

## 1.GİRİŞ

Sosyo-ekonomik yaşamın sürdürülmesi ve iyileştirilmesi için gerekli olan ve tüm sektörlerde (konut, endüstri, ulaşım, tarım) kullanılan enerjinin tamamına yakın bölümü yanma sürecine dayanır. Burada amaç diğer enerjilere geçiş türünü oluşturan ısıyı yakma sistemlerinden elde etmektir. Nüfus, endüstrileşme, yaşam standardı vb. faktörlerdeki artışlara bağlı olarak toplam enerji tüketimi, dolayısıyla yakıt tüketimi hızlı bir biçimde artmakta bu ise iyi kaliteli yakıtların hızlı olarak tükenmesine, düşük kaliteli yakıtların ise enerji dengesindeki payının artmasına neden olmaktadır. Bir yandan toplam yakıt tüketiminin, diğer yandan düşük kaliteli yakıtların toplam tüketimindeki payının hızlı bir şekilde artması, yakma sistemlerinin ekonomik boyutunun yanı sıra, çevresel etki boyutunun da dikkate alınmasını zorunlu kılmaktadır.

Yakma sistemlerinden kaynaklanan partikül ve gaz biçimindeki (toz, CO, CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, C<sub>m</sub>H<sub>n</sub> vb.) çeşitli kirletici emisyonlar: Hava, su ve toprak kirliliğinin kontrolü için, kendi sosyal ve ekonomik yapısı, teknolojik düzeyine en uygun yasal düzenlemeler getirmektedir. Ülkemizde de 2 Kasım 1986 yılında yayınlanan 'Hava Kalitesinin Kontrolü Yönetmeliği' ile yakma sistemlerine emisyon sınırlamaları getirilmiştir.

### 1.1. Yakıtlar ve Yol Açtığı Kirlilikler

Yakıtlarda depo edilmiş bulunan kimyasal enerji organik maddenin içerisinde bulunan Karbonun oksitlenmesiyle aığa çıkmaktadır. Bu kimyasal enerji, yanma süreci sırasında yakma sistemlerinde (kazan, soba, içten yanmalı motorlar, gaz tıbınları vb.) ısıya dönüştürülmektedir. Yakma sistemlerinde yanmanın enerji ekonomisi ve çevresel etki önünden uygun bir biçimde (verimli ve temiz) oluşturulabilmesi; yakıt/yakma sistemi/operatör üçlüsü arasındaki gerekli uyumun sağlanabilmesine bağlıdır. Bu üçlü sistemin elemanları arasındaki uyumsuzluklar ısı üretimini azaltmakta, çevreye olan kirletici emisyonlarını arttırmaktadır (Müezzinoğlu, 1996).

Yakıtlar katı, sıvı ve gaz yakıtlar olmak üzere üç gruba ayrılmaktadır. Bundan başka yakıtları doğal (primer) ve yapay (işlem görmüş) olarak ayırmak mümkündür. Katı yakıtların doğal olanları, antrasit, taş kömürü, linyit, sist, turbo ve grafit; yapay olanları ise kok, semikok, petrokok, mangal (odun) kömürü ve briketlerdir. Sıvı yakıtların doğal olanları ham

petrol., petrol şeyli; teknolojik olmaları da fuel-oil, motorin, gazyağı, jet benzini, benzin, katran vb. petrol ve kömür damıtma ürünleridir. Gaz yakıtların doğal olanı doğalgaz, teknolojik olarak hazırlanan gaz yakıtlar ise petrol ürünü metan gazı, yüksek fırın gazı, hava gazı ve jeneratör gazlarıdır. Atıksu arıtma çamuru çürütme ünitelerinin atık gazları ve çöp depolama alanlarından çıkan gazlar da bu sınıfta yer alır. Bundan başka sıvılaştırılarak nakledilen ancak yeniden gazlaştırılarak tüketilen bütan ve propan karışımı LPG (sıvılaştırılmış petrol gazı) ve LNG (sıvılaştırılmış doğalgaz) gaz yakıtlardır.

En mükemmel teknolojilerle üretilen fosil yakıtlı reaktörler bile, temel oksitlenme reaksiyonu ürünleri olan  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  (buharı) ve fazla hava ( $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ) yanında eksik yanmanın gaz veya partikül madde niteliğindeki ürünlerini havaya salar. Bunlar CO, gaz hidrokarbonlar, polimerleşen yakıt kalıntısı (is) niteliğindeki partiküllerden başlayarak; ortamdaki yüksek sıcaklık etkisiyle havanın azot oksitlere kadar devam eder. En azından fosilleşme sırasında eskiden yaşamış organizmalardan artakalan amino asit kalıntısı kükürt ve azotlu maddeler, mineraller, iz elementler vb. yakıtın yapısında yer alır (Müezzinoğlu, 1996).

Kömürler uygulamada altısırlı değerine göre linyit ve taşkömürü diye adlandırılmaktadır. Alt ısırlı değeri 6000 kcal/kg ve üzerinde olan kömürler taşkömürü, altında olanlar ise linyit diye tanımlanmaktadır. Kömürde bulunan zararlı maddeler, kül yapıcı mineraller, kükürt kaynağını oluşturan organik ve inorganik bileşiklerle yantas veya ara kesmeler halinde bulunan komşu kayaçlardır.

Kükürt kömür bünyesinde organik ve anorganik olarak bağlı olabilir. Anorganik kükürt ise iki halde bulunur; demir, bakır gibi metallerin sülfürleri yani pritler ve sülfatlar. Bunlardan sülfatlar zaten kükürdün en ileri derecede oksitlenmiş hali olduğu için yanma reaksiyonuna girmezler. Pritler ise sülfür formunda olup tpkı element halindeki kükürt gibi yanar ve kükürt dioksit meydana getirirler. Organik molekül yapısındaki kükürt de element formundadır ve yanar. Böylece toplam kükürt, yanar (pritik ve organik) kükürt ile yanmayan (sülfat biçiminde) kükürt formlarından oluşmaktadır.

Sıvı yakıtlardan endüstriyel amaçlarla veya bina ısıtmasında kullanılan türler ağır residael yağlar sınıfındaki fuel-oillerdir. Bunlar ham petrol damıtılmasından arta kalan zift grubundan hemen önceki ağır yağlar sınıfıdır. Petrolün yapısına bağlı olarak bu fraksiyonlarda kükürt ve diğer yabancı maddelerin en büyük kısmı kalır. Eğer özel bir

desülfürizasyon yöntemi uygulanmazsa bu yakıtlar önemli ölçüde kükürt içerir. Bu gibi fuel-oil desülfürize edebilen sistemler Türkiye'deki rafinelerde henüz yoktur. Bu nedenle de fueloillerde yüksek oranda kükürt vardır ve yandıklarında büyük miktarda kükürtdioksit emisyonu olmaktadır. (Fuel-oil kükürtsüzleştirilirse kükürt oranı % 0,1'e düşmektedir. Birçok Avrupa ülkesinde bunun üstüne izin verilmemektedir.) Bizim rafinerilerimizde 4 ve 6 nolu fueloillerin kükürt içeriği yüksektir ( % 3,5 civarında). Kalorifer yakıtı olarak 4 nolu fuel-oilin motorinle inceltilmiş şekli kullanılmamaktadır. 4 nolu fuel-oilin kükürt içeriği daha düşüktür (% 2-2,4 civarında). Bu nedenlerle çoğu kişinin inandığının aksine, sıvı yakıtlar hava kirlenmesi kontrolü açısından Türkiye'de linyit kömürlerinin bir alternatifi değildir. Aksine birçok uygulamada daha çok SO<sub>2</sub> emisyonu yayarak havaya daha fazla kirlletici salımları belirlenmiştir.

Ülkemize yakın geçmişte giren Sibiry kökenli doğal gaz, İstanbul-Kocaeli-Bursa-Eskişehir-Ankara hattında kentlerde ve sanayilerde bir ölçü hava kirlenmesi sorununa acil çözüm getirmektedir. Bunun dışında butan ve propan karışımı sıvılaştırılmış petrol gazı (LPG) ile çalışan kazanlar ve elektrik üretiminde yaygınlaşan kojenerasyon sistemleri başlı hale getirilerek sıvı şekilde nakledip depolanan gazlarla, sobalar ise tüp gazla çalıştırılabilmektedir. Gaz yakıtlarda hem yanma daha iyi ve kolaydır; hem de kül ve yanma sıcaklıklarında çalışıldığından azot oksit oluşumlarının özel tasarımlanmış sistemler kullanılmak suretiyle kontrol edilmesi şarttır (Müezzinoğlu, 1996).

## 2. DESÜLFÜRİZASYON

Baca gazlarıyla havaya atılan  $\text{SO}_2$  gazı bizim ülkemizde olduğu gibi diğer ülkelerde de hayati önem taşımaktadır.

$\text{SO}_2$ 'nin havada gaz fazda. Katı partiküller veya su damlacıkları üzerinde birtakım reaksiyonlarla oksitlendiği,  $\text{SO}_3$ 'e dönüştüğü ve daha sonrada ıslak veya kuru çökelmeyle atmosferden ayrılan sülfatları oluşturduğu bilinmektedir. Bu nedenle hem  $\text{SO}_2$  hem de  $\text{SO}_3$ 'ü birlikte  $\text{SO}_x$  şeklinde ifade etmek yaygın bir kullanımdır. Yanma artığı gazlardaki  $\text{SO}_x$ 'in % 95 veya daha fazla kısmı  $\text{SO}_2$  ve kalan kısmı  $\text{SO}_3$  moleküllerinden oluşur. Kükürt dioksit renksiz bir gaz olup, havada 0,3-1 ppm seviyelerde ғızda karakteristik bir tat bırakmakta, 3 ppm'in üstünde ise boğucu bir hisse yol açmaktadır. Atmosferde hızlı bir oksitlenme ile kükürt tri oksit ( $\text{SO}_3$ ) ve sülfatlara dönüşür. Kükürt tri oksit sülfirik asitin anhidridi olup; yağmur veya sis damlalarıyla asit damlacıkları oluşmasına yol açar. Sülfatlar ise çoğunluğu katı parçacıklar olup sülfat aerosollerini görünür ışığın 0,4-0,7  $\mu\text{m}$  olup dalga boyları ile girişim yaparak görüş mesafesini azaltır ve güneş radyasyonunu engelleyerek yerel iklimlerde soğumaya yol açar (Okutan ve diğerleri, 1993).

