

65508/PR-1

1994-1



TÜRKİYE BİLİMSEL VE
TEKNİK ARAŞTIRMA KURUMU

THE SCIENTIFIC AND TECHNICAL
RESEARCH COUNCIL OF TURKEY

KÖMÜR GAZINDAKİ KÜKÜRTLÜ HİDROJEN GAZININ
YÜKSEK SICAKLIKLARDA VE REJENERE EDİLEBİLEN
SORBENTLE TEMİZLENMESİ

Proje No: KTÇAG-10

Makina, Kimyasal Teknolojiler, Malzeme ve İmalat Sistemleri
Araştırma Grubu

Mechanical Engineering, Chemical Technologies, Material
Sciences and Manufacturing Systems Research Grant
Committee

**KÖMÜR GAZINDAKİ KÜKÜRTLÜ HİDROJEN GAZININ
YÜKSEK SICAKLIKLARDA VE REJENERE EDİLEBİLEN
SORBENTLE TEMİZLENMESİ**

Proje No: KTÇAG-10

Proje Yürütücüsü : Prof. Dr. Aysel ATIMTAY
Yardımcı Araştırmacı : Araş. Gör. Ayşegül AKSOY
Yardımcı Personel : Teknisyen Ayfer ESEN
Teknisyen Ramazan DEMİR
Teknisyen Yrd. Sami BEŞTEPE

Ekim 1994

ÖNSÖZ

Çevre Kirliliği ve özellikle bu çalışmanın amacı olan hava kirliliğini önlemek için baca gazlarının atmosfere atılmadan önce temizlenmesi ne kadar gerekliyse, kaynakların ekonomik olarak kullanılması ve proses verimlerinin artırılması da o kadar, belki daha da önemlidir.

Bu nedenle termik santrallarda ısı enerjisinin elektrik enerjisine dönüştürülmesinde enerji çevrim verimini %30'lardan %50'lere çıkarabilme potansiyeline sahip olan Entegre Gazlaştırma Kombine Çevrim Sistemleri büyük önem kazanmakta, ve bu konudaki teknoloji geliştirme çalışmaları hızla devam etmektedir. Bu teknolojinin ürettiği gazların yine atmosfere atılmadan önce kirleticilerden temizlenmesi için de bazı ürünlerin geliştirilmesine gerek vardır. Bu ürünlerin başında da kükürtlü gazları absorplayabilen, yüksek sıcaklığa dayanıklı ve rejenere edilerek kullanılabilen sorbentler gelmektedir.

Bu çalışmada Entegre Gazlaştırma Kombine Çevrim Sisteminde kömürün gazlaştırılması sırasında oluşan H_2S gazını uzaklaştırmak üzere yeni bir sorbent geliştirilmiştir. Sorbent rejenere edilip kullanılabilir. Sorbent gözenekli bir madde olan zeolit üzerine çinko oksit ve demir oksidin emdirilmesiyle hazırlanmış, yapısal kararlılığı yüksek olan bir sorbenttir. $650^{\circ}C$ 'da %95 verimle çalışabilmektedir. Sorbentin sülfidasyon ve rejenerasyon reaksiyonlarının kinetik çalışması yapılmıştır. Deney sonuçları sadece çinko oksit veya sadece demir oksit içeren sorbentlerle de karşılaştırılmıştır.

Çalışma sonunda elde edilen bulgular desteklenmiş çinko ferritin (çinko oksit + demir oksit) daha önce geliştirilen desteklenmemiş çinko ferrite göre daha iyi sonuçlar verdiğini ve bu sorbentin akışkan-yataklı desülfürizasyon sistemlerinde de kullanılacak yapısal kararlılığa sahip olduğunu göstermiştir.

Bu çalışma Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu ve Orta Doğu Teknik Üniversitesi Araştırma Fonunun destekleriyle gerçekleştirilmiştir. Bizden maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen her iki kuruma burada teşekkürlerimizi sunmayı bir borç biliriz.

Proje Yöneticisi
Prof.Dr. Aysel Atımtay

ÖZ

KÖMÜR GAZINDAKİ KÜKÜRTLÜ HİDROJEN GAZININ YÜKSEK SICAKLIKLARDA VE REJENERE EDİLEBİLEN SORBENTLE TEMİZLENMESİ

Bu çalışmada çinko ferrit Entegre Gazlaştırma Kombine Çevrim Sistemindeki akışkan-yataklı sıcak gaz desülfürizasyon ünitesinde kömür gazından kükürtlü hidrojenin uzaklaştırılması amacıyla kullanılmak üzere yapısal kararlılığının artırılması için zeolit üzerine yüklenmiştir. Desteklenmiş çinko ferrit üzerinde sülfidasyon ve rejenerasyon reaksiyonlarının kinetik çalışması Termogravimetrik Analiz Cihazı'na (TGA) benzeyen bir sistem ile yürütülmüştür. Ayrıca, testler karşılaştırma yapmak amacıyla desteklenmiş çinko oksit ve demir oksit sorbentleri ile de yapılmıştır.

Sülfidasyon testleri 500-650°C sıcaklık aralığında, H₂S, H₂ ve N₂ gaz karışımı ile yürütülmüştür. Gaz karışımındaki H₂S miktarı hacimce % 0.5-1.5 olarak değiştirilmiştir. Ayrıca, değişik tanecik büyüklükleri de test edilmiştir. Rejenerasyon testleri kısmen sülfidasyona uğramış sorbentler üzerinde 600°C ve 650°C'de değişik O₂ konsantrasyonları (hacimce % 0.5-1.0) ihtiva eden gaz karışımları ile yapılmıştır.

Bu deneylerin sonuçları sülfidasyon reaksiyonunun gaz konsantrasyonuna göre birinci derece bir reaksiyon olduğunu göstermiştir. Rejenerasyon reaksiyonunun sülfidasyon reaksiyonuna göre daha hızlı olduğu bulunmuştur. 650°C'de ve %6 O₂ ile yapılan rejenerasyonda sülfat oluşumu gözlenmemiştir.

