



YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

dioksin ve furan'ın oluşum mekan..

Yüksek Lisans Tezi

gülten güneş

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**DİOKSİN VE FURAN'IN OLUŞUM MEKANİZMALARI
VE GİDERİLME TEKNOLOJİLERİ**

1012

Çevre Müh. Gülten GÜNEŞ

FBE Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında Hazırlanan

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Ferruh ERTÜRK

İSTANBUL, 2007

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
KÜTÜPHANE VE DOKÜMANTASYON
DAİRE BAŞKANLIĞI

Yer No (DDC) : R.369-85

Kayıt No : 3685

Geldiği Yer : Fen Bilimleri
Enstitüsü

Tarih : 14.12.2007

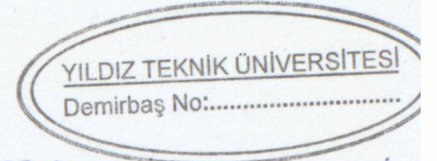
Fiyat : 6,90 YTL

Fatura No :

Ayniyat No :

Ek :

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**



XYI-138

**DİOKSİN VE FURAN'IN OLUŞUM MEKANİZMALARI
VE GİDERİLME TEKNOLOJİLERİ**

Çevre Müh. Gülten GÜNEŞ

FBE Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında Hazırlanan

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Ferruh ERTÜRK (YTÜ)

Jüri Üyesi : Prof. Dr. Mete Tayanç (MÜ)

Jüri Üyesi : Prof.Dr. Ahmet Demir (YTÜ)

İSTANBUL, 2007

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ	vi
KISALTMA LİSTESİ	vii
ŞEKİL LİSTESİ	ix
ÇİZELGE LİSTESİ	xii
ÖNSÖZ	xiv
ÖZET	xv
ABSTRACT	xvi
1. GİRİŞ	1
1.1 PCDD/F'in Kimyasal Yapısı	2
1.2 Dioksin/Furan için Toksisite Denklik Faktörü	3
2. DİOKSİN VE FURANIN KAYNAKLARI	5
2.1 Genel	5
2.1.1 Kimyasal Kaynaklar	8
2.1.2 Yanma Kaynakları	9
2.1.3 Doğal Kaynaklar	9
2.1.4 Endüstriyel Kaynaklar	9
2.2 Çevresel Riskler	10
2.2.1 Dioksin/Furan Besin Zincirine Nasıl Girer?	11
2.2.2 Parçalanma Mekanizmaları	12
2.2.3 Dioksin/furan'ın İnsanlara Bulaşma Yolları	13
2.2.4 İnsan Sağlığına Olan Etkileri	23
3. DİOKSİN VE FURANIN OLUŞUM MEKANİZMALARI	27
3.1 Gaz Fazında Oluşum	27
3.1.1 Gaz Fazında Yüksek Sıcaklıkta Oluşum (pyrosynthesis >500 °C)	27
3.2 Katalitik Oluşum	29
3.2.1 Ön oluşturu (precursor) Oluşum	29
3.2.1.1 Öncül (precursor) Reaksiyonlarda Klorun Önemi	32
3.2.2 Moleküler Karbon İle Katalitik Oluşum (De novo synthesis)	34
3.2.2.1 Moleküler Karbon İle Katalitik Oluşum Mekanizmasında Klorun Önemi	37
3.2.2.2 Karbon İle Katalitik Oluşumu Etkileyen Faktörler	38
3.2.3 PCDD/F Oluşumunda Metallerin Katalitik Etkisi	38

4.	YAKMA TESİSİ EKİPMAN VE İŞLETİMİ.....	40
4.1	Atık Yakma Ünitesi ve Baca Gazı Kontrol Sistemlerinin Genel Tanıtımı.....	40
4.2	Atık Yakma Tesisinde Oluşan Kirletici Maddeler	41
4.3	Atık Yakma Ünitesi ve Baca Gazı Temizleme Ekipmanları	44
4.3.1	Döner Fırın.....	44
4.4	Kül İticiler.....	44
4.5	2.Yanma Odası	45
4.6	Atık Isı Kazanı (Boyer)	46
4.7	Partikül Gidericiler	46
4.7.1	Siklonlar.....	46
4.7.2	Torbalı Filtre.....	48
4.7.3	Elektrostatik Filtre	50
4.7.4	Islak Arıtıcı	52
4.8	Baca Gazında Bulunan Asit Gazlarını Uzaklaştırma Sistemleri	53
4.8.1	Islak –Tip (Wet Type) Sistemler	53
4.8.1.1	Ventüri Soğutucu	54
4.8.1.2	Ventüri Tipi Islak Arıtıcı	54
4.8.1.3	Akışkan Yataklı Islak Arıtıcı (Fluidised –Bed Scrubber)	55
4.8.1.4	Mist Eliminatörü.....	57
4.8.1.5	Islak Tip Sistemlerden Atıkların Uzaklaştırılması	57
4.8.2	Kuru Tip Sistemler	57
4.8.2.1	Proses Tanımı	57
4.8.2.2	Kuru Adsorbant Enjeksiyonu	57
4.8.2.3	Döner Reaktör.....	58
4.8.3	Yarı Kuru (semi-dry) Ayırma.....	59
4.8.4	Toprağa Ve Suya Olan Emisyon Salınımları.....	60
4.9	Azotoksit Uzaklaştırma Sistemleri	60
4.9.1	Selektif Katalitik İndirgeme Sistemleri (Selective Catalytic Reduction)	60
4.9.2	Katalitik Olmayan İndirgeme Sistemleri (Selective Non-Catalytic Reduction)....	62
4.10	Yakma Tesislerinde Dioksin/Furan Akışı	63
4.11	Yakma Tesislerinde Uçucu Kül Üzerinde PCDD/F’in Adsorplanması	65
4.12	Sülfür ve Nitrojen Bileşikleri İle Dioksin Oluşumunun İnhibisyonu.....	66
5.	YANMA KAYNAKLARINDA PCDD/F OLUŞUMUNU VE MİNİMİZASYONUNU ETKİLEYEN FAKTÖRLER.....	68
5.1	Oluşumu Etkileyen Faktörler.....	68
5.1.1	Yakılacak Atıkta ki PCDD/F Miktarı	68
5.1.2	Atık İçindeki Prekürsör (Önoluşturucu) Bileşikler	68
5.1.3	Atık İçindeki Klor.....	69
5.1.4	Yanma Koşulları.....	69
5.1.5	Yanma Sıcaklıkları	69
5.1.6	Oksijen Miktarı.....	71
5.1.7	Sülfür/Klor Oranı.....	71
5.1.8	Yakıt Besleme Prosesi	71
5.2	Minimizasyonu Etkileyen Faktörler	72
5.2.1	Önoluşturucu (Prekürsör) Konsantrasyonu	72
5.2.2	Yanma Sıcaklığı.....	72
5.2.3	Kalma Süresi.....	73
5.2.4	Oksijen Seviyesi	73
5.2.5	Türlülans	73

5.2.6	Kritik Sıcaklık Zonu	74
5.2.7	Önolusturucu Bileşikler İle Oluşum	74
5.2.8	Yanma Öncesi Atığın Hazırlanması	75
5.2.9	Sonuç Olarak Yakma Tesisinde Dioksin/Furan Oluşumunu Etkileyen Parametreler	75
6.	ADSORPSİYON PROSESİ VE KULLANILAN ADSORBANT MADDELER	76
6.1	Adsorpsiyon Prosesi	76
6.2	Aktif Karbon	76
6.3	Aktif Karbonun Genel Özellikleri	77
6.4	Yüzey Alanı	77
6.5	Adsorpsiyon	79
6.5.1	Fiziksel Adsorpsiyon	79
6.5.2	Kimyasal Adsorpsiyon	80
6.5.3	Elektrostatik Adsorpsiyon	80
6.5.4	Adsorbanın Geri Kazanılması	80
6.5.5	Katı Faz Üzerinde Adsorpsiyon Desorpsiyon İşlemleri	80
6.5.6	Adsorpsiyon Karakteristikleri	81
6.5.7	Adsorbant Maddeler	82
7.	DİOKSİN/FURAN UZAKLAŞTIRMA TEKNOLOJİLERİ	85
7.1	Adsorbant Enjeksiyonu	85
7.2	Sürüklenen Faz Adsorpsiyon Reaktörü (Entrained –Flow Reaktör)	87
7.3	Aktif Karbon Reaktörü	88
7.3.1	Hareketli Yatak Reaktör (Moving Bed Reactor)	88
7.4	Sabit Yatak (Fixed -Bed) Prosesi	91
7.4.1	Adsorbent Kombisorb	91
7.4.1.1	Karışım Maddelerinin Oranı	92
7.4.1.2	İşletim Denemeleri	92
7.4.2	Desomix Granül	93
7.5	Katalitik Parçalama Yöntemleri	95
7.5.1	Selektif Katalitik İndirgeme	95
7.5.2	Katalitik Filtrasyon	97
7.5.2.1	Katalitik Filtre Sistemleri İle Adsorbant Enjeksiyon Sistemlerinin Karşılaştırılması	100
7.5.2.2	Adsorbant Enjeksiyon Yöntemi (entrained-flow) İle Sabit Yataklı Karbon Reaktörünün (fixed-bed reactor) Giderim Veriminin Karşılaştırılması	101
8.	SÜRÜKLENEN FAZDA (ENTRAINED–FLOW) ADSORPSİYON TEKNOLOJİSİ	104
8.1	Prosesin Genel Özellikleri	104
8.2	Prosesin Avantaj ve Dezavantajları	104
8.3	Baca Gazı Sıcaklığının Adsorpsiyon Verimi Üzerine Etkisi	104
8.4	Aktif Karbon Besleme Hızının PCDD/F Uzaklaştırma Verimi Üzerine Etkisi ..	106
8.5	Partikül Konsantrasyonunun PCDD/F Giderim Verimine Etkisi	107
8.6	Torbalı Filtrede Basınç Kaybının Etkisi	107
8.7	Adsorpsiyon Mekanizması	107
8.8	Gaz Haldeki PCDD/F' in Adsorpsiyonu	108
8.9	Çift Torbalı Filtrenin Kullanıldığı Adsorpsiyon Prosesleri	108
8.10	Çift Torbalı Filtrenin Avantajı	109

8.11	Çift Torbalı Filtrenin Dez Avantajı	109
9.	ADSORBANT ENJEKSİYON YÖNTEMİ İÇİN OPTİMUM ADSORBANT MİKTARININ BELİRLENMESİ	110
9.1	Model Denklemlerinin Açıklanması.....	110
9.2	İSTAÇ Tıbbi Atık Yakma Tesisi Bölümleri.....	114
9.2.1	Kireç Reaktörü.....	114
9.2.2	İSTAÇ Tıbbi Atık Yakma Tesisinde Oluşan PCDD/F'in Giderilmesi İçin Gereken Adsorbant (liniyit) Enjeksiyon Hızının Ve Gereken Yıllık Miktarın Model Denklemlerine Göre Hesaplanması.	115
9.3	İZAYDAŞ Tehlikeli Atık Yakma Ve Enerji Üretim Tesis Bölümleri	117
9.3.1	İZAYDAŞ Tehlikeli Atık Yakma Ve Enerji Üretim Tesis İçin Optimum Dozun Belirlenmesi.....	117
10.	TARTIŞMA VE SONUÇLAR.....	119
11.	SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	121
	KAYNAKLAR.....	123
	İNTERNET KAYNAKLARI.....	132
	EKLER	133
Ek 1	İSTAÇ Tıbbi Atık Yakma Tesisi Proses Akım Şeması.....	134
Ek 2	İSTAÇ Tıbbi Atık Yakma Tesisi Emisyon Ölçüm Sonuçları	135
Ek 3	İZAYDAŞ Tehlikeli Atık Yakma Tesisi Akım Şeması	136
Ek 4	İZAYDAŞ Atık Yakma ve Enerji Üretim Tesis Emisyon Ölçüm Sonuçları	137
	ÖZGEÇMİŞ.....	138

SİMGE LİSTESİ

Å	Angstron (10^{-10} m)
Bz	Benzen
C _{sT}	Adsorbantın doygunluk kapasitesi
g	Gram
HCl	Hidroklorik asit
HF	Hidroflorik asit
Kg	Kilogram
K _{OC}	Organic-carbon Partition Coefficient
K _{OW}	Octanol-water Partition Coefficient
µg	Mikrogram (10^{-6} gram)
Mg	Miligram (10^{-3} gram)
ng	Nanogram (10^{-9} gram)
pc	Picogram (10^{-12} gram)
Pa	Pascal
ΔG	Gibbs Serbest Enerji Değişimi
W _a	Adsorbant miktarı

KISALTMA LİSTESİ

AC	Aktif karbon
aS	Alkaline Scrubbing Stage
BET	Surface Area Determined by the Brunauer –Emmet-Teller Method
cFF	Catalytic Fabric Filter (without adsorbent)
CT	Cooling Tower
ESF	Elektrostatik Filtre
ESP	Electrostatic Precipitation
ER	Energy Recovery
EU	European Union
Fw	Fresh weight
FF	Fabric Filter
HOC	Hearth Oven Coke
HxCDD/F	Hekzaklorludibenzo-p-dioksin/furan
I-TEF	International Toxic Equivalency Factor
I-TEQ	International Toxic Equivalency
IARC	International Agency for Research on Cancer
Inj	Injection of adsorbent without contacting vessel
MSW	Municipal Solid Waste
MSWI	Municipal Solid Waste Incinerator
NITEP	Canada's National Incinerator Testing and Evaluation Programme
ND	Not Detectable
OCDD/F	Oktaklorludibenzo-p-dioksin/furan
PAH	Polisiklikaromatik hidrokarbonlar
PCB	Poliklorlubifenil
PCDD	Poliklorludibenzo-p-dioksin
PCDF	Poliklorludibenzofuran
PCDD/F	Poliklorludibenzo-p-dioksin/furan
PCP	Pentaklorofenol
PM	Partiküler madde
PTFE	Politetrafloroetilen
REAC	Injection of (mostly) $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and reaction in an in-line contacting vessel
rH	Reheating of Flue Gas
SCR	Selectiv Catalytic Reduction

SNCR	Selectiv Non Catalytic Reduction	
SDA	Semi-Dry Application	
2sS	Two-stage scrubber	
TCDD/F	Tetraklorodibenzo-p-dioksin/furan	
TF	Torbalı Filtre	
VOC	Volatile Organic Compounds	
VS	Venturi Scrubber	
WHO	World Health Organisation	

Şekil 3.6	Oksidasyon bileşli lemin yüzey klorlanması	30
Şekil 3.7	PCDD'nin uçucu kütlesinde katalitik oluşumu	31
Şekil 3.8	PCDD'nin uçucu kütlesinde katalitik oluşumu	31
Şekil 3.9	HCl konsantrasyonuna ile klorofenol oluşumu arasındaki ilişki	33
Şekil 3.10	Klorofenol konsantrasyonuna ile PCDD konsantrasyonları arasındaki ilişki	33
Şekil 3.11	Organik maddelerin varlığı ile PCDD/F oluşumu	34
Şekil 3.12	Metaller kloron ile katalitik oluşum	35
Şekil 3.13	PCDD/F ile metal klor kloron ile katalitik oluşum	36
Şekil 3.14	Çok aşamalı parçalanma ile PCDD/F oluşumu	36
Şekil 3.15	Endüstriyel tesislerde PCDD/F oluşumu	39
Şekil 4.1	PCDD/F'lerin oluşumu	40
Şekil 4.2	PCDD/F'lerin oluşumu	41
Şekil 4.3	PCDD/F'lerin oluşumu	44
Şekil 4.4	PCDD/F'lerin oluşumu	45
Şekil 4.5	PCDD/F'lerin oluşumu	46
Şekil 4.6	PCDD/F'lerin oluşumu	47
Şekil 4.7	PCDD/F'lerin oluşumu	47
Şekil 4.8	PCDD/F'lerin oluşumu	49
Şekil 4.9	PCDD/F'lerin oluşumu	50
Şekil 4.10	PCDD/F'lerin oluşumu	50
Şekil 4.11	PCDD/F'lerin oluşumu	51
Şekil 4.12	PCDD/F'lerin oluşumu	52
Şekil 4.13	PCDD/F'lerin oluşumu	53
Şekil 4.14	PCDD/F'lerin oluşumu	54
Şekil 4.15	PCDD/F'lerin oluşumu	55

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1.1	Tetraklorodibenzo-p-dioksin ve furanın yapısı.....	2
Şekil 2.1	Dioksin/furan ve poliklorlubifenilin kimyasal yapısı.	25
Şekil 3.1	Atık içinde bulunan dioksin/furanın tam parçalanamaması ile olan oluşum....	27
Şekil 3.2	Önolusturucu bileşiklerden gaz fazında dioksin/furan oluşumu.....	28
Şekil 3.3	Poliklorlubifenil ve PCDF oluşumu.....	28
Şekil 3.4	Dioksin/furanın uçucu kül üzerinde önolusturucularla katalitik oluşumu.....	29
Şekil 3.5	Klor içermeyen önolusturucuların klor vericilerin varlığında yanması ile oluşum.....	39
Şekil 3.6	Önolusturucu bileşiklerin yüzey klorlanması.	30
Şekil 3.7	PCDD'nin uçucu kül üzerinde katalitik oluşumu	31
Şekil 3.8	PCDF'in uçucu kül üzerinde katalitik oluşumu.....	31
Şekil 3.9	HCl konsantrasyonu ile klorlufenol oluşumu arasındaki ilişki.....	33
Şekil 3.10	Klorlufenol konsantrasyonu ile PCDD konsantrasyonu arasındaki ilişki.....	33
Şekil 3.11	Organik maddenin yanması ile PCDD/F oluşumu.....	34
Şekil 3.12	Moleküler karbon ile katalitik oluşum	35
Şekil 3.13	PCDD/F'in moleküler karbon ile katalitik oluşumu.	36
Şekil 3.14	Oksidatif parçalanma sırasında önolusturucu bileşiğin oluşumu.....	36
Şekil 3.15	Klorlu fenolden dioksin oluşumu üzerinde metallerin etkisi.	39
Şekil 4.1	İZAYDAŞ Tehlikeli Atık Yakma Tesis Akım Şeması.....	40
Şekil 4.2	Evsel atık yakma tesisi akım şeması.....	41
Şekil 4.3	Döner fırın.....	44
Şekil 4.4	İkinci yanma odası	45
Şekil 4.5	Atık ısı kazanı (Boyle).....	46
Şekil 4.6	Siklonun şematik görünümü.	47
Şekil 4.7	Siklonun dışarıdan görünümü	47
Şekil 4.8	Basıncılı hava ile temizlenen torbalı filtrenin şematik görünümü	49
Şekil 4.9	Torbalı filtrenin dışarıdan görünümü.....	50
Şekil 4.10	ESF'de partikül tutulma prosesinin şematik gösterimi.....	50
Şekil 4.11	ESF'nin şematik görünümü.	51
Şekil 4.12	ESF'nin dışarıdan görünümü	52
Şekil 4.13	Ters akışlı ıslak arıtıcı.....	53
Şekil 4.14	Ventüri ve akışkan yataklı ıslak arıtıcı (ıslak tip arıtma sistemleri).	54
Şekil 4.15	Ventüri tipi ıslak arıtıcının şematik görünümü	55

Şekil 4.16	Ventüri tipi ıslak arıtıcının dışarıdan görünümü	56
Şekil 4.17	Akışkan yataklı ıslak arıtıcı (fluidised-bed sucrubber).....	56
Şekil 4.18	Kuru adsorbant enjeksiyon sistemi.	58
Şekil 4.19	Yarı kuru (semi-dry) baca gazı arıtma sistemi.....	60
Şekil 4.20	Selektif katalitik indirgeme prosesi şeması.....	61
Şekil 4.21	Katalitik olmayan indirgeme prosesi şeması	62
Şekil 4.22	SCR ünitesinin yakma tesisinde yerleşim şekilleri.....	62
Şekil 4.23	Eski tip yakma tesisi için ortalama dioksin akışı	63
Şekil 4.24	Yeni tip yakma tesisi için ortalama dioksin akışı.	63
Şekil 5.1	Katalitik oluşumun sıcaklığa bağlı değişimi.....	70
Şekil 5.2	Uçucukülde PCDD/F oluşumunun sıcaklığa bağlı değişimi	70
Şekil 5.3	Organik maddenin termal parçalanması	73
Şekil 5.4	Tavsiye edilen proses profili.....	74
Şekil 6.1	Aktif karbon gözenek yapısının elektron mikroskopu görüntüsü.....	78
Şekil 6.2	Aktif karbon gözenek sistemi görüntüsü.	78
Şekil 6.3	Katı faz üzerinde adsorpsiyon/desorpsiyon olayı	81
Şekil 6.4	Aktif linyitin elektron mikroskopu görüntüsü.	83
Şekil 6.5	Dioksin./furan kontrolü için ters akışlı ıslak arıtıcıya aktif linyit dozlanması..	84
Şekil 7.1	Adsorbant enjeksiyon yöntemi.	86
Şekil 7.2	Sürüklenen fazda adsorpsiyon reaktör şeması	87
Şekil 7.3	Ters akışlı hareketli yatak reaktör	89
Şekil 7.4	Çapraz akışlı ve 2 yataklı aktif karbon reaktörü.	89
Şekil 7.5	Çapraz akışlı reaktörün dizaynı.	90
Şekil 7.6	Düşey akışlı(medisorbon/kombisorbon) adsorpsiyon reaktörü	92
Şekil 7.7	PCDD/F'in katalitik parçalanmasının reaksiyon mekanizması	95
Şekil 7.8	Eksenel akışlı ve yanal akışlı katalizörler	96
Şekil 7.9	PCDD/F ve NO _x 'in katalitik parçalanmasını sağlayan katalitik reaktör.	97
Şekil 7.10	Katalitik filtrede dioksin/furan giderimi.	78
Şekil 7.11	Belçika'da katalitik filtre kullanılan evsel atık yakma tesisi akım şeması	99
Şekil 7.12	Katalitik filtre giriş ve çıkışında dioksin/furan konsantrasyonu	99
Şekil 7.13	Enjeksiyon/torbalı filtre ile yakma tesisinde dioksin giderim verimi.....	102
Şekil 7.14	Enjeksiyon+torbalı filtre ile atık yakma tesisinde furan ve PCB giderimi	103
Şekil 7.15	Sabit yataklı reaktör ile atık yakma tesisinde dioksin/furan ve PCB giderimi	103
Şekil 8.1	Torbalı filtrede gaz sıcaklığı ile PCDD/F giderim verimi arasındaki ilişki....	105
Şekil 8.2	Yüzeye bağlı parça ile sıcaklık arasındaki ilişki.....	106

Şekil 8.3	Dioksin uzaklaştırma verimi, aktif karbon enjeksiyon hızı arasındaki ilişki..	106
Şekil 8.4	Basınç kaybı, partikül konsantrasyonu, PCDD/F emisyonu arasındaki ilişki	107
Şekil 8.5	Sürüklenen faz adsorpsiyonunda, adsorpsiyon aşamaları	108
Şekil 8.6	Çift torbalı filtre sisteminin şematik diyagramı	109
Şekil 9.1	Tahmini değerlerin endüstriyel değerler ile karşılaştırılması	112

Çizelge 2.1	Dioksinlerin oluşum hızı, su, toprak ve sedimantasyon yarılanma süreleri	13
Çizelge 2.2	Dioksinlerin fiziksel özellikleri	13
Çizelge 2.3	Çevre kirliliği için PCDD/F'nin hedefli konsantrasyonları	13
Çizelge 2.4	EU direktiflerine göre belirlenen dioksinlerin maksimum izin verilen seviyesi	16
Çizelge 2.5	Yeni ve ABD ve bazı Avrupa ülkelerinde içici gıdalardaki CDD/CDF seviyesi	17
Çizelge 2.6	EU ve ABD ülkelerinde gıdalarda bulunan PCDD/F konsantrasyonları	17
Çizelge 2.7	Avrupa'da belirlenen dioksinlerin günlük alınması gereken maksimum konsantrasyonu EPA	18
Çizelge 2.8	Avrupa'da belirlenen dioksinlerin günlük alınması gereken maksimum konsantrasyonu EU	18
Çizelge 2.9	Dioksinlerin gıda maddelerinde PCDD/F ve PCDF miktarlarının karşılaştırılması	20
Çizelge 2.10	Yeni ve ABD ve bazı Avrupa ülkelerinde içici gıdalardaki CDD/CDF seviyesi	21
Çizelge 2.11	Yeni ve ABD ve bazı Avrupa ülkelerinde içici gıdalardaki CDD/CDF seviyesi	22
Çizelge 2.12	Yeni ve ABD ve bazı Avrupa ülkelerinde içici gıdalardaki CDD/CDF seviyesi	23
Çizelge 2.13	Dioksinlerin ve PCB'lerin günlük alınması gereken maksimum konsantrasyonu	24
Çizelge 2.14	Çevre kirliliği için dioksinlerin hedefli konsantrasyonları	26
Çizelge 2.15	Çevre kirliliği için dioksinlerin hedefli konsantrasyonları	26
Çizelge 3.1	Dioksinlerin oluşum hızı, su, toprak ve sedimantasyon yarılanma süreleri	30
Çizelge 4.1	Dioksinlerin oluşum hızı, su, toprak ve sedimantasyon yarılanma süreleri	42
Çizelge 4.2	Dioksinlerin oluşum hızı, su, toprak ve sedimantasyon yarılanma süreleri	42
Çizelge 4.3	Dioksinlerin oluşum hızı, su, toprak ve sedimantasyon yarılanma süreleri	43
Çizelge 4.4	Dioksinlerin oluşum hızı, su, toprak ve sedimantasyon yarılanma süreleri	44
Çizelge 4.5	Dioksinlerin oluşum hızı, su, toprak ve sedimantasyon yarılanma süreleri	45
Çizelge 4.6	Dioksinlerin oluşum hızı, su, toprak ve sedimantasyon yarılanma süreleri	46
Çizelge 4.7	Dioksinlerin oluşum hızı, su, toprak ve sedimantasyon yarılanma süreleri	47
Çizelge 4.8	Dioksinlerin oluşum hızı, su, toprak ve sedimantasyon yarılanma süreleri	48
Çizelge 4.9	Dioksinlerin oluşum hızı, su, toprak ve sedimantasyon yarılanma süreleri	49
Çizelge 4.10	Dioksinlerin oluşum hızı, su, toprak ve sedimantasyon yarılanma süreleri	50
Çizelge 4.11	Dioksinlerin oluşum hızı, su, toprak ve sedimantasyon yarılanma süreleri	51
Çizelge 4.12	Dioksinlerin oluşum hızı, su, toprak ve sedimantasyon yarılanma süreleri	52
Çizelge 4.13	Dioksinlerin oluşum hızı, su, toprak ve sedimantasyon yarılanma süreleri	53
Çizelge 4.14	Dioksinlerin oluşum hızı, su, toprak ve sedimantasyon yarılanma süreleri	54
Çizelge 4.15	Dioksinlerin oluşum hızı, su, toprak ve sedimantasyon yarılanma süreleri	55
Çizelge 4.16	Dioksinlerin oluşum hızı, su, toprak ve sedimantasyon yarılanma süreleri	56
Çizelge 4.17	Dioksinlerin oluşum hızı, su, toprak ve sedimantasyon yarılanma süreleri	57
Çizelge 4.18	Dioksinlerin oluşum hızı, su, toprak ve sedimantasyon yarılanma süreleri	58
Çizelge 4.19	Dioksinlerin oluşum hızı, su, toprak ve sedimantasyon yarılanma süreleri	59
Çizelge 4.20	Dioksinlerin oluşum hızı, su, toprak ve sedimantasyon yarılanma süreleri	60
Çizelge 4.21	Dioksinlerin oluşum hızı, su, toprak ve sedimantasyon yarılanma süreleri	61
Çizelge 4.22	Dioksinlerin oluşum hızı, su, toprak ve sedimantasyon yarılanma süreleri	62
Çizelge 4.23	Dioksinlerin oluşum hızı, su, toprak ve sedimantasyon yarılanma süreleri	63
Çizelge 4.24	Dioksinlerin oluşum hızı, su, toprak ve sedimantasyon yarılanma süreleri	64
Çizelge 4.25	Dioksinlerin oluşum hızı, su, toprak ve sedimantasyon yarılanma süreleri	65
Çizelge 4.26	Dioksinlerin oluşum hızı, su, toprak ve sedimantasyon yarılanma süreleri	66
Çizelge 4.27	Dioksinlerin oluşum hızı, su, toprak ve sedimantasyon yarılanma süreleri	67
Çizelge 4.28	Dioksinlerin oluşum hızı, su, toprak ve sedimantasyon yarılanma süreleri	68
Çizelge 4.29	Dioksinlerin oluşum hızı, su, toprak ve sedimantasyon yarılanma süreleri	69
Çizelge 4.30	Dioksinlerin oluşum hızı, su, toprak ve sedimantasyon yarılanma süreleri	70
Çizelge 4.31	Dioksinlerin oluşum hızı, su, toprak ve sedimantasyon yarılanma süreleri	71
Çizelge 4.32	Dioksinlerin oluşum hızı, su, toprak ve sedimantasyon yarılanma süreleri	72
Çizelge 4.33	Dioksinlerin oluşum hızı, su, toprak ve sedimantasyon yarılanma süreleri	73
Çizelge 4.34	Dioksinlerin oluşum hızı, su, toprak ve sedimantasyon yarılanma süreleri	74
Çizelge 4.35	Dioksinlerin oluşum hızı, su, toprak ve sedimantasyon yarılanma süreleri	75
Çizelge 4.36	Dioksinlerin oluşum hızı, su, toprak ve sedimantasyon yarılanma süreleri	76
Çizelge 4.37	Dioksinlerin oluşum hızı, su, toprak ve sedimantasyon yarılanma süreleri	77
Çizelge 4.38	Dioksinlerin oluşum hızı, su, toprak ve sedimantasyon yarılanma süreleri	78
Çizelge 4.39	Dioksinlerin oluşum hızı, su, toprak ve sedimantasyon yarılanma süreleri	79
Çizelge 4.40	Dioksinlerin oluşum hızı, su, toprak ve sedimantasyon yarılanma süreleri	80
Çizelge 4.41	Dioksinlerin oluşum hızı, su, toprak ve sedimantasyon yarılanma süreleri	81
Çizelge 4.42	Dioksinlerin oluşum hızı, su, toprak ve sedimantasyon yarılanma süreleri	82
Çizelge 4.43	Dioksinlerin oluşum hızı, su, toprak ve sedimantasyon yarılanma süreleri	83
Çizelge 4.44	Dioksinlerin oluşum hızı, su, toprak ve sedimantasyon yarılanma süreleri	84
Çizelge 4.45	Dioksinlerin oluşum hızı, su, toprak ve sedimantasyon yarılanma süreleri	85
Çizelge 4.46	Dioksinlerin oluşum hızı, su, toprak ve sedimantasyon yarılanma süreleri	86
Çizelge 4.47	Dioksinlerin oluşum hızı, su, toprak ve sedimantasyon yarılanma süreleri	87
Çizelge 4.48	Dioksinlerin oluşum hızı, su, toprak ve sedimantasyon yarılanma süreleri	88
Çizelge 4.49	Dioksinlerin oluşum hızı, su, toprak ve sedimantasyon yarılanma süreleri	89
Çizelge 4.50	Dioksinlerin oluşum hızı, su, toprak ve sedimantasyon yarılanma süreleri	90
Çizelge 4.51	Dioksinlerin oluşum hızı, su, toprak ve sedimantasyon yarılanma süreleri	91
Çizelge 4.52	Dioksinlerin oluşum hızı, su, toprak ve sedimantasyon yarılanma süreleri	92
Çizelge 4.53	Dioksinlerin oluşum hızı, su, toprak ve sedimantasyon yarılanma süreleri	93
Çizelge 4.54	Dioksinlerin oluşum hızı, su, toprak ve sedimantasyon yarılanma süreleri	94
Çizelge 4.55	Dioksinlerin oluşum hızı, su, toprak ve sedimantasyon yarılanma süreleri	95
Çizelge 4.56	Dioksinlerin oluşum hızı, su, toprak ve sedimantasyon yarılanma süreleri	96
Çizelge 4.57	Dioksinlerin oluşum hızı, su, toprak ve sedimantasyon yarılanma süreleri	97
Çizelge 4.58	Dioksinlerin oluşum hızı, su, toprak ve sedimantasyon yarılanma süreleri	98
Çizelge 4.59	Dioksinlerin oluşum hızı, su, toprak ve sedimantasyon yarılanma süreleri	99
Çizelge 4.60	Dioksinlerin oluşum hızı, su, toprak ve sedimantasyon yarılanma süreleri	100
Çizelge 4.61	Dioksinlerin oluşum hızı, su, toprak ve sedimantasyon yarılanma süreleri	101
Çizelge 4.62	Dioksinlerin oluşum hızı, su, toprak ve sedimantasyon yarılanma süreleri	102
Çizelge 4.63	Dioksinlerin oluşum hızı, su, toprak ve sedimantasyon yarılanma süreleri	103
Çizelge 4.64	Dioksinlerin oluşum hızı, su, toprak ve sedimantasyon yarılanma süreleri	104
Çizelge 4.65	Dioksinlerin oluşum hızı, su, toprak ve sedimantasyon yarılanma süreleri	105
Çizelge 4.66	Dioksinlerin oluşum hızı, su, toprak ve sedimantasyon yarılanma süreleri	106
Çizelge 4.67	Dioksinlerin oluşum hızı, su, toprak ve sedimantasyon yarılanma süreleri	107
Çizelge 4.68	Dioksinlerin oluşum hızı, su, toprak ve sedimantasyon yarılanma süreleri	108
Çizelge 4.69	Dioksinlerin oluşum hızı, su, toprak ve sedimantasyon yarılanma süreleri	109
Çizelge 4.70	Dioksinlerin oluşum hızı, su, toprak ve sedimantasyon yarılanma süreleri	110

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 1.1	Dioksinin çeşitli izomerlerinin sayısı.....	3
Çizelge 1.2	Toksisite Denklik Faktörleri	4
Çizelge 2.1	Emisyon kaynakları ve hava, su, kara için salınım oranları	6
Çizelge 2.1	Emisyon kaynakları ve hava, su, kara için salınım oranları devam.....	7
Çizelge 2.2	Dioksin/fura'nın hava, su, toprak ve sedimentteki yarılanma süresi	13
Çizelge 2.3	Dioksin/furanın fizikokimyasal özellikleri	13
Çizelge 2.4	Çeşitli bölgeler için PCDD/F'in havadaki konsantrasyonu	15
Çizelge 2.5	EU direktiflerine göre besinlerde olabilecek max dioksin/furan seviyesi	16
Çizelge 2.6	Kanada, ABD ve bazı Avrupa Ülkeleri için gıdalardaki CDD/CDF seviyesi ..	17
Çizelge 2.7	EU'ya üye ülkelerde gıdalarda ölçülen PCDD/F konsntrasyonu	17
Çizelge 2.8	Almanya'da besin tüketimi ile alınan günlük dioksin/furan konsantrasyonu EPA	18
Çizelge 2.9	Almanya'da besin tüketimi ile alınan günlük dioksin/furan konsantrasyonu EU	19
Çizelge 2.10	Ülkelere göre toplam TEQ _{D,F} ve 2,3,7,8 TCDD alımının karşılaştırılması	20
Çizelge 2.10	Ülkelere göre TEQ _{D,F} ve 2,3,7,8 TCDD alımının karşılaştırılması devam	21
Çizelge 2.11	United Kingdom'da yaklaşık olarak günlük dioksin alımı	22
Çizelge 2.12	United Kingdom'da yaklaşık olarak günlük dioksin/furan ve PCB alımı	23
Çizelge 2.13	Dioksin/furan ve PCB'lerin günlük alımının yaşa göre değişimi	25
Çizelge 2.14	Çeşitli ülkelerde insanların yağ dokusunda CDD/CDF seviyesi	26
Çizelge 2.15	Çeşitli ülkelerde insan kanında CDD/CDFseviyesi	26
Çizelge 3.1	Uçucu külde ortalama metal konsatrasyonu	39
Çizelge 4.1	Tehlikeli Atıkların Kontrolü Yönetmeliğine göre emisyon limitleri	42
Çizelge 4.2	Avrupa Birliği düzenlemelerine göre emisyon limit değerleri	42
Çizelge 4.3	2000/76/EC Avrupa Birliği Direktiflerine göre emisyon limit değerleri.....	43
Çizelge 6.1	Aktif karbon ile ilgili sayısal veriler	77
Çizelge 6.2	Karbon esaslı maddelerin özellikleri	82
Çizelge 6.3	Aktif linyitin fiziksel özellikleri.....	82
Çizelge 6.4	Aktif linyit kullanıldığında kirleticilerin giderilme mekanizmaları.....	93
Çizelge 7.1	Dioksin/furan uzaklaştırma teknolojileri	85
Çizelge 7.2	Japonya'da tesiste ölçüm sonuçları.....	93
Çizelge 7.3	Filtre tozunda bulunan dioksin/furan konsantrasyonunun karşılaştırılması ...	101
Çizelge 9.1	İşletilen 12 tesisin dioksin/furan giderme verimi.....	110

Çizelge 9.1	İşletilen 12 tesisin dioksin/furan giderme verimi devamı.....	111
Çizelge 9.2	12 tesis için bazı işletme verileri.....	111
Çizelge 9.3	Yamaguchi'nin işletme verileri.....	112
Çizelge 9.4	Yamaguchi'nin işletme verileri için model denklemleri	113

ÖNSÖZ

Her geçen gün artan çevre sorunlarının başında gelen hava kirliliği, bugünün ve geleceğin dünyasını ciddi şekilde tehdit etmekte, ekolojik tehlikelerle karşı karşıya bırakmaktadır. Dünya nüfusunun hızla artması, paralel olarak artan enerji ihtiyacı, endüstrinin gelişimi ve şehirleşmeyle ortaya çıkan hava kirliliği, insan sağlığı ve diğer canlılar üzerinde olumsuz etkiler yaratmaktadır.

Atmosfere dağılarak onu kirleten kirleticiler katı, sıvı ve gaz halde olabilirler. Dioksin/furanlarda, genellikle yanma prosesleri sonucunda oluşan, hem gaz hemde partikül halde olabilen, düşük konsantrasyonlarda bile toksik olabilen kirleticilerdir. Bu bileşiklerin en önemli özellikleri, fotokimyasal ve biyolojik olarak bozulmaya dirençli olup, besin zincirinde yüksek konsantrasyona ulaşmaları, insan ve hayvanların yağ dokularında birikerek, uzun yıllar toksik etkilerini sürdürmeleridir. Bu nedenlerden dolayı, bu bileşiklerin oluşumunun önlenmesi, eğer oluşum var ise, uygun teknolojiler kullanılarak, bu kirletici maddelerin, atmosfere salınmadan önce mutlaka giderilmesi gerekir.

Bu çalışmada öncelikle, bu bileşiklerin kaynakları ve oluşum mekanizmaları, ardından atık yakma tesislerinde, hangi koşullarda oluştukları, oluşumun nasıl minimize edilebileceği ve bu bileşiklerin giderilmesi için kullanılması gereken teknolojiler, detaylı bir şekilde anlatılmıştır. Türkiye’de bulunan 2 yakma tesisi, İSTAÇ Tıbbi Atık Yakma Tesisi ve İZAYDAŞ Tehlikeli Atık Yakma ve Enerji Üretim Tesisi için, mevcut yanma prosesleri ve baca gazı kontrol sistemleri incelenerek karşılaştırılması yapılmış ve her iki tesis içinde, aktif karbon adsorpsiyon prosesi için, optimum adsorbant miktarı hesaplanmıştır.

Bu çalışmanın hazırlanması sırasında, göstermiş olduğu yardım ve desteklerinden dolayı, tez danışmanım değerli hocam Sn. Prof. Dr. Ferruh ERTÜRK’e en içten duygularıyla teşekkür ederim. Her zaman yanımda olan ve beni destekleyen aileme de sonsuz şükranlarımı sunarım.

ÖZET

Atık yakma tesislerinin baca gazından, çok sayıda kirletici madde salınmaktadır. Bu bileşikler arasında bulunan dibenzo-p-dioksin/furan, ekolojik sistemlerde ki en önemli çevresel kirleticilerden biridir. Bu kimyasal maddelerin çok sayıda izomeri ve bileşeni olup, oldukça toksiktir. Çoğu dioksin bileşiği, çevreye hava yoluyla girmektedir. Havada bulunan bu kimyasallar, küçük partiküllere bağlanarak, atmosferde uzun mesafelere taşınabilirler.

Dioksin ve furanlar yarı uçucu bileşiklerdir ve çevresel koşullara bağlı olarak, atmosferde hem gaz halde, hemde partiküllere bağlı olarak bulunurlar. Dioksin/furanlar, atmosferde taşınırlar ve çevresel yüzeylerde depolanırlar. Depolanmadan önce atmosferde taşınması, salınma yüksekliği, sıcaklık, meteorolojik koşullar ve partikül çapını içeren çeşitli faktörlere bağlıdır. Dioksin/furanlar'ın atmosferden, çevresel yüzeylere taşınması; toprak, bitki ve su kolonlarında depolanması, ıslak-kuru depolama prosesleri ya da mistlerle olmaktadır.

Yakma tesislerinde soğuk bölgede, emisyon kontrolü için kullanılan baca gazı arıtma teknolojileri arasında, aktif karbon adsorpsiyon sistemleri, baca gazında bulunan dioksin/furan ve diğer toksik maddeleri (Hg ve diğer ağır metaller) uzaklaştırmak için, yaygın olarak kullanılmaktadır. Aktif karbon adsorpsiyonu genellikle 3 tipte sınıflandırılır. 1. Sürüklenen fazda adsorpsiyon (entrained-flow). 2. Sabit yataklı (fixed bed) reaktör. 3. Hareketli yatak (moving-bed) reaktör. Dünya genelinde bugün dioksin/furanlar, aktif karbon ve kireç adsorpsiyon prosesleri kullanılarak, etkili şekilde kontrol edilmektedir. Bu teknoloji, gaz akımında bulunan dioksin/furan konsantrasyonunu, etkili şekilde 0.1 ng/Nm^3 olan uluslararası limitin altına azaltmaktadır.

Bu çalışmada, dioksin/furan uzaklaştırma teknolojileri hakkında bazı uygulamalar araştırılmış ve Türkiye'de bulunan 2 yakma tesisi (İZAYDAŞ Tehlikeli Atık Yakma Tesisi ve İSTAÇ Tıbbi Atık Yakma Tesisi) ve sürüklenen fazda adsorpsiyon (entrained flow) prosesi için optimum aktif karbon dozu belirlenerek, bu prosesin dioksin/furanı istenilir şekilde giderdiği ve yanma için uygun teknoloji olduğu sonucuna varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Dioksin, furan, adsorpsiyon, dioxin/furan emisyon kontrol ekipmanları.

ABSTRACT

A large number of pollutants are emitted in flue gases from waste incineration plants. Among these compounds, polychlorinated dibenzo-p-dioxins/dibenzofurans are one of the most important environmental pollutants in ecological systems. These chemical substances have a lot of isomers and congeners some of which are extremely toxic. Most dioxins are introduced to the environment through the air. The airborne chemical can attach to small particles that can travel long distances in the atmosphere.

Dioxins and furans are semivolatile compounds and in the atmosphere, can exist in both the gaseous phase and bound to particles, depending upon the environmental conditions. Dioxins and furans are transported through the atmosphere and deposit to terrestrial surfaces. The distances of travel before deposition depend upon factors including the height of release, temperature, prevailing meteorological conditions and particle size. The main pathway by which dioxins move from the atmospheric to terrestrial environment is deposition to soil, vegetation and water bodies by wet and dry processes or mist.

Among flue gas treatment technologies for post combustion zone emission control, activated carbon adsorption systems are widely employed for removing dioxins/furans and some other toxic substances, such as Hg and other heavy metals from flue gas. Activated carbon adsorption is generally classified into three types: Entrained-flow, fixed-bed and moving-bed. Dioxin and furan, are currently effectively controlled around the world using carbon and lime adsorption processes. This technology, effectively reduces the concentration of dioxin/furan in a gas stream to a level well below the international limit of 0.1 ng/Nm^3 .

In this work, some applications regarding dioxin/furan removal technologies are investigated, and optimum active carbon dosages for entrained flow adsorption process are determined for two incineration plants in Türkiye, İZAYDAŞ Hazardous Waste and İSTAÇ Medical Incineration plant. It was concluded that the entrained flow adsorption system gives the desired dioxin/furan removal and is a suitable technology for the incineration.

Keywords: Dioxins, furans, adsorption, dioksin/furan emission control equipment.

1. GİRİŞ

Dioksin ve furanlar (PCDD/F) C, H, O ve Cl içeren renksiz, kokusuz aromatik bileşiklerdir. Dioksin ve furanlar, kimyasalların geniş bir grubunu oluşturmakta olup, 210 farklı PCDD/F (75 PCDD, 135 PCDF) bileşiğinin 17 tanesi en toksik olanlardır (Steel Times, 1995). Bu toksik bileşikler, kimyasal proseslerin ürünleri olarak oluşurlar ve bu kimyasal proseslerin aralığı doğal olaylardan (volkanik patlamalar, orman yangınları) antropojenik proseslere (atık yakma tesisleri, kağıt endüstrisi, kimya endüstrisi, metal endüstrisi, kimyasal madde üretimi, motorlu araçlar) kadar uzanır. Kompost ve kanalizasyon çamurunda klorofenoller, enzimatik reaksiyonlarla PCDD/F'e dönüşür. Yinede kimyasal endüstri ve yanma prosesleri ile karşılaştırıldığında ihmal edilecek seviyededir. Elektrik üretim tesislerinde özellikle tehlikeli atıklar yakıldığı zaman PCDD/F emisyonları daha etkili oluşur (Fredler ve Hutzinger, 1988). Bu bileşiklerin en önemli özellikleri biyolojik, fotolitik, kimyasal olarak bozulmaya dirençli olmaları, besin zincirinin üst seviyesinde yüksek konsantrasyona ulaşmaları ve atmosferik taşınım mekanizmaları ile kaynaktan çok uzak mesafelere taşınabilmeleridir. Bunlar çevrede sediment ve organik madde içinde tutulup bağlanabilirler ve hayvan ve insanların yağ dokularında adsorblanırlar. Bu bileşikler oldukça toksik kimyasallardır ve sağlık üzerinde ciddi etkileri vardır. Kanseri, hormon kesilmesi, bağışıklık sisteminde düzensizlik, büyüme hızında bozukluklar, davranış bozuklukları, memelilerde doğuştan gelen sakatlıklar ve insan sağlığı açısından en çok kaygı uyandıran durum ceninin gelişim aşamasında bu maddelere maruz kalmasının yapacağı etkilerdir. Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından belirlenen tolere edilebilen miktar günlük 1-4 picogram/kg vücut ağırlığıdır (WHO, 1998a). Deri teması ya da soluma ile vücuda girişleri düşük seviyededir. PCDD/F'in vücutta birikimi çoğunlukla, bu kirleticilerle kontamine olmuş yiyeceklerin tüketilmesi ile olur.

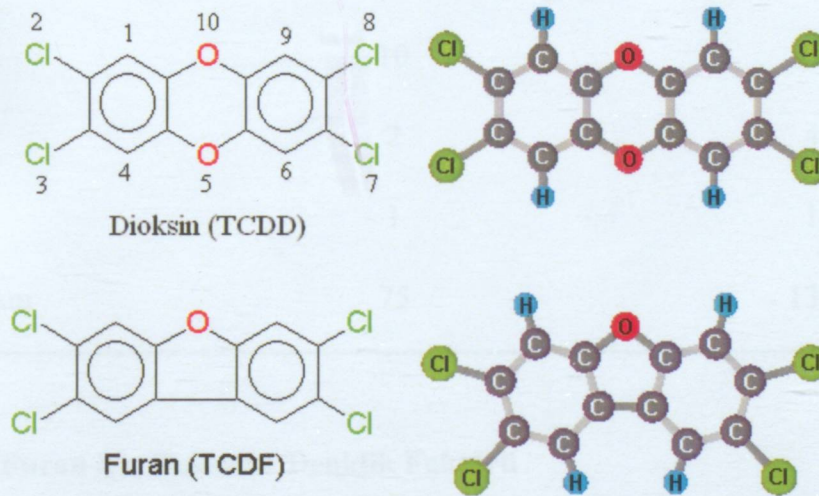
Türkiye, 125 ülkenin taraf olduğu Birleşmiş Milletler Çevre Programı (UNEP) altında, kalıcı organik kirleticilerin emisyonlarını azaltacak, ya da ortadan kaldıracak olan küresel nitelikli bir anlaşma olan, Stockholm Sözleşmesini imzalamış bulunmaktadır. Tıbbi Atıkların Kontrolü Yönetmeliği, madde 26'da belirtildiği üzere işletme şartları açısından, yakma tesisi baca gazı emisyonlarında, normal şartlar altında %11 oksijen esas alındığında, PCDD/F için (0.1 ng/Nm^3) olan sınır değeri sağlanmalıdır. Bu bağlamda, bu kirleticilerin oluşumunun minimize edilmesi için, yakma tesislerinin uygun koşullarda işletilmesi, özellikle yanma sırasında uygun koşulların sağlanması (sıcaklık, türbülans ve yeterli kalma süresi) ve baca gazı kontrol sistemlerinin uygun şekilde işletilerek, emisyon sınır değerlerinin sağlanması gerekir. PCDD/F emisyonlarını azaltmak için genel olarak 2 yol vardır.

1. PCDD/F oluşumunu önlemek. 2. Proseste oluşan PCDD/F'i uzaklaştırmak ve parçalamak. Karbon adsorbentleri (aktif karbon, linyit) ile çalışan adsorpsiyon metodları özellikle PCDD/F's'in uzaklaştırılması için uygundur. Adsorpsiyonda, arıtılacak gaz ile adsorbentin teması sağlanır. Klasik adsorpsiyon sabit (fixed-bed) ya da hareketli yatak (moving-bed) reaktörlerde, teknik adsorpsiyon ise aktif karbonun gaz akımına ters yönde enjekte edilmesi ve torbalı filtrede tutulması ile gerçekleşir.

1.1 PCDD/F'in Kimyasal Yapısı

PCDD/F, 2 benzen halkası içeren klorlu aromatik bileşiklerdir. Dioksin molekülü 2 oksijen atomu ile bağlanırken, furan molekülü tek oksijen atomu ile direkt olarak bağlanır. Standart atmosferik koşullar altında bütün dioksinler katıdır ve suda az çözünürler.

Poliklorlu dibenzo-p- dioksin (PCDD), ve poliklorlu dibenzofuran (PCDF), 1-8 klor atomlu trisiklik aromatik hidrokarbonların bir grubudur (Olie vd., 1998). Dioksinin moleküler yapısı, 2 benzen halkasının 1 çift oksijen atomu ile bağlanması ile oluşur. Furanın moleküler yapısı ise, 2 benzen halkasının 1 oksijen atomu ile bağlanması ve C-C bağlarından oluşur. Dioksin ve furanlar içinde en toksik olanı 2,3,7,8-TCDD (Tetrakloro dibenzo dioksin)'dir.



Şekil 1.1 Tetraklorodibenzo-p-dioksin ve furanın yapısı.

Dioksinin 75 furanın ise 135 farklı formu bulunur. Dioksin ve furanlar, pozisyonları ve 2 benzen halkasına eklenen klor atomu ile ayırt edilirler. Dioksinlerin bu farklı formları, bileşen (congeners) olarak adlandırılır. Klor atomu aynı olan dioksin ve furanlar, izomerlerin homolog gruplarını meydana getirirler. Çizelge 1.1'de 8 PCDD ve 8 PCDF için olmak üzere 16 homolog grup gösterilmektedir. Örneğin aynı tetraklorlu homolog grubuna ait dioksinin 22, furanın ise 38 farklı izomeri bulunur. Bu bileşiklerden toksik olanlar 4 ya da daha fazla

klor atomlu homologlardır. Bunlar tetra (TCDD, TCDF ya da D₄, F₄) penta (PCDD, PCDF ya da D₅, F₅) hexa (H_xCDD, H_xCDF ya da D₆, F₆), hepta (H_pCDD, H_pCDF ya da D₇, F₇), ve octa (OCDD, OCDF ya da D₈, F₈)'dir. PCDD/F'in 2,3,7,8 pozisyonlarına karşılık gelen 4 klor atomlu olanları en toksik olarak kabul edilir. Onların toksisiteyi 2 benzen halkasına eklenen klor atomlarının sayısına ve onların yerleşimine bağlıdır. 17 toksik PCDD/F isomerinin çoğu 2,3,7,8 grubuna aittir.

Çizelge 1.1 Dioksinin çeşitli izomerlerinin sayısı (Rappe, 1996)

<i>Klor atomu sayısı</i>	<i>PCDD izomer sayısı</i>	<i>PCDF izomer sayısı</i>
1	2	4
2	10	16
3	14	28
4	22	38
5	14	28
6	10	16
7	2	4
8	1	1
Toplam	75	135

1.2 Dioksin/Furan için Toksisite Denklik Faktörü

210 dioksin/furan bileşiği içinde en toksik olanı 2,3,7,8 tetraklorodibenzo-p-dioksindir. 2,3,7,8-klor türevine sahip 17 adet dioksin/furan bileşiği bulunur ve bunlar biyokimyasal mekanizma yoluyla etki yaparlar. Toksisiteyi 2,3,7,8 tetraklorodibenzo-p-dioksin'e göre belirlenir ve her bir bileşiğe bir toksisite denklik faktörü (Toxicity Equivalence Factor, TEF) verilir. Bu sistem, karışık haldeki dioksin ve furanların toplam toksisitesinin 2,3,7,8 tetraklorodibenzo-p-dioksininkine göre tahmin edilmesini sağlar. Dioksin ve furanların toplam konsantrasyonlarını hesaplamak için, dioksin ve furanların herbiri için bulunan kütle konsantrasyonları, Çizelge 1.2'de verilen toksisite eşdeğerlik faktörleri ile çarpılır ve çarpımlar toplanarak, toplam konsantrasyon I-TEQ olarak bulunur.

Çizelge 1.2 Dünya Sağlık Örgütü'nün (WHO) insanlar ve memeliler için belirlediği Toksisite Denklik Faktörleri

<i>Bileşik</i>	<i>WHO 98</i>	<i>WHO 2005</i>	<i>I-TEF 98</i>
Klorludibenzo-p-dioksin			
2,3,7,8-TCDD	1	1	1
1,2,3,7,8,-PeCDD	1	1	1
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.1	0.1	0.1
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.1	0.1	0.1
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.1	0.1	0.1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.01	0.01	0.01
OCDD	0.0001	0.0003	0.0001
Klorludibenzofuran			
2,3,7,8-TCDF	0.1	0.1	0.1
1,2,3,7,8-PeCDF	0.05	0.03	0.05
2,3,4,7,8- PeCDF	0.5	0.3	0.5
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.1	0.1	0.1
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.1	0.1	0.1
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.1	0.1	0.1
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.01	0.01	0.1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.01	0.01	0.01
1,2,3,6,7,8,9-HpCDF	0.01	0.01	0.1
OCDF	0.0001	0.0003	0.0001

2. DİOKSİN VE FURANIN KAYNAKLARI

2.1 Genel

Bu gün sadece atık yakma tesisleri değil termal–endüstriyel proses kategorisinde bütün yanma proseslerinde 180°C'nin üzerindeki sıcaklıkta yanma sırasında, klorun karbon kaynakları ile kombinasyonu PCDD/F'in potansiyel kaynağıdır (Hartenstein, 2003). Ortamda klor var ise hemen hemen tüm yanma proseslerinde (çok yüksek sıcaklık hariç) örneğin atık yakma, çamur yakma, tıbbi atık yakılması, çöp yangınları vb. PCDD/F oluşur. Kompost ve kanalizasyon çamurunda klorofenoller, enzimatik reaksiyonlarla PCDD/F'e dönüşür. Yine de kimyasal endüstri ve yanma prosesleri ile karşılaştırıldığında ihmal edilecek seviyededir.

