

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**OKSİ YANMA ŞARTLARINDA OLUŞAN KARBONDİOKSİDİN
SOĞUTMA/SIKIŞTIRMA YÖNTEMİYLE TUTULMASI ÜZERİNE
DENEYSEL ÇALIŞMALAR**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Berk ÇELİKTAŞ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

NİSAN, 2016

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**OKSİ YANMA ŞARTLARINDA OLUŞAN KARBONDİOKSİDİN
SOĞUTMA/SIKIŞTIRMA YÖNTEMİYLE TUTULMASI ÜZERİNE
DENEYSEL ÇALIŞMALAR**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Berk ÇELİKTAŞ
(506131038)**

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Hasancan OKUTAN

NİSAN, 2016

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 506131038 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Berk ÇELİKTAŞ, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “OKSİ YANMA ŞARTLARINDA OLUŞAN KARBONDİOKSİDİN SOĞUTMA/SIKIŞTIRMA YÖNTEMİYLE TUTULMASI ÜZERİNE DENEYSEL ÇALIŞMALAR” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Hasancan OKUTAN**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Hüsnü ATAKÜL**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Fehmi AKGÜN
TÜBİTAK-MAM Enerji Enstitüsü

Teslim Tarihi : **07 NİSAN 2016**
Savunma Tarihi : **20 NİSAN 2016**





Sevgili aileme,



ÖNSÖZ

Bu özgün tez çalışmanın bir parçası olmamı sağlayan, bilgi ve deneyimiyle bana yol gösteren hocam Sayın Prof. Dr. Hasancan OKUTAN'a, tüm deneysel süreçlerde yardımını esirgemeyen Y. Müh. Sahand Faraji'ye, desteği ile bana güç veren Sara Isabel Oliveira SANTOS'a, şükranlarımı sunarım. Ayrıca tüm hayatım boyunca her daim yanımda olan, bugünlere gelmemde benden maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen kıymetli aileme en kalbi duygularıyla teşekkür ederim.

Nisan 2016

BERK ÇELİKTAŞ
(Kimya Mühendisi)



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xv
ÖZET.....	xvii
SUMMARY	xix
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. OKSİ YANMA TEKNOLOJİSİ.....	3
2.1 Oksi Yanma Teknolojisinin Tanımı	3
2.2 Yakma Sistemleri	8
2.2.1 Sabit yataklı sistemler	9
2.2.2 Pulverize kömür sistemleri.....	9
2.2.3 Kabarcıklı akışkan yataklı sistemler	10
2.2.4 Dolaşımli akışkan yatak yakma sistemler	11
2.3 Oksi Yanma ve Havayla Yanma Proseslerinin Kıyaslanması.....	14
2.4 Oksi Yanma ile Daha Önceden Yapılmış Laboratuvar ve Pilot Ölçekli Çalışmalar.....	17
2.5 Kömürün Biyokömür ile Birlikte Yakılması.....	23
2.6 Oksi Yanma Sonucu Oluşan Emisyonlar ve Giderimi	24
2.6.1 NO _x emisyonları.....	25
2.6.2 SO ₂ ve SO ₃ emisyonları	28
2.6.3 Karbondioksit emisyonu	31
2.6.4 Uçucu kül oluşumu	31
2.6.5 Civa emisyonu ve iz elementleri	33
3. KARBONDİOKSİT TUTMA VE DEPOLAMA TEKNOLOJİLERİ.....	37
3.1 Yanma Sonrası Karbondioksit Tutma	37
3.1.1 Absorpsiyon teknolojisi	38
3.1.2 Membranlar	39
3.1.3 Adsorpsiyon teknolojisi	41
3.1.4 Metal organik yapılar	41
3.1.5 Enzim bazlı sistemler	41
3.2 Yanma Öncesi Karbondioksit Tutma	42
3.2.1 Entegre gazlaştırma kombine çevrimi (IGCC)	43
3.2.2 Fiziksel solvent süreci	43
3.2.3 Membranlar	44
3.3 Oksi-Yanma Sistemleri için Karbondioksit Tutma	44
3.3.1 Kriyojenik karbondioksit ayırma teknolojisi	45
3.3.2 Kriyojenik ayırma teknolojisinin membran ve absorpsiyon teknolojileriyle kıyaslanması.....	62
3.4 Karbondioksit Taşıma	68
3.4.1 Boru hatlarıyla taşıma	69

3.4.2 Gemi yoluyla taşıma.....	71
3.5 Karbondioksit Depolama Teknolojileri	73
3.5.4 Mineral karbonlama ile depolama	74
3.5.1 Coğrafik depolama	75
3.5.2 Okyanusta depolama	76
3.5.3 Karasal ekosistemlerde depolama	77
3.6 Karbondioksit Kullanımı	78
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	81
4.1 Laboratuvar Ölçek Karbondioksit Tutma Sisteminin Tasarımı ve İmalatı	81
4.2 Ön Çalışmalar ve Karşılaşılan Sorunlar	92
4.2.1 Simülasyon gazları ile hazırlanan karbondioksitce zengin baca gazından su ayırma ünitesinde karşılaşılan sorunlar ve yapılan tadilatlar	92
4.2.2 Karbondioksit tutma ve depolama ünitesinde karşılaşılan sorunlar ve yapılan tadilatlar.....	94
5. DENEYLER VE SONUÇLAR.....	99
5.1 Saf Karbondioksit ile Gerçekleştirilen Deneyler.....	99
5.2 Karbondioksit- Azot Karışımında Karbondioksitin Sıvılaştırılıp Ayrılması.	101
5.3. Karbondioksit - Oksijen Karışımında Karbondioksitin Sıvılaştırılıp Ayrılması	104
5.4 Karbondioksit - Azot - Oksijen Karışımında Karbondioksitin Sıvılaştırılıp Ayrılması	107
5.5 Karbondioksit - Azot - Oksijen - Su Karışımında Karbondioksitin Sıvılaştırılıp Ayrılması	111
6. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	113
KAYNAKLAR.....	115
ÖZGEÇMİŞ.....	122

KISALTMALAR

DAY	: Dolaşımli akışkan yatak
KAY	: Kabarcıklı akışkan yatak
EOR	: Gelişmiş petrol üretimi
EGR	: Geliştirilmiş gaz üretimi
MEA	: Metiletanolamin
CFG	: Baca gazının sıkıştırılması
ESP	: Elektrostatik ayrıştırıcılar
FGD	: Baca gazı kükürt giderme
CCC	: Kriyojenik karbon tutma
ASU	: Hava Ayırma Ünitesi
GC	: Gaz Kromatografisi
PLC	: Proglamlanabilir Lojik Kontrol
HP	: Horse Power
RPM	: Rotation per Minute
PLC	: Programlanabilir Mantıksal Denetleyici



ÇİZELGE LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 2.1 : Büyük ölçekli oksijen yanma demonstrasyon tesisleri.	18
Çizelge 2.2 : Dolaşımli akışkan yatakta oksijen yanma ile çalışan tesisler.....	19
Çizelge 2.3 : El Cerrejon bitümlü kömürünün bileşimi.....	21
Çizelge 2.4 : Test noktası çalışma koşulları.	22
Çizelge 2.5 : Kömürün yanması sonucu oluşan kirlilikler.	25
Çizelge 3.1 : Düşük sıcaklıkta baca gazından karbondioksit ayırma ile ilgili yapılmış çalışmalar.....	48
Çizelge 3.2 : Karbondioksit kriyojenik sıvılaştırma ve ayırma sisteminin parametreleri.....	50
Çizelge 3.3 : CO ₂ kriyojenik sıvılaştırma ve ayırma sisteminin performansı.	51
Çizelge 3.4 : Kriyojenik saflaştırma modelinin incelenmesi.....	59
Çizelge 3.5 : Karbondioksit tutma teknolojilerinin kıyaslanması	62
Çizelge 3.6 : Kriyojenik karbon tutma teknolojisi yatırım maliyetleri.....	65
Çizelge 3.7 : Kriyojenik karbon tutma teknolojisi için operasyonel ve toplam maliyetleri.....	66
Çizelge 3.8 : Amin yıkama ve membran teknolojisi yatırım maliyetleri.	66
Çizelge 3.9 : Amin yıkama ve membran teknolojileri için operasyonel ve toplam maliyetler.....	67
Çizelge 3.10 : Boru hattı taşımacılığında ortak dizayn parametreleri.	69
Çizelge 3.11 : Uzun mesafeli karbondioksit boru hatları.	70
Çizelge 3.12 : Boru hattı ve gemi taşımacılığının kıyaslanması.	72
Çizelge 3.13 : Diğer depolama seçenekleriyle maliyet açısından kıyaslanması.	75
Çizelge 5.1 : Orhaneli kömürü baca gazı geri dönüşümlü yakma deneyi sonucunda açığa çıkan baca gazı emisyonları (kuru bazda).....	108



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Oksi yanma prosesi akış şeması	3
Şekil 2.2 : Oksi yanma karbondioksit tutma blok diyagramı	5
Şekil 2.3 : Oksi yanma rejimleri.	7
Şekil 2.4 : Dünya genelinde kurulu dolaşımli akışkan yatak tesisleri	12
Şekil 2.5 : Dünya genelinde kurulu dolaşımli akışkan yatak tesislerin kapasite ve yaşlarına göre dağılımı.	12
Şekil 2.6 : Sabit, dolaşımli ve kabarcıklı yatak	13
Şekil 2.7 : Geleneksel hava yakmalı pulverize kömür yakma sistemi	14
Şekil 2.8 : Oksi yanma pulverize kömür yakma sistemi.	15
Şekil 2.9 : Oksi yanma teknolojisine dayalı tesisler.	19
Şekil 2.10 : 150 kWth'lık dolaşımli akışkan yataklı pilot tesisi.	20
Şekil 2.11 : Hava yanmalı ve oksi yanma durumlarında NO _x konsantrasyonları.	22
Şekil 2.12 : Hava yanmalı koşullarda iz elementlerinin emisyon miktarları.	34
Şekil 2.13 : Oksi yanmalı koşullarda iz elementlerinin emisyon miktarları.	35
Şekil 3.1 : Yanma sonrası karbondioksit tutma sistemini gösteren blok diyagramı..	37
Şekil 3.2 : CO ₂ tutmada kullanılan membran teknolojisi.	40
Şekil 3.3 : Karboenzim prosesinin şematik gösterimi	42
Şekil 3.4 : Yanma öncesi karbondioksit tutma sistemini gösteren blok diyagramı...	43
Şekil 3.5 : Karbondioksit Sıcaklık – Basınç faz diyagramı	47
Şekil 3.6 : Karbondioksisin kriyojenik sıvılaştırma ve ayırma prosesi	50
Şekil 3.7 : CO ₂ 'nin kriyojenik sıvılaştırma ve ayırma prosesi.	52
Şekil 3.8 : Farklı basınç değerlerinde CO ₂ -N ₂ karışımının sıcaklığı ve karbondioksit ayrılması arasındaki ilişki.	53
Şekil 3.9 : CO ₂ 'nin %80'lik başlangıç konsantrasyonunda, 4 farklı safsızlık bileşiminde ve farklı ayırma basınçlarında karbondioksit saflığı ve ayırma oranının değişimi.	54
Şekil 3.10 : İki kademeli prosesin akış diyagramı	55
Şekil 3.11 : Farklı basınç değerlerinde farklı safsızlıkların uçuklukları.	55
Şekil 3.12 : Safsızlıkların farklı mol yüzdelğinde CO ₂ 'nin ayrılma verimleri.	56
Şekil 3.13 : Üç kademeli flaş sisteminin proses akış şeması.	57
Şekil 3.14 : Kriyojenik saflaştırma sisteminin akış diyagramı.	60
Şekil 3.15 : Kriyojenik karbondioksit tutma prosesinin şematik gösterimi.	61
Şekil 3.16 : Karbon tutma teknolojilerinde parasitik yük.	63
Şekil 3.17 : Karbon tutma teknolojilerinde seviyelendirilmiş elektrik maliyetindeki artış oranı.	64
Şekil 3.18 : Her üç teknoloji için de karbondioksit kaçınma maliyetleri.	68
Şekil 3.19 : CCS taşıma sistemleri	69
Şekil 3.20 : Farklı offshore mesafelerinde gemi taşımacılığının ve offshore boru hattının kıyaslanması.	73
Şekil 3.21 : CO ₂ evre diyagramı (a) karbondioksit yoğunluğunun sıcaklığa bağlı değişimi, (b) karbondioksit yoğunluğunun derinliğe bağlı değişimi	73
Şekil 3.22 : Jeolojik depolama seçenekleri.	74

Şekil 3.23 : Okyanusta depolamaya bir örnek	77
Şekil 3.24 : Karbondioksitin günümüzdeki kullanım alanları	80
Şekil 4.1 : Laboratuvar ölçekli karbondioksit tutma ve depolama deney düzeneği şeması (orijinal 1. tasarım).	82
Şekil 4.2 : Laboratuvar ölçekli karbondioksit tutma ve depolama deney düzeneği şeması (revize tasarım).	83
Şekil 4.3 : Laboratuvar ölçekli karbondioksit tutma ve depolama deney düzeneğinin 3 boyutlu görünümü.	83
Şekil 4.4 : Laboratuvar ölçekli karbondioksit tutma ve depolama deney düzeneği genel görünüm.	84
Şekil 4.5 : Laboratuvar ölçekli karbondioksit tutma ve depolama deney düzeneği (kompresör ve chiller grubu).	84
Şekil 4.6 : Laboratuvar ölçekli karbondioksit tutma ve depolama deney düzeneği (yapay baca gazı hazırlama ve PLC sistemi).	85
Şekil 4.7 : Isıtma grubu görseli.	86
Şekil 4.8 : Eşanjör 1 dizayn ölçüleri.	87
Şekil 4.9 : Eşanjör 2 ve 3 dizayn ölçüleri.	88
Şekil 4.10 : Yoğuşma tankı dizayn ölçüleri.	88
Şekil 4.11 : Pistonlu kompresörün yapısı.	89
Şekil 4.12 : Karbondioksit tutma ve depolama deney düzeneğinin PLC kontrolü.	91
Şekil 4.13 : Gaz kromatografi sisteminin görseli.	92
Şekil 4.14 : Simülasyon gazları ile hazırlanan karbondioksitce zengin baca gazından su ayırma ünitesinin revize edilmiş halinin görseli.	93
Şekil 4.15 : Regülatörde meydana gelen donma olayının görseli.	95
Şekil 4.16 : Tahliye hattı ve regülatörde meydana gelen donma olayının görseli.	95
Şekil 4.17 : Karbondioksit Tutma ve Depolama ünitesinin revize edilmiş halinin görseli.	96
Şekil 4.18 : Karşılaşılan sorunlar sonrası tasarım ve imalatı tamamlanan deney sisteminin şeması.	97
Şekil 4.19 : Karbondioksit depolama tüpünden sonra eklenen ısıtıcı ve regülatörlerin görseli.	97
Şekil 5.1 : Farklı safsızlık oranlarında aynı basınç koşullarında tahliye hattındaki karbondioksitin hacimsel yüzdesinin değişimi.	100
Şekil 5.2 : %80 CO₂ - %20 N₂ gaz karışım oranında CO₂'nin ayrılma verimi.	102
Şekil 5.3 : %90 CO₂ - %10 N₂ gaz karışım oranında CO₂'nin ayrılma verimi.	102
Şekil 5.4 : %95 CO₂ - %5 N₂ gaz karışım oranında CO₂'nin ayrılma verimi.	103
Şekil 5.5 : Farklı karışım oranlarında CO₂'nin ayrılmasında N₂'nin davranışı (ilk analiz sonuçları katılmadan).	104
Şekil 5.6 : %80 CO₂ - %20 O₂ gaz karışım oranında CO₂'nin ayrılma verimi.	105
Şekil 5.7 : %90 CO₂ - %10 O₂ gaz karışım oranında CO₂'nin ayrılma verimi.	105
Şekil 5.8 : %95 CO₂ - %5 O₂ gaz karışım oranında CO₂'nin ayrılma verimi.	106
Şekil 5.9 : Farklı karışım oranlarında CO₂'nin ayrılmasında O₂'nin davranışı (ilk analiz sonuçları katılmadan).	107
Şekil 5.10 : %85CO₂/8N₂/7O₂ CO₂ karışımında CO₂ ayrılma verimi.	108
Şekil 5.11 : %80 CO₂/10,7 N₂/9,3 O₂ karışımında CO₂ ayrılma verimi.	109
Şekil 5.12 : %92 CO₂/4,3 N₂/3,7 O₂ karışımında CO₂ ayrılma verimi.	109
Şekil 5.13 : Farklı karışım oranlarında CO₂ ayrılma verimleri.	110
Şekil 5.14 : CO₂-N₂-O₂-H₂O karışımıyla yapılan deneyin PLC ekran görüntüsü. ..	112
Şekil 5.15 : CO₂ - N₂ - O₂ - H₂O karışımıyla yapılan deneye ait ayrılma verimleri.	112

OKSİ YANMA ŞARTLARINDA OLUŞAN KARBONDİOKSİDİN SOĞUTMA/SIKIŞTIRMA YÖNTEMİYLE TUTULMASI ÜZERİNE DENEYSEL ÇALIŞMALAR

ÖZET

Son yıllarda artan enerji ihtiyacı, petrol ve doğalgaz kaynaklarının sınırlı olması ve kömür rezervlerinin petrol ve doğalgaz gibi diğer enerji kaynaklarına göre daha geniş bir yayılım gösteriyor olması, kömüre gittikçe daha büyük önem kazandırmaktadır. Ancak fosil yakıtların yakılması, atmosferdeki sera gazlarının da artmasına sebep olmaktadır. Sera gazları içinde en büyük paya sahip olan karbondioksit diğer endüstri kollarında da atmosfere verilse de, en büyük pay enerji sektörüne aittir. Karbondioksit emisyonlarının birim enerji üretiminde miktarını azaltmak için geçmiş yıllardan beri çalışmalar sürdürülmektedir. İklim değişikliğiyle mücadelede etkili olabilmek için karbondioksidi tutma, taşıma ve depolama konusunda yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Karbondioksit tutmanın amacı yüksek basınçta yüksek konsantrasyonda bir depolama sahasına nakledilebilecek bir karbondioksit akışı elde etmektir.

Fosil yakıtların yakılması sonucu oluşan karbondioksit konsantrasyonlarının amaçlanan emisyon değerlerinde tutulması için farklı teknolojiler kullanılmaktadır. Ancak temel olarak karbondioksit tutulmasında üç farklı yöntem mevcuttur. Bunlar; yanma sonrası yakalama, yanma öncesi yakalama ve oksijen yakma sistemleri için yakalamadır. Yakıtların oksijen zengin ortamda yakılması, karbondioksit emisyonlarının azaltılmasında gelecek vaat eden yeni bir teknoloji olarak ortaya çıkmaktadır. Bu teknoloji, normal hava yerine oksijen zengin hava, ya da saf oksijen ile yakma yaparak baca gazındaki karbondioksit konsantrasyonunun artırılması esasına dayanmaktadır. Bu yolla, hava içinde yüksek oranda bulunan azot (hacimce %79) büyük ölçekte bertaraf edilmekte ve yakıt azotun azaltıldığı atmosferde yakılmaktadır. Karbondioksit oranının yüksek, azot oranının düşük olduğu bir baca gazının elde edilmesi, karbondioksit tutma teknolojisinde enerji ve yatırım maliyetlerinin önemli ölçüde düşmesini ve karbondioksitin kolayca tutulabilmesini sağlamaktadır.

Düşük sıcaklıklarda karbondioksit tutulması, oksijen yanma sonucu oluşan karbondioksitce zengin baca gazlarından karbondioksitin ayrılmasında yeni bir teknoloji olarak karşımıza çıkmaktadır. Karbondioksitin kriyojenik olarak tutulması, baca gazındaki karbondioksitin faz değiştirmesi için gerekli olan gazların sıkıştırılması ve soğutulmasını içermektedir. Operasyon koşullarına göre karbondioksit katı veya sıvı halde tutulabilmektedir. Kriyojenik karbondioksit ayırma prosesinin en önemli avantajlarından biri, karbondioksitin saf olarak sıvı formda elde edilmesi ve dolayısıyla sıvı formdaki karbondioksitin taşıma işleminin kolaylığıdır.

Karbondioksitin tutulmasının ardından depolama bölgesine taşınması gerekmektedir. Karbondioksit sıkıştırılmış gaz olarak boru hatlarıyla taşındığı gibi sıvılaştırılmış olarak izole tanklarla gemilerle, karayolu tankerleriyle veya demiryoluyla da taşınabilmektedir. Depolama için farklı yöntemler (petrol ve doğal gaz yatakları, tuzlu su akiferleri, işlenemeyen kömür yatakları) mevcuttur ancak tuzlu su akiferlerinde

depolamanın daha kapasiteli, ucuz olduğu ve diğerk yöntemlere göre daha az teknolojik ve çevresel risk barındırdığı belirtilmektedir. Depolamanın yapılamadığı durumda karbondioksit çok yönlü özellikleri ile, ürün kalitesini ve verimliliği arttıran bir madde olması nedeniyle birçok endüstride geniş kullanım alanına sahiptir. Karbondioksit doğrudan kullanılabilmekte veya kimyasallara dönüştürülebilmektedir.

Tezin ikinci ve üçüncü bölümlerinde, prosesin işleyişinin tam olarak anlaşılabilmesi için oksijen yanma teknolojisi ve karbondioksit tutma ve depolama sistemleri ile ilgili yapılmış çalışmalar detaylı bir şekilde incelenmiştir. Bu bölümden yola çıkarak tezin dördüncü bölümünde tasarım ve imalatı gerçekleştirilen laboratuvar ölçekli deney sistemi tanıtılmıştır.

Çalışmada ülkemizde bolca bulunan linyitlerin oksijen yanma prosesinde verimli bir şekilde yakılması sonucu açığa çıkacak olan karbondioksitce zengin baca gazından soğutma/sıkıştırma yöntemiyle karbondioksidi tutma ve depolama sistemlerine ait deneysel bir alt yapının tasarlanıp kurulması amaçlanmıştır. Karbondioksitin soğutma/sıkıştırma yöntemiyle tutulduğu bu teknolojiye kriyojenik karbondioksit tutma teknolojisinin aksine, yüksek basınç ve çok düşük olmayan sıcaklıklarda çalışılmaktadır. Laboratuvar ölçeğinde kurulumu gerçekleştirilen deney düzeneği; simülasyon gazları karıştırma ve hazırlama sistemi, simülasyon gazları ile hazırlanan karbondioksitce zengin baca gazından su ayırma ünitesi, karbondioksit tutma ve depolama ünitesi, programlanabilir lojik kontrol (PLC) sistemi ve gaz kromatografi cihazı olmak üzere 5 ana bölümden meydana gelmiştir.

Gerçekleştirilen ön deneyler sonucu simülasyon gazları ile hazırlanan karbondioksitce zengin baca gazından su ayırma ve karbondioksit tutma ve depolama ünitelerinde bazı revizyonlar yapılmıştır. Yapılan revizyonlarla“Laboratuvar Ölçekli CO₂ Tutma ve Depolama Deney Düzeneği” güvenilir deneyler yapılabilir duruma gelmiştir.

Tezin beşinci bölümünde, karbondioksit gazının yüksek basınçta sıvılaştırılıp baca gazından ayrılmasına baca gazı bileşiminde ana bileşenler olarak bulunan oksijen, azot ve su buharının etkilerinin araştırıldığı deneysel çalışmaların sonuçları ve değerlendirmeleri verilmiştir. Soğutma ve yüksek basınçta sıkıştırma yöntemiyle baca gazından karbondioksitin sıvılaştırılıp ayrılması deneyleri beş grupta tasarlanmıştır. Bunlar; sıvılaştırılmış saf karbondioksitin azot ve oksijen ortamında davranımı, karbondioksit gazının yüksek basınçta sıvılaştırılmasına azot ve oksijenin ayrı ayrı etkileri, karbondioksitin ayrılmasında azot ve oksijenin birlikte etkisi ve sisteme gönderilen su buharının yoğunlaştırılma performansının incelenmesidir.

Deneylerin sonuçları; oksijenin yüksek basınçta sıvı karbondioksitte çözünmesiyle tutulan karbondioksitin saflığını düşürdüğünü ve karbondioksitin saflığını düşürmede oksijenin baca gazındaki mol yüzdesindeki artışın etkisinin azota göre daha fazla olduğunu göstermiştir. Karbondioksit-oksijen durumunda ayrılma verimlerinin karbondioksit-azot durumuna göre daha düşük olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca karbondioksitin baca gazındaki konsantrasyonun artması ayrılma verimini de arttırmıştır. Su buharı eklenerek yapılan deneylerde beslenen suyun % 95’inden fazlası yoğunlaştırulabilmiştir.

EXPERIMENTAL STUDIES ON COOLING/COMPRESSING OF CARBON DIOXIDE CAPTURED FROM OXY COMBUSTION

SUMMARY

The importance of coal in energy generation is becoming highly essential. Due to its broad availability, safe and secure supply, low cost, coal is very popular. Among fossil fuels, the world's coal reserves remain the largest in terms of energy content. One of the most important challenge in environmental protection is global warming, which is caused by large amounts of greenhouse gas emissions, especially carbon dioxide. As known, carbon dioxide amount in the atmosphere is increasing rapidly as a result of use of primary fossil fuels in various fields. Precautions must be taken to reduce carbon dioxide emissions and consequently prevent global warming. Therefore, carbon capture and storage (CCS) is considered to be one of the most significant methods in carbon dioxide reduction, since it is reported that 90% of carbon dioxide emissions are generated by the combustion of fossil fuels. There are three main technology options exist for carbon dioxide capture: post-combustion, pre-combustion and oxy-combustion.

Among post and pre-combustion carbon dioxide capture from industrial processes, chemical or physical sorption and membrane separation are prevailing fields of research. However, oxy-combustion is starting to take attentions currently for carbon capture. Oxy-combustion process includes the removal of nitrogen from the air with an air separation unit (ASU). In oxy-combustion, the fossil fuel is combusted with near-pure oxygen using recycled flue gas stream that is highly enriched in carbon dioxide to control the combustion temperature and to ensure proper heat transfer. In the oxy-fuel combustion system, high concentration of carbon dioxide (80–90%, dry basis) in the flue gas makes it easy and economical to capture it with the flue gas compression train. It also emits some major pollutants (SO_x , NO_x , trace metals including mercury and particulate matter) as well as conventional air-fired combustion.

Carbon dioxide capture with cryogenic separation is a unique separation method which separates carbon dioxide under low temperatures. Separation of carbon dioxide from flue gas of oxy-fuel combustion by liquefaction method also condenses the carbon dioxide from the flue gas but uses higher pressures and temperatures than cryogenic distillation. According to the carbon dioxide phase transition properties, by manipulating both temperature and pressure, liquid carbon dioxide could be easily obtained. Therefore, liquefied carbon dioxide could be separated from other non-condensable gases such as oxygen and nitrogen.

Once carbon dioxide is captured, with the high pressures it can be transported to the storage area by pipeline, ship, rail or road. The choice of transport depends on the quantity of carbon dioxide that needs to be transported, the distance and terrain to be travelled. Transporting carbon dioxide via pipeline is the most cost effective method of transport. Transporting by ship may be more economical if carbon dioxide needs to be transported over very large distances (>1000 km) while transporting by rail or road

is expected to be economical for moving carbon dioxide on a small scale. Transporting carbon dioxide as a solid is not currently cost-effective method.

Carbon dioxide can be stored into deep saline aquifers or depleted oil and gas reservoirs. Also, it can be used to enhance recovery of valuable fossil fuels, such as oil, natural gas, and coalbed methane. The use of oil or gas reservoirs, whether producing or depleted, has an economic advantage if injection can enhance hydrocarbon recovery.

Once geologic storage may not be an optimal solution, carbon dioxide utilization efforts novel approaches for reducing carbon dioxide emissions. Carbon dioxide can be used in applications that could generate significant benefits. Captured carbon dioxide can be used or converted to useful products such chemicals, cements, or plastics.

The aim of this work is to develop a novel lab-scale experimental set-up for separation carbon dioxide from flue gas of oxy-fuel combustion by liquefaction method which is based on pressurizing. In the second and third chapter, in order to understand the process completely, several studies about oxy fuel combustion and carbon capture and storage have been investigated in detail. Based on the studies which had been carried out and recorded the literature, designing of process forms the beginning of the fourth chapter of the study. Fourth chapter also refers manufacturing of experimental set up, encountered problems, modifications on the units. Experimental setup installed in the laboratory consists of five main units: Simulating flue gas composition, separation of water from highly enriched carbon dioxide simulated flue gas, carbon dioxide capture and storage, PLC system and gas chromatography system. In the fifth chapter of the study, impact of the impurities on liquefaction of carbon dioxide are investigated and their results are presented. Nitrogen and oxygen are designated as the main impurities in the flue gas. Experiments based on cooling and compressing of the flue gas are designed in five groups. The behaviour of liquefied pure carbon dioxide in nitrogen and oxygen environment, the effects of nitrogen and oxygen on liquefaction of carbon dioxide separately and together and the performance of condensing water vapor fed to the system were tested.

For using liquefaction method in our study, a specific compressor is designed and utilized to increase the pressure of simulated flue gas in three steps up to 150 bar. One active carbon and one demister column in addition to three heat exchangers have been used to remove the steam from the line. Owing to the experiments in our system, liquefaction of carbon dioxide have been successfully and noticeably carried out at 10°C and 46 bar at the final separation tank. The tank's temperature has been kept constant (about 10°C) by soaking in a waterbath. The water of waterbath is cooled by chiller continuously.

Carbon dioxide-nitrogen-oxygen mixture, as well as steam, has been used as simulated flue gas which is common in oxy-fuel combustion. Generally, some impurities such as nitrogen and oxygen dissolve in the liquid carbon dioxide separated under high pressure. With higher separation pressures, more impurities could dissolve so that, the separation ratio can decrease. In order to investigate separation process deeply, the effect of impurities on the amount of "carbon dioxide separation ratio" have been studied. According to the experiments, by increasing the ratio of oxygen to nitrogen in the mixture, the carbon dioxide separation process seems to be getting harder than the case of using just nitrogen as impurity. It could be related to the different physical properties behavior of "oxygen with carbon dioxide" in comparison to "nitrogen with

carbon dioxide”. With the modifications in “Laboratory Scale Carbon Dioxide Capture and Storage Experimental Set-up” carbon dioxide can be liquefied from highly enriched flue gas successfully. Up to about 85% separation ratio has been recorded in single carbon dioxide separation unit for carbon dioxide-nitrogen mixture at an initial carbon dioxide concentration of 95%. Highest carbon dioxide separation ratios for both carbon dioxide-nitrogen and carbon dioxide-oxygen mixtures are obtained at same pressures for the same initial compositions.

The flue gas composition of oxy-fuel combustion test results which have been received from TUBITAK-MAM Energy Institute were used in experiments (85% CO₂ / 8 N₂ / 7 O₂). Test results determine that more than 67% of carbon dioxide is separated at 90 bar. With lower carbon dioxide concentration at the same pressure, separation efficiency of carbon dioxide has fallen to 52% while with the higher the concentration of carbon dioxide efficiency has increased to 77% at 65 bars. Therefore, it can be said that increased carbon dioxide concentration in the flue gas also increases the separation efficiency. Experiment which is conducted with water shows that more than 95% of steam has been condensed in the first water separation tank.



1. GİRİŞ VE AMAÇ

Artan petrol ve gaz fiyatları ve yüksek orandaki elektrik talebi sebebiyle kömür, en büyük birincil enerji kaynaklarından biri olarak hala önemini korumaktadır. Bilindiği gibi, ülkemiz petrol ve doğal gaz bakımından çok büyük ölçekte dışa bağımlıdır. Her yıl kullanılan birincil enerjinin yaklaşık %73'ü yurt dışından ithal edilmektedir. Yerli enerji kaynaklarımızdan olan linyitlerimiz ise mevcut eski santrallerde düşük verim (%22-30) ve yüksek emisyonlarla yakılmaktadır. Bu tip düşük kaliteli yakıtların daha verimli ve daha temiz bir şekilde kullanılmasına yönelik yoğun Ar-Ge ve teknoloji uygulama çalışmaları sürdürülmektedir.

Küresel ısınmaya yol açan sera gazları; esas olarak, fosil yakıtların yakılması (enerji ve çevrim), sanayi (enerji ilişkili; kimyasal süreçler ve çimento üretimi, vb. enerji dışı), ulaştırma, arazi kullanımı değişikliği, katı atık yönetimi ve tarımsal (enerji ilişkili; anız yakma, çeltik üretimi, hayvancılık ve gübreleme vb. enerji dışı) etkinliklerden kaynaklanmaktadır. Sera gazlarının atmosferdeki konsantrasyonunun artması ve bunun sonucunda meydana gelen iklim değişikliği konusunda en çok sorumlu tutulan gaz, karbondioksittir.

Küresel ölçekte birincil enerji talebinin %27'si kömürden sağlanırken, enerji kaynaklı sera gazı emisyonlarının %43'ü kömür kaynaklıdır. Kömür, üretilen bir birim enerji başına doğalgazın 1,7 katı karbondioksidi atmosfere salmaktadır [1, 2]. 2016 yılı Nisan ayı itibarıyla atmosferdeki karbondioksit konsantrasyonu kritik sınır olan 400 ppm'i geçmiştir [3]. Uluslararası İklim Değişikliği Paneli'nde (IPCC) 2100 yılında atmosferdeki karbondioksit konsantrasyonunun 570 ppm'i geçeceği, deniz seviyesinin 3,8 m yükseleceği ve dünya genelinde sıcaklığın 2°C artacağı öngörülmüştür [4].

Fosil yakıtların yakılması sonucu oluşan karbondioksit konsantrasyonlarının amaçlanan emisyon değerlerinde tutulması için farklı teknolojiler kullanılmaktadır. Ancak temel olarak karbondioksit tutulmasında üç farklı yöntem mevcuttur. Bunlar; yanma sonrası yakalama, yanma öncesi yakalama ve oksijen yanmadır. Oksijen yanmada hava yerine oksijen veya oksijenle zenginleştirilmiş hava kullanılır ve havada hacimce yüksek oranda bulunan azot yanma gazından yok edilir. Yüksek konsantrasyonlarda

elde edilen (kuru bazda %80-90) karbondioksit, kolayca ve ekonomik olarak karbondioksit sıkıştırma ve saflaştırma yöntemleriyle geri kazanılabilmektedir [5].

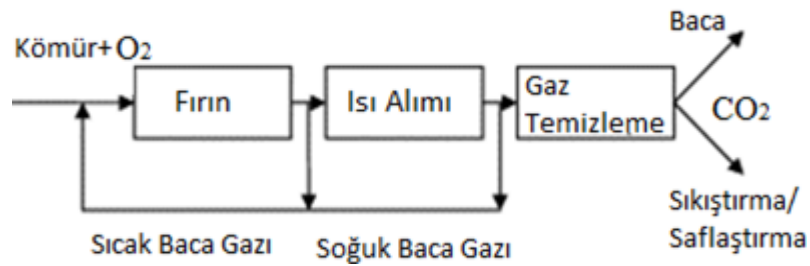
Bu tez çalışmasında yüksek oranda karbondioksit içeren yanma gazlarından karbondioksidin yüksek basınçta sıkıştırma/soğutma yöntemiyle tutulması çalışmalarının gerçekleştirilebileceği laboratuvar ölçekli bir deney sisteminin tasarımı/kurulumu amaçlanmış ve dolaşımli akışkan yatakta oksî-yanma sonucu oluşan yanma gazlarından karbondioksidin ayrılmasına oksijen, azot ve su buharının etkilerinin araştırılması hedeflenmiştir.



2. OKSİ YANMA TEKNOLOJİSİ

2.1 Oksi Yanma Teknolojisinin Tanımı

Oksi yanma teknolojisi kömür yakma sistemleri için verimli bir teknoloji olarak görülmektedir. Yanma gazı olarak hava yerine oksijen kullanıldığında, oksi yanma tesisinde karbondioksit açısından zengin baca gazı akımı meydana gelmektedir. Oksijence zenginleştirilmiş hava, saf oksijen veya baca gazının reaktöre döndürülerek kullanılması yoluyla yakma gerçekleştirilmektedir. Karbondioksitçe zengin baca gazları, tekrar yanma odasına geri beslenerek yüksek alev sıcaklıklarından kaçınılmaktadır. Hava yerine oksijen veya oksijence zenginleştirilmiş havanın kullanılması, havada hacimce yüksek oranda bulunan azotun yanma gazından yok edilmesine dayanmaktadır. Yüksek konsantrasyonlarda (kuru bazda %80-90) karbondioksit, kolayca ve ekonomik olarak karbondioksit sıkıştırma yöntemiyle geri kazanılabilmektedir. Yanma gazı olarak oksijen kullanıldığında, yakıtın yanma karakteristiği önemli ölçüde değişmektedir. Hali hazırda kullanılan kazanlar büyük ölçekli uygulamalar için henüz hazır değildir. Bu yüzden tesis üzerinde çeşitli modifikasyonların yapılması şarttır [5]. Oksi yanma prosesinin akış şeması Şekil 2.1’de görülmektedir



Şekil 2.1 : Oksi yanma prosesi akış şeması [6].

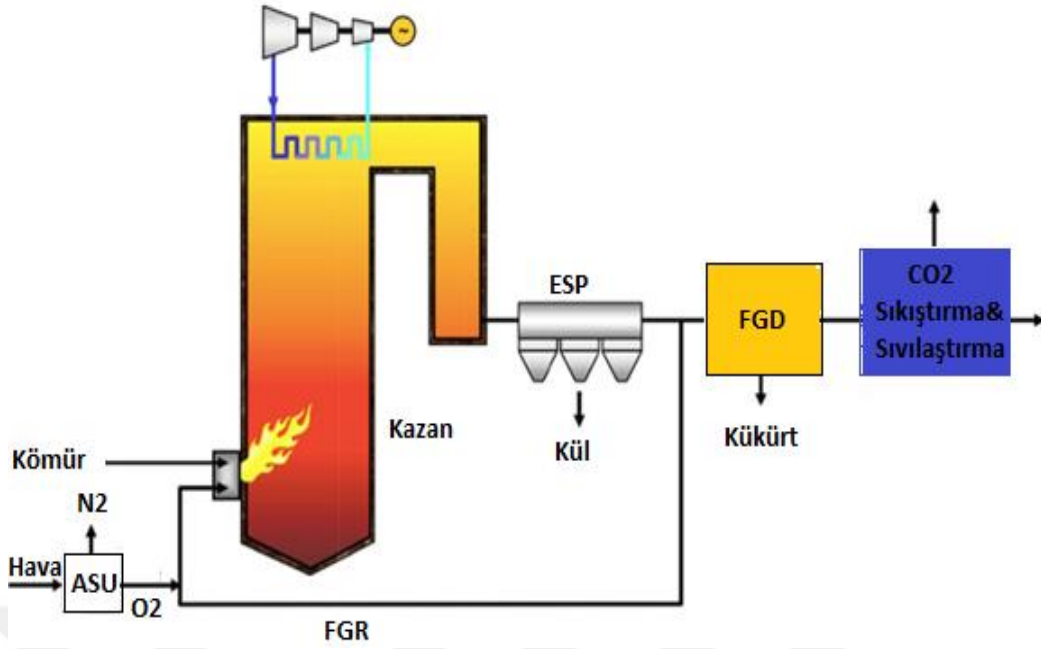
Kömür yakma tesisleri; kömürün hazırlanması, yanma, buhar üretimi, kirlilik kontrolü ve elektrik üretimi aşamalarını kapsamaktadır. Kömür kazana hava ile beslenmekte, kazanda yanma gerçekleşmekte ve yanma gazları tek-yön akış ile bacaya doğru ilerlemektedir. Kömürün saf oksijen ortamında yakılması alev sıcaklıklarının yükselmesine ve küllerin ergimesine/sinterleşmeye/cürüflaşmaya yol açmaktadır.

Oksi yanma tesislerinde ek olarak bazı ekipmanlar gerekmektedir. Bunlar; oksijen üretimi için hava ayırma ünitesi ve karbondioksitin saflaştırılması ve taşınımı için baca gazı sıkıştırma üniteleridir. Kömür, daha sonra geri dönen baca gazı ile birlikte taşınmakta ve bundan sonra yanma gazları tek-yön akış ile hareket etmemektedir [5].

Şekil 2.2’de gösterilen oksi yanma sistemi; hava ayırma ünitesi (ASU), kazan, elektrostatik ayırıştırıcılar (ESP), baca gazı kükürt giderme (FGD) ve karbondioksit saflaştırma ve sıkıştırma birimlerini içermektedir. Yanma işlemi tamamlandıktan sonra ortaya çıkan yanma gazları gaz temizleme ünitesine gitmekte ve içermiş olduğu uçucu kül, su buharı ve kükürten temizlenmektedir. Gaz temizleme ünitesi genellikle siklonlar, filtreler, yoğunlaştırucu ve kükürt giderme birimlerinden oluşmaktadır. Temiz gazın bir kısmı tekrar geri beslenerek yanma havası ve oksijenle karıştırılarak yakıcıya gönderilmektedir. Baca gazından çıkan tozların ayrılması için ESP, baca gazında geri kalan kükürt oksitleri (SO_x) gidermek için ise FGD ünitesi kullanılmaktadır. Baca gazı daha sonra, suyunun giderilmesi ve sıkıştırılması için karbondioksit saflaştırma ve sıkıştırma ünitesinden geçmektedir. Son işlemlerden sonra elde edilen baca gazı artık kolaylıkla taşınabilmekte ve depolama bölgesine enjekte edilebilmektedir [7].

Baca gazının geri dönüşümü iki yolla yapılabilmektedir. İlki, ıslak baca gazı, diğeri ise kuru baca gazı dönüşümüdür. Islak baca geri dönüşümünde, baca gazı suyun yoğunlaşma noktasının altına soğutulmadan önce ekstrakte edilmektedir. Geri dönüşen baca gazı, genellikle toz giderme bölgesinin çıkışında ekstakte olmaktadır. Kuru baca gazı dönüşümünde ise baca gazı, nemin yoğunlaşabileceği sıcaklıkta gaz yıkayıcıların çıkışında veya baca gazı soğutucularında ekstrakte edilmektedir.

Bu iki yöntemin dışında bir diğer üçüncü yöntem de bulunmaktadır. Bu yöntemde baca gazı partikül giderme bölgesinin girişinde ekstrakte olmaktadır. Bunlara elektrostatik çöktürücüler veya torba filtreler örnek olarak verilebilir. Ancak bu yöntem yüksek sıcaklığa dayanıklı fanlar gerektirdiğinden maliyet-etkin değildir [5].



Şekil 2.2 : Oksi yanma karbondioksit tutma blok diyagramı [7].

Oksi yanma prosesinde havadaki oksijenin ayrılması işlemine gerek duyulmaktadır. Oksijen üretimi için tercih edilen sistemler kriyojenik sıvılaştırma ve distilasyon sistemleridir. Bu sistemler ticari olarak da kullanılmaktadır.

Hava ayırma ünitesi (ASU), kazana yüksek saflıkta oksijen temin etmek için kullanılmaktadır. Bu yüksek saflıktaki oksijen, yanma işleminden önce hava yakmalı sistemlerle benzer yanma koşullarını sağlamak için kazanın içinde, geri dönüştürülen baca gazı ile karıştırılmaktadır. Mevcut yapı malzemelerinin, saf oksijenle çalışıldığında yanma sonucu oluşan yüksek sıcaklıklara dayanabilmesi için baca gazıyla karıştırma çok önemlidir.

Yeni tesislerde, artan verime bağlı olarak daha düşük boyutlarda kazanlar kullanılabilir. Oksi yanma prosesinin en ilgi çekici yanı, yüksek oranda karbondioksit ve su buharı içeren bir baca gazı oluşturmastır. Su, yoğunlaşma ile ortadan kaldırılabilir ve geri kalan baca gazı maliyet-etkin bir yöntemle kolayca saflaştırılabilir [8].

Yanma ile ilgili etkiler, kömürün tutuşması ve çarın yanmasında kendini göstermektedir. Bu yüzden alev kararlılığı, alev şekli, kazan ısı transfer dağılımı, su duvarı korozyonu ve karbon yanmasında önemli bir rol oynamaktadır [9].

Karbon tutma maliyeti, konvansiyonel pulverize kömür yakma sistemlerinden daha düşüktür. Bunun sebebi düşürülmüş baca gazı hacmi ve karbondioksitin yüksek

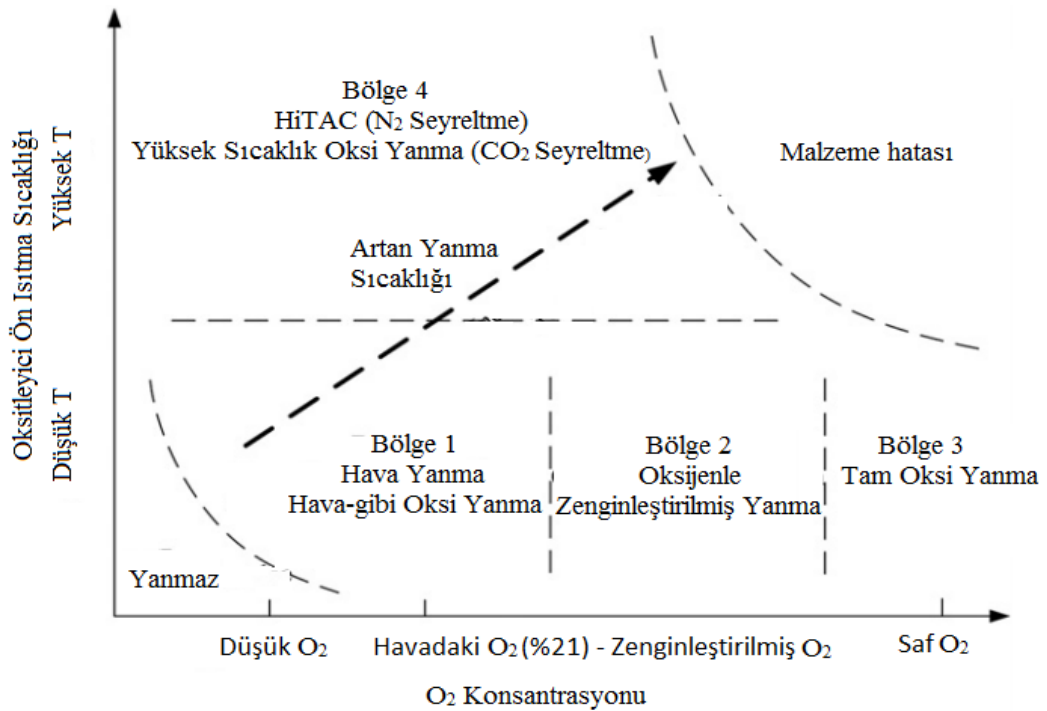
konsantrasyonudur. Ancak hava ayırma ünitesinin maliyeti ve baca gazının geri döngüsü ekonomik faydayı azaltmaktadır. Argonne National Laboratory (ANL) yaptığı çalışmalarda karbondioksit tutma, taşıma ve kullanım dahil olmak üzere, mevcut kazanların oksijen yanma ile güçlendirilmesi üzerinde durmaktadır. Çalışmalarda, baca gazının SO₂'nin yıkanmasından önce geri dönüştürülebildiğinde, SO₂ yıkayıcı boyutunun azalacağını ve önemli düzeyde maliyet tasarrufu yapılabileceği sonucuna varılmıştır. Oksijen yanma sonucunda karbondioksit içeriği zengin, azot içeriği düşük olan baca gazlarının elde edilmesiyle enerji ve yatırım maliyetleri kayda değer ölçüde düşmektedir [8].

Alstom Power, konsantre karbondioksit baca gazını üretecek oksijen yanmalı dolaşım akışkan yatak sistemi geliştirmektedir. Karbondioksit, azota göre farklı özelliklere sahip olduğundan, basınçlı akışkan yataklı kazan, yeniden dizayn edilmiş bir gaz türbinine ihtiyaç duymaktadır. Oksijen yanma maliyetini azaltmanın, oksijen üretim maliyetini azaltmayla sağlanabileceği öngörülmektedir. Praxair, Inc. oksijen yanmaya alternatif bir yaklaşım getirmektedir. Praxair, kriyojenik hava ayırma ünitesi (ASU) yerine kazan içinde oksijen taşıyan membran kullanmaktadır. Yüksek sıcaklıkta oksijen, bu seramik membranlar boyunca yayılabilmektedir. Hava, seramik membran tüpler boyunca pompalanmakta ve saf oksijenin kazana geçip yakıtı yakması sağlanmaktadır. Praxair tarafından bu prosesin termal verimliliğini doğal gaz için yaklaşık olarak %87'den %95'e çıkardığı tahmin edilmektedir. Tek ve çok tüplü reaktörler herhangi bir sıkıntı yaşanmaksızın kullanılmış ve başarılı olunmuştur [10].

Kriyojenik distilasyon sistemlerinde büyük hacimdeki hava, kompresör ile basınçlandırılmaktadır [11]. Sıkıştırılan hava iki basamaklı direk temaslı soğutucuya geçmektedir. İlk basamakta ısı değiştirici havayı soğutmaktadır. Soğutulmuş hava daha düşük sıcaklıklara soğutulmak üzere ikinci basamağa geçmektedir. İkinci basamakta da soğutulmuş olan hava, hava saflaştırma ünitesine girmektedir. Bu ünite hava, safsızlıklardan arındırılmaktadır. Bir sonraki adımda distilasyon ünitesine beslenebilmesi için gerekli olan düşük sıcaklığa tekrar soğutulmakta ve hava distilasyon ünitesine beslenmektedir. Burada hava, azot, sıvı oksijen ve argon ayrılmaktadır. Argonun kaynama noktası oksijeninkine yakın olduğundan genellikle oksijenden kolay ayrılmamaktadır. Ancak oksijenin yüksek saflığı söz konusu ise argon distilasyon sisteminde uzaklaştırılmaktadır. Elde edilen oksijen ısı değiştiriciye beslenmektedir [12].

Kriyojenik hava ayırma sistemi, düşük saflıkta kriyojenik ayırma sistemleri (elde edilen oksijenin saflığı %95) ve yüksek saflıkta kriyojenik ayırma sistemleri (elde edilen oksijenin saflığı %99'dan yüksektir) olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Kriyojenik hava ayırma işleminin enerji yoğunluğu yüksektir. Yüksek saflıkta kriyojenik hava ayırma sistemleri, düşük saflıktaki sistemden daha pahalıdır ve daha fazla enerji tüketmektedir.

Şekil 2.3'te oksijen yanmanın farklı rejimleri bölgelere ayrılarak verilmiştir. Bu grafikte x-ekseni oksijen derişimini, y-ekseni beslenen oksitleyici karışımının sıcaklığını göstermektedir [13].



Şekil 2.3 : Oksijen yanma rejimleri [13].

Bölge I: Hava ile yanmayı veya oksijen derişiminin az olduğu koşullarda gerçekleşen oksijen yanmayı göstermektedir. Baca gazının geri besleme oranı hacimsel olarak %60 ile %80 arasında değişmektedir. Geri dönüş oranı;

$$RR = m_{RFG} / (m_{RFG} + m_{PFG}) \quad (2.1)$$

RR : Geri dönüş oranı

m_{RFG} : Geri döndürülen gazın kütleli debisi

m_{PFG} : Ürün gazı kütleli debisi

Bölge II: Yanma havasındaki oksijen mol fraksiyonunun %21'den yüksek olduğu durumu göstermektedir.

Bölge III: Tamamen oksijen ile gerçekleşen oksi yanmayı göstermektedir.

Bölge IV: Yüksek sıcaklıkta hava ile yanma (High Temperature Air Combustion - HiTAC) ve yüksek sıcaklıkta oksi yanmayı göstermektedir.

Birinci bölgenin alev sıcaklığı cam, çimento gibi bazı prosesler için yeterli değildir. Bu tip proseslerde oksijen ile zenginleştirilmiş yanma havası kullanılmaktadır. Bölge II'de yüksek alev sıcaklığı ve hissedilebilir ısı elde edilmektedir. Oksijenin yanma havasında %21'den fazla olması NO_x emisyonlarında düşüş sağlamaktadır. Oksijenle zenginleştirilmiş hava ile yanma ilk önce cam ve metal endüstrilerinde uygulanmıştır. Daha sonra çimento üretim sektöründe de uygulanan bu yöntem, en son olarak yüksek sıcaklıklarda havayla yanmaya alternatif olarak yakma (incineration) endüstrilerinde kullanılmaya başlanmıştır.