Kükürtlü gazların insan sağlığı üzerindeki etkilerine bakarsak  $\text{SO}_2$ 'nin solunum yolu rahatsızlıkları yarattığı, özellikle akciğer yetmezliği ve solunum sistemi hastaları için öldürücü olabildiği düşünülmektedir.

$\text{SO}_x$  grubu gazlar daha çok teknolojik malzemeye zarar vermektedirler. Örneğin yağlı boyaların kuruma süresini artırır ve boyanın ömrünü azaltırlar. Metal yüzeylerin korozyonla aşınmasına yol açarlar. Ayrıca kireç, mermer ve sıva gibi yapı malzemelerinin bile kükürtlü gaz ve asit zerrecilerinden zarar gördüğü belirlenmiştir. Ama yaptıkları en ciddi etki asit yağışlarıyla bitki örtüsünü ve ormanları tahrip etmesidir.

Yakıt  $\text{SO}_x$  içeriği çeşidine göre değişmektedir. Bu bakımdan yakıt türüne göre desülfürizasyon uygulaması değerlendirilmelidir.

Tablo 1. Yakıt Türleri ve yanma sonucu ortaya çıkan kükürt yüzdeleri  
(Güven ve diğerleri, 1998)

YAKITLAR	ISIL DEĞER (Mj/kg)	KÜKÜRT (%)
Fuel Oil – 6	41	3
Fuel Oil – 4	42,5	1,5
Linyit	12,1	1,5
LPG	45,4	-
Odun	16	-
Biomass	9,5	-
Biogaz	34,7	-
Petrokok	30	4

Çok büyük enerji tesislerinde özel ve daha sıkı emisyon limitlerine uymak için büyük yatırımlı ve Hava Kalitesinin Korunması Yönetmeliği uyarınca en az % 90 arıtma verimine sahip Baca Gazı Desülfürizasyonu (BGD veya DeSQ) kurmak gereği vardır. Orta boy ve küçük üniteler ise, hem biraz daha gevşek limitlere tabidir, hem de bunlarda ki limitlere uymak üzere yapılacak olan arıtmanın bu kadar büyük verimlere ulaşmasına gerek yoktur. Bu nedenle emisyon kısıtlamaları büyük tesisler kadar sıkı değildir.

Desülfürizasyona 4 temel yaklaşımla bakarsak;

1. Yakıtın desülfürizasyonu
2. Yanma sürecini düzenleme
3. Enerji tasarrufu ve fosil olmayan enerji kaynakları
4. Baca gazı desülfürizasyonu

(Güven ve diğerleri, 1998).

## 2.1. Yakıtın Desülfürizasyonu

### 2.1.1. Kömürün Yıkınması

Tüketim açısından en önemli safsızlık olarak kabul edilen, nem, kül ve kükürtün bir kısmı kömüre bağlı olarak, bir kısmı da serbest halde bulunduğundan kömür yıkama yöntemleriyle ancak serbest halde bulunan safsızlıkların uzaklaştırılması mümkündür.

Kükürt, diğer safsızlıkların yanında tartışmasız en önemlisi olup sülfat kükürdü, piritik kükürt, organik kükürt ve elementer kükürt halinde bulunur. Bunlardan sülfat kükürdü hava kirliliği açısından herhangi bir sorun yaratmaz. Elementer kükürt ise kömürlerde çok seyrek görüldüğünden kükürtten arındırmada göz önüne alınmamaktadır.

Kömürün bünyesine bağlı olarak bulunan kükürt; organik kükürttür. Kömürü oluşturan bitkinin artıklarında bulunan proteinler, organik kükürt bileşiklerinin meydana gelmesine neden olurlar. Organik kükürt miktarı, toplam kükürdün % 20-80'ini kapsamaktadır. Teorik olarak organik kükürt yüzdesi, yıkama yöntemleriyle ulaşılabilecek en düşük kükürt oranını belirlemektedir. Bununla beraber, mikron büyüklüğündeki bakteri kökenli piritler de kömürün içinde kalmakta ve kömür yıkama yöntemleri (fiziksel) ile atılmaları mümkün olmamaktadır. Bu nedenle bakteri kökenli piritler, organik piritlerle birlikte “Uzaklaştırılamayan Kükürt” bileşiklerini oluştururlar. Uzaklaştırılamayan kükürt oranı çeşitli kömürlerde büyük farklılıklar göstermekte ise de, genellikle toplam kükürdün % 30-85'ini oluşturmaktadır (TMMOB, 1994).

Kömür yıkama işlemi, granül hale getirilmiş kömürün lavuorlarda suyun içine atılıp, yoğunluk farkıyla çökeltme bırakılması ve yüzen parçacıkların toplanıp kurutulması şeklinde gerçekleşir.

Kömür yıkama yöntemleri, yıkanılan kömürün boyutuna bağlı olarak “İri kömür yıkama” ve “İnce kömür yıkama” diye iki grupta toplanmaktadır. Bunun yanında, ayırmaya esas olan prensipler açısından aşağıda verilen sınıflandırmayı yapmak da mümkündür (TMMOB, 1994).

#### 1. Hidrolik Yöntemler

- Jigler
- Spiral Ayırıcılar
- Sallantılı Masalar
- Ayırma Konileri

#### 2. Ağır Ortam Yöntemleri

- Statik Sıyrıcılar
- Santrifüjlü Ayırıcılar

### 3. Havalı Ayırma

### 4. Flotasyon

## 1.Hidrolik Ayırma Yöntemleri

1.1. Jigler : Jiglerde suyun sürekli olarak aşağı yukarı hareketi ile oluşturulan hareketli bir yatak yardımı ile kömür ve şistin tabakalaşması sağlanır.

1.2. Spiral Ayırıcılar : Humphreys-spiralinin mineral endüstrisinde uygulamaya başlamasından sonra, ince kömürler de spiraller ile yıkanmaya başlanmıştır.

Cevher zenginleştirmede kullanılan sallantılı masalar ve Reichert ayırma konileri de 15 mm'nin (yaygın boyut 5 mm'nin) altındaki kömürlerin yıkanmasında etkili bir şekilde kullanılmaktadır(TMMOB, 1994).

## 2. Ağır Ortam İle Ayırma

Yıkama yoğunluğuna yakın yoğunlukta çok miktarda malzeme içeren kömürlerde bu yöntemin kullanılması kaçınılmazdır.

2.1. Statik Ağır Ortam Ayırıcıları : Statik ağır ortam ayırıcıları derin ve sığ ayırıcılar olarak iki grupta toplanır. Her iki türde de yüzen temiz kömür ortamın tabii akışı ile veya taraklar ile ayırma hücrelerinden ayrılırken, batan şistlerin sistemden uzaklaştırılması, ayırıcılara göre farklılıklar gösterir. 300 mm-6 mm arasındaki kömürler statik ayırıcılarda yıkanabilirler.

2.2. Santrifüjlü Ayırıcılar : Bu tip ayırıcılar toz kömürlerin (30 mm-0,5 mm) yıkanmasında yaygın olarak kullanılmaktadır. Küçük katı tanelerin sıvı içinde çökelme hızları düşük olup santrifüj kuvveti uygulayarak ayırma hızını ve buna bağlı olarak kapasiteyi arttırmak mümkündür.

### 3. Havalı Ayırma

Havalı ayırma yöntemlerinde, kömürün şistten ayrılması hidrolik yöntemlerde olduğu gibi yoğunluk farkı esasına da dayanmaktadır.

### 4. Flotasyon

(TMMOB, 1994).

## **2.1.2. Kömürün Kimyasal ve Biyolojik Temizleme Yöntemleri ile Arıtımı**

Kimyasal ve biyolojik kömür arıtma yöntemleri, kömürün organik kükürdünü ve /veya kömür içerisinde çok ince parçacıklar olarak dağılmış olduğunda fiziksel yöntemlerle yeterince giderilemeyen pirit kükürdünü gidermeye yöneliktir. Çğu kez böyle yüksek ölçüde kükürt gidermenin amacı, kömürün baca gazından kükürt giderme işlemi gerektirmeksizin yıkanabilmesini sağlamaktır (TMMOB, 1994).

### Yükseltgenme İle Kükürtsüzleştirme

Yeterince güçlü bir yükseltgen ile kömürün piritik kükürdü ve bir ölçüde de organik kükürdü, sulu ortama ya da gaz fazını geçirilerek ayrılabilir.

### İndirgenme İle Kükürtsüzleştirme

Kükürdün kükürtlü hidrojene indirgenerek kömürden ayrılması için hidrojen gazı kullanan süreçler, İnstitutue of Gaz Technology (ABD) ve Occidental Research Corporation (ABD) tarafından denenmiştir. Yüksek basınçta kömürün sıvılaştırılmasında kullanılan hidrojenin, atmosfer basıncında kömürün sadece kükürdün indirgenmesini hedef alan bu çalışmalarda kömürler aynı zamanda düşük sıcaklıkta koklaştırılmışlardır.

### Kostik İle İşleme

Alkali çözeltiler ile kömürün gerek külünü gerekse kükürdünü gidermeye yönelik çalışmalar 1940'larda Almanya'da, 1970'lerde ABD'de Bureau of Mines, ALCOA ve

Battelle laboratuvarlarında yapılmıştır. Bu çalışmalardan en ileri düzeye ulaşan Battelle hidrotermal sürecinde, % 10 sodyum hidroksit ve % 2-3 kalsiyum hidroksitle bulamaç haline getirilen ince toz kömür, 39-84 atm basınçta, 250-300 °C'de 10-30 dakika işlenerek, kömürün pirit kükürdünün % 90, organik kükürdünün % 50 düzeyinde giderilmesi sağlanmıştır.

### Bakterilerle Kükürtsüzleştirme

Doğada oksitleme tepkimelerinde etkin çok sayıda mikroorganizma vardır. Piritik kükürdün demir-II-sülfata ve sülfürik aside yükseltgenmesi için özgül olarak demir ve/veya kükürt yükseltgeyici, Thiobacillus ferrooxidans ve Ferrobacillus bakterileri denenmiştir. Bakterilerle özütleme için kömürün açılanmış asidik sulu asıntıları oda sıcaklığında bekletilmiş, işlem sonunda kömür süzölmüş ve yıkanmıştır. İnce toz kömür, ısı dayanımı yüksek bakteriler ve 60-80 °C düzeyinde işlem sıcaklığı ve uzun işleme süresi kullanıldığında, ince toz kömürde hafta düzeyinde uzun işlem süresi, bakterilerle kükürtsüzleştirme sürecinin uygulanabilirliğini engellemektedir (TMMOB, 1994).

