



**bu bir MMO
yayıdır**

MMO, bu makaledeki ifadelerden, fikirlerden, toplantıda çıkan sonuçlardan ve basım hatalarından sorumlu değildir.

Endüstriyel Atık Gaz Desülfürizasyon Metodları ve Teknolojik Gelişmeler

Tevfik GEMCİ
Sakarya Üni.
Müh. Fak. Çevre Müh. Böl.

Ahmet Pınar ARIK
ARBİOGAZ Çevre Teknolojileri İnş. San. Tic. A.Ş.

ENDÜSTRİYEL ATIK GAZ DESÜLFÜRİZASYON METODLARI VE TEKNOLOJİK GELİŞMELER

Tevfik GEMCI
A. Pınar ARIK

ÖZET

Hava kirleticiler kategorisinde yer alan kükürt oksitlerin birincil kaynağını enerji, kimya ve metalurji tesislerinde kükürt içeren fosil yakıtların yanması sonucu ortaya çıkan kükürtdioksit (SO₂) ve kükürt trioksit (SO₃) gazları teskil etmektedir. Genel olarak atık gazlardan kükürtdioksitlerin giderimi absorpsiyon ve adsorpsiyon yöntemine dayanmaktadır. Kullanıldıktan sonra atılan (throwaway) ve regeneratif olarak iki ana gruba ayrılan desülfürizasyon tesislerinde kimyasal absorpsiyon çözeltisi olarak kireç taşı, sönmüş kireç, kalsiyum hidroksit, sodyum karbonat, sodyum bikarbonat, amonyum hidroksit, magnezyum oksit ve alkali çözeltiler ve adsorpsiyon prosesinde ise adsorbent olarak aktif karbon ve bakır oksit kullanılmaktadır. Gaz absorpsiyon sistemlerinin dizaynında ise ana prensib, gaz ile sıvı çözelti arasındaki teması maksimize etmektir. İlk yatırım maliyeti ve işletme masrafları açısından desülfürizasyon tesislerinin ekonomik analizleri yapılmıştır.

GİRİŞ

Kükürt oksitler (SO₂ ve SO₃) kükürt içeren maddelerin yanmasıyla oluşan hava kirleticilerdir. Bütün fosil yakıtlar (fuel oil, kömür, doğal gaz, odun, tezek ve diğer organik bileşikler) belirli miktarda kükürt içerirler. Yakıttaki kükürtün yanmasıyla genellikle kükürt dioksit oluşur. Atmosfere atılan kükürt dioksit gazının büyük bir çoğunluğu ise asit yağmuru olarak yeryüzüne ulaşır. Kükürt oksit emisyonlarının kontrolünde temel olarak iki yaklaşım vardır: 1) fosil yakıtlardaki kükürtün yanma işleminden önce giderilmesi ve 2) yanma sonucu oluşan kükürtdioksit gazının desülfürizasyon metoduyla atık gazlardan ayrıştırılması.

Desülfürizasyon metodlarında genel olarak kükürtdioksit, alçı (CaSO₄) şeklinde tutularak uzaklaştırılır. Genelde tüm desülfürizasyon reaksiyonu aşağıdaki şekilde oluşur.



Yukarıdaki kimyasal reaksiyon basit görünmesine rağmen, endüstriyel boyutlarda gerçekleştirilen tesislerde ortaya çıkan teknik detaylar oldukça karmaşıktır.

Yüksek kükürtdioksit konsantrasyonlarında regeneratif desülfürizasyon metodları kullanılarak elde edilen ürün (örneğin H₂SO₄) değerlendirilerek, kükürtün yeniden kullanılabilir bir halde ayrıştırılması sağlanmaktadır. Bu daha çok bakır, çinko, kurşun ve nikel sulfit cevherlerinin ergitilmesi esnasında tavlama işleminde ortaya çıkmaktadır. Tavlama metalden kükürtü ayrıştırır ve konsantre halde kükürtdioksit (%10 civarında) ortaya çıkar. Genellikle ergitme ocaklarında SO₂ kontrolü, kükürtdioksitin suda absorbe edilerek sülfürik asit (H₂SO₄) elde edilmesiyle sağlanır.

ATIK GAZ DESÜLFÜRİZASYON METODLARI

Genellikle fosil yakıtların (kömür, fuel oil v.b.) yanmasıyla açığa çıkan düşük konsantrasyonlu SO₂ (yaklaşık %0.2 civarında) giderimi ise kullanıldıktan sonra atılan (throwaway) ürün ortaya çıkaran desülfürizasyon metodları ile sağlanır. Kükürtdioksitin kimyasal absorpsiyonu, atık gaz ile yıkama çözeltisinin üç değişik düzenleme ile teması sağlanarak gerçekleştirilir.

Birinci düzenlemede, yıkama çözeltisinin içine daldırılmış delikli borulardan yüksek basınç altında atık gazın verilmesiyle oluşan hava kabarcıkları yıkama çözeltisi içinde yükselirler ve bu esnada yıkama çözeltisiyle temas sonucu kimyasal absorpsiyon gerçekleşir ve kimyasal dengeye ulaşılır. Eğer yıkama çözeltisi derinliği yeterli ve hava kabarcıkları da mümkün mertebede küçük ise, bu tip uygulamada atık gazın yıkama çözeltisiyle çok yakın bir kimyasal dengeye ulaşması sağlanmış olur. Fakat bu tür cihazların dezavantajı yüksek basınç kaybıdır. Gaz basıncı en az yıkama çözeltisinin hidrostatik basıncına eşit olmalıdır.

İkinci düzenleme ise spray kurutucudur (dryer). Bu düzenlemede atık gaz kule içerisinde alttan yukarı doğru yükselirken üstten spray nozullardan fışkırtılan yıkama çözeltisi aşağı doğru gaz içerisinde hareket eder. Spray kurutucu prosesinde gaz basınç kaybı daha düşüktür. Fakat bu düzenlemede gazın spray damlacıklarıyla temasa gelmesi birinci düzenlemeye göre daha güç olduğundan kimyasal dengeye ulaşmak daha zordur. Son zamanlarda düşük basınç kaybı, tıkanma ve çamur oluşmaması gibi nedenlerle spray kurutucular daha fazla kullanılmaya başlanmıştır.

