

# **Mineral karbonizasyon ve karbondioksitin endüstriyel kullanımları**

**ÇEVİRİ (translation into Turkish Language) :**  
**JEOLJİ MUH. Ender Ragıp ARSLAN**  
**arsender@hotmail.com**

## **Özet**

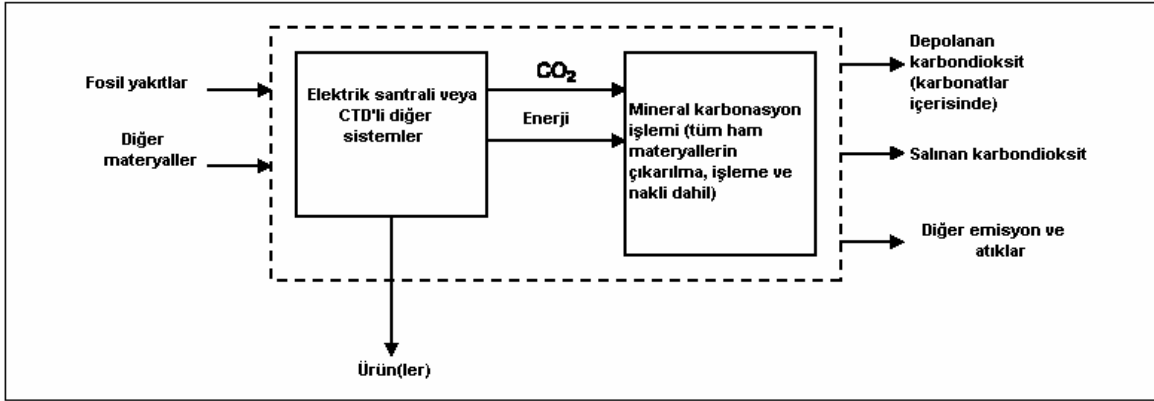
Bu bölümde karbondioksit depolaması için oldukça farklı iki seçenek ele alınacaktır: (1) Karbondioksitin inorganik karbonat formunda tecridi, ki bu yöntem “mineral karbonizasyon” veya “mineral seküstrasyonu” olarak da bilinir, (2) karbondioksitin karbon içerikli kimyasal maddeler için beslenme stoğu veya teknik sıvı olarak endüstriyel kullanımınıdır.

Mineral karbonizasyonda tutulan karbondioksit, metal oksit bulunduran materyaller ile reaksiyona girerek karbonat ve katı bir yan ürün oluşturur(örn, silis). Mineral karbonizasyonun ürünleri genellikle jeolojik zaman ölçeğinde depolama kapasitesi sağlayacak stabil katılarına meydana getirir. Bundan başka magnezyum ve kalsiyum silikat çökelleri, tüm fosil yakıt kaynaklarının yakılması ile üretilen karbondioksiti tecrit etmeye yeterlidir. Bir ton karbondioksit tecridi yaklaşık 1.6-3.7 ton kayaç gerektirir. Termodinamik açıdan inorganik karbonatlar karbondioksitten daha düşük enerji hali gösterirler; bundan dolayı karbonatlama reaksiyonu ekzotermik bir olaydır ve teorik olarak enerji sağlar. Bununla birlikte doğal mineral karbonizasyon kinetiği yavaştır; dolayısıyla şu anki uygulanan tüm işlemler, enerji yoğunluklu katı reaktantların hazırlanmasını gerektirir. Elde edilen karbonatlı katılar, çevresel olarak uygun lokasyonlarda depolanmalıdır. Teknoloji halen gelişim aşamasındadır ve henüz uygulamalar için hazır değildir. Bugüne kadar çalışılan en uygun durum, 50-100 US\$/tCO<sub>2</sub>(depolanan) maliyetli ve elektrik santralinde %30-50 enerji kaybına neden olacak doğal silikat olivinlerinin yaş karbonizasyonudur. Tutum tesisinde de %10-40 enerji kaybına neden olduğu göz önüne alınırsa mineral karbonizasyonlu bir CTD sisteminin tümü, CTD bulundurmayan eşdeğer bir elektrik santralinden %60-180 daha fazla enerji gerektirir.

Karbondioksitin gaz, sıvı veya kimyasal maddelerin üretimi için beslenme stoğu olarak endüstriyel kullanımı, karbondioksitin antropojenik karbon ürünlerinde depolanması ile atmosferden arıtılmasına katkıda bulunabilir. Dolayısıyla endüstriyel kullanımlar bir karbon yutağı sağlarlar. Karbondioksit kullanım ölçeği antropojenik karbondioksit emisyonlarına oranla az ve üretilen kimyasal maddelerin ömrü de karbondioksit depolaması ölçeğine göre daha kısadır. Bundan dolayı tutulan karbondioksitin endüstriyel kullanımının iklim değişikliğini önleme yönünde katkısının az olması beklenmektedir.

## 7.1 Giriş

Bu bölümde (1) Karbondioksitin inorganik karbonat formunda tecridi, ki bu yöntem “mineral karbonizasyon” veya “mineral seküstrasyonu” olarak da bilinir, (2) karbondioksitin karbon içerikli kimyasal maddeler için beslenme stoğu veya teknik sıvı olarak endüstriyel kullanımı ele alınmaktadır.



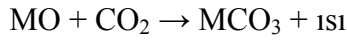
Şekil 7.1 Mineral karbonizasyon ile karbondioksit tutum ve depolaması içeren bir elektrik santrali için sistem sınırları boyunca malzeme ve enerji dengeleri görülmektedir. Fosil yakıt girdisi hem karbondioksit üreten elektrik santraline hem de mineralizasyon işlemine enerji sağlar (elektrik santralinden dolayı veya dolaysız olarak). "Diğer materyaller" girdisi, sistem sınırları içindeki tüm işlemler için ve mineralizasyon için metal oksit içerikli materyalleri kapsar. "Diğer emisyonlar" çıktısı, mineralizasyon reaksiyonunun yan ürünlerinden oluşur.

## 7.2 Mineral karbonizasyon

Mineral karbonizasyon karbondioksitin çözünmeyen karbonatları oluşturmak için metal oksit içeren materyaller ile reaksiyonuna dayanır. Kalsiyum ve magnezyum, en cazip metaller konumundadır. Doğada bu gibi bir olay, “silicate weathering” olarak adlandırılır ve jeolojik zaman ölçeğinde gerçekleşir. Bu olay, toprak alkalın metal ve alkalın kaynağı olarak silikatların doğal olarak oluşumunu içerir ve atmosfer karbondioksitini tüketir. Mineral karbonizasyon, bir tutum aşamasından sağlanan yüksek karbondioksit konsantrasyonlarının, karbondioksitin karbonat şeklinde tecrit edilmesi amacıyla metal oksit içeren materyaller ile reaksiyona girmesi işlemidir (Seifritz, 1990; Dunsmore, 1992; Lackner ve diğ., 1995). Uygun materyaller, bol bulunan silikat kayaçları, serpantin ve olivin mineralleri ya da daha küçük ölçekte demir üretiminden sağlanan cürüflar gibi endüstriyel atıklar olabilir. Silikat kayaçlarının kullanımında karbonatlama, maden işletmesinden ve silikat maruzundan sonra kimyasal bir işlemde ex situ veya silikatça zengin jeolojik formasyon ya da alkalın akiferlerinde karbondioksitin enjekte edilmesi ile in situ olarak uygulanabilir. Diğer taraftan endüstriyel atıklar, üretildikleri aynı tesislerde karbonatlanabilir.

