

## GİRİŞ

21. yüzyıla girişte fosil yakıtlar halen dünya çapında birçok ekonomik sektörde, özellikle elektrik üretiminde egemenliğini sürdürmektedir. Gelişmiş ve gelişmekte olan ülkelerdeki hızlı ekonomik büyüme enerji tüketiminde ve baca gazı emisyonlarının sebep olduğu hava kalitesindeki düşüşün artışına neden olmaktadır. Bu emisyonlar enerji dönüşüm proseslerinde ve enerji santrallerinde hava kalitesi ve çevre ile ilgili stratejilerin geliştirilmesini gerekli kılmaktadır.

Amerika'da yapılan ulusal bir çalışma elektrik üreten sanayinin sebep olduğu emisyonların diğer üretim endüstrilerinininkini geçeceğini öngörmektedir. 1997 itibariyle Amerika'da kömür kullanan termik santraller elektrik enerjisinin %50'sini üretmekteydi. Buna karşın sıvı yakıt kullanan santraller Amerika'nın elektrik enerjisi üretiminin %3'ten daha az bir kısmını karşılamakta ve ortalama olarak kömürle çalışanların yansı kadar bir alan işgal etmektedir. Kullanan sıvı yakıt çok miktarda safsızlık içermediği takdirde emisyonları kömüre oranla çok daha az olmaktadır[1].

Emisyonların maliyetleri konusunda yapılan çalışmalardan biri 1994 yılında EPA tarafından yürütülmüştür. Bu çalışmada SO<sub>2</sub> emisyonunun maliyeti 1500\$/ton olarak ön görülmektedir. Dünya Bankasının desteklediği bir başka çalışma ise 278-1422 \$/ ton aralığında bir maliyet tahmininde bulunmuştur. "Asit Yağmurlarının Azaltılmasının Maliyetleri ve Yararları" üzerine 1997'de yapılan bir araştırma SO<sub>2</sub> ve NO<sub>x</sub> emisyonlarının aralığını sırasıyla 197-377 \$/ton ve 229-438 \$/ton olarak vermektedir[1].

## 2. AZOT OKSİTLER

Bütün fosil yakıtların yakılması sonucunda azot oksitler (NO<sub>x</sub>) oluşmaktadır. Yanma ürünü olarak azot oksitlerin derişimi en yüksek bileşeni azotmonoksit (NO) ve azot dioksittir (NO<sub>2</sub>) [3]. NO ve NO<sub>2</sub> konsantrasyonu arasında bir denge mevcuttur; ortamı koşullarında NO direkt MVy<sup>6</sup> dönüşürken, 1000 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda denge NO tarafındadır[4]. Güç santrallerinin baca gazındaki azot oksitlerin yaklaşık %95'ini azotmonoksit (NO), %5'ini ise azot dioksit (NO<sub>2</sub>) oluşturmaktadır; azotmonoksit (NO), atmosferdeki oksijenle tepkimeye girerek azot dioksite (NO<sub>2</sub>) okside olmaktadır[3]. J;|f Fosil yakıtların yanmasında NO<sub>x</sub> oluşum mekanizması 3 grupta toplanabilir:

1. Termal NO<sub>x</sub> oluşumu
2. Yakıt kaynaklı NO<sub>x</sub> oluşumu
3. Ani NO<sub>x</sub> oluşumu

### 2.1. Termal NO<sub>x</sub> Oluşumu

Yüksek sıcaklıklarda, yanma havasında bulunan oksijen atomlarıyla moleküler azotun tepkimeye girmesiyle azot oksitlere dönüşümüdür. Termal azotmonoksit oluşumunda aktivasyon enerjisi çok önemli bir etkiye sahip olduğundan bu oluşum, sıcaklığa çok bağımlıdır ve yüksek alev sıcaklıklarında gerçekleşmektedir. Yakma sistemindeki yüksek sıcaklık ve yüksek oksijen derişimi, azotmonoksit oluşumunu teşvik ettiğinden dolayı; azot monoksit oluşumunu engellemek için bu iki değişkenden birinin veya her ikisinin aynı anda kontrol edilmesi gerekmektedir [5].

Termal NO<sub>x</sub> oluşumu Zeldovich tarafından 1,2,3 numaralı reaksiyonlarla tammlanmıştır[3]:  $N_2 + O \rightarrow NO + N$  (Reaksiyon 1)  $N + O_2 \rightarrow NO + O$  (Reaksiyon 2)  $N + OH \rightarrow NO + H$  (Reaksiyon 3)

Alev içerisinde O<sub>2</sub>'nin ayrışması ile serbest kalan oksijen atomları azot molekülleri ile zincirleme reaksiyona girer[6]. Zeldovich reaksiyon mekanizmasının hız ifadesi, yanma bölgesindeki stokiometrik orana; yakıt-hava oranına, alev sıcaklığına ve alev sıcaklığına maruz kalma süresine bağlıdır[7].

Sıcak alev bölgesinde maksimum termal NO<sub>x</sub> oluşumu; ortamda yakıtın az, oksijenin ise çok fazla miktarda olduğu koşullarda sağlanmaktadır. Yakıtça zengin/fakir bölgede stokiometrik oranların kontrolü, termal NO<sub>x</sub> oluşumunun azaltılmasında önemli bir parametredir[7].

Termal NO<sub>x</sub> oluşumu 1200°C'nin altında daha az olmakla beraber, 1400 °C ve üzeri sıcaklıklarda artmaktadır[8]. Burada esas; alev sıcaklığının, adyabatik alev sıcaklığının altına düşmesi ile termal NO<sub>x</sub> oluşumunun azaltılmasıdır[7]. Adyabatik alev sıcaklığı, bir yanma işlemi sonunda elde edilebilecek maksimum sıcaklıktır ve teorik hava miktarı ile tam yanmada adyabatik alev sıcaklığı maksimum olur[9].

Termal NO<sub>x</sub> oluşumunun en etkin şekilde azaltılması, yanma odası ve yakıcıdaki alev sıcaklığı ve stokiometrik oranların lokal olarak kontrol edilmesi ile mümkündür[7].

## 2.2. Yakıt Kaynaklı NO<sub>x</sub> Oluşumu

Yakıt kimyasal olarak bağlı azot bileşiklerinin oksidasyonu sonucu , yakıt kaynaklı azot monoksit oluşmaktadır. Yakıttaki azotlu organik bileşiklerin miktarının artmasıyla yakıt kaynaklı azotmonoksit oluşumu da artmaktadır[5].

Kömürün yanması sonucu oluşan azotmonoksitin yaklaşık %50-90'ı yakıt kaynaklıdır. Yakma havasında bulunan moleküler azot çok karardır ve bu molekölün bağ parçalama enerjisi 940 kJ/mol'dür. Yakıt içerisindeki azot için ise bağ parçalama enerjisi 250-627 kJ/mol arasında değişmektedir. Yakıtı bağli azotun aktivasyon enerjisi moleküler azota göre oldukça düşük olduğu için oksijenle, sıcaklığa bağli olmaksızın hızla birleşebilmektedir[3].

Şekil 1'de yakıt olarak fuel oil veya kömür seçilmesi durumunda, yakıtın içerdğı azot miktarına göre oluşan termal ve yakıt kaynaklı NO<sub>x</sub> miktarları gösterilmektedir[7].

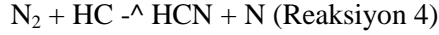
Yakıt kaynaklı NO<sub>x</sub> oluşumu, yakıtın karakteristiğı dışında stokiometrik orana **da** bağlidir[7]. Yakıt kaynaklı azot oksit oluşumunda yakıt/hava oran çok önemli bir parametredir. Oranın düşük olduğu stokiometrik şartlarda yüksek miktarda; zengin alev şartlarında ise düşük miktarda azotmonoksit oluşmaktadır [7].

Yakma ünitesinde alev önünde oluşan azotlu bileşikler kararsız halde bulunduklarından. "yakıtça zengin" koşullarda nitrojen oluşurken, bol hava koşullarında NO'a okside olabilmektedir. Şekil 2'de bu durumun önlenmesi için geliştirilmiş bir yakma sistemi gösterilmektedir.

## 2.3. Ani NO<sub>x</sub> Oluşumu

Yakma havasındaki moleküler azotun, serbest hidrokarbon radikalleriyle tepkimeye girmesi

sonucu azotmonoksit oluşmaktadır (prompt NO). Bu oluşum 4 numaralı reaksiyonla gösterilmektedir.



Reaksiyon 4 ile oluşan HCN, serbest OH radikaliyle birleşerek CN'ye; CN ise daha sonraki kademelerde azotmonoksit oksitlenmektedir[3].

Ani NOx oluşumuna sıcaklığın etkisi zayıftır ancak oksijen fazlasının bulunduğu zengin yanma koşulları azotoksit oluşumunu teşvik etmektedir [4].

#### **2.4. Azot Oksitlerin Etkileri**

Fosil yakıtların yanmasıyla azot oksitler (NOx) oluşmaktadır; azot monoksit(NO) oksitlenmesiyle oluşan azot dioksit(NO2), görünür ışığı absorbladığı için kırmızı-turuncu renktedir ve fotokimyasal sis gibi ikincil hava kirleticilerin oluşumunda Önemli rol oynamaktadır. Ayrıca azotmonoksit kandaki hemoglobinle birleşerek kanın oksijen taşıma kapasitesini azaltmaktadır. Azotdioksit ise solunum sistemini tahriş ederek akciğer dokularının kılınlaşmasına neden olmaktadır[5]. NOx bileşiklerinin çevreye ve insan sağlığına yarattığı olumsuz etkiler düşünülerek, NOx emisyonlarının azaltılması amacıyla birçok yöntem geliştirilmiştir.

