içeren elektroaktif maddelerden hazırlanır. Bu nedenle bu tür elektrodlar;

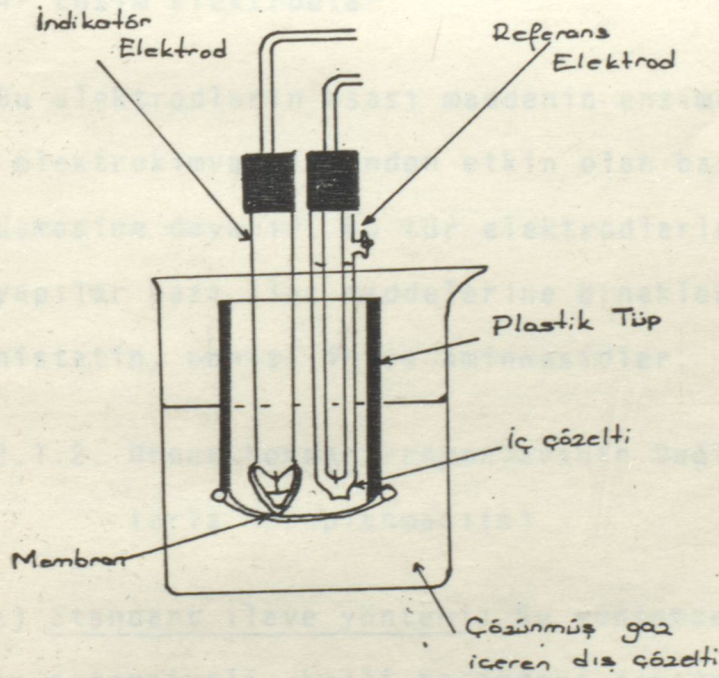
a) Çözülmüş iyon değiştirici esaslı,

b) Nötral taşıyıcı esaslı sıvı membranlar olmak üzere iki gruba ayrılabilir ve incelenebilir. Elektrik yüklü ligandlar ile ilgili çalışmalar Eisenman ve arkadaşları tarafından yapılmıştır. Elektrik yüklü taşıyıcı esaslı sıvı membranlara ilişkin pekçok araştırmaya rastlanmaktadır.

Sıvı membran elektrodlar çoğunlukla, elektroaktif bir maddenin suyla karışmayan bir organik sıvıdaki çözel-

tisine, selüloz, PVC, asetil selüloz gibi bütün iyonla-
ri geçirebilen uygun gözenekli bir maddeye emdirilerek
hazırlanır. Bir sıvı membran elektrodun seçiciliği başlı-
ca sulu çözeltilerden membranın içine geçen iyonla, iyon
asosiyasyonu veya diğer kompleks bileşikleri oluşturan or-
ganik belirteçlerin özelliklerine bağlıdır. Ayrıca orga-
nik çözücünün etkisini unutmamak gerekir.

3- Gaza duyarlı (Gaz-sensing) elektrodlar



Şekil-3

Şekil 3 de sistematik diyagramı görülen gaz duyarlı elektrod, silindirik, plastik bir tüp içine yerleştirilmiş referans elektrod, membran elektrod ve elektrolit çözeltisinden meydana gelmiştir. İnce, değiştirilebilir, gaz geçirgen membran tüpün dibine yerleştirilerek elektrod çözeltisinin örnek çözeltiden ayrılması sağlanır. Membran hidrofobik bir plastikten yapılır ve ince gözenekler ihtiva eder. Örnek çözeltide çözünmüş gaz membrandan geçerken iç doldurma çözeltisindeki bir iyonun seviyesinde değişikliğe neden olur. Bu değişiklik bir iç iyona-duyarlı element tarafından kaydedilir.

4- Enzim elektrodlar

Bu elektrodların esası maddenin enzimatik reaksiyonlarda elektrokimyasal yönden etkin olan başka bir maddeye dönüşmesine dayanır. Bu tür elektrodlarla miktar tayinleri yapılır bazı ilaç maddelerine örnekler sefalosporinler, nistatin, penisilin ve aminoasitler.

2.1.2. Örnek Konsantrasyonlarının Değişik Metodlarla Hesaplanması(6)

a) Standart ilave yöntemi: Bu yöntemde elektrod sisteminin potansiyeli, belli hacimdeki örneğe bir miktar standart ilavesinden önce ve sonra ölçülerek kaydedilir. İlaveden önce ölçülen potansiyel E_1 , ilaveden sonra ölçülen E_2 ve f de örneğin aktivite katsayısıdır.

$$E_1 = E_0 + S \log f C_{\text{örnek}}$$

$$E_2 = E_0 + S \log f \left[\frac{C_{\text{örnek}} + \rho C_{\text{std}}}{1 + \rho} \right]$$

$$\Delta E = E_2 - E_1 = S \log \left[\frac{C_{\text{örnek}} + \rho C_{\text{standart}}}{(1 + \rho) C_{\text{örnek}}} \right]$$

$$C_{\text{örnek}} = \frac{\rho C_{\text{standart}}}{(1 + \rho) 10^{\frac{\Delta E}{S} - 1}} \quad \rho = \frac{\text{Standart hacmi}}{\text{örnek hacmi}}$$

$$S = \frac{2,303 \times RT}{nF}$$

b) örnek ilave yöntemi: Standart çözeltinin voltajı (E_1) ve standart ile örnek çözelti voltajı (E_2) kaydedilir (8).

$$E_1 = E_0 + S \log C_{\text{standart}}$$

$$E_2 = E_0 + S \log \left[\frac{\rho C_{\text{standart}} + C_{\text{örnek}}}{1 + \rho} \right]$$

$$\Delta E = E_2 - E_1 = S \log \left[\frac{\rho C_{\text{standart}} + C_{\text{örnek}}}{(1 + \rho) C_{\text{standart}}} \right]$$

$$C_{\text{örnek}} = C_{\text{standart}} \left[(1 + \rho) 10^{\frac{\Delta E}{S} - \rho} \right]$$

c) Standart çıkarma yöntemi: Elektrod çifti örneğe daldırılır ve voltaj (E_1) kaydedilir. Örnekle reaksiyona giren bir standart çözelti ilave edilir ve voltaj kaydedilir (E_2)

$$C_{\text{örnek}} = \frac{\rho C_{\text{standart}}}{1 - (1 + \rho) 10^{\frac{\Delta E}{S}}}$$

d) Örnek çıkarma yöntemi: Elektrod çifti standart çözeltiye daldırılır ve voltaj (E_1) kaydedilir. Örneğin bir kısmı kompleks veya çökelti oluşturmak üzere standart çözeltiye ilave edilir ve voltaj kaydedilir (E_2).

$$C_{\text{örnek}} = C_{\text{standart}} \left[1 - (1 + \rho) 10^{\frac{\Delta E}{S}} \right]$$

2.1.3. İyon Seçici Elektrodların Uygulama Alanları

İyon seçici elektrodlar besin kontrolünde, doğal ve atık su analizlerinde, biyokimyada (idrara, kan, tükürük vb. maddelerin analizinde), organik maddelerdeki yan grupların tayininde, sınıai ürünlerin analizinde kullanılmaktadır.

İyon seçici elektrodların herhangi bir iyonun aktivitesini diğer iyonlar yanında kimyasal bir ayırma ameliyesine tabi tutmadan doğrudan doğruya tayinini mümkün kılması, bunların analitik kimyada geniş bir tatbik sahası bulmasına yol açmıştır. Bu maksatla formasötik analizlerde daha ziyade anyon selektif elektrodlar kullanılmaktadır.

Erzurum ve yöresindeki içme sularının sertlik durumlarını belirlemek, sertlik tayininde kullanılabilen ekonomik ve çabuk bir yöntem olan iki değerli iyon seçici elektrodun tanıtımını sağlamak ve bu yöntemle klasik bir yöntem olarak bilinen EDTA titrimetrik yöntemini karşılaştırmak amacıyla bir çalışma yapılmıştır (7). Çalışma

sonunda iki analiz yönteminin birbirinin yerine kullanılabilmesi saptanmıştır. O halde yöntemler arası farklılığın önemli olmadığı dikkate alınarak kimyasal madde ve zaman tasarrufu sağlayan, titrasyonda kişisel renk ayırımından ileri gelen hataları ortadan kaldıran, oldukça duyarlı ve geniş aralıkla okuma yapabilen iyon seçici elektrodun kullanılmasının daha uygun olacağı sonucuna varılmıştır.

2.2. Deneysel Kısım

2.2.1. Amonyak Tayini

a) Amonyak elektrod'u kullanarak ölçüm (8)

Amonyak elektrodu sulu çözeltilerde çözünmüş olan amonyağın kesin ölçümünde ekonomiklik, basitlik ve kolaylık sağlar. Renk, bulanıklık gibi faktörler ölçümü etkilemez.

Ölçüm için gerekli cihazlar:

Orion model 407-A spesifik iyon ölçer

Amonyak elektrod: Model: 95-10

Yeterli sayıda beher

Manyetik karıştırıcı

Çözeltiler

10 M NaOH 400g NaOH (Merck)/1

1000ppm'lik standart: 0,382g NH₄Cl (Merck)/100ml

Destilesu: Bütün çözeltiler destile su ile hazırlanmalıdır.

1- 1000 ppm'lık standart saf su ile seyreltilerek 100 ppm ve 10 ppm'lık çözeltiler hazırlanır.

2- Elektrod 10 ppm'lık standarda batırılır ve 1 ml 10 M NaOH ilave edilir. Cihazın fonksiyon düemesi x̄ durumuna getirilir. Kalibrasyon düğmesi kullanılarak gösterge 1'e ayarlanır. İşlem sırasında karıştırma gerekmektedir.

3- Elektrod çalkalanıp 100 ppm'lık standarda batırılır ve 1 ml. 20M NaOH çözeltisi ilave edilir. Sıcaklık ayar düğmesi kullanılarak ibre 10'a ayarlanır.

4- Elektrod çalkalanır ve örneğe batırılır. Örneğe 1 ml 10M NaOH çözeltisi ilave edilir. İşlem sırasında tekrar karıştırma gereklidir. Örneğin konsantrasyonu

$C = \text{Okunan değer} \times 10' \text{ dan ppm. N olarak bulunur.}$

Ölçümler esnasında örnek ve standartlar aynı sıcaklıkta olmalıdır.

b) Kjeldahl yöntemi (9)

Sularda azot nitrat, nitrit, amonyak azotu ve organik azot şeklinde bulunur. Analitik açıdan organik ve amonyak azotu birlikte tayin edilirler. Bu yöntem Kjeldahl yöntemi denir.

Yöntem seçiminde interferensler ve konsantrasyon göz önüne alınır. Genelde temiz sularda, iyi kalitedeki atık sularda bulunan düşük miktardaki amonyak direkt ola-

rak tayin edilebilir. Yüksek konsantrasyon için ön destilleme gereklidir. İki kalorimetrik (fenat ve Nesslerizasyon) ile bir titrasyon yöntemi mevcuttur. Nesslerizasyon yöntemi kullanılacaksa, destile edilen amonyak borik asit çözeltisinde toplanmalıdır.

Yöntemde kullanılan cihazlar:

pH metre

Kjedahl seti

Gerekli Çözeltiler:

Borat tampon çözeltisi: (88ml 0,1N NaOH (Merck)+9,5g

$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (Merck) /1)

6N NaOH: 240g NaOH (Merck) /1

Nötralizasyon reaktifleri: 1N H_2SO_4 (Merck)

1N NaOH (Merck)

Absorbent: 20g H_3BO_3 (Merck) /1

Klor giderme reaktifi: $\text{N}_{/70} \text{Na}_2\text{SO}_3$ veya $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

1mg /1 klor için 1 ml kullanılır.

Amonyaksız su: İyon değiştirici veya destilasyon ile hazırlanır. Destilasyon yönteminde destile su 0,1 ml H_2SO_4 ile muamele edilerek destillenir. (Örneęimizdeki amonyak miktarı çok fazla olduğundan buna gerek duyulmamıs, mümkün olduğunca taze destile su kullanımıyla yetinilmiştir).

Stok amonyak çözeltisi: 3,819g NH_4Cl (Merck) / 1

1ml=1mgN=1,22mg NH_3 içerir.

Standart amonyak çözeltisi: 10ml stok çözelti saf su ile
litreye tamamlanır.

1ml=10 μg N=12,2 μg NH_3 içerir.

Nessler reaktifi: 100g Hg I_2 (Merck)+70g KI (Merck) bir miktar saf suda çözülür. 160g NaOH (Merck) 500ml de çözülüp ilk karışıma ilave edilerek litreye tamamlanır.

İŞLEM:

a) Cihazın hazırlanması: 500ml destile su+20 ml borat tamponu ilave edilip 6N NaOH ile pH=9,5'a ayarlanır. (pH metre kullanarak). Birkaç kaynama taşı ilave edilip karışım amonyak vermeyinceye kadar destillenir.

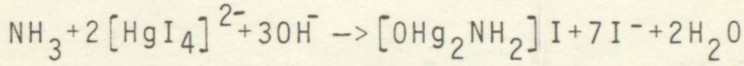
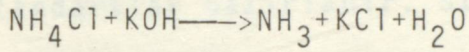
b) Örnek hazırlanması: 500 ml örnek klor giderme reaktifi ilave edildikten sonra gerekirse seyreltik asit veya baz kullanılarak pH=7'ye ayarlanır. (pH metre ile)

c) Destilasyon: Destilasyon hızı 3-10 ml/dak olmalıdır. En azından 300ml destilat 50ml borik asit içinde toplandıktan sonra işleme son verilir. Daha sonra 500 ml ye seyreltilen destilat nötralleştirilir.

d) Spektrofotometrik ölçüm: Alkalinitesi arttırılmış 500ml lik destilattan 50 ml'lik hacimler alınır ve 2ml Nessler reaktifi ilave edilerek 425 nm de absorbanlar

okunur. Daha önce hazırlanmış olan amonyak standartları kullanılarak çizilen kalibrasyon eğrisinden faydalanılarak konsantrasyon hesaplanır.

Amonyanın Nessler reaktifi ile verdiği reaksiyon şöyledir (10)



2.2.2. Siyanür (CN^-) Tayini (11)

Siyanür iyon elektrod siyanürün doğru çabuk ve basit ölçümünde kolaylık sağlar.

Ölçümde kullanılan cihazlar

Siyanür elektrod: Model: 94-06

Orion model 407-A spesifik iyon ölçer

Referans elektrod: Orion model 90-01 Single-

Junction referans elektrod

Magnetik karıştırıcı

Gerekli çözeltiler

ISA (iyonik kuvvet ayarlayıcı): İyonik kuvveti sabit tutmak ve pH'ı ayarlamak için 10 M NaOH hazırlanır. Plastik bir şişede depolanarak her 100ml örnek veya standart için 1 ml ilave edilir.

Standart çözeltiler: 1000 ppm lik siyanür standardı hazırlamak için etüvde kurutulmuş 2,50g, KCN (Merck) 10 ml. ISA ilave edilerek saf suyla litreye tamamlanır.

ÖLÇÜM:

1- 1000 ppm'lık standartdan faydalanarak 1 ve 10 ppm lik standartlar hazırlanır. Standartların her 100 ml'si için 1 ml ISA ilave edilmelidir.

2- Fonksiyon düğmesi x^- durumuna getirilir. Elektrodlar 1 ppm'lık standarda yerleştirilir. Kalibrasyon düğmesi kullanılarak ibre 1'e ayarlanır. İşlemler sırasında karıştırma gereklidir.

3- Elektrodlar yıkanır, kurutulur ve 10 ppm'lık standarda yerleştirilir. Temperatur ayar düğmesi kullanılarak ibre 10'a ayarlanır.

4- 250 ml'lik bir behere 100 ml örnek konur ve 1 ml ISA ilave edilir.

5- Elektrodlar yıkanır, kurulanır ve örneğe yerleştirilir. Ölçüm esnasında karıştırma gereklidir. Sonuç ppm olarak okunur.

2.2.3. Sülfür Tayini

Sülfür konsantrasyonunu tayin etmek için bilinen yöntemler şunlardır (9).

1) Metilen mavisi yöntemi (spektrofotometrik)

2) Titrimetrik (iyodometrik) metot

3) Elektrod yöntemi

Iyodometrik metot ve metilen mavisi yöntemi doğal sular için daha uygundur. Endüstriyel atık sular için en uygun yöntem elektrod yöntemidir.

Yöntemde kullanılan cihazlar

Orion model 407-A iyon ölçer

Referans elektrod: 90-02 Double Junction referans elektrod

Magnetik karıştırıcı

Sülfür elektrod: Model 94-16

Gerekli çözeltiler

Kaynatılarak havası giderilmiş deiyonize su
SAOB II (Sülfür antioksidan tamponu): Destillenmiş havası giderilmiş 600ml saf su=200ml 10M NaOH çözeltisi, 35 g askorbik asit ve 67 g Na₂ EDTA saf su ile 1 lt'ye tamamlanır. Taze SAOB-II nin rengi açık sarı renkten sarı-kahverengi'ye doğru değişir.

Sülfür standard: 8g Na₂S·9H₂O (Merck)+500 ml SAOB-II havası giderilmiş saf su ile litreye tamamlanır.

0,1 M Kurşun asetat: 37,933g Pb (CH₃COO)₂·3H₂O (Merck) saf su ile litreye tamamlanır. Sülfür standardını ayarlamak için kullanılır.

Ölçüm esnasında dikkat edilecek noktalar

- a) Standart ve örnekler aynı temperatürde olmalıdır.
- b) Ölçüm sırasında karıştırma şarttır. İyi bir sonuç almak için girdaba sebep olmayacak bir hızda karıştırılmalıdır.
- c) Ölçümler arasında elektrodlar yıkanmalı, ve kurulanmalıdır.
- d) Sülfür örnekleri alınırken daima 1:1 oranında SAOB-II ile seyreltilmelidir.

ÖLÇÜM (12):

1- 1000 ppm lik standart'dan faydalanılarak 1 ve 10 ppm'lik standartlar hazırlanır. 500 ml standart için 25 ml SAOB-II ve 25 ml saf su ilave edilir.