### **2.1.3. Kömürün Gazlaştırılması**

Günümüzde geçerli olan tüketim hızının bu şekilde süreceği göz önünde bulundurulursa dünyadaki petrol rezervlerinin ancak 40 yıl dayanabileceği bilinmektedir. Petrol ve doğalgaz rezervleri her geçen gün azalmakta, fiyatlar ise baskıda tutulmasına rağmen giderek artmaktadır. Dünyadaki bilinen linyit ve kömür rezervlerinin yaklaşık 250 yıl enerji ihtiyacını karşılayabileceği göz önüne alındığında petrol ve doğalgazın yerini alacak en güçlü aday kömürlerden gazlaştırma ve/veya sıvılaştırma ile üretilecek yakıtlar olacaktır (TMMOB, 1994).

### **2.1.4. Kireç Katkılı Kömür**

Kükürt içeriğini daha da azaltmak üzere kömüre ek olarak kontrollü miktarda kireç taşı, kalsiyum oksit ya da kalsiyum hidroksit eklemek suretiyle yapılacak karışımların da hava kirlenmesi kontrolünde yeri vardır.

Kireç katkılı kömürlerin sobada yakılması ile ilgili Kireç Üreticileri Birliği tarafından yapılan denemelerde, SO<sub>2</sub> emisyonunu ortalama % 55 oranında azaltmakta olduğu

gözlenmiştir. Yanma sırasında önemli ölçüde ısı kaybının meydana gelmediği ortaya çıkmıştır. Kuşkusuz bu eklentiler gereğinden fazla yapıldığında kömürün ısı değerini düşürür. Stokiyometrik olarak her kükürt atomun iki kalsiyum atomu denk gelecek şekildeki bir eklentinin kükürt oksit oluşumunda % 40-50'lere varan bir kirlenme kontrolü etkisi sağladığı söylenebilir. Daha da iyisi kömürü briketleştirmektir (TMMOB, 1994).

### **2.1.5. Kömürün Briketlenmesi**

Linyitlerin üretimi, yıkanması, elenmesi, kurutulması, yığılması ve nakliyesi sırasında çok miktarda toz kömür oluşmaktadır. Zaman zaman toplam üretimin yarısını oluşturan toz kömür satılamadığı durumlarda büyük ekonomik kayıplara neden olmaktadır. Dolayısıyla bu kömürlerin briketlenerek ülke ekonomisinin hizmetine sunulması artık kaçınılmaz hale gelmiştir.

Briketleme, mekanik sıkıştırma ile ince taneler arasında bağ oluşturarak çeşitli şekillerde iri boyutlu parçalar elde etme işlemine denir. Sıkıştırma herhangi bir şekilde yapılabilir. Ancak genellikle merdaneli presler kullanılmaktadır.

Kömür briketlerinin kimyasal içeriğini düzenlemek amacıyla genellikle kireç, yüksek kükürtlü kömürlerin yanması sonucu açığa çıkan kükürtdioksiti tutmak için katılır. Sülfürdioksit ile kireç oksitleyici bir ortamda tepkimeye girerek kalsiyum sülfata dönüşür ve külde kalır. Böylece kükürtdioksitin havaya karışması önlenmiş olur. Kireç katılarak üretilen briket içindeki yanabilir kükürtün % 70 oranında tutulabileceği belirtilmektedir (Kireç Üreticileri Birliği Yayını, 1992).

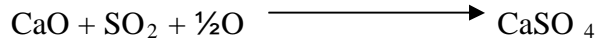
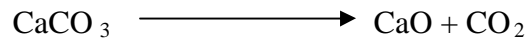
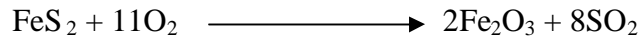
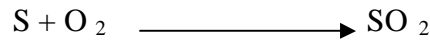
### **2.2. Yanma Sürecini Düzenleme**

Kömür veya diğer fosil yakıtların optimal yanma koşullarında yakılması diğer bazı kirleticileri azaltırsa da kükürt bileşikleri yönünden daha az etkilidir. Sadece kömürü daha düşük sıcaklıkta yakan, yakıcı ortamda daha uzun süre bekleten ve bu esnada (eklenen veya kömürü esasen bulunan) kireç ile verimli bir tutunma (kemisorbsiyon) reaksiyonuna imkan tanıyan akışkan yataklı sistemlerden dışarı atılan SO<sub>2</sub> teorik olarak beklenen miktardan altında olabilir.

Akışkan yatakta yakma (AYY) teknolojisi, kaliteli kömürün yanı sıra başka şekilde değerlendirilmesi mümkün olmayan kükürtçe/külce zengin düşük kaliteli ucuz yakıtları da temiz ve verimli yakabilen bir teknolojidir (Uysal, 1989).

Akışkan yatak terimi, bir hazne içerisinde öbeklenmiş katı parçacıkların, bir dağıtıcı plaka aracılığıyla homojen bir şekilde alttan verilen gazla, hazne içinde hareketlendirilme haline verilen addır. Bu durumdaki katı parçacıklar, bir akışkanın gösterdiği fiziksel davranışı gösterirler. Akışkan yatakta yanma ise kömürün eylemsiz parçacıklardan oluşan sıcak akışkan yatakta yanmasıdır. Milimetre mertebesindeki kömür tanecikleri akışkan yatağın yaklaşık % 2'sini oluştururlar. Kömür, eylemsiz tanecikler içinde mükemmel bir kaynımayla yanar. Yanma 800-850 °C aralığında gerçekleşir. AYY teknolojisinde, yanma sırasında oluşan O<sub>2</sub>, ek bir baca gazı arıtma tesisine ihtiyaç olmadan yanma odasına kömürle birlikte beslenen kireçtaşı ile tutulur. Gazla tanışan küçük tanecikler yakıcı çıkışındaki siklonda gazdan ayrılarak yatağa geri beslenir ve bu şekilde kömür ve kireç taşının yakıcıda kalma süreleri de uzar ve dolayısıyla yanma ve kükürt tutma performansı artar (Uysal, 1989).

Kömür yakan akışkan yataklı yakıcıya kireç taşı ilave edildiği zaman SO<sub>2</sub> aşağıdaki reaksiyonlarla ağırlaştırılır ve tutulur.



Kükürt giderme reaksiyonlarını etkileyen parametreler tutucu ve işletme parametreleri olmak üzere iki grupta toplanabilir. Birinci grupta tutucunun fiziksel ve kimyasal özellikleri, ikinci grupta ise Ca/S mol oranı, gaz hızı, yatak sıcaklığı, yatak yüksekliği ve kireç taşı tanecik boyutu sıralanabilir. Ca/S oranından sonra artış hızı düşer. Bu davranışın nedeni, karbondioksit kısmi basıncının kalsinasyon için denge basıncından daha yüksek olması ve dolayısıyla CaO oluşumunu yavaşlatması ve kireç taşı katkısının yatak sıcaklığını düşürerek sülfatlama reaksiyonunun hızını düşürmesidir. Kükürt tutma, sabit yatak yüksekliği ve Ca/S

oranında gaz hızıyla düşer. Çünkü bu durumda yatak içinde gaz kalma süresi azalır (Uysal, 1989).

Yatak sıcaklığı yaklaşık 800-850 °C arasında iken diğer işletme koşulları aynı kaldığında, kükürt tutma verimi en yüksek değerine ulaşır. 800 °C altında, hem CaO oluşumu kısıtlandığından hem de sülfatlama reaksiyonu yavaş olduğundan, kükürt tutma verimi düşer. 850 °C üstünde ise, sülfatlama sonucu oluşan CaSO<sub>4</sub>, kireçtaşı üzerindeki gözenekleri tıkadığından dolayı, reaksiyonun daha fazla ilerlemesine izin vermez. Bu da kükürt tutma verimin düşürür.

Diğer işletme koşulları aynı kaldığında, yatak yüksekliğindeki artış kükürt tutma verimini artırır. Bunun sebebi ise, gazın ve taneciklerin yatak içinde geçirdikleri zaman artmasıdır.

Tanecik boyutundaki artış kükürt tutma verimini yükseltir. Bunun nedeni, sabit gaz hızında taşınan tanecik miktarının azalmasıdır. Ancak, tanecik boyutunun belirli bir yerden sonra daha da artması kükürt tutma verimini olumsuz etkilemektedir. Çünkü bu durumda sülfatlama reaksiyonu için gerekli toplam yüzey alandüşer.

Yanma sürecini düzenleme sınıfında yer verilen bir başka örnek ise kombine çevrim sistemi olabilir. Burada elektrik üretimi sırasında kullanılan gaz ve buhar türbinleri bağdaştırılarak aynı yanma reaksiyonundan daha fazla elektrik elde edilirken, yaral hale getirilen enerji birimi başına daha düşük SO<sub>2</sub> atılmaktadır. Ayrıca bir ara işlemle yaktın kükürdü kontrollü yanma sonrasında H<sub>2</sub>S formuna indirgenerek değerlendirmeye alınabilir (Uysal, 1989).

### **2.3. Enerji Tasarrufu ve Fosil Olmayan Enerji Kaynakları**

Elektriği yenilenebilir enerji kaynaklarından üretir ve tasarruflu kullanırsak SO<sub>2</sub> emisyonunu azaltabiliriz.

### **2.4. Baca Gazı Desülfürizasyonu**

Hava kalitesini korumaya yönelik önlemler özellikle gelişmiş ülkelerde artan bir şekilde titizlikle uygulamaya geçirilmiştir. Özellikle büyük yanma birimlerinin baca gazının

temizlenmesi sistematik gerçekleştirilmiştir. Bu sistemlerde desulfürizasyon için bazık süspansiyonların kullanıldığı yaş yöntem tercih edilmektedir. Bu tekniklerin küçük tesislere uygulanması yatırım ve işletme maliyetleri yönünden ekonomik olmamaktadır.

Kirletici gazlar oluşmadan önce önlenemediği gibi adsorblayıcı katı yüzeyde tutularak, sıvı çözeltilerde absorblanarak veya katalitik olan veya olmayan yöntemlerle zararlı gazlara dönüştürölerek oluştuktan sonra da giderilebilir (Doğu ve diğerleri, 1991).

### 3. BACA GAZI DESÜLFÜRİZASYON YÖNTEMLERİ

Baca gazının kükürt dioksitten arındırılması amacıyla ikiyüzün üzerinde proses geliştirilmiştir. Bu ikiyüzü aşkın procesten bir kısmı ekonomik ve teknik nedenlerle bırakılmış, bir kısmı ise uygulamaya geçmemiş araştırma ve geliştirme safhasında olan proseslerdir.