#### **2.5. Baca Gazı NOx İçeriğinin Azaltılması**

##### **2.5.1 Yanma Öncesi Kontrol**

Yakıtın azot içeriğinin düşürülmesi işlemidir. Sadece NOx kontrolü için yakıtın içerdiği azot miktarının azaltılması, NOx oluşumunun genellikle sıcaklığa bağlı olduğu da düşünülerek ekonomik bir yol değildir. Bu nedenle yakma öncesi kontrol tekniklerinden ziyade yakmanın iyileştirilmesi teknikleri üzerinde durulmaktadır [6].

##### **2.5.2. Yanmanın iyileştirilmesi**

###### **2.5.2.1. Düşük NOx sağlayan yakma sistemleri**

Düşük NOx yakma sistemleri, yakıt/hava oranını kontrol ederek kademeli yanmanın sağlanması prensibine dayanmaktadır. Düşük alev sıcaklığı ve yanmanın belli bölümlerinse oksijen konsantrasyonunun azaltılması, düşük NOx oranını sağlamaktadır [8]. Düşük NOx çıktısı sağlayan yakma sistemlerinde kademeli yanma gerçekleştirilmektedir ve yakıt/ hava karışımının kontrol edilebilmesi için sistemde kanallar bulunmaktadır[6]. Yakıt/hava oranının ayarlanması ile öncelikli olarak yakıt kaynaklı NOx oluşumunun minimize edilmesi amaçlanmaktadır; yakma sistemi dizaynı ile "yakıtça zengin bölgeler" oluşturulmaktadır ki bu bölgelerde yakıtta bulunan azot, NOx oluşturmak yerine direkt nitrojen gazına dönüşmektedir[11]. Daha yüksek C>2 konsantrasyonuna sahip alevden daha uzak bölgelerde, NOx oranı daha yüksektir[12]. Düşük Nox sağlayan yakma sistemi Şekil 3'de gösterilmektedir

Geliştirilmiş düşük NOx sağlayan köşeli yakma sisteminin kullanımının, NOx oluşum miktarının azaltılması yönünde sağladığı avantaj Şekil 2.4'te gösterilmektedir[12].

###### **2.5.2.2. Overfire Air**

Bu yöntem; yanma için gereken havanın yaklaşık %20'sinin asıl yanma kutucuğundan hareket ettirilmesi esasına dayanmaktadır[11]. Böylece ana yakma sisteminde, yanma stokiometrik oranlarla gerçekleştirildiğinden NO<sub>x</sub> oluşumu azalmaktadır[8]. Hava, daha sonra sistemde bulunan kanallarla yanma odasına gönderilir ve yanma tamamlanır[12]. OFA sistemi, düşük NO<sub>x</sub> sağlayan yakma sistemlerine uygulanmasıyla performans artmaktadır. Över fire air sistemi Şekil 2.5'te gösterilmektedir[10].

500 MW kapasitesindeki bir köşeli yakma sisteminde över fire air miktarının NO<sub>x</sub> emisyonunun azaltılmasına etkisi Şekil 2.6'da gösterilmektedir[12].

### 2.5.2.3 Yeniden yanma

NO<sub>x</sub> miktarının azaltılması için kullanılan bir diğer sistem olan yeniden yanma yönteminde, havanın ve yakıtın kademeli olarak kullanılması etkin rol oynamaktadır. Yeniden yanma sistemi Şekil 2.7'de gösterilmektedir.

Bu sistemde yakıtın bir kısmı (10-30%), ayrı bir yeniden yanma bölgesine beslenmektedir ve NO<sub>x</sub> oluşumunun azaltılmasına katkıda bulunmaktadır. Şekilde gösterilen ana yanma bölgesinde yanma normal hava/yakıt oranlarıyla gerçekleştirilmektedir. Yeniden yanma ünitesinde, sisteme yakıt eklenir ve "yakıtça zengin" koşullarda yanma sağlanarak daha az NO<sub>x</sub> oluşumu sağlanmaktadır. Son bölgede ise OFA sistemiyle hava eklenerek yanmanın tamamlanması sağlanmaktadır. Bu yöntem, özellikle doğal gaz kullanan tesislerde NO<sub>x</sub> emisyonlarının azaltılmasında ideal sonuçlar vermektedir. [8,11]

### 2.5.2.4. Kirli gaz sirkülasyonu (FGR)

Bacadan çıkan ve daha düşük sıcaklıkta olan yanmış gazın, yanma havasıyla karıştırılması ile alev sıcaklığı düşer, ortamdaki oksijen miktarı azalmış olur ve böylece termal NO<sub>x</sub> oluşumu azaltılmaktadır. Alevin kararlılığı ve net ısı verimindeki düşüş sirkülasyon oranını sınırlamakadardır[6]. Sirkülasyon oranının yaklaşık olarak %20 olması uygun sonuçlar vermektedir[14]. Bu yöntem gaz ve sıvı yakıtlar için daha etkili sonuçlar vermektedir[8]. Kirli gaz sirkülasyonu yönteminin NO<sub>x</sub> oluşumuna etkisi Şekil 2.8'de gösterilmektedir[12].

Bu yöntemin uygulanabilmesi için; gaz geri dönüşümünün sağlandığı daha büyük bir yakma sistemi gereksinimi ve sirkülasyon fanı kullanma zorunluluğu sistemin maliyetini arttırmaktadır[ 14].

### 2.5.2.5. Operasyon Modifikasyonları

Yakma sistemindeki çeşitli parametrelerin değiştirilmesi ile daha düşük NO<sub>x</sub> emisyonları elde edilmesidir. Birden çok yakıcın ünitelerde, bazı yakıcıların zaman zaman servis dışı bırakılması (*BOOS: Burners-out-of-service*) uygulanan yöntemler arasındadır. Bu yöntemde servis dışı yakıcılara, yakıt beslemesi durdurulur; ancak hava beslemesi devam ettirilerek, bu bölümlerin soğutma amaçlı yada havanın kademeli olarak beslemesinde kullanımı sağlanmakta ve NO<sub>x</sub> emisyonu kontrol altında tutulmaktadır. Düşük fazla hava miktarı (*LEA: Low excess air*) uygulamasıyla da iyi yanmanın sağlanacağı operasyon koşullarına göre hava miktarı belirlenmektedir. Yakıtça zengin/fakir yakma tekniğinde de (*RLB: Rich/lean burn*), bazı yakma sistemlerine daha fazla yakıt gönderilerek kademeli yanma gerçekleştirilmekte ve toplam NO<sub>x</sub> miktarı azaltılmaktadır [8,11].

### 2.5.3. Kullanılan Yöntemlerin Verimliliği

NO<sub>x</sub> oluşumunun azaltılması için uygulanan düşük~NO<sub>x</sub>-yakıcı dizaynı, operasyon modifikasyonları gibi yöntemlerin, NO<sub>x</sub> emisyonunu azaltma potansiyelleri Şekil 2.9'da gösterilmektedir[8].

NO<sub>x</sub> emisyonlarının azaltılması amacıyla; yanma sisteminin kontrolünün, farklı yakıt türleri için elektrik üretimine getirdiği ek maliyet ve ilk yatırım maliyeti Tablo 2. 1 'de gösterilmektedir[ 15].

Tablo 2-1 Yanmanın Kontrolü Maliyetleri

YANMANIN KONTROLÜ	Petrol	İthal Kömür	Kömür	Doğal gaz
İLK YATIRIM (0.001 \$/Kwh)	0.11	0.11	0.11	0.11

### 2.6. Yanma Sonrası Kontrol Teknikleri

NO<sub>x</sub>'lerin indirgenmesi için yanmadaki oluşumdan sonra uygulanabilecek çeşitli yöntemler vardır.

Bunlar ekonomi yönünden yanmanın iyileştirilmesi prosesleri ile karşılaştırıldığında ilk yatırım maliyetlerinin yüksek olması ve yüksek işletme giderleri nedeni ile ekonomik değildirler. Fakat pek çok ülkede, yönetmeliklerdeki değerlere ulaşabilme açısından bu yöntemler uygulanmaktadır.

Termik santrallerde oluşan NO<sub>x</sub> emisyonlarının yanma sonrası kontrol teknikleri üç başlık altında incelenebilir. Bunlar;

- Seçici Katalitik İndirgeme (SCR)
- Seçici Katalitik Olmayan İndirgeme (SNCR)
- Kibrit Prosesler (SCR/SNCR)

#### 2.6.1. Seçici Katalitik İndirgeme (SCR)

SCR teknolojisi 1970'lerin sonlarında Japonya'da geliştirilmiştir ve günümüzde en etkili NO<sub>x</sub> indirgeme yöntemi olarak kabul edilmektedir. Nox emisyonlarını % 80-90 oranında azaltmaktadır. [27]

SCR prosesinin çalışma prensibi şu şekilde özetlenebilir:

- SCR katalizör yatağı işletme sıcaklığına kadar (300-400 C) ısıtılır. Gaz veya sıvı amonyak baca gazı akımına enjekte edilir. Amonyak katalizör yüzeyinde absorbe edilir.

- Amonyak SCR katalizör yüzeyinde oksijenli ortamda Nox ile reaksiyona girer ve

sonuçta su ve elementer azot oluşur. [24] Başlıca reaksiyonlar:  $4NO + 4NH_3 + O_2 \rightarrow 4N_2 + 6H_2O$

$2NO_2 + 4NH_3 + O_2 \rightarrow 3N_2 + 6H_2O$

Katalizörler SCR prosesinin en önemli elemanlarıdır. Tipik katalizörler titanyum dioksit (TiO<sub>2</sub>),

vanadyum pentaoksit (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) ve tungsten trioksittir (WO<sub>3</sub>). Tungsten trioksit termal ve mekanik

kararlılık sağlar. Titanyum dioksit işletme sıcaklıklarına en iyi uyum sağlayan katalizördür. Vanadyum

pentaoksit yüksek aktivite ve seçiciliğe sahiptir, çok iyi reaksiyona girmekte ve işletme ömrü uzun olmaktadır.