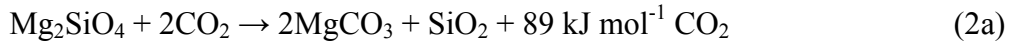
### 7.2.1 Mineral karbonizasyon kimyası

Karbondioksit, metal oksitler ile reaksiyona girdiğinde (MO ile gösterilmiştir, M; kalsiyum, magnezyum veya demir gibi iki değerlikli metal) uygun karbonatlar oluşur ve aşağıdaki kimyasal reaksiyonda ısı açığa çıkar:



Isı şiddeti, metal oksit içeren materyal ile metalin özelliğine bağlı olarak değişir. Genellikle karbondioksit oluşturan akıntıya karşı yakım işlemi ile açığa çıkan ısı büyük bir fraksiyon (kalsiyum oksit varlığında %46'ya kadar) gösterir. Bir miktar doğal silikatların olması durumunda aşağıdaki ekzotermik kimyasal reaksiyon meydana gelir (tüm durumlar için ısı değerleri, karbondioksitin birim molü için verilmiştir ve standart koşullar 25°C ve 0.1 MPa, Robie ve diğ., 1978):

#### **Olivine:**



#### **Serpantin:**



#### **Wollastonit:**

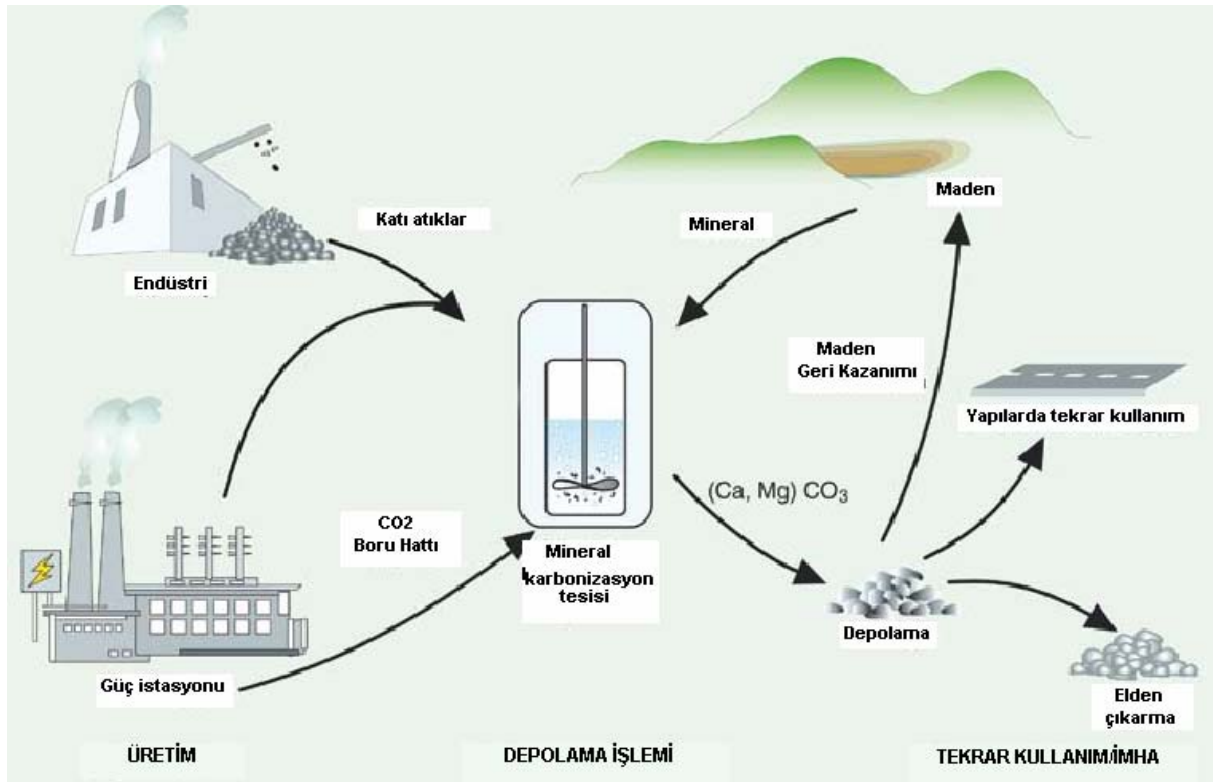


Reaksiyon ısı açığa çıkardığından karbonatların oluşumu termodinamik olarak hızlandırılır. Yüksek sıcaklıkta (bir barlık karbondioksit kısmi basıncı altında magnezyum karbonat için 300°C ve üzeri, kalsiyum karbonat için 900°C ve üzeri) da ters bir reaksiyon (kalsinasyon) gerçekleşir. Yukarıdaki reaksiyonda olivin ailesinden temsilci olarak demirsiz forsterit alınmıştır. Genelde çoğu olivinler, demir oksit veya siderit oluşturabilecek bir miktar demir içerirler.

### 7.2.2 Metal oksit kaynakları

Kalsiyum ile magnezyumun oksit ve hidroksitleri, ideal kaynak materyalleri olabilirler. Ancak onların reaktivitelerinden dolayı doğada oldukça nadir bulunurlar. Bundan dolayı uygun metal oksit içerikli mineraller, silikat kayaçları veya alkalın endüstriyel atıkları olabilir.

Silikat kayaçları arasından mafik ve ultramafik olanlar, yüksek miktarlarda magnezyum, kalsiyum ve demir içeren, az miktarlarda da sodyum ve potasyum içeren kayaçlardır. Esas mineral bileşimlerinin bazıları olivinler, serpantin, enstatit ( $\text{MgSiO}_3$ ), talk ( $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ) ve wollastonittir. Yerkabuğunda magnezyum ve kalsiyum silikatlarının molar bollukları benzer olsa da magnezyum silikat içeren kayaçlar bazalt gibi kalsiyum silikatlı kayaçlardan daha yüksek MgO konsantrasyonu (ağırlıkça %50'ye kadar, teorik olarak 0.55 kg  $\text{CO}_2$ /kg kayaç  $\text{CO}_2$  depolama kapasitesine karşılık gelir) gösterir(Goff ve Lackner, 1998).



Şekil 7.2 Silikat kayaçları ya da endüstriyel atıkların mineral karbonizasyon ile ilişkili materyal değişim ve işlem basamakları(Courtesy ECN).

### **7.2.3 Karbonasyon reaksiyonu planlaması**

Mineral karbonasyona en basit yaklaşım, uygun sıcaklık ve basınç seviyelerinde karbondioksit gazının metal oksit içerikli materyaller ile reaksiyonu şeklinde olabilir. Ancak direkt olarak gaz-katı reaksiyonları, bir önceki konuda bahsedilen materyallerin olması durumunda uygulanabilir olması için oldukça yavaştır(Newall ve diğ., 2000) ve sadece kalsiyum ve magnezyum gibi arıtılmış, nadir materyaller için elverişli basınç ortamlarında uygulanabilir(Butt ve Lackner, 1997; Bearat ve diğ., 2002; Zevenhoven ve Kavaliauskaite, 2004). Sonuç olarak arıtılmış materyaller olmadan mineral karbonasyon, direkt olarak baca gazından çıkan karbondioksiti tutmaz, ancak gazlaştırma üniteli kombine çevrim santrallerinden karbondioksitçe zengin gazların sıkıştırılması durumunda mümkün olabilir. Karbondioksitin direkt olarak arıtılmamış katı materyal partikülleri üzerinde tecrit edilmesi şu an mümkün görünmediğinden, katıdan metalin uzaklaştırılması gerekir. Bu da katı materyalin su içerisinde çözülmeye bırakılması ve kalsiyum ve magnezyum iyonları gibi metal iyonlarını bırakması ile gerçekleşebilir. Bu iyonlar karbonik asit ile temas geçer. Karbonat ve yan ürünlerin çökmesi ile gerekli koşullar sağlanabilir. Bu tek aşamalı veya çift aşamalı işlemin işletme parametreleri için uygun seçenek belirlenir – özellikle sıcaklık, muhtemel katkı maddelerinin konsantrasyonu ve karbondioksit basıncı (çözültide karbonik asit konsantrasyonunu denetler). İri karbonat partiküllerinin süspansiyonunun hazırlanması sonunda, yan ürünler ile reaksiyona uğramamış katı materyaller kalır. Bunlar filtrasyonla ayrıştırılmalı, atık metal iyonları ve katkı maddelerinin nicel olarak geri kazanıldığı çözültiden kurutulmalıdır.