PCDD/F emisyon kaynakları (National Dioxins Program Australia, 2004)

- Atık yakılması.
- Demirli ve demirsiz metal üretimi.
- Elektrik üretimi ve ısınma.
- Mineral (kireç, çimento, seramik, cam ve asfalt karışımı) üretimi.
- Ulaşım (trafik araçları).
- Kontrolsüz yanma prosesleri (biyomas yakılması, atık yakılması, kaza ile olan yangınlar).
- Kimyasalların ve tüketici gıdalarının üretimi (Kağıt ve pulp endüstrisi, tekstil ve deri endüstrisi, kimyasal endüstri).
- Düzenli depolama ve biriktirme (çamur arıtımı, kompostlama, atık yağların birikimi).
- Sigara dumanı, biyomas kurutulması.

Dioksin/furanlar, ticari amaçla üretilen bileşikler değildirler ve bilinen kullanımları yoktur. Genellikle diğer kimyasal ürünlerin üretiminde, istenmeyen yan ürün olarak açığa çıkarlar. Dioksinler, pestisitler ve diğer klorlu bileşiklerin üretimi sırasında çevreye salınabilirler. Furanlar ise, genelde PCB'lerin üretilmesi ya da bertarafı sırasında oluşabilirler. Dioksin/furanlar genellikle, çeşitli kimyasalların üretimi, endüstrilerde klorlu ağartma prosesleri (kağıt ve pulp endüstrisi) , evsel atık, tıbbi atık, tehlikeli atıkların yakılması, kontrolsüz şekilde açıkta yakma (biyomas yakılması), araba emisyonlarında, odun, kömür yakılması sonucu oluşan dumanda, sigara dumanında, bu bileşikler bulunmuştur.

Çizelge 2.1 Emisyon kaynakları ve oranları (g TEQ/yıl) (National Dioxins Program Australia, 2004)

<i>Kaynak Kategorisi</i>	<i>Hava</i>	<i>Su</i>	<i>Kara</i>	<i>Toplam</i>
Biyomas yakılması	240	0	1.020	1.260
Pulp ve kağıt üretimi	0.4	0.4	110	110
Atık yakılması ve kazasal yangınlar	88	0	8.7	97
Çinko üretimi	50	0	0	50
Fosil yakıt yakan elektrik üretim tesisleri	14.3	0	27.7	42.0
Alüminyum üretimi	4.45	0	31.80	36.26
Çamur ve çamur arıtımı	0	0.9	33	34
Metal ya da sinterleme	32	0	0	32
Tıbbi atık yakımı	6.39	0.36	21.9	28.7
Evsel ısınma ve biyomasla yemek pişirilmesi	20.2	0	1.6	21.8
Demir ve çelik üretim tesisleri	20.3	0	0.3	20.3
Bakır üretimi	1	0	13	14
Kompostlama	0	0	7.3	7.3
Dizel motorlar	5.4	0	0	5.4
Demirsiz metal üretimi	4	0	0	4
Ağır yağ yakan motorlar	3	0	0	3
Domestik ısınma ve fosil yakıtlarla yemek pişirilmesi	0.4	0	2.5	2.9
Open water dumping	0	1.5	0	1.5
Seramik üretimi	1	0	0	1
Kurşun üretimi	0.5	0	0	0

Çizelge 2.1 Emisyon kaynakları ve oranları devamı

<i>Kaynak kategorisi</i>	<i>Hava</i>	<i>Su</i>	<i>Kara</i>	<i>Toplam</i>
Çimento üretimi	0.48	0	0	0.48
Krematorya	0.3	0	0.15	0.46
4 vuruş motorlar	0.3	0	0	0.3
Düzenli depolama ve atık boşaltma	0	0.2	0	0.2
2 vuruş motorlar	0.2	0	0	0.2
Diğerleri	0.06	0.05	0.7	0.9
Toplam	500	3.42	1.300	1800

Çizelge 2.1’de Avustralya’da her bir kategori için dioksin emisyon oranları özetlenmiştir. En yüksek emisyon oranına sahip kategori olan kontrolsüz yanma, (biyomas yakılması, kaza ile olan yangınlar) havaya salınan toplam emisyonun yaklaşık olarak % 70’ini, karaya olan emisyonun %80’ini oluşturmaktadır. Düzenli depolama ve biriktirme, suya salınan dioksin emisyonlarının en büyük kaynağıdır ve suya olan toplam emisyonun %75’ini oluşturmaktadır. Avustralya için yapılan daha önceki çalışmada, kontrolsüz yanma proseslerinden çalılık ve meraların yakılması, Avustralya’da bütün emisyonların yaklaşık olarak %75’ine karşılık gelmektedir (Environment Australia, 2002a). Kontrolsüz koşullar altında, büyük kütlelerin yakılması, yüksek dioksin oluşumuna neden olur. Diğer önemli emisyon kategorileri azalan emisyon sırasına göre,

- Demirli ve demirsiz metal üretimi.
- Kimyasalların ve tüketici gıdalarının üretilmesi.
- Enerji üretimi ve ısınma.
- Düzenli depolama ve biriktirme.
- Atık yakılması.

1990 öncesine kadar evsel atıkların yakılması, PCDD/F oluşumu için önemli kaynak olarak gösterilirken, daha sonra (1990 sonrası) sıkı emisyon limitlerinin uygulanması, bu durumun değişmesine neden olmuş ve atık yakma tesisleri, daha etkisiz bir kaynak olmuştur (Hartenstein, 2003). Baca da yapılan ölçümlerde, PCDD/F konsantrasyonu 1-92 ng/m³

arasında değişmektedir (De Koning J, 1996). Baca gazı ölçüm tekniklerinin gelişmesiyle birlikte var olan arıtma sistemleri, ileri arıtma sistemleri (örneğin adsorpsiyon) ile değiştirilmiştir. PCDD/F emisyon limitleri Avrupa ve ABD için 0.1 ng I-TEQ/Nm³'dür (%11O₂; 1013 mbar, 0°C, kuru şartlarda). Avrupa'da yapılan ölçümlerde, en önemli PCDD/F kaynaklarından birinin metalurji endüstrisi olduğu belirlenmiştir (Hartenstein, 2003). Özellikle çelik endüstrisinde sinterleme prosesleri ve demir içermeyen prosesler ve benzer proseslerde PCDD/F oluşmaktadır. Demir ya da sinterleme proseslerinde, çeşitli maddelerin karışımı yüksek sıcaklıkta (1000-1200°C) pişirilir. Ezilmiş demir ya da materyal kok ile karıştırılır ve hareketli zincir fırına gönderilir. Bu sıcak karışım (demir+kok) sinter yatağına taşınır. Sinterleme de daha büyük partiküller oluşur. Sinter yatağı boyunca hava çekilmesi ile baca gazı büyük miktarlarda partiküler madde içerir. Partiküler madde, demir içerdiği için, baca gazından sinter fırınına geri gönderilir. Demir ya da sinterleme tesisleri demiri geri kazanmak ve tozları uzaklaştırmak için ESF kullanırlar. Baca gazı ölçümlerinde PCDD/F emisyonları 47ng I-TEQ/Nm³ civarında bulunmuş ve bu tesislerin debilerinin 250.000-1.000.000 Nm³/saat aralığında olduğu için önemli miktarda PCDD/F emisyonuna neden olduğu belirlenmiştir (Hartenstein, 2003). Günümüzde en önemli dioksin kaynakları kontrolsüz yanma prosesleri (biyomas yakılması, atık yakılması), odun koruyucu pentaklorofenolün (PCP) kullanılması, yakma tesisleri, kağıt ve pulp endüstrisinde klorlu ağartma prosesleri ve poliklorlubifeniller (PCB)'de özellikle furanların en önemli kaynağıdır. Dioksin ve furan kaynakları 4 kategoriye ayrılır.

- Kimyasal Üretim
- Yanma Prosesleri
- Endüstriler
- Doğal Üretim Prosesleri

Kaynakların çoğu dioksin ve furanı içeren kompleks karışımı üretirler. Herbisid 2,4- D, dikloro-, trikloro-, tetrakloro- dibenzodioksinin karışımını içerir. Yakma tesisleri, geniş aralıkta, tetrakloro-, pentakloro-, hegzakloro-, pentakloro ve octa-kloro dibenzodioksini üretirler. Klorlu ağartma proseslerinde dominant bileşikler, 2,3,7,8 tetrakloro-dibenzodioksin ve furandır. PCB'lerde furanların kompleks karışımı bulunmuştur.

2.1.1 Kimyasal kaynaklar

Bu bileşikler içeren kimyasalların kullanımı azalmaktadır. Pentaklorofenol (PCP), Kanada'da hala odun koruma amaçlı kullanılmaktadır. 1981'de bu bileşik dioksinlerin en büyük

potansiyel kaynağı olmasına rağmen, kullanılan dioksin içeriği azaltılmaktadır. Dioksinler için 2. en büyük kimyasal kaynak, herbisid 2,4-D'dir. 2,4-D'deki dioksin, 2,3,7,8 pozisyonlarına karşılık gelmediği için daha az toksiktir. 2,4-D konsantrasyonu artık sıkı bir şekilde kontrol edilmektedir. 2,4,5-T olarak bilinen kimyasal ve Agent Orange (portakal herbisidi) ikiside, 2,3,7,8-tetraklorodibenzodioksin içerir. Hexaklorophene, 2,3,7,8-tetraklorodibenzodioksini içerir ve hala sağlık koruma ürünlerinde kullanılır. Furanların en önemli potansiyel kaynağı PCB'lerdir. PCB'lerin kullanımı ve depolanması artık sıkı bir şekilde kontrol edilmektedir. Ancak; kaza nedeniyle olan dökülmeler ve PCB içeren ekipmanların yakılması ile furan oluşumu gerçekleşir, bu nedenle PCB stoklarının uygun bir şekilde bertaraf edilmesi gerekir.

2.1.2 Yanma kaynakları

PCDD/F, yanma kaynakları ile de salınırlar. En eski yakma tesislerinde bile, uygun yönetim pratikleri sağlanarak ve modern kontrol teknolojileri uygulanarak, emisyonların kabul edilebilir seviyelerde kontrol edilebileceği gösterilmiştir (Canada's National Incinerator Testing and Evaluation Program (NITEP)). Yeni yakma tesisleri, daha başarılı bir şekilde kontrol edilebilmektedir. Environment Canadas'ın, Kanada'nın bütün yakma tesislerinde, toplam dioksin ve furan emisyonları için, bu gün kü oranlar, eğer yakma tesisi en yeni teknoloji ile işletilirse 20 gr/yıl, eski ve iyi işletilmeyen yakma tesislerinde 6000 gr/yıl'dır (NITEP).

2.1.3 Doğal kaynaklar

Dioksin ve furan oluşumu için 2 doğal kaynak kabul edilmektedir. Orman yangınları ve volkanlar. Bunlar hakkında spesifik veriler olmamasına rağmen, 300 -1000 yıllık sedimentten alınan örneklerde düşük konsantrasyonda, daha az toksik dioksin ve furan bulunmuştur (Jansson vd., 1987).

2.1.4 Endüstriyel kaynaklar

En önemli endüstriyel kaynaklar demir-çelik ve demir içermeyen metal endüstrisi ve kağıt ve pulp endüstrisinde, klorlu ağartma prosesleridir. Kanada'da pulp ve kağıt proseslerinden salınan emisyonlar yaklaşık olarak 100-150 gr/yıl 2,3,7,8 tetraklorodibenzodioksin ve 2000-3000 gr/yıl tetraklorodibenzofurandır (Environmental Canadian Protect, 1990).

2.2 Çevresel Riskler

Dioksin ve furanların su, toprak, sediment ve bitkilerde ki oranı, bu bileşiklerin moleküler ağırlığı, buhar basıncı ve sudaki çözünürlükleri ile tahmin edilebilir. Bu bileşikler emisyon salınımları ile çevreye bir kez girdiği zaman fiziksel ve biyolojik proseslerin sonucu olarak çevrede dağılırlar. Dioksin/furan ve diğer kalıcı organik bileşikler, suda çözünmeyen, yarı uçucu (semi volatile) bileşikler olarak sınıflandırılır ve vücutta birikme eğilimi gösterirler. Bu bileşiklerin K_{ow} ve K_{oc} değerleri oldukça yüksek olduğu için, kalıcı bileşiklerdir. Yüksek octanol-water katsayısına sahip kimyasalların, suda çözünürlükleri düşüktür. Toprakta, akuatik sedimentte ve canlılarda (yağ içeren dokularda) birikme eğilimi gösterirler. Octanol water katsayısı, moleküldeki klor sayısı arttıkça artar ve kimyasalın ilgili sıcaklıkta, octanol ve sudaki konsantrasyonunun oranıdır. Hidrofobik organik bileşiklerin, hidrofobikliğini ölçmek için kullanılır. Klorinasyon arttıkça, bileşiğin lipofilikliği de artar.

Atmosfere salınan PCDD/F bileşikleri, çevresel koşullara göre, partikül ya da gaz fazında olabilirler ve atmosferde uzun mesafelerde taşınır; toprak, bitki ve diğer yüzeylerin üzerinde ıslak ya da kuru olarak depolanırlar. Toprak ve sedimentte sıkı bir şekilde adsorbe oldukları için, bu bileşiklerin hareketliliği azalır. Onların hareketi, organik solventlerin, örneğin mineral yağların varlığında artabilir. Toprakta adsorbe olan bu bileşikler, buharlaşma ya da askıda katı madde olarak tekrar atmosfere karışabilirler.

Atmosferik taşınım ve depolama bu bileşiklerin çevrede dispersiyonu için birincil yoldur. Dioksin/furan ve benzeri bileşikler çoğu yerleşim yerinde (kırsal alanlarda dahil) ıslak ve kuru depolama olarak ölçülmektedir. Dioksinin atmosferde kalma süresi 2-21 gün, furanın ise 7-21 gün olarak belirtilmiştir (Mackay vd., 1992). Bileşikte klor sayısı arttıkça buhar basıncı azalır, bileşik partikül özelliği gösterir ve kuru olarak toprak, sediment, su ve bitkilerin üzerinde depolanır. Bu nedenle hepta ve okta klorlu dioksin/furan bileşikleri kuru olarak depolanırlar. Düşük klorlu bileşikler (Cl_4 - Cl_8), gaz fazında bulunurlar ve ıslak depolama prosesleri ile depolanırlar. Kaynaktan uzaklık arttıkça, bileşiklerin çökelme özelliği gösterdiği bulunmuştur. Kaynaktan çıkan düşük klorlu bileşikler, atmosferde taşınırken, kaynaktan uzaklık arttıkça, diğer bileşiklerle reaksiyona girerek, kimyasal yapısında değişiklik olup, örneğin klor sayısı artıp, çökelme özelliği gösterebilir. Yapılan çalışmalarda özellikle endüstriyel ülkelerde, toprakta yüksek konsantrasyonda bulunmuştur. Sediment gibi toprak da bu bileşikler için en iyi tutulma ortamıdır. Eğer toprak ya da sediment organik maddece zenginse (>0.1 organik karbon) dioksin/furan toprakta sıkı bir şekilde adsorbe olur (Compilation of EU Dioxin Exposure and Health Data, 1999). Bu bileşikler bitki yüzeyinde de tutulurlar ve bu bitkilerle

beslenen hayvanların yağ dokularında biyolojik olarak birikirler. Özellikle gaz fazında bulunan düşük klorlu bileşiklerin, bitki üzerinde tutulması dominanttır. Bu bileşikler su bünyelerine, atmosferden direkt depolama (ıslak-kuru depolama), deşarj ya da erozyon ile girerler. Su içinde, dip sedimentinde adsorbe olurlar ya da su kütlesi içinde, askıda katı madde olarak bulunurlar. Su kütlesi içinde, çözünmüş organik madde (karbonhidrat, yağ asitleri, amino asit, peptit) ya da partikül halde (ölü ya da canlı organizmalar, erozyon ile suya katılan organik maddeler, atıksu deşarjı ile suda bulunan askıda organik maddeler) bulunan organik maddelere tutunurlar. Aynı zamanda, yüzeysel sulardan buharlaşma ile tekrar atmosfere karışabilir ya da dip sedimentinde, gömülü olarak kalırlar. Sediment, dioksin/furan bileşikleri için çökme yeri olarak görev yapar. Balıklar da sediment ve askıda katı halde bulunan bu maddelerle beslenerek, temas ederek ya da bu bileşikleri içeren organizmaları (fitoplankton, zooplankton) tüketerek, dioksin/furan ve benzeri ekotoksik bileşikleri vücutlarında biyolojik olarak biriktirirler. Dioksin/furan ve benzeri bileşikler lipofilik, yarı uçucu (semi-volatile) ve biyolojik ve kimyasal bozulmaya karşı dirençli olmaları ile karakterize edilirler. Atmosfere salınan dioksin/furan bileşikleri, çevresel şartlara bağlı olarak, hem partikül hem de gaz fazında olabilirler ve atmosferde uzak mesafelere (>1000km) taşınabilirler (Compilation of EU Dioxin Exposure and Health Data, 1999). Bu bileşikler, çevresel koşullar altında biyolojik olarak konsantre olup, ilgili konsantrasyonlarda toksik olabilirler. 4-8 klorlu dioksin/furan bileşikleri, poliklorlubifenillere göre daha düşük buhar basıncına sahiptir. Bu nedenle daha çabuk çökeliş (kuru depolama), toprak ve sedimentte birikirler (Brzuzy ve Hites, 1996).

2.2.1 Dioksin/Furan Besin Zincirine Nasıl Girer?

Dioksin/furanlar besinlere çeşitli yollardan bulaşırlar. Dioksinlerin çevrede dağılımı, çeşitli kaynaklardan (atık yakılması, kimyasal üretim, trafik vb.) oluşan emisyonların, atmosferik taşınımı ve depolanması ile olur. Toprak, bu bileşikler için doğal çökeltme ve tutulma ortamıdır. Atmosferik depolamanın dışında kanalizasyon çamuru, kompost, dökülmeler ve kontamine olmuş alanlardan erozyon ile bu bileşikler toprağa bulaşabilir. Bitkiler, toprak aracılığıyla bunları absorplar ya da bileşikler, depolama (ıslak-kuru) ile bitki üzerinde tutulur. Besin zincirine geçiş ise bu bitkilerin, hayvanlar (koyun, sığır, keçi ve kümes hayvanları) tarafından tüketilmesi ve yağ dokusunda konsantre olması ile olur. Atmosferik taşınım ve depolama, bitkiler ve sebzeler için esas kaynaktır.

Dioksin/furan ve benzeri bileşikler suya, depolama (ıslak-kuru), deşarj ve erozyon ile girerler. Dioksin/furan ve benzeri bileşiklerin K_{ow} ve K_{oc} değerleri yüksek olduğu için, suda çok az çözünürler. Suda az çözünmelerine rağmen, suda çözünmüş (karbonhidrat, yağ asidi, amino

asit, peptit) ve partiküler (canlı ve ölü organizmalar, çevreden deşarj ya da erozyon ile gelen organik maddeler) halde bulunan organik maddeler üzerinde, ya da sedimentte ki organik madde üzerinde adsorbe olurlar. Suda yaşayan ve bu organik maddelerle beslenen canlıların (fitoplankton, zooplankton ve balıklar ve diğere deniz ürünleri) vücudunda konsantre olurlar.

2.2.2 Parçalanma Mekanizmaları

Bu bileşiklerin gaz fazında giderilme prosesleri; kimyasal oksidasyon, fotokimyasal bozulma (fotodegradasyon) ve hidroksillemedir. Partikül fazında bu proseslerin etkisi azdır. Atmosferde, partikül fazında bulunan PCDD/F'in fotodegradasyonu, ihmal edilir seviyede bulunmuştur (Koester ve Hites, 1992). Fotodegradasyon, dioksin/furan ve benzeri bileşiklerin, organik hidrojen vericilerin varlığında, güneş ışığına ya da ultra viyole ışınına maruz kalması sonucu, fotolitik reaksiyonlarla parçalanmasıdır. Fotolitik reaksiyonlar sırasında, bileşikte klor eliminasyonu olur. TCDD'nin gaz fazında yarılanma süresi yaklaşık 200 saat olarak belirlenmiştir (Podoll vd., 1986). Dioksinin atmosferde, gaz fazında kalma süresi 8 gün, furanın 29 gün olarak belirtilmiştir (Kwok vd., 1995). Yine laboratuvar çalışmalarında partikül fazında bulunan dioksin/furanın, güneş ışığına 12 saat maruz kaldığında çok yavaş parçalandığı gözlenmiştir (Tysklind ve Rappe, 1990). Bu bileşiklerin partikül fazında uzun mesafelere taşınımı, partikül çapına ve molekül ağırlığına ve klor sayısına bağlıdır. Klor sayısı 6'dan fazla olduğu zaman partikül fazında bulunurlar ve gaz fazına oranla kuru depolanma hızları daha yüksek olur.

Toprakta parçalanma mekanizmaları fotodegradasyon ve mikrobiyal parçalanmadır. Toprakta mikrobiyal dönüşümü etkileyen faktörler; toprağın su içeriği, organik karbon içeriği, sıcaklık ve Ph'tır. Toprakta mikrobiyal parçalanma oldukça yavaştır ve klorinasyon arttıkça daha yavaş olur. Aynı koşullar altında OCDD'nin fotolizinin, TCDD'den daha düşük olduğu gözlenmiştir (Helling vd., 1973). Toprakta bulunan beyaz mantar (white rot fungi), dioksin/furanı mineralize edebilir.

PCDD/F, kimyasal oksidasyon ve hidroksilleme için oldukça dirençlidir ve bu prosesler akuatik ortamda etkisizdir. Fotodegradasyon ve mikrobiyal dönüşüm sediment ve su yüzeyinde önemli parçalanma yolu olabilir. Su yüzeyinde TCDD'nin fotolizi, kışın 1-225 gün, yazın 0.4-68 gün olarak belirtilmiştir (Atkinson, 1991). Sediment suyunda ise, 2,3,3,7-TCDD'nin yarılanma süresi 550 gün olarak gözlenmiştir (Ward ve Matsumura, 1979).

Çizelge 2.2 Dioksin/furanın çeşitli ortamlarda yarılanma süresi (Mackay vd., 1992)

	<i>Hava</i>	<i>Su</i>	<i>Toprak</i>	<i>Sediment</i>
PCDD	2 gün-3 hafta	2 gün-8ay	2 ay-6 yıl	8 ay-6 yıl
PCDF	1-3 hafta	3 hafta-8ay	8 ay-6 yıl	2-6 yıl

Çizelge 2.3 Dioksin/furan'ın fizikokimyasal özellikleri (Mackay vd., 1992)

<i>Grup</i> <i>Dioksin/furan</i>	<i>Moleküler</i> <i>ağırlık(g/mol)</i>	<i>Buhar</i> <i>basıncı(PaX10⁻³)</i>	<i>Suda</i> <i>çözünürlük(mg/m³)</i>	<i>Log K_{ow}</i>
M ₁ CDD	218.5	73-75	295-417	4.75-5.00
D ₂ CDD	253.0	2.47-9.24	3.75-16.7	5.60-5.75
T ₃ CDD	287.5	1.07	8.41	6.35
T ₄ CDD	322.0	0.00284-0.272	0.0193-0.55	6.60-7.10
P ₅ CDD	356.4	0.00423	0.118	7.40
H ₆ CDD	391.0	0.00145	0.00442	7.80
H ₇ CDD	425.2	0.000177	0.0024	8.00
O ₈ CDD	460.0	0.000953	0.000074	8.20
D ₂ CDF	237.1	14.6	14.5	5.44
T ₃ CDF	306.0	0.199	0.419	6.1
P ₅ CDF	340.4	0.0172	0.236	6.5
H ₆ CDF	374.87	0.0031-0.0036	0.0177-0.0083	7.0
H ₇ CDF	409.31	0.00054-0.00057	0.00135	7.4
O ₈ CDF	443.8	0.000101	0.00116	8.0

2.2.3 Dioksin/furan'ın insanlara bulaşma yolları

İnsanlar bu bileşiklere soluma, deri teması, içme suyu ve gıda tüketimi ile maruz kalmaktadır. Bunların içinde en önemlisi, hayvansal gıdalar örneğin balık, et, süt ve süt ürünlerinin

tüketilmesidir (Douben vd., 1997). PCDD/F'in havadan soluma ile alımı, düşük seviyelerde bulunmuştur. Avrupa'da ortalama konsantrasyon 0.1 pg I-TEQ/m³ hava olarak belirlenmiştir. ABD içinde benzer konsantrasyon, Japonya içinse daha yüksek değerler bulunmuştur. 1 kişinin günde 20m³ hava soluduğu kabul edilirse, bulunan değer 2 pg I-TEQ/kişi-gün'dür. İç ortamlarda da spesifik durumlar söz konusu olabilir. Örneğin odunun hazırlanması sırasında PCP kullanıldığında, ya da ahşap kaplamalarda PCB kullanılmış ise, iç ortam havasında, bu bileşikler olabilir (Ahlborg vd., 1992). Yapılan çalışmalarda alım, 50 pg I-TEQ/gün olarak oranlanmıştır (Balfanz,1993). WHO, PCDD/F'in içme suyu ile günlük alımını, ihmal edilir seviyede bulmuştur. Elde edilen oran 0.003pgTEQ/litre'dir (Ahlborg vd., 1992). Günde 20 sigara içen biri, 3pg I-TEQ/gün konsantrasyona maruz kalmaktadır (Ball, 1990). Günlük tolere edilebilen miktarlar Mayıs 2001'de Scientific Commite for Food (SCF), 2 pg I-TEQ/kg-gün, Haziran 2001'de The Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA) 2.3 pg I-TEQ/kg-gün, 1998 'de World Health Organisation (WHO) 1-4 pg I-TEQ/kg-gün olarak açıklanmıştır. (Compilation of EU Dioxin Exposure and Health Data, 1999). İnsanların günlük besin tüketimi ile dioksin/furana ne kadar maruz kaldıkları ile ilgili çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmaların sonuçları, geniş aralıkta çeşitlenmektedir. Avrupa Birliğine (EU) üye ülkelerde günlük gıda tüketimi ile alım, ortalama 70 kg vücut ağırlığında ki yetişkin için, 0.9-3 pgI-TEQ/kg-gün aralığında değişmektedir (Compilation of EU Dioxin Exposure and Health Data, 1999). Öncelikle çeşitli gıda örneklerinde ölçümler yapılmış ve tüketim ile ne kadar maruz kalınacağı ile ilgili oranlamalar yapılmıştır. Örneğin bulunan değerler Hollanda için 69 pg I-TEQ/gün, İspanya için 210 pg I-TEQ/gün olup, bu değerler ortalama 70 kg ağırlığındaki insan için sırasıyla 0.98 pg I-TEQ/kg-gün ve 3 pg I-TEQ/kg-gün değerlerine karşılık gelmektedir (Compilation of EU Dioxin Exposure and Health Data, 1999). Hayvansal gıdaları, aşırı miktarda (%95-97.5) tüketen insanlar için bireysel risk tanımlandığında, Hollanda için bulunan değer 3.1 pg I-TEQ/kg-gün ve United Kingdom için 1.7-2.6 pg I-TEQ/kg-gün olup, PCB'lerde göz önünde bulundurulduğunda, değerlerin WHO'nun belirlemiş olduğu 1-4 pg I-TEQ/kg-gün değerini aşacağı belirtilmiştir (Compilation of EU Dioxin Exposure and Health Data, 1999).

Çizelge 2.4 Çeşitli bölgeler için PCDD/F'in havadaki konsantrasyonu (National Center for Environmental Assessment, EPA)

<i>Ülke</i>	<i>Toplam TEQ (pg/m³)</i>	<i>Referans</i>
<i>Belçika</i>	0.02-0.59	Wevers, 1993
Hava (6 bölge)		
<i>Hollanda</i>		
Kuzey denizi	0.05	Bolt, 1992
Yerel arka plan	0.010-0.015	
Evsel atık yakma tesisi rüzgar yönünde	0.140	
<i>Almanya</i>		
Kırsal	0.07	Prinz, 1990
Şehir	<0.07-0.35	
Kapalı kaynaklar	0.35-1.6	
<i>İsveç</i>		
Şehir	0.013-0.024	Broman, 1991
İssızalan(Remote background)	0.003-0.004	
Uzun mesafeli taşınım		
United Kingdom'dan	0.055	
Almanya'dan	0.0056	
<i>United Kingdom</i>		
Şehir	0.17	Tysklind ve rappe, 1990
<i>Japonya</i>	0.79	Duarte, 1994
Şehir(yaz)	1.46	
Şehir (kış)		
<i>Avustralya(Sydney 4bölge)</i>	0.02-0.06	Sugita, 1993

Çizelge 2.5 Avrupa Birliği Direktiflerine göre besinlerde olabilecek max dioksin/furan seviyesi (Commission Regulation EC (No) 199/2006)

<i>Gıda</i>	<i>Dioksin/furan max seviyesi</i>	<i>Dioksin/furan ve PCB toplamının max seviyesi</i>
	<i>(WHO PCDD/F-TEQ)</i>	<i>(WHO PCDD/F-TEQ)</i>
Et ve et ürünleri		
-Sığır hayvanları, koyun	3 pg/g yağ	4.5 pg/g yağ
-Kümes hayvanları	2 pg/g yağ	4 pg/g yağ
-Domuz	1 pg/g yağ	1.5 pg/g yağ
-Hayvanların karaciğeri ve bunlardan üretilmiş ürünler	6 pg/g yağ	12.0 pg/g yağ
Balık eti ve balıkçılık ürünleri	4 pg/g taze ağırlık	8 pg/g taze ağırlık
Yılan balığı eti ve ürünleri	4 pg/g taze ağırlık	12 pg/g taze ağırlık
Süt ve süt ürünleri	3 pg/g yağ	6 pg/g yağ
Yumurta ve yumurta ürünleri	3 pg/g yağ	6 pg/g yağ
Yağ		
-Hayvansal yağlar		
--Sığır hayvanları, koyun	3.0 pg/g yağ	4.5 pg/g yağ
--Kümes hayvanları	2.0 pg/g yağ	4 pg/g yağ
--Domuz yağı	1 pg/g yağ	1.5 pg/g yağ
--Karışık hayvansal yağ	2 pg/g yağ	3 pg/g yağ
-Bitkisel yağlar	0.75 pg/g yağ	1.5 pg/g yağ
-Deniz ürünlerinden elde edilen yağlar	2.0 pg/g yağ	10.0 pg/g yağ

Çizelge 2.6 Kanada, Yeni Zelanda ve bazı Avrupa Ülkeleri için gıdalardaki CDD/CDF seviyesi (Fürost vd.,1991)

Ülke	Besin	Pg I-TEQ/g yağ
Almanya	İnek sütü	1.0-2.8
United Kingdom	İnek sütü	1.3
Hollanda	İnek sütü	0.7-2.5
Yeni Zelanda	İnek sütü	0.18-0.22
Almanya	Sığır eti	3.5
	Dana eti	7.4
	Koyun	2.0
	Kümes hayvanları	2.3
	Konserve et	1.7
Kanada	Sığır eti	2.9
	Kümes hayvanları	2.6

Çizelge 2.7 EU'ya üye ülkelerde gıdalarda ölçülen PCDD/F konsantrasyonu (pg I-TEQ/g yağ)
(Commission Regulation EC (No) 199/2006)

	Süt	Süt	Et ve	Kümes	Balık	Yumurta	Yağ	Ekmek	Meyve,sebze*
	ürünleri	ürünleri	ürünleri	hayvanları				tahıl*	
Min.	0.2	0.5	0.1	0.7	2.4	1.2	0.2	0.1	0.01
Max.	2.6	3.8	16.7	2.2	214.3	4.6	2.6	2.4	0.2

* pg I-TEQ/ g taze ağırlık.

Çizelge 2.7’de görüldüğü gibi, gıdalarda ölçülen dioksin/furanın max değeri, Çizelge 2.5’te gösterilen Avrupa Birliği direktiflerine göre, sınır değerleri aşmaktadır. Çizelge 2.7’de gösterilen ölçülmüş değerler, sadece dioksin/furan değerleridir. Bu değerlere PCB değerleride eklendiğinde, konsantrasyon sınır değerlerin oldukça üzerinde olacaktır.

Çizelge 2.8 Almanya’da besin tüketimi ile alınan dioksin/furan konsantrasyonu (EPA)

<i>Besin</i>	<i>I-TEQ_{D/F}</i> <i>konsantrasyonu</i> <i>(yağ esaslı)</i>	<i>Alım hızı</i> <i>(g yağ/gün)</i>	<i>TCDD</i> <i>(pg/gün)</i>
İnek sütü	1.35	6.0	8.1
Peynir	0.98	5.12	5.1
Yağ	0.66	12	7.9
Sığır eti	1.69	10	16.9
Tavuk	1.41	1	1.4
Konserve et	1.29	2	2.6
Domuz yağı	0.47	1.5	0.7
Yağ	<0.4	5	1
Margarin	<0.4	14	2.8
Tatlı su balığı	13.25	1.8	27
Deniz balığı	16.82	1.8	
Balık yağı	2.64	1.8	
Morina balığı yağı	13.31	1.8	
Toplam I-TEQ _{DF}			79.4

Çizelge 2.9 Almanya'da besin tüketimi ile günlük alım (pg I-TEQ) (Compilation of EU Dioxin Exposure and Health Data)

<i>Besin</i>	<i>Günlük alım 1989</i>	<i>Günlük alım 1995</i>
Süt	16	8.9
Peynir	10.3	5.2
Yağ	15.4	12.6
Domuz eti	7	9.3
Sığır eti	22.4	11.6
Kümes hayvanları	3.7	1.2
Yumurta	5.9	4.7
Ringa balığı	27.9	5
Morina balığı	0.4	0.1
Red perch	2.8	0.9
Tatlı su balığı	2.8	0.8
Sebzeler	3.7	3.4
Meyveler	2	1.3
Bitkisel yağ	0.6	0.6
Süt yağı	5.4	3
Fırın ürünleri	0.1	0.1
Fast food	0.9	0.9
Toplam alım	127.3	69.6

Çizelge 2.10 Ükelere göre toplam TEQ_{DF} ve 2,3,7,8-TCDD alımının karşılaştırılması (EPA)

Ülke	2,3,7,8TCDD (pg/gün)	Toplam TEQ _{DF} pg/gün	Ortam	Referans
ABD	34.8	42.7	Sığır eti, süt, balık, yumurta,su, solunum	Travis ve Hattemer, 1991
ABD	15.9		Süt ürünleri, et, balık	Henry vd., 1992
Kuzey Amerika	5.5	43	Süt ürünleri, yumurta, et, kümeshayvanları, balık, solunum,toprak teması	Bugünkü değerlendirmeler I-TEF _{DF} değerleri kullanılmış
Kanada		140-290	Hava, su, toprak, gıda	Gilman ve Newhook, 1991 I-TEF _{DF} değerleri kullanılmış
Almanya		158	Süt ürünleri, et, balık	Fürst vd., 1991 I-TEF _{DF} değerleri kullanılmış
Hollanda	20	121-126	Süt ürünleri, et, kümes hayvanları, balık	Theelen, 1991 I-TEF kullanılmış

Çizelge 2.10 Toplam TEQ_{DF} ve 2,3,7,8-TCDD alımının karşılaştırılması (EPA) Devamı

Ülke	2,3,7,8TCDD (pg/gün)	Toplam TEQ _{DF} pg/gün	Ortam	Referans
United Kingdom		69	Et, süt ürünleri, kümes hayvanları, balık, yumurta, tahıl, ekmek	Maff, 1995 I-TEF kullanılmış
United Kingdom		175.5	Et, süt ürünleri, süt, kümes hayvanları, balık, yumurta, tahıl, ekmek	Jacobs ve Mobbs, 1997 I-TEF kullanılmış
İspanya		210	Sebze, mercimek, fasulye, tahıl, meyve, balık, et, yumurta, süt, süt ürünleri, yağ	Schuhmacher vd., 1997; Domingo vd., 1999

Çizelge 2.10'da görüldüğü gibi hayvansal gıdaların tüketilmesi, bu bileşiklerin, insanlar tarafından günlük alımının, büyük bölümünü oluşturmaktadır. Çizelgelerde de görüldüğü gibi, PCDD/F'in günlük alımı 70 kg ağırlığında ki yetişkin bir insan için Avrupa Ülkelerinde 0.9-3 pg I-TEQ/ kg-gün aralığında, ABD'de 0.6 pg I-TEQ/ kg-gün, Kanada'da ise 2-4 pg I-TEQ/ kg-gün'dür. WHO'nun belirlemiş olduğu sınır değer 1-4 pg I-TEQ/kg-gün aralığındadır. Bu değerlere, PCB değerleri dahil değildir. PCB konsantrasyonları da dikkate alındığında, bazı Avrupa ülkeleri için (Kanada, United Kingdom ve İspanya) bulunan değerler, WHO'nun belirlediği 1-4 pg I-TEQ/kg-gün değerini aşabilir. United Kingdom için günlük, toplam dioksin/furan ve PCB alımı, Çizelge 2.12'de gösterilmiştir.

Çizelge 2.11 United Kingdom'da yaklaşık olarak günlük dioksin alımı (1992) (Compilation of EU Dioxin Exposure and Health Data)

<i>Besin</i>	<i>Konsantrasyon(1992)</i> <i>(pg I-TEQ/g taze ağırlık)</i>	<i>Ortalama tüketim</i> <i>kg/kışı-gün(1992)</i>	<i>Günlük alım</i> <i>pgI-TEQ/gün</i>
<i>Tahıl çeşitleri</i>	0.17	0.098	17
<i>Ekmek</i>	0.03	0.118	4
<i>Carcass et</i>	0.13	0.029	4
<i>Sakatat</i>	0.59	0.001	1
<i>Domuz eti</i>	0.13	0.018	2
<i>Et ürünleri</i>	0.08	0.046	4
<i>Balık</i>	0.21	0.014	3
<i>Yağ</i>	0.2	0.031	6
<i>Yumurta</i>	0.17	0.017	3
<i>Süt ürünleri</i>	0.16	0.056	9
<i>Yeşil sebze</i>	-		-
<i>Patates</i>	-		-
<i>Diğersebzeler</i>	-		-
<i>Taze meyve</i>	-		-
<i>Süt</i>	0.06	0.293	18
<i>Toplam günlük alım</i>			71
<i>pgI-TEQ/kg-gün</i>			1.2
<i>(60 kg ağırlığında yetişkinin hesaplanmıştır)</i>			

Çizelge 2.12 United Kingdom'da dioksin ve PCB alımı (pg I-TEQ/kg-gün) (1992)
(Compilation of EU Dioxin Exposure and Health Data)

Yaş grubu	Dioksin	PCB	Toplam
<i>Yetişkinler</i>			
<i>Ortalama tüketim</i>	1.0-1.5	0.7-0.9	1.7-2.4
<i>Yüksek seviyede tüketim</i>	1.7-2.6	1.3-1.7	3.0-4.2
<i>Okul çocukları (10-15 yaş arası)</i>			
<i>Ortalama tüketim</i>	1.1-1.8	0.8-1.0	1.9-2.8
<i>Yüksek seviyede tüketim</i>	2.0-2.9	1.3-1.7	3.2-4.5
<i>Küçük çocuklar (1.5-2.5 yaş arası)</i>			
<i>Ortalama tüketim</i>	2.4-3.7	1.8-2.4	4.2-6.0
<i>Yüksek seviyede tüketim</i>	3.7-5.8	2.8-3.7	6.5-9.5

2.2.4 İnsan sağlığına olan etkileri

Dioksin ve furanların 2,3,7,8 pozisyonlarına karşılık gelenleri oldukça toksik maddelerdir. Çevrede her yere yayılırlar ve besin zincirinde hızlı bir şekilde biyoakümü olurlar. PCDD/F, ekosistemin bütün bölümlerinde (hava, su, toprak, sediment) bulunmuştur. Bu maddelerin hava ile taşınımı, diğer alanlarda çevresel yüklemeye katılım sağlar (Astle vd., 1987; Czuczawa ve Hites, 1986).

Bu bileşikler toprakta, suda ve havada parçalanmaya dirençli oldukları için, besin zinciri ile balıklara, diğer memeli hayvanlara geçmekte ve yağ dokularında birikmektedir. Kalıcı olan dioksin/furan bileşikleri, sadece hayvanların vücudunda birikmekle kalmayıp, hayvansal gıdalarla beslenen insanların yağ dokularında da birikmektedir. Bu bileşikler insanların ve hayvanların yağ dokularında uzun yıllar kalmakta, ancak stres ve açlık neticesinde kana geçip, uzun yıllar sonra bile toksik etkilerini sürdürmektedirler.

İnsan popülasyonları üzerinde yapılan çalışmalarda, birkaç mg PCDD/F'ye maruz kalındığında, ciltte, gözlerde ve davranışlarda çeşitli etkilere neden olduğu gözlenmiştir. Çoğu

etkinin tersinir olmasına rağmen, normale dönme uzun yıllar almaktadır. Dioksin/furan, PCB, PAH gibi kalıcı organik bileşiklerin, son yıllarda insanlar için çok daha önem kazanan toksik etkileri ise, endokrin (iç salgı bezleri) sistemini bozan etkileridir. Kadın ve erkek hormonlarının sentezlerini azaltarak üremeyi azalttıkları, gelişmeyi engelledikleri, bağışıklık sistemini ve santral sinir sistemini negatif yönde etkiledikleri, karaciğer ve böbrek yetmezliklerine neden oldukları belirlenmiştir. Kadınlar, yüksek konsantrasyonda furana maruz kaldıklarında, üreme sistemlerinde anomalilere ve bebeğin ölümüne neden olurlar (Canadian Environmental Protect, 1999). Dioksinler, insan vücudunda biyoakümüle olurlar, insan embriyosunun gelişimini etkilerler.

Laboratuarda, hayvanlar üzerinde yapılan çalışmalar, dioksinlerin düşük konsantrasyonlarda bile, oldukça toksik olduğunu göstermiştir (Tosine, 1983). En toksik olarak bilinen dioksin bileşeni 2,3,7,8-tetraklorodibenzo-p-dioksin, vücut içinde hücrelerin stoplazmasında, reseptör proteinle bağlanarak, TCDD ve reseptör kompleksi oluşturur. Oluşan kompleks, hücre çekirdeğine girerek DNA'ya bağlanır ve ardından protein sentezinin durmasına neden olur (Swedish EPA, 1998).

Dioksinler/furan ve diğer klorlu organik kirleticiler, hem balıkta hemde insanda sitokrom P4501A enziminin miktarını ve aktivitesini arttırmaktadırlar. Dioksin/furan ve diğer klorlu organik bileşiklerin sedimentteki, su kolonunda ki ve balıklardaki konsantrasyonu ne kadar fazla olursa, balık karaciğerindeki P4501A (CYP1A) enzim miktarında ki artışta o kadar fazla olmaktadır. Dokularda, sitokrom P4501A enziminin aktif halde olması, kimyasal maddelerin biyoaktivasyonunu ve böylece kanserojen ve mutajen olma etkilerini arttırmaktadır (www.tuba.gov.tr).

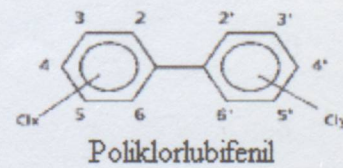
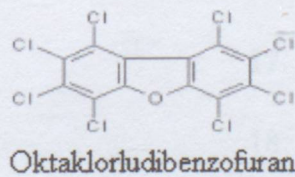
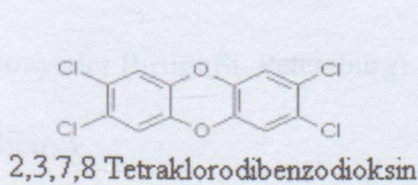
Dioksinler IARC tarafından kanserojen (IARC, Grup 1), furanlar ise, olası kanserojen (IARC, Grup 2B) olarak sınıflandırılmaktadır. İnsanlarda, dioksine maruz kalma sonunda görülen akut etkiler klorakne, bulantı, gözde kızarıklık, kilo kaybıdır (Hay, 1982). Klorakne, ciltte siyah nokta oluşumu ve kızarıklık şeklinde görülen hastalıktır. Kuzey İtalya'da meydana gelen Seveso kazasında 37000 kişi bu hastalıktan etkilenmiştir. Kronik etkiler; böbrek, karaciğer ve pankreasta değişikliktir (Crow, 1981). Dioksine çok sık maruz kalınması sonunda görülen bazı etkiler; akciğer yetersizliği, bulantı, baş ağrısı, işitme kaybı, uyku düzensizliği, yorgunluk, depresyon ve iştah kaybı, kişilik değişikliği, anormal enzim düzeyleridir (WHO, 1989). 1520 işçi üzerinde yürütülen bir araştırmada, solunum sistemi kanserleri ve yumuşak doku tümörlerine bağlı ölümlerde anlamlı derecelerde yükseklik saptanmıştır. İtalya'nın Seveso kentindeki endüstri kazasının ardından, kaza bölgesindeki

gençler izlenmiş, tiroid kanserleri ve myeloid lösemide artış gözlenmiş (www.cevrehkim.org).

Yaşın fonksiyonu olarak, vücuttaki yağ ve su oranı değiştiği için, çocuklar ve yetişkinlerde bu kimyasalların fizyolojik dağılımı değişebilir. Örneğin, bebeklerin extra cellular sıvı hacmi daha büyük olduğu için, suda çözünen kimyasalların birikimi daha fazla olur. Yine de kg vücut ağırlığındaki yağ miktarı düşük olduğu için, yağda çözünebilen maddeler, çocukların yağ dokularında daha fazla konsantre olabilir. Kimyasalların doku ve hacim dağılımı, plazma protein konsantrasyonu ile belirlenir. Toplam plazma protein konsantrasyonu, yaşla birlikte değişmemesine rağmen, spesifik bağlama proteinleri örneğin, steroid hormonuna bağlanan protein, albumin α 1-asit glikoprotein ve serum lipoproteinleri yaşla değişir. Yeni doğan bebeklerin plazmasında ki albumin konsantrasyonu düşüktür ve bağlanma daha az olur. Bağlanma yerleri endojen maddeler, örneğin yağ asitleri, steroid ve bilirubin tarafından tutulur. Bu nedenle yeni doğan bebekler, bu kimyasalları plazma albuminde bağlamak için, daha düşük kapasiteye sahiptir. Albuminin bağlanma yeteneği de, amino asit içeriği ile ilgilidir.

Çizelge 2.13 Dioksin/furan ve PCB'lerin günlük alımının yaşa göre değişimi (EPA)

<i>Yaş aralığı</i>	<i>Kütle esaslı alım</i> <i>(pgTEQ_{DFP}-WHO₉₈/gün)</i>	<i>Ağırlık esaslı alım</i> <i>(pg TEQ_{DFP}-WHO₉₈/kg-gün)</i>
1-5	50	3.3
6-11	54	1.9
12-19	61	1.1
Yetişkinler	66	0.94



Şekil 2.1 Dioksin,furan ve poliklorlubifenilin yapısı

Çizelge 2.14 Çeşitli ülkelerde insan yağ dokusunda CDD/CDF seviyesi (Schechter vd.,1991)

Ülke	Ortalama doku seviyesi (ppt I-TEQ _{DF})	Örnek sayısı
ABD	24 (27 ppt TEQ _{DF} -WHO ₉₈)	15
Almanya	69 (79 ppt TEQ _{DF} -WHO ₉₈)	4
Çin	18	7
Japonya	38 (43 ppt TEQ _{DF} -WHO ₉₈)	6
Kanada	36 (ppt TEQ _{DF} -WHO ₉₈)	46
Güney Vietnam	30	41
Kuzey Vietnam	4	26

Çizelge 2.15 Çeşitli ülkelerde insan kanında CDD/CDF seviyesi (Schechter vd., 1992a,1994a)

Ülke	Ortalama kan seviyesi ppt I-TEQ _{DF, lipid}	Örnek sayısı
ABD	41 (50 ppt TEQ _{DF} -WHO ₉₈)	100
Almanya	42 (49 ppt TEQ _{DF} -WHO ₉₈)	85
Güney Vietnam(Ho Chi Minh)	28	50
Güney Vietnam (Dong Nai)	49	33
Kuzey Vietnam(Hanoi)	12	32
Guam	32	10
Sovyetler Birliği(St. Petersburg)	17	50
Sibirya	18	8
Japonya	31 (35 ppt TEQ _{DF} -WHO ₉₈)	50-100

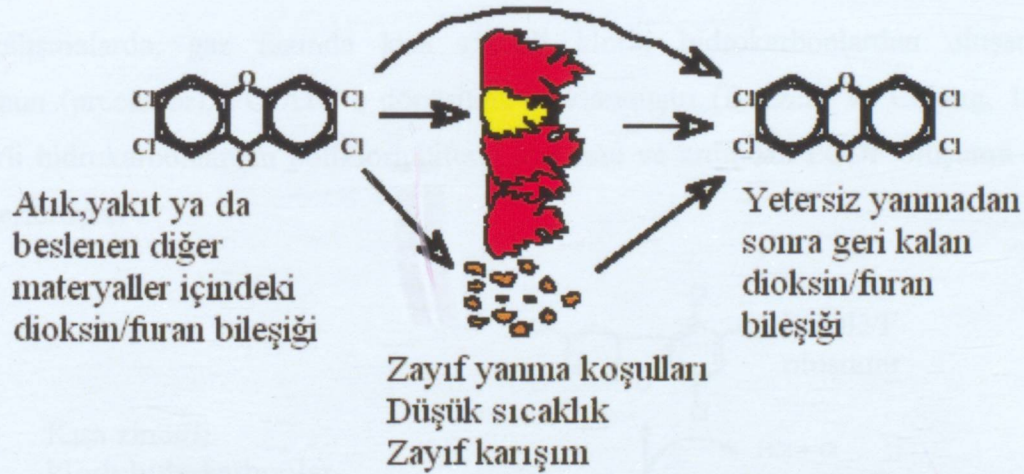
3. DİOKSİN VE FURANIN OLUŞUM MEKANİZMALARI

Dioksin ve furanlar genel olarak, geçiş metalleri ve klorlu bileşiklerin varlığında, organik maddelerin termal parçalanmasıyla oluşur. Yanma proseslerinde, PCDD/F oluşumu için 3 mekanizma tanımlanmıştır (Gullet vd., 2001). PCDD/F'in gaz fazındaki oluşumu önemlidir. Yakma tesislerinde, özellikle katalitik yüzey (uçucu kül) üzerinde oluşumu, önemli bulunmuştur.

3.1 Gaz Fazında Oluşum

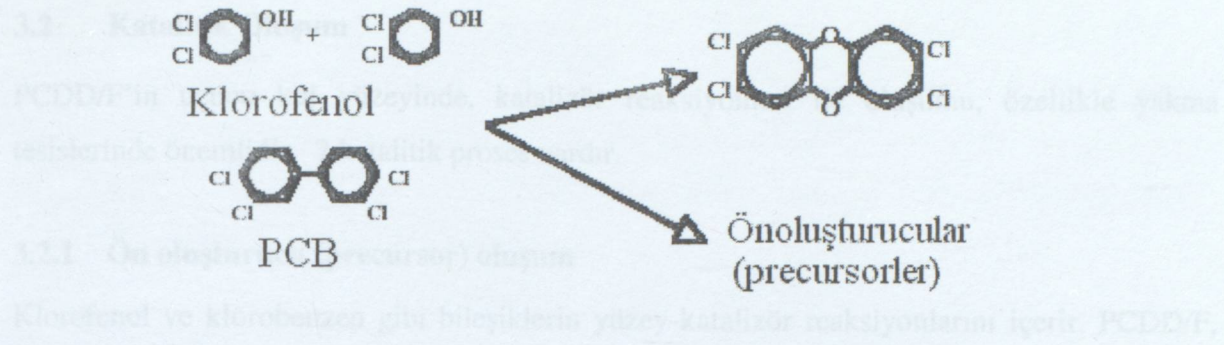
3.1.1 Gaz fazında yüksek sıcaklıkta oluşum (pyrosynthesis >500 °C)

Atık içinde ya da yakıtta bulunan PCDD/F'in, tam olmayan yanma koşullarında, termal olarak parçalanamaması sonucu olan oluşumdur.



Şekil 3.1 Atık içinde bulunan dioksin/furanın tam olarak parçalanamaması sonucu oluşum.

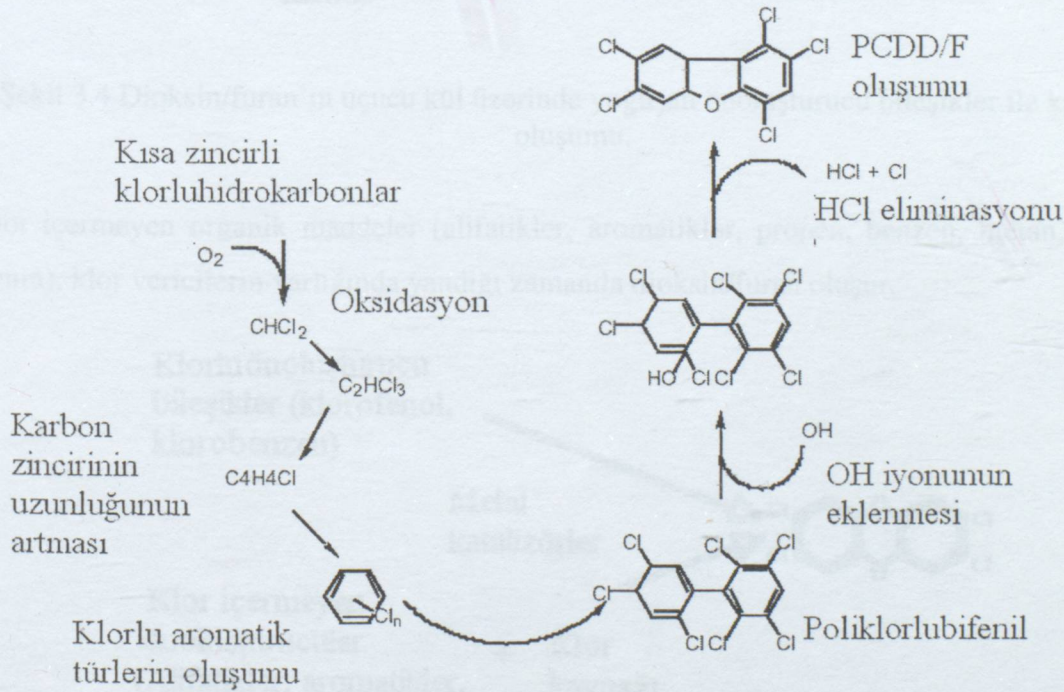
Aynı zamanda gaz fazında yanma sırasında, etkisiz yanma koşullarında, önolusturucu bileşiklerde oluşur. Bu bileşiklerin tam olarak yanmaması ile dioksin/furan oluşur. Önolusturucu bileşikler (klorofenol, klorobenzen, poliklorlubifenil), yakılacak olan atık içindede bulunabilir ve etkisiz yanma koşullarında, bu bileşikler dioksin/furana dönüşür. Bu önolusturucu bileşikler ile gaz fazında oluşum > 500 °C, yaklaşık olarak 700-750°C civarında olur (Rubey vd., 1985). Önolusturucu bileşiklerin bir kısmı da, uçucu kül üzerinde adsorplanarak, soğuk bölgeye taşınır. Soğuk bölgede, katalitik oluşum sıcaklığı daha düşüktür. <500 °C, yaklaşık olarak 300-350 °C aralığındadır.



Şekil 3.2 Yanma sırasında oluşan, ya da atık içinde bulunan önolusturucu bileşiklerden, gaz fazında (yaklaşık 700°C) dioksin/furan oluşumu.

Termokimyasal analizlere göre, PCDD/F oluşumu için çeşitli reaksiyonlar oluşmaktadır. PCDD/F oluşumunda HCl eliminasyonu ve Cl kaybı oluşur. Bu reaksiyonlar, OH⁻ radikalinin eklenmesi ile oluşur. OH⁻ radikalinin eklenmesi ile oluşan reaksiyonlar ile, halkanın birleşmesi sağlanır. Yine bu OH⁻ radikali halkaların ayrılması ve türlerin parçalanmasından da sorumludur. Bu reaksiyonlar PCDD/F'in gaz fazında ki oluşumudur ve oldukça önemlidir.

Yapılan çalışmalarda, gaz fazında kısa zincirli klorlu hidrokarbonlardan oluşan ön oluşturunun (precursor), PCDD/F'e dönüşümü açıklanmıştır (Bozzelli ve Chiang, 1996). Kısa zincirli hidrokarbonlardan poliklorlubifenil oluşumu ve ardından PCDF oluşumu Şekil 3.3'te gösterilmiştir.



