

## CO<sub>2</sub> Tutumu

**ÇEVİRİ (translation into Turkish Language) :**

**JEOLJİ MUH. Ender Ragıp ARSLAN**

**arsender@hotmail.com**

## Özet

CO<sub>2</sub> tutumunun amacı, CO<sub>2</sub> depolama sahasına kolaylıkla taşınabilecek konsantre akım üretmektir. CO<sub>2</sub> tutum ve depolama en çok elektrik santralleri ve büyük endüstriler gibi merkezileştirilmiş büyük kaynaklara uygulanabilir. Tutum teknolojileri ayrıca küçük ölçekte veya dağınık uygulamalar kadar büyük ölçekte de düşük karbon içerikli ya da karbonsuz elektrik ve yakıt üretiminin yolunu açabilir. CO<sub>2</sub> tutum sistemlerini işletmek için gerekli olan enerji, elektrik üretim ya da diğer işletmelerin toplam verimliliğini düşürürken yakıt gereksiniminin, katı atıkların ya da tutum yapılmayan bir santral ile aynı oranda çevresel etkilerinin artmasına neden olur. Ancak tutum içeren daha verimli santraller ile elverişli duruma getirilerek, daha az verimdeki şu an mevcut santrallerin yerini alması sonucu, temiz hava emisyonu amaçları doğrultusunda daha elverişli bir hale gelecektir. Tutum için enerji gereksinimlerinin en aza düşürülmesi, enerji dönüşüm işlemlerindeki verimin geliştirilmesi ile beraber, sonuçtaki çevresel etkileri ve maliyeti en aza indirmek amacıyla gelecek teknoloji gelişimleri için önemli olacaktır.

Günümüzde CO<sub>2</sub>, depolama amacıyla değil, işletmenin gereğini yerine getirmek için doğal gaz işletmeciliği ve ammonia üretim faaliyetleri gibi bazı büyük endüstriyel santrallerde düzenli olarak ayrıştırılmaktadır. CO<sub>2</sub> tutumu ayrıca birkaç küçük elektrik santrallerine de uygulanmıştır. Ancak bugünün esas kaynağı olan, yüzlerce megawatt CO<sub>2</sub> emisyonu üreten büyük ölçekteki elektrik santrallerine henüz uygulanmamıştır. Endüstriyel ve elektrik santral uygulamaları için CO<sub>2</sub> tutumuna üç temel yaklaşım bulunmaktadır. Yanma sonrası sistemleri, ana yakıtın (kömür, doğal gaz, petrol veya biyokütle) yakılmasıyla üretilen baca gazlarından karbondioksitin ayrılmasını içerir. Oxy-yakıt sistemleri, esas olarak kolaylıkla tutulabilecek CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>O gazlarından oluşan baca gazlarını üreten, yakım için hava yerine oksijen kullanan bir sistemdir. Bu seçenek, halen geliştirme aşamasındadır. Yanma öncesi sistemleri, yakıt olarak kullanılan H<sub>2</sub>O ile depolama için CO<sub>2</sub> akımı üretmek için bir reaktörde temel yakıtı kullanır. Düşük karbon içerikli ya da karbonsuz yakıtların üretimi gibi diğer bazı endüstriyel işletmelerde bu basit tutum metotlarından biri veya daha fazlası kullanılır. CO<sub>2</sub> tutum sistemleri ile ilgili monitörleme, risk ve yasal yönleri, uzun süredir devam eden endüstrideki sağlık, güvenlik ve çevresel kontrol uygulamalarından dolayı hiçbir yeni zorluğun oluşmayacağı izlenimini vermektedir.

Elektrik santralleri için günümüzdeki ticari CO<sub>2</sub> tutum sistemleri, CO<sub>2</sub> emisyonlarını %80-90 kWh<sup>-1</sup> oranında (%85-95 tutum verimliliği) indirebilir. Tüm santral türleri arasında elektrik üretim maliyeti, tutum içermeyen benzer bir santrale göre 12-36 US\$ MWh<sup>-1</sup> (US\$0.012-0.036 kWh<sup>-1</sup>) arttırır. Süper kritik pulverize kömür santralinde (PC) %40-85,

doğal gaz kombine çevrim santralinde (NGCC) %35-70 ve bitümlü kömür kullanılan entegre gazlaştırma üniteli kombine çevrim santralinde %20-55 oranında artmaktadır. Tutumlu fosil yakıt santralleri için toplam elektrik üretim maliyeti 43-86 US\$ MWh<sup>-1</sup> arasında değişmektedir. Burada tutulan karbondioksitin ton başına maliyeti, 11-57 US\$/t CO<sub>2</sub> veya önlenebilir karbondioksitin ton başına maliyeti 13-74 US\$/t CO<sub>2</sub> arasındadır (santral türüne, boyutuna, yakıt türüne ve çok sayıda diğer faktörlere bağlı olarak değişir). Bu maliyetler, CO<sub>2</sub> sıkıştırma maliyetini de kapsar ancak ek nakliyat ve depolama masraflarını kapsamaz. Doğal gaz kombine çevrim sistemleri tipik olarak, gaz fiyatının 4 US\$ GJ<sup>-1</sup>'in altında olduğunda yeni pulverize kömür ya da entegre gazlaştırma üniteli kombine çevrim santrallerinden (tutumlu veya tutumsuz) daha düşük elektrik üretim maliyetine sahiptir. Çoğu çalışmalar, entegre gazlaştırma üniteli kombine çevrim santrallerinin benzer boyutlardaki pulverize kömür santrallerinden tutum içermediği takdirde biraz daha maliyetli olduğunu ve tutum içerdiği takdirde daha düşük maliyette olduğunu göstermiştir. Ancak CO<sub>2</sub> tutumlu santraller için maliyetteki farklılıklar, kömür türü ve diğer bölgesel faktörler ile değişebilir. En düşük CO<sub>2</sub> tutum maliyeti (ortalama 12 US\$/tutulan t CO<sub>2</sub> veya 15 US\$/önlenebilir t CO<sub>2</sub>), konsantre CO<sub>2</sub> akımı sağlayan hidrojen üretim santralleri gibi endüstriyel işletmeler için bulunmaktadır. Her durumda CO<sub>2</sub> tutum maliyetleri, yüksek oranda üretim işletmesi ya da elektrik sisteminin tasarımı ve işletmesine yönelik teknik, ekonomik ve finansal faktörlere bağlı olarak değişmektedir. Bundan dolayı alternatif teknolojilerin karşılaştırmaları ya da KTD maliyet hesaplamalarının kullanılması, anlamlı olabilmesi için spesifik bir kontekste gereksinim duyar.

### **3.1 Giriş**

#### ***3.1.1 CO<sub>2</sub> tutumu için ana ilke***

CO<sub>2</sub> tutumunun esas uygulamaları, büyük kaynak noktalarında mümkündür: fosil yakıt elektrik santralleri, yakıt kullanan santraller ve özellikle demir, çelik, çimento üreten diğer endüstriyel işletmeler.

Taşıma ve yerleşim ticari yapı sektöründeki küçük ve hareketli kaynaklardan direkt olarak karbondioksitin tutulması, büyük kaynak noktalarından daha pahalı ve zor olacaktır. Bu nedenle küçük ölçekli tutum, bu bölümde fazla anlatılmamıştır. Bu kaynaklardan CO<sub>2</sub> emisyonlarının önlenmesinin diğer bir yolu, CO<sub>2</sub> tutumu bulandıran fosil

yakıt bazlı büyük santrallerde üretilen elektrik veya hidrojenin enerji taşıyıcıları olarak kullanılması ya da yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanılması şeklinde olabilir.

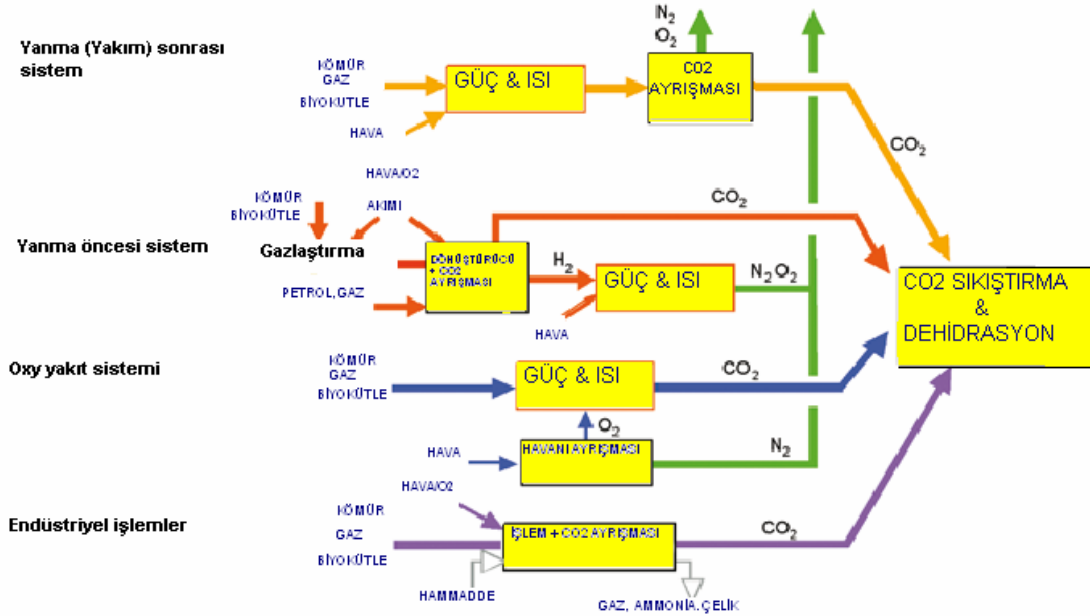
Havadan CO<sub>2</sub> tutulma olasılığı, bu bölümde ele alınmamıştır. Nedeni CO<sub>2</sub> konsantrasyonu havada baca gazlarında olduğundan 100 ppm daha az değerde, ortalama 380 ppm civarındadır. Biyokütlenin gelişimi ve CO<sub>2</sub> tutumlu santrallerde kullanımı ile havadan CO<sub>2</sub> tutma, ilerleyen teknolojilere bağlı olarak maliyet açısından daha elverişli olabilir.

Antropojenik sera gazı emisyonları için olası gelecek senaryolarının bir analizinde, teknolojik buluşların gelecekteki rotamızı belirleyecek en önemli etkenlerden biri olacağı kesindir.

### 3.1.2 CO<sub>2</sub> tutum sistemleri

Fosil yakıt ve/veya biyokütle kullanımından CO<sub>2</sub> tutumu için dört temel sistem mevcuttur:

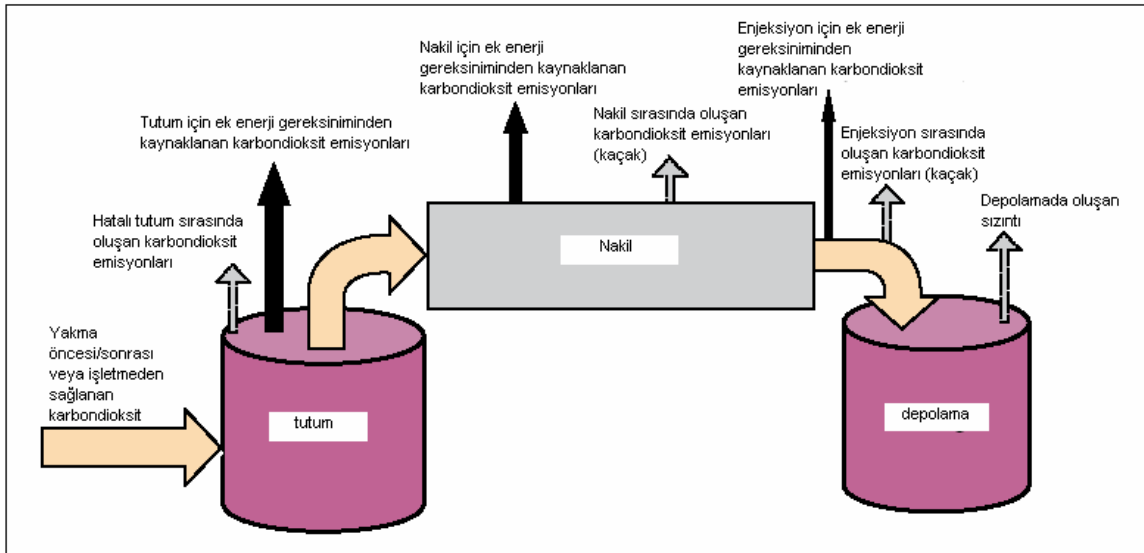
- Endüstriyel işletme akımlarından tutum
- Yakma sonrası tutum
- Oxy-yakıt yakımından tutum
- Yakma öncesi tutum



Şekil 3.1 Karbondioksit tutum sistemleri

### 3.1.2.1 Endüstriyel işletme akımlarından tutum

Endüstriyel işletmede gaz akımlarından CO<sub>2</sub> tutumu, 80 yıldan beri yapılmasına rağmen(Kohl ve Nielsen, 1997), tutulan karbondioksitin çoğunluğu depolamaya yönelik hiçbir dürtü veya gereksinim olmadığı için atmosfere bırakılmaktadır. CO<sub>2</sub> tutumunun işletme akımlarındaki günümüz örnekleri, doğal gazın arıtılması ve ammonia, alkol ve sentetik likit yakıtlar için hidrojen içerikli sentetiklerin üretiminde bulunmaktadır. Bu bahsedilen örneklerde CO<sub>2</sub> tutumu için kullanılan çoğu teknoloji, yakma öncesi tutumda kullanılan teknoloji ile de benzer türdendir. CO<sub>2</sub> kaynağı olan diğer endüstriyel işletme akımları, demir ve çelik üretimi, yiyecek ve içecek imalatında fermentasyon işlemlerini kapsamaktadır. Bu işlemlerde de genel olarak yakma sonrası tutum, oxy-yakıt yakımından tutum ve yakma öncesi tutum için uygulanan benzer teknikler söz konusudur.



Şekil 3.1 CTD sırasında muhtemel karbondioksit emisyon kaynaklarının basitleştirilmiş akış diyagramı

### 3.1.2.2 Yakma sonrası tutum

Biyokütle ya da fosil yakıt yakımı ile üretilen baca gazlarından karbondioksitin tutulması, yakma sonrası tutum olarak ele alınır. Baca gazları, direkt atmosfere salınmak yerine karbondioksitin çoğunluğunu ayıracak tesisattan geçirilir. CO<sub>2</sub> bir depo haznesine sevk edilir ve geriye kalan baca gazları da atmosfere salınır. Genel olarak CO<sub>2</sub> ayrışımı için kimyasal bir çözücü kullanılır. Bundan başka teknikler de düşünülmektedir ancak henüz gelişim dönemindedir.

Endüstriyel uygulamalardan başka yakma sonrası için temel sistemler, petrol, kömür ve doğal gaz elektrik santrallerinin 2261 GW<sub>e</sub>, özellikle CO<sub>2</sub> tutumunun en iyi uygulanacağı yüksek verimli elektrik santrali türlerini temsil eden süperkritik pulverize kömür yakılan santrallerin 155 GW<sub>e</sub> ve doğal gaz kombine çevrim santrallerinin 339 GW<sub>e</sub> kapasitesi günümüzde kuruludur.