Bölge II'den Bölge III'e doğru oksijenin mol fraksiyonu arttığından yanma yoğunluğu da buna paralel olarak artmaktadır. Seyreltici gazın miktarı bu bölgede sıfıra düşmektedir ve bu nedenle bu bölge tam oksi yanma bölgesi olarak adlandırılmaktadır. Yanma için saf oksijen kullanılmaktadır ve saf oksijenin alev yoğunluğu yüksektir. Geleneksel hava ile yanmada adyabatik alev sıcaklığı 2500 K civarında iken, oksijen ile yanmada 3300 K dolaylarındadır [14].

Bölge IV'de yüksek sıcaklıklara ısıtılmış hava kullanılarak yanma işlemi gerçekleştirilmektedir. Bu bölgede, oksijen mol fraksiyonunun %21'in altında kalması kararlı bir yanma elde edilmesine engel olmamaktadır. Örneğin, sıvılaştırılmış petrol gazı (LPG) ile yapılan deneysel sonuçlar [15], LPG'nin %5 oranındaki oksijen içeren 800°C üzerindeki oksidan kullanımı ile bile kararlı bir şekilde yandığını göstermektedir. Bu bölgede ayrıca alevsiz yanma (mild combustion/flameless combustion) olarak tanımlanan yeni bir teknoloji geliştirilmiştir. Alevsiz yanma teknolojisinde üniform bir sıcaklık profili oluşurken, düşük NO_x emisyonları elde edilebilmektedir [16].

2.2 Yakma Sistemleri

Oksi yanma için geleneksel sabit yataklı ve pulverize yakıt yakan sistemlerden akışkan yataklı sistemlere kadar çok farklı farklı yakma teknolojileri kullanılabilmektedir.

Akışkan yatak teknolojisinde kabarcıklı akışkan yataklar (KAY) ve dolaşımli akışkan yataklar (DAY) olmak üzere iki ana teknoloji mevcuttur [17].

2.2.1 Sabit yataklı sistemler

Sabit yatak ya da diğer adıyla dolgulu yatak, kimyasal proseslerde önemli bir yer tutmaktadır. Basitlikleri ve sadelikleriyle, adsorpsiyon, kurutma, toz tutma, filtrasyon gibi uygulamalarda, çeşitli katalitik ve katalik olmayan reaktörlerde kullanılmaktadır. Birincil maliyetinin bir kısmı, dolgulu yatak boyunca basıncın düşmesinden kaynaklanmaktadır. Bu yüzden dolgulu yatakların çalışma prensibini iyi anlayabilmek için, partiküllerin dolgulama karakterlerinin ve yatak boyunca basınç düşüşleri üzerinde etkilerinin iyi bilinmesi gerekmektedir. Reaksiyonların hızlı ve yüksek derecede endotermik veya ekzotermik olması, yatakta soğuk ve sıcak bölgelerin oluşmasına ve dolayısıyla reaktörün verimsiz hale gelmesine sebep olmaktadır. Doğal olarak sabit yatak sürecinin seri halde olması gerekmektedir. Ayrıca bu tür yataklarda sinterleme ve tıkama gibi olayları da sıkça görülmektedir [18].

2.2.2 Pulverize kömür sistemleri

Pulverize kömür tesislerinde kömür, buhar kazanlarına ve buhar türbinlerine beslenmektedir. Kömür ilk olarak çok küçük parçalar haline getirilmekte, daha sonra pulverize kömür seri olarak yakıcılarda yakılmakta ve kazanlarda buhar üretimi için kullanılan sıcak gazların üretimi sağlanmaktadır. Buhar, jeneratörü çalıştıran ve elektrik üreten türbine gönderilmektedir. Kömür yanması sırasında yakma odasında kül oluşumu meydana gelmektedir Büyük parçacıklardan oluşan taban külü daha sonra toplanıp, yok edilebilmektedir. Yakma odasında geriye kalan kül, uçucu kül olarak bilinir ve çeşitli hava kirliliği kontrol teknolojileriyle yakalanabilmektedir.

Pulverize kömürün yanması üzerine yapılan bir deneyde amaç, alev sıcaklığı ve baca gazının ısı kapasitesinin hava yakmalı sistemde elde edilen sonuçlar ile benzer olması ise, oksijen yanmada yakıcıya beslenen gazın bileşimi hacimsel olarak %35 O₂, %65 kuru geri dönüşmüş karbondioksit şeklinde olması ve suyun geri dönüşümden önce uzaklaştırılması gerekmektedir. Bu besleme bileşimi az da olsa, kül ve inorganik madde gibi inert maddelerin ve geri dönüşmüş karbondioksitteki nemin varlığından etkilenmektedir. Ayrıca, oksijen yüksek saflıkta beslendiğinde ve kazanda herhangi bir hava kaçağı olmadığında yakıtın tamamı yanmaktadır. Baca gazında kalan oksijen fazlası hacimsel olarak %1-3 oranındadır. Böylece, kuru karbondioksidin

konsantrasyonu %95-98 arasında değişirken, geriye kalan bileşenler O₂, Ar, NO_x, SO₂'dir. SO₂ oluşumu oksijen ile yakmada, havadaki ile benzerdir. Besleme gazında hemen hemen azot bulunmayışı ve yakıttaki azottan gelen NO_x'in yakma bölgesinde kısmen geri dönüşmesinden ötürü NO_x oluşumu daha azdır. NO_x emisyonundaki düşüş hava yakmalı sistemlerle kıyaslandığında %75 seviyelerindedir [19].

2.2.3 Kabarcıklı akışkan yataklı sistemler

Kabarcıklı akışkan yataklı sistemleri yüksek nem ve düşük ısıl değerlikli yakıtların kullanıldığı küçük ölçekli uygulamalarda tercih edilmektedir. Kazan verimi genellikle %90 dolaylarındadır. Kabarcıklı akışkan yataklı sistemlerinin çekirdeğini, yakma odası ve kazan oluşurmaktadır. Kazanın alt kısmındaki nozüller türbülans yaratırlar ve böylece yakıtın güzel bir şekilde karışmasını sağlarlarken, kazanın verimi de artmaktadır. Yatak genelde bir miktar yakıt ve kumdan oluşmaktadır. Katının akışkanlaşması, gaz akışının katı parçacıkların yatağından partiküllerin yerçekimi kuvvetine karşı gelecek yeterli hızda geçişiyle başlamaktadır. Kireç taşı, kükürdü veya kloru yok etmek amacıyla eklenmektedir.

Yakma havasının yaklaşık %30'unu oluşturan birincil hava akışkan yatağa alt ızgaradan, geri kalanlar ise ikincil ve üçüncül hava olarak kazana verilmektedir ve buna da kademeli yakma denmektedir. Kabarcıklı sistemin çalışma aralığı, partiküllerin hareketli gazla birlikte sürüklendiği, sürüklenme hızı (genellikle 1.2 m/s) ve minimum akışkanlaşma hızı arasındadır. Yanma sıcaklığı 850-900°C mertebelerindedir. Bu sistem diğer akışkan olmayan yataklı sistemlere göre yakıt esnekliği, verim ve daha düşük maliyetler bakımından daha avantajlı olmasına karşın, sadece dolaşımlı akışkan yataklı sisteme göre daha düşük performans göstermektedir [20].

Romeo ve diğ. (2011), hava ve oksijence zengin yakma testlerinin karşılaştırılması amacıyla yaptıkları çalışmada, maksimum 95 kW_{th} termal kapasiteli bir yanma odasını içeren, yatak çapı 0,203 m ve yüksekliği 2,5 m olan kabarcıklı akışkan yatak reaktöründe düşük kaliteli kömür, biyokütle ve karışımlarını yakmışlardır. Deney sisteminin tasarımı için yapılan simülasyonlar ve testler sırasında elde edilen deneysel çalışmalar karşılaştırılmıştır. Yapılan deneylerde yatak sıcaklığı 700-900°C, akışkanlaşma hızı ise 0,8-1,4 m/s aralığında gerçekleşmiştir. O₂/CO₂ oranları %20/80-

%45/55 olarak planlanmıştır. Baca gazındaki karbondioksit derişimi kuru bazda %88-91 oranında gerçekleşmiştir [21].

2.2.4 Dolaşımli akışkan yatak yakma sistemler

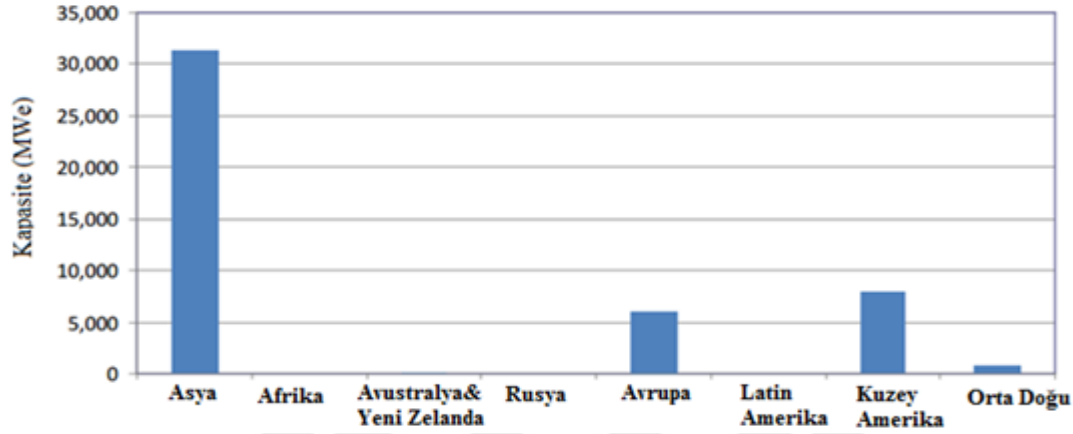
Dolaşımli akışkan yatak sistemlerin konsepti kabarcıklı akışkan yatağına benzemekte ancak, dolaşımli akışkan yataklar daha büyük ölçekli uygulamalarda kullanılabilir. Saf oksijen kullanarak yapılan oksi yanma teknolojisiyle pulverize kömür yakma ile ilgili geçmiş yıllarda kapsamlı olarak çalışılmıştır. Ancak günümüzde dikkatler dolaşımli akışkan yatakta oksi yanma üzerinde durmaktadır [5].

Dolaşımli akışkan yataklı sistemler, baca gazından sürüklenen parçacıkları ayıran ve alt kazana geri gönderen katı ayırıcılardan ve yakıt, kül ve sorbentlerden oluşan katı karışımından oluşmaktadır. Bu katı karışım ısı iletimi yatak içindeki ısı iletimini sağlamaktadır, bu yüzden sıcaklığın kontrolü için daha az gaz miktarına ihtiyaç duyulmaktadır. Böylece daha yüksek oksijen konsantrasyonlarına çıkılabilmekte ve yakıcı boyutlarının düşmesiyle maliyette azalmaya gidilebilmektedir. Toplanan parçacıklar bir “geri döngü” (loop seal) ile kazana geri dönmektedir. Katı ayırıcılara ek olarak, INTREX™ tip süper ısıtıcıları da, dolaşımli akışkan yatakların daha yüksek verim değerlerine ulaşabilmesini ve yakıt esnekliğini sağlamaktadır. Sürüklenme hızı, kabarcıklı akışkan yataktan dolaşımli akışkan yatağına geçiş limiti olarak tanımlanmaktadır. Dolaşımli sistemler sürüklenme hızına göre ayarlanmaktadır. Bu hızın üzerinde yatak malzemesi sürüklenmekte ve katılar, kazanın altından üstüne doğru artan yoğunlukla dağılmaktadır. Akışkanlaşma hızı kabarcıklı sisteme göre daha yüksektir ve 4,5 ila 6,7 m/s arasındadır [20].

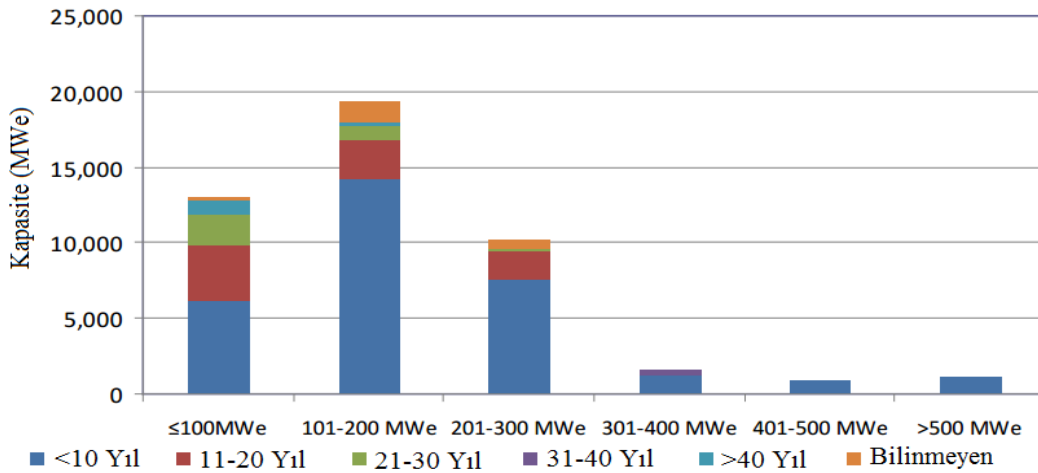
Dolaşımli yatak sistemleri ile geniş bir yelpazede çalışabilirken, yakıt esnekliği de çok fazladır. NO_x emisyonlarını azaltmadaki başarısıyla birlikte, yerinde kireç taşı kullanılarak SO₂’nin giderilmesi, bu sistemi tercih edilir bir hale getirmektedir. Diğer bir avantajı, oksi yanma sırasında kazanda düşük ısı akışı olmasıdır. Bu düşük ısı akışı, geri dönen baca gazının miktarında önemli ölçüde bir azalmaya sebep olmakta ve yakıcı bölmesinde daha yüksek oksijen konsantrasyonlarının kullanımını sağlamaktadır. Bu da ekonomik açıdan verim sağlarken, kazan boyutunun da %50 oranında azaltılabilesine yardımcı olmaktadır.

Dolaşımli akışkan yatakta oksi yanma teknolojisi birçok ülkede araştırılmakta ve geliştirilmektedir. Kanada, Finlandiya, Polonya, Çin ve Amerika gibi ülkelerde detaylı

bir şekilde çalışılmaya devam edilmektedir. Ancak günümüze dek çoğu çalışma ya küçük ölçeklerde (<100 kW) ya da ısı transfer ihtiyacını karşılamak için gerekli katı dönüşüm oranını ve gaz hızını sağlayan geri dönen baca gazını simüle etmek için tüp gazları kullanarak yapılmıştır [5]. Şekil 2.4 ve 2.5, dünya genelinde kurulu dolaşımli akışkan yatak tesislerin kapasitelerini, tesislerin yaşlarına ve kapasitelerine göre dağılımlarını göstermektedir.



Şekil 2.4 : Dünya genelinde kurulu dolaşımli akışkan yatak tesisleri [22].

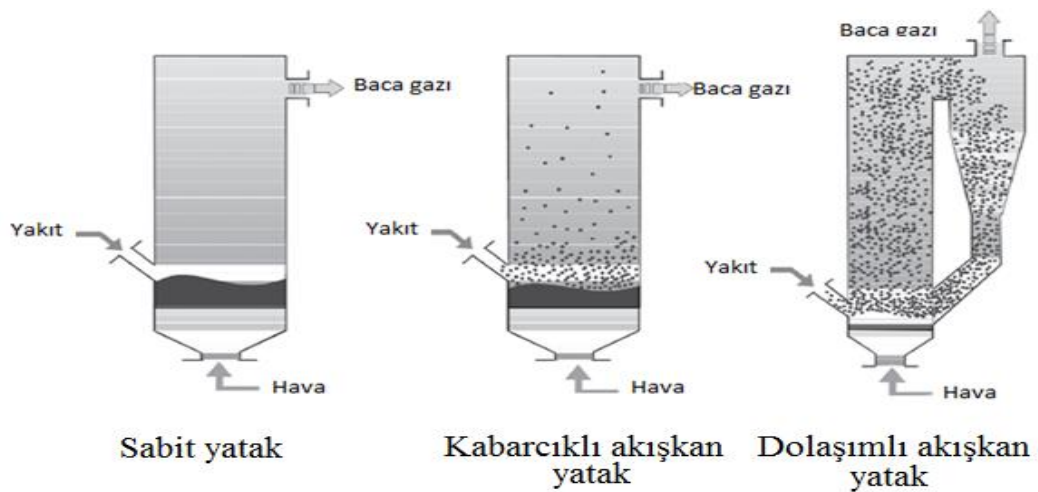


Şekil 2.5 : Dünya genelinde kurulu dolaşımli akışkan yatak tesislerin kapasite ve yaşlarına göre dağılımı [22].

Dolaşımli akışkan yatak yanma teknolojisinde 300 MWe'ın üzerinde çalışmalar yapılmıştır. Son olarak Alstom ve Foster Wheeler daha geniş ölçeklerde çalışmalarını sürdürürken, Foster Wheeler 450 MWe'lik süperkritik kazanlarda denemeler yapmaktadır. Foster Wheeler 4 üniteli 550 MWe'lik ultra-süperkritik dolaşımli akışkan yatak sistemini Samcheok, Güney Kore'de kurmuştur ve bu tesis dünyada biyokömür ve kömürü birlikte yakabilen en gelişmiş süperkritik tesis olma özelliğini

taşımaktadır. Canmet ENERGY'nin Ottawa'da dolaşımli akışkan yatakta (DAY) oksijence zengin yakma sistemi için küçük ölçekli mini-DAY ve pilot ölçekli 0,8 MW termal kapasiteli pilot-DAY sistemi olmak üzere iki tesisi bulunmaktadır. Mini-DAY ve pilot-DAY sırasıyla %85-90 ve %80-85 oranında karbondioksit içeren baca gazı üretmektedir. Farklı yakıtların (kömür, petrol koku, biyokütle ve karışımları) yanma davranışları, emisyon karakteristikleri, ısı iletimi, geri dönüşümün etkisi ve oksijen derişimi ile ilgili Ar-Ge çalışmaları yapılmaktadır. Yapılan çalışmada, bitümlü ve alt bitümlü kömürler, kireçtaşı ile karıştırılarak mini-DAY yakma sistemine beslenmiştir. Birincil gazdaki oksijen derişimi %25, ikincil gazda %50 iken yatak sıcaklığı 850°C'de tutulmuştur. Baca gazı geri dönüşümü %55-58 oranında gerçekleşirken, baca gazında karbondioksit derişimi %82-90 mertebesinde dir. Geri dönüşüm oranı, pulverize kömür kullanan oksijence zengin yakma sistemine göre oldukça düşüktür. NO_x, SO₂, CO, CO₂ ve O₂'nin sürekli olarak analizi gerçekleştirilmiştir. Kullanılan kömürler yaklaşık 5 mm boyutuna, kireçtaşı ise 0-0,5 mm aralığına öğütülmüştür. Oksijence zengin yakma teknolojisinde Ca/S oranı 2 olduğunda kükürt tutma verimi % 40,1 iken; normal hava ile yakılan sistemde %68,4 olarak gerçekleşmiştir. Yapılan TGA (termogravimetrik analiz) çalışmaları eklenen kireçtaşının DAY sisteminde kalsine olmadığını göstermiştir. Bu nedenle kükürt tutma CaCO₃'ün direkt sülfatlanması ile olmuştur [23].

Dolaşımli akışkan yatak sistemlerinde geri dönen sıcak katılar tekrar buhar üretiminde kullanılabildiğinden, az miktarda baca gazı ile çalışılabilmektedir. Sabit, dolaşımli ve kabarcıklı yatak teknolojileri Şekil 2.6'da mukayese amacıyla verilmiştir [24].

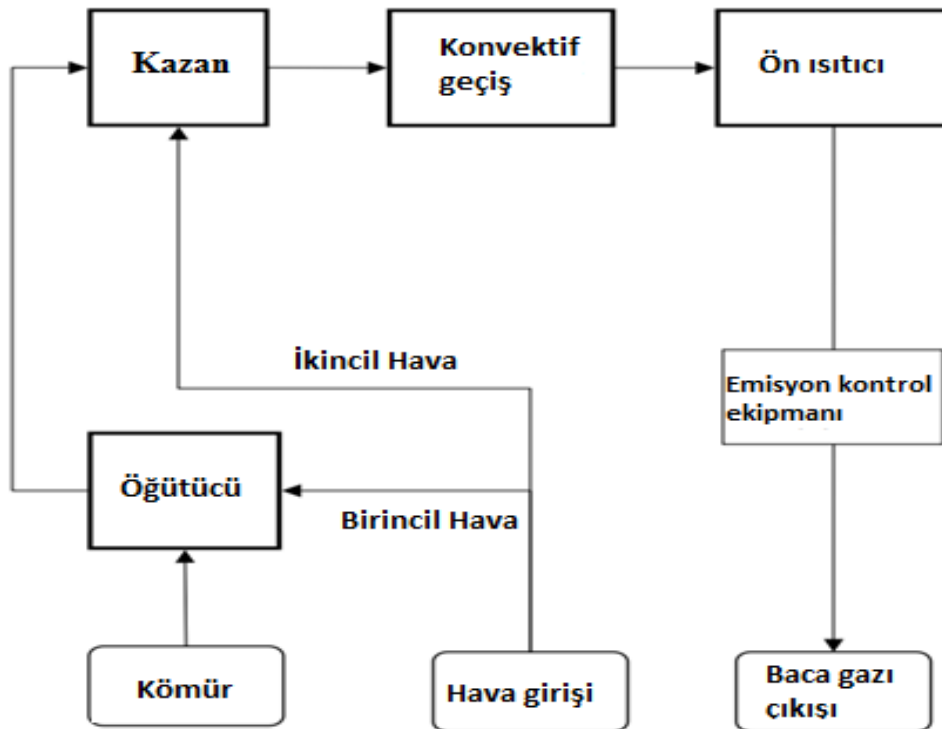


Şekil 2.6 : Sabit, dolaşımli ve kabarcıklı yatak [24].

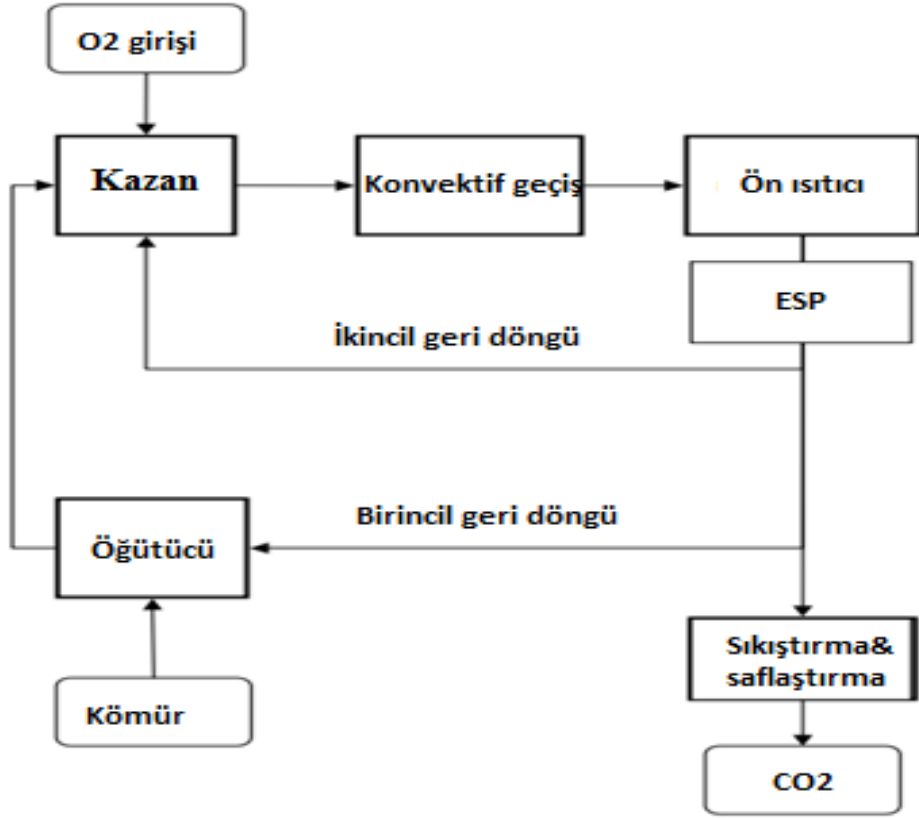
2.3 Oksi Yanma ve Havayla Yanma Proseslerinin Kıyaslanması

Hava yakmalı sistemlerle, oksi yakmalı sistemler arasındaki temel fark, oksitleyici akımın kimyasal bileşiminden ileri gelmektedir. Oksi yanma prosesinin havayla yanmanın yapıldığı sistemlerden farkı, diğer ünitelere ek olarak bir hava ayırma birimi ile baca gazı geri besleme sistemini içermesidir. Oksi yanmada yakıcıya oksijen giriş konsantrasyonu, hava ayırma ünitesinde üretilen oksijenle karışan ve geri dönüşen baca gazının miktarıyla kontrol edilebilmektedir. Ayrıca, karbondioksit konsantrasyonları oksi yanma sırasında çok yüksektir. Karbondioksitin kimyasal etkisinin oksijenin etkisine göre daha az olmasına rağmen, karbondioksitin gaz taşınım özellikleri ve ısı kapasitesi üzerindeki etkisi önem teşkil etmekte ve yanma prosesi üzerinde güçlü bir etkiye sebep olmaktadır. Oksi yanmada özellikle yakıcının ikincil hava akımında ıslak baca gazının sık kullanımı, yanma prosesinde yüksek konsantrasyonlarda buhar oluşumuna sebep olmaktadır [5].

Şekil 2.7 ve 2.8, geleneksel hava yakmalı pulverize kömür yakma sistemi ile oksi yanma pulverize kömür yakma sisteminin akım şemasını göstermektedir.



Şekil 2.7 : Geleneksel hava yakmalı pulverize kömür yakma sistemi [25].



Şekil 2.8 : Oksi yanma pulverize kömür yakma sistemi [25].

Farklı kimyasal ve termal ortamlar, oksi yanma esnasında kömürün tutuşması, alev kararlılığı, çar ve karbon yanması üzerinde önemli etkilere sebep olmaktadır. Yüksek karbondioksit konsantrasyonları yüksek molar ısı kapasitesinden ötürü hava yakmalı sisteme göre kömürün tutuşmasını geciktirmektedir ancak, bu etki ortalama %30 oranında oksijen içeriği kullanarak yok edilmektedir [5].

Azotun olmadığı bir yanmada daha yüksek ısı transfer hızlarına ulaşılmaktadır. Yüksek sıcaklıklara dayanımlı malzemeler kullanıldığında, kazan daha yüksek oksijen konsantrasyonlarında ve daha düşük baca gazı geri dönüşüm oranlarında çalışabilecek duruma gelmektedir. Kazan tasarımında dikkat edilmesi gereken, kazanın boyutudur. Eğer kömür yakmalı kazanda %35 O₂ ve %65 CO₂ oranı kullanılırsa, karbondioksit saflaştırılmadan sıcak baca gazının geri dönüşümü (bütün akışın %66'sı) bütün ekipmanın boyutunu azaltmaktadır. Kazan boyutu, hava yakmalıya göre %20 daha düşüktür [19].

Oksi yanma, havayla yanmanın bir alternatifi olarak görülmektedir. Bu nedenle oksi yanma sürecinin üstünlük ve sorunları havayla yanma temel alınarak kıyaslanmıştır [26].

Oksi yanmanın Üstünlükleri

Oksi yanma teknolojisi, verim ve elektrik maliyeti açısından bakıldığında umut verici bir teknoloji olarak görülmektedir. Emisyonların azalması ve etkin şekilde karbon yakalama ve depolama enerji ve yatırım maliyetlerini azaltmaktadır. Aşağıda oksi yanmanın diğer teknolojileri göre üstünlükleri sıralanmıştır.

- Oksi yanma prosesinde yakıt oksijen zengin bir ortamda yandığından yanma daha etkin bir şekilde gerçekleşmektedir ve dolayısıyla yüksek yanma verimlerine ulaşılmaktadır.
- Yüksek oksijen konsantrasyonları yakma sistemin termal veriminin iyileşmesine katkıda bulunmaktadır. Ayrıca baca gazındaki CO₂ ve H₂O derişimlerini artırması ısı aktarım verimini artırmaktadır.
- Emisyonların bertarafında umut verici bir teknolojidir.
- Karbondioksit etkin bir şekilde tutulup, depolanmaktadır.
- Hali hazırda kullanılan tesislere kolaylıkla uygulanabilmektedir.
- Elektrik maliyetinde diğer karbon tutma teknolojilerine göre çok az bir artış gerçekleşmektedir.
- NO_x emisyonları önemli ölçüde azaltılmaktadır.
- Oksi yanma sistemlerinin boyutları, hava yakma sistemlerinin boyutlarından küçüktür.
- Baca gazında bulunan CO₂'nin yüksek olması nedeniyle baca gazından ayrılması ve depolanması daha kolay olmaktadır.

Oksi yanmanın Sorunları

Oksi yanmanın sahip olduğu bu avantajlarının yanı sıra çözülmesi gereken bazı sorunları da bulunmaktadır. Bunların başlıcaları aşağıda belirtilmiştir:

- Hava ayırma ünitesi ve geri dönen baca gazı sebebiyle verimde göz ardı edilemeyecek ölçüde kayıp yaşanmaktadır. Baca gazı geri dönüş hattında kaçaklar meydana gelebilmektedir.
- Ek olarak SO_x giderme prosesine ihtiyaç duyulmaktadır.
- Büyük ölçekte çalışan oksi yanma tesisi olmadığından, boyut artırımında çeşitli problemler oluşmaktadır.
- Oksijen üretim maliyeti çok yüksektir.

- Baca gazı hacminin düşük olması nedeniyle konvektif ısı transfer verimi düşüktür.

Endüstriyel ölçekte (300 MWe) oksijen yanma yapan bir tesise gerekli oksijen miktarı 5000 metrik ton/gün'dür. Yatırım ve enerji maliyeti yüksek olan kriyojenik distilasyon metodu günümüzde tesislerin geniş ölçeklerde oksijen üretebilmeleri için uygulayabildikleri tek metottur. Oksijen yanma sistemlerinin verimi hava ayırma üniteleri nedeniyle yüzde 5-7 arasında azalmaktadır. Buna ek olarak, yanma alev sıcaklığını ayarlayan baca gazının geri döngüsü de çok yüksek güç harcamaktadır [26].

2.4 Oksijen Yanma ile Daha Önceden Yapılmış Laboratuvar ve Pilot Ölçekli Çalışmalar

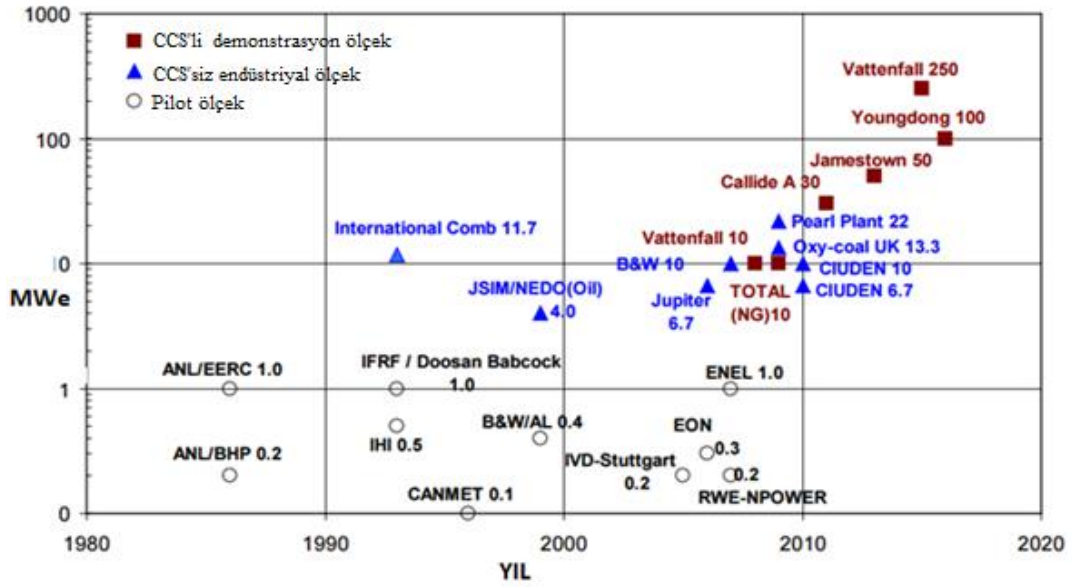
Oksijen zengin ortamda yakma teknolojisi ilk kez 1980'li yıllarda geliştirilmiş petrol üretimi (EOR) için karbondioksit üretimi amacıyla Abraham ve diğ. (1982) tarafından çalışılmıştır [27]. Daha sonra 1990'lı yıllarda sera gazı emisyonlarının büyük bir sorun haline gelmesiyle daha çok ilgi görmeye başlamıştır. Laboratuvar ölçekli çalışmalar; yanma karakteristikleri, kömür reaktivitesi, ısı transferi ve emisyonlar gibi pek çok bilimsel ve mühendislik konularına ışık tutmak amacıyla birçok araştırma yapılmıştır.

Halen aralarında Kanada, Finlandiya, Polonya, Çin, Amerika Birleşik Devletlerinin de bulunduğu pek çok ülkede oksijen yanma DAY yakma üzerine konusunda Ar-Ge çalışmaları yapılmaktadır. Çizelge 2.1'de dolaşımli akışkan yatak teknolojisine sahip tesisler listelenmiştir. Şekil 2.9'da ise farklı ölçeklerde oksijen yanma teknolojisine sahip tesisler görülmektedir.

Oksijen yanma karbondioksit tutma teknolojisi, kömürle çalışan güç santrallerinde sıfıra yakın emisyonlar elde etmede elverişli bir teknolojidir. Oksijen yanma teknolojisinde baca gazlarının hacmi, yanmadan azotun ortadan kaldırılması/azaltılması nedeniyle kuru bazda 4-5 faktör aracılığıyla azaltılabilmektedir. Karbondioksit bakımından zengin baca gazının bu azalan hacmini saflaştırmak için 25-35 bar arasına sıkıştırılması gerekmektedir. Praxair, bir oksijen yanma baca gazı arıtma teknolojisi geliştirmektedir. Bu teknoloji bir hava yakmalı pulverize kömür santraline göre NO_x emisyonlarını % 95 oranında, CO₂, SO_x ve Hg emisyonlarını % 99 oranında azaltmaktadır. Bu çalışmalar sayesinde karbondioksit yakalama maliyetinin \$1-\$3/ton CO₂ azaltılabilir olduğu görülmüştür [28].

Çizelge 2.1 : Büyük ölçekli oksijen yanma demonstrasyon tesisleri [5].

Tesis adı	Ölçek (Demo /Pilot)	MWe	Kuruluş	CO ₂ Sıkıştırma	CO ₂ Saflaştırma	Gaz Temizleme	Kazan	O ₂	CO ₂ Sıkıştırma
Vattenfall pilot tesisi, Almanya	P(PC)	10	2008	Var	%99,90	SCR ESP	Alstom	Linde	Linde
Callide (CS energy, Avustralya)	P	30	2010	Var		FF	IHI	Air Liquide	Air Liquide
TOTAL, Lacq, Fransa	P(Industrial)	10	2009	Var	%99,90	FGD	Alstom	Air Liquide	
CIUDEN, İspanya	P(PC/CFB)	10	2010	Var		SCR FF	FW	Praxair	
Youngdong, Güney Kore	D	100	2016						
Holland, Praxair Tesisi, Amerika	CFB	78	2015	Yok				Praxair	
Jupiter Pearl plant, Amerika	P	22	2009	Yok			Jupiter Oxygen	Jupiter Oxygen	
Babcock&W ilcox pilot tesisi, B&W, Amerika	P	10	2008		%70 kuru	SCR FF	B&W	Air Liquide (Americ an)	
Doosan Babcock, Amerika	P	30	2008						
B&W, Black Hills, Wyomaing, Amerika	D	100	2015				B&W	Air Liquide	Air Liquide
ENEL Oxy- Fuel CCS2, İtalya	D	16	2015						



Şekil 2.9 : Oksi yanma teknolojisine dayalı tesisler [13].

Çizelge 2.2, oksi yanma yöntemiyle çalışan dolaşımli akışkan yataklı tesisleri göstermektedir [24].

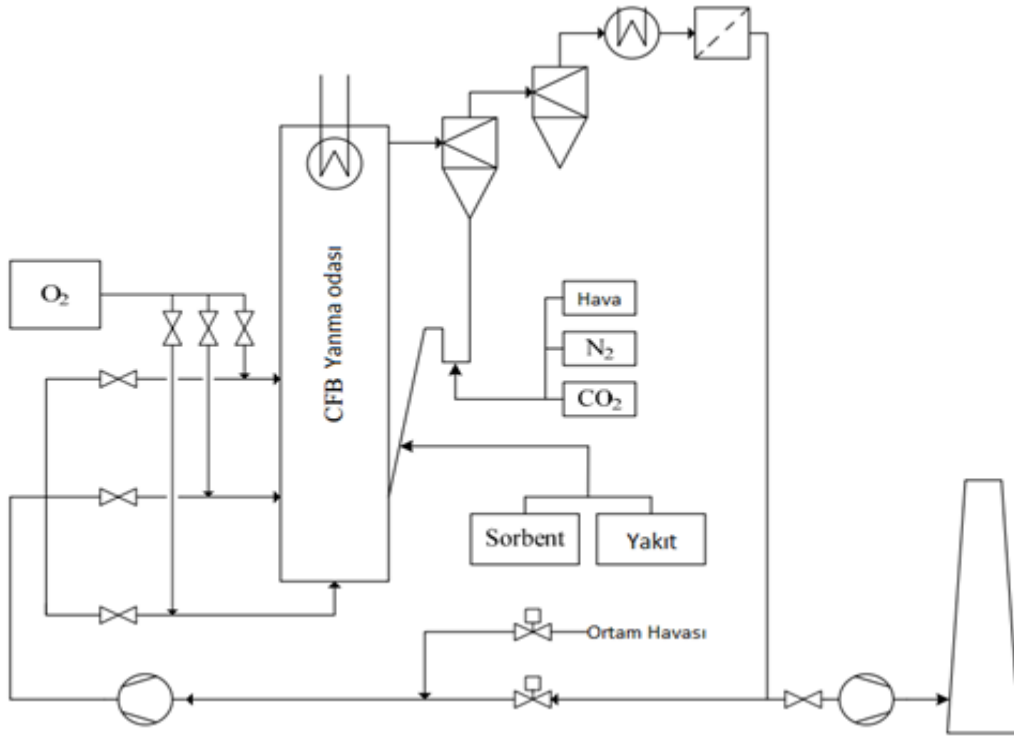
Çizelge 2.2 : Dolaşımli akışkan yatakta oksi yanma ile çalışan tesisler [24].

Yer	Kapasite	Amaç
Alstom, Windsor, CT, ABD	3 MWth	DAY teknolojisiyle ilgili çalışmalar
Foster Wheeler, VTT ve Lappeenranta University of Technology, Finlandiya	0,1 MWth	Baca gazı geri dönüşümlü oksi yanma DAY sistemi kurma
University of Utah, ABD	-	Genel çalışmalar
Metso Power, Finlandiya	4 MWth	Teknolojinin geliştirilmesi adına çalışmalar
Czestochowa University of Technology, Polonya	0,1 MWth	Genel çalışmalar
Zhejiang University, Çin	30 kWth	Kabarcıklı akışkan yatak teknolojisiyle ilgili çalışmalar
North China Electric Power University, Çin	NA	Basıncılı kabarcıklı yatak teknolojisiyle ilgili çalışmalar
CIRCE, University of Zaragoza, İspanya	100 kWth	Kabarcıklı akışkan yatak teknolojisiyle ilgili çalışmalar
CanmetENERGY, Kanada	0., ve 0,8 MWth	Oksi yanma DAY sistemi kurma
ICB-CSIC, İspanya	3 kWth	Kabarcıklı akışkan yatak teknolojisiyle ilgili çalışmalar
Southeast University, Çin	100 kWth	Genel çalışmalar

150 Kwth’lık dolaşımli akışkan yatak pilot tesisinde bitümlü kömürün oksijen yanması üzerine deneysel çalışma (Hofbauer, Beisheim, Dieter, & Scheffknecht, 2014)

Stuttgart Üniversitesi “Institute of Combustion and Power Plant Technology’de” 150 kWth’lık dolaşımli akışkan yatakta bitümlü kömürün oksijen yanmasıyla ilgili bir çalışma yapılmıştır. Şekil 2.10’da deneyle ilgili ana bileşenler görülmektedir. Yanma gazları, oksijen yanma durumunda baca gazlarını geri göndererek veya hava kullanarak, yüksek basınç püskürtücü tarafından temin edilmektedir. Altında bulunan havalandırma bölmesi aracılığıyla ana gaz kaynağına ek olarak, reaktör iki seviyeden oluşmaktadır. Her üç besleme hattı ayrı oksijen temini için kütle akış kontrolörleri ile donatılmıştır. Bu kurulum oksijen yanma durumunda oksijen dağılımının yanı sıra gaz akışının da kademelenmesini sağlar.

Katı maddeler siklonda gazdan ayrılmakta ve hava, azot ve karbondioksit ile akışkanlaşabilen, geri döngü (loop seal) yoluyla yükselticinin altına geri döndürülmektedir. Torba filtrede kalan uçucu kül temizlenmeden ve fan ile tesisi terk etmeden önce, reaktörden gelen sıcak gazlar, gaz soğutucusu içinde yaklaşık 300°C’ye kadar soğutulmaktadır.



Şekil 2.10 : 150 kWth’lık dolaşımli akışkan yataklı pilot tesisi [29].

Reaktörde gerekli ısıyı çekmek için üstte altı adet su soğutmalı kolon bulunmaktadır. Çalışmada El Cerrejon bitümlü kömürü kullanılmıştır. Kömürün bileşimi Çizelge 2.3’de gösterilmektedir.

Çizelge 2.3 : El Cerrejon bitümlü kömürünün bileşimi [29].

Elementer Analiz	(kuru külsüz)	Kısa Analiz	
	(%ağ.)		
Karbon	80,3	Kül (%ağ.), kuru bazda	9,6
Hidrojen	5,3	Nem (%ağ.), alındığı gibi	9,4
Azot	1,9	Uçucu madde (%ağ.), kuru külsüz	40,3
Kükürt	0,6	Alt ısı değeri alındığı gibi (MJ)	26,0

Kum birincil yatak malzemesi olarak kullanılmıştır. Tesis doğal gaz brülörü ile test değerlerine kadar ısıtılmıştır. Her bir test değeri bir saatlik kararlı durumu temsil etmektedir. Deneyler sırasında doğrudan birincil siklon arkasından uçucu kül katı numuneleri, geri döngüden (loop seal) yatak malzemesi olarak alınmıştır. Gaz bileşimi, online gaz analizörleri ile sürekli ölçülmüştür. Kalış süreleri ve akışkanlaştırmanın karşılaştırılabilirliğini korumak için, tüm noktaların aynı akışkanlaştırma hızında tutulması amaçlanmıştır. Bununla birlikte, sabit bir gaz hızında giriş oksijen konsantrasyonundaki artış daha yüksek termal ateşleme gücüne neden olmaktadır. Soğutma çubukları brülör sıcaklığının sabit tutulması için kullanılmıştır. Giriş oksijen konsantrasyonu etkisinin yanı sıra her iki gaz konsantrasyonu ve katının yanması üzerinde hava yakmalı sistemden oksijen yanmaya geçişteki değişim araştırılmıştır.

Oksijen yanmada üç farklı karışım oranı olduğu belirtilmiştir. İlki, hava ve oksijenin birlikte beslendiği, ikincisi karbondioksitin oksijenle ile verildiği, sonuncusu ise oksijen ve geri dönen baca gazıyla beslenen durumu temsil etmektedir.

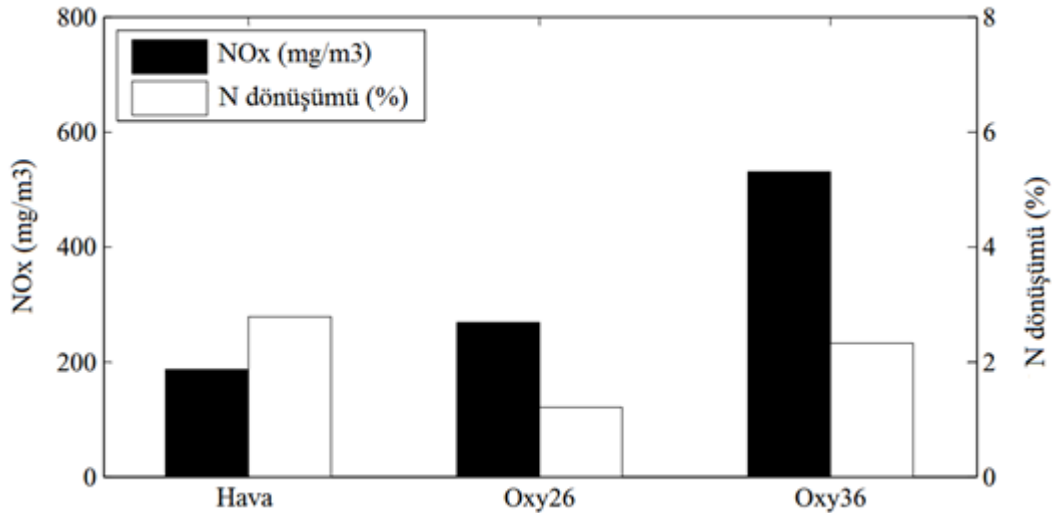
Oksijen yakma sistemi hava yakmalı ile karşılaştırıldığında yanma ve tesis çalışma istikrarında farklılık gözlenmemiştir. Tesisin sızdırmazlığı ile ilgili geçmiş yıllarda yapılmış birçok çalışmada olduğu gibi hava, oksijen yanmanın ilk test çalışmaları sırasında görülmemiştir. Bununla birlikte, bütün gaz geri döngüsü hava girişinin önlenmesi için aşırı basınçta gerçekleştirilmiştir. Üç kararlı hal için ölçümlerin sonuçları aşağıdaki tabloda gösterilmektedir. Sonuçlar, ~ 1,1 oksijen oranında ~

880°C'lik sıcaklıkta yanmayı göstermektedir. Çalışma koşulları Çizelge 2.4'de verilmiştir.

Çizelge 2.4 : Test noktası çalışma koşulları [29].

		Hava	Oxy26	Oxy36
Yüzeysel Hız	m/s	5,4	4,4	4,4
Giriş O ₂ değeri	Hacimce %	20,9	26,1	36,2
Çıkış H ₂ O değeri	Hacimce %	7,7	25,7	26,8
Çıkış O ₂ değeri	Hacimce % (kuru)	1,7 ±0,3	2,9 ±0,2	3,6 ±4
Çıkış CO ₂ değeri	Hacimce % (kuru)	17,1 ±0,2	89,4 ±0,4	89,5 ±0,5
Oksijen oranı değeri	-	1,09	1,1	1,09
Üst sıcaklık değeri	°C	882 ±2	876 ±3	885 ±4

Hacim bazlı NO_x konsantrasyonu ve yakıt-N dönüşümü, Şekil 2.11'de gösterilmiştir. Azot dönüşümü yakıt ile yanma odasına beslenen azotun baca gazındaki NO_x olarak ölçülen azot miktarı ile ilgilidir. Yakıt-N dönüşümü, mg/MJ olarak verilen NO_x konsantrasyonları ile orantılıdır. Oksi yanma durumlarında, kullanılan oksijen oranına bağlı olarak NO_x emisyonları miktarının değişiklik gösterdiği gözlenmektedir. Oksi yanmada yakıt-N dönüşümü, incelenen tüm durumlarda hava yanmadaki değerlere kıyasla belirgin bir şekilde daha düşüktür ve artan giriş oksijen konsantrasyonlarıyla artmaktadır.



Şekil 2.11 : Hava yanmalı ve oksi yanma durumlarında NO_x konsantrasyonları [29].

2.5 Kömürün Biyokömür ile Birlikte Yakılması

Kömürün yakma ortamına biyokömür ile karıştırılarak verilmesi hem karbondioksit emisyonlarını ve fosil yakıt kullanımını azaltmaktadır. Fotosentez yoluyla atmosferdeki karbondioksidi kullanan biyokütle, karbon tutma ve depolama içeren kömür yakma tesisinde kömürle karıştırılmaktadır. Günümüze dek kömüre biyokütle karıştırmanın konvensiyonel hava yakmalı sistemlerdeki avantaj ve dezavantajları konusunda birçok çalışma yapılmıştır. Oksi yanma koşullarında yapılmış çalışmalar sınırlı sayıdadır [30].

Sami ve diğ. (2001) ve Van Loo ve Koppejan (2012), yakıt besleme, kazandaki verim kaybı, kirlenme, cüruf oluşturma, korozyon, alev kararlılığı, yanma ve emisyon oluşumu konularında çalışmalar yapmışlardır. Düşük biyokütle oranlarıyla (%5) harmanlama günümüzde kullanılan sistemlerde denenmiş olup, başarılı sonuçlar elde edilmiştir [31, 32].

Arias ve diğ (2008), farklı oksijen konsantrasyonlarında oksi yanma koşullarında kömürün ve kömür-biyoyakıt karışımlarının tutuşma davranışlarını incelemişlerdir. Kömürün tutuşma sıcaklığı tek başına iken atmosferin bileşimine göre değişiklik göstermektedir. %79 CO₂ - % 21 O₂ içeren bir karışımın tutuşması hava yakmalıya göre daha geç olmakta ve daha yüksek sıcaklıklarla sonuçlanmaktadır. Oksijen konsantrasyonu karışımda %30'dan fazla iken tutuşma daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşmektedir. Hava ile yanmada kömür biyoyakıtla karıştırıldığında tutuşma daha etkin hale gelirken, oksi yanma koşullarında bu durum, yalnızca kömür yakıldığında elde edilen sonuçlarla benzerlik göstermektedir [9].

Biyokütlenin nem oranı yüksek olduğunda, kazan verimi düşmektedir. Robinson ve diğ. (2003), tarafından yapılan çalışmalarda %10 ağırlık başına % 0,5 verim azalması gözlemlendiği tespit edilmiştir [33].

Kazan duvarlarında veya brülör çevresinde toplanan kül, ergime sıcaklığının üzerinde olduğunda cüruflaşma meydana gelmektedir. Kirlenme, ısı transfer yüzeylerinde yoğunlaşan minerallerin birikmesi sonucu oluşmaktadır ve tesisin verimini düşürmektedir. Biyokütlerdeki yüksek sodyum ve potasyum içerikleri, kirlenme ve cüruf oluşturma problemini tetiklemektedir. Ayrıca, biyokütlenin yanma sonrası kalan artıkları çok yoğundur ve bertaraf edilmesi zordur. Ek olarak, yüksek klor içerikli

kömür-biyokütle karışımları H_2SO_4 'ün oluşumu sebebiyle yüzey korozyonu oluşturmaktadır.

Oksi yanma koşullarında birlikte yakma, NO_x emisyonlarının azalmasına katkı sağlamaktadır. Biyokütlede yakıta bağlı bulunan azot sayısı kömürden daha azdır. Bunun sonucu olarak da yanma sonrası oluşan NO_x emisyonları daha düşük olmaktadır. Biyokütlede bulunan azotun büyük çoğunluğu NO_x 'i tutabilme özelliğine sahip olan amonyağa dönüşmektedir [30].

2.6 Oksi Yanma Sonucu Oluşan Emisyonlar ve Giderimi

Kömür, karbon, azot, kükürt, kül, Hg ve diğer elementleri (iz elementler) içermektedir. Bu elementler hava ile birlikte yanma ortamına girdiğinde, NO_x , SO_2 , SO_3 gibi kirlilikleri oluşturmaktadır. Çizelge 2.5'de kömürün yanması sonucu oluşan kirlilikler görülmektedir [34].

