

Bromür ile Cıva Emisyonunu Önleme



TARİH: MAYIS-2022

Bromür ile Cıva Emisyonunu Önleme

İçindekiler Tablosu

1. Giriş	4
2. Cıva kaynakları ve Cıva Salımı	5
3. Cıva Sınır Değeri.....	8
4. Aktif Karbon İle Cıva ve Cıva Bileşikleri Giderme	9
5. Bromür Bileşiği İle Elementel Cıva Giderimi.....	10
6. Düşük Maliyetli Teknoloji	14
7. Ulaşılabilir Cıva Giderme Verimliliği	16

Şekil 1. Global Ölçekte Cıva Salımı..... 5

Şekil 2. Global Ölçekte Cıva ve Cıva Bileşikleri Döngüsü..... 5

Şekil 3. Çeşitli Sektörden Cıva Emisyonları..... 6

Şekil 4. Leverkusen-Bürrig'deki Atık Yönetim Merkezi bacasındaki Hg tot cıva konsantrasyonunun 2005 ile 2016 arasındaki yıllık ortalamaları..... 8

Şekil 5. Kuru egzoz gazı temizlemeli HWI tesisi 1 tehlikeli atık yakma tesisi akış şeması – torbalı filtreden önce aktif karbon ve hidratlı kireç ilavesi 10

Şekil 6. Kazanda Cıva Klorlamasının İlgili Global Reaksiyonları Baca Gazları (HWC; Tehlikeli Atık Yakma Tesisi) 11

Şekil 7. Kazanda Cıva Brominasyonunun İlgili Global Reaksiyonları Baca Gazları..... 12

Şekil 8. Kütle Oranının Br/Hg HWC'nin Islak Çok Aşamalı Baca Gazı Temizleme Sisteminin Cıva Giderme Verimliliği h Üzerindeki Etkisi (9600 µg/Nm³ kuru ham gaz cıva konsantrasyonu, HCl ile stabilize edilmiş bir HgCl₂ solüsyonunun sürekli enjeksiyonu ile) 13

Şekil 9. Klorür ve bromür ile HWC Kazan Baca Gazındaki Cıvanın Oksidasyonu Karşılaştırılması 14

Şekil 10. Bottrop'taki Emschergerossenschaft'ın İki SFCB Tesisindeki Test Çalışmaları Sırasında Seyreltilmiş Nabr Çözeltisi Ve Pompaların Saklama Kabı..... 15

Şekil 11. Bottrop'taki Emschergerossenschaft'ın SFBC Tesislerinde Yapılan Test Çalışmaları Sırasında SFBC Friborduna Bromür Enjeksiyonu 15

Şekil 12. Baca Gazında Farklı Br Formlarının Denge Miktarı (Simüle Edilmiş Durum: H₂O 1.44 Kmol; Br 5.10E-03 Kmol; Basınç 1.00 Bar; Sıcaklık Aralığı 40–1500 °C). 16

Şekil 13. Kalsiyum Bromürün Enjekte Edildiği Yer 16

Şekil 14. Deneysel Ekipman – 2 Püskürtme Borusu Ve Döner Fırın Kafasındaki Cıva Yoluyla Son Yanma Odasına Kalsiyum Bromür Dozlama Talimatları Ve Aktif Karbon Ve Kireç Besleme Talimatlarının Yanı Sıra Cıva Ölçüm Cihazlarının Düzenlenmesi 18

Bromür ile Cıva Emisyonunu Önleme

Şekil 15. Kalsiyum Bromür İle Elementel Cıva Giderimi.....	19
Şekil 16. Currenta HWI fabrikalarında BEMO teknolojisinin uygulanması VA1 ve VA2 - Hg izleme.	20
Şekil 17. Leverkusen-Bürrig Atık Merkezindeki İki Komşu Tehlikeli Atık Yakma Tesisi VA1 Ve VA2'nin Yanma Sonrası Odalarına (NBK) Bromür Enjeksiyonu	20
Şekil 18. Cıva Emisyonu Değişimi.....	21
Tablo 1. Küresel Ölçekte Cıva Salım Kaynakları.....	7

Bromür ile Cıva Emisyonunu Önleme

1. Giriş

Cıva ve cıva bileşikleri insanlar ve çevre için toksindir. Gaz halindeki cıva, uzun bir atmosferik ömrü ve çevrede kalıcılığı olduğu için küresel kirletici olarak kabul edilir.

Cıva potansiyel olarak ölümcül bir nörotoksindir.

Cıva içeren balığı yiyen annelerin sütünde cıva bulunabilir.

Cıva içeren çeşitli tesislerin bacalarından salınan ve filtre edilmeyen cıva ve cıva bileşikleri gıda zinciri yolu ile tabağımıza kadar ulaşabilir.

Cıva, özellikle küçük çocukların beyin gelişimine - onarılamaz zarar verebilecek nörotoksik bir elementtir. Daha düşük IQ oluşturur, daha yüksek sağlık maliyetleri kadar kazanç potansiyelinin azalmasına neden olur.

Cıva, beyin nöron dejenerasyonuna neden olur ve beynin büyümesini öğrenme ve düşünmeyi engelleyecek şekillerde bozar.

Cıva doğumdan önce ve sonra bebeğin beyin gelişimine zarar verebilir.

Global ölçekte sadece cıva kaynaklı üretkenlik kaybı, 2005'de, yaklaşık 9 milyar dolardır.

Cıva ve cıva bileşikleri hamile kadınlarda;

- Düşük yapma sıklığının,
- Ölü bebek doğurmanın
- Düşük ağırlıklı bebek doğurmanın

yüksek olduğu tespit edilmiştir.

Yüksek seviyelerde cıva maruziyeti, her yaşta insanın beynine, kalbe, böbreklerine, akciğerlerine ve bağışıklık sistemlerine zarar verebilir

Cıva hücrede magnezyum ile aynı reseptörü kullanır.

Gıda/solunum yolu ile Cıva bir hücreye girdiğinde, o hücrenin daha fazla magnezyum almasını engeller.

Magnezyum binlerde biyokimyasal reaksiyonda kullanılır.

İnsan vücudundaki hemen hemen her biyolojik süreç magnezyum gerektirir.

Cıva ve cıva bileşikleri, insanların sindirim sistemi, merkezi sinir sistemi ve böbreklerine önemli ölçüde zarar verir. Cıva ve cıva bileşikleri kalıcı çevresel kirleticilerden biridir.

Solunan cıva buharının yaklaşık %80'i akciğerler yoluyla emilir ve vücutta tutulur. Burundan veya ağızdan soluma yapılırsa da tutulan miktar aynıdır.

Türkiye'de riskli tesislerin çevresinde yaşayan insanlarda cıva taraması yapılmalıdır.

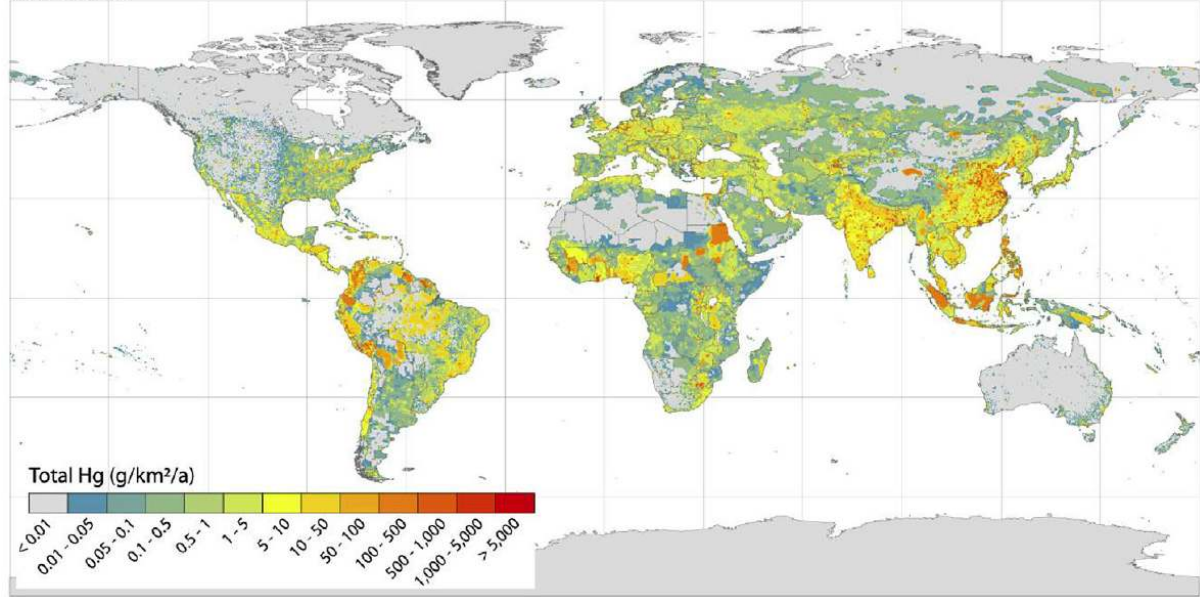
Tablo 1'de verilen tesislerden salınan cıvanın ve cıva bileşiklerinin birikmesi muhtemel denizlerde, göllerde ve tarımsal toprakta cıva kirleticilerinin tespiti yapılmalıdır.