### ***3.1.2.3 Oxy-yakıt yakma tutumu***

Oxy-yakıt yakımında, esas olarak CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>O'dan oluşan baca gazlarını üreten hava yakımı yerine, yakım için hemen hemen saf oksijen kullanılır. Eğer yakıt saf oksijende yakılırsa sıcaklık çok fazla olur ancak CO<sub>2</sub> ve/veya H<sub>2</sub>O bakımından zengin baca gazları, daha hafifletilmesi için yakıcılarda tekrar kullanılabilir. Oksijen genellikle düşük derecede havanın ayrıştırılması ile üretilir ve membran gibi yakıtta oksijen sağlayacak teknikler geliştirilmektedir.

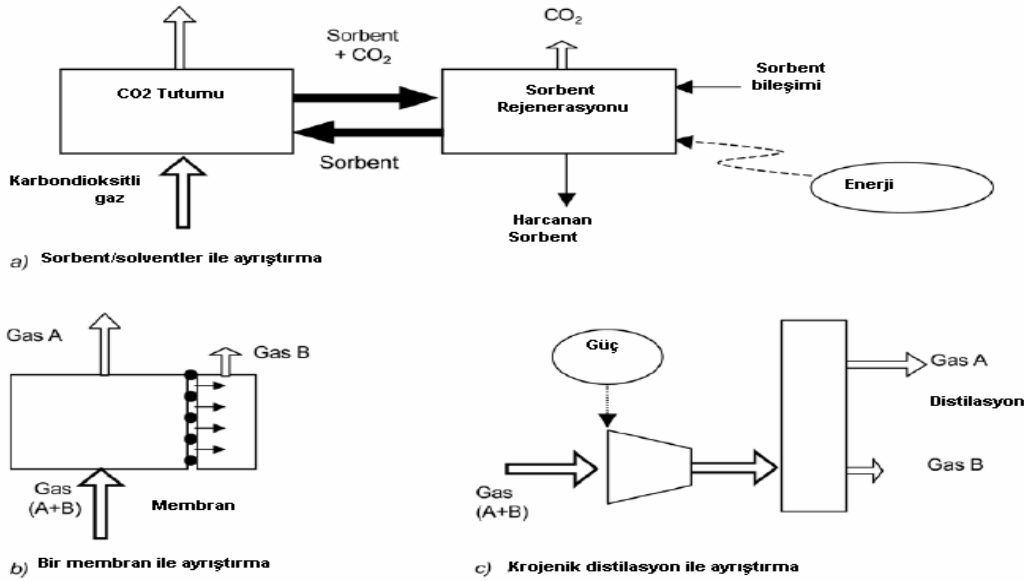
### ***3.1.2.4 Yakma öncesi tutum***

Yakma öncesi tutum, oksijen veya hava ve/veya buharlı bir yakıtın çoğunlukla karbon monoksit ve hidrojenden oluşan "yakıt gazı" veya "sentez gazı(syngas)" ile reaksiyonunu kapsar. Karbon monoksit, CO<sub>2</sub> ve daha çok hidrojen vermesi için "shift conventor(dönüşüm konventörü)" adı verilen bir katalitik reaktördeki akım ile reaksiyona girer. Daha sonrasında kazanlar, ocaklar, gaz türbinleri, motorlar ve yakıt hücreleri gibi birçok uygulamada kullanılabilen hidrojen bakımından zengin yakıt elde edildiği, fiziksel ya da kimyasal absorpsiyon işlemi ile CO<sub>2</sub> ayrıştırılır.

### ***3.1.3 CO<sub>2</sub> tutum teknolojileri tipleri***

CO<sub>2</sub> tutum sistemleri, tutum için temel sistemlere entegre edilen, gaz ayrışımındaki bilinen teknolojileri kullanır. Bu ayrıştırma metotlarının özeti aşağıda tanımlanmıştır.

### 3.1.3.1 Sorbent/solventler ile ayrıştırma



Şekil 3.2 Karbondioksit tutumuna ilişkin ayrıştırma işlemlerinin genel şeması.

Ayrıştırma işlemi, tutuma elverişli CO<sub>2</sub> içerikli gazın bir likit absorbent ile ya da katı sorbent ile yakın temastan geçirilmesi ile gerçekleştirilir. Şekil 3.2a'nın genel şemasında, tutulan CO<sub>2</sub> ile yüklü sorbent, ısıtıldıktan, bir basınç artışından veya sorbent üzerindeki diğer koşulların değişmesinden sonra karbondioksitin salınacağı(rejenerasyon) farklı bir kutucuğa taşınır. Rejenerasyon aşamasından sonra oluşan sorbent, döngüsel bir işlemde daha fazla CO<sub>2</sub> tutumu için geri gönderilir. Bu şemanın farklı biçimlerinde sorbent bir katıdır ve kutucuklar arasında dolaştırılmaz. Nedeni sorpsiyon ve rejenerasyonun, sorbent içerikli kutucuklarda döngüsel değişimler(basınç veya sıcaklık) ile sağlanmasıdır.

Şekil 3.2'nin genel şeması, kimyasal ve fiziksel absorpsiyon ve adsorbsiyon gibi ticari seçenekleri de içeren, oldukça önemli CO<sub>2</sub> tutum sistemlerini gösterir. Yeni likit sorbentlere ya da yeni dönüşümlü katı sorbentlere dayalı ortaya çıkan diğer işlemler, mevcut sistemlerin kısıtlamalarının üstesinden gelmek amacıyla halen gelişmektedirler. Bu CO<sub>2</sub> tutum sistemlerinin genel bir problemi, Şekil 3.2'de gösterilen kutucuklar arasındaki sorbent akışının büyük olmasıdır. Çünkü elektrik santrallerinde üretilen karbondioksitin büyük miktarlarına uygun olmalıdır. Bundan dolayı ekipman boyutları ve sorbent rejenerasyonu için gerekli olan enerji de büyüktür ve önemli verimlilik düşüşü ile ek maliyete meyillidir. Ayrıca pahalı sorbent materyalleri kullanan sistemlerde her zaman sorbent alımına ve atıklarının elden çıkarılmasına ilişkin maliyet artışı tehlikesi vardır. Birçok kez tekrarlanan döngülerde

yüksek CO<sub>2</sub> yükleme altındaki iyi sorbent performansı, bu CO<sub>2</sub> tutum sistemleri için gereken koşullardan biridir.

### ***3.1.3.2 Membranlar ile ayırışım***

Membranlar (Şekil 3.2b), özellikle yayılan bir gazın ayırışımını sağlamak amacıyla üretilen materyallerdir. Membranın farklı gazlara ayırıştırıcılığı, materyalin türü ile yakından ilişkilidir ancak membrandan geçirilen gaz akımı genellikle membran boyunca basınç farklılığına tabi tutulur. Bundan dolayı yüksek basınç akımları, genellikle membran ayırıştırıcılığı için tercih edilir. Tercihen bir yakıt gaz akımından H<sub>2</sub>'in ayırıştırılması için CO<sub>2</sub> tutum sistemlerinde uygulama bulabilen farklı membran materyalleri (polimerik, metalik, seramik) mevcuttur. Membran ayırıştırmanın günümüzde endüstride ticari uygulamalarda bulunmasına rağmen, henüz büyük ölçekte, güvenilirlik açısından gerekli koşullarda ve düşük maliyette CO<sub>2</sub> tutum sistemleri için uygulama görmemiştir.

### ***3.1.3.3 Sıvılaştırılmış bir gaz akımının damıtılması ve soğutularak ayırıştırma***

Bir gaz çeşidi, bir seri sıkıştırma, soğutma ve genişleme aşamaları ile sıvı hale getirilebilir. Gazın bileşenleri akışkan formda iken bir damıtma sütununda ayırıştırılabilir. Hava olması halinde bu işlem, günümüzde ticari olarak büyük ölçekte uygulanmaktadır. Şekil 3.2c'de gösterildiği üzere oksijen havadan ayırıştırılabilir ve CO<sub>2</sub> tutum sistemlerinde (oxy-yakıt yakım ve yakma öncesi tutum) kullanılabilir.

### ***3.1.4 CO<sub>2</sub> tutum uygulaması***

CO<sub>2</sub> tutumu, yeni santraller ile kurulabilir ya da mevcut santrallere yerleştirilebilir. Eğer CO<sub>2</sub> tutumu hızlı bir şekilde tanıtılırsa, bazı mevcut santrallere yerleştirilmek zorunda kalabilir veya bu santrallerin çalışma ömrü bitmeden kapatılıp yerine tutum bulandıran yenisi ile değiştirilebilir. Mevcut santrallere tutum yerleştirmenin dezavantajları:

- Tutum donanımı için arazi mevcudiyeti gibi saha kısıtlaması olabilir;
- Tutum ekipmanının giderlerini karşılamak, santralin uzun bir zamanını alabilir.
- Eski santraller, daha düşük enerji verimliliğe sahip olur. CO<sub>2</sub> tutum bulundurma ile, net çıktılar üzerinde yüksek verimli bir santralinkinden daha büyük bir etkiye sahip olacaktır.



Saha kısıtlamalarını en aza indirmek için, yeni santraller “hazır tutum” ile birlikte kurulabilir. Yakma öncesi tutum ve oxy-yakıt yakım gibi bazı tutum tiplerinin yerleştirilmesi için, yerleşim ekipmanı gerekli ise ayrı bir bölgede kurulabilir.

### **3.2 Endüstriyel işlem tutum sistemleri**

#### **3.2.1 Giriş**

Büyük miktarlarda ve daha düşük maliyette CO<sub>2</sub> tutumuna imkan tanıyan birkaç endüstriyel uygulama mevcuttur. Bu kaynaklardaki tutum, yakma ile üretilen karbondioksitin tutulandan daha fazla miktarda olduğu sürece iklim değişikliğinin gereklerini karşılamaya yeterli olmayacaktır.

#### **3.2.2 Doğal gaz “sweetening”**

Doğal gaz, kaynağına bağlı olarak uzaklaştırılması gerekli olan karbondioksitin farklı konsantrasyon seviyelerini içerir. Genellikle boru hattı kullanımı boruların aşınmasını önlemek, nakil için fazla enerjiden sakınmak ve ısınma değerini arttırmak için hacimce %2 (bu değerler farklı konumlara göre değişebilir) oranına kadar CO<sub>2</sub> konsantrasyonunun düşürülmesini gerektirir. Kesin rakamlar “Dünya Doğal Gaz Üretimi(Worldwide Natural Gas Production)”nde (BP, 2004) yayınlanmış olsa da, gazın ne kadar CO<sub>2</sub> konsantrasyonu içermesi gerektiği henüz belirtilmemiştir. Bununla birlikte makul bir değerlendirme, ham doğal gaz üretiminin yarısında CO<sub>2</sub> konsantrasyonunun hacimce en az %4 oranında olduğu şeklindedir. Bu rakamlar, CO<sub>2</sub> tutum ve depolamaya uygun ölçeğin değerlendirilmesinde kullanılabilir.

Doğal gazdaki karbondioksitin farklı seviyelerine bağlı olarak, doğal gaz “sweetening” (örneğin, H<sub>2</sub>S ve CO<sub>2</sub> uzaklaştırılması) için farklı işlemler mevcuttur(Kohl ve Nielsen, 1997; Maddox ve Morgan, 1998):

- Kimyasal solventler
- Fiziksel solventler
- Membranlar

Doğal gazda CO<sub>2</sub> konsantrasyonlarının yüksek olması durumunda membran sistemleri en ekonomik olanıdır. Doğal gazda CO<sub>2</sub> kurtarımı için kullanılan membranların endüstriyel

uygulamaları, henüz birçok parametre bilinmeden 1980'li yılların başlarında küçük birimler için başlamıştır(Noble ve Stern, 1995).

Solvent adı	Türü	Kimyasal adı	Satıcıları
Rectisol	Fiziksel	Methanol	Lurgi and Linde, Germany Lotepro Corporation, USA
Purisol	Fiziksel	N-methyl-2-pyrrolidone (NMP)	Lurgi, Germany
Selexol	Fiziksel	Dimethyl ethers of polyethylene glycol (DMPEG)	Union Carbide, USA
Benfield	Kimyasal	Potassium carbonate	UOP
MEA	Kimyasal	Monoethanolamine	Various
MDEA	Kimyasal	Methyldiethylamine	BASF and others
Sulfinol	Kimyasal	Tetrahydrothiophene 1,1-dioxide (Sulfolane), an alkoamine and water	Shell

**Tablo 3.1** Doğal gazdan karbondioksitin kaldırılması için kullanılan genel solventler

### 3.2.3 Çelik üretimi

Demir-çelik endüstrisi, toplam endüstriyel enerji tüketiminin %10-15'i ile dünyada en fazla enerji tüketen sektördür(IEA GHG, 2000a). Bu sektöre ilişkin CO<sub>2</sub> emisyonları, 1995 yılı için 1442 MtCO<sub>2</sub> olarak hesaplanmıştır. Bugün iki çeşit demir-çelik üretim teknolojisi kullanılmaktadır. 3-5 Mton/yıl çelik kapasitesine sahip entegre çelik santrali, temel yakıt olarak kömürü kullanır ancak bazı durumlarda doğal gaz ve petrol de eklenir. Küçük imalathanelerde ise yıllık 1 Mton çelik çıktısı içeren kırıntıların eritilmesinde elektrik ark ocakları kullanılır.

Demir-çelik endüstrisinden kaynaklanan CO<sub>2</sub> emisyonlarının tutumu için erken fırsatlar mevcuttur. Bunlar:

- Patlatma ocağı gazından CO<sub>2</sub> kurtarımı ve CO'ca zengin gazın ocağa geri kazanımı. Kömürün minimum bir miktarı halen gereklidir ve patlatma ocağı, saf oksijen ve geri kazanılan gazın karışımı ile beslenir. Sonuçta bu ocak, hava yakımından CO<sub>2</sub> tutumlu oxy-yakıt yakımına dönüştürülür. Böylece bir entegre çelik santralinden bugün salınan karbondioksitin %70'i tekrar geri alınmış(kurtarılmış ya da geri kazanılmış) olunur(Dongke ve diğ., 1988). Bu işlemin mevcut patlatma ocaklarına yerleştirilmesi mümkündür.
- Bir yakma öncesi tutum aşamasında fosil yakıttan elde edilen hidrojenin kullanılması ile demir cevherinin direkt olarak indirgenmesi(Duarte ve Reich, 1998). Ocakta yakıtın yakılması ve oluşan karbondioksitin atmosfere salınması yerine, yakıt hidrojene dönüştürülür ve CO<sub>2</sub> bu süreç sırasında tutulabilir. Daha sonra hidrojen,

demir cevheri için indirgen olarak kullanılabilir. Tutum oranları, yakma öncesi tutum tekniklerine bağılı olarak %90-95 arasında olabilir.

### **3.2.4 Çimento üretimi**

Çimento endüstrisinden kaynaklanan CO<sub>2</sub> emisyonları, durağan kaynaklardan oluşan toplam CO<sub>2</sub> emisyonlarının yaklaşık %6'sını kapsar. Çimento üretimi, yüksek sıcaklığı ve enerji yoğunluklu reaksiyonları (kireçtaşlarının “calcination” – kalsiyum karbonatın kalsiyum okside dönüşmesi) yürütmesi için büyük miktarlarda yakıt gereksinimi vardır.