Yapısal kararlılığın test edilmesi amacıyla desteklenmiş çinko ferrit ile ayrıca 5 1/2 kez birbirini takip eden sülfidasyon-rejenerasyon testi yapılmıştır. Sonuçlar desteklenmiş çinko ferritin akışkan-yataklı sıcak gaz desülfürizasyon ünitesinde kullanılması için daha iyi bir yapısal kararlılığa sahip olduğunu ortaya çıkarmıştır.

Anahtar Kelimeler: Entegre Gazlaştırma Kombine Çevrim Sistemi, Sıcak Gaz Desülfürizasyonu, Sülfidasyon, Rejenerasyon, Çinko Ferrit, Çinko Oksit, Demir Oksit.

ABSTRACT

REMOVAL OF HYDROGEN SULFIDE FROM COAL GAS AT HIGH TEMPERATURES WITH A REGENERABLE SORBENT

In this study zinc ferrite was supported on a zeolite to increase its structural stability to be used in the fluidized-bed hot gas desulfurization unit of the Integrated Gasification Combined Cycle System for the removal of hydrogen sulfide from coal gas. Kinetic studies of sulfidation and regeneration reactions were carried out on the supported zinc ferrite sorbent in a home made Thermogravimetric Analyzer (TGA). Also, tests were made with the supported zinc oxide and iron oxide sorbents for comparison.

Sulfidation tests were carried out in the temperature range of 500-650°C with H₂S, H₂, and N₂ gas mixture. The composition of H₂S in the gas mixture was varied between 0.5-1.5% by volume. Also, different particle sizes were tested. Regeneration tests on partially sulfided sorbents were carried with gas mixtures of different O₂ concentrations (6-21% O₂ by volume) at 600°C and 650°C.

The results of these experiments showed that the sulfidation reaction was first order with respect to gas concentration. It was found that regeneration reaction was much faster than the sulfidation reaction. No sulfate formation was observed for the regeneration of zinc ferrite at 650°C with 6% O₂ by volume.

A 5 1/2 cycles of multicycle sulfidation-regeneration test was also carried out with the supported zinc ferrite, in order to test its structural stability. The results revealed that supported zinc ferrite has a better structural stability to be used in the fluidized-bed hot gas desulfurization unit.

Key Words: Integrated Gasification Combined Cycle System, Hot Gas Desulfurization, Sulfidation, Regeneration, Zinc Ferrite, Zinc Oxide, Iron Oxide.

İÇİNDEKİLER

	sayfa
Önsöz	i
Öz	ii
Abstract	iii
Tablo Listesi	vi
Şekil Listesi	viii
1. BÖLÜM: GİRİŞ	1
2. BÖLÜM: KÜKÜRTLÜ GAZLARIN TEMİZLENMESİ İLE İLGİLİ LİTERATÜR ÇALIŞMALARI	6
2.1 Demir Oksit	7
2.2 Çinko Oksit	8
2.3 Çinko Ferrit	9
2.4 Diğer Metal Oksit Karışımları	11
3. BÖLÜM: DENEYSEL DÜZENEK VE YÖNTEM	14
3.1 Sorbentin Hazırlanması	15
3.2 Sorbent Özelliklerinin Tayini	18
3.3 Deney Düzeneği	21
3.4 Deneylein Yapılması	24
3.4.1 Sülfidasyon Deneylein	25
3.4.2 Rejenerasyon Deneylein	26
4. BÖLÜM: DENEY SONUÇLARININ DEĞERLENDİRİLMESİ	28
4.1 Data Analizi İçin İzlenen Genel Metodoloji	28
4.2 Sorbent Özelliklerinin Tartışılması	32
4.3 Sülfidasyon Deneylein Sonuçları	35
4.3.1 Sıcaklığın Sülfidasyon Reaksiyonuna Etkisi	36
4.3.2 H ₂ S Konsantrasyonunun Sülfidasyon Reaksiyonuna Etkisi	43
4.3.3 Parçacık Büyüklüğünün Sülfidasyon Reaksiyonu Üzerindeki Etkisi	49
4.4 Rejenerasyon Deneylein Sonuçları	51
4.4.1 600°C Sıcaklıkta Rejenerasyon	53
4.4.2 650°C Sıcaklıkta Rejenerasyon	58
4.5 Desteklenmiş Çinko Ferrit ile Yapılan Birbirini Takip Eden Sülfidasyon-Rejenerasyon Deneylein Sonuçları	62
5. BÖLÜM: SONUÇLAR VE ÖNERİLER	67
5.1 Sonuçlar	67
5.2 Öneriler	70

REFERANSLAR 71

EKLER

EK A: ÖRNEK HESAPLAMALAR 77
A.1 Sülfidasyon Veriminin Hesaplanması 77
A.2 Başlangıç Sülfidasyon Reaksiyon Hızının
Hesaplanması 80