Oksi yanmanın emisyonların oluşumu ve giderimi hususunda geleneksel hava yanmalı sistemlerden pek bir farklılık bulunmamaktadır. Ancak, yüksek sıcaklıklar ve baca gazı geri dönüşümü NO_x gibi bazı türler üzerinde önemli değişikliklere sebep olabilmektedir. İki yöntem arasındaki en kayda değer fark, baca gazındaki karbondioksit konsantrasyonudur. Oksi yanma tesislerinin hava yanmalı tesislere göre küçük modifikasyonlara ihtiyaç duyması bu teknolojiyi emisyon kontrolünde avantaj sağlamaktadır. Var olan emisyon kontrol ekipmanlarından elektrostatik çöktürücüler (ESP), torba filtreler ve gaz temizleyiciler direk olarak veya çok küçük değişikliklerle oksi yanma tesisine adapte olabilmektedirler. Ancak, NO_x 'in oksijene karşı duyarlı olmasından dolayı, yakıcı dizaynına dikkat edilmesi gerekmektedir [5].

Kömürün yanması sonucu oluşan çevresel etkileri en aza indirebilmek için çeşitli teknolojiler uygulanmaktadır. Bu teknolojiler;

- Kömür yanmadan önce kirliliklerin (kükürt, azot) giderilmesi,
- Yanma esnasında kirliliklerin oluşumunun engellenmesi (kazan içi ölçümler ile),
- Kirliliklerin emisyon haline gelmeden boru çıkış hattında giderilmesidir [35].

Çizelge 2.5 : Kömürün yanması sonucu oluşan kirlilikler [34].

Kömür Bileşeni	Yanma Sonucu	Gerekli Ekipman
Karbon (C)	Isı, Buhar, CO ₂	Kazan
Kükürt (S)	SO ₂	Islak ve Kuru FGD
	SO ₃	Sorbent Enjeksiyonu ve Islak ESP
Azot (N)	NO _x	Yakıcı ve SCR Sistemleri
Kül	Kül	Kül Tutma, Kurum Üfleyiciler, Çöktürücüler, Filtreler
Civa	Hg ⁺⁺ , Hg ⁰	Kömür Katkısı, PAC Enjeksiyonu, Islak FGD Gelişmiş Sistemleri

2.6.1 NO_x emisyonları

Azot oksitler (NO, NO₂, N₂O) fosil yakıtların yanması sonucu oluşmaktadır. Kömür yanması sonucu NO_x'in üç kaynaktan ortaya çıktığı kabul edilmektedir: Termal NO_x, yakıt NO_x ve “prompt” NO_x. Termal NO_x, moleküler azot ve oksijen arasındaki reaksiyon ile oluşmaktadır.

Ayrıca Zeldovich mekanizması olarak da bilinen mekanizma, aşağıdaki reaksiyonlar ile açıklanmaktadır:



Zeldovich mekanizması özel şartlara bağlı olarak, NO'nun yok edilmesinin yanı sıra oluşumuna da katkıda bulunmaktadır. Termal NO_x oluşumu 1400°C üzerinde bir sıcaklıkta etkilidir ve besleme havasındaki moleküler azottan kaynaklanmaktadır. Yakıt kimyasal olarak bağlı bulunan azot da, azot oksit yayınına katkıda bulunmakta ve yakma havasındaki moleküler azota kıyasla oksijen ile daha kolay tepkimeye girmektedir. Alev sıcaklığı, alevdeki mevcut hava fazlası ve yanma gazlarının alev sıcaklığına maruz kaldığı süre, azot oksitlerin oluşumunu etkileyen temel faktörlerdir.

“Prompt” NO, CH ve CH₂ gibi hidrokarbon radikalleri ve N₂ arasındaki reaksiyon ile ilgilidir. “Prompt” NO, tipik çalışma koşulları altında kömürün yanmasından ileri gelen toplam NO_x emisyonlarının çok küçük bir kısmını oluşturmaktadır. Uçucu-N, oksijenin ortamda bulunması gibi çeşitli faktörlere bağlı olarak diğer maddeler ile tepkimeye girerek NO_x veya N₂'yi meydana getirmektedir [5].

Azotmonoksit, atmosferdeki oksijenle tepkimeye girerek azotdioksiti oluşturmaktadır. Bu oksitlerin, atmosferde ortalama kalma süreleri yaklaşık bir haftadır; büyük bir kısmı, asit ve nitratlar halinde çökerek kirliliğe neden olmaktadır. Ayrıca, atmosferdeki azot oksitler, fotokimyasal smog (FS) adı verilen ikincil kirlleticilerin oluşumuna da katkıda bulunmaktadır.



HC: Hidrokarbonlar

Fotokimyasal smog, fotokimyasal oksidanların karışımıdır. Bu karışımda bulunan en önemli bileşenler; ozon, akrolein, formaldehit ve çeşitli radikallerdir. Bu bileşenler, özellikle insan sağlığını tehdit eden kanserojen ve toksik bileşenlerdir. Azotmonoksit, kandaki hemoglobinle birleşir ve kanın oksijen taşıma kapasitesi azaltmaktadır. Azot dioksit ise, solunum sistemini tahriş etmekte ve akciğer dokularının kırılmasına neden olarak akciğer kanseri ve anfiyem gibi çok tehlikeli hastalıklara neden olmaktadır. Azot oksitlerinin diğer önemli etkisi asit yağmurları meydana getirmeleridir [14].

Tipik bir kömür yakma sıcaklığında (1400°C altında) yakıt NO, NO_x emisyonunun oluşumunda önemli bir kaynaktır. Sıcaklık 1400°K'nin üzerine çıktığında, termal NO_x'in katkısını önemli ölçüde artırmaktadır.

Kömür yakmada NO_x emisyonlarının, yanma sıcaklığı ve atmosferik ortamdan etkilendiği, sonuç olarak da, bazı NO_x azaltma teknolojilerinin bu etkileşimlere dayandığı belirtilmektedir.

Saf oksijen ve geri dönüşümlü baca gazının kazana verilmesi ile oksijen yanma, NO_x azaltımı için çeşitli fırsatlar sunmaktadır. Oksijen yanma, benzer koşullar altında hava yanmalı sistemlerle karşılaştırıldığında NO_x emisyonlarında önemli azalma gösterdiği görülmektedir. Bu azalma, kömürün cinsi, yakıcı konfigürasyonları ve baca gazı resirkülasyon oranına bağlı olarak %30 ile %60 oranında değişmektedir. Bu indirgeme işleminin en belirgin nedeni, besleme gazı içindeki azot eksikliği sebebiyle NO_x mekanizmasının bastırılmasıdır [5].

Yakıt hava oranının ve yanma sıcaklığının kontrol edilmesi, kullanılacak yakıtın dikkatle seçilmesi NO_x emisyonları azaltılabilmektedir. Yanma sisteminde NO_x kontrolü genellikle en maliyetsiz yöntem olarak karşımıza çıkmaktadır. Ancak bu yöntem gerekli emisyon değerlerini sağlamada bize tamamen yardımcı

olamamaktadır. Seçici katalitik olmayan indirgeme (SNCR) ve seçici katalitik indirgeme (SCR) gibi yöntemler yanma sonrası NO_x kontrolü adına kullanılabilmektedir. İki yöntemde de NO_x , bir dizi reaksiyon sonucu baca gazına kimyasal ayıracın eklenmesiyle N_2 ve H_2O 'ya indirgenmektedir. SNCR için kullanılan kimyasal ajanlar amonyak ve üredir $[(\text{NH}_2)_2\text{CO}]$. Anhidrit, sulu amonyak (%19-28 konsantrasyon) ve üre de SCR için kullanılan ajanlardandır. Üre SCR için kullanıldığında genellikle amonyak, su ve karbondioksit ayrışmaktadır. Amonyak gaz fazındayken hava ile karıştırılarak taşınması ve akış kontrolü daha kolay hale getirilmektedir. Çoğu amonyak bazlı sistem indirgeme ajanı olarak anhidrit amonyağı (NH_3) kullanmaktadır. Ancak NH_3 'ün depolama vb. sıkıntılarından ötürü çoğu sistem NH_3 'ü sıvı halde kullanmaktadır. Üre katı veya suyla karıştırılmış halde depolanabilmektedir.

SNCR teknolojisinde ayırıcı spesifik bir sıcaklık aralığında sisteme enjekte edilmektedir. Reaksiyonun başlaması için ayırıcının baca gazıyla düzgün bir oranda karıştırılması ve karışımın uygun sıcaklıkta uygun kalış süresine sahip olması gerekmektedir. Bu reaksiyon için kabul edilir sıcaklık aralığı $760-1100^\circ\text{C}$ 'dir. Sıcaklık bu aralığın üzerine çıktığında amonyak ve üre oksijen ile reaksiyona girerek NO_x 'i oluşturabilmektedir. Genellikle SNCR yöntemiyle NO_x 'in giderimi %15-35 arasında değişmektedir.

SCR yöntemi yüksek NO_x giderimleri için tercih edilmektedir. Bu yöntemde NO_x katalitik olarak N_2 ve H_2O 'ya indirgenmektedir ve giderme oranı %70-90 aralığındadır. Çoğu katalizör $230-450^\circ\text{C}$ aralığında çalışırken, optimum performans $360-450^\circ\text{C}$ arasında elde edilmektedir [34].

Oksi yanma koşullarında NO_x emisyonlarını azaltmada ilk çalışmalar Weller ve diğ. (1985) tarafından 1985 yılında gerçekleştirilmiştir [36]. Laboratuvar ve pilot ölçekte yapılmış birçok çalışma hava yanmalı koşullarla kıyaslandığında oksi yanmada %70 daha az NO_x elde edildiği görülmüştür [6]. Yüksek CO konsantrasyonları nedeniyle çar ile NO_x 'in giderimi, hidrokarbonların alev bölgesine geçmesiyle NO_x 'in N_2 'ye indirgenmesi ve yakıtın pirolizi esnasında yakıt-N ile olan etkileşimlerden ötürü NO_x oluşumunun azaltılmasıyla sağlanmaktadır [37].

Amerika Birleşik Devletleri'nde NO_x emisyonlarıyla ilgili çalışmalar, oksi yanma araştırmalarında önemli bir faktördür [38]. Devlet yeni düzenlemeler ile sürekli olarak

izin verilen emisyon değerlerini kısıtlamaktadır. “Clear Skies Act” yasasına göre Amerika Birleşik Devletleri'nde elektrik santrallerinde sıkı NO_x emisyon kısıtlamalarına gidilmektedir (ortalama bir elektrik santrali için 2008 yılında, 0,17 lb/MM.Btus ve 2018 yılında 0,14 lb/MM.Btus) [6]. Çeşitli çalışmalar, oksijen yakmanın gelecekteki emisyon azaltım hedeflerini gerçekleştirebilecek potansiyelde bir teknoloji olduğunu ve NO_x emisyonlarını azaltmada etkin olduğunu göstermiştir. Oksijen yakma sırasında sistemi terk eden NO_x miktarı, hava yakmalı sistemlerin üçte biri oranında azaltılabilmektedir [39].

2.6.2 SO₂ ve SO₃ emisyonları

Kömür, piritik (demire bağlı) ya da organik formdaki kükürdü içermektedir. Yanma sırasında kükürdün bu iki formu, aynı zamanda serbest kalmamaktadır ve bu salınımın nihai SO_x emisyonları üzerinde hiçbir etkisi bulunmamaktadır. Kükürt içeriği, kömür damarı, jeolojik yaş ve coğrafi konuma bağlı olarak değişmektedir. Genelde, linyit ve alt bitümlü kömür gibi genç kömürler bitümlü kömürlerden daha az kükürt (ağırlıkça <1%) içerirken, bazı kömürler % 6'dan fazla kükürt ihtiva etmektedir. Kömür kazan içinde yakıldığı zaman, kükürt, kükürt dioksit oluşturmak için serbest kalır ve oksijen ile reaksiyona girmektedir:



Yüksek sıcaklık altında ve oksijen radikalleri varlığında, SO₂, oksijen radikalleri ile reaksiyona girerek SO₃ oluşturmaktadır:



Ancak, SO₂'nin SO₃'e dönüşümü yüksek sıcaklıklarda düşüktür ve gaz sıcaklığı soğudukça reaksiyon hızı yavaşlamaktadır. SO₂'nin SO₃'e dönüşümü tipik kömür yakma koşulları altında en fazla 2-5% dolaylarındadır. Bununla birlikte, SO₃ su buharı ile reaksiyona girdiğinde hava ısıtıcısı gibi çeşitli malzemelere ve kazan parçalarına karşı aşındırıcı olan sülfürik asidi oluşturmaktadır. Buna ek olarak SO₃, sülfatın daha fazla miktarlarda oluşmasına yol açmaktadır. SO₂ ise solunum yollarında tahrişler meydana getirmektedir. SO₂ emisyonlarının en önemli etkilerinden biri asit yağmurlarına sebep olmasıdır [5].

Yakıttaki kükürdün giderimi, kömürün düşük kükürtlü kömürle değiştirilmesi veya başka bir yakıtla karıştırılması şeklinde olmaktadır. Ayrıca baca gazından kükürdün

temizlenmesi adına çeşitli teknolojiler de uygulanmaktadır. Islak baca gazı desülfürizasyonu (FGD), sprey kurutucular kullanılarak yapılan kuru baca gazı desülfürizasyonu (SDA), dolaşımli yıkayıcılar (CDS) ve kuru sorbent enjeksiyonu (DSI) bu teknolojilerden bazılarıdır. Islak FGD teknolojisi SO₂'nin kontrolünde kullanılan en önemli teknolojilerdendir. Bu teknolojiye ayırıcı olarak kullanılan kireçtaşı prosesi, diğer proseslerden maliyet açısından tercih edilir hale getirmiştir [34].

Islak baca gazı kükürt giderme ünitesinde kükürt, genellikle aşağıdaki küresel adımlarda, en yaygın olarak kullanılan ajan olan kireçtaşı ile uzaklaştırılır:



Kükürt giderme oranı, modern ıslak kireç bazlı FGD (baca gazı desülfürizasyon) ile % 90'a kadar çıkabilmektedir. Kuru FGD ile kükürt giderme oranı, yaklaşık %80 dolaylarında iken, bu oran daha modern tasarımlarda %90'a yakın sonuçlar vermektedir. Amin ile yıkama (temizleme) gibi diğer gelişmiş ve daha pahalı teknolojiler ile %100'e yakın oranda kükürt yok edilebilmektedir [5].

Proseste kullanılabilen ayırıcılar; kireç, magnezyumca zengin kireç, deniz suyu ve soda külüdür. Ayrıca bu teknoloji antrasit, bitümlü kömür, linyit dahil birçok çeşit kömür tipi için kullanılabilir.

Kuru baca gazı kükürt giderimi, diğer bir alternatif yöntem olarak karşımıza çıkmaktadır. SDA, FGD sistemine örnek olarak verilebilmektedir. SDA'da kireç, sıcak baca gazına püskürtülmekte ve SO₂ ile diğer asit gazlarını tutması sağlanmaktadır. Uçucu kül ve reaksiyon ürünlerini içeren kuru malzeme daha sonra partikül kontrol cihazı tarafından (ESP, torba filtre) toplanmaktadır. Kuru malzemenin bir kısmı daha sonra tekrar geri döndürülmektedir. Baca gazını 65-75°C'ye soğutan SDA teknolojisinin ıslak FGD'den farkı, baca gazında toz toplayıcı bir torba filtrenin bulunmasıdır. Baca gazı sıcaklığında buhar basıncına sahip herhangi bir metal, katı halde bulunma eğilimindedir ve torba filtrede tutulması daha kolaydır. SDA teknolojisi genellikle düşük kükürt içerikli kömürler için kullanılmaktadır. Bu teknolojinin ıslak FGD'ye göre avantajları, daha az yatırım maliyeti, düşük proses yükü, sistemin kontrol kolaylığı, düşük su ve enerji tüketimi, SO₂'nin absorpsiyonu için uçucu külde

alkaliliğin kullanımı, SO_3 emisyonlarının etkin giderimi ve kuru katı yan ürünlerin üretimidir.

CDS teknolojisi diğer bir kuru FGD sistemidir. Genelde orta ve yüksek kükürt içerikli kömürler için tercih edilmektedir. Baca gazındaki SO_2 'nin ayırıcı (sulu kireçtaşı) ile teması için akışkan yatak kullanılmaktadır. Islak FGD sistemlerine göre bu sistemde maliyetler daha düşüktür ve SO_3 emisyonlarının gideriminde daha verimlidir. DSI yöntemi ise en maliyetli çözüm olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu sistemler kazandan sonra bulunan hava kanallarına kuru sorbentin (trona, sodyum bikarbonat, kireç) enjeksiyonunu içermektedir. Aynı herhangi bir soğurucu sistem gerekmemesi prosesi daha tercih edilir hale getirmiştir [34].

Farklı koşullar altında gelişmiş kükürt yok etme yöntemleri ile ilgili çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Örneğin, Kiga ve diğ. (1997), hava yakmalı sistemle kıyaslandığında oksijen yakma sistemlerinde bacada SO_2 emisyonlarının %50 düşüş gösterdiği görülmüştür [40].

Oksijen yanma sistemleri ile hava yakmalı sistemlerini kıyaslayan diğer bir çalışmada SO_2 emisyonlarının oksijen yanmalı sistemlerinde azaltılabilirliği konusunda daha avantajlı olduğu belirtilmiştir. Croiset ve Thambimuthu (2000), SO_2 'nin SO_3 'e dönüşüm oranının hava yakmalı sistemlerde %91 iken, oksijen yanma sistemlerinde %64'e azaldığını gözlemlemişlerdir [39]. Oksijen yanma sırasında baca gazında bulunan yüksek SO_3 konsantrasyonunun kazandaki kül veya depositler tarafından kükürt tutulmasına sebep olabileceğini tespit etmişlerdir [41].

Baca gazındaki yüksek SO_2 konsantrasyonları nedeniyle kazan ve karbondioksit taşıma sistemlerindeki korozyon, oksijen yanmada geri dönüşümlü baca gazında kükürt giderme ihtiyacına neden olabileceği sonucuna ulaşılmıştır [42].

Liu ve diğ. (2000), kazan içi desülfürizasyonu incelemişler ve geleneksel hava yanmalı sistemlere göre oksijen yakmalı sistemlerde desülfürizasyon verimliliğinde yaklaşık 4-6 kat artış görmüşlerdir. Kükürt yakalanması için kullanılan kireçtaşı, oksijen yanma sırasında gazdaki karbondioksit varlığının bir sonucu olarak, daha gözenekli bir yapı sergilemektedir ve bu hava yanmalıya göre daha fazla sorbent kullanımı sağlayarak kireç üzerinde kükürdün doğrudan sülfasyonu ile sonuçlanmaktadır [43].

De Diego ve diğ. (2013), yaptığı bir çalışmada, SO₂ tutulma oranının 925°C'deyken %69'dan %81'e, 850°C'de ise %34'den %39'a çıktığını gözlemlemiştir. Bunun nedeninin SO₂ enjeksiyonundan sonra Ca kullanımının daha fazla olmasıdır [44].

2.6.3 Karbondioksit emisyonu

Kömür yakan tesisler, her yıl atmosfere milyarlarca ton karbondioksit salınımı yapmakta ve dünyada büyük bir sorun olmaya devam etmektedir. Tipik bir 500 MWe'lik kömür yakan tesis atmosfere yılda 3 milyon tona yakın karbondioksit salmaktadır [45].

Karbondioksitin bu durumu, çalışmaların kontrol teknolojileri üzerine yoğunlaşmasına neden olmuştur. Emisyon giderimi, kömürün yıkanması, kurutulması ve briketlenmesiyle sağlanabilmektedir. Çalışma koşullarının optimize edilmesi veya baca gazı sıcaklığının düşürülmesi yüksek verime ve düşük emisyonlara sebep olmaktadır. Ayrıca karbondioksit emisyonlarının %25'i süperkritik veya ultrasüperkritik kazan teknolojilerinin uygulanmasıyla giderilebilmektedir [46].

Endüstriyel karbondioksit emisyonlarının %50'den fazlası enerji üretiminden kaynaklanmaktadır. Diğer CO₂ salınımı yapan endüstriler; demir ve çelik, çimento üretim tesisleri, rafineriler, amonyak ve cam üretimi prosesleridir. Karbondioksit, yakıtın yanması sonucu, karbon içeren herhangi bir kimyasal reaksiyon sonucu yan ürün olarak ya da bazı hidrokarbon alanında doğal ürün olarak açığa çıkmaktadır [47].

Karbondioksit tutma ve depolama teknolojileri (CCS), emisyonların gideriminde var olan en verimli ve elverişli yöntemlerdendir. Bu teknolojide karbondioksit baca gazından tutulup, taşınıp, atmosferden izole bir yerde depolanmaktadır [48].

2.6.4 Uçucu kül oluşumu

Isı transferi, güvenilirlik ve güvenlik gibi tesisin performans parametreleri üzerinde önemli etki oluşturan kül birikimi ve uçucu kül özellikleri kazan tasarımında önemli faktörlerdendir. Bu nedenle, özellikle NO_x, SO_x ve nemin yüksek konsantrasyonlarıyla sonuçlanan oksijen yanmada baca gazı bileşimindeki değişimleri dikkate alarak, yanma modu hava yanmalından oksijen yanmaya geçtiğinde kül oluşumu ve çökeltmenin değişimi çok önemlidir. Ancak günümüze dek bu konu hakkında çok az çalışma yapılmıştır.

İz elementleri sıcaklık ve partikül boyutuna bağlıdır. Brülörün çeşitli konumlarında ve baca gazında, depositlerde görülmektedir. Ancak, refrakterin ve daha az uçucu iz

elementlerin ayrılmasında, kömür yakma ortamında yapılan değişikliklerle farklılık göstermemektedir. Çalışmalar daha çok, As, Se, Sb, Pb, Cd ve Hg gibi emisyon potansiyeli yüksek olan orta ve yüksek uçucu iz elementlerinin ayrılması üzerinde durmuştur.

Bitümlü kömür testlerinden toplanan kül depositlerinin iz element analizlerinden elde edilenler aşağıdadır:

- Yukarıda belirtilen iz elementleri, brülörün boğazında en azdır ve alevin yakınında yüksek sıcaklık ortamını yansıtmaktadır,
- As, Se ve Sb sürekli olarak brülör boğazında artmış ve filtre kısmı boyunca doruğa ulaşmıştır,
- Cd, boğazın çıkış kısmı ve filtre boyunca sabittir,
- Pb boğazın çıkış kısmında yavaş yavaş artmış ve filtre boyunca doruğa ulaşmıştır,
- Hg, boğazın çıkış kısmında az bulunurken, büyüklük sırasına göre baca gazı soğutucusunda doruğa ulaşmış ve daha sonra yavaş yavaş filtre boyunca azalmıştır.

Alt-bitümlü kömürde kül depositlerindeki elemental ayrılmayı gösteren testlerden elde edilenlerle bitümlü kömürden elde edilenler benzerdir ancak bazı farklı eğilimler görülmektedir. Bunlar:

- Brülör boğazında iz elementleri azdır,
- As, Se ve Sb boğazın aşağı kısmında sabitken sıcak siklonda büyüklük sırasına göre artmış, filtre boyunca doruğa ulaşmıştır;
- Cd de boğazın aşağı kısmında sabit iken, sıcak siklonda iki kat artmış, filtre boyunca ise zirveye ulaşmıştır;
- Hg boğazın aşağı kısmında azdır, daha sonra baca gazı soğutucusunda büyüklük sırasına göre artmış ve filtre boyunca bu seviyede kalmıştır [5].

Stam ve diğ. (2009), oksi yanma koşullarında kül davranışı üzerinde bir termodinamik çalışma gerçekleştirmişlerdir. Bu çalışmaya göre:

- Oksi yanmada fazla kalsiyum sülfat oluşmasına rağmen ana kül kompozisyonlarının, hava yanmalı veya oksi yanma durumları için benzer olduğu görülmüştür,

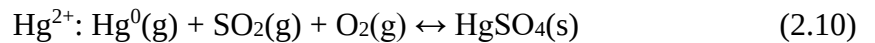
- Yanma havası yöntemi değiştirildiğinde iz element çeşitliliğinde herhangi bir değişiklik görülmemiştir,
- Cüruf oluşumu oksijen yanma koşullarında daha düşüktür,
- Oksijen yanma, hava yanma ile karşılaştırıldığında K ve Na ile ilgili kirlenmelerde artış görülmüştür [49].

2.6.5 Civa emisyonu ve iz elementleri

Civa, kömürün yanması esnasında açığa çıkan çok tehlikeli bir elementtir. Civanın kömürdeki bileşimi çok düşük olsa da, metil civa halinde balık ve kuş gibi canlılarda birikimi, dolaylı olarak insanları etkilemektedir.

Kükürde benzer şekilde civa da piritik ve organik formlarda bulunmaktadır. Civa yakıtla beraber kazana girdiğinde, elemental civa (Hg^0) olarak açığa çıkmaktadır. Hg^0 baca gazıyla birlikteyken bir kısmı okside forma dönüşüp Hg^{+2} 'yi oluşturmaktadır. Bu dönüşüm temel olarak sıcaklığa, baca gazında bulunan klorin içeriğine ve yüzey karakteristiğine göre değişmektedir. Genellikle yüksek klorin içeren kömürler Hg^0 'nin Hg^{+2} ye dönüşümünü artırmakta iken, düşük klorinli kömürlerde Hg elementel olarak kalmaktadır. Okside olmuş civa suda çözünürdür ve konvansiyonel ıslak gaz temizleyiciler ile giderilebilirken, elemental civa genelde bacada kalmaktadır. Bu da elemental civanın gideriminin, okside civadan daha zor olmasına sebep olmaktadır.

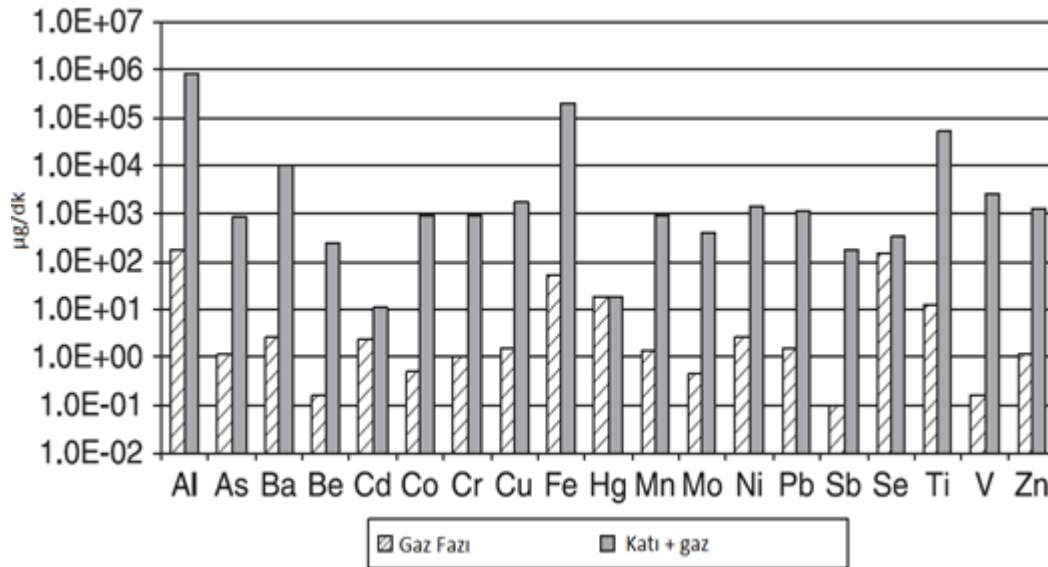
Oksijen yanmada açığa çıkan civa emisyonlarının giderimi konusunda geniş ve kapsamlı çalışmalar yapılmamıştır. Karbondioksitin civa emisyonlarına direkt bir etkisi bulunmamaktadır. Bazı çalışmalar artan oksitleyici etkisinin Hg oksidasyonunu arttıracak olduğunu göstermektedir. Ek olarak, baca gazındaki SO_2 'nin yüksek konsantrasyonları Hg^0 'nin oksidasyonunu tetiklemektedir. Böylece aşağıdaki reaksiyon ile Hg^{+2} oluşmaktadır.



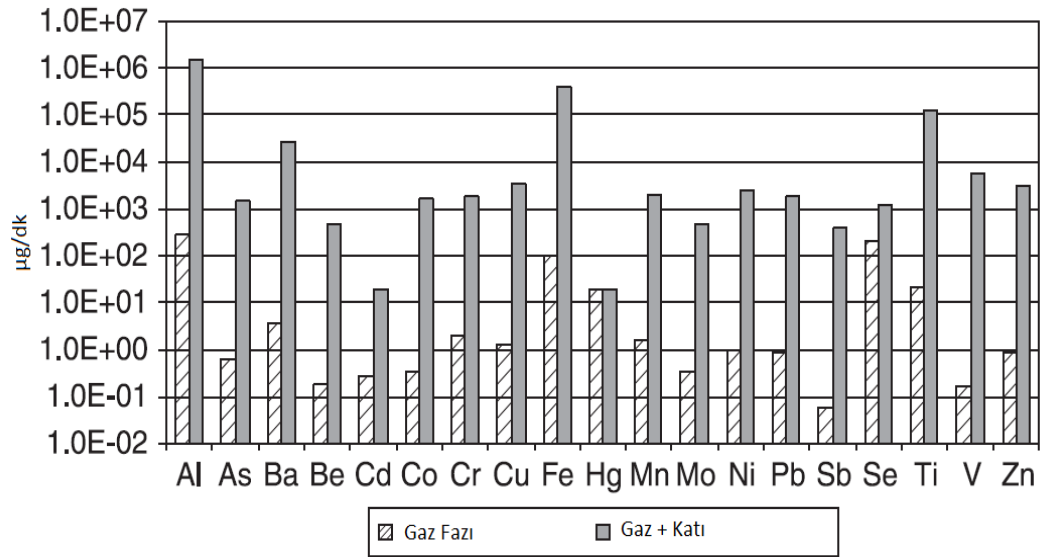
$HgSO_4$, klorin ile reaksiyona girerek $HgCl_2$ 'yi oluşturmaktadır. $HgSO_4$ ve $HgCl_2$ ıslak FGD ile yok edilebilmektedir. Ancak artan SO_2 konsantrasyonları ile birlikte bu giderme yönteminin verimli olup olmayacağı konusu pek araştırılmamıştır. Sonuç olarak, oksijen yanma koşullarında Hg'nin davranışını incelemek adına detaylı çalışmaların yapılması gerekmektedir.

Civa emisyonlarının kontrolünde karşılaşılan en önemli sorun, baca gazında Hg'nin konsantrasyonlarının çok az (ppm) olmasından dolayı pahalı hale gelmesidir. Diğer bir sorun ise, tutulan civanın tutulduğu malzeme üzerinden temizlenmesi ve yok edilmesidir. Air Products, SO_x, NO_x ile birlikte civayı da yakalayabilen CO₂ sıkıştırma bölgesi tasarlamıştır. Bu tasarım, Almanya'da Vattenfall 30 MWth'lik Schwarze Pumpe oksijen yanma demonstrasyon tesisinde test edilmiştir.

Kömür, yandığında açığa çıkan civadan başka elementleri de içermektedir. Bu elementlerin miktarları çok düşük olduğundan, iz elementleri veya iz metalleri olarak adlandırılmaktadırlar. Emisyonları düşük olmalarına rağmen, insan sağlığına etkileri büyüktür. Arsenik, vanadyum, sodyum, potasyum yakıcıda tıkanma ve kirlenme gibi etkilere sebep olabilmektedir. CanmetENERGY VCRF, Vertical Combustor Research Facility (Dikey Yakıcı Araştırma Tesisi), kullanarak hava yanmalı ve oksijen yanmalı (hacimsel %35 oksijen) sistemlerde iz elementlerinin emisyonlarıyla ilgili çalışmalar yapmıştır. Bu çalışmaların sonuçları Şekil 2.12 ve Şekil 2.13'de gösterilmektedir.



Şekil 2.12 : Hava yanmalı koşullarda iz elementlerinin emisyon miktarları [5].



Şekil 2.13 : Oksi yanmalı koşullarda iz elementlerinin emisyon miktarları [5].

Bu sonuçlar 0,21 MW/saat lik bir ısı girişinde VCRF’de bitümlü kömürün yakılması sonucu elde edilmiştir. İz elementler hem katı kalıntıda hem de gaz fazında incelenmiştir. Yakma modunun iz elementlerin emisyon miktarlarıyla bir ilişkisinin olmadığı açıkça görülmektedir [5].

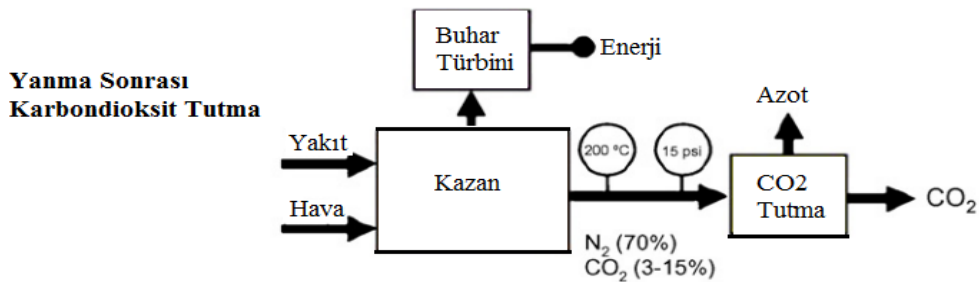


3. KARBONDİOKSİT TUTMA VE DEPOLAMA TEKNOLOJİLERİ

Karbondioksitin tutulması için çeşitli prosesler geliştirilmektedir. Karbondioksit tutma ve depolama prosesleri genel olarak 3 aşamadan oluşmaktadır; (1) karbondioksitin proses sırasında tutulması, (2) karbondioksitin kullanımı veya nihai depolama yerine taşınması ve (3) karbondioksitin kullanımı ve/veya jeolojik olarak oluşmuş bir doğal/yapay boşluğa enjekte edilmesi. Elektrik santrallerinde karbondioksitin tutulması çok pahalıdır ve maliyeti toplam masrafın %75'ine kadar çıkabilmektedir. Fosil yakıtların yanması sonucunda ortaya çıkan karbondioksidi tutmak için genel olarak 3 ana yaklaşım bulunmaktadır: yanma sonrasında tutma (post-combustion), yanma öncesinde tutma (pre-combustion) ve oksijence zengin ortamda yakma (oxy-combustion) [2, 10].

3.1 Yanma Sonrası Karbondioksit Tutma

Yanma sonrası yakalama prosesi, yanma sonrası oluşan baca gazlarından karbondioksitin giderimi prensibine dayanmaktadır. Ortaya çıkan baca gazları genellikle %15 CO₂ konsantrasyonuna sahiptir. Termodinamik itici gücü düşük olduğu için, düşük maliyetli, baca gazından karbondioksit yakalama teknolojilerinin geliştirilmesi güçtür. Ancak bütün bu zorlukların yanında yanma sonrası karbondioksit yakalama prosesleri, karbondioksit emsiyonlarının üçte ikisini oluşturan enerji sektöründe mevcut bulunan ünitelere entegre edilebildiğinden, kısa vadede sera gazı emisyonlarının düşürülmesinde oldukça iyi bir potansiyel sunmaktadır [10]. Yanma sonrası karbondioksit tutma sistemini gösteren blok diyagramı Şekil 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.1 : Yanma sonrası karbondioksit tutma sistemini gösteren blok diyagramı [1].

Yanma sonrası karbondioksit tutma yöntemleri içinde en öne çıkan yöntem, gaz absorpsiyon teknolojisidir. Sulu yıkayıcılar olarak da isimlendirilen bu yöntemin dışında, adsorpsiyon (katı sorbentlerde tutma) ve membran teknolojiler ile metal organik yapılar ve enzim bazlı sistemler (mikrobiyal alg sistemleri) üzerinde de araştırma ve çalışmalar devam etmektedir.

3.1.1 Absorpsiyon teknolojisi

Amin bazlı sistemler

Aminler karbondioksit ile tepkimeye girerek suda çözünebilen bileşikler oluşturmaktadırlar. Bu maddeleri oluşturmalarından dolayı aminler, düşük basınca sahip akışkanlarda, karbondioksit tutma işlemlerinde kullanılabilmektedirler. Bu nedenle amin bazlı sistemler konvansiyonel pülverize kömür ile enerji üretimi yapan tesislerde, yüksek yatırım maliyetine ve düşük verimlerine rağmen, baca gazından karbondioksit gideriminde kullanılabilmektedir. Bütün bunların yanında aminler doğal gazlardan asit gazlarının gideriminde uzun yıllardır kullanılmakta olup, proses iyileştirmeleri halen devam etmektedir. Aminler birincil, ikincil ve üçüncül olmak üzere üç formda bulunabilmekte ve her bir formun avantaj ve dezavantajları bulunmaktadır. Aminler ile birlikte sistem performansını artırabilmek için farklı katkı maddeleri kullanılabilmektedir [10].

Gelişen teknolojiler

Karbonat bazlı sistemler

Karbonat bazlı sistemler çözünebilir karbonatın karbondioksit ile tepkimeye girerek bikarbonat oluşturması prensibine dayanmaktadır. Amin bazlı sistemlere göre en büyük avantajı rejenerasyon için oldukça düşük enerjiye ihtiyaç duyulmasıdır. Austin'deki Teksas Üniversitesi K_2CO_3 bazlı, katalitik piperazine (PZ) ile desteklenen bir sistem geliştirmektedirler. K_2CO_3 /PZ sistemi (5 molar K, 2,5 molar PZ) %30'luk monoetilaminden (MEA) %10-30 daha hızlı absorpsiyon hızına sahiptir. Bu sistemin yararı oksijenin K^+ /PZ çözeltisi içerisinde oksijenin daha az çözünmesidir, ancak piperazin MEA'e (monoetanolamin) göre daha pahalıdır [50].

Sulu amonyak

Amonyak bazlı ıslak temizleme sistemleri, amin bazlı sistemler ile aynı prensibe göre çalışmaktadır. Amonyak ve türevleri karbondioksit ile farklı şekillerde tepkimeye

girebilmektedir. Amonyak bazlı absorpsiyonun amin bazlı sistemlere göre daha fazla karbondioksit tutma kapasitesi potansiyeli, absorpsiyon/rejenerasyon sırasında bozunma olmaması, baca gazı içindeki oksijene karşı toleranslı olması, düşük maliyet ve yüksek basınçta rejenerasyon yapılabilmesi gibi bazı avantajları bulunmaktadır. Ayrıca baca gazı içindeki SO_x ve NO_x ler ile tepkimeye girerek kirliliğe sebep olan gazlardan, satılabilir bir ürün olan gübre elde edilebilmektedir [10].

Bütün bu avantajlarının yanında MEA ile karşılaştırıldığında amonyağın yüksek uçuculuğu nedeniyle bazı sorunlar ortaya çıkmaktadır. Amonyak bileşiklerinin karbondioksit absorpsiyon kapasitesinin artırılabilmesi ve buhar amonyak emisyonlarının düşürülebilmesi için baca gazı sıcaklığının 15-25°C aralığına düşürülmesi gerekmektedir. Ayrıca yüksek sıcaklıklarda rejenerasyon sırasında amonyak kayıpları ortaya çıkmaktadır [50, 51].

Diğer bir amonyak bazlı sistem ise Alstom tarafından geliştirilmekte olan “Soğutulmuş Amonyak Prosesi”dir. Soğutulmuş amonyak bazlı proses testleri, 2007 yılında 5 MW’lık bir enerji üretim tesisi olan “We Energies Pleasant Prairie” tesisinde gerçekleştirilmiştir. Aynı process 2008 yılının ortalarında New Haven’da bulunan Mountaineer tesisinde denenmiş ve 30 MW termal üretim yapan tesiste 100.000 ton/yıl CO_2 tutulması sağlanmıştır [52]. Proses donma sıcaklığına yakın sıcaklıklarda (0-10°C) çalışmaktadır. Baca gazı absorpsiyondan önce soğutulmuş su kullanılarak direk temaslı soğutucular ile soğutulmaktadır. Sistemin, baca gazını soğutma ve baca gazı sıcaklığını 10°C’ ın altında tutmak, gibi bazı teknik zorlukları bulunmaktadır. Hem sulu amonyak bazlı hem de soğutulmuş amonyak bazlı sistemlerin her ikisinde de mevcut zorluklar giderilebilirse amin bazlı sistemlere göre enerji verimi daha da artırılabilir [10].

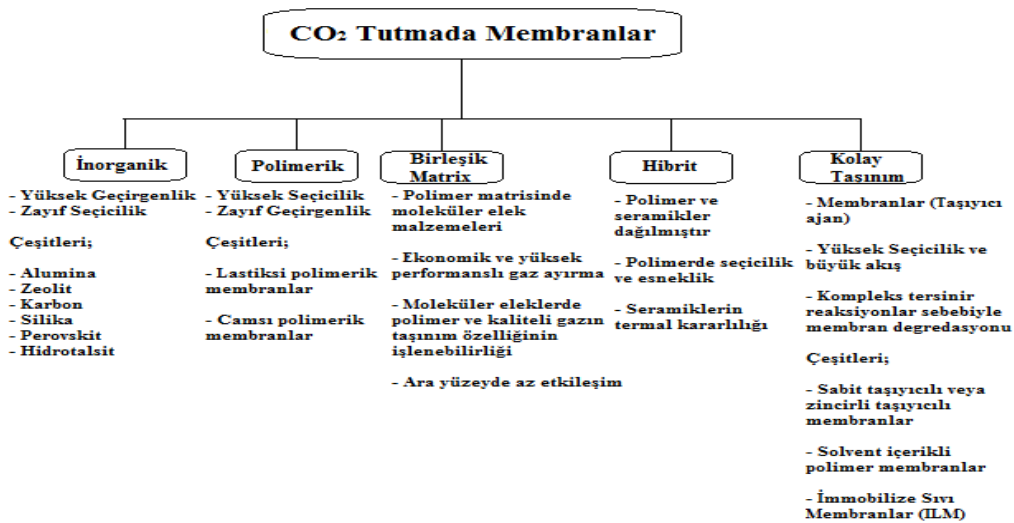
3.1.2 Membranlar

Baca gazından karbondioksit gideriminde membran kullanımında farklı seçenekler bulunmaktadır. Bu kullanımlardan bir tanesinde baca gazı, membran tüp demeti arasından geçirilmektedir. Tüp demetinin çeperinden amin çözeltisi geçirilerek karbondioksitin membrandan geçmesi ve amin içerisinde absorplanması sağlanmaktadır. Membran demetinden geçtikten sonra amin geri döndürülmeden önce rejenere edilmektedir [53].

Geliştirilmekte olan bir diğer membran teknolojisi inorganik membran kullanım teknolojisidir. New Mexico Üniversitesi'nde araştırmacılar CH_4 'ten CO_2 'yi ayırıştırabilen bir silika membran üretmişlerdir. Ayrıca aynı grup baca gazından karbondioksitin ayrılabilmesi için içeriğinde aminin fonksiyonel gruplarını barındıran mikrogözenekli bir silika membran geliştirmektedirler. Membran modifiye edilerek sızan karbondioksit molekülleri ile aminin fonksiyonel membran gözenekleri arasındaki güçlü etkileşimler sayesinde karbondioksitin gözenek duvarı boyunca difüzyonu iyileştirilebilmektedir. Böylece bu yeni membranın saf bir silisli membrana göre karbondioksit seçicilik özelliği daha iyi hale getirilmektedir [10].

New Mexico Madencilik ve Teknoloji Enstitüsü'nde zeolit membranlar üzerine araştırmalar yapılmaktadır. Zeolitler, kristal halinde alüminosilikat maddelerdir ve nano boyutlu gözenekleri ve özel yüzey özellikleri sayesinde baca gazından karbondioksit ayırıştırılması gibi işlemlerde uygun şekilde kullanılabilir. Mevcut çalışmalar yüksek sıcaklıklarda azottan karbondioksit ayırıştırılması uygulamalarına odaklanmıştır. Çalışmalarda hedef işletme sıcaklığı 400°C olan sistemler için membran uygulamalarını kullanabilmektir [54]. Şekil 3.2, karbondioksit tutmada kullanılan membran teknolojisini detaylı olarak göstermektedir.

Membran proseslerinde malzeme geliştirme zorlukları; membran porozite ve kalınlığı, ıslatmama özelliği, hidrofobikliği, non-polar yapısı ve gözenek boyut dağılımıdır. Kritik parametreler ise, baca gazı bileşimi, sıcaklık ve akış hızı, yüksek parametrik hassasiyet, elde edilecek seçicilik ve yüksek kalitede enerjiye ihtiyacıdır [55].



Şekil 3.2 : CO_2 tutmada kullanılan membran teknolojisi [4].

3.1.3 Adsorpsiyon teknolojisi

Bazı katı maddeler, karbondioksit ile tepkimeye girerek kararlı bileşik oluşturabilirler. Ancak katı ile çalışmak sıvı ile çalışmaya göre daha zordur. Bu nedenle ticari anlamda katı sorbentler ile baca gazından karbondioksit giderimi yapan bir sistem uygulama bulunmamaktadır [10].

NETL (The National Energy Technology Laboratory) araştırmacıları amince zengin bir sorbent geliştirmişlerdir. Geliştirilen sorbent kireç/kireç taşı desülfürizasyon sistemi sıcaklıklarına benzer sıcaklıklardaki baca gazı ile hazırlanmıştır [56].

Karbondioksit yakalayıcı sorbentler, çeşitli amin bileşikleri ile yüksek yüzey alanına sahip maddeler kullanılarak hazırlanmıştır. Yüksek yüzey alanına sahip maddelere amin bileşiklerinin yerleşmesi ile karbondioksit ile amin bileşiklerinin etkileşime geçebilmesi için yüksek yüzey alanı sağlamaktadır. Bu avantajının yanında su gideriminin de sağlanması ile birlikte prosesin enerji verimi, MEA sıyırma prosesine göre daha iyi hale getirilmektedir [10].

Research Triangel Enstitüsü'nde (RTI) kuru, ucuz, rejenere edilebilir, karbondioksit ve su ile tepkimeye girip sodyum karbonat (Na_2CO_3) oluşturabilen bir sorbent üzerinde çalışılmıştır. Sorbentin rejenere edilebilmesi için bir sıcaklık salınımı kullanılır ve saf CO_2/Su akışı sağlanır. Su yoğunlaştırıldıktan sonra karbondioksit ticari olarak kullanıma uygun hale gelmektedir. Laboratuvar ve pilot testlerde baca gazından % 90 oranında karbondioksit giderimi sağlanmıştır [57, 58].

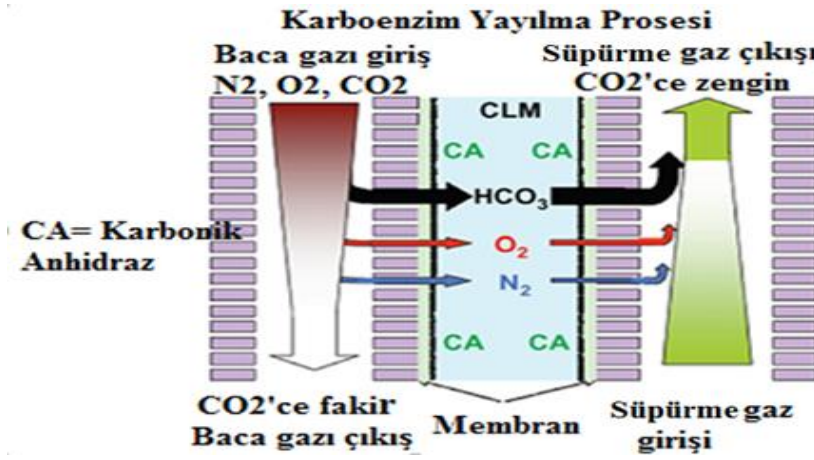
3.1.4 Metal organik yapılar

Metal organik yapılar (MOF), metal iyonlarından yapılmış, organik köprü ligandları ve koordinasyon geometrisi iyi tanımlanmış yeni bir metal hibrid sınıfıdır. Bu yapılar düzenli olarak ölçeklendirilmiş boşlukları olan ve bu boşluklarla karbondioksit adsorplayabilen yapılardır. Depolama kapasiteleri yüksek olup adsorplanmış karbondioksidin geri dönüştürülmesi için gerekli olan ısı miktarı düşüktür. Kimyasal ve yapısal olarak farklı 600'ün üzerinde MOF geliştirilmiştir [57].

3.1.5 Enzim bazlı sistemler

Karbondioksit yakalama teknolojileri arasında biyolojik bazlı sistemler bir diğer geliştirilebilir teknoloji grubudur. Bu sistemler temel olarak yaşayan organizmalar tarafından doğal olarak gelişen reaksiyonlara bağlıdır. Memeli solunum sisteminin

mekanizmasını taklit ederek karbondioksit yakalama ve salgılanmasını sağlayan bir enzim tabanlı sistem, karboenzim tarafından geliştirilmektedir (Şekil 3.3).



Şekil 3.3 : Karboenzim prosesinin şematik gösterimi [10].

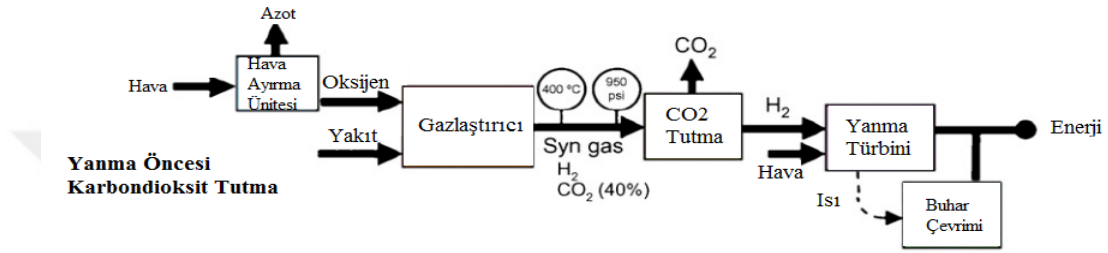
Proseste içerisinde sıvı membran bulunan oyuk bir elyaf içerisinde karbonik anhidraz (CA) kullanılmaktadır. Laboratuvar ölçeğinde yapılan çalışmalar %90 oranında karbondioksit yakalama sağlandığını ve ortam koşullarında rejenerasyon yapılabildiğini göstermiştir. Bu durum MEA sıcaklık salınımı absorpsiyon prosesine göre önemli bir teknik gelişmedir.

Karbondioksitin su içerisindeki çözünürlüğü, sıvı karbondioksitin hidratasyon oranı ile sınırlıdır ve karbondioksit taşıma kapasitesi tamponlama kapasitesi ile sınırlıdır. Çözeltiyeye CA enzimi eklenmesi ile karbonik asit oluşum hızı artmaktadır. CA enzimi saniyede molekül başına 600.000 karbondioksitin hidratasyona uğramasını katalizleyebilmektedir [59]. Bu hızlı devir hızı gerekli olan enzim miktarını da azaltmaktadır. Ayrıca CA'nın laboratuvar ortamında 6 ay ömrü olması dolayısıyla eksilme hızının düşük olması da bir diğer avantajıdır. Bu biyo-taklitçi membran yaklaşımı enerji sektöründe büyük ölçekli karbondioksit yakalama uygulamalarında performans ve maliyeti biraz daha iyileştirebilme potansiyeline sahiptir [60].

3.2 Yanma Öncesi Karbondioksit Tutma

Yanma öncesi tutmada yakıt yakılmadan önce karbondioksit uzaklaştırılmaktadır. Bunun için karbondioksit taşıyan akımın derişimi ve basıncı yükseltilmektedir. Böylece karbondioksit kısmi basıncı da yükselmekte ve karbondioksit tutma ünitesinin ölçütleri dolayısıyla maliyeti düşmektedir. Bu nedenle yüksek oranlarda

karbondioksidi içeren basınçlı gazların elde edildiği yakma yöntemleri geliştirilmesi gerekmektedir. Kullanılan ilk yaklaşımlardan bir tanesi yakıtı gazlaştırarak sentez gazlarına (H_2 ve CO karışımı) dönüştürmek, karışımdaki CO 'i su-gazı dönüşüm reaksiyonu yoluyla H_2 ve CO_2 'ye dönüştürmek ($CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$) ve yüksek derişimdeki karbondioksidi geri kazanmak olmuştur. Elde edilen hidrojen gaz ise entegre gazlaştırma kombine çevrimi (IGCC) sistemlerinde yakılmaktadır [10]. Yanma öncesi karbondioksit tutma sistemini gösteren blok diyagramı Şekil 3.4'de gösterilmiştir.