Bu yaş(ıslak) işlem biçimi şu an araştırma fazındadır ve mali açıdan uygun olması, karbon depolaması için uygulanabilir bir seçenek olarak görülmesine karşı olabilecek üç engelin üstesinden gelinmelidir; (i) metal oksit içeren materyalin çözünme hızı ile sınırlı olabilecek tüm işlem hızı, (ii) metal oksit çözünmesi ve karbonat çökeli mi arasındaki girişimin sona ermesi, (iii) eğer katkı maddeleri kullanılmış ise, gerekli tüm kimyasal türlerin toplam geri kazanımı.

Mineral karbonizasyon yavaş bir işlem olsa da, sıcaklığın artırılması ile kinetik olarak hızlandırılabilir. Bununla beraber termodinamik kısıtlayıcı bir faktördür. Su içindeki bir sistemde, yüksek sıcaklıklar karbondioksit gazını karbonat çökeli mine yönelik desteklediğinden tipik olarak 200°C sıcaklığın altında tutulur. Metal oksit çözünmesinin hız kısıtlayıcı bir aşama oluşturduğu düşünülmüş ve çoğu araştırmalarda katı materyal girdilerinden metal çıkarımını hızlandırmak için yollar aranmıştır. Bu da ya mineralin daha

değişme eğiliminde ve reaktif olmasını sağlamakla, ya da çözeltide katalizör veya kirleticilerin bulunması yoluyla metal oksit çıkarımını hızlandırmakla yapılabilir. Aktivasyon farklı biçimlerde gerçekleşebilir. Yani serpantin için 650°C ısı muamelesi(Barnes ve diğ., 1950; Dragulescu ve diğ., 1972; O'Connor ve diğ., 2000), olivin ve wollastonit için çok ince öğütme (O'Connor ve diğ., 2002; Kim ve Chung, 2002) şeklinde olabilir. Bu aktivasyon maliyeti, termal aktivasyon için 300 kWh/t mineral ve mekanik aktivasyon için 70-150 kWh/t mineral olarak hesaplanmıştır(O'Connor ve diğ., 2005). Karbonasyon, öncü muamele ardından başarı ile gerçekleştirilir. Ancak bu da çok maliyetlidir ve bunun olanaklı enerji yoğunluğu şüphelidir(O'Connor ve diğ., 2005). Sulu çözeltiye eklenebilen çözümlen katalizörleri, kuvvetli ve zayıf asitler (Pundsack, 1967; Lackner ve diğ., 1995; Fouda ve diğ., 1996; Park ve diğ., 2003; Maroto-Valer ve diğ., 2005), baz(Blencoe ve diğ., 2003) ve mineralden SiO<sub>2</sub> veya MgO çıkaracak "chelating agents" içerir(Park ve diğ., 2003). Bu üç yaklaşım çalışılmış ve kısmen test edilmiştir. Ancak her birinde katalizör önemli bir sorun teşkil etmiştir.

İlk olarak serpantin veya olivinin hidroklorik asit çözünmesi düşünülmüştür(Houston, 1945; Barnes ve diğ., 1950; Wendt ve diğ., 1998a). Karbondioksit gazı ile direkt olarak reaksiyona girebilen magnezyum hidroksitinin (Mg(OH)<sub>2</sub>) çökelişi ve HCL elde etmek için bir seri işlemler gereklidir. Endotermik ve ekzotermik aşamalar değişimli olarak meydana gelir. Isı kazanımı her zaman mümkün değildir. Bu sonuçla tüm işlemin aşırı enerji yoğunluklu olmasından dolayı uygulanabilir değildir(Wendt ve diğ., 1998a; Newall ve diğ., 2000; Lackner, 2002). Aynı şekilde güçlü alkalin çözeltiler (NaOH ile) magnezyum silikattan silikatu çözüdürecektir. Bu durumda NaOH katalizörünün geri kazanımı çok zor görünmektedir(Blencoe ve diğ., 2003). Hidrolik asit işleminde su buharlaşmasının önemli enerji kaybının üstesinden gelmek için hem Mg(OH)<sub>2</sub> çökelişi hem de eriyikte direkt olarak karbonasyonu sağlamak amacıyla magnezyum klorit eriyiğinde silikat minerallerinin çözüdüürülmesi düşünülmüştür(Wendt ve diğ., 1998a; 1998b; 1998c; 1998d). Bu işlemin reaksiyonun aşındırıcı koşulları nedeniyle hiçbir deneysel gösterimi yapılmamıştır; enerji ve materyal dengeleri, her ikisi için işlem uyarlamasının güçlkle uygulanabilir olacağını göstermiştir(Newall ve diğ., 2000; Haywood ve diğ., 2001).

Geri kazanım için enerji gereksinimini düşürebilen zayıf asitler; asetik asit(Kakizawa ve diğ., 2001), oksalik asit(Park ve diğ., 2003), ortofosforik asit(Park ve diğ., 2003) ve amonyum bisülfat(Pundsack, 1967) içerir. Suda çözünür karışımlar oluşturarak çözeltide hem magnezyum iyonları hem de silikatları tutacak muhtemel "chelating agents", EDTA – etil-diamin-tetra-asetik asittir(CArey ve diğ., 2003; Park ve diğ., 2003; Park ve Fan, 2004). Sitrik

asit de etkilidir çünkü asidik özellikleri ile güçlü “chelating” özelliklerini birleştirir(Carey ve diğ., 2003). Tüm bu katkı maddelerinin silikat minerallerinin çözünmesini arttırdığı gözlenmiştir. Ancak sadece asetik asit olduğu durumun asit kazanımı dahil açıklanmış ve değerlendirilmiş bütün bir işlem planı mevcuttur(Kakizawa ve diğ., 2001). Bu plan, iki aşamaya dayanır. İlk olarak asetik asit kullanılarak metal iyonları çıkartılır ve daha sonra CO<sub>2</sub> ilavesi üzerine karbonat çökeltir. Asetik asit, çözeltide kalsiyum ve magnezyum asetat kadar kalır ve yeniden kullanılabilir. İşlem sadece wollastonit için denenmiştir. Wollastonitin deneysel değişim seviyesi, %20’yi aşmamaktadır(Kakizawa ve diğ., 2001).

#### **7.2.4 Tek aşamada karbonasyon**

Şekil 7.3, doğal silikatlar ile endüstriyel atıklara (çelik cüruf gibi) uygulanabilen tek aşama yaş mineral karbonasyon işlemini göstermektedir(Huijgen ve diğ., 2004). Şekil, olivin karbonasyonu ile ilişkilidir. Yüksek CO<sub>2</sub> basıncı ile temas halinde sodyum klorit (NaCl, 1 mol L<sup>-1</sup>) ve sodyum bikarbonat (NaHCO<sub>3</sub>, 0.64 mol L<sup>-1</sup>) çözeltisi içerisinde çözündürülerek karbonatlaştırılır(O’Connor ve diğ., 2002; O’Connor ve diğ., 2005). Sodyum ve klorit iyonlarının reaksiyonda çökmediği ve çözeltide kaldığı için katkı maddeleri filtrasyon üzerine kolaylıkla geri kazanılabilir. 185°C sıcaklık ve 15 MPa karbondioksit kısmi basıncı altında 37 µm partikül boyutta olivin ile bir saat içerisinde %81 maksimum dönüşme gözlenmiştir. Şekil 7.3’teki işlemin önemli bir unsuru, tekrar kullanılabilir hale getirilecek olan olivinden karbonat ve silikat ürünlerini ayırmaya yardımcı bir sınıflama yapılmasıdır. Bu da karbonat ve silikatlar ince taneli iken reaksiyona girmeyen olivin minerallerinin daha iri olmasından dolayı mümkündür(O’Connor ve diğ., 2002). Tek aşama karbonasyonun diğer bir zorluğu, partiküllerin üzerinde ne zaman bir silikat veya karbonat katmanının çökeleceğidir, ki bu da daha fazla çözünmeyi engeller. Deneysel veriler bu olayın çelik cürufta meydana geldiğini (Huijgen ve diğ., 2004), olivin için oluşmadığını göstermiştir(O’Connor ve diğ., 2002).