EK B: ÇİNKO FERRİT İÇİN SÜLFİDASYON VE REJENERASYON
DENEYLERİ SONUNDA ELDE EDİLEN EĞRİLER 84

EK C: DENEYLERDE KULLANILACAK GAZ HIZININ BELİRLENMESİ . 91

TABLO LİSTESİ

sayfa

Tablo 3.1	Sorbentin Hazırlanmasında Kullanılan Çözeltiler	17
Tablo 3.2	Zeolitin (LZ-Y82) Fiziksel Özellikleri	17
Tablo 3.3	Zeolitin (LZ-Y82) Kimyasal Özellikleri	17
Tablo 3.4	Sorbentlerin Kimyasal Karakterizasyonu	18
Tablo 3.5	Hazırlanan Sorbentlerin Yüzey Alanları	18
Tablo 3.6	Sülfidasyon Deneylelerinde Kullanılan Gaz Kompozisyonu	25
Tablo 3.7	Rejenerasyon Deneylelerinde Kullanılan Gaz Kompozisyonu	27
Tablo 4.1	Sıcaklığın Sülfidasyon Verimi Üzerindeki Etkisi (H ₂ S=hacimce %0.5)	38
Tablo 4.2	Sıcaklığın Başlangıç Reaksiyon Hızı ve BET Yüzey Alanı Üzerindeki Etkisi (H ₂ S=hacimce %0.5)	40
Tablo 4.3	Sorbentler İçin Global Reaksiyon Sabitleri	41
Tablo 4.4	600°C ve %1.0 (hacimce) H ₂ S Konsantrasyonuyla Yapılan Sülfidasyonun Sorbentlerin Kırılma-Ezilme Dayanımlarına Etkisi	43
Tablo 4.5	H ₂ S Konsantrasyonunun Sülfidasyon Verimi Üzerindeki Etkisi (T=600°C)	44
Tablo 4.6	H ₂ S Konsantrasyonunun Başlangıç Reaksiyon Hızı ve BET Yüzey Alanı Üzerindeki Etkileri (T=600°C)	46
Tablo 4.7	Başlangıç Reaksiyon Hızı ile H ₂ S Konsantrasyonu Arasındaki Bağıntının Analizi	49
Tablo 4.8	Parçacık Büyüklüğünün Sülfidasyon Verimi Üzerindeki Etkisi	50
Tablo 4.9	Parçacık Büyüklüğünün Başlangıç Reaksiyon Hızına Etkisi	51
Tablo 4.10	O ₂ Konsantrasyonunun Başlangıç Reaksiyon Hızı ve BET Yüzey Alanına Etkisi (T=600°C)	55
Tablo 4.11	Başlangıç Reaksiyon Hızı ile O ₂ Konsantrasyonu Arasındaki Bağıntının Analizi (T=600°C)	55
Tablo 4.12	O ₂ Konsantrasyonunun Başlangıç Reaksiyon Hızı ve BET Yüzey Alanına Etkisi (T=650°C)	60
Tablo 4.13	Başlangıç Reaksiyon Hızı ile O ₂ Konsantrasyonu Arasındaki Bağıntının Analizi (T=650°C)	60
Tablo 4.14	Rejenerasyon O ₂ Konsantrasyonunun Kırılma-Ezilme Dayanımına Etkisi (T=650°C)	62
Tablo 4.15	Birkaç Kez Uygulanan Sülfidasyon-Rejenerasyonun Desteklenmiş Çinko Ferritin BET Yüzey Alanına ve Kırılma-Ezilme Dayanımına Etkisi	63

Tablo 4.16 Birbirini Takip Eden Sülfidasyon-Rejenerasyon Deneyleri Sonrasında, Geliştirilen Desteklenmiş Çinko Ferritin Kırılma-Ezilme Dayanımının Çinko Ferrit (T-2465) ve Çinko Titanatın (L-3196) Kırılma-Ezilme Dayanımlarıyla Karşılaştırılması	65
----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----

ŞEKİL LİSTESİ

	sayfa
Şekil 1.1 Entegre Gazlaştırma Kombine Çevrim Sistemi (IGCC)	2
Şekil 2.1 Sıcak Gaz Desülfürizasyonu	6
Şekil 3.1 Sorbent Hazırlanması İçin Kullanılan Düzeneğin Şematik Diyagramı	16
Şekil 3.2 Sorbentlerin SEM Fotoğrafları	19
Şekil 3.3 Deneysel Düzeneğin Şematik Diyagramı	22
Şekil 3.4 Deneysel Düzeneğin Fotoğrafı	23
Şekil 3.5 Deneysel Düzeneğin Genel Görünüşü	23
Şekil 4.1 Termogravimetrik Analiz Cihazı (TGA) ile Elde Edilen Eğri	28
Şekil 4.2 Çinko Oksit Sorbentinin Kesitindeki Zn^{+2} Dağılımı	33
Şekil 4.3 Demir Oksit Sorbentinin Kesitindeki Fe^{+3} Dağılımı	33
Şekil 4.4 Çinko Ferrit Sorbentinin Kesitindeki Zn^{+2} ve Fe^{+3} Dağılımı	34
Şekil 4.5 Çinko Ferrit, Çinko Oksit ve Demir Oksit Sorbentlerinin $600^{\circ}C$ 'da ve Hacimce %0.5'lik H_2S Konsantrasyonundaki Sülfidasyon Verimi Eğrileri	37
Şekil 4.6 Sıcaklığın Çinko Ferritin Sülfidasyon Verimi Üzerindeki Etkisi	39
Şekil 4.7 Çinko Ferrit, Çinko Oksit ve Demir Oksit Sorbentleri İçin Arrhenius Eğrileri	42
Şekil 4.8 H_2S Konsantrasyonunun Çinko Ferritin Sülfidasyon Verimi Üzerindeki Etkisi	45
Şekil 4.9 Sorbentlerin Başlangıç Sülfidasyon Reaksiyon Hızları	47
Şekil 4.10 Reaksiyona Girmemiş ve Sülfidasyona Uğramış Çinko Ferritin SEM Fotoğrafları	48
Şekil 4.11 O_2 Konsantrasyonunun Çinko Ferritin Rejenerasyonu Üzerindeki Etkisi ($T=600^{\circ}C$)	54
Şekil 4.12 Sorbentlerin Başlangıç Rejenerasyon Reaksiyon Hızları ($T=600^{\circ}C$)	56
Şekil 4.13 Rejenere Edilmiş Çinko Ferritin SEM Fotoğrafı	57
Şekil 4.14 O_2 Konsantrasyonunun Çinko Ferritin Rejenerasyonu Üzerindeki Etkisi ($T=650^{\circ}C$)	59
Şekil 4.15 Sorbentlerin Başlangıç Rejenerasyon Reaksiyon Hızları ($T=650^{\circ}C$)	61
Şekil 4.16 Çinko Ferrit Üzerinde Birbirini Takip Eden Sülfidasyon-Rejenerasyon Deneyleri	64
Şekil 4.17 5 1/2 Kez Tekrar Eden Sülfidasyon-Rejenerasyon Deneylerinden Sonra Rejenere Edilen Çinko Ferritin	