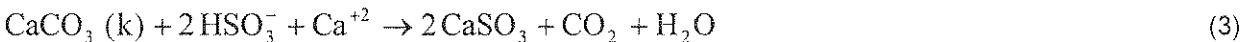
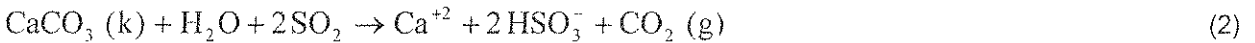
Üçüncü düzenleme dolgu yatak halindeki absorpsiyon kolonudur. Yine bu düzenlemede de yıkama çözeltisi nozullardan dolgu yatak üzerine doğru fışkırtılır ve bu esnada alttan giren atık gazların dolgu yatak içerisinden geçerken dolgu malzemeleri üzerinde oluşan film tabakasıyla teması sağlanır.

Pratikte desülfürizasyon cihazlarındaki gaz hızları dolgu yatak kolonlarında 0.3 m/s ile spray kurutucularda 3 m/s arasında değişmektedir.

Fosil yakıtlardaki kükürtün yanmasıyla atmosfere atılan SO₂ emisyonlarının kontrolünde en çok kullanılan metod, ince öğütülmüş kireç taşı tozları (CaCO₃) içeren yıkama sıvısıyla kükürtdioksit gazının absorbe edilmesidir. Bu tür arıtma tesislerinin yatırım ve işletme maliyeti, elektrik üreten termik santrallerin ana giderlerinden birisini oluşturmaktadır.

Desülfürizasyonda kullanılan başlıca metodlar ve kullanılan yıkama çözeltileri geniş bir şekilde literatürde incelenmiştir [1, 2, 3]. Tablo 1 atık gazların desülfürizasyonunda kullanılan başlıca metodları göstermektedir.

Kireç taşı-ıslak ayırma prosesi ile desülfürizasyon metodunda su ve kireç taşı partikülleri içeren yıkama çözeltisi ile atık gaz bir absorber kolonunda temas ettirilerek kimyasal absorpsiyon gerçekleştirilir. Kükürtdioksit absorbe edilerek nötrleştirilir ve kısmi olarak oksidize edilerek kalsiyum sulfit ve kalsiyum sulfat oluşur. Meydana gelen tüm reaksiyonlar stokiometrik olarak aşağıdaki denklemlerle verilebilir:



Şekil 1'de kireç taşı ile ıslak ayırma sistemine ait akış şeması görülmektedir. Kireç taşı ile yıkamanın en büyük avantajı kireç taşı çözeltisinin kolay temin edilmesi ve ucuz olmasıdır. Dezavantajları olarak ise absorber yıkayıcı içinde kabuklaşma (scaling) ile ekipmanların tıkanması ve korozyon gibi problemler sıralanmaktadır.

Tablo 1. Başlıca Desülfürizasyon Metotları*

Desülfürizasyon Metodu	Proses Örneği
I. Kullanıldıktan sonra atılan (Throwaway)	
A) Islak ayırma	<ol style="list-style-type: none"> 1. Kireç taşı (CaCO₃) 2. Kireç (CaO) 3. Sodyum karbonat 4. Sodyum bikarbonat 5. İkili alkali 6. Mitsubishi 7. Bischoff 8. Cebri oksidasyon (alçı atığı)
B) Kuru ayırma	<ol style="list-style-type: none"> 1. Kireç injeksiyonu 2. Sodyum karbonat injeksiyonu (Na₂CO₃), Trona 3. Sodyum bikarbonat injeksiyonu (NaHCO₃), Nahcolite
C) Islak-Kuru ayırma (Spray dryer)	<ol style="list-style-type: none"> 1. Sönmüş kireç 2. Sodyum karbonat 3. Sodyum bikarbonat
II. Regeneratif	
A) Islak prosesler	<ol style="list-style-type: none"> 1. Su ile absorpsiyon (ergitme fırınları) 2. Wellmann-Lord 3. MgO 4. Sitrata 5. Sulu karbonat 6. SULF-X 7. Conosox 8. Cebri oksidasyon (alçı satışı)
B) Kuru prosesler	<ol style="list-style-type: none"> 1. Aktif karbon adsorpsiyonu 2. Bakır oksit adsorpsiyonu