Şekil 3.4 : Yanma öncesi karbondioksit tutma sistemini gösteren blok diyagramı [1].

3.2.1 Entegre gazlaştırma kombine çevrimi (IGCC)

Yanma öncesi yakalama uygulamalarında IGCC umut verici bir prodestir. Bu konfigürasyon ile kömür ilk olarak syngaz üretmek üzere oksijen ile birlikte gazlaştırılmaktadır. Sentez gazın içeriğinde temel olarak karbondioksit ve hidrojen bulunmaktadır. Sentez gazı eklenmiş buhar dönüştürücüye gönderilmekte ve burada gaz su karışımında reaksiyon sonucu CO , CO_2 ve H_2 'ye dönüşmektedir. CO_2 , H_2 'den ayrılır ve buhar veya hava ayrıştırma ünitesinden gelen azot ile karıştırılarak yakma türbinine gönderilmektedir. Yakma türbininden çıkan sıcak egzoz gazı ısı geri kazanımlı buhar jeneratörüne girmekte ve buradan üretilen buhar ile buhar türbininde ek enerji üretilmektedir. Yüksek basınçlı baca gazındaki yüksek karbondioksit nedeniyle, Rectisol ve Selexol gibi mevcut yakalama prosesleri verimli bir şekilde kullanılabilir [10].

3.2.2 Fiziksel solvent süreci

Fiziksel bir solvent herhangi bir kimyasal reaksiyon olmadan karbondioksidi absorplayabilmektedir. Kullanılan solventin erişilebilecek yükleme oranı gaz akışı içindeki karbondioksidin kısmi basıncına ve sıcaklığına bağlıdır. Yüksek kısmi basınçlar ve düşük sıcaklıklar çok daha uygun olmaktadır. Fiziksel solventlerin

kapasitesi genellikle karbondioksit ile orantılıdır. Yapılan Ar-Ge çalışmaları, karbondioksitin yüksek basınç altında rejenerasyon şartlarının geliştirilmesi, H₂ kayıplarının azaltılması ve yüksek sıcaklıkta daha fazla karbondioksit yükleme kapasitesine sahip bir solventin geliştirilmesi çalışmaları üzerine devam etmektedir. Selexol ve Rectisol gibi fiziksel solventleri kullanan ticari asit gaz giderim prosesleri bazı özelliklere sahiptir ancak ısı transferi için yoğun enerjiye gereksinim duymaktadırlar [61].

Bir diğer fiziksel çözelti olan propilen karbonat, ticari olarak kullanılmaktadır. Karbondioksit ile bu çözelti arasındaki zayıf bağlar toplam basıncın düşürülerek karbondioksitin bir sıyırıcıda bu çözeltiden ayrılmasını sağlamaktadır. Ayrıca yüksek verimli gaz-sıvı kontaktörlerine ve rejenerasyon için düşük enerjiye ihtiyaç duyulmaktadır [62].

3.2.3 Membranlar

Polimer bazlı membranlar, basınç salınımlı absorpsiyon gibi prosesler ile karşılaştırıldığında daha az enerji yoğun, proses içerisinde faz değişimine ihtiyaç duymayan ve genellikle işletme bakımına çok fazla ihtiyaç duymayan proseslerdir [63, 64].

Los Alamos Ulusal Laboratuvarı'nda (LANL) geliştirilmekte olan bir polibenzimidazol membran, 400 °C sıcaklığa kadar uzun süreli hidrotermal stabilite, sülfür toleransı ve 400 gün boyunca 250 °C sıcaklıkta endüstriyel kömürden üretilmiş singaz ile işletilirken yüksek dayanıklılık göstermiştir. Endüstriyel singaz koşullarında çalıştırılırken membran kalınlığı 3 µm' nin altına düşmüştür [64].

3.3 Oksi-Yanma Sistemleri için Karbondioksit Tutma

Oksijence zengin ortamda yakma sürecinde oluşan baca gazlarındaki karbondioksit derişimi klasik yakma sistemlerine kıyasla daha yüksektir. Bu da baca gazlarındaki karbondioksitin tutulması ve depolanması çalışmalarında ilk adımı oluşturmaktadır. Amaç, karbondioksit açısından zengin baca gazı elde etmektir. Yakıtların oksijence zengin ortamda yakılması (oxy-fuel combustion), karbondioksit emisyonlarının azaltılmasında gelecek vaad eden yeni bir teknoloji olarak ortaya çıkmaktadır. Bu teknoloji, normal hava yerine oksijence zengin hava, ya da saf oksijen ile yakma yaparak baca gazındaki karbondioksit konsantrasyonunun artırılması esasına

dayanmaktadır. Bu yolla, hava içinde bolca bulunan azot (hacimce %79) büyük ölçekte bertaraf edilmekte ve yakıt azotun çok az olduğu bir atmosferde yakılmaktadır. Karbondioksit oranının yüksek, azot oranının düşük olduğu bir baca gazının elde edilmesi, karbondioksit tutma teknolojisinde enerji ve yatırım maliyetlerinin önemli ölçüde düşmesini sağlamaktadır. Karbondioksit tutma teknolojisinin verim ve işletme maliyetleri, kullanılan gaz içerisindeki karbondioksit derişimi ile doğrudan ilişkilidir. Bu nedenle, yanma gazları içindeki karbondioksit derişiminin artırılması gerekmektedir. Oksi yanma prosesinde, karbondioksit açısından zengin bir gaz karışımı elde edildiğinden karbondioksit derişiminin artırılması için ayrıca bir enerji tüketimine gerek kalmamaktadır [2, 61].

3.3.1 Kriyojenik karbondioksit ayırma teknolojisi

Kriyojenik, düşük sıcaklıklar ile ilgilenen bir tekniktir. Etimolojik olarak bakıldığında Yunanca “kryos”(donma) ve “genic” (üretim) kelimelerinden türemiştir. Hollanda’da University of Leiden’de Prof. Kamerlingh Onnes ilk olarak 1894’te bu terimi oksijen, azot, hidrojen ve helyum gazlarının sıvılaştırılması için kullanmıştır [65].

Kriyojenik karbondioksit ayırma teknolojisi, düşük sıcaklıkta karbondioksitin gaz karışımlarından yoğunlaştırma ve damıtma yoluyla ayrılması ilkesine dayanmaktadır. Düşük sıcaklıkta damıtma ile ayırma prosesi ticari olarak uygulanmakta olup yüksek oranda karbondioksit içeren (>%90) baca gazından karbondioksitin sıvılaştırılması ve saflaştırılması için kullanılmaktadır. Prosesin temelinde, karbondioksit içeren baca gazı $-73,3^{\circ}\text{C}$ ’nin altındaki sıcaklıklara soğutularak karbondioksitin katılaştırılıp/sıvılaştırılması ile ayrılması yer almaktadır [66].

Baca gazında bulunan karbondioksitin katı olarak tutulabilmesi için, öncelikle desüblimleşme sıcaklığına kadar soğutulması gerekmektedir (-100°C - -135°C). Daha sonra katı halde elde edilen karbondioksit diğer hafif gazlardan ayrılmakta ve 100-200 atm basıncına kadar sıkıştırılmaktadır. Böylece tutulan karbondioksitin oranı %90-95’ler seviyesine ulaşabilmektedir [67].

Proses, baca gazındaki karbondioksitin faz değıştirmesi için gerekli olan gazların sıkıştırılması ve soğutulmasını içermektedir. Operasyon koşullarına göre karbondioksit katı veya sıvı halde tutulabilmektedir. Uygun koşullarda karbondioksit $-56,6^{\circ}\text{C}$ ve 7,4 atm’de yoğunlaşmaktadır [68, 69]. Karbondioksit besleme karışımında bulunan su buharı tıkanma problemine neden olabilmektedir [70].

Kriyojenik olarak karbondioksitin ayrılmasına ek olarak yüksek basınçta soğutma yöntemi de baca gazından karbondioksidi yoğunlaştırabilmektedir. Bu yöntem, kriyojenik metottan daha yüksek basınç ve sıcaklık değerlerini içermektedir. Baca gazı yoğunlaştıruculara gönderilerek suyun yoğunlaştırılması sağlanmaktadır. Daha sonra baca gazı kompresörle basınçlandırılmakta ve tekrar soğutma ünitesine girmektedir. Bu bölümde baca gazı ikiye ayrılmakta; ilk akım aşağı soğutucuya geçerken diğeri çıkış akımına ısı vermek için ısı değiştiriciden geçmektedir. İki akım da ayırma ünitesine girmeden soğutulmakta ve ayırma ünitesinde karbondioksit ayrılmaktadır (sıvı ya da katı olarak) [69].

Kriyojenik karbondioksit ayırma prosesinin en önemli avantajlarından biri, karbondioksitin saf olarak sıvı formda elde edilmesi ve dolayısıyla sıvı formdaki karbondioksitin taşınma işleminin kolaylığıdır. Kriyojenik karbondioksit ayırmanın en önemli dezavantajı ise özellikle seyreltik akımlardan karbondioksidi ayırmak için gerekli olan enerjinin fazla olmasıdır [66].

Kriyojenik ayırma teknolojisinin diğeri avantajı ise, kimyasal herhangi bir absorbentin kullanılmaması ve prosesin çok yüksek basınçlar gerektirmemesidir. Ancak soğutma ünitelerine giden akımındaki su içeriğinin herhangi bir tıkanmaya karşı veya sistem çalışır haldeyken ani basınç düşüşlerinin yaşanmaması için su buharının minimize edilmesi gerekmektedir. Bu yüzden maliyetli olmalarına karşın su giderme üniteleri, baca gazındaki suyun bertarafı için ihtiyaçtır [71].

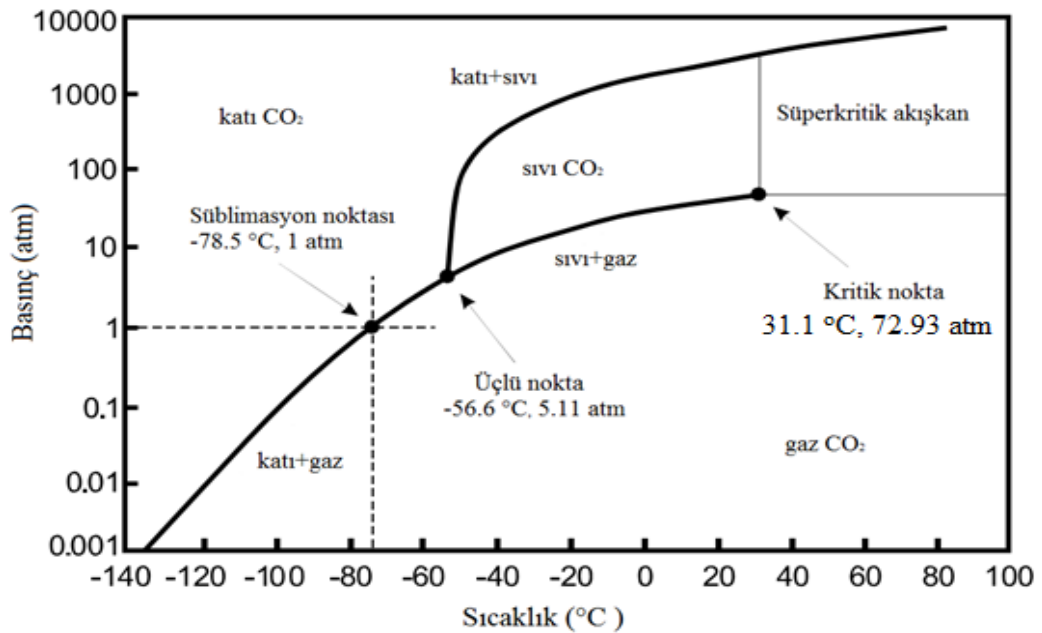
Karbondioksitin kriyojenik olarak saflaştırılmasında en önemli hususlardan biri karbondioksitce zengin akımın gerekli şartlara uygun şekilde saflaştırılması, taşınması ve depolanması için gerekli olan basınca sıkıştırılmasıdır. Bu yüzden saflaştırma ünitesinin dizaynı baca gazı bileşimine ve karbondioksit ürün spesifikasyonlarına bağlıdır.

European Comission (EU Comission, 2008) tarafından yayınlanan karbondioksitin coğrafik olarak depolanabilmesi ile ilgili yönetmelikte karbon tutma ve saflaştırma proseslerinde ayrılan karbondioksitin saflığının %95'den düşük olamayacağı belirtilmiştir ve günümüzde bu oran %99,9'u bulmaktadır. Ancak baca gazında karbondioksit ile birlikte bulunan bazı safsızlıklar sebebiyle, karbondioksit spesifikasyonlarının karşılanabilmesi için kısmi yoğunlaşma ve/veya azalan geri

kazanımla sonuçlanan sıkıştırma işleminde enerjiyi geri kazanabilmek adına akış hacminin azaltılması gerekmektedir.

Yüksek miktarlarında verimli bir şekilde taşınımın sağlanabilmesi için karbondioksitin yoğunluğu fazla olan bir forma dönüştürülmek istenmektedir. Bu form, katı, sıvı veya süperkritik fazdır. Karbondioksitce zengin baca gazı azeotropik olmayan bir karışım olduğundan, saflaştırma flaş ve distilasyon gibi faz ayırma tekniklerine göre gerçekleştirilmektedir [72].

Şekil 3.5, karbondioksitin üç fazlı diyagramını göstermektedir. Tutma prosesini hazırlamak için karbondioksitin sıcaklık ve basınç değerleri değiştirilmektedir. Bir gaz karışımındaki karbondioksitin basıncı iki faktörden etkilenmektedir: Birincisi, karbondioksit konsantrasyonu, diğeri ise toplam gaz karışımının basıncıdır. Baca gazındaki karbondioksitin yüzdesine bakılarak elde edilen kısmi basınçla belirli sıcaklıkta hangi fazda olduğu belirlenmektedir. Karbondioksitin kritik noktası 31,1°C ve 72,93 atm'dir. Bu değerlerin üzerinde saf karbondioksit süperkritik hale geçmektedir. Süperkritik akışkan gaz gibi bulunduğu yeri doldurmaktadır ancak yoğunluğu süperkritik akışkanın yoğunluğuna sahiptir. Süperkritik akışkan sıvıdan daha kolay yayılmaktadır. Atmosferik basınçta karbondioksit sıvı olamaz ancak 5,11 barın üzerinde -56 °C, ve 31°C arasında sıvı hale geçmektedir. Karbondioksit basıncındaki artış sıvılaşma sıcaklığını artırmaktadır. Bu da, soğutma için harcanan enerjiyi azaltır ve ekipmanların donmasını önlemektedir [73].



Şekil 3.5 : Karbondioksit Sıcaklık – Basınç faz diyagramı [74].

Berstad ve diğ. (2013), sıkıştırma ve saflaştırma prosesi için bir çok seçeneğin olduğunu belirtmiştir. Farklı ayırıcı çeşitleri (yerçekimsel ayırma, rotasyonel ayırma, distilasyon, seri ayırıcılar) ve soğutma çevrimleri (karbondioksitli açık, yarı-kapalı otomatik soğutma ve karbondioksit, hidrokarbon veya amonyaklı kapalı döngü ek soğutma çevrimleri) bulunmaktadır. Çalışmalarında baca gazında artan karbondioksit konsantrasyonunun ayrılma verimini pozitif yönde etkilediği sonucuna ulaşmışlardır. Çizelge 3.1’de düşük sıcaklıkta baca gazından karbondioksit ayırma ile ilgili yapılmış çalışmaların listesi görülmektedir. Sonuç olarak, karbondioksit saflığının %95’ten fazla ve geri kazanım oranının da %70 ile 90 oranlarında olması isteniyorsa, baca gazındaki karbondioksit konsantrasyonunun en az %40 olması gerekmektedir [75].

Çizelge 3.1 : Düşük sıcaklıkta baca gazından karbondioksit ayırma ile ilgili yapılmış çalışmalar [75].

Çalışma	Kompresör ve genişletirici verimi (%)	Prosesteki en düşük sıcaklık değeri (°C)	Simülasyon aracı
Amann ve diğ. (2009)	87 (isentropic)	-50	Aspen Plus
	87 (isentropic)		SRK
Aspelund ve Jordal (2007)	82 (isentropic)	-55	PRO/II
			SRK
Benthum ve diğ. (2010, 2012)	80 (isentropik)	-55	MATLAB
	80 (isentropik)		PengeRobinson
Berstad ve diğ. (2011c)	82 (isentropik)	-56	HYSYS
	85 (isentropik)		SRK
Castillo (2011)	-	-50	Aspen Plus
Chiesa ve diğ. (2011)	85 (isentropik)	-56	Aspen Plus
			PengeRobinson
Pipitone ve Bolland (2009)	85 (isentropik)	<-54	PRO/II
			SRK
Posch ve Haider (2012)	80 (isentropik)	-55,5	Aspen Plus
			PengeRobinson
Ritter ve diğ. (2009)	-	-	-
White ve diğ. (2011)	-	-55	-
Wilkinson ve diğ. (2003)	-	-55,8	-

Xu ve diğ. (2012), karbondioksitin kriyojenik şartlarda sıvılaştırma ve ayrılmasına yeni bir sistem önermişlerdir. Bu sistemde, gaz karışımının toplam basıncı ve karbondioksit sıvılaştırma sıcaklığındaki artış iki-aşamalı bir kompresör tarafından gerçekleştirilmektedir. Gaz karışımının bileşimi %80 CO₂, %20 H₂ şeklindedir. %99 saflıkta dönüşüm oranı %90 olacak şekilde bir ayırma için toplam enerji tüketiminin

sadece 0,395 MJ/kg CO₂ olacağı tespit edilmiştir. Önerilen diğer analizlerde de karbondioksitin kriyojenik olarak sıvılaştırılması ve ayrılmasına dayanan sistemde, yüksek karbondioksit konsantrasyonunda gaz karışımlarından karbondioksitin sıvı olarak ayrılmasının daha uygun olduğu ve bu karışımın yüksek başlangıç basınçlarında daha iyi performans göstereceği öngörülmektedir. Kriyojenik karbondioksit sıvılaştırma ve ayırma sisteminin yürüyüş basamakları Şekil 3.6'da gösterilmektedir. Sistem, benzer yapı ve fonksiyonlara sahip iki kademedен oluşmaktadır. Her kademe, tek bir kompresör, iki ısı değıştirici, bir ayırıcı ve bir sıvı pompası içermektedir.

Şekil 3.6'da gösterilen noktalara karşılık gelen ana akımların basınç, sıcaklık, kütleel debi ve mol fraksiyonları Çizelge 3.2'de listelenmiştir. Çizelgede gösterildiğı üzere, gaz karışımının ilk basıncı (S1) 5 bardır. Gaz karışımının bu basıncın altına soğutulması durumunda, karbondioksidi katı olarak alabilmek için sıcaklığının -80°C'den düşük olması gerekmektedir. Baca gazı kompresörde 21 bara (C1) sıkıştırıldığında, CO₂'nin %62,7'si (S5) (kademe 1 geri kazanım oranı) H1 ve H2'yi geçtikten sonra -36,0°C'de sıvı olarak elde edilmektedir. Ancak, soğutmalarda katı karbondioksit oluşumuna ve aşırı enerji tüketimine dikkat edilmesi gerekmektedir. 1. ayırıcıda (Sep1) sıvı karbondioksitin ayrılmasından sonra, karışımındaki karbondioksit konsantrasyonu (S4) %60,06'ya düşmektedir.

Aynı şekilde ikinci basamakta gaz karışımı (S4), karbondioksitin kısmi basıncını yüksek bir değere (S7) getirmek için kompresörde (C2) 50 bara sıkıştırılmaktadır. Daha sonra karışım, H3 ve H4 ile soğutulup, 2. ayırıcıda ayrıldıktan sonra -36°C'ye soğutulmaktadır. Böylece, CO₂'nin % 27,4'si (Kademe 1 geri kazanım oranı) gaz karışımından (S9) sıvı olarak ayrılmaktadır.

Soğutma işlemleri gerçekleştikten sonra, sıvı karbondioksitin iki farklı akımı (S6 ve S10) karışıp (S15) ve sistemden ayrılmaktadır. Ayrılan sıvı CO₂ (S15) toplam miktarı, orijinal gaz karışımındaki (S1) CO₂'nin yaklaşık % 90'ı olarak hesaplanmış, sıvı olarak ayrılan CO₂'nin (S20) saflığı % 99,33'a ulaşmıştır.

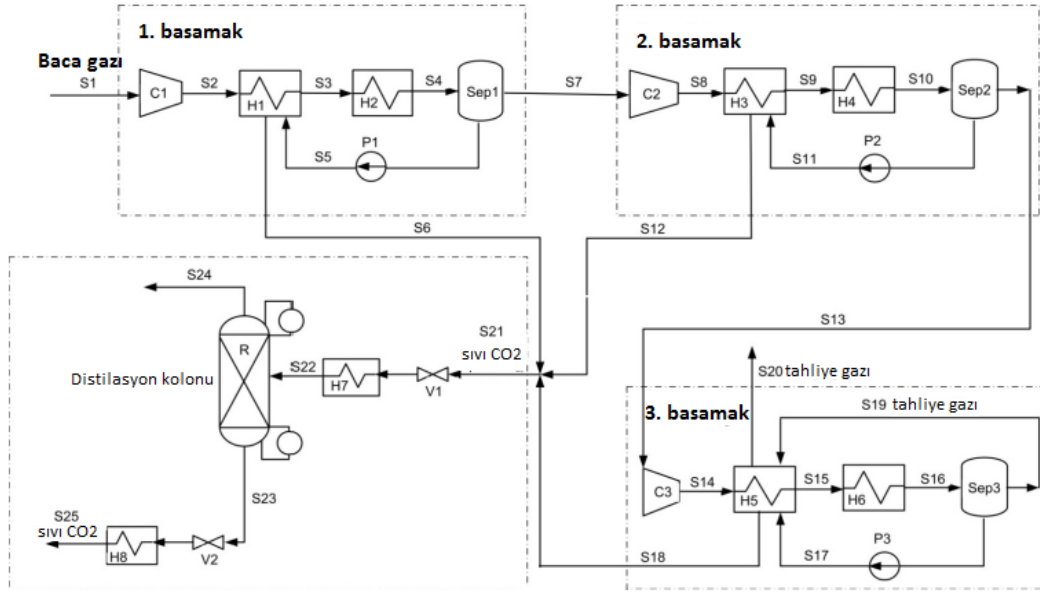
sisteme eklenmesiyle tesisin net elektrik enerjisindeki azalmayı temsil etmektedir. CO₂ geri kazanım oranı %90 ve CO₂ geri kazanım ünitesinde enerji kaybı 0,395 MJ/kgCO₂ iken, MEA absorpsiyon geri kazanım prosesinde 1,30 MJ/kgCO ve Selexol absorpsiyon geri kazanım prosesinde 0,53MJ/kgCO₂'dir.

Çizelge 3.3 : CO₂ kriyojenik sıvılaştırma ve ayırma sisteminin performansı [73].

	Değer
Sisteme beslenen CO ₂ 'nin kütle akışı (kg/s)	98,87
Tutulan CO ₂ 'nin kütle akışı (kg/s)	89,1
CO ₂ geri kazanımı (%)	90,0
Sıkıştırmadaki enerji kaybı (MW)	16,90
Genleşme ile kazanılan güç (MW)	1,57
Soğutma kapasitesi (MW)	27,04
Soğutma sıcaklığı (°C)	-32-38
Soğutmadaki enerji kaybı (MW)	19,85
Toplam enerji kaybı (MW)	35,81
CO ₂ geri dönüşüm ünitesi için enerji kaybı (MJ/kgCO ₂)	0,395

Sıvı olarak ayrılan karbondioksitin kütle akışı Çizelge 3.3'de gösterildiği gibi 89,1 kg/s, toplam enerji kaybı 35,81 MW iken prosesin toplam sıkıştırmadaki kaybı 16,90 MW'dir (C1 için 13,30, C2 için 3,08). Birinci kompresörün (C1) tüketimi ve sıkıştırma işi ikinci kompresörden (C2) çok daha fazladır. Bunun nedeni, gaz karışımındaki düşük basınçlardır. Bu yaklaşımla, nispeten yüksek soğutma sıcaklığının (-30 ila -36°C) avantajları kullanılabilir. Buhar sıkıştırma çevriminin (COP) ortalama performans katsayısı 1,36'dır. Soğutma kapasitesi ihtiyacı yaklaşık 27,04 MW iken, soğutmadaki sıkıştırma işi 19,85 MW'dir [73].

Gaz karışımı genellikle karbondioksitten ve kaynama noktaları genellikle çok düşük olan diğer gazlardan oluşmaktadır. Bu gazlar H₂, N₂, O₂, Ar ve CH₄'tür. Gaz karışımında bulunan safsızlıklar karbondioksitin faz değişim sıcaklığını değiştirerek -80 °C'ye kadar düşmesine neden olmaktadır. Bu da, soğutma işi için harcanan enerjinin artmasına ve karbondioksitin sistem içinde donmasıyla sonuçlanmaktadır. Xu ve diğ. (2014), çalışmalarında CO₂-N₂-O₂-Ar karışımının analizini yapmışlardır. Karbondioksit ayırma prosesinin şeması ve prosese ait akımların özellikleri Şekil 3.7 ve Çizelge 3.4'de verilmiştir.



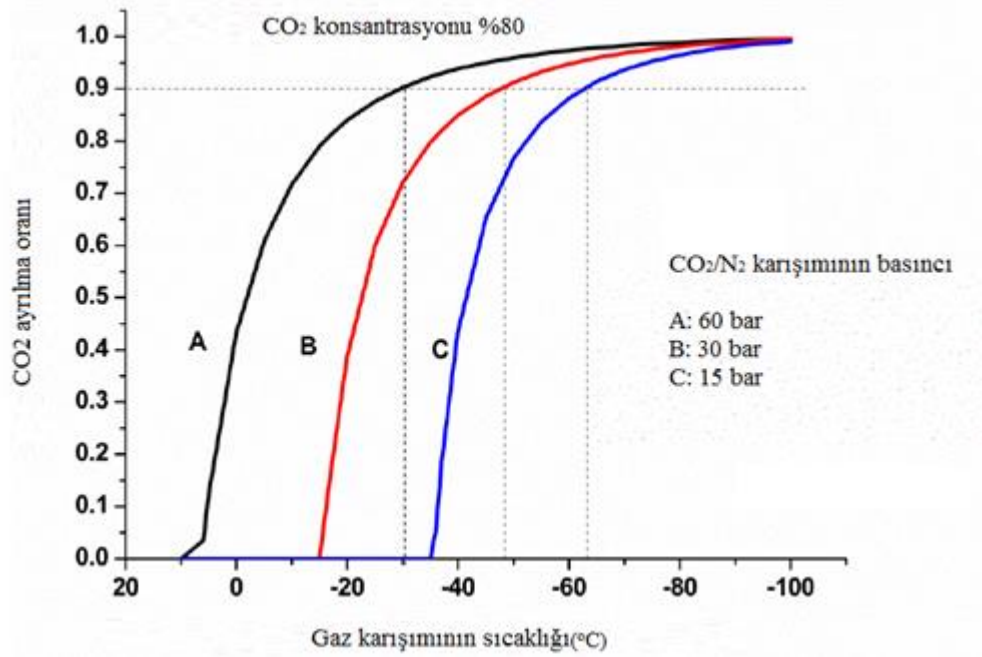
Şekil 3.7 : CO₂'nin kriyojenik sıvılaştırma ve ayırma prosesi [76].

Çizelge 3.4 : CO₂ kriyojenik sıvılaştırma ve ayırma sisteminin parametreleri [76].

Akım	Sıcaklık (°C)	Basınç (bar)	Kütlesel debi (kg/s)	Mol fraksiyonu (%)			
				CO ₂	N ₂	O ₂	Ar
S1	30	5	100	80	10	5	5
S2	30	21	100	80	10	5	5
S3	-26,5	21	100	80	10	5	5
S4	-35	21	100	80	10	5	5
S5	-29,7	80	62,93	98,5	0,4	0,5	0,6
S6	8,3	80	62,93	98	0,6	0,7	0,7
S7	-40	21	37,07	53,2	23,9	11,4	11,5
S8	10,4	38	37,07	53,2	23,9	11,4	11,5
S9	-25	38	37,07	53,2	23,9	11,4	11,5
S10	-40	38	37,07	53,2	23,9	11,4	11,5
S11	-31	80	13,35	93,8	2,1	2,1	2
S12	3,4	80	13,35	93,8	2,1	2,1	2
S13	-40	38	23,74	34,2	34,1	15,8	15,9
S14	0,7	60	23,74	34,2	34,1	15,8	15,9
S15	-31	60	23,74	34,2	34,1	15,8	15,9
S16	-35	60	23,74	34,2	34,1	15,8	15,9
S17	-36,1	80	3,53	88	4,3	3,9	3,8
S18	-3,3	80	3,53	88	4,3	3,9	3,8
S19	-40	60	20,19	26,5	38,4	17,5	17,6
S20	-3,3	60	20,19	26,5	38,4	17,5	17,6
S21	7,3	80	79,81	96,9	1,1	1,1	1
S22	30	80	79,81	96,9	1,1	1,1	1
S23	22,5	60	76,18	99,9	9 ppm	48 ppm	27 ppm
S24	-10,8	60	3,62	40,5	20,1	20	19,3

Bu çalışmada 3 kademe sıkıştırma ve soğutma ile sıcaklık -40 °C, basınç ise 80 bara getirilmiştir. İlk kademe karbondioksitin %71'i distilasyon kolonu kullanılarak

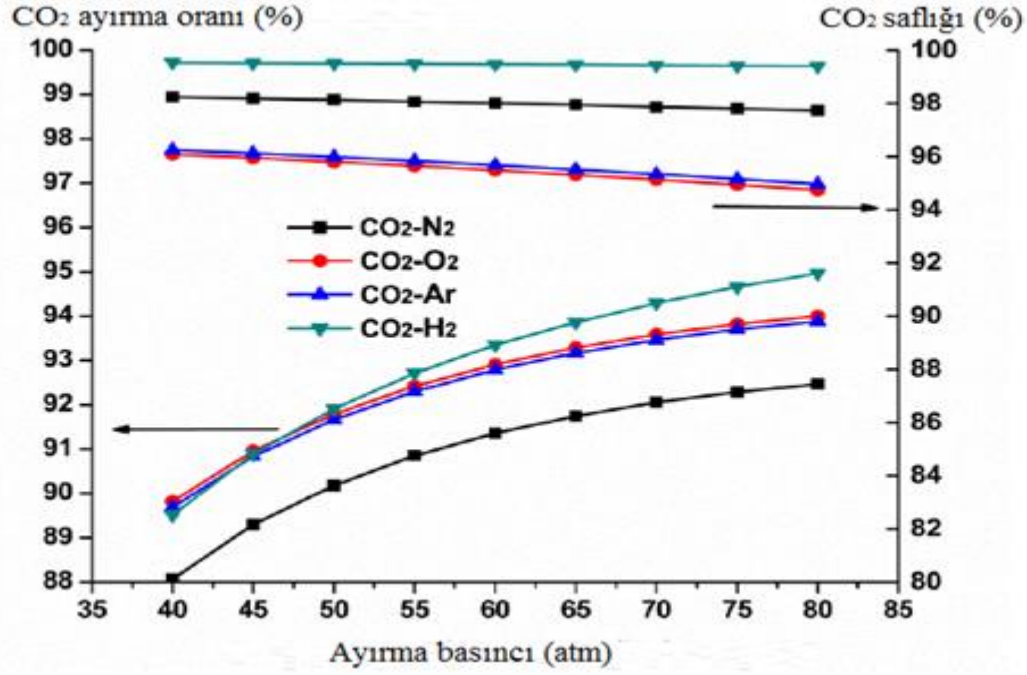
sıvılaştırılmıştır. Burada sıvılaştırılıp ayrılan karbondioksitin yüzdesi yeterli bulunmadığından sisteme ikinci ve üçüncü kademeler eklenmiştir. İkinci kademede karbondioksitin %54'ü ayrılmıştır. Çalışma sonunda elde edilen ayrılma verimi %90,04'e, karbondioksit saflığı ise %99,9'a ulaşmıştır. Şekil 3.8, %80'lik CO₂ konsantrasyonunda farklı basınç değerlerinde CO₂-N₂ karışımının sıcaklığı ve karbondioksit ayrılması arasındaki ilişkiyi göstermektedir.



Şekil 3.8 : Farklı basınç değerlerinde CO₂-N₂ karışımının sıcaklığı ve karbondioksit ayrılması arasındaki ilişki [76].

Basıncın artışıyla karbondioksitin ayrılma oranı da artmaktadır. 15, 30, 60 bar basınçlarında gaz karışımından %90 oranında karbondioksidi ayırabilmek için sıcaklıkların sırasıyla, -63°C, -48 °C ve -30 °C'ye düşürülmeleri gerekmektedir. Bu yüzden başlangıç basıncı kriyojenik ayırma metodunun geliştirilmesi adına çok önemlidir. Gaz karışımının kriyojenik karbondioksit saflaştırma birimine girmesinden sonra, karışımdaki karbondioksit konsantrasyonu karbondioksitin yoğunlaşmasıyla azalmaktadır. Gaz karışımının toplam basıncı artırılırsa, karbondioksitin kısmi basıncında artış görülmektedir.

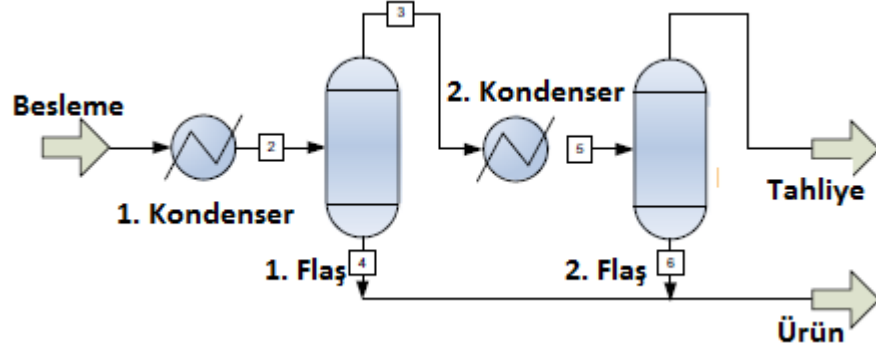
Genellikle sıvı karbondioksitte yüksek basınçlarda bir kısım safsızlık çözünmektedir. Daha yüksek basınçlar, daha büyük safsızlıklara neden olmaktadır. Şekil 3.9, CO₂'nin %80'lik başlangıç konsantrasyonunda, 4 farklı safsızlık bileşiminde farklı ayırma basınçlarında karbondioksit saflığı ve ayırma oranının değişimini göstermektedir.



Şekil 3.9 : CO₂'nin %80'lik başlangıç konsantrasyonunda, 4 farklı safsızlık bileşiminde ve farklı ayırma basınçlarında karbondioksit saflığı ve ayırma oranının değişimi [76].

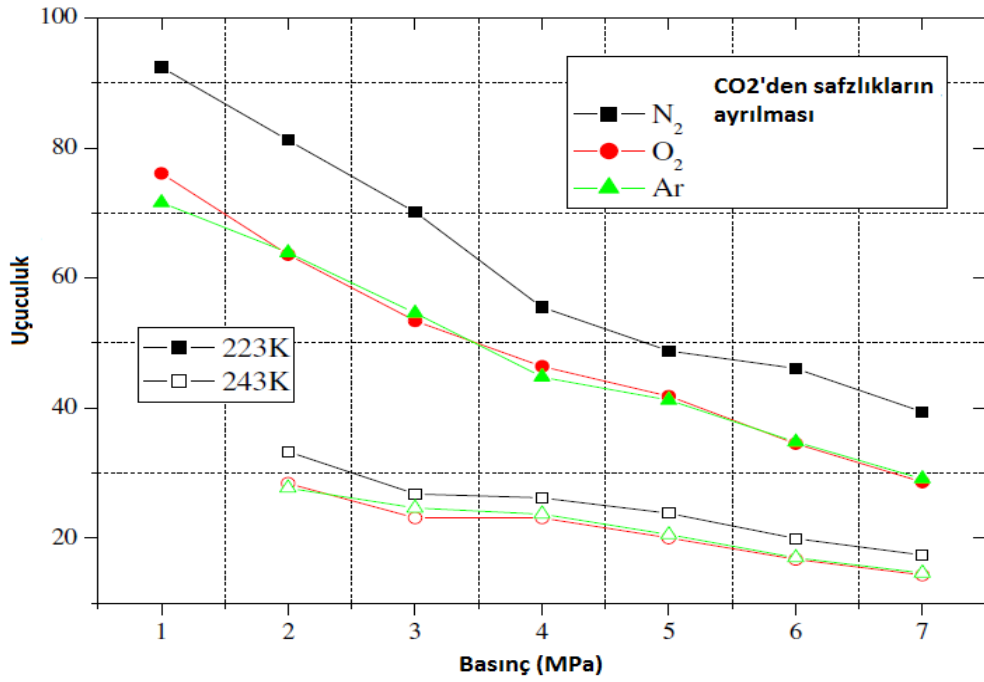
Ayırma basıncının artışı karbondioksitin ayrılma oranını artırmaktadır. %80'lik CO₂ başlangıç konsantrasyonunda ve 60 bar ayırma basıncında CO₂-H₂ karışımındaki CO₂'nin saflığı %99,47, CO₂-N₂ karışımında %98,01, CO₂-O₂ karışımında %95,5, CO₂-Ar karışımı için %95,69'dur. Bunun sebebi farklı safsızlıkların, karbondioksit karışımının çiylenme, kabarcıklanma noktası, ısı kapasitesi, entalpi ve entropi gibi termodinamik özelliklerini etkileyen fiziksel özelliklerinin farklılık göstermesindendir. Bu durum, ayırma prosesinin çalışma koşullarının ve ayırma performansını etkiler ve üründeki karbondioksitin farklı saflıklarda olmasına neden olmaktadır [76].

Li ve diğ. (2009), karbondioksitin baca gazından ayrılması üzerine safsızlıkların etkisini araştırdıkları çalışmalarında iki kademeli flaş sistemini kullanmışlardır. Prosesinin akış diyagramı Şekil 3.10'da verilmiştir. Karbondioksitin baca gazındaki konsantrasyonu %76, oksijenin %3, azotun ise %15 olarak seçilmiştir.

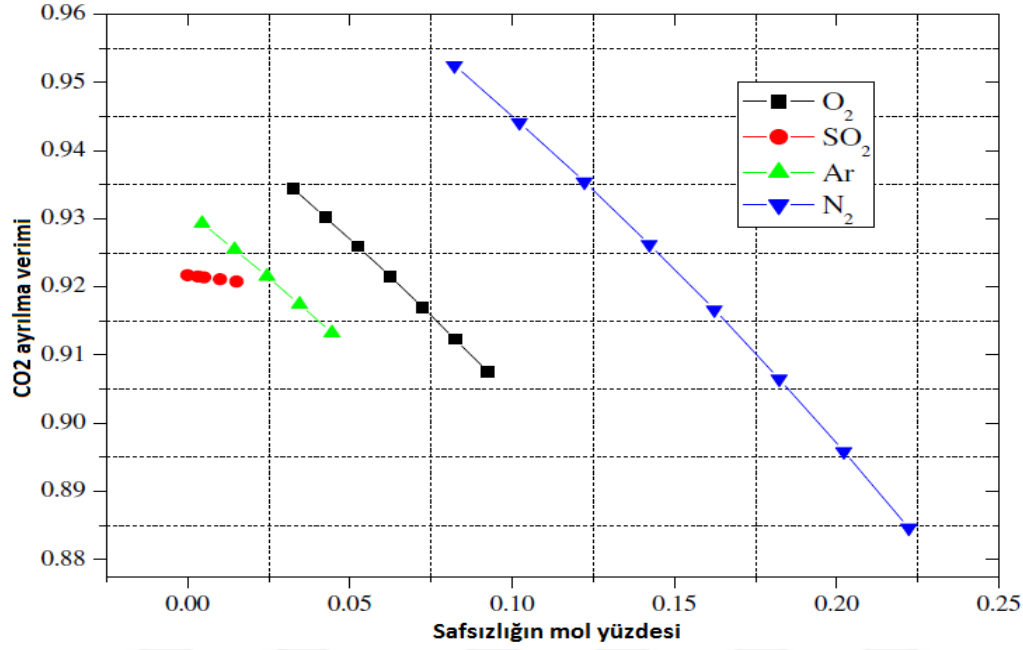


Şekil 3.10 : İki kademeli prosesin akış diyagramı [77].

Şekil 3.11’de farklı basınç değerlerinde farklı safsızlıkların uçuculukları 2 farklı sıcaklıkta kıyaslanmıştır. Safsızlıklar N_2 , O_2 ve Ar gazları olarak belirlenmiştir. Şekil 3.12’de ise safsızlıkların farklı mol yüzdelinde karbondioksidin ayrılma verimleri verilmiştir.



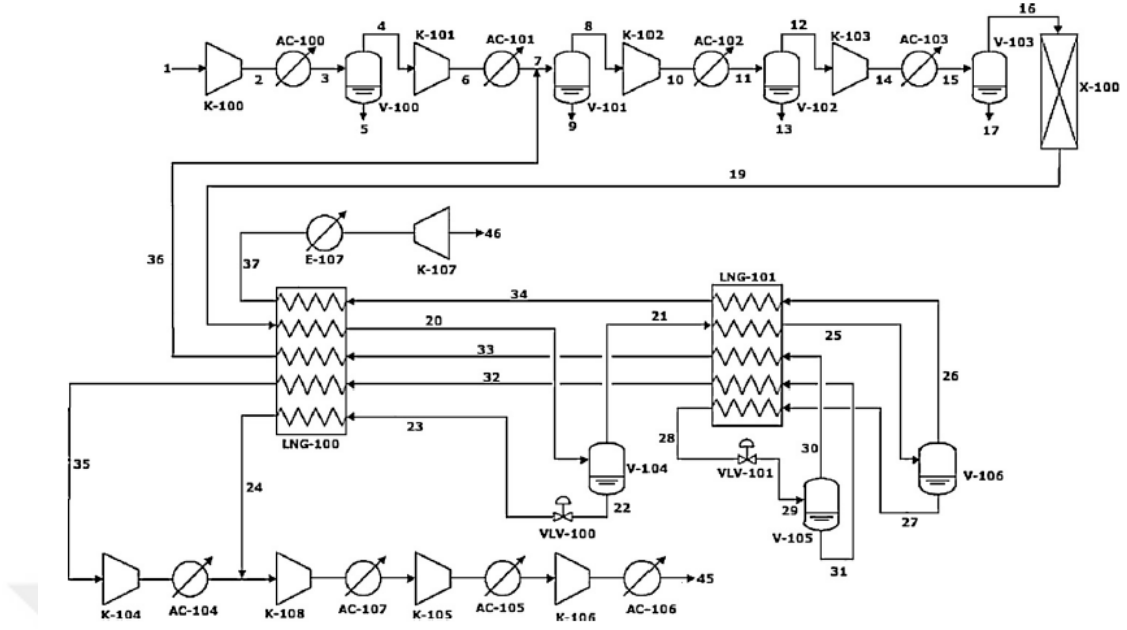
Şekil 3.11 : Farklı basınç değerlerinde farklı safsızlıkların uçuculukları [77].



Şekil 3.12 : Safsızlıkların farklı mol yüzdesinde CO₂'nin ayrılma verimleri [77].

Tüm basınç değerlerinde azotun uçuculuğunun oksijenden fazla olduğu görülmektedir. Azotun %10'luk mol fraksiyonunda karbondioksitin baca gazından ayrılma verimi %95'den fazla iken, oksijende bu verim %91'den azdır [77].

Besong ve diğ. (2013), yaptıkları çalışmalarında ASPEN HYSYS modelleme ve simülasyonunu kullanarak oksi yanma sonucu oluşan baca gazından yüksek basınç ve saflıkta karbondioksit elde edebilmek için düşük sıcaklıkta gerçekleşen bir proses tasarlamışlardır. Proses, sıkıştırma ünitesiyle birlikte çalışan flaş üniteleri kullanılarak yapılan faz ayırma işlemine dayanmaktadır. Proses ilk olarak tek kademeli flaş sistemi olarak tasarlanmış ve bu çalışmada karbondioksit saflığı %94,8 ile elde edilmiştir. Daha sonra bu çalışma, daha yüksek karbondioksit saflığı elde edebilmek adına, üç kademeli flaş sistemiyle yapılmıştır. Üç kademeli flaş sisteminin akış şeması Şekil 3.13'de verilmiştir. Baca gazında başlangıçta bulunan karbondioksitin konsantrasyonu ise %69,58 olarak belirlenmiştir.



Şekil 3.13 : Üç kademeli flaş sisteminin proses akış şeması [72].

Gerekli olan soğutma proses akımlarından sağlanarak çok iyi oranda geri kazanım elde edilmiştir ve bu proseste enerji tüketimi çok düşüktür. Sistemde en düşük sıcaklık -55°C, en yüksek basınç ise 30 bar olarak belirlenmiştir. Proses sonunda alınacak olan karbondioksitin yoğun bir fazda olması istendiğinden basınç ve sıcaklığı sırasıyla 150 bar ve 30 °C'ye ayarlanmıştır. Karbondioksitin %93,3'ünün sıvılaştırılıp sistemden ayrıldığı ve %98,2 saflıkta bir karbondioksit saflığı elde edildiği tespit edilmiştir [72].

Posch ve Heider (2012), ayrılmış karbondioksit başına sıkıştırma ve soğutma işinin minimize edilebilmesi için, karbondioksit içeriğinin en az %95 olması gerektiğini belirtmektedir. Suyun, korozyona ve hidrat oluşumuna sebep olduğundan, su içeriğinin 500 ppm'i geçmemesi, argon, hidrojen ve azot gibi yoğunlaşmayan gazların içeriklerinin %5'den fazla olmaması, H₂'nin çok yüksek sıkıştırma yükü getirdiğinden karbondioksit akımında kesinlikle minimize edilmesi ve NO_x ve SO_x içeriklerinin de 100 ppm'in altında tutulması gerektiğini tespit etmişlerdir.

Tutma prosesi karbondioksitin yüksek konsantrasyonlarında uygulandığında etkili olmaktadır. Bu çalışma sonucunda %98 saflıkta, %93'ün üzerinde geri kazanım oranıyla ve tonCO₂ başına 165 kWh enerji tüketilerek karbondioksit tutulmuştur. Daha düşük karbondioksit konsantrasyonlarında %85'lere yakın geri kazanım sağlanmıştır [78].

Cool Energy firması kriyojenik olarak karbondioksitin gaz akımından ayrıldığı CryoCell® isimli bir proses geliştirmiştir ve prosesin karbondioksit ayırma yeterliliğini Avustralya’da kurulan bir demonstrasyon tesisinde test etmişlerdir. CryoCell® teknolojisi, doğal gazdan kriyojenik olarak karbondioksitin sıvı formda ayrılmasına ve dolayısıyla istenilen kullanım ve depolama (örn. jeolojik depolama ve diğer endüstriyel uygulamalar) işlemlerine olanak sağlayan bir prosestir. Proseste ilk olarak besleme gazının sıcaklığı iki kademedede düşürülmektedir. Devamda “Joule-Thomson” genleşmesi ile basınç düşürülmekte ve sıcaklık karbondioksitin katı formda oluşabileceği sıcaklığın altına indirilmektedir. Son olarak katı formdaki karbondioksit ve gaz birbirinden yerçekimi kuvveti kullanılarak ayrılmakta ve elde edilen karbondioksit ayırıcı altından alınıp ısıtılarak sıvı karbondioksit elde edilmektedir. CryoCell® prosesinde ekipman gereksinimlerinin ve jeolojik depolama için gerekli enerji tüketiminin klasik teknolojilere göre oldukça düşük olduğu belirtilmektedir. Ek olarak, kimyasal madde kullanımına ihtiyaç duymaması, korozyon problemi olmaması ve işletiminin mevcut karbondioksit ayırma sistemlerine göre kolay olması vb. avantajlara sahip bulunmaktadır [79].

Kriyojenik olarak ayırmanın diğer bir uygulaması ise doğal gazdan asit gazlarının ayrılmasıdır. Bu gazların metandan ayrılması, karbondioksitin baca gazından ayrılması kadar zorlu bir prosestir. Northrop ve Valencia (2009), bu amaçla tek basamaklı bir proses önermişlerdir. Bu teknoloji besleme gazında bulunan CO₂ ve H₂S miktarlarına herhangi bir sınırlama getirmeksizin metanı ayırabilmektedir. Sıvı olarak ayrılabilmeleri, daha ekonomik olarak taşımayı ve depolamayı sağlamaktadır [80].

Song ve diğ. (2012), Stirling soğutucuları üzerinde çalışmışlardır. Stirling soğutucuları, yüksek verim, güvenilirlik ve küçük boyutlarıyla büyük avantajlar sağlamaktadır. Günümüz teknolojilerine göre daha az enerji tüketen termal bir prosestir. Çalışmada, Kitamura (2006)’nın daha önceden yapmış olduğu çalışma baz alınarak tamamen farklı bir kriyojenik karbondioksit tutma prosesi geliştirilmiş, sıcaklık ve akış hızının karbondioksitin geri dönüşümü ve proses performansı üzerindeki etkileri araştırılmış ve sonuç olarak deneyler, Stirling soğutucu esaslı tutma prosesinin karbondioksidi verimli bir şekilde tutabildiğini göstermiştir [81].

Karbondioksitin kriyojenik distilasyonu ile ilgili, Clodic ve Younes (2002), karbondioksidi ısı değiştirici yüzeyleri üzerine katı halde desüblimleştiren ve soğutucu, kriyojenik karbondioksit tutma prosesini geliştirmişlerdir. Martin J.

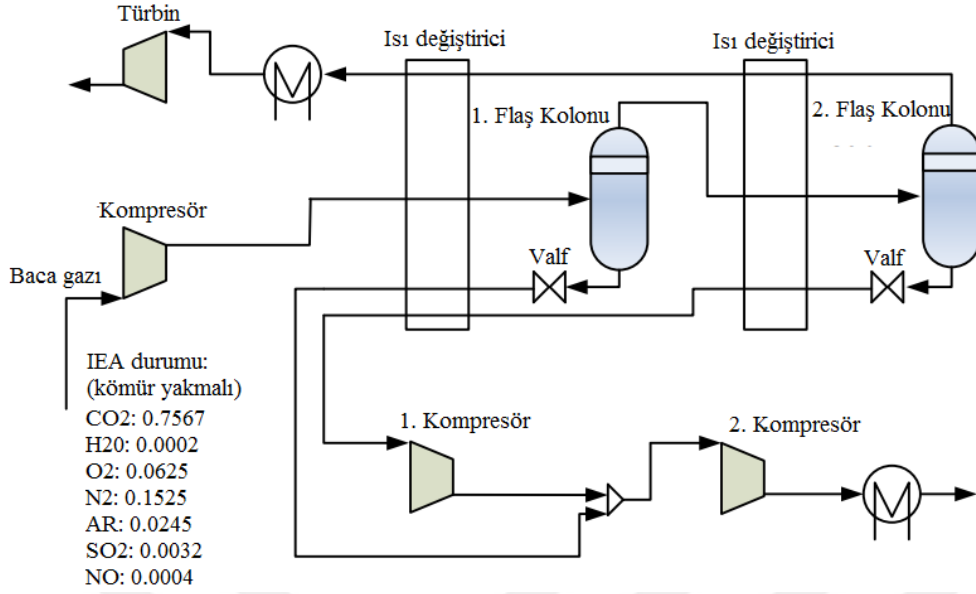
Tuinieret ve diğ. (2012), kriyojenik dolgulu yatak teknolojisinin %22 daha düşük bir enerji maliyeti gerektirdiğini öne sürmüşlerdir. -105°C 'lik sıcaklıkta yatağı terkeden gaz soğutma maliyetini azaltmaktadır. Kriyojenik teknolojilerde, yüksek basınç ve düşük sıcaklıklarda çalışılmaktadır. Bu sistemler, boyutlarının küçük olması sebebiyle, düşük enerji gereksinimi, yüksek basınçta sıvı fazda asit gazların ayrılması sebeplerinden ötürü diğer geleneksel karbon tutma yöntemlerine göre tercih edilmektedir. Kriyojenik tutma işlemi $-120,1^{\circ}\text{C}$ 'de %90'lık (1 atmosferde), $-135,1^{\circ}\text{C}$ 'de %99'luk verimliliğe ulaşmaktadır [4].