	SEM Fotoğrafi ($T=650^{\circ}\text{C}$, $\text{H}_2\text{S}=\%0.5$, $\text{O}_2=\%6$)	66
Şekil A.1	Reaksiyon Başlangıcındaki Ağırlık Değişim Hızının Belirlenmesi	81
Şekil B.1	Çinko Ferritin Sülfidasyonunun TGA Eğrisi ($T=500^{\circ}\text{C}$, $\text{H}_2\text{S}=\%0.5$)	84
Şekil B.2	Çinko Ferritin Sülfidasyonunun TGA Eğrisi ($T=600^{\circ}\text{C}$, $\text{H}_2\text{S}=\%0.5$)	85
Şekil B.3	Çinko Ferritin Sülfidasyonunun TGA Eğrisi ($T=650^{\circ}\text{C}$, $\text{H}_2\text{S}=\%0.5$)	85
Şekil B.4	Çinko Ferritin Sülfidasyonunun TGA Eğrisi ($T=600^{\circ}\text{C}$, $\text{H}_2\text{S}=\%1.0$)	86
Şekil B.5	Çinko Ferritin Sülfidasyonunun TGA Eğrisi ($T=600^{\circ}\text{C}$, $\text{H}_2\text{S}=\%1.5$)	86
Şekil B.6	Çinko Ferritin ($L/D=1$) Sülfidasyonunun TGA Eğrisi ($T=600^{\circ}\text{C}$, $\text{H}_2\text{S}=\%0.5$)	87
Şekil B.7	Çinko Ferritin ($dp=416\mu\text{m}$) Sülfidasyonunun TGA Eğrisi ($T=600^{\circ}\text{C}$, $\text{H}_2\text{S}=\%0.5$)	87
Şekil B.8	Çinko Ferritin Rejenerasyonunun TGA Eğrisi ($T=600^{\circ}\text{C}$, $\text{O}_2=\%6$)	88
Şekil B.9	Çinko Ferritin Rejenerasyonunun TGA Eğrisi ($T=600^{\circ}\text{C}$, $\text{O}_2=\%12$)	88
Şekil B.10	Çinko Ferritin Rejenerasyonunun TGA Eğrisi ($T=600^{\circ}\text{C}$, $\text{O}_2=\%21$)	89
Şekil B.11	Çinko Ferritin Rejenerasyonunun TGA Eğrisi ($T=650^{\circ}\text{C}$, $\text{O}_2=\%6$)	89
Şekil B.12	Çinko Ferritin Rejenerasyonunun TGA Eğrisi ($T=650^{\circ}\text{C}$, $\text{O}_2=\%12$)	90
Şekil B.13	Çinko Ferritin Rejenerasyonunun TGA Eğrisi ($T=650^{\circ}\text{C}$, $\text{O}_2=\%21$)	90
Şekil C.1	Gaz Hızının Sülfidasyon Reaksiyonuna Etkisi ($T=600^{\circ}\text{C}$, $\text{H}_2\text{S}=\%1.0$)	91

1. BÖLÜM

GİRİŞ

Son yıllarda termik santrallarda elektrik enerjisi üretim verimini arttırabilmek için yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Bu amaçla başta Amerika Birleşik Devletleri olmak üzere, endüstrileşmiş ülkelerde yeni teknolojiler geliştirilmektedir. Kömürden elde edilecek enerjinin daha verimli olarak elektrik enerjisine dönüştürülmesi için ileri teknolojiler geliştirilirken, bu teknolojilerin kullanılması sırasında meydana gelebilecek kirleticilerin de çevre kirliliği yaratmaması ve kullanılan ekipmanlara zarar vermemesi için yanma veya gazlaştırma gazlarından uzaklaştırılması için yeni sistemler üzerinde çalışılmaktadır.

Bugün birçok ülkede elektrik enerjisi konvansiyonel sistem olarak bilinen pulverize kömür yakan sistemlerde veya parça kömür yakan ızgaralı sistemlerde üretilmektedir. Bu sistemlerde ısının elektrik enerjisine çevrim verimi ancak % 30-35 kadardır. Yani üretilen enerjinin yaklaşık olarak 1/3'ü elektrik enerjisine dönüştürülebilmekte, geri kalan 2/3'ü soğutma suyuna veya atmosfere atılmaktadır.

Kömürden elektrik enerjisi üretmek için geliştirilen sistemler arasında en umut verici olanı Entegre Gazlaştırma Kombine Çevrim (Integrated Gasification Combined Cycle, IGCC) sistemidir. Çünkü bu sistemde, hem alışılmış klasik sistemlerin ısısal verimlerinin çok üstünde bir verimle (% 50) elektrik enerjisi üretmek mümkün olmakta, hem de termik santralların neden olduğu çevre kirlenmesi önemli ölçüde azaltılmaktadır.

IGCC, sistemini geliştirme çalışmaları, Amerika Birleşik Devletleri'nde Enerji Bakanlığına bağlı Morgantown Energy Technology Center (METC)'da 1980 yılında başlatılmıştır. Bu konudaki araştırmalar halen yoğun olarak devam etmektedir. Ayrıca ABD'nin birçok üniversitelerinde IGCC teknolojisinin geliştirilmesi için yapılan araştırmalar, Enerji Bakanlığı (DOE) tarafından desteklenmektedir.