Bromür ile Cıva Emisyonunu Önleme

2. Cıva kaynakları ve Cıva Salımı

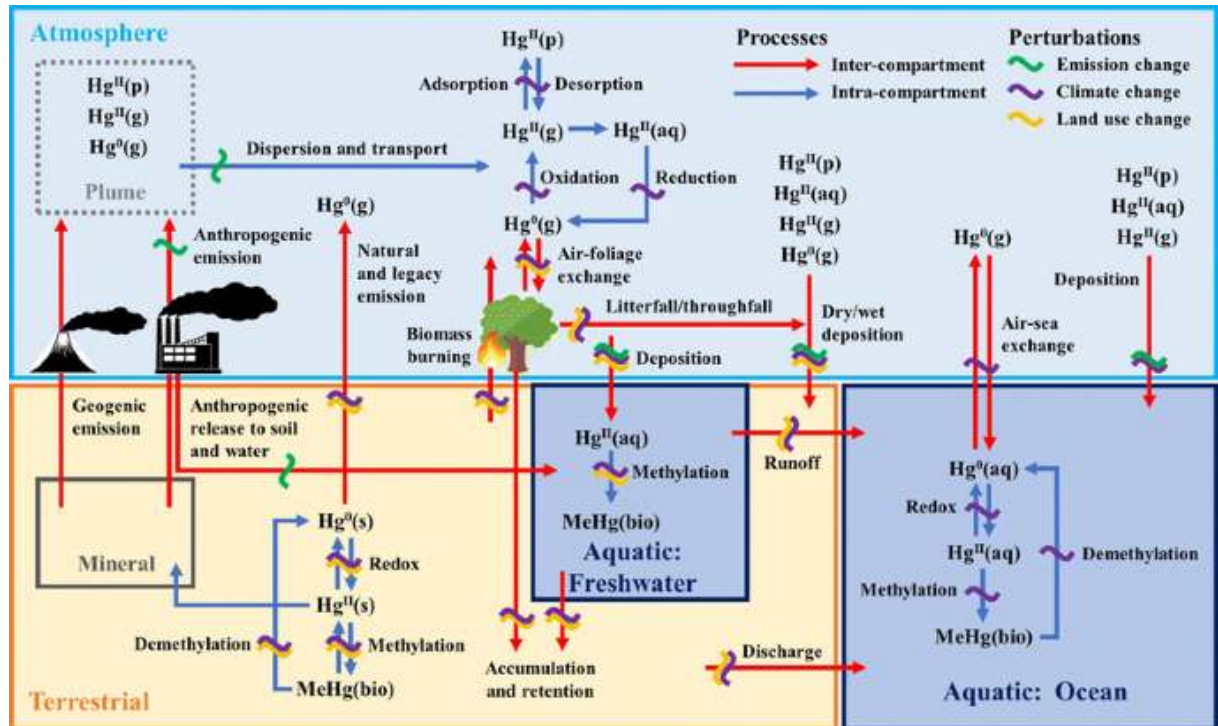
Dünya haritası, antropojenik cıva emisyonlarının dünya çapında, km başına yılda cıva ve cıva bileşiği salım miktarı dağılımı **Şekil 1**'de verilmiştir.

All sectors



Şekil 1. Global Ölçekte Cıva Salımı

Global ölçekte hava, su ve toprakta cıva döngüsü **Şekil 2**'de verilmiştir.



Şekil 2. Global Ölçekte Cıva ve Cıva Bileşikleri Döngüsü

- Termik santrallerde kömür gibi fosil yakıtlarda,

Bromür ile Cıva Emisyonunu Önleme

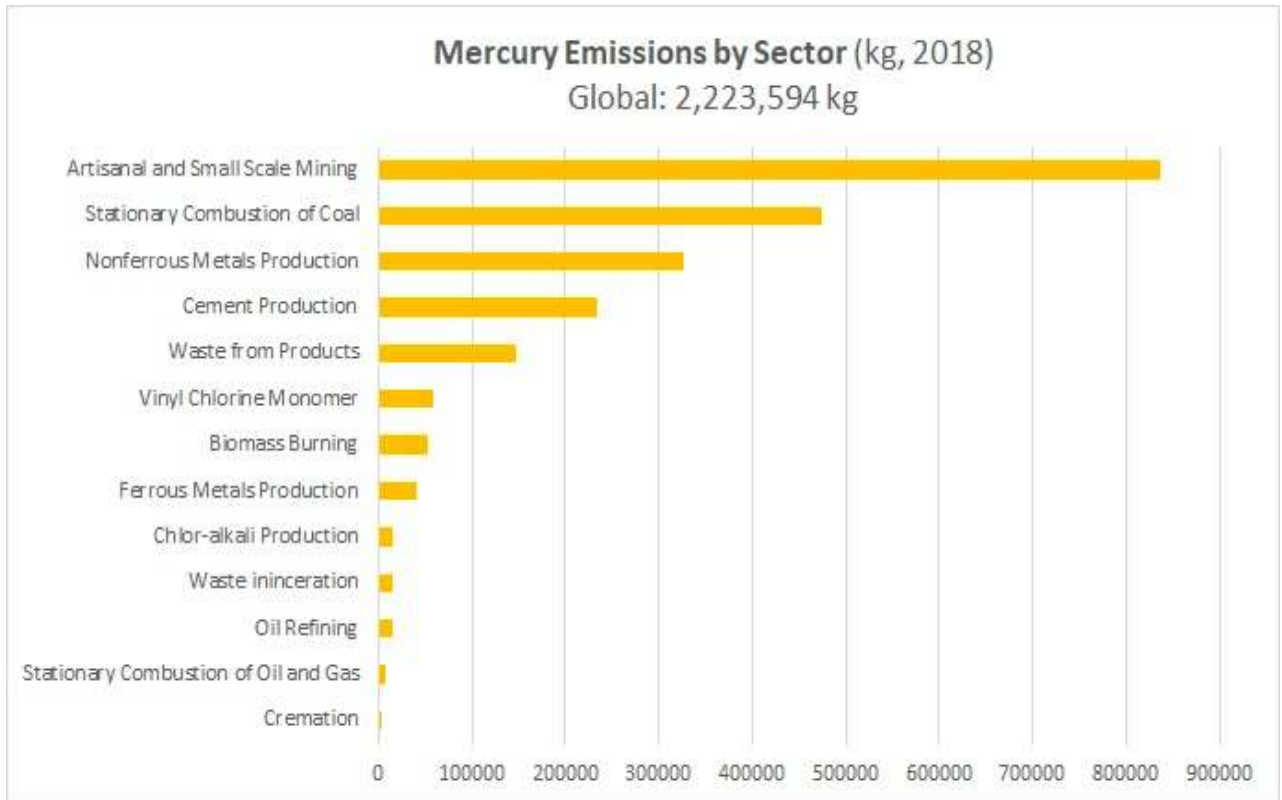
- Yakma tesislerindeki atıklarda,
- Atıksu arıtma tesislerinde oluşan arıtma çamurlarında,
- Çimento sanayinde fosil yakıtlarda,
- Küçük ölçekli madencilikte,
- Demir dışı maden işletmesinde,
- Ve benzeri tesislerde,

Bulunan cıva ve cıva bileşiğine bağlı olarak yanma sonucu bacadan cıva ve cıva bileşikleri salımlanır.

Bu yüzden yukarıda sıralanan tesislerde ve benzerlerinde kullanılan fosil yakıtlarda, atıklarda, arıtma çamurlarında ve benzerlerinde cıva ve cıva bileşiği çalışması yapılmalı. Yanma öncesi bacadan salımlanması muhtemel cıva ve cıva bileşiği emisyonu tespit edilmeli. Böylece cıva ve cıva bileşiği bertaraf metodu ortaya konmalıdır.

Birleşmiş Milletler Çevre Programı (UNEP) tarafından 2015 yılında yayınlanan araştırma sonuçlarına göre, küresel atmosferdeki antropojenik cıva emisyonlarının yaklaşık %21'i kömürün yanmasından kaynaklanmaktadır.

Global ölçekte sektörel olarak yıllık cıva salım kaynakları büyüklükleri **Şekil 3**'de verilmiştir.



Şekil 3. Çeşitli Sektörden Cıva Emisyonları

Dünya altının yaklaşık %20'si zanaatkar ve küçük ölçekli altın madenciliği sektörü tarafından üretilmektedir. Bu sektör aynı zamanda küresel olarak herhangi bir sektörde çevreye en büyük

Bromür ile Cıva Emisyonunu Önleme

cıva salınımından sorumludur. Cıva, zanaatkar ve küçük ölçekli altın madenciliğinden kaynaklanan hava kirliliğinin ana kaynaklarından biri, her yıl yaklaşık 400 metrik ton havadaki temel cıva salmaktadır.

Diğer bir çalışmada dünyada sektörel bazda cıva salım kaynakları **Tablo 1'**de verilmiştir.

Tablo 1. Küresel Ölçekte Cıva Salım Kaynakları

Küresel cıva kaynakları, 2018

Kaynak	Miktar (kg)
Zanaatkar ve Küçük Ölçekli Madencilik	837,658
Kömürün Sabit Yanması	473,777
Demir Dışı Metaller Üretimi	326,657
Çimento Üretimi	233,168
Ürünlerden Kaynaklanan Atıklar	146,938
Vinil Klor Monomeri	58,268
Biyokütle Yakma	51,860
Demirli Metaller Üretimi	39,903
Klor-alkali Üretimi	15,146
Waste incineration	14,944
Petrol Rafinerisi	14,377
Petrol ve Gazın Sabit Yanması	7,130
Ölü yakma	3,768

Tablo 1'de verildiği gibi global ölçekte antropojenik kaynaklardan yıllık küresel cıva emisyonlarının tahminleri yılda yaklaşık 2220 metrik tondur.