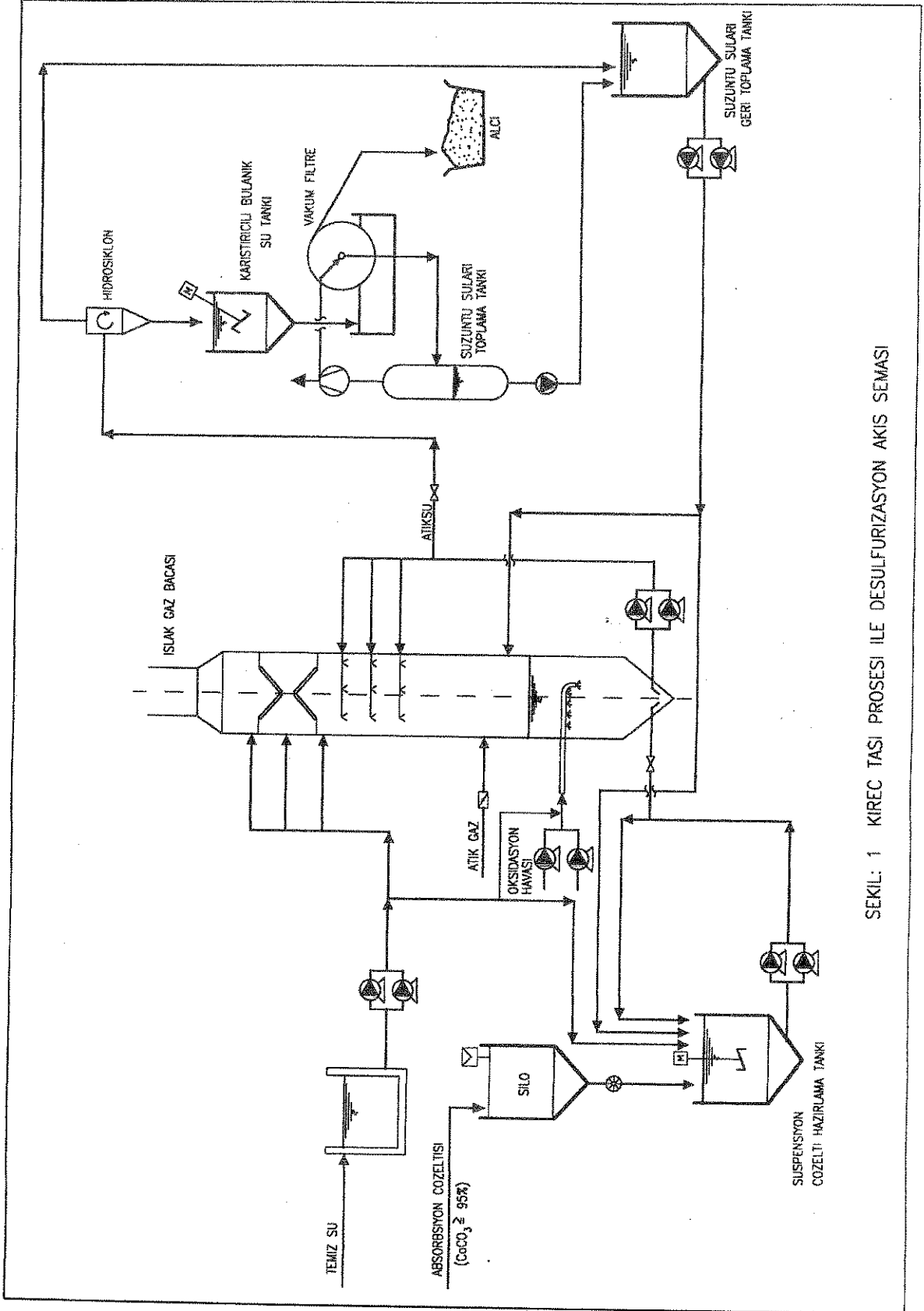
*Cooper et. al. (1994), de Nevers (1995) ve Corbitt (1989)' den adapte edilmiştir.

Kireç-ıslak ayırma prosesi ile desülfürizasyon metodu proses akışı ve ekipman bakımından kireç taşı prosesine çok benzerdir. Normal olarak sönmüş kireç (CaO) bir bekletme tankında su ile karıştırılır ve kalsiyum hidroksit (Ca(OH)₂) elde edilir. Poroz bir yapıda daha fazla yüzey alanına sahip olmasından dolayı kalsiyum hidroksit kimyasal olarak kireç taşından daha reaktiftir. Sönmüş kireç ile ıslak ayırmada meydana gelen reaksiyonlar



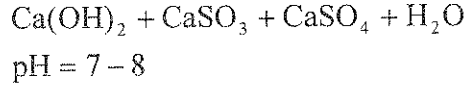
Toplam reaksiyon:



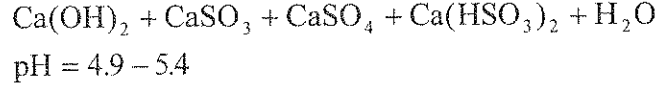


SEKİL: 1 KIREC TAŞI PROSESİ İLE DESULFÜRİZASYON AKİS SEMASİ

Absorpsiyon çamuru:



Absorberdan deşarj:



şeklinde gerçekleşir [1, 5].

Sodyum karbonat-ıslak ayırma prosesi ile desülfürizasyon metoduna ait akış şeması Şekil 2.'de görülmektedir. Absorber yıkayıcıdaki ana reaksiyon



(9)

olarak gerçekleşir.

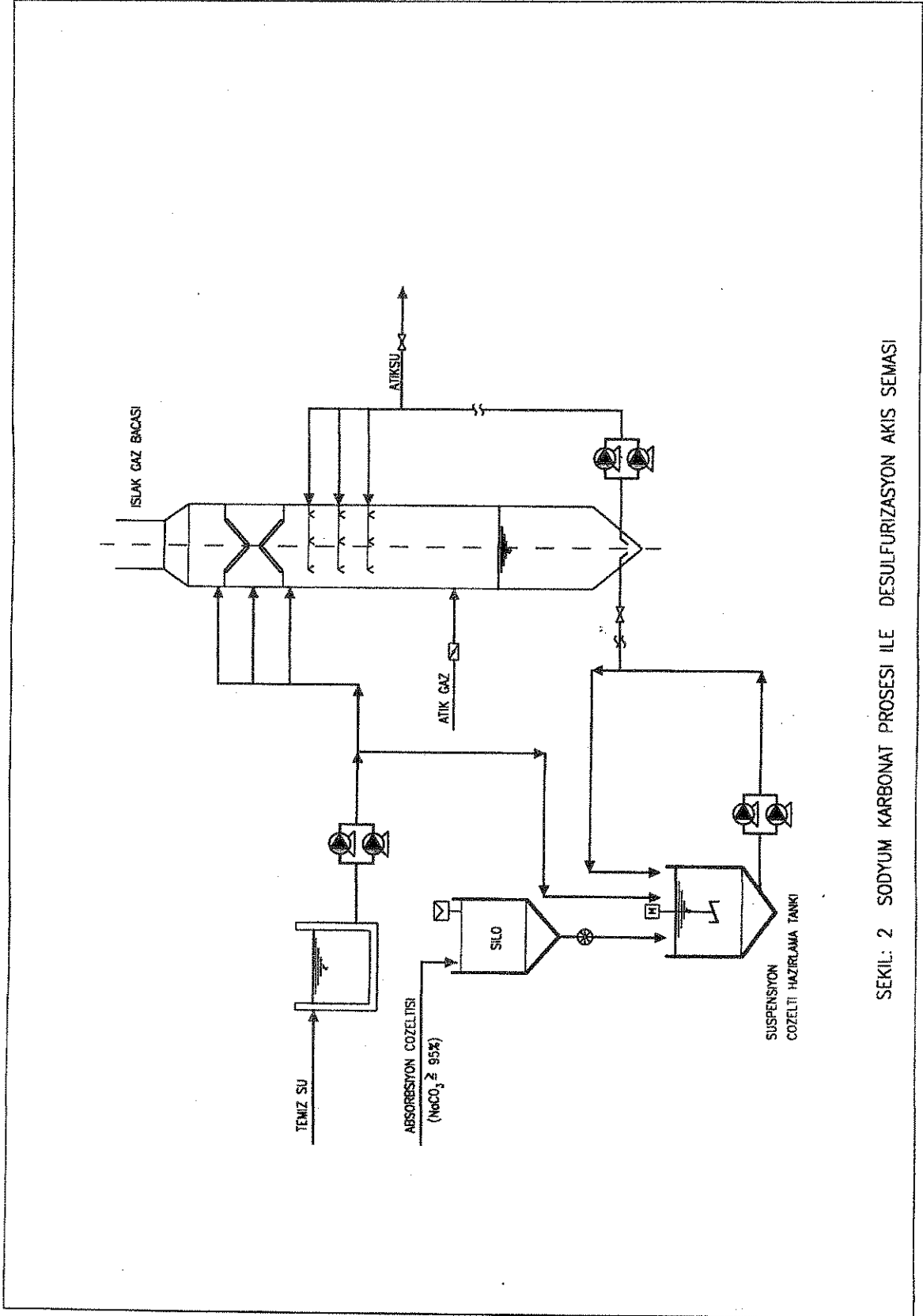
İki alkali ıslak ayırma prosesi ile desülfürizasyon metodu, ilk adımda SO_2 'nin kimyasal absorpsiyonu ve ikinci adımda ise yıkama çözeltilisinin yeniden kullanılmasını sağlayan regenerasyon adımını içerir. İkili alkali sistemi kireç ve kireç taşı sistemlerinde karşılaşılan pullaşma, kireçlenme ve tıkanma gibi problemlerin giderilmesi için geliştirilmiştir.