Katalizörün kirli gazda bulunan toz partikülleri ile tıkanması ve aşınması nedeniyle arıtma verimi düşmektedir. Bu yüzden katalizör tasarımımda tıkanmaya, aşınmaya ve aşın basınç düşüşlerine karşı gerekli önlemler alınmalıdır. Katalizörler granül biçiminde tanelerden oluşmakta, sabit ve hareketli bloklar biçiminde düzenlenmektedir. Balpeteği tipi katalizörlerin üretilmesiyle kirlilik sorunu minimize edilmiştir.

Katalizörle ilgili karşılaşılan problemlerden biri de katalizör zehirlenmesidir. Katalizör Nox'ın indirgenme reaksiyonunu hızlandırırken SO<sub>2</sub>'nin SO<sub>3</sub>'e oksidasyonunu da hızlandırmaktadır ve bunun sonucunda da katalizörün arıtma verimi düşmektedir. [29]

SCR sürecinin etkinliği şunlara bağlıdır:

katalizör tipi

katalizörün kirli gazla temas eden yüzey alanı

gazın reaktör içinde kalma süresi

enjekte edilen amonyak miktarı

amonyakla gazın karışma derecesi ve etkinliği

yakıtın kükürt içeriği - kirli gazda bulunan tozun miktarı. [27]

Nox giderme prosesi stokiometrik oranlarda NO ve NH<sub>3</sub> ile yürütüldüğünden NH<sub>3</sub> fazlası SCR etkinliğini artırmakla birlikte yüksek enjeksiyon oranı NH<sub>3</sub>'ün istenmeyen şekilde atmosfere kaçmasına sebep olabilir. Ayrıca SO<sub>2</sub> oksidasyonu ile oluşan SO<sub>3</sub>, amonyağın fazla kısmı ile amonyum sülfatlar oluşturur. Amonyum bisülfat (NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub>), yapışkan bir maddedir ve hem katalizör üzerinde, hem de sonraki proseslerde birikmelere yol açar. Bu nedenlerden ötürü, amonyak fazlalığının kabul edilen oranlar içinde tutulması gerekmektedir.[30]

#### **2.6.1.1 Katalitik Reaktörün Yerleşimi**

SCR proseslerinde katalitik reaktörün yerleşimi oldukça önemlidir ve çeşitli konfigürasyonlar mevcuttur. Bunlardan en yaygın kullanıma sahip iki uygulama şunlardır:

- Yüksek Toz Konfigürasyonu
- Düşük Toz Konfigürasyonu

Yüksek toz konfigürasyonunda reaktör kazan ve hava ön ısıtıcısı arasına yerleştirilir. Böylece uygun sıcaklık aralığı sağlanmış olur. Ancak bu yerleşimde yüksek toz nedeniyle katalizör çabuk kirlenir.

Düşük toz konfigürasyonunda reaktör desülfirizasyon ünitesinden sonra konur. Bu durumda baca gazının katalizör üzerindeki kirlenici etkileri minimize edilmiş olur. Ancak sıcaklık düşük olduğundan gaz-gaz ısı değiştiricisi gerekir ve bu da maliyeti arttırır. [28]

#### **2.6.2. Seçici Katalitik Olmayan İndirgeme (SNCR)**

SNCR teknolojisi düşük yatırım ve işletme maliyeti olan uygulaması basit proseslerdir Tüm yakıtlar için kullanılabilir ve % 50 Nox giderimi sağlar. SNCR' de iki proses vardır Bunlar:

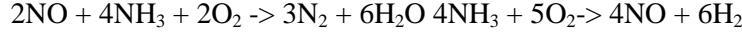
Exxon tarafından geliştirilen DeNOx prosesi

EPRİ tarafından geliştirilen NOxOUT prosesi

### 2.6.2.1 DeNOx Prosesi

Bu yöntem gaz fazda homojen reaksiyona dayanır. Sıcak kirli gaza amonyak enjekte edilir. Amonyak enjeksiyon yöntemi sıcaklığa karşı duyarlıdır. İndirgeme sıcaklıkları 850-1200 C arasındadır.

Reaksiyonlar:



### 2.6.2.2. NOxOUT Prosesi

Bu proste DeNOx prosesinden farklı olarak amonyak yerine üre kullanılır. Üre için spesifik sıcaklık aralığı 982-1149 C'dir. Reaksiyon mekanizması ürenin  $[\text{C}(\text{NH}_2)_2\text{O}]$  bozunmasını içerir. Bozunma ürünleri  $\text{NH}_3$  grupları içerir. Ayrıca ürenin bozunması sonucu CCVde açığa çıkar.[30]

Üre enjeksiyonunun yatırım maliyeti amonyağa oranla daha düşüktür, çünkü üre sıvı formda enjekte edilir. Ancak üre amonyaktan daha pahalı bir maddedir.

Amonyak NO, oranı SNCR prosesi için de önemli bir parametredir. Amonyak fazla olması amonyum sülfatların oluşumuna neden olur. SNCR prosesinde kaçan amonyak miktarı SCR prosesine göre daha fazladır. SNCR prosesinin en büyük avantajı katalizör ve özel reaktöre ihtiyaç duyulmamasıdır, böylece daha az bir alan kaplar. SNCR prosesi yakma modifikasyon 1 an ile kombine edildiğinde verimi yükselmekte ve maliyeti düşmektedir.[24]

### 2.6.3. Hibrit Prosesler

Birçok uygulamada SCR ve SNCR proseslerinin tek başına kullanılması uygun olmayabilir. Bir SCR prosesinin yatırım maliyeti oldukça yüksektir ve proses için yeterli büyüklükte alan olmayabilir veya bir SNCR prosesi yalnızca modifikasyonları ile kombine edilse bile istenen seviyede Nox gideremeyebilir. Bu amaçla hibrit prosesler geliştirilmiştir. Hibrit indirgeme seviyelerine ulaşılabilir.

Hibrit bir sistemde öncelikle amonyak ve üre SNCR prosesinde olduğu gibi enjekte edilir ve % 50 NOx giderimi sağlanır. SNCR prosesinden kaçan amonyak SCR prosesine taşınır, kullanılır. Ancak NOx'in % 50'si giderildiği için kullanılan katalizör miktarı, burumla bağlantılı olarak da reaktör büyüklüğü daha azdır. SCR/SNCR hibrit sistemlerinde % 90 NOx giderimi sağlanabilir ve yatırım maliyeti bir SCR sisteminin yaklaşık yansı kadardır. [25]

## 3. SOx KONTROLÜ

Elektrik güç santrallerinden kaynaklanan emisyonların kontrol alınması ihtiyacı SOx Kontrol Teknolojilerindeki gelişmeleri beraberinde getirmiştir. Bu teknolojilere baca gazı desülfürizasyonu (FGD) denilmektedir. 1990 yılında Amerika Birleşik Devletlerindeki elektrik üreten sanayinin üretim kapasitesi 731 GW idi. Bunun %44'ü ise kömür ile çalışan termik santrallerden elde edilmekteydi. Temel yük kömürle sağlandığından aslında üretim kapasitesinin %56'sını sağlamaktaydı [16].

Baca gazındaki kükürt dioksit'i uzaklaştırmak amacıyla uygulanmakta olan prosesler genel olarak ıslak ve kuru olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır. Islak proseslerde; baca gazı sorbent içeren sulu çözeltiler

ile temas ettirilerek, kimyasal absorpsiyon yoluyla kükürt dioksit giderimi sağlanmakta ve temizlenmiş baca gazı su buharı ile doymuş olarak sistemden çıkmaktadır. Kuru proseslerde ise, kükürt dioksit giderilmesi gaz-katı sorbent teması ile sağlanmaktadır.[17]

### 3.1, Islak Prosesler

Başlıca ıslak kükürt proseleri ve bunlarla ilgili iki uygulama ıslak kükürt dioksit giderme proseleri bölümünde verilmektedir.

#### 3.1.1 Kalsiyum İçeren Bileşiklerin (Kireç, Kireçtaşı) Kullanıldığı Prosesler

Kireçtaşının ucuz ve kolay bulunabilen bir madde olmasıyla bu prosesler kazanmıştır. Kükürtdioksit su tarafından absorplanarak  $\text{HSO}_3^-$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$  ve  $\text{SO}_4^{2-}$  iyonları oluşmakta, ardından bu iyonların kireçtaşı ile tepkimesi sonucunda ise kalsiyum sülfid ve kalsiyum sülfat meydana gelmektedir.

Bu yöntemin verimli olabilmesi için çözeltinin pH aralığının 4-7 olması gerektiği, bu aralığın altında çözeltinin kükürt dioksit tutma veriminin düştüğü, üzerinde ise S(V) oluşumunun arttığı belirtilmektedir. [17] Oluşan çamur şeklindeki ürünün atılması çevre sorunları yarattığı için, absorpsiyon kulesine veya absorpsiyon kulesi çıkışında bulunan tanktaki çözelti içine hava enjekte edilerek, kalsiyum sülfid'in jips'e (alçıtaşı) dönüşmesi sağlanmaktadır Jips, hafif inşaat malzemesi yapımında ve dolgu malzemesi olarak değerlendirilebilmektedir.