Li ve diğ. (2013), amin bazlı kimyasal absorpsiyon teknolojisi yerine daha basit ve enerji verimliliği yüksek bir karbondioksit saflaştırma teknolojisinin kullanılabileceğini önermişlerdir. Çalışmalarında hava ayırma ünitesi ve kriyojenik saflaştırmada enerji tüketiminin optimizasyonu konusuna ağırlık vermişlerdir. Düşük oksijen saflığında hava ayırma ünitesinin ve kriyojenik saflaştırmanın daha az enerji tüketeceği sonucuna varmışlardır. Sonuçlar, yanma havasında molce %80 civarında oksijen saflığının kullanımının toplam enerji tüketimini azaltabileceğini göstermektedir. Ancak, %75'in altındaki oksijen saflığında baca gazındaki karbondioksit konsantrasyonun mol bazında %66'ya düştüğünü tespit etmişlerdir.

İki aşamalı flaş kriyojenik saflaştırma prosesinin akış diyagramı Şekil 3.14'de gösterilmiştir. Sistem, baca gazı kompresörü, iki adet flaş kolon, iki adet çoklu-akış ısı değiştirici ve iki adet karbondioksit kompresörü içermektedir. Baca gazının yoğunlaşması için gerekli soğutma, iki flaş sütunda sıvı karbondioksitin yüksek basınçtan düşük basınca flaş edilmesiyle elde edilmektedir. İnert gaz akımından sıkıştırma işinin geri kazanılması için, bir genleştirici de sisteme dahil edilmiştir. Çizelge 3.4'de belirtildiği gibi, modelin sonuçları [82, 83] referansların sonuçları ile örtüşmekte ve bu da çalışılan modelin doğrulandığını göstermektedir [84].

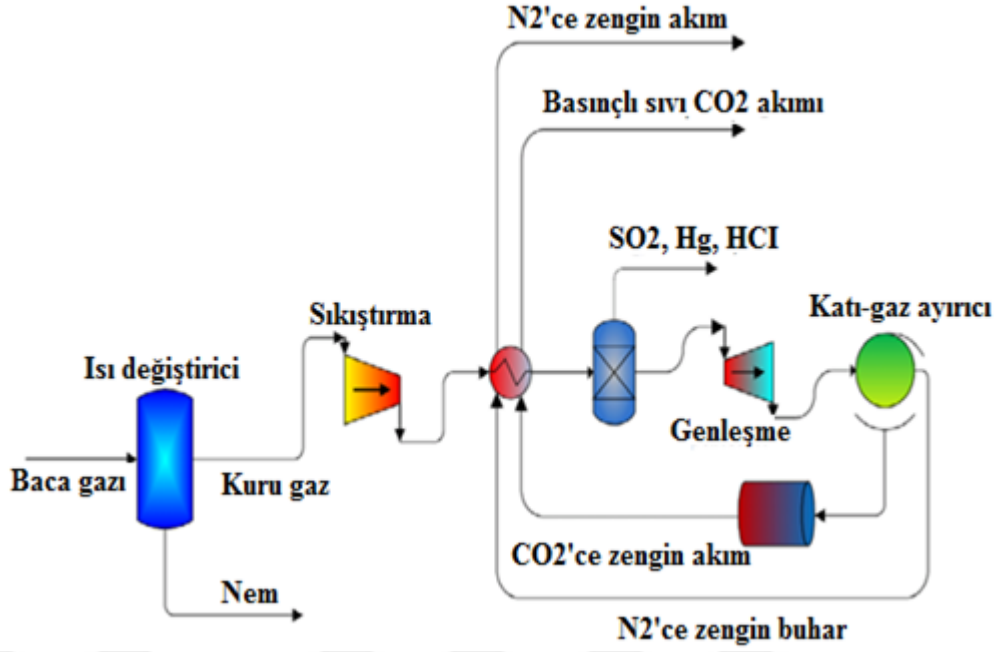
Çizelge 3.4 : Kriyojenik saflaştırma modelinin incelenmesi [84].

	[82]	[83]	[84]
CO ₂ saflığı (%hacimsel)	95,8	95,7	96,6
Geri kazanılan CO ₂ ton/sa	441,9	443,2	447
Geri kazanma oranı (%)	90,4	91,03	91,82
Net güç tüketimi MWe	64,7	60,48	60,27
Güç tüketiminde IEA verilerinden sapma		6,5%	6,8%



Şekil 3.14 : Kriyojenik saflaştırma sisteminin akış diyagramı [84].

Kriyojenik karbon tutma (CCC) prosesinin geliştirilmesi üzerine yapılan diğer bir çalışma Baxter ve diğ. (2011), tarafından gerçekleştirilmiştir [85–87]. Proses iki ayrı bölümden oluşmaktadır. Şekil 3.15'de baca gazının sıkıştırılması (CFG) prosesinin diyagramı görülmektedir. CFG prosesinin basamakları şöyledir: (1) ısı değişiricide baca gazından nemin uzaklaştırılması ve baca gazının ortam sıcaklığına soğutulması; (2) %90-99 CO₂ tutma için baca gazının basıncının 5-8 bara getirilmesi; (3) bir dizi ısı geri kazanım sağlayan ısı değişirici kullanılarak maksimum ölçüde baca gazının soğutulmasıyla, karbondioksitin %75'inin desüblime edilmesi; (4) baca gazının soğutulması ve türbindeki genişlemeyle karbondioksitin desüblime edilmesi; (5) hafif gazlardan katı karbondioksitin ayrılması ve katı basıncının 8-70 bara çıkarılması; (6) ısı geri kazanım sağlayan ısı değişiricilerde karbondioksit ve hafif gaz akımının ortam sıcaklığına ısıtılması ve (7) sıvı karbondioksit akımının basıncının 125-150 bara getirilmesidir. Prosesin diğer bir bölümü de dış soğutma döngüsü (ECL) prosesidir. Bu proses soğutucu içeren dış soğutma döngüsü dışında diğer prosese benzerdir. Bu proseste baca gazı sıkıştırma veya genişletme işlemlerini içermemektedir.



Şekil 3.15 : Kriyojenik karbondioksit tutma prosesinin şematik gösterimi [86].

CFG ve ECL prosesleri desüblimleşmeyi öncelikle basıncı, sonra da sıcaklığı değiştirerek sağlamaktadır. Proseste birçok çeşit ısı değiştirici kullanılmaktadır ve şemada tek birim olarak gözükmektedir. Isı değiştiriciler; katı karbondioksidi eritmek için kullanılan ısı değiştiriciler, gazları donma noktasına kadar soğutan ısı değiştiriciler ve katıyı desüblime ederken kirlenme olmadan sürekli ve verimli bir şekilde çalışması için büyük miktarda modifikasyon gerektiren desüblime ısı değiştiricileridir. Desüblime ısı değiştiricilerinin dizaynı bu çalışmanın odak noktasıdır.

Baxter ve diğ. (2010, 2012), prosesin bir parçası olan üç farklı desüblime ısı değiştirici tasarlamışlardır [87, 88]. Bu dizaynlar, gaz verici, püskürtme kulesi, ve akışkan yataktan oluşmaktadır. Akışkan yataкта soğutma çubuklarını kullanılırken, gaz verici ve püskürtme kulesinde ısı transferini artırmak için özel bir sıvı kullanılmaktadır. Bu dizaynlar aynı zamanda sabit bir sıcaklık profili oluşturarak sürekli bir proses sağlamaktadır. Püskürtme kulesi, ısı değiştiricisi ters akışlı dikey bir kuledir ve sıcak olan baca gazı aşağıdan yukarıya çıkarken, soğuk sıvı damlacıkları da tepeden düşmektedir. Kule, yaklaşık 140 K ve 170 K arasında çalışmaktadır. Baca gazındaki karbondioksit bu ters akışta damlacık yüzeyi üzerine desüblime olmaktadır. Katı karbondioksit bir çökeltme kabında veya filtrede sıvıdan ayrılmaktadır. Daha sonra sıvı soğutulurak kule içine geri gönderilmektedir. Püskürtme delikleri sıvıyı ince

damlacıklar haline getirip sıvı ve gaz arasında maksimum temas alanı oluşturmaktadır. Ters-akış, gaz ve sıvı arasında hemen hemen sabit bir sıcaklık farkını muhafaza etmekte ve bu da verimli bir ısı transferiyle sonuçlanmaktadır. Püskürtme kuleleri aynı zamanda az da olsa bir basınç düşüşüne sebep olmaktadır [89].

CCC prosesinin önemli bir avantajı, çoğu kirleticinin tutulabilmesidir. Teorik ve deneysel çalışmalar, bu prosesin SO_x, partikül, NO₂, HCl ve Hg'yi yakalayabileceğini gösterirken, CO ve NO kirliliklerini yakalayamamaktadır [90].

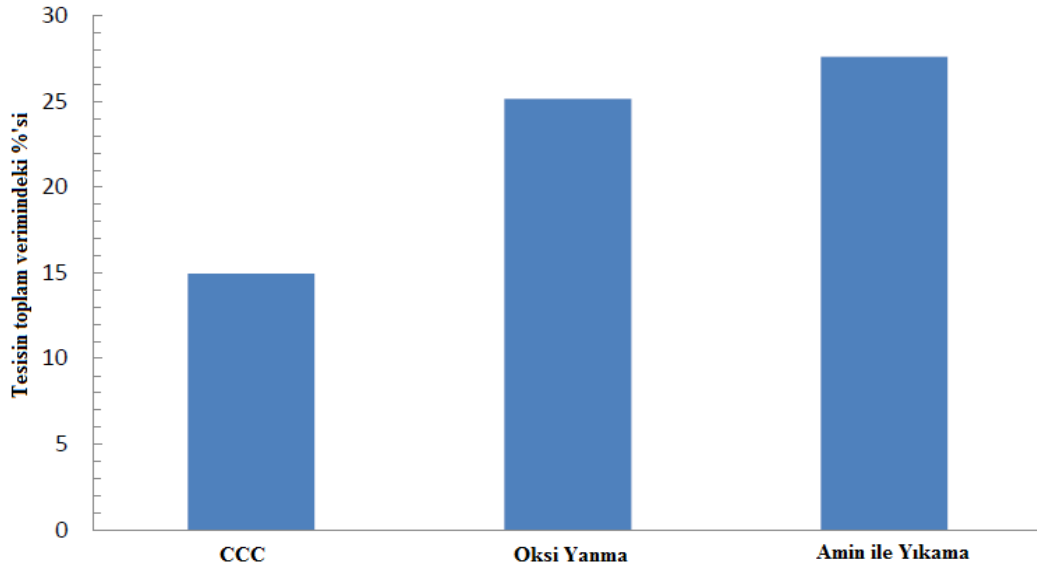
3.3.2 Kriyojenik ayırma teknolojisinin membran ve absorpsiyon teknolojileriyle kıyaslanması

Günümüzde karbondioksit ayırmada absorpsiyon, adsorpsiyon, membran ayırma ve kriyojenik ayırma gibi teknolojiler mevcuttur. Bu metodlar arasında kimyasal absorpsiyon düşük karbondioksit konsantrasyonlu baca gazından karbondioksidi yüksek saflıkta ayırabilmektedir. Ancak yüksek enerji içeriği ve yatırım maliyeti bu teknolojinin önemli bir dezavantajıdır. Fiziksel absorpsiyon da düşük saflıktaki karbondioksitin etkin bir şekilde tutulmasında önemli bir yer tutmaktadır. Ancak, bu teknolojiye de karbondioksit gaz fazında olduğundan ek bir sıkıştırma ünitesine ihtiyaç duyulmaktadır. Adsorpsiyon ve membran teknolojileri de düşük proses yeterliliği ve yüksek yatırım maliyetleri nedeniyle tercih edilmemektedirler [76]. Çizelge 3.5'de farklı karbondioksit tutma teknolojilerinin avantaj ve dezavantajları görülmektedir.

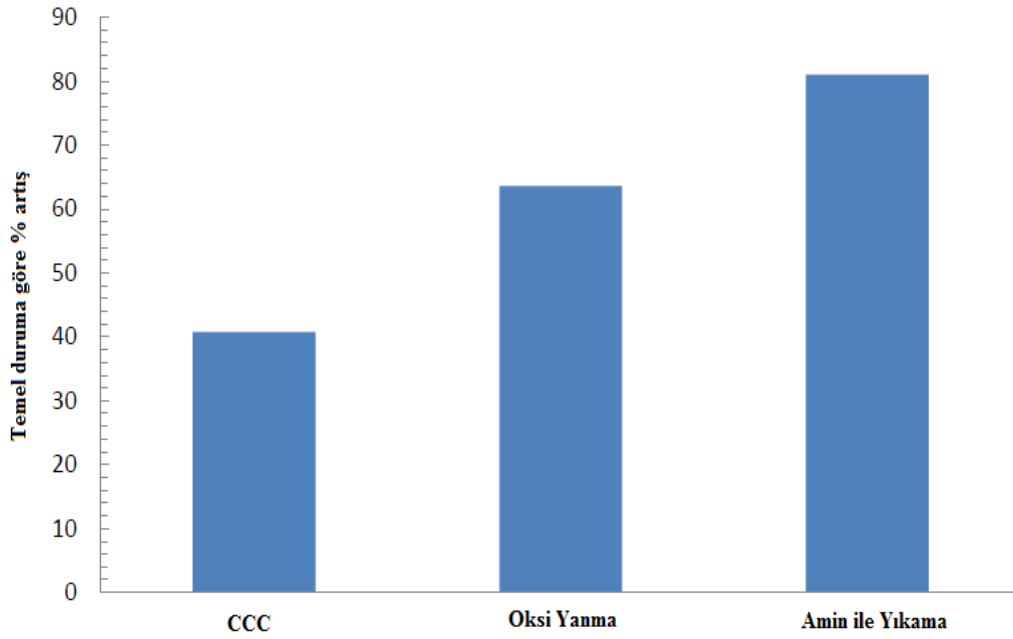
Çizelge 3.5 : Karbondioksit tutma teknolojilerinin kıyaslanması [91].

Teknoloji	Avantaj	Dezavantaj	Ölçek
Absorpsiyon	- Hızlı reaksiyon - Yüksek absorpsiyon kapasitesi - Esnek	- Ekipmanın korozyon uğraması - Solventin tekrar üretilmesinde yüksek enerji gereksinimi	Endüstriyel
Adsorpsiyon	- Düşük enerji tüketimi ve CO₂ tutma maliyeti - Seyreltik akımdan ayrılmaya uygun	Düşük adsorpsiyon kapasitesi	Pilot
Kriyojenik metod	- Sıvı CO₂ üretimi - Herhangi bir solvent gerektirmemesi - Endüstriyel ölçek uygulamalarında kullanım kolaylığı	Yüksek enerji gereksinimi	Pilot
Membran ile ayırma	- Temiz ve basit proses - Sürekli bir teknoloji	Yanma sonrası karbondioksit tutmada yüksek enerji gereksinimi	Deneysel

Kriyojenik şartlarda karbondioksit tutma (CCC) prosesi, diğer teknolojilere kıyasla önemli ölçüde enerji tasarrufu sağlamaktadır [92]. Amin temizleme ve oksijen yanma teknolojilerinin karbondioksit tutmadaki sorunu, güç bakımından tesis kapasitesinin %25-30'luk gibi önemli bir kısmını tüketmeleridir. Amin yıkama, çözünmüş buhar yenilenmesini gerektirir ve oksijen yanmada hava ayırma sistemine ihtiyaç duyulmaktadır. Bu yüzden bu teknolojilerde önemli ölçüde enerji tüketilmektedir. Ayrıca, her iki proseste de karbondioksit, 125 bar değerlerine kadar sıkıştırılmakta ve bu da yüksek enerjilerin harcanması anlamına gelmektedir. Şekil 3.16, CCC, amin yıkama ve oksijen yanma için yaklaşık parazitik yükü göstermektedir. CCC'nin, amin yıkama ve oksijen yanmanın yaklaşık yarısı kadar parazitik yükü bulunmaktadır. Bunun sebebi, CCC prosesinin akış yenilenmesi, hava ayırma ünitesi ya da sıcaklık çevirimi gibi fazla enerji tüketen işlemlerden oluşmamasıdır. Şekil 3.17, diğer teknolojiler ve kriyojenik karbon tutma teknolojilerinin seviyelendirilmiş elektrik maliyetlerinde (LCOE) hesaplanan artış oranını göstermektedir. LCOE, elektrik üretiminde sermaye, işletme, yakıt, bakım ve karbondioksit taşıma, depolama ve görüntülemeyi kapsayan elektrik maliyetini temsil etmektedir. Bu grafik, karbondioksit tutma teknolojisi ile kurulmuş yeni bir elektrik tesisindeki elektrik üretiminin maliyetindeki yaklaşık artışı göstermektedir.



Şekil 3.16 : Karbon tutma teknolojilerinde parazitik yük [93].



Şekil 3.17 : Karbon tutma teknolojilerinde seviyelendirilmiş elektrik maliyetindeki artış oranı [93].

Sustainable Energy Solutions, American Air Liquide, GE Global Research, Brigham Young University'de yürütülen diğer bir çalışma olan ARPA-e Projesinde kriyojenik karbondioksit tutmanın diğer teknolojilere göre avantajları; %40 daha az elektrik maliyetli olması, geleneksel metodlarla kıyaslandığında %50 daha az parazitik yük içermesi, kirliliklerin giderilmesi (SO_x , NO_x , HCl , Hg) ve baca gazı su geri kazanımının sağlanabilmesidir (%10-25 soğutma suyu ihtiyacında azalma).

Tuinier ve diğ. (2011), kriyojenik karbondioksit tutma teknolojisini absorpsiyon ve membran teknolojileriyle ekonomik yönden kıyaslayan bir çalışma yürütmüşler, 600 MW'lık kömür yakmalı elektrik santralinde üretilen baca gazının saflaştırılması için bir tutma prosesi geliştirmişlerdir. Kıyaslamayı kolaylaştırmak için karbondioksit tutma, safsızlıklar ve H_2O giderimi dikkate alınmadan yapılmıştır. Baca gazı hacimce %13,5 CO_2 , %86,5 N_2 içermektedir.

Absorpsiyon teknolojisi ile karbondioksit tutma maliyetleri, [94] tarafından geliştirilmiş olan Integrated Environmental Control Model'inden elde edilmiştir. Monoetanolamin (MEA) absorpsiyonlu 600 MW'lık bir santralde simüle edilmiştir. Baca gazı, kuru bazda hacimsal olarak %14 CO_2 içeren 666 kg/s'lık bileşime sahiptir ve kriyojenik yöntemle yapılan hesaplamalarda kullanılan bileşime benzerdir. Tutma işlemindeki saflaştırma adımlarının hiçbiri maliyet açısından (NO_x , SO_2 ve partikül

giderimi) dikkate alınmamaktadır. Ekipman maliyeti, elektrik, buhar, MEA ve korozyon önleyici tüketimler modelden elde edilmektedir. Sıyırma için gerekli buhar, simülasyonda yardımcı bir kazan ile oluşturulmaktadır. Sermaye ve işletme maliyetleri dikkate alınmamaktadır.

Merkel ve diğ. (2010), hacimsel olarak %12,9 CO₂ içeren 602 kg/s'lık bileşime sahip baca gazının membran teknolojisi ile karbondioksidin tutulmasıyla ilgili ekonomi temelli bir çalışma yürütmüştür. Çalışmada iki alternatif proses değerlendirilmiştir. İlkinde, süzülme için itici güç, süzüntü tarafı üzerindeki bir vakum ile, ikincisinde ise, daha sonra santralin kazanına beslenecek olan “süpürme gazının” kullanımıyla oluşturulmaktadır. İkinci alternatif daha verimli ve umut verici görünüyorsa da yakma sürecini etkileyeceğinden ve mevcut tesislere uygulanması daha zor olacağından, bu çalışmada dikkate alınmamıştır. Hesaplanan ekipman maliyetleri sadece membran maliyetleri ve kompresörler/genleştiricilerden oluşmaktadır. Bu çalışmalarda elde edilen sermaye ve işletme maliyetleri Çizelge 3.6, 3.7, 3.8 ve 3.9’da gösterilmiştir [95].

Çizelge 3.6 : Kriyojenik karbon tutma teknolojisi yatırım maliyetleri [96].

Ekipman	Ekipman maliyeti (M\$)	Hand faktörü	Modül maliyeti [M\$]
Dolgulu yatak için kolon (21)	0,39	4	32,9
Dolgu (21)	0,67	4	56,5
Baca gazı kompresörü	1,12	2,5	2,8
CO ₂ geri dönüşüm fanı	10,09	2,5	25,2
N ₂ soğutma fanı	10,55	2,5	26,4
CO ₂ ürün kompresörü	15,09	2,5	37,7
LNG ısı değiştirici	1,03	4,8	4,9
Riskler	%25		46,6
Toplam yatırım (TDI)			233
Toplam tahsis edilmiş yatırım	TDI'nin %40'ı		93
Başlangıç yatırımı	TDI'nin %5'i		12
Toplam proses yatırımı (TPI)			338
İşletme sermayesi	TPI'nin %2'si		7
Toplam sabit sermaye			345

Çizelge 3.7 : Kriyojenik karbon tutma teknolojisi için operasyonel ve toplam maliyetleri [96].

Tutulan CO ₂ (ton/sa)	450		
Ek enerji sebebiyle yayılan CO ₂ [ton/sa]	109,2		
Azalan CO ₂ emisyonu [ton/sa]	340,8		
	MW	\$/sa	\$/ton azalan CO₂ emisyonu
Baca gazı fanı	8,2	490	1,4
CO ₂ geri dönüşüm fanı	34,4	2063	6,1
N ₂ soğutma fanı	36,4	2181	6,4
CO ₂ ürün kompresörü	56,9	3412	10,0
Toplam fan	135,8	8145	23,9
İşletme/bakım/işçi maliyeti		9850	28,9
Toplam maliyet			52,8

Çizelge 3.8 : Amin yıkama ve membran teknolojisi yatırım maliyetleri [96].

Amin Yıkama	
Ekipmanlar	Modül maliyeti [M\$]
Baca gazı fanı	5,7
CO ₂ absorplayıcı	81,3
Isı değıştirciler	6,2
Sirkülasyon pompaları	12,7
Sorbent rejeneratörü	46,7
Isı değıştirgeci (Reboiler)	22,3
Sorbent reclaiming/processing	15,4
Kurutma/safılaştırma ünitesi	49,1
Riskler	59,9
Toplam yatırım	299,3
Toplam tahsis edilmiş yatırım	119,7
Başlangıç yatırımı	15,0
Toplam proses yatırımı	434
İşletme sermayesi	8,7
Toplam sabit sermaye	443
Membranlar	
Ekipmanlar	Modül maliyeti [M\$]
Membranlar	150
Kompresörler/Genleştirciler	100
Yükleme faktörü (60%)	150
Riskler	100
Toplam yatırım	500
Toplam tahsis edilmiş yatırım	200
Başlangıç yatırımı	25
Toplam proses yatırımı	725
İşletme sermayesi	15
Toplam sabit sermaye	740

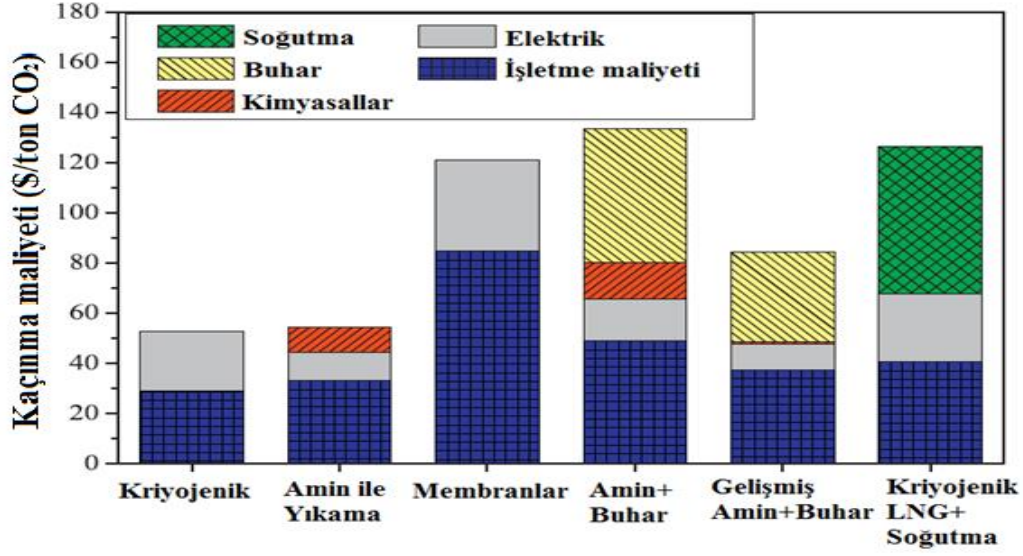
Çizelge 3.9 : Amin yıkama ve membran teknolojileri için operasyonel ve toplam maliyetler [96].

	Amin Yıkama	Membranlar
Tutulan CO ₂ [ton/sa]	439	369
Ek enerji sebebiyle yayılan CO ₂ [ton/sa]	58	120
Azalan CO ₂ emisyonu [ton/sa]	381	249
	\$/Azalan CO₂ emisyonu	
Sorbent	7,0	
İnhibitor	1,4	
Reclaimer atık bertarafı	1,4	
Tüm kimyasallar	9,9	
Baca gazı fanı	2,1	
CO ₂ ürün kompresörü	9,1	
Solvent pompası	0,2	
Toplam enerji maliyeti	11,3	36.0
Sermaye maliyeti(toplam sabit sermaye/yılda %20'si)	33,2	84.9
Toplam maliyetler	54,5	120.9

Her üç teknoloji için de karbondioksit kaçınma maliyetleri Şekil 3.18'de gösterilmektedir. Membranlar bu değerlendirmede daha pahalı gözükürken, amin yıkama ve kriyojenik metodları benzer maliyetlere sahiptirler.

Membran teknolojisi kullanılarak karbondioksit tutma, yüksek sermaye maliyetleri sebebiyle kriyojenik ve amin yıkama metodlarından daha maliyetlidir. Membran modül maliyetlerinin gelecekte azalmasıyla bu seçenek diğer teknolojilerle rekabet eder hale gelebilecektir.

Kriyojenik yöntem, baca gazı bileşiminde az miktarda karbondioksit gazı bulunuyor olsa da çok saf, temizlenmiş baca gazı ve karbondioksitin elde edilebileceğini göstermektedir. -150°C'ye kadar soğutma yaparken, karbondioksit buhar basıncı, sadece 8 Pa'dır ve diğer teknolojilerde elde edilen %90'lık tutma oranı neredeyse %99,9'lara çıkmaktadır. Safsızlıkların uzaklaştırılması bu çalışmada yer almamaktadır. Kriyojenik yöntem buhar basınçları düşük olduğunda, su ve kükürt içeren safsızlıkları gidermede önemli bir potansiyele sahiptir [96].

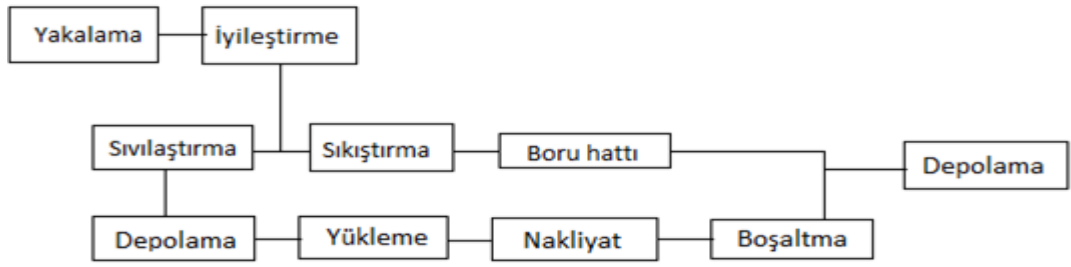


Şekil 3.18 : Her üç teknoloji için de karbondioksit kaçınma maliyetleri [96].

3.4 Karbondioksit Taşıma

Karbondioksitin açığa çıktığı tesis jeolojik depolama sahasında olmadığında, tutulan karbondioksitin depolama bölgesine taşınması gerekmektedir. Taşıma sistemleri coğrafik sınırlamalara, ekonomik ve jeopolitik koşullara göre değişiklik göstermektedir. Karbondioksit sıkıştırılmış gaz olarak boru hatlarıyla taşındığı gibi sıvılaştırılmış halde izole tanklarla gemilerle, karayolu tankerleriyle veya demiryoluyla da taşınabilmektedir. Kamyonlarla gaz taşıma işlemi daha çok küçük miktarlardaki karbondioksitin taşınması için yaygındır. Gemi ile taşıma işlemi, özellikle karbondioksitin uzun mesafelere taşınması gerektiği durumlarda boru hattı ile taşıma yerine alternatif bir yoldur. Ayrıca bu sistemlerin tutulan ve taşınması gereken karbondioksit miktarı konusunda esnek ve kapasitelerinin uygun olması gerekmektedir [47, 97].

Karbon tutma ve depolamanın büyük ölçekli olarak uygulanabilmesi için, tutma ve depolama alanlarının birbirine bir ulaşım altyapısıyla bağlı olması gerekmektedir. Karayolu ve demiryolu taşımacılığı daha çok, az miktarlardaki taşımalar için kullanılmaktadır. Boru hattı ve gemi taşımacılığı büyük ölçekteki taşımalar için seçilmektedir. Bu iki ulaşım tipi, Şekil 3.19’da gösterilmiştir. Boru hattı ve gemi taşımacılığı teknolojisi, sıvılaştırılmış petrol gazının da (LPG) deniz yolu ile taşınması ve halihazırda kullanılan karbondioksit taşıma hatlarıyla gelişme göstermektedir.



Şekil 3.19 : CCS taşıma sistemleri [98].

Gelecekte büyük ölçekli karbondioksit taşıma sistemlerinin, boru hatları ve gemi taşıma yollarıyla olacağı öngörülmektedir. Gemiler, uzun mesafeler ve az miktarlar için tercih edilen esnek ve kolay ölçeklenebilir bir seçenek iken, boru hatları yılda 20 Mt-CO₂'yi aşan taşıma ihtiyacında kıtalararası ölçekte (~3000 km) inşa edilebilmektedir [98].

3.4.1 Boru hatlarıyla taşıma

Boru hattının maliyeti, hattın geçtiği yola ve boru hattının cinsine bağlıdır. Hattın geçtiği yolun fiziksel (nehir, tepe vb.) ve sosyal (nüfus yoğunluğu, arsa değeri vb.) özellikleri, maliyeti etkileyen faktörlerdendir. Ayrıca boru hattının karakteristiği de (uzunluk, malzeme, kıvrım sayısı) maliyetin belirlenmesinde önemlidir [19].

Karbondioksit taşınmadan önce süperkritik olarak sıvı halde sıkıştırılmaktadır. Karbondioksitin kritik nokta diye tabir edilen noktası 31,1°C ve 74 bardır. Bu değerlerin üzerinde karbondioksit süperkritik hale geçmektedir. Ancak boru hattı sıcaklığını her zaman kritik sıcaklığın üzerinde tutmak mümkün olmamaktadır. Bu yüzden basınç düşüşlerinin sağlanabilmesi ve tek fazlı akış sağlanabilmesi için boru hatlarının basınçlarının sıvı-gaz denge koşullarının üzerinde bulunması gerekmektedir [99]. Çizelge 3.10'da boru hattı taşımacılığında ortak dizayn parametreleri görülmektedir [47].

Çizelge 3.10 : Boru hattı taşımacılığında ortak dizayn parametreleri [47].

Parametre	Değer	Birim
Giriş basıncı	15,2	MPa
Minimum çıkış basıncı	10,3	MPa
Ortalama CO ₂ sıcaklığı	25	°C
Ortalama CO ₂ yoğunluğu	884	kg/m ³
Ortalama CO ₂ viskozitesi	6.06 x 10 ⁻⁵	N-s/m ²
Boru hattı pürüzlülük faktörü	4.57 x 10 ⁻⁵	metre
Boru hattı kapasite faktörü	100	%
Boru hattındaki CO ₂ saflığı	100	%

Günümüzde kullanılan karbondioksit boru hatlarının operasyon basınçları 85-210 bar aralığında değişmektedir. Uzun mesafelerde yeterli akış basıncını sağlayabilmek için pompalama veya basınç arttırıcı istasyonlar kullanılmaktadır. Kısa mesafeler için ise basınç arttırıcı istasyonlar boru hattı iç basıncının artmaması için tercih edilmemektedir. Sıkıştırma için daha fazla enerji ve daha kalın duvarlı boru hatları kullanılmaktadır. Çoğunluğu Kanada ve Amerika’da bulunan geliştirilmiş petrol üretim bölgelerine karbondioksit taşınması amacıyla kullanılan karbondioksit boru hatlarının uzunluğunun 6000 km’ye ulaştığı düşünülmektedir. Çizelge 3.11, halihazırda kullanılan uzun mesafeli karbondioksit boru hatlarını göstermektedir [99].

Çizelge 3.11 : Uzun mesafeli karbondioksit boru hatları [99].

Boru Hattı	İşletmeci	Yer	Kapasite (Mt/yıl)	Uzunluk (km)	Basınç (bar)	Kaynak	Amaç	Yıl
Canyon Reef (SACROC)	Kiner Morgan	ABD	4,4	352	140	Gazlaştırma tesisi	EOR	1972
Batı Raman	Turkish Petroleum	Türkiye	1,1	90	170	Dodan bölgesi	EOR	1983
Sheep Mountain North	BP AMOCO	ABD	9,2	772	132	Sheep Dağı	EOR	1983
Cortez	Kinder Morgan	ABD	19,3	803	186	McElmo Dome	EOR	1984
Bravo	Kinder Morgan	ABD	7,3	350	165	Bravo Dome	EOR	1984
Central Basin	Kinder Morgan	ABD	20	278	170	Denver City Hub	EOR	1985
Bairoil	-	ABD	8,3	180	-	Gaz üretim tesisi	EOR	1986
Snohvit	Statoil	Norveç	1	160	-	Doğalgazda n ayrılma	Depolama	1996
Weyburn	North Dakota Gasification Co.	ABD& Kanada	5	328	186 & 204	Gazlaştırma tesisi	EOR	2000
In Salah	BP	Cezayir	1,0	17	185	Doğalgazda n ayrılma	Depolama	2004
Sleipner	Statoil	Norveç	0,7	153	100	Doğalgazda n ayrılma	Depolama	2006

Boru hattı dizaynında gerekli iş hacmi, yoğunluk, faz davranışı, viskozitesi ve sıkıştırılabilirliği gibi karbondioksitin hidrodinamik özellikleri etkilidir. Bu yüzden, sıcaklık, basınç, akış hızı, ve bileşimi gibi hidrodinamik özellikleri etkileyen faktörlerin, dizayn prosesinin bir parçasıymış gibi karakterize edilmesi ve

modellenmesi gerekmektedir. Safsızlıklar (özellikle nem), korozyon, gaz hidrat ve buz oluşumu gibi operasyonel problemlere sebep olmaktadır [99].

Saf oksijen renksiz, kokusuz, tutuşmaz ve yüksek konsantrasyonları hariç zehirli olmayan bir gazdır. Karbondioksit ile ilgili problemler konsantrasyon %5'e ulaştığında başlamakta, %10'dan 20'lere gelindikçe de ölüm riski artmaktadır. Ayrıca karbondioksit havadan ağırdır ve topografik çöküntüler de birikmektedir. Asitliğinden ötürü, suyun varlığı ile karbon çeliğinde korozyon oluşumuna sebep olmaktadır. Karbon çeliği genellikle bağıl nem %60'ın altında olduğu durumlarda kullanılmaktadır. Karbondioksitten suyun uzaklaştırılamadığı zamanlarda boruyu paslanmaz çelikten yapmak gerekmektedir. Çeliğin maliyeti gün geçtikçe artmaktadır ve bu yüzden de maliyet etkin bir çözüm olmaktan çıkmaktadır. Amerika'da karada bulunan boru hatlarının hemen hemen hepsi karbon çeliğinden yapılmıştır. CO₂ hidratlarının oluşumu 15°C'nin altında ortaya çıkmaktadır ve bu durumda inhibitör eklenmesi gerekmektedir. Ayrıca yakma işlemi sonucunda karbondioksitin yanında farklı safsızlıklar da oluşabilmektedir. Bu safsızlıklar; su, asit gazları (H₂S, SO_x, NO_x, CO), yoğunlaşmayan gazlar (N₂, O₂, Ar, H₂, CH₄), ağır metaller, partikül maddeler ve solventlerdir. Genelde oksijen yanma sonrası elde edilen yoğunlaşmayan gazlar, karbondioksitin süperkritik hale sıkıştırılmasına engel olmaktadır [47].

3.4.2 Gemi yoluyla taşıma

Karbondioksitin 1000 km ve daha fazla mesafelere taşınması durumunda gemi yoluyla taşıma ekonomik olmaktadır. Bu yöntemde gemilerde depolama tesisleri, karbondioksitin yüklenmesi ve boşaltılması için ekipmanlar gerekmektedir [99]. Gemi yoluyla taşınacağı durumlarda ise en etkili yöntem, karbondioksitin kriyojenik sıvı olarak taşınmasıdır. Karbondioksitin gemi yoluyla taşınması için gerekli optimum basınç ve sıcaklık değerleri 6,5 bar ve -51,2°C olarak verilmiştir [100]. Büyük ölçekli sıvılaştırmalar, baca gazının sıkıştırılması ve soğutulması ile mümkün olmaktadır. Karbondioksit kayıplarının bir kısmı buharlaşmadan ve geminin emisyon değerlerinin her 1000 km de %3-4 oranında olmasından kaynaklanmaktadır. Bu kayıplar, buharlaşan kısmın tekrar tutulup, sıvılaştırılması ile minimize edilmektedir [99].

Tıpkı boru hatlarıyla taşımada olduğu gibi gemi yoluyla taşımada da riskler bulunmaktadır. Gemi, çarpışma, batma, karaya oturma ve yanma gibi sebeplerden ötürü taşıma yapamayabilmektedir. Genelde tankerler gemilerden daha yüksek

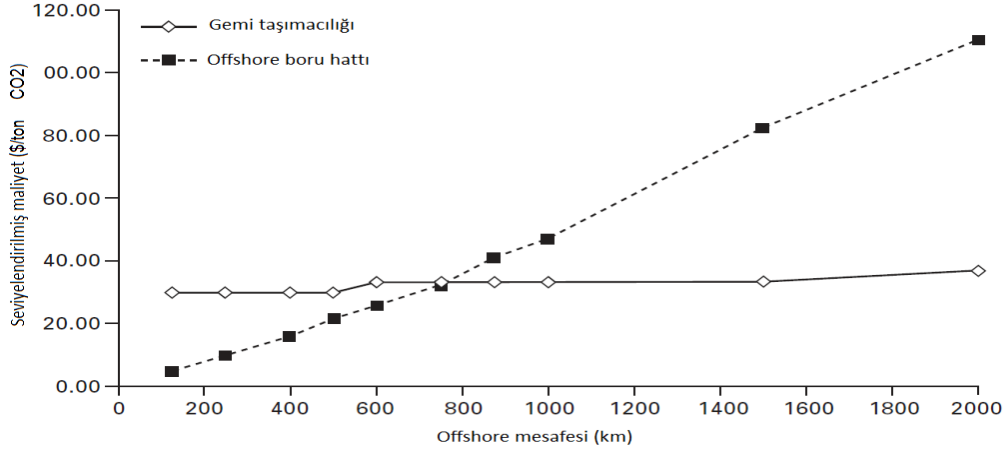
standartlara sahiptir. Sıvı karbondioksit tankındaki herhangi bir kaza sıvılaştırılmış gazın denize salınmasına sebep olmaktadır. Ayrıca hidratlar ve buz oluşumu da meydana gelmektedir [47].

Günümüzde gıdada kullanılabilir karbondioksidi Kuzey Avrupa'ya taşıyan 4 adet gemi bulunmaktadır. Anthony Veder Group karbondioksidi taşıma adına ilk tankeri üretmiştir ve bu tanker -40°C ve 18 barg'da 1825 ton karbondioksidi taşıyabilmektedir. Yara International ise kapasiteleri 900-1200 t-CO₂ arasında değişen diğer 3 adet gemiyi ise kiralamıştır. Maersk, basınçlı, yarı-soğutulmuş 45000 ton karbondioksit taşıma kapasiteli tanker yapımı konusunda çalışmaktadır [99].

Çizelge 3.12, boru hattı ve gemi taşımacılığının avantaj ve dezavantajlarını sıralamaktadır. Boru hattında taşıma, gemi yoluyla taşımadan daha olgun bir teknoloji olarak karşımıza çıkmaktadır. Şekil 3.20 ise, farklı offshore mesafelerinde gemi taşımacılığının ve offshore boru hattının kıyaslamaktadır.

Çizelge 3.12 : Boru hattı ve gemi taşımacılığının kıyaslanması [47].

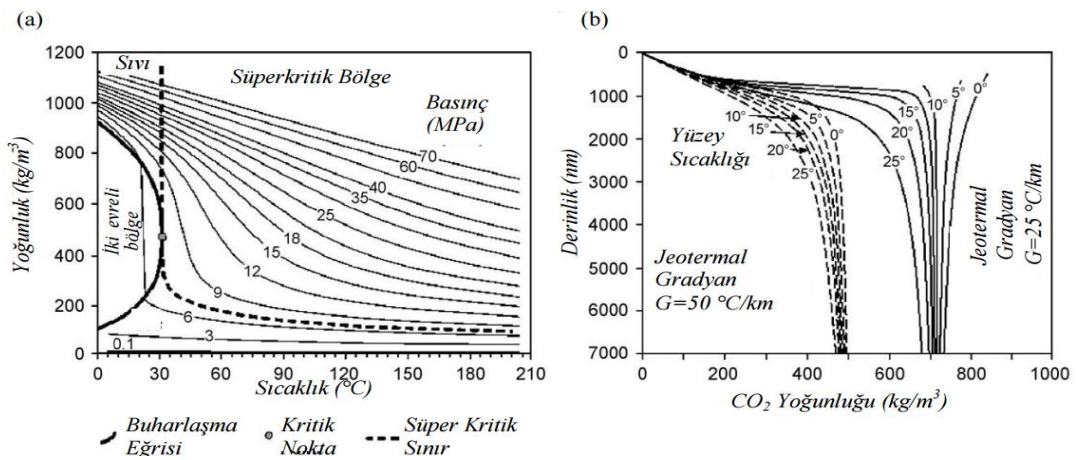
	Avantajları	Dezavantajları
Boru taşımacılığı	• Var olan teknoloji • Büyük miktarlar için uygun • Hava koşullarında etkilenmemesi • Sürekli çalışabilme • Otomasyon	○ Esneklik ○ Yatırım maliyetinin yüksek olması ○ Nüfuslu bölgelerde bulunması
Gemi taşımacılığı	➔ Esneklik ➔ Yatırım ➔ Yapım süresi ➔ Kullanım kolaylığı (CO₂/LPG)	⇒ Bilgi noksanlığı ⇒ Kısmi çevrim ⇒ Sınırlı kapasite ⇒ Liman ücretleri ⇒ Taşıma sırasında daha fazla CO₂ salma ⇒ Operasyon maliyetinin fazla olması ⇒ Hava koşullarına hassas olması



Şekil 3.20 : Farklı offshore mesafelerinde gemi taşımacılığının ve offshore boru hattının kıyaslanması [19].

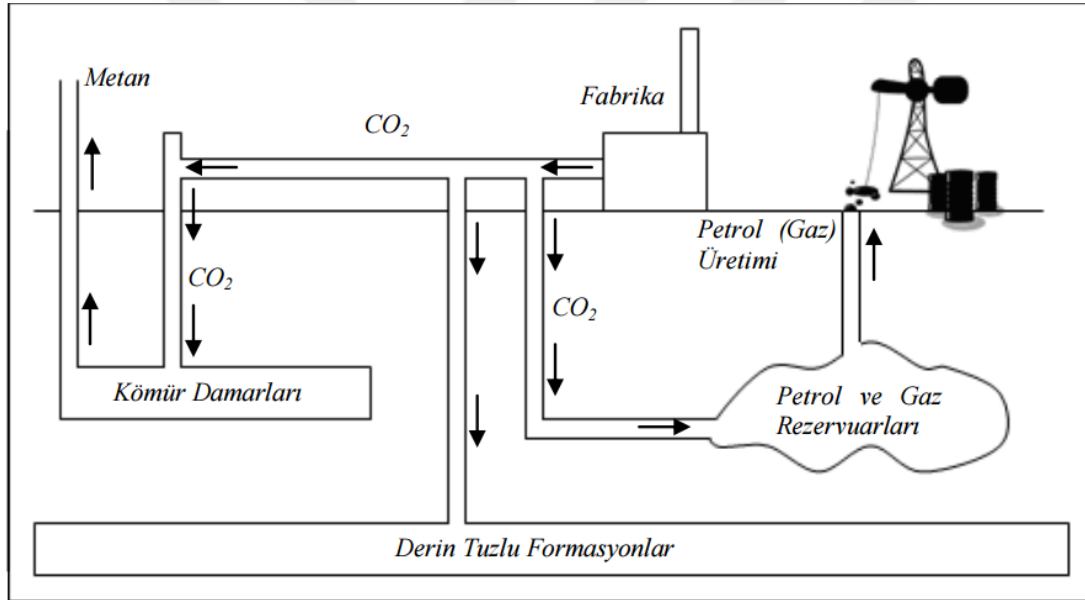
3.5 Karbondioksit Depolama Teknolojileri

Karbondioksit, jeolojik formasyonlarda süperkritik bir sıvı olarak depolanmaktadır. Bu evrede sıvı yoğunluğuna sahip karbondioksit, bulunduğu kabın şeklini alan ve sıkıştırılabilen bir sıvı olarak davranmaktadır. Şekil 3.21, karbondioksitin faz diyagramını ve rezervuar koşullarını göstermektedir. Şekil 3.21a farklı basınçlarda karbondioksit yoğunluğunun sıcaklığa bağlı olarak değişimini gösterirken, Şekil 3.21b'de ise karbondioksit yoğunluğunun derinliğe bağlı olarak değişimi ifade edilmektedir. Karbondioksit yaklaşık 800–850 m derinliklerde maksimum yoğunluğuna ulaşmaktadır ve bu evrede karbondioksit süperkritik bir sıvıdır. Bu derinliğin üzerinde karbondioksit bir gazdır ve yoğunluğu ekonomik olarak depolanamayacak kadar düşüktür [97].



Şekil 3.21 : CO2 evre diyagramı (a) karbondioksit yoğunluğunun sıcaklığa bağlı değişimi, (b) karbondioksit yoğunluğunun derinliğe bağlı değişimi [97].

Günümüzde, karbondioksidi depolama alanları sınırlıdır ve açığa çıkan karbondioksitin büyük miktarı sera etkisinin azaltılabilmesi için depolanmak zorundadır. Karbondioksit, tüketilmiş petrol ve doğal gaz rezervuarlarında, derin tuzlu formasyonlar ve işletilemeyen kömür damarları gibi jeolojik yapılarda yüksek miktarlarda depolanabilirken, geliştirilmiş petrol üretimi sağlamaktadır ve kullanılmayan kömür yataklarından doğal gaz üretmektedir. Depolama için farklı yöntemler mevcuttur ancak tuzlu su akiferlerinde depolamanın daha kapasiteli, ucuz olduğu ve diğer yöntemlere göre daha az teknolojik ve çevresel risk barındırdığı belirtilmektedir. Karbondioksit depolama karbondioksit tutma ve depolamanın önemli bir bileşeni iken, maliyetin sadece %1'lik kısmına karşılık gelmektedir. Depolamadaki teknolojik ve çevresel risk ve depolamaya bağlı enerji tüketimi çok azdır [93]. Şekil 3.22, jeolojik depolama seçeneklerini göstermektedir.



Şekil 3.22 : Jeolojik depolama seçenekleri [97].

3.5.4 Mineral karbonlama ile depolama

Mineral karbonlama, jeolojik ayrışma sürecini hızlandıran potansiyel depolama yöntemidir. Magnezyum, demir ve kalsiyumun silikatlarının veya oksitlerinin karbondioksit ile reaksiyona girmesiyle karbonatları oluşturmaktadır. Volkanik silikat kayalar bolca bulunmaktadır ve olivin ($(\text{Fe}_x, \text{Mg}_{1-x})_2 \text{SiO}_4$), volastonit (CaSiO_3) ve serpantin ($\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) gibi önemli silikat mineralleri içermektedir.

Karbonlama reaksiyonları genellikle, yakalanan t- CO_2 başına ~2 ton silikat minerali gerektirdiğinden mineral karbonlama uygulaması çok büyük ölçekli madencilik ve

bertaraf işlemleri gerektirmektedir. Örneğin, günlük 100 kt'lık bir madencilik süreci yılda ~18 Mt-CO₂ tutabilecek seviyededir ve bu da 500 MWe'lık bir tesisin ihtiyacını karşılayabilmektedir. Ayrıca geri doldurma amacıyla tesiste, günde 50-100 kt'lık karbonlama ürün fazlasının bulundurulması gerekmektedir.

Büyük ölçekli uygulamaların yanı sıra, endüstriyel birçok prosesten gelen alkalın atığı, mineral karbonlamada ham madde olarak kullanılabilir ve küçük ölçekli sistemlerde kullanım için de olanak sağlamaktadır. Çelik üretiminden gelen cüruf ve asbest maden atıklarının yanı sıra, kentsel atık yakma, kömür yakma ve çimento üretiminden gelen kül gibi atıklar, potansiyel ham maddelerdir [55].

Jeolojik formasyonlarda karbondioksitin depolanması diğer depolama seçenekleriyle kıyaslandığı zaman en ekonomik yöntem olmaktadır ve birim maliyeti depolanan karbondioksitin her bir tonu için 0,5-8 \$ olmaktadır (Çizelge 3.13). Jeolojik depolama seçenekleri arasında maliyetler açısından bir değerlendirme yapıldığında aktif petrol kuyularında karbondioksitin depolamanın maliyetinin en az olduğu, daha sonra ise kömür yatakları ve tüketilmiş petrol ve gaz rezervlerinin geldiği tespit edilmiştir. Derin tuzlu formasyonlarda jeolojik depolamanın maliyeti ise net olarak bilinmemektedir [97].

Çizelge 3.13 : Diğer depolama seçenekleriyle maliyet açısından kıyaslanması [97].

Karbondioksit ele geçirme ve depolama işlemleri bileşeni	Maliyet \$/tCO₂
Jeolojik depolama	0,5-8
Jeolojik depolama: İzleme ve denetleme	0,1-0,3
Okyanus depolama	5-30
Mineral karbonasyonu	50-100

3.5.1 Coğrafi depolama

Petrol, gaz ve su yataklı jeolojik oluşumlar içine karbondioksitin enjekte edilmesi, karbonun depolanması için uygulanabilir bir yöntem olarak kabul edilir ve bugüne kadar ticari ölçekte uygulanan tek yöntemdir. Bu yöntemde iki ana depolama seçeneği mevcuttur. Bunlar; tuzlu akiferler veya petrol ve gaz rezervleri içeren formasyonlarda depolamadır. Enjeksiyonla hidrokarbon geri kazanımı geliştirildiğinde, petrol veya gaz depolarının kullanımı daha ekonomik hale gelebileceği öngörülmektedir [55].

Konvansiyonel petrol üretim yönteminde, yeryüzünden yapılan sondajlarla petrollü rezervuara girilmektedir. Sondaj kuyusuna petrol içerisinde çözünmüş gazın hareketlenmesi ile petrol kuyuya taşınmakta ve petrol yeryüzüne çıkarılmaktadır. Bu

yöntemle ancak hafif ve orta graviteli petroler üretilebilmektedir. Karbondioksit petrol rezervuarına enjekte edildiğinde ham petrol ile karışarak petrolün vizkozitesini azaltmakta ve petrolü hareketlendirmektedir. Gaz aynı zamanda rezervuar basıncının artırılmasını sağlamaktadır. Artan basıncın etkisiyle formasyonda bulunan petrol üretim kuyularına yönlendirilerek üretilebilmektedir [97].