ünitesinde elde edilen gazlar, önce bir sıcak gaz temizleme sisteminden geçirilmektedir. Partikül ve H₂S'den temizlenen gazlar sonra bir yakıcıda yakılmaktadır. Açığa çıkan enerji ile gaz türbini çevrilerek elektrik enerjisi üretilmektedir. Gaz türbininden çıkan yüksek sıcaklıktaki gazlar, daha sonra buhar üretiminde kullanılmaktadır. Elde edilen yüksek sıcaklık ve yüksek basınçtaki buhar, buhar türbinine gönderilmekte, bu türbinin çevrilmesiyle ek elektrik enerjisi üretilmektedir. Böylece, hem yüksek sıcaklık ve basınçtaki gazlaştırma gazlarının enerjisinden, hem de bu gazların kullanılmasıyla elde edilen buharın enerjisinden yararlanılmaktadır.

Gaz türbini ve buhar türbininin bereberce kullanılmasıyla oluşturulan Kombine Çevrim (Birleşik Çevrim) sistemiyle klasik sistemle elde edilen elektrik enerjisinden çok daha fazla enerji üretmek mümkün olmaktadır. Bu sistemde toplam enerjinin yüzde 65-75'ı gaz türbinlerince, yüzde 25-35'i buhar türbinlerince sağlanmaktadır (Atımtay ve diğerleri, 1990). IGCC sisteminin sağladığı avantajlar aşağıdaki gibi özetlenebilir:

- * Yüksek enerji verimi elde edilmektedir (Vlaswinkel, 1992). IGCC sisteminin toplam enerji verimi (% 50), klasik sistemlerdekinden (% 30-35) çok daha fazladır (Atımtay, Gasper-Galvin, Poston, 1990).
- * SO₂ ve NO_x emisyonları klasik sistemlere göre 8-10 kez daha azdır (Kubel, 1989 ve Smock, 1989)
- * Modüler montaja olanak vermektedir
- * Birim enerjiye düşen CO₂ emisyonu klasik sistemlere göre daha azdır (Furfari, 1992),
- * Gazlaştırma ünitesinden çıkan katı atık inert ve tehlikesizdir (Cooke ve Taylor, 1993).

Kömür, su buharı ve az miktarda oksijenle gazlaştırıldığında gazlaştırıcıda indirgen bir ortam olduğundan kömürdeki kükürdün büyük bir kısmı H₂S'e dönüşmektedir. Tipik bir gazlaştırıcıdan çıkan kömür gazında H₂S konsantrasyonu 5000 ppmv civarındadır. H₂S, toksik bir gazdır. Ayrıca SO₂ ve/veya SO₃'a oksitlendiğinde asit yağmurunun oluşmasına neden olmaktadır. Bu nedenlerle kömür gazının H₂S'den temizlenmesi gerekir. Ayrıca, H₂S enerji üretim sistemindeki türbin ve diğer mekanik aksam üzerinde korozyon

etkisi yapmaktadır. IGCC sistemindeki gaz türbini, yaklaşık olarak 150 ppmv civarındaki H₂S konsantrasyonuna tolerans gösterebilmektedir (Woods, Gangwal, Jothimurugesan ve Harrison, 1990). Bu nedenle türbin ve sistemdeki diğer ekipmanı erozyon ve korozyondan korumak için gazlaştırıcıdan çıkan kömür gazı içindeki H₂S konsantrasyonunu, uygun bir sistemle 5000 ppmv'den 150 ppmv'ye düşürmek gerekmektedir (Atımtay, Gasper-Galvin ve Poston, 1990). Ayrıca gazlaştırma sırasında oluşan partiküller, sistemin mekanik aksamında ve özellikle türbinlerde partiküllerin belli yüzeylerde depolanmasına neden olmaktadır. Kömürün bileşiminde bulunan ve miktarı % 1'e kadar varan sodyum, potasyum gibi alkaliler ise, türbinler üzerinde önemli bir korozyon etkisi yapmaktadır.

Bu nedenlerle gazlaştırma ünitesinden çıkan gazların temizlenmesi için bir "Sıcak Gaz Temizleme" sistemine gerek vardır. Böyle bir sistem Amerika Birleşik Devletleri Enerji Bakanlığına bağlı Morgantown Enerji ve Teknoloji Merkezi'nde yürütülmektedir (DOE/METC, 1987). "Sıcak Gaz Temizleme" sistemi yüksek sıcaklıkta çalışan

- * Partikül tutucu;
- * Kükürtlü gazları soğurma

sistemlerinden oluşmaktadır. Kükürtlü gazların soğurulması ünitesinde de H₂S uzaklaştırması üzerinde yoğunlaşmaktadır. H₂S absorplayıcı olarak değişik metal oksitleri denenmiştir. Sıcak Gaz Temizleme teknolojisindeki son gelişmelerde de sorbent olarak rejenere edilebilen metal oksitler üzerinde durulmaktadır. Bunlar arasında da en çok gelecek vadeden sorbent "çinko ferrit"tir.

Çinko ferrit, çinko oksit ve demir oksit karışımıdır. Çinko oksit-H₂S arasındaki reaksiyonun denge sabiti oldukça yüksek olduğundan çinko oksidin H₂S absorplama kapasitesi fazladır. Demir oksit, kapasitesi yüksek olmamakla beraber, sülfidasyona uğradıktan sonra hava ile kolayca rejenere edilebilmektedir. Çinko ferrit tabletleriyle sabit yatakta Grindley ve Steinfeld'in (1981) yaptığı araştırmalarda yatak çıkışında H₂S konsantrasyonunun 10 ppm'e kadar düştüğü gözlenmiştir. Focht ve arkadaşları (1986) da yaptıkları çalışmada 750°C civarında çinko ferritin sülfidasyon sırasında sinterleştiğini ve gözenek hacmini kaybettiğini bulmuşlardır. Çinko ferrit ile ilgili diğer önemli bir problem de sorbent

tabletlerinin reaksiyon sırasında kırılma ve ezilme dayanımını kaybettiği ve parçalanmaya başladığıdır.