Cebri oksidasyon sisteminde kükürtdioksit absorpsiyonu yine aynı kireç taşı ıslak ayırma metodu gibi olup oluşan $\text{CaSO}_3/\text{SO}_4$ atık çamurunun verilecek fazla oksidasyon havasıyla alçıya oksidize edilmesi sağlanır. Oluşan alçının susuzlaştırılması daha kolaydır.

Kuru ayırma ile desülfürizasyon metodu, pulverize halinde kireç veya kireç taşı tozlarının yakma kazanı/boyler veya atık gaz iletim hattına direkt olarak injeksiyonu ile gerçekleşir. Doğal olarak tabiatta bulunan trona (Na_2CO_3) ve nahcolite (NaHCO_3) yine bu metodta ucuzluğu nedeniyle kullanılmaktadır. Kükürtdioksit injekte edilen pulverize reagent partikülleri tarafından kuru sorpsiyon sonucu tutulur ve katı partiküller daha sonra bir torbalı filtrede gazdan ayrıştırılır. Direkt injeksiyonun en büyük dezavantajı partiküllerin yalnızca yüzeyinin reaktif olması nedeniyle büyük miktarda reagent tüketilmesidir. Kuru ayırmanın avantajları ise düşük yatırım maliyeti ve düşük bakım masraflarıdır [1].

Islak-kuru ayırma prosesi ile desülfürizasyon bir spray kurutucuda (dryer) gerçekleştirilir (Şekil 3). Kükürtdioksitin bu metodla giderimi, atık gazların spray kurutucuda spray halinde fişkırtılan absorpsiyon çözeltisi ile teması sonucu oluşan kimyasal absorpsiyon esasına dayanır. Absorpsiyon çözeltisi olarak kireç, sodyum karbonat veya sodyum bikarbonat kullanılmaktadır. Yüksek sıcaklıkta spray kurutucuya giren atık gazlar çözelti damlacıklarıyla temas ederek suyun buharlaşmasını sağlar ve bu esnada çözelti damlacığıyla reaksiyona girerek $\text{CaSO}_3/\text{CaSO}_4$ oluştururlar. Damlacıkların su kısmının buharlaşmasıyla oluşan kalsiyum sulfat/sulfat partikülleri, spray kurutma kulesinin duvarlarına veya alt kısımdaki hazneye ulaşmadan önce kuru hale gelir. Spray kurutucunun alt haznesinde (hopper) toplanamayan çok küçük partiküller gaz akışıyla torbalı filtreye yönlendirilir (Şekil 3). Bu metodun avantajları ise daha düşük korozyon problemi, düşük enerji tüketimi, tıkanma olmaması ve düşük bakım masrafları yanında muamelesi kolay kuru atık ürünün ortaya çıkmasıdır.

Regeneratif desülfürizasyon prosesleri genel olarak kullanıldıktan sonra atılan (throwaway) proseslere göre daha pahalı yatırımlardır. **Wellmann-Lord** regeneratif ıslak desülfürizasyon prosesindeki ana adımlar şunlardır: 1) atık gazın ön arıtılması, 2) SO_2 'nin sodyum sulfit çözeltisiyle absorpsiyonu, 3) temizleme arıtımı (purge treatment), ve 4) sodyum sulfit regenerasyonu [1, 2]. **Magnezyum oksit** (MgO) prosesinin absorpsiyon adımı kireç veya kireç taşı ile ıslak ayırmaya benzerdir. Mg(OH)_2 çamuruyla ıslak ayırma sonucu $\text{MgSO}_3/\text{MgSO}_4$ katısı oluşur. Katı madde yakılarak SO_2 generasyonu ve MgO regenerasyonu sağlanır. Bu metodun dezavantajı yalnızca sulfürik asit üretilmesidir [1, 2]. **Regeneratif sitrat ıslak prosesi** sitrik asit veya sodyum sitrat çözeltisiyle SO_2 absorpsiyonunu içerir. Çözeltideki sitrat iyonları kükürtdioksitin efektif çözünürlüğünü artırır. SO_2 ile doymuş hale gelen sitrat çözeltisi daha sonra regenerasyon işlemine tabi tutulur.