Şekil 7.3’te gösterilen şematik diyagramı kullanarak ve moleküler kütleleri karbondioksitin 44.0 g/mol, magnezyum karbonatın 84.3 g/mol, silikatın 60.1 g/mol ve olivinin 140.7 g/mol şeklinde alarak materyal dengesini hesaplamak mümkündür. Kolaylık açısından sadece iki varsayım yapılmıştır; yani karbonasyon reaktöründeki dönüşüm derecesi





ve tipik maden cevherlerinde %50 civarındadır. Bu nedenle 1 ton karbondioksitin karbonatlardaki tecridi için 1.6-3.7 ton mineral beslenme stoğu gereklidir ve işlem sonunda 2.6-4.7 ton ürün elde edilir. Karbonasyon işlemi enerji tüketir ve dolayısıyla net karbondioksit depolamasını düşürecek karbondioksit emisyonlarına neden olur. Olivin karbonasyon işlemi için enerji gereksinimi 1.1 GJ/tCO<sub>2</sub>'dir. Eğer bu enerji elektrik üretilen aynı kömür ile sağlanırsa, o takdirde tecrit edilen karbondioksitin %30'una eşit miktarda karbondioksit emisyonuna neden olur.

### ***7.2.5 Yaş mineral karbonasyon işlemi***

Tek aşamada yaş karbonasyon işleminin kapsamlı bir enerji ve ekonomik değerlendirmesi hazırlanmıştır(O'Connor ve diğ., 2005). Bu çalışma yaklaşık 600 deneysel testlere dayanmaktadır ve işlemin sadece temel ve teknik kısımlarına ışık tutulmamış, bundan başka karbondioksit kaynaklarının doğal silikat tortuları olan muhtemel yutaklar ile karşılaştırması yapılmıştır. Özellikle Amerika'daki yedi büyük ultramafik cevher çalışılmıştır(iki olivin, dört serpantin(üçü lizardit, biri antigorit) ve bir wollastonit cevheri). Bunlardan üçü batı kıyısında, üçü doğu kıyısında ve biri de Teksas'ta bulunmaktadır. Bu yedi cevherin seçimi, bölgesel kömür tüketimi ve muhtemel karbondioksit mevcudiyeti göz önüne alınarak yapılmıştır.

Belirtilen işletme koşulları altında bir saat süre sonunda karbonasyon reaksiyonunun ölçüsü olarak, farklı reaktivite gösteren üç mineral gözlenmiştir. Olivin ve wollastonit için mekanik aktivasyon etkilidir ve yaklaşık 100 kWh/t mineral (standart ön muamele)(%60 dönüşüm) ve 200 kWh/t mineral (%80 dönüşüm) enerji tüketen teknikleri içerir. Serpantin için standart ön muamele ardından antigoritlerde (%92 dönüşüm ile) ve kısmen lizarditlerde (maksimum dönüşüm %40) 630°C'de termal aktivasyon etkilidir ve yaklaşık 350 kWh/t mineral enerji tüketimi gerektirir. Bu yaş işlem için optimal işletme koşulları minerale bağlıdır ve olivin için 185°C ve 15 MPa, ısı muamelesi gören serpantin için 155°C ve 11.5 MPa ve wollastonit için 100°C ve 15 MPa'a karşılık gelir. Olivin ve serpantin için karbonasyon reaksiyonu, 0.64 mol L<sup>-1</sup> sodyum bikarbonat ve 1 mol L<sup>-1</sup> sodyum klorit varlığında gerçekleşir.

Tablo 7.1 Karbondioksit için mineral karbonasyon depolama maliyetleri

| Cevher<br>(ön muamele tipi) | 1 saat<br>sonundaki<br>dönüşüm<br>(%) | Maliyet<br>(US\$/t<br>cevher) | Enerji girdisi <sup>a</sup><br>(kWh/tCO <sub>2</sub><br>depolanan) | Maliyet<br>(US\$/tCO <sub>2</sub><br>depolanan) |
|-----------------------------|---------------------------------------|-------------------------------|--|---|
| Olivin(standart)            | 61                                    | 19                            | 310  | 55  |
| Olivin(aktive edilmiş)      | 81                                    | 27                            | 640  | 59  |
| Lizardit(standart)          | 9                                     | 15                            | 180  | 430   |
| Lizardit(aktive edilmiş)    | 40                                    | 44                            | 180+2120=2300  | 210   |
| Antigorit(standart)         | 62                                    | 15                            | 180  | 250   |
| Antigorit(aktive edilmiş)   | 92                                    | 48                            | 180+830=1010   | 78  |
| Wollastonit(standart)       | 43                                    | 15                            | 190  | 91  |
| Wollastonit(aktive edilmiş) | 82                                    | 19                            | 430  | 64  |

NOT: <sup>a</sup> Bu çalışma, 1000 kWh elektriğin bir ton karbondioksite karşılık gelen %35 verimliliğe sahip kömür yakıtlı elektrik santrali için değerlendirilmiştir. Aynı kömür girdisi için eşdeğer ısı değeri 2,850 kWh'dır. Aynı satırdaki iki rakam, elektrik + termal ile enerji girdisi toplamıdır. Diğer rakamlar sadece elektrik enerjisini temsil etmektedir.

### 7.2.6 Ürün kontrolü ve elden çıkarımı(bertaraf)

Mineral karbonatları için elden çıkarım seçenekleri, elde edilen materyalin kütlesi ile belirlenir(Şekil 7.2). Uzak mesafeler boyunca bu materyallerin gemi ile taşınması, maliyet açısından elverişli değildir. Sonuç olarak elden çıkarım için en uygun lokasyon maden sahalarıdır. Büyük ölçekli bir madencilik işletmesindeki gibi sahanın madencilik çalışması ve tekrar doldurulduktan sonra iyileştirme çalışması lojistiği önemlidir ve bu da yeni sorunları meydana getirmez(Newall ve diğ., 2000). Elden çıkarılacak olan materyal, işletilip çıkarılan materyalden hacimce %50-100 daha fazla olacaktır. Bu hacimler, genel olarak madencilik işletmelerinde kontrol edilen hacimler ile kıyaslanabilir ve standart madencilik iyileştirme uygulamalarının konusudur(Lackner ve diğ., 1997; Newall ve diğ., 2000).

### 7.2.7 Çevresel etkileri

Mineral karbonasyonun esas çevresel sorunu büyük ölçekte madencilik, cevher hazırlama ve atık ürünün elden çıkarımı ile ilişkilidir(Golf ve Lackner, 1998). Bu da direkt olarak çevredeki toprak, su ve hava kirliliğine yol açar. Ayrıca dolaylı olarak habitat yıkımına neden olabilir. Sosyal huzursuzluk kadar hava emisyonları, katı atık elden çıkarımı, atık suyu tahliyesi, su kullanımı için bir çevresel etki değerlendirmesi gerekir.