Birleşmiş Milletler Çevre Programı göre uluslararası kömür santrallerinden yılda yaklaşık 500 ton cıva salındığı tahmin edilmektedir. Almanya 5 tondan fazla, ABD yaklaşık 50 ton ve Çin 100 tondan fazla sorumludur.

Tablo 1'de verilen kaynaklarda üç formda cıva ve cıva bileşiği oluşur. Bunlar;

1. Buhar fazında oksitlenmiş cıva (Hg^{+2})
2. Partiküllere bağlı cıva (Hg_p)
3. Buhar fazında elementel cıva (Hg^0)

Elementel cıva buharı, diğer atmosferik bileşenlerle kimyasal reaksiyonlara nispeten inerttir ve sadece saf suda çok az çözünür.

Elementel cıvanın atmosfer kalma süresi yaklaşık bir yıldır. Bu yüzden elementel cıva çok uzak mesafelere hava yolu ile taşınabilir.

Bromür ile Cıva Emisyonunu Önleme

Elementel formda bulunan cıva (Hg^0) yüksek sıcaklıkta gaz halindedir ve klasik arıtma sistemleri ile filtre edilmesi mümkün değildir.

Elementel cıva giderilmezse bacadan salınır ve çevrede kalıcı kirlilik oluşturur.

Termik santral başta olmak üzere çeşitli yakma tesislerinin bacasından salınan cıva, atmosferden yağdığı veya yüzeylere yerleştiğinde, yapraklar, çimenler ve su üzerinde biriken cıva tekrar buharlaşabilir ve böylece sürekli olarak dünya çevresinde dönebilir.

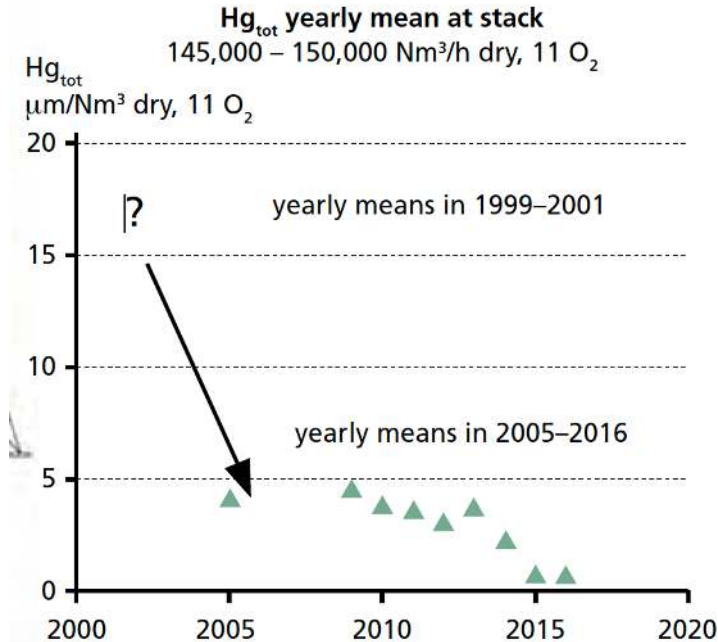
Türkiye’de **Tablo 1**’de verilen tesislerin çevresinde (toprakta ve suda) cıva taraması ve cıva emisyonu miktarlarının tespit yapılmalıdır. Bu tesislerde kullanılan fosil yakıtlarda, atıklarda, hammaddelerde ve alternatif maddelerde cıva miktarları tespit edilmeli ve riskli tesisler ortaya konmalı

3. Cıva Sınır Değeri

ABD yeni standartlar belirledi. 2011 yılının sonlarında, ABD Başkanı Barack Obama, dünya çapındaki en katı cıva emisyon sınırlarını açıklamıştır.

2016'dan itibaren, herhangi bir **Tablo 1**’de verilen tesisten metreküp başına aylık ortalama cıva emisyonu 1,5 mikrogramı geçmemelidir.

2016'dan itibaren, Alman kömür santrallerine günde yalnızca metreküp başına maksimum 3 mikrogram cıva emisyonuna izin verilmekte iken 2019'dan itibaren sınır değerini metreküp başına 1 mikrograma düşürmüştür.



Şekil 4.Leverkusen-Bürriğ'deki Atık Yönetim Merkezi Bacasındaki Hg_{tot} Cıva Konsantrasyonunun 2005 İle 2016 Arasındaki Yıllık Ortalamaları

Bromür ile Cıva Emisyonunu Önleme

Şekil 4'in sağ taraftaki diyagramında gösterildiği gibi, ortak yığındaki yıllık ortalama Hgtot konsantrasyonu eskiden 20 µg/Nm³'ten 5 µg/Nm³'ün oldukça altına düşürülmüştür (kuru baz, hacimce %11 O₂'ye düzeltilmiştir).

Birincil ve ikincil önlemlerin uygun bir kombinasyonu ile, hava emisyonlarındaki 1-10 µg/m³'ten (yüzde 11 O₂'de) yüksek olmayan cıva emisyon seviyeleri, mevcut en iyi tekniklerle ilişkilendirilir. Ayrıca, iyi tasarlanmış bir atık yakma tesisi ile normal çalışma koşulları altında bu seviyeden daha düşük emisyonların elde edilebileceği belirtilmektedir.

Türkiye'de atık yakma tesislerinde cıva emisyonu sınır değeri metreküp başına maksimum 50 mikrogramdır. Bu değer çok yüksektir. Gelişmiş ülkelerle uyumlu hale getirilmelidir. Ama **Tablo 1**'de verilen diğer tesisler için cıva ve cıva bileşikleri emisyonu sınır değeri maalesef yoktur. Termik santraller başta olmak üzere tüm riskli tesislerde cıva emisyonu sınır değerleri ortaya konmalıdır.

Global ölçekte cıva için metreküp başına 3 mikrogram sınırı, enerji santrallerinden kaynaklanan cıva emisyonlarını yaklaşık yüzde 40 oranında azaltacaktır, eğer metreküp başına 1 mikrograma daha da düşürülürse, cıva emisyonları neredeyse yüzde 80 oranında azalacaktır.

Global ölçekte Minamata Merkür Sözleşmesi, 16 Ağustos 2017'de yürürlüğe girmiştir.

19 Ocak 2013'te Birleşmiş Milletler Çevre Programı, dünya çapında cıva emisyonlarının kontrolü ve azaltılması için uluslararası bir sözleşme olan Minamata Sözleşmesini kabul etmiştir. Sözleşme, çeşitli büyük kömür yakıtlı elektrik santrali kazanlarından ve endüstriyel kazanlardan kaynaklanan cıva emisyonlarının kontrolünü gerektirmektedir. Bu nedenle, kömür yakmanın ve **Tablo 1**'de verilen tesislerde cıva emisyon kontrolü, çevre koruma araştırmalarının sıcak noktalarından biridir.

4. Aktif Karbon İle Cıva ve Cıva Bileşikleri Giderme

Üç formda bulunan cıva ve cıva bileşiklerinden elementel cıvayı klasik baca gazı arıtma sistemleri ile gidermek mümkün değildir.

Diğer yandan partiküllere bağlı cıva ile oksitlenmiş cıva bileşikleri standart emisyon kontrol ekipmanları (ESP, DeSO_x, DeNO_x ve torbalı filtreler) ile bertaraf etmek mümkündür.

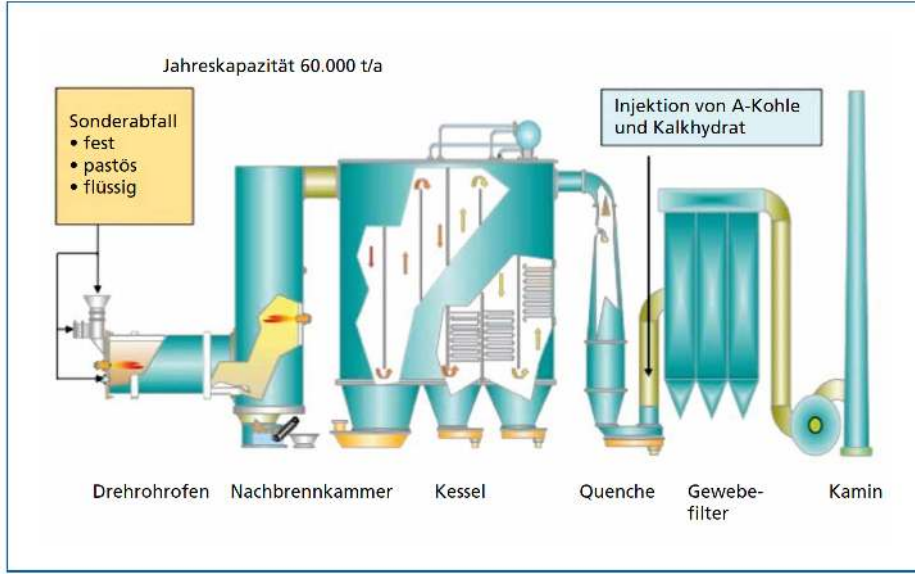
Elementel cıvayı gidermek için torbalı filtreden önce aktif karbon kullanılır. Aktif karbon pahalı bir elementel cıva giderme metodudur.

Şekil 5'de ilk olarak, 12 t/h özel atık veya yılda yaklaşık 60.000 ton üretim ile incelenen tehlikeli atık yakma (HWI) tesisinin akım şemasını verilmiştir. Egzoz gazı hacim akışı kuru bazda 40.000 Nm³/saattir. Döner fırın (3,5 m x 10 m) 1300 ila 975 °C'de (son fırın sıcaklığı) çalıştırılır. Sıvı atıkla çalışan kare art yakıcı odası 950°C'de çalışır.