Bugün çimento fabrikalarından CO<sub>2</sub> tutumu yapılmamaktadır ancak bunun için olanaklar mevcuttur. Baca gazlarındaki karbondioksitin konsantrasyonu hacimce, elektrik ve ısı üretiminden çıkan baca gazlarından daha yüksek bir değerde, yani %15-30 arasındadır (elektrik ve ısı üretiminde hacimce %3-15). Dolayısıyla CO<sub>2</sub> tutumu için yakma öncesi teknolojileri, çimento fabrikalarında uygulanabilir ancak çimento fabrikasında CO<sub>2</sub> tutumu için kullanılan solventin canlandırılması için ek akım üretimi gereklidir. Oxy-yakıt yakımında tutum sistemleri ayrıca CO<sub>2</sub> kurtarımı için umut veren bir teknik durumuna gelebilir (IEA GHG, 1999). Ortaya çıkan diğer bir seçenek, çimento fabrikalarında ham materyal olarak kullanılan kalsiyum karbonat (kireçtaşı) gibi kalsiyum sorbentlerin CO<sub>2</sub> tutumu için kullanılması olacaktır. Tüm bu tutum teknikleri, mevcut santrallere yerleştirilebilir ya da yeni santraller ile beraber kurulabilir.

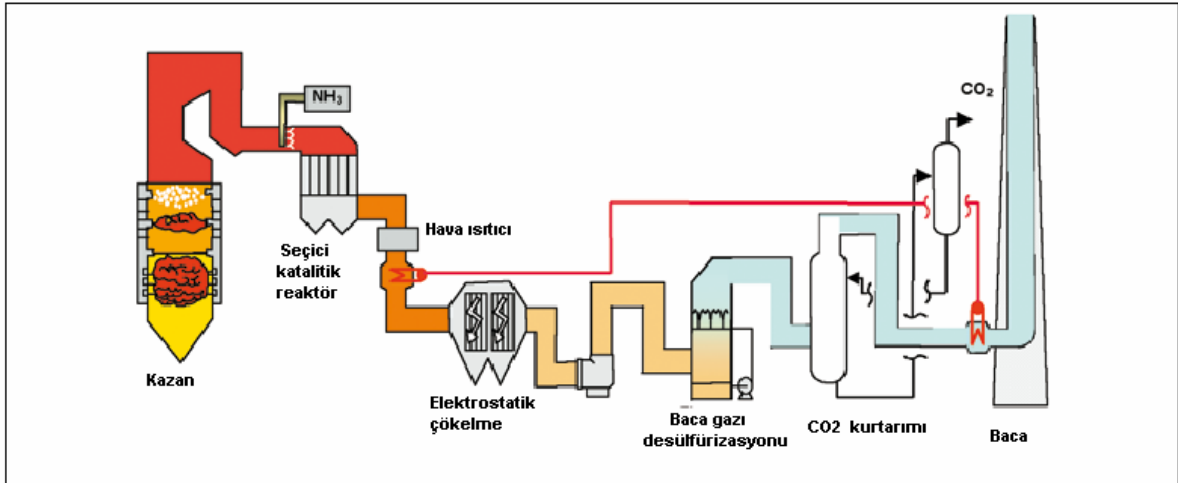
## **3.3 Yakma sonrası tutum sistemleri**

### **3.3.1 Giriş**

Bugün durağan kaynaklardan salınan antropojenik CO<sub>2</sub> emisyonları, elektrik santralleri, çimento ocakları, endüstrilerde kullanılan fırınlar ve demir-çelik üretim santralleri gibi yakma sistemlerinden kaynaklanmaktadır. Bu büyük ölçekli işletmelerde bir yakma odasında hava ile yakıtın direkt olarak yakılması, enerjinin kullanımı ve elde edilmesi için en ekonomik teknoloji durumundadır. Bundan dolayı yakma sonrası tutum sistemlerinin stratejik önemi, bugünün CO<sub>2</sub> emisyon kaynakları gerçeği ile yüzleştirildiğinde açıkça ortaya çıkmaktadır. Bu bölümde açıklanan tüm CO<sub>2</sub> tutum sistemleri, fosil yakıt kullanılan büyük ölçekli yakım işletmelerindeki baca gazlarından karbondioksitin ayrıştırılmasını amaçlamıştır.

Benzer tutum sistemleri, bu işletmelere göre daha küçük ölçekte kullanılmasına elverişli, biyokütle yakılan işletmelere de uygulanabilir.

Yakım sistemlerinden çıkan baca gazları genellikle atmosfer basıncı altındadır. Düşük basınçtan dolayı, havada yüksek miktardaki azot ve yüksek derecedeki birimler, büyük miktarda gaz akımları oluşturur ki doğal gaz kombine çevrim santrallerinden oluşan baca gazı emisyonlarının yaklaşık 5 milyon  $m^3h^{-1}$  maksimum kapasitesi bunun en önemli örneğidir. Baca gazlarının  $CO_2$  doygunluğu kullanılan yakıt türüne göre değişir. Prensipde yakma sonrası tutum sistemleri, herhangi bir yakıt çeşidinin yakılmasıyla üretilen baca gazlarına uygulanabilir. Ancak yakıtın kirliliği, santralin tüm maliyeti ve tasarısı için oldukça önemlidir(Rao ve Rubin, 2002). Kömür yakımından üretilen baca gazları, sadece  $CO_2$ ,  $N_2$  ve  $O_2$  içermez. Bundan başka  $SO_x$ ,  $NO_x$ , partiküller, HCL, HF, civa, diğer metaller ve diğer küçük organikler ile organik kirleticiler gibi havayı kirleten materyaller de içerir. Şekil 3.3, absorpsiyon bazlı bir işlemde  $CO_2$  tutumu öncelikli olmak üzere hava kirleticilerinin uzaklaştırılması için geliştirilmiş ek birim işlemlerinin bulunduğu kömür yakıtlı bir elektrik santralin genel şemasını göstermektedir. Bu baca gazlarından karbondioksit tutumunun prensipte diğer gaz akımlarından daha problemlili ve enerji yoğunluklu olmasına rağmen, büyük ölçekte yeteri kadar ticari deneyim bulunmaktadır.



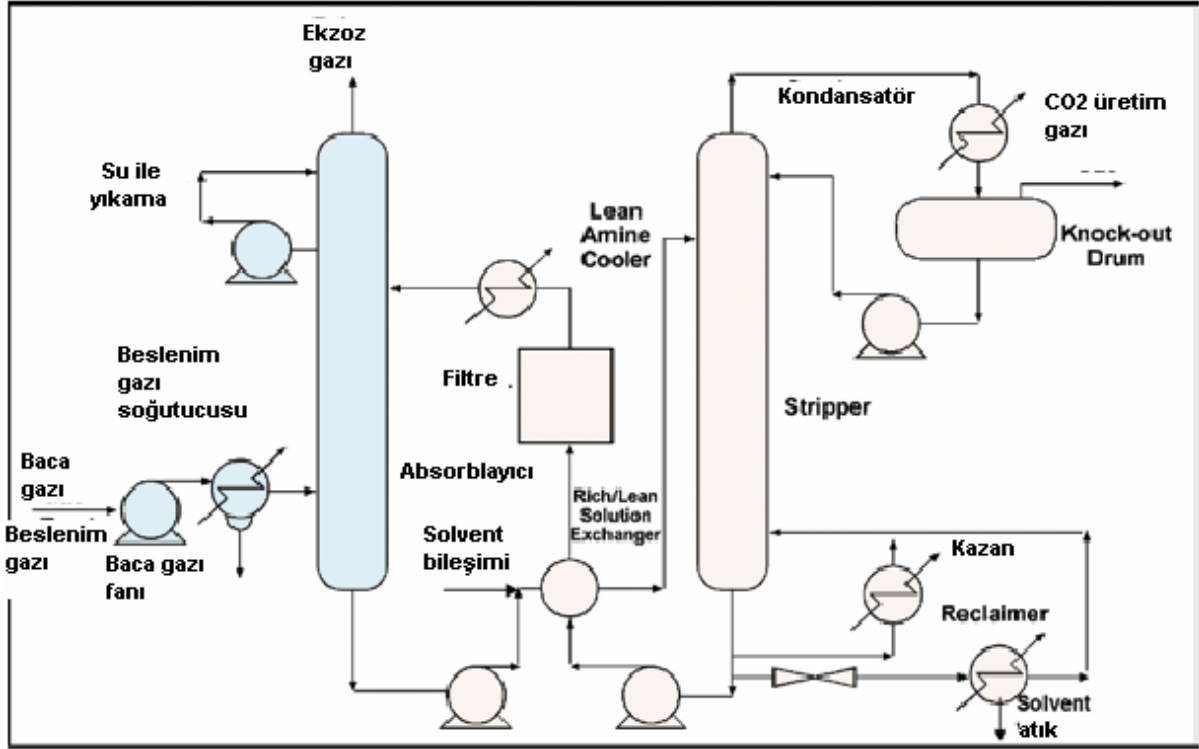
**Şekil 3.3** Amin bazlı karbondioksit tutum sistemi ve diğer emisyon kontrollerini içeren pulverize kömür yakıtlı elektrik santralinin şeması

### **3.3.2 Mevcut teknoloji**

Baca gazlarından CO<sub>2</sub> tutumu için kullanılabilen ticari olarak birkaç tipte işletme teknolojisi mevcuttur. Bununla birlikte nispi değerlendirme çalışmaları göstermiştir ki(Hendriks, 1994; Riemer ve Ormerod, 1995; IEA GHG, 2000b), kimyasal solventlere dayalı absorpsiyon işlemleri yakma sonrası CO<sub>2</sub> tutumu için tercih edilen bir seçenektir. Bu noktada diğer yakma sonrası tutum işlemleri ile karşılaştırıldığında yüksek tutum verimliliği ve ayrıştırıcılığı, en düşük enerji kullanımı ve maliyeti önerilir. Absorpsiyon işlemleri, elektrik santrali baca gazları için gerekli ölçekte olmasa da yakma sonrası CO<sub>2</sub> tutum sistemlerinin ticari işletme dönemine ulaşmıştır.

#### **3.3.2.1 Absorpsiyon işlemleri**

Yakma sonrası tutumda absorpsiyon işlemleri, sulu bir alkalın solventin (genellikle amin) kaynak gaz ile kimyasal reaksiyonunun tersinir özelliğini kullanarak yapılır. Ticari bir absorpsiyon sistemi işlemin akış diyagramı Şekil 3.4'te gösterilmiştir. Baca gazının soğutulmasından sonra absorblayıcıda solvent ile temas geçirilir. Absorblayıcı boyunca basınç düşüşünü kaldırmak için bir “blower(vantilatör)” gereklidir. Absorblayıcı sıcaklığının 40-60<sup>0</sup>C arasında olduğunda CO<sub>2</sub>, kimyasal solvent ile kuşatılır. Sonrasında baca gazı, sistemdeki suyun dengelenmesi ve solvent damlacıkları veya solvent buharının uzaklaştırılması için yıkama bölümüne geçirilir ve daha sonra absorblayıcıdan alınır. Çıkan gazlardaki CO<sub>2</sub> konsantrasyonlarının çok küçük değerlere düşürülmesi, solvent ile kimyasal reaksiyon sonucu mümkündür. Kimyasal olarak CO<sub>2</sub> kuşatan “zengin” solvent, daha sonra ısı değiştirici ile bir “stripper” üzerine pompalanır. Kimyasal solventin rejenerasyonu, yükselen sıcaklıkta “stripper” a uygulanır ve atmosfer basıncından çok daha yüksek bir basınç uygulanmaz. Rejenerasyon koşullarının sürdürülmesi için kazana ısı verilir. Solventin ısıtılması sonucu bir termal enerji düşüşü gerçekleşir. Kondansatörde buhar geri kazanılır ve CO<sub>2</sub> gazının ayrıldığı anda “stripper”e tekrar gönderilir.



**Şekil 3.4** Baca gazından karbondioksitin kimyasal absorpsiyon ile geri kazanımı için işlem akış diyagramı

Bir CO<sub>2</sub> absorpsiyon sisteminin teknik ve ekonomik işlemini belirleyen önemli parametreler aşağıda sıralanmıştır:

- Baca gazı akım oranı: Absorblayıcının boyutunu belirler ve absorblayıcı da toplam maliyeti büyük oranda etkiler.
- Baca gazındaki CO<sub>2</sub> doymunluğu: Baca gazı genellikle atmosfer basıncı altında olduğundan, karbondioksitin kısmi basıncı da 3-15 kPa kadar olmalıdır. Karbondioksitin bu düşük kısmi basınç koşulları altında sulu solventler (kimyasal solventler), en uygun absorpsiyon solventleri olur.
- Karbondioksitin uzaklaştırılması: Pratikte tipik CO<sub>2</sub> geri kazanımları %80-95 arasında olur. Daha yüksek kazanımlar, daha uzun absorpsiyon sütununa, yüksek enerji kaybına ve dolayısıyla da artan maliyete neden olur.
- Solvent akım oranı: Absorblayıcının çoğu ekipman parçalarının boyutunu belirler.
- Enerji ihtiyacı: İşlemin enerji tüketimi, solvent rejenerasyonu için gerekli termal enerji, likit pompaların ve baca gazı vantilatörünün çalışması için gerekli elektrik enerjisinin toplamıdır. Bundan başka nakil ve depolama için gerekli son basınç ile kurtarılan karbondioksitin sıkıştırılması için de enerji gereklidir.

- Soğutma gereksinimi: Karbondioksitin verimli absorpsiyonu için baca gazının ve solvent sıcaklığının gerekli olan dereceye kadar düşürülmesi için soğutma işlemi gerekir.

Karbondioksitin saflığı ve basıncı tipik olarak aşağıda sıralanan amin bazlı kimyasal absorpsiyon işleminden geri kazanılır(Sander ve Mariz, 1992):

- CO<sub>2</sub> saflığı: Hacimce %99.9 veya üstünde(suya doymuş koşullarda)
- CO<sub>2</sub> basıncı: 50 kPa

Yakımdan oluşan baca gazlarının genellikle atmosfer basıncı altında olduğundan ve karbondioksitin seyreltiğinden, CO<sub>2</sub> kısmi basıncı çok düşüktür. Ayrıca baca gazları oksijen ile diğer kirleticileri de içerir; bundan dolayı bir absorpsiyon işleminin önemli bir özelliği, verilen işlem görevi için uygun solvent seçimidir.

Yakma sonrası sistemlerde CO<sub>2</sub> tutumu için ticari olarak mevcut üç absorpsiyon işletmesi bulunmaktadır. Bunlar:

The Kerr-McGee/ABB Lummus Crest İşletmesi(Barchas ve Davis, 1992). Bu işletme, kömürden ve kömür yakılan kazanlardan karbondioksitin geri kazanımını gerçekleştirir. Ağırlık olarak %15-20 oranında sulu Mono-Etanolamin çözeltisi kullanılır.

The Fluor Daniel ® ECONAMINE™ İşletmesi(Sander ve Mariz, 1992, Chapel ve diğ., 1999). Mono-Etanolamin bazlı bir işletmedir(ağırlıkça %30 oranında sulu çözelti).

The Kansai Electric Power Co., Mitsubishi Heavy Industries, Ltd., KEPCO/MHI İşletmeleri(Mimura ve diğ., 2003). “sterically-hindered” aminler ve önceden beri bilinen üç solventler (KS-1, KS-2 ve KS-3) geliştirilmiştir. KS-1, üre üretim uygulamalarında ticarileştirilmiştir. Şekil 3.5’te, üre üretimi için 1999’dan beri Malezya’da işletilen ilk ticari santral görülmektedir. Bu santralde baca gazı akımından 200 tCO<sub>2</sub>/gün geri kazanım uygulanmaktadır(10 MWt kömür yakıtlı bir elektrik santralden çıkan emisyonlara eşit değerde).