2- Elektrodlar 1 ppm'lik standard'a yerleştirilir. Fonksiyon düğmesi x^m durumuna getirilir. Kalibrasyon kontrol düğmesi ile ibre 1'e ayarlanır. İşlem sırasında karıştırma gereklidir.

3- Elektrodlar yıkanır, kurulanır ve 10 ppm'lik standart içine yerleştirilir. Hafifçe karıştırılır. Temperatur ayar düğmesi ile ibre 10'a ayarlanır.

4- Ayrı bir behere 50 ml örnek ve 50 ml SAOB-II konur.

5- Elektrodlar yıkanır, kurulanır ve örneğe batırılır. Yavaşça karıştırılır ve sonuç ppm olarak okunur.

Bütün örnek ve standartlara ilave edilen SAOB-II sülfür konsantrasyonunun sabit kalmasını sağlar. SAOB-II de bulunan askorbik asit ise sülfürün yükseltgenmesini önler.

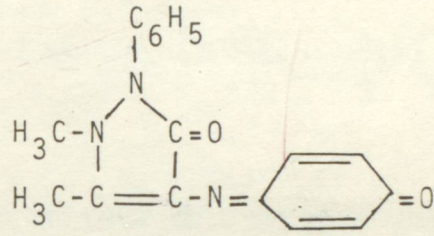
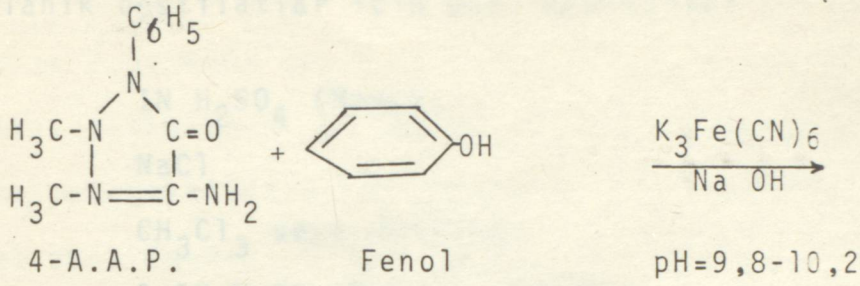
2.2.4. Fenol Tayini (9)

Atık suların fenol içeriği birçok metot ile saptanabilir. Bu metotların en önemlileri aşağıdaki şekilde sınıflandırılabilir.

- 1- Kloroform ekstraksiyon metodu
- 2- Direkt spektrofotometrik metot
- 3- Halojenlenmiş fenoller için 4 aminoantipirin metodu
- 4- Gaz- sıvı kromatografisi metodu

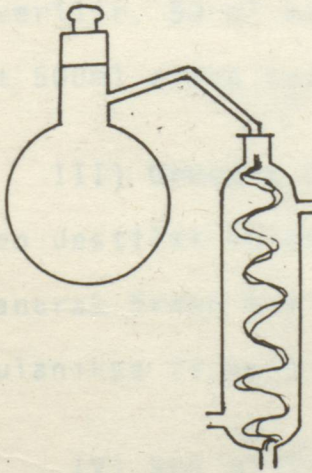
Bu çalışma için yukarıdaki metodlardan direkt spektrofotometrik metot denenmiştir.

Direkt spektrofotometrik metot'da destillenen fenol, potasyum ferri siyanür ile antipirin rengi oluşturmak üzere 4-amino antipirin ile reaksiyon verir. Oluşan boyar madde spektrofotometrik olarak ölçülür. Reaksiyon sırasında bir oksidasyon maddesi gereklidir. Bu metotda kullanılan oksidasyon maddesi potasyum ferri siyanür'dür. Reaksiyon sonucu oluşan boyar madde kırmızı renktedir. Oluşan reaksiyon aşağıdaki şekilde gösterilebilir (13) .



Antipirin boyar maddesi

Destilasyon için gereken cihaz Graham Kondenseri'dir (Şekil 4).



Reaktifler:

4-A.AP 2g/100 ml [Fluka AG-CH
9470 BUCHS]

$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$: 8g/100ml (Merck)

NH_4Cl : 50g/1 lt (Merck)

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$: 100g/1t (Merck)

(1+9) H_3PO_4 : 10ml % .85 lik

H_3PO_4 (Merck) saf su ile 100 ml'-
ye seyreltilir.

Şekil-4

Bulanık destilatlar için özel reaktifler

1N H_2SO_4 (Merck)

NaCl

CH_2Cl_2 veya etileter

2,5N NaOH (Merck): 100g/l

Destilasyon işlemi için izlenen adımlar şöyle sıralanabilir

I) 500 ml örnek alınıp bir behere konur. Metiloranj ve pH metre kullanılarak (1+9) H_3PO_4 ilavesi ile pH=4 den az olacak şekilde ayarlanır. 5 ml bakırsülfat çözeltisi ilave edilir ve destilasyon cihazına konur. Örneği korumak için önceden H_3PO_4 ve $CuSO_4$ ilave edilmişse bu ilaveler tekrarlanmaz.

II) 450 ml kadar destilat alındığında destilasyona ara verilir. 50 ml kadar saf su ilave edilir ve toplam destilat 500ml olana kadar destilasyona devam edilir.

III) Örneğin bir defa destilasyonu yeterlidir. Buna rağmen destilat bulanıksa H_3PO_4 ve 5 ml $CuSO_4$ ilavesi tekrarlanarak örnek bir kez daha destilenir. İkinci destilatta bulanıksa IV.adım uygulanır.

IV) 500 ml örnek alınır. Dört damla metil oranj indikatörü ve asitlendirmek için yeterince 1N H_2SO_4 ilave edilir. Sistem bir ayırma hunisine alınır ve 150g NaCl ilave edilir. Önce 40ml sonra 25'er ml $CHCl_3$ kullanılarak 5 kez

çalkalanır. Kloroform fazı ikinci bir ayırma hunisine alınarak 2,5N NaOH'den önce 4 ml ve daha sonra 3'er ml kullanılarak çalkalanır. Bu faz alınarak su banyosunda kloroformu tamamen uzaklaştırılır ve 500 ml'ye saf su ile seyreltilerek destilenir.

Not: Kloroform yerine dietileter kullanılabilir. Eter kullanıldığında NaCl ilavesi gerekmemektedir. Çalışmalarımızda eter tercih edilmiştir.

Spektrofotometrik Ölçüm (9)

100 ml destilenmiş kısım veya 100ml ye seyreltilmiş uygun bir kısım 250 ml'lik bir behere konur. 100 ml destile su ile hazırlanmış şahit çözelti ve 0,1, 0,2, 0,3, 0,4 ve 0,5 mg fenol içeren standartlar hazırlanır.

Örnek, şahit ve standartlar aşağıdaki gibi işleme sokulur.

- a) 2ml NH_4Cl çözeltisi ilave edilir.
- b) Amonyak çözeltisi ile $\text{pH}=10\pm 0,2$ ayarlanır (pH metre ile)
- c) 2ml 4 aminoantipirin çözeltisi ilave edilir.
- d) 2ml $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ çözeltisi ilave edilir.

3) iyice karıştırılır

f) 15 dakika beklenildikten sonra spektrofotometre tüplerine aktarılan örnek ve standartların absorbanları 510 nm de okunur. Spektrometrenin sıfır ayarı şahit çözelti kullanılarak yapılmalıdır. Standartların konsantrasyon-

ları ile absorbanları arasında çizilen kalibrasyon eğrisinden faydalanılarak örnek konsantrasyonu bulunur.

2.2.5. Nitrat Tayini

Doğal ve atık sulardaki nitrat miktarını tayin metotlarının başlıcaları şunlardır (9).

- a) Ultraviyole spektrofotometrik metot
- b) Nitrat elektrod metodu
- c) Kadmiyum redüksiyon metodu
- d) Burusin metodu (Spektrofotometrik)

Atık sular için uygulanabilecek en iyi yöntem elektrod yöntemidir. Diğer yöntemler doğal su kaynakları ve içecek sulara uygulanabilir.

Ölçümde kullanılan cihazlar

Nitrat elektrod: Model, 93-07

Orion model 407-A spesifik iyon ölçer

Referans elektrod: Orion model 90-02 Double-Junction referans elektrodu

Manyetik karıştırıcı

Gerekli çözeltiler

Standart çözelti: 1000 ppm'lik nitrat standardı hazırlamak için 1,6308g KNO_3 (Merck) alınarak 10ml 1M- H_3BO_3 ilave edilir ve saf su ile litreye tamamlanır.

ISA (iyonik kuvvet ayarlayıcı): 2M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
(Merck) 264,30g/lit

Referans elektrod dışı doldurma çözeltisi: 2ml ISA
çözeltisi saf su ile 100ml ye tamamlanır.

Koruyucu çözelti 1M H_3BO_3 6,2 g H_3BO_3 (Merck) kay-
nar suda çözülerek hazırlanır. Biyolojik bozunmayı önlemek
için bütün standart ve çözeltilerin her 100ml'sine 1ml ko-
ruyucu çözelti eklenir.

Interferensleri gidermek için aşağıdaki işlemler
yapılır.

I) Karbonat ve bikarbonatlar asitlendirilerek gi-
derilir.

II) Klorat, perklorat, iyadür, siyanür, bromür, nit-
rit, bikarbonat, karbonat, klorür, primer, sekonder ve ter-
siyer fosfat, florür interferensleri $\text{Ag}_2(\text{SO}_4)$ ilavesiyle
giderilir.

III) Birçok organik anyonlar ISA içerisine 1M Al_2
 $(\text{SO}_4)_3$ ilave edilerek giderilir.

ÖLÇÜM (14)

I) 1000 ppm lik standartdan faydalanılarak 100
ppm ile 10 ppm lik iki standart hazırlanır. Her 100 ml için
2ml ISA ilave edilir.

II) Elektrodlar 10ppm'lik standart içine yerleştirilir. Fonksiyon düğmesi x^{-} durumuna getirilir. Kalibrasyon düğmesi kullanılarak ibre 1'e ayarlanır. İşlem sırasında karıştırma gereklidir.

III) Elektrodlar yıkanıp kurutulur. 100 ppm'lik standart içine yerleştirilir. Temperatur ayar düğmesi ile ibre 10'a ayarlanır.

IV) 50-100ml örnek 150ml'lik bir behere konur. 100ml örnek için 2ml ISA ilave edilir.

V) Elektrodlar yıkanıp kurutulur ve örneğe yerleştirilir. Ölçüm sırasında karıştırma gereklidir. İbre stabil hale gelince örneğin konsantrasyonu

C=okunan değerx10 dan ppm olarak bulunur.

2.2.6. Klorür Tayini (15)

Klorür iyon elektrod klorürün doğru çabuk ve basit ölçümünü sağlar.

Ölçümde kullanılan cihazlar

Orion model 407-A spesifik iyon ölçer

Referans elektrod: Orion model 90-02 double-Junction referans elektrod

Manyetik karıştırıcı

Klorür Elektrod model: 94-17

Gerekli çözeltiler

Destile su: Bütün standart ve çözeltileri hazırlamak için

ISA (iyonik kuvvet ayarlayıcı) 5M NaNO₃(Merck) 42,5g/100 ml.

Standart çözelti (1000 ppm'lik) 1,65g NaCl (merck)/lt

ÖLÇÜM:

1- 1000 ppm'lik standart çözeltinin saf su ile seyreltilmesiyle 100 ppm ve 10 ppm'lik standartlar hazırlanır. Her 100 ml standart için 2ml ISA ilave edilir.

2- Fonksiyon düğmesi x^- çevrilir. Elektrodlar 10 ppm standart içine yerleştirilir. Kalibrasyon kontrol düğmesi ile ibre 10'a ayarlanır. İşlem sırasında karıştırma gereklidir.

3- Elektrodlar yıkanır, kurutulur ve 100 ppm'lik standart içine yerleştirilir. Temperatur ayar düğmesi ile ibre 10'a ayarlanır.

4- 50-100 ml örnek 250 ml'lik bir behere konur. Her 100 ml örnek için 2 ml ISA ilave edilir.

5- Elektrodlar yıkanır, kurulanır ve örneğe batırılır. Ölçüm sırasında karıştırma gereklidir ibre stabil kaldığında örneğin konsantrasyonu

C=okunan değerx10'dan ppm olarak bulunur.

2.3. Amonyak ve Amonyum Tuzları

Kok fabrikalarında kömürün karbonizasyonu ile yan ürün olarak oluşan amonyak miktarı 2270-2724 g/1 ton kömür arasında değişir. Düşük sıcaklıkta gerçekleştirilen karbonizasyonda elde edilen amonyak miktarı oldukça azdır. Amonyak miktarına koklaşma sıcaklığının etkisi şekil 5 de gösterilmiştir.

2.3.1. Amonyak Geri Kazanma Prosesleri (2)

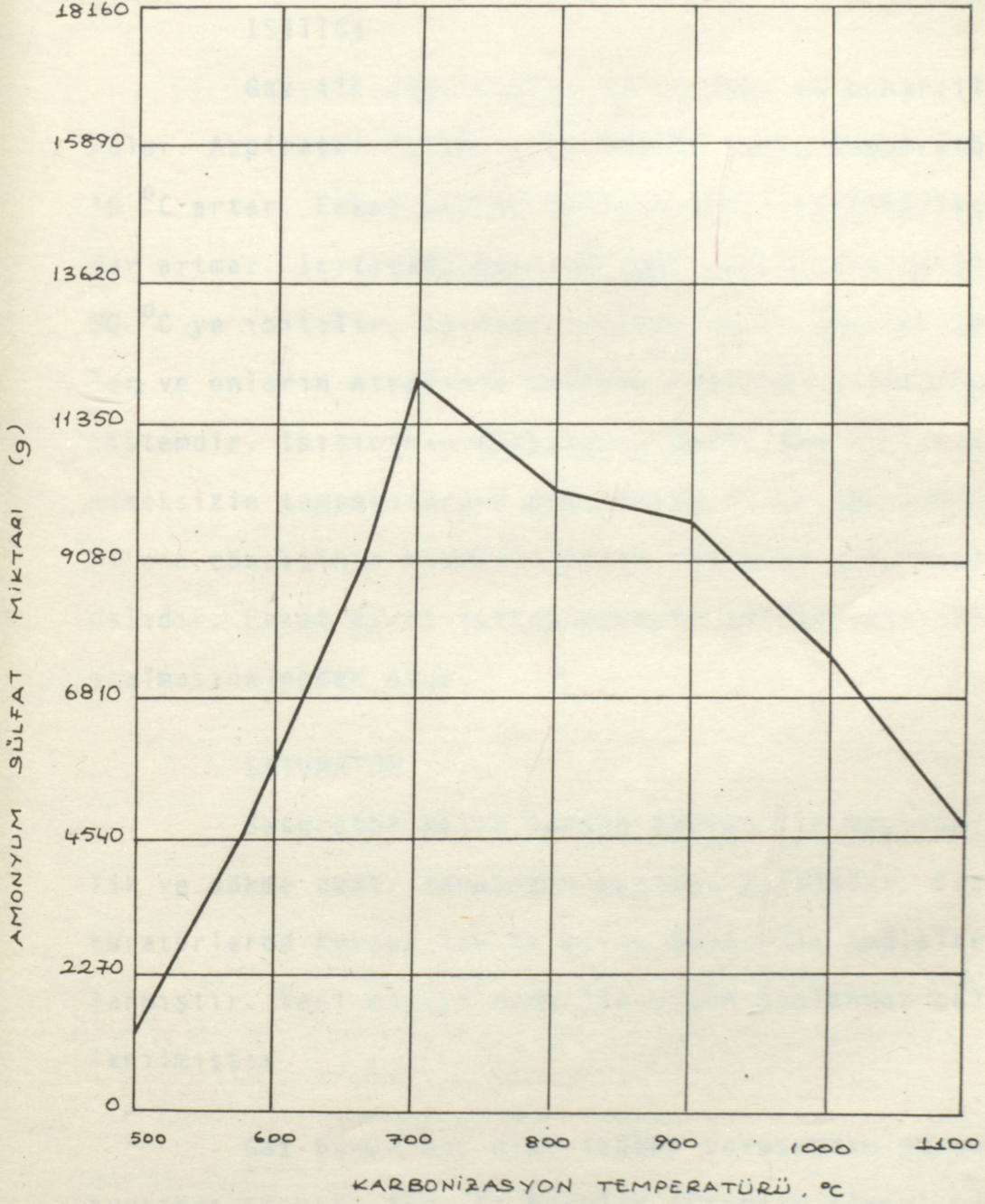
Kok fırın gazlarından amonyağın geri kazanıldığı üç ana proses vardır

- a) Semidirekt proses
- b) İndirekt proses
- c) Direkt proses

Semidirekt ve direkt proseslerde amonyak amonyum sülfat olarak geri kazanılır. İndirekt proseslerde ise amonyak seyreltik amonyak çözeltisi halinde ayrılır. Ve amonyum sülfat veya konsantre çözeltiye dönüştürülür. Bu proseslerden semidirekt proses Amerika'da çok önemlidir. Kok fabrikalarında üretilen amonyağın % 85'i semidirekt proses ile amonyum sülfat olarak geri kazanılır. Direkt proses Amerika'da kullanılmaz ve Avrupa'da da terk edilmiştir.

2.3.1.1. Semidirekt Sülfat Prosesi

Semidirekt prosesinde uygun tasarımı bir cihaz kullanılarak, amonyak gazdan seyreltik sülfat asidinin direk



Şekil: 5 - AMONYAK MİKTARINA KOKLAŞMA TEMPERATÜRÜ ETKİSİ

temasıyla yıkanarak, amonyum sülfat olarak ayrılır. Cihaz bir ısıtıcı, satüratör, asit separatörü ve asit, ana çözelti, sülfatın tutulması için gerekli kısımları içerir.