Başlıca 3 tip yöntem kullanılır :

- Islak  $\text{DeSO}_x$
- Yarı Kuru  $\text{DeSO}_x$
- Kuru  $\text{DeSO}_x$

Genel olarak kullanılan ıslak ve kuru sistemleri sınıflandırır isek;

#### A. Islak Sistemler

1. Kalsiyum bileşikleri kullanan sistemler (Kireç ,kireçtaşı)
2. Magnezyum bileşikleri kullanan sistemler (Magnezyum oksit, magnezyum karbonat)
3. Sodyum bileşikleri kullanan sistemler (Sodyum hidroksit, karbonat, sitrat, v.b.)
4. Amonyak bileşikleri kullanan sistemler (Amonyum hidroksit, sülfat, v.b)
5. Potasyum bileşikleri kullanan sistemler (Potasyum karbonat, format, v.b)
6. İkili alkali sistemler (Sodyum karbonat-kireç, amonyak-kireç)
7. Organik maddelerin kullanıldığı sistemler

#### B. Kuru Sistemler

1. Püskürtmeli kurutma prosesi
  - a. Kireç , kireçtaşı çözeltisi kullanan sistemler
  - b. Soda çözeltisi kullanan sistemler
2. Alkali enjeksiyon sistemleri
  - a. Kireç, kireçtaşı enjeksiyonu
  - b. Soda enjeksiyonu
3. Aktif kömür, metal oksitleri ve diğer adsorbanların kullanıldığı adsorpsiyon sistemi

4. Katalitik oksidasyon sistemleri
5. Kükürt dioksit indirgeme sistemleri

Ayrıca yan ürünlerin değerlendirilebilmesi yönünden de prosesler arasında farklılıklar görülmektedir (Doğu ve diğerleri, 1991).

Halen dünyada mevcut büyük ölçekli ( >100Mwe) santrallerin % 86'ya yakın bölümünde ıslak kireç/kireç taşı teknolojisi kullanılmaktadır. Tesislerin % 8'inde çözelti püskürtmeli kuru sistemler, % 3'ünde ise kuru sorbent eklemeli sistemler kuruludur.

Tablo 2. 1000 Mwe Gücündeki % 4 Kükürtlü Kömür Yakan Bir Santralde Farklı Yöntemlerle % 90 DeSO<sub>x</sub> İçin Maliyetler (Doğu ve diğerleri, 1991).

Proses	Giderilen	Verim %	Atıklar ve Giderilme Şekilleri	İlk Yatırım \$/kWe	İşletme Cent/kWh
Kireçtaşı Yıkaması	SO <sub>2</sub>	99	İnşaat Malzemesi Üretimi <sup>*)</sup>	165	0,67
Islak Kireç Yıkama	SO <sub>2</sub>	95	Alçıtaşı ve Sülfite Çamuru	188	1,00
Deniz Suyu Enjeksiyonu	SO <sub>2</sub>	95	Denize	80	0,45
Sodyumlu Yıkama NaHCO <sub>3</sub> /NaOH	SO <sub>2</sub>	98	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 'lı atık sular, arıtılamazlar	28 <sup>**) )</sup>	0-0,42
Wellman Lord (MgO yıkaması)	SO <sub>2</sub>	95	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 'lı çamur ve % 85 SO <sub>2</sub> içeren gaz	312 <sup>**) )</sup> ***)	1,30 <sup>**) )</sup> ***)
Kuru Hidrate Kireç Enjeksiyonu	SO <sub>2</sub> ve SO <sub>3</sub>	60 98	Katı alçıtaşı/Sülfite (yol malzemesi)	30-40 50-60	0,15 0,20

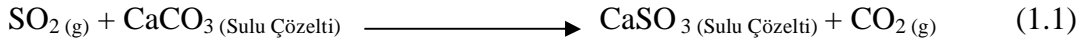
Önerilen çok sayıdaki prosesten yirmi kadan endüstriyel uygulama alan bulmuştur. Ayrıca yirmi kadar prosesin de endüstride kullanılabilecek şekilde geliştirilmiş olduğu literatürde ifade edilmektedir.

Halen kullanılmakta olan sistemlerin büyük bir kısmında (% 90'ın üzerinde) kükürt dioksitin sadece tutulması amaç edinilmiş, oluşan ürünün değerlendirilmesi düşünülmemiştir. Ürünün değerlendirilebilmesi proseslerin ekonomikliği açısından önem taşımaktadır. Kükürt dioksit tutma sistemlerinde kullanılan arıtıcı maddelerin kükürt dioksiti tuttuktan sonra rejenerasyonlan genellikle pahalı olmaktadır. Tutucu maddenin proses sonunda atıldığı

sistemlerin çoğunda, kireç, kireçtaşı, sodyum tuzları ve diğer alkali maddeler kullanılmaktadır. Genel olarak, aktif maddenin kükürt dioksiti tuttuktan sonra atıldığı sistemler yatırım bakımından daha az masraflı görülmektedir. Ancak bu sistemlerde oluşan çamur halindeki ya da kuru atık maddelerin çevreyi kirletmeden uzaklaştırılması ayrı bir sorun olmaktadır. Bu nedenle yan ürünlerin değerlendirildiği, yad da aktif SO<sub>2</sub> tutucu maddenin proses sonunda geri kazanıldığı sistemler üzerinde de yoğun araştırmalar yapılmakta olup bunlardan bazılarının endüstriyel çapta kullanımına da başlanmıştır. Bu nedenle bütün bu prosesleri ıslak ve kuru sistemler olarak gruplandırma yerine, aktif maddenin (antıcı maddenin) atıldığı prosesler ve aktif maddenin geri kazanılabildiği prosesler olarak iki grupta incelemek uygulama açısından daha yararlı görülmektedir (Doğu ve diğerleri, 1991).

### 3.1. Islak DeSO<sub>x</sub> Sistemleri

Öğütülerek suya karıştırılan kireç taşının aslında çok az olan çözünürlüğüne dayanır. Oluşan süspansiyonun pH'ını 5,5-6 da tutarak çözünme maksimum değere çıkartılır. Reaktörde gerçekleşen reaksiyon denklemi aşağıdaki gibidir:

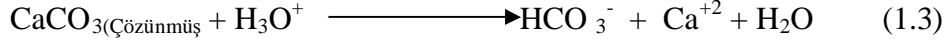
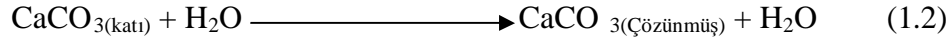


Kalsiyum sülfite, sulu atık çözeltisinde istenmeyen bir maddedir. Sülfata kıyasla sudaki çözünürlüğü fazla olduğundan çamurun susuzlaştırılması yoluyla sülfitlerden kurtulmak mümkün değildir. Ayrıca çamur süzildükten sonra elde edilen katı kısımda fazla sülfite bulunması da bu çamurların arazide yağış sularıyla çözünürlüğünü arttırdığından istenmez.

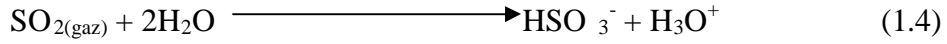
Bu nedenlerle yeni teknolojilerde, sulu çamur kısmındaki sülfitler cebri hava üflenerek reaksiyon kabında yapılır. Daha sonra da ortamdan alçı taşı (cips) olarak ayrılmaya gönderilir. Böyle tesislerde ana reaksiyon pH 6-7'de sülfite oluşumu ve ardından pH 4-4,5 aralığında oksijen vererek sülfitin sülfata oksitlenmesi olmak üzere iki kademede meydana gelmektedir (Felsvang, 1986).

Reaksiyon 1.1.'in ayrıntıları;

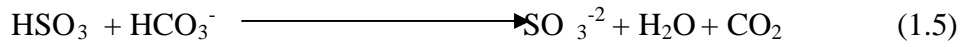
Çamur bölgesinde kireç taşının çözünmesi,



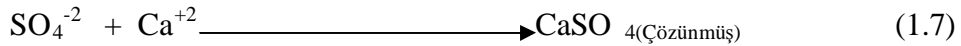
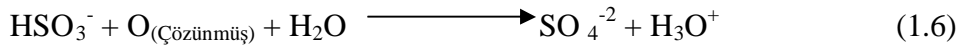
Suda gazların çözünmesi (pH 5,5-6'da),



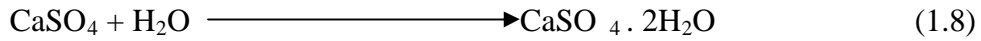
Kontakt bölgesinde gaz-sıvı reaksiyonları,



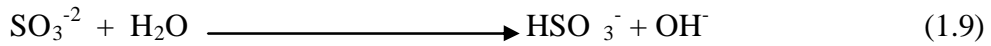
İle  $\text{CaSO}_3$  oluşur. Bu durumda çamur haznesi havalandırılarak sülfidlerin yeniden çözünmesi sağlanır.



ve kristallendiğinde,

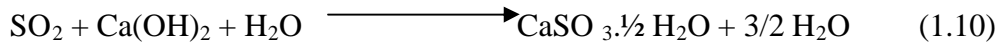


meydana getirir. Harcanan bisülfidler yerine kontakt bölgesinden gelen sülfid ile,

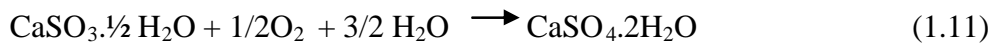


olur ve bisülfid çevrimi kapanırken artakalan hidroksiller, (1.6)'dan artakalan hidronyumları nötralize eder. Böylece haznenin havalandırılması ile aşağıda iki kademeli reaksiyonlar ortaya çıkmış olur.