Buhar jeneratöründe (30 bar buhar üretimi) egzoz gazı 950 °C'den 385 °C'ye soğur. Kazandan sonraki spreylendirmeye, egzoz gazı sıcaklığını yaklaşık 210 °C'ye düşürür. Bu nedenle sistem kuru çalışır. Baca gazı torbalı filtreye verilmeden önce ortama petrol esaslı aktif karbon

Bromür ile Cıva Emisyonunu Önleme

püskürtülür ve aşağı akışlı kuru egzoz gazı temizliğinde olduğu gibi (puls jet filtresi olarak PTFE kumaş filtre) cıva ve cıva bileşikleri giderilir.



Şekil 5. Kuru egzoz gazı temizlemeli HWI tesisi 1 tehlikeli atık yakma tesisi akış şeması – torbalı filtreden önce aktif karbon ve hidratlı kireç ilavesi

5. Bromür Bileşiği İle Elementel Cıva Giderimi

Yığın emisyonundan salımlanan cıvanın çoğu, temelde elementel cıva (Hg^0) şeklinde bulunur.

Elementel Cıva (Hg)'yı, Hg^{+2} 'e dönüştürdükten sonra pratik ve ekonomik olarak filtre etmek daha kolaydır.

Klor bazlı cıva oksidasyonu, eş zamanlı dört global reaksiyon tarafından yönetilir (**Şekil 6**). Kinetik nedenlerle sadece Cl_2 tarafından direk cıva oksidasyonu dikkate alınmalıdır ($Hg + Cl_2 \rightarrow HgCl_2$), dolaylı cıva oksidasyonu ($Hg + 2HCl + 0.5 O_2 \rightarrow HgCl_2 + H_2O$) ise ilgisiz kalmaktadır. Bu önemli gerçek, büyüleyici bir "fabrika içi deney" ile gösterilmiştir.

Doğrudan cıva klorlaması için serbest klor gereklidir (**Şekil 6**). Yüksek sıcaklıklarda klor Deacon reaksiyonunun dengesi esas olarak sol taraftadır (çok HCl, az Cl_2). Kazan geçişi sırasında azalan baca gazı sıcaklığı ile bu reaksiyon, 680 °C olarak değerlendirilen durma sıcaklığına ulaşılan kadar daha fazla Cl_2 üretmelidir.

Kazan çıkana kadar bu sıcaklığın altında, klor Griffin reaksiyonu, doğrudan SO_2/SO_3 dönüşümünden etkilenen SO_2 konsantrasyonuna bağlı olarak, 900 °C'lik oldukça yüksek bir durma sıcaklığında kinetik olarak durdurulmuş olan ara olarak oluşturulmuş Cl_2 'nin giderek daha fazlasını tüketmektedir.

Doğrudan cıva klorlamanın durdurma sıcaklığı, incelenen HWC tesislerinde sırasıyla 580 °C ve incelenen PC yakıtlı ıslak tabanlı kazanda sırasıyla 480 °C olarak değerlendirildi.

Klor, Hg oksidasyonunda daha az etkilidir, çünkü $Cl_2/Cl_{toplam} \ll 1$ 'dir. Yakıt veya atık içinde bulunan kükürtün yanması sonucu oluşan SO_2 , kazan geçişi sırasında ciddi oranda Cl_2 tüketir.

Bromür ile Cıva Emisyonunu Önleme

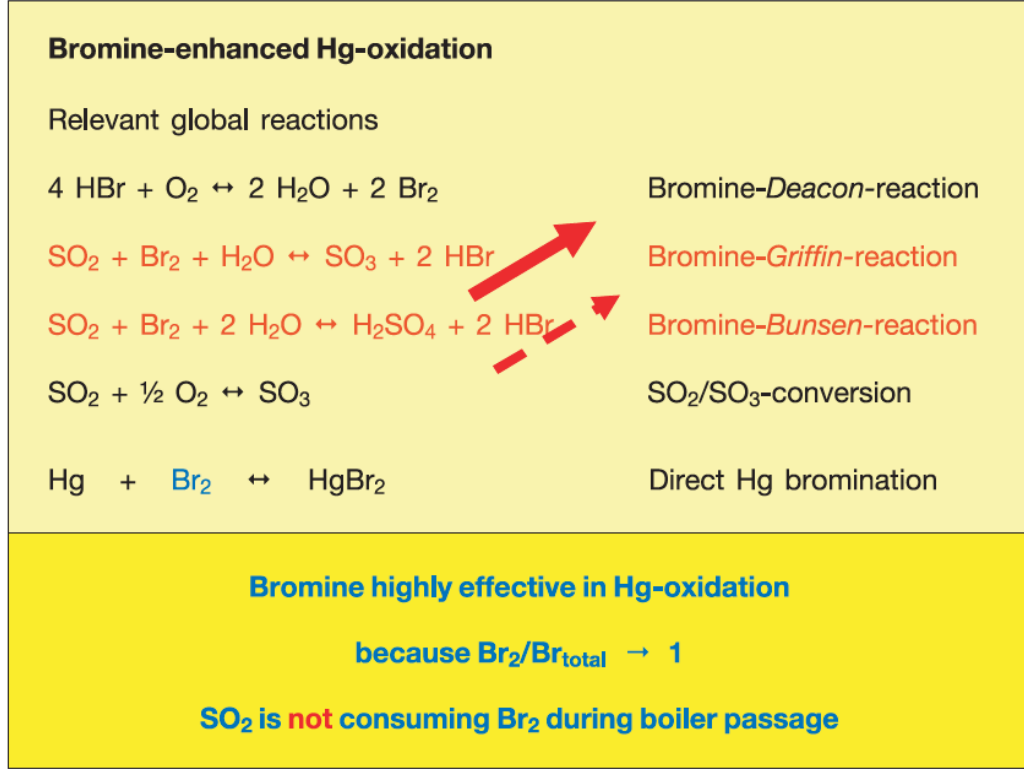
Chlorine-enhanced Hg-oxidation	
Relevant global reactions	
$4 \text{ HCl} + \text{O}_2 \leftrightarrow 2 \text{ H}_2\text{O} + 2 \text{ Cl}_2$	Chlorine-Deacon-reaction
$\text{SO}_2 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{SO}_3 + 2 \text{ HCl}$	Chlorine-Griffin-reaction
$\text{SO}_2 + \frac{1}{2} \text{ O}_2 \leftrightarrow \text{SO}_3$	SO ₂ /SO ₃ -conversion
$\text{Hg} + \text{Cl}_2 \leftrightarrow \text{HgCl}_2$	Direct Hg chlorination

Chlorine less effective in Hg-oxidation
because $\text{Cl}_2/\text{Cl}_{\text{total}} \ll 1$
(e.g. < 4% in HWC and < 1% in coal combustion)
SO₂ is consuming Cl₂ during boiler passage

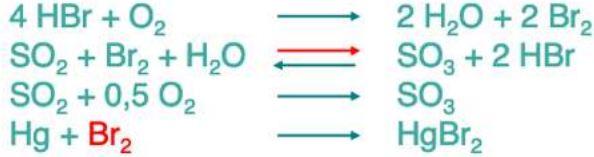
Şekil 6. Kazanda Cıva Klrlamasının İlgili Global Reaksiyonları Baca Gazları (HWC; Tehlikeli Atık Yakma Tesisi)

Brom bazlı, cıva oksidasyonu, klor bazlı oksidasyona benzer, ancak tam olarak karşılık gelmeyen bir dizi global reaksiyon tarafından yönetilir (**Şekil 7**). Daha yüksek sıcaklıklarda bile brom Deacon reaksiyonu, serbest bromun tarafında çok daha fazla yer alır, yani brom Deacon reaksiyonu karşılaştırmalı olarak üretir. Klor, Deacon reaksiyonundan çok daha fazla serbest halojen Cl₂ üretir. Bir sonraki tamamen farklı adım, Griffin reaksiyonudur. Klorürün aksine, brom Griffin reaksiyonu termodinamik olarak tercih edilmez, en azından >100 °C sıcaklıklarda, çünkü brom Griffin reaksiyonunun Gibbs serbest reaksiyon entalpisi, tüm kazan sıcaklık aralığında, güçlü bir şekilde pozitifdir. Bu nedenle, kazan geçişi veya yüksek tozlu bir SCR-DeNOX katalizör yatağının geçişi sırasında baca gazında bulunan SO₂, Br₂ tüketmez. Dikkate alınması gereken başka bir fark daha var: Cl₂ suda hemen hemen çözünmezken ve artan halojenit içeriği ile çözünürlüğü azalırken, Br₂ suda, özellikle halojenitlerin varlığında kolayca çözünür. 100 °C'nin altındaki sıcaklıklarda brom Bunsen reaksiyonu devam eder (2HBr ve H₂SO₄ oluşumu altında SO₂ tarafından serbest brom tüketimi) (**Şekil 7**).

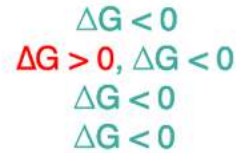
Bromür ile Cıva Emisyonunu Önleme



Relevant global reactions



Thermodynamics ΔG as Free Reaction Enthalpy



Şekil 7. Kazanda Cıva Brominasyonunun İlgili Global Reaksiyonları Baca Gazları

Bir SCR-DENOX'un sabit konumunda hem Hg_{met} adsorpsiyonu hem de kimyasal olarak geliştirilmiş Hg^{+2} desorpsiyonu dinamik bir dengededir.