Ayrıca, kükürlü gazların soğurulduğu sistemi sabit yataklı olarak değil, bir akışkan yatak sistemi olarak çalıştırmak ve sürekli olarak absorpsiyon (sorbentin sülfidasyonu) ve rejenerasyon işlemlerini yapmak, proses verimini oldukça arttırmaktadır. Böyle bir durumda akışkan yatak ortamında kırılma-ezilme dayanımı düşük olan tablet halindeki çinko ferriti kullanma olasılığı çok zayıftır. Çinko ferritin bozunması ve ufalanması sonunda çok miktarda sorbent akışkan yataktan dışarı taşınacaktır.

Bu nedenlerle, halen akışkan-yatak ortamına dayanabilecek, kırılma-ezilme dayanımı yüksek olan bir sorbente ihtiyaç vardır.

Bu araştırmanın amacı, kömürün gazlaştırılması ile elde edilen gazların kükürlü hidrojen gazından temizlenebilmesi için yüksek sıcaklığa dayanıklı, tekrar kullanılabilen ve kırılma-ezilme dayanımı yüksek olan yeni bir sorbent geliştirmek ve bu sorbentin sülfidasyon-rejenerasyon reaksiyonlarını incelemektir.

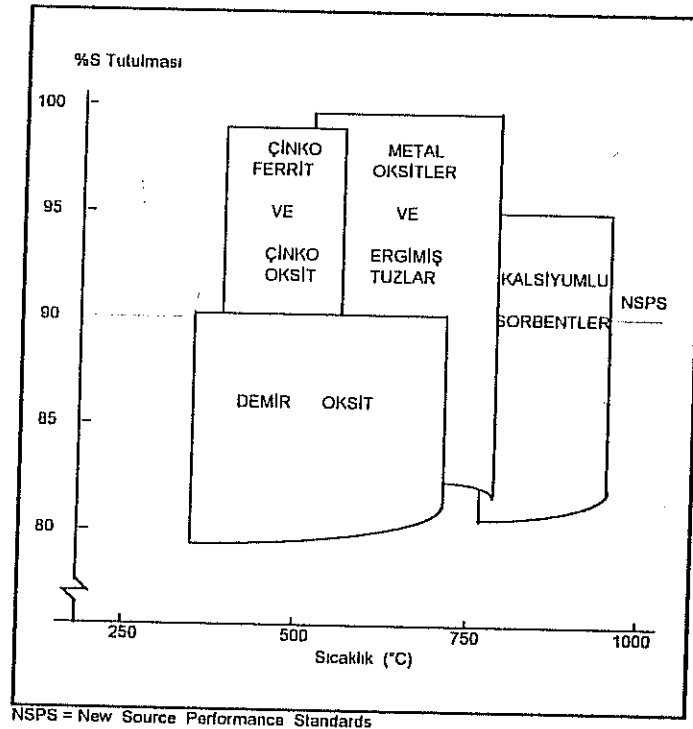
Sorbent olarak çinko ferritin yüksek H_2S absorplama kapasitesinden yararlanabilmek için bu metal oksitleri karışımının gözenekli bir yapı üzerine emdirilerek yeni bir sorbent hazırlanması düşünülmüştür. Gözenekli yapı olarak da yüzey alanı çok fazla olan ve içindeki silika oranı yüksek olan bir zeolit kullanılmıştır.

Bu projede kullanılacak metal oksitleri çinko oksit ve demir oksittir. Her iki metal oksitlerinin H_2S absorplamada üstün özellikleri vardır. Literatürdeki çalışmalardan değişik olarak bu çalışmada çinko oksit ve demir oksit bir support madde üzerine yüklenecektir. Support madde olarak silis oranı yüksek olan bir zeolit kullanılacaktır. Literatürden elde edilen bilgilere göre yukarıda belirtilen metal oksitleri zeolitle birlikte daha önce sorbent olarak denenmemiştir. Bu çalışmada ilk kez incelenecektir.

2. BÖLÜM

KÜKÜRTLÜ GAZLARIN TEMİZLENMESİ İLE İLGİLİ LİTERATÜR ÇALIŞMALARI

Kükürtlü hidrojen gazı, gazlaştırma gazı içinde bulunan kükürtlü bileşikler arasında en yüksek derişime sahip olan gazdır. Kükürtlü hidrojen gazı geçiş metalleri ve toprak alkali metallerin oksitleriyle kolayca reaksiyona girmektedir (Kyotani, et al., 1989). Genel olarak kükürdün uzaklaştırılması prosesi, H_2S 'nin bir metal oksitle reaksiyona girerek kükürtlü metal bileşigi ve H_2O oluşturmalarıdır (Gansley ve Lee, 1990). Şekil 2.1'de, çeşitli proseslerin kükürt uzaklaştırma verimleri ve bu proseslerin en etkin oldukları sıcaklık aralıkları gösterilmiştir. Kükürtlü gazların uzaklaştırılmasında, 450-1000°C sıcaklık aralığında etkin olan sorbentler ve bu sorbentlerle ilgili çalışmalar aşağıda açıklanmıştır.



Şekil 2.1 Sıcak Gaz Desülfürizasyonu

2.1 Demir Oksit

Demir oksit, gazlaştırma gazından H_2S uzaklaştırılması için denenen ilk metal oksitlerden biridir. 1970'li yıllarda Amerika Birleşik Devletleri Enerji Bakanlığı'na bağlı Morgantown Enerji ve Teknoloji Merkezi'nde sabit yataklı gazlaştırıcıdan çıkan gazlar üzerinde denenmiştir. Test sonuçları, demir oksidin gazlaştırma gazları içinde bulunan kükürtlü bileşikleri (özellikle kükürtlü hidrojen gazını) % 90 oranında uzaklaştırabileceğini göstermiştir.