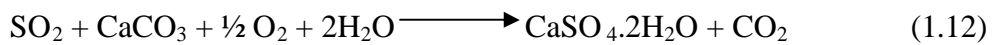
pH 6-7 aralığında,



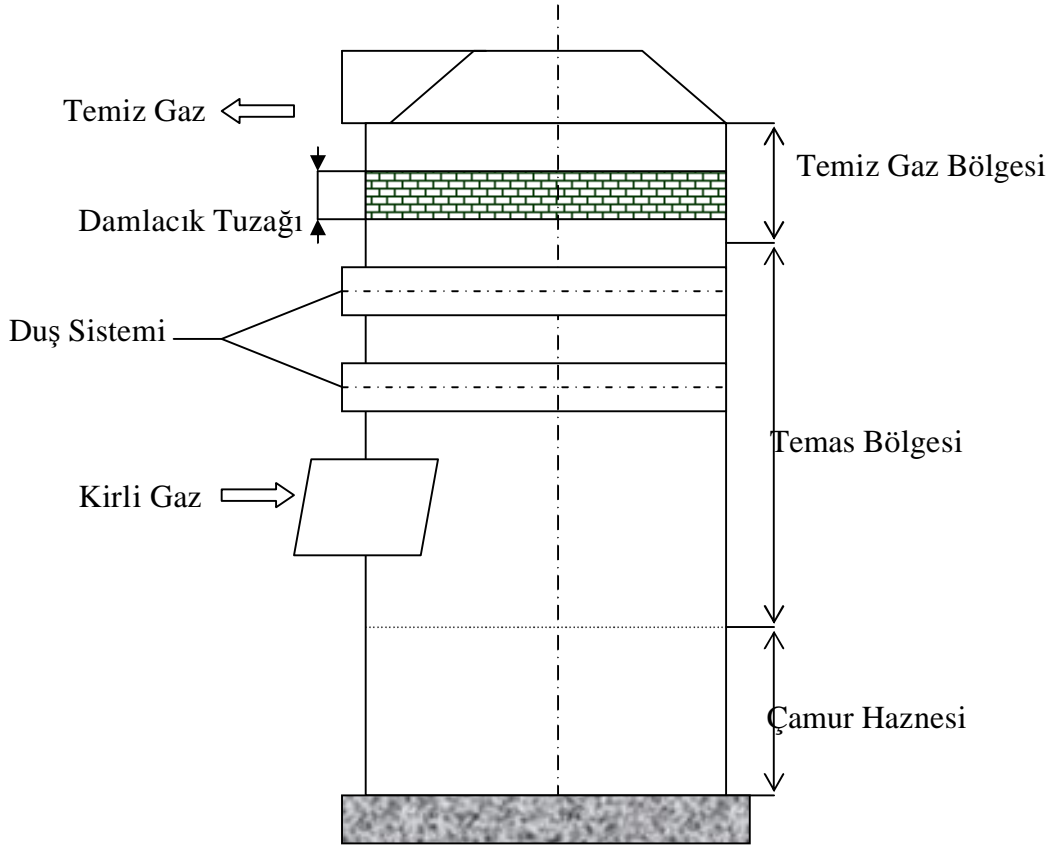
pH 4-4,5 aralığında,



Bunların özeti olan reaksiyon ise reaksiyon (1.1)'e benzer şekilde,



halindedir. Havalandırma ayrıca sudaki  $\text{CO}_2$ 'nin uçmasına ve böylece  $\text{CaCO}_3$ 'ün çözünmesine yol açar (Felsvang, 1986).



Şekil 1. Islak DeSO<sub>x</sub> Kulesi (Arın, 1991).

#### Islak DeSO<sub>x</sub> Modifikasyonları

Magnezyum oksit (MgO) ile yıkama yönteminde prosesin ekonomik olması için MgO'nun tamamen rejenere edilmesi gerekir. Tepkime ürünü Mg(OH)<sub>2</sub> gaz içerisindeki SO<sub>2</sub> tutarak sülfite veya sülfata dönüştürmektedir. Bu tuzların sudan ayrılıp kalsine edilmesi suretiyle yapılan rejenerasyon sırasında % 10-15 SO<sub>2</sub> içeren gaz akımı elde edilebilmekte ve bu gazların sülfürik asit üretimi için kullanımı uygun olmaktadır. Ancak bu sistemde MgO'nun rejenerasyonu için gerekli kalsinasyon şleminde yüksek enerji harcanması, ayrıca işlem sırasında soğuyan gazların bacadan kolaylıkla atılabilmesi için yeniden ısıtılması da gerekmektedir (Arın, 1991).

Diğer bir ıslak SO<sub>2</sub> giderme yöntemi, tuzlu suyun tek başına veya kimyasal madde ilavesi ile birlikte yıkama sıvısı olarak kullanılmasıdır. Bu amaçla doğal deniz suyu (zayıf bazik, pH = 8) da kullanılabilir. Bu metot, doğal deniz kenarında yerleşik tesisler için uygulama kolaylığı sağlamaktadır. Birinci basamakta, tuzlu suyun baca gazının içine sprey şeklinde püskürtülmesiyle 400 °F'a soğutulması sağlanmakta, su ile soğutulmuş olan gaz,

dolgulu bir yatağın altından beslenmektedir. Deniz suyu, yıkayıcının altından verilmekte ve SO<sub>2</sub> ters akım prensibine göre absorblanmaktadır (Arın, 1991).

Endüstriyel alanda kullanım alanı bulmuş ıslak proseslerden bir diğeri de ikili alkali sistemlerdir. Bu proses sodyum hidroksit veya karbonatın kükürt dioksit tutmada kirece göre çok daha aktif olması ve absorbsiyon kulesi içinde kabuk oluşumu ve tıkanmaların olmaması nedeniyle önem kazanmıştır. Bu proseste absorbsiyon kulesinde oluşan sodyum sülfat-sülfat ve bisülfat ikinci bir üniteye kireç ile reaksiyona sokularak sodyum hidroksit geri kazanılmakta ve yeni sistemden kalsiyum sülfat-sülfat çamuru atılmaktadır. Bu proseslerde de jips üretilecek şekilde oksifasyon ünitesi eklenebilmektedir. Bu tip proseslerde de yine sodyum hidroksitin geri kazanıldığı üniteye kabuk oluşumu problemleri mevcuttur. Prosesin kireçtaşı prosesine göre daha kompleks olduğu ve yatırım maliyetinin daha yüksek olacağı göz önünde bulundurulmalıdır. Sodyum karbonat ve hidroksit yerine absorbsiyon kulesinde amonyak kullanıldığı ikili alkali prosesi de mevcuttur. Ancak amonyakın daha pahalı olması ve prosesin işletme zorlukları nedeniyle geniş kullanım alanı bulamamıştır (Arın, 1991).

Kireç ya da kireçtaşı kullanılarak SO<sub>2</sub> tutan ıslak proseslerde en önemli sorun proses sonunda çıkacak olan kalsiyum sülfat-sülfat çamurunun atılması, absorbsiyon kulesi ve diğer ünitelerde olabilecek kabuk oluşumu, tıkanma problemleridir. Bu prosesler arasında CT.121 yine bu grupta düşünülebilecek proseslerden olup aktif madde olarak kirecin yanında magnezyum hidroksit de kullanılmakta olup böylece kabuk oluşumu azalmakta ve kükürt dioksit tutma kapasitesi artmaktadır. Henüz çok geniş endüstriyel uygulaması olmamakla beraber yine aktif madde olarak kirecin kullanıldığı Davy S-H (Saarberg Horter) prosesinde sisteme formik asit eklenerek pH kontrolü yapılmakta, böylece kabuk oluşumu kontrol edilmekte olup proses bu açıdan ilgi çekmektedir (Doğu ve diğerleri, 1991).



Şekil 2. Islak desülfürizasyon ünitesi (Yatagan Termik Santrali)

### 3.2. Yarı Kuru Sistemler

Baca gazındaki kükürt dioksit tutulmasında püskürtmeli kurutucuların kullanılması, yaş sistemlere bir alternatif olarak önerilmektedir. Özellikle son on yıl içerisinde püskürtmeli kurutucularda  $SO_2$  tutulması konusunda yoğun araştırmalar başlatılmış olup bu sistemin yaş sistemlere göre önemli üstünlüklerinin olduğu gösterilmiştir. Bu proste genellikle kireç veya kireçtaşı kullanılarak hazırlanan çözelti püskürtmeli kurutucuya küçük damlacıklar halinde püskürtülmekte, kurutucu içinde baca gazı ile temas sonucunda hem kurutma gerçekleşmekte hem de  $SO_2$ , alkali madde ile reaksiyona girerek tutulmakta ve kuru ürün olarak sistemden alınmaktadır. Bu prosesin en önemli avantajlarından birisi kuru ürün çıkışı nedeniyle yaş sistemlerde görülen tıkanma ve erozyon problemlerinin çok düşük düzeyde olması ve işletme kolaylıklarıdır (Doğu ve diğerleri, 1991).

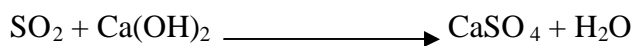
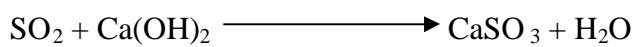
Yaş sistemlerde çamur halinde çıkan atığın yarattığı problemler püskürtmeli kurutucularda yoktur. Sistem basit olup yaş proseslere göre daha düşük yatırım gerektirmektedir. Daha az elektrik enerjisi harcanmakta, korozyon problemleri daha az olmakta ve daha az insan gücü gerektirmektedir. Püskürtme sonucu yüksek yüzey alan olduğundan reaksiyon hızı oldukça yüksektir.

Püskürtmeli kurutucu SO<sub>2</sub> tutma sisteminde alkali çözelti hazırlamada kullanılan suyun kurutma prosesinde buharlaşmasının bir sonucu olarak bu sistemin su ihtiyacı diğer proseslere göre daha yüksektir. Ayrıca baca gazındaki kükürt dioksitin çok yüksek olması durumunda çok ekonomik olmadığı ifade edilmektedir. Kireç yerine kireçtaşının aktif madde olarak kullanılması sistemi daha ekonomik hale getirebilir. Ancak kireçtaşı kullanılması durumunda SO<sub>2</sub> tutma veriminin düştüğü bilinmektedir. Püskürtmeli kurutuculardan çıkan katı taneciklerin tutulması için genellikle bu sistemlerin çıkışına bir torba filtre takılmaktadır. Katı ürünün yeterince kurutulmaması halinde torba filtrelerde bazı problemlerin meydana gelmesi bu sistemin bir dezavantajdır (Felsvang, 1986).

Düşük sıcaklıklarda SO<sub>2</sub> tutulmasında aktif sodanın çok etkin olduğu literatürde ifade edilmektedir. (ODTÜ, Kimya Mühendisliği) Çiğdem Uçar tarafından püskürtmeli kurutucuda trona çözeltisi ( Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.NaHCO<sub>3</sub>.2H<sub>2</sub>O) kullanılarak yürütülen deneylerde SO<sub>2</sub> tutma veriminin % 80 olduğu Na/S oranının daha da artmasıyla % 100'e varan tutma verimlerine ulaşıldığı gösterilmiştir.