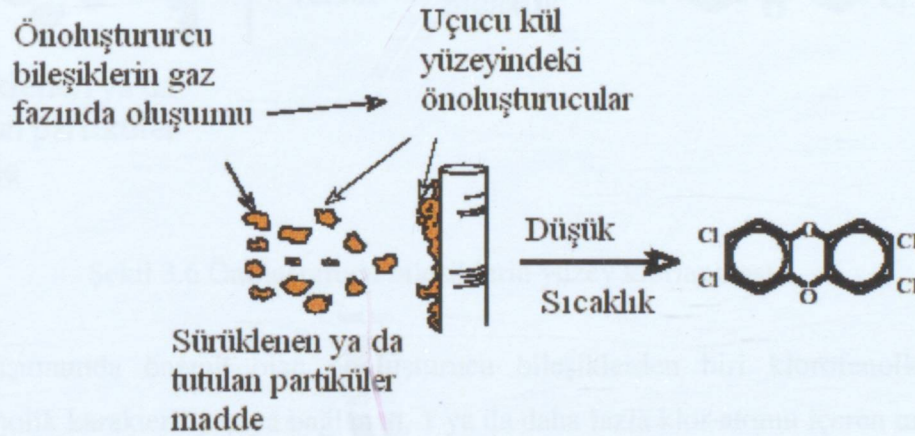
Şekil 3.3 Poliklorlubifenil (önolusturucu) ve PCDF oluşumu.

3.2 Katalitik Oluşum

PCDD/F'in uçucu kül yüzeyinde, katalizör reaksiyonları ile oluşumu, özellikle yakma tesislerinde önemlidir. 2 katalitik proses vardır.

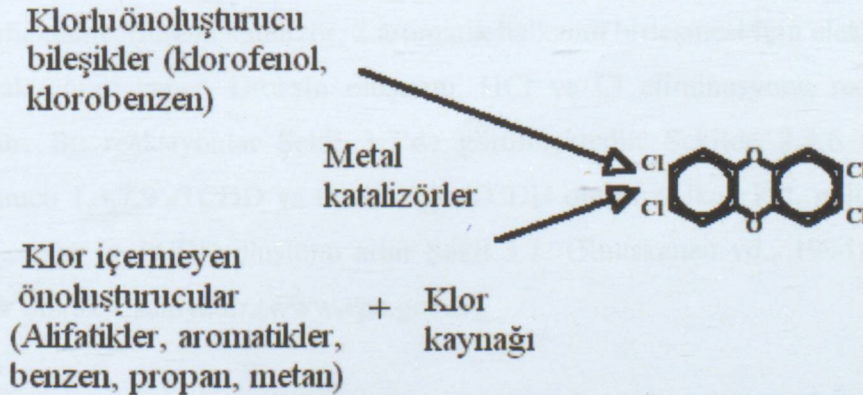
3.2.1 Ön oluşturunucu (precursor) oluşum

Klorofenol ve klorobenzen gibi bileşiklerin yüzey-katalizör reaksiyonlarını içerir. PCDD/F, klorofenol, klorobenzen ve klorlubifenil gibi önoluşturunucu bileşiklerden oluşabilir. Bu önoluşturunucu bileşikler, tam olmayan yanmanın ürünleridir ve yüksek sıcaklıkta $> 400^{\circ}\text{C}$ 'de, çoğunlukla 750°C 'de oluşurlar ve yanma odasından sonra ki daha düşük sıcaklıkta ki bölgelerde reaksiyona girerler (Froese ve Hutzinger, 1996).



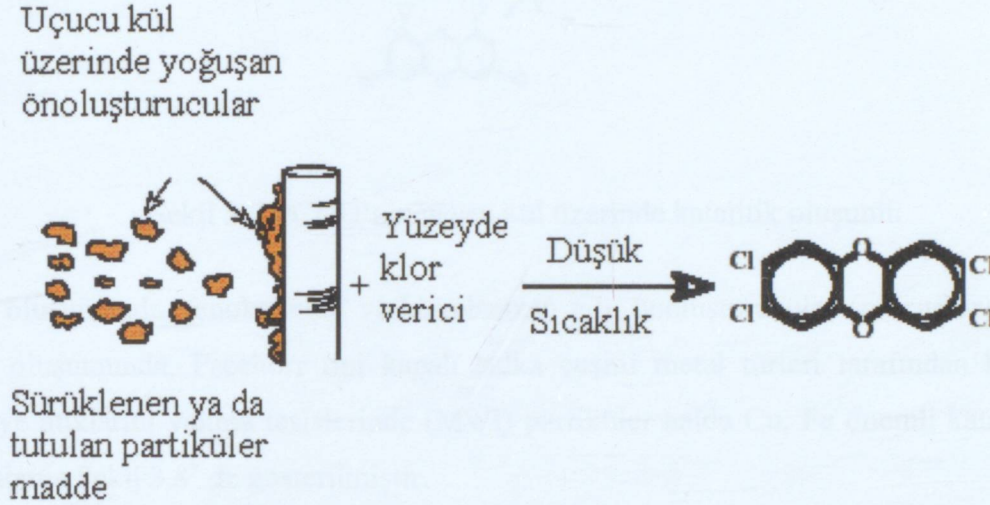
Şekil 3.4 Dioksin/furan'ın uçucu kül üzerinde yoğunlaşan önoluşturunucu bileşikler ile katalitik oluşumu.

Klor içermeyen organik maddeler (alifatikler, aromatikler, propen, benzen, metan, selüloz, lignin), klor vericilerin varlığında yandığı zamanda dioksin/furan oluşur.



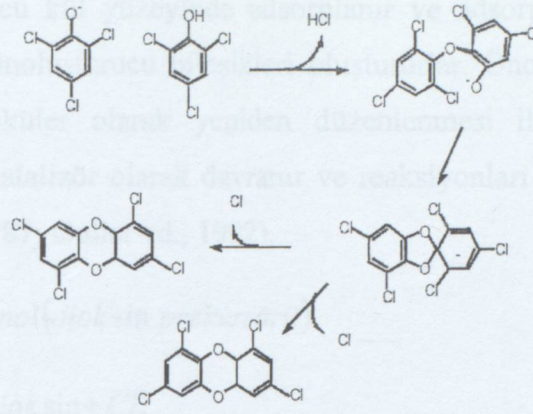
Şekil 3.5 Klor içermeyen önoluşturunucuların klor vericilerin varlığında yanması ile oluşum.

Önoluşturucu (precursor) moleküllerin, uçucu kül üzerinde yoğunlaşması ve metallere reaksiyona girmesiyle PCDD/F oluşur. Oluşan önoluşturucu bileşikler klor içermeyebilir, bu bileşikler uçucu kül yüzeyinde adsorbe olarak da klorlanabilirler, buna yüzey klorlanması denir. PCDD/F oluşumu, önoluşturucuların konsantrasyonuna ve reaksiyon sıcaklığına bağlıdır (Milligan ve Altwicker 1996 a & b).



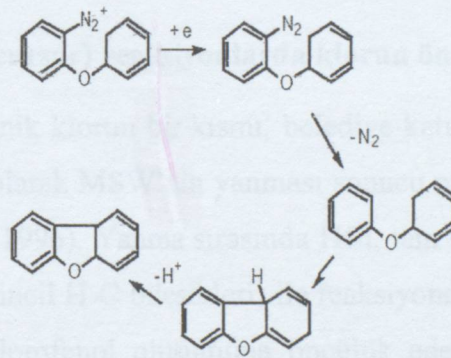
Şekil 3.6 Önoluşturucu bileşiklerin yüzey klorlanması.

PCDD/F oluşumunda önemli olan önoluşturucu bileşiklerden biri klorofenollerdir. Bu bileşikler, fenolik karakterli yapıya bağlanan, 1 ya da daha fazla klor atomu içeren monosiklik bileşiklerdir. Pentaklorofenol (PCP), dioksinin en önemli potansiyel önoluşturucusu olarak kabul edilir. PCP'nin üretimi 1940'da başlamış olup, 1970'de pik değere ulaşmış ve 1980'de üretimi durdurulmuştur (Alcock ve Jenes, 1996). PCP, pekçok uygulamada vardır. Örneğin kereste ağartımı, boya ve pigmentlerde, odun arıtımında, kanalizasyon çamurlarında, ve PCP içerikli odunun yanması sırasında gözlenir (Alcock ve Jenes, 1996). PCDD oluşumu, klorlu fenolat anyonlarının katalitik yüzeye bağlanması ve ardından oksidatif halkanın kapanması olarak açıklanmaktadır. Burada katalizör, 2 aromatik halkanın birleşmesi için elektron transfer oksidantı olarak görev yapar. Dioksin oluşumu, HCl ve Cl eliminasyonu reaksiyonlarını takiben görülür. Bu reaksiyonlar Şekil 3.7'de görülmektedir. Şekilde 2,4,6 triklorofenol reaksiyonu sonucu 1,3,7,9 -TCDD ya da 1,3,6,8 -TCDD oluşur. Alkali kül, poliklorlufenolü daha fazla adsorplar ve PCDD oluşumu artar Şekil 3.7 (Ruuskanen vd., 1994). Reaksiyon süresi yaklaşık olarak 1 saniyedir.(www.epa.gov.tr).



Şekil 3.7 PCDD'nin uçucu kül üzerinde katalitik oluşumu

PCDF oluşumunda, fenoksifenol ve klorobenzen gibi önolusturucular (precursor) önemlidir. PCDF oluşumunda, Pscchorr tipi kapalı halka çeşitli metal türleri tarafından katalizlenir. Belediye atıklarını yakma tesislerinde (MWI) partiküler halde Cu, Fe önemli katalizörlerdir. Mekanizma Şekil 3.8' de gösterilmiştir.



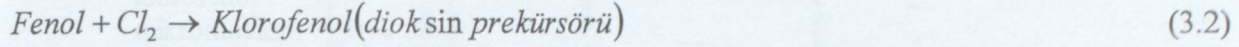
Şekil 3.8 PCDF'nin uçucu kül üzerinde katalitik oluşumu

Ulman(I) reaksiyonları, klorlubifenillerin oluşumu için yoğunlaşma (condensation) reaksiyonlarını kolaylaştırır. Ulman(II) reaksiyonları klorludifenil etherlerin oluşumunu kolaylaştırır ve bu bileşikler PCDF oluşumu için hızlı bir şekilde dekompoze olurlar. Uçucu külde, elektrofilik klorinasyonun olduğu söylenir. Önolusturucu (precursor) mekanizma ile PCDD/F oluşum adımları aşağıda açıklanmıştır.

Deacon Reaksiyonları ile HCl'den Cl₂ oluşur (Vogg vd., 1987; Bruce vd., 1991).



Fenolik bileşikler, uçucu kül yüzeyinde adsorplanır ve adsorplanan bileşikler klorlanarak dioksin oluşumu için önolusturucu bileşikler oluştururlar. Önolusturucu bileşiklerin termal parçalanması ve moleküler olarak yeniden düzenlenmesi ile dioksin/furan oluşur. Bu reaksiyonlarda CuCl_2 katalizör olarak davranır ve reaksiyonları hızlandırır (Vogg vd., 1987; Dickson ve Karasek, 1987; Gullet vd., 1992).

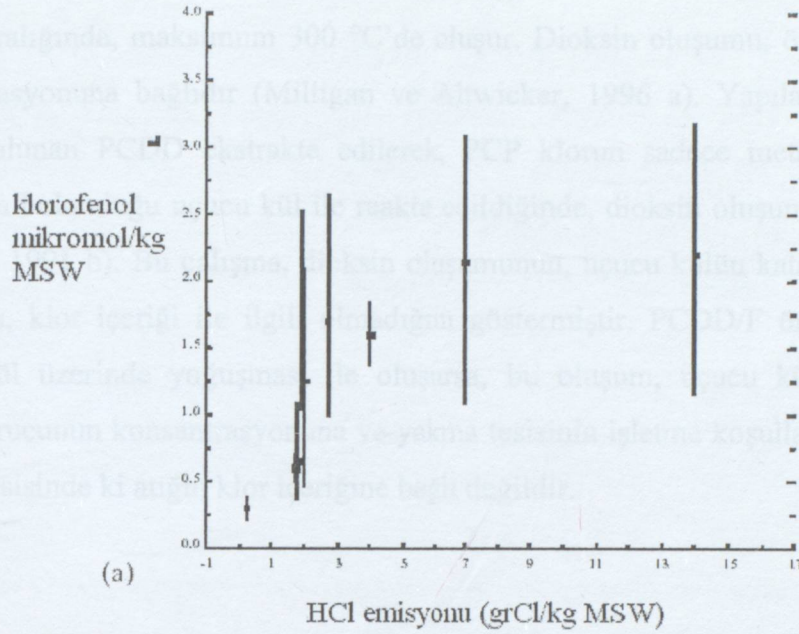


Dioksin/furan, klorlu aromatik hidrokarbonlar olarak tanımlanan halkalı önolusturucu bileşiklerin termal parçalanması ile oluşur. Halkalı önolusturucu bileşikler ise, tam olmayan yanma sonucu oluşan bileşiklerin, tam olmayan oksidasyonu sonucunda oluşurlar. Önolusturucu (precursor) bileşikler, yanma bölgesinde (fırın) oluşurlar ve soğuk bölgeye (post combustion) taşınırlar. Bu bileşikler ya uçucu kül üzerinde adsorplanırlar ya da baca gazı ile sürüklenirler. Soğuk bölgede (post combustion zone), heterojen reaksiyonlar ile de dioksin/furan oluşur.

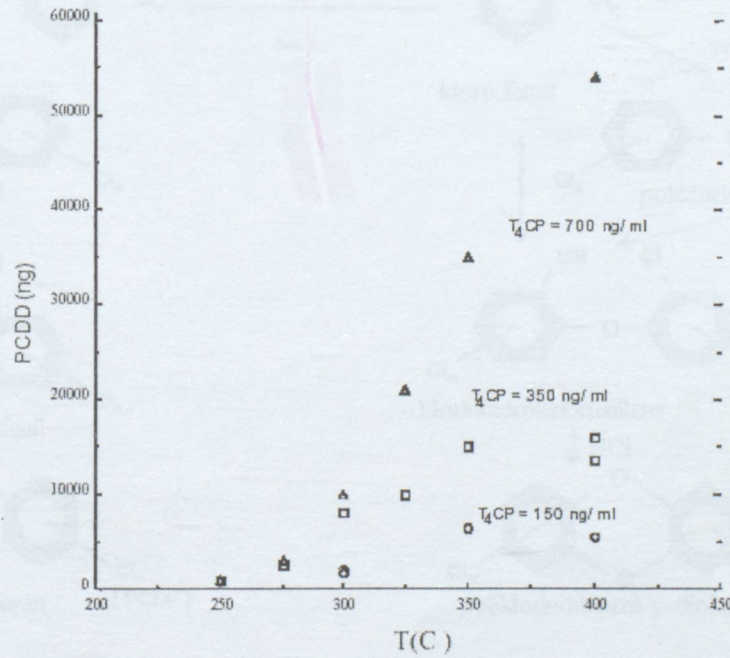
3.2.1.1 Önolusturucu (precursor) reaksiyonlarda klorun önemi

Organik klorun çoğu, inorganik klorun bir kısmı, belediye katı atıklarının yanması sırasında HCl olarak salınırlar. Tipik olarak MSW'nin yanması sonucu oluşan emisyonlar 2.8 gr HCl / kg ıslak MSW (Kanters vd., 1996). Yanma sırasında HCl, tam olmayan yanma ürünleri (CO , yanmamış hidrokarbonlar, ikincil H-C bileşikleri) ile reaksiyona girerek, PCDD/F oluşumunu sağlayan, klorobenzen ve klorofenol oluşumuna öncülük eder. Bu prekürsör reaksiyonlar 850°C 'nin altında, çoğunlukla 750°C 'de olur (Environment Australia, 1999). HCl konsantrasyonu ile klorofenol oluşumu arasındaki ilişki Şekil 3.9'da gösterilmiştir. HCl konsantrasyonu arttıkça, klorofenol konsantrasyonu artmış, ancak bu artış HCl'nin belli bir konsantrasyonuna kadar olmuştur. HCl'nin belli bir konsantrasyonundan sonra, klorofenol konsantrasyonu değişmemiştir. Şekil 3.10'da da klorofenol konsantrasyonu arttıkça, PCDD oluşumunun arttığı gözlenmiştir.

Şekil 3.10 Klorofenol konsantrasyonu ile PCDD oluşumu arasındaki ilişki (Raukema, 1994). HCl'nin belli bir konsantrasyonundan sonra, klorofenol konsantrasyonu arttıkça, PCDD oluşumunun arttığı gözlenmiştir.



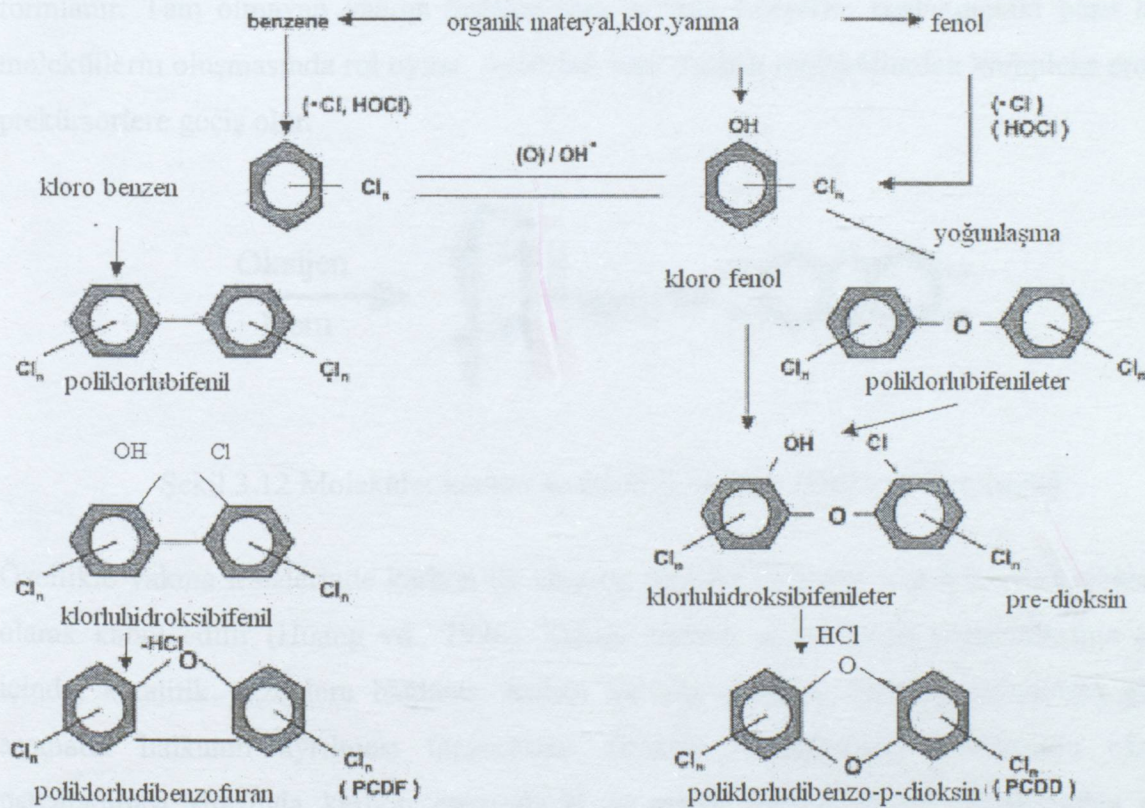
Şekil 3.9 HCl konsantrasyonu ile klorlu fenol oluşumu arasındaki ilişki (Kanters vd., 1996)



Şekil 3.10 Klorlufenol konsantrasyonu ile PCDD konsantrasyonu arasındaki ilişki. (Milligan ve Altwicker, 1996)

Baca gazında ki HCl ile uçucu kül içindeki PCDD/F arasında uygun korelasyon bulunmuştur (Ruuskanen, 1994). HCl'nin yüksek konsantrasyonu ile klorlu fenollerin oluşumu artmış ve prekürsör oluşum yoluyla PCDD/F oluşumu artmıştır (Kanters vd., 1996). Önoluşturucu

bileşikler (klorofenol, klorobenzen, poliklorlubifenil) 750 °C'de oluşur. Bu bileşiklerden PCDD/F oluşumu, daha düşük sıcaklıklarda, yakma tesislerinin soğuk bölgelerinde, 200-450°C aralığında, maksimum 300 °C'de oluşur. Dioksin oluşumu, önolusturucu bileşiklerin konsantrasyonuna bağlıdır (Milligan ve Altwicker, 1996 a). Yapılan bir çalışmada uçucu külde bulunan PCDD ekstrakte edilerek, PCP klorun sadece metal tuzları (NaCl, KCl) formunda bulunduğu uçucu kül ile reakte edildiğinde, dioksin oluşumu gözlenmiştir (Hinton ve Lane, 1991 b). Bu çalışma, dioksin oluşumunun, uçucu külün katalitik aktivitesi ile ilgili olduğunu, klor içeriği ile ilgili olmadığını göstermiştir. PCDD/F önolusturucu bileşiklerin uçucu kül üzerinde yoğunlaşması ile oluşursa, bu oluşum, uçucu külün katalitik yapısına, önolusturucunun konsantrasyonuna ve yakma tesisinin işletme koşullarına bağlıdır, doğrudan yakma tesisinde ki atığın klor içeriğine bağlı değildir.



Şekil 3.11 Organik maddenin yanması ile PCDD/F oluşumu

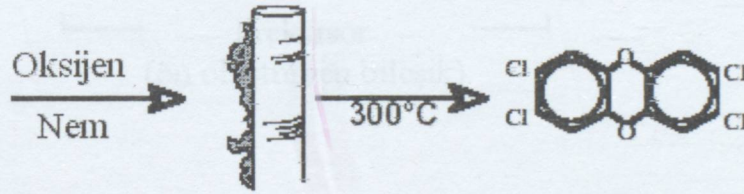
3.2.2 Moleküler Karbon İle Katalitik Oluşum (De novo synthesis)

Karbon, oksijen, hidrojen ve klor kombinasyonu ve reaksiyonu ile oluşum olarak açıklanır. PVC ve diğer klorokarbonların reaksiyonları ya da klor içermeyen organik maddelerin

örneğin polisitiren, selüloz, lignin, kömür ve partiküler karbonun, klor vericilerin varlığında yanması ile oluşur.

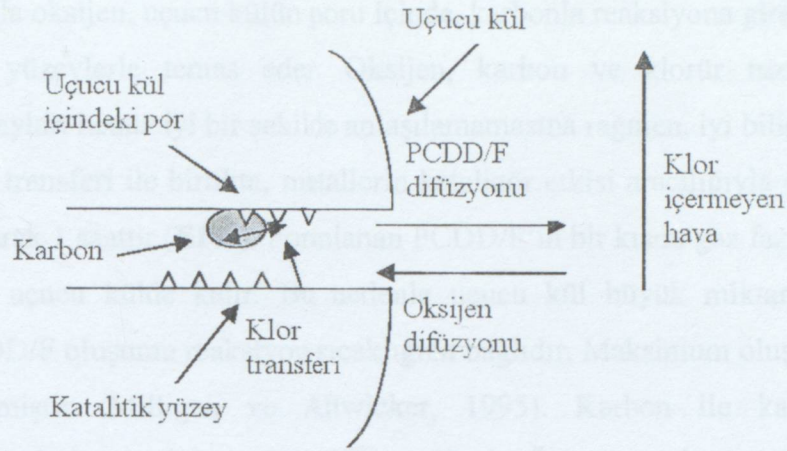
Prekürsör reaksiyonlar yüksek sıcaklıkta PCDD/F oluşumu için birincil mekanizma olarak kabul edilir, ardından daha düşük sıcaklıkta karbon ile katalitik oluşum (de novo) reaksiyonları önemlidir. Gaz fazında ki reaksiyonların önemi ise daha azdır (Konduri ve Altwicker, 1994). Sonuç olarak, PCDD/F oluşumunun mekanistik yolları; gaz fazında ki reaksiyonlar ile, önoluşturucular ve moleküler karbondan katalitik reaksiyonlar ile oluşum mekanizmalarını içerir.

Karbon ile katalitik oluşum, oksidatif bozunma ve makro molekül karbon yapısından aromatik bileşiklere dönüşüm olarak tanımlanır (Buekens vd., 2001). Bu oluşum mekanizması; karbon, oksijen, hidrojen, klor ve metal katalizörleri içeren uçucu kül üzerindeki heterojen reaksiyonlarla oluşur. Bu reaksiyonlar sırasında aromatik halkalı yapılar formlanır. Tam olmayan yanma ürünleri olan alifatik bileşikler başlangıçtaki basit halkalı moleküllerin oluşmasında rol oynar. Ardından basit halkalı moleküllerden kompleks aromatik prekürsörlere geçiş olur.

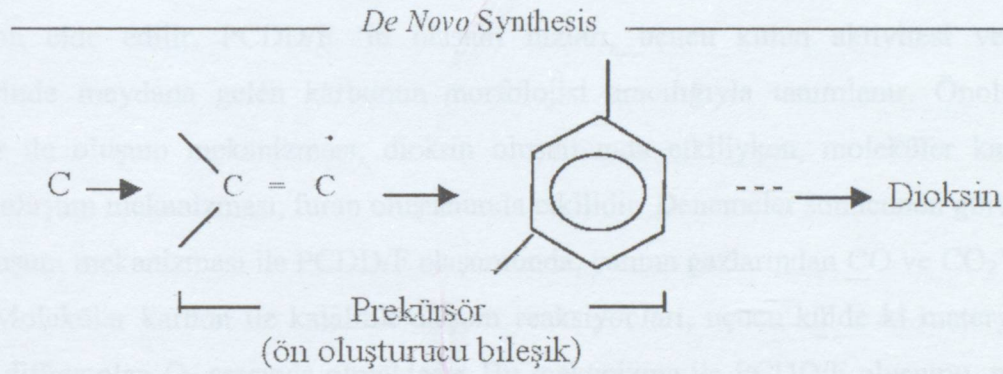


Şekil 3.12 Moleküler karbon ile katalitik oluşum (DeNovo Synthesis)

Özellikle yakma tesislerinde karbon ile oluşum, dioksin oluşumu için dominant mekanizma olarak kabul edilir (Huang vd., 1996). Kalıntı karbon uçucu külün partiküllerinin porları içinde, katalitik yüzeylere bağlanır. Kalıntı karbon oksijenle birlikte reaksiyona girerek, aromatik halkanın ayrılması tamamlanır. Dioksin ve furanlar, karbonun oksidatif parçalanması sırasında karbon çatısında ki aromatik karbon-oksijen gruplarından oluşur (Huang vd., 1999). Uçucu kül içindeki karbonun oksidasyonu sırasında prekürsör bileşiklerde sentezlenir (Şekil 3.14), ve bu bileşiklerin yoğunlaşma (condensation) reaksiyonları ile dioksin/furan oluşur. Aynı zamanda uçucu kül üzerinde metal klorür ligandlarından klor, aromatik halkaya transfer olur. Bu reaksiyonlar yakma tesislerinin soğuk bölgelerinde oluşur. 200-450 °C arasında ve optimum değer 300 °C'dir (Environment Australia, 1999). Bu reaksiyonlar için oksijen mutlaka gereklidir.

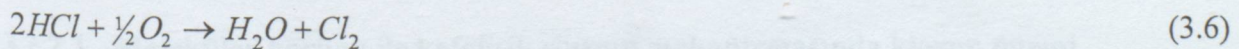
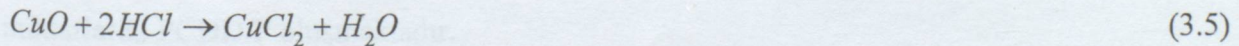
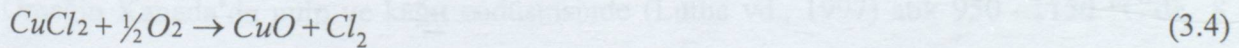


Şekil 3.13 PCDD/F 'in moleküler karbon ile katalitik oluşumu.

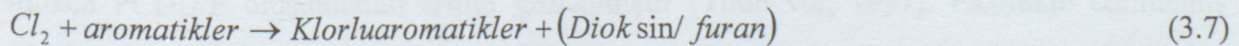


Şekil 3.14 Oksidatif parçalanma sırasında önoluşturucu bileşiğin oluşumu.

Metal ligandlarına ek olarak, yanma gazlarından olan HCl, klor kaynağı olarak görev yapabilir. HCl, oksijenle reaksiyona girerek (bakır katalizör üzerinde) klor oluşturur (Deacon Reaksiyonları). Deacon Reaksiyonları aşağıda gösterilmiştir.



Klorinasyon Reaksiyonu



Difüze olan havayla oksijen, uçucu külün poru içinde, karbonla reaksiyona girer. Karbon, klor içerikli katalitik yüzeylerle temas eder. Oksijen, karbon ve klorür tuzları arasındaki reaksiyonların detayları henüz iyi bir şekilde anlaşılamamasına rağmen, iyi bilinen oksidasyon reaksiyonları klor transferi ile birlikte, metallerin katalizör etkisi aracılığıyla oluşur. Oluşum süresi yaklaşık olarak 1 saattir (EPA). Formlanan PCDD/F'in bir kısmı gaz fazına difüze olur, geri kalan kısmı uçucu külde kalır. Bu nedenle uçucu kül büyük miktarlarda PCDD/F içermektedir. PCDD/F oluşumu reaksiyon sıcaklığına bağlıdır. Maksimum oluşum 300-325°C civarında gözlenmiştir (Milligan ve Altwicker, 1995). Karbon ile katalitik oluşum mekanizması, proseslerin soğuk bölgelerinde gerçekleşir. Örneğin elektrostatik filtrelerde ve fırının içinde katalitik reaksiyonlar ile oluşumun, uçucu kül partikülünün por yapısı içinde, karbon olduğu zaman oluştuğu söylenir. Fırında tamamlanmış yanma (tam yanma) gerçekleşirse, soğuk bölgede, moleküler karbondan, katalitik oluşum reaksiyonları için, daha az karbon elde edilir. PCDD/F 'in oluşum hızları, uçucu külün aktivitesi ve yanma proseslerinde meydana gelen karbonun morfolojisi aracılığıyla tanımlanır. Önolusturucu bileşikler ile oluşum mekanizması, dioksin oluşumunda etkiliyken, moleküler karbon ile katalitik oluşum mekanizması, furan oluşumunda etkilidir. Denemeler sonucunda görülmüştür ki, bu oluşum mekanizması ile PCDD/F oluşumunda, yanma gazlarından CO ve CO₂'in etkisi yoktur. Moleküler karbon ile katalitik oluşum reaksiyonları, uçucu külde ki materyaller ve havadan difüze olan O₂ arasında olmaktadır. Bu mekanizma ile PCDD/F oluşumu, minimize edilebilir.

Minimize etme yolları

- Yüksek sıcaklıkta üniform yakıt yakma.
- Daha uzun bekletme süreleri.
- Düşük Cl/S oranı.

Örneğin Kanada'da pulp ve kağıt endüstrisinde (Luthe vd., 1997) atık 950 –1150 °C'de 8 saniyelik bekletme sürelerinde, düşük Cl/S oranlarında yakılmaktadır ve daha düşük miktarlarda PCDD/F oluşmaktadır.

3.2.2.1 Moleküler karbon ile katalitik oluşum mekanizmasında klorun önemi

Düşük sıcaklıkta %0.03–0.2 klor tuzlarını içeren linyit yakıldığında ve linyitin klor içeriği arttıkça PCDD/F oluşumunun arttığı gözlenmiştir (Thub vd., 1997). Ekstrakte edilmemiş yakma tesisi külleri, deneysel fırın reaktörün soğuk zonuna (post combustion zone) enjekte edilmiştir. Sıcak zonda tam olmayan yanma olduğu için, karbon parçalanamamıştır. MWI

tesislerine benzetmek için HCl'de aparatın içine eklenmiştir. HCl, oksijenle Deacon Prosesleri gereğince, Cl oluşturmak için tepkimeye girer. Daha sonra moleküler karbon ile PCDD/F oluşumu artar. HCl konsantrasyonu arttıkça, PCDD/F emisyonları da artmaktadır (Raghunathan ve Gullet, 1996). Bu çalışmaya göre üniform yakıt, yüksek sıcaklıkta türbülans koşulları altında üniform yanma, uzun kalma sürelerinde gerçekleştiği zaman, beslenen Cl ve oluşan PCDD/F arasında bir ilişki bulunamamıştır. Recovery boyler proseslerinde % 0.5'den daha düşük klor içeriğinde ve optimum yanma koşullarında ve işletimde oldukça düşük PCDD/F emisyonu gözlenmiştir (Luthe vd., 1997). Organik bileşikler için halojen kaynağı olarak potasyumklorür yerine potasyum bromür kullanıldığında, polibromludibenzodioksin ve polibromludibenzofuran reaksiyon ürünleri olarak oluşmuştur (Stieglitz vd., 1989a).

3.2.2.2 Karbon ile katalitik oluşumu etkileyen faktörler

1. Gaz fazında oksijen, katı fazda karbon novosynthesis için mutlaka gereklidir. 2. Katalizörler olarak Cu ve Fe gereklidir. 3. Dioksin oluşumu için Cl mutlaka gereklidir. 4. Oluşum için sıcaklık aralığı 250-400 °C. Maksimum oluşum sıcaklığı 300 °C. 5. Reaksiyon süresi: Gaz fazında önemsizdir. Katı fazda 5 – 30 dakika arasında sabit hızda oluşur. Dioksin oluşumuna katılan karbonun çeşitli formları bulunmuştur. Bitümlü kömür (Mahle ve Whiting, 1980), mangal kömürü (Dickson vd., 1989), aktif karbon (Addink vd., 1990), radyoizotop ¹³C (Albrecht vd., 1992), kalıntı karbon (uçucu kül üzerinde) (Milligan ve Altwicker, 1993).

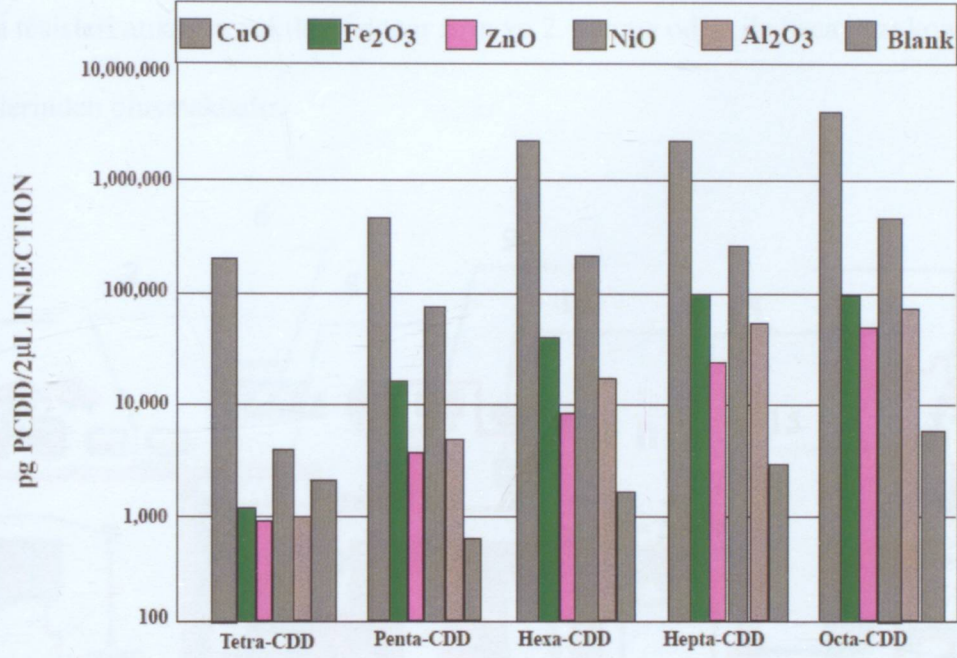
3.2.3 PCDD/F oluşumunda metallerin katalitik etkisi

Metaller, PCDD/F oluşumunda katalizör etki gösterirler. PCDD/F'in yakma tesislerinde, soğuk bölgede yeniden oluşumu için uygun yüzey sağlarlar. Bakır, dioksin oluşumu için en önemli katalizördür. Bunun yanında Fe, Zn, K, Na'nın da yapılan çalışmalarda, PCDD/F oluşumu için katalizör etki gösterdiği bulunmuştur. PCDD/F'in sentezi sırasında 3 adım görülür.

- HCl ve O₂ arasında ki metal katalizör reaksiyonlarından Cl₂'nin üretilmesi.
- İlgili reaksiyonlarla aromatik halkanın klorlanması.
- 2. metal katalize reaksiyonlarla çift halkalı yapının oluşumu.
- Çift halkalı PCDD/F yapısının oluşumu, klorofenolün yoğunlaşma reaksiyonları ile Cu gibi metal katalizörlerin varlığında oluşur.

Yapılan bir çalışmada, yakma tesislerinden toplanan uçucu kül örnekleri, öncelikle PCDD'yi uzaklaştırmak için ekstrakte edilmiştir. Toplanan örneklerin içinden, 300°C'de azot gazı ile

birlikte pentaklorofenol geçirilmiştir. Cu, K, Na, S ve Zn ile PCDD oluşumu arasında pozitif korelasyon, Alüminyum arasında negatif korelasyon bulunmuştur (Hinton ve Lane, 1991b).



Şekil 3.15 Klorlu fenolden dioksinin oluşumu üzerinde çeşitli metallerin etkisi.

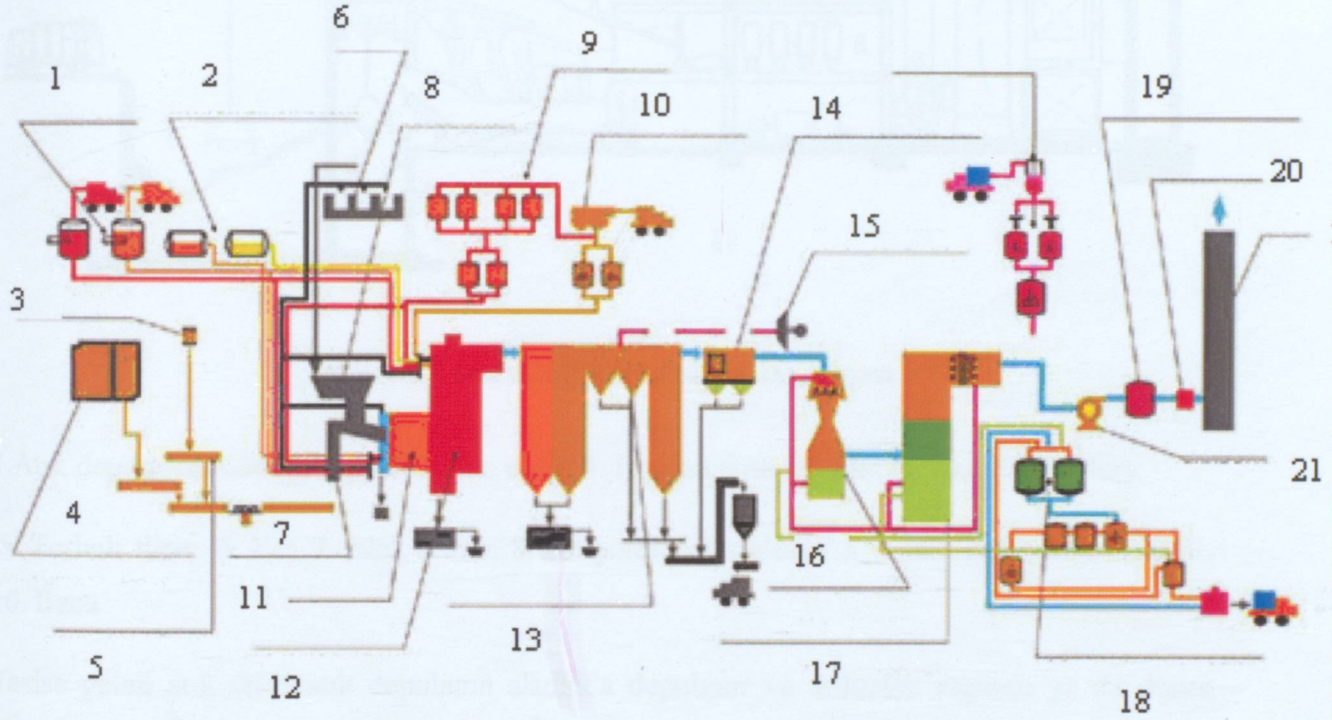
Çizelge 3.1 Uçucu külde ortalama metal konsantrasyonu (Goldin vd., 1992)

<i>Metal</i>	<i>Konsantrasyon</i>	<i>Metal (mg/g)</i>	<i>Konsantrasyon (mg/g)</i>
<i>Al</i>	96	<i>Cd</i>	2.3
<i>Ca</i>	50	<i>Cr</i>	1
<i>Fe</i>	45	<i>Cu</i>	1
<i>Zn</i>	42	<i>Ni</i>	0.46
<i>Pb</i>	9.3	<i>As</i>	0.05
		<i>Hg</i>	0.02

4. YAKMA TESİSİ EKİPMAN VE İŞLETİMİ

4.1 Atık Yakma Ünitesi ve Baca Gazı Kontrol Sistemlerinin Genel Tanıtımı

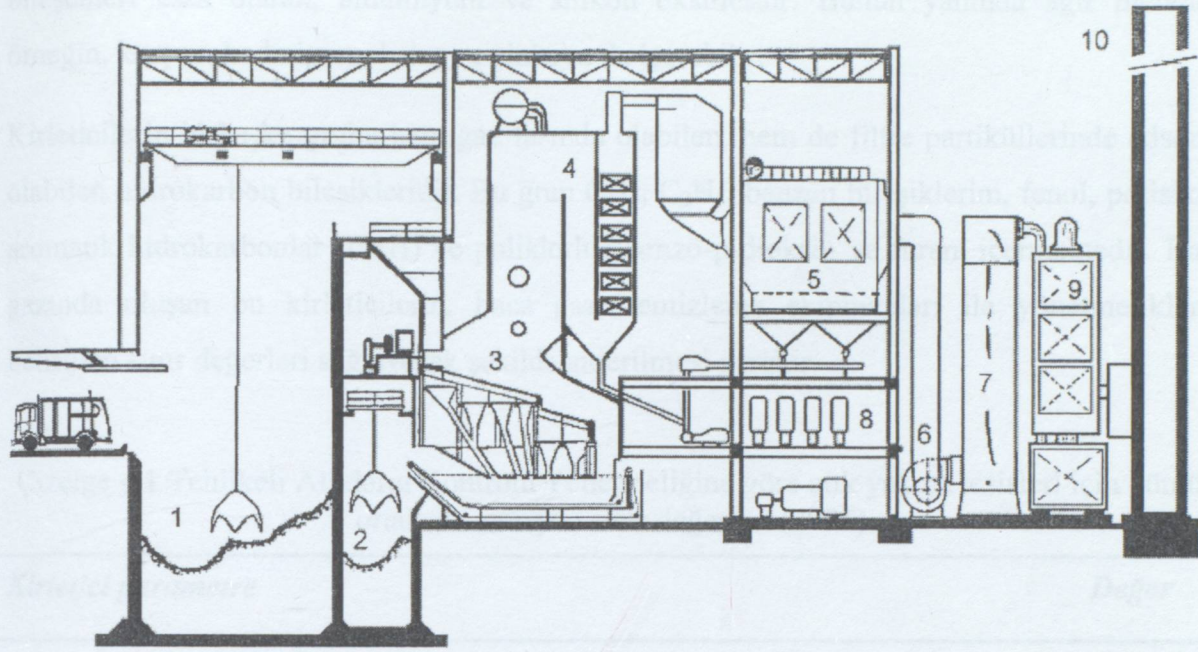
Yakma tesisleri atıkların yakıldığı döner fırın ve 2. yanma odası ile baca gazı kontrol sistemlerinden oluşmaktadır.



Şekil 4.1 İZAYDAŞ tehlikeli atık yakma tesisi akım şeması

Yukarıdaki şekilde gösterilen yakma tesisinin bölümleri numaralandırılarak aşağıda verilmiştir.

1. Yakıt depoları.
2. Özel sıvı atık konteyner istasyonu.
3. Klinik atıklar.
4. Fıçı depolama alanı.
5. Fıçı konveyörü.
6. Bunker.
7. Fıçı asansörü.
8. Besleme ağızı.
9. Tank çiftliği.
10. Filtre istasyonu.
11. Döner fırın.
12. İkinci yanma odası.
13. Atık ısı kazanı.
14. Elektrostatik filtre.
15. Türbin jeneratör.
16. Ventüri yıkayıcı.
17. Ters akışlı yıkayıcı.
18. Fiziksel-kimyasal arıtma.
19. Dioksin/furan kontrol ünitesi.
20. Baca gazı analiz odası.
21. Emme fanı.
22. Baca.



Şekil 4.2 Evsel atık yakma tesisi akım şeması

1. Atık depo alanı (Bunker) 2. Kül depo alanı. 3. Iızgaralı fırın. 4. Atık ısı kazanı (Boylar).
5. Torbalı filtre. 6. Fan 7. Islak arıtıcı. 8. Evaporatör 9. Selektif Katalitik İndirgeme Ünitesi.
10. Baca

Tesise gelen atık önce atık depolama alanında depolanır ve ardından ızgaralı ya da döner fırına gönderilir. Fırında yakalaşık olarak 1000-1100 °C' de yanar. Baca gazı, boylere geçer ve çıkış sıcaklığı 200 °C civarındadır. Baca gazı temizleme ekipmanlarına geçen gaz, kirleticilerden arındırılır. Torbalı filtre ile partiküller, ıslak arıtıcı ile asit gazları, gaz akımından ayrılır. Selektif Katalitik İndirgeme ünitesi ile NO_x giderilir. Fan ise tesiste oluşabilecek basınç kayıplarını telafi etmek için kullanılır. Yakılacak atığın tipine ve oluşacak emisyonlara göre baca gazı kontrol sistemleri çeşitli şekillerde kullanılabilir.

4.2 Atık Yakma Tesisinde Oluşan Kirletici Maddeler

Atıkların yanması sırasında oluşan baca gazı birçok kirletici maddeyi içermektedir. Klinik atıkların ya da diğer atıkların yakıldığı tesislerde, baca gazında bulunan kirleticilerin konsantrasyonu ve tipi, yakma tesisi tipine, yanacak atığa ve yanma koşullarına bağlıdır. Bu kirletici maddeler partikülleri (uçucu kül) ve gaz haldeki kirleticileri içermektedir. Gaz haldeki kirleticiler inorganik gazları örneğin, CO, HCl, SO₂, HF ve azot oksitleri (NO_x) içermektedir. Toksik ağır metallerden civa HgCl₂ ve metalik Hg formundadır. Uçucu kül

bileşenleri esas olarak, alüminyum ve silikon oksitlerdir. Bunun yanında ağır metalleri örneğin, kurşun, kadmiyum, bakır ve çinkoyu da içerebilir.

Kirleticilerin başka bir grubu hem gaz fazında olabilen, hem de filtre partiküllerinde adsorbe olabilen hidrokarbon bileşikleridir. Bu grup CH_4 , C_2H_5 , benzen bileşiklerini, fenol, polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH) ve poliklorodibenzo-p-dioksin ve furanı içermektedir. Baca gazında oluşan bu kirleticilerin, baca gazı temizleme ekipmanları ile yönetmeliklerde belirtilen sınır değerleri sağlayacak şekilde giderilmesi gerekir.

Çizelge 4.1 Tehlikeli Atıkların Kontrolü Yönetmeliğine göre atık yakma tesisleri için günlük ortalama emisyon sınır değerleri (2005).

<i>Kirletici parametre</i>	<i>Değer</i>
Toplam toz konsantrasyonu	10 mg/m ³
Toplam organik karbonla ifade edilen gaz ve buharlı organik maddeler	10 mg/m ³
Hidrojenklorür (HCl)	10 mg/m ³
Hidrojenflorür (HF)	1 mg/m ³
Kükürtdioksit (SO ₂)	50 mg/m ³
Azotoksitler (NO ve NO ₂)	200mg/m ³
Dioksin/furan (min 6 saat ve max 8 sa'lik örnekleme süresinde ölçülen ortalama değer)	0.1 ng/m ³
Yakma Tesisi Gazının Arıtımından Gelen Atık Su Deşarj Limitleri Dioksin/Furan için	0.5 mg/l

Çizelge 4.2 Avrupa Birliği düzenlemelerine göre bazı kirleticilerin emisyon limit değerleri

<i>Kirletici</i> <i>(%6 O₂) min 30 dak, max 8 saatlik örnekleme periyodunda ortalama değer</i>	<i>2000/76/EC of the European Parliament and of the Council</i>
Cd+Ti	0.05 mg/Nm ³
Hg	0.05 mg/Nm ³
Sb+As+Pb+Cr+Co+Cu+Mn+Ni+V	0.5 mg/Nm ³
(%6 O ₂)min 6saatlik max 8saatlik örnekleme periyodunda ölçülen ortalama değerler	
Dioksin/furan	0.1 ng/Nm ³

Çizelge 4.3 2000/76/EC no ve 4 Aralık 2000 tarihli Avrupa direktifine göre yeni inşa edilen atık yakma tesisleri için Emisyon Limit Değerleri

Bütün değerler mg/Nm ³ (kuru, %11 oksijen)			
Parametre	Yarım saatlik ortalama değerler		Günlük ortalama değerler
	%100	%97	
Toplam partikül	30	10	10
C _{organik}	20	10	10
HCl	60	10	10
HF	4	2	1
SO ₂	200	50	50
NO _x (NO ₂ cinsinden)	400	200	200

Parametre	Ölçümlerin en az %95 inde 10 dakikalık ortalamalar	24 saatlik bütün ölçümlerin yarım saatlik ortalaması	Günlük ortalama değerler
CO	100	100	50

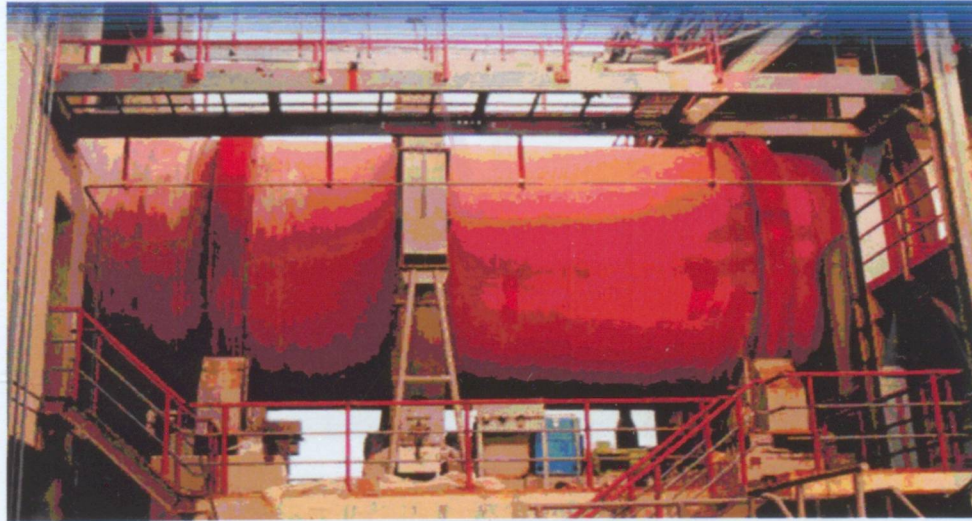
Parametre	30 dakikalık numunelerdeki ortalama	8 saatlik numunelerdeki ortalama
Cd + Tl	0,05	0,1
Hg	0,05	0,1
Sb+As+Pb+Cr+Co+Cu+Mn+Ni+V	0,5	1

Bütün değerler ng/Nm ³ (kuru, %11 oksijen)	
Parametre	6 ve 8 saatlik numunelerdeki %
TE PCDD/PCDF ("Dioxinler")	0,1

4.3 Atık Yakma Ünitesi ve Baca Gazı Temizleme Ekipmanları

4.3.1 Döner Fırın

Atıkların 900-1100 °C sıcaklık aralığında 1-3 saat aralığında yakıldığı bölümdür. Bazı tesislerde birincil yanma odası 3 yanma fırınından oluşur. Herbir fırında yanmış materyalleri ve külleri iletmek için kül iticiler bulunur. Her bir fırında yanma için yeteri miktarda hava bulunur. Yakma tesisi fırınının son aşamasında, karbonlu maddelerin tamamen yanması sağlanır. Kontrollü havalı biyomedikal atıkyakma tesisleri, azaltılmış koşullar altında işletilmek için dizayn edilir. Yakma tesisi koşulları, klinik atıkların uçuculuğu ve yüksek enerji içeriğinden dolayı, klinik atıkların yanması için uygundur. Azaltılmış koşullar, 1.yanma odasında yanmanın tamamlanması için gerekli olan havanın, stokiyometrik miktarından daha az havanın (birincil hava) kullanılmasını içerir. Böylece azot oksit emisyonları da azaltılmış olur. Yanabilir gazlar, yakıt olarak düşünülür ve tutuşma bölgesinden sonra, 2.yanma odasında, yanmayı tamamlamak için, ikincil hava ile karıştırılır. Bu proses gerekli olan yakıtı azaltır ve yanmamış partiküllerin 1. yanma odasından 2.yanma odasına ya da baca gazı kontrol sistemlerine taşınmasını minimize eder.



Şekil 4.3 Döner fırın

4.4 Kül İticiler

1.yanma odasında 3 hidrolik kül itici kullanılır. Kül iticiler, yanan atıkları yakma tesislerinden transfer etmek için kullanılır.

4.5 2.Yanma Odası

2.yanma odasının fonksiyonu, 1.yanma odasında oluşan yanma gazlarının parçalanması. Yanma gazlarının parçalanması, 2.yanma odasında yeterli miktarda yanma havası sağlanarak $>1000^{\circ}\text{C}$ sıcaklığında gerçekleşir. Etkili 2.yanma odası, dioksin emisyonlarını ve diğer tamamlanmamış yanma ürünlerini minimize eder. 2.yanma odasının veriminin tanımlanması için kritik parametreler; yanma sıcaklığı, yanma odasında kalma süresi ve türbülans'tır. Etkili yanma proseslerinin tanımlanması için etkili yanma havası da sağlanmalıdır. 1.yanma odasından çıkan gazlar, 2.yanma odasına girmeden önce tutuşma bölgesinden geçer. Bu bölgede doğal gaz kullanılır. Bu bölgede, 1. Yanma odasından gelen, yanabilir ürünlerin, yüksek miktarda hava kullanılarak yanması sağlanır. Yüksek hızlı yanma havası, yüksek sıcaklıkta gaz akışının, ters dönüşlü karışımını sağlar. 2. yanma odası, 1200°C 'de en az 2 saniyelik ya da 1600°C 'de 1.5 saniyelik kalma süresini sağlayacak şekilde dizayn edilir.



Şekil 4.4 İkinci yanma odası

Daha sonra gelen boyler'in yüksek sıcaklıktan etkilenmemesi için, ikincil yakmanın sonunda basınçlı hava akımı (üçüncül hava) ile, hem yanma reaksiyonlarının tamamlanması, hem de sıcaklığın düşürülmesi sağlanır. İkincil yakma odasının çıkışında bacagazı sıcaklığı, boylerin girişinde yaklaşık 800°C 'a düşürülür. Baca gazının ısısı, klasik bir buhar kazanında türbin ve elektrik jeneratörü ile birlikte kullanılabilir. Elektrik genel şebekeye verilebilir veya bertaraf tesisindeki atıksu buharlaştırma veya çamur kurutma gibi diğer birimlerde kullanılabilir.