ISITICI

Gaz ilk soğutucudan ayrılırken su buharı ile doyurulur. Aspiratör içinden geçtiğinde gazın temperaturu 5-15 °C artar. Fakat şebnem noktası gözle görülebilecek kadar artmaz. Isıtıcıda gaz indirekt buhar vasıtasıyla 50-60 °C ye ısıtılır. Isıtıcı içinden gazın geçtiği çelik tüpler ve onların etrafında dolaşan buhardan meydana gelen bir sistemdir. Isıtıcının fonksiyonu gazın nem miktarına etki etmeksizin temperaturunu arttırmaktır. Isıtma satüratördeki ana çözeltinin hacminin belli seviyede tutulmasında faydalıdır. Fakat aşırı ısıtma amonyum sülfat kristallerinin azalmasına neden olur.

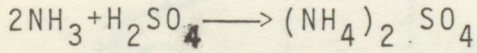
SATURATÖR

Saturatör kalın kurşun tabaka ile kaplanmış çelik ve dökme demir tabakadan meydana gelmiştir. Bazı saturatörlerde kurşun tabaka aside dayanıklı tuğlalarla kaplanmıştır. Yeni dizaynlarda ise uygun paslanmaz çelik kullanılmıştır.

Gaz büyük bir distribütör borusundan geçerek saturatöre alınır. Ayrıcı borular (Cracker pipes) eski dizaynlarda tamamiyle saturatörün çevresinde dönen ve ters U şeklinde bir kesite sahiptir. Borunun alt kısmı açıktır.

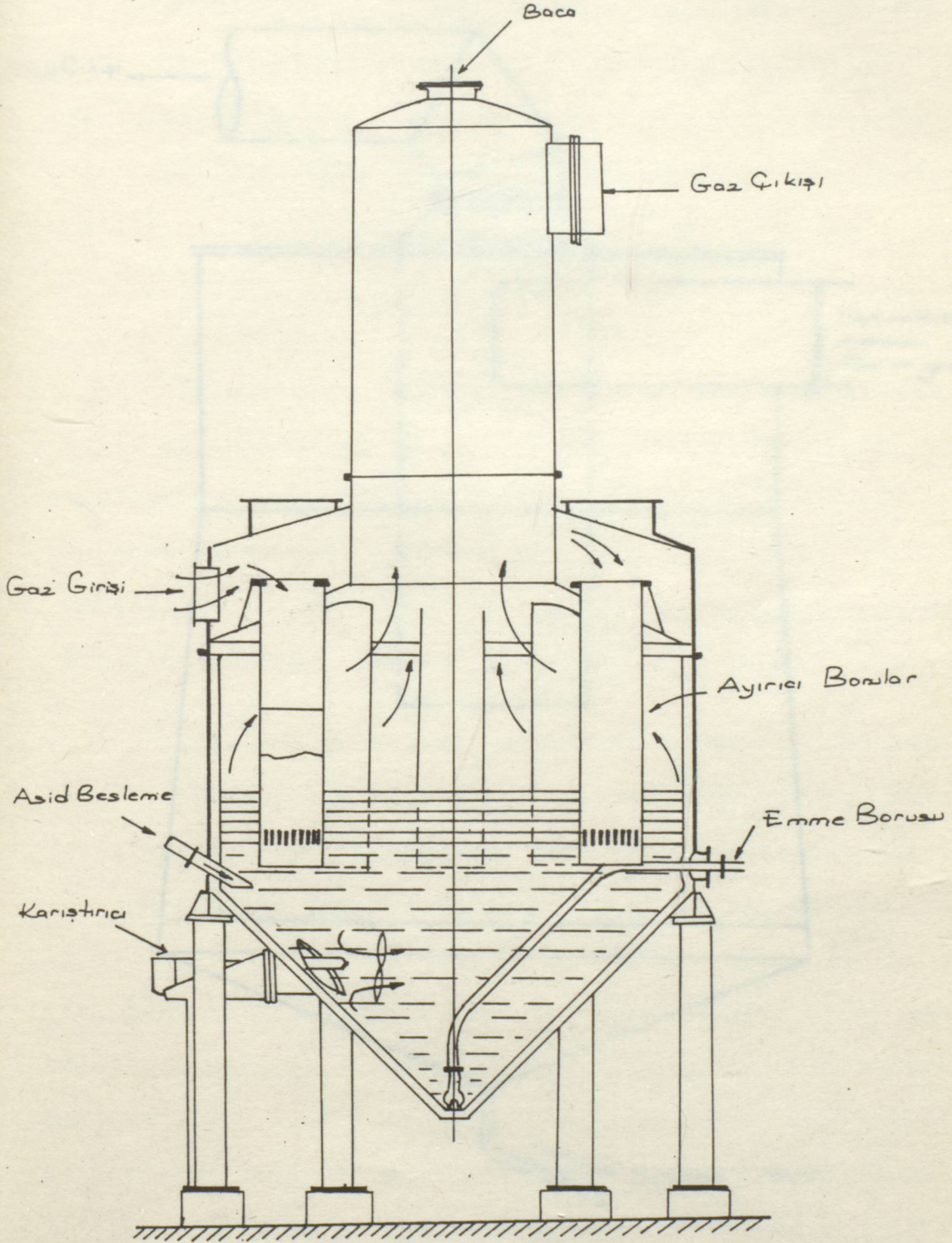
Fakat, gaz borunun altına yakın kısımlarında dikey olarak açılmış sayısız deliklerden banyoya boşaltılır. Kappers Company'nin bir saturatör dizaynı şekil 6 da gösterilmiştir.

Saturatör kısmen amonyum sülfat'a doyurulmuş sulu çözelti ve % 4-8 lik H_2SO_4 ilavesiyle doldurulur. Buna saturatör çözeltisi veya ana çözelti adı verilir. Eski saturatör dizaynlarında çözelti seviyesi ayırıcı borunun deliklerinin 5,08-7,62 cm üzerindedir. Delikler gelen gazı çok sayıda küçük parçalara bölerler. Amonyak sülfat asidiyle aşağıdaki eşitliğe göre reaksiyona girer (2).

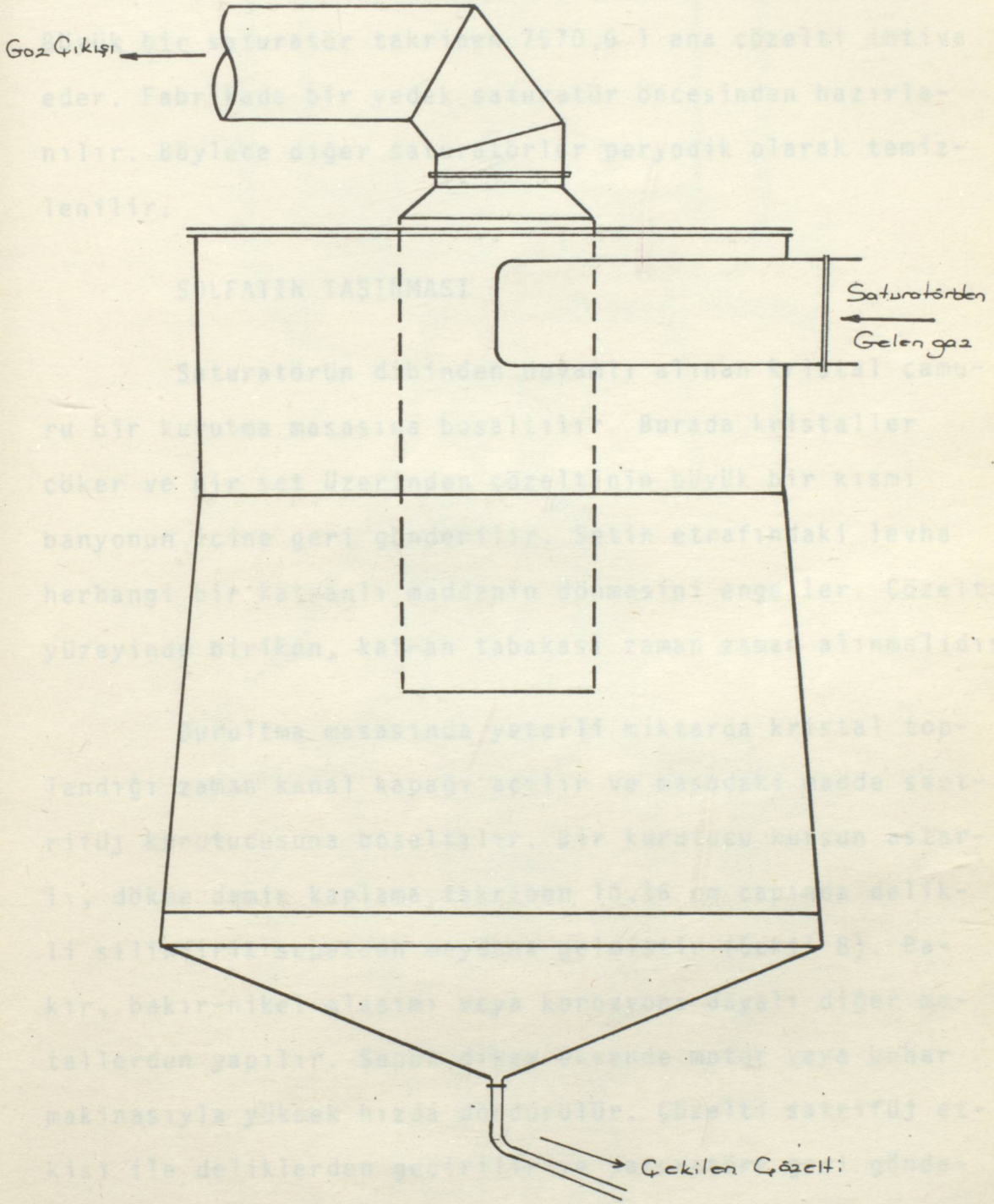


Reaksiyon ilerlerken amonyum sülfat küçük kristaller oluşturarak devamlı olarak çöker. Kristaller saturatör dibinde bulunan bir yada iki adet ters koni şeklindeki bölmelerde toplanır ve çamur halinde hava enjektörleri veya pompa vasıtasıyla uzaklaştırılır. Şekil 6 de gösterilen saturatör pervaneli bir karıştırıcı içerir. Karıştırıcı kristalleri süspansiyon halinde tutar ve kristallerin boyutlarının banyodan uzaklaşmadan önce büyümesini engeller.

Saturatörden gelen gaz süspansiyon halinde küçük miktarda damlacıklar taşır. Bu damlacıkların kalmasına izin verilirse, gelen gazla temas halinde olan çeşitli boru ve diğer cihazlar korozyona uğrayabilir. Tanecikler saturatörün arkasına konan büyük, kurşun kaplı bir asid separatöründe ayrılır (Şekil 7).



Şekil: 6 SATURATÖR



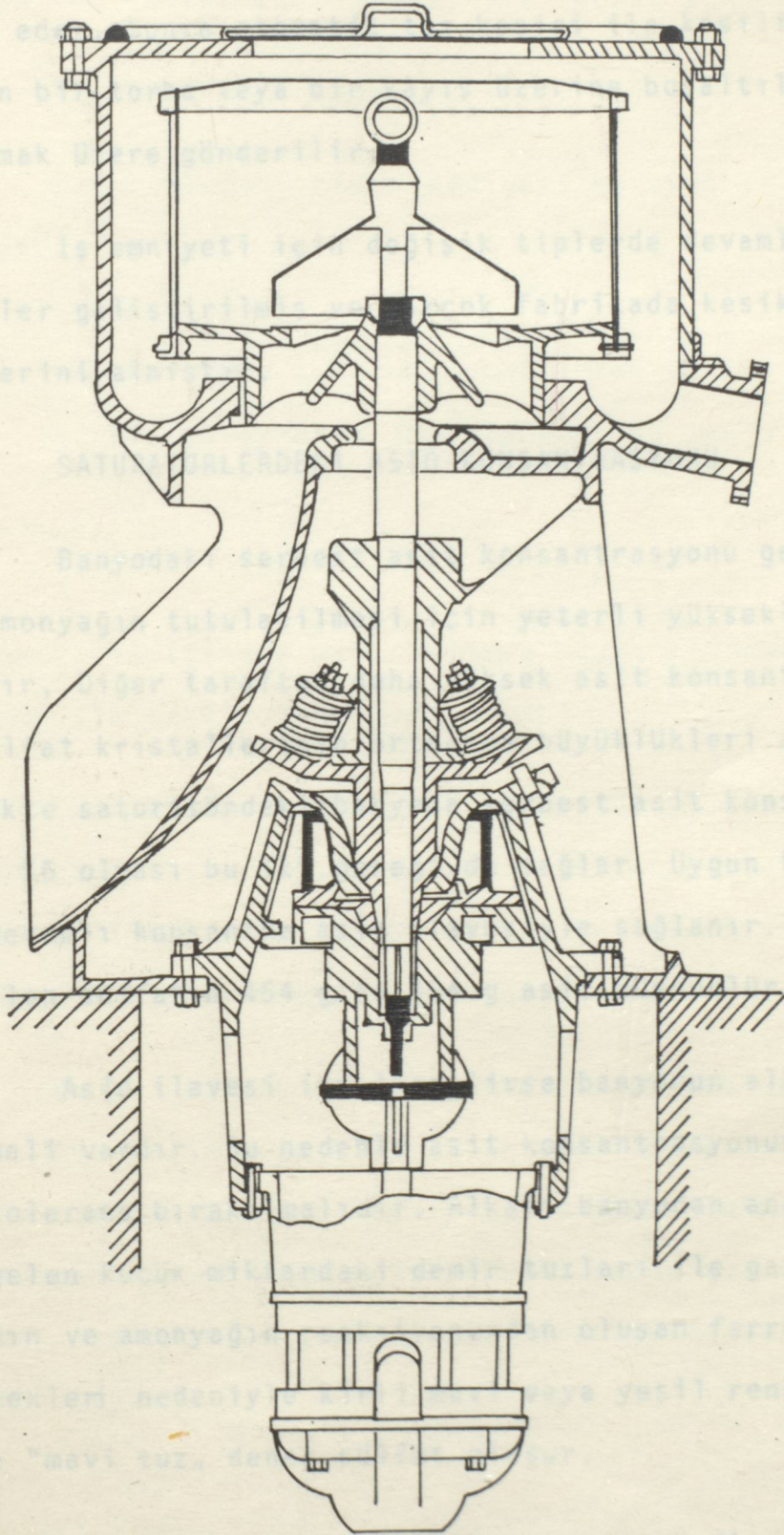
Şekil: 7 ASİD SEPERATÖRÜ

Isıtıcı, saturatör ve asit separatörü genellikle bir ünite oluştururlar. Saturatörler günde 424800 m³ gazın tutulabilmesi için gereken kapasitede inşa edilirler. Büyük bir saturatör takriben 7570,6 l ana çözelti ihtiva eder. Fabrikada bir yedek saturatör öncesinden hazırlanılır. Böylece diğer saturatörler periyodik olarak temizlenilir.

SÜLFATIN TAŞINMASI

Saturatörün dibinden devamlı alınan kristal çamuru bir kurutma masasına boşaltılır. Burada kristaller çöker ve bir set üzerinden çözeltinin büyük bir kısmı banyonun içine geri gönderilir. Setin etrafındaki levha herhangi bir katranlı maddenin dönmesini engeller. Çözelti yüzeyinde biriken, katran tabakası zaman zaman alınmalıdır.

Durultma masasında yeterli miktarda kristal toplandığı zaman kanal kapağı açılır ve masadaki madde santrifüj kurutucusuna boşaltılır. Bir kurutucu kurşun astarlı, dökme demir kaplama, takriben 10,16 cm çapında delikli silindirik sepetden meydana gelmiştir (Şekil 8). Bakır, bakır-nikel alaşımı veya korozyona dayalı diğer metallardan yapılır. Sepet dikey ekseninde motor veya buhar makinasıyla yüksek hızda döndürülür. Çözelti santrifüj etkisi ile deliklerden geçirilir ve saturatöre geri gönderilir. Delikli duvarda oluşan kristal tabaka su ile yıkanır. Bazen yıkama için bir miktar saf amonyak çözeltisi de kullanılır. Bu serbest asidi sülfat halinde nötralize



Şekil: 8 SANTRİFÜJ KURUTUCU KESİTİ

etmeye yarar. Sepetin dönmesi tabaka kuruyuncaya kadar devam eder. Sonra otomatik tuz kesici ile kesilir ve dipte açılan bir torba veya bir kayış üzerine boşaltılır ve depolanmak üzere gönderilir.

İş emniyeti için değişik tiplerde devamlı sant-rifüjler geliştirilmiş ve birçok fabrikada kesikli diple-rin yerini almıştır.

SATURATÖRLERDEKİ ASİD KONSANTRASYONU

Banyodaki serbest asit konsantrasyonu gazdan gelen amonyağın tutulabilmesi için yeterli yükseklikte olmalıdır. Diğer taraftan daha yüksek asit konsantrasyonunda sülfat kristallerinin ortalama büyüklükleri azalır. Pratikte saturatördeki banyoda serbest asit konsantrasyonunun %5 olması bu iki gereği de sağlar. Uygun konsantrasyon devamlı konsantre asit ilavesiyle sağlanır. Takriben üretilen sülfatın 454 g'na 454 g asit düşünülür. (2).

Asid ilavesi ihmal edilirse banyonun alkali olma ihtimali vardır. Bu nedenle asit konsantrasyonunda küçük bir tolerans bırakılmalıdır. Alkali banyodan ana çözeltiden gelen küçük miktardaki demir tuzları ile gazdan gelen HCN'nin ve amonyağın reaksiyonundan oluşan ferrosiyanür kompleksleri nedeniyle kirli mavi veya yeşil renkli genellikle "mavi tuz" denen sülfat oluşur.

Banyo saturatörde biriken tuzun çözülmesi için periyodik olarak temizlenir. Temizlenme genellikle ban-

yonun asit konsantrasyonu % 10-15'e yükselineye kadar su veya hem su-hem asid ilavesiyle tatbik edilir.

SATURATÖRDEKİ BANYO SEVİYESİ

Saturatördeki banyo seviyesi kontrol edilmelidir.

Saturatöre,

- a) Asid ile
- b) Santrifüz kurutucusundaki tuz yıkanırken
- c) Dış yüzeylerin çalkalanması ve temizlenmesi için
- d) Genel temizlik için

su ilave edildiğinden eşit hacimde suyun sistemden evaporasyon ile uzaklaştırılması gerekir.