Japonya'da Gunma Üniversitesi'nde yapılan çalışmalarda yan kuru DeSO<sub>x</sub> prosesi test edildi. Proseste reaktör olarak genellikle birkaç 100 mikrometre boyutlu orta kabaktaki partikülleri içeren toz partikül püskürtmeli yatak (PPSB) kullanıldı. Sönmüş kireç veya başka bir alkali tozu gibi uygun SO<sub>x</sub> sorbent süspansiyonu, kaba partikül yatağına sürekli olarak verildi. Sonuç olarak desülfürizasyon reaksiyonu ve karışımın kuruması tek reaktörde simultane olarak gerçekleştirildi (Felsvang, 1986).

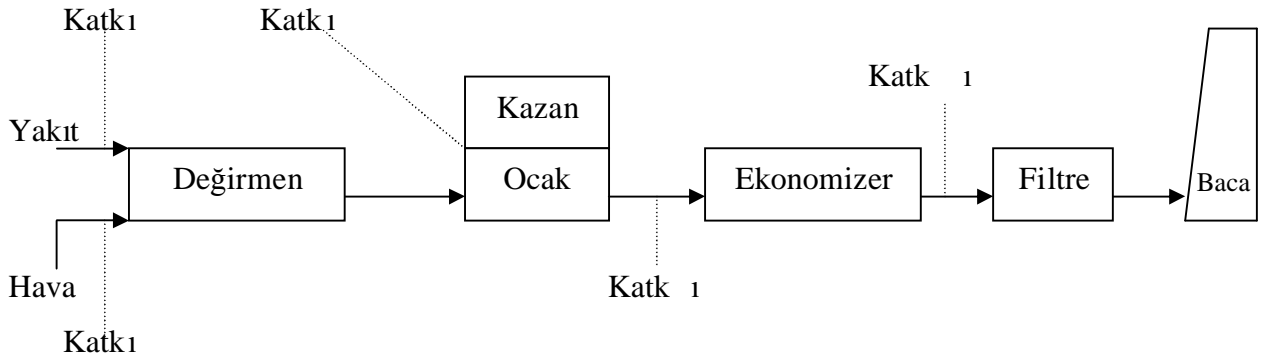
Reaktörde yer alan desülfürizasyon reaksiyonu;



Laboratuvar ölçekli reaktörde  $\text{SO}_2$ 'li hava ve  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  sorbentinin kullanılmasıyla, çalışmadaki ana işletme parametreleriyle ilgili olarak bu prosesin ayrışma verimi araştırıldı. Ca/S oranı 1,2 iken  $\text{SO}_2$  ayrışmasının % 95'i aşan oranlara ulaşabildiği kanıtlandı. Bu teknikle baca gazı arıtımında optimal sıcaklığın yaklaşık olarak  $420^\circ\text{K}$  olduğunu gösterdi. Islak desülfürizasyonla karşılaştırıldığında bu PPSB yarı kuru prosesi daha düşük maliyet, daha az komplike biçim ve kullanılmış sorbentin daha kolay bertaraf edildiği ortaya konmuştur (Felsvang, 1986) .

### 3.3. Kuru $\text{DeSO}_x$ Sistemleri

Bu prosesin en önemli özelliği çok düşük yatırımla baca gazındaki  $\text{SO}_2$ 'in belli derecelerde arıtılmasına olanak tanınmasıdır.



Şekil 3. Fosil yakıt yakma akım şeması (Doğu ve diğerleri, 1991).

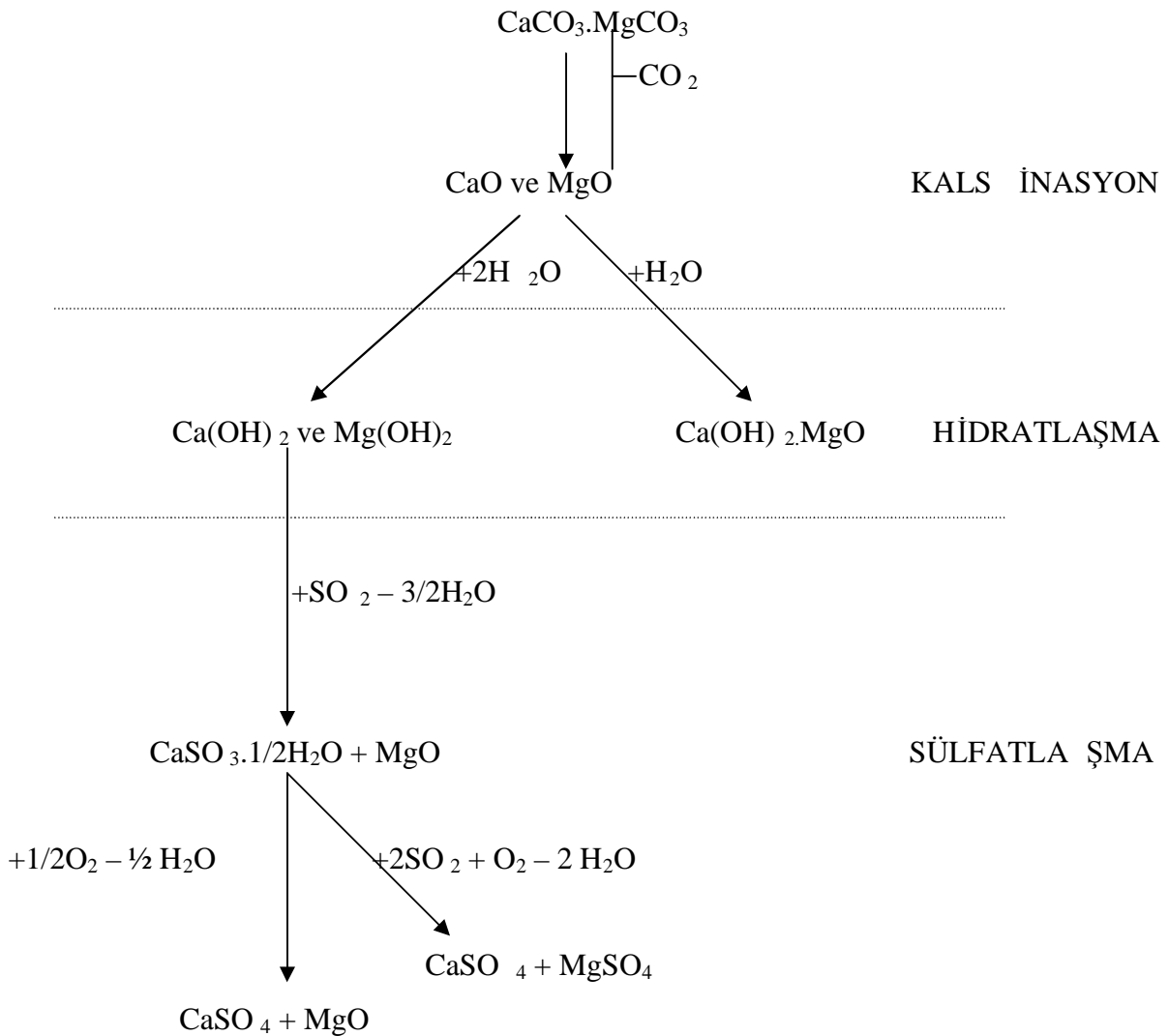
Fosil yakıt yakma akım şemasında kuru desülfürizasyon katkı maddelerinin ekleme yerleri kesikli çizgilerle gösterilmiştir.

Şekilden anlaşılacağı gibi kömürlü tesislerde değirmenden başlayarak ve tüm fosil yakıtlarda hava, fırın, kazan, ekonomizer girişi, filtre girişi ve baca kanalına çeşitli noktalardan kuru maddeler ekleyerek baca gazı desülfürizasyonu yapılabilir.

Bu eklenti maddeleri akım hattındaki sıcaklığa göre değişir. Yakıtı veya havaya eklenerek veya doğrudan enjeksiyonla yanma odasına, ekonomizer girişine veya filtre öncesinde baca gazına eklenen kuru maddeler sıcak bölgede ( $600^\circ\text{C}$ 'den fazla sıcaklığın bulunduğu veya bunun öncesindeki yerlerde) kireçtaşı veya dolomit olabilir. Soğuk gazlar için ise doğrudan  $\text{CaO}$  veya daha iyisi  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  eklemesi yapmak daha doğru olur. Toksik bileşenlerin bulunduğu durumlarda ise oksit veya hidroksit halindeki kireç veya dolomitik

kireçleri baca gazına aktif karbon ile vermek suretiyle tehlikeli ve zararlı madde kontrolü de sağlanabilmektedir.

Özellikle son yıllarda önem kazanmış proseslerden birisi de kuru sistem olarak adlandırabileceğimiz püskürtmeli kurutma (spray drying) prosesidir. Bu süreçte kireç ya da soda çözeltisi kurutucu içinde baca gazına püskürtülmekte, suyun buharlaşması sırasında kükürt dioksit aktif madde ile reaksiyona girerek sistemden kuru olarak ayrılmakta ve torba filtrelerde tutulmaktadır. Proses basit olup ıslak kireçtaşı sistemlerinin problemi olan kabuk oluşumu, tıkanma gibi sorunlar mevcut değildir. Yatırım maliyeti kireçtaşı proseslerinden daha düşüktür (Doğu ve diğerleri, 1991).



Şekil 4. Dolomit veya kireçtaşının kuru desülfürizasyon sırasındaki reaksiyonları (Doğu ve diğerleri, 1991).

Bu reaksiyonlar katı-gaz ara kesitinde meydana gelmektedir. Yüzey  $\text{CaSO}_3$  daha fazla  $\text{SO}_x$  molekülünü tutamaz hale gelir ve reaksiyon sona erer. Buradan anlaşıldığı gibi özgül

aktif yüzeyi yüksek olan (çok ince toz iriliğine sahip olma) kireç kullanılması ve sıcaklıkları düşük tutmak suretiyle verim artırılabilir.

Kuru desülfürizasyondaki işletme giderleri, başta atık gazdaki SO<sub>2</sub> yüküne göre değişken miktarda eklenen sorbent maddelerin bedeli olmak üzere, pompa ve kompresörlerin harcadığı bir miktar elektrik ve periyodik bakım gideri toplamından ibarettir. Sistemlerin tam otomasyonla, işçilik kullanılmadan çalıştırılması bu fiyatların içindedir. Çıkan katı atıkların başlıca bileşeni stabil bir madde olan alçıtaşı olduğundan bu yüzden bertaraf edilmesi kolaydır. Katı haldeki bu atık toksik bir bileşen de içermediği zaman yol yapımı malzemesi veya dolgu amaçlı kullanılabilir. Tüketilen kimyasal madde ülkemizde yaygın bulunan kireç bazlı bir madde olduğundan ve tüketim miktarı giderilecek olan SO<sub>2</sub> miktarına göre ve bir de giderme verimine göre değiştiğinden önemli bir maliyet unsuru sayılmaz (Doğu ve diğerleri).