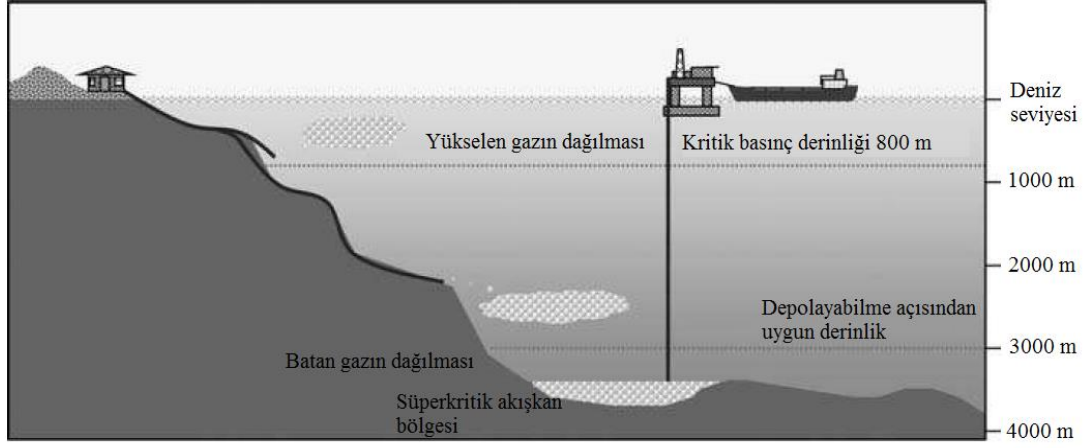
Tuzlu-akifer depolama yönteminde, sızdırmazlık kapasitesinin depolama süreci boyunca dikkatle izlenmesi gerekmektedir. Petrol rezervlerine karbondioksit enjeksiyonu yaygın olarak özellikle Amerika Birleşik Devletleri'nde Permian Havzası sahalarında gelişmiş petrol üretimi (EOR) tekniği olarak uygulanmaktadır. EOR, Saskatchewan bölgesinde Weyburn tarafından işletilen EnCana'da ve Midale tarafından işletilen Apache Canada yıllık 2 Mt-CO₂ antropojenik karbondioksit kullanılarak yapılmaktadır ve benzer ölçekteki projelere yakın gelecekte başlanacağı öngörülmektedir. Geliştirilmiş gaz üretimi (EGR) ise Kuzey Denizi'nde Gaz de France K12-B sahasında çalışılmıştır.

Tuzlu-akifer depolama yönteminin coğrafik olarak kabul edilebilirliği açısından diğer yöntemlere göre daha avantajlıdır. Küresel depolama potansiyeli gaz ve petrol rezervlerinden 2 kat daha fazladır. Kuzey Denizi'nde Sleipner bölgesinde StatoilHydro tarafından işletilen ve doğal gaz üretimi esnasında elde edilen karbondioksidi yılda 1Mt-CO₂ depolayabilme kapasitesine sahip tuzlu-akifer halen kullanılmaktadır. Yılda en fazla 1,5 Mt-CO₂'lık depolama hacimli projeler halen planlanmakta ve 2011-2017 döneminde hayata geçirileceği düşünülmektedir [55].

3.5.2 Okyanusta depolama

Atmosferden yaklaşık 50 kat daha fazla karbon depolayabilen okyanuslar, karbondioksit depolanması için birincil adaylardır. Yüzey suları çok kısa bir sürede atmosfer ile karbondioksit alışverişi yaptığından depolamanın, atmosfere geri salınımının hızla olmasını önlemek amacıyla yüksek derinlikte yapılması gerekmektedir.

Derin sularda direk çözünme yoluyla uzun süreli depolama, gaz karbondioksit veya süperkritik sıvının su içinde yükselen gazın suyun yüzeyine ulaşmadan dağılmasını sağlamak için yeterli derinlikte salınmasıyla gerçekleşmektedir. Bu salınım sabit bir boru hattından veya hareketli gemiden düşey bir hat ile sağlanabilmektedir (Şekil 3.23).



Şekil 3.23 : Okyanusta depolamaya bir örnek [55].

Karbondioksit, deniz suyunun 3000 m derinliğine kadar enjekte edildiğinde süperkritik akışkan olarak rahatlıkla depolanabilmektedir. Denize enjekte edilen karbondioksitin çevreye olan etkisi deneysel olarak ve küçük ölçekli çalışmalarla gözlemlenmiştir. Ancak daha büyük ölçekteki çalışmalarda, çeşitli çevresel problemlerle karşılaşmış ve bu sebepten ötürü pek bir ilerleme kaydedilememiştir [55].

3.5.3 Karasal ekosistemlerde depolama

Karbonun direk depolama bölgesine enjekte edildiği okyanus ve coğrafik depolamadan farklı olarak karasal ekosistemlerde depolama, ekosistemlerin karbon kaderini belirleyecek bio-jeokimyasal proseslerin ve koşulların belirlenmesi ve kontrolüne dayanmaktadır.

Fotosentez ile solunum yoluyla atmosfere salınan karbondioksit, bir kısım organik ürünlere dönüştürülmektedir. Bu organik ürünlerden bazıları hemen tüketilirken bir kısmı da biyokütlede uzun zaman kalmaktadır. Karasal ekosistemlerde depolama, bazı faktörlerle daha etkin hale getirilebilmektedir. Bu faktörler;

- Arazinin düzgün kullanımı : Ormanların korunması,
- Arazi yönetim uygulamaları : Toprağın iyileştirilmesi,
- Bitki çeşitleri ve ürün yetiştirme sistemleri: Artıkların kalma süresi, su kullanım verimi ve lignin üretimi,
- Mikrobiyal topluluklarının iyileştirilmesi: Bakteriyel nüfusun mantar nüfusuna oranı
- Toprağın verimliliği ve sulama

Toplam karasal karbon stoğu, atmosferik stoğun 4 katı kadardır. Ancak bu faktörlerin etkin kontrolünün karbon alımı üzerinde düşük maliyetli bir etkisi olabilmektedir [55].

3.6 Karbondioksit Kullanımı

Karbondioksit kullanımı, depolamanın yapılmadığı/yapılamadığı durumlarda karbondioksit emisyonlarını azaltmada yeni yaklaşımlar getirmektedir. Karbondioksit çok yönlü özellikleri ile, ürün kalitesini ve verimliliği arttıran bir madde olması nedeniyle bir çok endüstride geniş kullanım alanına sahiptir. Karbondioksit inert bir gazdır ve reaksiyona girmemektedir. Karbondioksitin endüstride geniş yelpazede kullanılmasının en önemli sebebi inert olmasıdır.

Karbondioksitin kullanımı genellikle iki başlıkta toplanmaktadır. İlki, karbondioksitin direkt kullanımı, diğeri ise karbondioksitin kimyasallara dönüşümüdür. Geçmiş yıllarda karbondioksit; meşrubat, gıda, tarımsal ürün, itici gaz, köpük, yangın tüpleri gibi ya da kurutma/temizleme, ayırma, su arıtma, paketlenme gibi endüstrilerde, süperkritik karbondioksit ise reaksiyonlarda, nanopartiküllerin sentezinde ve polimer modifikasyonunda solvent olarak kullanılmaktadır. Bahsi geçen bu kullanım alanları uygulanabilir olmasına rağmen, çalışmalar küçük ölçekte yapılmakta ve bu da toplam karbondioksit emisyonlarının azalmasına katkı sağlamamaktadır [101].

Alglerin yetiştirilmesi amacıyla karbondioksitin direkt olarak kullanımı yaygın bir şekilde araştırılmaktadır. Mikroalgler sadece karbondioksit tüketmekle kalmayıp, biyoyakıt üretiminde de hammadde görevi görmektedir. Karbonun biyolojik olarak azaltılmasında karbondioksit direkt olarak ekstraksiyon ve transesterifikasyon proseslerine uygulanamaz iken mikroalglerin yetiştirilmesinde uygulanabilir. Yetiştirilen bu algler daha sonra enerji, gıda ve kimyasal üretiminde rahatlıkla kullanılabilir. Ancak bu uygulama büyük ölçeklerde daha denenmemiştir. Alglerin yağ içeriklerinin geliştirilmesi, mikroalgin düşük enerjili ve karbondioksit emisyonlu bir şekilde biyoyakıta dönüşümü ile ilgili daha çok çalışma yapılması gerekmektedir [102].

Karbondioksitin kimyasallara ve enerji ürünlerine dönüşümü de umut verici bir kullanım alanı olarak görülmektedir. Yüksek performans sağlayabilecek verimli katalizörler için yeni reaksiyon proseslerinin geliştirilmesi gerekmektedir. Ancak, karbondioksitin kullanımından elde edilen kimyasallar, tutulan karbondioksitin

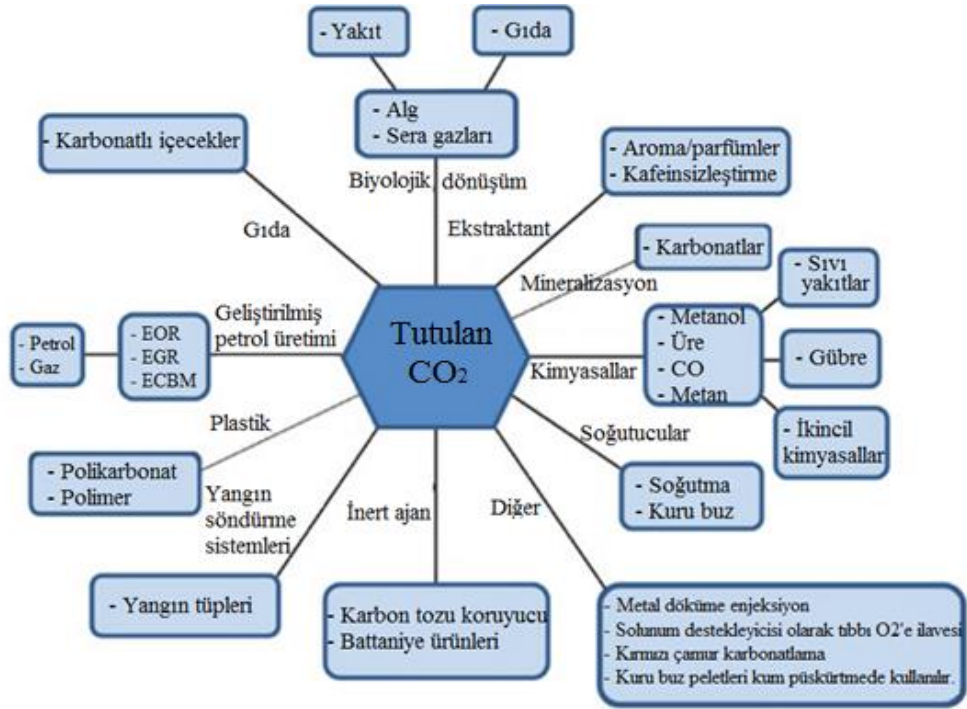
çoğunu tüketecek kadar değildir ve maliyeti de düşürmemektedir. Enerji ürünlerinin eldesiyle fosil yakıtlara olan bağılılığın azaltılabileceği öngörülmektedir. Ancak günümüzde hala ticari ölçekte çalışan bir proses bulunmamaktadır [101]. Kimyasalların kullanımı ile oluşan karbondioksit toplam karbondioksitin %10'luk bir kısmını oluşturmaktadır. Bu yüzden, tüm kimyasallar karbondioksitten üretildiğinde, atmosfere yayılan %10'luk karbondioksit geri kazanabilecek ve kimyasalların kullanımı hemen hemen karbon-nötr olacaktır. Ancak bu yaklaşımlar enerji maliyetleri sebebiyle gerçekleştirilememektedir.

Karbondioksitin kullanımında (teknolojik, kimyasal, biyolojik) atmosfere yayılan emisyonlarda azalmaya gidilmek isteniyorsa bazı önemli noktalara dikkate edilmesi gerekmektedir. Bunlar;

- Proses, toplam karbondioksit emisyonlarını azaltabilmeli,
- Yer değiştirilmesi düşünülen prosese göre daha az enerji ve malzeme yoğunluğu olmalı,
- Çalışma koşulları daha güvenli ve çevreye duyarlı olmalı,
- Ekonomik yönden uygulanabilir olmalıdır.

Karbondioksit zehirli bir gaz olmadığından, uygun ortam ve koşullarda herhangi ciddi bir sorun teşkil etmez. Özellikle, yangın söndürme özelliğiyle yüksek basınçlı koşullarda yanma riski sıfıra yakındır. Bu yüzden, karbondioksit özellikle süperkritik durumdayken güvenli bir solvent olarak kabul edilebilir [102]. Şekil 3.24, karbondioksitin günümüzdeki kullanım alanlarını göstermektedir.

Karbondioksit kullanımı birçok farklı alanda karşımıza çıkmaktadır ancak coğrafik depolama gibi depolama yöntemlerinden daha az bilinmekte ve uygulanmaktadır. Bu yüzden yeni uygulamaların bulunması adına daha derin araştırmalar yapılması gerekmektedir [102].



Şekil 3.24 : Karbondioksitin günümüzdeki kullanım alanları [103].

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1 Laboratuvar Ölçek Karbondioksit Tutma Sisteminin Tasarımı ve İmalatı

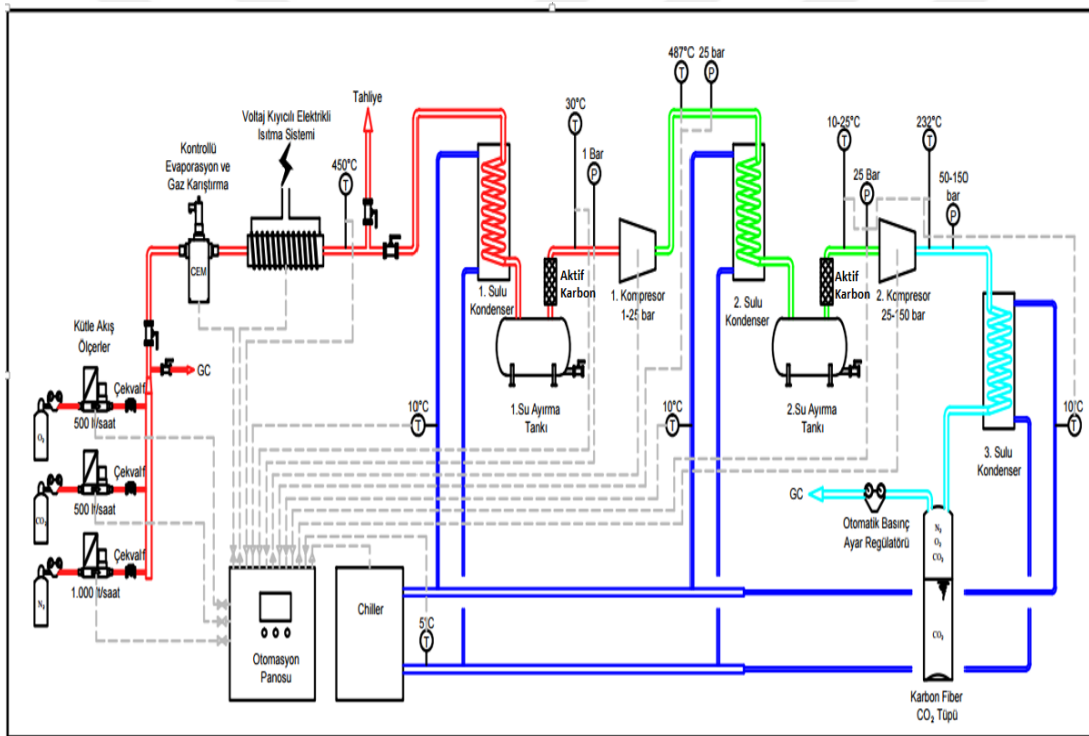
Bu çalışmada karbondioksitce zengin baca gazında karbondioksidi tutma ve depolama sistemlerine ait deneysel bir alt yapının kurulması amaçlanmıştır. Tasarlanan deney düzeneğinin çalışma prensibi soğutma ve yüksek basınca sıkıştırarak karbondioksidi tutma yöntemine dayanmaktadır. Tasarım aşamasında başlangıçta sisteme beslenecek gaz karışımının debisi düşük tutulmuş, gaz karışımının birincisi 25 bar (maksimum), ikincisi ise 150 bar (maksimum) olacak şekilde sıkıştırılarak soğutulması tasarlanmış ve tasarım akım şemasından görüleceği üzere sisteme 2 adet kompresör ünitesi konmuştur. Ancak imalat aşamasında yerli kompresör imalatçılarıyla yapılan görüşmelerde birinci kompresörde 25 bara sıkıştırılan düşük debideki gaz karışımının ikinci kompresörde 150 bara sıkıştırılmasının mümkün olamayacağı, toplam gaz besleme debisinin artırılması gerektiği ve sıkıştırmanın ancak tek kompresörde 2 giriş-çıkış bağlantılarıyla gaz basıncının birinci kademede maksimum 5 bara, ikinci kademede maksimum 25 bara, 3 kademede ise maksimum 150 bara çıkarılmasıyla gerçekleştirilebileceği belirtilmiştir. Bu doğrultuda Şekil 4.1’de gösterilen tasarımda tadilat yapılmış, sisteme 2 giriş-çıkışlı tek kompresör ünitesi konmuştur. Gazların hacimsel debileri ve basınçlar esas alınarak da eşanjörlerin imalatı yapılmıştır.

Tasarım değişikliği yapılan deney düzeneğinin şeması ve 3 boyutlu gösterimi Şekil 4.2 ve Şekil 4.3’de verilmiştir. Tasarlanan deney düzeneğinin belirli bölgelerine sıcaklık ve basınç ölçümlerinin yapılması için termokupl ve transmitterler yerleştirilmiştir. Ayrıca gaz bileşimi gaz kromatografisi (GC) ile analiz edilebilir, tüm parametreler Proglamlanabilir Lojik Kontrol (PLC) ünitesiyle izlenebilir ve kaydedilebilir şekilde tasarlanmıştır.

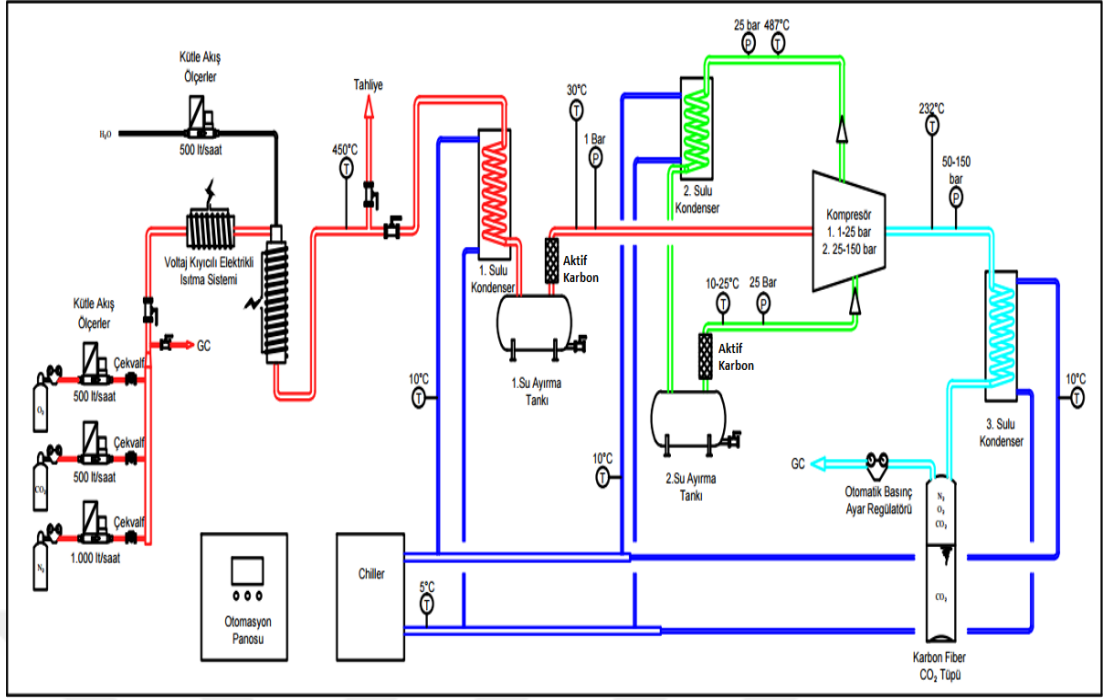
Şekil 4.2’de gösterilen deney düzeneğinin imalatı İleri Enerji Teknolojileri (İET) Mühendislik İnşaat Taahhüt Sanayi ve Ticaret Limited Şirketi’ne verilmiş ve sistemin kurulumu tamamlanmıştır. Daha sonra kurulumu tamamlanan deney düzeneğinin sızdırmazlık testleri yapılmış ve deneysel çalışmalara başlanmıştır. Laboratuvar

- a) Simülasyon gazları karıştırma ve hazırlama sistemi,
- b) Simülasyon gazları ile hazırlanan karbondioksitce zengin baca gazından su ayırma ünitesi,
- c) Karbondioksit tutma ve depolama ünitesi,
- d) Proglamlanabilir lojik kontrol (PLC) sistemi,
- e) Gaz kromatografi cihazı,

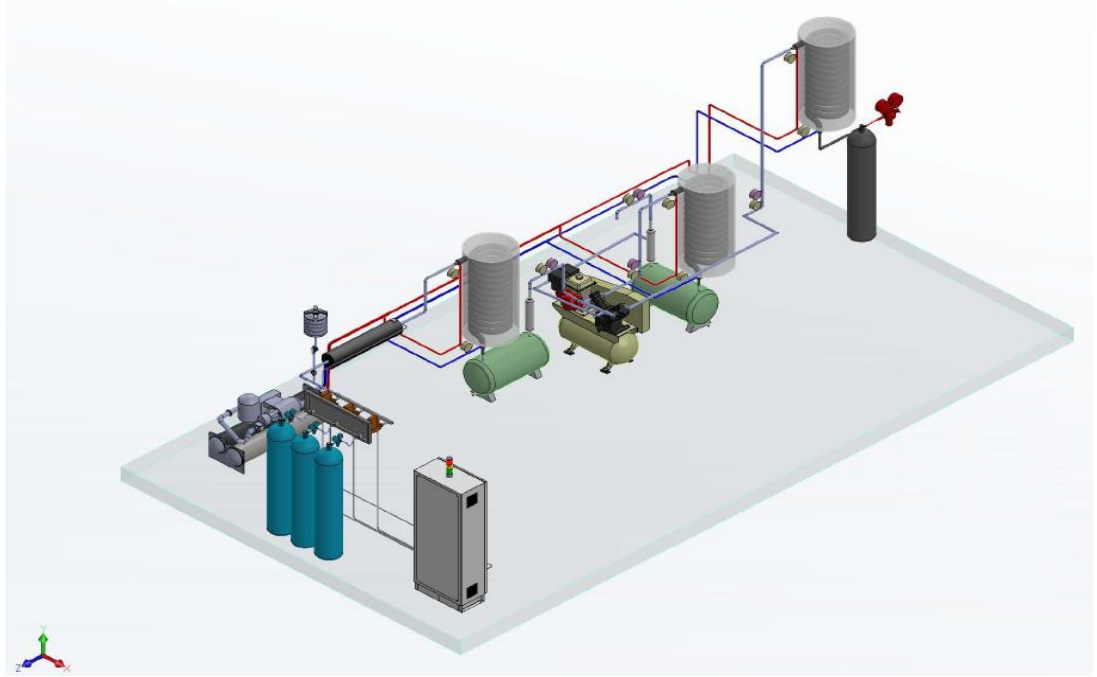
olmak üzere 5 ana bölümden meydana gelmiştir.



82



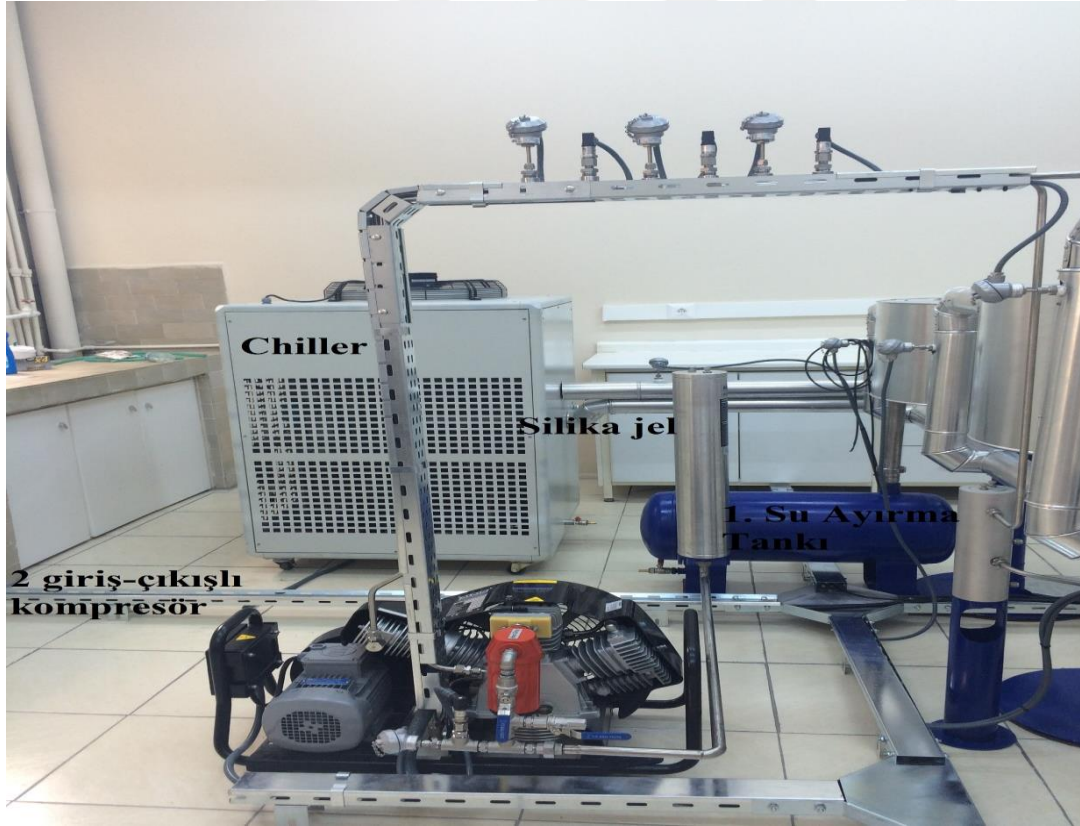
Şekil 4.2 : Laboratuvar ölçekli karbondioksit tutma ve depolama deney düzeneği şeması (revize tasarım).



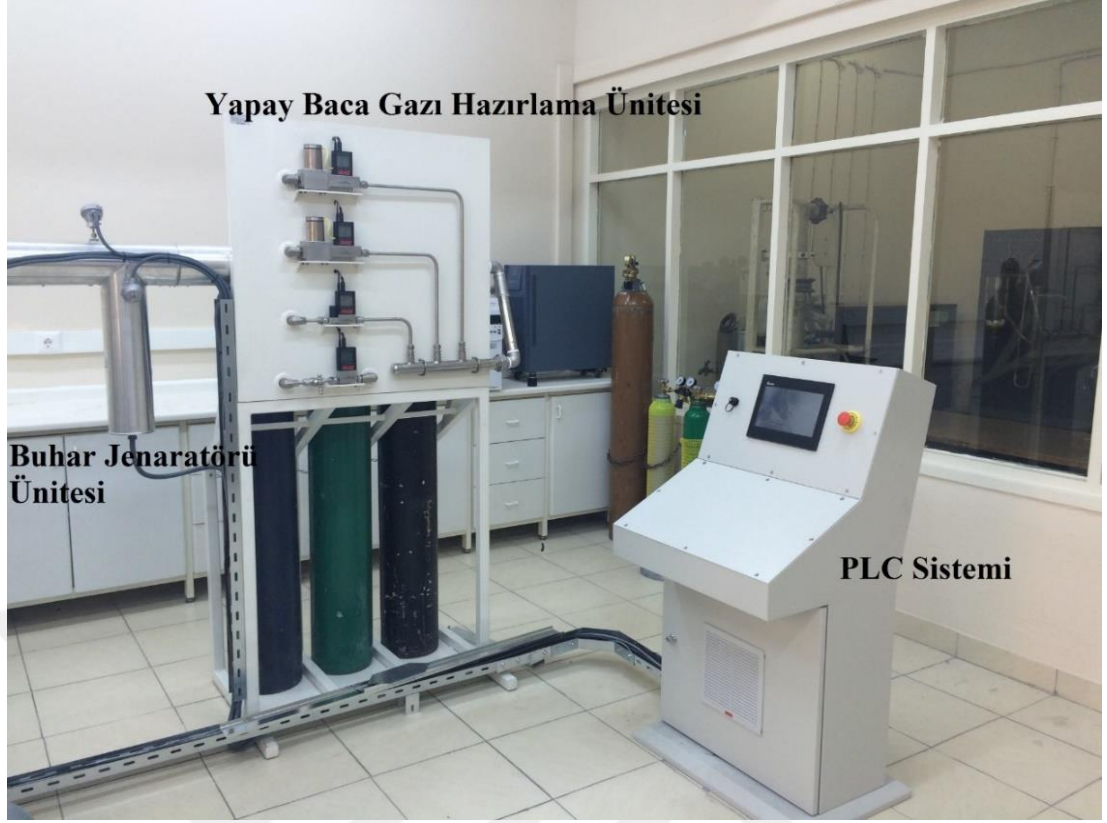
Şekil 4.3 : Laboratuvar ölçekli karbondioksit tutma ve depolama deney düzeneğinin 3 boyutlu görünümü.



Şekil 4.4 : Laboratuvar ölçekli karbondioksit tutma ve depolama deney düzeneği genel görünüm.



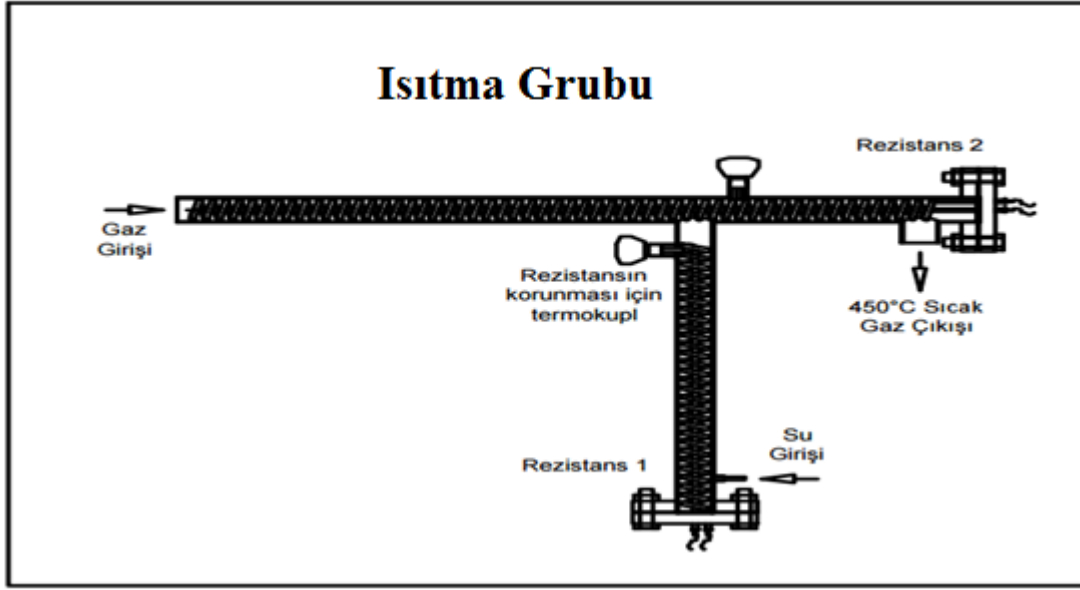
Şekil 4.5 : Laboratuvar ölçekli karbondioksit tutma ve depolama deney düzeneği (kompresör ve chiller grubu).



Şekil 4.6 : Laboratuvar ölçekli karbondioksit tutma ve depolama deney düzeneği (yapay baca gazı hazırlama ve PLC sistemi).

a) Simülasyon gazları karıştırma ve hazırlama sistemi:

Karbondioksit, oksijen ve azottan oluşan simülasyon gazları karıştırma ve hazırlama sistemi, gazların hacimsel akışını ölçen 3 adet debimetreden oluşmaktadır. Sisteme gönderilen gazların debileri toplamı $6 \text{ m}^3/\text{saat}$ (100 lt/dk), suyun debisi ise $1,2 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{saat}$ (20 ml/dk) olarak seçilmiştir. Sisteme su, peristaltik pompa ile sabit bir debide gönderilmektedir. Gönderilen su buharlaştırılmak üzere bir adet buhar jenaratörü ünitesinden geçirilmektedir. Buhar jenaratörü ünitesi biri dikey diğeri yatay olmak üzere 2 adet ısıtma grubundan oluşmaktadır. Isıtma grubunun görseli Şekil 4.7’de verilmiştir. 450°C ’de buhar fazına geçen su, diğer gazlarla karışmaktadır. Akışların anlık sıcaklık ve basınç değerleri, sistem üzerine yerleştirilmiş olan termokupl ve transmitterler aracılığıyla otomasyon panosundan izlenmiştir.

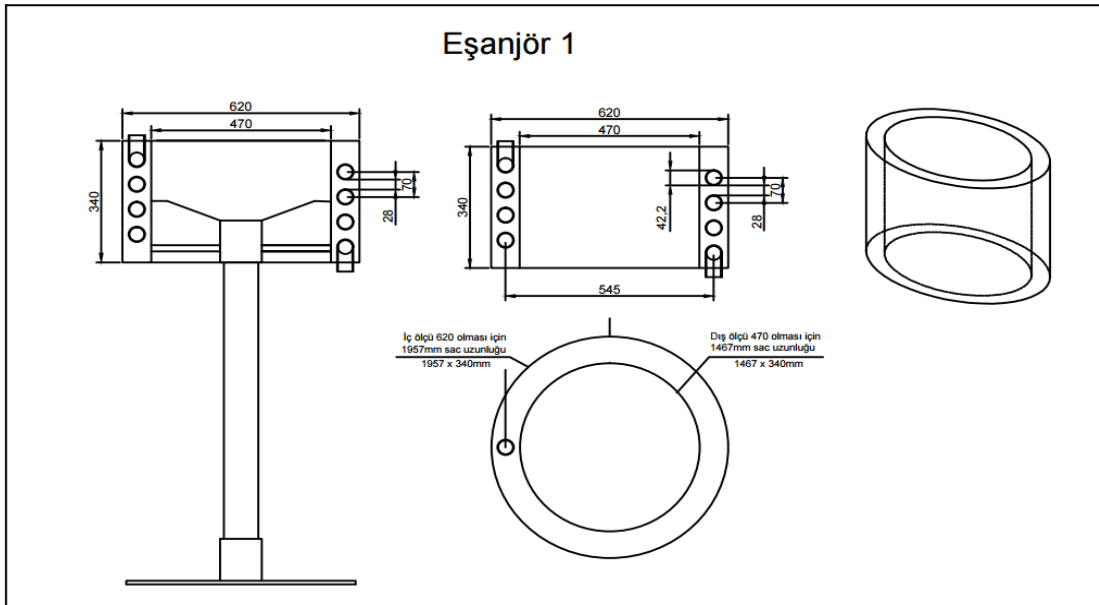


Şekil 4.7 : Isıtma grubu görseli.

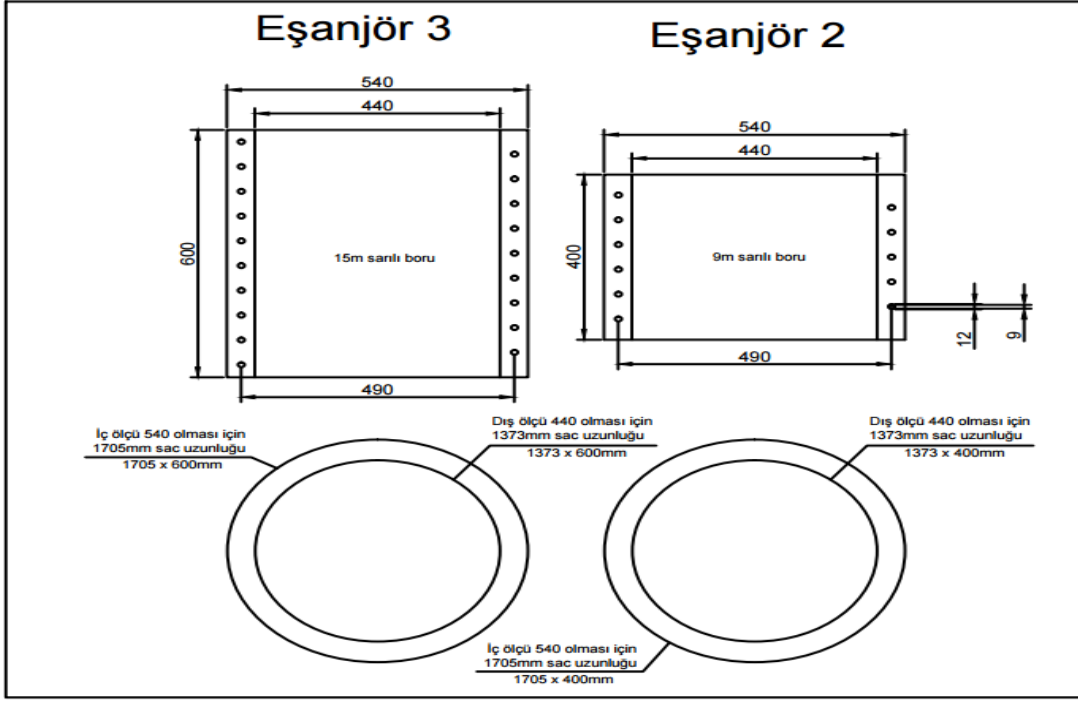
b) Simülasyon gazları ile hazırlanan karbondioksitce zengin baca gazından su ayırma ünitesi:

Simülasyon gazları ile hazırlanan karbondioksitce zengin baca gazından su ayırma ünitesinin ana bileşenleri 3 adet eşanjör, 2 adet su ayırma tankı, 1 adet aktif karbon kolonu, 1 adet demister, chiller (su soğutma ünitesi) ve kompresördür. Sistemimizde bulunan, kapasitesi 8 m³/saat olan kompresör hava sıkıştırıcı bir kompresördür ve 2900 RPM kompresör devrine ve 2,2 kW motor gücüne sahiptir. Kompresörün çektiği enerjiyi azaltmak için ara soğutmalı kademeli sıkıştırma yapılmaktadır. Çok kademeli kompresör sistemleri göz önüne alındığında, her kademenin çıkışında gaz, ara soğutucu denilen elemanlardan geçerek yaklaşık sıkıştırma öncesi sıcaklığa getirilmektedir. Sıkıştırma sonu sıcaklığını ve özgül hacmi, dolayısıyla da güç harcamasını düşürmek, yağlama ve malzeme problemlerinin önüne geçmek için her bir kademenin sonunda gaz, ara soğutuculardan geçirilmektedir. Gazın içerisindeki suyun, gaz hidratlarının oluşumu, donma ve korozyonun önlenmesi için sistemden bertaraf edilmesi gerekmektedir. Basınç artışı ve sıcaklık düşüşü ile suyun karbondioksit içindeki çözünmesi azalmakta ve su, ppm seviyelerine kadar çekilebilmektedir. Sistemimizde suyun giderimi için baca gazı, 3 adet eşanjör, 1 adet rutubeti yüksek verimlilikle bünyesinde tutabilen aktif karbon kolonu ve 1 adet basınçlı demister kolonundan geçirilmektedir.

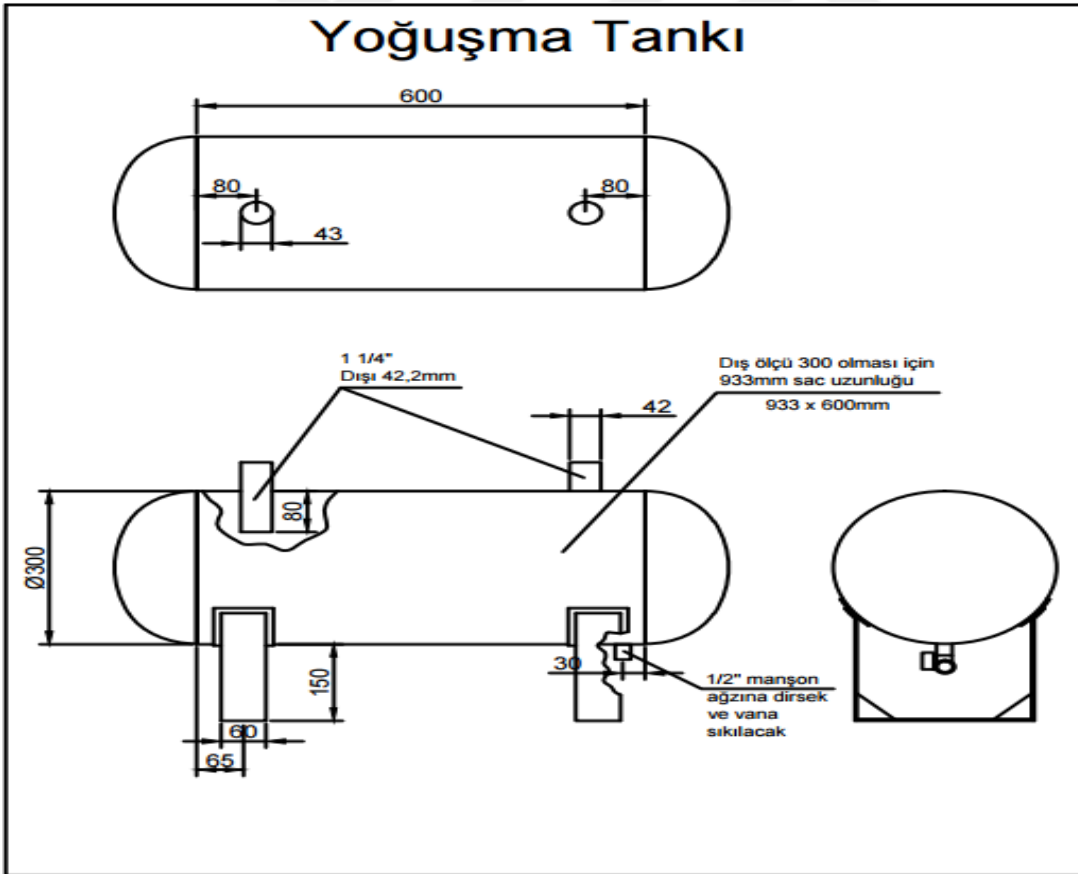
Eşanjörlerin ve su ayırma tanklarının tasarım ölçüleri Şekil 4.8, Şekil 4.9 ve Şekil 4.10'da gösterilmiştir. Eşanjörlerde yoğuşan suyun ayırma tanklarında depolanması amaçlanmıştır. 1. eşanjöre 450°C, 1 barda giren gaz+buhar karışımı eşanjörden 27°C, 1 barda ayrılmaktadır. Su buharının büyük bir kısmının burada yoğuşturulması istendiğinden, 1. eşanjördeki boruların çapı diğer eşanjörlerinkinden daha büyük tutulmuştur. 1. kompresöre giren karışım, basıncı ilk kademede önce 5, daha sonra 25 bara çıkarılarak sistemde kalan buharın yoğuşturulması için 2. eşanjöre gönderilmektedir. 2. eşanjöre girmeden 32 °C olan karışımın sıcaklığı eşanjör çıkışı 26°C'ye düşürülmektedir. Bu eşanjörde yoğuşturulması gereken su miktarı çok daha az olduğundan ve basınç artışı sonucu hacimsel debi de azaldığından, gaz karışımının belirli bir hızı sağlayabilmesi için boruların çapları küçük tutulmuştur. 2. eşanjörde yoğuşan su 25 bar basınçlı 2. su ayırma tankında depolanmaktadır. 2. eşanjörden çıkan gaz karışımı, basıncı 150 bara çıkarılmak üzere tekrar kompresöre gönderilmekte ve sıkıştırılan karışımın sıcaklığını düşürmek amacıyla 3. eşanjörden geçirilmektedir. 3. eşanjöre 35 °C'de giren gaz karışımı eşanjörden 12 °C'de ayrılmaktadır. Bu eşanjörde yüksek basınçlı CO₂ sıvı hale geçtiğinden karbondioksitin soğutulması için gazdan çekilmesi gereken enerji daha yüksektir. Bu yüzden 3. eşanjörün boyutu diğer eşanjörlerin boyutlarından daha büyük olacak şekilde tasarlanmıştır.



Şekil 4.8 : Eşanjör 1 dizayn ölçüleri.

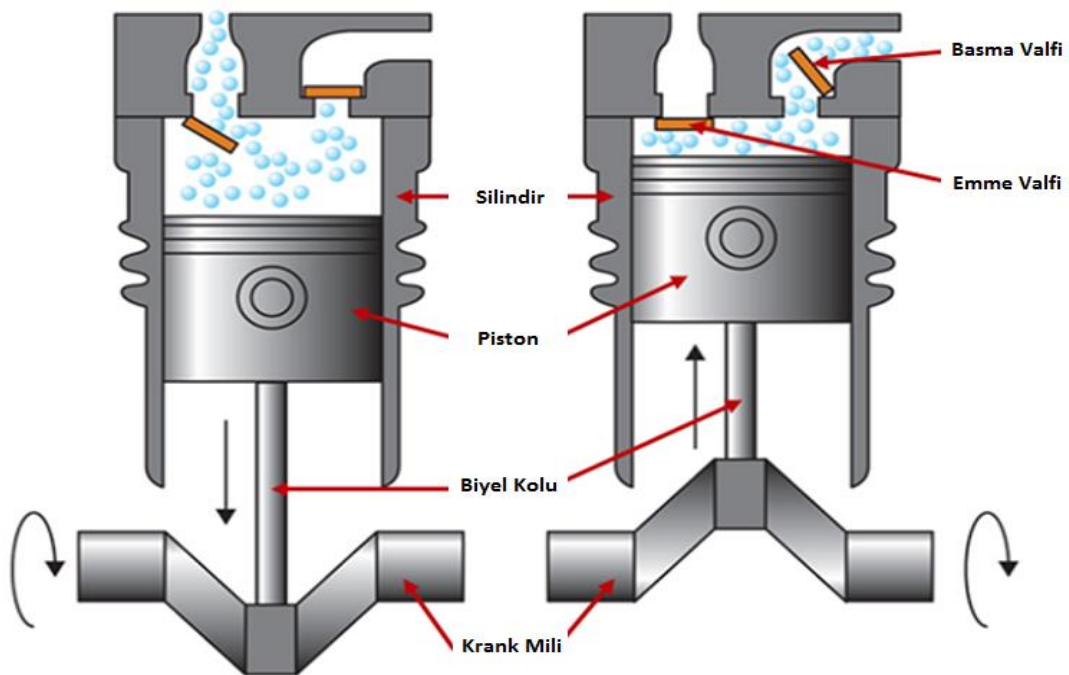


Şekil 4.9 : Eşanjör 2 ve 3 dizayn ölçüleri.



Şekil 4.10 : Yoğuşma tankı dizayn ölçüleri.

Sistemimizde krank, karter, piston ve silindirlerden oluşan 3 kademeli pistonlu hava kompresörü kullanılmaktadır. Kompresör, içindeki krank miline bağlı olarak ileri-geri hareket eden piston veya pistonlar sayesinde yerleştirildiği silindirin içerisine havayı emip sıkıştırarak sisteme göndermektedir. Şekil 4.11’de gösterilen pistonlu hava kompresörü motordan aldığı hareketle, kompresör içerisindeki krank milinin belirli bir ekseninde dönmesini sağlamaktadır. Krank milinin yapısı sayesinde biyel kolu adı verilen piston desteği ileri geri hareket etmektedir. İleri hareketinde havayı sisteme aktaran pistonlar, geri hareketinde ise havayı silindirin içerisine çekmektedir. Krank milinin üzerinde bulunan ve krank milinin balansını sağlayan ağırlık, aynı zamanda karter içerisine doldurulmuş olan yağı çarpma etkisiyle pistonlar ve silindire kadar ulaştırmaktadır. Bu sayede pistonlu kompresör iç sistemini rahatlıkla yağlayabilmektedir.



89

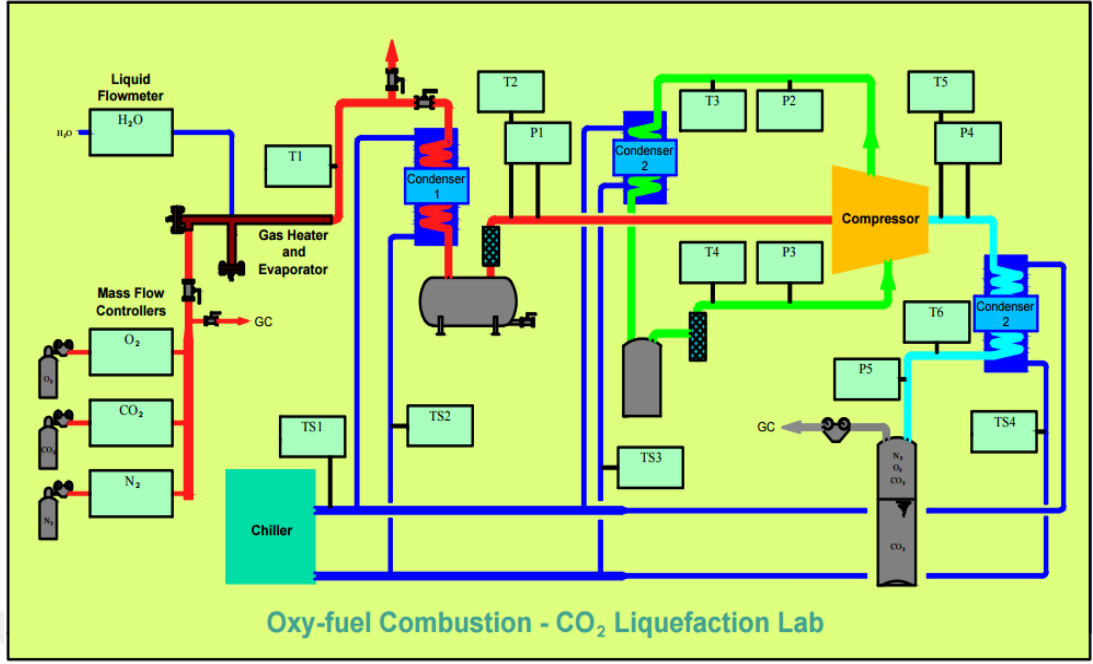
Kompresör çalışmayı durduğunda, valflerden içeri gaz girişi devam etmektedir. Bu gaz girişi sebebiyle segmenlerden yağ karteline doğru basınç inmesi gerçekleşmekte ve kartelde bulunan basınç, contalardan sızarak havayla birlikte yağ sızıntısına sebep olmaktadır. Tehlikeli olan bu olayın önlenmesi gerekmektedir. Böyle bir durumla karşılaşıldığında yapılması gereken gaz tüketimini yapay olarak artırmaktır. Bunun için kompresörün çıkış vanası açılarak basınçlı gaz dış ortama verilip sisteme beslenen gaz akışı kesilmektedir.

c) Karbondioksit tutma ve depolama ünitesi:

Yüksek basınçta sıvılaştıran karbondioksidi diğer gazlardan ayırıp, 150 bar basınca dayanıklı 12,5 litre kapasiteli bir tüpte depolamak amaçlanmaktadır. Toplama tüpünde karbondioksitin sıvı halde tutulabilmesi için gerekli olan sıcaklık, tüpün etrafında sarılı olan 6m'lik serpentin tüplerle, tüplerden geçen soğutma suyu ise chillerden sağlanmıştır. Karbondioksitin sıvı halde saf olarak ayrılabilmesi için baca gazında karbondioksit haricinde bulunan diğer gazların tahliye edilmesi ve ayrılma verimi hesabı için bu gazların bileşiminin GC analizörü yardımıyla analiz edilmesi gerekmektedir. Sıkıştırılan gaz karışımının basıncı maksimum 150 bardır ancak GC ile maksimum 5 bar basınçlı bir gaz karışımının analizi yapılabilmektedir. Bu yüzden Karbondioksit Tutma ve Depolama Ünitesinin son kısmına bir adet yüksek basınca dayanıklı karbondioksit regülatörü ve bir adet solenoid vana yerleştirilmiştir. Yüksek basınçtaki gaz karışımının, emniyetli bir şekilde istenilen basınç ve debi değerinde kullanılmasını sağlayan karbondioksit regülatörü çift kademelidir ve aynı tek kademeli regülatörler gibi basıncı düşürmek için kullanılmaktadır. Basıncın iki kademede düşürülmesiyle çıkış basıncı tüp basıncı düşerken bile sabit kalmaktadır.

d) PLC kontrol ünitesi:

Deney süresince sıcaklık ve basınç ölçümlerinin ve gaz debimetrelerinden geçen debilerin anlık takip edilebilmesi adına PLC sistemi kurulmuştur. PLC sisteminin görseli Şekil 4.12'de verilmiştir. Sistemde 12 adet termokupl ve 5 adet transmitterin okuduğu sıcaklık ve basınç değerlerinin yanı sıra, gazların ve sıvının debileri de görülmektedir. Kontrol paneli ile chiller, kompresör, rezistans grubu ve solenoid vanalar da kontrol edilebilmektedir. Ayrıca otomasyon panosu ile deney başlangıç anından bitiş anına kadar olan sürede okunabilen değerler kaydedilebilmekte ve bilgisayara aktarılabilir.