Gazdaki amonyak ve banyodaki sülfat asidi reaksiyonu ekzotermiktir. Oluşan amonyum sülfatın 454 g'ı için 201600 cal'lik bir ısı açığa çıkar. Bu ısının büyük bir kısmından banyodaki suyun evaporasyonu için faydalanılır.

Banyo seviyesi azaldığında saturatöre su ilave edilir. Amonyakın orantılı olarak uzaklaşmasını sağlamak zorunlu olduğundan banyo seviyesinin yüksek olmaması gerekir. Yüksek seviyelerde saturatörden geçen gaz basıncı azalması fazladır ve aspiratörler tarafından sarfedilen güç daha büyüktür.

SÜLFATIN ÖZELLİKLERİ VE DEPOLANIŞI,

Kimyasal olarak saf amonyum sülfat % 25,76 amonyak ihtiva eder. Ticari amonyum sülfat ise % 25, -% 25,7 oranında amonyak ihtiva eder. Eskiden sülfatın kalitesine daha az dikkat edilirdi, fakat kok endüstrisi yan üretimindeki gelişmeler ve sentetik amonyak endüstrisindeki gelişmeler ürünün kalitesi ve hamojenliği açısından büyük ilerlemelerle sonuçlanmıştır. Amonyum sülfat beyaz renkli ve akıcı olmalı nem, serbest asit ve katran gibi maddeleri düşük olmalıdır.

Depoda kalıplaşmayan akıcı bir tuz, çiftçiler, suni gübre üreticileri, kokfırın operatörleri için önemlidir. Amonyum sülfat kalıplaşmaya yöneldiğinde işletme ve yükleme masrafları hem kok hemde suni gübre fabrikalarında artar.

Amonyum sülfat çok fazla nem ihtiva ettiğinde kalıplaşacaktır. Uygun kurutulmuş ama yapısında çok fazla serbest sülfirik asit ihtiva eden tuz da nemli havada kalıplaşacaktır.

Amonyum sülfat % 0,15 nem içerene kadar devamlı dönen silindirik kurutucularda kurutulur. Kurutma hava akımıyla sağlanır. Amonyum sülfatın kalıplaşmasını önlemek için bir miktar alçı taşı ilave edilir.

Amonyum sülfatın bileşiminde serbest asit sadece kalıplaşmaya neden olduğu için değil, aynı zamanda çelik

yapıyı ve diğer malzemeleri aşındırdığı için de istenmez. Asit amonyak damıtma cihazından gelen buharların kondense edilmesiyle üretilen amonyak çözeltisinin bir kısmı ile nötralize edilir. Çözelti ya santrifüzdeki sülfata, ya da depolamaya gönderilen yola ilave edilir. Santrifüzde kullanıldığı zaman bakır veya pirinç kısımlar aşınabilir. Amonyak aynı zamanda pridin sülfattan gelen pridinle yer değiştirir. Ayrılan piridinin kokusu genellikle amonyak çözeltisi ile nötralize edilmiş olan sülfatın etrafında farkedilir. Amonyum sülfatın son durumdaki asitliği % 0-0,3 arasında değişir.

Amonyum sülfat kristallerinin şekli ve boyutu kullanım yerlerine göre önemlidir. Kristallerin boyutları iki metotla arttırılabilir.

1) Toz halindeki kristaller doymuş ana çözeltiyle büyüünceye kadar temasta bırakılır.

2) Banyoya büyük kristaller oluşmasını sağlayan bileşikler ilave edilir.

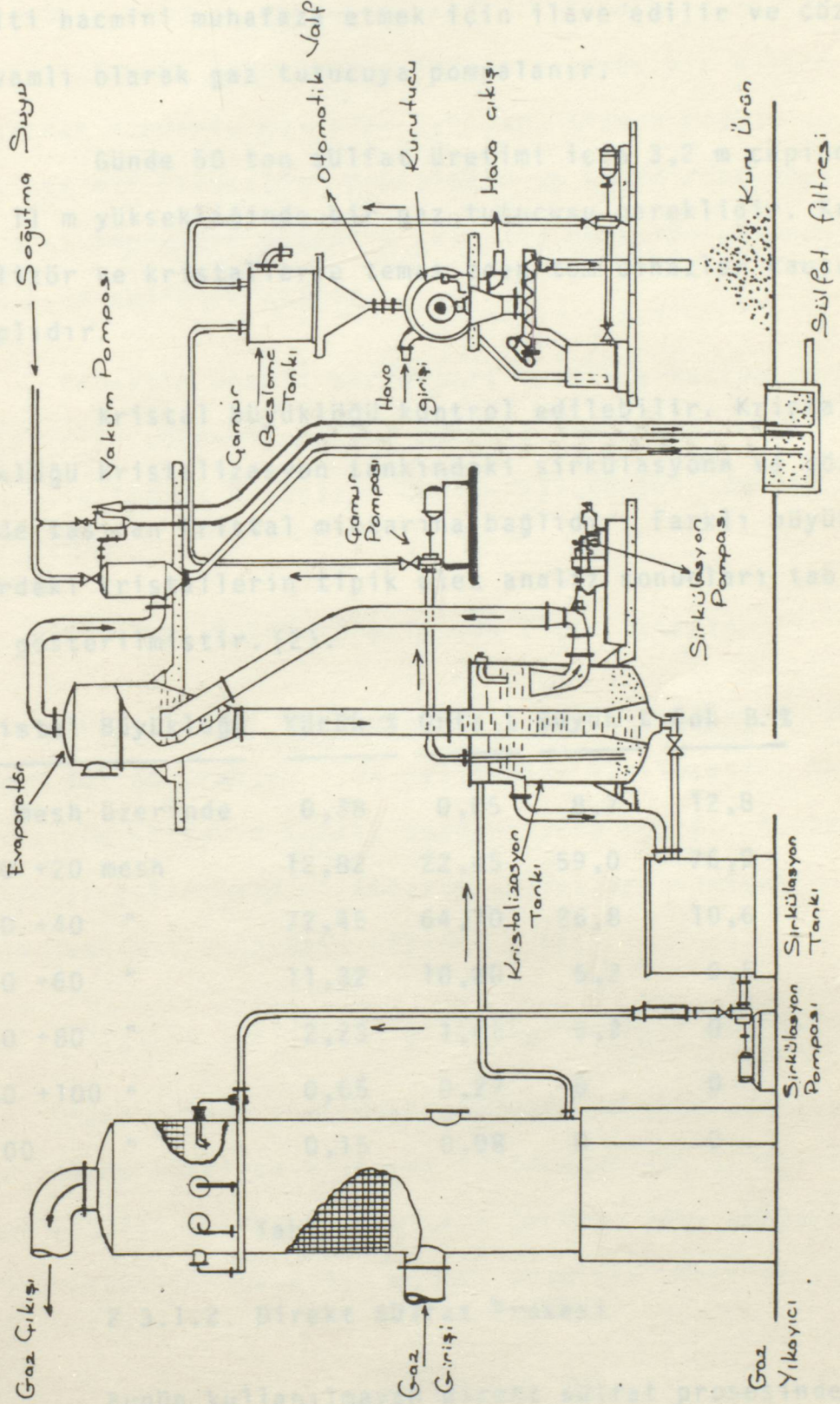
Daha büyük kristaller banyoya tahta, pektin, veya üre gibi organik bileşiklerin küçük miktarlarda ilavesiyle üretilir. Banyoda düşük değerlerde demir, mangan ve kobalt bulunması kristal boyutlarının büyümesini kolaylaştırır. Diğer taraftan demir (III), krom ve alüminyumun zararlı olduğu saptanmış ve kristal büyüklüklerinin bu bileşiklerin saturatör çözeltisinden uzaklaştırılmasıyla arttığı gözlenmiştir.

KONTROLLÜ KRİSTAL BÜYÜKLÜĞÜ SAĞLAYAN SATURATÖR

Ana çözelti banyosundan gazın geçtiği klasik sistem yerine, Willputte Coke Oven Division, Allied Chemical ve Dye Corporation (A.Ş) tarafından geliştirilen bu sistemde saturatör yerine gaz yıkayıcısı kullanılır. % 5 oranında serbest sülfirik asit ihtiva eden konsantre amonyum sülfat çözeltisi yukarıya pompalanır ve geriye dönüş esnasında gazdaki amonyak absorblanır. Gaz tutucusundan alınan çözelti özel bir tip evaporatör olan kristalizasyon tankına akar. Bu bölüm içinde azami 76,2mmHg basıncının muhafaza edildiği buharlaştırma ünitesinden meydana gelmiştir. Prosesin akım şeması şekil 9 da gösterilmiştir.

Gaz tutucusundan gelen çözelti kristalizasyon tankında ana çözelti ile karıştırılır ve karışım buharlaştırma ünitesine pompalanır. Buharlaştırıcıda suyun bir kısmı yüksek vakumda çözelti ve amonyum sülfatın kristalizasyonu ile buharlaştırılır. Amonyum sülfat kristalleri oluştuğunda azalan çözelti kristalizasyon tankına taşınır. Doymuş çözelti ve kristaller yataktan geçerken kristaller büyür ve çözelti gaz tutucusundan gelen çözelti ile birlikte buharlaştırıcıya geri gönderilir.

Yatağın dibine gidildikçe derece derece kristalleşme olduğundan içindeki kristaller daha büyüktür ve bu kristaller devamlı bir çamur tankına pompalanır. Tankdan alınan çamur yıkanmak ve kurulanmak üzere devamlı bir santrifüj veya filtreye pompalanır. Ana çözelti santrifüj ve filtre yıkama suları, kristalizasyon tankına



Şekil 9 WILPUTTE AMONYUM SÜLFAT PROSESİ

boşaltılır. Uygun miktarda asit ve su asitliği ve ana çözelti hacmini muhafaza etmek için ilave edilir ve çözelti devamlı olarak gaz tutucuya pompalanır.

Günde 50 ton sülfat üretimi için 3,2 m çapında ve 11 m yüksekliğinde bir gaz tutucusu gereklidir. Kristalizör ve kristallerle temas eden tüm cihazlar kauçukla kaplıdır.

Kristal büyüklüğü kontrol edilebilir. Kristal büyüklüğü kristalizasyon tankındaki sirkülasyona ve çözeltide taşınan kristal miktarına bağlıdır. Farklı büyüklüklerdeki kristallerin tipik elek analiz sonuçları tablo 1 de gösterilmiştir. (2).

Kristal Büyüklüğü	Küçük %	Orta %	Büyük %	Çok B. %
10 mesh üzerinde	0,38	0,05	8,7	12,8
-10 +20 mesh	12,82	22,45	59,0	76,9
-20 +40 "	72,45	64,70	26,8	10,6
-40 +60 "	11,32	10,80	5,2	0,5
-60 +80 "	2,23	1,65	0,3	0
-80 +100 "	0,65	0,27	0	0
-100 "	0,15	0,08	0	0

Tablo-1

2.3.1.2. Direkt Sülfat Prosesi

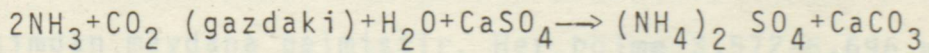
Bugün kullanılmayan direkt sülfat prosesinde kok fırınlarından gelen gaz çözelti ile değil fırın şebekesi

içindeki katranın resirkülasyonu ile soğutulur. Gazın temperaturü yoğuşma noktasına kadar soğutulmadığından amonyağın tamamı gazda kalır. Katranın büyük bir miktarı ise gazdan kondense edilerek ayrılır. Kısmen soğutulmuş sıcak gaz bir saturatöre pompalanır ve semidirekt proses- teki gibi amonyağın sülfirik asit ile reaksiyonu sonucun- da amonyum sülfat üretilir.

Prosesin önemli zorlukları arasında katranın sa- türatörlerde çökmesi amonyum sülfatı kirletmesi ve sülfirik asitle teması nedeniyle katran kalitesinin azalması sayılabilir.

2.3.1.3. Sülfat Üretiminde Diğer Metotlar

Sülfat asidi yerine sülfat tuzları kullanımıyla amonyum sülfat üretimi için çalışmalar yapılmıştır. Mese- la kalsiyum sülfatın sudaki süspansiyonu kok fırın gazı ile temasa getirilmiş ve amonyum sülfat üretilmiştir. Üretim denklemi aşağıdaki gibidir . (2).



Süspansiyon sistemden periyodik olarak uzaklaştı- rılır, çöken kalsiyum karbonat filtrasyon ile ayrılır ve berrak çözelti sülfat kristalleri üretimi için evapore edilir. Reaksiyon yavaştır ve pek uygulama alanı yoktur.

2.3.1.4. İndirekt Proses

İndirekt proste amonyak sonradan destilenen seyreltik bir çözelti halinde tutulur. Destilasyondan elde edilen gaz halindeki amonyak konsantre çözelti veya amonyum sülfata dönüştürülür. Destillenen çözelti yıkama çözeltisi ve ilk soğutucudan gelen kondensatla amonyak tutucusundan gelen çözeltinin karışımıdır. Yan üretim için gerekli cihazlar zayıf çözeltideki amonyak konsantrasyonunun mümkün olduğu kadar artması için dizayn edilir. Bu destillenmesi gereken zayıf çözelti hacmini arttırır ve destilasyon fiyatını düşürür.

Yıkama çözeltisi sabit amonyum tuzlarını ve genellikle amonyum klorür ile serbest amonyağın bir kısmını ihtiva eder. Serbest amonyağın çoğunu ilk soğutuculardan gelen kondensat ihtiva eder. Gazdan amonyağın uzaklaştırılması aspiratörden sonra yerleştirilen amonyak tutucusunda tamamlanır.

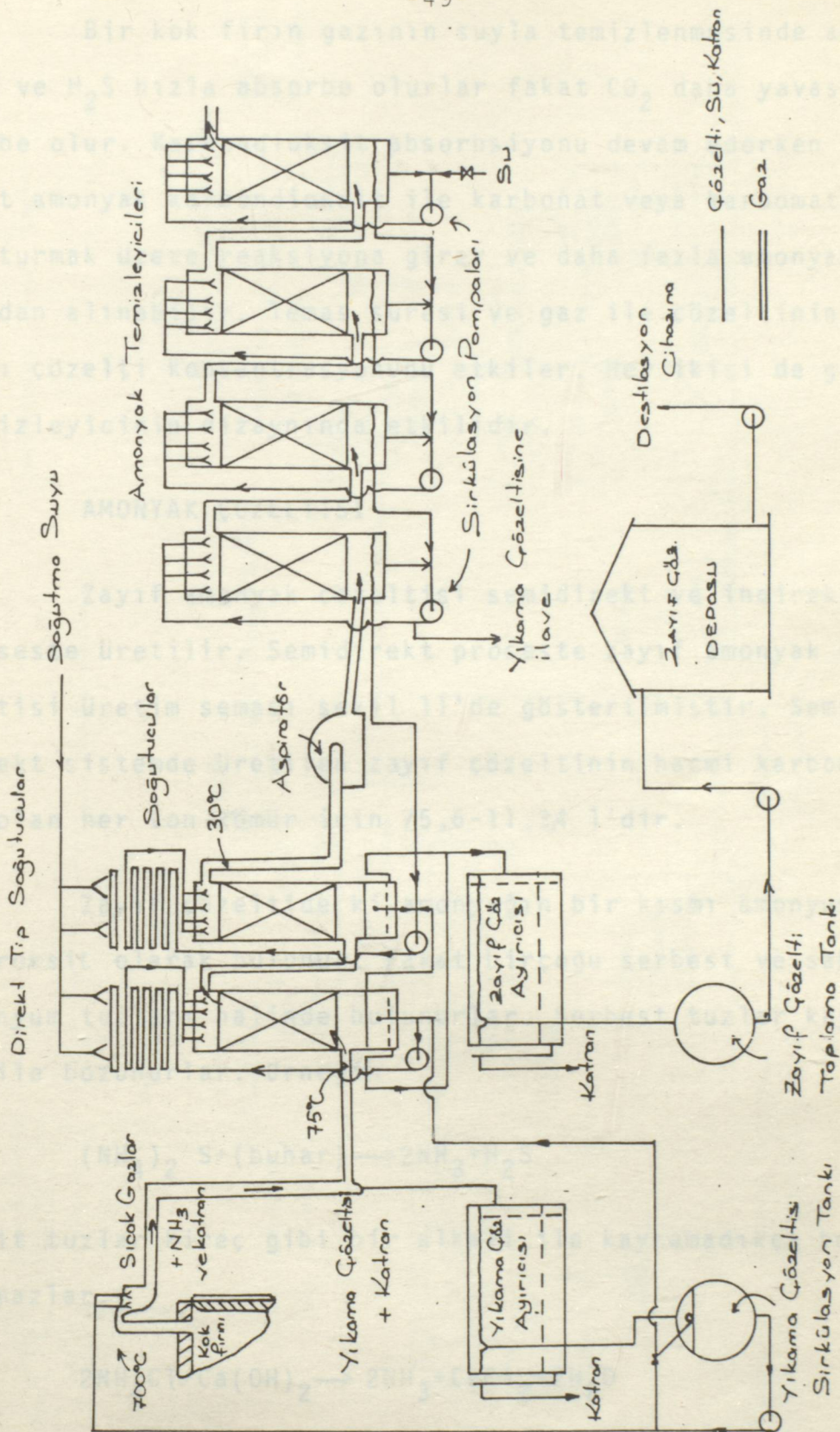
Bir amonyak tutucusu 4-5 bölmeye ayrılmış bir çelik kısımdan meydana gelmiştir. Her bölme 3,572-6,696 m uzunluğunda tahta parmaklıklarla bölünmüştür. Parmaklıkların aralıkları 0,012m dir. Her bölmeden geçen zayıf amonyak çözeltisi bir pompa vasıtasıyla devamlı sirküle edilir. Gaz amonyak tutucusunun son bölmesinden girer ve taze su onun karşısındaki bölmeden geçer. Çözelti seviyesi her bölmede korunur ve bir bölmeden diğer bölmeye gaz ile ters akım halinde akar. Her bölmede çözeltideki amonyağın buhar

basıncı onun gazdaki kısmı buhar basıncına yaklaşır ve amonyak konsantrasyonu çözelti bir bölmeden diğerine geçtikçe artar. Bölmelerdeki sirkülasyonla amonyak konsantrasyonu artar. Şekil 10 da indirekt prosesin akış diyagramı gösterilmiştir.