Tamhankar ve diğer araştırmacılar (1981) tarafından yapılan çalışmada demir oksit ile H_2 , CO ve H_2S ihtiva eden yüksek sıcaklıktaki bir gaz karışımı arasındaki reaksiyon $600-800^\circ C$ sıcaklık aralığında incelenmiştir. Yapılan çalışma hareketli veya akışkan yataklı reaktör dizaynı için gereken reaksiyon verilerinin elde edilmesini amaçlamaktadır. Kullanılan sorbent, demir oksit taneciklerinin silika ile support edilmesiyle elde edilmiştir. Deneyler sırasında sorbent taneciklerinin reaksiyona bağlı ağırlık değişimleri termogravimetri tekniğiyle ölçülmüştür.

İlk deneyler bütün proses boyunca iki önemli safha olduğunu göstermiştir. Bunlar, demir oksidin demire indirgenmesi ve demirin sülfidasyonu sonucu demir sülfüre dönüşmesidir. İndirgenme reaksiyonunda parçacık büyüklüğünün reaksiyon hızını etkilediği gözlenmiştir. Bu da gözenek difüzyonunun önemini göstermektedir. Elde edilen bulgular indirgenme reaksiyonunun gaz konsantrasyonuna göre birinci derece bir reaksiyon olduğunu göstermektedir. Sülfidasyon deneylerinde ise H_2S konsantrasyonunun ve parçacık büyüklüğünün reaksiyon hızı üzerinde etkili olduğu ve reaksiyonun H_2S konsantrasyonuna göre birinci derece bir reaksiyon olduğu sonucuna varılmıştır.

Demir oksidin sağladığı en önemli avantajlardan birisi sülfidasyon sonunda oluşan demir sülfürün hava ile kolay rejenere edilebilmesidir. Rejenerasyon sırasında elde edilen gaz içinde hacimce % 10-12 SO_2 bulunmaktadır. SO_2 'nin uzaklaştırılması için Claus prosesi, kireçle reaksiyon veya sülfürik asit üretimi için Wellman-Lord prosesi uygulanabilir. Yapılan incelemelerde SO_2 'nin sülfidasyon sonucunda oluşan FeS_x ile reaksiyona girebileceği ve Fe_3O_4 ile kükürt elementini oluşturabileceği saptanmıştır. Böylece rejenerasyon gazından SO_2 'nin uzaklaştırılması sağlanırken, kükürt element olarak elde edilmektedir.

Tseng ve diğ er araştırmacıların (1981) yaptıkları çalışmada değişik büyüklükteki demir sülfür taneciklerinin oksijen ve kükürt dioksit ile olan reaksiyon kinetiğini incelemişlerdir. Bütün deneylerde başlangıç numuneleri, demir oksit sorbentlerinin (ağırlıkça %45 Fe₂O₃, %55 SiO₂ içeren) indirgenmesi ve sülfidasyonu ile elde edilmiştir. Hazırlanan numunelerle O₂ ve SO₂ arasındaki reaksiyondan dolayı meydana gelen ağırlık değişimleri "Thermogravimetric Analyzer" yardımıyla incelenmiştir. Çalışmalar sonucunda demir sülfür ve O₂ arasındaki reaksiyonun tek kademede meydana geldiği gözlenmiştir. Bu reaksiyon sonucu demir sülfür Fe₂O₃'e dönüşmektedir. Demir sülfür ile SO₂ arasındaki reaksiyon ise çok yavaş ve iki kademelidir. İlk kademede demir sülfür Fe₃O₄'e, daha sonra da Fe₂O₃'e dönüşmektedir. İkinci kademede ki reaksiyon birinciye göre çok yavaştır. Bu yüzden demir sülfür ile SO₂ arasındaki reaksiyonda çoğunlukla Fe₃O₄ oluşmaktadır.

Gazlaştırma gazlarından %90 oranında kükürt uzaklaştırılması, yeni geliştirilmekte olan teknolojiler ve IGCC sistemi için yeterli değildir. Demir oksidin kullanılmasında ortaya çıkan başlıca problem demir oksidin H₂S absorplama kapasitesinin yüksek olmamasıdır. Bu nedenle H₂S'nin daha yüksek verimle uzaklaştırılması için demir oksit yerine diğ er metal oksitlerinin kullanılıp, kullanılamayacağı araştırılmıştır.

2.2 Çinko Oksit

Literatürde yapılan çalışmalarda 28 metal oksidin yüksek sıcaklıkta kükürt uzaklaştırma potansiyelleri, Westmoreland ve Harrison (1976) tarafından serbest enerjiyi minimize etme yoluyla termodinamik elemeden geçirilmiştir. Ayrıca ZnO, MnO, CaO ve V₂O₃'ün kükürt uzaklaştırma reaksiyonundaki kinetik limitleri de Westmoreland ve diğ er araştırmacılar (1977) tarafından incelenmiştir. İncelenen metal oksitleri arasında, ZnO ile H₂S arasındaki kimyasal reaksiyon için termodinamik denge sabitinin en yüksek olduğu gösterilmiştir (Rao ve Kumar, 1982). Çinko oksit, kömür gazı içinde ki H₂S ve COS konsantrasyonlarını 10 ppmv'nin altına düşürmektedir (Ayala ve Marsh, 1991).