**Şekil 3.5** Malezya’da 200 ton/gün KEPCO/MHI kimyasal solvent işlemi kullanılan CO<sub>2</sub> tutum tesisi.

### ***3.3.2.2 Baca gazı ön muamelesi***

Bir elektrik santralinden çıkan baca gazları, genellikle 100<sup>0</sup>C üzerindedir. Bu yüzden absorpsiyon işlemi için gerekli dereceye kadar düşürülmesi gerekmektedir. Bu da ancak bir soğutucuda direkt su teması ile yapılabilir. Böylece iri parçaların baca gazlarından yıkanması da sağlanmış olur.

Bundan başka baca gazları, NO<sub>x</sub> ve SO<sub>x</sub> gibi diğer asidik bileşenleri de içerebilir. Normal olarak doğal gaz yakımından çıkan baca gazları sadece NO<sub>x</sub> içerir. Bu asidik bileşen, alkalın solvent ile kimyasal bir etkileşime sahiptir. Bu da istenilen bir özellik değildir. Çünkü bu etkileşimin değiştirilemez özelliği, sıcak kalıcı tuzların oluşumuna uzanmasıdır ve dolayısıyla solventin absorpsiyon kapasitesinde düşüş ve çözültide tuz oluşum riskleri doğar. Ayrıca solventin rejenerasyonu için kimyasalların ekstra tüketimi ve sodyum sülfat ya da sodyum nitrat gibi atık akımların oluşması ile de sonuçlanır. Bundan dolayı NO<sub>x</sub> ve SO<sub>x</sub>’in erkenden çok düşük değerlere indirilmesi, CO<sub>2</sub> kurtarımı öncesinde gereklidir. NO<sub>2</sub> sıcak



kalıcı tuzların oluşumuna neden olur. NO<sub>2</sub> seviyesi, baca gazı içerisindeki tüm NO<sub>x</sub> içeriğinin %10'undan daha azdır(Chapel ve diğ., 1999).

### **3.4 Oxy-yakıt yakımdan tutum sistemleri**

#### **3.4.1 Giriş**

Oxy-yakıt yakım işlemi, bir hidrokarbonun ya da karbonlu yakıtın(biyokütleyi de içerir) saf oksijen veya saf oksijen-CO<sub>2</sub>'ce zengin geri kazanılmış baca gazı karışımının yakılmasıyla baca gazlarından azotun elenmesini sağlar. Bir yakıtın saf oksijenle yakılması, yanma sıcaklığının yaklaşık 3500<sup>0</sup>C olması demektir ki bu sıcaklık, tipik bir elektrik santrali materyalleri için çok fazladır. Yanma derecesi, tipik bir gaz türbini çevriminde yaklaşık 1300-1400<sup>0</sup>C ve mevcut teknolojiyi kullanan oxy-yakıt kömür kazanlarında ise 1900<sup>0</sup>C ile sınırlıdır. Yanma derecesi, yakım odasına geri döndürülen baca gazının oranı ile denetlenir.

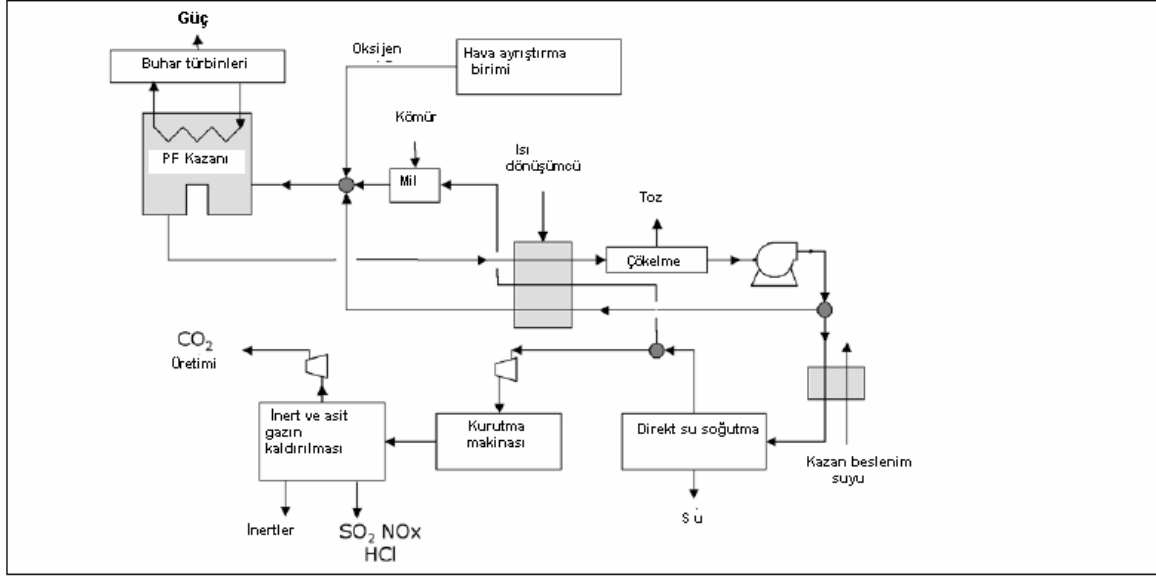
Yakım ürünleri esas olarak yakıtın tamamen yakılmasını sağlamak için gerekli yüksek oksijenli su buharı veya karbondioksitten oluşmaktadır. Net baca gazı, su buharının sıvılaştırılmasından sonra kullanılan yakıtta ve belirli oxy-yakıt yakım işlemine bağlı olarak %80-98 oranında CO<sub>2</sub> içermektedir. Bu konsantre CO<sub>2</sub> akımı depolama için boru hattına gönderilmeden önce sıkıştırılabilir, kurutulabilir ve hatta arıtılabilir. CO<sub>2</sub> tutumu, oxy-yakıt yakımından tutum sistemlerinde %100'e yakın bir verimlilik sağlayabilir. Bu CO<sub>2</sub> akımındaki yabancı maddeler, kullanılan yakıttan türeyen SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>, HCL ve Hg ile oksijen besleniminden veya sisteme hava sızıntısından türeyen azot, argon ve oksijen gibi inert materyaller gibi gaz bileşenleridir. CO<sub>2</sub>, yoğun süperkritik fazda boru hatları ile taşınır. İntert gazlar, boru hattı sistemlerinde iki fazda akım meydana gelmesini engellemek için düşük konsantrasyonlarına indirgenmelidir.

Oxy-yakıt yakım teknolojilerinin elemanları bugün alüminyum, demir-çelik ve cam eritme endüstrilerinde kullanılsa da, CO<sub>2</sub> tutumu için ticari ölçekte halen yayılmaktadır.

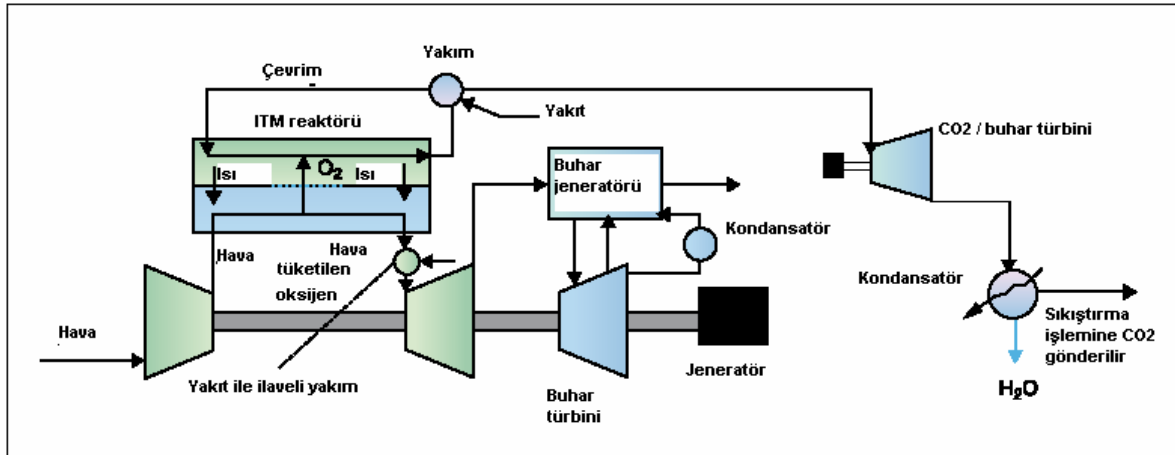
#### **3.4.2 Oxy-yakıt dolaylı ısıtma-buhar döngüsü**

Bu sistemlerde oxy-yakıt yakım odası, yüzeyden ısı transferi ile ayrı bir akışkana ısı sağlamaktadır. Isıtma için veya bir buhar döngüsü ile bir kazan içerisinde elektrik üretimi için uygulanabilir. Dolaylı sistem, bir hidrokarbon veya karbon içerikli yakıt ile kullanılabilir.

Isıtma işleminde ve elektrik üretiminde CO<sub>2</sub> tutumu için oxy-yakıt dolaylı ısıtma uygulaması, oksijen ve CO<sub>2</sub> bakımından zengin baca gazı karışımlarında karbonlu yakıtların yakılmasını değerlendiren pilot ölçekli denemelerde ve dönüşüm santralının mühendislik değerlendirmelerinde incelenmektedir.



Şekil 3.6 Pulverize kömür yakıtlı elektrik santralinin oxy-yakıt şeması

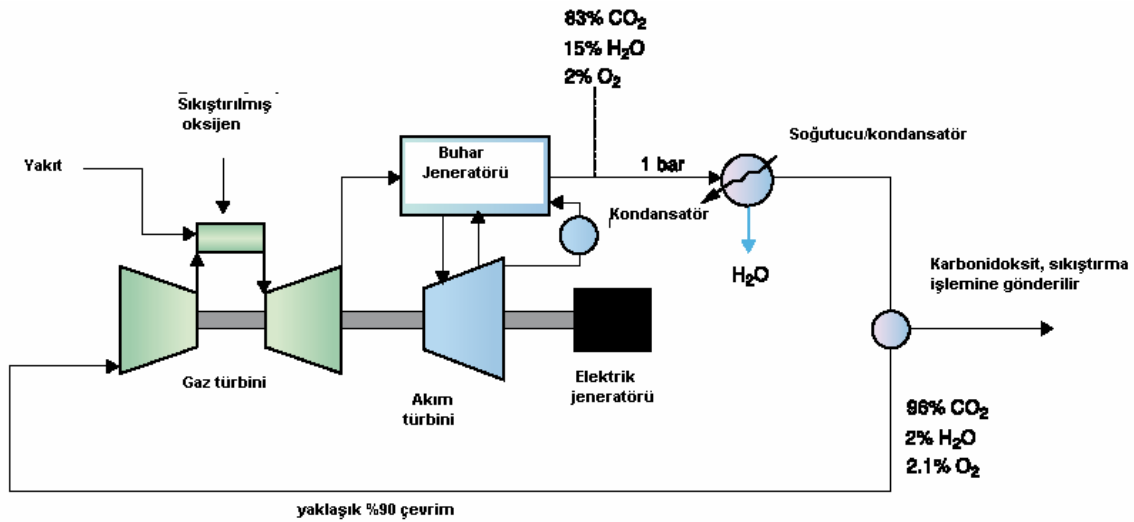


Şekil 3.7 Gelişmiş sıfır emisyonlu elektrik santral çevriminin temel akım şeması.

### 3.4.3 Gelişmiş sıfır-emisyonlu elektrik santrali

Gelişmiş sıfır-emisyonlu elektrik santrali, 800-1000<sup>0</sup>C arasında yürütülen, yüksek sıcaklıktaki oksijen nakil membranı içeren dolaylı ısıtma gaz türbin çevrimidir. Bu işlemde, kombine çevrim düzeninde standart bir hava bazlı gaz türbini kullanılır. Standart bir gaz türbininin yakım odasının yerini alan bir reaktör sisteminde üç işlem aşaması bulunur: 1) membran kullanılarak sıcak havadan oksijen ayrıştırılması ve yakım bölümüne nakli 2) yakım 3) yakılan ürünlerden sıkıştırılan havaya ısı değişimi.

Yaklaşık %49-50 LHV'li gelişmiş sıfır-emisyonlu elektrik santralının net verimi, nakil için CO<sub>2</sub> sıkıştırılması kapsamını gerektirir. 1300-1400<sup>0</sup>C başlangıç sıcaklığı bulunduran en gelişmiş gaz türbinleri potansiyelinden tamamen yararlanmak amacıyla reaktör sisteminin ardında doğal gaz ile ateşlenmiş bir yakıcı eklenebilir. Böylece verimlilik %52'ye ulaşır ancak yakım ile üretilen karbondioksitin %15'i, bacadan salınır, tutulmaz.



**Şekil 3.8** Oxy-yakıt gaz türbini kombine çevrimin esası. Baca gazı işleme alınır, sıkıştırılır ve türbine giriş sıcaklığın kontrol edilmesi için yakım odasında kullanılır.

### 3.4.4 Oxy-yakıt direkt ısıtma-gaz türbini çevrimi

Oxy-yakıt yakımı, modifiye gaz türbininde dolaştırılan sıkıştırılmış CO<sub>2</sub> bakımından zengin bir akımda meydana gelir. Sıcak gaz, elektrik üreten türbinde genişlemeye maruz bırakılır. Baca türbini, buhar döngüsüne ısı sağlamak için soğutulur ve su buharı da soğutma ile yoğunlaştırılır. CO<sub>2</sub> bakımından zengin gaz kompresörde sıkıştırılır. CO<sub>2</sub> bakımından

zengin net yakım ürünü sistemden kaldırılır. Sadece doğal gaz, hafif hidrokarbonlar ve sentez gazı (CO+H) yakıt olarak kullanılabilir.

#### ***3.4.5 Oxy-yakıt direkt ısıtma-buhar türbini çevrimi***

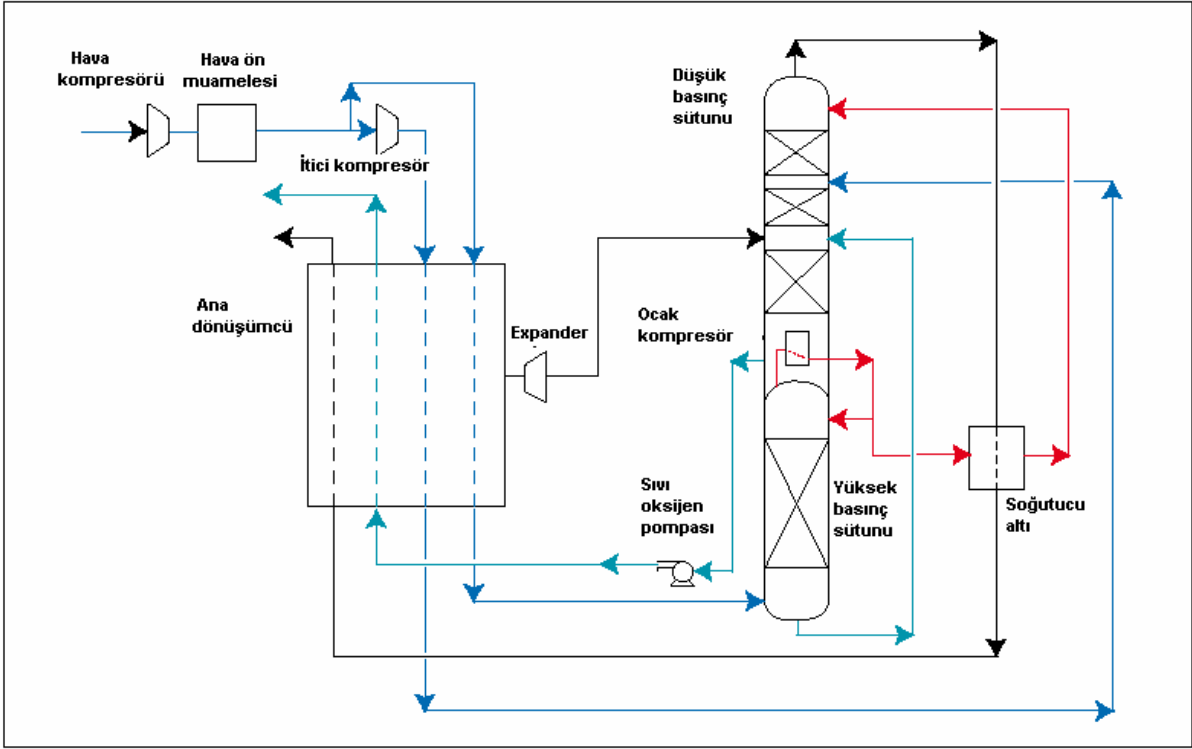
Oxy-yakıt buhar türbini çevriminde su akışkan olarak sıkıştırılır ve daha sonra yakıtın saf oksijen ile yakımı ve direkt enjeksiyonu ile ısıtılır, buharlaştırılır. Düşük basınç türbini egzoz gazındaki suyun çoğunluğu, yüksek bir basınç ile geri pompalanmadan önce soğutulur ve yoğunlaştırılır. Doğal gazın saf oksijen ile yerinde yakılmasıyla ısı sağlanması şeklindeki değişik bir yaklaşım da Yantovskii ve diğ., (1992) tarafından önerilmiştir.