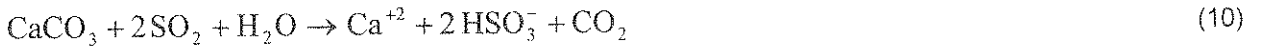
SEKİL: 2 SODYUM KARBONAT PROSESİ İLE DESULFÜRİZASYON AKIS SEMASI

Aktif karbon sistemi ile SO₂ adsorpsiyonu regeneratif kuru proseslerden biridir. Karbon kükürtdioksitin H₂SO₄'e reaksiyonunu katalize eder ve SO₂'nin desorpsiyonunu önler. Daha sonra aktif karbon su ile yıkanarak regenere edilir ve nötr halde seyreltilmiş sülfürik asit elde edilir. Karbon bir sonraki adımda sülfürik asitin hidrojen sülfid ile reaksiyona sokularak elemental kükürt elde edilir [1]. **Bakır oksit** ile regeneratif desülfürizasyon metodu ise aynı zamanda No_x kontrolünü sağlar.

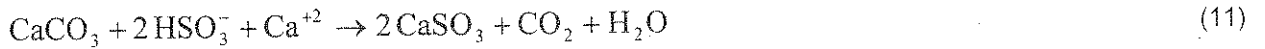
KİREÇ TAŞI-ISLAK AYIRMA PROSESİ İLE DESÜLFÜRİZASYON METODU

Kireç taşı ile ıslak ayırma desülfürizasyon metodu proses dizaynı temel olarak kütle ve enerji transfer dengesinin gözönüne alınmasıyla gerçekleştirilir. Desülfürizasyon tesislerinin kimyasal işlemler açısından optimizasyonunda gözönünde bulundurulması gereken hususlar şunlardır: 1) maksimum SO₂ giderimi, 2) kabuklaşmayı (scaling) önleme (CaSO₃ ve CaSO₄'ün yıkayıcı kolonu içerisinde çökmesi) ve 3) kireç taşından maksimum faydalanmadır. Bunlardan ilk ikisi yıkayıcı ve çözelti tutma tankı ile sağlanır. Üçüncüsü ise uygun pH kontrolünün sağlanması ve ayrıca yeterli oranda yüksek sıvı/gaz oranı ve çok ince öğütülmüş kireç taşı kullanımıyla temin edilir.

Kükürtdioksit absorpsiyonu, yıkayıcı kolonunda atık gazın yıkama çözeltisiyle teması sonucu gerçekleşir (Şekil 1). Yıkama çözeltisi içinde SO₂ çözünür ve kireç taşı ile kimyasal reaksiyona girer. İdeal şartlarda bir mol CaCO₃, iki mol SO₂ gazı absorbe eder ve kimyasal reaksiyon



şeklinde gerçekleşir. Eğer fazla miktar CaCO₃ verilirse, bisülfid iyonları stabil halde bulunmazlar ve CaSO₃ yıkayıcı içinde dibe çöker ve böylece pullaşma ve kireçlenme oluşur. Yüksek pH değerleri (6.0 ile 6.5 arası) CaCO₃ dibe çökmesinin (precipitation) göstergesidir. Diğer taraftan eğer pH değeri çok düşük (4.5'dan daha az) olursa bu defada SO₂ absorpsiyonu ters yönde etkilenmektedir. Çözelti tutma tankında CaSO₃'in dibe çökmesini hızlandırmak için daha fazla kireç taşı eklenir. Bu reaksiyon ise