4.6 Atık Isı Kazanı (Boylar)

Hava kirliliği kontrol sistemlerinde, ısı değıştiriciler 2. yanma odasından sonra yerleştirilir. Isı değıştiricinin amacı, atık gazı 1100-1200°C'den 450-650°C'ye soğutmak ve atık baca gazlarını yeniden ısıtmak için sıcak hava sağlamaktır. Isı değıştiricinin içi, çelik ve seramik tüplerin kombinasyonundan oluşur. Bu tüplerde biriken partiküler madde, ısı değıştiricinin verimini düşürür. Bu nedenle, partiküler maddenin vakum prosesleri ile uzaklaştırılması gerekir. Uzaklaştırılan partiküler madde depolama alanlarında bertaraf edilir, ya da yüksek basınçlı hava ile tüp üzerinden uçurulan depositler, ıslak arıtıcı sistemleri ile uzaklaştırılır. Biriken bu partiküler madde, yüksek konsantrasyonda dioksin bulundurma eğilimine sahiptir. Partiküler madde ve ağır metallerin birikimi, dioksin oluşumu için katalizör etki yapar ve aktif yüzey sağlar. Metal tuzları, dioksin oluşumu için gerekli kloru sağlar. Isı değıştiricinin işletme sıcaklığı 200-450°C aralığında olduğunda katalitik oluşum (de novo synthesis) mekanizması için uygun sıcaklık sağlanmış olur.



Şekil 4.5 Atık ısı kazanı (Boylar)

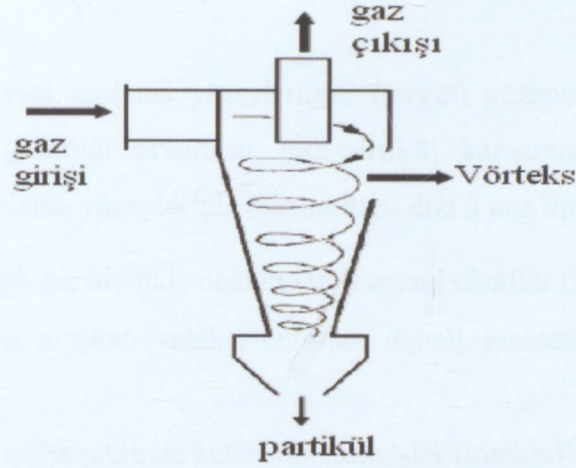
4.7 Partikül Gidericiler

Baca gazı içinde bulunan partikülleri gaz akımından ayırmak için siklonlar, elektrostatik filtre ve torbalı filtreler kullanılır.

4.7.1 Siklonlar

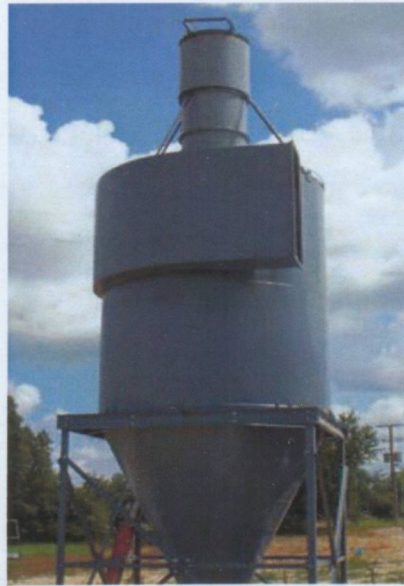
Siklonlar baca gazında bulunan kaba partikülleri gidermek için kullanılır. Siklonlarda uygun

gaz giriş yapılarıyla, santrifüj kuvvet oluşur. Partiküllerin tutulmasında etkili olan kuvvet, santrifüj kuvvettir. Gaz siklona teğetsel olarak girer ve santrifüj kuvvet oluşur. Bu kuvvet ile partiküller siklon duvarlarına doğru hareket ederler ve çarparak partikül deşarj ünitesinde toplanırlar. Siklonların dizayn edilmesinde gaz akımında bulunan partiküllerin boyutunun bilinmesi önemlidir.



Şekil 4.6 Siklonun şematik görünümü

Siklonların geometrik yapısından dolayı gaz girişinden sonra vörteks hareketi (dış vörteks) oluşur. Kaba partiküller vörteks hareketi ile tutulur. Basınç eşitliği sağlanınca vörteks durur. İç vörteks oluşur. İç vörteks ile partikül tutulmaz. Gaz yukarı doğru hareket eder ve siklonun üst kısmından çıkış borusu ile çıkar.



Şekil 4.7 Siklonun dışarıdan görünümü

Siklonlarda basınç kaybının 500-3000 Pa olduğu bilinmektedir (Fritz, 1992). Siklonlar 1300 °C'nin üzerinde sıcaklıklarda kullanılabilirler (Turegg, 1997). Bu nedenle siklonlar, selektif katalitik indirgeme ünitelerinden önce partikülleri, yüksek sıcaklıkta ki gaz akımından ayırmak için, boylerden hemen sonra yerleştirilirler. Yakma tesislerinde oluşan partikül boyutu üniform değildir. Partikül boyutu <1-10000 µm aralığında değişmektedir.

4.7.2 Torbalı Filtre

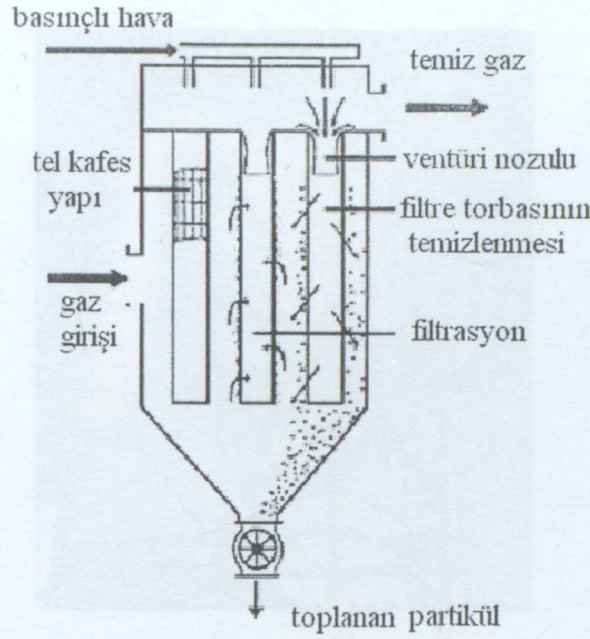
Filtrasyon, birçok bireysel toplama yüzeylerinin, (target) gözenekli yapıda bir dizi(array) oluşturarak meydana getirdiği ortamdan, gaz-partikül karışımını geçirerek partiküllerin tutulması işlemidir. Toplama yüzeylerinin oluşturduğu dizi 3 ana tipte olabilir:

- Bir mat üzerine gevşek bir biçimde doldurulan bireysel elyaflar (fiber),
- Sabit, hareketli veya akışkan yatakta bulunan daneli malzeme (kum, çakıl, seramik) (fibrous filters)
- Örgü veya baskı ile torba şeklinde kullanılan kumaşlar (torbalı filtreler), (fabric filters).

Filtrasyonda etkili olan aerodinamik tutma mekanizmaları:

- Doğrudan çarpma,
- Atalet kuvveti ile çarpma,
- Difüzyon (Brownian hareketler),
- Elektrostatik kuvvetler.

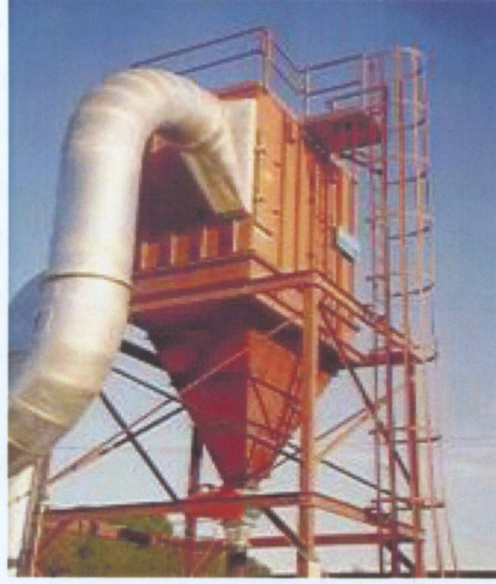
Aerodinamik tutma teorisi, sadece temiz filtre yüzeylerinin performansını tahmin etmek için yararlı olabilir. Buna ilaveten, torbalı filtrelerde bazı partiküller hiç tutulmadan direkt olarak filtreden geçebilirler. Tutulan partiküllerin ise, sürekli gaz akımı neticesinde toz ve filtre tabakasının altından geçtiği gözlenmiştir (seepage). Bu arada "pinholes" olarak tabir edilen deliklerden, toplanan partiküller geçebilir. Bunlara "arizi prosesler" (fault processes) denir. Bunlar filtre veriminin %100'e erişememesine neden olurlar. İdeal performanstan meydana gelen sapmalardan biri de, toplama yüzeylerinin (silindirik elyaflar, küresel daneler) aerodinamik tutma teorisinde ele alındığı gibi, düzensiz bir şekile haiz olmaları ve dizide rastgele bir orientasyona sahip olmalarından dolayı, "ideal" toplama yüzeyi oluşturmamalarıdır. Torbalı filtreler genellikle, 30-40 cm çapında ve 5-10 m boyunda silindirik tüpler şeklindedir. Bunlar dikey ve birbirlerine paralel olarak "torba odalarına" yerleştirilir. Partiküllerin tutulması, filtre malzemesi yüzeyinde olur. Filtre yüzeyinde, filtre tabakası (filtre keki) oluşur ve partiküller bu tabaka ile tutulur.



Şekil 4.8 Basınçlı hava ile temizlenen torbalı filtrenin şematik görünümü.

Filtre tabakasının kalınlığı arttıkça basınç kaybı artar. Bu nedenle torbaların düzenli olarak temizlenmesi gerekir. Mekanik olarak veya ters-akımlı (basınçlı) hava ile periyodik olarak temizlenirler. Torba malzemesi (elyaf) temizleme işlemi esnasındaki gerilmelere dayanıklı olmalıdır.

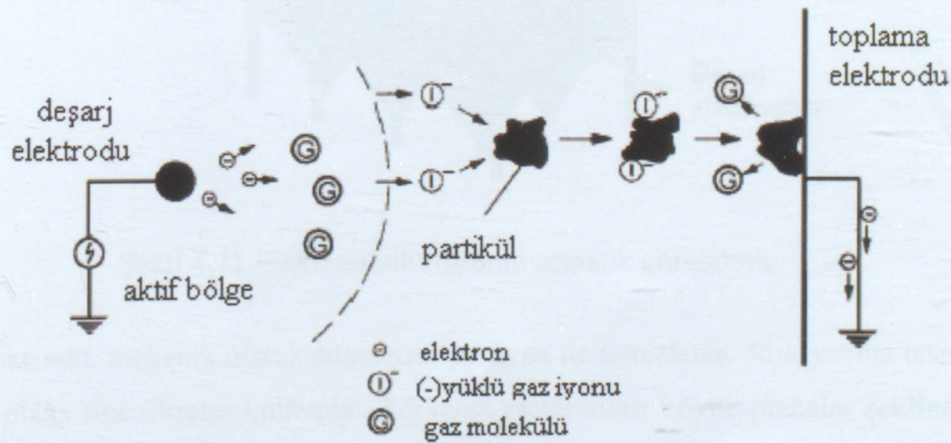
Filtrasyonda kumaşların kullanılması, bir başka sınırlama daha getirmektedir. Torbalı filtrelerdeki işletme sıcaklığı, kullanılan filtre malzemesinin özelliklerine göre belli bir değeri aşmamalıdır. Birçok durumda bu, gaz karışımının filtre odasına girmeden önce soğutulmasını yani bir önsoğutma sistemini gerektirir. Atık yakma tesislerinde filtreler 170-200 °C aralığında işletilir. Daha yüksek sıcaklıklarda filtre malzemesi hasar görebilir ya da parçalanabilir. Bu nedenle torbalı filtreden önce soğutucu yerleştirilir. Bu üniteye baca gazı sıcaklığı, su enjeksiyonu ile düşürülür. Modern teknoloji ile işletilen yakma tesislerinde atık ısı kazanı (boyler) ile gaz sıcaklığı düşürüldüğü için soğutucu kullanılmaz (Schafers, 1997). PTFE (politetrafloroetilen) teflon membran filtreler, yüksek sıcaklığa dayanıklı olmaları nedeniyle kullanılabilirler. Torbalı filtrede %99'dan fazla verim elde edilir. Özellikle 10µm'ye kadar olan ince partiküller de gaz akımından ayrılır. Torbalı filtrede yüksek basınç kaybı (50-2000 pa) oluşur (Fritz, 1992). Basınç kaybı fan kullanılarak telafi edilmelidir. Aynı zamanda torbalı filtre yüzeyinde adsorptif maddelerin (aktif karbon, linyit) ve reaktif maddelerin (kireç, kireç taşı) birikimi ile baca gazında bulunan ekotoksik bileşikler (dioksin/furan, PAH, PCB) daha fazla giderilmiş olur.



Şekil 4.9 Torbalı filtrenin dışarıdan görünümü.

4.7.3 Elektrostatik Filtre

Katı partikülleri ve sıvı damlaları gaz akımından ayırmak için kullanılır. İnce partiküller %99'un üzerinde verimle gaz akımından ayrılırlar. En önemli avantajları, sıcaklığa ve debiye bağlı olmadan her çeşit alanda kullanılabilir olmalarıdır. Esas kuvvet elektrostatik kuvvettir. Deşarj elektroduna yüksek voltaj (50-60 kv) uygulanarak elektrod çevresinde elektriksel alan oluşturularak, partiküller elektriksel olarak yüklenir ve toplama elektrodlarında toplanırlar.



Şekil 4.10 Elektrostatik filtrede partikülün tutulma mekanizmasının şematik gösterimi.

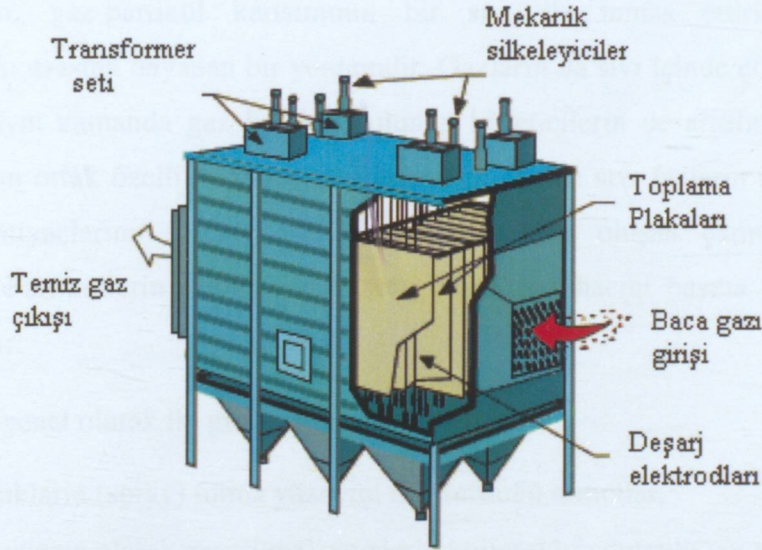
Partiküller elektrostatik alanda 2 şekilde yüklenebilirler: 1.Alan yükleme. 2.Difüzyon yükleme.

- Alan Yüklemeesi:

Yüksek voltajın uygulandığı çubuk elektrodundan (deşarj elektrodu) çıkan elektronlar elektrostatik alan içinde ivme kazanırlar. Bu elektronlar gaz molekülleriyle çarpıştıklarında moleküldeki bir veya daha fazla elektronu yörüngesinden atarak, gaz molekülünü iyonize ederler. Oluşan (+) yüklü iyonlar, (-) yüklüdeşarj elektrodlarına doğru hareket ederek elektroda çarparlar. Bu şekilde daha fazla miktarda, elektron meydana gelir. Bu elektronlar partiküllerle çarpıştıklarında bunların yük kazanmalarına neden olurlar. Böylece yüklenmiş olan partiküller, toplama elektroduna (plakaya) doğru hareket ederek orada tutulurlar. Bu yükleme mekanizmasına alan yüklemesi denir ve bilhassa 0.5 μm 'den daha büyük partiküller için önemlidir.

- Difüzyon Yüklemeesi

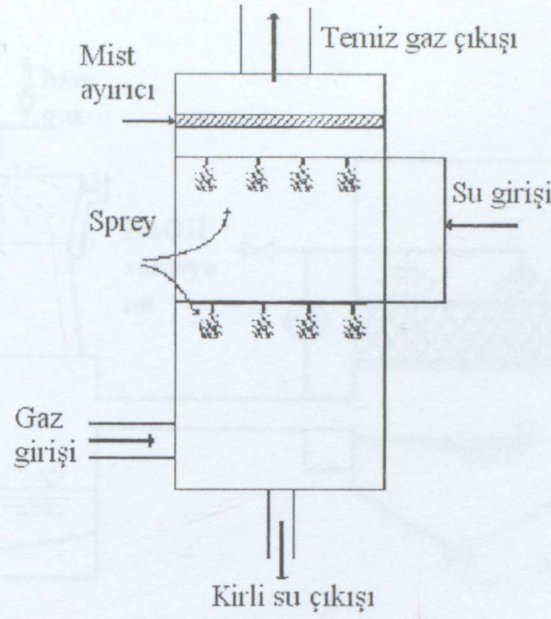
Bu mekanizma 0.5 μm 'den küçük partiküller için önemli olup partiküller, rastgele diffüzyon hareketiyle elektronlarla çarpışır. Yüklenen partiküller toplama elektrodlarında toplanırlar.



Şekil 4.11 Elektrostatik filtrenin şematik görünümü.

Toplama elektrodu, mekanik olarak silkeleme ya da su ile temizlenir. Atık yakma tesislerinde esas olarak plaka tipi filtreler kullanılır. Toplama elektrodları büyük plakalar şeklindedir ve onların arasına, tel şeklindedeşarj elektrodları yerleştirilir. ESF'ler, az enerji tüketimi ile karakterize edilirler. Basınç kaybı oldukça küçüktür (50-300 pa) (Fritz, 1992). Gaz giriş sıcaklığına göre ESF'ler 2'ye ayrılır.

- 200 °C'den düşük sıcaklıkta işletilen filtreler (Cold Side).
- 300 °C'den yüksek sıcaklıkta işletilen filtreler (Hot Side).



Şekil 4.13 Ters akışlı ıslak arıtıcı.

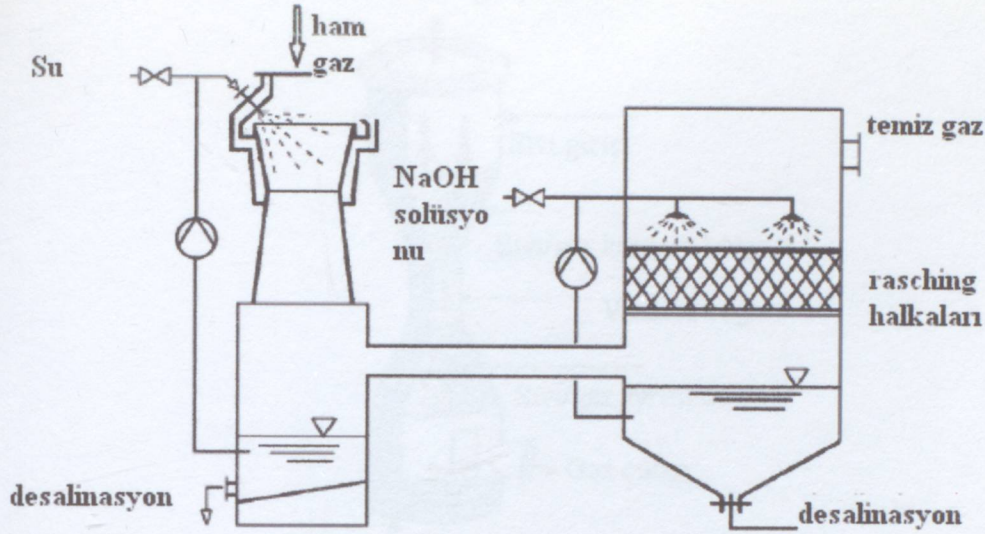
4.8 Baca Gazında Bulunan Asit Gazlarını Uzaklaştırma Sistemleri

Yakma tesisleri için baca gazı kontrol sistemleri genel olarak ya ıslak (wet type), kuru (dry type) ya da yarı-kuru (semi-dry type) olarak karakterize edilir. Islak sistemlerde partiküler maddeleri uzaklaştırmak için ventüri tip ıslak arıtıcı, asit gazlarını kontrol etmek için akışkan yataklı ıslak arıtıcı (fluidised-bed scrubber) kullanılır. Kuru (dry systems) sistemlerde, partiküler maddeyi kontrol etmek için torbalı filtre ya da elektrostatik filtre (ESF) kullanılır. Asit gazlarını kontrol etmek içinde sprej kuru reaktör ve kuru sorbent enjeksiyonu kullanılır. Aktif madde olarak CaO , Ca(OH)_2 , CaCO_3 , NaOH kullanılır. Reaksiyon ürünleri olarak klorür ve sülfat tuzları oluşur. Islak ve kuru sistemlerin yanında ıslak-kuru (hybrid) sistemler kullanılarak partiküler maddelerin, asit gazlarının daha yüksek verimde uzaklaştırılması ve daha düşük PCDD/F emisyonu sağlanmaktadır.

4.8.1 Islak –Tip (Wet Type) Sistemler

Geniş ölçekli tesislerde HCl , HF , SO_2 'yi baca gazından ayırmak için ıslak arıtma sistemleri kullanılır. Bu sistemler genellikle 4 ünitelerden oluşur.

- Ventüri Soğutucu
- Ventüri Tipi Islak Arıtıcı
- Akışkan Yataklı Islak Arıtıcı (Fluidised-bed Scrubber)
- Mist Eliminatörü



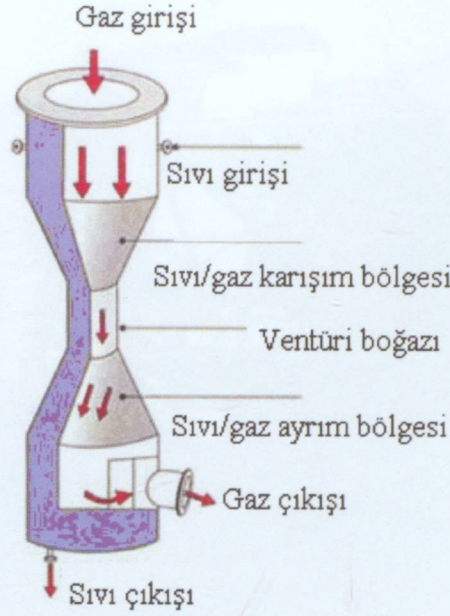
Şekil 4.14 Ventüri tipi ve akışkan yataklı ıslak arıtıcı (ıslak tip arıtma sistemleri)

4.8.1.1 Ventüri soğutucu

Sıcak baca gazlarını, doygunluk sıcaklığına getirmek ve hızlı bir şekilde soğutmak için, ventüri soğutucu ile sınırlı bir alanda gaz-likit teması sağlanır.

4.8.1.2 Ventüri tipi ıslak arıtıcı

Islak tip sistemler genelde 2 aşamalı olarak dizayn edilirler. 1. aşamada ventüri tipi ıslak arıtıcı partiküler maddeyi ve asit gazlarını (HCl , HF) ve HgCl_2 'yi uzaklaştırmak için kullanılır. Su spreyleneceği, bu kirleticilerin giderilmesi için yeterlidir. Alkali kimyasalların kullanılmasına gerek yoktur. Ventüride küçük bir boğaz bulunur. Ventüri boğazı boyunca gaz hızı sabittir. Damla hızı ilk verildiği noktada sıfırdır, ventüri boğazı boyunca damla hızı artar. Islak arıtıcı da, boğaz alanı, basınç kaybını ayarlamak için kullanılır. Basınç kaybı arttıkça, partiküler maddeyi uzaklaştırma verimi artar. Ventüri boğazına ilk girişte tutma verimi maksimumdur. Ventüri boğazı boyunca kısmi verim, tutma verimi düşer. Islak sistemler, gaz ve partikül formundaki dioksin/furan emisyonlarının azalmasına da yardımcı olur. 2. aşamada kullanılan dolgu kulede alkali madde çözeltisi kullanılarak, suda çözünürlüğü düşük olan SO_2 giderimi sağlanır. Bazı uygulamalarda, ıslak arıtıcıya aktif linyit dozlanarak, aynı reaktör içinde dioksin/furan giderimi de gerçekleştirilmiş olur (Şekil 6.5).



Şekil 4.15 Ventüri tipi ıslak arıtıcının şematik görünümü.

Islak arıtıcılarda meydana gelen reaksiyonlar aşağıda gösterilmiştir.

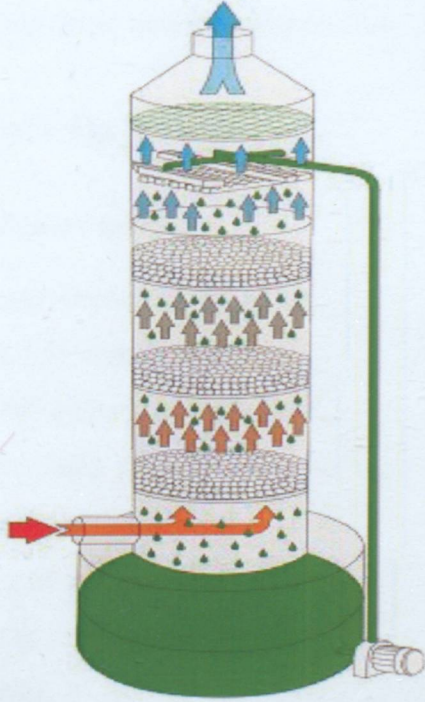


4.8.1.3 Akışkan yataklı ıslak arıtıcı (Fluidised –Bed Scrubber)

Akışkan yataklı reaktörde 2 ya da daha fazla sayıda paket şeklinde yatak kullanılır. Gaz kuleye girer girmez, akışkan yataklar hızla hareket ederler (Şekil 4.17). Akışkan yataklı ıslak arıtıcının en önemli avantajı, paket yatakların hareketli olması, partiküllerin ve suda çözülmeyen maddelerin agregatlaşmasını önlemesidir. Yinede 8µm'den küçük partiküller, akışkan yataktan sızabilirler. Akışkan yataklı ıslak arıtıcı, genellikle ventüri tipi ıslak arıtıcı ile birlikte kullanılır. Ventüri tipi ıslak arıtıcıda, öncelikle gaz bileşenleri, gaz akımından ayrılır. Ardından, akışkan yataklı ıslak arıtıcıda, partikül kontrolü sağlanır. Verimi etkileyen en önemli parametre, gaz hızıdır. Kullanılan hız genel olarak minimum 1.8 m/saniye, maksimum 3.5 m/saniyedir. Optimum basınç kaybı ve çıkış verimi için optimum hız 3m/saniyedir.



Şekil 4.16 Ventüri tipi ıslak arıtıcının dışarıdan görünümü.



Şekil 4.17 Akışkan yataklı ıslak arıtıcı (fluidised-bed scrubber).

4.8.1.4 Mist eliminatörü

Islak arıtıcının amacı, baca gazında bulunan asit gazlarını ve partiküler maddeyi uzaklaştırmaktır. Atmosferdeki kirleticilerin emisyonlarını minimize etmek için, ve bunun yanında ıslak arıtıcıdan sonra ki temizleme ünitelerine geçmeden önce (örneğin DeNOx-Katalizör) baca gazında bulunan mistlerin mutlaka uzaklaştırılması gerekir. Bu da ancak ıslak arıtıcıda ki baca gazı, yüksek miktarda mist eliminatörlerinden geçirilerek sağlanır. Mistleri gidermek için, baca gazı yoğun bir kumaş ortamından geçirilmektedir. Buna ilave olarak elektrostatik mist gidericiler de kullanılabilir. Bunların çalışma prensibi elektrostatik filtrelerle benzer şekildedir.

4.8.1.5 Islak tip sistemlerden atıkların uzaklaştırılması

Islak arıtıcının amacı, yakma tesislerinin baca gazında bulunan kirleticileri, atmosfere deşarj etmeden önce nötralize etmek ve uzaklaştırmaktır. Baca gazında bulunan kirleticilerin çoğu ıslak arıtıcı da toplanır ve sistemlerin tıkanmasının önlenmesi için, bu kirleticilerin uzaklaştırılması gerekir. Bunun için kirleticiler çöktürme tankına pompalanır. Burada ki amaç, katıların çöktürülerek sıvı fazdan ayrılmasıdır. Sıvı faz, kanalizasyona deşarj edilmeden önce 2.tanka gönderilir. Katı materyaller, çöktürme tankında konsantre olurlar. Katı materyaller, vakum tankerlerle uzaklaştırılır ve düzenli depolama alanlarında bertaraf edilirler.

4.8.2 Kuru Tip Sistemler

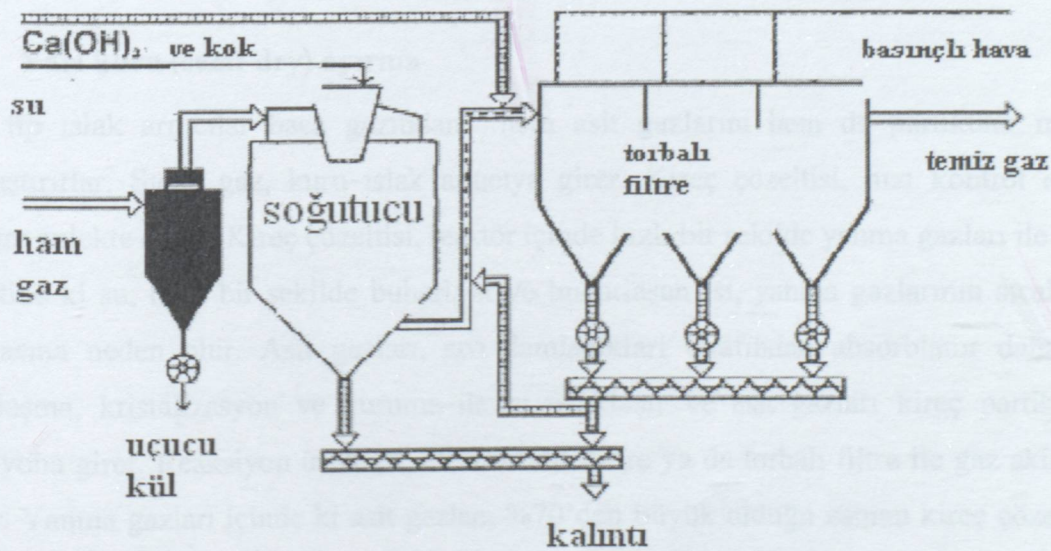
4.8.2.1 Proses tanımı

Bu tür sistemlerde öncelikle torbalı filtre girişinde gaz sıcaklığını kabul edilebilir seviyeye düşürmek için atık ısı kazanı (boyler) ve gaz soğutucu kullanılır, ardından partikül kontrolü için de ESF kullanılır. Asit gazlarını ayırmak için nötralizasyon maddeleri (kireç, kireç taşı, NaOH vb.) baca gazı kanalına doğrudan enjekte edilir (Dry Sorbent Injection) ya da döner küre içerisinde, gaz ile nötralizasyon maddelerinin temas etmesi sağlanır. Baca gazında bulunan, asit gazları, ağır metaller ve dioksin uzaklaştırılır. Yüksek verimli torbalı filtreler kullanılarak reaksiyon ürünleri ve enjekte edilen madde kalıntıları gaz akımından uzaklaştırılır.

4.8.2.2 Kuru adsorbant enjeksiyonu

Adsorbent enjeksiyonu, asit gazlarını uzaklaştırmak için kullanılır. Adsorbent (CaOH_2) doğrudan gaz akımına enjekte edilir. Adsorbant, ya yanma odasına ya da soğuk bölgede, sıcak

gazların geçtiği borulara enjekte edilir. Bazı uygulamalarda NaHCO_3 'de kullanılır ve 140°C 'de Na_2CO_3 'e dönüştürülür (Höltje,1995). Çok büyük yüzey alanına sahip olması nedeniyle az miktarda kullanılması yeterli olmaktadır (Solvay). Bu üniteler, PCDD/F'i azaltmak için yeterli değildir. Bu sistemler partikül uzaklaştırma ekipmanları ile birlikte kullanılır. Siklonlar enjeksiyondan önce kaba partikülleri uzaklaştırmak için kullanılır. İnce partiküller ve reaksiyon ürünleri ise torbalı filtre ile gaz akımından ayrılır. Reaksiyon, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ partiküllerinin yüzeyinde olur ve çeşitli difüzyon proseslerine bağlıdır. Gazın sıcaklığı ve nem içeriği reaksiyonu etkiler. Reaksiyon, maddenin enjekte edildiği kanalda başlar ve torbalı filtre yüzeyinde oluşan kek tabakasında devam eder. Kullanılan alkali madde tüketimini azaltmak için torbalı filtrede ki kalıntının bir kısmı tekrar kanala enjekte edilebilir. Aşağıda asit gazlarının $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ile reaksiyon denklemleri verilmiştir.



Şekil 4.18 Kuru adsorbant enjeksiyon sistemi.

4.8.2.3 Döner Reaktör

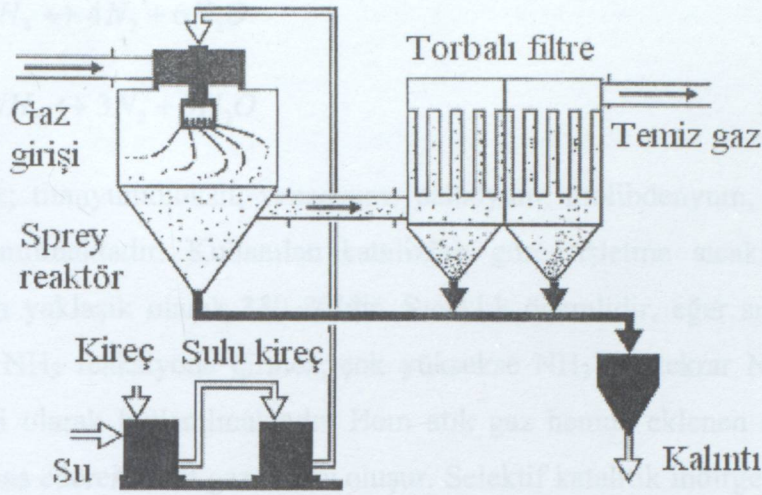
Aktif karbon ve kireç, adyabatik soğutucu çıkışında, döner reaktörde baca gazı ile temas eder. Döner reaktör (Rotary Contactor), döner küreye benzer. Döner davul şeklinde ki kutu,

demir ve seramik küreleri içerir. Aktif karbon ve sönmüş kireç (CaOH_2), hava (pnömatik) ile kürenin içine gönderilir ve baca gazı ile temas eder. Küçük partiküller, gaz akışıyla birlikte sürüklenir, büyük partiküller, döner kürenin içinde tutulur. Kirecin büyük partikülleri, demir ve seramik kürelerde küçük parçalara öğütülür. Böylece yüksek miktarda adsorbant, gaz ile temas eder, kireç ve aktif karbonun etkili bir şekilde kullanımı sağlanmış olur.

Baca gazı döner reaktörden deşarj edilir ve torbalı filtreye girmeden önce, siklona girer. Bu siklon, toz ya da kirecin büyük partiküllerini gaz akımından ayırarak, sadece küçük partiküllerin torbalı filtreye girmesini sağlar ve torbalı filtrenin aşınmasını minimize eder. Enjekte edilen reaktantlar, torbalı filtre yüzeyini kaplar ve torbalı filtre üzerinde reaksiyonlar tamamlanır. Siklon ve torbalı filtrenin işletiminde kritik faktör, torbalı filtrede soğuk damlaların (cold spots) eliminasyonudur. Damlalar (cold spots), asit gazlarının yoğunlaşması ile oluşur, siklon ve torbalı filtre yapısında korozyona neden olurlar. Temizlenen baca gazı, bacaya girmeden önce, ısı değiştiriciden gelen yaklaşık 200°C sıcaklıkta ki hava ile karıştırılır. Bu sıcak hava, gazların sıcaklığının, deşarj edilmeden önce nem noktasını aşmasını sağlar. Baca, kirleticilerin yer seviyesinde ki konsantrasyonunun, düzenlemeleri aşmasını önleyecek şekilde, yeterli yükseklikte olur. Aynı zamanda yakma tesisi, baca gazlarının testine izin verecek şekilde ekipmanlarla donatılır.

4.8.3 Yarı kuru (semi-dry) ayırma

Kuru tip ıslak arıtıcılar baca gazından, hem asit gazlarını hem de partiküler maddeyi uzaklaştırırlar. Sıcak gaz, kuru-ıslak arıtıcıya girer. Kireç çözeltisi, hızı kontrol edilerek reaktöre enjekte edilir. Kireç çözeltisi, reaktör içinde hızlı bir şekilde yanma gazları ile karışır. Çözeltide ki su, hızlı bir şekilde buharlaşır ve buharlaşan ısı, yanma gazlarının sıcaklığının azalmasına neden olur. Asit gazları, sıvı damlacıkları tarafından absorblanır daha sonra buharlaşma, kristalizasyon ve kuruma ile su uzaklaşır ve asit gazları kireç partikülü ile reaksiyona girer. Reaksiyon ürünleri, elektrostatik filtre ya da torbalı filtre ile gaz akımından ayrılır. Yanma gazları içinde ki asit gazları, %70'den büyük olduğu zaman kireç çözeltisinin nötralizasyon kapasitesi azalır (McKay, 2001). Partiküler madde ve kireçten oluşan kuru ürünler, reaktörün alt kısmında çökerek toplanır. Kireç çözeltisinin enjeksiyon sıcaklığı $130-150^\circ\text{C}$ 'dir. Kuru tip ıslak arıtıcı, ESF ya da torbalı filtre kombinasyonu ile kullanılır. Kuru tip ıslak arıtıcı, ESF girişinde sıcaklığı azaltır ve ESF cold-side olur. Kuru tip ıslak arıtıcı ve torbalı filtre kombinasyonu ile PCDD/F %95'den daha fazla uzaklaştırılabilir (USEPA).



Şekil 4.19 Yarı kuru (semi-dry) baca gazı arıtma sistemi.

4.8.4 Toprağa Ve Suyu Olan Emisyon Salınımları

Yakma tesislerinde, katı ve sıvı atıklar oluşurlar. Bunlar 1.yanma odasında oluşan, biyolojik olarak inert katı ve küller, ısı değıştiriciden toplanan küller, gaz soğutucu ve ıslak arıtıcı proseslerinden oluşan çökmüş katılar ve temizlenmiş sıvı, adsorbant materyalleri (aktif karbon ve kireç) ve uçucu külle karışmış torbalı filtre kalıntılarıdır. Atıklar dioksin içerirler ve düzenli depolama alanlarında uzaklaştırılırlar. Islak arıtıcı proseslerinde oluşan çökmüş katılar düzenli depolama alanlarında (landfilllerde) bertaraf edilir, sıvı faz ana kanalizasyona verilerek arıtılır.

4.9 Azotoksit Uzaklaştırma Sistemleri

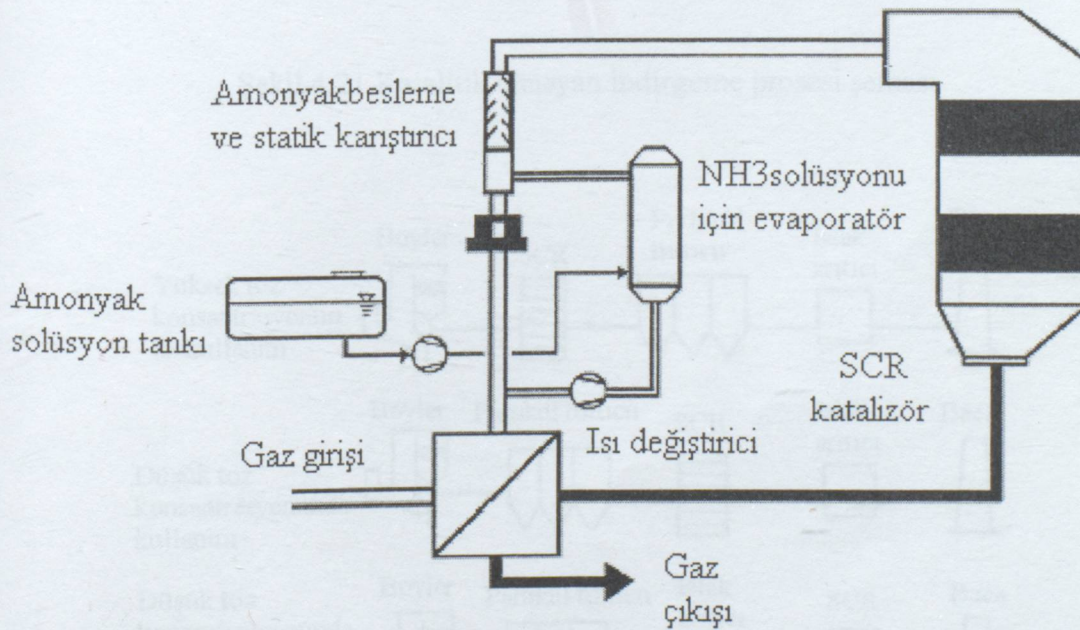
Atık yakma tesislerinde, baca gazında ki NO_x emisyonu, yakıt içindeki bulunan azot ile oluşmaktadır. Optimize yanma koşulları, hava dağılımı ve baca gazı resirkülasyonu ile NO_x konsantrasyonu minimize edilebilir. NO_x emisyonlarını azaltmak için, çeşitli prosesler uygulanmaktadır. Selektif Katalitik İndirgeme (Selective Catalytic Reduction) ve Katalitik Olmayan İndirgeme Prosesleri (Selective Non-Catalytic Reduction) yaygın olarak kullanılmaktadır.

4.9.1 Selektif katalitik indirgeme sistemleri (Selective Catalytic Reduction)

Selektif katalitik indirgeme sistemlerinde, indirgeyici olarak gaz yada çözelti halinde amonyak kullanılır. Atık yakma tesislerinde genellikle %25'lik amonyak çözeltisi kullanılır. Reaksiyonlar aşağıda gösterilmiştir.



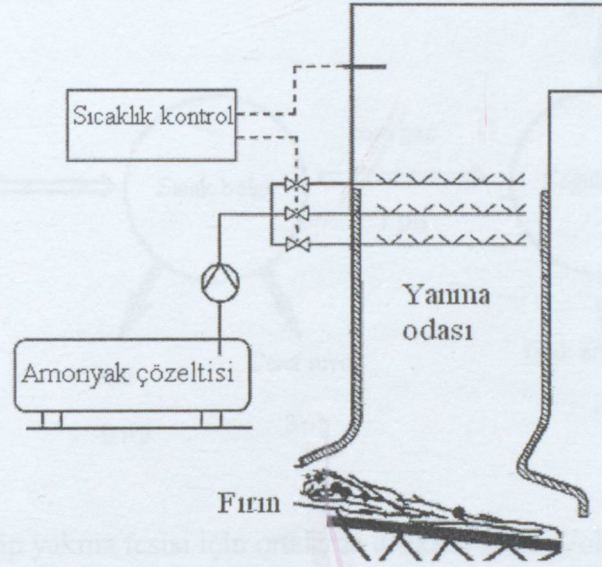
Katalizör olarak; titanyumdioksit, vanadyum, paladyum, molibdenyum, tungsten ve demir bileşikleri kullanılmaktadır. Kullanılan katalizöre göre, işletme sıcaklığı değişmektedir. İşletme sıcaklığı yaklaşık olarak 350 °C'dir. Sıcaklık önemlidir, eğer sıcaklık yeteri kadar yüksek değilse NH₃ reaksiyona girmez, çok yüksekse NH₃'ten tekrar NO_x oluşur. Burada NH₃ indirgeyici olarak kullanılmaktadır. Hem atık gaz hemde eklenen amonyak, katalizör yüzeyler ile temas ederek, azot gazı ve su oluşur. Selektif katalitik indirgeme prosesleri, baca gazı kontrol sistemleri arasında, çeşitli noktalara yerleştirilebilir (Şekil 4.22). Atık gazın toz içeriği çok yüksekse, boylerden hemen sonra yerleştirilir. Bunun nedeni partikül şeklinde bulunan ağır metal bileşiklerinin, katalizörün katalitik aktivitesini azaltabilmesidir. Atık yakma tesislerinde, baca gazı yüksek toz konsantrasyonu içeriyorsa, selektif katalitik indirgeme sistemleri, partikül tutucu ve ıslak arıtıcı sistemlerinin arasına da yerleştirilebilir. Bu yerleşimde, torbalı filtre ya da ESF'den çıkan gaz sıcaklığı, bu prosesin işletim sıcaklığı için düşük olabilir. Partikül konsantrasyonu düşük ise, selektif katalitik indirgeme prosesi baca gazı kontrol sistemlerinin en sonunda da uygulanabilir. Bu uygulamada, katalizörlerin istenilen işletme sıcaklığı için, baca gazının yeniden ısıtılması gerekir.



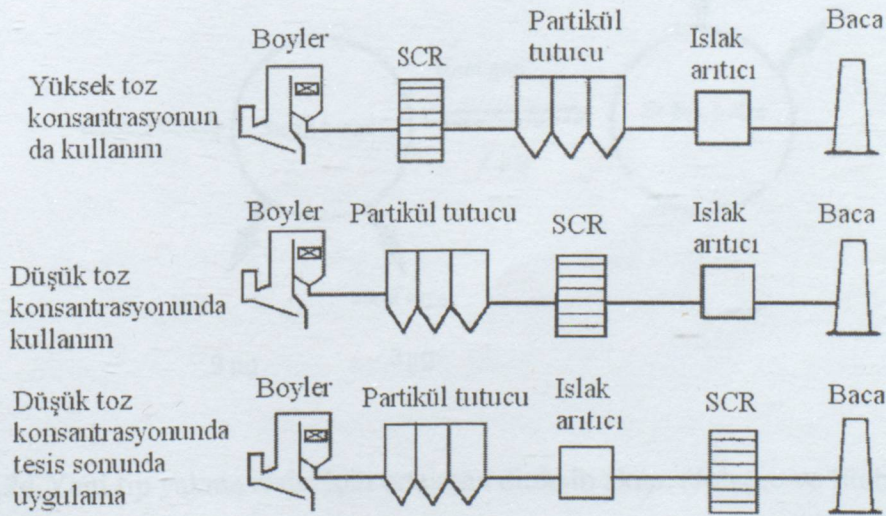
Şekil 4.20 Selektif katalitik indirgeme prosesinin şeması.

4.9.2 Katalitik olmayan indirgeme sistemleri (Selective Non-Catalytic Reduction)

Bu proses, katalitik proseslere göre daha basit prostestir. Kurulum ve işletme maliyetide daha düşüktür. Katalizör kullanılmadığı için, işletme sıcaklığı daha yüksektir. Yanma odasına yerleştirilen nozullar ile amonyak enjeksiyonu yapılır. Optimum reaksiyon sıcaklığı 850-1100 °C'dir. Amonyagın reaksiyona girmeyen kısmı, baca gazı ile birlikte, diğer baca gazı temizleme ekipmanlarına geçer ve filtre tabakası üzerinde adsorbe olarak, diğer temizleme proseslerinde oluşmuş kalıntılarla birlikte uzaklaştırılır. Yaygın olarak kullanılan proses değildir.



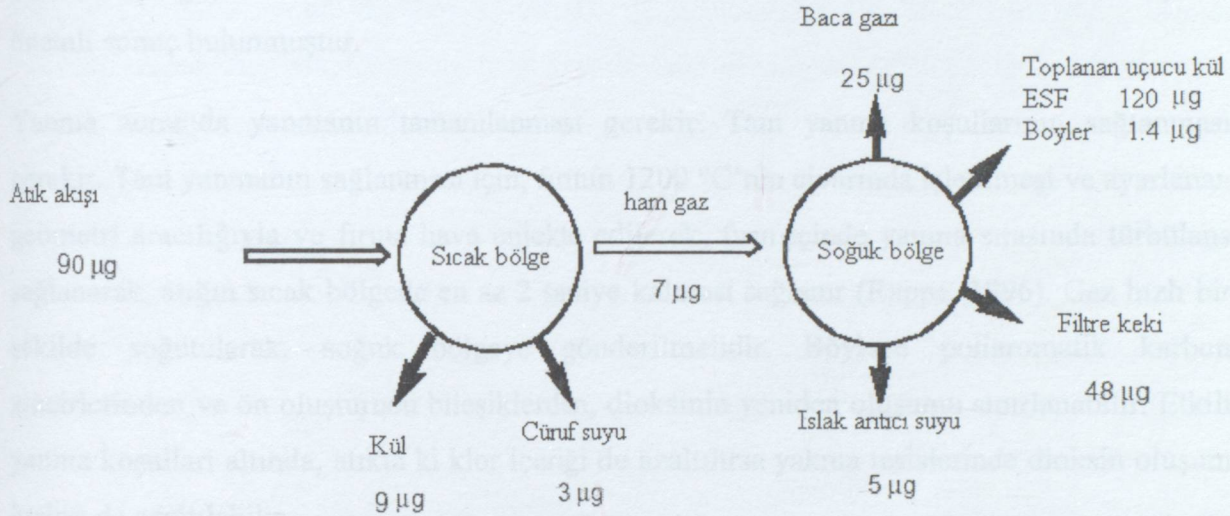
Şekil 4.21 Katalitik olmayan indirgeme prosesi şeması



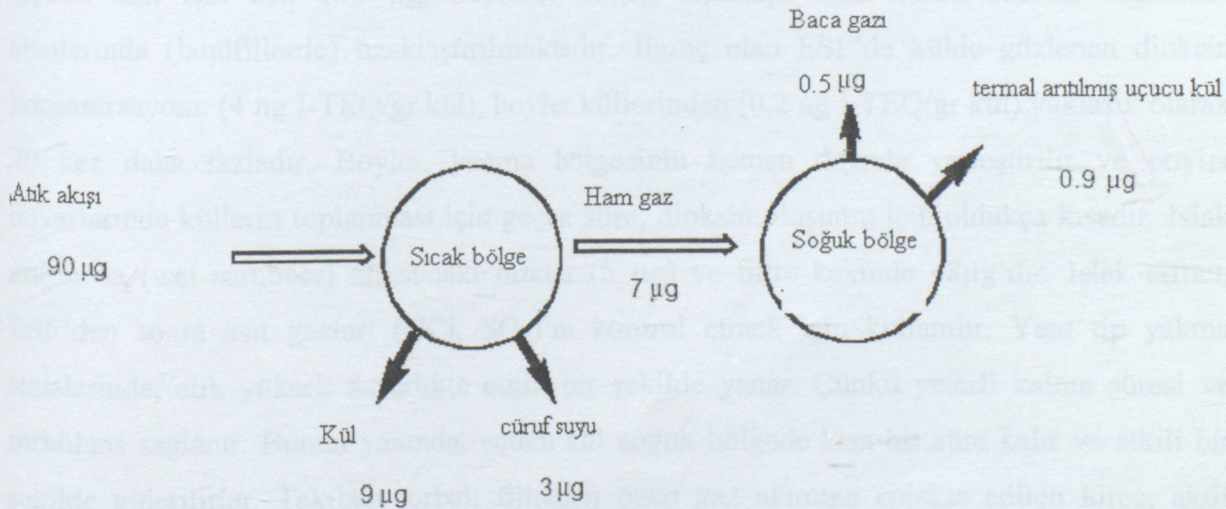
Şekil 4.22 SCR ünitesinin yakma tesisinde yerleşim şekilleri.

4.10 Yakma Tesislerinde Dioksin/Furan Akışı

Yanma proseslerinde dioksinin parçalanması ve yeniden oluşumu sıcak bölge (combustion zone) ve soğuk bölgede (post combustion zone) incelendiğinde, Şekil 4.23'te görüldüğü gibi dioksinin büyük miktarının (90 µg/ton) atık ile yakma tesisine girdiği belirlenmiştir. Giren atık, dioksin oluşumu için ön oluşturucu olan poliklorlubenzen ve klorofenolleride içermektedir (Lahl vd., 1991). Aşağıda 1 ton atık için eski ve yeni tip evsel atık yakma tesislerinde ortalama dioksin akışı gösterilmiştir.



Şekil 4.23 Eski tip yakma tesisi için ortalama dioksin akışı. (Johnke ve Stalzner, 1992)



Şekil 4.24 Yeni tip yakma tesisi için ortalama dioksin akışı. (Johnke ve Stalzner, 1992)

Dioksin ve önolusturucu (precursor) bileşiklerin çoğu yakma tesislerinde sıcak bölgede (fırın) parçalanırlar. Dioksinin %21'i, dip külleri, curuf suyu ve yanma odasından ayrılan gazlarla

uzaklaştırılır. Dioksinin %79'luk kısmı yanma prosesleri esnasında parçalanmıştır. Yanma bölgesinden, soğuk bölgeye (post combustion) taşınan gazın içindeki dioksinin konsantrasyonu düşük olmasına rağmen, kül içeriği oldukça yüksektir (yaklaşık 9 gr/m³). Tam olmayan yanma ürünleri, birincil zondan soğuk zona gaz ve uçucu kül partiküllerinin yüzeyinde taşınırlar. Yapılan pek çok çalışmada dioksinin, düşük sıcaklıkta, soğuk bölgede yeniden oluştuğu gözlenmiştir (Fangmark vd., 1993). Özellikle gaz, uçucu külleri içeriyorsa ve bu bölgede 1.6 saniyeden daha fazla bekleme süresi sağlanıyorsa PCDD/F oluşumu daha etkilidir (Fangmark vd., 1993). Yakma tesislerinde dioksinin oluşumunu azaltmak için 2 önemli sonuç bulunmuştur.

Yanma zonunda yanmanın tamamlanması gerekir. Tam yanma koşullarının sağlanması gerekir. Tam yanmanın sağlanması için, fırının 1200 °C'nin civarında işletilmesi ve ayarlanan geometri aracılığıyla ve fırına hava enjekte edilerek, fırın içinde yanma sırasında türbülans sağlanarak, atığın sıcak bölgede en az 2 saniye kalması sağlanır (Rappe, 1996). Gaz hızlı bir şekilde soğutulur, soğuk bölgeye gönderilmelidir. Böylece poliaromatik karbon zincirlerinden ve ön oluşturu bileşiklerden, dioksinin yeniden oluşumu sınırlandırılabilir. Etkili yanma koşulları altında, atıkta ki klor içeriği de azaltılırsa yakma tesislerinde dioksin oluşum hızları da azaltılabilir.

Şekil 4.23'te görüldüğü gibi soğuk bölgede 192.4µg I-TEQ/ton net dioksin oluşmuştur. Dioksinin sadece 25µg I-TEQ'su baca gazıyla birlikte, hava, su ve toprağa dağılmaktadır. Uçucu kül, ESF'den 120 µg, boylerde 1.4µg toplanıp, daha sonra düzenli depolama alanlarında (landfilllerde) uzaklaştırılmaktadır. İlginç olan ESF'de külde gözlenen dioksin konsantrasyonu (4 ng I-TEQ/gr kül), boyler küllerinden (0.2 ng I-TEQ/gr kül) yaklaşık olarak 20 kez daha fazladır. Boyler, yanma bölgesinin hemen dışında yerleştirilir ve boyler duvarlarında küllerin toplanması için geçen süre, dioksin oluşumu için oldukça kısadır. Islak arıtıcı da (wet scrubber) atıksudaki miktar (5 µg) ve filtre kekinde 48µg'dır. Islak arıtıcı, ESF'den sonra asit gazları (HCl, SO₂)'nı kontrol etmek için kullanılır. Yeni tip yakma tesislerinde, atık yüksek sıcaklıkta etkili bir şekilde yanar. Çünkü yeterli kalma süresi ve türbülans sağlanır. Bunun yanında, uçucu kül soğuk bölgede kısa bir süre kalır ve etkili bir şekilde giderilirler. Takiben torbalı filtreden önce gaz akımına enjekte edilen kireç, aktif karbon ve bikarbonat ile baca gazı kuru yöntemle temizlenmiş olur. Bu teknolojilerle dioksin konsantrasyonu 0.1 ng/m³'e getirilebilir (Rappe, 1996; Eduljene ve Dyke, 1996). Son yıllarda yanma proseslerinde dioksinin oluşum mekanizmaları daha iyi anlaşıldığı için, bu işletme parametrelerinin gelişmesini sağlamıştır. Baca gazı kontrol sistemlerinin geliştirilmesi ve yeni

teknolojilerin bulunması dioksin/furan oluşumunun minimize edilmesini sağlamıştır. Bu açıdan bakıldığında yakma tesislerinde oluşan dioksinin emisyonu sıcak bölgede ki yanma koşullarına ve soğuk bölgede baca gazı kontrol sistemlerinin kalitesine bağlıdır denilebilir.