Kireç çözeltisi kireçtaşının kine oranla daha aktiftir ve sistemde daha az korozyona neden olmaktadır. Ancak kireç, kireçtaşının kalsinasyonu ile elde edildiğinden kireçtaşı oranla daha pahalı bir sorbenttir. Kireç ve kireçtaşı çözeltilerinin kullanıldığı bu proseslerde, absorbere 368 K'de giren baca gazı, sistemden 323 K'de ve su buharı ile doymuş olarak çıkmaktadır. Genel olarak Ca/S oranının yaklaşık 1.05 olduğu durumda, baca gazının içerdiği kükürt dioksit'in % 95'den fazlası giderilebilmektedir.[17] Yapılan yeni çalışmalar ile kömürün gazlaştırılmasıyla kombine olarak çalışan güç üreten sistemlerden 1200K ve üstü gazlaştırma sıcaklıklarında  $\text{E}^{\wedge}\text{S}$  ve  $\text{CO}_2$  giderebilecek sorbentler geliştirilmektedir. Önerilen sorbentler arasında kireçtaşı düşük maliyeti ve kolay bulunabilirliği bakımından diğerlerine göre birçok avantaja sahiptir. Bunlara ek olarak kireçtaşının oksitlenme ürünü olan CaO teorik olarak 1070-1570 K'de 20 atm hava ve subuham ile gazlaştırılan kömürden açığa çıkan baca gazındaki kükürtlü bileşenlerin %95 kadarını giderebilmektedir. Buna karşın kireç yumuşak ve kırılğan bir yapıya sahip olup, oluşan CaS kolaylıkla rejenere edilememektedir. Genel olarak kireç tek kullanımlık bir malzeme olarak görülmektedir. CaS içeren maddeler yavaş yavaş çevre koşullarındaki nem ve  $\text{CO}_2$  ile tepkime vererek  $\text{CaCO}_3$  meydana getirdiklerinden atık alanlarına doğrudan bırakılamamaktadır.

Bu sorunlar sorbetin geri kazanımının CaS'in CaO'ya yükseltgenip indirgendiği yeni bir proses ile çözülmektedir. Proses SCV'nin daha sonra sülfürik asit veya elemental sülfüre dönüştürülen bir yan ürün olarak oluşacak şekilde tasarlanmıştır. Kirecin zayıf fiziksel özellikleri daha sağlam bir malzeme ile kompozit oluşturularak giderilmektedir. Yeni kompozit malzeme kirecin kimyasal reaktivitesine ve ikinci malzemenin fiziksel dayanıklılığına sahiptir. Bu çalışmanın sonucu kireçtaşı ile hidrolik



çimentodan meydana gelen kompozit malzemenin yüksek sıcaklıkta K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gidermede uygun bir sorbent olacağını göstermektedir[ 18].

### **3.1.2. Magnezyum İçeren Bileşiklerin (Magnezyum Oksit, Magnezyum Karbonat) Kullanıldığı Prosesler**

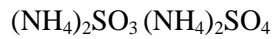
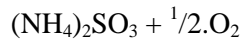
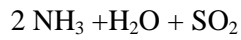
Magnezyum oksit ve magnezyum karbonat içeren sulu çözeltiler kullanılarak, baca gazı içerisindeki kükürt dioksit'in MgSO<sub>3</sub> veya MgSO<sub>4</sub> tuzları şeklinde tutulduğu prosesler bu gruba girmektedir. Bu prosesleri kalsiyum içeren bileşiklerinin kullanıldığı proseslerden ayıran en önemli Özellik, oluşan MgSO<sub>3</sub> ve MgSO<sub>4</sub> tuzlarının rejenere edilebilmesi ve bu nedenle de prosesin daha ekonomik olmasıdır. MgSO<sub>3</sub> ve MgSO<sub>4</sub> tuzlarının kalsine edilmesi şeklinde gerçekleştirilen rejenerasyon sırasında % 10-15 kükürt dioksit içeren bir gaz akımı elde edilebilmekte ve bu gaz akımının sülfürik asit üretimi amaçlı kullanımı uygun olmaktadır. Ancak, rejenerasyon için fazla miktarda enerji gereksinimi söz konusudur; ayrıca, işlem sırasında soğuyan gazların bacadan kolaylıkla atılabilmesi amacıyla yeniden ısıtılması için de enerji tüketilmektedir.[17]

### **3.1.3. İkili Alkali (Sodyum Karbonat-Kireç, Amonyak-Kireç) Prosesleri**

Sodyum hidroksit veya sodyum karbonat çözeltilerinin kükürt dioksit tutma aktivitesinin kireç çözeltilisine oranla çok daha fazladır. Absorpsiyon kulesi içinde herhangi bir kabuk oluşumu ve tıkanmanın gerçekleşmez. Ab sorpsiyon kulesinde oluşan sodyum sülfid, sülfat

### **3.1.4. Amonyakın Kullanıldığı Prosesler**

Yakma havasının ömsütülmesi amacıyla kullanılan baca gazı, elektrostatik toz tutuculardan geçirilip tozlarından arındırılır ve 343 K'e soğutulur. Soğuk gaz üzerine amonyaklı su püskürtülerek kükürt dioksit amonyum tuzları (amonyum sülfid ve amonyum sülfat) şeklinde gaz karışımından sıyrılmaktadır.



Oluşan amonyum sülfat tuzu, suyu püskürtmeli kurutucuda uzaklaştırıldıktan sonra toz halde gübre olarak pazarlanmaktadır. Proses verimi %90'ın üzerinde kükürt dioksit gideriminin sağlar ancak dezavantajı yatırım maliyeti yüksektir[17].

### **3.1.5. Sodyum Bileşiklerinin (Sodyum Hidroksit, Sodyum Karbonat Vb.) Kullanıldığı Prosesler**

Tek alkali ile sıyırma esasına dayanan bu proseste baca gazındaki kükürt dioksit, sodyum karbonat veya sodyum bikarbonat'ın sulu çözeltileri tarafından absorplanmaktadır. Baca gazındaki kükürt dioksit, kimyasal absorpsiyon sonucunda sodyum sülfid ve sodyum bisülfid'e dönüşmektedir. Oluşan sodyum sülfid'in bir kısmı, baca gazındaki oksijen ile oksitlenerek sodyum sülfat'a dönüşmekte ve sülfid ile sülfat tuzlarını içeren çözelti atık sıvı olarak sistemden uzaklaştırılmaktadır. Sodyum'a dayalı bu proseste, kireç ve kireçtaşı kullanılan tek ve ikili alkali proseslerinde olduğu gibi katı atık oluşmamakta, çözünmüş sodyum tuzlarını içeren sıvı atık, su arıtım teknikleri uygulanarak temizlenebilmektedir. Bu prosesin kükürt giderme verimi %90'ın üzerindedir[17].

Islak prosesler her ne kadar yüksek verimlerle  $SO_2$ 'yi giderse de  $NO_x$ 'ler için geçerli değildir. Bunun sebebi baca gazındaki  $NO_x$  'lerin %90'ını teşkil eden NO'nun suda çok az çözünür olmasıdır. Sanayide  $SO_2$  gideriminde ıslak prosesler büyük bir paya sahip olduğundan sistemde küçük bir değişiklikle  $SO_2/NO_x$ 'in birlikte giderimi sağlayabilecek ve düşük maliyet ile çalıştırılabilecek bir yöntem gerekmektedir.  $NO_x$  suda çözünmeyen  $NO_2$ 'ye dönüştüren  $NaClO_2$  sorbent olarak bu soruna en iyi çözümdür. Oksidasyon tepkimesi asidik koşullarda gerçekleşmekte ve maksimum  $SO_2$  ve  $NO_x$  giderilme verimleri sırasıyla %88-100 ve %36-72 aralıklarında elde edilmektedir [19]. Oksidasyon tepkimesi asidik koşullarda gerçekleşmekte ve maksimum  $SO_2$  ve  $NO_x$  giderilme verimleri sırasıyla %88-100 ve %36-72 aralıklarında elde edilmektedir [19],

### **3.1.6. Organik Maddelerin Kullanıldığı Prosesler**

Organik madde seçilirken ilk olarak göz önüne alınacak nokta kullanılan organik maddelerin insan ve çevre sağlığına zarar vermemesidir. Sorbent olarak genelde sitrik asit, kisilidin, toluidin, dimetil anilin, glikolik asit, ve etilendiamin kullanılır. Bu prosesler rejenerasyon içerir ve yüksek oranda kükürt dioksit içeren gazlar, %95'den daha yüksek verimlerle antılabilmektedir. Absorblanan kükürt dioksit'den saf kükürt elde edilmekte ve pazarlanabilmektedir. Katı atık sorunu olmadığı gibi sorbent olarak kullanılan organik asit hem zehirli değildir, hem de biyolojik yolla ayrışabilen bir maddedir [17].

### **3.1.7. Deniz Suyunun Kullanıldığı Prosesler**

Prosesin temel prensibi, deniz suyunun sahip olduğu doğal alkaliliğin kükürt dioksit'i nötralize etmesidir. Deniz suyunun genelde pH'ı 8.0-8.3, alkaliliği ise 2.2-2.4 milieq./l aralığındadır ancak tek başına kükürt dioksit gidermek için kullanılmak istenirse, çok büyük hacimde su kullanımı gerektirmektedir. Alkaliliği artırmak için sisteme kireç veya kireçtaşı ilavesi yapılır. Bu prosesin en büyük üstünlüğü, atık sorununun olmamasıdır. Oluşan atık çözelti, canlılar ve bitkiler için zararlı madde içermediği için tekrar denize verilebilmekte, bir kısmı ise sisteme geri beslenebilmektedir. Alkaliliği artırmak için sisteme ilave edilen kireç veya kireçtaşı, atık çözeltinin rejenere olmasını da sağlamaktadır. Bu proses ile %96'nın üzerinde kükürt dioksit giderimi elde edilmektedir [17].

### **3.1.8. Klasik Islak FGD Teknolojileri**

Klasik ıslak FGD prosesleri yüksek kükürt içerikli kömürlerin yakılması ile açığa çıkan  $SO_2$ 'nin %90 civarında gidermek üzere tasarlanmaktadır.