Tablo 1'de verilen tesislerde yanma işlemi esnasında yakıtta veya atıkta bulunan kükürttün yanması sonucu H_2SO_3 oluşturması ve SO_3^{-2} 'nin cıva azaltma ve yeniden emisyondan sorumlu anahtar faktör rolü oynamaktadır. Loon ve arkadaşları SO_3^{-2} ve Hg^{+2} 'nin HgSO_3 ve $\text{Hg}(\text{SO}_3)_2^{-2}$ olmak üzere iki kompleks oluşturabileceğini kanıtlamışlardır. Üretilen HgSO_3 kararsızdır ve aşağıdaki denklemle Hg^0 'a ayrıştırılabilir:



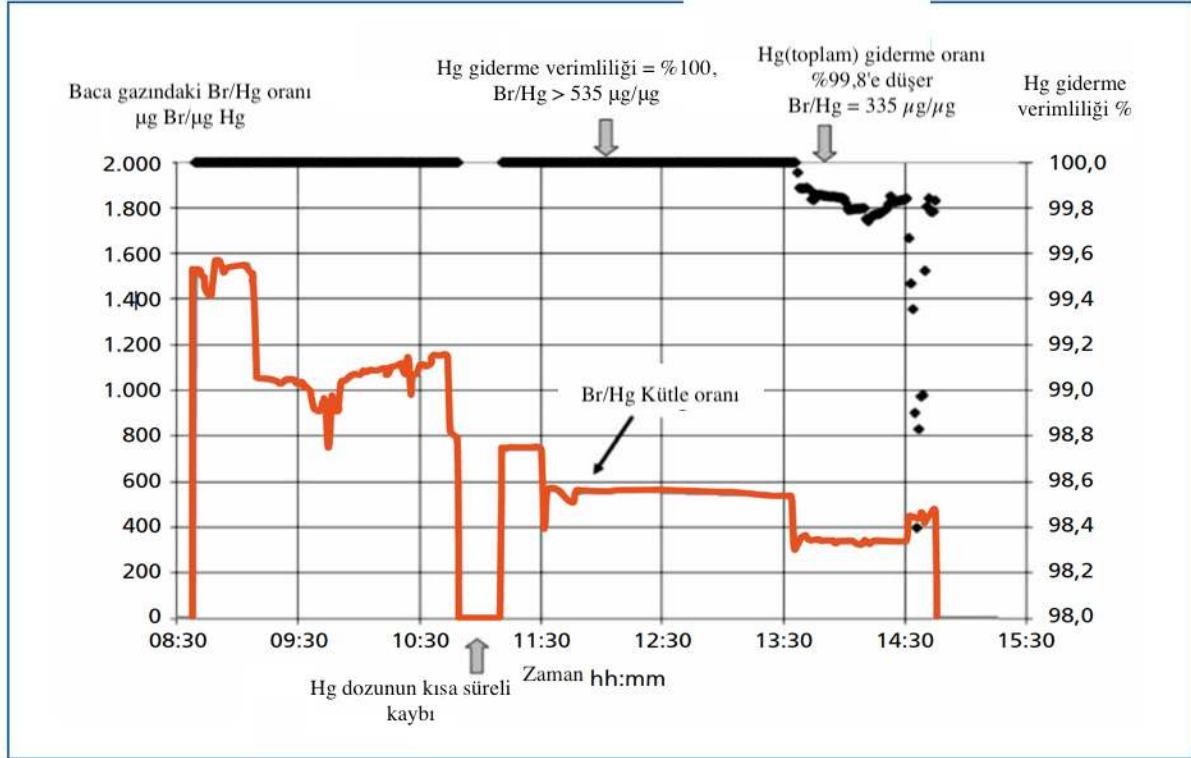
Aynı zamanda, HgSO_3 , kararlı olan ve zor ayrışan $\text{Hg}(\text{SO}_3)_2^{-2}$ üretmek için SO_3^{-2} ile reaksiyona girebilir.

Omine, Wu, Schuetze ve arkadaşları, $\text{Hg}(\text{OH})_2$ 'nin SO_3^{-2} ile Hg^0 üretmek için reaksiyona girmesi nedeniyle daha yüksek pH değerine sahip çözeltilerde Hg^0 emisyonlarını artacağını iddia etmişlerdir.

Bromür ile Cıva Emisyonunu Önleme

Baca gazındaki uçucu kül, Hg⁰'ın Br₂ tarafından oksidasyonunu önemli ölçüde destekler ve yanmamış karbon bileşeni, öncelikli olarak Hg⁰'ı gaz fazından etkin bir şekilde uzaklaştıran Br₂'nin hızlı adsorpsiyonu yoluyla ilerlemesinde önemli bir rol oynar.

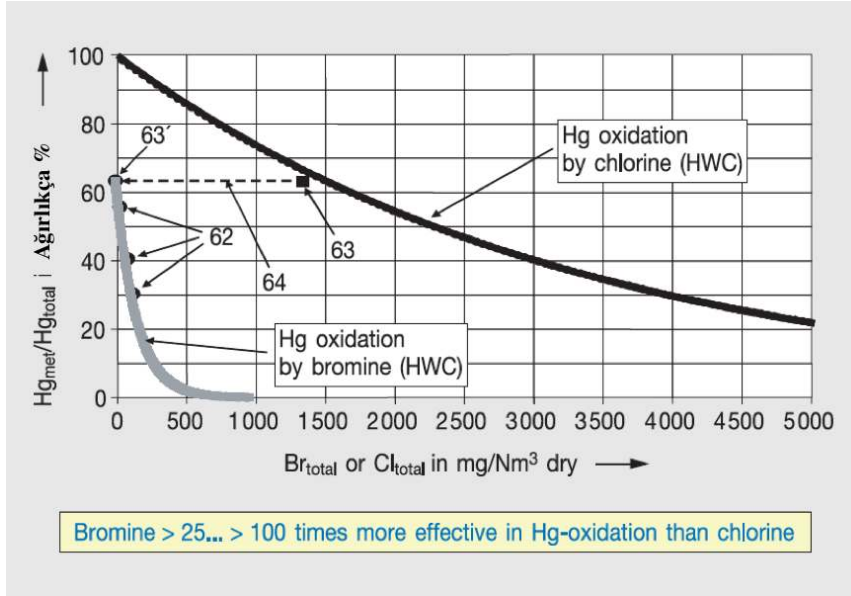
Br/Hg kütlesek oranlarının >300 olması halinde cıva elementinin tam oksidasyonu gerçekleşmektedir. Yani kazan baca gazındaki tüm cıva, suda çözünür iyonik Hg⁺² (%100 Hg_{ion}, %0 Hg_{met}), esas olarak HgBr₂ ve bir miktar HgCl₂'e, dönüşmüştür. Böylece mevcut çok aşamalı scrubbing sisteminde mükemmel şekilde cıva bromür bileşiği giderme (azaltma verimliliği > %99.8) işlemi gerçekleşmektedir (**Şekil 8**).



Şekil 8. Kütlesi Oranının Br/Hg HWC'nin Islak Çok Aşamalı Baca Gazı Temizleme Sisteminin Cıva Giderme Verimliliği h Üzerindeki Etkisi (9600 µg/Nm³ kuru ham gaz cıva konsantrasyonu, HCl ile stabilize edilmiş bir HgCl₂ solüsyonunun sürekli enjeksiyonu ile)

BIS'in Leverkusen-Bürrig'deki HWC tesislerinde ve daha sonra BAYER AG'nin Uerdingen'deki PC ateşlemeli ıslak tabanlı kazanda yapılan test çalışmaları (**Şekil 9**'te gösterildiği gibi) bromun Hg oksidasyonunda klordan çok daha etkili olduğunu göstermektedir. Atık yakmada olduğu gibi bromür, yüksek Cl_{toplam} içeren yükler altında en az > 25 kat ve düşük Cl_{toplam} içeren yüklerde ise > 100 kata kadar daha fazla etkidir.

Bromür ile Cıva Emisyonunu Önleme



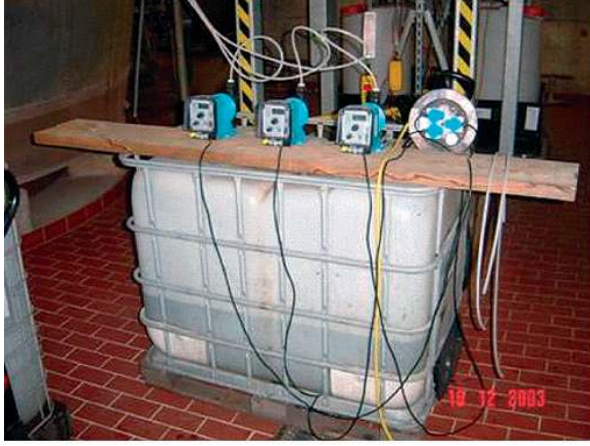
Şekil 9. Klorür ve bromür ile HWC Kazan Baca Gazındaki Cıvanın Oksidasyonu Karşılaştırılması

6. Düşük Maliyetli Teknoloji

Bromür ile okside olan elementel Hg, Hg+2 dönüşür ve Hg+2 suda çözünür formdadır.