4.11 Yakma Tesislerinde Uçucu Kül Üzerinde PCDD/F'in Adsorplanması

PCDD/F'i atık baca gazlarından uzaklaştırmak tesislere ilave bir masraf getirmektedir. Çünkü yakma tesislerinde, baca gazında önemli miktarda PCDD/F oluşabilmektedir. Uçucu fraksiyonlar önce partikül filtrelerine, ardından da gaz temizleme ekipmanlarına geçer. Bunun yanında uçucu kül, ekipmanların bazı kısımlarında birikerek, PCDD/F için gizli kaynak olurlar. Yapılan bir çalışmada PCDD/F'in uçucu kül üzerinde adsorplanması ve filtrasyon sırasında uzaklaştırılması araştırılmıştır. PCDD/F'in gaz/partikül oranı sıcaklığa, PCDD/F'in buhar basıncına, uçucu külün partikül çapı ve yoğunluğuna, partikül yüzeyinin fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlıdır. Bu çalışmada pilot ölçekli denemeler yapılmış ve heksaklorlu dioksin (HxCDD) bileşikleri ile çalışılmıştır. Oda sıcaklığında (HxCDD)'nin %90'ı partikül fazında bulunmuştur. 135°C'de bu oran sadece % 10 bulunmuştur (Becker vd., 2001). Ortam sıcaklığında, PCDD/F'in gaz/partikül oranı, süblimasyon dengesine karşılık gelir. Daha yüksek sıcaklıklarda adsorpsiyon entalpisi, süblimasyon entalpisinden daha küçüktür. Bulunan bu sonuçlar literatür verileri ile uyusmaktadır. Bu çalışmada, yapılan denemelerden ve literatür verilerinden yararlanarak, uçucu külün PCDD/F'i adsorplama verimi değerlendirilmiştir. PCDD/F'in uçucu kül içine transferi için, en önemli faktörün sıcaklık ve uçucu külün kimyasal kompozisyonuna (karbon içeriği) bağlı olduğu bulunmuştur. Uçucu kül yüzeyi ve adsorpsiyon hızı sınırlayıcı parametre değildir. Yakma tesislerinde yapılan çalışmalarda, PCDD/F hem partikül hem de gaz fazında bulunmuştur. Baca gazı temizleme hattı boyunca, gaz/partikül oranı sürekli değişmektedir. Partikül filtresinde, PCDD/F' in gaz fraksiyonu %50 'den fazla olabilir (Hutsinger vd., 1996). PCDD/F filtreden sızabilir ve diğer ekipmanları da kontamine edebilir.

Yapılan çalışmalarda, uçucu külün esas bileşenleri; alkaliler, alkali klorürler, sülfür ve potasyum olarak belirlenmiştir. Bunların ağırlığı, toplam ağırlığın %50'sinden fazladır. Kurşunun miktarı 50000 ppm'dir (Becker vd., 2001). Optimize edilmiş yanma koşullarından dolayı elemental organik karbon içeriği toplam ağırlığın %0.1'idir. Uçucu külün PCDD/F adsorplama verimi, model teorisi ve denemelerle araştırılmıştır. Model teorisine göre, gazın partiküle transferi partikül yüzeyine bağlı olmasına rağmen deneysel çalışma sonunda partikül yüzeyi, PCDD/F'in adsorplanması için sınırlayıcı parametre değildir. Sıcaklık ve uçucu külün

kimyasal kompozisyonu adsorpsiyon için en önemli parametreler olarak bulunmuştur (Becker vd., 2001). Karbon içeriği ve sıcaklık en önemli parametreler olarak görülmektedir. Karbon içeriği arttıkça adsorplanan PCDD/F miktarıda artmıştır. Gaz/partikül oranı sıcaklığın ve bekletme süresinin fonksiyonu olarak ölçülmüştür. Yarı uçucu hidro karbonların, gaz/partikül oranları ortam sıcaklığından, MWI koşullarına kadar olan sıcaklık aralığında ölçülmüştür. Gaz dioksin fraksiyonu sıcaklık azaldıkça azalmıştır. Bu sonuç önceki sonuçlara da uymaktadır. Adsorpsiyon entalpisi 50kJ/mol olarak bulunmuştur (Becker vd., 2001).

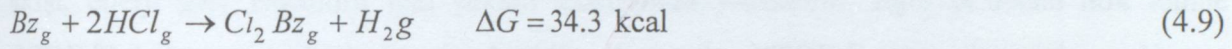
4.12 Sülfür ve Nitrojen Bileşikleri İle Dioksin Oluşumunun İnhibisyonu

Laboratuvarda ya da pilot tesislerde yapılan çalışmalarda, azot ve sülfür içerikli bileşiklerin PCDD/F'in inhibisyonu için uygun olduğu bulunmuştur (Dickson vd., 1989; Addink vd., 1996). Pilot ölçekli tesiste PCDD/F konsantrasyonunu azaltmak için ürenin etkisi araştırılmıştır (Ruokojärvi vd., 2001). Toplam PCDD/F konsantrasyonunda ki azalma %74 bulunmuştur. Yüksek klorlu (octa) bileşikler için azalma daha fazla olmuştur. Üre beslenen materyalin %1'i seviyesinde eklenmiştir. İnhibisyonun, uçucu külün partikül çapı dağılımına da bağlı olduğu görülmüştür. Yapılan çalışmalarda sülfürün besleme materyali ile birlikte yakma tesisine girdiği zaman PCDD/F oluşumunun azaldığı gözlenmiştir. Sülfür varlığında, aktif Cl_2 , HCl'e dönüştürülür. HCl, aromatik maddelerle ve önolusturucularla dioksin oluşturmak için daha az reaksiyona girer. Sülfür, Deacon katalistleri (CuO) ile reaksiyona girerek, onların klor üretme yeteneklerini değiştirir, bir başka deyişle, katalizörlerin toksisitesini azaltır. Sülfür, sülfonat fenolik prekürsörlerinin oluşumunu önler ve ulmann reaksiyonları ile klorinasyonu önler. Ya da dibenzothianthronen ve dibenzothiophenes gibi sülfür analoglarının oluşması aracılığıyla PCDD/F oluşumu önlenir.

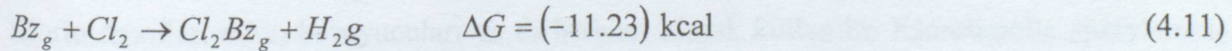
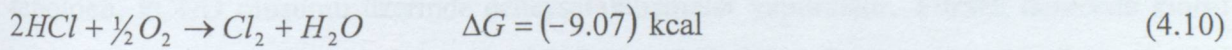
İnhibitörün besleme noktasında ki sıcaklık, inhibitörün PCDD/F azaltma etkisi üzerinde önemlidir. Yapılan bir çalışmada inhibitör madde, baca gazına 670 °C'de eklendiğinde, 410 °C'ye göre PCDD/F'in daha fazla azaldığı gözlenmiştir. Bunun nedeni, düşük sıcaklıkta PCDD/F oluşumunun zaten başladığı ve inhibitörün oluşumu bloke edemediği olarak açıklanmaktadır. İnhibitörler, yanma odasına ya da yanma odasından sonra enjekte edilerek, uçucu kül üzerinde aktif yüzeylerle reaksiyona girerek, metalik bileşiklerle, stabil, inaktif bileşikler oluştururlar. Metallerin ve onların oksitlerinin katalitik aktivitesini azaltır ya da elimine ederler.

Alkali kimyasallar da, PCDD/F oluşumunu önler. Eklenen kireç taşı ve kalsiyum oksitler, HCl dekompozisyonunu önlerler. Amonyakta benzer davranışta bulunur. Hidroksi- functional

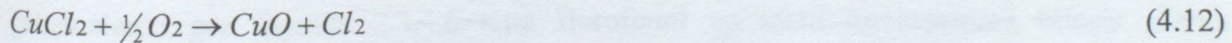
ve amino gruplarını içeren katalizör inhibitörlerin eklenmesi, uçucu külün katalitik aktivitesini inhibe eder. En iyi sonuç organik aminlerle elde edilmiştir (Lippert vd., 1991). Örneğin, etanolamin, 2 aminoethanol, triethanolamin bileşikleri aktif yerleri bloke ederler. Cl'nin in-situ oluşumu (bakır-Deacon reaksiyonlarına göre) sıcaklık azaldıkça artar. Oksijen konsantrasyonu arttıkça artar. Su buharı konsantrasyonu azaldıkça artar. Bu reaksiyonlara göre baca gazında ki aromatik halkalı yapılar ve klor PCDD/F oluşumu için gereklidir. Yinede aromatiklerin klorlanması, sülfür varlığında sınırlanır. Aşağıda ki reaksiyonlarda görüldüğü gibi klor, sülfür tarafından etkili bir şekilde tutulmakta ve klorlu aromatik bileşiklerin oluşması için etkili klor kalmamaktadır. Baca gazında klor/sülfür oranı <0.1 olduğunda, klor tutulma reaksiyonları dominant olduğu için, PCDD/F oluşumu geniş ölçüde önlenir.



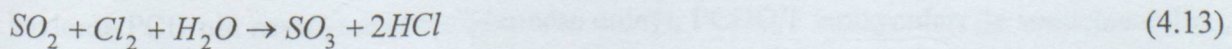
Reaksiyonlar enerji değişimleri ile meydana gelirler. Reaksiyonda ki serbest enerji değişimi ΔG ile ifade edilir. Bir reaksiyon için ΔG negatif ise reaksiyon kendiliğinden gerçekleşir. Reaksiyon için ΔG pozitif ise reaksiyon kendiliğinden gerçekleşemez ancak reaksiyonun tersi gerçekleşebilir. ΔG değeri pozitif olan reaksiyonların yazıldığı yönde gerçekleşebilmesi için dışarıdan enerji vermek gereklidir. HCl'nin aktif klor (Cl₂) dönüşüm reaksiyonunda ΔG negatif olduğu için reaksiyon kendiliğinden gerçekleşir.



Reaksiyonlardan da görüldüğü gibi aktif klor (Cl₂), HCl'e göre aromatiklerle daha etkili olarak reaksiyona girer. (4.11)'de görüldüğü gibi 2.reaksiyon bakır ile katalizlenebilir.



(4.12) eşitliği Deacon Reaksiyonu olarak adlandırılır ve karbonun klorlanmasında rol oynar (Griffin, 1986). Sülfürdioksit varlığında, deacon reaksiyonları ile oluşan Cl₂ yeniden HCl'e dönüşür. Bu reaksiyon karbonun klorlanmasını ve PCDD/F oluşumunu inhibe eder (Stieglitz vd., 1990).



5. YANMA KAYNAKLARINDA PCDD/F OLUŞUMUNU VE MİNİMİZASYONUNU ETKİLEYEN FAKTÖRLER

5.1 Oluşumu Etkileyen Faktörler

5.1.1 Yakılacak Atıkta ki PCDD/F Miktarı

PCDD/F çevreye pestisit, odun koruyucu gibi çeşitli kimyasal ürünlerin kontaminantları olarak girebilir. Bu ürünlerin, gün geçtikçe artan kullanımı, yanma tesislerinde PCDD/F emisyonlarının artmasına neden olur. Örneğin, Pentaklorofenol (PCP) ile ağartılmış odun yakıt olarak kullanılabilir. Pestisitler, su arıtım prosesleri sırasında, çamur formunda toplanırlar ve çamur daha sonra yakma tesislerinde yakılır. Aynı şekilde kontamine olmuş atık akışı, enerji geri kazanımı için yakma tesislerinde yakılabilir. Eğer beslenen atık içinde PCDD/F bulunursa etkisiz yanma koşulları sonunda, PCDD/F atmosfere salınır. Uygun yanma koşulları sağlandığında, PCDD/F parçalanabilir. Organik klorlu bileşikleri ve inorganik kloru (NaCl) içeren organik materyalin yakılması ile PCDD/F oluşur:

5.1.2 Atık İçindeki Prekürsör (Önolusturucu) Bileşikler

Yapılan çalışmalar, prekürsörlerden, PCDD/F oluşumu üzerine odaklanmıştır. Prekürsörler genel olarak 3 sınıfta incelenir. Klorlufenol, klorlubenzen ve poliklorlubifeniller. Klorlu fenolden, PCDD oluşumu üzerinde deneysel çalışmalar yapılmıştır. Yüksek derecede klorlu homologların deklorinasyonu, toksik TCDD izomerlerinin oluşumu ile sonuçlanmaktadır. Klorlu fenoller, odun koruyucuları ya da herbisit olarak kullanılır. Klorofenolle spraylenmiş odun ya da bitki yakma tesislerinde yakılır ya da yakıta eklenir. Bunun yanında klorofenol içeren çamurda yakılabilir. Uçucu kül üzerinde yoğunlaşan pentaklorofenol, dioksin oluşumunda önolusturucu olarak görev yapmaktadır (Karasek ve Dickson, 1987). Son yapılan çalışmalarda gaz fazında 2,3,4,6 tetra klorofenol en etkili önolusturucu bileşik olarak bulunmuştur (Milligan ve Altwicker, 1996a, 1996b). Oluşan dioksinin bir kısmı uçucu kül üzerinde adsorblanır, geri kalan kısmı gaz akımına tekrar desorbe edilir. Klorobenzen solventlerde, boyalarda, eczacılıkta ve lastik üretiminde kullanılır. 1975'e kadar PCB'ler dielektrik sıvısı olarak transformatörlerde ve kapasitörlerde kullanılırdı. PCB'ler bunun yanında boyalarda, hidrolik sıvılarda, plastiklerde de kullanılır. Atık uzaklaştırılmasında ya da boylerde PCB'nin zayıf yanma koşullarından dolayı, PCDD/F emisyonları ile sonuçlanabilir.

5.1.3 Atık İçindeki Klor

Atık içinde ki klor içeriği, PCDD/F'in oluşumunu etkileyen önemli parametrelerden biridir. Yapılan deneysel çalışmalarda, PCDD/F emisyonları üzerinde klorun etkisi gösterilmiştir. Kömür yakıldığında, PCDD/F oluşumu, klor eklendiği zaman görülmüştür. Çam, HCl varlığında yakıldığında zaman PCDD/F oluşumu gözlenmiştir. Bitkilerin yakılması sırasında in organik klor eklendiği zaman uçucu külde PCDD/F bulunmuştur (Liberti vd., 1994). Beslenen atık içinde ki klor miktarı arttıkça, PCDD/F oluşumu da artar.

5.1.4 Yanma Koşulları

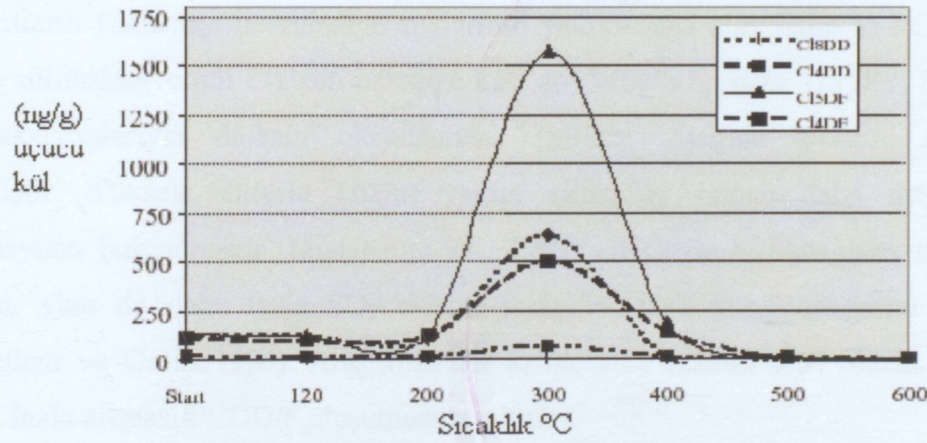
Yanma verimi, yanma sıcaklığı, kalma süresi, oksijen miktarı gibi faktörlerin fonksiyonudur. PCDD/F'i parçalamak ya da PCDD/F oluşumunu önlemek için yanma verimi yüksek olmalıdır. Yanma veriminin yüksek olması için istenen, yüksek sıcaklık, yeterli oksijen, yüksek ısılı yakıt ve uzun bekletme süresidir. Optimize yanma koşulları ile birlikte, end-of-pipe baca gazı arıtma teknolojisi 0.1 ng I-TEQ/Nm³ olan PCDD/F emisyon limitini sağlamak için gereklidir.

5.1.5 Yanma Sıcaklıkları

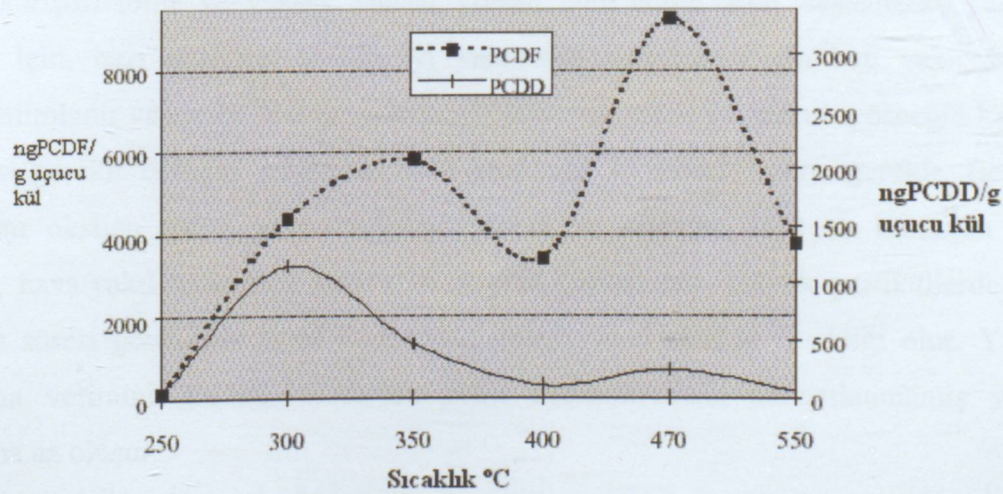
Deneysel çalışmalara göre, 500-800°C sıcaklık aralığında PCDD/F oluşumunun arttığını, 900 °C'den büyük sıcaklıklarda PCDD/F'in parçalandığı bulunmuştur. 700°C'den büyük sıcaklıklarda, PCB'nin %99'u parçalanır ve PCDF oluşmaz. 700°C'de PCB (poliklorlubifenil) stabilken, sıcaklık arttıkça PCB konsantrasyonu azalmış ve PCDF konsantrasyonu artmıştır. Maksimum 750°C civarında daha düşük klorlu PCDF formlanmıştır. Sıcaklığın daha fazla artmasıyla oluşan PCDF'in parçalandığı gözlenmiştir (Rubey vd.,1985). Hava akışı içinde ısıtılmış uçucu külde novo synthesis ile optimum PCDD/F oluşumu 280-320 sıcaklık aralığındadır (Vogg ve Stieglitz,1986). Şekil 5.2'de görüldüğü gibi furan konsantrasyonu 350°C ve 470°C'de maksimumken, PCDD konsantrasyonu bu sıcaklıklarda daha düşüktür (Schwarz vd., 1990). Furan 350°C'de ilk pik değere ulaştıktan sonra 400°C'ye kadar konsantrasyonda azalma olmuş ve 400°C'den sonra 470 °C'de 2. pik nokta oluşmuştur. Furan, dioksinden daha kararlıdır ve belediye katı atık yakma tesislerinde furanın daha fazla oluştuğu gözlenmiştir.

Yanma sıcaklığı, yakıtın ısı değerinin, hava miktarının fonksiyonudur. Belediye atıklarını yakma tesisleri PCDD'nin asıl kaynakları olarak düşünülür. Büyük kütleli yanma üniteleri, düşük yanma sıcaklıkları ile karakterize edilir. Bunun nedeni, atığın yüksek nem içeriği ve

düşük ısı değeri, zayıf yakıt/hava karışımı, atık besleme proseslerinin ve eklenecek yakıtın eksikliğinden dolayıdır. Tehlikeli atık yakma tesislerinde, etkili yanma için, yüksek verimli boyler dizayn edilir ve yüksek ısılı yakıt kullanılır. Yüksek sıcaklık, genellikle yakma fırınından sonra oluşan gazları yakmak için kullanılır. Sıcaklığın PCDD/F oluşumu üzerinde ki etkisini göstermek için pekçok çalışma yapılmıştır ve PCDD bulaşmış portakal herbisidinin 1600°C'de yakılması ile PCDD oluşumu gözlenmemiştir. Gazın yanma odasında, uygun sıcaklıkta kalma süresi, PCDD'nin parçalanması için gereklidir. Sıcaklık ne kadar yüksek olursa, PCDD'nin parçalanması için daha kısa kalma süresi gerekir. Sıcaklık ve kalma süresi arttıkça klorofenolün yanması ile PCDD oluşumu azalmıştır (R.Weber ve T.Sakurai,1999).



Şekil 5.1 Katalitik oluşumun sıcaklığa bağlı değişimi. (Vogg ve Stieglitz, 1986)



Şekil 5.2 Uçucu külde PCDD/F oluşumunun sıcaklığa bağlı değişimi. (Schwarz vd., 1990)

5.1.6 Oksijen Miktarı

Oksijen miktarı, hava/yakıt oranı ve hava-yakıt karışım veriminin fonksiyonudur. Katı yakıtlar ve partiküler ya da büyük damlalar şeklinde olan yüksek viskoziteli sıvı yakıtlar (atık katran) yakıtın bir parçası düşük oksijen ve piroliz koşullarında yakılır. Oksijenin yetersiz miktarı ve zayıf hava/yakıt karışımı ile zayıf yanma koşulları ve ardından PCDD oluşur. Yetersiz hava da, klorofenolün yanmasından PCDD oluşumu artar. MSWI'lerde genellikle fazla hava kullanılarak yanma sağlanır. Yinede geniş kütleli yanma ünitelerinde atık besleme proseslerinin eksikliğinden ve hava dağıtım sistemlerinin yetersizliğinden dolayı, hava- yakıt karışımı yetersiz olur.

5.1.7 Sülfür/Klor Oranı

Fosil yakıtların yakılması ile belediye atıklarının yakılmasına göre daha az PCDD/F oluşur. Kömürde sülfür/klor oranı 5/1'ken belediye katı atıklarında bu oran 1/3'dür. Moleküler Cl, novo reaksiyonlarıyla dioksin oluşumunda etkilidir. Aşağıda Deacon Reaksiyonları gösterilmiştir. Yüksek sülfürlü kükürt yakıta eklendiği zaman daha düşük PCDD/F konsantrasyonu bulunmuştur (Lindabauer vd., 1992) . HCl ile birlikte daha fazla PCDD/F oluşmakta, yine de daha fazla SO₂ eklendiğinde PCDD/F konsantrasyonu azalmaktadır (Raghunathan ve Gullet,1996). Araştırmacılar kritik S/Cl oranını 0.64 olarak belirlemiştir. S'in daha fazla artması PCDD/F oluşumunu azaltmaz.

5.1.8 Yakıt Besleme Prosesi

Yanma için, besleme materyalleri likid, katı ya da gaz olabilir. Likit ve gaz yakıtlar, hava ile kolaylıkla karıştırılabilir ve yüksek yanma verimi elde edilir. Katı beslemede, yanmayı geliştirmek için, bazı prosesler istenir. İyi yanmanın sağlanması için katı yakıt sık sık kurutulur, dilimlenir ve ayrılır. Benzer şekilde yüksek viskoziteli yakıtların (örneğin katran) hazırlanması gerekir örneğin yakmadan önce ısıtılması ve atomizasyonu gerekir. Besleme prosesi, hem oksijen eldesi hem de kalma süresi ile saptanır. İnce ve homojen yakıt partikülleri, hava/yakıt karışımını artırır ve yanma tamamlanır. Büyük partiküllerde daha uzun kalma süresi gerekir ve zayıf karışımdan dolayı yerel oksijen eksikliği olur. Yüksek nem, yanma verimini düşürür. Homojen yakıt beslenmesinde, tamamlanmamış yanma ürünleri daha az oluşur.

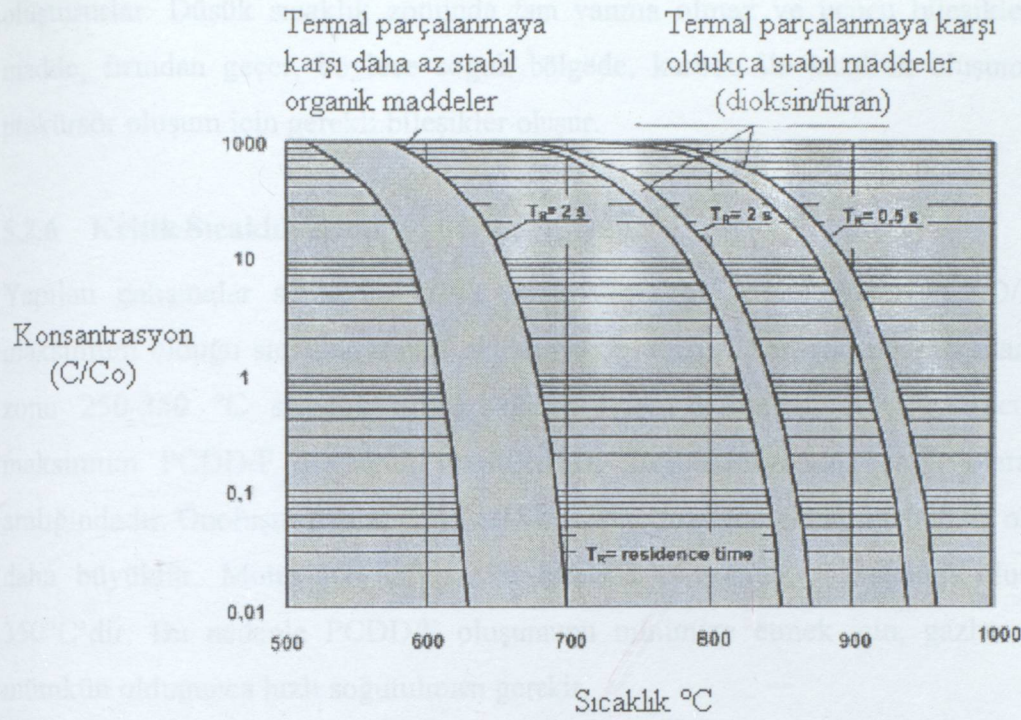
5.2 Minimizasyonu Etkileyen Faktörler

5.2.1 Önolusturucu (Prekürsör) Konsantrasyonu

Yakılacak yakıtta dioksin oluşumu için önolusturucu (precursor) bileşikler olduğunda, yüksek sıcaklıkta ve etkili yanma koşullarında, bu önolusturucu bileşikler dioksin kaynağı olarak düşünülmez. Onlar periyodik olarak HCl ve Cl kaynağı olarak monitörlerde izlenir. Bunun yanında, moleküler karbon ile katalitik oluşum reaksiyonlarıyla da önolusturucu bileşikler oluşur. Bu nedenle yakma tesislerinde soğuk bölgede, ön oluşturunucu bileşikler, PCDD/F oluşumunda etkilidir.

5.2.2 Yanma Sıcaklığı

Dioksin ve furan oluşumunda en önemli kaynak, tam olmayan yanma sonucu oluşan ürünlerdir. Yakılacak materyal içinde olabilecek PCDD/F'in parçalanması için sıcaklığın 850°C'nin üzerinde olması gerekir. Karbonun etkili bir şekilde yanması için sıcaklık 1000°C'nin üzerinde olmalıdır (Gordon McKay, 2001). Dioksinlerin termal parçalanması yanma zonunda gerçekleşir. Dioksin oksidasyonu ile ilgili çalışmalara göre, bu bileşiklerin termal ya da kinetik stabiliteleri yoktur. Genellikle 1200°C'de en az 2 saniye ya da 1600°C'de 1.5 saniye toplam parçalanma için gereklidir (Wark vd., 1998). Sıcaklık arttıkça, parçalanma (dekompozisyon) eksponensiyel olarak artar. Düşük sıcaklıkta, yüksek dioksin oluşumu gözlenir. Yakma tesislerinde yanma odasında, homojen olmayan koşullar, düşük sıcaklık ve oksijenin stokiometrik miktarından daha düşük miktarda olması, PCDD/F oluşumuna neden olur. Bu koşullar çoğunlukla, katı atık yakma tesisinde döner fırında ve kimyasal atık yakma tesislerinde likit atığın zayıf atomize olmasından dolayı oluşur. Zayıf türbülansdan dolayı damlalar ile yanma havası arasında az temas olur. PCDD/F ve önolusturucu bileşikler yanacak olan atık içinde bulunabilirler. Önolusturucular, yanma sırasında oluşup (750°C), yanma odasından sonraki bölümlerde (soğuk bölge), PCDD/F oluşumuna neden olurlar. Bunun yanında, partikülde bulunan karbon kalıntısının oluşumu önlenmelidir. Oluşumu minimize etmek için, yakma tesislerinin optimum şekilde dizayn edilip, işletilmesi gerekir. Karbon, yakma tesislerinde, yetersiz kalma süresinde ve tam olmayan yanma sırasında oluşur. PCDD/F'in katalitik olarak parçalanması sıcaklık ve oksijen konsantrasyonuna bağlıdır. Klor aracılığıyla katalitik PCDD/F oluşumu da sıcaklık ve oksijen konsantrasyonuna bağlıdır. Atık yakma tesisleri doğru bir şekilde dizayn edilip, işletilirse PCDD/F parçalanma verimi yüksek olur. Şekil 5.3'de yakma fırınlarında organik maddelerin yanma verimi ayrıntılı bir şekilde gösterilmiştir.



Şekil 5.3 Organik maddelerin termal parçalanması (Hartenstein, 2003).

5.2.3 Kalma Süresi

Yüksek kalma sıcaklıklarında, yanacak materyalin tamamen yanması için yanma odasında yeterli kalma süresinde olması gerekir. 1200°C'de en az 2 saniye, 1600°C'de 1.5 saniye (Wark vd.,1998) olarak uygulanır.

5.2.4 Oksijen Seviyesi

Tam yanma koşullarının sağlanması için sıcak zonda baca gazında %3-6 oranında O₂ tüketilmesi gerekir. Sıcak zondan sonra, oksijen konsantrasyonu %0'dan % 10'a arttıkça PCDD/F konsantrasyonu artmıştır. Oksijenin artışı, Deacon reaksiyonlarını tetikleyerek moleküler Cl oluşumunu ve ardından klorlu organik bileşiklerin oluşumunu sağlar (Vogg vd., 1987). Pirolitik (oksijen eksikliği) koşullar altında 300°C üzerinde PCDD/F'in deklorlanması oluşur (United Nations Environment Programme, 2003).

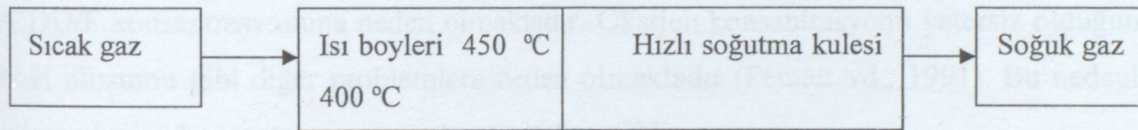
5.2.5 Türbülans

Yanmanın tamamlanması için, yanma odasında türbülansın sağlanması gerekir. Bu nedenle Reynolds sayısının 10000 olması, etkili yanma fırınlarında ise Reynolds sayısı 50000 ve daha büyük olur. Yakma tesislerinde esas parametre etkili türbülanstır. Zayıf karışım ve türbülans olduğunda yanma odasında, soğuk bölgeler (cold-spots) oluşarak, düşük sıcaklık zonu

oluştururlar. Düşük sıcaklık zonunda tam yanma olmaz ve uçucu bileşikler ve partiküler madde, fırından geçer, böylece soğuk bölgede, karbon ile katalitik oluşum (de novo) ve prekürsör oluşum için gerekli bileşikler oluşur.

5.2.6 Kritik Sıcaklık Zonu

Yapılan çalışmalar sonunda, kritik sıcaklık aralığı ya da zonu, PCDD/F oluşumunun maksimum olduğu sıcaklık aralığı olarak belirlenmiştir. Son zamanlara kadar kritik sıcaklık zonu 250-350 °C sıcaklık aralığı olarak kabul edilmiştir. Önolusturucu bileşiklerden maksimum PCDD/F oluşumu, önolusturucu konsantrasyonuna bağlı olarak, 350-400°C aralığındadır. Önolusturucular ile PCDD/F oluşum hızı, moleküler karbon ile oluşum hızından daha büyüktür. Moleküler karbon ile katalitik oluşumda, maksimum oluşum hızı 300-350°C'dir. Bu nedenle PCDD/F oluşumunu minimize etmek için, gazların bu sıcaklıkta mümkün olduğunca hızlı soğutulması gerekir.



Şekil 5.4 Tavsye edilen proses profili (Hartenstein,2003)

Hızlı soğutma için çeşitli teknikler elde edilebilir. Su enjeksiyonu ile direkt soğutma, kirecin sulu çözeltisinin kullanıldığı semi-dry ıslak arıtıcı sistemleri ile soğutma olur. Hızlı soğutma, düşük dereceli akımda suyun buharlaştırılması ile elde edilir. Bu soğutma prosesinin dezavantajı, değerlendirilebilecek ısıнын kaybedilmesi ve enerji veriminin düşüklüğüdür. Düşük dereceli buhar akımı, yoğunlaştırıldığında, ısı geri kazanılabilir fakat yoğunlaşma sıcaklığı gazın giriş sıcaklığından düşük olduğu için ısı kaybı olur. Yarı-kuru sistemlerin 2 önemli avantajı vardır. 1.Gazın hızlı bir şekilde soğutulması. 2. Kireç çözeltisinin kullanılması ile absorblanan HCl'nin CaCl'e dönüştürülerek uzaklaştırılması ve PCDD/F oluşum potansiyelinin minimize edilmesidir.

5.2.7 Önolusturucu bileşikler ile oluşum

Önceki yıllarda önolusturucular ile oluşum teorisi, PCDD/F oluşumunda esas kaynak olarak düşünülürdü. Son yıllarda modern yakma tesislerinde, beslenen atık içinde bulunan önolusturucuların (precursor) parçalandığı ve yakma tesisinde moleküler karbon ile katalitik oluşumun önemli olduğu tespit edilmiştir. Yine de pekçok çalışmada yanma proseslerinden

sonra önolüştürucuların (klorofenol, klorobenzen, poliklorlubifenil vb.) kendi kendilerine oluştuğu tespit edilmiştir. Sonuç olarak HCl, tam yanmamış halkalı yapılar, kritik sıcaklık zonunda, PCDD/F oluşumuna öncülük eder.

5.2.8 Yanma öncesi atığın hazırlanması

Atıkları yakma öncesi hazırlamak önemlidir. Atığın homojen yapı, boyut ve kompozisyonu için, düzenli küçük parçalara bölümlenir. Topaklı atık, düzensiz yanmaya neden olur ve tam olarak yanmamış bileşikler baca gazında olur.

5.2.9 Sonuç olarak yakma tesisinde dioksin/furan oluşumunu etkileyen parametreler

Baca gazında CO konsantrasyonu, yanma koşulları için göstergedir. CO aynı zamanda dioksin/furan konsantrasyonu ile ilişkilidir. CO kontrolünde en önemli parametreler oksijen konsantrasyonu ve fırın sıcaklığıdır. Aşırı oksijen ve düşük fırın sıcaklığı, yüksek CO ve PCDD/F konsantrasyonuna neden olmaktadır. Oksijen konsantrasyonu yetersiz olduğunda da PAH oluşumu gibi diğer problemlere neden olmaktadır (Penner vd., 1991). Bu nedenlerden dolayı oksijen konsantrasyonunun kontrolü önemlidir.

Soğuk bölgede gazın kalma süresi de, dioksin/furan oluşumunu etkileyen önemli parametredir. Baca gazı, fırından sonra atık ısı kazanı (boyler) ve baca gazı kontrol ekipmanlarına geçer. Bu bölgelerde gazın sıcaklığı, fırındaki sıcaklığa göre oldukça düşüktür. Genellikle, dioksin/furanın oluşum aralığı olarak kabul edilen 250-400 °C sıcaklık aralığında, baca gazı ne kadar uzun süre kalırsa, oluşan dioksin/furan konsantrasyonu o kadar fazla olur.

Baca gazında bulunan HCl, SO₂ ve NO_x konsantrasyonu ve nem, dioksin/furan oluşumu ile doğrudan ilişkili değildir. Yakılan atık içinde PVC konsantrasyonu, HCl oluşumuna neden olur. HCl, tam olmayan yanma ürünleri ile reaksiyona girerek, dioksin/furan oluşumuna öncülük eden önolüştürucuların oluşumuna neden olur. Yinede dioksin/furan oluşumu için kesinlikle gerekli değildir (Boschi vd., 1992). Asıl önemli olan, uçucu külün elemental kompozisyonudur. Uçucu külde metalklorür olarak bulunan bileşikler oluşumu etkiler. Bakır, sodyum, potasyum ve çinko ile dioksin/furan oluşumu arasında pozitif korelasyon olduğu bulunmuş ve bakırın en etkili metal katalizör olduğu tespit edilmiştir.

6. ADSORPSİYON PROSESİ VE KULLANILAN ADSORBANT MADDELER

Dünya genelinde PCDD/F emisyon seviyeleri için daha güçlü standartlar getirilmiştir. ABD, Japonya, Kore, Avrupa'da yakma tesislerinin işletilmesi değerlendirilmiş ve bacagazı ıslak artıcı sistemlerinin verimi değerlendirilmiş, tesis çıkışında ölçümler yapılmıştır. Bu nedenle de uygun proseslerin gelişimi hızlandırılmıştır. PCDD/F azaltma teknolojileri çoğunlukla PCDD/F'in aktif karbon üzerine fiziksel adsorpsiyonu ya da PCDD/F'in katalitik parçalanması şeklindedir. Karbonlu maddelerle kombine edilmiş adsorpsiyon proseslerinin kullanımı, emisyon limitlerini sağlamak için en güvenilir yol olarak kabul edilmiştir. Adsorpsiyon yöntemlerinden 1. Sürüklenen faz adsorpsiyonu (entrained-flow) olarak adlandırılır. Toz halindeki aktif karbon ya da aktif karbon linyit, aktif karbon kireç karışımı baca gazına enjekte edilir. 2. yöntem sabit yatak (fixed-bed) reaktördür. Granüler aktif karbon ve inorganik maddelerin karışımı sabit yataklı reaktörde kullanılır. Belirli basınç kaybına ulaştıktan sonra yatak tamamen yenilenir. Bu proseslerle PCDD/F'in yanında diğer ekotoksik bileşikler (PAH, PCB ve polibromlu hidrokarbonlar) de giderilir. 3. hareketli yatak (Moving-bed) reaktör'de taze adsorbant reaktörün üst kısmından beslenir ve doyumluk kapasitesine ulaştıktan sonra belli aralıklarla aşağı kısımdan uzaklaştırılır.

6.1 Adsorpsiyon Prosesi

VOC's'leri geri kazanmak için ya da toksik kimyasalların, furan/dioksinlerin yüksek giderme verimi istendiği zaman adsorpsiyonda kullanılan katıların (çoğunlukla aktif karbon ve kok) atık gaz akımından gaz bileşiklerini uzaklaştırdığı bilinir. Basınç kaybını minimize etmek için sabit yataklarda yaklaşık olarak 1-4 mm boyutunda granüler ya da taneli malzeme kullanılır. Enjeksiyon yönteminde, adsorbent 0.2-0.4 mm'den daha küçüktür ve önceki filtrasyon adımlarında, adsorbent atık gaz akımı içine enjekte edilir. Enjeksiyondan itibaren filtre ve filtre keki boyunca yeterli uzunlukta temas süresi sağlanmalıdır.

6.2 Aktif Karbon

Yaygın olarak kullanılan endüstriyel adsorbanlar arasında çevre kirliliğini kontrol amacıyla, şu anda kullanılan adsorbanların en önemlisi, yüksek gözenekliliğe sahip aktif karbonlardır. Ticari olarak aktif karbonlar, odun, turba, linyit, kömür, mangal kömürü, kemik, hindistan cevizi kabuğu, pirinç kabuğu, fındık kabuğu ve yağ ürünlerinden elde edilen karbonların çeşitli işlemlerden geçirilerek aktive edilmesiyle elde edilirler.

6.3 Aktif Karbonun Genel Özellikleri

Aktif karbon, büyük kristal formu ve oldukça geniş iç gözenek yapısı ile karbonlu adsorbanlar ailesini tanımlamada kullanılan genel bir terimdir. Aktif karbonlar, insan sağlığına zararsız, kullanışlı ürünler olup, oldukça yüksek bir gözenekliliğe ve iç yüzey alanına sahiptirler. Aktif karbonlar, çözeltideki molekül ve iyonları gözenekleri vasıtasıyla iç yüzeylerine doğru çekebilirler ve bu yüzden adsorbant olarak adlandırılırlar.

6.4 Yüzey Alanı

Aktif karbonun iç yüzeyi (aktifleştirilmiş yüzey) çoğunlukla BET yüzeyi olarak (m^2/g) ifade edilir. Yüzey alanı azot (N_2) gazı kullanılarak ölçülür. Kirlilik oluşturan maddeler, aktif karbonun yüzeyinde tutulacağından, yüzey alanının büyüklüğü kirliliklerin giderilmesinde oldukça etkili bir faktördür. Prensip olarak, yüzey alanı ne kadar büyükse, adsorpsiyon merkezlerinin sayısının da o kadar büyük olduğu düşünülür. Literatürde bulunan aktif karbonun yüzey alanı ve gözenek sistemi ile ilgili sayısal değerler aşağıda verilmiştir.

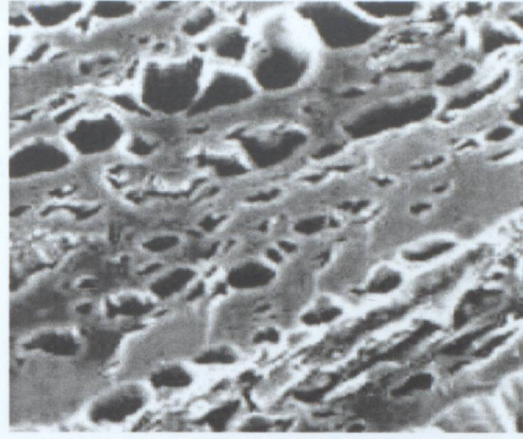
Çizelge 6.1 Aktif karbon ile ilgili sayısal veriler

Yüzey alanı:	400-1600 m^2/g (BET N_2)
Gözenek hacmi:	>30 $m^3/100g$
Gözenek genişliği:	0,3 nm-1000 nm

Karbon taneciğinin yüzeyi gaz, sıvı ve katı maddeleri çeker ve yüzeyde ince bir film tabakası oluşturur, yani adsorbe eder. Aktif karbonun adsorban olarak tercih edilmesinin başlıca iki nedeni vardır. Bunlar;

- Belirli maddeleri çekebilmesi için çekici bir yüzeye,
- Fazla miktarda maddeyi tutabilmesi için geniş bir yüzeye sahip olmasıdır.

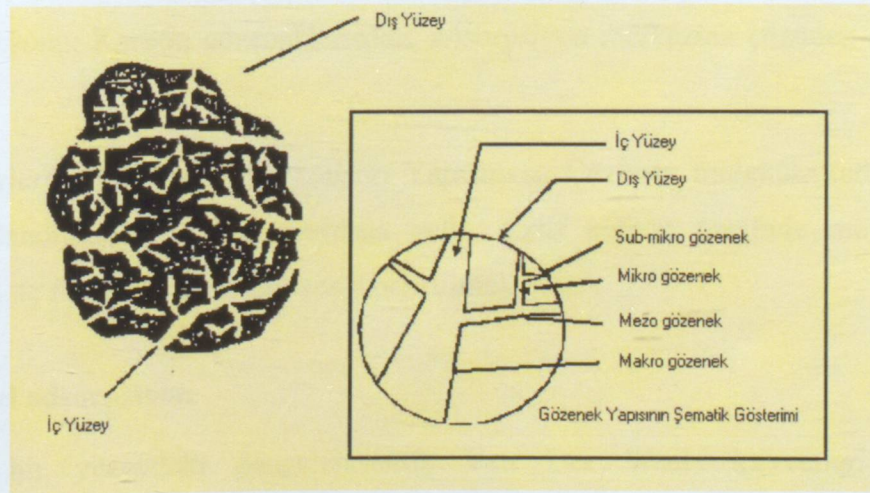
Kirliliğin giderilmesinde etkili olan diğer bir parametre de gözenek büyüklüğüdür. Gözenek büyüklüğünün belirlenmesi, karbonun özelliklerinin anlaşılmasında oldukça kullanışlı bir yöntemdir. Gözenekler silindirik veya konik şeklinde olabilir. Aktif karbonun gözenek yapısını gösteren ve Taramalı Elektron Mikroskobu ile çekilen fotoğraf aşağıda verilmiştir.



Şekil 6.1 Aktif karbonun gözenek yapısının elektron mikroskobu görüntüsü.

Adsorpsiyon için gözenek yapısı, toplam iç yüzeyden daha önemli bir parametredir. Gözeneklerin büyüklükleri, uzaklaştırılacak olan kirliliklerin tanecik çaplarına uygun olmalıdır. Çünkü karbon ve adsorplanan moleküller arasındaki çekim kuvveti, molekül büyüklüğü gözeneklere yakın olan moleküller arasında daha büyüktür. The International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) adsorbanlar için gözenek büyüklüğünü yarıçaplarına göre dörde ayırmıştır;

- Makro gözenekler($r > 25$ nm)
- Mezo gözenekler ($1 < r < 25$ nm)
- Mikro gözenekler($0,4 < r < 1$ nm)
- Submikro gözenekler($r < 0,4$ nm) olarak sınıflandırılabilirler.



Şekil 6.2 Aktif karbon gözenek sistemi

Adsorpsiyon ve desorpsiyon için önemli olan aktif karbon gözenek sistemi, Şekil 6.2'de şematik olarak gösterilmiştir. Mikro gözenekler iç yüzeyin önemli bir kısmını teşkil ederler (~%95). Makro gözenekler ise adsorpsiyon için nispeten önemli olmamakla birlikte, ancak mikro gözeneklere doğru difüzyonun hızlı olması için iletici olarak gereklidirler. Makro gözenekler molekülün aktif karbon içerisine girmesini, mezo gözenekler daha iç bölgelere doğru taşınmasını sağlarken, mikro gözenekler ise adsorpsiyon olayı için kullanılırlar.

6.5 Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, bir yüzey veya ara kesit üzerinde bir maddenin birikmesi ve derişiminin artması olarak tanımlanmaktadır. Tanımda kullanılan ara yüzey bir sıvı ile bir gaz, katı veya bir başka sıvı arasındaki temas yüzeyi olabilir. Başka bir tanımlama ile adsorpsiyon, yüzeye saldırma kuvvetlerinden dolayı moleküllerin yüzeye yapışması olayıdır. Çözünmüş bir bileşiğin aktif karbon tarafından adsorpsiyonu üç adımda gerçekleştiği belirtilmektedir;

- Adsorbanın dış yüzeyine adsorplanan maddenin taşınması.
- Dış yüzeyde oluşan adsorpsiyonun küçük bir miktarı hariç, karbonun gözeneklerine adsorplanan maddenin difüzyonu.
- Adsorbanın iç yüzeylerinde çözeltinin adsorpsiyonu.

Yine başka bir kaynakta adsorbsiyonun üç temel adımda oluştuğu belirtilmektedir. Bu adımlar;

Film difüzyonu: Adsorplanacak olan çözünen moleküller karbon partiküllerinin içine girerek yüzey filmi oluştururlar.

Gözenek difüzyonu: Karbon gözeneklerinden, adsorpsiyon merkezine çözünen moleküllerin göçünü içerir.

Karbon Yüzeylerine Çözünen Moleküllerin Yapışması: Çözünen molekül, karbon gözenek yüzeyine bağlandığında tutunma meydana gelir. Aktif karbon üzerinde meydana gelen adsorpsiyonun üç farklı süreçte olabileceği belirtilmektedir.

6.5.1 Fiziksel adsorpsiyon

Adsorpsiyon bir yüzeydeki dengelenmemiş Van Der Waals kuvvetleri yardımıyla gerçekleşiyorsa, buna fiziksel adsorpsiyon denir. Bu tip adsorpsiyon termodinamik anlamda tersinirdir. Düşük adsorpsiyon ısısı ile karakterize edilir ve adsorpsiyonun derecesi sıcaklık yükseldikçe azalır.

6.5.2 Kimyasal adsorpsiyon

Yüzey moleküllerinin değerlik kuvvetleri nedeniyle yüzey üzerinde adsorplanan maddenin monomoleküler tabakası ile bir kimyasal bağın oluşmasından kaynaklanır. Adsorpsiyon yüksek sıcaklık gerektirir ve termodinamik anlamda tersinir değildir. Sıcaklık çok yükselirse fiziksel adsorpsiyon olayı kimyasal adsorpsiyona dönüşebilir.

6.5.3 Elektrostatik adsorpsiyon

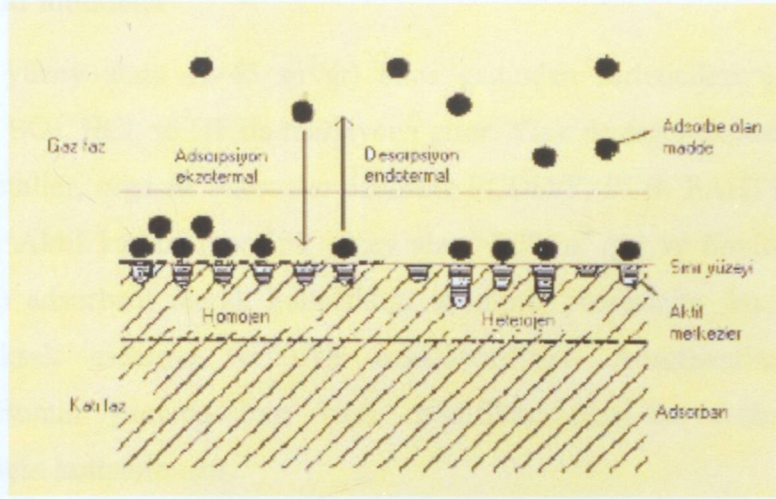
Aktif karbon üzerine çözeltilerin adsorplanmasından sorumlu elektriksel çekim kuvvetlerinin etkisi olarak tanımlanır. Ayrıca negatif yüklü karbon partikülleri ile pozitif yüklü adsorplanan moleküller veya iyonlar arasındaki elektriksel çekim difüzyon sırasında ortaya çıkan engelleri azaltır ve bu yüzden de adsorpsiyonun verimliliğini artırır.

6.5.4 Adsorbanın geri kazanılması

Adsorban yüzeyine moleküller adsorplandıkça yeni moleküllerin adsorpsiyonu için daha az yer kalır ve sonuçta adsorban etkin adsorpsiyon özelliğini kaybeder. Adsorbana etkin adsorpsiyon özelliğini yeniden kazandırma işlemine “geri kazanım” denir. Aktif karbonun fiziksel kuvveti geri kazanım süreci boyunca dayanabilecek büyüklükte olmalıdır. Ancak zamanla ısısal yayılma, büzülme ve nihayet yapının parçalanması nedeniyle az bir miktar aktif karbon kaybolur veya oksitlenir.

6.5.5 Katı faz üzerinde adsorpsiyon desorpsiyon işlemleri

Adsorpsiyon, yapılan diğer tanımların yanı sıra, bir katı adsorbanın bağlı yüzeyinde adsorplanmak suretiyle çözünen maddelerin zenginleştirilmesidir. Aktif merkez olarak adlandırılan adsorbanın yüzeyi üzerinde yer alan atomlar arasındaki bağ kuvvetleri tamamen doyurulmamıştır. Bu aktif merkezlerde yabancı moleküllerin adsorpsiyonu yer alır. Adsorban üzerinde adsorplanmış bir madde, kendisine oranla daha şiddetle adsorplanan bir madde tarafından yer değiştirir. Yer değiştiren madde karbon tarafından desorplanır veya serbest bırakılır. Bu olay daha çok tercih edilen türlerin adsorpsiyonu boyunca devam eder. Kimyasal adsorpsiyon, adsorplanan maddenin fonksiyonel gruplarından dolayı oluşur ve adsorban kararlı bir bağ oluşturmak için etkileşir. Desorpsiyon olayı, kimyasal olarak adsorplanan maddelerden daha çok fiziksel olarak adsorplanan maddeler için daha uygundur. Katı faz üzerindeki adsorpsiyon ve desorpsiyon işlemleri Şekil 6.3’ de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 6.3 Katı faz üzerinde adsorpsiyon ve desorpsiyon olayı.

6.5.6 Adsorbsiyon karakteristikleri

Adsorbentin kapasitesi ve adsorpsiyon izotermi (Langmuir ya da Freundlich) yaygın kirleticiler için bilinir. Adsorpsiyon da ekzotermik prosestir. Adsorbe edilen gaz miktarı verilen denge basıncında, artan sıcaklıkla azalır. Dioksin ve furanlar, aktif karbon ve linyit üzerinde adsorblanır. Yine de Langmuir ya da Freundlich denemeleri dioksin ve furanlar için elde edilememiştir.

- Adsorbentin adsorbsiyon aktivitesi.
- Adsorbent tipine.
- Adsorbent boyutuna, porozitesine.
- Sıcaklık.
- Kirleticinin kısmi basıncına bağlıdır.

Aktif karbonun, mikropor ve mezopor+makropor yüzey alanında adsorpsiyon verimini etkilemektedir. Mikroporların yüzey alanı, dioksin/furanın adsorpsiyonu için etkili değildir. Adsorpsiyon kapasitesi, mezopor+makropor yüzey alanı ile ilgilidir. Bunun nedeni dioksin/furan bileşiklerinin boyutunun yaklaşık olarak $14 \text{ Å} \times 7.4 \text{ Å} \times 3.5 \text{ Å}$ (Nagano vd., 2000) olmasıdır. Dioksin/furan bileşiğinin bu boyutu, mikroporlara göre çok büyüktür. Aktif karbonun mikropor çapı $< 20 \text{ Å}$, mezopor+makropor çapı yaklaşık olarak $20-200 \text{ Å}$ 'dur (Lu ve Sorial, 2004). Bundan dolayı, aktif karbondaki mezopor+makropor yüzey alanı, dioksin/fura'nın adsorplanma kapasitesini etkileyen kritik faktördür.

6.5.7 Adsorbant maddeler

Kireç (spesifik yüzey alanı 15-45 m²/gr) baca gazından kirleticileri uzaklaştırmak için kullanılır. Kireç, SO₂, HCl, ve HF ile reaksiyona girer. Yine de diğer ekotoksik bileşikler için örneğin (ağır metaller, organik bileşenler özellikle PCDD/F, PCB, PAH) için sınır değerler sağlanamamıştır. Aktif karbon (spesifik yüzey alanı >700 m²/gr) ve linyitin (spesifik yüzey alanı 300 m²/gr) adsorbant olarak kullanıldığı adsorptif proseslerle, bu kirleticiler uygun maliyet ve yüksek giderme verimiyle uzaklaştırılırlar. Adsorbantlar, harmanlanarak kullanılmıştır. Bunun yanında bazı basit modifikasyonlar bu ekotoksik maddelerin uzaklaştırılması için kullanılmıştır.