Bu proseslerde sorbent olarak genelde kireç taşı kullanılır. Toz tutucudan gelen baca gazı absorpsiyonun gerçekleştiği reaktöre beslenir. FGD sistemindeki basınç düşüşünü yenmek için gerekli enerji bir fan tarafından sağlanır. Kireç taşı ya kuru katı ya da bulamaç olarak sisteme beslenir. Absorpsiyonun meydana geldiği reaktörde  $SO_2$  kireçtaşı ile reaksiyona girerek kalsiyum sülfat meydana getirir. Oluşan sülfat ayrı bir reaksiyon tankında kalsiyum sülfata oksitlenir. Bulamaçla teması gelen baca gazı daha sonra bulanıklık gidericilerden geçerek beraberinde sürüklediği bulamaç damlacıklarından ayrılır. Kalsiyum sülfat kristallendirilir ve sonucunda alçıtaşı elde edilir. Alçı taşı ya atık sahasına ya da çimento olarak işlenmek üzere gönderilir. 500 MW'lık klasik bir ıslak yıkama

kulesi bulunan bir enerji santrali ömrü boyunca 500 hektarlık 40 feet yüksekliğinde bir atık havuzunu dolduracak çamur meydana getirir.[20]

### **3.1.9. Yeni Teknoloji FGD Proseslerine Örnekler**

Yeni teknoloji FGDler CAAA (Clean Air Act Amendments) uyum sağlarken elektrik kullanıcılarına milyarlarca dolar tasarruf etmektedir.

#### **3.1.9.1. Advanced Flue Gas Desulfurization (AFGD) Projesi**

AFGD projesi Kuzey Indiana'da bulunan Baily Generating Station'da Haziran 1992-Haziran 1995 döneminde gerçekleştirilmiştir. Santralin bulunduğu alan doğal bir milli park olan Indiana Dunes Milli Parkına 300 feet uzaklıktadır.

AFGD prosesi; baca gazının önsödürülmesini, SO<sub>2</sub>'nin absorpsiyonunu ve oluşan kalsiyum sülfidin inşaat sektöründe kullanılabilecek alçıtaşına yükseltgenmesini içeren üç fonksiyonu yerine getiren tek bir absorpsiyon reaktörü ile SÜ<sub>2</sub> giderilmesini sağlamaktadır.

Beslenen baca gazı, püskürtülen proses suyu ile soğutulup, nemlendirildikten sonra absorbere geçer. Orada fıskiye tipi püskürtücülerin üçte ikisiyle bulamaç geniş bir sıvı/gaz temas yüzeyi sağlayan polimer ızgara dolgusu üzerinden dağıtılır. Gaz daha sonra reaktörün altında bulunan bulamaç rezervuarının üzerinde yeralan geniş sıvı/gaz ayrılma bölgesine girer. Ardından yatay bulanıklık gidericiden geçerek reaktörü terk eder.

Baca gazıyla temas ettikten sonra bulamaç , bulamaç rezervuarına düşer. Orada reaksiyona girmemiş asitler, rezervuara enjekte edilen kuru kireçtaşı tozu ile nötralize edilir. Birinci tepkime ürünü kalsiyum sülfid döner üfleyiciler tarafından beslenen hava ile alçıtaşına yükseltgenir. Döner üfleyiciler hem sisteme hava beslemekte hem de rezervuardaki bulamacı kanştırmaktadır. Sabit hava üfleyicileri oksidasyonun tamamlanmasına katkıda bulunur. Tanktan bir bulamaç akımı çekilir, kurutulur ve içerdiği klorlu bileşikler uzaklaştırmak için yıkılır. Bundan inşaat sektöründe kullanılacak kalitede alçıtaşı üretilir. Elde edilen alçıtaşı keki %10'dan az su ve 20 ppm'den az klorlu bileşik içerir. Berrak sıvının bir kısmı rezervuara geri beslenirken bir kısmı ise atıksu elektrostatik toz tutucudan önceki evaporasyon sistemine baca gazına enjekte edilmek üzere gönderilir. Su buharlaşır ve çözünmüş katılar uçucu külle birlikte satılmak üzere toplanır.

AFGD prosesi ile %90'ın üzerinde bir SC<sub>2</sub> giderimi sağlanmaktadır..%3 kükürt içerikli kömür kullanan 500 Mw'lık bir enerji santralinde %90 SO<sub>2</sub> gideriminin yatırım maliyeti 94 \$/kW 'tır. Santralin 15 yıllık ömrü göz önüne alınırsa SCV'nin tonu başına maliyet 302\$'dır. Bu maliyet klasik FGD'lere göre yarısı bir maliyettir. [20]

#### **3.1.9.2. CT-121 FGD Prosesi**

CT-121 FGD Prosesi proje olarak Georgia Power Company Yates Fabrikasında uygulanmıştır. Bu prosesinin en önemli yenilikçi özelliği klasik FGD sisteminde ayrı ayrı bulunan bulamaç püskürtme kulesi, reaksiyon tankı, kıvamaştırıcı yerine absorpsiyonun gerçekleştiği tek bir reaktör kullanmasıdır. JBR'da (jet bubble reactor) SO<sub>2</sub> 'nin kireçtaşı bulamacında absorpsiyonunu, sülfidin sülfata oksidasyonunu ve alçıtaşı kristal izasyonu meydana gelir.

Gaz soğutma bölümünden sonra baca gazı JBR'daki alt ve üst levhaların oluşturduğu kapalı bölmeye girer. Giriş düzlüğünün tabanına monte edilmiş dağıtıcı tüpleri ile baca gazı bulamaç rezervuarındaki sıvı seviyesinin altındaki jet kabarcık bölgesine verilir. Bulamacın içerisinde kabarcıklar oluşturdudan sonra gaz, giriş düzlüğünü bypass eden geniş gaz yükselticilerden yukarı doğru ilerler. Temiz gaz üst levhanın üzerinde bulunan ikinci düzlüğe ulaştıktan sonra hızındaki büyük azalmadan dolayı sürüklediği sıvı damlacıklarını bırakır. Bulanıklık gidericiden geçerek fiberglass ile desteklenmiş ıslak plastik bacaya verilir. Ham kireçtaşı tepkimeye kolayca girebileceği ve tepkimeye girmemiş kireç taşını en aza indirecek tane boyutuna kapalı devirli bir öğütücüde öğütülür. JBR'daki bulamaç seviyesi ve yoğunluğu aralıklı olarak bulamacın alçıtışı bulamaç tankına basılması ile sağlanır. Daha sonra Hypalon kaplı alçıtışı yığma alanına gönderilmek üzere seyreltilir. Orada su yerçekimi ile uzaklaştırılır ve alçıtışı depolanır.

Alçıtışının istiflenmesi , etrafı bir set ile çevrilmiş ve içi kaplanmış bir alanın bulamaç ile doldurulup, çöktürülmesini içerir. Zamanla bu alan çökelmiş katı ile dolmaktadır. Dolan alan kısmi olarak kazılır, kazma sırasında çıkan maddeler alanı çevreleyen setin yükseltilmesinde kullanılır. Tekrar eden çöktürme , kazma ve setleri yükseltme işlemi yığının aktif ömrü süresince devam eder. Proses suyu dekantasyona tabi tutulduktan sonra CT-121 prosesine geri beslenir. Gazdan uzaklaştırılan SO<sub>2</sub> miktarı bulamaç pH'ı veya baca gazı dağıtıcı tüplerin batırıldığı derinlik değiştirilerek kontrol edilir. Yüksek sıvı seviyeleri bulamaç ile baca gazı arasındaki temas süresini arttırdığından yüksek SC>2 giderimin! sağlamaktadır. [20]

CT-121 prosesi ile %90 üzerinde SO<sub>2</sub> giderimi sağlanmakta ve kireçtaşı kullanımı %97 civarında gerçekleşmektedir. Oluşan alçıtışı yüksek klorlu bileşikler içeriği dışında inşaat malzemesi olarak kullanabilecek kalitededir. Yüksek klorlu bileşik içeriğini giderme ise yıkamayla ile gerektirecektir. Georgia Eyaletinin verdiği izinle Yates'ten elde edilen alçıtışı sınırlamasız olarak tarımsal amaçlı olarak satılabilmektedir, CT-121 prosesinin ticari olarak kullanımının yatırım maliyeti 80-95 \$/kW aralığındadır[20].

### **3.2. Kuru Prosesler**

Fosil yakıtların yanması sonucu açığa çıkan kükürt dioksit asit yağmuruna neden olan hava kirleticilerinden biridir. Rejenere edilemeyen yaş desülfürizasyon prosesleri en yaygın kullanılan proseslerdendir. Fakat kuru ve rejenere edilebilen desülfürizasyon teknolojisinin tercih edilmesi beklenmektedir. Çünkü kuru ve rejenere edilebilen proseslerin birçok avantajı vardır: Yan ürün oluşumu azdır.

1. Yararlı kükürt içeren ürünler için kükürtün geri dönüşümü mümkündür.
2. SO<sub>2</sub> ve NO<sub>x</sub> 'in aynı anda uzaklaştırılması mümkündür.
3. Baca gazının tekrar ısıtılmasına ve çok su tüketimine gerek duyulmaz.[21]

#### **3.2.1. Püskürtmeli Kurutma Prosesleri**

Baca gazındaki kükürt dioksit'in alkali çözeltiler kullanılarak püskürtmeli kurutucuda tutulması esasına dayanan prosesler, ıslak proseslere oranla daha düşük yatırım maliyeti gerektirmesi, sonuç

ürünün katı olması, tıkanma, erozyon, korozyon sorunlarının azlığı ve işletme kolaylıkları nedeniyle önem kazanmıştır. Bu proseslerde, genellikle kireç, kireçtaşı ve soda kullanılarak hazırlanan alkali çözelti kurutucuya küçük damlacıklar halinde püskürtülerek, damlacıkların baca gazı ile teması sonucu kükürt dioksit tutulmaktadır. Oluşan ürün kuru olarak sistemden alınmaktadır. Kireç yerine kireçtaşının aktif madde olarak kullanılması sistemi daha ekonomik hale getirmektedir; ancak, kireçtaşı kullanılması durumunda kükürt dioksit tutma veriminin düştüğü bilinmektedir. Püskürtmeli kurutuculardan ürün olarak çıkan katı taneciklerin toplanması amacıyla çıkışta bir torba filtre bulunmaktadır. Katı ürünün yeterince kurutulmaması halinde, torba filtrelerde çeşitli sorunların meydana gelmesi, bu prosesin en önemli dezavantajıdır.