Brom ile güçlendirilmiş cıva azaltımı, tam cıva oksidasyonu için gerekli brom miktarı (Br/Hg > yaklaşık 300 mikrogram/mikrogram) ve ayrıca düşük kurulum maliyetleri açısından düşük maliyetli bir teknolojidir. Bu, Bottrop'taki Emschergenossenschaft'ın iki SCCB tesisinde yapılan test çalışmaları Şekil 10 ve Şekil 11'de gösterilmiştir. Şekil 10, %52 oranında seyreltilmiş sodyum bromür veya kalsiyum bromür çözeltisi için iki (alternatif olarak kullanılan) plastik tankı (1000 µ) ve çözeltiyi, Şekil 11'de gösterildiği gibi alt SFBC serbest borda bölgesine yerleştirilmiş üç çift akışkan püskürtme nozulüne pompalamak için üç küçük membranlı pompayı göstermektedir.

Bromür ile Cıva Emisyonunu Önleme

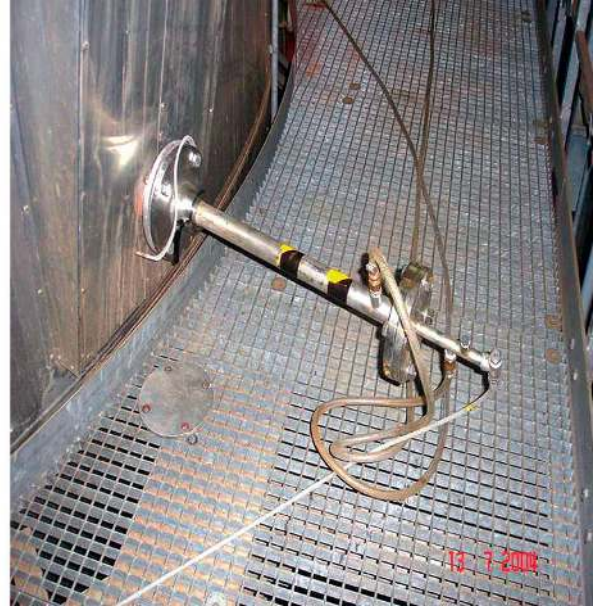


Low cost technology, low running costs

Yearly savings in Bottrop: >EURO 300000

Bromide is a fairly cheap oxidising agent

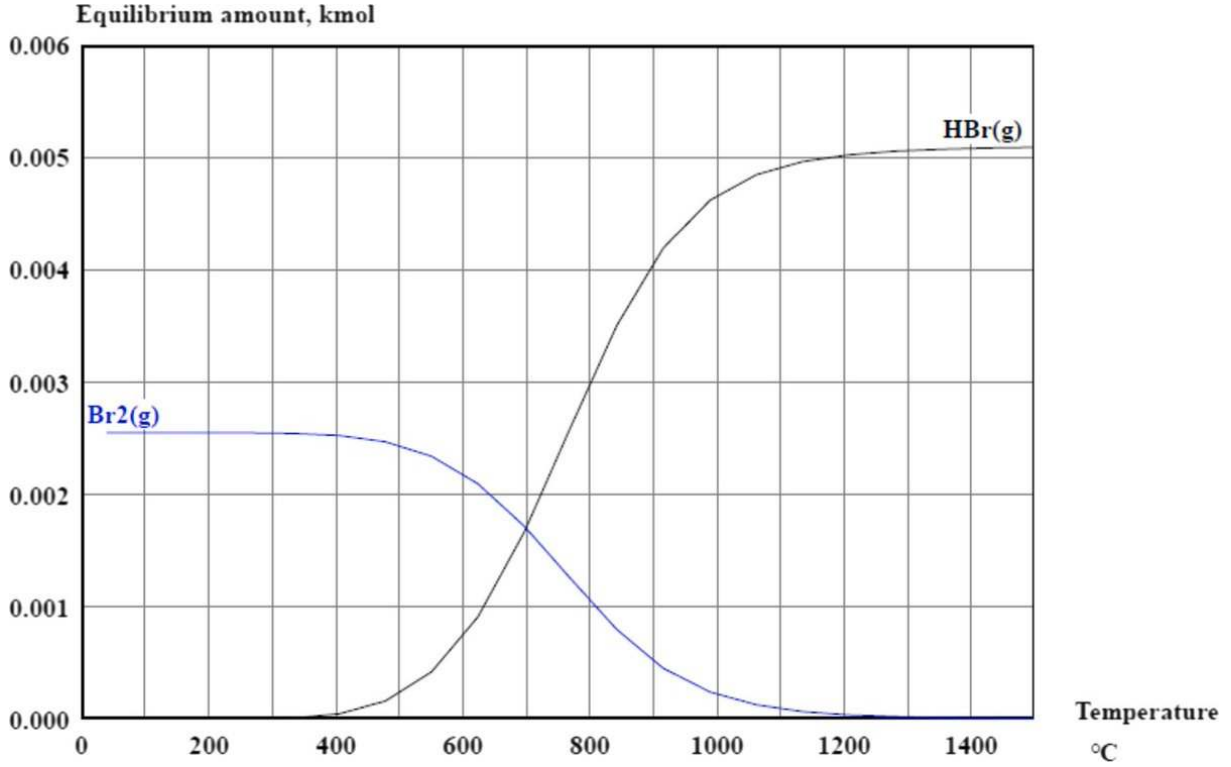
Şekil 10. Bottrop'taki Emscher-genossenschaft'ın iki SFCB Tesisindeki Test Çalışmaları Sırasında Seyreltilmiş Nabr Çözeltisi Ve Pompaların Saklama Kabı



Şekil 11. Bottrop'taki Emscher-genossenschaft'ın SFBC Tesislerinde Yapılan Test Çalışmaları Sırasında SFBC Friborduna Bromür Enjeksiyonu

Şekil 12'de gösterildiği gibi 1200-1400 derece gibi yüksek sıcaklıkta cıva bromür bileşiği oluşur.

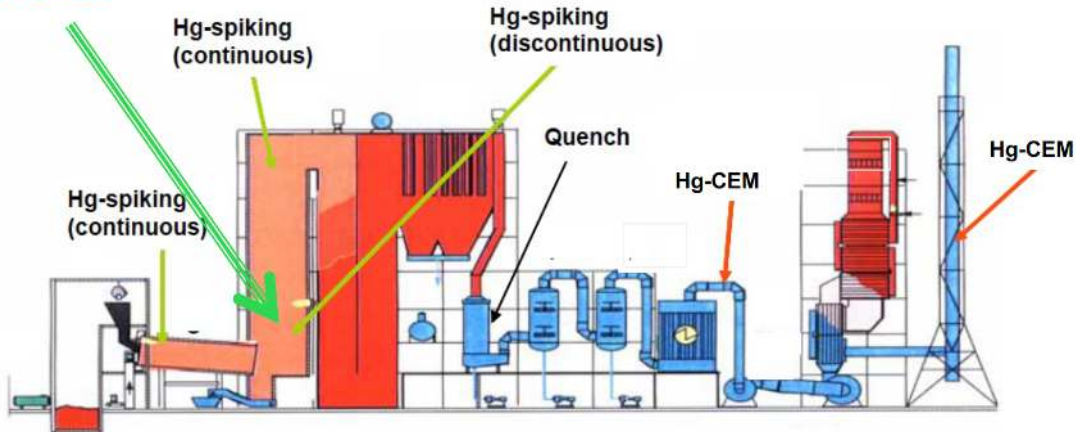
Bromür ile Cıva Emisyonunu Önleme



Şekil 12. Baca Gazında Farklı Br Formlarının Denge Miktarı (Simüle Edilmiş Durum: H₂O 1.44 Kmol; Br 5.10E-03 Kmol; Basınç 1.00 Bar; Sıcaklık Aralığı 40–1500 °C).

Kömür yakma işlemine 25 ppm CaBr₂ eklenerek hava kirliliği kontrol cihazlarının cıva giderme performansının %92-%97 arasında artırılabilirliğini bildirmiştir.

Bromides



Şekil 13. Kalsiyum Bromürün Enjekte Edildiği Yer

7. Ulaşılabilir Cıva Giderme Verimliliği

Çok yüksek SO₂ konsantrasyonuna sahip baca gazlarında bile, yanma odasına küçük miktarlarda brom eklenerek tam bir cıva bromlaması kolayca elde edilir. Bu nedenle, aşağı akışlı ıslak veya kuru baca gazı filtre sisteminin iyi tasarlanmış ve iyi çalıştırılmış olması koşuluyla, elde edilebilir cıva giderme verimliliği >%90 olabilir (Şekil 14). Brom ihtiyacını en

Bromür ile Cıva Emisyonunu Önleme

aza indirmek, brom bileşiğinin iyi ve homojen olarak dağıtılması ve karıştırılması baca gazında elementel cıva giderimi için gereklidir.