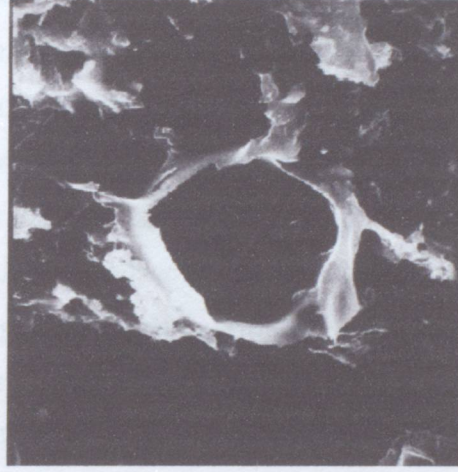
Çizelge 6.2 Karbon esaslı maddelerin özellikleri (Eser-Schmittmann vd., 1996; Perry ve Green, 1985)

<i>Materyal</i>	<i>İç porozite (%)</i>	<i>Kuru hacim ağırlığı (kg/m³)</i>	<i>Ortalama por çapı (nm)</i>	<i>Yüzeyalanı (m²/g)</i>
<i>Taneli(1-4mm)</i>				
<i>Kabuk esaslı</i>	≈60	450-550	2	600-1200
<i>Petrol esaslı</i>	≈80	450-550	2	500-1000
<i>Turba esaslı</i>	≈55	300-500	1-4	150-500
<i>Linyit esaslı</i>	≈80	400-700	3	150-400
<i>Toz halde</i>				
<i>Aktif karbon</i>	≈75	450-550	<1	500-900
<i>Linyit</i>	≈60	350-500	<10	150-300

Çizelge 6.3 Aktif Linyitin fiziksel özellikleri (Wirling, 2001)

<i>Fiziksel parametre</i>	<i>HOK zerre</i>	<i>HOK orta</i>	<i>HOK toz</i>	<i>HOK süper</i>
<i>Tane çapı (mm)</i>	1.25-5	0-1.5	<0.4	<0.2
<i>Yüzeyalanı (m²/g)</i>	300	300	300	300

Aktif linyit döner fırında üretilir. HOK (Hearth Oven Kok) olarak adlandırılır. Üretimde kullanılan proseslerden dolayı bu şekilde adlandırılır. Geniş yüzey alanına sahip olması nedeniyle adsorpsiyonda tercih edilir. 4 farklı tane boyutunda üretilir. Kok girişinde, geniş makroporlara sahip olması nedeniyle verimi yüksektir.



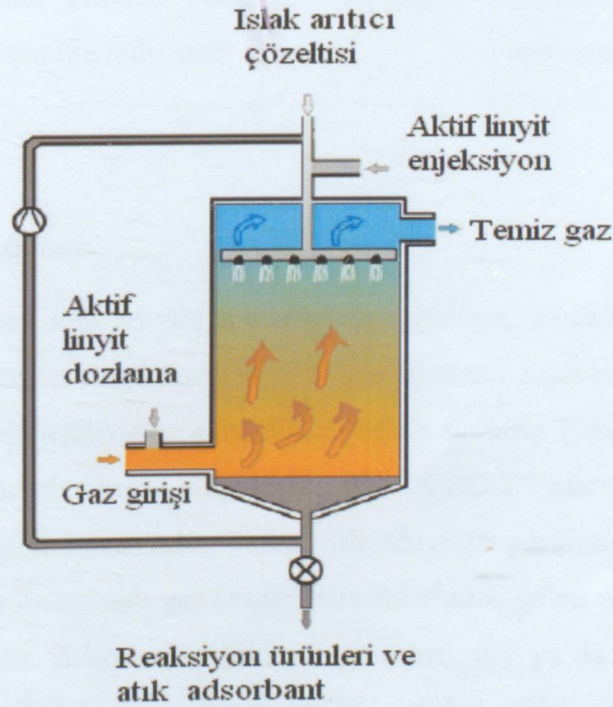
Şekil 6.4 Aktif Linyitin elektron mikroskobu görüntüsü.

Çizelge 6.4 Aktif Linyit kullanıldığında, kirleticilerin giderilme mekanizmaları

<i>Kirletici madde</i>	<i>Giderilme mekanizması</i>
SO_2	Kemisorpsiyon ve H_2SO_4 oluşumu
HCl	Adsorpsiyon ve klorür oluşumu
HF	HCl gibi
HBr	HCl gibi
H_2S	Katalitik oksidasyon ve sülfür oluşumu
Ağır metal (Hg , Cd , As , Pb)	Adsorpsiyon, kemisorpsiyon, filtrasyon
Organik bileşikler	Adsorpsiyon
Partikül	Filtrasyon

Kirleticiler gaz akımından farklı mekanizmalara göre ayrılırlar. SO_2 aktif linyit üzerinde oksitlenir ve SO_3 'e dönüşür. SO_3 su ile reaksiyona girer ve H_2SO_4 oluşur. Bunun yanında SO_2 serbest asit olarak bulunduğu aktif linyit porlarında gaz akımından ayrılır. Ağır metaller farklı mekanizmalara göre tutulurlar. Fiziksel adsorpsiyon, kemisorpsiyon ve absorpsiyon etkilidir. Elemental civa linyit yüzeyinde oluşan H_2SO_4 ile reaksiyona girerek Hg_2SO_4 ve HgSO_4 'e dönüşür. HgCl_2 asit ile reaksiyona girmeden asit içinde çözünür.

PCDD/F daha büyük moleküllü bileşikler olduğu için, geniş por çapına sahip adsorbentler ile adsorplanırlar. Bu bileşikler için, genellikle makroporlara sahip aktif linyit tercih edilir. Bu maddeler fiziksel adsorpsiyonla kok yüzeyinde tutulurlar. Dioksin/furanların konsantrasyonları, diğer adsorplanabilir maddelerle karşılaştırıldığında oldukça küçüktür. Aktif linyitin adsorplama kapasitesi tam olarak kullanılamayabilir. Yapılan araştırmalar bazı yakma tesislerinde, kapasitenin sadece milyonda birinin kullanıldığını göstermiştir. Bu nedenle dioksin/furanların gaz akımından ayrılması, adsorpsiyon kapasitesinden bağımsızdır. Bu adsorpsiyon kinetikleri, adsorplanacak maddenin porunun adsorbant poruna oranı, adsorbantın tane büyüklüğü (çapı) ve gaz debisine bağlıdır. Bunun yanında diğer aromatikler toluen, ksilen, benzen kanserojendirler ve aktif linyitin kullanıldığı adsorptif prosesler (sabit yataklı reaktör, hareketli yatak reaktör ve enjeksiyon yöntemi) ile gaz akımından ayrılırlar.



Şekil 6.5 Dioksin/furan kontrolü için ters akışlı ıslak arıtıcıya aktif linyit dozlanması.

7. DİOKSİN/FURAN UZAKLAŞTIRMA TEKNOLOJİLERİ

Çizelge 7.1 Dioksin/furan uzaklaştırma teknolojileri (Hartenstein, 2003)

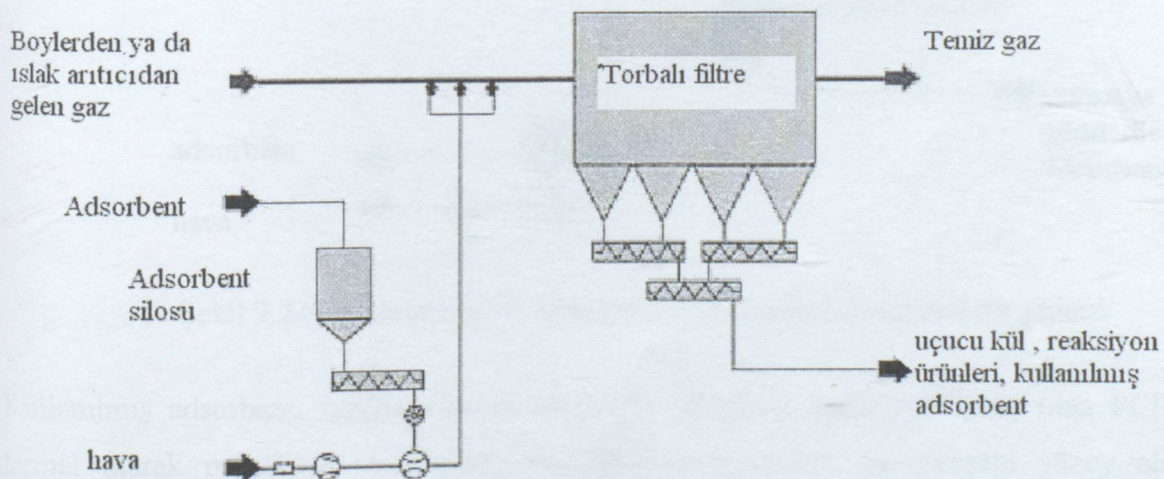
Proses	Adsorbant	Konvansiyonel İşletme sıcaklığı °C	Ekipman
Adsorbant enjeksiyonu	Aktif karbon, kok, spesifik mineraller	135-200	Adsorbant sağlayıcı, enjeksiyon sistemi, torbalı filtre yada elektrostatik filtre
Entrained-flow reaktör	Aktif karbon, kok, spesifik mineraller ve bu maddelerin $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ve inert maddelerle karışımı.	110-150	Adsorbant sağlayıcı, resirkülasyon sistemleri, torbalı filtre, adsorbent uzaklaştırma sistemleri
Aktif karbon reaktörü	Aktif karbon, kok	110-150	Adsorbant sağlayıcı, fixed-bed reaktör adsorbent uzaklaştırma sistemleri
Katalitik prosesler	Kullanılmaz (sadece NO_x giderimi için üre kullanılır)	130-350	Katalizörlü reaktör ve amonyak sağlayıcı

7.1 Adsorbant Enjeksiyonu

PCDD/F'in uzaklaştırılması için en düşük maliyetli uygulama, karbon esaslı adsorbentin, partiküler madde uzaklaştırma ekipmanından önce gaz akımına enjekte edilmesidir. En çok kullanılan partiküler madde uzaklaştırma ekipmanı torbalı filtredir. Enjekte edilen adsorbent enjeksiyon noktasından torbalı filtreye ulaşıncaya kadar PCDD/F'i adsorplar. Torbalı filtrede filtre kekinde de adsorpsiyon devam eder. Torbalı filtrede diğer partiküler madde, uçucu kül, kuru (dry), yarı kuru (semi-dry) asit gaz kontrol sistemlerinden gelen reaksiyon ürünleri de, baca gazından uzaklaştırılır. Adsorbent enjeksiyon yöntemi, dry ya da semi-dry sistemlerle birlikte kullanılmalıdır. PCDD/F uzaklaştırma verimi, enjekte edilen adsorbentin kalitesine, adsorbent-baca gazı karışım sisteminin etkisine, partikül filtresinin tipine ve işletimine bağlıdır. Diğer kritik parametre, enjekte edilen adsorbentin kütle akış hızıdır. Bu teknolojinin,

en etkili şekilde kullanılması için torbalı filtre kullanılmalıdır. Bunun nedeni torbalı filtrede, filtre keki içinde ve gaz akışında baca gazı ile adsorbentin temas süresinin uzamasıdır. Kritik olarak sınırlayıcı koşul, özellikle boyler çıkış sıcaklığıdır. Özellikle 200°C sıcaklık bu teknoloji için maksimum sıcaklık olarak düşünülür. Aktif karbonun adsorplama kapasitesi ve aktif karbonun kullanımıyla ilgili güvenlik problemlerinden dolayı bu sıcaklık uygundur. Yaygın olarak kullanılan adsorbantlar, pudra halinde linyit koku ya da aktif karbondur. Spesifik minerallerin kullanımı, örneğin alüminyum oksitler, yüksek spesifik alan sağlar.

Bu prosesin en son kullanılan uygulaması karbonlu adsorbantların bacagazı temizleme sisteminde kullanılmasıdır. Bu proses de kireç/karbon karışımı 180-240°C'de baca gazına enjekte edilir ve fabrik filtre üzerinde toplanır. Yüksek sıcaklığa rağmen (240°C), 200-250 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ olan civa emisyonları, 30 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ 'den daha düşük seviyelere azaltılabilir. Dioksin konsantrasyonu da 0.1 ng/m^3 'ün altındadır (Jochen Fell 21st International Symposium on Halogenated Environmental Organic Pollutants and POP's Korea, 2001). Yapılan denemeler sonucunda karbon/kireç karışımının adsorbant olarak kullanıldığı entrained-flow prosesinin PCDD/F ve civa bileşiklerinin uzaklaştırılmasında etkili olduğu bulunmuştur. Yapılan bir denemede 135-140°C'de, aktif karbon/kireç karışımı baca gazına enjekte edilir ve daha sonra fabrik filtre de toplanır. PCB ölçümü sonunda temiz gaz da PCB bileşikleri saptanmamıştır (Jochen Fell 21st International Symposium on Halogenated Environmental Organic Pollutants and POP's Korea, 2001).

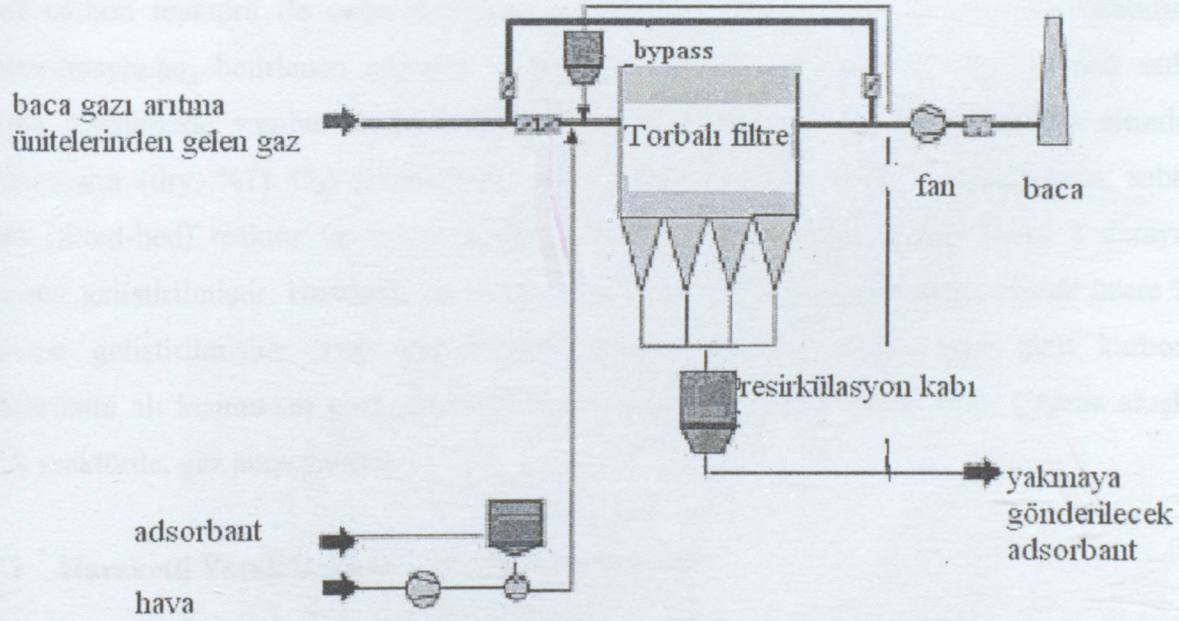


Şekil 7.1 Adsorbant enjeksiyon yöntemi

7.2 Sürüklenen Faz Adsorpsiyon Reaktörü (Entrained –Flow Reaktör)

Konvansiyonel baca gazı temizleme ünitelerinin son kısmında uygulanır. Baca gazında kalmış olan hava kirleticileri SO_x , HCl, HF, Hg ve diğer ağır metaller ve PCDD/F giderilir. Bulunan değerler, yasal emisyon limitlerinin altındadır. Bu teknolojiye de adsorpsiyon enjeksiyon yönteminde kullanılan adsorbantlar kullanılır. Adsorbant, kireç ya da diğer inert maddelerle, kireç taşı, quick lime ya da sodyumbikarbonat ile karıştırılır. Sürüklenen akışlı reaktör, baca gazı kontrol sistemlerinde, en son uygulanan procestir. Baca gazında kalmış olan kirleticileri uzaklaştırmak için kullanılır. Bu procesten önce kullanılan prosesler, kuru (dry-scrubber), yarı kuru (semi-dry scrubber) ya da ıslak arıtıcı (wet scrubber) sistemleri olabilir. Sistem 3 esas bileşenden oluşur.

- Enjeksiyon sistemi.
- Enjekte edilen adsorbentin gaz akımından ayrıldığı torbalı filtre.
- Adsorbentin resirküle edildiği sistemler ve kullanılan adsorbentlerin depolandığı sistemler.



Şekil 7.2 Sürüklenen fazda adsorpsiyon (entrained-flow) reaktör şeması

Kullanılmış adsorbant, yanma odasına gönderilir. Böylece adsorbe edilmiş olan PCDD/F termal olarak parçalanır. Adsorbant resirkülasyon sistemleri, adsorbantın yüzey alanını artırır. Böylece maksimum adsorplama kapasitesi elde edilir. Aynı zamanda adsorbant kullanımı minimize edilir. Resirkülasyon ile sürüklenen akışlı reaktörde adsorbantın yüksek konsantrasyonda olması sağlanırken, taze adsorbant kullanımı da minimize edilmiş olur. Reaktörde, adsorbantın, baca gazı borularında istenen dağılımının gerçekleşmesi için ve filtre

torbalarının temizlenme aralığının azaltılması için, partiküler maddenin minimum konsantrasyonda olması istenir. Adsorbantın üzerinde toplanan Hg'nin tutulması için Na_2S_4 enjeksiyonu gereklidir. Na_2S_4 çoğunlukla HgCl_2 olarak bulunan civa ile reaksiyona girer ve HgS olarak formlanır. HgS diğer CaCl_2 ve CaF tuzları ile birlikte torbalı filtrede tutulur. Bu teknoloji sadece yakma tesislerinde değil, çelik ve metal endüstrisinde, çimento fırınlarında, cam endüstrisinde ve pekçok endüstri ve termal proseslerde kullanılmaktadır.

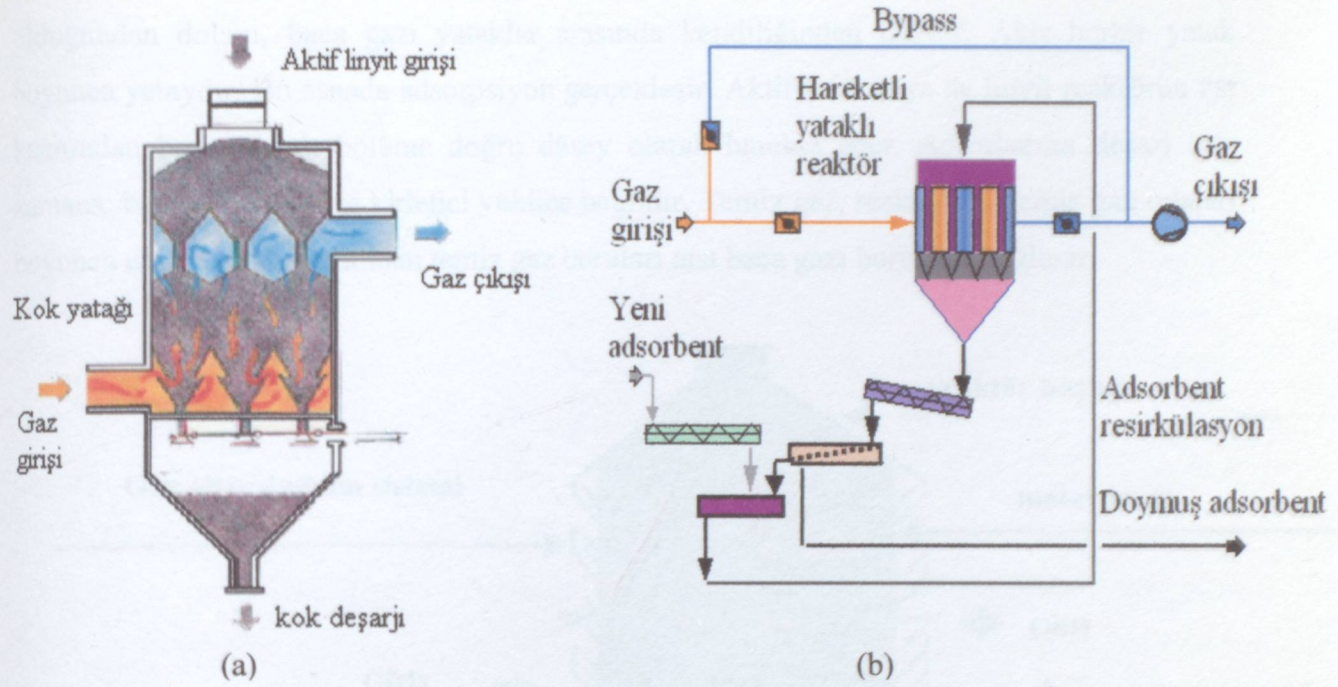
7.3 Aktif Karbon Reaktörü

PCDD/F ve diğer kalıcı organik kirleticilerin (PCB, PAH), ağır metallerin ve asit gazlarının kontrolü için kullanılır. Bu proses baca gazı temizleme ünitelerinin sonunda uygulanmaktadır. Bu sistemde yaygın olarak granüler linyit kok kullanılmaktadır. Bu sistemde kullanılan adsorbentin çapı, sürüklenen fazda adsorpsiyon reaktöründe kullanılan, pudra halinde ki adsorbentten 20 kez daha büyüktür. Aktif karbon reaktörü, sürüklenen akışlı reaktörde olduğu gibi, konvansiyonel modern multi aşamalı baca gazı arıtma sitemlerinin sonunda uygulanır. Aktif karbon reaktörü ile çoğu kirleticiler, oldukça düşük konsantrasyonlara azaltılabilir. Konsantrasyonlar, belirlenen emisyon limitlerinin altında bulunmuştur. Tam ölçekli atık yakma tesislerinde yapılan testlerde PCDD/F değerleri $0.001 \text{ ng I-TEQ/Nm}^3$ 'ün altında bulunmuştur (dry, %11 O_2) (Hartenstein, 2003). Aktif karbon reaktör teknolojisinin, sabit yatak (fixed-bed) reaktör ve hareketli yatak (moving-bed) reaktör olmak üzere 2 dizayn konsepti geliştirilmiştir. Hareketli yatak reaktörün ters akışlı ve çapraz akışlı olmak üzere 2 konsepti geliştirilmiştir. Ters Akışlı Aktif Karbon Reaktörü: Baca gazı aktif karbon reaktörünün alt kısmından girer, hareketli kok yatağından yukarı doğru akar. Çapraz akışlı yatak reaktörde, gaz akışı yataydır.

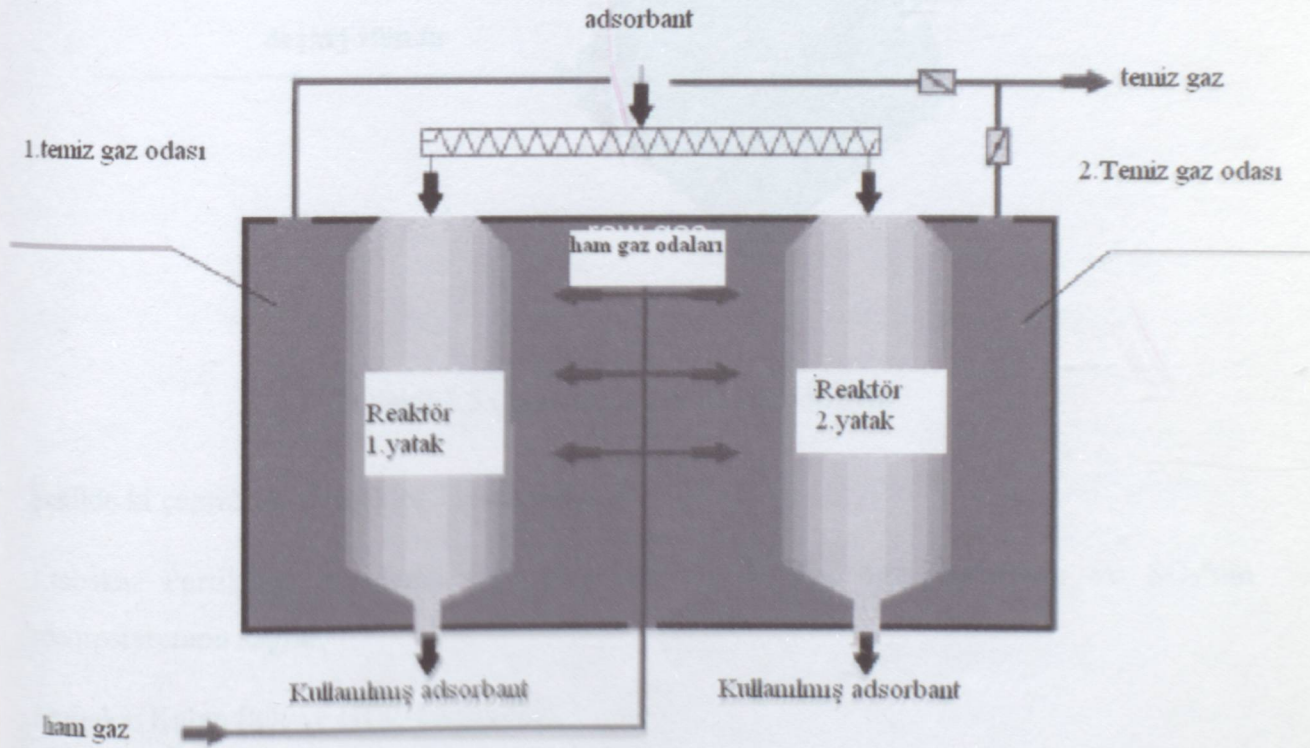
7.3.1 Hareketli Yatak Reaktör (Moving Bed Reactor)

Hareketli yatak reaktör, dioksin/furan uzaklaştırılmasında yeni teknoloji olarak kabul edilmektedir. Adsorbant granüler halde kullanılmaktadır. Yeni adsorbant, reaktörün üst kısmından beslenirken, kullanılmış adsorbant reaktörün alt kısmından uzaklaştırılmaktadır. Kullanılan en son teknolojide, merkezi aktif karbon tozları ile kaplanmış inert kireç taşı, adsorbant olarak kullanılmaktadır. Sorbentin aktif yüzeyi, inert merkezin üzerindedir. Aktif karbonun ağırlığı %0.5-3 kadardır (Hartenstein, 2003). PCDD/F'in adsorblanma verimi %99.98'dir (Hartenstein, 2003). Kullanılmış adsorbantın çok küçük miktarı sistemden uzaklaştırılır ve inert merkez yeniden taze adsorbant ile kaplanır. Düşük karbon içeriğinden dolayı reaktör 110-200 °C sıcaklık aralığında işletilebilir.

Bu teknoloji ile PCDD/F ve ağır metaller yatağın ilk tabakasında tutularak giderilirler.

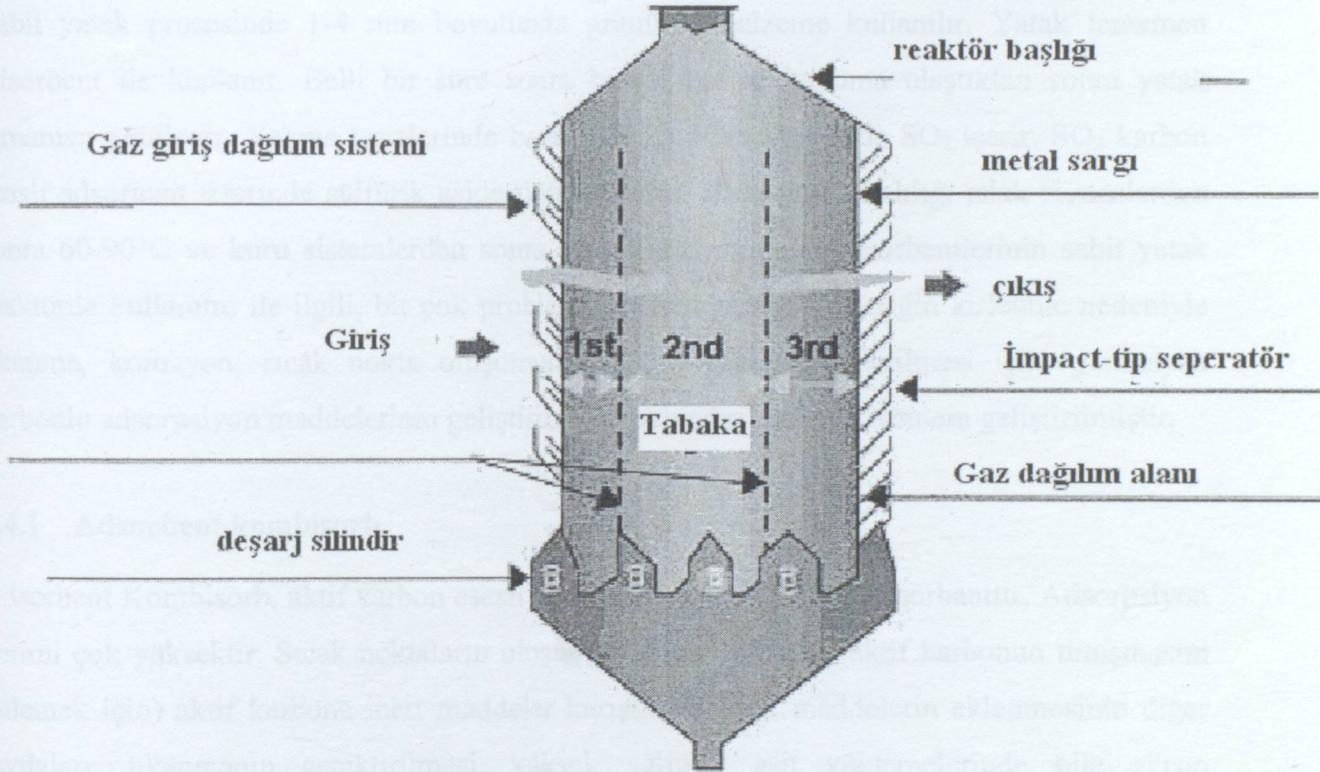


Şekil 7.3 Ters akışlı hareketli yatak reaktör.



Şekil 7.4 Çapraz akışlı ve 2 yataklı aktif karbon reaktörü

Reaktörler modüler sistemdir. Bu nedenle 2,4,6,8 yataklı olabilirler. Yatak sayısı baca gazı debisine bağlıdır. Gaz reaktöre alttan girer ve odalara dağılır. Her bir yatakta eşit basınç kaybı olduğundan dolayı, baca gazı yataklar arasında kendiliğinden dağılır. Akış her bir yatak boyunca yataydır. Bu esnada adsorpsiyon gerçekleşir. Aktif karbon ya da linyit reaktörün üst kısmından beslenir, alt bölüme doğru düşey olarak hareket eder. Adsorbantın deşarj hızı zamana, basınç kaybına ve kirletici yüküne bağlıdır. Temiz gaz, reaktörden, temiz gaz odaları boyunca uzaklaştırılır, ardından temiz gaz boruları ana baca gazı borusuna bağlanır.



Şekil 7.5 Çapraz akışlı reaktörün dizaynı.

Şekilde ki çapraz akışlı reaktör 3 tabakalıdır.

1.tabaka: Partiküler maddenin filtrasyonu ve PCDD/F'in, ağır metallerin ve SO_2 'nin adsorpsiyonunu sağlar.

2.tabaka: Kalan SO_2 ve HCl 'yi adsorplar.

3.tabaka: Normal işletim sırasında, adsorpsiyon prosesine katılmaz.

Her bir tabakada ki kullanılmış adsorbentin deşarjı, özel adsorbent deşarj programına göre performe edilir. Adsorbentin, reaktör içinde yüksek bekleme süresinden dolayı, oldukça düşük

adsorbent tüketim hızı elde edilir. Kullanılan adsorbent, adsorbe edilen organik bileşiklerin termal parçalanması için, yaygın olarak yanma zonuna (fırına) beslenir.

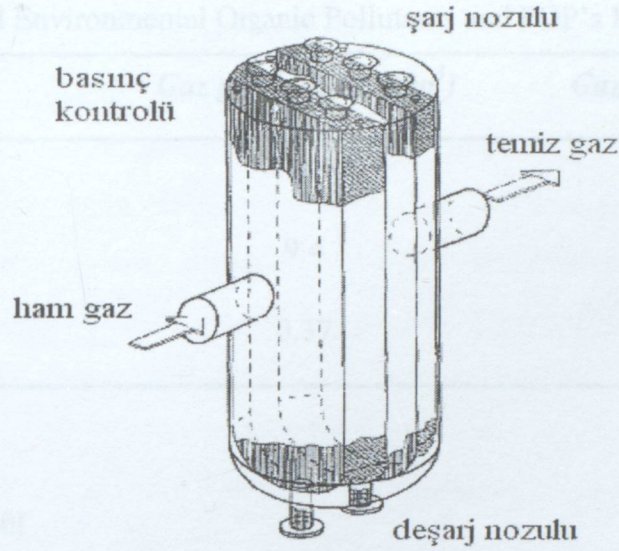
Bypass ve ısıtma sistemleri istenebilir. Aktif karbon reaktör sistemleri, kömür kullanan enerji üretim tesislerinde, belediye ve tıbbi atık yakma tesislerinde, çamur yakma tesislerinde, çimento fırınlarında ve diğer endüstriyel uygulamalarda kullanılır.

7.4 Sabit Yatak (Fixed-Bed) Prosesi

Sabit yatak prosesinde 1-4 mm boyutunda granüler malzeme kullanılır. Yatak tamamen adsorbent ile kaplanır. Belli bir süre sonra belirli basınç kaybına ulaştıktan sonra yatak tamamen yenilenir. Yakma tesislerinde baca gazı kalıntı miktarlarda SO_2 içerir. SO_2 karbon esaslı adsorbant üzerinde sülfürik aside dönüştürülür. Baca gazı sıcaklığı ıslak sistemlerden sonra 60-90°C ve kuru sistemlerden sonra 120-200°C. Karbon adsorbentlerinin sabit yatak reaktörde kullanımı ile ilgili, bir çok problemle karşılaşmıştır. Örneğin kirlenme nedeniyle tıkanma, korozyon, sıcak nokta oluşumudur. Bu sorunların giderilmesi için, yanmayan karbonlu adsorpsiyon maddelerinin geliştirilmesi hızlandırılmış ve 2 yöntem geliştirilmiştir.

7.4.1 Adsorbent kombisorb

Adsorbent Kombisorb, aktif karbon esaslı denenmiş ve test edilmiş adsorbanttır. Adsorpsiyon verimi çok yüksektir. Sıcak noktaların oluşumunu önlemek için (aktif karbonun tutuşmasını önlemek için) aktif karbona inert maddeler karıştırılır. İntert maddelerin eklenmesinin diğer faydaları, tıkanmanın geciktirilmesi, yüksek sülfürik asit yüklemelerinde bile akışın sağlanmasıdır. Bunun yanında açığa çıkan adsorpsiyon ısısı inert maddeler tarafından tutulur. İntert maddeler, hidrofobik olmalıdır. SO_2 ve suyu tutmamalıdır. Bunun yanında inert maddenin, HCl ve SO_2 ile reaksiyona girmemesi için, kimyasal olarak da inert olması gerekir. Bunun yanında, inert madde, aktif karbondan ucuz olmalıdır. İntert maddenin partikül çapı ve yoğunluğu, aktif karbona uygun olmalıdır. Sıcak noktaların oluşması önlendiği için bu prosesler uygulandığı zaman; aktif karbon ve linyitin kullanıldığı proseslerde gerekli olan güvenlik önlemleri örneğin, reaktörün sıcaklık kontrol sistemleri, CO ölçümleri, diğer önlemler gereksizdir.



Şekil 7.6 Düşey (medisorbon/kombisorbon) adsorpsiyon reaktörü.

7.4.1.1 Karışım maddelerinin oranı

Aktif karbon ve inert maddelerin oranı 30:70-70:30 aralığındadır. Fiziksel adsorpsiyon ile uzaklaştırılan bileşikler PCDD/F, PCB, klorlu ve bromlu hidrokarbonlar (Hekzakloro benzen), poliklorlu parafin ya da naftalin, poliaromatik hidrokarbonlar (PAH), inorganik civa (HgCl_2)'dir. Sülfür kullanılarak kimyasal adsorpsiyon sağlanır.



Proses için dizayn parametreleri, aktif karbonun tipi, şekli, çap büyüklüğü, aktif karbon/inert madde karışım oranı, adsorbant tabakanın kalınlığı, tabaka sayısı ve gaz hızı prosesin yeni tesislere yerleştirilmesi için esneklik sağlamaktadır.

7.4.1.2 İşletim denemeleri

İlk Kombisorbon prosesi, 1994'de kanalizasyon çamuru yakma tesisine yerleştirilmiştir (Hollanda). Tesis, Hg için $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ PCDD/F için $0.1 \text{ ng}/\text{m}^3$ ve Kadmiyum için $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ konsantrasyon değerlerini giderecek şekilde dizayn edilmiştir. Adsorbant, 4 yıl aralıksız kullanılmıştır. Ölçümler sonunda PCDD/F konsantrasyonu $0.008 - 0.03 \text{ ng TEQ}/\text{m}^3$ aralığında saptanmıştır. Ortalama $0.01 \text{ ng}/\text{m}^3$ 'dür. Baca gazı temizleme üniteleri gaz soğutucu ve ESP'yi kapsamaktadır. Japonya'da evsel atık yakma tesisinde, PCDD/F ve PCB ölçümleri yapılmıştır. İşletme sıcaklığı $120-140^\circ\text{C}$ 'dir (Jochen Fell 21st International Symposium on Halogenated Environmental Organic Pollutants and POP's Korea, 2001).

Çizelge 7.2 Japonya’da tesiste ölçüm sonuçları (Jochen Fell 21st International Symposium on Halogenated Environmental Organic Pollutants and POP’s Korea, 2000)

Kirletici	Gaz girişi (ngTEQ/m ³)	Gaz çıkışı (ngTEQ/m ³)
Dioksin (1 ay sonra)	10	<0.0001
Dioksin (2ay sonra)	9.4	<0.0001
PCB (2 ay sonra)	0.37	0.00074

7.4.2 Desomix Granül

Kombisorbon–mixture prosesinin geliştirilmesinde amaç, isteğe göre kireç/karbon granülü üretmek ve tek aşamalı baca gazı temizleme teknolojisini geliştirmek.

- Kireç, granüler halde, chemisorbent olarak daha etkilidir.
- Granül çapı 1.5-8 mm arasında değişebilir ve farklı uygulamalar için modifiye edilebilir.
- Granül suda çözünmez ve yanmaz.
- Zerrenin optimum yuvarlak formu, aşınmayı önler. Aglomeratın formuna bağlı olarak aşınma ve filtrede ince tozların emisyonu minumum seviyede tutulur.
- Granül 200 °C ’nin üzerinde de kullanılabilir.

Chemisorption ve adsorption kombine edilebilir. Bu nedenle asit bileşiklerinin (SO₂, HCl, HF) ve ekotoksik bileşiklerin (PCDD/F, PCB, PAH, ve ağır metaller) uzaklaştırılır. Chemisorption, ekotoksik kirleticilerin adsorpsiyonu için serbest karbon porlarını tutar.

PCDD/F sadece yakma proseslerinden oluşmaz, metalurji ve diğer termal prosesler, uygun olmayan koşullar altında işletildiği zaman da oluşurlar. Eğer oluşum, yanma kontrolü ile önlenemiyorsa, baca gazından bu kirleticileri uzaklaştırmak için spesifik ölçümler yapılmalıdır. Yakma tesislerinin baca gazı için, PCDD/F’nin parçalanması için katalitik ve oksidasyon prosesleri, yeniden oluşmalarının önlenmesi içinde adsorptif prosesler tanımlanmıştır. Adsorpsiyon metodlarında aktif karbon kullanılmaktadır. Aktif karbon, PCDD/F uzaklaştırmak için uygundur. Baca gazı SO₂’yi de içerir. SO₂, aktif karbon üzerinde adsorbe olur ve baca gazında bulunan kalıntı oksijenle katalitik olarak SO₃’e oksitlenir. SO₃ de baca gazında bulunan nemle reaksiyona girerek, sülfürik asit oluşturur. Sülfürik asit, nemi adsorplar ve aktif karbonun adsorplama kapasitesi azalır ve korozyon problemi olur. Bu problemlerden dolayı, aktif karbon artık sabit yatak reaktörlerde pratik de kullanılmaz.

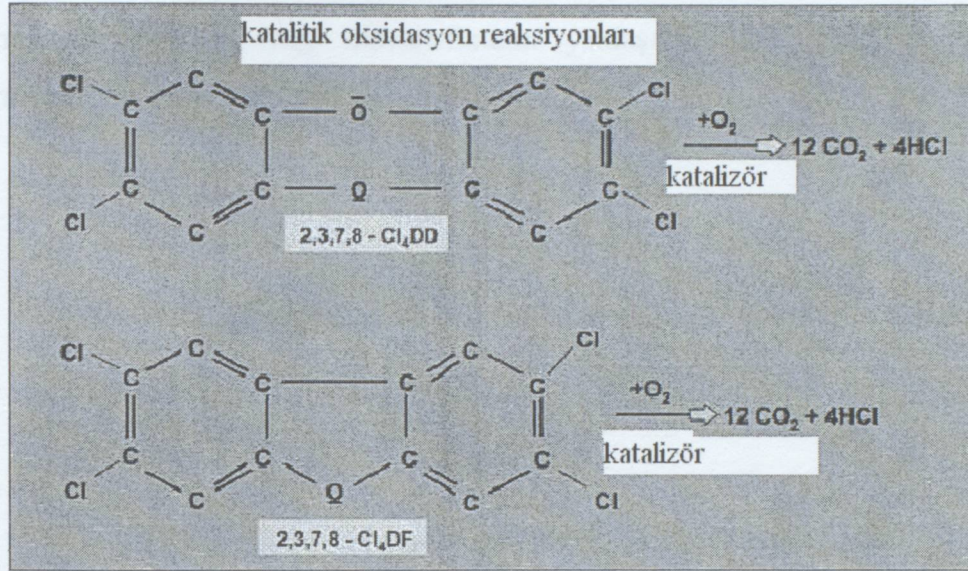
Bunun yerine adsorbentin sürekli olarak yenilendiği hareketli yatak reaktörler kullanılmaktadır. Karbon esaslı adsorbentlerin, oksijen içeren baca gazının temizlenmesi için kullanımında, bir başka problem, yangın riskidir. Reaktörde (adsorber) oluşan ısı tamamen uzaklaştırılmaz, bu nedenle reaktörde sıcak noktalar, ardından kendiliğinden tutuşma olur. Bu nedenle sıcaklık kontrolünün yapılması ve otomatik CO izleme monitörlerinin ve yangın söndürme olanaklarının mutlaka olması gerekir. Bu problemlerden dolayı yanmayan adsorbentlerin geliştirilmesi için çalışmalar yapılmıştır. Yanabilen karbon adsorbentlerine alternatif olarak, organik ve inorganik maddelerle, laboratuvar ölçekli çalışmalar yapılmıştır. İnorganik maddelerden zeolitler üzerinde çalışılmıştır (Fell ve Tuczek, 1998). Zeolitler, kristal alkali alüminosilikatlardır. 3 boyutlu, açık kafes yapıdadırlar ve mikropor olarak tanımlanırlar. Volkanik küllerin hidrolizi ile oluşurlar. Daha önceleri zeolitler, baca gazı temizlenmesinde adsorptif madde olarak kullanılmazdı. Çünkü su buharını adsorpladıkları için, adsorplama kapasiteleri hızlı bir şekilde tükeniyordu. Özel sentez ve dealuminasyon prosesleri ile zeolitleri, oldukça hidrofobik, katalitik olarak inaktif ve yüksek sıcaklığa dirençli ve asitlere karşı stabil olarak üretmek mümkündür. Zeolitler, SO₂ ve HCl'yi adsorplamaz ve korozyon oluşmaz. Optimum basınç kaybını sağlamak için, uygun bağlayıcılarla uygun geometride oluşturulabilirler. Zeolitler yanmadığı için tutuşma olmaz. Yüksek sıcaklığa dirençlidirler (1000 °C). Sıcaklığa dayanıklı olmaları nedeniyle, adsorbant rejenere edilebilir, bu nedenle yarılanma süresi 8-12 yıl olur. Kullanılmaları ekonomik olur.

Bir diğer adsorpsiyon yöntemi, kombisorbon adsorpsiyon metodudur. Bu proses de inert maddeyle karıştırılmış aktif karbon kullanılır. Sabit yatak reaktörler bu şekilde, birkaç yıl kanalizasyon çamuru yakma tesislerinde başarıyla kullanılmıştır. Karbon ve inert maddenin karışımı, sıcak noktaların ve yangın oluşumuna karşı oldukça güvenlidir. Bu nedenle CO ve sıcaklık izleme monitörlerine ve yangın söndürme cihazlarına gerek yoktur. Bu yöntemde PCDD/F diğer organik bileşikler ve solventlerde uzaklaştırılır. Adsorbantın su tutmasını önlemek için, baca gazının relatif nemi % 80-85'i aşmamalıdır. Adsorbentin optimum tüketimi için, toz yükü mümkün olduğunca küçük olmalıdır. Küçük toz partikülleri, adsorbant yatağından geçmesine rağmen, baca gazında ki toz konsantrasyonunun 10 mg/m³'ü aşmaması gerekir (Fell ve Tuczek, 1998). Adsorbant yatağında meydana gelebilecek aşırı basınç kaybını önlemek için, adsorbentin zamanından önce yenilenmesi gerekir. Saf karbon adsorbentlerini kullanan adsorpsiyon metodları ile karşılaştırıldığında, Medisorbon/Kombisorbon Prosesinin avantajı, adsorbentin güvenlik potansiyelidir. Tutuşma tehlikesi olmadığı için, güvenlik önlemlerine gerek yoktur. Tesisin pratik olarak bakıma da ihtiyacı yoktur. Adsorbentin uzaklaştırılması ve yeniden doldurulması, birkaç yılda bir yapılır.

7.5 Katalitik Parçalama Yöntemleri

7.5.1 Selektif Katalitik İndirgeme

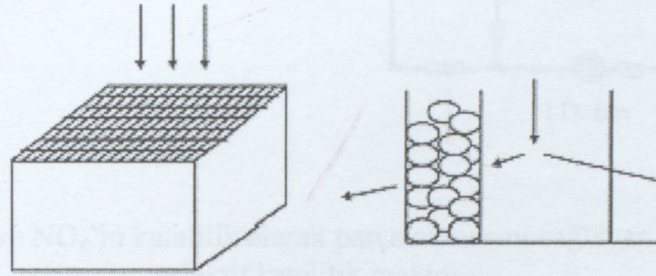
Adsorpsiyon proseslerinin yanında, PCDD/F'in katalitik parçalanması da uygulanabilir. CO₂ ve HCl oksidasyon ürünleridir (Şekil 7.7).



Şekil 7.7 PCDD/F'in katalitik olarak parçalanmasının reaksiyon mekanizması.

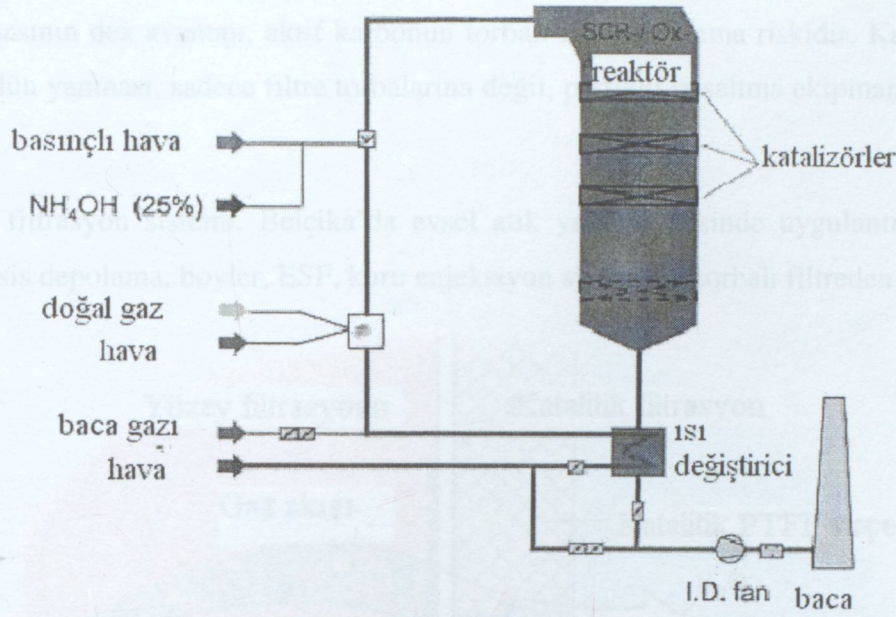
Bu proste oksidasyon katalizörleri kullanılır. Bu katalizörler, dioksin/furan bileşiklerinin katalitik reaksiyonlar ile parçalanmasını sağlarlar. Genel olarak yakma tesislerinde PCDD/F'i parçalamak için kullanılan oksidasyon katalizörleri ile, NO_x'i gidermek için uygulanan selektif katalitik reaksiyon (Selective Catalytic Reaction, SCR) prosesi, aynı reaktörde kombine edilir (Şekil 7.9). NO_x'i gidermek için gaz akışına amonyak enjekte edilir. NO_x, sıcak katalizörlerin yüzeyinde N₂ ve suya dönüştürülür. Selektif katalitik indirgeme ünitesi, genellikle 2 katalizör tabakasını içerir ve oksidasyon katalizörlerinden oluşan 3. tabaka ile de kombine edilir. Katalizörlerin çoğu, V₂O₅-WO₃/TiO₂ ya da V₂O₅-MoO₃/TiO₂ esaslıdır. Tungsten ya da molibdenyum oksitler aktivatör olarak davranmasına rağmen, aktif yerlerin vanadyum oksit fazına ait olduğu düşünülür. Bunun yanında, WO₃ girişi arttıkça, yüzeyin asidik karakteri artar ve katalizörlerin SO₂'ye karşı direnci artar (Ramis vd., 1992). Tipik olarak, yüksek toz içeren elektrik üretim tesislerinde, SO₂'nin SO₃'e oksidasyonunu sınırlamak için, vanadyum içeriği düşüktür (<%1 V₂O₅, w/w) (Alemany vd., 1996). Düşük vanadyum içeriğinden dolayı, reaksiyon sıcaklığı 300-400 °C aralığındadır. SCR, tesis sonunda uygulanıyorsa, reaktörden önce gazın yeniden ısıtılması gerekir.

Eğer kullanılan katalizör içinde vanadyum çok miktarda ise (%5-10 V_2O_5 , w/w), reaktör 150-300 °C aralığında kullanılabilir (Finocchio vd., 2006). Farklı katalizörlerin birlikte kullanılması ile, NO_x ve dioksin/furan birlikte indirgenmektedir. Laboratuvar ölçekli katalitik sistemlerde, $Pt-Al_2O_3$, $V-W-TiO_2$, TiO_2 esaslı katalizörler kullanılmıştır ve bu sistemlerde işletme sıcaklığı konvansiyonel SCR reaktörlerinde olduğu gibi yaklaşık olarak 300 °C'dir. Shell de- NO_x parçalama sistemlerinde, yanıl akışlı reaktörlerde $V_2O_5-TiO_2$ katalizör olarak kullanılmaktadır. Bu proste dioksin/furanın yaklaşık olarak 230°C'de parçalandığı belirlenmiştir (Unsworth vd., 1999).



Şekil 7.8 a) Eksenel akışlı katalizörler. b) Yanıl akışlı reaktör

SCR reaktörleri, vanadyum esaslı katalizörler kullanıldığında, daha düşük sıcaklıkta işletilirler (Finocchio vd., 2006). Literatüre göre, dioksin/furan ve NO_x indirgenmesi, SCR-de NO_x reaktöründe kombine edilebilir. Reaktörde düşük vanadyum içerikli, birkaç tabakalı $V-W-TiO_2$ katalizörleri kullanılır. Tabakaların birinin, yüksek vanadyum içerikli $V-W-TiO_2$ katalizörleri ile değiştirilmesi mümkündür. Dioksin/furan giderimi için, en son tabakada Pt esaslı katalizörler kullanılır. Elde edilebilir PCDD/F azaltma hızı, yerleştirilen katalizör hacmine, reaksiyon sıcaklığına, katalizör boyunca baca gazının debisine bağlıdır. Bu nedenle proses, spesifik istekleri karşılamak için dizayn edilebilir. Yapılan çalışmalarda, oksidasyon katalizörleri ile dioksin/furanın parçalandığı kanıtlanmış ve parçalanma sırasında, yeni kirleticilerin oluşmadığı da gözlenmiştir (Glinka vd., 1995). Oksidasyon aynı zamanda elemental civa ve CO 'nun da azalmasını sağlar (Glinka, 1995). Oksidasyon katalizörleri kullanmanın bir avantajı, kimyasal madde kullanılmamasıdır. Baca gazının oksijen içeriği, kirleticilerin oksidasyonu için yeterlidir. Yinede, baca gazında bulunan kalıntı HCl ve SO_2 oksidasyon katalizörleri ile giderilmez. PCDD/F testlerinde, 0.01 ng I-TEQ/ Nm^3 (kuru bazda, %11 O_2)'den daha düşük değerler elde edilmiştir (Hartenstein, 2003). Bu prosesin avantajı, kolay işletimi, çok düşük kalıntı katalizörün dışında herhangi bir kalıntının olmayışıdır. Bu prosesin dezavantajları, ekipman ve katalizör maliyeti, yüksek sıcaklık (> 250 °C) istenmesi, basınç kaybı ve enerji maliyeti, katalizörlerin yerleştirilmesi için geniş alan gerekmesidir.



Şekil 7.9 PCDD/F ve NO_x'in katalitik olarak parçalanmasını sağlayan yüksek sıcaklıkta selektif katalitik reaktör.

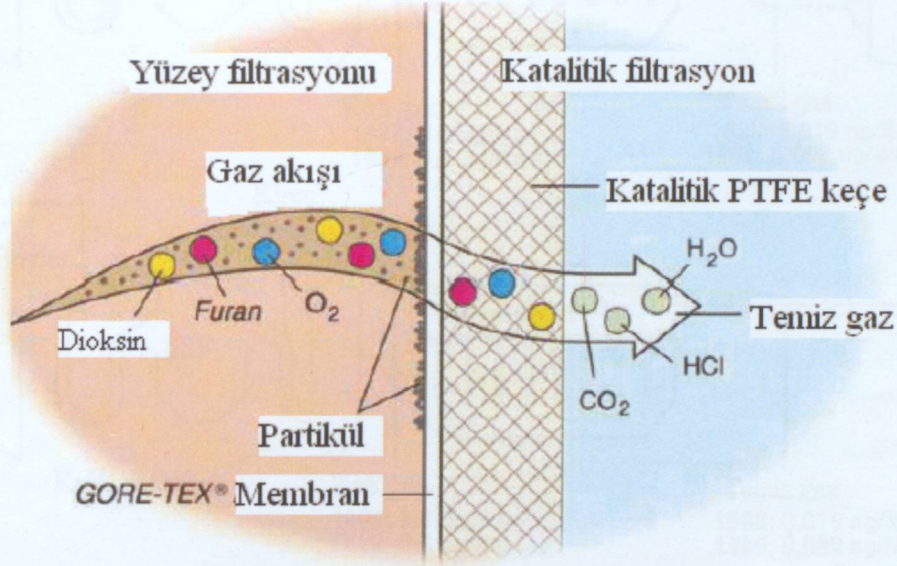
7.5.2 Katalitik Filtrasyon

Katalitik filtreler, çeşitli katalizörleri içeren, kimyasal olarak aktif elyafların, düzenlenmesiyle oluşan membran filtrelerdir. Gaz, katalitik elyaftan geçerken katalitik reaksiyonlar olur ve dioksin/furanlar daha az zararlı, gaz bileşenlerine dönüşürler. Kullanılan membran filtre torbaları, multi fonksiyonel filtrasyon kapasitesine sahiptir. Membran partikül tutulmasını sağlarken, katalitik lifli yapı, toksik gaz bileşenlerini parçalar. Lifli yapı içinde kullanılan katalizörler, SCR katalizörleri, (V₂O₅/WO₃-TiO₂ vanadyum ve tungsten içeriği <%8'dir)'dir. Laboratuvar testlerinde, filtrenin PCDD/F'i %99.9'dan daha fazla parçaladığı görülmüştür. Dioksin/furanın yanı sıra, yarı uçucu bileşikler örneğin; PAH, PCB uçuculuklarına ve oksidatif davranışlarına bağlı olarak parçalanırlar (Weber vd., 2001). Katalitik reaksiyonlarda 140-260 °C sıcaklık aralığı istenir.