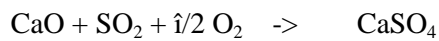
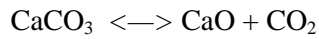
Bu yöntemde, kükürt dioksit tutma verimini etkileyen en önemli parametre kuru-tucu çıkışındaki bağıl nemdir. Örneğin; bağıl nemin %10'dan %65'e yükselmesi, sistemdeki kükürt dioksit tutulma veriminin bir saniyeden kısa temas süresi içinde %20'den %76'ya çıkmasını sağlamıştır. Sistemdeki Ca/S veya Na/S mol oranı, bağıl nemin yüksek olması durumunda önem kazanmaktadır. Uçar tarafından trona çözeltisi kullanılarak püskürtmeli kurutucuda yürütülen deneylerin sonucunda, kükürt dioksit tutma veriminin Na/S mol oranının büyümesiyle arttığı, bu oranın stokiometrik değer olarak seçilmesi halinde verimin % 80 olduğu, Na/S oranının daha da büyümesiyle % 100'e varan tutma verimlerine ulaşıldığı gösterilmiştir[17].

### **3.2.2. Alkali Enjeksiyon Prosesleri**

Islak proseslere göre yatırım maliyeti daha düşük olan alkali enjeksiyon prosesleri son yıllarda oldukça önem kazanmıştır. Bu proseslerde, kullanılan sorbentin cinsine bağlı olarak enjeksiyon bölgesi farklılık göstermektedir. Önemli enjeksiyon prosesleri ve çalışma şartları aşağıda ayrıntılı olarak açıklanmıştır[17].

#### **3.2.2.1. Kalsiyum içeren Alkali Enjeksiyon Prosesi**

Sorbent olarak kireç, kireçtaşı veya dolomit'in kullanıldığı bu prosesin en önemli üstünlüğü, çok düşük yatırım gerektirmesidir. Özellikle kireçtaşının doğada bol bulunması ve ucuz olması, bu yöntemin tercih nedenlerindendir. Kireçtaşı enjeksiyonu için, sıcaklığın yüksek olduğu aleve yakın bir bölge tercih edilmektedir. Bu bölgede, kireçtaşının kalsinasyonu sonucu gözenekli yapıya sahip kalsiyum oksit oluşmakta, kükürt dioksit bu gözenekli katı ile tepkimeye girerek tutulmaktadır.



(2.18)

(2.19)

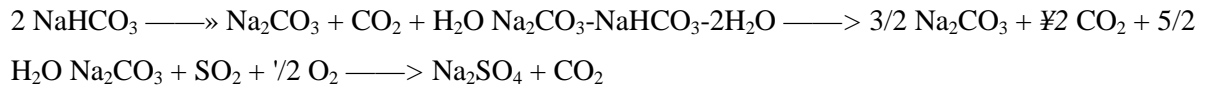
Kireçtaşının kalsinasyonu sonucunda oluşan kalsiyum oksit'in gözenek yapısı, kükürt dioksit'e olan reaktivitesini büyük ölçüde etkilemektedir. Gözenek yapısı hem aktif yüzey alanını belirlemekte hem de kükürt dioksit'in gözenekler içindeki difüzyon direncini etkilemektedir. Kalsiyum oksit'in gözenek yapısını, kullanılan kayacın orijini ve kalsinasyon koşulları büyük ölçüde etkilemektedir [22]. Sisteme beslenen kireçtaşı miktarı ve tanecik boyutu kükürt dioksit tutma verimini etkileyen diğer

parametrelerdir. Kireçtaşı enjeksiyon prosesinin en büyük dezavantajı, sorbent dönüşümünün düşük olması nedeniyle, sisteme fazla miktarda sorbent enjekte edilmesini gerektirmesidir. Sülfatasyon sonucu oluşan kalsiyum sülfat'ın molar hacminin, kalsiyum oksit'in molar hacminin üç katı kadar olması, tepkime sırasında gözeneklerin tıkanmasına ve dönüşüm oranının düşük olmasına neden olmaktadır[17].

#### 3.2.2.2. Sodyum İçeren Alkali Enjeksiyon Prosesi

Sodyum bileşiklerinin, baca gazı sıcaklığının 423-473 K olduğu bölgeye enjekte edildiği bu proseste, sorbent tanecikleri torba filtrelerde tutulmakta ve kükürt dioksit ile olan tepkimeleri filtrelerde de devam etmektedir. Sodyum bileşikleri olarak en çok kullanılan doğal sorbentler, trona ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) ve nahkolit ( $\text{NaHCO}_3$ )'dir. Bu bileşiklerin, kireçtaşı oranla kükürt dioksit'e karşı çok daha yüksek bir reaktiviteye sahip olmaları, konu ile ilgili çalışmaları hızlandırmıştır[17].

Nahkolit ve trona'nın 473 K'de kalsinasyonu sonucu oluşan aktif soda ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) yüksek bir yüzey alanına sahiptir ve 423-473 K sıcaklık aralığında kükürt dioksit ile çok hızlı tepkimeye girmektedir.



Aktif sodanın kükürt dioksit'i tutmada kireçtaşı oranla önemli üstünlükleri, tepkimenin düşük sıcaklıklarda (423-473 K) gerçekleşmesi ve dönüşüm oranının çok yüksek olmasıdır. Kalsiyum oksit-kükürt dioksit tepkimesini önemli ölçüde etkileyen gözenek tıkanması, soda-kükürt dioksit tepkimesinde,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ 'ün  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 'e mol oranının 1.14 civarında olması nedeniyle, önemli bir rol oynamamaktadır.

Nahkolit kullanılarak gerçekleştirilen çalışmalarda, baca gazındaki kükürt dioksit'in %70'den fazlası giderilebilmiştir. Bu prosesin diğer üstünlükleri; sistemde kabuklaşma ve tıkanma sorunlarının olmaması, Na/S oranının stokiometrik olarak gerekenin iki katına çıkarılmasıyla % 90'ın üzerinde kükürt dioksit gideriminin sağlanabilmesidir [17].

#### 3.2.3 Aktif Kömür ile Adsorpsiyon Prosesi

Kuru ve rejenere edilebilen sorbentlerden aktif karbon, oda sıcaklığında  $\text{SO}_2$  adsorplama kapasitesi yüksek olduğundan dikkat çekmektedir. Daha yüksek sıcaklıklarda aktif kömürün kükürt kapasitesi azaldığından bu teknik 100 °C'den daha düşük sıcaklıklarda daha iyi sonuç verir. 300 °C'den yüksek sıcaklıklarda  $\text{SO}_2$  'nin uzaklaştırılması için CuO,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ve Na gibi bileşikler içeren alümina ve silika destekli sorbentler üzerinde de çalışılmıştır. Buna karşılık  $\text{SO}_2$  'nin 120 ile 250 °C aralığında uzaklaştırılmasının ekonomik olduğu saptanmıştır.

Svoboda ve çalışma arkadaşları 120-240 °C'de yüksek  $\text{SO}_2$  uzaklaştırma aktivitesine sahip rejenere edilebilen alümina-CaO sorbentlerini araştırmışlardır. Rejenerasyon 750-850 °C'de hidrojenle yapılmıştır. Bu gibi rejenerasyon sıcaklıkları endüstriyel uygulamalar için çok yüksektir.

Aktif kömürün oksidasyon üzerinde düşük sıcaklık aktivitelerinin yüksek olması ve-metaloksit, metaloksit/aktif kömür sorbentlerinin yüksek sıcaklık aktivitelerinin yüksek olduğunu göstermiştir.

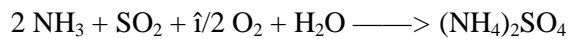
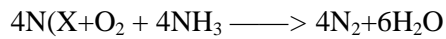
Aktif metaller Cu, Co, Ni, Fe ve V içermektedir. Bu metaller arasında Fe ve Cu düşük maliyete

sahiptirler ve geniş ölçekli uyhulamalar için uygundurlar. Cu/aktif kömür sorbenti ile ilgili çalışmalar 120-250 °C 'de yüksek SO<sub>2</sub> uzaklaştırın aktivitesi ve 350 °C 'de NH<sub>3</sub> veya H<sub>2</sub> ile iyi rejenerasyon kabiliyeti göstermiştir. Fakat rejenerasyon koşulları, Cu<sup>2+</sup>'nin Cu<sup>0</sup>'a indirgenmesini önlemek için dikkatli bir şekilde kontrol edilmelidir.