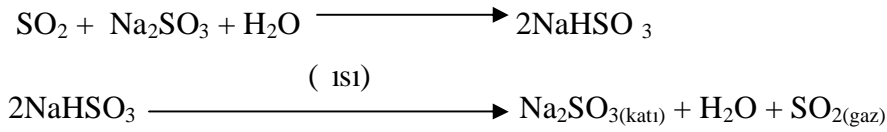
### 3.4. Değerlendirilebilen Ürünlerin Oluştığı Yöntemler

Atık gazların toprak alkali maddelerle yıkanarak cipsin üretildiği giderme yöntemleri % 90 pazar payına sahip olmalarna rağmen katı atık sorunu olmayan, SO<sub>2</sub> bakımından zengin gaz üreten veya sıvı SO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> üreten giderme tesisleri de kurulabilir. Alkali yıkama sistemlerinde atık gaz, sodyum bileşikleri, amonyak gazı ve amonyum iyonları içeren çözeltilerle de absorblanır. Bu yöntemle çalışan sistemler ekonomik nedenlerle rejenerasyon gerektiren ve dolayısıyla katı atık sorunu bulunmayan sistemlerdir. Bu sistemle SQ'nin yaklaşık % 90'ı giderilebilmekte, ticari nitelikte tesisler kurulabilmekte, işlem sonunda sodyum sülfat ve amonyum sülfat elde edilmekte, amonyum sülfat ise gübre olarak pazarlanabilmektedir.

Tek alkali yıkama yöntemi, baca gazındaki SO<sub>2</sub>'nin sodyum hidroksit, sodyum karbonat veya sodyum bikarbonat yardımıyla absorpsiyonu esasna dayanmaktadır. Kimyasal tepkime sonucunda SO<sub>2</sub> ortamda çözünmüş olarak bulunan sodyum sülfat ve sodyum bisülfat şekline dönüşmektedir. Çözelti içindeki sodyum sülfatın bir kısmı, baca gazındaki O<sub>2</sub> ile sodyum sülfat şekline dönüşmekte, çözeltideki sodyum sülfat ve sülfat tuzları, atık sıvı olarak uzaklaştırılmaktadır. Sodyum bazlı proses, kireç yıkama ve çift alkali prosesinden farklı olarak katı atık yaratmamakta, çözünür tuzları içeren sıvı atık, su arıtım teknikleri yardımıyla temizlenmektedir (Doğu ve diğerleri, 1991).

Giderme veriminin % 90 olduğu bu yöntemle SO<sub>2</sub> emisyonu 200 mg/m<sup>3</sup> düzeyine, ek bir absorpsiyon ünitesinin eklenmesiyle ise 100 mg/m<sup>3</sup> düzeyine düşmektedir. Dünya’da (büyük bir kısmı Japonya’da) bu yöntemle çalışan otuz kadar giderme tesisinin bulunduğu belirtilmektedir.

En gelişmiş sodyum bazlı tek alkali yıkayıcı sistem olarak bilinen Welman-Lord prosesinde, kapalı devreye sodyum beslemesi soda (Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>) eklenerek yapılırsa da asıl aktif madde Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>’tür. Desülfürizasyon ve rejenerasyon sırasında;



tepkimelerine göre gerçekleşir. Oluşan Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> reaktöre geri verilirken, % 90 SO<sub>2</sub> içeren gaz akımı da değerlendirilmek üzere başka bir tesise gönderilmekte, SO<sub>2</sub> işleme bölümünde amorf kükürt, sülfürik asit ve sıvı SO<sub>2</sub> üretilmektedir.

Walther yönteminde yakma tesisinden gelen gazlar, aynatesise girecek yakma havasının ön ısıtmasında değerlendirildikten sonra, öncelikle elektrostatik filtrelerde tozlardan arındırılır. Daha sonra 130 °C’den 70 °C’ye soğutulan bu gazın içerisinde bulunan 1500-2700 mg/m<sub>3</sub> SO<sub>2</sub>’in desülfürizasyon işlemi 400 mg/m<sub>3</sub> değerinin altına indirilmesi mümkün olmaktadır. Yıkama sırasında gazların üzerine amonyaklı su püskürtülerek amonyum tuzları (amonyum sülfid ve amonyum sülfat) elde edilmektedir. Amonyum sülfat, püskürtmeli kurutucuda suyundan ayrılıp toz ürün haline getirmekte ve gübre olarak pazarlanmaktadır. SO<sub>x</sub> ve NO<sub>x</sub>’in birlikte giderilebildiği bu prosesin en büyük bir avantaj atık sorununun bulunmayışı, dezavantajı ise yatırım ve işletme maliyetinin yüksek olmasıdır (Doğu ve diğerleri, 1991).

Sitrat yıkamasına dayanan yöntemde baca gazındaki SO<sub>2</sub>, sitrik asit ve sodyum tiyosülfat eklenerek elde edilen sodyum sitrat çözeltisi yardımıyla absorblanır. Yüksek oranda SO<sub>2</sub> içeren gazların en az % 80-90, hatta çoğunlukla % 99’dan daha yüksek verimlerle arıtılabilmesi nedeniyle bu desülfürizasyon yöntemi termik santral, petrol rafinerisi veya metalurji sanayi atk gazlarının arıtımında tercih edilmektedir. Proseste SO<sub>2</sub>’den saf kükürt elde edilmekte ve pazarlanabilmektedir. Kat atık sorunu yoktur. Kullanılan organik asit ise hem zehirsiz, hem de biyolojik ayrışabilir bir maddedir. Birim gaz hacmi başına yıkama sıvısı

ihtiyacı çok azdır. Bu da reaktör ve tank hacimleriyle, pompaj ve basınç kayıpları dolayısıyla enerji ihtiyacını azaltır, ancak sitrat prosesine girecek gazların içerisindeki tozların önceden tutulmuş olması gerekir.

Fiziksel yıkama yönteminde yıkama maddesi olarak 25 °C sıcaklıkta Tetraethyleneglykol-Dimethylether ( $\text{CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_4\text{OCH}_3$ ) kullanılmaktadır. Burada atık gaz, doğrudan su ile temas ettirilerek iki aşamalı soğutucularla oda sıcaklığına kadar soğutulur. Böylece iri tozlar ve halojenler giderilmiş olur. Atık su nötralize edilip, sedimentasyona tabi tutulduktan sonra, kanalizasyona verilebilir. Rejenerasyon kolonunun tepesinden alınan  $\text{SO}_2$ , kurutulup destile edildikten sonra saflaştırılarak sıvı  $\text{SO}_2$  şeklinde kullanılabilirdiği gibi geri kazanılan  $\text{SO}_2$ 'nin  $\text{H}_2\text{SO}_4$  üretiminde de kullanılabileceği belirtilmektedir (Doğu ve diğerleri, 1991).

### **3.5. Baca Gazı Proseslerinin Genel Değerlendirilmesi**

Yanma sırasında oluşan  $\text{SO}_2$ 'nin giderilmesi amacıyla önerilen ikiyüzü aşkın prosesten yirmi kadan endüstriyel uygulama alan bulmuştur. Bu prosesler, ya yaş ve kuru, ya da arıtıcı maddenin geri kazanıldığı ve kazanılmadığı sistemler olarak sınıflandırılabilirler. Bu makalede en çok endüstriyel uygulama potansiyeli yüksek olan prosesler teknik ve ekonomik açılarından değerlendirilmiş ve karşılaştırılmıştır. Desülfürizasyon proseslerinin seçiminde tesisin kapasitesi, yakıt türü, yakıt kükürt oranı, arıtıcı maddenin bulunabilmesi ve fiyat, yan ürünlerin cinsi, fiyatlar, Pazar durumu, atıkların depolanması ve çevre ilişkileri büyük önem taşımakta, proseslerin yatırım ve işletme maliyetleri farklılıklar göstermektedir (Doğu ve diğerleri, 1991).

### **3.6. Desülfürizasyon Proseslerinin Ekonomik ve Teknik Açıdan Karşılaştırılması**

Baca gazı desülfürizasyon proseslerinin teknolojik açıdan genel değerlendirmesi ve birbirine göre avantaj ve dezavantajlar bulunmaktadır. Bu proseslerde genel olarak yatırım maliyeti, elektrik buhar gereksinimi, aktif madde maliyeti gibi ekonomik faktörler ve prosesin karmaşıklığı, işletme problemleri, atık değerlendirilebilirliği ve atık problemleri gibi teknik faktörler göz önünde tutulmaktadır.

Bu prosesler içinden seçilen altı proses için ekonomik değerlendirmeler yapılmıştır.

Seçilen prosesler aşağıdadır :

1. Zorunlu oksidasyonlu jips veya çamur kıvımlı kireçtaşı prosesi (Bischoff Prosesi)
2. Püskürtmeli kurutma prosesi (kireçli)
3. Püskürtmeli kurutma prosesi (doğal sodalı)
4. Geri kazanmalı sodyum prosesi (Wellman-Lord proses)
5. Amonyum sülfat prosesi (Walther prosesi)
6. Kuru enjeksiyon prosesi

Toplam maliyetler dikkate alındığında Bischoff prosesinin, incelenen prosesler arasında en yüksek maliyeti, kuru püskürtme prosesinin ise en düşük maliyeti verdiği görülmektedir (Doğu ve diğerleri, 1991).

**EK , 1 :**

**BACA GAZI ARITIMINDA KİREÇ**

Kükürt dioksitin tutulması amacıyla önerilen prosesler arasında en geniş uygulama alanı bulmuş olanlar kireçtaşı ve kireci aktif madde olarak kullananlardır. Kireçtaşının ucuz ve dünyanın her bölgesinde bulunabilmesi nedeniyle bu prosesler önem kazanmıştır.