Katalitik filtre sistemleri, aktif karbon enjeksiyon sistemleri ile karşılaştırıldığında zaman, katalitik filtre sistemleri sadece gaz fazında bulunan dioksin/furanı azaltmakla (> %99) kalmaz, aynı zamanda partikül fazında ki dioksin/furan emisyonlarının %93'ten daha fazla giderilmesini sağlar (Bonte vd.,). Aktif karbon enjeksiyon sistemleri, baca gazında bulunan dioksin/furan emisyonlarını, 0.1 ng I-TEQ/Nm³ olan sınır değerin altına düşürmek için kullanılır. Aktif karbon enjeksiyon yöntemi, yüksek sıcaklıklarda (200-230 °C) uygulandığında zaman, korozyon minimum olur. Toz halde aktif karbonun, yüksek sıcaklıklarda

kullanılmasının dez avantajı, aktif karbonun torbalı filtrede yanma riskidir. Karbonca zengin uçucu külün yanması, sadece filtre torbalarına değil, partikül boşaltma ekipmanlarına da zarar verir.

Katalitik filtrasyon sistemi, Belçika'da evsel atık yakma tesisinde uygulanmaktadır (Şekil 7.11). Tesis depolama, boyler, ESF, kuru enjeksiyon sistemi ve torbalı filtreden oluşmaktadır.

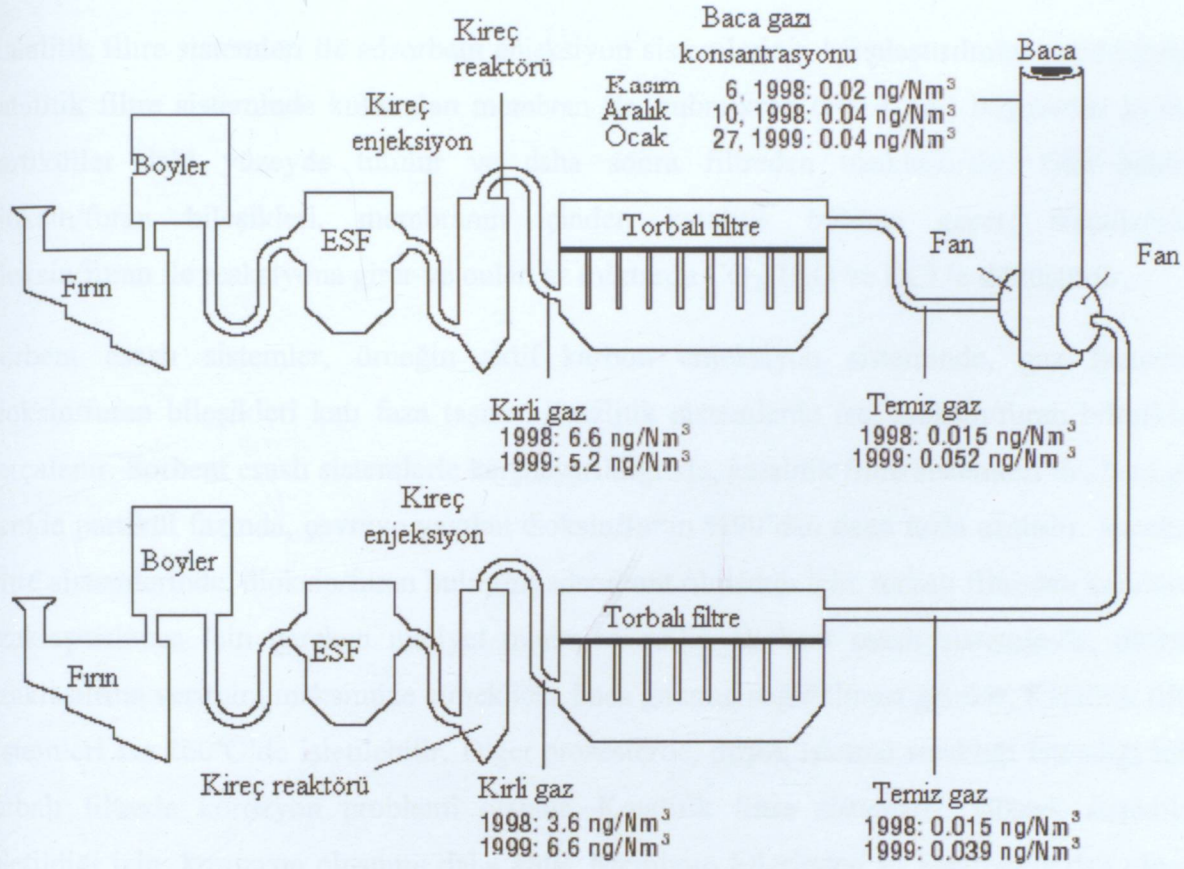


Şekil 7.10 Katalitik filtrede dioksin/furan giderimi.

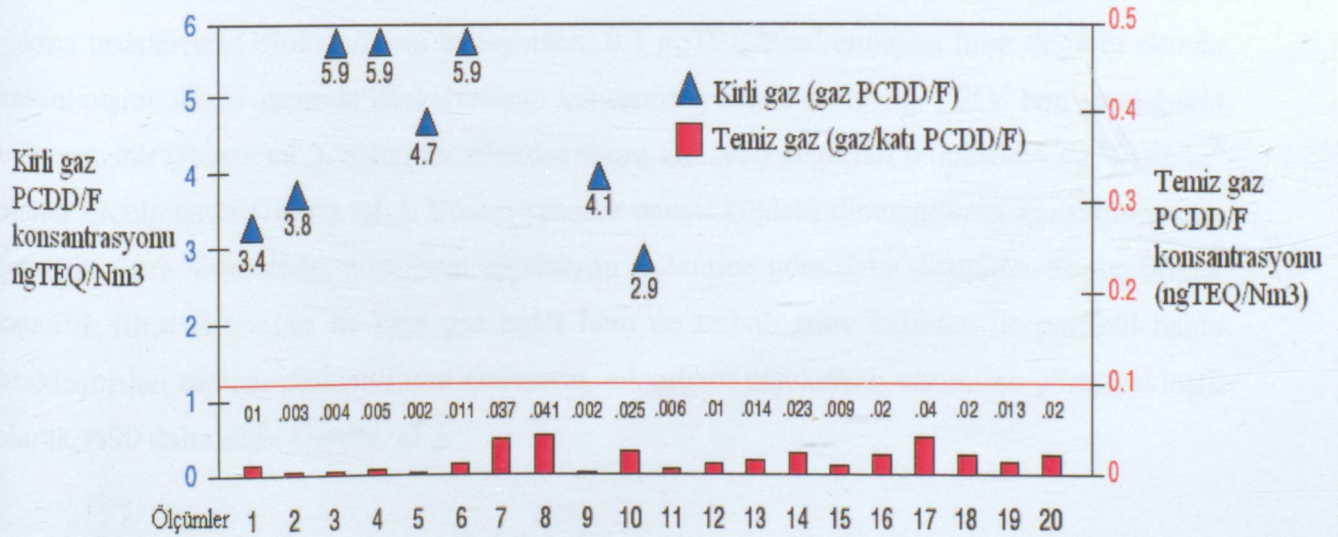
Katalitik torbalı filtre işletim sıcaklığı 200-230 °C'dir (Bonte vd.,). Tesiste yapılan ölçümler sonucunda bulunan değerler, dioksin konsantrasyonu 0.01ng I-TEQ/Nm³ değerinden daha düşüktür. Partikül konsantrasyonu 1mg/m³'ü aşmamıştır. Çevreye yayılan dioksin emisyonu, aktif karbon enjeksiyon sisteminde 0.06 ng I-TEQ/Nm³, katalitik filtre sisteminde, aktif karbon enjeksiyonu kullanılmadan 0.04 ng I-TEQ/Nm³'tür (Bonte vd.,). Aktif karbon enjeksiyonu kullanılmadığı için, torbalı filtreden uzaklaştırılması gereken kalıntı miktarı da azalmıştır. Dioksin/furanlar katalitik filtrede, katalitik reaksiyonlar ile parçalandığı için, dioksin/furanın adsorbe olduğu, uçucu kül miktarıda azalmıştır.

Katalitik filtre prosesinin özellikleri aşağıda belirtilmiştir.

- Yüksek PCDD/F uzaklaştırma verimi..
- PCDD/F molekülünün parçalanması..
- Düşük kullanım maliyeti..
- Düşük basınç kaybı ve enerji maliyeti..



Şekil 7.11 Belçikada katalitik filtre kullanılan evsel atık yakma tesisi şematik diyagramı (Bonte vd.,).



Şekil 7.12 Belçikada'ki tesis için katalitik filtre giriş ve çıkışında dioksin/furan konsantrasyonu (Bonte vd .,).

7.5.2.1 Katalitik filtre sistemleri ile adsorbant enjeksiyon sistemlerinin karşılaştırılması

Katalitik filtre sistemleri ile adsorbant enjeksiyon sistemlerinin karşılaştırılması yapıldığında; katalitik filtre sisteminde kullanılan membran ile, submikron ($r < 0.4$ nm) boyutunda ki ince partiküller dahi yüzeyde tutulur ve daha sonra filtreden uzaklaştırılır. Gaz haldeki dioksin/furan bileşikleri, membranın içinden katalitik bölüme geçer. Katalizörler, dioksin/furan ile reaksiyona girer ve onları az miktarda CO_2 , H_2O ve HCl 'e dönüştürür.

Sorbent esaslı sistemler, örneğin aktif karbon enjeksiyon sisteminde, gaz fazındaki dioksin/furan bileşikleri katı faza taşınır. Katalitik sistemlerde ise, dioksin/furan bileşikleri parçalanır. Sorbent esaslı sistemlerle karşılaştırıldığında, katalitik filtre sistemleri ile, hem gaz hemde partikül fazında, çevreye yayılan dioksin/furan %90'dan daha fazla azaltılır. Katalitik filtre sistemlerinde, dioksin/furan bulaşmış adsorbant olmadığı için, torbalı filtreden kalıntının uzaklaştırılması için gereken maliyet minimize edilir. Sorbent esaslı sistemlerde, dioksin uzaklaştırma verimini maksimize etmek için, baca gazının soğutulması gerekir. Katalitik filtre sistemleri ise 260°C 'de işletilebilir. Diğer proseslerde, düşük işletme sıcaklığı istendiği için, torbalı filtrede korozyon problemi olabilir. Katalitik filtre sistemleri, yüksek sıcaklıkta işletildiği için, korozyon oluşumu daha azdır. Membran liflerinden ve katalizörlerden oluşan katalitik filtreler, mekanik olarak da dayanıklıdır. Filtrelerin, membran mikropor yapısı ile submikron partiküller bile tutulmaktadır. Tutulan partiküller, toksinlerin, örneğin ağır metallerin atmosfere olan salınımlarını azaltır.

Katalitik filtre sistemleri ile yapılan spesifik testlerde, günde 200 ton atık yakan tam ölçekli yakma tesislerinde, dioksin/furan emisyonları, 0.1 ngTEQ/Nm^3 emisyon limit değerinin altında bulunmuştur. Baca gazında dioksin/furan konsantrasyonu $2.9\text{-}5.9 \text{ ng TEQ/ Nm}^3$ aralığında bulunmuştur (Bonte vd.,). Katalitik filtreden sonra emisyon değerleri $0.002\text{-}0.04 \text{ ngTEQ/Nm}^3$ olarak ölçülmüştür (Bonte vd.,). Bunun yanında uçucu küldeki dioksin/furan konsantrasyonu katalitik filtre sisteminde, adsorbant enjeksiyon sistemine göre daha düşüktür. Sonuç olarak katalitik filtre sistemleri ile hem gaz halde hem de torbalı filtre kalıntısı ile partikül halde uzaklaştırılan toplam dioksin/furan emisyonu, adsorbant enjeksiyon sistemine göre, yaklaşık olarak %90 daha azdır (Bonte vd.,).

Çizelge 7.3 Filtre tozundaki dioksin/furan konsantrasyonunun karşılaştırılması (Bonte vd.,)

Ölçüm No	Tarih	Torbalı filtrede	Tarih	Katalitik filtrede
		PCDD/F konsantrasyonu (ng I-TEQ/kg toz)		PCDD/F konsantrasyonu (ng I-TEQ/kg toz)
1	1 Ocak 1998	7490		
2	15 Ocak 1998	2240	28 Ocak 1999	319
3	15 Ocak 1998	1247	28 Ocak 1999	248
Ortalama		3659		283

7.5.2.2 Adsorbant enjeksiyon yöntemi (entrained-flow) ile sabit yataklı karbon reaktörünün (fixed-bed reactor) giderim veriminin karşılaştırılması

Aktif karbon enjeksiyonu+torbalı filtre kombinasyonu ile dioksin/furan ve PCB etkili şekilde giderilmektedir. Aktif karbon enjeksiyonu+torbalı filtre kombinasyonu ile PCDD/F ve PCB giderim verimi sırasıyla %95.5 ve %99.7'dir (Chi vd., 2006). Sabit yataklı reaktör için uzaklaştırma verimi PCDD/F için %71.2, PCB için %50.6'dır (Chi vd., 2006). Sabit yatak prosesi ile sadece gaz fazındaki dioksin/furan ve PCB bileşikleri giderilirken, aktif karbon enjeksiyonu+torbalı filtre ile hem gaz fazında, hemde partikül fazında dioksin/furan ve PCB bileşikleri giderilmektedir. Dioksin/furan'ın katı fazda bulunan bütün bileşikleri giderilmektedir. Partikül fazında bulunan dioksin/furan ve PCB bileşiklerinin uzaklaştırılmasını sağlayan mekanizma, torbalı filtre filtrasyonudur. Partiküler maddenin, torbalı filtre ile ortalama giderim verimi %99.7'dir. Partikül halde bulunan dioksin/furan bileşikleri %97.5-99, partiküller %99.7 verim ile uzaklaştırılırlar (Chi vd., 2006). Gaz fazında bulunan dioksin/furan ve PCB'nin giderim verimi (özellikle dioksin için), klorinasyon arttıkça azalmaktadır. Aktif karbon uçucu organik bileşikleri etkili şekilde adsorplayabilir. Düşük klorlu bileşikler, yüksek klorlu bileşiklere göre, daha fazla buhar basıncına sahiptirler. Bu nedenle daha fazla gaz fazında bulunma eğilimi gösterirler ve aktif karbon ile adsorplanabilirler. Şekil 7.15'te görüldüğü gibi sabit yataklı reaktörde partikül halde dioksin/furan ve PCB giderimi negatiftir. Bu çalışmada, baca gazı sabit yataklı reaktöre geçtikten sonra, çıkışta dioksin/furan ve benzeri bileşiklerin konsantrasyonunun arttığı gözlenmiştir. Bunun nedeni yatak içindeki karbon partiküllerinin aşınması ve yatak içinde oluşan yüksek karbon konsantrasyonu ile birlikte küçük partiküllerinde, sabit yataklı reaktör

ve elektrofiltreden geçmesi olarak düşünülmektedir. Bazı uygulamalarda, endüstriyel atık yakma tesisinin çeşitli noktalarından alınan partiküler madde, karbon kütle konsantrasyonu için analiz edildiğinde, genel olarak sabit yataklı rektörün, katı fazdaki kirleticileri uzaklaştıramadığı, ve küçük partiküllerin, baca gazı kontrol ekipmanları (ESF ve sabit yataklı aktif karbon reaktörü) ile daha zor giderildiği ve karbon içeriğinin daha çok olduğu belirtilmiştir (Chi vd., 2006). Bunun nedeinde, yatak içinde bulunan granüler aktif karbonun aşınması ve yüksek karbon konsantrasyonlu, küçük partiküllerin sabit yataklı reaktörden ve ESF'den geçmesi olarak düşünülmektedir.

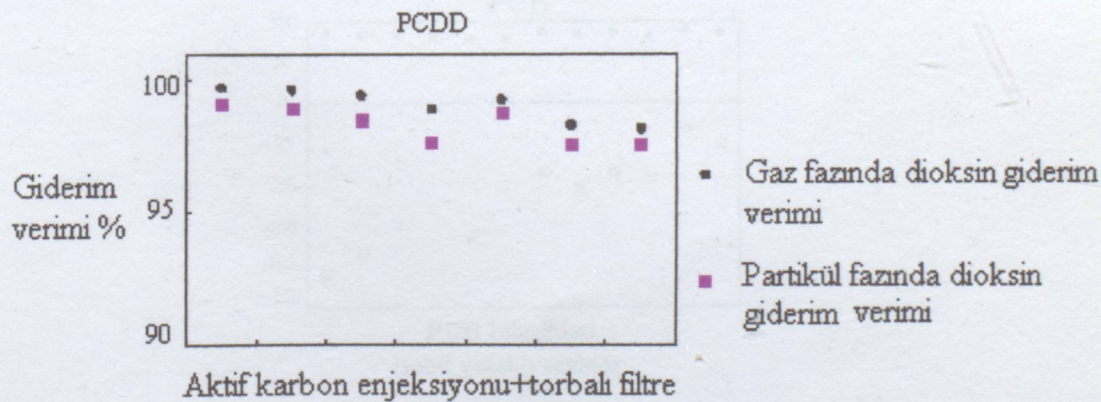
PCDD/F'in gaz ve partikül haldeki giderim verimi, bileşikteki klorinasyon seviyesine göre değişmektedir. 17 tane 2,3,7,8 PCDD/F bileşiğinin ve 12 toksik PCB bileşiğinin gaz/partikül oranlarını değerlendirmek için, denklem (7.1)'e göre her bir bileşik için gaz/partikül dağılım katsayısı hesaplanabilir (Chi vd., 2006). ϕ gaz ve partikül fazındaki dioksin/furan ve benzeri bileşiklerin, logaritmik katsayı karşılığıdır. Eğer $\phi > 0$ olursa dioksin/furan ve benzeri bileşikler gaz fazında %50'den fazla olabilir (Chi vd., 2006).

$$\phi = \log(C_v / C_s) \quad (7.1)$$

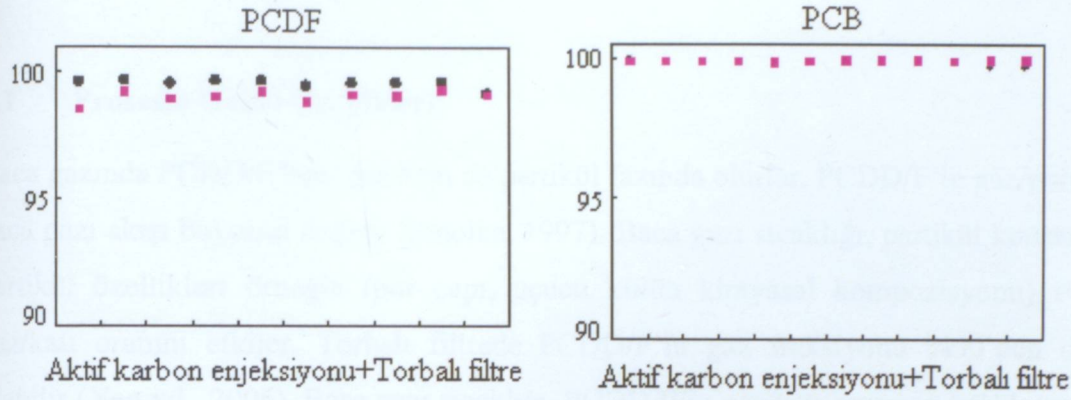
ϕ = Gaz ve katı fazda PCDD/F ve PCB oranının katsayısı.

C_v = PCDD/F ve PCB'nin gaz fazındaki konsantrasyonu (ng/Nm³).

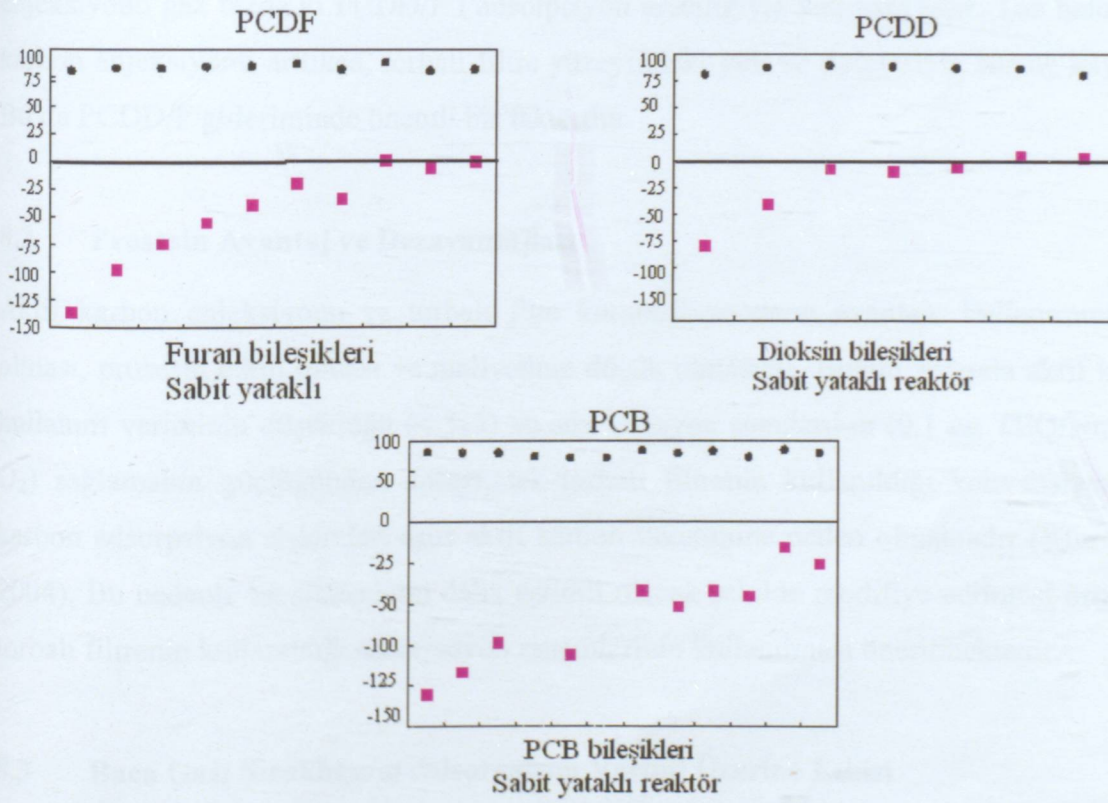
C_s = Partikül üzerinde adsorplanan PCDD/F konsantrasyonu (ng/Nm³).



Şekil 7.13 Enjeksiyon+torbalı filtre ile evsel atık yakma tesisinde dioksin giderim verimi. (Chi vd., 2006)



Şekil 7.14 Enjeksiyon+torbalı filtre ile evsel atık yakma tesisinde furan ve PCB giderimi. (Chi vd., 2006)



Şekil 7.15 Sabit yataklı reaktör ile endüstriyel atık yakma tesisinde dioksin/furan ve PCB giderim verimi. (Chi vd., 2006)

8. SÜRÜKLENEN FAZDA (ENTRAINED –FLOW) ADSORPSİYON TEKNOLOJİSİ

8.1 Prosesin Genel Özellikleri

Baca gazında PCDD/F hem gaz hem de partikül fazında olurlar. PCDD/F'in gaz/partikül oranı baca gazı akışı boyunca değişir (Smolka, 1997). Baca gazı sıcaklığı, partikül konsantrasyonu, partikül özellikleri örneğin (por çapı, uçucu külün kimyasal kompozisyonu) PCDD/F'in gaz/katı oranını etkiler. Torbalı filtrede PCDD/F'in gaz fraksiyonu %50'den daha fazla olabilir (Yan vd., 2006). Baca gazı sıcaklığı, PCDD/F'in gaz/katı oranının belirlenmesinde bir başka önemli faktördür. Asorbant enjeksiyon (Entrained-flow) prosesinde toz (pudra) şeklindeki aktif karbon torbalı filtreden önce gaz akımına enjekte edilir ve baca gazı boyunca taşınan aktif karbon, torbalı filtre yüzeyinde birikerek filtre keki oluşturur. Bu nedenle PCDD/F ve diğer toksik gazlar baca gazından uzaklaştırılır. PCDD/F'in katı partikül (uçucu kül) yüzeyine eklenen partikül fraksiyonu torbalı filtre ile uzaklaştırılır. Aktif karbon enjeksiyonu gaz fazda ki PCDD/F'i adsorpsiyon aracılığıyla katı faza taşır. Toz haldeki aktif karbon enjeksiyonu arttıkça, torbalı filtre yüzeyindeki yük ve dolayısıyla basınç kaybı artar. Bu da PCDD/F gideriminde önemli bir faktördür.

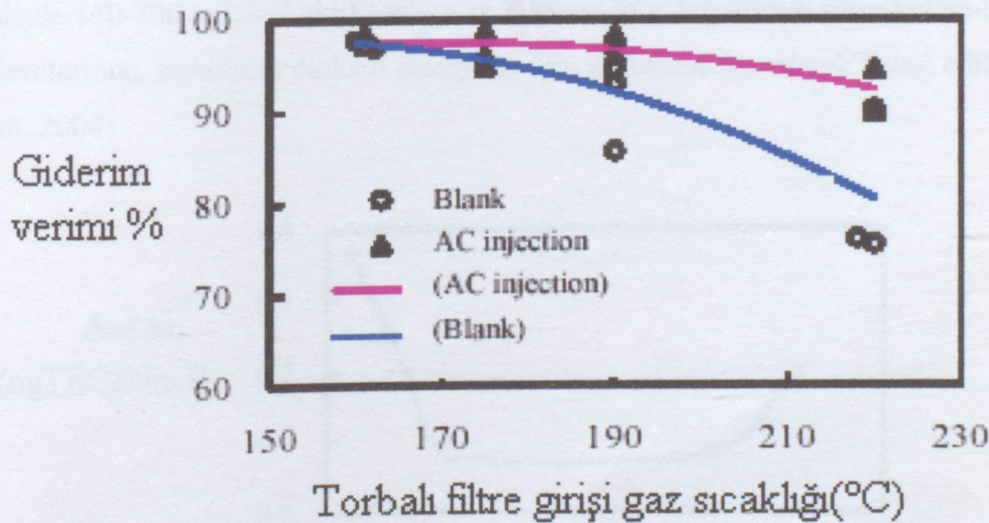
8.2 Prosesin Avantaj ve Dezavantajları

Aktif karbon enjeksiyonu ve torbalı filtre kombinasyonunun avantajı, kullanımının kolay olması, prosesin etkili olması ve maliyetinin düşük olmasıdır. Bunun yanında aktif karbonun kullanım veriminin düşüklüğü (< %3) ve sıkı emisyon standardını (0.1 ng TEQ/Nm³, %12 O₂) sağlamanın güçlüğünden dolayı, tek torbalı filtrenin kullanıldığı konvansiyonel aktif karbon adsorpsiyon sistemleri aşırı aktif karbon tüketimine neden olmaktadır (Kim ve Kim, 2004). Bu nedenle bu sistemlerin daha verimli olacak şekilde modifiye edilmesi örneğin çift torbalı filtrenin kullanıldığı adsorpsiyon sistemlerinin kullanılması önerilmektedir.

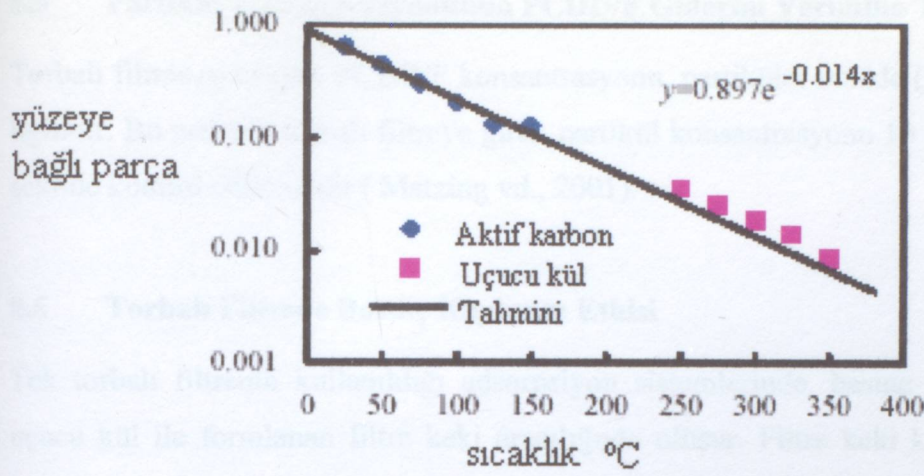
8.3 Baca Gazı Sıcaklığının Adsorpsiyon Verimi Üzerine Etkisi

PCDD/F homologlarının, 25 °C'de klorinasyonu arttıkça buhar basıncı azalır (McKay, 2002). Bundan dolayı yüksek klorlu homologlar katı fazda olurken (örneğin OCDD ve OCDF) düşük klorlu bileşikler gaz fazında olurlar. Torbalı filtrede, PCDD/F'in katı fazının önemli bir kısmı bulunurken gaz fazda ki PCDD/F'in küçük bir kısmı torbalı filtre içinde depolanır (Matzing vd., 2001). Aktif karbon enjeksiyonu olmadan, torbalı filtrenin PCDD/F giderme verimi,

sıcaklık 160 °C'den 220 °C' ye arttığı zaman verim %97.76'dan %75.42'ye düşer (Tejima vd.,1996). Baca gazı sıcaklığı arttıkça, PCDD/F'in buhar doygunluğu azalır ve katı fazda adsorbe olan PCDD/F, gaz fazına desorbe olur. Yakma tesisi küllerinde yaklaşık olarak 1×10^{-5} mol/gram adsorpsiyon yeri vardır (Milligan ve Altwicker, 1996). Sıcaklık arttıkça adsorpsiyon/desorpsiyon dengesinden dolayı yüzeye bağlı olan parça azalır. Gaz fazına geçiş olduğu için, katı fazda ki PCDD/F miktarı azalır (Mc Kay, 2001). Bu nedenle baca gazı sıcaklığı arttıkça, torbalı filtrenin PCDD/F uzaklaştırma verimi azalır. PCDD/F uzaklaştırma proseslerinde, sıcaklık en önemli parametredir. Düşük baca gazı sıcaklığında, gaz fazındaki PCDD/F adsorpsiyonu daha etkili olur. 140 °C'den düşük sıcaklıkta asit gazları yoğunlaşır ve filtrede korozyona ve basınç kaybının artmasına neden olur. Yoğuşmanın önlenmesi için baca gazının yeniden ısıtılması gerekir. Bu nedenle, torbalı filtre sıcaklığı 145 °C üzerinde olacak şekilde korunmalıdır. Aktif karbon enjeksiyonu ile, baca gazı sıcaklığı 160-190 °C aralığında olduğunda, PCDD/F'in giderim verimi %95-98 iken baca gazı sıcaklığı 220 °C olduğunda verim % 90'a düşer (Kim ve Kim, 2004; Tejima vd., 1996). Aktif karbon adsorpsiyonunda, gaz fazındaki PCDD/F aktif karbon ile adsorplanır daha sonra torbalı filtre ile gaz akımından uzaklaştırılır. Adsorplama kapasitesi, yüksek sıcaklık da azalır ve PCDD/F giderim verimi düşer.



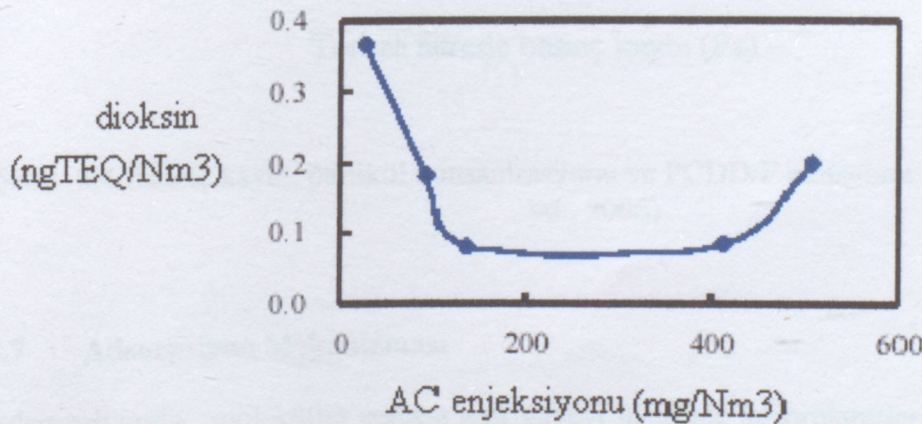
Şekil 8.1 Torbalı filtre girişinde gaz sıcaklığı ile PCDD/F giderim verimi arasındaki ilişki. (Kim ve Kim, 2004; Tejima vd., 1996) °



Şekil 8.2 Yüzeye bağlı parça ile sıcaklık arasındaki ilişki. (Yan vd., 2006)

8.4 Aktif Karbon Besleme Hızının PCDD/F Uzaklaştırma Verimi Üzerine Etkisi

50-100 mg/Nm^3 aralığında ki aktif karbon enjeksiyon hızının, PCDD/F gideriminde etkili olduğu bilinmesine rağmen (Buekens ve Huang, 1999; Mc Kay, 2002), yine de bu fikir hakkında yeterli veri yoktur. Tek torbalı filtre kullanılan sistemlerde başlangıçta aktif karbon konsantrasyonu arttıkça PCDD/F giderim verimi de artmış 150 mg/Nm^3 'den sonra önemli bir artış görülmemiş ve 300 ng/Nm^3 'den sonra giderim verimi azalmıştır (Kim ve Kim, 2004). Bu nedenle 150-300 ng/Nm^3 aktif karbon enjeksiyon hızı, tek torbalı filtre kullanılan adsorpsiyon sistemlerinde, minimum dioksin emisyonu için optimum doz olarak kabul edilmiştir (Kim ve Kim, 2004)



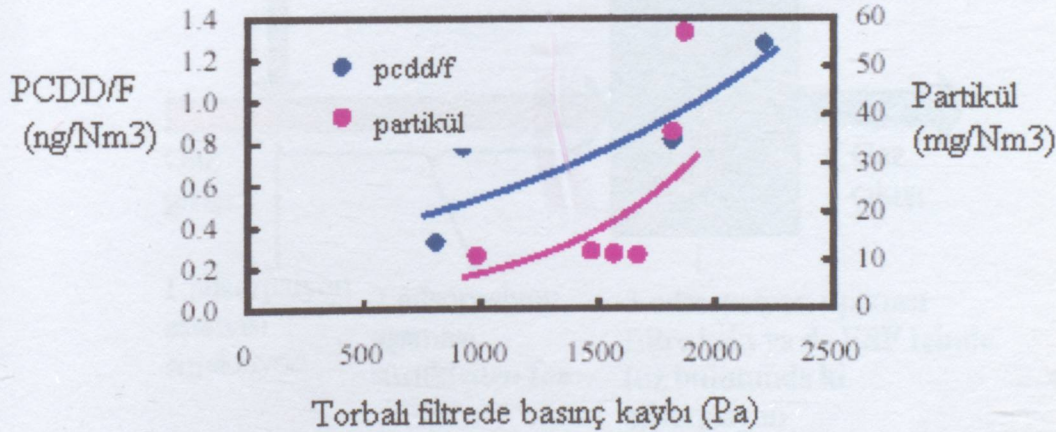
Şekil 8.3 Dioksin uzaklaştırma verimi ile aktif karbon enjeksiyon hızı arasındaki ilişki (Kim ve Kim, 2004)

8.5 Partikül Konsantrasyonunun PCDD/F Giderim Verimine Etkisi

Torbalı filtreden salınan PCDD/F konsantrasyonu, partiküler madde (PM) konsantrasyonu ile ilgilidir. Bu nedenle torbalı filtreye giren partikül konsantrasyonu 10 mg/Nm^3 'den az olacak şekilde kontrol edilmelidir (Matzing vd., 2001).

8.6 Torbalı Filtrede Basınç Kaybının Etkisi

Tek torbalı filtrenin kullanıldığı adsorpsiyon sistemlerinde, basınç kaybı, aktif karbon ve uçucu kül ile formlanan filtre keki aracılığıyla oluşur. Filtre keki kalınlığı arttıkça, basınç kaybı artar. Torbalı filtre çıkışında PCDD/F konsantrasyonu, basınç kaybı arttıkça artar. Bu özellikle $0.8 \mu\text{m}$ çaplı ince partiküller üzerinde adsorbe olmuş PCDD/F'in, torbalı filtrede oluşan basınç kaybı nedeniyle filtreden sızması ile gerçekleşir. Filtreden sızan partikül konsantrasyonu 1667 Pa basınç da sabittir basınç arttıkça, sızan partikül konsantrasyonu hızla artar (Kim ve Kim, 2004). Bu nedenle torbalı filtrede basınç kaybı 1667 Pa'dan düşük olacak şekilde işletilmelidir.



Şekil 8.4 Basınç kaybı, partikül konsantrasyonu ve PCDD/F emisyonu arasındaki ilişki (Yan vd., 2006)

8.7 Adsorpsiyon Mekanizması

Adsorpsiyonda, moleküller serbest katı yüzeyi üzerinde adsorplanırlar (Everaert vd., 2003). Sürüklenen faz adsorpsiyonu sırasında adsorpsiyon, yüksek gaz hızında, adsorbantın gaz akışında sürüklenmesi ve dispersiyonu ile oluşur. Filtre kekinde de adsorpsiyon düşük hızda devam eder. Adsorpsiyonun etkili hızı aşağıdaki adımlarla tanımlanır.

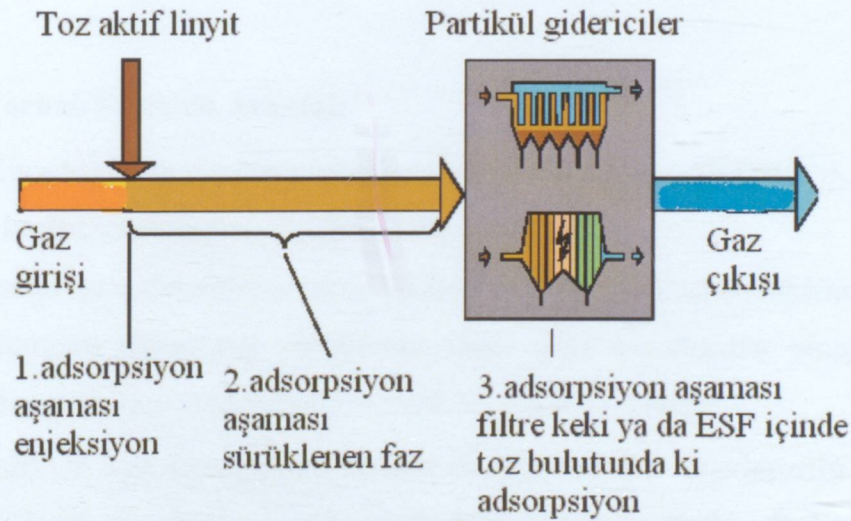
devam eder. Adsorpsiyonun etkili hızı aşağıdaki adımlarla tanımlanır.

- Kütle gaz fazından, adsorbant partiküllerinin dış yüzeyine taşınır.
- Partikül içinde, por difüzyonu aracılığıyla kütle taşınımı olur ve adsorpsiyon yüksek hızda gerçekleşir.

PCDD/F'in uzaklaştırılma verimi, hem gaz hem de partikül fazında PCDD/F'in uzaklaştırılmasını içerir.

8.8 Gaz Haldeki PCDD/F' in Adsorpsiyonu

Aktif karbon, homojen olarak gaz akımına enjekte edilir ve gaz akımıyla torbalı filtreye taşınır. Gaz akımı, filtreye taşındığı zaman filtrede de adsorpsiyon devam eder. PCDD/F'in gaz fraksiyonunun giderim verimi, hem taşınım hem de filtre kekinde ki adsorpsiyonun kombinasyonudur.

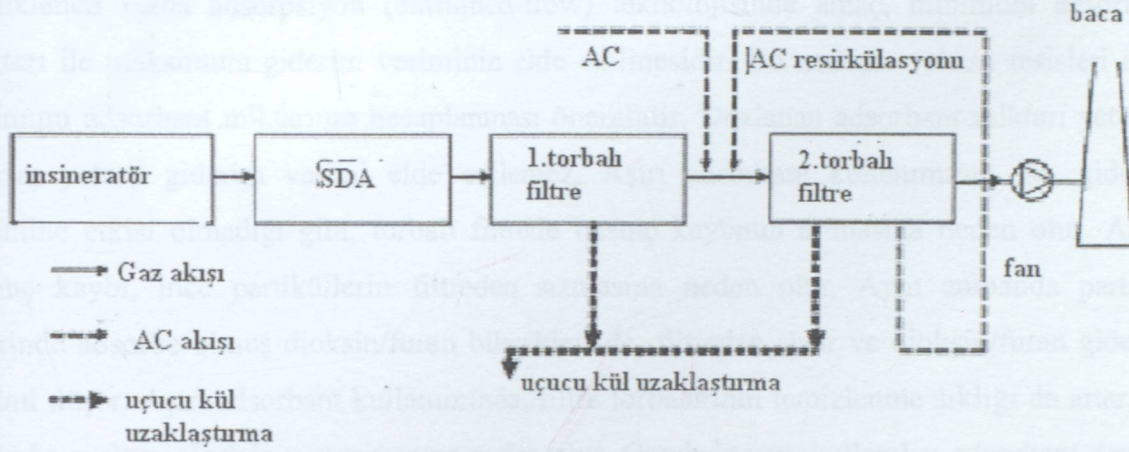


Şekil 8.5 Sürüklenen faz adsorsiyonunda, adsorpsiyon aşamaları.

8.9 Çift Torbalı Filtrenin Kullanıldığı Adsorpsiyon Prosesleri

Tek torbalı filtrenin kullanıldığı konvansiyonel sürüklenen faz adsorpsiyonunda, aktif karbonun kullanım veriminin düşüklüğünden (<%3) ve sıkı emisyon standardını sağlamanın güçlüğünden dolayı, aşırı aktif karbon tüketimi olur. Bu problemlerden dolayı çift torbalı filtrenin (dual bag filter) kullanıldığı adsorpsiyon prosesleri önerilmektedir (Kim ve Kim, 2004). Çift torbalı filtre sistemlerinde, 1. filtrede uçucu kül ve PCDD/F'in partikül fraksiyonu

torbalı filtre yüzeyinde tutulur ve filtrasyon ile uzaklaştırılır. Ardından aktif karbon 2 filtrenin bağlantı borusunun ortasından gaz akımına enjekte edilir ve PCDD/F'in gaz fraksiyonu adsorplanır. 2. torbalı filtrede toplanan aktif karbon resirküle edilir ve taze aktif karbon ile karıştırılarak aktif karbonun verimli kullanılması sağlanır.



Şekil 8.6 Çift torbalı filtre sisteminin şematik diyagramı (Kim ve Kim, 2004)

8.10 Çift Torbalı Filtrenin Avantajı

- 1. Torbalı filtrede gaz akımından partiküler madde ayrıldığı için PCDD/F'in gaz fraksiyonu için, aktif karbonun adsorpsiyon verimi daha yüksek olur.
- Aktif karbonun resirküle edilerek tekrar kullanılması ile aktif karbon tüketimi azalır.
- 2 torbalı filtrenin kullanıldığı sistemlerde, diğer ucuz adsorbantlar örneğin linyit kok, yüzey alanının düşük olmasına rağmen etkili bir şekilde kullanılır.

PCDD/F ile birlikte hem ince partiküller hem de ağır metaller uzaklaştırılır. Ağır metaller örneğin Hg, Cd, Pb ya adsorbe olurlar ya da ince partiküler madde de konsantre olurlar. Partiküler madde emisyonlarının, çift torbalı filtre ile 2 kez filtrelenmesi ile aynı zamanda $PM_{2.5}$ ve ağır metal emisyonları da azalır.

8.11 Çift Torbalı Filtrenin Dez Avantajı

- 2 torbalı filtreden dolayı kurulum maliyetinin yüksek olması.
- 2. torbalı filtrenin neden olduğu basınç kaybından dolayı enerji tüketiminin artmasıdır.

9. ADSORBANT ENJEKSİYON YÖNTEMİ İÇİN OPTİMUM ADSORBANT MİKTARININ BELİRLENMESİ

9.1 Model Denklemlerinin Açıklanması

Sürüklenen fazda adsorpsiyon (entrained-flow) teknolojisinde amaç, minimum adsorbant miktarı ile maksimum giderim veriminin elde edilmesidir. Bu nedenle yakma tesisleri için, optimum adsorbant miktarının hesaplanması önemlidir. Dozlanan adsorbant miktarı yetersiz olursa, yeterli giderim verimi elde edilemez. Aşırı adsorbant kullanımının ise, giderim verimine etkisi olmadığı gibi, torbalı filtrede basınç kaybının artmasına neden olur. Artan basınç kaybı, ince partiküllerin filtreden sızmasına neden olur. Aynı zamanda partikül üzerinde adsorbe olmuş dioksin/furan bileşikleri de, filtreden sızar ve dioksin/furan giderim verimi düşer. Aşırı adsorbant kullanımında, filtre torbalarının temizlenme sıklığı da artar, bu da torba malzemelerinin yıpranmasına neden olur. Gereksiz yere kullanılan adsorbant, tesisin işletme masrafını da artırır.

Bu bölümde, yakma tesisleri için optimum adsorbant miktarının, model denklemlerine göre hesaplanması açıklanmıştır. Model denklemleri kullanılarak hesaplanan adsorbant miktarı, daha önce 12 Evsel Atık Yakma Tesisinde uygulanmıştır. Aktif karbon enjeksiyon yöntemi uygulanarak işletilen 12 evsel atık yakma tesisinde, formüllere göre hesaplanan adsorbant miktarı uygulanmış, %95-99 uzaklaştırma verimi elde edilmiştir (K.Everaert vd., 2003). 12 tesis için elde edilen dioksin/furan giderim verimi ve tesislerde kullanılan baca gazı kontrol sistemleri Çizelge 9.1’de gösterilmiştir.

Çizelge 9.1 İşletilen 12 tesisin dioksin/furan giderme verimi (Kim Everaert vd., 2003)

Ünite	PCDD/Fkonsantrasyonu(ng/Nm) %11 oksijen ve kuru bazda	PCDD/F uzaklaştırmaverimi(η_T (%))	Baca gazı kontrol sistemleri (2002)
1	2.7-2.9	96.3-98.3	ER, ESP, REAC, FF, 2sS
2	5.1-7.3	98.2-99.3	ER, ESP, REAC, FF, 2sS
3	2.6-4.2	96.2-98.8	ER,ESP,REAC,FF, 2sS

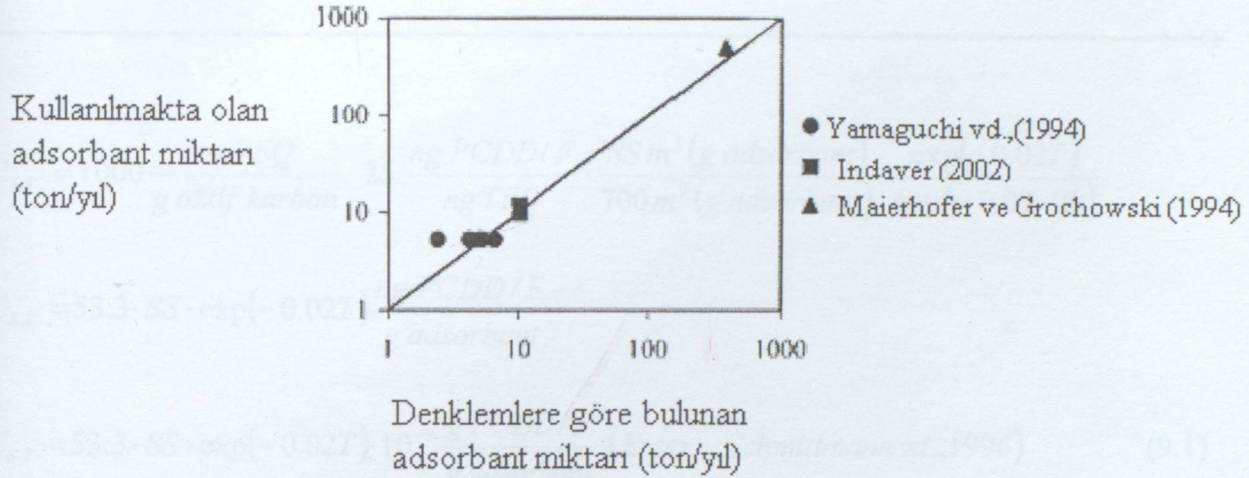
Çizelge 9.1 İşletilen 12 tesisin dioksin/furan giderme verimi (Kim Everaert vd., 2003) devamı

4	6.1-8.4	98.4-99.4	ER, ESP, REAC, FF, 2sS
5	6.0-15.8	98.3-99.4	ER, REAC, cFF
6	5.3-10.9	98.1-99.1	ER, REAC, FF, 2sS
7	2.3-9.2	97.8-99.0	ER, REAC, FF
8	1.0-3.8	95.4-98.3	ER, REAC, cFF, 2sS, rH, SCR
9	0.2-1.4	93.6-96.4	ER, VS, aS, rH, inj, FF
10	0.3-1.3	93.3-98.8	ER, ESP, REAC, cFF
11	3.3-12.3	98.4-99.3	CT, ESP, ER, REAC, FF, 2sS
12	1.6-4.1	96.9-98.7	ER, REAC, FF

Tablo 9.2 12 tesis için bazı işletme verileri (K.Everaert vd., 2003)

<i>Durum</i>	<i>Değer</i>
Ca(OH) ₂ enjeksiyon hızı	2-4 g/Nm ³
Adsorbant enjeksiyon hızı	
Aktif karbon için	50-80 mg/m ³
Aktif linyit için	200-400 mg/m ³
Gazın torbalı filtreye geliş hızı	0.008-0.017m/saniye (ortalama 0.011)
Adsorbantın enjekte edildiği borulardaki hız	0.8-4 m/saniye (ortalama 1.8)
Filtreden önce gazın ve adsorbantın temas süresi	0.8-7 saniye (ortalama 2.6)
Torbalı filtre girişinde baca gazı sıcaklığı	140-160 °C
Katalitik filtre kullanıldığında	220-240 °C

Çalışmada, bazı araştırmacıların literatür verileri kullanılıp, formüle dayalı olarak doygunluk kapasitesi ve adsorbant miktarı belirlenmiştir. Bulunan adsorbant miktarı, endüstrilerde uygulanmakta olan değerlerle karşılaştırılmıştır.



Şekil 9.1 Tahmini değerlerin endüstriyel değerlerle karşılaştırılması (K.Everaert vd., 2003)

Yukarıdaki grafikte Yamaguchi (1994), Indaver (2002) ve Maierhofer ve Grochowski'nin (1994) işletme verileri ve model denklemleri kullanılarak elde edilen sonuçların, endüstriyel değerlerle karşılaştırılması gösterilmiştir. Grafiğe göre, kullanılan değerler ile model denklemleri arasında pozitif korelasyon bulunmaktadır.

Yamaguchi'nin verilerine göre 1 yılda tüketilecek adsorbant miktarı aşağıda hesaplanmıştır.

Çizelge 9.3 Yamaguchi'nin işletme verileri, 1994 (K.Everaert vd., 2003)

Gaz debisi	1500-3000 Nm ³ /saat
Giriş konsantrasyonu	54-100 ng/m ³
İşletme sıcaklığı	T=150°C
İşletme sıcaklığı	150m ² /gr

Çizelge 9.4 Yamaguchi'nin verileri için model denklemleri, 1994

$Q(C_i C_0)(g/saat)$	$1.66 \cdot 10^{-5}$	$4.74 \cdot 10^{-3}$	$3.85 \cdot 10^{-3}$	$3.66 \cdot 10^{-3}$	$4.4 \cdot 10^{-3}$
$C_{s,T}(gPCDD/F/g \text{ adsorbant})$	$3.98 \cdot 10^{-7}$	$3.98 \cdot 10^{-7}$	$3.98 \cdot 10^{-7}$	$3.98 \cdot 10^{-7}$	$5.93 \cdot 10^{-7}$
$W_a (g \text{ adsorbant/gün})$	4171	11980	9673	9045	7420

$$C_{s,T} = 1000 \frac{ng TEQ}{g \text{ aktif karbon}} \cdot 25 \frac{ng PCDD/F}{ng TEQ} \cdot \frac{SS m^2 (g \text{ adsorbant})}{700 m^2 (g \text{ adsorbant})} \cdot \frac{\exp(-0.02T)}{\exp(-0.02 \cdot 20)}$$

$$C_{s,T} = 53.3 \cdot SS \cdot \exp(-0.02T) \frac{ng PCDD/F}{g \text{ adsorbant}}$$

$$C_{s,T} = 53.3 \cdot SS \cdot \exp(-0.02T) \cdot 10^{-9} \frac{g PCDD/F}{g \text{ adsorbant}} \quad (Esser - Schmittmann vd., 1996) \quad (9.1)$$

$C_{s,T}$ = Adsorbantın doygunluk kapasitesi (g adsorbat/g adsorbant)

SS: Adsorbantın spesifik yüzey alanı (m^2/g).

T: Adsorbantın enjekte edildiği noktada ki baca gazı sıcaklığı ($^{\circ}C$).

ngTEQ ve ng PCDD/F arasındaki denklik PCDD/F bileşiklerine göre belirlenmektedir ve yaygın termal prosesler için 1/25, spesifik uygulamalar için (düşük furan/dioksin oranı) 1/40'tır. 1 ng TEQ 25-40 ng PCDD/F'e karşılık gelmektedir (Everaert ve Baeyens, 2001a).

$$C_{s,T} = 53.3 \cdot 150 \exp(-0.02 \cdot 150) \cdot 10^{-9} \frac{g PCDD/F}{g \text{ adsorbant}}$$

$$C_{s,T} = 3.98 \cdot 10^{-7} \frac{g PCDD/F}{g \text{ adsorbant}}$$

Gerekli Adsorbant Miktarı

$$W_a = (Q \cdot C_i) / C_{s,T} \quad (Everaert vd., 2003) \quad (9.2)$$

W_a = PCDD/F'in giderilmesi için gerekli adsorbant miktarı (g/saat).

$$W_a = (4.74 \cdot 10^{-3}) / (3.98 \cdot 10^{-7})$$

$$W_a = 11909 \text{ g adsorbant/saat} = 104.3 \text{ ton/yıl.}$$

9.2 İSTAÇ Tıbbi Atık Yakma Tesisı Bölümleri

Günde yaklaşık 24 ton tıbbi atık yakma kapasiteli tesis, gerekli teknik ekip ve ekipmanla 24 saat çalışmakta ve atık imha işlemini gerçekleştirmektedir. Tesisin yerleşim planı Ek I'de verilmiştir. Atıklar, özel refrakterli fırın içerisinde 1000-1200 °C arasında yakılmakta ve yanma sonucunda hacimsel olarak %95, kütsel olarak %75 azalmaktadır. Özel tıbbi atık araçları ile yakma tesisine gelen atıklar, titreşimli besleme konveyör sistemi içerisinde boşaltılır. Bu konveyör sistemi, besleme haznesi üzerinde tartım hücreleri üzerine konmuş bulunan küçük bir konteyneri doldurur. Tıbbi atıkların fırına beslenmesi esnasında, hava girmesinin önüne geçilmesi için, besleme haznesi aynı zamanda boşaltma ağzı olarak hizmet eden bir atık sürme sistemine bağlanır. Atık sürme sistemi tarafından atıklar, dönerek çalışan fırın içine doldurulur. Fırın içerisinde substokiometrik bir ateşleme meydana gelir.

Döner fırının iç yüzeyi refrakter malzeme ile kaplanmış olup, atıkların fırın içinde asgari kalma süresi 1 saattir. Yanma sonrası ızgarası tam yanmayı sağlar. Döner fırın içerisinde ve yanma sonrası ızgarasında istihsal edilen baca gazı, dar bir borudan geçerek 2. yanma odasına sevk edilir. Boru içerisindeki türbülans, gazların iyi surette karışmasını temin eder bu da gazların tamamıyla yanması için bir ön şarttır. 2.yanma odasında gazın kalma süresi, baca gazlarının tamamıyla yanması için 1100-1200 °C'de 1.5 saniyenin altındadır. İkinci yanma odasından sonra tesis, kızgın buhar istihsalı için, alev borulu tip bir kazan ve besleme suyu sıcaklığının artırılması için bir ekonomizer ile techiz edilmiştir. Tesisin akım şeması Ek(I)'de gösterilmiştir.