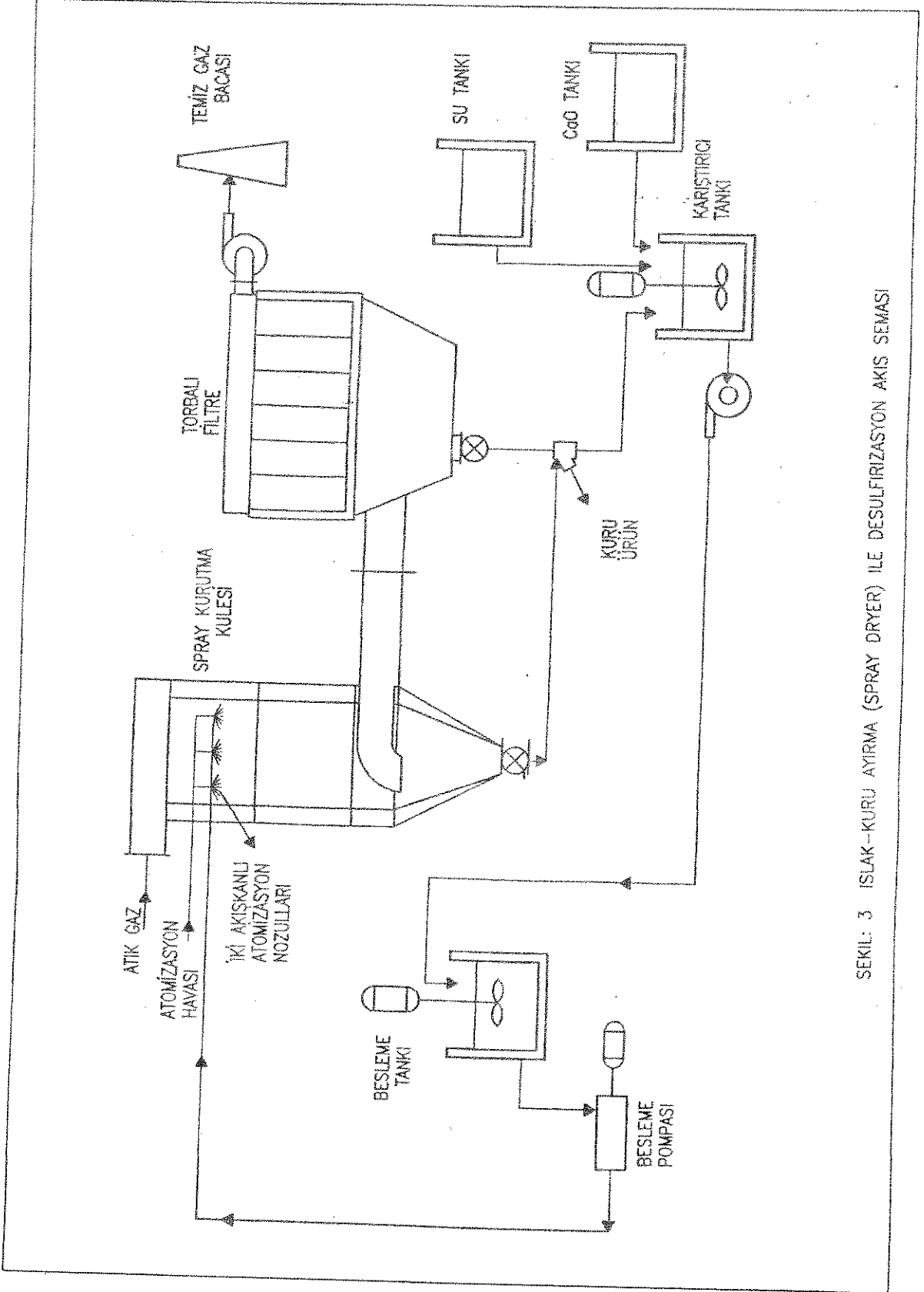


Yukardaki reaksiyon denklemini, çözelti tutma tankında uygun bir bekletme zamanına ve yıkama sıvısı (slurry) içinde yüksek konsantrasyonda katıya gereksinim duyar. (10) ve (11) nolu reaksiyonlar birlikte atık gazdan SO₂ tutulması için gerekli tüm stokiometriyi sağlar. Atık gazdaki oksijen fazlalığının bir kısmı CaSO₃'ün alçıya (CaSO₄) oksidasyonunu sağlar. Yıkayıcıdaki alçının dibe çökmesi yüksek sıvı/gaz oranının sağlanmasıyla önlenabilir. Bu şekilde yıkama çözeltisinin pH değeri SO₂ absorbe edilirken oldukça sabit bir değerde tutulmuş olur. Çözelti tutma tankındaki alçı oluşumu cebri oksidasyonla (ek olarak hava verilmesiyle) artırılabilir.

Cebri oksidasyona alternatif olarak geliştirilen ve son yıllarda oldukça fazla kullanılmaya başlanan bir metod ise engellenmiş (inhibited) oksidasyondur. Bu metodun ana amacı yıkayıcıda oluşan pullaşmayı önlemektir. Az miktarda sisteme EDTA (ethylenediaminetetraacetic asit, C₁₀H₁₆N₂O₈) eklenmesiyle pullaşma oldukça fazla bir şekilde azaltılmaktadır. Daha az güç tüketimi, düşük bakım ihtiyacı, daha az taze su kullanımı ve genel olarak cebri oksidasyondan daha düşük maliyeti açısından engellenmiş oksidasyon son yıllarda daha fazla kullanılmaya başlanmıştır [3].

Fiziksel faktörlerden biri olan sıvı/gaz oranı (liquid/gas ratio) arttıkça SO₂ absorpsiyon verimi de artar. Fakat bu diğer taraftan daha yüksek pompalama enerji ihtiyacı ve yıkayıcıda daha yüksek basınç kaybına neden olmasından dolayı işletme masraflarının artmasına neden olur. Tipik olarak sıvı/gaz oranı 5.35 ile 13.36 litre/m³ arasında değişmektedir. Uygun bir gaz ve sıvı akış dağılımı ise pullaşmanın (scaling) önlenmesi ve iyi bir gaz-sıvı temasının sağlanması açısından çok önemlidir. Ayrıca kireç taşı çok ince öğütülmüş olmalıdır (tozların %90'ı d_p ≤ 90µm).

Islak ayırıcılarda sıvı sirkülasyon oranı oldukça yüksektir ve atık gazdan SO₂ ayrıştırılmasında çok önemli rol oynar. Kimyasal reaksiyonların büyük bir kısmı ise çözelti tutma tankında gerçekleşir.



ŞEKİL: 3 İSLAK-KURU AYIRMA (SPRAY DRYER) İLE DESULFÜRİZASYON AKIS SEMASI

Çözeltinin absorber kolonu içindeki her sirkülasyonunda kalma süresi en çok bir kaç saniyedir. Diğer taraftan çözelti sıvısının (slurry) çözelti tutma tankında bekleme süresi yaklaşık 10 dakika civarındadır [3].

DESÜLFÜRİZASYON TESİS MALİYETİ ve İŞLETME MASRAFLARI

Atık gaz desülfürizasyon sistemlerinin maliyet tahmini, proses tipi, tesis büyüklüğü, yakıttaki kükürt yüzdesi, tesis yeri, ham madde fiyatları, eğer varsa geri kazanılan ürün değeri, atık ürünler için uygun giderme teknikleri gibi faktörlere bağlıdır. Radcliffe (1992) değişik atık gaz desülfürizasyon sistemlerinin teknik ve ekonomik değerlendirilmesi üzerine yaptığı araştırmada 300 MW gücündeki termik santralleri maliyet açısından karşılaştırmıştır. Bu karşılaştırmada %2.6 kükürt içeren bitümlü kömür esas alınmış ve desülfürizasyon tesisleri SO₂ tutma verimi %90 olup yalnızca kuru-injeksiyon prosesi %50 verimle çalışmaktadır. Tablo 2 atık gaz desülfürizasyon sistemleri maliyet tahminlerini ABD Doları (1990 fiyatlarıyla) bazında vermektedir.

Desülfürizasyon sistemleri işletme masraflarının değerlendirilmesinde dikkate alınması gereken kısımlar şunlardır:

1. Elektrik güç sarfiyatı
2. Buharlaşma ve sıvı deşarjı dahil toplam su tüketimi
3. Deşarj edilecek su miktarı ve masrafı
4. Kimyasal tüketimi ve kimyasal masrafı
5. Bakım ihtiyaçları ve bakım masrafı.

Tipik bir 15 MW gücünde buhar generator tesisi için güç tüketimi 15 kWh ile düşük verimli sistemler için 75 kWh arasında değişmektedir. Toplam su tüketimi en az 30 l/dak ile 75 l/dak arasında değişmektedir. Sıvı deşarj miktarı en az 5 l/dak dan başlayıp çok fazla seyreltilmiş sistemlerde 27 l/dak ulaşmaktadır. Kimyasal tüketimi her bir kilo kükürtdioksit giderimi için en az 0.75 kg NaOH (%100) ve en fazla 1.25 kg NaOH (%100) arasında değişmektedir. Buna eşdeğer soda tozu (Na₂CO₃) tüketimi ise yine her bir kilo SO₂ giderimi için 1 kg ile 1.66 kg arasında değişmektedir. Güvenilir sistemlerde yıllık bakım masrafı ilk yatırım maliyetinin %3'ü civarındadır. Güvenilirliği düşük sistemlerde bu masraf %12'lere kadar çıkmaktadır [5].