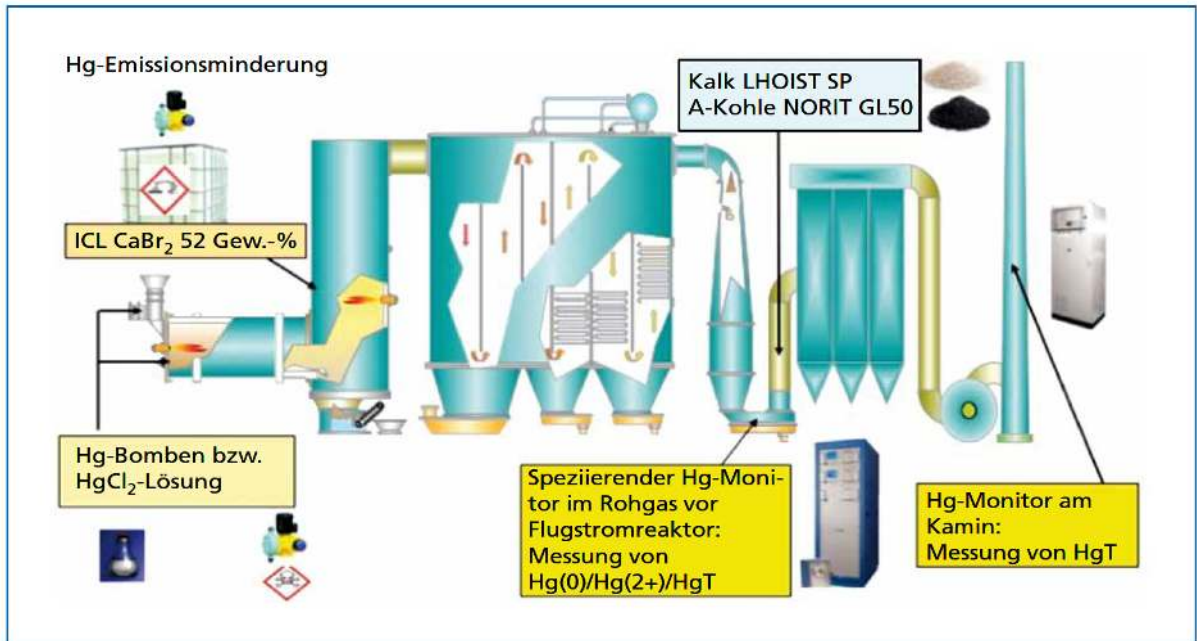
Poliklorlu ve Polibromlu Dibenzodioxinler ve – furanlar Poliklorlu ve polibromlu dioksinler ve furanların (PCDD/F ve PBDD/F) denovo sentezi Bottrop'taki her iki SFBC tesisinde araştırılmış ve ilgili olmadığı gösterilmiştir. Ölçümler bromür ilavesi sırasında yapılmıştır. PCDD/F, 0,001 ila 0,003 ng TEQ (Nato/CCMS)/Nm³ kuru ile 0,1 ng TEQ/Nm³ kurunun oldukça altında, 17. BImSchV (Alman emisyon kontrol yasası) sınırlayıcı değer olarak belirlemiştir. Karşılık gelen PBDD/F değerleri, algılama sınırına yakın 0.0003 ng TEQ/Nm³ kuru ile uzanıyordu.

Brom ve/veya bir brom bileşiği ve/veya çeşitli brom bileşiklerinin bir karışımı, uygunsa çok kademeli fırına ve/veya fırının aşağı akış yönündeki bir tesis bölümündeki baca gazına beslenir, brom bileşiğinin teması sırasındaki sıcaklık baca gazının en az 500°C, tercihen en az 800°C olması tercih edilir.

Şekil 14, bromür dozlamasının çeşitli ayrıntılarını göstermektedir. CaBr₂ solüsyonu (ağırlıkça yüzde 52), 1.000 litrelik IBC kaplarda depolanmakta ve oradan küçük diyafram pistonlu pompalar aracılığıyla art yakıcı odası üzerindeki iki meme nozullarla ortama homojen olarak püskürtülür. **Şekil 14** ayrıca bromür ve cıvanın, yani HCl ile stabilize edilmiş, yüksek oranda seyreltilmiş HgCl₂ çözeltisinin veya sıvı cıva içeren ayrı ayrı atılan şişelerin (Hg bombaları) pompalanması için piston diyaframli pompaları gösterir. Tüm cıva - hem sürekli püskürtme hem de süreksiz püskürtme için - döner fırının (kafa) tepesine yüklenmiştir.

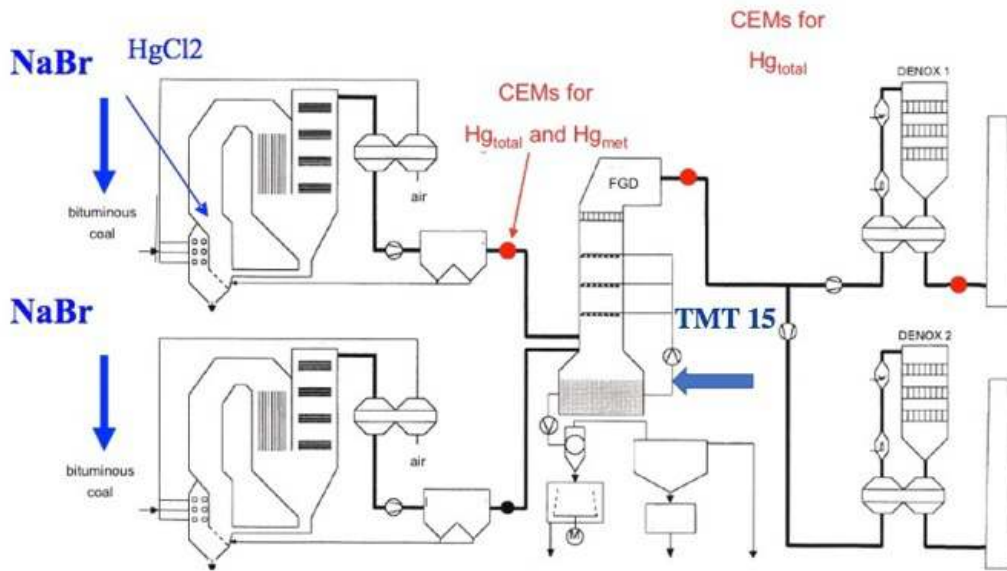
Thermo Fisher ScientificTM'den yeni bir Mercury Freedom System sürekli ölçüm cihazı, söndürmeden torbalı filtreye geçişte ve bu kritik noktada temel cıva Hg⁰ ve toplam cıvanın ham gaz içindeki miktarı belirlemek için kurulmuştur. Hg_{total} ve dolayısıyla son olarak Hg_{ox} (= Hg²⁺) = Hg_{total} – Hg⁰ başarıyla ölçülmüştür.

Şekil 14, kullanılan iki cıva monitörünün ölçüm aralıklarını ve algılama sınırlarını gösterir.



Bromür ile Civa Emisyonunu Önleme

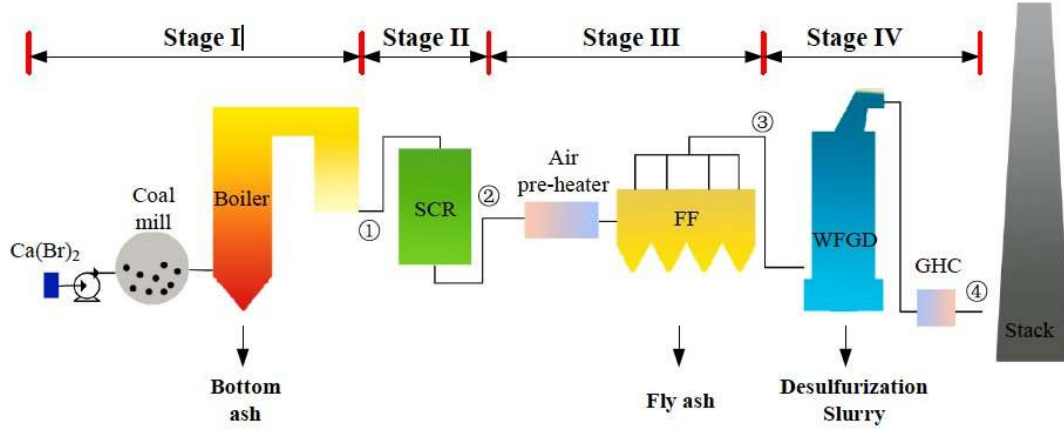
Mercury emission control tests



Şekil 14. Deneysel Ekipman – 2 Püskürtme Borusu Ve Döner Fırın Kafasındaki Civa Yoluyla Son Yanma Odasına Kalsiyum Bromür Dozlama Talimatları Ve Aktif Karbon Ve Kireç Besleme Talimatlarının Yanı Sıra Civa Ölçüm Cihazlarının Düzenlenmesi

Kalsiyum bromür çözeltisi fırına enjekte edilir ve ilerleyen kademelerde oluşan civa bromür bileşiği filtre edilir (giderilir).

Bromür ile Cıva Emisyonunu Önleme



Şekil 15. Kalsiyum Bromür İle Elementel Cıva Giderimi

Unutulmamalıdır ki, kazan bromür ilavesinin (BBA) tek başına cıva emisyonlarını, $HgBr_2$ olarak elementel cıvayı yakalama anlamında azaltmadığı belirtilmelidir. BBA cıva oksidasyonunu teşvik eder ve böylece ıslak kükürt giderme yıkayıcıları veya kuru kükürt giderme yıkayıcıları gibi mevcut ıslak hava kirliliği kontrol (APC) sistemlerindeki cıva emisyonlarını dolaylı olarak azaltır. BBA, partikül temizleyicili ünitelere enjekte edilen aktif karbonun (ACI) verimliliğini artırır.

Atık yakma tesislerinde bu teknik, atığın düşük seviyelerde halojen içerdiği durumlarda faydalıdır. Bu nedenle ağırlıklı olarak kanalizasyon çamuru yakma tesislerinde ve düşük halojen seviyelerinde atık yakan tehlikeli atık yakma tesislerinde uygulanmaktadır. Örneğin, tehlikeli atıklar için bir Alman atık yakma tesisinde baca gazı sürekli olarak izlenir. İzleme, ıslak yıkayıcıdan sonra, ancak arka uç SCR'den önce gerçekleşir, çünkü SCR cihazları yeniden yavaşça salınan cıvayı tutar. Islak yıkayıcıdan sonra tespit edilen önemli bir cıva artışı varsa, kazana brom bileşikler enjekte edilir. Bu, temiz baca gazında önemli ölçüde daha düşük cıva emisyonları ile sonuçlanır. Bu teknik, baca gazında çok kısa cıva tepe noktaları olması durumunda etkili değildir, çünkü tepe noktası, reaksiyon olasılığı olmadan önce baca gazı arıtma sisteminden geçmiştir.