#### ***3.4.6 Oksijen üretiminde teknikler ve gelişmeler***

Oxy-yakıt yakım sistemleri için oksijen önemli bir ihtiyaçtır. Ayrıca yakım öncesi CO<sub>2</sub> tutumu için de önemli bir teknolojidir.

##### ***3.4.6.1 Krojenik oksijen üretimi***

Oxy-yakıt yakımı ve yakım öncesi dekarbonizasyon teknikleri ile CO<sub>2</sub> tutumunda çok büyük miktarlarda gerekli olan oksijen, krojenik sıcaklıklarda damıtma ile havadan ayırıştırma işlemini kullanarak, ekonomik olarak üretilebilir(Latimer, 1967). Tipik bir krojenik hava ayırıştırma santralinde(Castle, 1991; Şekil 3.8a) hava 0.5-0.6 MPa basınç ile sıkıştırılır ve santralin oksijence zengin parçalarında tehlikeli seviyelere kadar birikebilecek su, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O ve hidrokarbonların uzaklaştırılması için arıtılır.



Şekil 3.9a Likit havanın distilasyonu ile oksijen üretimi.



Şekil 3.9b 3000 ton/gün oksijen tesisi.

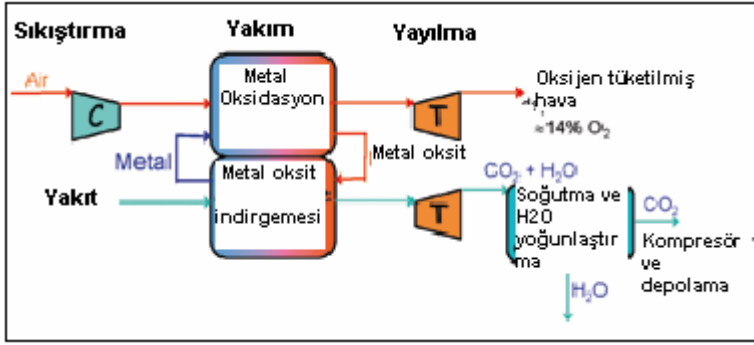
Oksijen, akışkan olarak pompalanabilir ve 10 MPa kadar yüksek bir basınç ile dağıtılabilir. Oksijen pompalama santralleri geniş bir oranda oksijen gaz sıkıştırma sistemlerinin yerini almıştır. Hemen hemen aynı enerji tüketimi gerçekleştirilir ancak bir pompa çevriminde yüksek basınçlı itici bir kompresör, akışkan oksijen akımını çevre sıcaklığına kadar ısıtma ve buharlaştırma verimi bakımından avantajlıdır.

### **3.4.6.2 Yüksek sıcaklıkta oksijen iyonu taşıma membranları**

500<sup>0</sup>C ve tercihen 700<sup>0</sup>C üzerindeki bir sıcaklıkta aynı anda oksijen iyonu ve elektronun taşınmasını sağlayan metal oksit karışimli seramikler geliştirilmiştir(Skinner ve Kinler, 2003; Bouwmeester ve Van Laar, 2002; Dyer ve diğ., 2000; Bredesen ve diğ., 2004). Bu özellikleri gösteren tipik kristal yapıları, “perovskites” ve “brownmillerites” içerirler. Oksijen içi bu materyallerin ayrıştırıcılığı sonsuzdur. Oksijen geçirimliliği, metal oksit kafesindeki oksijen iyonu boşlukları ile belirlenir. Membran boyunca oksijen kısmi basıncındaki bir değişim, oksijen iyonlarının seramik yüzeyinde iyonlaşmasına neden olur ve membranın geçirgen tarafı ile aynı anda kristal yapısına geçer, oksijen iyonları elektronlarını bırakır ve seramikten ayrılır. Elektron transfer yolu, kafesteki metal iyonları boyunca olur. Alışılmış membranlardan farklı olarak seramik yoluyla değişim, kısmi basınç oranının bir fonksiyonudur. Teknik literatürde metal oksit karışimli bu seramiğin yapısı, iyon taşıma membranları (ITM) veya oksijen taşıma membranları (OTM) olarak adlandırılır.

### **3.4.6.2 Kimyasal döngü yakımı**

Orijinal olarak Richter ve Knoche(1983) tarafından önerilen ve sonrasında Ishida ve Jin(1994)'in çalışmalarıyla kimyasal döngü yakımlarının ana fikri, bir hidrokarbon veya karbonlu yakıt yakımının farklı oksidasyon ve indirgen reaksiyonlarına ayrılmasıdır. Bu da iki reaktör arasında dolaştırmak için bir oksijen taşıyıcısı gibi uygun bir metal oksit ile yapılabilir(Şekil 3.10). Oksijenin havadan ayrıştırılması, oksijenin metal oksit olarak düzenlenmesi ile sağlanabilir. Hiçbir ayrıştırma tesisi gerektirmez. Yakıt ve oksijen arasındaki reaksiyon, ikinci bir reaktörde metal oksitten oksijenin salınması ile gerçekleşir. İki reaktör arasındaki katı materyalin döngü oranı ile her bir reaktördeki katıların ortalama kalma süresi, reaktörlerin ısı dengesi ve sıcaklık derecelerini denetleyen etkenlerdir. İki reaktörde yakımın sonucunda CO<sub>2</sub>, azotlu gaz ile seyreltilmez. Hiçbir ekstra enerji gereksinimi ve CO<sub>2</sub> ayrıştırması için harici ekipman maliyeti olmadan, sudan ayrıştırılması sonrası neredeyse tamamen saf CO<sub>2</sub> elde edilir.



**Şekil 3.10** Bir gaz türbin çevriminde kimyasal döngü yakım prensibi.

Olası metal oksitler demir, nikel, bakır ve manganez gibi geçiş metallerinin bazı oksitleridir(Zafar ve diğ., 2005). Metal/metal oksitler, bazı farklılıklar gösterebilir ancak bugüne dek yapılan çoğu çalışmada 100-500  $\mu\text{m}$ . çapındaki parçacıklar kullanılmıştır. Bu parçacıkların iki reaktör arasında hareket ettirilebilmesi için parçacıklar sıvılaştırılmıştır. Bu metot, ayrıca gazlar ve partiküller arasında verimli ısı ve kütle transferi sağlar. Kritik bir sorun, gereksinimlerin en aza düşürülmesi için oksidasyon ve indirgeme döngülerine maruz kalan partiküllerin uzun vadedeki mekaniksel ve kimyasal duraylılıklarıdır. Bir gaz türbininde kimyasal döngü çevrimi kullanıldığında, türbine verilen zararı önlemede mekanik dayanıklılık ve filtrasyon sistemi önemli rol oynar.

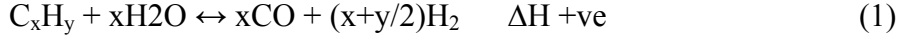
Reaktörlerdeki sıcaklık, literatürdeki mevcut bilgilere dayanarak, 800-1200<sup>0</sup>C arasında bir değerdedir. Bu tipik işleme sıcaklığında NO<sub>x</sub> oluşumu her zaman düşük olur. İndirgeme reaktöründeki yakıt dönüşümü tamamen olmayabilir ancak doğal gaz yakıldığında metan ve CO konsantrasyonları çok düşüktür(Cho ve diğ., 2002). İndirgeme reaktöründe karbon tortusunu önlemek için yakıt ile birlikte buhar kullanılması gereklidir. Kimyasal döngü yakımı üzerine halen pilot tesislerde araştırmalar yapılmaktadır.

### 3.5 Yakma öncesi tutum sistemleri

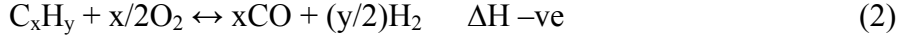
#### 3.5.1 Giriş

Yakma öncesi tutum tipik olarak temel bir yakıttan hidrojen ve karbon monoksit (sentez gazı) karışımı üreten bir ilk reaksiyon evresinden oluşur. İki esas yol, “buhar düzeltilmesi” olarak adlandırılan durumda buhar eklenmesi(reaksiyon 1) veya temel yakıtta oksijen katılmasıdır(reaksiyon 2). Daha sonraki durumda gazlı ve sıvı yakıtlara uygulanan “kısmi oksidasyon” işlemi ile katı yakıtlara uygulanan “gazlaştırma” işlemleridir.

Buhar düzeltmesi

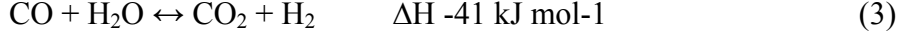


Kısmi oksidasyon



Ardından buhar eklenmesi ile karbon monoksitin karbondioksite dönüştüğü “dönüşüm reaksiyonu” gelir(reaksiyon 3):

Su buharı dönüşüm reaksiyonu



Son olarak karbondioksit, CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> karışımından uzaklaştırılır. CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> ayırıştırma evresine giren karbondioksit konsantrasyonu, %15-60 arasında olur ve toplam basınç 2-7 MPa arasındadır. Sonrasında ayırıştırılan CO<sub>2</sub>, depolama için uygundur.

İki tipte yakım öncesi tutum uygulaması düşünmek mümkündür. Birincisi, karbonsuz yakıt üretmektir. Ürün olarak H<sub>2</sub>'in tamamen saf olmaz; metan, CO veya CO<sub>2</sub>'in düşük oranlarını içerir. Ancak yine de karbon içerikli bileşimlerin azlığı, CO<sub>2</sub> emisyonlarında büyük indirgemeleri beraberinde getirir. H<sub>2</sub> yakıtı, bundan başka üretim işlemine bağlı olarak azot(kısmi oksidasyon için hava kullanıldığında) gibi inert seyrelticiler de içerebilir.

İkinci olarak yakma öncesi tutum, yüksek karbon içerikli yakıtların indirgenmesi için depolamaya mümkün kılmak amacıyla kullanılabilir. Örneğin, kömür gibi H:C oranı düşük olan bir yakıt kullanıldığında, kömürün gazlaştırılması ve sentez gazların kömürden daha yüksek H:C oranına sahip likit Fischer-Tropsch yakıtlarına ve kimyasal maddelere dönüştürülmesi mümkündür.

### **3.5.2 Mevcut teknoloji**

#### **3.5.2.1 Gaz ve hafif hidrokarbonların buhar düzeltmesi**

Buhar düzeltmesi, hidrokarbon üretimi için bugün egemen teknoloji durumundadır. Temel enerji kaynağı genellikle doğal gazdır. Bu durumda işlem, buhar metan düzeltmesi olarak adlandırılır(SMR) ancak naftalin gibi diğer hafif hidrokarbonlar da içerebilir. Nikel bazlı katalizörlere olumsuz etkidiğinden işlem beslenimden sülfürlü bileşiklerin uzaklaştırılması ile başlar ve sonrasında buhar eklenir. Endotermik düzeltme reaksiyonu(1), yüksek sıcaklıktaki(800-900<sup>0</sup>C) bir katalizörde meydana gelir. Reaktör tüplerine ısı, yakıtın(ikincil yakıt) kısmen yakılmasıyla sağlanır. Düzeltme reaksiyonuna tutulan gaz, reaksiyonlar için gerekli buharı üreten bir atık kazanında soğutulur ve CO dönüşüm sistemine



geçirilir. Bir veya iki evredeki dönüşüm reaksiyonları, sentez gazdaki karbon monoksiti karbondioksit'e dönüştürmek için kullanılır (Reaksiyon 3, ekzotermik reaksiyon).

### **3.5.2.2 Gaz ve hafif hidrokarbonların kısmi oksidasyonu**

Kısmi oksidasyon (kısaca POX) işleminde (reaksiyon 2), yakıt saf oksijen ile yüksek basınç altında reaksiyona girer. İşlem ekzotermik reaksiyondur ve yüksek sıcaklıkta meydana gelir (tipik olarak 1250°C-1400°C). Sentez gazın reaksiyonu için gereken tüm ısı, yakıtın kısmi yakımı ile sağlanır ve hiçbir harici ısı gerektirmez. Buhar metan düzeltmesi ile sentez gaz soğutulur, dönüştürülür ve karışımdan CO<sub>2</sub> kaldırılır. POX teknolojisi günümüzde sıklıkla kullanılır. SMR'den daha düşük verim elde edilse de işlem gören yakıt sınıfı çok daha geniştir.

Büyük ölçekte hidrojen üretimi için oksijen, krojenik hava ayırıştırma biriminden (ASU) elde edilir. ASU'nun büyük yatırımları ve enerji tüketimi, yüksek verim, gazlaştırma işleminin düşük maliyeti ve ayırıştırılmasında önemli maliyet tutan sentez gaz içindeki N<sub>2</sub> yokluğundan karşılanır. Bununla birlikte bir gaz türbininde hidrojenin yakıt olarak kullanıldığı yakım öncesi dekarbonizasyon uygulamaları için, gaz türbinindeki sıcaklığın düşürülmesi ve NO<sub>x</sub> emisyon seviyesinin kısıtlanması amacıyla H<sub>2</sub>'in hem N<sub>2</sub>, hem de buhar ile seyreltilmesi gereklidir. Bu durumda en verimli sistem oksidant olarak havayı kullanır ve H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> yakıt karışımı üretir.