Tablo 2. Atık Gaz Desülfürizasyon Sisteminin¹ Maliyet Tahminleri² (1990 Dolarıyla)*

Proses	Yatırım Maliyeti \$/kW	Net Bugünkü Değer \$/ton tutulan SO ₂
Kullanıldıktan sonra atılır (Throwaway)		
• Kireç taşı (alçı ürün)	235	560
• Kireç taşı	205	540
• İkili alkali (kireç taşı)	192	500
• İkili alkali (kireç)	190	520
• Cebri oksidasyon	215	550
• Bischoff	225	575
• Kireç - Spray dryer	160	480
• Kuru sorbent injeksiyonu (%50 SO ₂ tutma verimi)	90	630
Regeneratif		
• Wellman-Lord	275	620
• MgO	275	650
• Sitrat	400	700

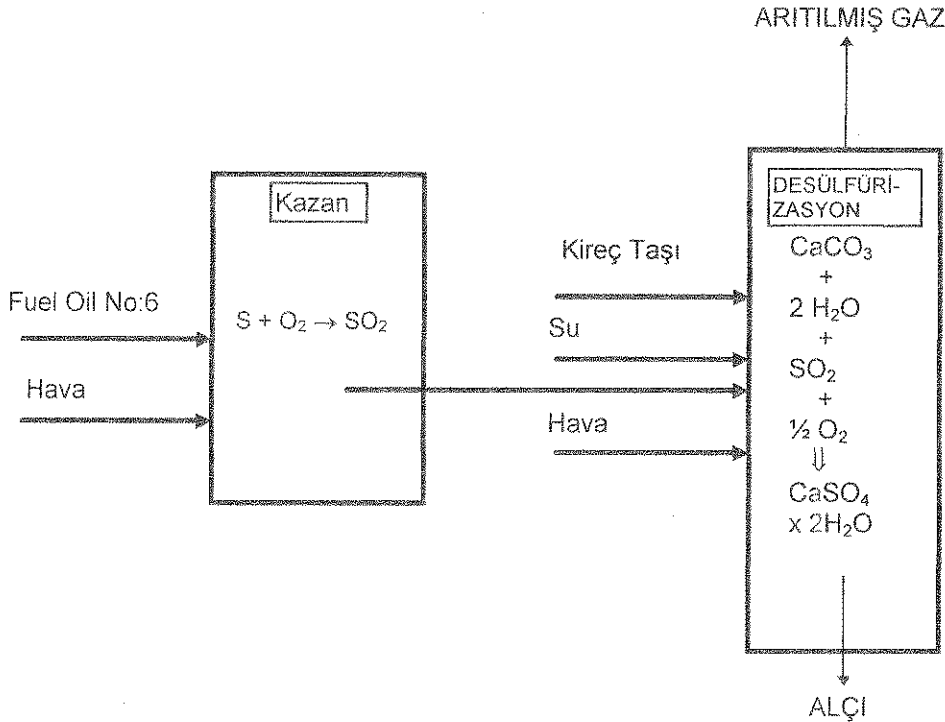
Radcliffe (1995).

- Not: 1. Veriler %2.6 kükürt içeren bitümlü kömür yakan 300 MW termik santral için olup %90 SO₂ tutma verimi kabul edilmiştir.
2. Net bugünkü değer hesabı 15 yıllık tesis ömrü ve %0 enflasyona göre yapılmıştır.

ABB Çevre Sistemleri firması yeni geliştirdiği özellikler ile kireç taşı/alçı prosesli desülfürizasyon tesisinin yatırım maliyetini düşürmüştür [6]. Polonya'da yüksek kükürtlü kömür ve linyit yakan 538MWe ve 462MWth kapasiteli Konin termik santrali için yapılan bu yeni dizaynın en önemli özelliği beton bir absorber-baca kombinasyonundan oluşmasıdır. Betondan yapılmış olan absorber bölümü iç çapı 13 m ve yüksekliği 33 m olup toplam beton absorber ve baca yüksekliği 110 m'dir. Beton absorber iç yüzeyi korozyon ve erozyona karşı 4 mm kalınlıkta butyl lastik (rubber) ile kaplanmıştır. Cebri oksidasyonla çalışan bu proses %95 SO₂ tutma verimi sağlamaktadır [6].

ENDÜSTRİYEL DESÜLFÜRİZASYON PROSES UYGULAMASI

Fuel oil yakıtı kullanan bir buhar kazanından çıkan atık gazın desülfürizasyonuna ait endüstriyel bir uygulama kireç taşı ve sodyum karbonat kimyasal tüketimi açısından karşılaştırılmıştır [7]. Yanma sonucu oluşan SO₂ gazı arıtım için desülfürizasyon tesisine iletilir (Şekil 4).



Şekil 4. Kazan ve desülfürizasyon tesisi kütle akış şeması

Desülfürizasyon tesisinde alkali yıkama çözeltisi içinde kükürtdioksitin (SO₂) absorpsiyonu sağlanır. Absorpsiyon çözeltisi olarak kalsiyum karbonat (CaCO₃) kullanılmaktadır (Şekil 1). Ürün olarak ise alçı (CaSO₄ x 2H₂O) oluşmaktadır.

Absorber ters akışlı yıkayıcı olarak dizayn edilmiştir. Buhar kazanını terkeden atık gaz absorberin yan tarafındaki gaz giriş kısımlarından absorbere girmekte ve aşağıdan yukarıya doğru akışına devam etmektedir. Bu esnada yıkama sıvısıyla soğutulmakta ve su ile doymuş hale getirilmektedir.

SO₂ ayrıştırılması CaCO₃ içeren yıkama çözeltisinin yoğun bir şekilde absorpsiyon kademelerine fişkırtılmasıyla gerçekleştirilir. Absorbe edilen SO₂'yi içeren süspansiyon çözeltisi absorber çözelti haznesinde toplanır ve orada cebri oksidasyon havasının üflenmesiyle alçı oluşumu için oksitlenme sağlanır. Konik şeklindeki alt kısımda kireç taşı dozajı gerçekleşir. Absorber üst kısmında ise damlacık tutucu lameller bulunmaktadır. Su buharı ile doymuş atık gaz tekrar ısıtılmaksızın absorber çıkışına yerleştirilen bacadan atmosfere verilmektedir.