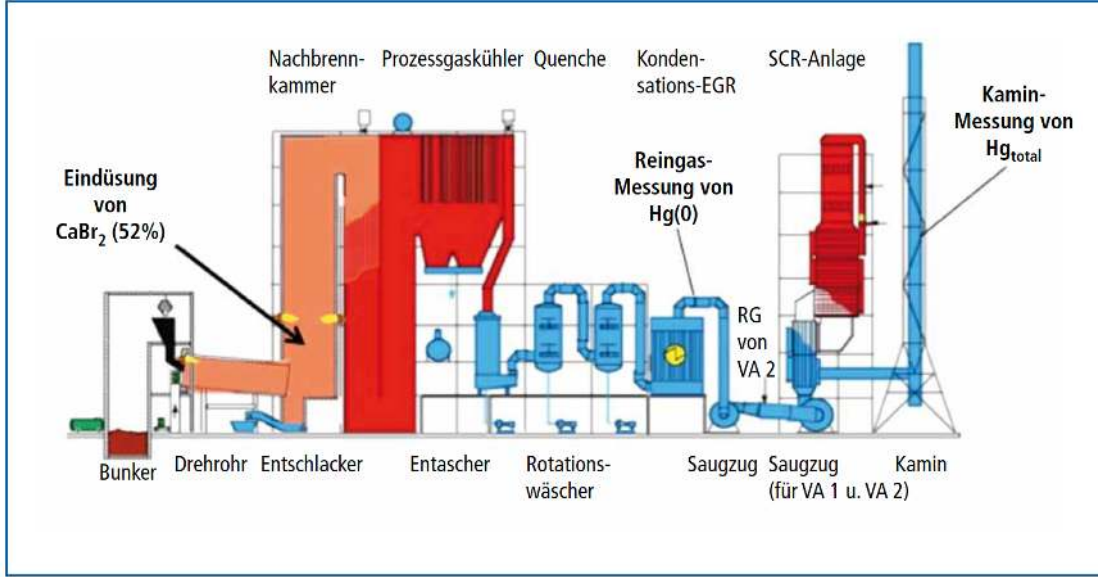
Genel olarak, $>300'$ den fazla Br/Hg kütle oranlarının uygulanmasıyla tam cıva oksidasyonunun sağlanabileceği bildirildi. Bu nedenle, mevcut birçok aşamalı fırçalama sisteminde yüzde 99,8'den fazla bir temizleme verimliliği gerçekleştirildi (VGB Power Tech2006). Aynı zamanda bazı Fransız tehlikeli atık yakma tesislerinde esas olarak kuru baca gazı temizliği ile gösterildi.

VA1 ve VA2'de kullanılan depolama tankının (hacim: 18 m³) bir fotoğrafı ilgili **Şekil 10**'te gösterilmektedir. Son yanma odasındaki enjeksiyon mızrakları, teğetsel olarak ateşlenen sıvının hemen altına yerleştirilmiş iki sıvı nozulu olan su soğutmalı mızraklardır. Atık brülörler (gelişmiş karıştırma). Bromür enjeksiyonunu gecikmeden başlatmak için – gerektiğinde, enjeksiyon borularına kadar olan borular herhangi bir zamanda dolu tutulur.

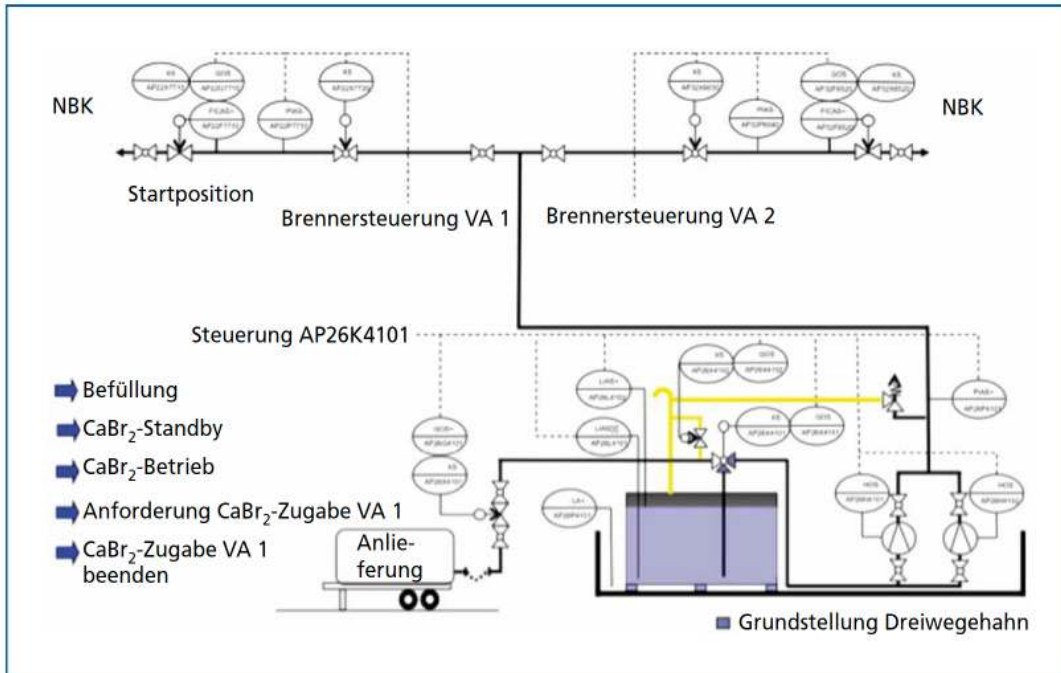
Bromür ile Cıva Emisyonunu Önleme

Şekil 16'de verilen CFPP'nin şematik diyagramı (Şekildeki numara örnekleme sahalarına atıfta bulunur. SCR, seçici katalitik indirgeme sistemidir; FF, torbalı filtredir; WFGD, batı baca gazı kükürt giderme sistemidir; GHC, gaz ısı eşanjörüdür.)

Özellikle, bromür enjeksiyonu ile sınır değerlerinin aşılmasının güvenilir bir şekilde önlenmesi, ihtiyaç duyulduğunda (örneğin hidden mercury tarafından) ve sadece bir bromür ihtiyacı olduğu sürece kullanılır. Filtre edilmiş gazda elementel cıva ölçümü yapılarak bromür ihtiyacı olup olmadığı belirlenir ve buna göre kalsiyum bromür çözeltisi dozlaması yapılır.



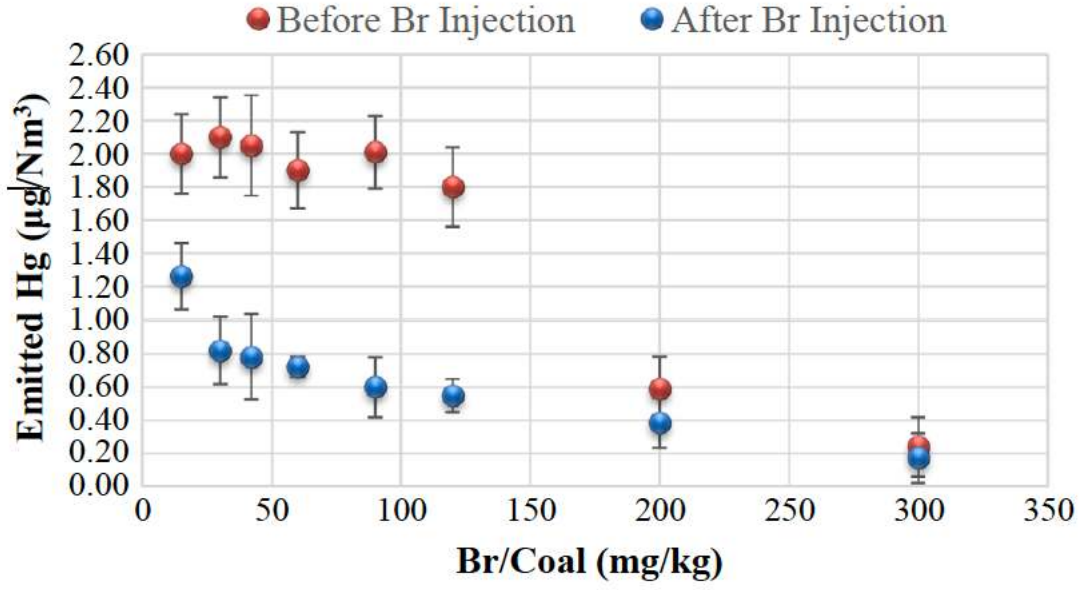
Şekil 16. Currenta HWI fabrikalarında BEMO teknolojisinin uygulanması VA1 ve VA2 - Hg izleme.



Şekil 17. Leverkusen-Bürrig Atık Merkezindeki İki Komşu Tehlikeli Atık Yakma Tesisi VA1 Ve VA2'nin Yanma Sonrası Odalarına (NBK) Bromür Enjeksiyonu

Bromür ile Cıva Emisyonunu Önleme

Bromür enjeksiyonundan önce bromür enjeksiyonundan sonra Hg değişimi Şekil 18'de verilmiştir.



Şekil 18. Cıva Emisyonu Değişimi