Şekil 4.12 : Karbondioksit tutma ve depolama deney düzeneğinin PLC kontrolü.

e) Gaz kromatografisi cihazı:

Laboratuvar ölçekli karbondioksit tutma ve depolama deney düzeneğinde gaz bileşimlerinin ölçümlerinde kullanılan gaz kromatografisi cihazı Agilent 7820A modelinde olup 1 adet Gaz kromatografi ana kısım, 1 adet split/splitless enjektör bloğu, 1 adet ısıl iletkenlik detektörü (TCD), yazılım ve bilgisayardan oluşmaktadır. Hareketli faz olarak helyum gazı, valf hareketi için ise azot gazı kullanılmaktadır. GC cihazı ayrıca aşağıdaki özelliklere sahiptir:

- Tam elektronik pnömatik kontrolü (EPC) tüm inletler ve dedektörler için mevcut olup tekrarlanabilirlik, doğruluk ve kesinlik sağlar.
- OpenLAB CDS ve Agilent EZChrom Elite Compact Yazılımı'nı destekler.
- 16 numunelik otomatik sıvı örnekleyici (150 vial tepsisiz) ve 50 numunelik otomatik sıvı örnekleyici mevcuttur.
- İnlet seçimi için megabor ve tüm kapiler kolonlar için parçalı/parçasız; geniş delikli kapiler ve paketli kolonlar bulunmaktadır.
- Dedektör seçimi için alev iyonizasyon (FID); termal iletkenlik (TCD); mikro-elektron yakalama (micro-ECD); nitrojen-fosfor (NPD); tek dalgaboylu alevli fotometrik dedektör (FPD) seçenekleri yapılabilmektedir.

- Yazılım klavyesi ve ekranı, bir entegratör ya da farklı bir yazılımın bağlı olduğu durumda kullanıcının sistemi kontrol etmesini sağlar.

Şekil 4.13’de gaz kromatografi cihazının görseli mevcuttur. Deneysel çalışmalara başlamadan önce gaz kromatografi cihazı referans gaz ile kalibre edilmiştir. Kullanılan referans gazın bileşimi literatürden elde edilen bilgiler ışığında belirlenmiştir. Referans gazın bileşimi %74 CO₂, %18 O₂, %8 N₂’den oluşmaktadır. Sistemimizde gaz bileşimini belirlemek için yapılan analizlerde kullanılan metod ise cihazın temin edildiği firma tarafından gaz kromatografisi cihazına yüklenmiştir.



Şekil 4.13 : Gaz kromatografi sisteminin görseli.

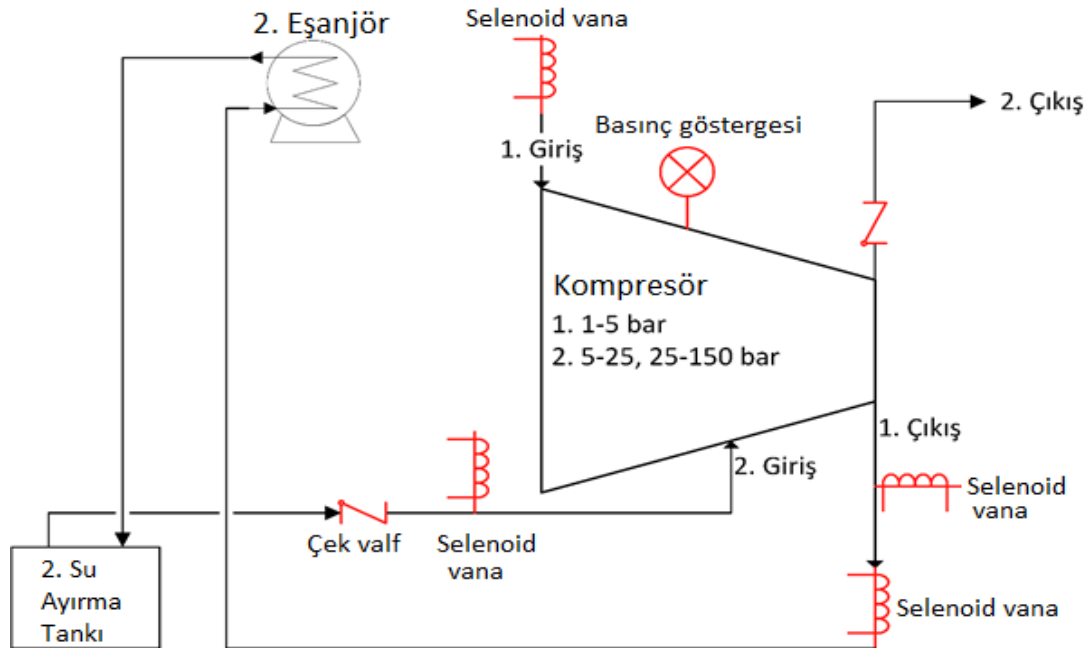
4.2 Ön Çalışmalar ve Karşılaşılan Sorunlar

4.2.1 Simülasyon gazları ile hazırlanan karbondioksitce zengin baca gazından su ayırma ünitesinde karşılaşılan sorunlar ve yapılan tadilatlar

Oksi yanma koşullarında yakma sonucunda oluşan baca gazında bulunan karbondioksit yüksek miktarda olduğundan sisteme verilen baca gazının büyük bir kısmını da karbondioksit oluşturmaktadır. Karbondioksitin havadan daha ağır olması sebebiyle yüksek basınçta sıcaklığı artan gazın soğuması için gazdan çekilmesi gereken ısı enerjisi daha yüksektir. Yapılan ön deneyler sonucunda bu durumun kompresörde ısınma problemine yol açtığı görülmüştür. Baca gazında bulunan karbondioksitin bileşimi bu ısınmada etkilidir. Karbondioksit oranının artışı da

ısınmanın daha fazla olmasına sebep olmaktadır. Kompresörde meydana gelen aşırı ısınma cihazın kendini kapatmasına neden olduğundan bunun önüne geçilmesi gerekmektedir. Bu sebeple kompresörün önüne 6900 m³/sa kapasiteli 230 W gücünde bir adet fan yerleştirilmiştir. Ayrıca kompresör kapalı haldeyken içinde kalmış bulunan basınçlı gazın yağ kaçışına sebep olmaması için hızlı ve emniyetli bir şekilde dışarı atılması gerekmektedir. Bu yüzden kompresöre 2 adet çalışırken, 2 adet ise kapalıyken otomatik olarak açılabilen toplam 4 adet selenoid vana ile birlikte tek yönlü akış sağlayan 2 adet çek vana yerleştirilmiştir. Selenoid vana, elektrik enerjisi ile çalışan, gazların geçişini kontrol altında tutan vanalardır. Elektriksel sinyali aldığı anda akışkanın direkt çıkışa doğru gitmesini sağlamaktadır. Elektriksel sinyal kesildiğinde ise vana eski durumuna dönerek akışkanın geçişini engellemektedir. Kompresör çalışmaz durumda iken otomatik olarak açılan selenoid vanalar, kompresör içindeki basınçlı gazı dışarı vermektedir. Ayrıca, kompresörde beklenmeyen bir şekilde basınç yükselmesi oluştuğunda tehlikeyi önlemek amacıyla fazla basıncı tahliye eden emniyet ventili de kompresöre eklenmiştir. Kompresörün iç basıncını okuyabilmek için bir adet gliserinli manometre konulmuştur.

Tadilatı yapılan ve revize edilen, simülasyon gazları ile hazırlanan karbondioksitce zengin baca gazından su ayırma ünitesinin görseli Şekil 4.14’de verilmektedir.



Şekil 4.14 : Simülasyon gazları ile hazırlanan karbondioksitce zengin baca gazından su ayırma ünitesinin revize edilmiş halinin görseli.

4.2.2 Karbondioksit tutma ve depolama ünitesinde karşılaşılan sorunlar ve yapılan tadilatlar

Karbondioksit tutma ve depolama ünitesine geldiğinde sıcaklığı 35-40°C, basıncı 90-140 bar olan gaz karışımında bulunan karbondioksit, sıvılaşmak üzere karbondioksit depolama tankına girmektedir. Tankın çevresinde sarılı bulunan serpantin borulardan geçen soğuk suyun (8-10°C) depolama tüpündeki gaz karışımını 10 °C nin altında tutabileceği öngörülmüştür.

Karbondioksitin sıvılaşmasının ardından kalan gazların tahliye edilmesi gerekmektedir. Ancak tahliye esnasında basınç kademeli olarak düşürülürken bir miktar karbondioksit de sistemden ayrılmıştır. Bu aşamada karbondioksitin geçtiği boru hattında donmalar meydana gelmiş ve bu da gazların basıncını kademeli olarak düşürmeye yarayan regülatörün donmasına sebep olmuştur. Donmanın sebebi, kontrolsüz tahliye esnasında tahliye olan karbondioksitin genleşmesidir. Bu yüzden tahliye olan karbondioksit “CO₂-snow” oluşturmakta ve bu da hattın soğuyup, donmasına neden olmaktadır. Gaz genleştiği zaman sıcaklığında ani düşüşler meydana gelmektedir. Buna “Joule-Thomson” etkisi denir. Joule-Thomson katsayısı bu olayda en önemli parametredir. Karbondioksit için J-T katsayısı 1,4 iken, azot için 0,2, oksijen için 0,3’tür. Bu da genleşme esnasında karbondioksitte görülen sıcaklık düşüşün azot ve oksijenden 6-7 kat daha fazla olduğunu göstermektedir.

Şekil 4.15 ve Şekil 4.16’da tahliye hattında ve çift kademeli regülatörde meydana gelen donma olayı görülmektedir. Sıvılaşmanın olabilmesi için depolama tüpünün sıcaklığının 10°C’nin altında tutulması gerekmektedir. Serpantin borular tüpün sıcaklığının istenilen değerlerde tutulmasında yeterli olmadığından çıkarılmış, soğutma suyu ile olan ısı transferini artırmak amacıyla tüp, su banyosunun içine daldırılmıştır. Yapılan bu değişiklikten sonra sıcaklık istenilen değerlerde tutulabilmiş ve sıvılaşma başarıyla gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.15 : Regülatörde meydana gelen donma olayının görseli.

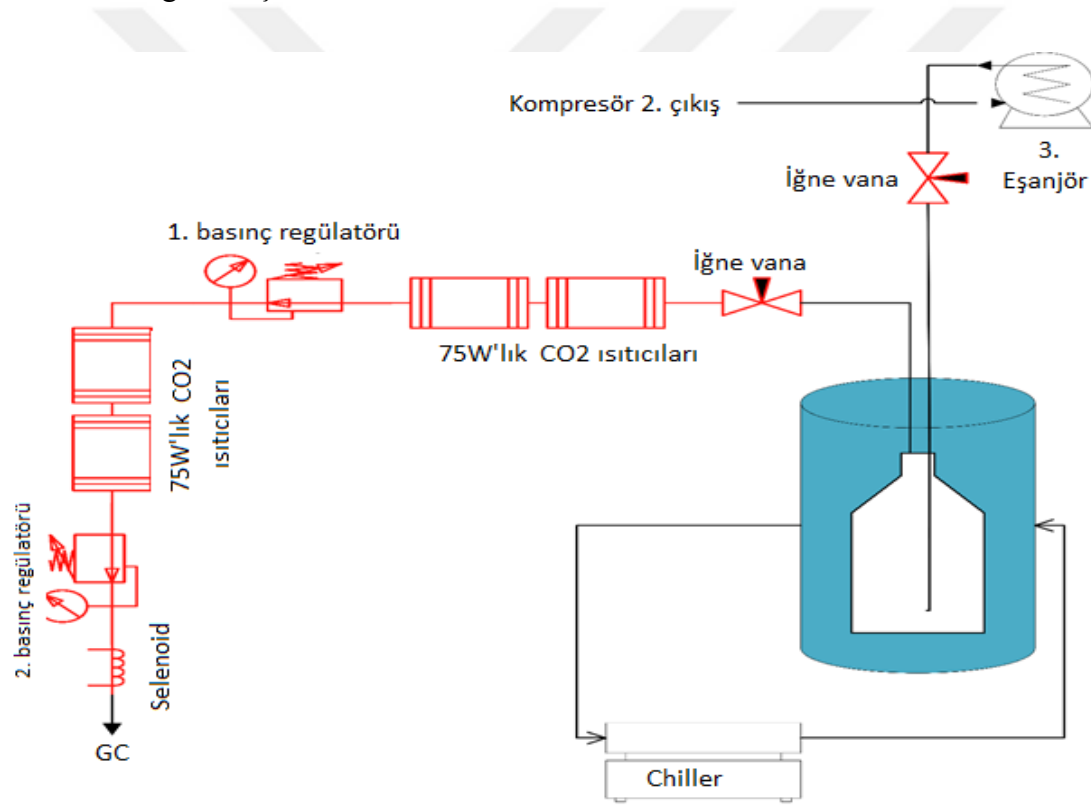


Şekil 4.16 : Tahliye hattı ve regülatörde meydana gelen donma olayının görseli.

Sıvılaştırmanın ardından karbondioksitin ayrılması gereklidir. Ancak yapılan deneyler sonucunda ayrılma esnasında daha önce karşılaşılan donma problemi gaz geçisiyle birlikte tekrardan kısmi olarak yaşanmıştır. Donmanın önüne geçebilmesi için gaz akışının sıcaklığını artırma yoluna gidilmiştir. Bu sebeple karbondioksit depolama tüpünden sonra ve regülatörden önce iki adet 75W'lık karbondioksit ısıtıcısı yerleştirilmiştir. Isıtıcının ön kapağında bulunan sinyal lambası ısıtma işlemi devam ettiği sürece yanmakta, cihaz 75°C'ye ulaştığında ise termostat devreyi açmakta ve ışık

sönmektedir. Ancak ısıtıcı gaz akışını ısıtmada yeterli olamamış, donma önlenememiştir.

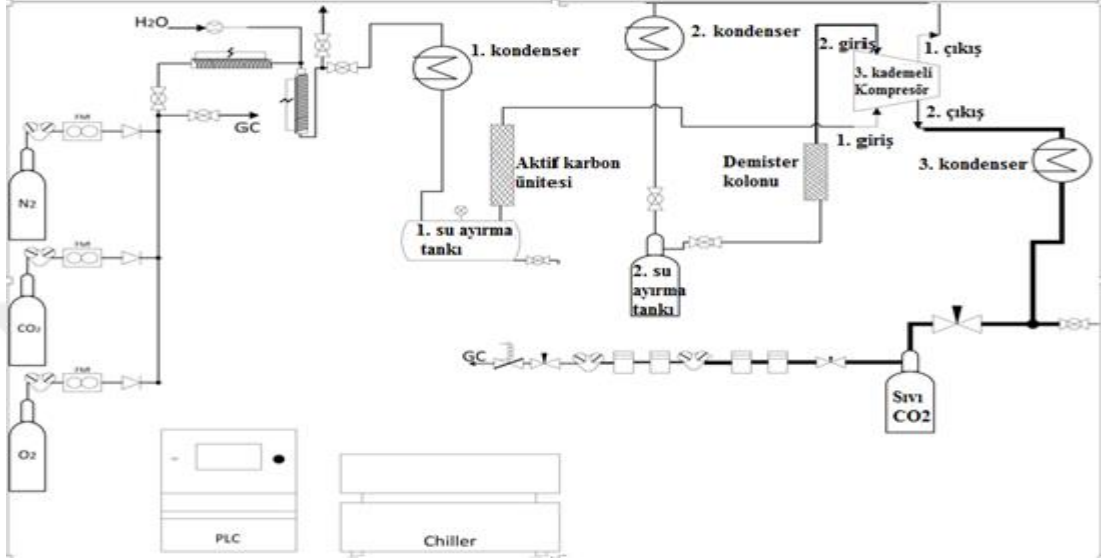
Bu sorunla ilgili yabancı ve yerli olmak üzere birçok firma ile görüşülmüş, çeşitli ürün tavsiyeleri ve bahsi geçen ürünlerle ilgili fiyat teklifleri alınmıştır. Üzerinde yoğunlaşılan çözüm, kendinden ısıtmalı regülatör kullanımı olmuştur. Ancak gerek fiyatların yüksek olması, gerekse yurt dışından teminin çok süre alacak olması nedeniyle ısıtıcı ve regülatör sayısını artırma yolu ile çözüme gidilmiştir. Sistemizde mevcut bulunan bir adet regülatör ve iki adet ısıtıcıya ek olarak, bir adet regülatör ve iki adet ısıtıcı daha eklenmiş; ayrıca iğne vana konularak da akışın elle kontrol edilmesi istenmiştir. Tadilatı yapılan Karbondioksitin Tutma ve Depolama Ünitesi'nin görseli Şekil 4.17'de verilmektedir.



Şekil 4.17 : Karbondioksit Tutma ve Depolama ünitesinin revize edilmiş halinin görseli.

3 kademeli sıkıştırma sonucu basıncı 140 bara çıkan gaz karışımı ilk aşamada seri halde bulunan ısıtıcılardan geçirilerek çift kademeli ilk regülatöre; daha sonra basıncı 40-50 bara düşürülen gaz karışımı tekrar ısıtıcılardan geçirilerek, ikinci çift kademeli regülatöre gönderilmektedir. Burada basıncı, GC analizöründe analiz yapılabilmesi için 2-3 bara düşürülmektedir. Karbondioksit toplama tüpünün basıncı 140 barda sabitlenecek şekilde regülatörler ayarlanmaktadır ve yaklaşık 20-30 dk numune alımı

için beklenmektedir. Daha sonra GC analizörüne giden tahliye hattı açılarak 5 dk boyunca gaz geçişi sağlanmakta ve numune alınmaktadır. Şekil 4.18’de karşılaşılan sorunlar sonrası tasarım ve imalatı tamamlanan deney sisteminin şeması, Şekil 4.19’da ise, karbondioksit depolama tüpünden sonra eklenen ısıtıcı ve regülatörlerin görseli verilmiştir.



Şekil 4.18 : Karşılaşılan sorunlar sonrası tasarım ve imalatı tamamlanan deney sisteminin şeması.



Şekil 4.19 : Karbondioksit depolama tüpünden sonra eklenen ısıtıcı ve regülatörlerin görseli.



5. BULGULAR VE DEĞERLENDİRME

5.1 Saf Karbondioksit ile Gerçekleştirilen Deneyler

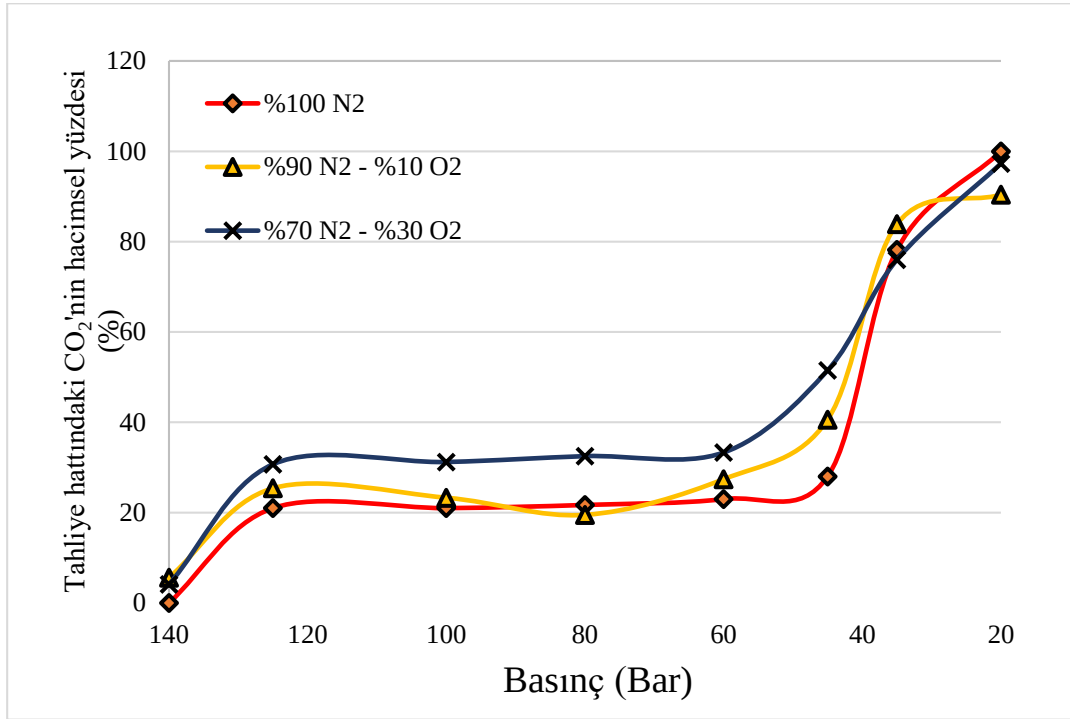
Ön denemelerde karşılaşılan sorunları çözecek şekilde tasarım ve imalatı tamamlanan deney sisteminde, soğutma ve yüksek basınçta sıkıştırma yöntemiyle baca gazından karbondioksitin sıvılaştırılması deneylerine öncelikle saf karbondioksitin sıvılaşabilme davranımını tespit etmek üzere, sisteme yapay baca gazı besleme ünitesinden saf karbondioksit gazı verilerek başlanmıştır.

Deneye başlamadan önce, karbondioksit depolama tüpünde sıvılaşmanın olabilmesi için gerekli olan sıcaklığın sağlanabilmesi amacıyla chiller ünitesi çalıştırılmıştır. Chiller, sisteme 7°C'de su göndermektedir ve termostatı sayesinde sıcaklık belli bir değere çıktığında otomatik olarak devreye girmektedir. Soğumanın gerçekleşmesinin ardından sisteme 100 lt/dk debide karbondioksit gazı gönderilmiştir. İlk kademe sıkıştırmadan önce 1 barda olan basınç, kompresör çıkışı önce 5, daha sonra 25 bara, sıcaklığı ise 27°C'den 32°C'ye çıkarılmıştır. Daha sonra ikinci eşanjörden geçen saf karbondioksitin sıcaklığı 26°C'ye düşürülmüştür. Sıcaklığı düşen karbondioksit, 3. sıkıştırma için kompresöre tekrar girerek sıkıştırılmıştır. 35°C ve 50 barda gaz halde olan karbondioksit, sıcaklığı düşürülmek üzere tekrar soğutucudan geçirilmiş ve sıcaklığın 7-8°C olduğu karbondioksit toplama tüpüne gönderilmiştir. Bu sıcaklık ve basınç değerinde faz diyagramına göre sıvı hale geçen karbondioksitin bulunduğu toplama tüpünde gaz beslemesi devam ettiği halde basınç artışı gözlenmemiştir. Bu sonuçtan, kompresörden gelen sıkışmış gazın doğrudan sıvılaştığı anlaşılmaktadır. Deneye 30 dk devam edilmiş, bu süre sonunda tüpte 6,15 litre sıvı karbondioksit toplandığı tespit edilmiştir.

Sıvılaştırılmış saf karbondioksitin azot ve oksijen ortamında davranımını gözlemek amacıyla sisteme saf azot ve oksijen-azot gaz karışımları farklı oranlarda beslenmiştir (%100 N₂, %70 N₂ - %30 O₂, %90 N₂ - %10 O₂). Bu amaçla, sistem kapatılmadan, karbondioksit gaz akışı kesilmiş ve aynı anda saf azot (ikinci ve üçüncü deneylerde de N₂-O₂ karışımı) verilmiştir. Toplam 100 lt/dk debide beslenen karışım aynı şekilde sıkıştırma ve soğutma kademelerinden geçerek toplama tüpüne gönderilmiş ve tüpteki basınç 20 dk'da 50 bardan 140 bara çıkarılmıştır. Sistem kapatılmadan önce GC

hattına 2 dk boyunca gaz geçişi sağlanmış ve numune alımı için GC ayarlanmıştır. GC ile analize başlandıktan sonra sistem kapatılmıştır. Tüm durumlarda da 20 dk'da beslenen gaz hacmi 2 m³ olarak hesaplanmıştır. Ayrıca, N₂-O₂ karışımı beslendiği anda açılan tahliye hattı sürekli açık bırakılmış ve gazın sürekli çıkışı sağlanmıştır. Tüm durumlarda 20 dk'da basıncın 140 bardan 125 bara düşüşünde yaklaşık olarak 400 litre gaz tahliye edilmiştir. Tahliye olan gazın debisi regülatör sayesinde istenilen basınc değerine geldiği anda diğer numune GC'ye gönderilmiştir. Bu işleme basınc sıfırlanana kadar devam edilmiş ve toplamda 8 adet numune alınmıştır.

Farklı oranlardaki azot ve oksijen safsızlıklarının sıkıştırılmış karbondioksit ortamındaki davranımlarıyla ilgili deneylerin sonuçları şekil 5.1'de gösterilmiştir.



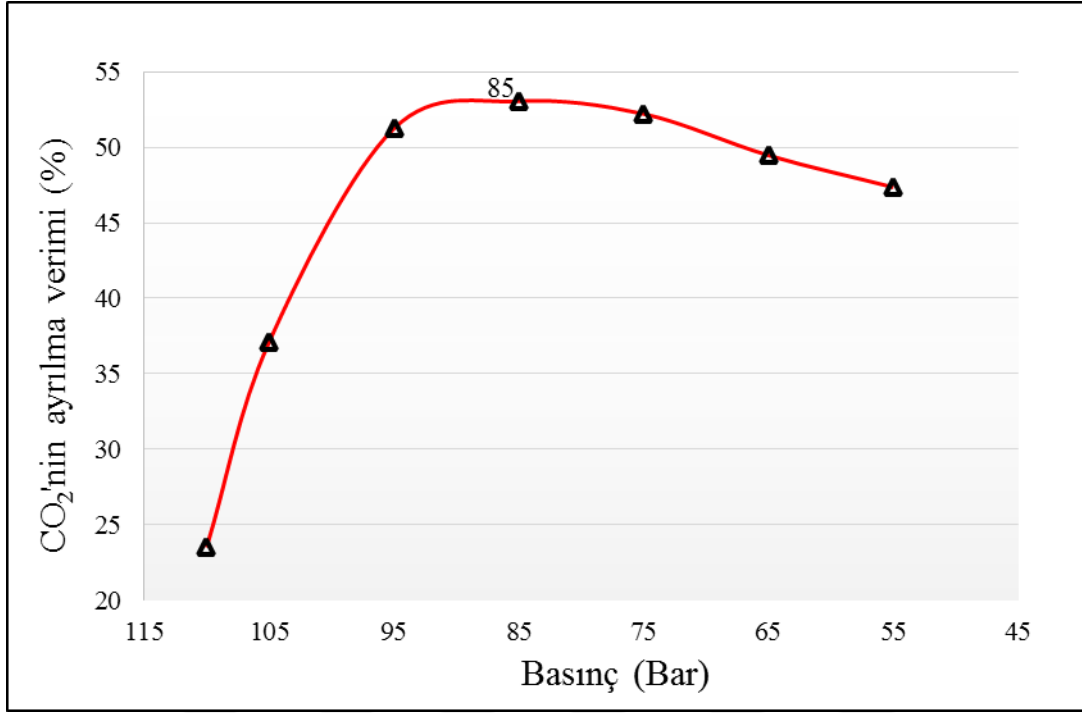
şekil 5.1 : Farklı safsızlık oranlarında aynı basınc koşullarında tahliye hattındaki karbondioksitin hacimsel yüzdesinin değişimi.

şekil 5.1'de görüldüğü üzere sadece azot olduğu durumda tahliye hattında bulunan karbondioksitin hacimsel yüzdesinin azotun oksijen ile beslendiği duruma göre daha düşük olduğu görülmektedir. Bunun sebebi oksijenin sıvı karbondioksitte çözünmesiyle karbondioksitin saflığını düşürmesidir. rnek olarak; 100 bar basıncda sadece azot beslemeli durumda tahliye hattındaki CO₂ %21 iken, %90 N₂ - %10 O₂ beslendiğinde %23,3, %70 N₂ - %30 O₂ beslendiğinde ise %31,2'ye yükselmiştir. Bu sonuçların tezin 3.3.1 bölümünde verilen ve daha önceden yapılmış bazı çalışmalarla paralellik gösterdiği tespit edilmiştir. Xu ve diğ. (2014) ve Li ve diğ. (2009) yaptıkları

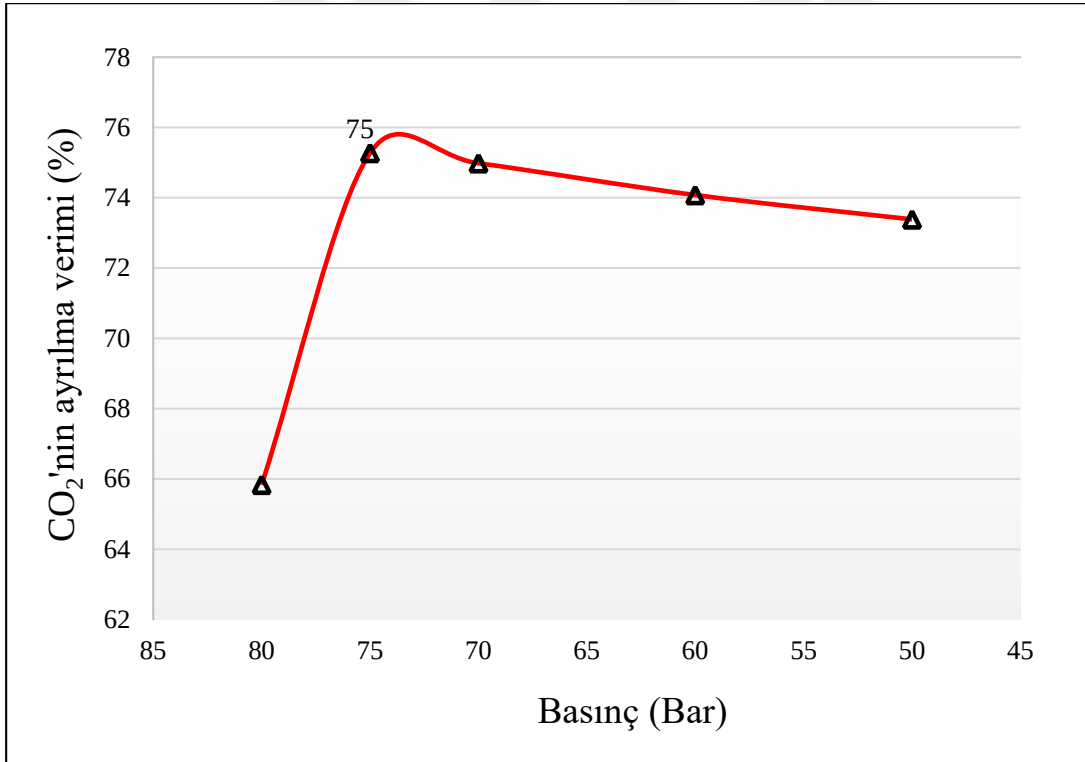
Çalışmalarda baca gazındaki safsızlıkların karbondioksidin ayrılması üzerinde negatif bir etki yaptığı sonucuna ulaşmışlardır. Bu çalışmalarda karbondioksidin saflığını düşürmede oksijenin baca gazındaki mol yüzdesinin artışının etkisinin azota göre daha fazla olduğu tespit edilmiştir [76, 77].

5.2 Karbondioksit- Azot Karışımında Karbondioksidin Sıvılaştırılıp Ayrılması

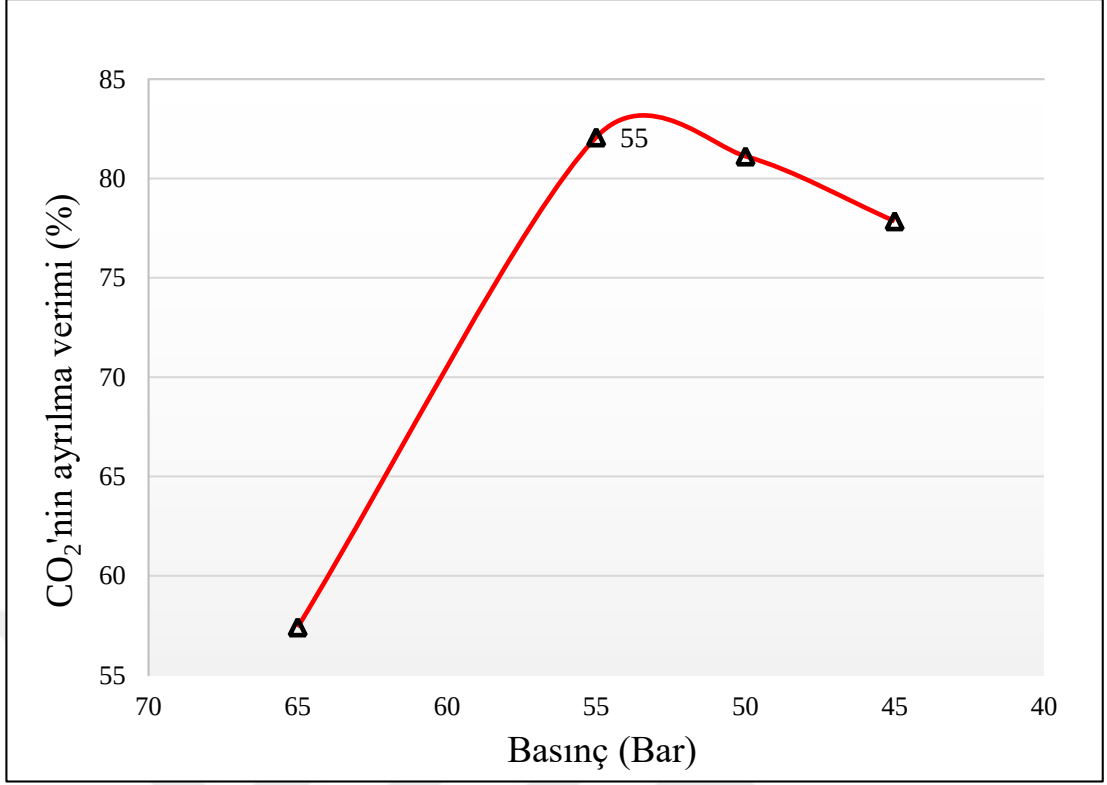
Karbondioksit gazının yüksek basınçta sıvılaştırılmasına azotun etkisini araştırmak için CO₂-N₂ ikili karışımlarıyla farklı oranlarda deneyler yapılmıştır. Bu deneylerde gaz karışım oranları %80 CO₂ - %20 N₂, %90 CO₂ - %10 N₂ ve %95 CO₂ - %5 N₂, beslenen toplam debi 100 lt/dk olacak şekilde seçilmiştir. Tahliye hattı, sürekli bir gaz çıkışı olacak şekilde sisteme gaz akışı verilmeye başlandığı anda açılmıştır. 5.1 bölümünde anlatıldığı gibi, gaz karışımı 3 kademeli sıkıştırma ve soğutma işlemlerinden geçerek basıncı arttırılmıştır. %80 CO₂ - %20 N₂ durumunda gaz karışımı 110 bar, %90 CO₂ - %10 N₂ durumunda 80 bar ve %95 CO₂ - %5 N₂ durumunda ise 65 bar değerine kadar sıkıştırılmıştır. Tüpte 8°C’de bulunan karbondioksidin sıvı hale geçmesi için gerekli olan basınç değerine yaklaşık 50 dk’da ulaşılmıştır. Tüm durumlarda basınç istenilen değere geldiğinde GC’ye 2 dk boyunca gaz akışı verilmiş ve analiz için GC ayarlanmıştır. Gaz beslemesi devam ederken alınan numune sonrası sistem kapatılmış ancak gaz tahliyesi devam ettirilmiştir. 20 dk sonra 1. analizin bitmesinin ardından 2. analiz için GC tekrar ayarlanmıştır. 20 dk’da basıncı 95 bardan 85 bara düşen karışımdan yaklaşık 250 litre gaz tahliye edilmiştir. %90 CO₂ - %10 N₂ ve %95 CO₂ - %5 N₂ durumları için aynı işlemler tekrarlanmıştır. Bu deneylerin sonuçları ile ilgili grafikler şekil 5.2, şekil 5.3 ve şekil 5.4’te gösterilmiştir.



Şekil 5.2 : %80 CO₂ - %20 N₂ gaz karışım oranında CO₂'nin ayrılma verimi.



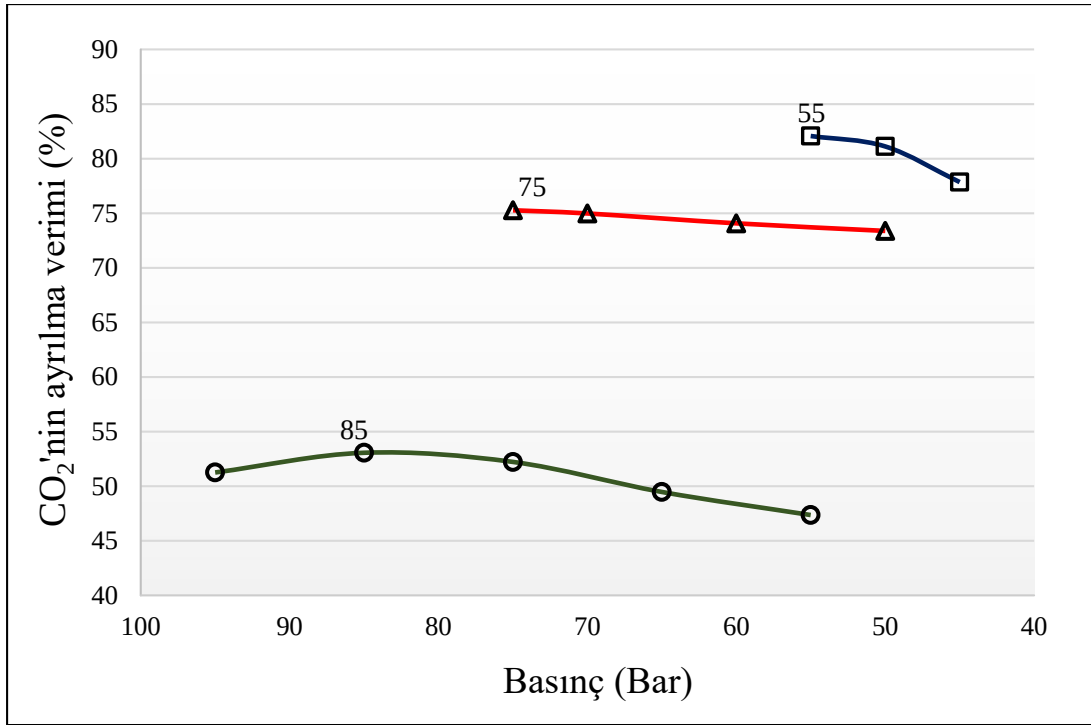
Şekil 5.3 : %90 CO₂ - %10 N₂ gaz karışım oranında CO₂'nin ayrılma verimi.



Şekil 5.4 : %95 CO₂ - %5 N₂ gaz karışım oranında CO₂'nin ayrılma verimi.

Şekil 5.2'ye göre %80 CO₂ - %20 N₂ karışımında en yüksek ayrılma verimi 85 barda %53 ile elde edilmiştir. Burada dikkat çekilmesi gereken husus, en yüksek ayrılma veriminin sisteme gaz beslemesinin kesildiği ve gaz çıkışının devam ettiği durumda saptanmasıdır. Gaz beslemesi devam ederken yapılan analiz sonuçlarında tam sıvılaşmanın olmadığı, besleme kesildikten sonra yapılan ilk analizlerde ise en yüksek verimlerin elde edildiği görülmüştür. Sıkıştırılan gaz depolama tüpüne girdiğinde, tüpte bulunan bir miktar gazı da süpürmekte ve tahliye olmasına sebep olmaktadır. Tüp içindeki gaz eksilmesinden dolayı bir miktar basınç düşüşü gözlenmekte, bu basınç düşüşünü dengelemek için bir miktar sıvılaşmış karbondioksit de gaz fazına geçmekte ve sıvılaşma verimini azaltmaktadır. Bu durum %90 CO₂ - %10 N₂ ve %95 CO₂ - %5 N₂ oranlarında da geçerli olmuştur.

%90 CO₂ - %10 N₂ karışımında en yüksek ayrılma verimi 75 barda % 75 ile, %95 CO₂ - %5 N₂ oranında ise 55 barda %82 ile elde edilmiştir. Baca gazındaki karbondioksit oranının artmasıyla ayrılma verimlerinin arttığı gözlenmiştir. Gaz beslemesi devam ederken yapılan ilk analizler katılmadan hesaplanan ayrılma verimleri Şekil 5.5'te verilmiştir.



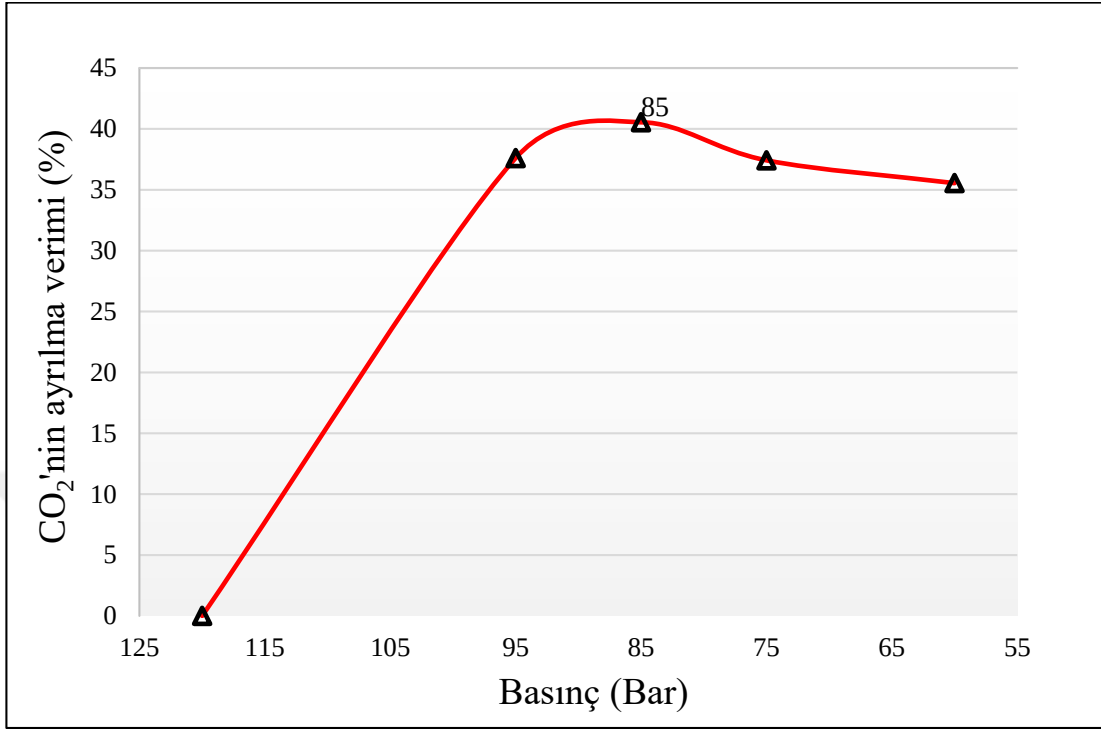
Şekil 5.5 : Farklı karışım oranlarında CO₂'nin ayrılmasında N₂'nin davranışı (ilk analiz sonuçları katılmadan).

Bu sonuçlar karbondioksitin baca gazındaki konsantrasyonun artmasının ayrılma verimini de arttırdığı göstermektedir. Nitekim Xu ve diğ. (2014), Li ve diğ. (2009) ve Berstad ve diğ. (2013) çalışmalarında baca gazındaki karbondioksitin mol yüzdesinin artışının ayrılma verimini kesinlikle arttırdığı sonucuna ulaşmışlardır [75–77].

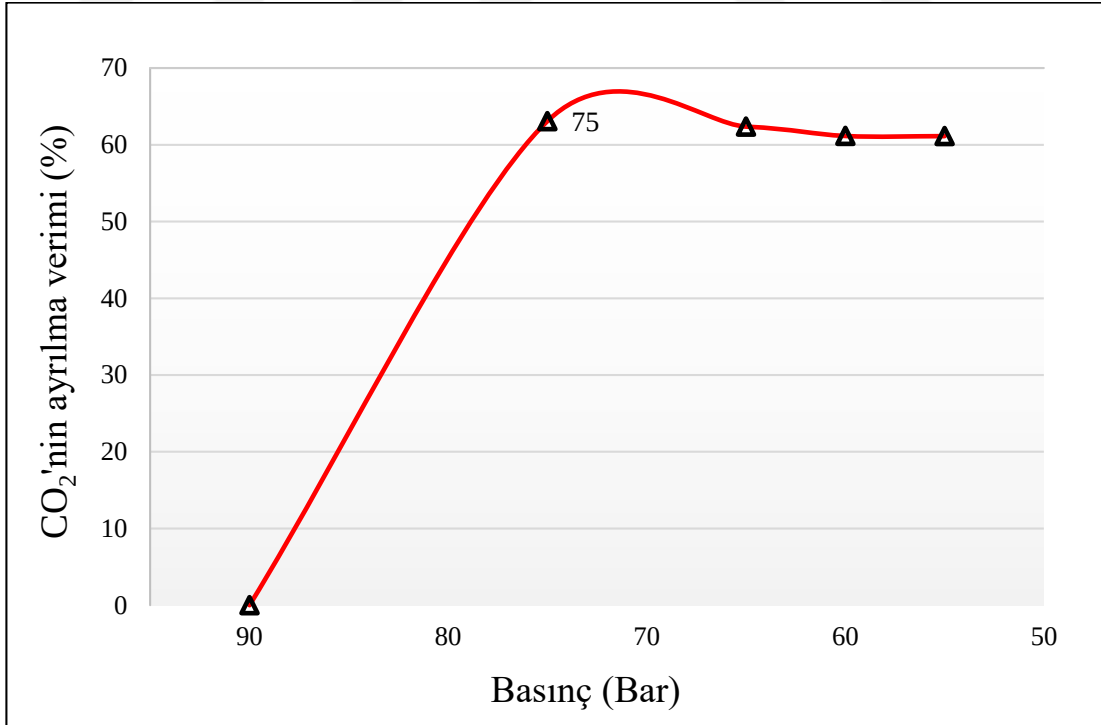
5.3 Karbondioksit - Oksijen Karışımında Karbondioksitin Sıvılaştırılıp Ayrılması

CO₂-N₂ ikili karışımlarıyla yapılan deneylere benzer şekilde, karbondioksit gazının yüksek basınçta sıvılaştırılmasına oksijenin etkisini araştırmak için CO₂-O₂ ikili karışımlarıyla farklı oranlarda deneyler yapılmıştır. Karşılaştırma yapılabilmesi için sisteme beslenen karışım oranları CO₂-N₂ ikili karışımlarıyla aynı tutulmuştur. Yaklaşık 50 dk boyunca gaz karışımı sisteme beslenmiş, tahliye hattı gaz vermeye başladığı anda açılmıştır. %80 CO₂ - %20 O₂ gaz karışım oranında basınç 120 bara, %90 CO₂ - %10 O₂ oranında 90 bara, %95 CO₂ - %5 O₂ oranında ise 65 bara geldiğinde ilk numunenin analizi için gaz 2 dk boyunca GC'ye tahliye edilmiş, daha sonra GC ayarlanmış ve numune alınmıştır. Tahliye hattının açık olması nedeniyle azalan basınç değeri, regülatör yardımıyla istenilen değere 20 dk'da gelecek şekilde ayarlanmış ve 2. numune alınmıştır. 20 dk'da 95 bardan 85 bara gelindiğinde yaklaşık

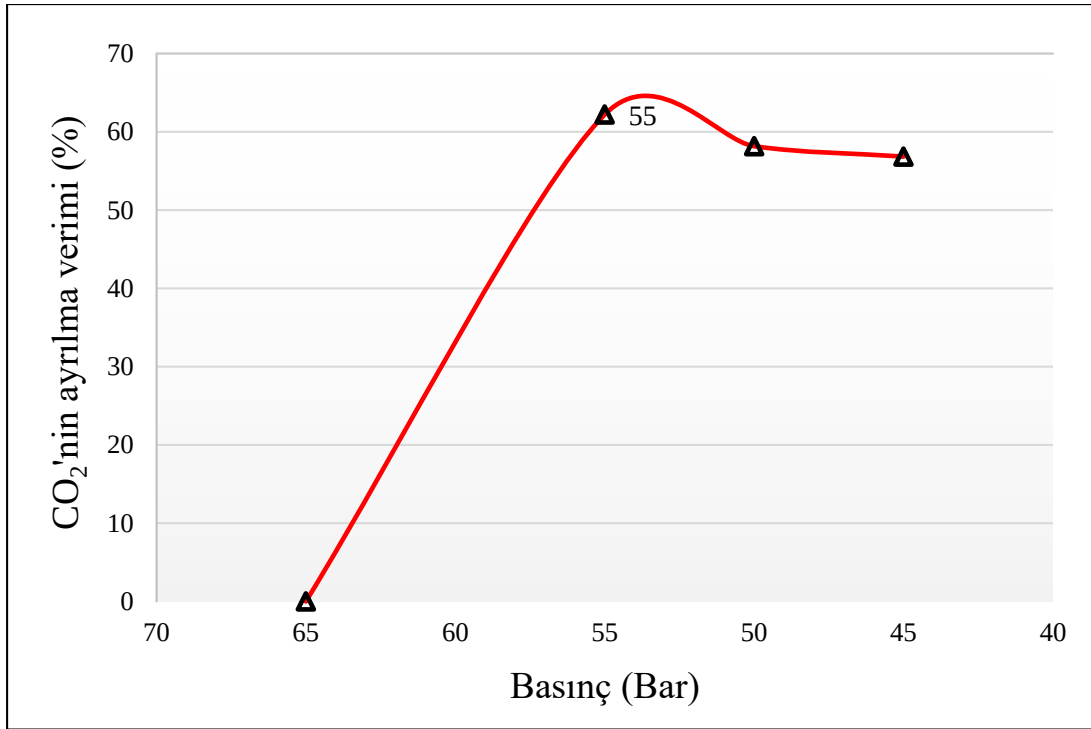
tahliye olan gaz hacmi 250 litre olarak ölçülmüştür. Bu deneylere ait karbondioksit ayrılma verimleri Şekil 5.6, Şekil 5.7, Şekil 5.8’de görülmektedir.



Şekil 5.6 : %80 CO₂ - %20 O₂ gaz karışım oranında CO₂'nin ayrılma verimi.