Zayıf amonyak çözeltisindeki amonyak konsantrasyonu en azından 10g/l veya daha fazla olmalıdır. Bir indirekt fabrikada üretilen amonyak çözeltisi genellikle karbonize edilen kömürün 1 tonu başına 226,8-340,2 l dir. İndirekt proste üretilen zayıf çözeltinin destilasyonu daha sonra tanımlanacaktır.

Bir gaz tutucusunda amonyağın çözelti tarafından absorblanması onun gözdeki kısmı basıncı ile çözeltideki buharbasıncı arasındaki fark ve temperatüre bağlıdır. Amonyağın buhar basıncı gazdaki kısmi basıncından küçük olduğu sürece absorbe edilir. Buna rağmen gaz tutucu temperaturünde çözeltideki saf amonyağın buhar basıncı bir gaz tutucu dizaynında kullanılamaz. Çözeltide bazı bileşiklerin çözünmesi buhar basıncının azalmasına neden olur. H_2S , HCN ve CO_2 'in amonyakla, amonyum sülfür, siyanür ve karbonatlar oluşturmak üzere birleşmesi amonyağın buhar basıncını azaltır.

Fenol ve amonyum klorür asidik bileşiklerdir ve varlıklarında amonyağın buhar basıncı azalır. Kok fırın gazıdan oluşan amonyağın absorpsiyon hesaplamalarında tercihen fabrikada üretilen zayıf amonyak çözeltisindeki amonyağın buhar basıncı temel olarak alınmalıdır.



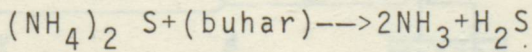
Şekil: 10 İNDİREKT PROSES AKIM ŞEMASI

Bir kok fırın gazının suyla temizlenmesinde amonyak ve H_2S hızla absorbe olurlar fakat CO_2 daha yavaş absorbe olur. Karbondioksit absorpsiyonu devam ederken serbest amonyak karbondioksit ile karbonat veya karbomat oluşturmak üzere reaksiyona girer ve daha fazla amonyak gazdan alınabilir. Temas süresi ve gaz ile çözeltinin teması çözelti konsantrasyonunu etkiler. Her ikisi de gaz temizleyicinin dizaynında etkilidir.

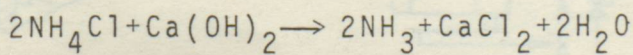
AMONYAK ÇÖZELTİSİ

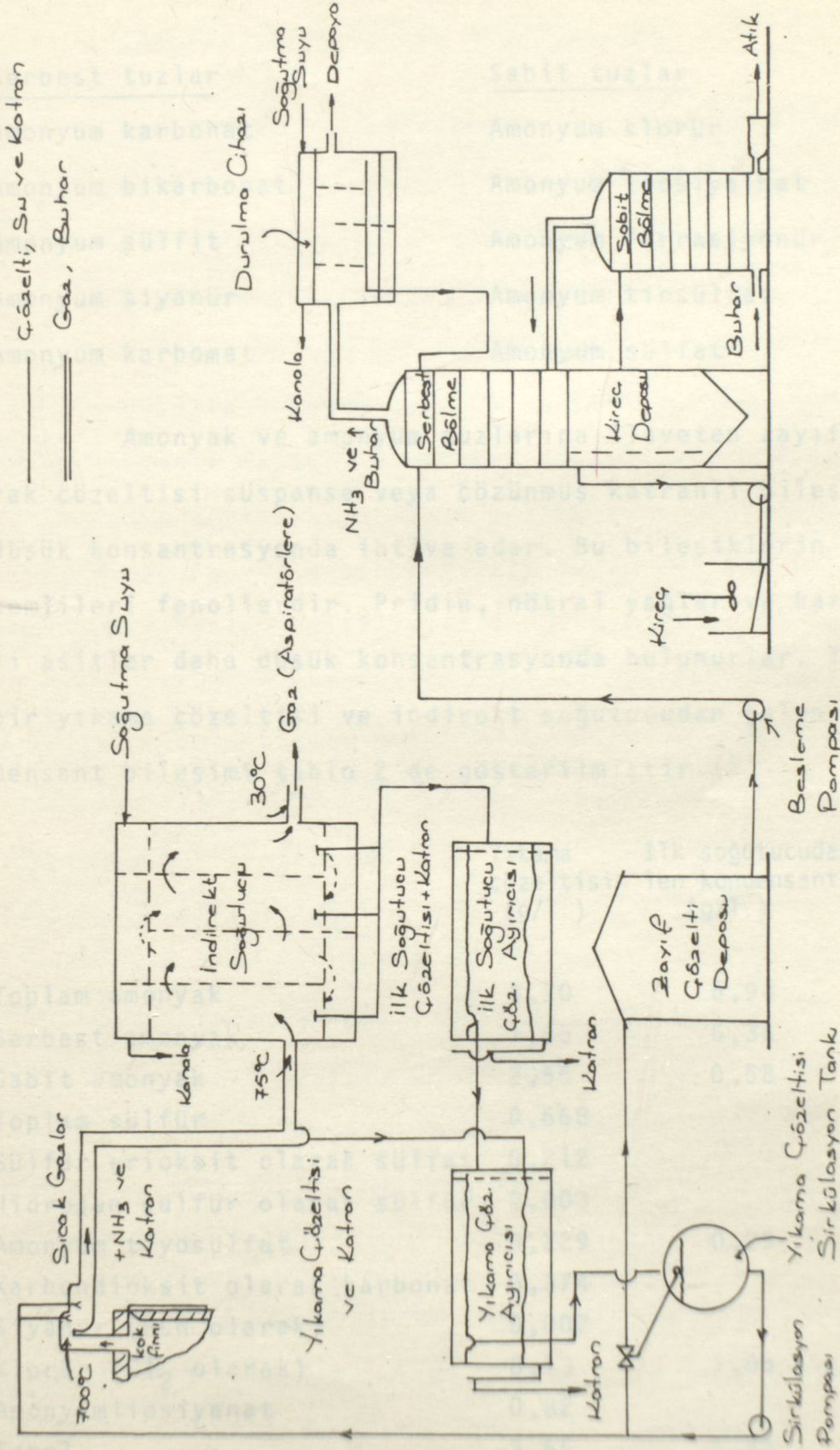
Zayıf amonyak çözeltisi semidirekt ve indirekt proseste üretilir. Semidirekt proseste zayıf amonyak çözeltisi üretim şeması şekil 11'de gösterilmiştir. Semidirekt sistemde üretilen zayıf çözeltinin hacmi karbonize olan her ton kömür için 75,6-113,4 l'dir.

Zayıf çözeltide ki amonyağın bir kısmı amonyum hidroksit olarak bulunur. Fakat birçoğu serbest ve sabit amonyum tuzları halinde bulunurlar. Serbest tuzlar kaynama ile bozunurlar. Örneğin



Sabit tuzlar kireç gibi bir alkali ile kaynamadıkça bozunmazlar.





Şekil: 11 SEMİDİREKT PROSESTE ZAYIF GAZELTİ ÜRETİMİ

Serbest tuzlar

Amonyum karbonat

Amonyum bikarbonat

Amonyum sülfür

Amonyum siyanür

Amonyum karbomat

Sabit tuzlar

Amonyum klorür

Amonyum tiosiyainat

Amonyum ferrasiyonür

Amonyum tiosülfat

Amonyum sülfat

Amonyak ve amonyum tuzlarına ilaveten zayıf amonyak çözeltisi süspansiyon veya çözünmüş katranlı bileşikler düşük konsantrasyonda ihtiva eder. Bu bileşiklerin en önemlileri fenollerdir. Pridin, nötral yağlar ve karboksilli asitler daha düşük konsantrasyonda bulunurlar. Tipik bir yıkama çözeltisi ve indirekt soğutucudan gelen kondensat bileşimi tablo 2'de gösterilmiştir.(2).

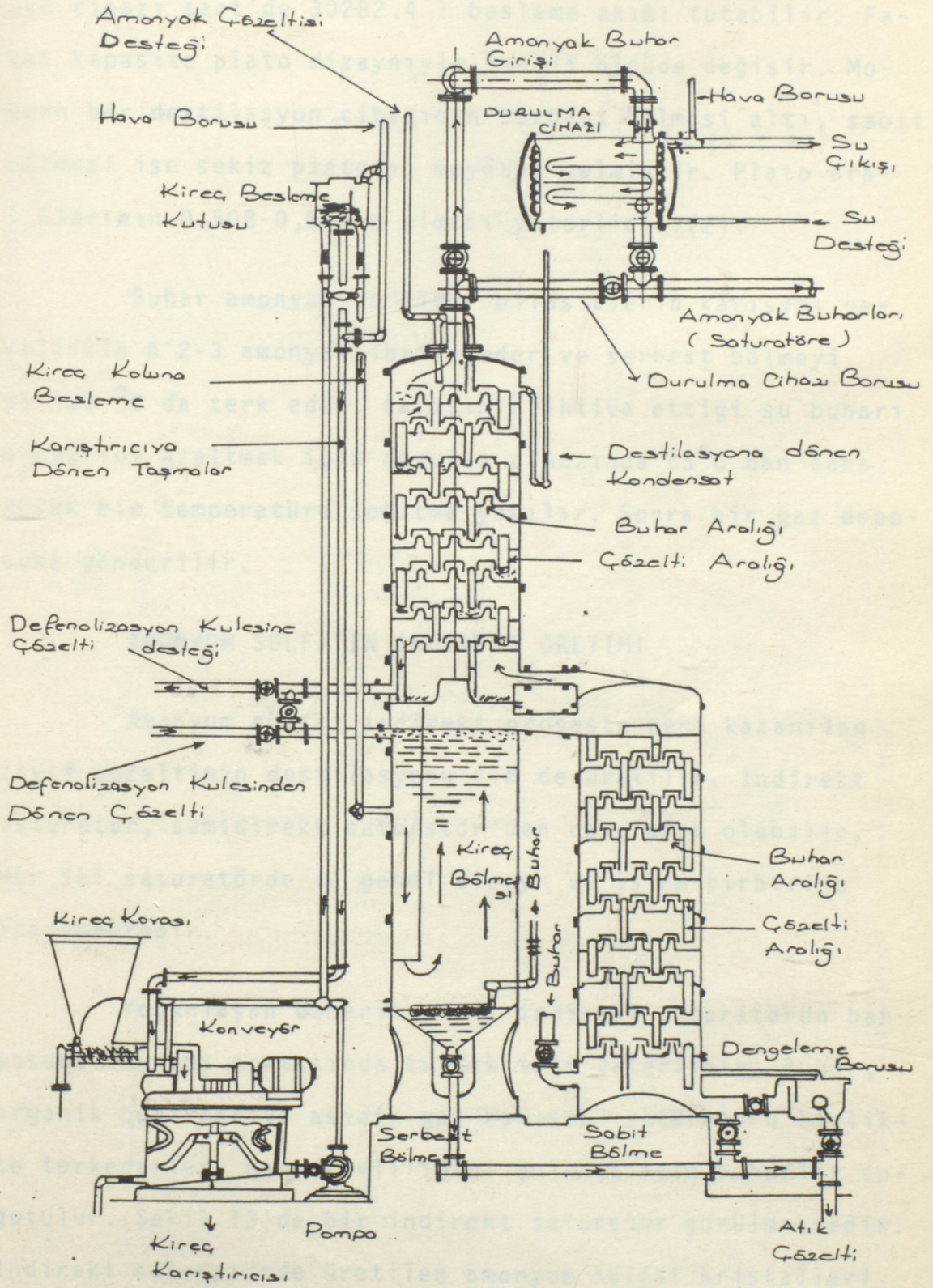
	Yıkama çözeltisi (g/l)	İlk soğutucudan ge- len kondensat (g/l.)
Toplam amonyak	4,20	6,94
Serbest amonyak	1,65	6,36
Sabit amonyak	2,55	0,58
Toplam sülfür	0,668	
Sülfür trioksit olarak sülfat	0,212	
Hidrojen sülfür olarak sülfür	0,003	
Amonyum tiyosülfat	0,229	0,29
Karbondioksit olarak karbonat	0,374	
Siyanür (HCN olarak)	0,002	
Klorür (Cl ₂ olarak)	8,13	1,05
Amonyumtiosiyainat	0,82	
Fenol	3,55	3,20

Tablo-2

AMONYAK ÇÖZELTİSİNİN DESTİLASYONU

Semidirekt sistemde amonyaklı çözeltideki amonyak direkt su buharı distilasyonu ile uzaklaştırılır. Şekil 12'de tipik bir distilasyon cihazı görülmektedir. Cihaz 3 ana kısımdan meydana gelmiştir: serbest bölüm, kireç deposu ve sabit bölüm. Serbest bölümde serbest amonyum tuzları buharla bozundurulur ve amonyak H_2S , CO_2 , HCN bir miktar organik madde ile beraber alınır. Sabit tuzlar kireç deposunda çözeltiye ilave edilen kireç sütü ile bozundurulur. Bu yolla serbest hale geçen amonyak sabit bölümde destilenir. Destilasyon cihazının sabit ve serbest kısımları dökme demirdendir. Çözelti serbest bölmenin üst kısmına devamlı olarak pompalanır ve bir platodan diğerine buhar akımıyla temas halinde akar. Kireç deposu, içinde sabit amonyum tuzları ve kirecin karışıp reaksiyona girdiği konik dipli silindirik bir bölmedir. Dökme demirden yapılmıştır. Bir miktar buhar çözünmeyen kireç bileşiklerini süspansiyon halinde tutmak ve çalkalamak için içeri verilir. Buhar tüketimi, destillenen 3,785 l amonyak çözeltisi için 680,38-1360,77 g arasındadır. Sabit bölmenin tabanından alınan atık genellikle 0,03 g/l amonyak ve 1g/l kireç ihtiva eder,

Amonyak destilasyon cihazının kapasitesi yaklaşık olarak 37853 l besleme akımı/l saat'dir. Daha büyük hacimlerle çalışılması gerektiğinde iki adet destilasyon cihazı olması avantajlıdır, 1,524 m çapındaki bir destilas-



Şekil: 12 AMONYAK DESTİLASYON CİHAZI

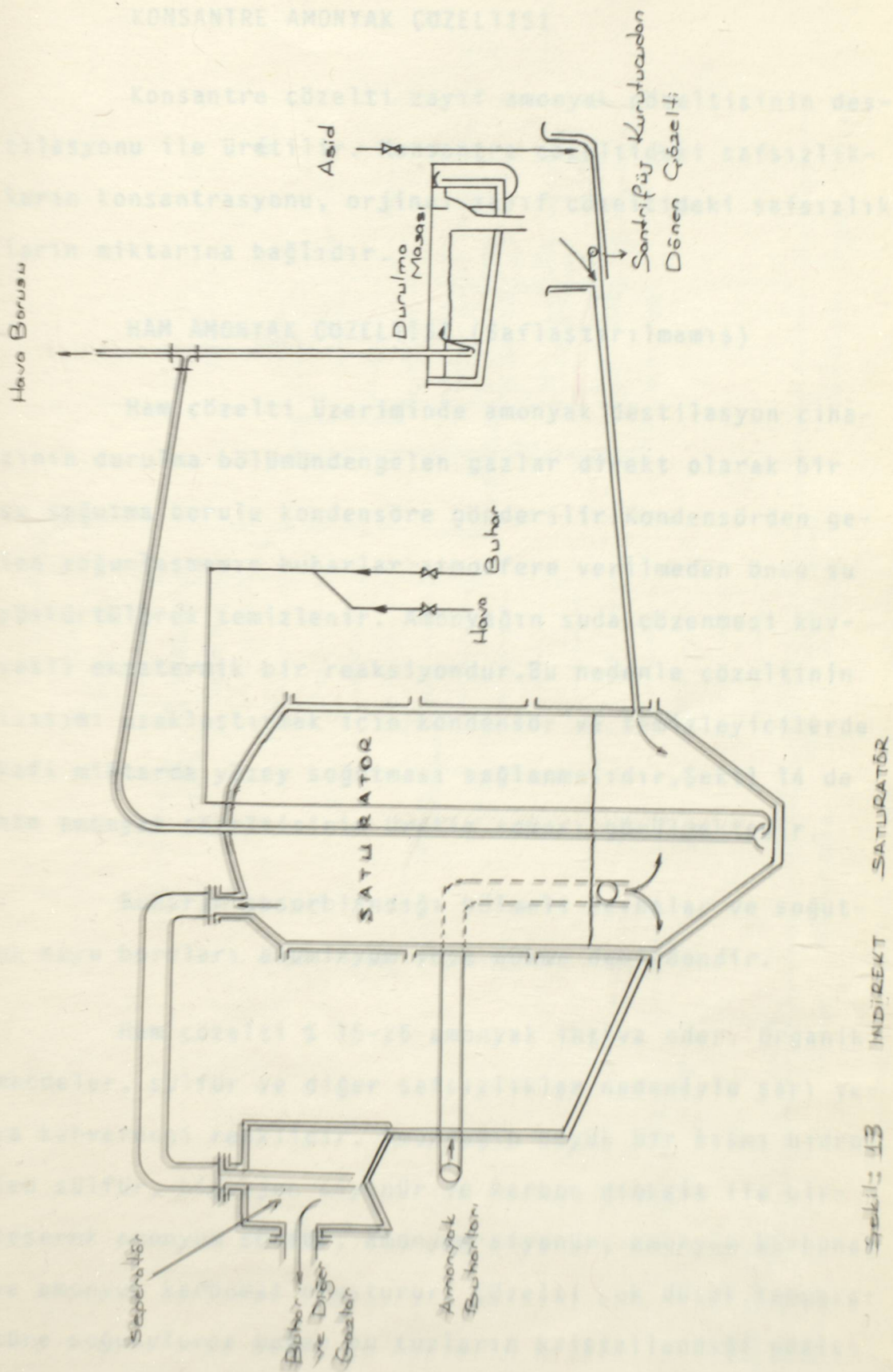
yon cihazı saat'de 30282,4 l besleme akımı tutabilir. Fakat kapasite plato dizaynıyla önemli ölçüde değişir. Modern bir destilasyon cihazının serbest bölmesi altı, sabit bölmesi ise sekiz platodan meydana gelmiştir. Plato aralıklarının 0,508-0,609 m olması yeterlidir.(2).