Absorberden emilen alçı süspansiyonu alçı susuzlaştırma cihazına gönderilir. Hidrosiklon cihazında alçı süspansiyonunun ön yoğunlaştırılması yapılmaktadır. Vakum filtresinde ise ön yoğunlaştırmadan gelen süspansiyonun alçı kısmının ayrıştırılması gerçekleştirilmektedir. Filtreden süzülen kısmı ise bir tutma tankı üzerinden tekrar desülfürizasyon tesisine geri beslenmektedir.

Desülfürizasyon prosesi için gerekli CaCO₃ temini absorbent hazırlama ünitesinde gerçekleştirilir. Bu ünite öğütülmüş kireç taşı silosu, besleme düzeneği ve kireç taşı süspansiyonu toplama tankından oluşmaktadır. Gerekli süspansiyon çözeltisi miktarı sirkülasyon dolaşımı için pompalanmaktadır. Yani absorberda ihtiyaç duyulmayan çözelti miktarı tekrar süspansiyon toplama tankına geri gönderilmektedir.

Atık gaz hacimsel debisi 38000 Nm³/h olup 175°C sıcaklıkta kazanı terketmektedir. Atık gazdaki kükürtdioksit konsantrasyonu %3 hacimsel O₂'ye göre 4700 mg/Nm³ mertebesinde olup desülfürizasyon tesisinde arıtma sonucu kükürtdioksit konsantrasyonu 470 mg/Nm³ altına düşürülmektedir. Bu prosesin maksimum kalsiyum karbonat (kireç taşı tozu) tüketimi saatte 210 kg'dır.

Şekil 2 ise ıslak ayırma prosesinde kimyasal olarak kireç taşı yerine sodyum karbonat kullanımı öneren desülfürizasyon tesisi akış şemasını göstermektedir [7]. Bu süreçte ise sodyum karbonat tüketimi aynı şartlardaki kükürtdioksit giderimi için saatte 234 kg olup kireç taşı tüketiminden biraz daha fazladır. Bu iki prosese ait yıllık kimyasal tüketim karşılaştırılması Tablo 3.'de verilmiştir.

Tablo 3. CaCO₃ ve Na₂CO₃ Islak Ayırma Prosesleri Kimyasal Tüketim Karşılaştırılması

	CaCO ₃	Na ₂ CO ₃
Birim fiyatı	0.035 \$/kg	0.24 \$/kg
Saatlik tüketim	210 kg	234 kg
Yıllık tüketim (365 gün)	1 840 ton	2 050 ton
Yıllık maliyet	64 400 \$	492 000 \$

Kireç taşı ile sodyum karbonat metodları işletme maliyeti açısından karşılaştırıldığında yıllık kimyasal tüketimi açısından sodyum karbonat kireç taşına göre 7.639 defa daha masraflı olmaktadır.

SONUÇ

Fosil yakıtlardan enerji üretimini esnasında atmosfere atılan kükürt oksitler asit yağmuru olarak tekrar yeryüzüne ulaşarak doğayı ve yaşayan canlıları tahrip etmektedir. Bu çalışmada kükürtdioksitin atık gazdan ayrıştırılmasında kullanılan değişik desülfürizasyon metodlorındaki son teknolojik gelişmeler sunulmuş ve en çok kullanılan metodlar işletme maliyeti (kimyasal tüketim) açısından karşılaştırılmıştır.

KAYNAKLAR

- [1] Cooper, C.D. ve Alley, F.C., "Air Pollution Control - A Design Approach", 2nd Ed., Waveland Press, Inc., Prospect Heights, Illinois, USA, 1994.
- [2] Corbitt, R.A., "Standard Handbook of Environmental Engineering", McGraw-Hill, Inc., New York, USA, 1989.
- [3] de Nevers, N., "Air Pollution Control Engineering", McGraw-Hill, Inc., New York, 1995.
- [4] Radcliffe, P. "FGD Economics", Electric Power Research Institute Journal (17)6, 1992.
- [5] "Points To Consider In Evaluation Of Sulfur Dioxide Emission Control Systems For Steam Generators In The Oil Fields", Bulletin 78-90009, Rev. 3-E 4100088, Montair Andersen B.V., 5976 NG Sevenum, The Netherlands.
- [6] "Polish Pollution Problems Solved", International Power Generation, p. 47-51, January 1996.
- [7] "Islak Ayırma Prosesli Desülfürizasyon Tesisleri", Arbiogaz Çevre Teknolojileri A.Ş., İstanbul, 1997 (yayınlanmamış rapor).

ÖZGEÇMİŞ**Tevfik GEMCİ**

Kahramanmaraş 1961 doğumlu Gemci, İ.T.Ü.'den Makina Yük. Müh. Olarak 1985'de mezun olmuştur. 1987 yılında kazandığı Alman Akademik Mübadele Servisi (DAAD) burslusunu olarak gittiği Almanya'da hava kirliliği kontrolü dalında doktora çalışmasını 1993'de tamamlamıştır. Kaiserslautern Üniversitesi'nde değişik endüstriyel projelerde çalışmıştır. 1994-1996 yılları Chicago'da bir çevre laboratuvarında laboratuvar direktörü olarak analitik laboratuvar testlerini yürütmüştür. Mayıs 1996 tarihinden beri Sakarya Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümünde Yar. Doç. Dr. olarak çalışmakta ve DPT tarafından desteklenen 'Sakarya Hava Kirliliği Envanterinin Çıkarılması ve Çözüm Önerileri' adlı projeyi yürütmektedir.

Ahmet Pınar ARIK

Ankara 1957 doğumlu Arık, 1981'de İ.T.Ü. Makina Fakültesinden Mak. Yük. Müh. olarak mezun olmuştur. 1988 yılından bu yana Arbiogaz Çevre Teknolojileri İnşaat Sanayi ve Ticaret A.Ş.'de şirket ortağı ve yönetim kurulu üyesi olarak görev yapmaktadır.