Ma, J. ve çalışma arkadaşları düşük sıcaklıkta SO<sub>2</sub> adsorpsiyonu için rejenere edilebilen Fe/Aktif kömür üzerinde çalışmışlardır. Sonuçta Fe<sub>2</sub>C>3 destekli aktif kömürden hazırlanan Fe/aktif kömürün 200 °C 'de SO<sub>2</sub> uzaklaştın iması için Fe<sub>2</sub>C>3 veya aktif kömüre göre daha yüksek desülfürizasyon aktivitesine sahip olduğunu gözlemlemişlerdir. SO<sub>2</sub>'nin Fe/Aktif kömür üzerindeki adsorpsiyonu H<sub>2</sub>SÜ4 ve Fe<sub>2</sub>(SÜ4) 3 oluşumu ile sonuçlanır. H<sub>2</sub>O ve Oa'nin varlığı adsorplanan SO<sub>2</sub> miktarını artırır. Kullanılmış Fe/Aktif kömür 350 °C'de amonyakta rejenere edilir. Reaktör çıkışında katı amonyum sülfat tuzlan oluşumu SO<sub>2</sub>'nin katı veya sıvı ürünlere dönüşümünü gerektiren ek prosesi elimine etmektedir. [21]

Aktif kömür, 383-443 K gibi düşük sıcaklıklarda kükürt dioksit'i tutabilen iyi bir adsorbandır. Kükürt dioksit, gözenekli yapıya sahip olan aktif kömür yüzeyinde, SCVe oksitlenerek, H<sub>2</sub>SC>4 olarak adsorplanmakta; H<sub>2</sub>SO4 ile yüklenen aktif kömür ise rejenere edilerek tekrar kullanılabilir. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Rejenerasyon amacıyla 673 K'e kadar ısıtılmış olan kum kullanılmakta ve saf kükürt dioksit gazı elde edilmektedir. Rejenerasyon sonucu ayrıca, H<sub>2</sub>SC>4, ele-mentel kükürt ve sıvı kükürt dioksit eldesi de mümkün olmaktadır. Desorbe edil-miş aktif kömür 373 K'e soğutulup, kumdan ayrılmakta ve tekrar kullanılmaktadır. Bu proseste, iki veya üç paralel adsorpsiyon kolonu yardımıyla ve amonyak beslemesi ile baca gazının içerdiği azot oksitlerin giderimi de sözkonusu olabilmektedir. Ayrıca, tutulamayan kükürt dioksit'in bir kısmı bu kolonlarda amonyak ile tepkimeye girerek, amonyum sülfat haline dönüşmekte ve oluşan amonyum sülfat gübre sanayiinde kullanılmaktadır .



Şu an Deutsche Montan Technologie (DMT) adıyla bilmen kuru desülfürizasyon, denitrifikasyon prosesi 1960' larda Bergbau-Forschung (BF) tarafından araştırılmış ve geliştirilmiştir. Mitsui Mining Conıpany (MMC), sistemi Japonya'daki sistemlere adapte etmek için BF ile 1982'de lisanslı bir anlaşma imzalamıştır. Bu proses, kömürle yanan dört boyler ve akışkanlaştınlmış katalitik parçalayıcıyı içermektedir. Bu tesisler MMC tarafından Japonya ve Almanya'da kurulmuştur. Marsulex Environmental Technologies (MET), 1992'de MMC ve Mitsui ile bir anlaşma imzalamıştır. Bu anlaşmaya göre MET , Mitsui-BF prosesinin Kuzey Amerika'da tasarım ve kurulumunu üstlenmiştir.

MMC (Mitsui Mining Conıpany) kuru DeSOx/DeNOx/hava zehirleyicileri uzaklaştırma prosesi geliştirmiştir. Bu proses; adsorpsiyon, aktif kömür rejenerasyonu ve yan ürün oluşumu olmak üzere üç üniteden oluşmuştur.

Adsorpsiyon ile SO<sub>x</sub>'in uzaklaştırıldığı birinci aşamada kömürün yanması sonucu açığa çıkan baca gazındaki (ağırlıkça %4 kükürt içeren) SO<sub>x</sub> (SO<sub>2</sub> ve SO<sub>3</sub>) ve hava zehirleyicileri aktif kömür ile uzaklaştırılır. SO<sub>x</sub> adsorplanır ve aktif kömürün mikropor yapısı içinde sülfürik asit olarak tutulur. Seçici katalitik indirgeme ile NO<sub>x</sub> giderimi ikinci aşamada gerçekleşir. İlk aşamada desülfürizasyonla SO<sub>x</sub>'i giderilmiş olan baca gazı ikinci aşamada denitrifikasyona uğratılır. İkinci aşamada azot oksitler (NO ve NO<sub>2</sub>), amonyak enjeksiyonu ile katalitik olarak elementer azota ve su buharına dönüşür. Baca gazındaki uçucu külün giderimi granüler filtre işlevi gören aktif kömür ile sağlanır. Birinci aşamadan deşarj edilen aktif kömür, iki aşamalı rejenerasyona gönderilir. Aktif kömürde adsorplanmış olan sülfürik asit, amonyum tuzları ve hava zehirleyicileri 400 °C'de ısıtılarak bozunmaya uğrayarak SO<sub>2</sub> ve hava zehirleyici içeren gaz akımına dönüşür. Bu gaz akımı kükürt dioksitçe zengin gaz akımı olarak adlandırılır ve yan ürün bölümüne gönderilir.

İkinci aşamada 120 °C'ye kadar soğutma gerçekleştirilir. Rejenere edilmiş olan aktif kömür tozlarının (aktif kömür tarafından tutulmuş olan uçucu kül) uzaklaştırılması için filtre edilir, adsorpsiyon kulesine geri döndürülür.

Aktif kömür rejenerasyon bölümünde elde edilen SCV'ce zengin gaz akımı %20-25 SO<sub>2</sub> içerir. Bu gaz akımı elementer kükürt, sülfürik asit veya sıvı SCH'ye dönüştürülür. Sonuç olarak bu proses ile SO<sub>x</sub>'in %99'u, NO<sub>x</sub>'in %80'i, hava zehirleyicilerinin %99'u uzaklaştırılmıştır. Elementer kükürt, sülfürik asit, sıvı SC<sub>2</sub> ve sıvı civa gibi satılabilecek maddeler üretilir [22].

#### 3.2.4. Katalitik Oksidasyon Prosesi

Bu proseste, kükürt dioksit'in katalitik oksidasyonu sonucu kükürt trioksit oluşmakta ve oluşan kükürt trioksit sülfürik asit ya da sülfatlı bileşiklere dönüştürül-mektedir. Kükürt dioksit'in, katalitik oksidasyonu iki farklı yöntemle gerçekleştirilmektedir. Sülfürik asit üretim prosesine benzeyen birinci yöntemde oksidasyon, yüksek sıcaklıkta ve genellikle vanadyum katalizörü kullanılarak sağlanırken; ikinci yöntemde oksidasyon, suda çözünmüş katalizör kullanılarak sağlanmaktadır. Kükürt dioksit'den arındırılmış olan baca gazı, her iki yöntemde de sistemi yaklaşık 373 K'de terketmektedir. Baca gazındaki kükürt dioksit'in giderilme oranı, katalitik dönüşümün derecesine bağlı olarak değişmektedir, TiO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MoO<sub>3</sub> ve WO<sub>3</sub> en çok kullanılan katalizörlerdir.

Katalizör yardımıyla kükürt dioksit ve azot oksitlerinin birlikte giderilmesini sağlayan prosesler endüstride yaygın olarak uygulanmaktadır. Bunlar arasında Shell'in 1964 yılında geliştirdiği ve CuO/A<sup>+</sup>O<sub>s</sub> katalizörü kullanılarak, ilk uygulamasını 1973 yılında Japonya'da gerçekleştirdiği yöntem en bilinenidir. Bu yöntemde kükürt dioksit, katalizör üzerinde 675 K'de oksijen ile tepkimeye girerek Cu<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oluşturmakta; CuSO<sub>4</sub> ve dönüşmeden kalan CuO'nun katalitik etkisi ile azot oksitleri sisteme eklenen amonyak ile giderilebilmektedir. Ayrıca, CuSCV'nin tekrar CuO olarak geri kazanımı hidrojen ile sağlanmaktadır. Geri kazanım sırasında oluşan gaz karışımı %70 kadar kükürt dioksit içermektedir. Katalizörün geri kazanım aşamalarına ve NH<sub>3</sub>/NO<sub>x</sub> mol oranına bağlı olarak, kükürt dioksit ve azot oksitleri için %90'a varan giderme verimlerine ulaşıldığı belirtilmektedir [17].



Kükürt dioksit ve azot oksitlerin birlikte giderildiği proseslere ek olarak SNOx ve SNRB özel prosesleri örnek verilebilir.

#### **3.2.4.1. SNOx Prosesi**

SOx ve NOx 'in birlikte giderildiği bu prosesin demonstrasyonu Ohio Edison's Niles Station'da gerçekleştirilmiştir. Bu teknolojiyi geliştiren şirket Haldor Tapsoe 'dir. SNOx prosesini diğer proseslerden üstün kılan özellik kirleticileri uzaklaştırma veriminin yüksek oluşudur.

Çalışma sıcaklığında SOs dönüşüm katalizörü partikül uzaklaştırmada çok etkindir. Bu nedenle katalizörün sık sık temizlenmesini önlemek için baca gazı öncelikle torba filtreden geçirilir. Burada partiküller önemli derecede uzaklaştırılır. Geriye kalan tozun büyük bir kısmı da yoğunlaştırıcıda uzaklaştırılır.

Filtre edilmiş baca gazı, ısı değiştiricide SCR (seçici katalitik indirgeme) reaksiyon sıcaklığına (750F) kadar ısıtılır. SCR reaktöründe baca gazına amonyak enjekte edilerek bir katalizör ile azotoksitler elementer azota ve subuhanna dönüştürülür. SCR ünitesinden çıkan gaz akımı doğal gaz, su buharı veya yağ ile ısıtılarak optimum SO<sub>1</sub> dönüştürücü giriş sıcaklığına (780F) yükseltilir. S O<sub>1</sub> dönüştürücüde SO<sub>2</sub>'nin %95' inden fazlası okside olarak SOs'e dönüşür. Ayrıca reaksiyona girmemiş olan amonyak ve yanmamış hidrokarbonlar tamamen okside olur. SO<sub>2</sub> dönüştürücüden çıkan gaz akımı baca gazı ısı değiştiricide soğutulur. Daha sonra yoğunlaştırıcıda 210F'a soğutulur. Gaz akımı soğuduğunda SÜ3 ve su reaksiyona girerek sülfürik asit oluşur. H<sub>2</sub>SÜ4 yoğunlaşarak yüksek kalitede ticari değere sahip sülfürik asit elde edilir ve asit tankında depolanır.

SNOx prosesi, NOx'in %90'ınm, %95'inin giderimini sağlar. Yan ürün olarak elde edilen H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ortalama %94.7 konsantrasyona sahiptir. Proje demonstrasyonu sırasında 5600 ton H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> üretilmiştir. Bunun bir kısmı boyler demineralize sistemlerinde kullanılmıştır. Kalan kısmı satılmıştır[23].