### **3.5.2.3 Gaz ve hidrokarbonların ototermal düzeltmesi**

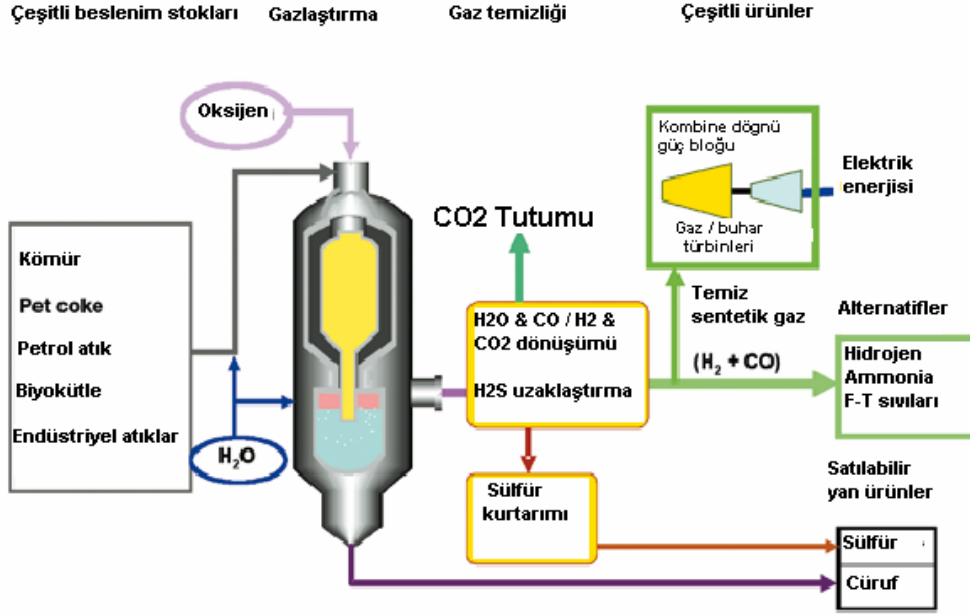
Ototermal düzeltme (ATR) işlemi, yukarıda bahsedilen iki işlemin bir kombinasyonu olarak düşünülebilir. SMR reaktöründe gerekli olan ısı, hava veya oksijenin kullanıldığı kısmi oksidasyon reaksiyonu ile sağlanır. Ancak doğal gaz kadar reaktöre sağlanan fazla buhar nedeniyle endotermik düzeltme reaksiyonu (1), POX yakıcının akıntı yönündeki reaktörün katalitik parçasında meydana gelir. Buhar eklenmesi, düşük sıcaklık altında yüksek bir oranla yakıtın hidrojene dönüşmesini sağlar. Ototermal işlem sıcaklığı tipik olarak 950-1050°C arasında yürütülür ancak işlemin tasarlanmasına bağlı olarak değişebilir. SMR ile karşılaştırıldığında bu işlemin bir avantajı, reaktör için düşük yatırım maliyeti ve karbondioksit emisyonu yokluğudur. Kullanılan yakıt sınıfı SMR işlemindeki ile aynıdır ancak beslenim gazı sülfür içermemelidir. CO<sub>2</sub> tutumu, yukarıda açıklandığı üzere buhar metan düzeltmesi için yapılabilir.

#### **3.5.2.4 Ateşli gaz düzeltimci**

Her bir sentez gaz üretim teknolojisi, SMR, ATR ve POX, soğutulması gerekli yüksek sıcaklıkta gaz üretirler ve her bir teknoloji seçeneğinde düzeltme ve dönüşüm reaksiyonları ile gereğinden fazla bir buhar akımı elde edilir. Bu ekstra üretimi, havanın önceden ısıtılması ve bir SMR tesisinde ilk düzeltme gibi işlemlerle indirgemek mümkündür. Diğer bir teknik, ana reaktörden ayrılan sıcak sentez gazın, ana reaktör ile seri ya da paralel bir şekilde çalıştırılacak boru biçimindeki buhar/hidrokarbon düzeltme reaktöründe dışarıdan ısıtma akışkanı olarak kullanılmasıdır(Abbott ve diğ., 2002). İkincil bir ateşli düzeltimcinin eklenmesi ile hidrojen üretimi %33 oranında artacaktır ve fazla akım üretimini ortadan kaldıracaktır. Toplam verim artarken yatırım maliyeti de %15 oranında düşer. CO<sub>2</sub> tutumu, yine önceki konuda bahsedildiği gibi buhar metan düzeltmesi ile yapılabilir.

#### **3.5.2.5 Kömür, petrol atıkları ya da biyokütlenin gazlaştırılması**

Gazlaştırma (Şekil 3.11), kömür, petrol arıtma atıkları veya biyokütle gibi katı düşük değerli beslenim stoklarından yüksek değerli ürünler (kimyasal maddeler, elektrik, temiz sentetik yakıtlar) elde etmek için uygulanan kimyasal bir işlemdir. Gazlaştırma, çoğu işlemlerde reaktöre buhar verilse de esasen kısmi oksidasyon işlemidir(reaksiyon 2). “Fixed bed”, “fluidized bed” veya sürdürülen akım gazlaştırıcıları kullanılabilir. Fakat oksidant (hava veya O<sub>2</sub>), işlem sıcaklığı (1350°C’e kadar), işlem basıncı (0.1-7 MPa), beslenim sistemi (kuru ya da çamurlu su), sentez gaz soğutma metodu ve gaz temizleme sistemine bağlı olarak farklı özelliklere sahip olabilirler. Bu alternatif tasarı seçenekleri, sentez gaza dönüştürülen beslenimin fraksiyonunu, sentez gaz bileşimini ve maliyeti belirler. Büyük oranda ölçeğe bağlı ekonomik durum açısından gazlaştırmanın, sadece büyük santraller için uygun olacağı düşünülmektedir.



**Şekil 3.11** Karbondioksit tutum, elektrik, hidrojen ve kimyasal işlemlerle seçeneği gösteren gazlaştırma işleminin basitleştirilmiş çizimi



**Şekil 3.12** Soğuk metanol, fiziksel solvent işlemi kullanan 3.3 Mton/yıl karbondioksit tutumlu Kuzey Dakota kömür gazlaştırma santrali

Dünya genelinde gazlaştırma projelerinin incelemelerinde, 42,700 MW<sub>t</sub> sentez gaz üreten 366 gazlaştırıcı ile 128 gazlaştırma tesisinin işletildiği saptanmıştır (NETL-DOE, 2002 ve Simbeck, 2001a). Bundan başka yılda 4000-5000 MW<sub>t</sub> sentez gaz üretecek 24,500 MW<sub>t</sub>'lik sentez gaz projesi gelişme ve yapım aşamasındadır. Beslenme stokları esas olarak yüksek sınıflı kömür ve petrol atıklarıdır. Son 20 yılda ticari gazlaştırma için en büyük

gelişme, sürdürülen akım gazlaştırıcılarını içermektedir. Bundan başka ticari gazlaştırma için son gelişmeler endüstriyel ammonia üretimi, endüstriyel poli-üretim ve IGCC elektrik santrallerinde olmuştur.

CO<sub>2</sub> tutum teknolojisinin, sentetik yakıt ve kimyasal maddeler üreten gazlaştırma sistemleri için uygunluğu kabul görür(NETL-DOE, 2002). Gazlaştırma bazlı NH<sub>3</sub> santralleri (çoğunlukla Çin’de), her santralde 3500 tCO<sub>2</sub>/gün oranına kadar saf H<sub>2</sub> ve CO<sub>2</sub> ayrıştırmasını içerir. Fischer-Tropsch yakıtları ve kimyasal maddeler üreten Güney Afrika santralleri ile kömürden sentetik doğal gaz üreten (SNG) Kuzey Dakota Santrali de neredeyse tamamen saf, büyük CO<sub>2</sub> akımları üretir. Şekil 3.12’de yılda 3.3 MtCO<sub>2</sub> tutulan Kuzey Dakota gazlaştırma tesisi görülmektedir. Bu tutlan karbondioksitin çoğunluğu çıkartılarak buradan 1.5 Mton/yıl akım Weyburn, Kanada gelişmiş petrol kurtarımı ve CO<sub>2</sub> depolama projesine boru hattı ile taşınır.

CO<sub>2</sub> tutumu amaçlandığında karbondioksitin yüksek kısmi basıncı nedeniyle O<sub>2</sub> püskürtme ve yüksek basınç sistemleri tercih edilir. Gazlaştırma yoluyla dekarbanizasyon ile sadece ayrıştırma aşaması düşünüldüğünde yakma sonrası tutumda olduğundan daha az enerji düşüşü olması gereklidir. Sentez gazlardaki karbon monoksitin karbondioksite dönüşmesinde ve sistemin diğer bölümlerinde ek enerji düşüşü meydana gelir. Bitümlü kömürler için yapılan son analizler, çamurlu su ile yüksek basınçlı sürdürülen-akım gazlaştırıcılarının kullanımını önermektedir.

### ***3.5.2.6 Elektrik üretiminde gazlaştırma üniteli kombine çevrim santrali (IGCC)***

Bir IGCC santralinde gazlaştırıcıdan çıkan Sentez gazlar partiküller, H<sub>2</sub>S ve diğer kirletici maddelerden temizlenir ve daha sonra elektrik üretimi için bir gaz türbini/buhar türbini kombine çevriminde yakılır. Sentez gazlar üretilip elektriğe dönüştürülerek, hem sentez gazların boru hattı taşımacılığının yüksek maliyeti önlenir, hem de sentez gaz soğutmasından elde edilen buharı kullanan kombine çevrimin buhar türbininde ekstra elektrik üretimi için en uygun maliyetteki imkanlardan faydalanılır.

Teknolojinin ilk olarak kullanıldığı 1980’li yıllardan bu yana, yaklaşık 4 GW<sub>e</sub> IGCC elektrik santralleri kurulmuştur. Bu kapasitenin çoğunluğunda yakıt olarak petrol ya da “petcoke” kullanılmıştır; kömür için tasarlanan kapasiteden 1 GW<sub>e</sub> daha azdır (IEA CCC, 2005) ve günümüzde dört santralden üçü kömür ve/veya “petcoke” ile işletilmektedir. Sadece İtalyan petrol bazlı IGCC projeleri desteklenirken, tüm kömür bazlı IGCC projeleri

desteklenmektedir. Kanada, Hollanda ve Amerika'daki diğer poli-üretim projeleri, Japonya'daki bir petrol bazlı IGCC santrali kadar desteklenmemektedir(Simbeck, 2001a).

IGCC çok yaygın olarak henüz yayılmamıştır. Bunun nedeni doğal gazın kolaylıkla ucuz fiyattan alınabileceği her yerde doğal gaz kombine çevrim santrali (NGCC) ile zorlu rekabetidir. Çünkü kömür bazlı IGCC santralleri, pulverize kömür yakılan buhar-elektrik santrallerinden daha düşük maliyette değildir. IGCC varlığı son yıllarda ticari ölçekteki deneme ünitelerinde geliştirilmiştir(Wabash River Energy, 2000; McDaniel ve Hornick, 2002). Ayrıca endüstriyel poli-üretim ile kimyasal işlemlerde deneyimli personel bulunduran kimyasal santraller ve petrol rafinerilerindeki IGCC projeleri için geliştirilmektedir. Doğal gaz fiyatlarındaki artış, IGCC santraline olan ilgiyi de arttırmaktadır.

Yüksek kısmi basınç altında CO<sub>2</sub> tutumunun gazlaştırılması faydaları nedeniyle IGCC, karbon kısıtlanmalı bir dünyada kömür santralleri için cazip olabilir(Karg ve Hannemann, 2004). Yakım öncesi sistemleri için CO<sub>2</sub> tutumu ticari olarak hazırdır, ancak CO<sub>2</sub> tutumu içeren hiçbir IGCC santrali henüz kurulmamıştır.

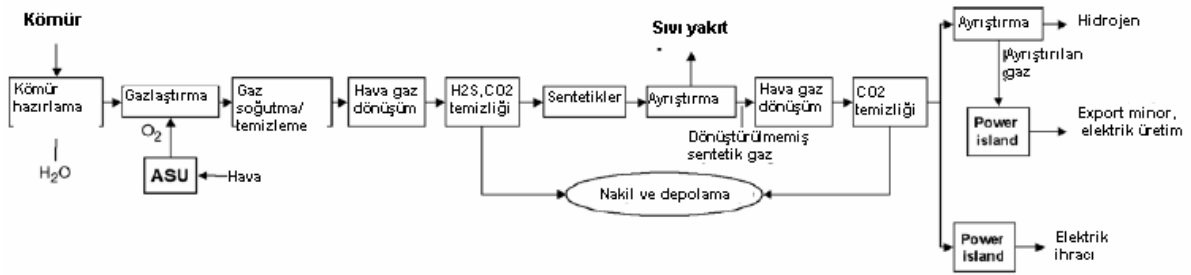
### ***3.5.2.7 CO<sub>2</sub> tutumlu kömürden hidrojen elde edilmesi***

CO<sub>2</sub> tutumlu IGCC kömür santrali üzerinde yapılan yoğun çalışmalara oranla, H<sub>2</sub> teknolojisinin ticari anlamda yaygınlaşmasına rağmen CO<sub>2</sub> tutumlu gazlaştırma yoluyla kömürden H<sub>2</sub> elde edilmesi üzerine ancak birkaç çalışma mevcuttur(NRC, 2004; Parsons 2002a,b; Gray ve Tomlinson, 2003; Chiesa ve diğ., 2005; Kreutz ve diğ., 2005). Ticari teknoloji ile CO<sub>2</sub> tutumlu H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> tutumlu bir IGCC kömür santraline benzer bir sistemle, kömür gazlaştırma yoluyla üretilebilir. Bir kömür H<sub>2</sub> sisteminin proje çalışmasının sonucu olarak IGCC kömür santralleri için yapılan tasarı tavsiyeleri çerçevesinde, yüksek sülfürlü (%3.4) bitumlu kömürden elde edilen 1070 MW<sub>t</sub> H<sub>2</sub>, en iyi mevcut teknolojiyi kullanarak üretilir(Chiesa ve diğ., 2005; Kreutz ve diğ., 2005). Tasarının temelinde sentez gazlar, 7MPa bir basınçla yürütülen sürdürülen akım gazlaştırıcısında üretilir. Sentez gaz soğutulur, partiküllerden temizlenir ve kaynak (sulfure-tolerant) hava gazı dönüşüm reaktöründe dönüştürülür(esas olarak H<sub>2</sub> ve CO<sub>2</sub>'e dönüştürülür). Yeni bir soğutma sonrası fiziksel bir solvent(Selexol) kullanılarak sentez gazlardan H<sub>2</sub>S kaldırılır. Daha sonra CO<sub>2</sub>, tekrar Selexol kullanılarak sentez gazdan kaldırılır.

### 3.5.2.8 Karbon bazlı sıvı yakıtlar ve çoklu ürünleri

Yüksek H/C oranlı temiz sentetik yakıtlar, sentez gazdan kömürün ya da diğer düşük H/C oranlı beslenme stoklarının gazlaştırılması yoluyla elde edilir. Potansiyel ürünler sentetik doğal gaz, Fischer-Tropsch diesel/benzin, dimetil eter ve metanolu kapsar. Bir yan ürün, tutulup depo edilecek saf karbondioksit akımıdır.

Fischer-Tropsch sentetik yakıtlar ve kimyasal maddeler ile elde edilen kömür, Güney Afrika'da ticari ölçekte üretilmektedir; kömür metanol Çin'de ve Amerika'da bir santralde üretilmektedir; ve SNG kömür, 2000 yılından bu yana Kuzey Dakota'daki (US) santralde (NETL-DOE, 2002) üretilmekte, buradan 1.5 MtCO<sub>2</sub>/yıl, boru hattı tarafından CO<sub>2</sub> depolama ile gelişmiş petrol kurtarımı için 300 km uzaklıktaki Kanada, Saskatchewan'daki petrol sahasına taşınmaktadır.