**Toprak temizlemesi:** Karbondioksit depolaması için gereken materyal miktarı, kapsamlı bir toprak temizleme işlemi ile ardından milyonlarca ton toprak ve kayaç yerdeğiştirmesi gerektirir ki bu da erozyon, sedimentasyon ve habitat kaybı için olasılığı artırır. Ulaşım yolları da bitki örtüsü ve toprağın kaybına neden olacaktır. Bu etkilerin en aza indirilmesi için önerilen standart uygulamalar, gelecekteki iyileştirme çalışmalarında kullanmak amacıyla kaldırılan toprağın depolanması, ulaşım yolları ve boru hatlarının yapımında mevcut yolların kullanılması, erozyon ihtimalini en aza düşürecek şekilde yüzey suyu akışının kontrol altına alınması ve yönlendirilmesi için drenaj ve sediment toplama sistemlerinin kullanılması şeklinde sıralanabilir.

**Hava kalitesi:** Madencilik faaliyetleri ile görüş netliği ve solunumu etkileyecek şekilde toz ve ince partiküller oluşabilir ve bölgedeki akarsu ve bitki örtüsünü kirletebilir. Oluşan tozlar için bugün madencilik faaliyetlerinde geniş çapta önlem çalışmaları uygulanmakta, ancak düzenli bir şekilde kontrol edilmezse solunumla ilgili tehdit ortaya çıkmaktadır. Bu da özellikle serpantin madenciliğinde önemlidir çünkü serpantin genellikle asbestin doğal bir oluşumu olan krosotil içermektedir. Krosotil, amfibol asbest (tremolit, aktinolit) (Hume ve Rimstidt, 1992) kadar tehlikeli olmasa da, varlığı durumunda hava kalitesinin monitörlenmesi gereklidir(Nichols, 2000). Diğer taraftan mineral karbonasyon ürünleri asbest içermez. Çünkü meydana gelen reaksiyon krosotili ortadan kaldırır. Bu da mineral karbonasyonu asbest düzenlemesi için potansiyel olarak etkili bir metot haline getirir(O'Connor ve diğ., 2000). Mineral karbonasyon ürünü inerttir ancak büyük hacimlerdeki tozlar kontrol edilmelidir. Örneğin habitat yıkımı ile toprak ve bitki örtüsü kirliliğinin önlenmesi için bu tozlar çimentolanabilir.

**Tailings:** Yeraltından çıkarılan cevher ve işlenen yan ürünler dahil ince zemin partiküllerinden oluşur. "Tailings" yönetim sistemi, projenin başlangıç dönemlerinde tasarlanıp uygulanabilir. Genellikle "tailings", toprak dolgu barajlarının arkasında tutulmak için tasarlanan "tailings" hazine depolanır(Newall ve diğ., 2000). Diğer kontrol ölçüleri

“tailings”in kuru veya yaş oluşuna, partikül büyüklüğüne ve kimyasal reaktiviteye bağlı olarak değişir.

**Metallerin filtre edilmesi:** Oluşan yan ürünlerin düşük asitlik özelliği filtrelemeyi güçleştirse de, filtreleme üzerine kesinlik sadece testlerin uygulanması ile gözlenebilir. Eğer gerekli ise bir yol sistemi ile yüzey suyunun kirlenmesi önlenir. Filtreleme işlemi örtü kayacın geçirimsiz olduğu durumlarda bu sistem olmadan da mümkündür.

**İyileştirme:** Su kirliliğinin en aza düşürülmesi, habitat ve ekosistem sağlığının tekrar kazandırılması ve manzara estetiğinin düzenlenmesi için madencilik projesinin planlama döneminde kapsamlı bir iyileştirme programının tasarlanması ve işletme boyunca düzenli olarak uygulanması gerekir. İyileştirme çalışmaları ile madencilik faaliyetinin aynı anda yürütülmesi sonucu erken zamanda edinilen atıklar azaltılır, temizleme maliyeti önlenir ve potansiyel sorumluluk azaltılır. Toprak iyileştirmesi zemin şeklinin tekrar biçimlendirilmesini gerektirir. Çünkü “tailings” hacmi, işletilen kayaçtan daha fazla olacaktır. İyileştirme ile ilişkili esas çevresel sorun, erozyon veya toprak kayması ile büyük toprak hareketidir. Bu da uygun bitki örtüsünün bulunması, koruyucu kuru yaprak örtüsü ile toprağın kaplanması, toprak neminin korunması veya büyük rüzgarlara karşı rüzgar perdelerinin yapılması ile kontrol edilebilir.

### **7.3 Karbondioksitin endüstriyel kullanımı ve bunun emisyon indirgeme potansiyeli**

#### **7.3.1 Giriş**

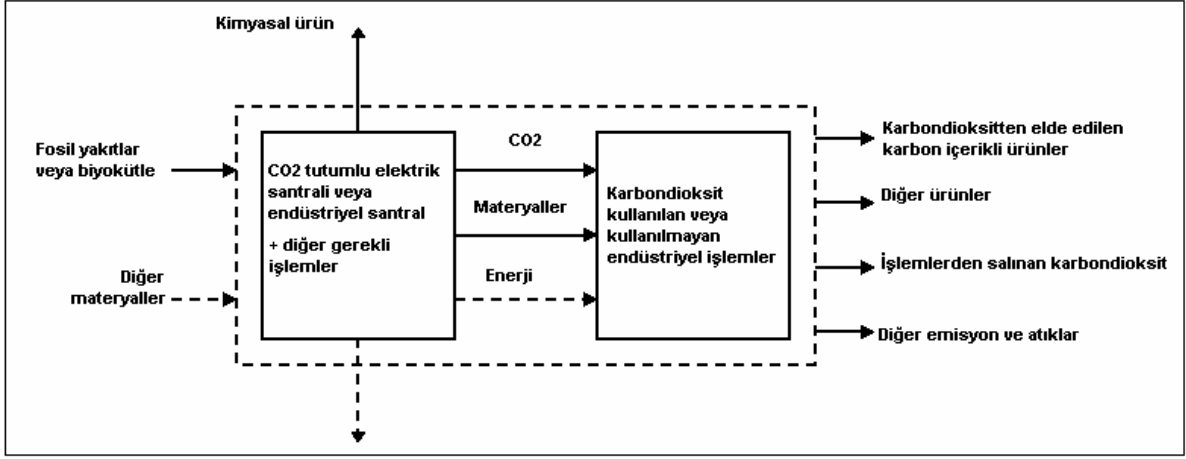
Bu bölümde karbondioksitin jeolojik formasyonlarda, okyanuslarda veya karbonat olarak mineral formunda depolanmasına alternatif olarak, direkt olarak ya da değerli karbon içerikli ürünleri üreten kimyasal işlemlerde bir beslenme stoğu olarak kullanılmasıyla net karbondioksit emisyonlarının azaltılması olasılığı değerlendirilmiştir. Karbondioksit kullanımı, depolanan karbondioksitin envanterini ortaya koyar ki bu da başlıca karbon içerikli yakıtlar, kimyasallar ve diğer ürünler sınıfında kimyasal karbon havuzu olarak adlandırılır(Xiaoding ve Moulijn, 1996). Bu ürünlerin üretimi ve kullanımı farklı “yaşam döngüleri”ni içerir(örn, ham materyallerden bir ürünün elde edilmesi, bu ürünün tasarlanan amaçla kullanımı ve son olarak elden çıkarımı veya tekrar kullanımı için gereken işlem zinciri). Ürünün yaşam döngüsüne bağlı olarak farklı zaman periyotlarında ve farklı miktarlarda karbondioksit depolanır. Tekrar kullanılan karbon ne kadar kullanımda kalırsa, karbon havuzunda başarı ile o kadar uzun sürede depolanmış olur.