9.2.1 Kireç Reaktörü

Hastane atıklarının yakılması, fosil yakıt yakılan tesislerden çıkan baca gazları örneğine göre, daha düşük SO_x ve geniş miktarlarda HCl içeren baca gazları ile karakterize edilmiştir. Kuru Ca(OH)₂ enjeksiyonu ile, baca gazında bulunan asit gazları (HCl, HF, SO₂) kireç ile reaksiyona girer. Ca(OH)₂ kireç silosundan pnömatik taşıma sistemi ile dozlanmaktadır. Baca gazları yanma odasından çıktıktan sonra, su püskürtme kulesinden geçerek, yaklaşık 140°C'ye soğutulmuş olarak reaktörün venturisine gelir. Püskürtme kulesinde baca gazı, dearatörden gelen besleme suyu ile soğutulmaktadır. Kireç, reaktörün ventürisinden verilir. Aktif karbon ünitesinden sağlanan linyit de kireçle birlikte reaktöre dozlanmaktadır. Reaksiyon ürünleri ve partiküller, en son torbalı filtre ile gaz akımından ayrılmaktadır.

9.2.2 İSTAÇ Tıbbi Atık Yakma Tesisinde oluşan PCDD/F'in giderilmesi için gereken adsorbant (liniyit) enjeksiyon hızının ve gereken yıllık miktarın model denklemlerine göre hesaplanması.

Tesis Kapasitesi = 24 ton/gün = 1 ton/saat .

Kocaeli Üniversitesi Emisyon Ölçüm Sonuçları Raporuna Göre(Ekim 2004)

Emisyon Ölçüm Sonuçlarına Göre Oluşan Baca Gazı Debisi: $Q=13225 \text{ m}^3/\text{saat}$

Emisyon Ölçüm Sonuçlarına Göre Oluşan PCDD/F Toplam: $2.15 \text{ ng/m}^3 = 2.15 \cdot 10^{-9} \text{ g/m}^3$

$300 \text{ m}^2/\text{g}$ yüzey alanına sahip aktif linyit adsorbant olarak kullanılarak, kireç reaktörüne dozlanmaktadır. Doygunluk kapasitesi gazın kireç reaktörüne giriş sıcaklığına göre hesaplanmıştır.

$$C_{s,T} = 53.3 \cdot SS \cdot \exp(-0.02T) \cdot \frac{\text{ng PCDD/F}}{\text{g adsorbant}}$$

$C_{s,T}$ = Adsorbant için doyunluk değeri.

SS = Adsorbantın spesifik yüzey alanı (m^2/g). Pulverize Aktif Linyit İçin $300 \text{ (m}^2/\text{g)}$

T = Kireç Reaktöründe Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$) $T = 140 \text{ }^{\circ}\text{C}$

Aktif Linyit İçin Doygunluk Kapasitesi:

$$C_{s,T} = 53.3 \cdot 300 \exp(-0.02 \cdot 140) \cdot 10^{-9} \frac{\text{g PCDD/F}}{\text{g adsorbant}}$$

$$C_{s,T} = 9.72 \cdot 10^{-7} \frac{\text{g PCDD/F}}{\text{g adsorbant}}$$

Gerekli Adsorbant Miktarı

$$W_a = (Q \cdot C_i) / C_{s,T}$$

$$W_a = (13225 \cdot 2.15 \cdot 10^{-9}) / (9.72 \cdot 10^{-7})$$

$$W_a = 29.25 \text{ g/saat}$$

$$W_a = 256,25 \text{ kg/yıl}$$

Enjeksiyon hızı: $(29.25/13225)$ Enjeksiyon hızı: $2.212 \cdot 10^{-3} \text{ g/m}^3 = 2.212 \text{ mg/m}^3$

Tübitak Emisyon Ölçüm Raporu (Ağustos 2004) sonuçlarına göre

Baca Gazı Debisi: 10980 m³/saat

PCDD/F konsantrasyonu: 52.686 ng/Nm³ = 52.686*10⁻⁹ g/Nm³

$$C_{s,T} = 9.7235 \cdot 10^{-7} \frac{g_{PCDD/F}}{g_{adsorbant}}$$

$$W_a = (Q \cdot C_i) / C_{s,T}$$

$$W_a = [(10980) \cdot (52.686 \cdot 10^{-9})] / (9.72 \cdot 10^{-7})$$

$$W_a = 595 \text{ g/saat.}$$

$$W_a = 5.213 \text{ ton/yıl}$$

$$\text{Enjeksiyon hızı: } (595/10980)$$

$$\text{Enjeksiyon hızı: } 0.0542 \text{ g/m}^3 = 54.2 \text{ mg/m}^3$$

Emisyon ölçüm sonuçlarında belirtilen 2 farklı konsantrasyon değerinin ortalaması alındığında

$$(52.686 + 2.15) / 2 = 27.418 \text{ ng / Nm}^3$$

$$\text{Ortalama baca gazı debisi: } (10980 + 13225) / 2 = 12102 \text{ m}^3 / \text{saat}$$

$$W_a = [(12102) \cdot (27.418 \cdot 10^{-9})] / (9.72 \cdot 10^{-7})$$

$$W_a = 341.37 \text{ g/saat.} = 3 \text{ ton/yıl.} \quad \text{Enjeksiyon hızı} = 0.0282 \text{ g / m}^3 = 28.2 \text{ mg / m}^3$$

İSTAÇ Tıbbi Atık Yakma Tesisin'de, aktif karbon ünitesi işleme alındıktan sonra, bir süre 300 mg/m³ enjeksiyon hızında işletilmiştir. Bu, ortalama debide (12102 m³/saat) yaklaşık olarak 32 ton/yıl adsorbant (aktif linyit) tüketimine neden olmaktadır. Şimdi uygulanmakta olan doz 130 mg/m³ olup, ortalama debide (12102 m³/saat) yaklaşık olarak 13.78 ton/yıl adsorbant tüketimine neden olmaktadır. Bu çalışmada hesaplanan adsorbant miktarı, ortalama debi (12102 m³/saat) ve 52.686 ng/m³ konsantrasyon için yaklaşık olarak 5.746ton/yıl'dır. 10980m³/saat debi ve 52.686 ng/m³ konsantrasyon için enjeksiyon hızı 54.2 mg/m³ olup adsorbant miktarı 5.213 ton/yıl'dır.

9.3 İZAYDAŞ Tehlikeli Atık Yakma ve Enerji Üretim Tesisi Bölümleri

Tesis kapasitesi 35000 ton/yıl olup, sıvı ve katı atıklar yakılmaktadır. Tesis 2000 yılı için 60ton/gün kapasite ile işletilirken 2006 yılında 80 ton/gün olmuştur. Baca gazı debisi 32000m³/saat iken 45000m³/saat olmuştur. Yakma havası, fanlar aracılığıyla bunker kasetlerinin üstünden veya atmosferden sağlanmaktadır. Fırın sıcaklıklarının istenilen düzeyde tutulabilmesi için brülörden ağır yağ ve fuel oil ile beslenmektedir. 400 °C’de döner fırın döndürülmeye 850 °C’de katı atık beslenmesine, 1200°C’de sıvı atık beslenmeye başlanır. 1050-1300 °C sıcaklık aralığında, atıklar yaklaşık olarak 2.5 saat fırında kalır. Döner fırından çıkan gazlar, 2.yanma odasına geçer ve gazın burada kalma süresi 1250-1300 °C’de 3 saniyeden fazladır. 2.yanma odasından gelen 1250-1300 °C sıcaklığında ki atık gaz Radyasyon, Kızdırıcı ve Ekonomizer bölümlerinden oluşan atık ısı kazanına (boyler) geçer ve burada yaklaşık olarak 1000 °C’lik ısı bırakır. Sıcaklığı yaklaşık olarak 180-200 °C’ye düşen atık gaz, %99 verimli ESF’den geçirilerek etkili partikül ayrımı sağlanır. ESF’den çıkan gaz, %10 konsantrasyonlu kireç çözeltilsinin kullanıldığı ventüri yıkayıcıdan geçirilir. Ventüri yıkayıcıda PH 1-2 aralığında tutularak; HF, HCl ve ağır metaller giderilmektedir. Bundan sonra atık gaz, nötralizasyon, oksidasyon ve absorpsiyon bölümlerinden oluşan PH 5-6 ortamlı, ters akışlı kireç püskürtmeli yıkayıcıdan geçirilmektedir. Burada SO₂ tutulmakta ve fazla oksijen verilerek iyon halinde bulunan sülfat (SO₃), kalsiyum sülfat (CaSO₄) olarak çöktürülmekte ve kalan ağır metallerde tutulmaktadır. Ter akışlı yıkayıcıdan sonra atık gaz aktif karbon ünitesine geçer. Ünite 5 kolondan oluşan sabit yatak prosesidir. Mart 2000 tarihinde işleme alınmıştır. 2000-2006 tarihleri arasında aktif karbon kolonları 3 kez değiştirilmiş olup en son 10.01.2006 tarihinde değiştirilmiştir. Aktif karbon ünitesinden sonra temizlenen gaz baca aracılığıyla atmosfere verilir. Tesisin akım şeması Şekil 4.1 ve Ek(III)’de gösterilmiştir.

9.3.1 İZAYDAŞ Tehlikeli Atık Yakma ve Enerji Üretim Tesisi için optimum dozun belirlenmesi

Pulverize linyit için optimum dozun hesaplanması

$$C_{s,T} = 53.3 \cdot 300 \exp(-0.02 \cdot 60) \cdot 10^{-9} \frac{g \text{ PCDD} / F}{g \text{ adsorbant}}$$

$$C_{s,T} = 4.816 \cdot 10^{-6} \frac{g \text{ PCDD} / F}{g \text{ adsorbant}}$$

$$W_a = (Q \cdot C_i) / C_{s,T}$$

$$W_a = [(45000) \cdot (0.08 \cdot 10^{-9})] / (4.816 \cdot 10^{-6})$$

$$W_a = 0.7475 \text{ g adsorbant/saat.}$$

$$W_a = 6.548 \text{ kg/yıl.}$$

$$\text{Enjeksiyon hızı} = (0.7475 / 45000) \quad \text{Enjeksiyon hızı} = 0.01661 \text{ mg/Nm}^3$$

Pulverize aktif karbon için optimum dozun hesaplanması.

$$C_{s,T} = 53.3 \cdot 900 \exp(-0.02 \cdot 60) \cdot 10^{-9} \frac{\text{g PCDD} / F}{\text{g adsorbant}}$$

$$C_{s,T} = 1.444 \cdot 10^{-5} \frac{\text{g PCDD} / F}{\text{g adsorbant}}$$

$$W_a = [(45000) \cdot (0.08 \cdot 10^{-9})] / (1.444 \cdot 10^{-5})$$

$$W_a = 0.2493 \text{ g adsorbant/saat.} \quad W_a = 2.184 \text{ kg/yıl.}$$

Sabit yatak prosesinde adsorbant granüler halde kullanılır. Granül halde adsorbantın spesifik yüzey alanı, linyit için 150-400 m²/g'dır. Pulverize aktif karbon için, 500-900 m²/g, pulverize linyit için, 150-300 m²/g (Eser-Schmittmann, 1996; Perry ve Green, 1985).

Sabit yatak prosesinde linyit için optimum dozun hesaplanması.

$$C_{s,T} = 53.3 \cdot 150 \exp(-0.02 \cdot 60) \cdot 10^{-9} \frac{\text{g PCDD} / F}{\text{g adsorbant}}$$

$$C_{s,T} = 2.4 \cdot 10^{-6} \frac{\text{g PCDD} / F}{\text{g adsorbant}}$$

$$W_a = [(45000) \cdot (0.08 \cdot 10^{-9})] / (2.4 \cdot 10^{-6})$$

$$W_a = 1.5 \text{ g/saat} = 13.14 \text{ kg/yıl}$$

İZAYDAŞ Tehlikeli Atık Yakma ve Enerji Üretim Tesisinde aktif karbon ünitesi, 5 kolondan oluşan sabit yatak prosesidir. 2000-2006 yılları arasında kolonlar 3 kez değiştirilmiştir. Kullanılan adsorbant miktarı 20 tondur. Yıllık tüketim 10 ton/yıl'dır. Bu çalışmada tesis için hesaplanan adsorbant miktarı pulverize linyit için, enjeksiyon yönteminde 6.548 kg/yıl, sabit yatak prosesi için 13.14 kg/yıl'dır.

10. TARTIŞMA VE SONUÇLAR

Yakma tesislerinde dioksin/furan ve benzeri halojenli bileşiklerin oluşumu, yakma tesislerinin işletim koşullarına bağlıdır. Oluşumun önlenmesi için döner fırın ve 2.yanma odasında yeterli sıcaklık, kalma süresi ve türbülans sağlanarak tam yanma koşulları sağlanmalıdır. Böylelikle hem önolusturucu bileşiklerin oluşumu önlenmiş olur, hem de atık içinde olabilecek dioksin/furan ya da önolusturucu bileşikler giderilmiş olur.

İSTAÇ Tıbbi Atık Yakma Tesisi için 2 farklı tarihte yapılan dioksin/furan emisyonları örnekleme, analizi ve ölçümü sonucunda, %11 oksijen ve kuru bacagazı bazında, dioksin/furan bileşikleri toplam eşdeğer zehirliliği (TEQ) değerleri, yönetmelikte belirtilen emisyon sınır değerlerinin 20-520 kat üzerinde bulunmuştur (Ek II). İSTAÇ'ta her iki ölçüm sonunda bulunan değerler (2.15 ng/Nm^3 ve 52.686 ng/Nm^3) arasındaki farkın fazla olması, yakılacak atık kompozisyonunun farklı olması ile açıklanabilir. Yakma tesisinde baca gazında, 0.1 ng/Nm^3 olan emisyon sınır değerini sağlamak için, aktif karbon ünitesi, 2006 yılı içinde işleme alınmıştır. Aktif karbon ünitesi işleme alındıktan sonra, TÜBİTAK tarafından Nisan 2006'da yapılan ölçümde bulunan değer, PCDD/F için 0.067 ng/Nm^3 'tür (Ek II). Şubat 2007 tarihinde, alınan 3 numune ile TÜBİTAK tarafından yapılan analiz sonucunda, bulunan değerler 0.1 ng/m^3 'ün biraz üzerinde bulunmuştur (Ek II). Bunun nedeni, tesisin işletme şartlarındaki değişiklikler olabilir. Debinin artması, 2.yanma odasında gazın kalma süresinin azalması, gaz sıcaklığında ki değişimler, değerin 0.1 ng/Nm^3 'ün, biraz üzerinde çıkmasının nedeni olabilir. İZAYDAŞ içinse emisyon ölçüm sonuçları, aktif karbon reaktörü işletilmeden öncede sınır değerlerin altındadır. Bunun nedeni 2 tesis arasında, gerek 2.yanma odası dizayn parametreleri gerekse kullanılan baca gazı kontrol sistemleri arasında önemli farkların olmasıdır. İSTAÇ'ta 2.yanma odasında sıcaklık $1100-1200 \text{ }^\circ\text{C}$ ve gazın kalma süresi 1.5 saniye'nin altındadır. İZAYDAŞ'ta ise 2.yanma odası sıcaklığı $1200-1300 \text{ }^\circ\text{C}$ ve gazın fırında kalma süresi 3 saniyenin üzerindedir. Dioksin/furanların % 99.99 oranında giderilmesi (parçalanması) için ise, $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de en az 2 saniye, $1600 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de 1.5 saniye bekleme süresi gereklidir (Wark vd., 1998). Dolayısıyla buradan şu sonuçlar çıkarılabilir. İZAYDAŞ'ta 2.yanma odasında gerek sıcaklık gerekse gazın yanma odasında kalma süresi, PCDD/F'in, önolusturucuların (korofenol, klorobenzen, poliklorlu bifenillerin), poliaromatik zincirlerin ve moleküler karbonun parçalanması için yeterlidir. İSTAÇ'ta $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de 1.5 saniyenin altındaki kalma süresi bunun için yetersizdir. İSTAÇ'ta 2.yanma odasında 1.5 saniyenin altındaki kalma süresinin nedeni, 2.yanma odasının yanlış dizayn edilmesidir. Bunun yanında, İZAYDAŞ'ta partikül tutucu olarak kullanılan elektrostatik filtrede giriş sıcaklığı $200 \text{ }^\circ\text{C}$

civarında olup, PCDD/F'lerin uçucu küllerin katalitik etkisiyle sonradan oluşumu (de novo) minimum seviyededir. Ventüri-tipi ıslak arıtıcı ve ters akışlı yıkayıcıda, çözelti olarak kullanılan %10'luk kireç sütü ile, asit gazları ve ağır metallerle birlikte PCDD/F de kısmen giderilebilir. İZAYDAŞ için emisyon ölçüm sonuçlarında dikkati çeken bir nokta da, 1998 yılında, yani tesisin işleme alındığı ilk yıllarda ki PCDD/F emisyon değerlerinin, daha düşük olmasıdır (Ek IV). Bunun nedeni, boyler (atık ısı kazanı) duvarlarında, uçucu külün zamanla birikimi ve bunun sonucu olarak PCDD/F'lerin, uçucu küllerin katalitik etkisiyle oluşumu ihtimalidir. Bir diğer neden de, tesisteki kapasite artışı olabilir. 1998 yılında atık yakma kapasitesi 60 ton/gün'den, 2006 yılında 80 ton/gün'e, baca gazı debisi de 32000 m³/saat'den 45000 m³/saat'e çıkmıştır (İZAYDAŞ). Bunun sonucunda, 2.yanma odasındaki kalma süresi azalmış ve önoluşturucuların oluşma oranları ve PCDD/F'lerin sonradan oluşumu ihtimali artmıştır. Aktif karbonun doygunluk kapasitesini aşması, ve adsorplanan dioksin/furanın tekrar gaz akımına desorbe olması düşünülebilir; ancak tesiste aktif karbon kolonları, en son 10.01.2006 tarihinde yenilenmiş, baca gazı ölçümü de 28.02.2006 tarihinde yapılmıştır. Dolayısıyla, bu yolla oluşum ihtimali yoktur denilebilir.

11. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Yakma tesislerinde dioksin/furan emisyonlarının oluşumu, döner fırın ve ikinci yanma odasında tam yanma koşullarının (yüksek sıcaklık, yeterli kalma süresi, türbülans) sağlanmasına ve soğuk bölgede uygun baca gazı kontrol sistemlerinin işletilmesine bağlıdır. Atığın yanma bölgesinde yeterli sürede kalması için, döner fırın ve 2.yanma odasının doğru olarak dizayn edilmesi gerekir. Özellikle modern teknoloji ile işletilen yakma tesislerinde, sıcak bölgede, bu bileşiklerin oluşumu kontrol edilmekte, oluşabilecek düşük konsantrasyonlarda, ileri baca gazı kontrol sistemlerinin (aktif karbon enjeksiyon sistemi, aktif karbon reaktörü) işletilmesiyle, baca gazından uzaklaştırılmaktadır. Plastik ve metallerin kaynağında ayrılması, atıkların yakma tesisine gelmeden önce geri dönüşüm ünitelerinden geçirilerek metal ve plastiklerin ayrılması (evsel atık yakma tesisleri için) ile dioksin/furan oluşumu minimize edilebilir.

Adsorbant enjeksiyon yöntemi, kullanımının kolay olması, giderim veriminin yüksek olması ve maliyetinin düşük olması nedeniyle diğer yöntemlere göre daha avantajlıdır. Bu proste önemli olan optimum adsorbant dozunun belirlenmesidir. Aşırı adsorbant kullanımının giderim verimine etkisi olmadığı gibi, torbalı filtrede basınç kaybının artmasına neden olur. Artan basınç kaybı, torbalı filtre üzerinde iğne deliği (pin holes) olarak adlandırılan deliklerin artmasına ve partiküllerin filtreden sızmasına neden olur. Bu nedenle partikül üzerinde adsorbe olmuş dioksin/furan bileşiklerinin giderim verimi düşer. Aynı zamanda artan basınç kaybı ile, torbalı filtrelerin temizlenme periyodu sıklaşacağından, filtre malzemesi zarar görür bunun yanında enerji tüketimide artar.

Bu çalışmada İSTAÇ Tıbbi Atık yakma Tesisi ve İZAYDAŞ Tehlikeli Atık Yakma Tesisi için optimum adsorbant dozu hesaplanmıştır. Aktif karbon için optimum doz, daha önce yapılan uygulamalar da göz önüne alındığında (Everaert et al.,2003) İSTAÇ için optimum doz 54.2 mg/m^3 ve yıllık gereken miktar 5.213 ton/yıl olarak bulunmuştur. İZAYDAŞ içinse adsorbant enjeksiyon yöntemi için optimum doz 0.01661 mg/m^3 ve yıllık miktar 6.548 kg/yıldır. Sabit yatak prosesi için gereken miktar formüle dayalı hesaplara göre 13 kg/yıl'dır.

Bu çalışmada, dioksin/furan oluşumunu minimize için önerilen sistemde, aşağıdaki hususların dikkate alınması önerilmektedir:

- İkinci yakma odasında yeterli süre ve sıcaklığın sağlanması (1200°C 'de en az 2 saniye 1600°C 'de 1.5 saniye bekleme süresi) bir ön-şart olarak gereklidir.
- PCDD/F'lerin, uçucu küllerin katalitik etkisiyle sonradan oluşumunu (de novo) minimize

etmek için, elektrostatik filtre giriş sıcaklığı 300°C'ın altında tutulmalıdır.

- PCDD/F'lerin önoluşturucuların reaksiyonları ile sonradan oluşumu sözkonusu ise, yukarıda bahsedilen nedenlerden dolayı, aktif karbon, zeolit veya aktif linyit gibi adsorbanların, elektrofiltre veya torbalı filtreden önce, (9.2) eşitliği ile belirlenen optimum dozda kireç, kireçtaşı veya trona gibi alkali maddelerle birlikte enjekte edilmelidir.
- Torbalı filtre veya elektrofiltrede adsorbanlarla birlikte tutulan parçacıkların, tehikeli atıklar için kullanılan düzenli depolama sahalarında, veya yakma tesislerinde bertaraf edilmesi gerekir.
- Dioksin/furan emisyon kaynakları olarak, atık yakma tesislerinin dışında başka önemli kaynaklar da bulunmaktadır. Bu kaynaklara örnek olarak, biyomas yakılması, metal ergitme tesisleri, motorlu taşıtlar, kağıt fabrikaları gösterilebilir. Avustralya'da yapılan bir çalışmada (National Dioxins Program Australia, 2004), dioksin/furan emisyonlarının en önemli kaynağı biyomas yakılması olarak bulunmuştur. Sözkonusu kaynaklarda da dioksin/furan emisyonlarının kabul edilebilir sınırlara indirilmesi gerekmektedir. Bu maksatla, herhangi bir bölge (örneğin Kocaeli bölgesi) için bir envanter çalışması yaparak, o bölgedeki kirletici kaynakların dioksin/furan kirlilik katkı payı hesaplanmalı, toprak, su ve hava ortamları açısından tolere edilebilir limitlere göre emisyon standartları belirlenmelidir.

KAYNAKLAR

- Addink, R., K. Olie., (1996), "Prevention of Polychlorinated Dibenzo-p-Dioxins, Dibenzofurans Formation on Municipal Waste Incinerator fly Ash Using Nitrogen and Sulfur Compounds. Environ. Sci. Technol. 30, 2350- 2354.
- Addink, R., VanBevel, B., Visser, R., Wever, H., Slot, P., Olie, K., (1990), Chemosphere, 20 (10-12), 1929 .
- Ahlborg, U.G. ED. Special Issue: (1992), "Tolerable Daily Intake of PCDDs and PCDF", Toxic Substances Journal, 12: 101-131
- Albrecht, I., Naikwadi, K., Karasek F., (1992), Organohalogen Compd., 8, 217
- Alcock, R.E., Jenes, K.C., (1996), "Dioxins in the Environment: A Review of Trend Data", Environmental Science & Technology 30 (11) 3133-43 .
- Aleman, L.J., Berti, F., Ramis, G., Roba, D., Toledo, G.P., Trombotta, M., Appl.Catal.B: Environ.10(1996)299.
- Altwick, E.R., Milligan, M.S., (1993), "Formation of Dioxins . Competing Rates Between Chemically Similar Precursors And De Novo Reactions" Chemosphere 27(1-3) 301
- Asle, J.W., Gobas, F.A.P.C., Shiu, Wan-Ying and Mac Kay, D., (1987), "Lake Sediments as Historic Records of Atmospheric Contamination by Organic Chemicals", Adv Chem. Ser. 216: 57-77
- Ball, M., (1990), "Polychlorodibenzodioxine and Polychlorodibenzofuran in Zigarettenrauch. Reitrog Tabakforschung International 14: 392-402.
- Baumann, PC., D.M.Whittle., (1988), "The status of Selected Organics in the Laurention Great Lakes ", an Overview of DDT, PCP's, Dioxins, Furans and Aromatic hydrocarbons Aquatic Toxicology.-11 241-257
- Balfanz, E., (1993), "Polychlorinated biphenyls (PCB) and Polychlorinated dibenzofurans and dibenzodioxins in Indoor Air due to Elastic Sealants and Coated Particle Boards" In: Fielder vd. Dioxin 193: 13th International Symposium on Chlorinated Dioxins and Related Compounds, Vienna, 20-24 September 1993.Vienna, Austrian Federal Environment Agency,1993. Organohalogen Compounds, Vol. 13

Bawden, K., (2004), National Dioxins Program Technical Report No.3 Inventory of Dioxin Emissions in Australia, 2004

Bolt, A., DeJong, A.P.J.M., (1992) "Dioxins in Ambient Air in the Netherlands a Pilot Study" In: Dioxins' 92: 12 th International Symposium on Chlorinated Dioxins and Related Compounds Tampere Finland, 24-28 August 1992. Helsinki , Finnish Institute of Occupational Health , 1992, pp. 29-32 Organohalogen Compounds, Vol 9.

Bonte, J.L., Overberghe, K.V., "Experiences at the IVRO Municipal Waste Incinerator in Roeselare", Belgium.

Boschi, G., Cocheo, V., Giannandrea, G., Magagni, A. In DIOXIN'92, Organohalogen Compounds, Finnish Institute of Occupational Health: Helsinki, 1992;Vol.9, pp 37-38.

Bozzelli, J.W., and Chiang, H.M., (1996), "Modeling Optimization of Experimental Studies on Effects of Chlorine in Combustion of Chlorocarbon-Hydrocarbon Mixtures ", in Use and Disposal of Chlorinated and Brominated Wastes, UTS, Sydney eds BZ Dlugogorski, EM Kennedy and B Young.

Broman , D., (1991), "Long-term High and Low Volume Air Sampling of Polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans and Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Along a Transect From Urban to remote Areas on The Swedish Baltic Coast", Environmental Science and Technology, 25: 1841-1849.

Brzuzy, L.R and Hites, R.A., (1996), "Global Mass Balance for Polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans", Environmental Science Technology , 30: 1797-1804.

Chi, K.H., Chang, S.H., Huang, H.C., Hung, C.H., Chang, M.B, (2006) " Partitioning and Removal of Dioxin-like Congeners in Flue Gases Treated With Activated Carbon Adsorption", Chemosphere 64 (2006) 1489-1498.

Compilation of EU Dioxin Exposure and Health Data.Task 3- Environmental Fate and Transport Technical Annex.

Crow, K ., 1981, Clin.Exp.Dermatol., 6, 243-257.

De Koning , J., (1996), "Dioxin Emissions into the Air in the Netherlands", VDI -Berichte – 1298 VDI, Duesseldorf .

Dickson, L.C., D, Lenoir., O, Hutzinger., K.P.Naikwadi., F.W. Karasek., (1989), "Inhibition

of Chlorinated Dibenzo-p-dioxin Formation on Municipal Incinerator Fly Ash by Using Catalyst Inhibitors ", Chemosphere 19 1435-1445.

Duarte-Davidson, R., (1994), " Polychlorinated dibenzo-p-dioxins and furans in Urban Air and Deposition ", Environmental Science and Pollution Research, 1:262-270.

Environment Australia (1999), Incineration and Dioxins: Review of Formation Processes, Consultancy Report Prepared by Environmental and Safety Services for Environment Australia, Common Heritage, Canberra.

Environment Australia (2002 a), "Sources of Dioxins and Furans in Australia: Air Emissions" (Revised), Consultancy Report Prepared for Chemical Policy, Environment Australia, Commonwealth Department of The Environment and Heritage, Canberra.

Everaert, K., Baeyens, J., (2001a), "Correlation of PCDD/F Emissions With Operating Parameters of Municipal Solid Waste Incinerators (MSWI)" Journal of The Air and Waste Management Association 51 (5), 718-724

Everaert, K., Baeyens, J., (2003), "Adsorption of Dioxins And Furans From Flue Gases in an Entrained -Flow or Fixed /Moving Bed Reactor", Journal of Chemical Technology and Biotechnology 78 : 213-219

Fangmark, I., Van Bavel, B., Marklund, S ., Stromberg, B., Berge, N., Rappe, C., (1993), "Influence of Combustion Parameters on The Formation of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins, Dibenzofurans, Benzenes, Biphenyls and Polyaromatichydrocarbons in a Pilot Incinerator", Environmental Science & Technology 27 1602-10.

Fell, J., (2001), "Removing of Organohalogen Compounds from Flue Gas Using Carbonaceous Material", 21st International Symposium on Halogenated Environmental Organic Pollutants and POP's", Gyeongju , Korea September 9-14, 2001 .

Fell, H.J., Tuzek, M., (1998), "Removal of Dioxins and Furans From Flue Gases By Non-Flammable Adsorbents in a Fixed Bed", Chemosphere, Vol . 37 2327-2334

Finocchio, E., Busca, G., Notaro, M., Applied. Catalysis. B: Environmental 62(2006)12-20.

Firmenschrift Fa . Solvay ., " Neutrec Leistungsdaten und Gewährleistungen"

Froese, K.L ., Hutzinger, O., (1996), "Polychlorinated benzene, Phenol, Dibenzo-p-dioxin and dibenzofuran in Heterogeneous Combustion Reactions of Acetylene", Environmental

Science & Technology 30 (3) 998-1008.

Fürst, P., Fürst, L., Widmers, K., (1991), "Bodyburden with PCDD and PCDF from Food" In: Gallo, M., Scheuplein, R., Vander Heijden, K. eds. biological Basis for risk Assessment of Dioxins and related Compounds. Banbury Report # 35. Plainview, NY: Cold Springs Harbor Laboratory Pres.

Glinka, U., Keldenich, K., Kersken, U., (1995), "Rauchgasreinigung bei MVA" Entsorgungspraxis 13Heft 172, S. 49-54.

Goldin, A., Bigelow, C., Veneman, P.L.M. Chemosphere 1992, 24, 271-280.

Griffin, R.D. Chemosphere 1986, 15, 1987-1990.

Gullett, B., E, Wikstrom., A, Touati., (2001), "PCDD/ Formation Rates From Fly Ash and Methane Combustion Carbon Sources", Organohalogen Compd.50, 292-296.

Harmut, M., Werner, B., Berit, B., Klaus, J., Hanns-R, P., Helmut, S., (2001), "Adsorption of PCDD/F on MWI Fly Ash", Chemosphere 42 (2001) 803-809.

Hartenstein, H-H., (2003), "Dioxin and Furan Reduction Technologies for Combustion and Industrial Thermal Process Facilities", In : The Handbook of Environmental Chemistry, Vol 3, Part O, Chapter 15 ,PP. 389- 423 (H.Fiedlert ed.), Springer –Verlang, Berlin-Heidelberg

Hartenstein, H –U., (2003), Dioxins and Furans Reduction Technologies for Combustion and Industrial Thermal Process Facilities Energy and Environmental Consultants (E&EC) GmbH. Waldbröl, Germany.

Hay, A., 1982, "The Chemical Scythe –Lessons of 2,4,5-T and Plenum Pres ", New York.

Helling, C.S., Isensee, A.R., Woolson, E.A., Ensor, P.J.D., Jones, G.E., Plimmer, J.Rand Kearney, P.C., (1973) " Chlorodioxins in Pesticides, Soils and Plants" J. Environ Quality, 2, 171-178.

Hinton, W.S., Lane, A.M., (1991 b), "Synthesis of Polychlorinated Dioxins Over MSW Incinerator to Identify Catalytic Species", Chemosphere 23 (7) 831-40 .

Höltje, J., "Wirtschaftliche Rauchgas Reinigung–Neues Trockenverfahren", Entsorgungstechnik (1995) Mai , S . 1-2.

Huang , H ., Buekens , A ., (2001) , Chemosphere , 44 , 1505.

- Huang, H., Buekens, A., (1996), *Sci. Tot. Environ.*, 193, 121.
- Hutzinger, O., H., Fiedler., (1988), "Emissions of Dioxins and Related Compounds from Combustion and Incineration Sources Pilot Study" on International Information Exchange on Dioxins and Related Compounds, NATO / CCMs Report No. 173.
- Jansson, B., Alsberg, T., Bergman, A., Renberg, L., Reutergardh, L., (1987), "Persistent Organic Compounds in The Marine Environment", National Swedish Environmental Protection Boards, Report # 3395, 8 pp.
- Johnke, B., Stalzner, E., (1992), "Results of the German Dioxins Measurement Programme at MSW Incinerators" *Waste Management & Research* 10- 345-55.
- Kanters, M.J., Van Nispen, R., Louw, R., Mulder, P., (1996), "Chlorine input and Chlorophenol Emission in the Lab-scale Combustion of Municipal Solid Waste" *Environmental Science Technology* 30 (7) 2121 – 6.
- Karesek, F.W., Dickson, L.C., (1987), "Model Studies of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxin Formation During Municipal Refuse Incineration" *Science* 237, 754-756.
- Koester, C.J and Hites, R.A., (1992), "Photodegradation of PCDD_s and PCDF Adsorbed to Fly Ash" *Environmental Science and Technology*, 26: 502-507.
- Konduri, R., Altwicker, E., (1994), "Analysis of Time Scales Pertinent Dioxin/Furan Formation on Fly Ash Surfaces in Municipal Solid Waste Incinerators", *Chemosphere* 28 (1) 23-45.
- Kwok, E.S.C., Atkinson, R. and Arey, J., (1995), "Atmospheric Chemical Loss Processes for PCDD_s and PCDF_s", *Organohalogen Compd.* 24, 163-166.
- Lahl, U., Wilken, M., Jager, J., (1991), "PCDD/F Balance of Different Municipal Waste Management Methods" *Chemosphere* 28(8-10) 1481-9.
- L., Liberti., A., Tursi., N. Constantino., L., Ferrara., G., Nuzzo., (1994), "Optimisation of Infectious Hospital Waste Management in Italy", 1. Wastes Production And Characterization Study, *Waste Manage Res.* 12 (5) (1994) 373- 385.
- Lindbauer, R., Wurst, F., Prey, T., (1992), "Combustion Dioxin Suppression in Municipal Solid Waste Incineration With Sulfur Additives", *Chemosphere* 25, 1409.

Luthe, C .E., Uloth, V., Karidio, I., Weaning, J., "Are Salt -Laden Recovery Boilers a Significant Source of Dioxins", *Tappl J* (80) (2) 165 -9.

Lu, Q., Sorial, G.A. (2004), " The Role of Adsorbant Pore Size Distribution in Multicomponent Adsorption on Activated Carbon", *Carbon* 42, 3133-3142.

Mckay, G., (2001), "Dioxin Characterisation , Formation and Minimisation During Municipal Solid Waste Incineration " : Review

Mahle, N., Whiting, L., (1980), *Chemosphere*, 9, 693-699.

Matzing, H., Baumann, W., Becker, B., Sifert, H., (2001), "Adsorption of PCDD/F on MWI Fly Ash ", *Chemosphere* 42 803-809.

Milligan, M.S., Altwicker, E.R ., (1995), "Mechanistic Aspects of the De Novo Synthesis of Polychlorinated dibenzo-p-dioxins and Furans in Fly Ash From Experiment Using Isotopically Labeled Reagents ", *Environmental Science &Technology* 29 (5) 1353-8.

Milligan, M.S., Altwicker, E.R., (1996 a), "Chlorophenol Reactions on Fly Ash: Adsorption /Desorption Equilibria and Conversion to Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins", *Environmental Science & Technology* 30 (1) 230-6.

Milligan MS and Altwicker ER (1996b), "Chlorophenol Reactions on fly Ash:2.Equilibrium Surface Coverage and Global Kinetics ", *Environmental Science & Technology* 30 (1)230– 6.

Muto, H., Takizawa, Y., (1989), "Dioxins in Cigarette Smoke", *Aich. Environ. Health* 44: 171-174.

Nagano, S., Tamon, H., Nakagawa, K., Suzuki, T., (2000)," Activated carbon from Municipal Waste", *Carbon* 38, 915-920.

Olie, K., Addink, R., Schoonenboom, M., (1998), "Metals as Catalysts During the Formation and Decomposition of Chlorinated Dioxins and Furans in Incineration Processes", *J.Air &Waste Manage .Assos .*, 48, 101-105.

Perry, R.H ve Green, D ., (1985), *Pery's Chemical Engineer's Handbook*. Mc Graw-Hill, New York.

Penner, S.S., Li,C.P., Richards, M.B., Wiesenbahn, D.F. *Sci.Total .Environ.* 1991, 104, 35-46.

Prinz , B., (1990), "Polychlorierte dibenzodioxine und dibenzofurane, Untersuchungen zurbelastung von Gartenboden und Nahrungspflanzen" . *Staub-Reinhalt Luft*, 50: 377-381

Ragunathan, K., Gullett, B., (1996), "Role of Sulfur in Reducing PCDD/F Formation " , Environ.Sci.Technol ., 30 (6) , 1827-1334.

Rappe, C., (1996), "Sources and Environmental Concentrations of Dioxins and Related Compounds " Pure &App Chem 68 (9) 1781-9.

Rubey, W., B, Dellinger., D. L. Hall., S.L. Mazer., (1985), "High Temperature Gas -Phase Formation and Destruction of Polychlorinated Dibenzofurans", Chemosphere 14, 1483-1494.

Ruokojarvi, P., M, Aatamila., K, Tuppurainen., J, Ruuskanen., (2001), "Effects of Urea on Fly Ash PCDD/F Concentrations in Different Particle Sizes", Chemosphere 43, 757-762.

Ruuskanen, J., T, Vartiainen., L, Kojo., H, Manninen., J, Oksanen., M, Frankenhauser., (1994), "Formation of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans in Co-Combustion of Mixed Plastics With Coal Exploratory Principal Component Analysis" Chemosphere 28 , 1989 -1999.

Schechter, A., (1991), " Dioxins and Related Chemicals in Humans and in the Environment. In: Gallo, M., Scheuplein, R., Vander Heijden, K., eds. Biological basis for Risk Assessment of Dioxins and Related Compounds" Banbury Report #35. Plainview, NY: Cold Spring Harbor Laboratory Pres.

Schechter, A., Papke, O., Ball, M., Masuda, Y., (1992a), "Distribution of Dioxins and Dibenzofurans in Blood from Japon, Israel, Russia, Guam, Vietnam, Germany, and the USA" Organohalogen Compounds; Extended Abstracts. 9:239-242.

Schechter, A., Fürst, P., Fürst, C., Papke, O., Ball, M., Ryan, J., Cau, H.D., Dai, L.C., Startin, J., Samedy, M, Seng, Y.K. (1994a), "Chlorinated Dioxins and Dibenzofurans In Human Tissue from General Populations;a Selective Review" Environmental Health Perspectives. Vol 102, Suppl 1: 159-171.

Schmittmann, E., W., Lenz, U., Eiken, M., 1996, "Lignite Coke Adsorption as a Means of Waste Gas Incinerator Stack Gas Cleaning" Publication Rheinbraun AG, Köln Germany.

Schwarz, G., L, Stieglitz., W.Roth., (1990), "Formation Conditions of Several Polychlorinated Compound Classes on Fly Ash of a Municipal Waste Incinerator", Organohalogen Compounds. 3, 169-172.

Shiu, W.Y., Doucette, W., Gobas, A.P.C ., Andien, A ., Mackey, D ., (1988), "Physical - Chemical Properties of Chlorinated Dibenzo-p-dioxins ", Environ .Sci .Technol .22: 651 -658

- Steel Times., (1995), " More about Dioxins Formation Variant and Toxicity", June 1995 217.
- Stieglitz, L., Zwick, G., Beck, J., Roth, W., Vogg, H., (1989), *Chemosphere*, 18 (1-6), 1219-1226.
- Stieglitz, L., Zwick, G., Beck, J., Bautz, H. (1990), *Chemosphere*, 23, 1255-1264.
- Sugita, K., (1993), "Polychlorinated dibenzo-p-dioxins , dibenzofurans Coplanar PCBs and Mono-Ortho PCBs in Urban Air . In: Fielder , H. Et al., ed. *Dioxin'93 : 13 th International Symposium on Chlorinated Dioxins and Related Compounds*, Vienna, 20-24 September 1993, Vienna, Austrian Federal Environment Agency, 1993, pp. 127-130 *Organohalogen Compounds*, Vol, 12.
- Swedish Environmental Protection agency (EPA), (1998), *Monitor 16: Persistent Organic Pollutants –A Swedish View of an International Problem*, Stocholm, Sweden.
- Taucher, J.A., (1992), "Levels of Polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans in Ambient Urban Air in Sydney" , Australia . *Chemosphere*, 25: 1361-1365.
- Tosine, H ., (1983), "Chlorinated Dioxins and Furans in the Total Environment " , eds .
- Tysklind, M. and Rappe, C., (1990), "Photolytic Transformation of Polychlorinated dibenzo-p- dioksins and furans in Complex Mixtures", *Organohalogen Compounds* ,1,385-388.
- Unsworth, J., Maaskant, O., Andersson, P., Marklund, S., *Organohalogen Comp.* 40(1999) 435
- Vogg, H., Metzger, M., Stieglitz, L., (1987), "Recent Findings on The formation And Decomposition of PCDD/F in Solid Municipal Waste Incineration", Presented at The Seminar on Trace Organics From Municipal Solid Waste Incineration .Copenhagen .
- Vogg, H., L, Stieglitz ., (1986), *Chemosphere*, 15 (9-12), 1373-1378 .
- Ward, C.T. and Matsumura, F., (1979), "Fate of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin in a Model Aquatic Ecosystem", *Arc. Environ. Contam. Toxicol.*, 7, 349-357.
- Wark, K., Warner, F.C., Davis, T.Wayne ., (1998), *Air Pollution It's Origin and Control*.
- Weber, R., Sakurai, T., Hagenmaier, H., (1999), "Formation and Destruction of Polychlorinated During Heat Treatment of Fly Ash Samples From Fluidized Bed Incinerators", *Chemosphere* 38 2633-2642.
- Weber, R., Plinke, M., Xu, Z., Wilka, M., *App. Catal. B: Environ.* 31(2001)195

Wevers, M., (1993), "Concentrations of PCDD_s and PCDF_s in Ambient Air at Selected Location in Flanders". In: Fielder, H. et al., ed. Dioxin'93: 13th International Symposium on Chlorinated Dioxins and Related Compounds Vienna, Austrian Federal Environment Agency, 1993, pp. 123-126 Organohalogen Compounds, Vol. 12.

WHO, 1988, Assessment of Health Risks in Infants Associated With Exposure to PCB_s, PCDD_s, PCDF_s in Breast Milk Report on a WHO Working Group: Abano Terme/Padua, 16-19 February, 1987. WHO Regional Office for Europe: Copenhagen.

WHO, 1989 (Inpres): Polychlorinated dibenzo-para-dioxins and dibenzofurans. Environmental Health Criteria # 88. International Programme on Chemical Safety. Geneva, Switzerland.

Wirling, J., (2001), Implementation of Process-Integrated Waste Gas Cleaning Using Activated Lignite, Presented at the A&WMA Specialty Conference on Hazardous Combustors, Kansas city, KS, March 28-30, 2001.

World Health Organisation (WHO), (1998 a), "Assessment of the Health Risk of Dioxins: Re-evaluation of the Tolerable Daily Intake (TDI)", WHO European Centre for Environment and Health", International Programme on Chemical Safety 25-29 May, Geneva, Switzerland.

İNTERNET KAYNAKLARI

[1] www.EPA.gov.tr

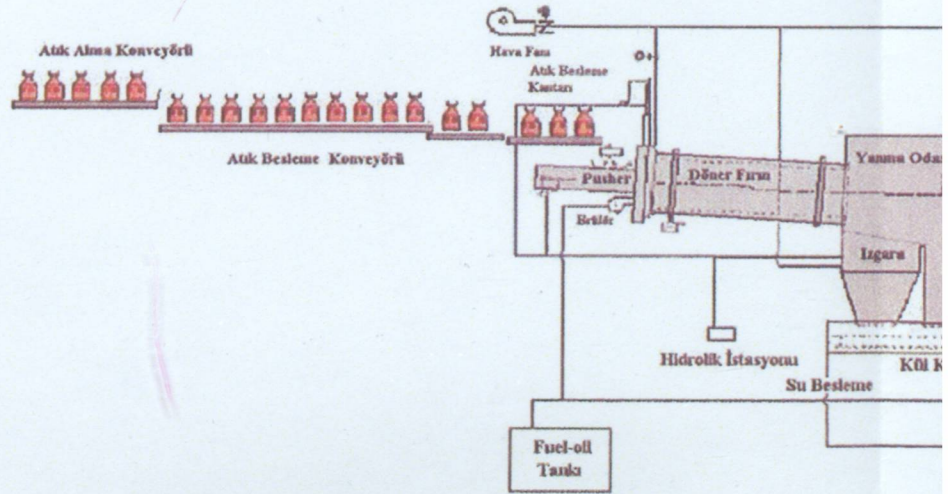
[2] www.tuba.gov.tr

[3] www.cevrehkim.org

EKLER

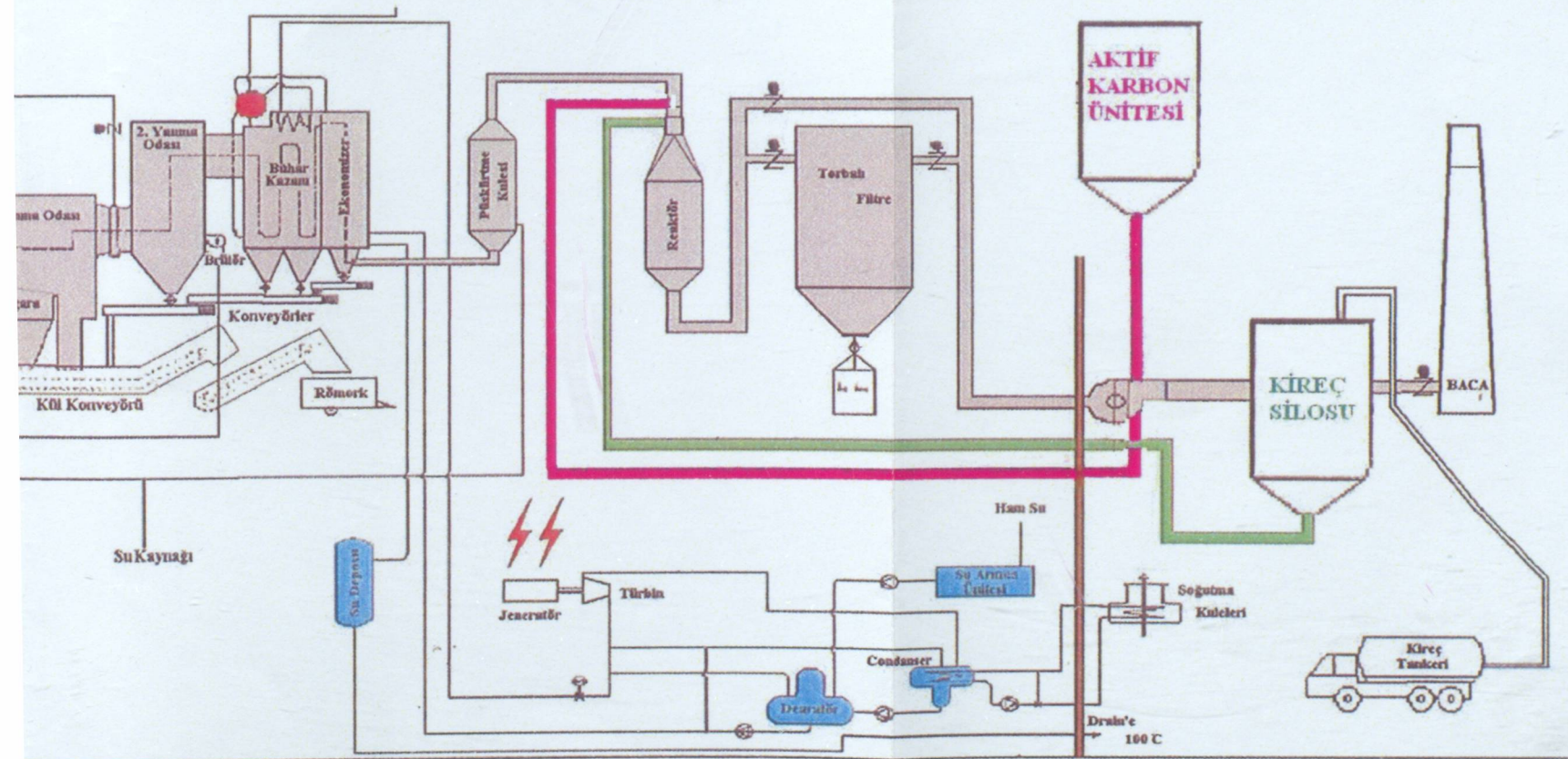
- Ek 1 İSTAÇ Tıbbi Atık Yakma Tesisi Proses Akım Şeması
- Ek 2 İSTAÇ Tıbbi Atık Yakma Tesisi Aktif Karbon Ünitesi Öncesi Ve Sonrası Emisyon Ölçüm Sonuçları
- Ek 3 İZAYDAŞ Klinik ve Tehlikeli Atık Yakma ve Enerji Üretim Tesisi Proses Akım Şeması
- Ek 4 İZAYDAŞ Klinik ve Tehlikeli Atık Yakma ve Enerji Üretim Tesisi Emisyon Ölçüm Sonuçları





İSTANBUL BÜYÜKŞEHİR BELEDİYESİ
İSTAÇ A. Ş.
TIBBİ ATIK YAKMA TESİSİ

TIBBİ ATIK KABUL YERİ



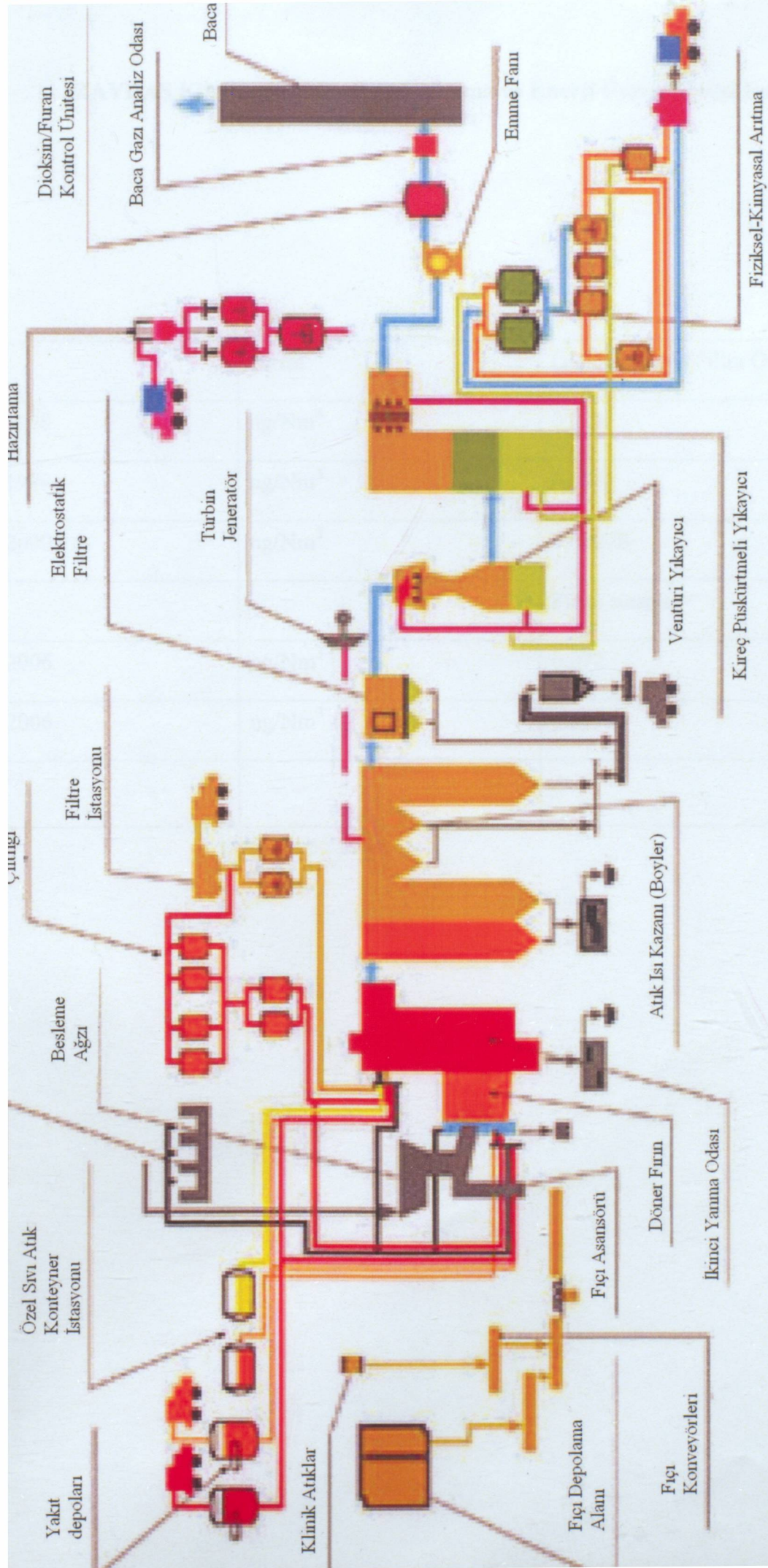
Ek 2 İSTAÇ Tıbbi Atık Yakma Tesisi Baca Gazı Ölçüm Sonuçları

Aktif Karbon Ünitesi Kurulmadan Önce DR-MB Çevre Teknolojileri Araştırma Geliştirme Proje ve Analiz Tic. A.Ş Tarafından Hazırlanan Ölçüm Raporu (İSTAÇ Tıbbi Atık Yakma Tesisi Müdürü, Hasan Şamat)

<i>Parametre</i>	<i>Değer</i>
Ölçüm Tarihi	02.10.2003
Baca Gazı Sıcaklığı	117.1 °C
Baca Gazı Hızı	13 m/s
Baca Gazı Debisi	13225 Nm ³ /saat
Baca Yüksekliği	50 m
Baca Çapı	600 mm
Dioksin ve Furanlar (TEF) (%11 O ₂)	2.15 ng/Nm ³

İSTAÇ Tıbbi Atık Yakma Tesisinde TÜBİTAK-MAM Tarafından Yapılan Aktif Karbon Ünitesi Öncesi Ve Sonrası Baca Gazı Ölçüm Sonuçları (İSTAÇ Tıbbi Atık Yakma Tesisi Müdürü, Hasan Şamat)

<i>Parametre</i>	<i>Değer</i>
Ölçüm Tarihi	14.06.2004
Baca Gazı Sıcaklığı	109 °C
Baca Çapı	0.6 m
Baca Gazı Kesit Alanı	0.283 m ²
Baca Gazı Debisi	10268 Nm ³ /saat
Gaz Hızı	14.3 m/saniye
Dioksin ve Furanlar (14.06.2004)	52.686 ng/Nm ³ (Aktif Karbon Öncesi)
Dioksin ve Furanlar (Nisan, 2006)	0.067 ng/Nm ³ (Aktif Karbon Sonrası)
Dioksin ve Furanlar (Şubat, 2007) 3 ayrı numunenin sonuçları	0.1ng/Nm ³ 'den biraz fazla



ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi	18.04.1979	
Doğum yeri	İstanbul	
Lise	1993-1996	Küçükçekmece Lisesi
Lisans	2000-2004	Trakya Üniversitesi Çorlu Mühendislik Fak. Çevre Mühendisliği Bölümü
Yüksek Lisans	2005-2007	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Müh. Anabilim Dalı.