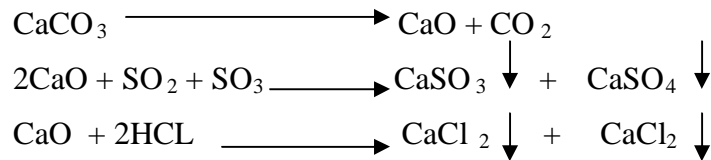
Çeşitli firmalar tarafından geliştirilen kireç-kireçtaşı proseslerini üç ana başlık altında toplamak mümkündür. Bunlardan birinci grup doğrudan kireçtaşının kullanıldığı proseslerdir. İkinci grup proseslerde ise yine kireçtaşı kullanılmakta fakat kireçtaşı prosesi sonucunda açığa çıkan çamurun çevreye atılmasının bir problem yarattığı dikkate alınarak ya absorpsiyon kulesine ya da absorpsiyon kulesi çıkışında bir tankta çözelti içine hava enjekte edilmekte ve böylece oksidasyonu sağlanarak kalsiyum sülfid yerine jips oluşumu sağlanmaktadır. Üçüncü grup proseslerde ise kireçtaşı yerine kireç kullanılmaktadır. Kireç çözeltisi kireçtaşına göre kükürt dioksit tutmada daha aktiftir. Sistemdeki erozyon kireçtaşına göre daha azdır (Doğu ve diğerleri, 1991).

## 1. Kuru Sistemler

### 1.a. Enjeksiyonlu Sistemler

Yine son yıllarda önem kazanan bir kuru sistem de yatırım maliyeti diğer proseslere göre çok düşük olan kuru enjeksiyondur. Baca gazı içine enjekte edilecek olan sodyum karbonat (trona veya nahcolite) 150 °C dolayında torba filtrelerde kükürt dioksiti büyük bir etkinlikle tutabilmektedir (Doğu ve diğerleri, 1991).

İnce öğütülmüş kireçtaşı, 900 °C'den yukarı sıcaklıklara sahip yanma kazana kömürle birlikte veya ayrı olarak püskürtülür. Sönmemiş kirece dönüşen kireçtaşı, kükürt oksitlerle ve hidrojen klorürle reaksiyona girerek kalsiyum sülfid/sülfat ve kalsiyum klorite döner.



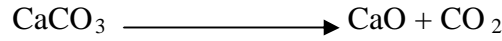
Toz halindeki yanma ürünleri (kül + CaO + CaSO<sub>3</sub> + CaSO<sub>4</sub> + CaCO<sub>3</sub> + CaCl<sub>2</sub>) daha sonra bielektrostatik filtre veya torbalı filtre aracılığı ile toplanır.

Proseste kireçtaşına alternatif olarak sönmüş kireç de kullanılır. Öğütülmüş kireçtaşının tane büyüklüğünün 10-20 *m* olmasına karşın daha reaktif olan sönmüş kirecin tane boyutu 2,5-4 *m* arasında değişmektedir. Bunun sonucu olarak da örneğin kireçtaşı 1200 °C’de kükürtün % 30-40 ’ını uzaklaştırırken sönmüş kireç % 50-80’ini bağlayabilmektedir. Başka bir deyişle aynı miktarda kükürdü desülfürize etmek için sönmüş kirecin iki katı kadar kireçtaşı kullanmak gerekmektedir. Bu durum ise daha pahalı olmasına rağmen küçük-orta boydaki kazanlarda desülfürizasyon amacıyla sönmüş kireç tercihihine neden olmaktadır (Curl, 1995).

### 1.b. Akışkan Yataklı Sistemler

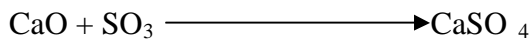
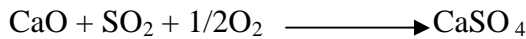
Akışkan yatakta yanma ortamında kireçtaşı 760 °C üzerinde kalsinasyon reaksiyonuna girer. Kalsinasyon reaksiyonu 815-1148°C arasında optimum değerlere ulaşır.

Kalsinasyon reaksiyonu;



şeklindeir. Bu reaksiyon sonucu ağığa çıkan CO<sub>2</sub>, kireçtaşı bünyesinde gözenek yapının artmasıyla sonuçlanır.

Gözeneklerden difüzlenen SO<sub>2</sub> veya SO<sub>3</sub> sülfonasyon reaksiyonuna girerek yatakta aşağıdaki reaksiyonlar çerçevesinde tutulur :

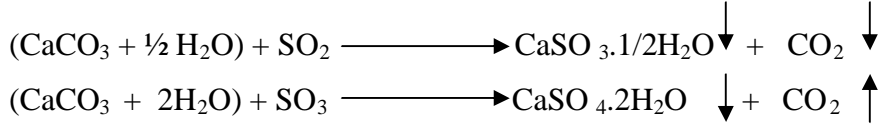


Akışkan yatakta kükürt tutulması için, kireçtaşı veya dolomit kullanılmasıının esas nedenleri kolay bulunurluğu ve düşük maliyetidir.

Kireçtaşı ve dolomitin kükürt tutma etkinliğini belirleyen parametreler; yatak sıcaklığı, kalsiyum/kükürt mol oranı, akışkanlaştırıcı gaz hızı, kireçtaşı veya dolomit tanecik büyüklüğüdür (Lokman, 1997).

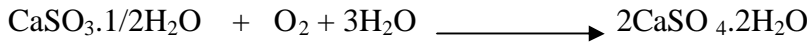
## 2.Yaş Sistemler

Suda çözünürlüğü az olan SO<sub>2</sub> kireçtaşı süspansiyonda hızla çözünür.



Kalsiyum sülfid-kalsiyum sülfat karışımı atığın ticari bir değeri yoktur ve kontrolsüz rekristalizasyon nedeniyle susuzlaştırılması çok zordur.

Yeni arıtma tesislerinde sisteme basınçlı hava ünitesi ilave edilerek kalsiyum sülfid oksitlenmekte ve kristaller kolayca susuzlaştırılabilen bir büyüklüğe dönüştürülebilmektedir. Proses sonunda ticari değeri olan alçı elde edilmektedir.



Kireçle çalışan arıtma sistemlerinin bir varyasyonu DRAVO Lime Co.'nin geliştirdiği kirece magnezyum katarak kükürt giderme randımanını artırma işlemidir. (Thiosorbic Proses)

Kireç içine bazı katkıları katarak kireç-sülfid reaksiyonlarını hızlandırmak, sistemde korozyonu önlemek gibi bazı yararları sağlanabilir.

Kireçle çalışan DeSO<sub>x</sub> sistemlerinin arıtma randımanları kireçtaşıyla çalışan sistemlere göre daha büyük olduğundan yüksek kükürlü ucuz kömür ve linyit yakabilirler. Bu ise kirece daha pahalı bir ürün olmasına rağmen ilk yatırım giderleri yüksek olan kireçtaşı sistemlere göre uzun vadede ekonomik bir üstünlük kazandırır. Ayrıca kireçli sistemlerin ilk yatırım giderleri daha düşüktür (Lokman, 1997).

Kireç ya da kireç taşı kullanılarak kükürt dioksit tutan ıslak proseslerde en önemli sorun proses sonunda çıkacak olan kalsiyum sülfid-sülfat çamurunun atılması, absorpsiyon kulesi ve diğer ünitelerde olabilecek kabuk oluşumu, tıkanma ve erozyon problemleridir.

Kömür yakan santrallerde yakılan kömürün özelliğine bağlı olarak uçucu kül içindeki kireç ve diğer alkalilerin miktarının yeterli olması durumunda kireçtaşı yerine uçucu kül çözeltisi ıslak sistemde kükürt dioksit tutmada kullanılabilir. Genellikle uçucu kül bu iş için yeterli olmadığından içine kireç katılması yoluna da gidilmektedir. Bu proseslerde de yine oluşan çamurun akıtılması ve sistemde tıkanma, erozyon problemleri mevcuttur. Uygulama alanı da uçucu külün miktar ve bileşimine bağlı olarak sınırlıdır (Doğu ve diğerleri, 1991).

### **Baca Gazı Arıtımında Kullanılan Kireç Taşının Teknik Özellikleri**

Baca gazı arıtımı için kullanılan kireçtaşı kalitesi yüksektir.

Saflık :  $\text{CaCO}_3$ , % 95-97

Reaktivite : Yüksek

İncelik : % 90 < 74  $\mu$  (ince tane yapısı reaksiyon yüzeyini genişletir).

Gözeneklilik : Yüksek (reaksiyon yüzeyini genişletir).

$\text{SiO}_2$  : Max % 1 (ekipmanlarda abraziviteyi azaltmak için)

Beyazlık : Alçı yapımı için önemli olup Fe ve C beyazlığı azaltır.

$\text{MgCO}_3$  : Max %2 (kireçtaşının reaktivitesini azaltır, alçı için istenmez).

Al + Florürler : Mümkün olduğunca az miktarda (kireçtaşı yüzeyine çöküp reaktiviteyi azaltır. (Lokman, 1997).

## SONUÇ

Bu çalışmada bu zararların olabildiğince minimuma indirilmesi için kullanılan metodlar, bu metodların değerlendirilmesi ve bu metodlarda kullanılan maddelerin incelenerek uygulanabilirliği üzerinde durulmuştur.

Bu araştırmada alınabilecek önlemler ele alınarak uygulanabilirliği açısından en kullanışlı olan desülfürizasyon metodları incelenmiştir.

## KAYNAKLAR

1. Müezzinoğlu A., “Hava Kirliliği ve Kontrolünün Esasları”, Ankara, 1996, s. 4-11
2. Önal G., Ateşok G., “Kömür Teknolojisi ve Kullanımı Semineri”, Cilt I,II, 1998.
3. “Kireç Katkılı Kömürler”, Kireç Üreticileri Birliği Yayını, 1992.
4. Doğu G., Varolan N., Uğurlu Ö., “Yanma ve Hava Kirliliği Kontrolü Birinci Ulusal” Sempozyumu, Gazi Üniversitesi, Ankara, 1991, s. 238-255
5. “2000’li Yıllara Doğru Linyit Sektörümüz” Sempozyumu, TMMOB Maden Mühendisleri Odası Yayını, Ankara, 1994.
6. Curl K., “Çevre Korunmasında Kireç”, 1995.
7. Dr. Levent Lokman, “Kireç”, 1997.
8. Bekir Zühtü UYSAL, “Akışkan Yataklı Yakma Sistemleri”, Ankara, 1989, s.100-117
9. Okutan, H., Kalafatoğlu E., Tırıs M., “Hava Kirliliği Kaynakları ve Kontrolü”, TÜBİTAK-Marmara Araştırma Merkezi Kimya Mühendisliği Araştırma Bölümü, Kocaeli, 1993, s. 52
10. Felsvang, K., “Flue, Gas Desulfurization by Spray Drier Absorption-A Flexible and Worldwide Application Technology”, NIRO Atomizer China Enviro 86, Pekin 1986.
11. Arın G., “Kükürtlü Bileşiklerin Antılma Yöntemleri”, Gazi Üniversitesi Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü, Ankara, 1991, s. 62-63