Bölüm 3'te anlatılan seçeneklerden biri kullanılarak tutulan karbondioksit, endüstriyel işlemlerde bir karbon kaynağı olarak kullanılmışsa sadece aşağıdaki kriterlerin karşılanması ile atmosfere salınan net karbondioksit emisyonları azaltılabilir:

1. Tutulan karbondioksitin kullanımı, daha sonradan atmosfere salınacak olan karbondioksit kaynağını teşkil etmemelidir. Bir kireç ocağından veya fermentasyon işleminden edinilen karbondioksitin teşkili, karbondioksit emisyonlarında net indirgeme sağlamayacaktır. Diğer taraftan doğal jeolojik tortulardan edinilen karbondioksit, emisyonlarda bir indirgeme sağlayacaktır. Bu da Amerika'da gelişmiş petrol kurtarımı için kullanılan ve doğal jeolojik tortulardan sağlanan karbondioksitte uygulanabilir(Audus et Oonk, 1997).
2. Tutulan karbondioksitin ile üretilen bileşimler, yakım veya diğer işlemler ile serbest bırakılmadan önce uzun bir ömre sahip olmalıdır.
3. Bir endüstriyel işlemde tutulan karbondioksitin kullanımı göz önüne alındığında tüm sistem sınırları, önlenen tüm karbondioksit miktarının doğru saptanması amacıyla, bir birim ürünün elde edilmesi için kullanılan işlemler zincirindeki tüm materyaller, fosil yakıtlar, enerji akımları, emisyonlar ve ürünleri kapsayacak şekilde belirtilmelidir.

Uygun sistem sınırları, Şekil 7.4'te şematik olarak gösterilmiştir. Girdi parametreleri, sistem içerisinde kullanılan diğer tüm materyaller ile birlikte tüm fosil yakıtlarını kapsar. Fosil yakıt girdileri, karbondioksit tutum sistemi dahilinde elektrik(güç) veya endüstriyel santrallere enerji sağlar. Başlıca yakıt tüketen işlemlerden, tutulan karbondioksiti kullanan endüstriyel işleme karbondioksit akımı, enerji ve materyaller geçer. Böylece yan ürünler (elektrik santralinden edinilen enerji gibi) ile birlikte arzu edilen ürün (tutulan karbondioksitten edinilen karbon içerikli ürün) ve karbondioksitin yanında gaz, sıvı ya da katı atıkları içeren çevresel emisyonlar üretilir.

Bu yolla tüm sistem tanımlanıp analiz edildiğinde, tutulan karbondioksitin kullanımını içermeyen alternatif bir sistem ile karşılaştırılması yapılabilir. Böylece temel kütle ve enerji dengesini kullanarak önlenen tüm karbondioksit, tasarlanan bir ürünün yapımı ile ilişkili net emisyonlardaki farkı ile değerlendirilebilir. Genel olarak karşılaştırılan işlemlerin detaylarına bağlı olarak, aradaki fark pozitif veya negatif olabilir. Yani karbondioksit kullanımı, net karbondioksit emisyonlarında bir artış veya azalma ile sonuçlanabilir.



**Şekil 7.4** Karbondioksit tutumlu elektrik santrali veya endüstriyel bir santral için sistem sınırları içerisinde materyal ve enerji dengeleri. Sistem içerisinde kullanılan diğer tüm materyaller ile birlikte fosil yakıtları da girdi parametreleridir. Fosil yakıt girdi parametresi, karbondioksit tutum sistemi bulunduran elektrik veya endüstriyel santrale enerji sağlar.

### 7.3.2 Karbondioksitin günümüzdeki endüstriyel kullanımları

Karbondioksit günümüzde birçok alanda kullanılan değerli endüstriyel bir gazdır. Kullanım alanları üre üretimi, soğutma sistemleri, yangın söndürücülerini, su arıtma işlemleri, bahçivanlık, kağıt endüstrisi için kalsiyum karbonat çökelleri ve diğer küçük çaplı uygulamalarda kimyasal maddelerin üretimini kapsamaktadır. Büyük miktarlarda karbondioksit, özellikle Amerika'da olmak üzere gelişmiş petrol kurtarımı için de kullanılmaktadır. Bundan dolayı karbondioksit kullanımına ilişkin geniş bir teknik literatür mevcuttur ve aktif araştırma grupları da yeni veya geliştirilmiş karbondioksit kullanım işlemlerini araştırmaktadır.

Karbondioksitin çoğunluğu, ticari olarak sentetik gübre ve hidrojen santrallerinden geri kazanılmaktadır. Karbondioksitin diğer endüstriyel kaynakları, etil alkol üretiminde şeker fermentasyonunu da içermektedir:



Endüstriyel karbondioksit ayrıca kireç ocaklarından da elde edilmektedir. Bu işlem için kireçtaşı gibi ham materyalin ısıtılması (kalsine edilmesi) gereklidir:



Amerika, İtalya, Norveç ve Japonya gibi dünyanın bazı bölgelerinde karbondioksit, doğal karbondioksit kuyularından sağlanmaktadır. Ayrıca bir kirletici olarak karbondioksit barındıran ham doğal gazın üretimi ve işlenmesi sırasında karbondioksit elde edilir.

Geri kazanılan tüm karbondioksitin önemli bir bölümü, başlıca üre ve metanol gibi ticari öneme sahip kimyasal maddelerin üretiminde kullanılır. Diğer ticari kullanımlar için elde edilen karbondioksit tipik olarak 20 bar basınç ve -18°C 'de artırılır, sıvılaştırılır, taşınır ve çoğunlukla sıvı fazda depo edilir(Pierantozzi, 2003).

Tablo 7.2'de günümüzde karbondioksit kullanılan (gelişmiş petrol kurtarımı hariç) başlıca kimyasal veya endüstriyel uygulamalar için karbondioksit oranları ve üretimi gösterilmektedir. Depolanan karbonun yaklaşık ömrü de tabloda verilmiştir.

**Tablo 7.2** Karbondioksitin endüstriyel uygulamaları(sadece Mton ölçeğindeki ürünler ve uygulamalar): yıllık piyasası, kullanılan karbondioksit miktarı, kaynağı ve ürünün ömrü(Aresta ve Tommasi, 1997; Hallman ve Steinberg, 1999; Pelc ve diğ., 2005). Tablodaki rakamlar, önemli belirsizlikler içermektedir.

| Kimyasal ürün sınıfı veya uygulaması | Yıllık piyasa (Mton/yıl) | Bir Mton üründe kullanılan karbondioksit miktarı(MtCO <sub>2</sub> ) | CO <sub>2</sub> kaynağı | Ömrü           |
|--------------------------------------|--------------------------|--|-------------------------|----------------|
| Üre                                  | 90                       | 65   | Endüstriyel             | Altı ay        |
| Metanol(CO için katkı maddesi)       | 24                       | <8   | Endüstriyel             | Altı ay        |
| İnorganik karbonatlar                | 8                        | 3  | Endüstriyel, Doğal      | Onyılyüzyıllar |
| Organik karbonatlar                  | 2.6                      | 0.2  | Endüstriyel, Doğal      | Onyılyüzyıllar |
| Poliüretan                           | 10                       | <10  | Endüstriyel, Doğal      | Onyılyüzyıllar |
| Teknoloji                            | 10                       | 10   | Endüstriyel, Doğal      | Günler/yıllar  |
| Gıda                                 | 8                        | 8  | Endüstriyel, Doğal      | Aylar/yıllar   |

### 7.3.3 Karbondioksit azalımı için yeni işlemler

#### 7.3.3.1 Organik kimyasallar ve polimerler

Karbon monoksit, metan ve metanol için karbondioksitin kullanıldığı kimyasal ve polimer üretiminde bir seri yeni işlem yolları düşünülmüştür. Karbondioksitin kullanımı, etkin katalitik sistemlerin gelişimini ve genellikle karbondioksit üretimi için ek enerji kullanımını gerektirir. Düşünülen kimyasallar polikarbonat ve poliüretan içerir. Bunun nedeni, aşırı zehirliliğinden dolayı fosgen kullanımını önlemektir. Amaçlanan işlem, günümüzdeki fosgen bazlı işlemlerden daha düşük bir enerji tüketimi gerektirir. Dünyanın bugünkü polikarbonat tüketimi yaklaşık 2.7 Mt/yıl'dır. Eğer tüm polikarbonat üretimi karbondioksit bazlı işlemlere dönüştürülürse, karbondioksitin direkt kullanımı yaklaşık 0.6 MtCO<sub>2</sub> olacaktır.