Buhar amonyak ve diğer bileşiklerin karışımı genellikle % 2-3 amonyak ihtiva eder ve serbest bölmeyi 95-100 °C da terk eder. Karışımın ihtiva ettiği su buharı miktarını azaltmak için durulma cihazında 85°C dan daha düşük bir temperatüre soğutma yapılır. Sonra bir gaz deposuna gönderilir.

AMONYUM SOLFATIN İNDİREKT ÜRETİMİ

Amonyum sülfat indirekt proseste geri kazanılan zayıf çözeltinin destilasyonu ile de üretilir. İndirekt saturatör, semidirekt saturatör'den daha ufak olabilir. Her iki saturatörde de genel dizayn ve işlem birbirine benzemektedir.

Yoğunlaşan buharın ısısı indirekt saturatörün banyosunu kaynama noktasında tutmak için yeterlidir. Buhar, organik buharlar ve asidik gaz karışımı saturatörü birlikte terkederler. Hava kirliliğini önlemek için buharlar soğutulur. Şekil 13'de bir indirekt saturatör görülmektedir. İndirekt saturatörde üretilen amonyum sülfat kristalleri yüksek temperatur nedeniyle nispeten daha küçüktür,



Şekil: 13

KONSANTRE AMONYAK ÇÖZELTİSİ

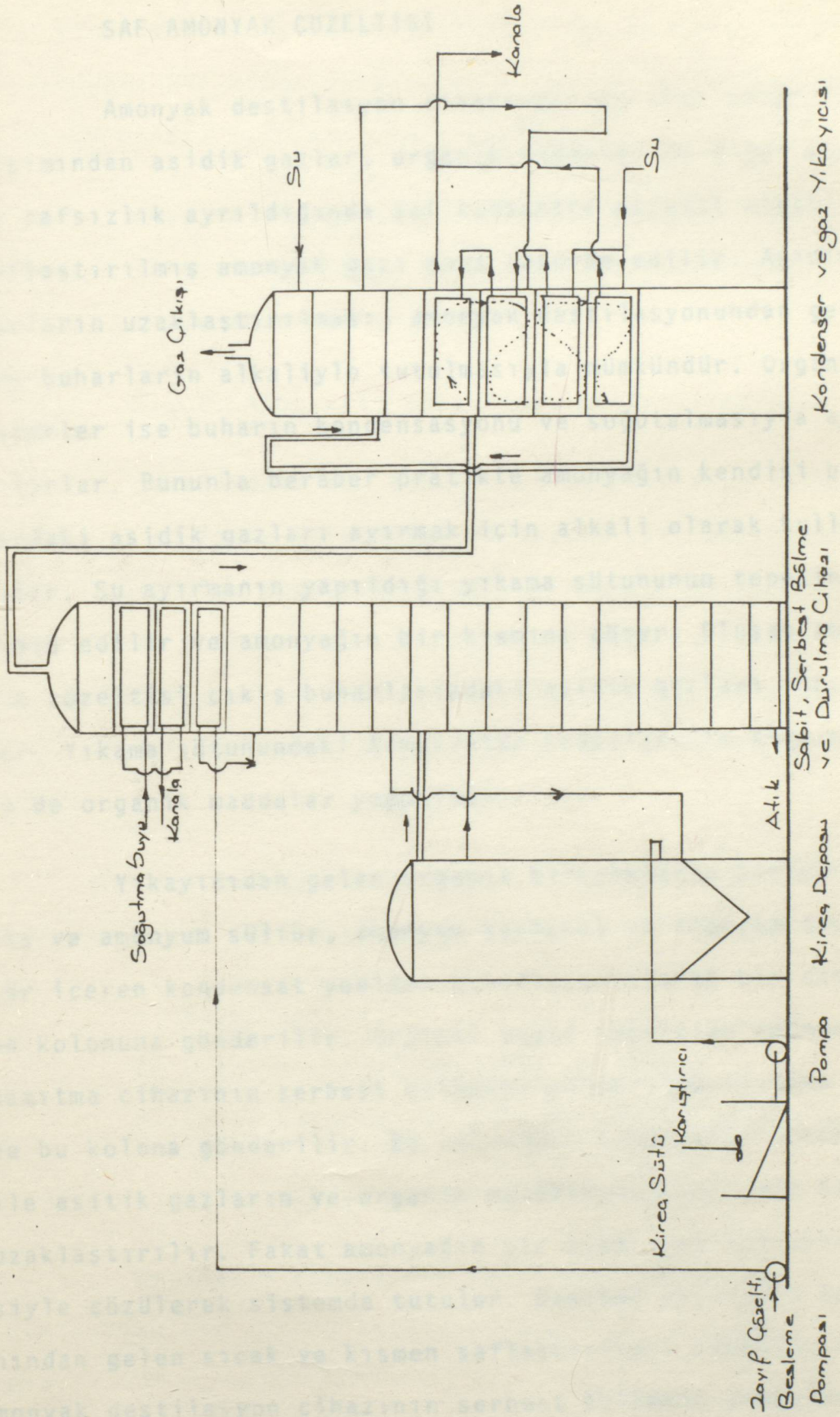
Konsantre çözelti zayıf amonyak çözeltisinin destilasyonu ile üretilir. Konsantre çözeltideki safsızlıkların konsantrasyonu, orjinal zayıf çözeltideki safsızlıkların miktarına bağlıdır.

HAM AMONYAK ÇÖZELTİSİ (Saflaştırılmamış)

Ham çözelti üzerimde amonyak destilasyon cihazının durulma bölümündengelen gazlar direkt olarak bir su soğutma borulu kondensöre gönderilir. Kondensörden gelen yoğunlaşmamış buharlar atmosfere verilmeden önce su püskürtülerek temizlenir. Amonyanın suda çözenmesi kuvvetli eksatermik bir reaksiyondur. Bu nedenle çözeltinin ısısını uzaklaştırmak için kondensör ve temizleyicilerde kafi miktarda yüzey soğutması sağlanmalıdır. Şekil 14 de ham amonyak çözeltisinin üretim şeması görülmektedir.

Buharın absorblandığı bölmeli levhalar ve soğutma suyu boruları alüminyum veya dökme demirdendir.

Ham çözelti % 15-25 amonyak ihtiva eder. Organik maddeler, sülfür ve diğer safsızlıklar nedeniyle sarı veya kahverengi renklidir. Amonyanın büyük bir kısmı hidrojen sülfür, hidrojen siyanür ve karbon dioksit ile birleşerek amonyum sülfür, amonyum siyanür, amonyum karbonat ve amonyum karbomat oluşturur. Çözelti çok düşük temperatüre soğutulursa bazen bu tuzların kristallendiği gözlenir.



Şekil: 14 HAM AMONYAK GÖZELTİSİ ÜRETİMİ

SAF AMONYAK ÇÖZELTİSİ

Amonyak destilasyon cihazından ayrılan buhar karışımından asidik gazlar, organik maddeler ve diğer uçucu safsızlık ayrıldığında saf konsantre çözelti üretilir. Saflaştırılmış amonyak gazı suda absorbe edilir. Asidik gazların uzaklaştırılması, amonyak destilasyonundan gelen buharların alkaliyle tutulmasıyla mümkündür. Organik maddeler ise buharın kondensasyonu ve soğutulmasıyla ayrılırlar. Bununla beraber pratikte amonyağın kendisi buhardaki asidik gazları ayırmak için alkali olarak kullanılır. Su ayırmanın yapıldığı yıkama sütununun tepesinden ilave edilir ve amonyağın bir kısmını çözer. Oluşan amonyak çözeltisi çıkış buharlarındaki asidik gazları absorblar. Yıkama sütunundaki temperatur koşullarının kontrolüyle de organik maddeler yoğunlaştırılır.

Yıkayıcıdan gelen organik bileşiklerle kirletilmiş ve amonyum sülfür, amonyum karbonat ve amonyum siyanür içeren kondensat yeniden buharlaştırılarak bir damıtma kolonuna gönderilir. Orjinal zayıf çözeltide amonyak damıtma cihazının serbest bölümüne gönderilmeden önce yine bu kolona gönderilir. Bu kolondaki temperatur kontrolü ile asitik gazların ve organik maddelerin büyük bir kısmı uzaklaştırılır. Fakat amonyağın bir kısmı besleme çözeltisiyle çözülerek sistemde tutulur. Damıtma kolonunun tabanından gelen sıcak ve kısmen saflaştırılmış çözelti, amonyak destilasyon cihazının serbest bölümüne pompalanır.

Bu bölümden alınan buhar amonyak yıkayıcılarına gider. Amonyagın bir kısmı yıkayıcılar, damıtma kolonu ve destilasyon cihazı içinde sirküle edilir.

Amonyak yıkama sütununun üst kısmından alınan saf amonyak buharı seri halde çelik absorblayıcılardan geçerek su içinde absorblanır.

2.3.2. Amonyaklı Çözeltinin Defenolizasyonu

Çözeltideki tüm fenolik bileşikler veya katran asitleri en fazla istenmeyen bileşiklerdir. Genellikle zayıf çözeltiye uygulanan uzaklaştırma proses tercih edilir. Çünkü böylece fenolün büyük bir kısmı geri kazanılarak işlem masrafları azaltılmış olur. Katran asitleri fenole ilave olarak krozeller ve fenolün yüksek homologlarını kapsar.

Fenolün zayıf çözeltiden uzaklaştırılması ve satılabilir halde geri kazanılması için 3 tip proses vardır.

- 1- Buharlaştırma
- 2- Organik çözücülerle ekstraksiyon
- 3- Solid adsorbanlar kullanımı ile adsorpsiyon

2.3.2.1. Benzen Kullanımı ile Ekstraksiyon

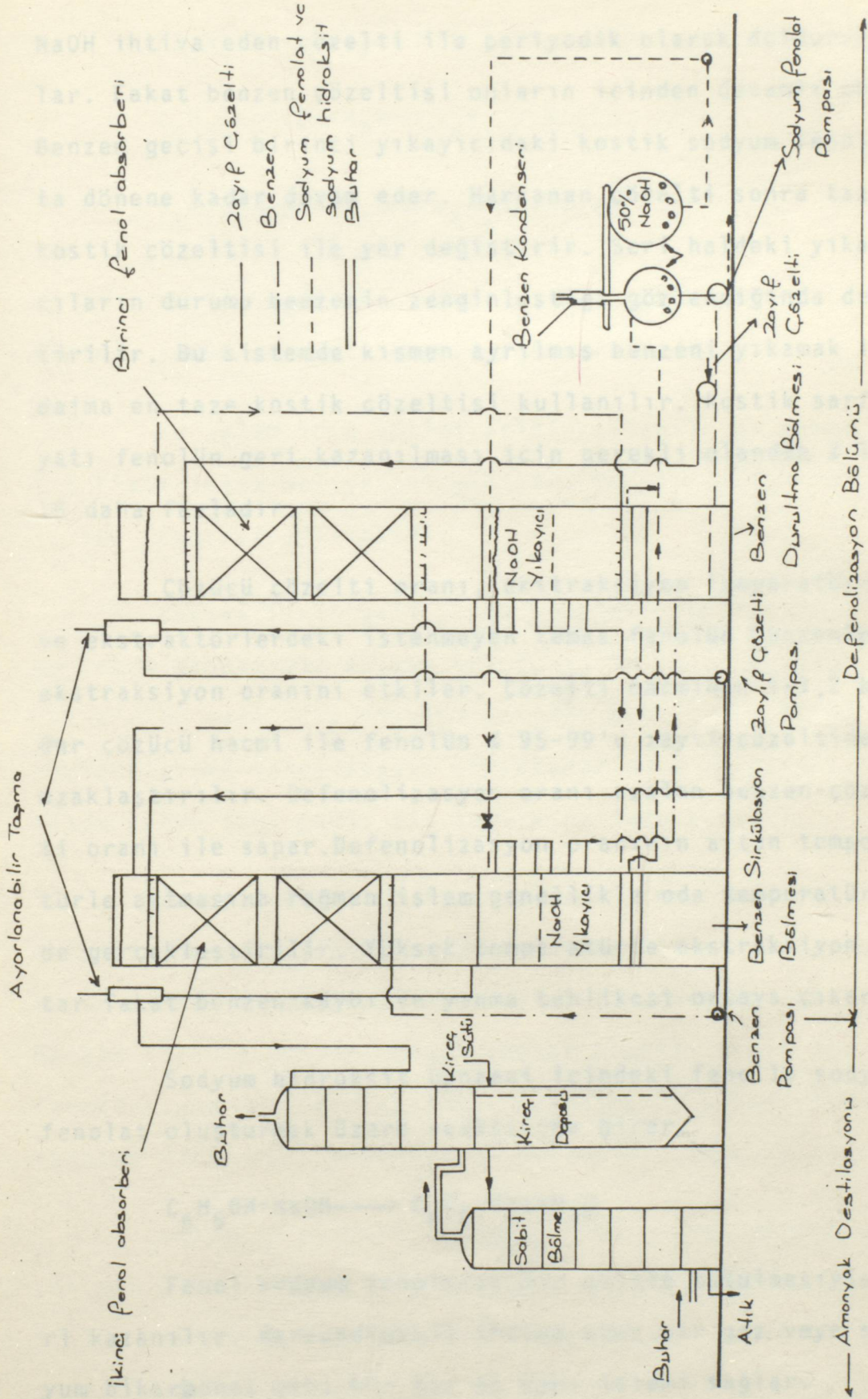
Amonyaklı çözeltiden fenol ekstraksiyonu için kullanılan bir çözücü aşağıdaki özelliklere sahip olmalıdır.

- 1- Fenol için iyi çözücü olmalıdır.
- 2- Çözeltide çözünmemelidir.
- 3- Yoğunluğu çözeltininkinden farklı olmalıdır.
- 4- Fenol çözücünden kolaylıkla geri kazanılmalıdır
- 5- Ucuz olmalıdır.

Benzen bu şartlar için yeterlidir. Hafif yağlar ve benzen gibi hafif yağ fraksiyonları Amerika'da en çok kullanılan çözücülerdir.

Defenolizasyon prosesinin akış şeması şekil 15 de gösterilmiştir. Sistem seri halde iki ekstraksiyon kabından meydana gelir. Biri, fenolün uzaklaştırılması diğeri ise çözücünden fenolün geri kazanılması için kullanılır. Çözeltinin defenolizasyonu için iki kule kullanılır. Çözelti kulenin içinden benzen ile seri halde fakat zıt akım prensibine göre geçer. Çözelti ilk kulenin tepesine pompalanır ve benzen ilk kulenin dibinden alınarak yukarıya doğru çözelti içinden geçerek çıkar. Çözelti ilk kulenin dibinden alınır ve ikinciye pompalanır. Burada benzenle aynı tarzda temas gelir. Defenolizasyon ikinci kulede tamamlanır ve çözelti buradan amonyak destilasyon cihazına gönderilir. İkinci kulede kısmen zenginleşen benzen tepeden taşar ve birinci kuleye geçer. Her kule genellikle çözücü ve çözelti arasında iyi bir temas sağlamak için distribütör ihtiva eder.

Fenol ardarda iki kostik soda banyosundan geçirilerek benzenden uzaklaştırılır. Kostik yıkayıcılar % 20-30

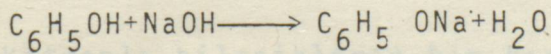


Şekil: 15 ÇÖBÜCÜ-DEFENOLİZASYON PROSESİ AKIM ŞEMASI

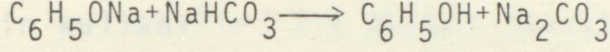
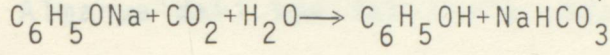
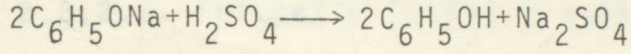
NaOH ihtiva eden çözelti ile periyodik olarak doldurulurlar. Fakat benzen çözeltisi onların içinden devamlı akar. Benzen geçişi birinci yıkayıcıdaki kostik sodyum fenolatta dönene kadar devam eder. Harcanan çözelti sonra taze kostik çözeltisi ile yer değiştirir. Seri haldeki yıkayıcıların durumu benzenin zenginleştiği gözlemlendiğinde değiştirilir. Bu sistemde kısmen ayrılmış benzeni yıkamak için daima en taze kostik çözeltisi kullanılır. Kostik sarfiyatı fenolün geri kazanılması için gerekli olandan % 10-15 daha fazladır.

Çözücü çözelti oranı, ekstraksiyon temperaturü ve ekstraktörlerdeki istenmeyen temas fenolün benzenle ekstraksiyon oranını etkiler. Çözelti hacminin 1-1,2 kadar çözücü hacmi ile fenolün % 95-99'u zayıf çözeltiden uzaklaştırılır. Defenolizasyon oranı azalan benzen-çözelti oranı ile sapor. Defenolizasyon oranının artan temperaturle artmasına rağmen işlem genellikle oda temperaturünde gerçekleştirilir. Yüksek temperaturde ekstraksiyon artar fakat benzen kaybı ve yanma tehlikesi ortaya çıkar.

Sodyum hidroksit benzeni içindeki fenolle sodyum fenolat oluşturmak üzere reaksiyona girer.



Fenol sodyum fenolatın bir asitle tutulmasıyla geri kazanılır. Karbondioksit ihtiva eden bir gaz veya sodyum bikarbonat gibi bir tuz da aynı işlemi sağlar.



Her işlemde fenol sodyum tuzu çözeltilerinin üzerinde kahverengi bir yağ olarak ayrılır.