Şekil 3.13 Karbondioksit tutum ve depolama ile gazlaştırma aracılığıyla sıvı yakıt, elektrik ve hidrojen üretimi

### 3.5.2.9 Basınç savurma adsorbsiyonu

Basınç savurma adsorbsiyonu (PSA-Pressure Swing adsorption), yüksek saflıkta H<sub>2</sub>'in gerektiği sentez gazların arıtılması için kullanılan bir sistemdir. Ancak diğer atık gazlarından karbondioksiti seçici olarak ayırmaz. Bundan dolayı bir SMR uygulaması için atık gazındaki CO<sub>2</sub> konsantrasyonu %40-50 arasında olacaktır ve depolama için saf CO<sub>2</sub> üretiminin daha fazla gelişimi gereklidir. H<sub>2</sub> ve karbondioksitin aynı anda ayrıştırılması, H<sub>2</sub> ayrıştırma aşamasından önce karbondioksiti kaldırmak için ek bir PSA parçasının kullanılması ile mümkündür(Sircar, 1979).

### **3.5.2.10 Kimyasal solvent işlemi**

Kimyasal solventler, 1.5 MPa'dan düşük bir kısmi basınçta karbondioksitin sentez gazdan kaldırılması için kullanılır(Astarita ve diğ., 1983) ve yakma öncesi tutumda kullanılına benzemektedir. Solvent, bir kimyasal reaksiyon aracılığı ile dönüştürülmüş sentez gazdan karbondioksiti kaldırır. Üçüncü amin metildietanolamin, diğer solventlere oranla alt jeneratör ısıtma yükü ve yüksek CO<sub>2</sub> yükleme olanağından dolayı, modern endüstriyel işlemlerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Sıcak potasyum karbonat, yaklaşık 15 yıl öncesine kadar çoğu hidrojen santrallerinde CO<sub>2</sub> kurtarımı için kullanılmıştır.

### **3.5.2.11 Fiziksel solvent işlemleri**

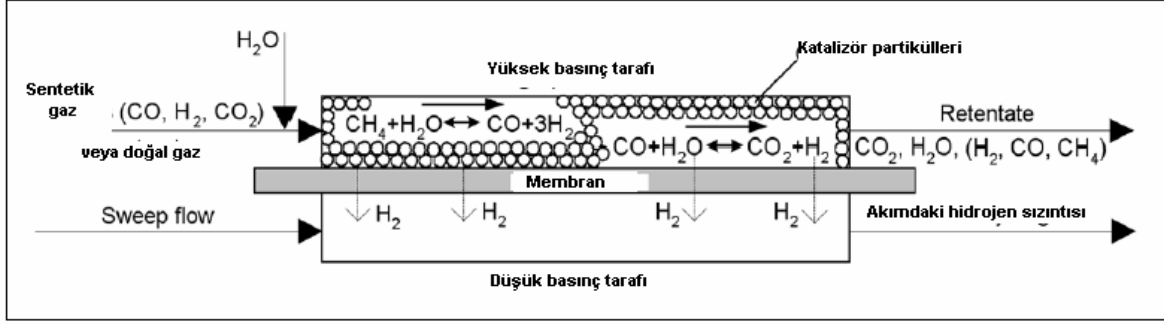
Fiziksel solvent (veya absorpsiyon) işlemleri, çoğunlukla yüksek bir CO<sub>2</sub> kısmi basınç ve/veya yüksek bir toplam basınca sahip gaz akımlarına uygulanabilmektedir. Genellikle kömürün veya hidrokarbonların kısmi oksidasyonundan elde edilen ürün gibi, yakma öncesi CO<sub>2</sub> tutum işlemlerinde dönüşüm reaksiyonlarından gelen H<sub>2</sub> ve CO<sub>2</sub> karışımı akımlarından karbondioksitin kaldırılması için kullanılır.

### **3.5.3 Yeni teknolojiler**

Doğal gaz düzeltimi ve kömür gazlaştırmasındaki yeni seçenekler, sorpsiyon-gelişmiş düzeltim ve sorpsiyon-gelişmiş su buharı dönüşümü, membran düzeltimi ve membran su buharı dönüşümü gibi yeni reaksiyon/ayırıştırma kombine sistemlerini içermektedir. Sonuç olarak CO<sub>2</sub> depolaması için CaO karbonizasyonundan yararlanan bir teknoloji sahası bulunmaktadır.

#### **3.5.3.1 Gelişmiş sorpsiyon reaksiyonu (SER)**

Gelişmiş sorpsiyon reaksiyonu(SER), bir katalizör karışımı içeren kaplanmış taban ile yüksek sıcaklıktaki reaksiyon zonundan karbondioksitin kaldırılması için bir seçici absorbent kullanır(Hufton ve diğ., 1999). Adsorbent periyodik olarak bir basınç savurma ya da sistem rejenerasyonlu sıcaklık savurma adsorpsiyon sistemi kullanılarak tekrar oluşturulur(Hufton ve diğ., 1999).



**Şekil 3.14** Bir membran reaktörünün işleme prensibi

Hidrotalsit gibi (Hufton ve diğ., 1999) ya da lityum silikat gibi (Nakagawa ve Ohashi, 1998) CO<sub>2</sub> yüksek sıcaklık adsorbentleri, ayrı bir işlem ünitesinde saf hidrojen veya saf CO<sub>2</sub> üreten metan buharı düzeltim reaksiyonu (reaksiyon 1) veya su buharı dönüşüm reaksiyonunu (reaksiyon 2) ilerletmek için bir katalizör ile karıştırılabilir.

### 3.5.3.2 CO<sub>2</sub> tutumlu hidrojen üretimi için membran reaktörleri

1000°C'ye kadar sıcaklıkta işletilen inorganik membranlar, yüksek basınç ve sıcaklıktaki ayrı bir evrede, hidrojen üretimi için alışılmış reaktör konfigürasyonlarından deneyim kazanılan denge sınırlamalarının üstesinden gelmek için hidrojenin hem reaksiyon hem de ayırıştırma imkanını sağlar. Membran buhar düzeltiminde ve/veya membran su buharı dönüşümünde ayırıştırma ve reaksiyon kombinasyonu, sırayla Reaksiyon 1 ve Reaksiyon 2'de gösterildiği üzere bu denge reaksiyonlarından hidrojenin kaldırılmasından dolayı düzeltim ve/veya dönüşüm reaksiyonlarının daha yüksek dönüşümünü sunar. Hidrojen üretim sistemlerinde H<sub>2</sub> ayırıştırma membranlarının katılmasının diğer bir nedeni de karbondioksinin ek ayırıştırma ekipmanı gerektirmeden üretilmesidir.



	Mikro gözenekli seramik	Mikro gözenekli seramik	Mikro gözenekli karbon	Zeolitler	Metal
Membran materyali	Aluminyum oksit	Silis	Karbon	Silis (Aluminyum)	Pd/Ag
Sıcaklık aralığı (C)	<500	<400	<400	<500 - 700	<600
Basınç aralığı (bar)	>100	>100	10	>100	>100
Gözenek boyutu dağılımı(nm)	0.7-2	0.7-2	0.7-2	0.3-0.7	Gözeneksiz
Ayrıştırma etkenleri(H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> )	15	15	15-25	50	100
Permeabilite (mol m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> Pa <sup>-1</sup> )	10 <sup>-6</sup>	10 <sup>-6</sup>	10 <sup>-7</sup>	10 <sup>-6</sup>	10 <sup>-7</sup> -10 <sup>-6</sup>
Deneysel sıcaklık(C)	200	200	300-400	300-400	300-400
Temizleme öncesi gereksinimler				S	S, HCl, HF (?)
Kimyasal resistans problemi		H <sub>2</sub> O	O <sub>2</sub>	S	S, HCl, HF
Geometri	Top layer tube	Top layer tube	Top layer tube/fibre	Top layer tube	Top layer tube/plate
Konfigürasyon	Cascade/recycle/once through	Cascade/recycle/once through	Cascade/recycle/once through	Once through	Once through
Ömrü	+	-	+	+	0
Maliyet (US\$/m <sup>2</sup> )	4250	4250	3000?	4000-4250	4000-4250
Ölçeklenebilirlik	0	0	0	-	0

**Tablo 3.2** Membran materyalleri, H<sub>2</sub> ayrıştırma için özellik ve koşullar

### 3.5.3.3 Mikrokanal düzeltimci

Mikroreaktör teknolojisi, paslanmaz çelik veya yüksek nikel alaşımlı bir multikanal levha-yüzgeci kullanarak SMR ya da düşük sıcaklıkta hava bazlı POX sistemi üretmek için kullanılabilir.

Bir SMR reaktörü, katalizör veya geçirgen katalizör parçaları ile kaplı yüzgeçlere sahip değişimli parçalardan oluşmaktadır. Hava ile karıştırılmış yakıtın katalitik yakımı ile üretilen ısı, düzeltim reaksiyonunun meydana geldiği buhar/hidrokarbon karışımı ile beslenen parçalara transfer olur(Babovic ve diğ., 2001).

### 3.5.3.4 Hidrojen ve karbona dönüşüm

Termal çözülme veya metan pirolizi(pyrolysis of methane), metanın karbon ve hidrojene dönüştüğü reaksiyondur:

Metan pirolizi:



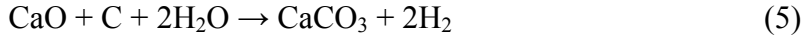
İşlemin önemli avantajı, elektrik üretimi için direkt olarak kullanılabilen temiz gaz (karbondioksitsiz) elde edilmesidir. Ancak olumsuz bir yönü, karbondioksitin karbona oksidasyonundan gelen kimyasal enerji bırakılmamıştır. Çözünme reaksiyonu endotermiktir ve reaksiyona çok fazla ısı verilmesi gerekmektedir. Eğer doğal gaz tamamen dönüştürülürse, doğal gazın ısıtma değerinin %60'ını karşılayacak hidrojen kazancı elde edilir. Elde edilen

karbon miktarı, ısıtma değerinin %49'u ile ayrıca yukarıdaki reaksiyon(4) ile gösterilen endotermik ısının sağlanması hesaplanan enerjinin %9'una karşılık gelmektedir. Bundan dolayı tüm dönüşüm, eğer sadece ısı dışarıdan sağlandığı takdirde gerçekleşebilir. Metanın tüm dönüşümü gerçekleşmezse geriye kalan metan ısı üretmek için yakılacaktır. Bu esasa dayalı reaktörler için termal katalitik, katalitik olmayan termal ve plazma çözünme gibi birçok farklı metotlar halen gelişim safhasındadır.

#### **3.5.3.5 Kalsiyum okside dayalı teknolojiler**

Yüksek sıcaklık ve basınç altında CaO'in karbonatlama reaksiyonunu kullanan yakma öncesi sistemler mevcuttur. Sistemde hedeflenen reaksiyon;

Kalsiyum oksidin karbonatlanması:



Sorbent rejenerasyonu, CaCO<sub>3</sub> kalsine edilmesi ile bir ayrıştırma reaktöründe uygulandığı zaman saf CO<sub>2</sub> üretir. Sistemlerin bir alanı, hidrojen kullanım şekli ve CO<sub>2</sub> için depolama, karbonasyon-kalsinasyon ve gazlaştırma için uyarlanan teknolojiye bağlı olarak bu genel reaksiyon şeması üzerinde geliştirilebilir.

#### **3.5.4 Mümkün teknolojiler**

Bir yakma öncesi tutum sisteminin performans ve maliyeti, sistemi tamamlayan eldeki teknolojilerin varlığı ile ilişkilidir. Bu bölümde elektrik santraline dekarbonize yakıt, gaz türbinleri ve yakıt hücrelerinden ısı sağlamak için endüstriyel sistemlerin varlığı ele alınacaktır.

##### **3.5.4.1 Endüstriyel sistemlerde dekarbonize yakıtın kullanımı**

Isıtıcı ve kazanlar için hidrojenin yakıt olarak kullanılması, bazı endüstriyel sahalarda denenmiş ve kanıtlanmıştır. Bu tipte ekipman yatırımının çok büyük bir katkısı vardır ve bundan dolayı hidrojenin yakıt olarak kullanılması, karbon kısıtlı bir dünyada önemli bir teknoloji seçeneği olarak görülebilir.

### **3.5.4.2 Gaz türbin sistemlerinde dekarbonize yakıtın kullanılması**

Gaz türbininde hidrojen bakımından zengin yakıt gazının geniş ticari deneyim bulunmaktadır. Örneğin, Genel Elektrik (General Electric), gaz türbinlerinde yüksek hidrojen içerikli (hacimce %52-95) yakıt gazının 450,000 saat işletme deneyimi bulunduğunu bildirir.

Doğal gazdan karbondioksitin yakma öncesi tutumu için genel olarak hava püskürten gazlaştırma veya ototermal düzeltim tercih edilir(IEA GHG, 2000b; Wilkinson ve Clarke, 2002). Hidrojenin azot seyreltmesi hava gazlaştırmasından gelen modern gaz türbinlerinde yakım için gereklidir. Yüksek basınçlı hava genellikle gaz türbininden hava püskürten gazlaştırıcıyı beslemek veya ototermal düzeltimden maliyeti indirmek ve ayrı bir hava kompresöründen sakınmak amacıyla elde edilir.

Kömürden karbondioksitin yakma öncesi tutumu için genellikle oksijen püskürtmeli gazlaştırma tercih edilir(IEA GHG, 2003). Hidrojenin azot seyreltmesi, krojenik hava ayırıştırma ünitesinden(oksijen üretmek için kullanılır) gelen modern gaz türbinlerinde yakım için gereklidir. Ekipman boyutu ve maliyetini düşürmek için azot, hidrojene gazlaştırma, CO dönüşümü ve CO<sub>2</sub> tutumundan sonra eklenir.

### **3.5.4.3 Oksijen membranları kullanarak sentez gaz üretimi**

Kömür yakıtlı bir IGCC işlemi için gereken oksijen, bir oksijen nakil membranında üretilir. Bunun için ısıtılmış, yüksek basınçlı hava akımı kullanılır. Bu hava akımı, bir gaz türbinin kompresör parçasından boşalan havanın ısıtılması ile elde edilir(Alam ve diğ., 2002). Düşük basınçlı tarafa sızan oksijen, bir ısı geri kazanım bölümü boyunca ilerleyip son bir basınç ile sıkıştırılır. O<sub>2</sub> tüketilen hava, oksijen nakil membran biriminden ayrıldıktan sonra yakıtı yakmak için kullanılacağı gaz türbin yakıcısına nakledilir. Havanın gaz türbinine girmesi gerektiğinden dolayı, türbin giriş sıcaklığının kısıtlanmasına dikkat edilir. Yakıt olarak kömür kullanılan bir IGCC elektrik santralinde oksijen nakil membranı ile krojenik oksijen üretimini karşılaştırmaya yönelik bazı çalışmalar yapılmıştır(Armstrong ve diğ., 2002). Oksijen santralinin maliyetinin %35 ve enerji tüketiminin %37 oranında azaldığı hesaplanmıştır. LHV verimi, CO<sub>2</sub> tutumu ve sıkıştırma olmadan %41.8, oksijen santrali kullanıldığında da %40.9 oranında olmaktadır.

Doğal gazın kısmi oksidasyonu veya ototermal düzeltim için, eğer oksijen nakil membranının geçirgen tarafı düzeltim katalizöründe bulunan su buharı ile doğal gaza bakıyorsa, oksijen membrandan ayrılır ayrılmaz bir ekzotermik reaksiyon ile tepkir(Dyer ve

diğ., 2001; Carolan ve diğ., 2001). Bu reaksiyon, endotermik buhar/doğal gaz düzeltim reaksiyonu için ısı sağlar. Bu yüksek indirgemede ve yüksek sıcaklık koşullarındaki oksijen kısmi basıncı, son derece düşük olacaktır. Böylece geçirgen taraftan yüksek basınçta  $H_2+CO_2$  karışımı üretildiği zaman membranın beslenme tarafında atmosfer basıncına yakın bir basınçta havanın ısıtılması sağlanır. Bu sistem, CO dönüşüm reaksiyonu ve  $CO_2$  kaldırılması ardından  $H_2$  üretimi için kullanılabilir.