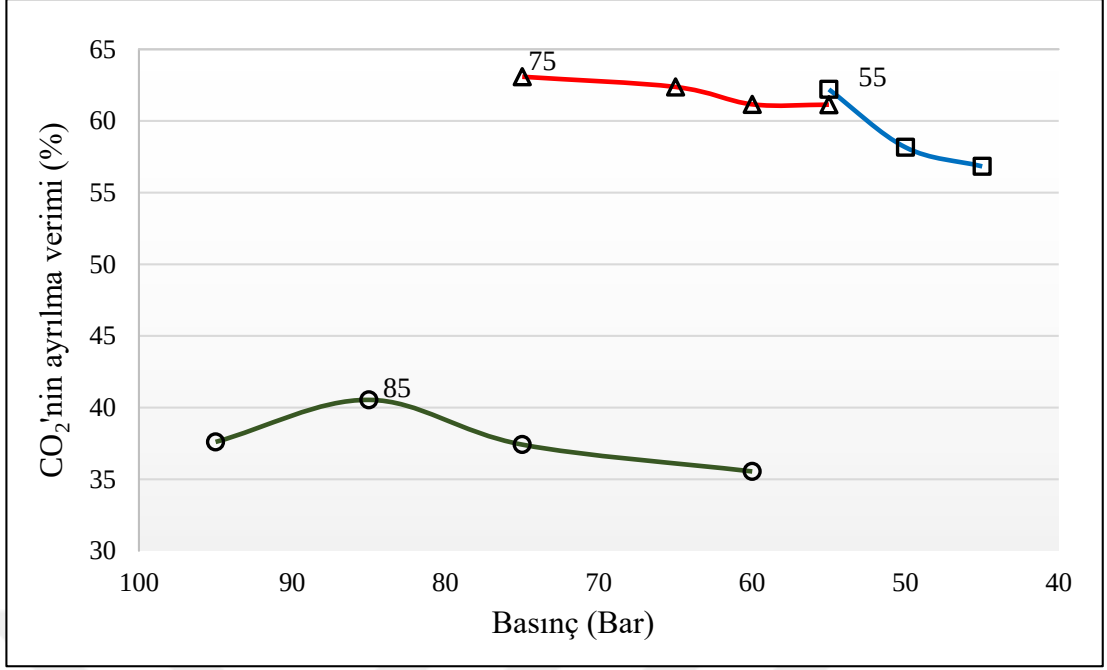
Şekil 5.7 : %90 CO₂ - %10 O₂ gaz karışım oranında CO₂'nin ayrılma verimi.



Şekil 5.8 : %95 CO₂ - %5 O₂ gaz karışım oranında CO₂'nin ayrılma verimi.

CO₂-O₂ durumunda en yüksek ayrılma verimi %80 CO₂ - %20 O₂ karışımı için 85 barda % 40, %90 CO₂ - %10 O₂ karışımı için 75 barda %63, %95 CO₂ - %5 O₂ karışımı için ise 55 barda %62 ile elde edilmiştir. Bu sonuçlar, en yüksek ayrılma verimlerinin azot beslendiği durum ile aynı basınç şartlarında elde edildiğini göstermektedir. CO₂-O₂ durumunda ayrılma verimleri CO₂-N₂ durumuna göre daha düşüktür. Bunun sebebi olarak, oksijenin sıvı karbondioksit içinde bir miktar çözünüp, toplam hacimdeki karbondioksit yüzdesinin artması gösterilebilir. Sonuçlar, Li ve diğ. (2009)'nin yaptıkları çalışmanın sonuçları ile örtüşmektedir. Bahsi geçen çalışmada farklı karbondioksit - azot karışımlarındaki ayırma verimlerinin karbondioksit - oksijen karışımlarına oranla daha yüksek olduğu tespit edilmiştir [77].

Tüm karışım oranları için ilk analiz sonuçlarında sıvılaşmanın görülemediği tespit edilmiştir. Gaz beslemesi devam ederken yapılan ilk analizler katılmadan hesaplanan ayrılma verimleri Şekil 5.9'da verilmiştir.



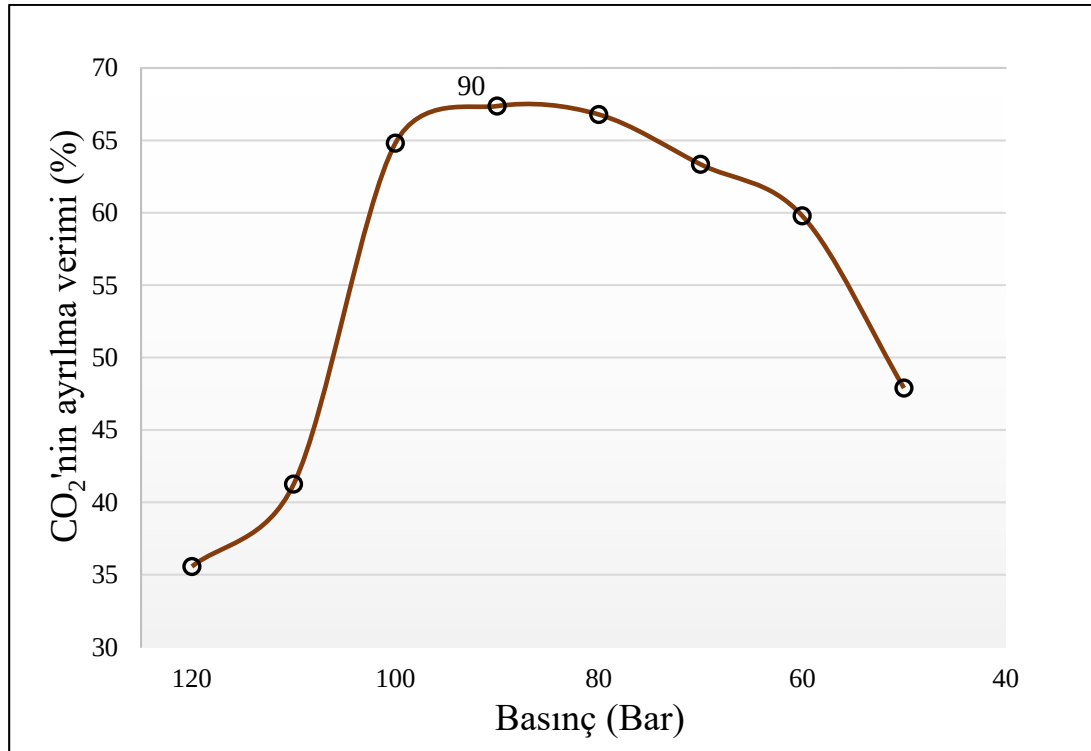
Şekil 5.9 : Farklı karışım oranlarında CO₂'nin ayrılmasında O₂'nin davranışı (ilk analiz sonuçları katılmadan).

5.4 Karbondioksit - Azot - Oksijen Karışımında Karbondioksidin Sıvılaştırılıp Ayrılması

Oksi yanma şartlarında elde edilen baca gazının bileşiminde kuru bazdaki ana bileşenler karbondioksit, oksijen ve azot olmaktadır. Karbondioksidin ayrılmasında azot ve oksijenin etkisini incelemek üzere üçlü gaz karışımlarıyla deneyler tasarlanmıştır. Bu tasarlanan deneylerde TÜBİTAK-MAM Enerji Enstitüsü'nde dolaşımli akışkan yatakta oksi yanma şartlarında elde edilen ve sonuçları Çizelge 5.1'de verilen baca gazı bileşimi temel alınmıştır. Üçlü gaz karışımı ile ilgili deneylerin birincisinde Çizelge 5.1'de CO₂-N₂-O₂ için verilen gaz bileşimi kullanılmıştır (%85 CO₂/8 N₂/7 O₂). Önceki deneylerde olduğu gibi sisteme üçlü gaz karışımı sisteme 100 lt/dk debide yaklaşık 50 dk sisteme verilmiştir. Basınç 120 bara geldiğinde bir adet numune alınmış ve daha sonra gaz akışı kesilerek sistem kapatılmıştır. Sırasıyla, 110, 100, 90, 80 70, 60, 50 barda alınan numunelere ait karbondioksidin ayrılma verimleri Şekil 5.10'da gösterilmiştir.

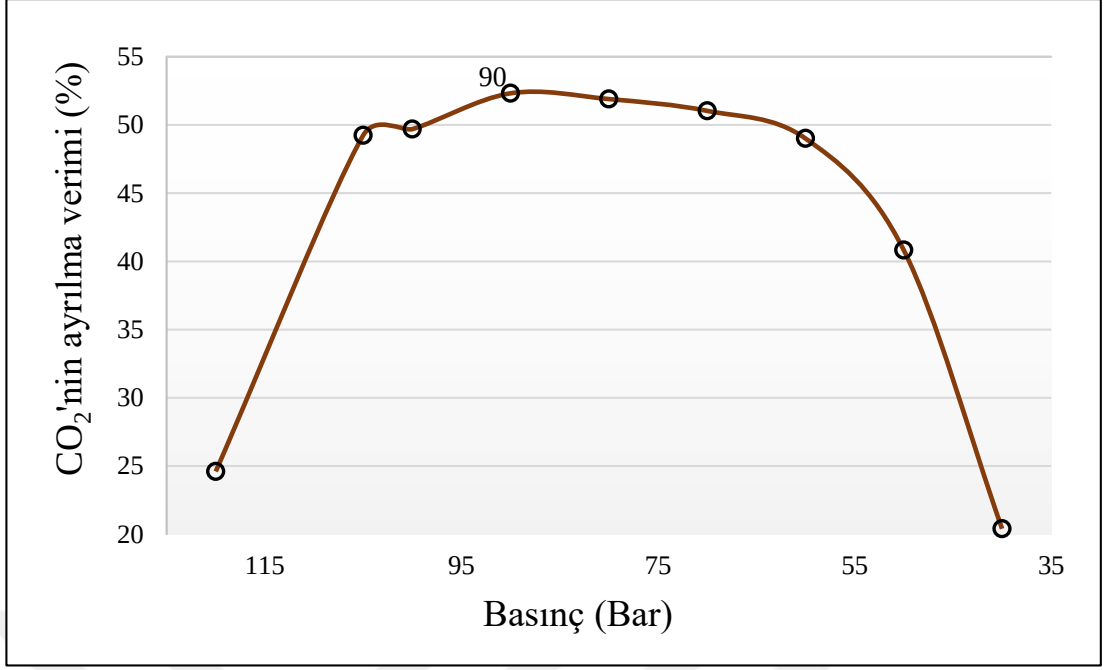
Çizelge 5.1 : Orhaneli kömürü baca gazı geri dönüşümlü yakma deneyi sonucunda açığa çıkan baca gazı emisyonları (kuru bazda).

Kirletici	Konsantrasyon (kuru bazda)
CO ₂ (%)	85,17
N (%)	8,09
O ₂ (%)	6,74
CO (ppm)	4397,10
SO ₂ (ppm)	3497,01
NO (ppm)	168,01
NO ₂ (ppm)	5,86
N ₂ O (ppm)	379,63



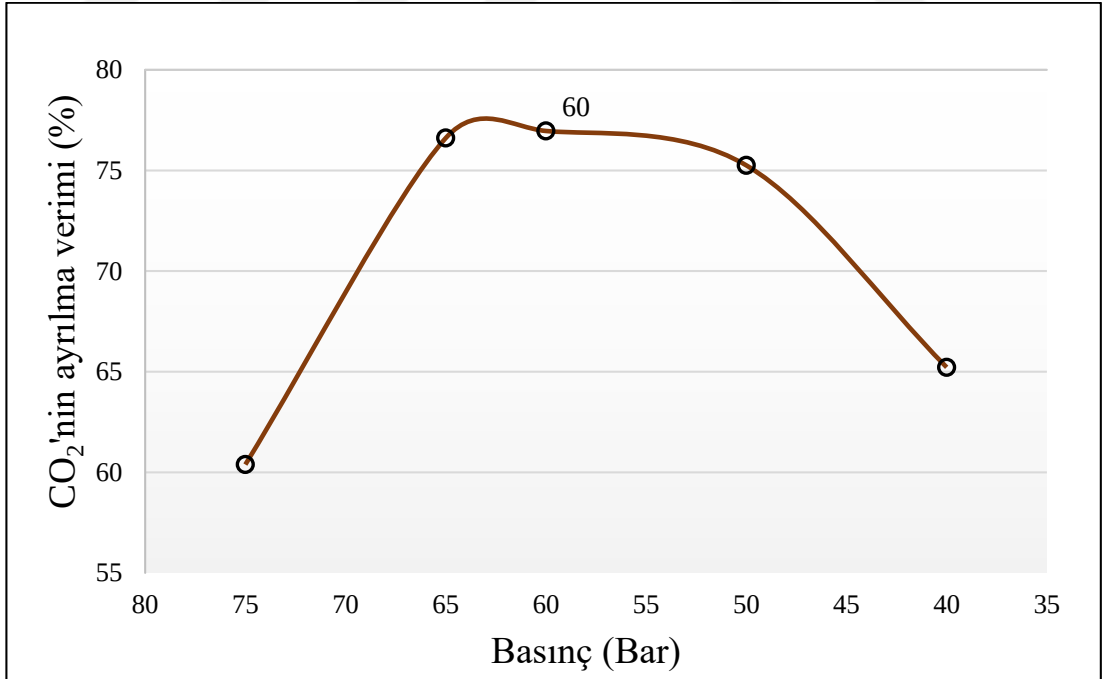
Şekil 5.10 : %85CO₂/8N₂/7O₂ CO₂ karışımında CO₂ ayrılma verimi.

TÜBİTAK-MAM Enerji Enstitüsü'nden alınan baca gazı analiz değerleri kuru bazda verildiğinden, sisteme su ilavesi yapılmamıştır. Deney sonucunda 90 barda karbondioksitin %67'den fazlasının ayrıldığı tespit edilmiştir. Gaz bileşiminde bulunan karbondioksitin daha yüksek ve daha düşük oranlarındaki davranışını görebilmek için birincisi %80 CO₂/%10,7 N₂/9,3 O₂, ikincisi %92 CO₂/4,3 N₂/3,7 O₂ olan iki farklı gaz karışımı ile deney yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 5.11, Şekil 5.12 ve Şekil 5.13'de gösterilmektedir.



Şekil 5.11 : %80 CO₂/ %10,7 N₂/9,3 O₂ karışımında CO₂ ayrılma verimi.

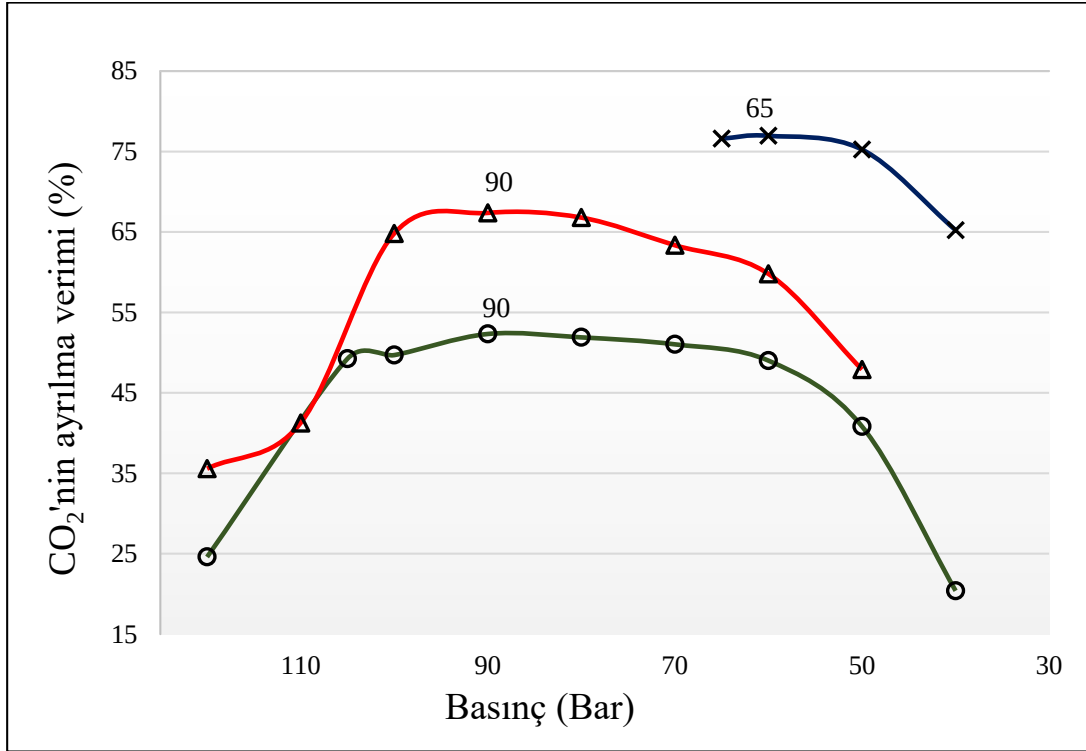
Deney sonuçlarına göre daha düşük karbondioksit konsantrasyonunda aynı basınçta (90 bar) karbondioksit ayrılma veriminin %52'ye düştüğü ve en yüksek verimin bu basınç şartlarında elde edildiği görülmektedir.



Şekil 5.12 : %92 CO₂/4,3 N₂/3,7 O₂ karışımında CO₂ ayrılma verimi.

Verilen gaz karışım oranında elde edilen sonuçlar, en yüksek ayrılma veriminin diğer gaz karışımlarının en yüksek verimlerinin elde edildiği basınç değerinden daha düşük

bir basınç değerinde gözlenmiştir. %92 CO₂/4,3 N₂/3,7 O₂ karışım oranında en yüksek ayrılma verim 60 barda %77'dir.



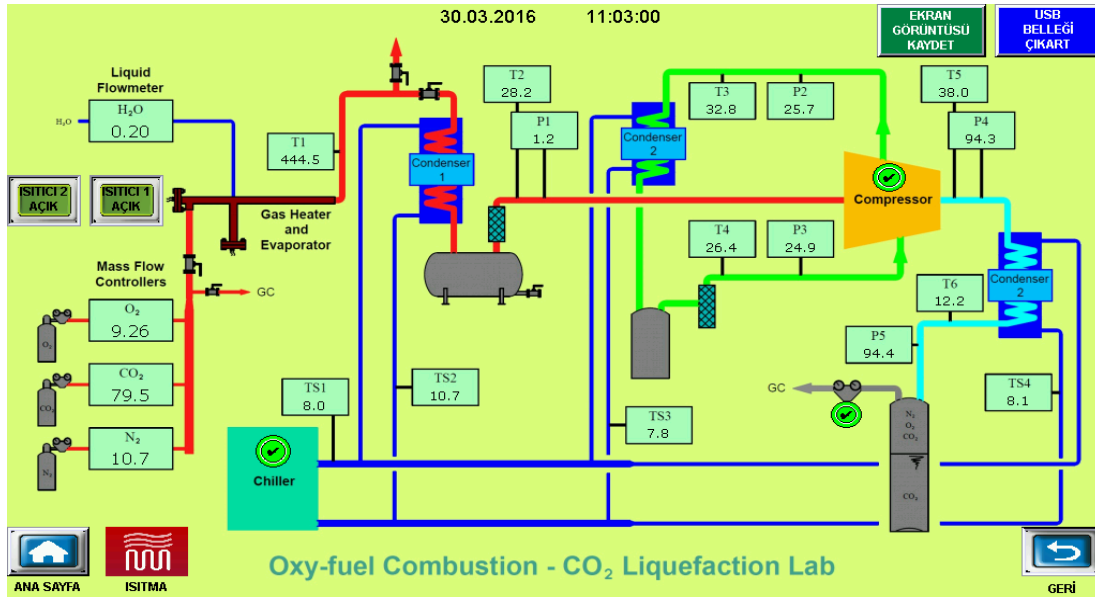
Şekil 5.13 : Farklı karışım oranlarında CO₂ ayrılma verimleri.

GC analizöründe ölçülen gaz bileşiminin hacimsel yüzdesinin ve sıvılaşma veriminin doğruluğunu test etmek amacıyla tahliye hattının son kısmına çıkış yapan gazın hacmini ölçmek üzere bir adet gazometre yerleştirilmiş ve 100 lt/dk debide %85 CO₂/8 N₂/7 O₂ oranında (TÜBİTAK verileri) gaz karışımı ile deney tekrarlanmıştır. Sisteme beslenen toplam gaz hacmi bilindiğinden ve gazometre ile sistemden çıkan gazın hacmi de tespit edilebildiğinden, sistemde kalan yani sıvılaşan gazın miktarı hesaplanabilmektedir. Bu sebeple yapılan ölçümlerde tahliye hattı çıkış basıncı 90 barda sabit kalacak şekilde ayarlanmıştır. Basınç sabitlendikten sonra 1 dakika boyunca hesaplanan gazın debisinden giriş debisi çıkarılarak sıvılaşan karbondioksitin yüzdesi bulunmuştur. Aynı anda GC'ye de gaz akışı verilmiş ve analiz sonuçları karşılaştırılmıştır. GC ile yapılan analiz sonucu ve deneysel yöntemle hesaplanan sonuç, karbondioksitin %54'ünün sıvılaştığını göstermektedir.

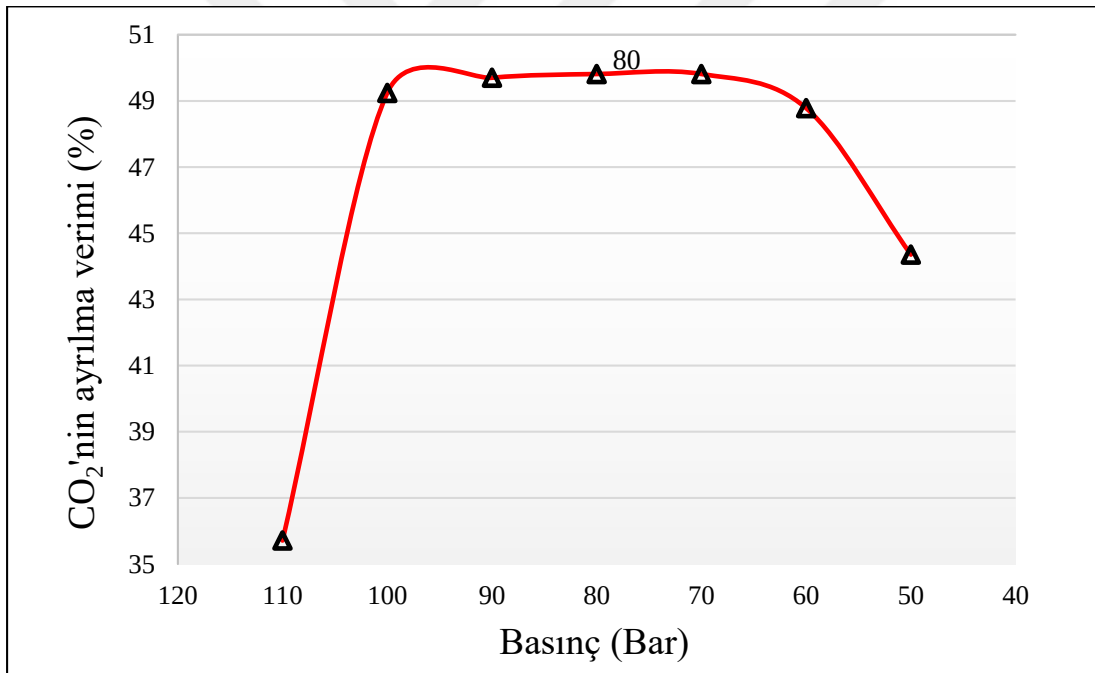
5.5 Karbondioksit - Azot - Oksijen - Su Karışımında Karbondioksitin Sıvılaştırılıp Ayrılması

Son grup denemelerde baca gazında su buharının bulunduğu durum göz önüne alınarak deney yapılmıştır. Toplam debisi 118 lt/dk olan gaz+buhar karışımının bileşimi %68 CO₂/%9 N₂/%8 O₂/%15 H₂O olarak belirlenmiştir. Simülasyon gaz karışımı bileşiminde %15 su buharı olacak şekilde sisteme peristaltik pompa yardımıyla 18 lt/dk olacak şekilde su beslemesi yapılmıştır.

Sisteme beslenen suyu buharlaştırmak için kullanılan buhar jeneratörü ünitesi, istenilen sıcaklığa gelebilmesi için deneylere başlamadan 10 dk önce açılmıştır. Rezistanslar ile sisteme beslenen suyun ve gazın geçeceği hattadaki sıcaklığın 450°C'ye ulaşmasından sonra, su ve gaz karışımı beslenmiştir. 450 °C'de buhar fazına geçen su ve gaz karışımının ilk eşanjörden geçerken sıcaklığı 450°C'den 27 °C'ye düşürülmüştür. Yoğuşan su buharının büyük bir kısmı ilk ayırma tankında toplanmıştır. Daha sonra nemin tutulması için gaz karışımı, aktif karbon ünitesinden geçirilmiştir. Su buharının kalan kısmı ve gaz karışımı kompresöre girerek 25 bara sıkıştırılmıştır. Kompresörden 32 °C'de çıkan karışım 2. eşanjöre gönderilerek sıcaklığı 26 °C'ye düşürülmüştür. 1. su ayırma tankında yoğuşmayan ve gaz karışımı ile birlikte taşınan bir miktar su buharı da eşanjörden geçirilerek 2. su ayırma tankında yoğunlaştırılmıştır. Karışım daha sonra 25 bar basınca dayanıklı demister kolonundan geçerek kalan nemin tutulması sağlanmıştır. Nemi tutulduktan sonra tekrar kompresöre giren gaz karışımı, istenilen basınç değeri elde edilene kadar sıkıştırılmıştır. Daha sonra 3. eşanjörde sıcaklığı 10°C'ye düşürülen gaz karışımı karbondioksit toplama tüpüne gönderilmiştir. Tahliye hattından GC'ye 2 dk boyunca gaz geçişi sağlanmış ve daha sonra GC'ye numune alınmıştır. Şekil 5.14'de üçlü karışım (CO₂-N₂-O₂) ve su ile yapılan yukarıda bahsi geçen deneye ait PLC sisteminin ekran görüntüsü verilmektedir. Ekran görüntüsünde sistem tüm elemanlarıyla çalışır haldedir ve gazların besleme debileri, sıcaklık, basınç değerleri açıkça görülebilmektedir. Şekil 5.15, CO₂ - N₂ - O₂ - H₂O karışımıyla yapılan deneye ait karbondioksitin ayrılma verimlerini göstermektedir.



Şekil 5.14 : CO₂ - N₂ - O₂ - H₂O karışımıyla yapılan deneye ait PLC ekran görüntüsü.



Şekil 5.15 : CO₂ - N₂ - O₂ - H₂O karışımıyla yapılan deneye ait ayrılma verimleri.

Yapılan deney sonucunda 1. su ayırma tankında, beslenen suyun % 90'dan fazlasının yoğunlaştırıldığı, su buharının geri kalan kısmının büyük oranda aktif karbon kolonunda tutulduğu gözlenmiştir. 2. su ayırma tankında yoğunlaşan suya rastlanmamış ve demister kolonunda herhangi bir ağırlık artışı tespit edilmemiştir. Su buharıyla yapılan bu deneyde en yüksek karbondioksit ayrılma verimi ise 80 barda %50 ile elde edilmiştir.

6. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Laboratuvar ölçeğinde kurulan ve çeşitli simülasyon gaz karışımlarıyla gerçekleştirilen baca gazından karbondioksit ayırma deneyleriyle ilgili çalışmalardan elde edilen genel sonuçlar ve öneriler aşağıda özetlenmiştir.

Genel Sonuçlar:

- Yapılan revizyonlarla “Laboratuvar Ölçekli CO₂ Tutma ve Depolama Deney Düzeneği” ile karbondioksitce zengin azot-oksijen-karbondioksit karışımlarından karbondioksitin etkin bir şekilde sıvılaştırılarak tutulabileceği tespit edilmiştir.
- Karbondioksitin baca gazındaki konsantrasyonun artması ayrılma verimini arttırmaktadır.
- Baca gazındaki safsızlıklar, karbondioksitin ayrılması ve saflığı üzerinde negatif bir etkiye sebep olmaktadır. Karbondioksitin saflığı, oksijenin ve azotun baca gazındaki konsantrasyonunun artışı ile azalmaktadır.
- Karbondioksit-oksijen durumunda ayrılma verimleri karbondioksit-azot durumuna göre daha düşüktür.
- En yüksek ayrılma verimleri, karbondioksit-azot ve karbondioksit-oksijen karışımlarında aynı besleme bileşimleri için aynı basınçlarda elde edilmiştir.
- Sisteme beslenen suyun % 95’ten fazlası yoğunlaştırulabilmiştir.
- Gaz kromatografisi cihazı ile yapılan analiz sonuçları ve gazometre ile hesaplanan sonuçların aynı çıkması karbondioksitin teorik ayrılma verimlerinin doğruluğunu ispatlamıştır.

Öneriler:

- Ayrılma veriminin artırılması için baca gazındaki karbondioksit konsantrasyonun gaz karışımında %90 ve üzerine getirilmesi olumlu etki gösterecektir.
- Tahliye olan gaz karışımı aynı şekilde sıkıştırma ve soğutma basamaklarından geçerek ayırma işlemi tekrarlanıp, verim artırılabilir. Sıkıştırma ve soğutma

basamaklarının çoğalmasıyla ayrılma veriminin ve karbondioksit saflığının artması beklenmektedir.

- Karbondioksitin sıcaklığı yüksek yoğunluğun elde edilebilmesi için mümkün olduğunca düşük tutulmalıdır. Sıkıştırmadaki ara soğutmalarda su yerine NH_3 , CO_2 , C_3H_8 and R134a gibi soğutucular kullanılabilir. Sıcaklık $-3,-5^\circ\text{C}$ 'ye getirildiğinde karbondioksitin sıvı hale geçmesi için gerekli olan basınç değeri daha düşük olacağından harcanan gücün azalmasına sebep olur.
- Sıvı karbondioksit, bir geri döngü ile pompa yardımıyla sisteme döndürülmesi durumunda gelen yeni karbondioksit akımının soğumasına ve enerji tüketiminin azalmasına yardımcı olabilecektir.
- Yakma ortamındaki oksijen yüzdesi kömürün tam yanmasını sağlayacak şekilde ayarlanmalıdır. Böylece baca gazında elde edilen karbondioksit oranı da maksimum seviyeye ulaşabilir.
- Sıvı karbondioksitin saflığını artırmak için sisteme distilasyon veya flaş kolonu eklenebilir. Distilasyon kolonu ile sıcaklık ve basınç değerleri değiştirilerek azeotropik olmayan $\text{CO}_2\text{-N}_2$, $\text{CO}_2\text{-O}_2$ karışımları fiziksel olarak kolayca ayrılabilir.
- Yapılmış olan çalışmalara ek olarak baca gazındaki SO_2 , NO_x gibi kirleticilerin CO_2 'nin ayrılmasına etkileri incelenmelidir.

KAYNAKLAR

- [1] **Figueroa, J., Fout, T., & Plasynski, S.** (2008). Advances in CO₂ capture technology—The US Department of Energy’s Carbon Sequestration Program. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2(1), 9–20.
- [2] **Atamer, S.** (2011). *Türkiye’nin ulusal iklim değişikliği eylem planının geliştirilmesi projesi, iklim değişikliği politikaları mevcut durum değerlendirme raporu*. Ankara.
- [3] <<http://www.co2.earth/.com>>, erişim tarihi 18.04.2016.
- [4] **Sreenivasulu, B., Gayatri, D. V., Sreedhar, I., & Raghavan, K. V.** (2015). A journey into the process and engineering aspects of carbon capture technologies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 41, 1324–1350. Retrieved from <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032114008028>
- [5] **Zheng, L.** (2011). *Oxy-fuel combustion for power generation and carbon dioxide (CO₂) capture*. Cambridge: Elsevier.
- [6] **Buhre, B., Elliott, L., & Sheng, C.** (2005). Oxy-fuel combustion technology for coal-fired power generation. *Progress in Energy and Combustion Science*, 31, 283–307.
- [7] **Shah, M. M., & Tonawanda, N. Y.** (2006). Oxy-fuel combustion for CO₂ capture from PC boilers. In *1st International Conference on Coal Utilization and Fuel Systems*, Clearwater, FL. Florida: Praxair, Inc.
- [8] **Nsakala, N., & Liljedahl, G.** (2004). Oxygen-fired circulating fluidized bed boilers for greenhouse gas emissions control and other applications. In *Third Annual Conference on Carbon Capture and Sequestration* (pp. 1–21).
- [9] **Arias, B., Pevida, C., Rubiera, F., & Pis, J. J.** (2008). Effect of biomass blending on coal ignition and burnout during oxy-fuel combustion. *Fuel*, 87(12), 2753–2759.
- [10] **Figueroa, J. D., Fout, T., Plasynski, S., McIlvried, H., & Srivastava, R. D.** (2008). Advances in CO₂ capture technology-The U.S. Department of Energy’s Carbon Sequestration Program. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2(1), 9–20.
- [11] **Almås, K.** (2012). *Coal-fired power plants based on oxy-combustion with carbon capture: Combustion conditions and water consumption*. Institutt for energi- og prosessteknikk.
- [12] **Koiwanit, J., Manuilova, A., Chan, C., Wilson, M., & Tontiwachwuthikul, P.** (2014). A life cycle assessment study of a hypothetical Canadian oxy-fuel combustion carbon dioxide capture process. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 28, 257–274.
- [13] **Chen, L., Yong, S. Z., & Ghoniem, A. F.** (2012). Oxy-fuel combustion of pulverized coal: Characterization, fundamentals, stabilization and CFD modeling. *Progress in Energy and Combustion Science*, 38(2), 156–214.

- [14] **Baukal Jr, C. E.** (2010). *Oxygen-enhanced combustion*. (C. E. Baukal Jr, Ed.). Allentown, Pennsylvania: CRC press.
- [15] **Tsuji, H., Gupta, A. K., Hasegawa, T., Katsuki, M., Kishimoto, K., & Morita, M.** (2002). *High temperature air combustion: from energy conservation to pollution reduction*. CRC press.
- [16] **Cavaliere, A., & de Joannon, M.** (2004). Mild combustion. *Progress in Energy and Combustion science*, 30(4), 329–366.
- [17] **Toftegaard, M. B., Brix, J., Jensen, P. A., Glarborg, P., & Jensen, A. D.** (2010). Oxy-fuel combustion of solid fuels. *Progress in Energy and Combustion Science*, 36(5), 581–625.
- [18] **Yang, W.** (2005). *Handbook of fluidization and fluid-particle systems*. (W. Yang, Ed.). Pittsburg, Pennsylvania: Taylor & Francis e-library.
- [19] **Maroto-Valer, M. M.** (2010). *Developments and Innovation in Carbon Dioxide (CO₂) Capture and Storage Technology: Carbon Dioxide (CO₂) Storage and Utilisation*. (M. M. Maroto-Valer, Ed.) (Vol. 2). Cambridge: Woodhead publishing limited.
- [20] **Peña, J. A. P.** (2011). Bubbling Fluidized Bed (BFB), When to use this technology? In *IFSA 2011, Industrial Fluidization South Africa*.
- [21] **Romeo, L. M., Díez, L. I., Guede, I., Bolea, I., Lupiáñez, C., González, A., ... Teruel, E.** (2011). Design and operation assessment of an oxyfuel fluidized bed combustor. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 35(3), 477–484.
- [22] **Wall, T., Liu, Y., & Bhattacharya, S.** (2012). *A scoping study on Oxy-CFB technology as an alternative carbon capture option for Australian black and brown coals*. ANLEC R&D, Monash University. Canberra.
- [23] **Jia, L., Tan, Y., Wang, C., & Anthony, E. J.** (2007). Experimental study of oxy-fuel combustion and sulfur capture in a mini-CFBC. *Energy & Fuels*, 21(6), 3160–3164.
- [24] **Scala, F.** (2013). *Fluidized bed technologies for near-zero emission combustion and gasification*. (Scala, Ed.). Cambridge: Woodhead publishing limited.
- [25] **Dillon, D. J., White, V., Allam, R. J., Wall, R. A., & Gibbins, J.** (2005). *Oxy combustion processes for CO₂ capture from power plant*.
- [26] **Hong, J.** (2009). *Techno-economic analysis of pressurized oxy-fuel combustion power cycle for CO₂ capture*. Massachusetts Institute of Technology.
- [27] **Abraham, B. M., Asbury, J. G., Lynch, E. P., & Teotia, A. P. S.** (1982). Coal-oxygen process provides CO₂ for enhanced recovery. *Oil Gas J. (United States)*, 80(11).
- [28] **Shah, M., Degenstein, N., Zafir, M., Kumar, R., Bugayong, J., & Burgers, K.** (2011). Near zero emissions oxy-combustion CO₂ purification technology. *Energy Procedia*, 4, 988–995.
- [29] **Hofbauer, G., Beisheim, T., Dieter, H., & Scheffknecht, G.** (2014). Experiences from Oxy-fuel Combustion of Bituminous Coal in a 150 kWth Circulating Fluidized Bed Pilot Facility. *Energy Procedia*, 51, 24–30.

- [30] **Skeen, S.** (2009). *Oxygen-Enhanced Combustion: Theory and Applications*. Washington University.
- [31] **Sami, M., Annamalai, K., & Wooldridge, M.** (2001). Co-firing of coal and biomass fuel blends. *Progress in energy and combustion science*, 27(2), 171–214.
- [32] **Koppejan, J., & Van Loo, S.** (2012). *The handbook of biomass combustion and co-firing*. (J. Koppejan & S. Van Loo, Eds.). London: Routledge.
- [33] **Robinson, A. L., Rhodes, J. S., & Keith, D. W.** (2003). Assessment of potential carbon dioxide reductions due to biomass-coal cofiring in the United States. *Environmental science & technology*, 37(22), 5081–5089.
- [34] **Moretti, A. L., Jones, C. S., & Asia, P.-G.** (2012). Advanced Emissions Control Technologies for Coal-Fired Power Plants. *Babcock & Wilcox Power Generation Group. BR (-1886)*.
- [35] **Franco, A., & Diaz, A. R.** (2009). The future challenges for “clean coal technologies”: joining efficiency increase and pollutant emission control. In A. Franco (Ed.), *6th World Energy System Conference* (Vol. 34, pp. 348–354). Italy: Elsevier.
- [36] **Weller, A. E., Rising, B. W., Boiarski, A. A., Nordstrom, R. J., Barrett, R. E., & Luce, R. G.** (1985). *Experimental evaluation of firing pulverized coal in a CO₂/O₂ atmosphere*. Battelle Columbus Labs., OH (USA).
- [37] **Okazaki, K., & Ando, T.** (1997). NO_x reduction mechanism in coal combustion with recycled CO₂. *Energy*, 22(2-3), 207–215.
- [38] **Ochs, T., Summers, C., & Oryshchyn, D.** (2004). *Oxy-fuel combustion systems for pollution free coal fired power generation*. United States: USDOE/Albany Research Center.
- [39] **Croiset, E., Thambimuthu, K., & Palmer, A.** (2000). Coal combustion in O₂/CO₂ mixtures compared with air. *The Canadian Journal of ...*, 78(April 2000), 402–407.
- [40] **Kiga, T., Takano, S., Kimura, N., Omata, K., Okawa, M., Mori, T., & Kato, M.** (1997). Characteristics of pulverized-coal combustion in the system of oxygen/recycled flue gas combustion. *Energy Conversion and Management*, 38, S129–S134.
- [41] **Croiset, E., & Thambimuthu, K. V.** (2001). NO_x and SO₂ emissions from O₂/CO₂ recycle coal combustion. *Fuel*, 80(14), 2117–2121.
- [42] **Molburg, J., & Doctor, R.** (2001). CO₂ capture from PC boilers with O₂-firing. In *8th Annual International Pittsburgh Coal Conference, Newcastle, New South Wales, Australia*.
- [43] **Liu, H., Katagiri, S., Kaneko, U., & Okazaki, K.** (2000). Sulfation behavior of limestone under high CO₂ concentration in O₂ / CO₂ coal combustion. *Fuel*, 79, 945–953.
- [44] **De Diego, L. F., Rufas, A., García-Labiano, F., De Las Obras-Loscertales, M., Abad, A., Gayán, P., & Adánez, J.** (2013). Optimum temperature for sulphur retention in fluidised beds working under oxy-fuel combustion conditions. *Fuel*, 114, 106–113.

- [45] **Katzer, J., Ansolabehere, S., Beer, J., Deutch, J., Ellerman, A. D., Friedmann, S. J., ... & Lester, R.** (2007). *The future of coal: Options for a carbon-constrained world*.
- [46] **Beér, J. M.** (2007). High efficiency electric power generation: The environmental role. *Progress in Energy and Combustion Science*, 33(2), 107–134.
- [47] **Al-Fattah, S. M., Barghouty, M. F., & Dabbousi, B. O.** (2011). *Carbon capture and storage: technologies, policies, economics, and implementation strategies*. (B. Lionbridge, Brussels & S. A. Public Relations, Saudi Aramco, Eds.). Leiden: CRC Press.
- [48] **Metz, B., Davidson, O., & Coninck, H. de.** (2005). *Carbon Dioxide Capture and Storage*.
- [49] **Stam, A., Ploumen, P., & Brem, G.** (2009). Ash related aspects of oxy-combustion of coal and biomass: a thermodynamic approach. In *The 34th international technical conference on coal utilization and fuel systems*. Clearwater, Florida, USA.
- [50] **Resnik, K. P., Garber, W., Hreha, D. C., Yeh, J. T., & Pennline, H. W.** (2006). A parametric scan for regenerative ammonia-based scrubbing for the capture of CO₂. In *Proceedings of the 23rd Annual International Pittsburgh Coal Conference*, Pittsburgh, PA.
- [51] **James T. Yeh and Henry W. Pennline.** (2004). Aqua ammonia process for simultaneous removal of CO₂, SO₂ and NO. *International Journal Environmental Technology and Management*, 4(1/2), 89–104.
- [52] **Black, S.** (2006). Chilled ammonia scrubber for CO₂ capture. In *Presentation at the MIT Sequestration Forum*, Alstom, Cambridge, MA.
- [53] **Pederson F., O., Dannstrom, H., Gronvold, M., Stuksrud, D., & Ronning, O.** (2000). Gas treating using membrane gas/liquid contactors. In *Fifth International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies*, Cairns, Australia.
- [54] **Zhang, L. .** (2006). The southwest regional carbon sequestration partnership—development of CO₂ capture technology. In *Second Annual Carbon Capture and Transportation Working Group Workshop*, Palo Alto, CA.
- [55] **Rackley, S. A.** (2010). *Carbon Capture and Storage*. Burlington, MA: Elsevier.
- [56] **Gray, M. L., Soong, Y., Champagne, K. J., Pennline, H., Baltrus, J. P., Stevens, R. W., ... Filburn, T.** (2005). Improved immobilized carbon dioxide capture sorbents. *Fuel Processing Technology*, 86(14-15), 1449–1455.
- [57] **Nelson, T., Green, D., Box, P., Gupta, R., & Weber, A.** (2006). *Carbon dioxide removal from flue gas of coal-fired power plants using dry regenerable carbonate sorbents in a thermal-swing process*. In *23rd Annual International Pittsburgh Coal Conference, PCC-Coal-Energy, Environment and Sustainable Development*, Pittsburgh, PA.
- [58] **Nelson, T. O., Green, D. A., Gupta, R. P., Portzer, J. W., Coker, D., McMichael, W. J., & Figueroa, J.** (2005). Dry, regenerable carbonate sorbents for capture of carbon dioxide from flue gas. In *Proceedings of the Fourth Annual Conference on Carbon Sequestration*, Alexandria, VA.

- [59] **Trachtenberg, M. C., Tu, C. K., Landers, R. A., Willson, R. C., McGregor, M. L., Laipis, P. J., ... Rudolph, F. B.** (1999). Carbon dioxide transport by proteic and facilitated transport membranes. *Life Support Biosph Sci*, 6(4), 293–302.
- [60] **Yang, W. C., & Ciferno, J.** (2006). Assessment of carbozyme enzyme-based membrane technology for CO₂ capture from flue gas. *DOE/NETL*, 401, 72606.
- [61] **Banaszkiewicz, T., Chorowski, M., & Gizicki, W.** (2014). Comparative Analysis of Oxygen Production for Oxy-combustion Application. *Energy Procedia*, 51, 127–134.
- [62] **Midwest Geological Sequestration Consortium (MGSC)**, *Technical Report DE-FE26-03NT41994*, National Energy Technology Laboratory. (2004).
- [63] **Zou, J., & Ho, W. S. W.** (2006). CO₂-selective polymeric membranes containing amines in crosslinked poly (vinyl alcohol). *Journal of Membrane Science*, 286(1), 310–321.
- [64] **Berchtold, K. A., Young, J. S., Dudeck, K. W., Acquaviva, J., Onorato, F., & Hopkins, S. D.** (2006). Novel polymeric-metallic composite membranes for CO₂ separation at elevated temperatures. In *American Filtration and Separation Society Fall Topical Conference*, Pittsburgh, PA.
- [65] **Radebaugh, R.** (2002). About Cryogenics. In *The MacMillan Encyclopedia Of Chemistry*, New York.
- [66] **Olajire, A. A.** (2010). CO₂ capture and separation technologies for end-of-pipe applications—a review. *Energy*, 35(6), 2610–2628.
- [67] **Leung, D. Y. C., Caramanna, G., & Maroto-Valer, M. M.** (2014). An overview of current status of carbon dioxide capture and storage technologies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 39, 426–443.
- [68] **Schüssler, U., & Kümmel, R.** (1989). Carbon dioxide removal from fossil fuel power plants by refrigeration under pressure. In *Energy Conversion Engineering Conference, 1989. IECEC-89., Proceedings of the 24th Intersociety* (pp. 1789–1794). IEEE.
- [69] **Aaron, D., & Tsouris, C.** (2005). Separation of CO₂ from flue gas: a review. *Separation Science and Technology*, 40(1-3), 321–348.
- [70] **Meisen, A., & Shuai, X.** (1997). Research and development issues in CO₂ capture. *Energy Conversion and Management*, 38, S37–S42.
- [71] **Tuinier, M. J., van Sint Annaland, M., Kramer, G. J., & Kuipers, J. A. M.** (2010). Cryogenic CO₂ capture using dynamically operated packed beds. *Chemical Engineering Science*, 65(1), 114–119.
- [72] **Besong, M. T., Maroto-Valer, M. M., & Finn, A. J.** (2013). Study of design parameters affecting the performance of CO₂ purification units in oxy-fuel combustion. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 12, 441–449.
- [73] **Xu, G., Li, L., Yang, Y., Tian, L., Liu, T., & Zhang, K.** (2012). A novel CO₂ cryogenic liquefaction and separation system. *Energy*, 42(1), 522–529. doi:10.1016/j.energy.2012.02.048
- [74] **Energy Institute and the Global Carbon Capture and Storage Institute.** (2010). General properties and uses of carbon dioxide. *Good plant design and*

operation for onshore carbon capture installations and onshore pipelines: a recommended practice guidance document.

- [75] **Berstad, D., Anantharaman, R., & Neksa, P.** (2013). Low-temperature CO₂ capture technologies—applications and potential. *International Journal of Refrigeration*, 36(5), 1403–1416.
- [76] **Xu, G., Liang, F., Yang, Y., Hu, Y., Zhang, K., & Liu, W.** (2014). An improved CO₂ separation and purification system based on cryogenic separation and distillation theory. *Energies*, 7(5), 3484–3502.
- [77] **Li, H., Yan, J., & Anheden, M.** (2009). Impurity impacts on the purification process in oxy-fuel combustion based CO₂ capture and storage system. *Applied Energy*, 86(2), 202–213.
- [78] **Posch, S., & Haider, M.** (2012). Optimization of CO₂ compression and purification units (CO₂ CPU) for CCS power plants. *Fuel*, 101, 254–263.
- [79] **Hart, A., & Gnanendran, N.** (2009). Cryogenic CO₂ capture in natural gas. *Energy Procedia*, 1(1), 697–706.
- [80] **Pires, J. C. M., Martins, F. G., Alvim-Ferraz, M. C. M., & Simões, M.** (2011). Recent developments on carbon capture and storage: an overview. *Chemical Engineering Research and Design*, 89(9), 1446–1460.
- [81] **Song, C.-F., Kitamura, Y., Li, S.-H., & Ogasawara, K.** (2012). Design of a cryogenic CO₂ capture system based on Stirling coolers. *International journal of greenhouse gas control*, 7, 107–114.
- [82] **IEA Greenhouse Gas R&D Programme.** (2005). *Oxy combustion processes for CO₂ capture from power plant.*
- [83] **Zanganeh, K. E., Shafeen, A., Gupta, M., & Salvador, C.** (2006). Comparative performance evaluation of CO₂ capture and compression processes for advanced oxy-fuel power plants. In *Proceedings of the 31st International Conference on Coal Utilization and Fuel Systems, Clearwater, Florida, USA.*
- [84] **Li, H., Hu, Y., Ditaranto, M., Willson, D., & Yan, J.** (2013). Optimization of Cryogenic CO₂ Purification for Oxy-coal Combustion. *Energy Procedia*, 37, 1341–1347.
- [85] **S. Burt, L. B.** (2009). Cryogenic CO₂ Capture to Control Climate Change Emissions. In *Clearwater Conference*. Utah.
- [86] **Baxter, L.** (2011). *U.S. Patent No. US20110226010 A1.* Carbon Dioxide Capture from Flue Gas. Brigham Young University. USA: Google Patents.
- [87] **Baxter, L. L., & Bence, C. S.** (2012). *U.S. Patent No. US20120153514 A1.* Systems and methods for separating condensable vapors from gases by direct-contact heat exchange. USA: Google Patents.
- [88] **Bence, C., James, D. W., & Baxter, L. L.** (2010). Overcoming Heat Exchanger Issues within a Cryogenic CO₂ Capture Process. In *AIChE 2010 Annual Meeting*. Salt Lake City, UT: AIChE.
- [89] **Perry, R. H., Green, D. W., & Maloney, J. O.** (2012). *Perry's Chemical Engineering Handbook. (Robert H. Perry, Ed.) (Seventh.).* New York: McGraw-Hill.

- [90] **Larsen, R., Fox, C., Meldrum, B., Hartvitssen, J., & Baxter, L.** (2012). Cryogenic pollutant removal. *In International Technical Conference On Clean Coal & Fuel Systems*.35 (pp. 1468–1477).
- [91] **Songolzadeh, M., Soleimani, M., Takht Ravanchi, M., & Songolzadeh, R.** (2014). Carbon dioxide separation from flue gases: a technological review emphasizing reduction in greenhouse gas emissions. *The Scientific World Journal*, 2014.
- [92] **Hoeger, C., C. Bence, S. Burt, A. B. and L. L. B.** (2010). Cryogenic CO₂ capture for improved efficiency at reduced cost. *In 2010 AIChE Annual Meeting*. Salt Lake City, UT: AIChE.
- [93] **Nielson, B. J.** (2013). *Cryogenic Carbon Capture using a Desublimating Spray Tower*. All Theses and Dissertations. paper3721.
- [94] **Carnegie Mellon University Department of Engineering and Public Policy.** (2015). Integrated Environmental Control Model. *Center for Energy and Environmental Studies*. Pittsburgh: Carnegie Mellon University.
- [95] **Merkel, T. C., Lin, H., Wei, X., & Baker, R.** (2010). Power plant post-combustion carbon dioxide capture: An opportunity for membranes. *Journal of Membrane Science*, 359(1-2), 126–139.
- [96] **Tuinier, M. J., Hamers, H. P., & van Sint Annaland, M.** (2011). Techno-economic evaluation of cryogenic CO₂ capture—A comparison with absorption and membrane technology. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 5(6), 1559–1565.
- [97] **Karakurt, İ., Aydın, G., & Aydin, K.** (2009). Yeraltı Jeolojik Rezervuarlarında Karbondioksitin Depolanması. *TÜBAV Bilim Dergisi*, 2(2), 175–184.
- [98] **Ogden, J., & Johnson, N.** (2010). *Developments and Innovation in Carbon Dioxide (Co₂) Capture and Storage Technology*. *Developments and Innovation in Carbon Dioxide (Co₂) Capture and Storage Technology*. Elsevier.
- [99] **Boot-Handford, M. E., Abanades, J. C., Anthony, E. J., Blunt, M. J., Brandani, S., Mac Dowell, N., ... Hallett, J. P.** (2014). Carbon capture and storage update. *Energy & Environmental Science*, 7(1), 130–189.
- [100] **Aspelund, A., Mølnvik, M. J., & De Koeijer, G.** (2006). Ship Transport of CO₂. *Chemical Engineering Research and Design*, 84(9), 847–855.
- [101] **Huang, C.-H., & Tan, C.-S.** (2014). A Review: CO₂ Utilization. *Aerosol Air Qual. Res*, 14, 480–499.
- [102] **Aresta, M.** (2010). *Carbon dioxide as chemical feedstock*. John Wiley & Sons.
- [103] <<http://www.netl.doe.gov/>>, erişim tarihi 12.03.2016.



ÖZGEÇMİŞ



Ad-Soyad : BERK ÇELİKTAŞ
Doğum Tarihi ve Yeri : 29.01.1991 KONAK/İZMİR
E-posta : berk.celiktas@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2013, Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Kimya Mühendisliği Bölümü
- **Yüksek lisans** : 2016, İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Kimya Mühendisliği Bölümü