Bu işlem için sülfat asidi kullanıldığı zaman asid fiatı işlem maliyetini etkiler. Sodyum sülfat çözeltisi ise tasarruf edilmelidir.

Yüksek fırın gazı yanma ürünleri (%22-24 CO₂) veya kokun yanmasıyla oluşan gaz bu işlem için uygundur. Gaz birkaç saat için çözelti içinden geçilir ve işlem tamamlandığında fenol sodyum bikarbonat sulu çözeltisi üzerinde kahverengi yağlı bir tabaka halinde ayrılır.

Avrupa'daki bazı fabrikalarda, fenol benzenli çözeltinin destilasyonu ile ayrılır. Destilasyonda gerekli buhar miktarını azaltmak için çözelti hacminden daha az benzen sirküle edilir. Düşük benzen çözelti oranı ile defenalizasyon oranının azalması ve katranlı bileşiklerle fenolün kirlenmesi destilasyon prosesinin dezavantajıdır.

Katranlı bileşiklerin bir kısmı bazen defenolizasyon'dan önce filtrasyonla uzaklaştırılır. Çözücünün çözelti ile emülsiyon oluşturmaya karşı en iyi önlem kirli çözeltinin taze çözelti ile periyodik olarak yer değiştirmesidir.

2.3.2.2. Trikrezil Fosfat ile Ekstraksiyon

Almanya'daki kök fabrikalarında "triphos" olarak bilinen trikezil fosfat amonyak çözeltisinin defonalizasyonu için kullanılır. Tri krezil fosfat yoğunluğu 1,18 g/cm³ (20°C'da) olan nötral bir sıvıdır ve 10 mm Hg mutlak basınçta 280-285°C da kaynar. Fenolün benzen ve trikrezil fosfat ile ekstraksiyonunda aşağıdaki farklılıklar gözlenir.(2).

1- Fosfatın absorblama kapasitesi benzenin absorblama kapasitesinden yüksektir. Fenolün su ve trikrezil fosfat arasındaki dağılım katsayısı, benzen ve su arasındaki dağılım katsayısından 30 kez fazladır. Almanya'daki fabrikalarda kullanılan fosfatın hacmi çözeltinin % 8-10'u kadardır ve daha kısa boyda ekstraksiyon kuleleri kullanımı mümkündür.

2- Fosfatın özgül ağırlığı çözeltininkinden daha büyük olduğu için çözelti ve çözücünün akış yönleri benzolle yapılan ekstraksiyona göre terstir.

3- Fenol'ün trikrezil fosfat'dan geri kazanılması vakum altında (35 mm Hg mutlak basınçda) çözeltinin destilasyonu ile tamamlanır.

4- Trikrezil fosfat'dan uzaklaştırılan katran asitleri kalitesi benzen'den uzaklaştırılıandan daha iyidir.

5- Trikrezil fosfat zamanla bozunur. Bu yüzden belirli aralıklarla saflaştırılmalı veya yenilenmelidir.

6- Trikrezil fosfat kaybı sadece 0,05-0,08 g/l olarak kaydedilmiştir. Bu benzenin kaybından daha az olmasına rağmen çözücü miktarları hesaba katıldığında kayıp değerleri arasında küçük farklılıklar olabilir.

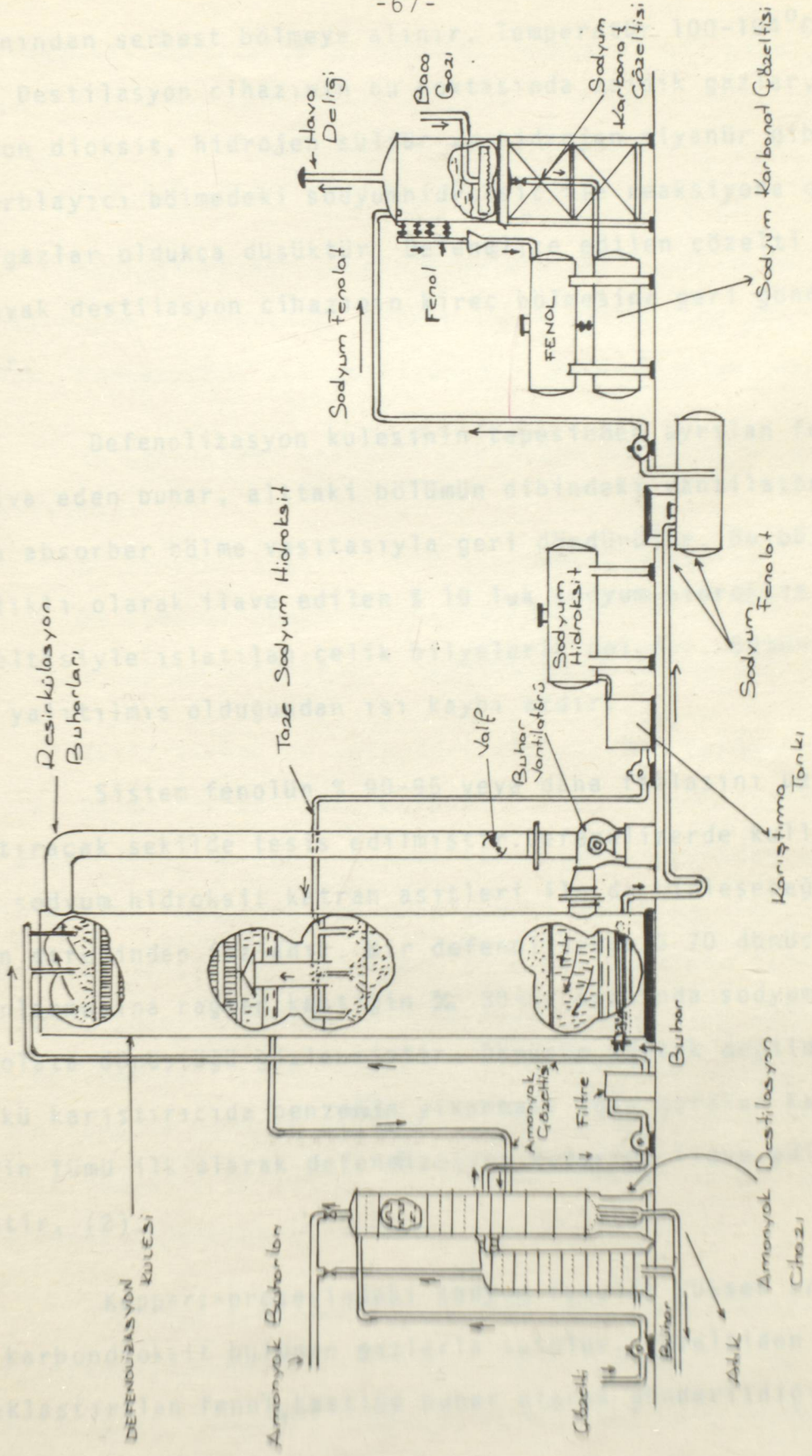
7- Trikrezil fosfat benzen'den daha pahalıdır.

8- Trikrezil fosfat benzen'den daha az uçucu ve daha az yanıcıdır.

2.3.2.3. Buharla Destilasyon

Koppers buhar-resirkülasyon sisteminde zayıf amonyak çözeltisinden fenolün ayrılmasında fenolün buhar basıncından faydalanılır. Fenol devamlı sirküle edilen buhar akımıyla buharlaştırılır. Buhar önce sıcak amonyak çözeltisinden sonra buhardan fenolü absorblayan kostik soda çözeltisinden geçirilir. Şekil 16 prosesin akım şemasını göstermektedir.

Sistem içinden 100°C ve basınç altında buhar geçen iki kısma ayrılmış bir kule ihtiva eder. Yukarıdaki bölmü veya kulenin defenolizasyon bölümü tahta parmaklıklar yada spiral tuğlalarla kaplanmıştır. Fenol çözelti ile ters akımda geçen buhar akımıyla buharlaştırılır. Defenolize edilecek çözelti amonyak destilasyon cihazının



Şekil: 16 KOPERS BUHAR-DEFENOLASYON PROSESİ AKIM ŞEMASI

tabanından serbest bölmeye alınır. Temperatur 100-104°C dır. Destilasyon cihazının bu noktasında asidik gazlar, karbon dioksit, hidrojen sülfür ve hidrojen siyanür gibi absorblayıcı bölmedeki sodyumhidroksit ile reaksiyona giren gazlar oldukça düşüktür. Defenolize edilen çözelti amonyak destilasyon cihazının kireç bölmesine geri gönderilir.

Defenolizasyon kulesinin tepesinden ayrılan fenol ihtiva eden buhar, alttaki bölümün dibindeki vantilatör veya absorber bölme vasıtasıyla geri döndürülür. Bu bölme aralıklı olarak ilave edilen % 10 luk sodyum hidroksit çözeltisiyle ıslatılan çelik bilyelerle doludur. Bütün sistem yalıtılmış olduğundan ısı kaybı azdır.

Sistem fenolün % 90-95 veya daha fazlasını uzaklaştıracak şekilde tesis edilmiştir. Defenolizerde kullanılan sodyum hidroksit katran asitleri ile de birleşeceği için gereğinden fazladır. Bir defenolizerde % 70 dönüşüm planlanmasına rağmen kastiğin % 30-50 oranında sodyum fenolata dönüştüğü gözlenmiştir. Dönüşüm yüksek değildir. Çünkü karıştırıcıda benzenin yıkanması için gereken kastiğin tümü ilk olarak defenolizasyon kulesine ilave edilmiştir. (2).

Koppers-prosesindeki sodyum fenolat yüksek oranda karbondioksit bulunan gazlarla tutulur. Çözeltiden uzaklaştırılan fenol, kastiğe buhar olarak gönderildiğinin-

den katranlı maddelerle kirlenmemiş mükemmel bir ürün gösterir. Her içinden geçirilmesiyle ayrılır. Gözeneklerin

2.3.2.4. Aktif Karbon ile Defenolizasyon

Amonyak çözeltisinden fenolü absorblamak için aktif karbonun kullanıldığı birkaç tesis Almanya'da yapılmıştır. Proses dört ana operasyondan meydana gelmiştir.

1- Çözeltiden katranlı, süspans maddelerin uzaklaştırılması

2- Fenolün aktif karbon ile adsorbsiyonu

3- Fenolün benzenle ekstraksiyonu

4- Benzenin fenolden destilasyon ile ayrılması.

Aktif karbon üç veya dört adsorberden meydana gelmiştir. Daima birinci adsorberdeki karbon fenolü çözeltiden alır. İkincide fenol benzen tarafından karbondan ekstrakte edilir. Üçüncüde ise durulama ve buharlaştırma ile benzen uzaklaştırılır. Dördüncü adsorber kullanım için hazırdır. Çözelti devamlı bir üniteye işlenmesine rağmen, her adsorberdeki işlem periyodiktir. Birinci adsorberdeki karbon fenolle doymaya başladığı zaman 4 adsorber devreye sokulur. Çözelti birincide defenolize olurken ikinci ve üçüncüdeki rejenerasyon adımları tamamlanır.

Süspans maddeler çözelti defenolize edilmeden önce karbonun gözeneklerinin tıkanmasını önlemek için uzaklaştırılır. Süspans maddeler çözeltinin kok, çelik

bilyeler veya diğerk gözenekli malzemelerle doldurulmuş filtreler içinden geçirilmesiyle ayrılır. Gözeneklerin tıkanması karbonun adsorblama kapasitesini azaltır ve karbonun yenilenmesini gerektirir. Karbon tüketimi geri kazanılan fenolün tonu başına 13607,76-18143,68 g dır (2).

2.3.3. Diğerk Amonyum Tuzlarının Üretimi

2.3.3.1. Amonyum Klorür

Amonyum klorür, yıkama çözeltilisinin yoğunlaştırılması ve kristallendirilmesi ile üretilmiştir. Yıkama çözeltilisindeki klorür konsantrasyonunun düşük olması sebebiyle evaporasyon fiatı yüksektir. Çözelti kok fırınından gelen gazlarla temas halinde olan bir toplama borusu içinden geçerek sirkülasyonla konsantre edilir. Konsantre çözelti de tuz üretimi için evapore edilir. Evaporatörlerden alınan amonyumklorür santrifüj kurutucusunda suyla yıkanır. Organik tuzları uzaklaştırmak için % 50 lik etanol ile, etanolü uzaklaştırmak için ise suyla tekrar yıkanır. Yıkanan amonyum klorür 80°C da doymuş çözelti oluşturmak üzere çözülür. Çözelti filtre edilip kristallendirilir.

2.3.3.2. Amonyum Bikarbonat

Amonyum bikarbonat üretiminde zayıf çözelti ilk önce saf konsantre çözeltiliye dönüştürülür. Konsantre çözeltiliye amonyum bikarbonat oluşumunu sağlamak için kar-

bondioksit ilave edilir ve amonyum bikarbonat kristal halinde çöktürülür.

DENEY 2 Karbondioksit, kok fırın gazı, baza gazı veya kireç yada portland çimentosu fırınları gibi uygun kaynaklardan sağlanır. Amonyum bikarbonatın uçuculuğu onun tutulmasında bir dezavantajdır. Fakat deneyler uygun paketlenildiği zaman kayıpların azaldığını göstermiştir.

Numuneler, bozunmadan kalabilen süreleri kısıtlı olduğundan değişik zamanlarda alınmıştır. Çalışma şartlarına bağlı olarak deneylerin tamamlanma süresi iki hafta ile bir ay arasında değişmiştir. İlk deneyler elde edilen sonuçlar diğer deneyler benzer şekilde tekrarlanmıştır.

İşletmenin yıkama ve soğutma suları dekarbasyon havuzuna gönderildiğinden ve kapalı devre halinde sistemde devrettirildiğinden ölçülen değerlerde pek sapma görülmemiştir. Sonuçlar Tablo 3.4.3 ve 6 da görülmektedir.

Deneyler, Materyal ve Yöntem adı bölümünde (2.2) belirtilen esaslara uyularak yapılmış ve numuneler alınırken aşağıda belirtilen koruma yöntemleri uygulanmıştır: (9)

Amonyak Ervazisi: Plastik sızdırmazca depolanarak 0,3 ml/l derişik sulu asit ile seyreltilir ve korunur. 40C da saklanır.

3. DENEYSEL ÇALIŞMA VE BULGULAR

Bu çalışma için analizi yapılan numuneler fabrika dekantasyon havuzunun giriş ve çıkış noktalarından alınmıştır. Numunelerde amonyak, siyanür, sülfür, fenol, nitrat ve klorür konsantrasyonlarının değişimi incelenmiştir.

Numuneler, bozunmadan kalabilme süreleri kısıtlı olduğundan değişik zamanlarda alınmıştır. Çalışma şartlarına bağlı olarak deneylerin tamamlanma süresi iki hafta ile bir ay arasında değişmiştir. İlk değerler elde edildikten sonra diğer denemeler benzer şekilde tekrarlanmıştır.

İşletmenin yıkama ve soğutma suları dekantasyon havuzuna gönderildiğinden ve kapalı devre halinde sistemde devrettirildiğinden ölçülen değerlerde pek sapma görülmemiştir. Sonuçlar Tablo 3,4,5 ve 6 da görülmektedir.

Deneyler, Materyal ve Yöntem adlı bölümde (2.2) belirtilen esaslara uyularak yapılmış ve numuneler alınırken aşağıda belirtilen koruma yöntemleri uygulanmıştır(9).

Amonyak örneği: Plastik şişede depolanarak 0,8 ml/l derişik sülfat asidi ilavesi ile korunur. 40C da saklanır.

Siyanür Örneği: Plastik şişede depolanarak NaOH ilavesi ile $pH > 12$ yapılır.

Fenol Örneği: Cam şişede depolanır ve bakır sülfat ilavesi ile korunur.

Nitrat Örneği: Plastik şişede depolanır 0,8 ml/l derişik sülfat asidi ilavesiyle korunur.

Klorür Örneği: Plastik şişede depolanır. Korumak gereksizdir.

Sülfür Örneği: Plastik şişede depolanır. 2N çinko asetat ilavesi ile korunur.