Benzer şekilde eğer dünyanın tüm poliüretan üretimi dönüştürülürse, o halde karbondioksit tüketimi yaklaşık 2.7 MtCO<sub>2</sub>/yıl olur. Bununla birlikte karbondioksit bazlı üretimin ticari uygulamalarında az bir ilerleme kaydedilmiştir. Mümkün olan bu uygulamalar, atmosfere salınan antropojenik karbondioksitin çok küçük bir fraksiyonunu etkiler.

### **7.3.3.2 Karbondioksit kullanılan yakıt tüketimi**

Gazolin ve metanol gibi karbon bazlı likit yakıtlar, kullanım kolaylığı ve yüksek enerji yoğunlukları nedeniyle caziptirler. Karbondioksit, karbon bazlı yakıtların üretiminde ek enerji yardımı ile ham materyale dönüştürülebilir. Eğer başlıca enerji kaynağından bir birim enerji belirli bir miktarda karbondioksit üretiliyor ise, o halde karbondioksitten üretilen yakıt karbondioksiti tekrar kullanacaktır ancak eşdeğer bir karbondioksit miktarını gereken enerjiyi sağlamak için salınım yapacaktır. Tüm bu dönüşüm işlemleri enerji kaybı gerektirdiğinden yakıt sentezi sırasında üretilen toplam karbondioksit, dönüştürülen tüm karbondioksit miktarını aşabilir.

Karbondioksitten karbon bazlı sıvı yakıtların üretimi, sadece enerji altyapısı fosil enerjiye bağlı olmadığı durumlarda karbondioksit emisyonlarını önler. Örneğin, gazolin veya metanol üretiminde karbondioksit ve hidrojen beslenme stoğu olarak kullanılabilir. Hidrojen, nükleer enerji, güneş enerjisi ya da rüzgar enerjisi ile sudan hidrojen üretilir. Fosil yakıt artıklarından elektrik üretimi ile karbondioksit elde edilebilir (Eliasson, 1994). Alternatif olarak, biyolojik ya da kimyasal metotlar ile elde edilen karbondioksiti kapalı bir döngüde tutmak mümkündür. Bu gibi döngüler, hidrojen ekonomisinde olduğu gibi ucuz, temiz ve bol bulunan fosilsiz enerji mevcudiyeti ile gerçekleştirilebilir.

Metanol üretimi, karbondioksit ve hidrojenden sıvı yakıtların sentezine bir örnektir. Bugün CO, CO<sub>2</sub> ve hidrojen fosil yakıtların ototermal düzeltim, düzeltim veya kısmi oksidasyonu ile üretilmektedir. Ekzotermik metanol üretim reaksiyonları, yaklaşık 260°C'de bakır/çinko/aluminyum katalizör gerçekleştirilir (Inui, 1996; Arakawa, 1998; Ushikoshi ve diğ., 1998; Halmann ve Steinberg, 1999):



Alternatif olarak, örneğin, güneş enerjisi ile güçlendirilen su hidrolizinden tutulan karbondioksit ve hidrojeni kullanarak reaksiyon (6)'dan faydalanılabilir.

### **7.3.3.3 Biyokütlede karbondioksit tutumu**

Biyokütle üretimi, karbondioksitten yakıt üretimi kategorisi içerisinde de bulunmaktadır. Fotosentez yardımı ile güneş enerjisi, su ve karbondioksiti nişasta gibi enerjik organik bileşimlere dönüştürebilir. Bunlar da içerisinde metan, metanol, hidrojen veya biyodiesel gibi endüstriyel yakıtlara dönüştürülebilir(Larson, 1993). Biyokütle doğal ya da tarımsal uygulamalarda veya karbondioksiti kullanışlı kimyasallara dönüştürmeye planlanmış mikro-algae için beslenim olarak kullanılacak olan atık gazlardan karbondioksit konsantrasyonlarının artırıldığı endüstriyel uygulamalarda üretilebilir(Benemann, 1997). Biyolojik işlemler kendi karbondioksitini topladığından, karbondioksit tutumunu yerine getirirler(Dyson, 1976). Biyokütle üretimi, fosil yakıt gereksinimini ortadan kaldırır. Çünkü biyokütle bazlı karbonlu yakıtlarda yeni bir üretim teşkil ederler. Bugün tarımsal biyokütle üretiminde güneş enerjisi dönüşüm verimliliği %1 ( $300 \text{ GJ ha}^{-1} \text{ yıl}^{-1}$  veya  $1 \text{ W m}^{-2}$  (Larson, 1993)) 'in altındadır. Bir güç santralının karbondioksit atığını tutan mikro algae için gerekli olan güneş enerjisi, güç santralının elektrik üretiminden yüz kat daha fazladır.

### **7.3.4 Karbondioksit kullanımının önleme potansiyeli olarak değerlendirilmesi**

Bu son bölümde bazı konulara açıklık getirilecektir: (i) kimyasal karbon havuzu, ne kadar karbondioksit depolar; (ii) karbondioksit, kimyasal karbon havuzunda ne kadar süre depolanır; (iii) kimyasal karbon havuzunun emisyon önlemeye katkısı ne derecede olur.

İlk konuyu ele alırsak kimyasal karbon havuzu ile depolanması sağlanacak olan karbondioksit miktarı, Tablo 7.2'de bahsedilen miktara eşdeğerdir. Karbondioksitin toplam endüstriyel kullanımı yaklaşık  $115 \text{ MtCO}_2/\text{yıl}$ 'dır. Üre üretimi, toplamda %60'lık bir pay ile en büyük karbondioksit tüketicisi durumundadır. Perspektif açıdan bakacak olursak antropojenik karbondioksit emisyonlarının toplamda sadece %0.5'ini oluşturur(yaklaşık  $24 \text{ GtCO}_2$ ). Bununla birlikte bu rakamların karbondioksitin kimyasal karbon havuzuna sadece yıllık giren ve çıkan miktarlarını temsil etmektedir. Bundan dolayı piyasa ve ürün dağıtım hususları ile kontrol edilen havuzun gerçek ölçülerini ortaya koymaktadır ve miktarlar, yıllık toplam karbondioksit tüketiminin çok daha altında olabilir. Ayrıca karbon depolamasına katkısı, örneğin bir yıllık bir süre için havuz boyutlarını karşılamaz. Ancak piyasanın

değişimine ve sistemlerin dağılımına bağlı olarak bunun bir yıllık boyut değişimi veya genel olarak değişim oranı pozitif (karbon depolamasının artması ve karbondioksit emisyonlarının azalması) veya negatif (karbon depolamasının azalması ve karbondioksit emisyonlarının artması) olabilir(nicel bir örnek için Bkn Bölüm 7.2.5). Tedarik zincirinde bu materyallerin envanteri olarak depolanan karbonun miktarı ve bu miktarın değişim oranı hakkında veri mevcut değildir ancak Tablo 7.2'deki rakamlar ve yukarıda belirtildiği şekilde depolanabilecek karbon miktarını gösteren analizler, toplam antropojenik karbon emisyonları ile kıyaslandığında çok küçük bir değerde kalır. Bundan dolayı endüstriyel işlemlerde tutulan karbondioksitin kullanımı, net karbondioksit emisyonlarının düşürülmesinde çok az bir etkiye sahip olabilir.