#### **3.2.4.2. SNRB (SOx-NOx-Rox-Box) Prosesi**

SNRB prosesi demonstrasyonu Ohio Edison's R.E. Burger tesisinde gerçekleştirilmiştir. Bu teknoloji, Babcock & Wilcox şirketleri tarafından geliştirilmiştir. SO<sub>2</sub>, NOx ve partikül giderimi bir üniteye birleştirilmiştir. Öncelikle SO<sub>2</sub>, kalsiyum veya sodyum içeren sorbentin kuru enjeksiyonu ile uzaklaştırılır. Partiküller torba filtre tarafından uzaklaştırılır. NOx ise seçici katalitik indirgeme ile uzaklaştırılır. SCR katalizörü torba filtrenin içinde bulunur.

SNRB prosesi, operasyon esnekliği, birden fazla kirleticinin tek bir üniteye kontrolü, dolayısıyla az yer gereksinimi gibi avantajlara sahiptir. SO<sub>2</sub> ve partikül giderimi hava ısıtıcının üst akımından gerçekleştiği için birikim ve korozyon potansiyeli azaltılmıştır. Bu avantajlarının yanı sıra SO<sub>2</sub> gideriminin %85'ten fazla olmasını gerektiren uygulamalar için ekonomik değildir. Daha düşük seviyelerde SO<sub>2</sub> giderimi için SNRB prosesi maliyeti SO<sub>2</sub>, NOx ve partikül gideriminin ayrı ünitelerde gerçekleştirildiği proseslerden daha düşüktür [2 3]

### 3.2.5. Elektronik Işıma Prosesi

Bu yeni teknik ilk olarak Japonya'da geliştirilmiştir. Kükürt dioksit ve azot oksitlerinin birlikte giderilmesinin amaçlandığı bu proses, elektron ısıtma kuru yıkayıcı olarak da adlandırılmaktadır. Bu yöntemde atık gaz, filtre edildikten sonra bir ısı değiştiricide 343-393 K sıcaklık aralığına soğutulmakta, gaz karışımına içerdiği kükürt dioksit ve azot oksitlerin miktanyla orantılı olarak amonyak eklenmekte ve karışım reaktörde elektron ısımasına tabi tutulmaktadır. Baca gazının içerdiği azot oksitlerin amonyak kullanılarak giderilme verimi, kükürt dioksit'in varlığında artmakta; oldukça etkin bir  $\text{NO}_x + \text{SO}_2$  giderimine ulaşabilmektedir. Örneğin; baca gazının 2500 ppm kükürt dioksit içerdiği durumda azot oksit'in %90'ı, kükürt dioksit'in ise %80'i giderilebilmektedir [17].

### SONUÇ

Günümüzde gelişmiş ve özellikle gelişmekte olan ülkelerin ekonomilerindeki büyüme enerji ihtiyaçlarında ve buna bağlı olarak kirletici emisyonlarında büyük artışlara neden olmaktadır. Her ne kadar artık rezervleri sınırlı olarak kabul edilse de fosil yakıtlar halen en çok kullanılan yakıtlardır. Fosil yakıt kullanımının sektörel dağılımı incelenecek olursa elektrik üretim sektörünün yadsınmayacak bir paya sahip olduğu görülür. Termik santrallerin çoğunlukla kömür ile çalışması ve Amerika elektrik enerjisinin büyük bir kısmını bu santrallerden üretmelerinden dolayı emisyon değerleri yüksektir. Bu emisyonların insan sağlığını ve çevreyi tehdit etmemesi, bir başka deyişle kaliteli hava kriterlerine uygun hale getirilmesi için baca gazının dışarıya verilmeden önce arıtılması gerekmektedir. B a ç a gazında diğer emisyonlara göre daha fazla kükürt oksit bulunduğundan geliştirilen prosesler desülfürizasyona dayanmaktadır. Her ne kadar deNO<sub>x</sub> prosesleri de bulunmaktaysa da genelde tercih edilen desülfürizasyon ile birlikte azot oksitlerin ve diğer kirleticilerin giderilmesidir.

Yaşadığımız yüzyılda çevre kirliliğinin etkileri günlük hayatta daha fazla hissedilir hale gelmiştir. Çevre kirliliğinde önemli bir paya sahip fosil yakıtların kullanımı vazgeçilmez olduğundan yaydıkları emisyonların en aza indirilmesi gerekmektedir. Bu bakımdan özellikle baca gazı arıtma prosesleri büyük bir öneme sahiptir ve daha gelişecektir.

### KAYNAKLAR

1. F.B. Chaaban\*, T. Mezher, M. Ouwayjan, 2004. Options For Emissions Reduction From Power Plants: An Economic Evaluation, Electrical Power and Energy Systems, 26, 57-63.

2. <http://www.eia.doe.gov/emeu/steo/pub/gifs/img006.gif>

3. Meriçboyu, A., Beker, Ü., G., Küçükbayrak, S., Kömür ve Çevre İlişkileri, Enerji, Çevre ve Hukuku Ders Notları

4. Velzen, D., 1991. Sulphur Dioxide and Nitrogen Oxides in industrial Waste Gases: Emission, Legislation and Abatement, Kluwer Academic Publishers

5. Karatepe, N., Yavuz, R., Meriçboyu, A., E., Öztürk, M., Kömürün yakılmasından kaynaklanan kirleticiler ve emisyon değerleri; Enerji, Çevre ve Hukuku Ders Notları

6. Türk, C., 1998. Sabit kaynaklardan yayılan azotoksitlerin azaltılması ve giderilmesi, Lisans Tezi, İTÜ Kimya-Metalurji Fakültesi, Kimya Müh. Bölümü

7. EPA, 1991. Sourcebook : NO<sub>x</sub> Control Technology Data,
8. Ailen, J., 1990. Low NO<sub>x</sub> burner systems, Combustion Systems
9. Öztürk, A., Kılıç, A., 1993. Çözümlü problemlerle termodinamik, Çağlayan kitabevi
10. <http://www.pQwer-technologv.com/contracto^s^oilers/ansaldol/>
11. Allen, W., J., 1987, Reducing NO<sub>x</sub> levels in coal-fired boilers, NEI International Combustion Ltd.
12. Ahen, J., Fossil fuel combustion and the greenhouse effect, The Environment
13. [http://www.netl.doe.gov/coal/E&WR/nox/pubs/drb4z.t\)df](http://www.netl.doe.gov/coal/E&WR/nox/pubs/drb4z.t)df)
14. Stiefel, W., 1984. Boiler Design and Pollutant Emissions, Sulzer Technical Review
15. Önder, F., 1996. Türkiye'de varolan ve tasarlanan termik santraller ile bunlara ait hava kirleticisi emisyonlar ve önlem alma projeksiyonları, *Y.Lisans Tezi*, İTÜ Kimya-Metalurji Fakültesi, Kimya Müh. Bölümü
16. Buonicore, Anthony J.-Wayue T. Davis, Air Pollution Engineering Manual, Air & Waste Management Association Van Nostrand Reinhold, 1992, p. 222
17. Karatepe, N., 1996. Değişik sorbentler yardımıyla baca gazlarından kükürt dioksit'in giderilmesi, Doktora Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
18. Akiti Jr., T.T., K.P., Constant, L.K., Doraiswamy, T.D., Wheelock, Development of an Advanced Calcium-Based Sorbent for Desulfurizing Hot Coal Gas, *Advances in Environmental Research*, 5(2001), 31-38
19. Chien, Tsung-Wen, Hsin Chu, Removal of SO<sub>2</sub> & NO from Flue Gas by Wet Scrubbing Using an Aqueous NaClO<sub>2</sub> Solution, *Journal of Hazardous Materials*, B80(2000), 43-57
20. Burford, D., P., T., Roth, June 1999, Clean Coal Technology, Advanced Technologies for the Control of Sulfur Dioxide Emissions from Coal-Fired Boilers., Topical Report Number 12, June 1999, 5-18
21. Ma, J., Liu, Z., Liu, S., Zhu, Z., 2003. A regenerable Fe /Aç desulfurizer for SO<sub>2</sub> adsorption at low temperatures, *Applied Catalysts B: Environmental*, 45, 301-309.
22. Olson, D., Tsuji, K., Shiraishi, L., 2000. The reduction of gas phase air toxics from combustion and incineration sources using MET-Mitsui-BF activated coke process, *Fuel Processing Technology*, 65-66, 393-405.
23. Yosick, P., Johnson, K., 1999. Clean Coal Technology, Technologies for the Combined Control of Sulfur Dioxide and Nitrogen Oxides Emissions from Coal-Fired Boilers, Topical Report, 13, U.S.A.
24. [www.traxcorrj.com](http://www.traxcorrj.com)
25. Albanese, V., Huhmann, A., Evaluation of Hybrid SNCR/SCR for NO<sub>x</sub> Abatement on a Utility Boiler, Fuel Techn., [www.fueltechnv.com](http://www.fueltechnv.com)
26. Urbas, J., Boyle, J., Design and Optimization of SNCR/SCR Hybrid on a Group I Boiler in the Ozone Transport Region, [www.netl.doe.gov](http://www.netl.doe.gov)
27. Frey, H., Engineering-Economic Evaluation of SCR NO<sub>x</sub> Control Systems for Coal-<sup>TM</sup> Fired Power Plants, Proceedings of the American Power Conference, 1995
28. Weber, E., Schmidt, D., High and Low Dust SCR Processes, SO<sub>x</sub> and NO<sub>x</sub> in Industrial ^ Waste Gases: Emission, Legislation and Abatement", ECSC, EEC, 1991
29. <http://catalystproducts.home.att.net>
30. Campbell, L., Sourcebook, NO<sub>x</sub> Control Technology Data, U.S. Environmental ^ Protection Agency, 1991