#### ***3.5.4.4 Kimyasal döngü gazlaştırma/düzeltilim***

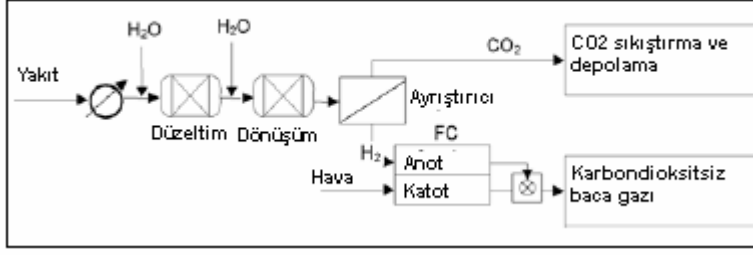
Kimyasal döngü konsepti,  $H_2$  ve CO üretimde yakıtın düzeltimi için düşünülmektedir(Zafar ve diğ., 2005). İndirgeme reaksiyonuna metal oksit ile getirilen oksijenin miktarı stokiometrik gereksinimin altında olduğu zaman kimyasal reaksiyon  $H_2$  ve CO üretir. Reaksiyon ürünleri, daha sonra buhar ile dönüştürülerek  $CO_2$  ve daha fazla  $H_2$  elde edilir.

#### ***3.5.4.5 Yakıt hücrelerinde dekarbonize yakıtın kullanılması***

Yakıt hücreleri, Carnot döngü sınırlamalarını yürütmek için dönüşüm işleminin ısı ile denetlenmediğinden yüksek oranda elektrik üretimine olanak tanır(Blomen ve Mugerwa, 1993). Genel olarak yakıt hücreleri, hava ve yakıt akımlarının karışımını önleyecek, gazlı yakıtların elektrokimyasal oksidasyonunu ve dolayısıyla oksidize ürünlerin fazla oksijen ve azot ile seyreltilmesini içerir(Campanari, 2002). Sonuç olarak bir yakıt hücresinin anot çıktı akımı,  $CO_2$  tutumu alt sistemlerini kolaylaştıracak çok yüksek  $CO_2$  içeriğine sahiptir. bazı konseptleri kömür gazlaştırma sistemlerine dahil edilebilse de yakıt genel olarak doğal gazdır. Sistem konseptleri, ik ana grupta sınıflandırılabilir(Goettlicher, 1999):

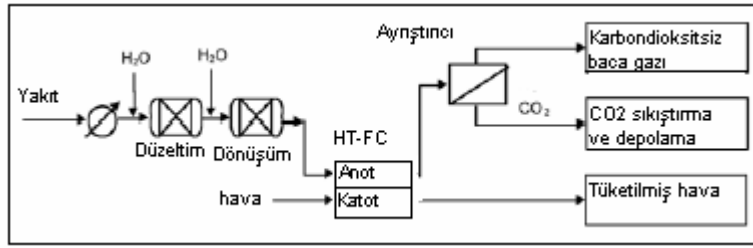
- Yakıt hücresi öncesi  $CO_2$  tutumlu sistemler,
- Yakıt hücresi sonrası  $CO_2$  tutumlu sistemler.

Yakıt hücresi öncesi  $CO_2$  tutum sistemlerinde, yakıt ilk olarak buhar düzeltim veya kömür gazlaştırmada ve ardından da su buharı dönüşümünde kullanılan hidrojene dönüştürülür. Bu sistem yaklaşımı, ilk olarak düşük sıcaklık ve yüksek sıcaklık yakıt hücreleri için önerilmiştir.



**Şekil 3.15a** Yakıt hücresi öncesi CO<sub>2</sub> tutumlu sistem. Karbon içerikli yakıt ilk olarak tamamen hidrojen ve karbondioksitten oluşan bir karışıma dönüştürülür. Ardından hidrojen ve karbondioksit ayrıştırılır ve H<sub>2</sub> ile zengin yakıt, elektrik elde etmek için yakıt hücresinde oksidize edilir. Karbondioksit akımı nakil ve depolama için kurutulur ve sıkıştırılır.

Yakıt hücresi sonrası CO<sub>2</sub> tutum sistemi, yüksek sıcaklıktaki yakıt hücre sistemleri için önerilmiştir. Bu sistemler, yüksek sıcaklıkta yakıt hücrelerinin iç düzeltim yeteneğini kullanır.



**Şekil 3.15b** Yakıt hücresi sonrası CO<sub>2</sub> tutumlu sistem. Karbon içerikli yakıt ilk olarak sentez gazına dönüştürülür. Sentez gazı elektrik üretimi amacıyla yakıt hücresinde oksidize edilir. Yakıt hücresinin çıkışında karbondioksit baca gazından ayrıştırılır, kurutulur ve sıkıştırılır. Böylece nakil ve depolama için hazır hale getirilir.

### 3.6 Tutum sistemlerinin monitörleme, risk, çevresel ve bölgesel açıdan değerlendirilmesi

Önceki bölümde CO<sub>2</sub> tutum sistemleri için temel teknolojiler ele alınmıştır. Bu bölümde de CO<sub>2</sub> tutum teknolojisinin kullanımına ilişkin çevresel ve risk sorunları özetlenecektir.

### **3.6.1 CO<sub>2</sub> tutum sistemlerinin kaynak kullanımı ve emisyon etkileri**

#### **3.6.1.1 Tutum sistemlerinden kaynaklanan emisyon tanımı**

CO<sub>2</sub> tutumlu santraller, depolama için konsantre CO<sub>2</sub> akımı ile çoğu durumda atmosfere salınan baca gazı ya da kaçak gazı ve de likit atıklar üretecektir. Bundan başka bazı durumlarda katı atıklar da meydana gelecektir.

Tutulan CO<sub>2</sub> akımı, CO<sub>2</sub> nakil ve depolamasına yönelik pratik etkilere ve ayrıca muhtemel sağlık, güvenlik ve çevresel etkilere sahip kirleticiler içerebilir. Bu kirleticilerin türü ve konsantrasyonu, tutum işlemi tipine ve planlanan santral projesine bağlı olacaktır. Karbondioksitteki temel kirleticiler iyi bilinmektedir ancak ağır metaller gibi beslenme gazındaki kirleticilere ait az bir bilgi yayınlanmıştır. Eğer CO<sub>2</sub> ile beraber bu materyaller de tutulursa, böylece atmosferdeki emisyonları önlenmiş olunur. Ancak karbondioksitteki kirleticiler, depolama sahasında çevresel etki meydana getirebilirler.

Tutum işleminden elde edilen karbondioksitin içerdiği nem, nakil boyunca aşınmayı ve hidrat oluşumunu engellemek için kaldırılmalıdır. Bu da bilinen bazı işlemler ile yapılabilir ve bunun maliyeti de CO<sub>2</sub> tutum maliyetine dahil edilir.

Yakma sonrası solvent ile temizleme işleminden kaynaklanan CO<sub>2</sub>, genelde düşük konsantrasyonda kirleticiler içerir. Mevcut yakma sonrası tutum tesislerinin birçoğu, yiyecek endüstrisinde faydalanmak için yüksek saflıkta CO<sub>2</sub> üretir(IEA GHG, 2004).

Yakma öncesi fiziksel solvent ile temizleme işleminden kaynaklanan CO<sub>2</sub>, tipik olarak yaklaşık %1-2 H<sub>2</sub> ve CO ve de az miktarda H<sub>2</sub>S ile diğer sülfür bileşiklerini içermektedir(IEA GHG, 2003). Yakma öncesi tutumlu IGCC santralleri, maliyeti indirmek ve katı sülfür oluşumunu önlemede, sülfür bileşiklerin ve karbondioksitin bir karışım akımını üretmek için tasarlanabilir(IEA GHG, 2003). Sülfür bileşikleri (öncelikli olarak hidrojen sülfür, H<sub>2</sub>S) ile karbondioksitin karışım akımları Kanada'da örneğinde olduğu gibi depolanmıştır. Ancak bu seçenek sadece karışım akımlarının güvenle ve çevresel bakımdan kabul edilebilir tarzda taşıyıp depolanabileceği koşullarda düşünülmelidir.

Oxy-yakıt işlemlerinden kaynaklanan CO<sub>2</sub> ile zengin gazlar oksijen, azot, argon, sülfür, azot oksit ve az miktarda diğer çeşitli kirleticileri içermektedir. Bu gazlar genellikle sıkıştırılır ve kirletici emisyonlarının nakil boru hattında iki fazlı akım durumu oluşturmasını engellemek için gerekli olan seviyeye düşürülmesi amacıyla bir krojenik arıtma işlemine gönderilir. Krojenik ayırıştırma ünitesinde seyreltme sonucu %99,99'lük bir saflık elde edilebilir. Alternatif olarak, sülfür ve azot oksitler, yukarıda bahsedilen yakma öncesi tutum için çevresel olarak kabul edilebilir şartlar altında ve tüm kirleticilerin taşıma boru hattında iki

fazda akım durumunu önleyecek kadar düşük seviyede olduğu zaman depolamaya gönderilecek karbondioksit içerisinde bırakılabilir.

CO<sub>2</sub> tutumlu elektrik santralleri, atmosfere karbondioksiti tüketilmiş bir baca gazı salacaktır. Baca gazındaki en zararlı maddelerin konsantrasyonları, CO<sub>2</sub> tutumu bulundurmayan santralden çıkan baca gazındakine yakın veya daha düşük olacaktır. Çünkü CO<sub>2</sub> tutum işlemi doğal olarak bazı kirleticileri kaldıracaktır. Örneğin, yakma sonrası solvent absorpsiyon işlemi, aşırı solvent kaybını engellemek için beslenim gazında düşük miktarda sülfür bileşikleri konsantrasyonu gerektirir. Ancak bir kirleticinin konsantrasyonunda azaltma, daha yüksek bir kWh oranı ile sonuçlanır ki bu oran, kaldırılan miktara ve tutum sistemi enerji gereksinimine bağlı olarak değişecektir.

### ***3.6.1.2 Tutum sistemi etkilerinin değerlendirilmesi***

CO<sub>2</sub> tutum sistemleri, işletilmesi için enerji gereksiniminde bir artış gerektirir. CO<sub>2</sub> tutumuna ilişkin enerji ihtiyacı, bir kilowatt-saat elektrik gibi bir birim faydalı ürün üretmek için gerekli ek enerji olarak ifade edilir.

Genel olarak bir ürün birimi için gereken KTD enerji ihtiyacı, KTD sistemi yerleştirilen santralin net verimliliğindeki değişim olarak tanımlanabilir. Buna göre;

$$\Delta E = ( \eta_{\text{ref}} / \eta_{\text{KTD}} ) - 1 \quad (6)$$

Burada  $\Delta E$ : birim ürün için enerji girdisindeki fraksiyonel artış,  
 $\eta_{\text{ref}}$ : KTD sistemi bulundurmayan, referans olarak alınan santralin net verimi,  
 $\eta_{\text{KTD}}$ : KTD sistemi bulunduran santralin net verimi.

KTD enerji gereksinimi, santralin kaynak tüketim düzeyini ve CO<sub>2</sub> tutumu esnasında birim ürün (elektrik gibi) üretimi ile ilişkili çevresel etkilerini direkt olarak belirleyici bir faktördür. Bir elektrik santralinde daha fazla KTD enerji gereksinimi, santralin yakıt tüketiminde kilowatt-saat birimde ve diğer kaynak gereksinimlerinde(su, kimyasal maddeler vb.) bir artışa neden olur. Ayrıca KTD sistemleri ile tutulmayan hava kirleticileri, sıvı ve katı atıklarda da artış görülür.  $\Delta E$  değeri santralde tüketilen ek yakıt ile diğer kaynakların çıkarma, depolama ve taşınması ile ilişkili çevresel etkileri belirleyici bir faktördür.

### 3.6.1.3 Mevcut sistemler için kaynak ve emisyon etkileri

Tablo 3.3, üretilen karbondioksitin %90'ını tutan mevcut teknolojinin kullandığı fosil yakıt kullanılan üç elektrik santralin karşılaştırmasını göstermektedir(Rubin ve diğ., 2005). Artan enerji gereksiniminin bir sonucu olarak PC santrali için ek kaynak gereksinimi kömür, kireçtaşı (SO<sub>2</sub> denetimi için FGD sistemlerinde tüketilen) ve ammonia (NO<sub>x</sub> denetimi için SCR sistemlerinde tüketilen) miktarlarında da orantılı olarak bir artışı gerektirir. Tablo 3.3'te, üç santralde meydana gelen katı atıklardaki artış da gösterilmektedir. Genel olarak etkilerin büyüklüğü;

- Özellikle yakıt kullanımı ve katı atık üretimi sonucu etkiler,
- Denklem (6)'da belirtildiği üzere santral verimindeki azalma ile sonuçlanan enerji (kWh) biriminde bir artış şeklinde özetlenebilir.

Tutum tesisi Parametresi	Pulverize kömür yakıtlı santral		Gazlaştırma üniteli kombine çevrim santrali		Doğal gaz kombine çevrim santrali	
	Oran	Artış	Oran	Artış	Oran	Artış
Kaynak tüketimi	(kg MWh <sup>-1</sup> )					
Yakıt	390	93	361	49	156	2.3
Kireçtaşı	27.5	6.8	-	-	-	-
Ammonia	0.80	0.19	-	-	-	-
KTD reagent	2.76	2.76	0.005	0.005	0.80	0.80
Katı atıklar/biyoyürün						
Cüruf/kül	28.1	6.7	34.2	4.7	-	-
FGD atıkları	49.6	12.2	-	-	-	-
Sülfür	-	-	7.53	1.04	-	-
Kullanılan KTD sorbentleri	4.05	4.05	0.005	0.005	0.94	0.94
Atmosferik emisyonlar						
CO <sub>2</sub>	107	-704	97	-720	43	-342



SO <sub>x</sub>	0.001	-0.29	0.33	0.05	-	-
NO <sub>x</sub>	0.77	0.18	0.10	0.01	0.11	0.02
NH <sub>3</sub>	0.23	0.22	-	-	0.002	0.002

**Tablo 3.3**

### ***3.6.2 Karbondioksit işletmesine yönelik sağlık ve güvenlik riskleri***

İnsanların karbondioksite maruz kalacağı en muhtemel biçim, nefes alma veya cilt temasıdır. Bir risk yaklaşımı ihtiyacı, şu iki tanımlama ile açıklanabilir. Karbondioksit ve ürünleri toksik madde olarak sınıflanmamıştır; nefes alırken tehlikesiz, cilt için tahrip edici veya cilde sızan bir madde değildir. Ancak insanlar üzerindeki kronik etkileri; %0.5-1 arasındaki karbondioksit konsantrasyonuna uzun sürede maruz kalınması ile yumuşak dokularda kalsiyum tortusunda artış ve metabolik asidoz ile sonuçlanır. Bu madde, %3'dan fazla konsantrasyonlarında kardiyovasküler sisteme ve üst solunum sistemine zehirli etkidedir. Ürün risk değerlendirmesi, bundan dolayı diğer kimyasal maddeler ile kullanıldığında oluşacak riski saptamak için gereklidir.