A	ORION MODEL 407-A Spesifik İyon Ölçer	12,50
B	93-07 Model Nitrat Elektrodu	12,75
A	ORION MODEL 407-A Spesifik İyon Ölçer	1,50
B	94-17 Model Klorür Elektrodu	2,0

TABLO-5

A: Değerlendirme Kayıtları
B: Değerlendirme Kayıtları

	Y Ö N T E M	SONUÇ (g/l,)	
AMONYAK	A	ORION MODEL 407-A Spesifik iyon ölçer	13,0
	B	95-10 Model Amonyak Elektrodu	16,30
SİYANÜR	A	ORION MODEL 407-A Spesifik iyon ölçer	0,008
	B	94-06 Model Siyanür Elektrodu	0,034
SÜLFÜR	A	ORION MODEL 407-A Spesifik iyon ölçer	0,0010
	B	94-16 Sülfür elektrodu	0,0047
FENOL	A	4-amino antipirin yöntemi	0,430
	B	Shimadzu-Double Beam Spektrofotometre UV-15Q-02	0,50
NİTRAT	A	ORION MODEL 407-A Spesifik iyon ölçer	12,60
	B	93-07 Model Nitrat Elektrodu	12,75
KLORÜR	A	ORION MODEL 407-A Spesifik iyon ölçer	1,86
	B	94-17 Model Klorür Elektrodu	2,0

TABLO-3

A: Dekantasyon Havuzu Girişi

B: Dekantasyon Havuzu Çakışı

		Y Ö N T E M	SONUÇ (g/l)
A M O N Y A K	A	ORION MODEL 407-A Spesifik iyon ölçer	15,30
	B	95-10 Model Amonyak Elektrodu	17,50
	A	Kjedahl Yöntemi	14,03
	B	Nesslerizasyon metodu ile spektrofotometrik ölçüm	15,92
SİYANÜR	A	ORION MODEL 407-A Spesifik iyon ölçer	0,010
	B	94-06 Model Siyanür Elektrodu	0,040
SÜLFÜR	A	ORION MODEL 407-A Spesifik iyon ölçer	0,0016
	B	94-16 Model Sülfür Elektrodu	0,0060
FENOL	A	4-amino antipirin yöntemi	0,450
	B	Shimadzu-Double Beam Spektrofotometre UV-150-02	0,570
NİTRAT	A	ORION MODEL 407-A Spesifik iyon ölçer	8,00
	B	93-07 Model Nitrat Elektrodu	10,25
KLORÜR	A	ORION MODEL 407-A Spesifik iyon ölçer	1,70
	B	94-17 Model Klorür Elektrodu	2,05

TABLO-4

	Y Ö N T E M	SONUÇ (g/l)	
AMONYAK	A	ORION MODEL 407-A Spesifik iyon ölçer	12,50
	B	95-10 Model Amonyak Elektrodu	19,00
	A	Kjedahl Yöntemi Nesslerizasyon metodu ile spektrofotometrik ölçem	11,346
	B		16,240
SİYANÜR	A	ORION MODEL 407-A Spesifik iyon ölçer	0,0067
	B	94-06 Model Siyanür Elektrodu	0,044
SÜLFÜR	A	ORION MODEL 407-A Spesifik iyon ölçer	0,0010
	B	94-16 Model Sülfür Elektrodu	0,0056
FENOL	A	4-amino antipirin yöntemi	0,40
	B	Shimadzu-Double Beam Spektrofotometre UV-150-02	0,450
NİTRAT	A	ORION MODEL 407-A Spesifik iyon ölçer	8,50
	B	93-07 Model Nitrat Elektrodu	10,65
KLORÜR	A	ORION MODEL 407-A Spesifik iyon ölçer	2,10
	B	94-17 Model Klorür Elektrodu	2,35

TABLO-5

	Y Ö N T E M I	SONUÇ	Y Ö N T E M II	SONUÇ(g/l)	
AMONYAK	A	ORION MODEL 407-A Spesifik iyon ölçer	13,6	Kjedahl yöntemi Nesslerizasyon Metodu ile	12,68
	B	95-10 Model Amonyak Elektrodu	17,6	Spektrofotometrik ölçüm	16,08
SİYANÜR	A	ORION MODEL 497-A Spesifik iyon ölçer	0,0082	-	-
	B	94-06 Model Siyanür Elektrodu	0,0393	-	-
SÜLFÜR	A	ORION MODEL 407-A Spesifik iyon ölçer	0,0012	Atık su için En uy- gun yöntemin elekt- rot yöntemi olduğu saptandı.	-
	B	94-16 Model Sülfür Elektrodu	0,0054		
FENOL	A	-	-	4-amino antipirin yöntemi	0,426
	B	-	-	Shimadzu-Double Beam Spektrofotometre UV-150-02	0,506
NİTRAT	A	ORION MODEL 407-A Spesifik iyon ölçer	9,70	Atık su katran ih- tiva ettiğinden ve renk çok bulanık old. başka yöntemler so- nuç vermedi	-
	B	93-07 Model Nitrat Elektrodu	11,21		
KLORÜR	A	ORION MODEL 407-A Spesifik iyon ölçer	1,88	-	-
	B	94-17 Model Klorür Elektrodu	2,13	-	-

TABLO-6(ORTALAMA DEĞERLER)

A: Dekantasyon havuzu girişi.

B: Dekantasyon havuzu çıkışı.

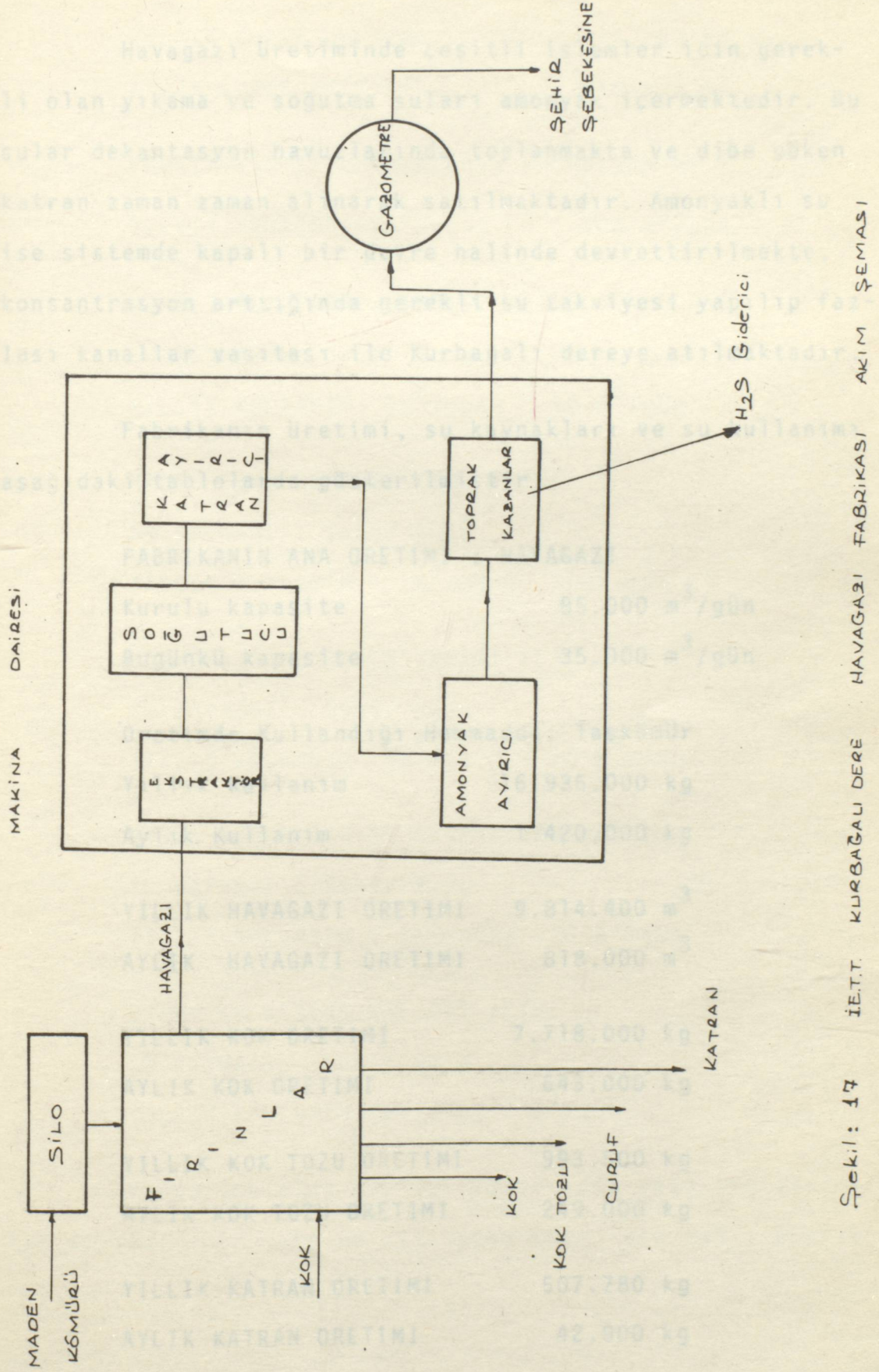
4. TARTIŞMA VE SONUÇ

İETT Kurbağalıdere havagazı fabrikasının ana üretimi hava gazıdır. Üretimde kullanılan ham madde taşkömürüdür. Yan ürün olarak elde edilen katran gaz temizleme cihazlarından ve bilhassa elektrikli katran ayırıcısından çeşitli sistemler altında süzülerek katran havuzlarında toplanmaktadır.

Katran destilasyonu uygun olmaması bakımından destilasyona tabi tutulmamakta ve duruma göre Yedikule'deki fabrikaya gönderilmektedir. Senelik katran ihtihali global olarak satılmakta ve piyasaya sunulmaktadır. Katranın bileşimi taşkömürüne veya istihsal ünitelerine bağlı olup yaklaşık olarak 1 ton taşkömüründen 30-40 kg katran alınabilmektedir.

Yanma artıkları olarak elde edilen curuf son zamanlarda daha fazla kıymet kazanmıştır. Curufların içinde bulunan ve gazojenlerde tekrar kullanılabilme imkanına sahip yanmamış koklar küçük kancalarla ayıklanmakta ve gazojen kokuna karıştırılmaktadır.

Fabrikadaki işlemler şematik olarak Şekil 17 de gösterilmiştir.



Şekil: 17 İ.E.T. KURBAĞALI DERE HAVAĞAZI FABRİKASI AKIM ŞEMASI

Havagazı üretiminde çeşitli işlemler için gerekli olan yıkama ve soğutma suları amonyak içermektedir. Bu sular dekantasyon havuzlarında toplanmakta ve dibe çöken katran zaman zaman alınarak satılmaktadır. Amonyaklı su ise sistemde kapalı bir devre halinde devrettirilmekte, konsantrasyon arttığında gerekli su takviyesi yapıp fazlası kanallar vasıtası ile Kurbağalı dereye atılmaktadır.

Fabrikanın üretimi, su kaynakları ve su kullanımı aşağıdaki tablolarda gösterilmiştir.

FABRİKANIN ANA ÜRETİMİ : HAVAGAZI

Kurulu kapasite	85.000 m ³ /gün
Bugünkü kapasite	35.000 m ³ /gün

Üretimde Kullandığı Hammadde: Taşkömür

Yıllık Kullanım	16.936.000 kg
Aylık Kullanım	1.420.000 kg

YILLIK HAVAGAZI ÜRETİMİ 9.814.400 m³

AYLIK HAVAGAZI ÜRETİMİ 818.000 m³

YILLIK KOK ÜRETİMİ 7.718.000 kg

AYLIK KOK ÜRETİMİ 643.000 kg

YILLIK KOK TOZU ÜRETİMİ 993.500 kg

AYLIK KOK TOZU ÜRETİMİ 249.000 kg

YILLIK KATRAN ÜRETİMİ 507.780 kg

AYLIK KATRAN ÜRETİMİ 42.000 kg

YILLIK CURUF ÜRETİMİ 1.331.000 kg

AYLIK CURUF ÜRETİMİ 110.000 kg

FABRİKANIN SU KAYNAKLARI, SU KULLANIMI

YILLIK ORTALAMA ($m^3/gün$) 100 $m^3/gün$

PROSES SUYU GEREKSİNMESİ İÇİN;

SU KAYNAĞI : Şehir Suyu

YILLIK KULLANIM: ($m^3/gün$) 10 $m^3/gün$

KAZAN SUYU GEREKSİNMESİ İÇİN :

SU KAYNAĞI : Şehir Suyu

YILLIK KULLANIM : ($m^3/gün$) 37 $m^3/gün$

SOĞUTMA SUYU GEREKSİNMESİ İÇİN :

SU KAYNAĞI : Şehir Suyu

YILLIK KULLANIM ($m^3/gün$) : 40 $m^3/gün$

EVSEL NİTELİKTE SU GEREKSİNMESİ İÇİN

SU KAYNAĞI : Şehir Suyu

YILLIK KULLANIM : ($m^3/gün$) 10 $m^3/gün$

DİĞER SU GEREKSİNMELERİ İÇİN:

SU KAYNAĞI : Şehir Suyu

YILLIK KULLANIM ($m^3/gün$) 3 $m^3/gün$

Karbonize olan her ton kömür için yaklaşık verimler şöyledir: (Kömüre ve uygulanan koşullara bağlı olarak)

(1)

	Yüksek Temperatur Karbonizasyonu	Alçak Temperatur Karbonizasyonu
Fırın Koku	650 kg	- kg
Kok Mıçır	42 "	- "
Sömikok (% 12 uçucu madde)	... "	655 "
Katran	35 "	68 "
Amonyum sülfat	9 "	8 "
Hafif yağ	9 "	7 "
Gaz	1590 "	115 "

Yukarıdaki değerlerden karbonize olan 1 ton kömür için 8-9 kg amonyum sülfat üretilebildiği görülmektedir.

Fabrikanın yıllık taşkömürü kullanımının 16936000 kg olduğu daha önceki tablolarda belirtilmişti. Buna göre $16936000 \text{ kg} = 16936 \text{ ton}$ kömür için ortalama olarak $16936 \times 8 = 135488 \text{ kg}$ yada; $16936 \times 9 = 152424 \text{ kg}$ amonyum sülfat elde edilebileceği düşünülebilir. Havagazı-kok fabrikalarından amonyağın amonyum sülfat olarak geri kazanıldığı teknolojiler dünyanın birçok kentinde aynı olmasına rağmen üretilen miktar kapasiteye bağlı olarak değişebilir. Yine böyle bir çalışmada 1 ton kömür temel alındığında 11 kg amonyum sülfat üretilebilmiştir (16).

Kok fırın gazlarından amonyağın geri kazanıldığı üç proses daha önce tanımlanmıştı. Bu proseslerden günümüzde kullanılanlar semidirekt ve indirekt proseslerdir. Semidirekt proseste amonyak, gazdan seyreltik sülfat

asidin direkt temasıyla yıkanarak amonyum sülfat olarak ayrılır. İndirekt proseste ise amonyak sonradan destillenen seyreltik bir çözelti halinde tutulur ve daha sonra ya konsantre çözelti veya amonyum sülfata dönüştürülür. Amonyum sülfat üretimi için kullanılan çözeltideki amonyak konsantrasyonu 8-13 g/l arasındadır (17). Bu değerler fabrikanın kullandığı sistem ve kapasiteye bağlı olarak değişebilir. Yapılan başka bir çalışmada yıkama çözeltisindeki amonyak konsantrasyonunun 4,2 g/l ve ilk soğutucudan gelen kondensattaki amonyak konsantrasyonunun 6,94 g/l değerlerinde olduğu saptanmıştır (2).

Kurbağalıdere Havagazı-Kok fabrikasının proses suyundan alınan örneklerdeki amonyak konsantrasyonunun ortalama olarak 12-16 g/l arasında değiştiği yapılan deneyler sonucu saptanmıştır. Numuneler dekantasyon havuzunun giriş ve çıkış noktalarından alınmış ve amonyak konsantrasyonundan başka siyanür, sülfür, fenol, nitrat ve klorür konsantrasyonlarının değişimi incelenmiştir.

Yıkama ve soğutma suları fabrika dekantasyon havuzuna gönderildiğinden ve kapalı devre halinde sistemde devrettirildiğinden ölçülen değerlerde pek sapma görülmemiştir.

İndirekt proseste amonyak sonradan destillenen seyreltik çözelti halinde tutulduğundan, fabrikanın dekantasyon havuzundaki amonyaklı su amonyum sülfat üretimi

için kullanılabilir. Yıkama ve soğutma suyu ihtiyaçları ise şehir suyundan karşılanabilir. Amonyak konsantrasyonu kafi ise devamlı bir üretim düşünülebilir. Konsantrasyon yeterli değilse dekantasyon havuzlarında istenilen konsantrasyona ulaşıldıktan sonra kesikli bir üretim gerçekleştirilebilir. Yıkama ve soğutma sularındaki amonyak amonyum sülfat üretimi için değerlendirildiğinde, tarımsal ve kimyasal kullanımlarla ülke ekonomisine az da olsa katkıda bulunulacaktır.

K A Y N A K L A R

1. Shreve R.N. and Brink.A.Chemical Process Endüstries 66-69. Mc Graw Hill.1967.
2. Wilson P.J and Wells J.H. Coal Cöke and Coal Chemicals Chapter: 10.Mc Graw Hill.1950.
3. KACAR,B.,ARAT, A., SAGLAM, C., ve diğerleri.Kütahya Azot Fabrikaları Artık Sularından Tarımda Yararlanma Olanakları. TAOG/256 TÜBİTAK, 1982
4. Türkiye Kimya Cemiyeti Yayın Organı.Kimya ve Sanayi Sayı: 97-98 s.29 İstanbul.1974.
5. Skoog D.A and West D.M. Fundamentals of Analtical Chemistry. 392-405 HOLT, RINERHAD AND WINSTON 1976.
6. Orion Research Incorporated.Handbook of Electrode Technology.s.4-9 Prindet in USA.1982.
7. Doğa Bilim Dergisi.Mühendislik ve Çevre , Seri: B Cilt:7 Sayı: 2 1983.
8. Orion Research Incorporated.Instruction Manual Ammonia Electrode Model: 95-10.Printed in USA.1979.

9. Standard Methods For the Examination of Water and Waste-Water.
American Public Health Association
American Water Works Association
Water Pollution Control Federation
Washington 1975.
10. Baykut, F., Anorganik Kimya Praktikum. Istanbul 1974.
11. Orion Research Incorporated. Cyanide Ion Electrode Model: 94-06 Instruction Manual. Printed in USA. 1977.
12. Orion Research Incorporated. Sulfide Ion Electrode Model: 94-16 Instruction Manual. Printed in USA. 1980.
13. Ren Der Y. and Humphrey A.E., Dynamic and Steady State Studies of Phenol Biodegradation in Pure and Mixed Cultures Biotechnology and Bioengineering Vol: XVII 1975.
14. Orion Research Incorporated. Instruction Manual Nitrate Ion Electrode Model: 93-07. Printed in USA. 1981.
15. Orion Research Incorporated. Instruction Manual Halide Electrodes. Printed in USA. 1977.
16. The Nalco Water Handbook. Chapter: 27. Mc Graw Hill. 1979.
17. ULLMANN'S ENCYKLOPADIE DER TECHNISCHEM CHEMIE Vol: 3. 531. Urban and Schwarzenberg Munchen-Berlin. 1953.

ÖZGEÇMİŞ

1960 yılında İstanbul'da doğdum, ilkokul (1971), ortaokul (1974) ve lise (1977) tahsilimi İstanbul'da tamamladım.

1978-1979 öğretim yılında Yıldız Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği bölümüne girdim.

1982 yaz döneminde iyi derece ile mezun oldum.

1982-1983 öğretim yılında Yıldız Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği bölümünde yüksek lisans programına başladım. 1 Nisan 1983 tarihinde Yıldız Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Analitik Kimya Anabilim Dalı'na Araştırma Görevlisi olarak girdim.

1983-1984 öğretim döneminde "Havagazı Fabrikası atıklarının değerlendirilmesi" konulu yüksek lisans tezimi aldım ve çalışmalarımı tamamladım.