Açıklanmak istenen ikinci konu, karbondioksitin kimyasal karbon havuzunda depolanma süresidir. Atmosfere salınacak karbondioksite dönüştürülmeden önce kullanımda kalan kimyasallardaki karbondioksitin tipik ömürleri, Tablo 7.2'de verilmiştir. Daha geniş zaman aralıkları, farklı kimyasallardan oluşan bileşim türleri ile ilişkilidir. tutulan karbondioksitten üretilen materyallerin ömürleri, metanol gibi bir yakıt için birkaç saat, üre gübresi için birkaç ay ve özellikle yapı endüstrisinde kullanılan plastikler gibi materyaller için on yıllar zarfında değişebilir.

Son konu, kimyasal karbon havuzunun elemanlarını üretecek olan tutulan karbondioksitin kullanımı ile sağlanan emisyon önleme derecesidir. Bir kimyasal işlemde fosil yakıttan elde edilen karbonun yerine bazen tutulan karbondioksitin kullanılması mümkündür. Ancak bu da toplam karbon stoğunu etkilemez. Bundan dolayı karbondioksit, fosil yakıt beslenim stoğunun yerini alamaz. Hidrokarbon iki fonksiyona sahiptir – enerji sağlar ve yapı bloğu olarak karbon sağlar. Karbondioksit, hidrokarbonlardan daha düşük enerji seviyesinde olduğundan enerji sağlayamaz. Genellikle kimyasal işlemde hidrokarbon enerjisi gereklidir. Hidrokarbon enerjisinin arıtma, ön muamele gibi diğer işlemlerde veya aynı tesis içerisinde bir başka işlemde kullanılması mümkündür. Karbondioksit, karbon kaynağı olarak kullanıldığında enerji yetersiz kalıyor ise, bir şekilde tesisin enerji dengesi sağlanmalıdır. Eğer dengelenen enerji fosil yakıtlarından sağlanıyor ise, net karbondioksit emisyonları değişmeden kalacaktır.

### ***Açıklama 7.1 Kimyasal karbon havuzu***

Kimyasal karbon havuzu, organik kimyasalları içeren antropojenik karbon birliğidir. Burada, bu havuzun karbon önleme üzerindeki nicel etkisinin ölçümü için kriterler

açıklanmıştır. Eğer bu etki önemli ise, karbondioksitten edinilen karbonun kullanımı tutulan karbondioksit için cazip bir depolama seçeneği olabilir.

Günümüzde 12 Mt/yıl dünya genelinde üretime sahip, 1 Mt envanterli –aylık üretimi- ve karbondioksiti atmosfere bırakacağı ömrü bir yıldan az olan bir A kimyasalını ele alalım. Eğer bir sonraki yılda A'nın üretim ve envanteri değişmez ise, kimyasal havuzun bu maddesi karbondioksit depolamasına pek bir katkıda bulunmayacaktır. Eğer envanteri halen 1 Mt iken üretim on katına yani 120 Mt/yıl'a çıkarsa, yine A maddesinin karbondioksit depolamasına pek katkısı olmaz.

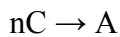
Eğer bir sonraki yılın üretimi ve envanteri beraber artar ise, örneğin piyasa talebini karşılayacak şekilde 3 Mt'a çıkar ise, A maddesinin karbondioksit depolamasına katkısı bu yıl sonunda 2 Mt A maddesini üretmek için stokiyometrik olarak gerekli olan karbondioksit miktarına eşdeğer olacaktır. Bununla birlikte A maddesinin dünya genelinde envanteri 0.7 Mt'a düşer ise, o halde A'nın karbondioksit depolamasına negatif bir etkisi olacaktır ki bundan dolayı atmosfere 0.3 Mt A üretmek için stokiyometrik olarak gerekli olan karbondioksit miktarı kadar ek bir salınım yapılacaktır.

Bu sonuçlardan dolayı, kimyasal karbon havuzunun karbondioksit önleme etkisi üretilen karbonlu kimyasal ürünlerin miktarına bağlı değildir; eğer sadece havuz belirli bir süre içerisinde büyüme kaydederse o sürede karbondioksit emisyon önlemi alınmış olur. Artan üretim ile birlikte yukarıda bahsedildiği gibi etkileri pozitif veya negatif olabilir.

### ***Açıklama 7.2 Beslenim stoğu olarak karbon yerine karbondioksitin kullanılması ile oluşan enerji kazancı veya kaybı***

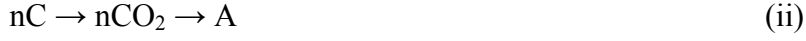
Karbon atomu kaynağının kömür, metan veya diğerleri gibi fosil karbon olduğu standart işlemlere bir alternatif olarak, kimyasal sentezler için karbondioksit, karbon atomu temin eden materyal olarak kullanılabilir. Bunun için karbondioksit molekülündeki karbon atomunun enerji sağlanarak, örneğin metanol sentezi gibi, ya da bunun oksidasyon durumunu değiştirmeden ve enerji gerektirmeden, örneğin polikarbonatların sentezi ile indirgendiği işlemler gereklidir.

Basitlik açısından karbondan bir organik ürün A'nın (n sayıda karbon atomu içeren) oluştuğu reaksiyonu ele alalım. Bu reaksiyon, bir kimyasal tesiste gerçekleşsin (standart işlem):



(i)

Alternatif bir yol olarak güç santralinden karbondioksitin tutulduğu ve yakılan karbonun A maddesinin sentezinin gerçekleştirilmesi için kimyasal tesiste kullanıldığı durumu ele alalım.



Karbondan A maddesine dönüşümü boyunca toplam enerji değişimi  $\Delta H$ , her iki durumda da aynı kalır. Aradaki fark, ikinci durum için toplam enerji değişimi iki parçaya ayrılır;

$$\Delta H = \Delta H_{\text{yakım}} + \Delta H_{\text{sentez}}$$

$\Delta H_{\text{yakım}}$ , güç santralindeki yakım ve  $\Delta H_{\text{sentez}}$ , kimyasal tesiste karbondioksitten A maddesinin sentezi için oluşan enerji değişimidir. Eğer reaksiyon ekzotermik (1) yani  $\Delta H$  negatif ise, o halde  $\Delta H_{\text{sentez}}$  negatif ya da pozitif olabilir. Eğer reaksiyon endotermik (7) yani  $\Delta H$  pozitif ise, o halde  $\Delta H_{\text{sentez}}$  daha pozitif olacaktır. Her iki durumda, yani hem endotermik hem ekzotermik reaksiyonda kimyasal tesisin, (1) durumuna göre (2)'de 400 kJ/molC enerji eksiği olur. Bu enerji güç santralinde kullanıldığından kimyasal tesiste mevcut olmayacaktır. Enerji kullanımının sadece özel işlemlerde değil, tüm santral boyunca optimize edilmesi örneğinde olduğu gibi ısı entegresi adlandırılan uygulamalar ile büyük ölçekli kimyasal tesislerin enerjiyi en iyi şekilde kullandığını belirtmek gerekir.

Bu nedenle enerji açısından (7) veya (8) yolu izlenmesi pek yararlı olmayabilir. Tüm kimyasal işlemin verimliliği açısından bir gelişme potansiyeli olabilir. Ancak (7) işlemi karbon oksidasyonu ile ilişkili ısı üretimini A ürünün dönüşümü ile birleştirdiğinden olası bir dezavantaja sahip olabilir. Bu etkiler her durum için ayrı ayrı değerlendirilmelidir. Bununla birlikte karbondioksit emisyonlarındaki azalım derecesi, (7) veya (8) işlemleri için teknoloji değişimleri ile etkilenebilecek kimyasalların üretim derecesinden düşük olduğundan oldukça az olabilir (Audus ve Oonk, 1997).