Yüksek sıcaklıkta sorbentin yapısal özellikleri reaksiyon sırasında değişebildiği gibi, sinterleşme nedeniyle de değişmektedir. Ranade ve Harrison'ın (1981) yaptıkları çalışmada sinterleşmenin yüzey alanı üzerindeki etkisini incelemek amacıyla çinko oksit

peletleri 24 saat boyunca 500°C sıcaklığa tabi tutulmuştur. Daha sonra işleme tabi tutulmuş ve tutulmamış sorbent numuneleri Perkin-Elmer Model 212 D yüzey alanı ölçüm cihazında incelenmiştir. Bu inceleme sonucunda, işleme tabi tutulmayan sorbent numunesinin yüzey alanının 34.4 m²/g olduğu bulunmuştur. Bu değer, işleme tabi tutulan sorbent numunesinde sinterleşmeden dolayı 17.9 m²/g'a düşmüştür. Sıcaklık daha da arttırıldığında, yüzey alanındaki azalmanın yavaşlamakla birlikte devam ettiği saptanmıştır.

ZnO'in kömür gazının bulunduğu ortamda indirgenmesiyle oluşan çinko metali 700 °C'in üstündeki sıcaklıklarda buharlaşmakta ve bu da ayrı bir çevre kirliliği yaratmaktadır. Bundan dolayı ZnO, 700 °C'in üzerindeki sıcaklıklarda H₂S absorplamak için uygun değildir.

2.3 Çinko Ferrit

İleri enerji çevrim teknolojilerinin geliştirilmesi ile elde edilen gazlaştırma gazları ve yanma gazları içindeki kükürdün % 90'dan fazla uzaklaştırılması gereği, rejenere edilebilir yeni sorbentlerin bulunmasına yönelik araştırmalara yol açmıştır. Yine Morgantown Enerji ve Teknoloji Merkezi'nde 1980 yıllarında başlatılan araştırmalar, çinko oksit ile demir oksidin birleştirilmesinden elde edilen çinko ferritin (ZnFe₂O₄), demir oksitten çok daha yüksek H₂S absorplama kapasitesine sahip olduğunu ve gazlaştırma gazındaki H₂S derişimini 10 ppmv'nin altına dek düşürebileceğini göstermiştir (Grindley ve Steinfeld, 1981). Çünkü çinko oksit ile H₂S arasındaki reaksiyonun denge sabiti oldukça yüksektir. Demir oksit de H₂S ile reaksiyondan sonra kolayca rejenere edilebilmektedir. Dolayısıyla iki oksidin özellikleri birleştirildiğinde, H₂S absorplama kapasitesi yüksek olan bir sorbent ortaya çıkmaktadır. 1 mol çinko ferrit toplam 3 mol kükürt uzaklaştırmaktadır (Ayala ve Marsh, 1990). Çinko ferrit bütün diğer kükürtlü gazların toplam konsantrasyonunu 20 ppm'nin altına düşürmektedir (Bissett ve Strickland, 1991).

Gazlaştırma gazlarını soğutmadan "Sıcak Gaz Temizleme" sisteminde kükürtlü gazlardan temizlemek, enerji çevrim veriminin klasik sistemlere göre daha yüksek olmasını sağlamaktadır. Bu nedenle, çinko ferritin H₂S'i başarıyla uzaklaştırabileceği ortaya çıktıktan sonra, tüm araştırma olanakları IGCC sisteminde çinko ferritin davranış karakteristiklerini

incelemeye yöneltmiştir.

Woods ve diğer araştırmacılar (1991) çinko ferritin sülfidasyon ve rejenerasyon kinetiği üzerinde çalışmışlardır. Bu çalışmalar sonucunda indirgenmenin, çinko ferritin oksitlere ayrılmasına ve Fe_2O_3 'in Fe_3O_4 'e dönüşmesine sebep olduğu gözlenmiştir. Fe_3O_4 'in daha fazla indirgenmesi ve demire dönüşmesi önlenmelidir. Bu amaçla sorbente bentonit gibi support maddeler katılabilir. Çalışma sonunda sülfidasyon kinetiğinin H_2S konsantrasyonunun, reaksiyon basıncının ve sorbent yarıçapının fonksiyonu olduğu bulunmuştur. Sülfidasyon kinetiği $500-700^{\circ}C$ sıcaklık aralığında, hemen hemen sıcaklık etkisinden bağımsızdır. Rejenerasyon kinetiği ise sıcaklık, basınç ve O_2 konsantrasyonunun fonksiyonudur. Ayrıca rejenerasyon sırasında belli durumlarda oluşan çinko sülfatın, sorbentin yeteri kadar yüksek sıcaklıkta ısıtılmasıyla bozunabileceği saptanmıştır.

Çinko ferrit ile yapılan çalışmalarda başlangıçta oldukça iyi sonuçlar alınmasına rağmen sonradan elde edilen araştırma sonuçları, çinko ferrit için de bazı dezavantajların olduğunu göstermiştir. Çinko ferritin kullanılabilmesi için en yüksek sıcaklık $650^{\circ}C$ olarak bulunmuştur. $650^{\circ}C$ 'dan daha yüksek sıcaklıklarda,

- * Çinko ferritin gözenekliliğini kaybettiği, sinterleştiği ve reaksiyon için aktivitesini yitirdiği,
- * Sorbentin yapısal kararlılığını kaybettiği, bozunma ve ufalanmanın meydana geldiği

gözlenmiştir (Focht, 1986). Gangwal'ın (1990) akışkan yatak ile yaptığı çalışmalar, $625^{\circ}C$ 'dan daha yüksek sıcaklıkların çinko ferritin dayanıklılığına zarar verdiğini göstermiştir.

Daha sonra yapılan çalışmalarda, çinko ferritin dayanıklılığını arttırmak için bileşimine bentonit gibi maddeler katılmıştır. Böylece kırılma ve ezilme dayanımı bir miktar artmış, kullanılabilmesi için sıcaklık limiti de $690^{\circ}C$ 'a çıkmıştır. Bentonit Fe_2O_3 'in Fe_3O_4 'e indirgenmesini bir ölçüde önlemektedir (Ayala, 1990).

2.4 Diğer Metal Oksit Karışımları

Çinko ferrit, her ne kadar 650°C civarında çok iyi performans gösteriyorsa da, 650°C'dan daha yüksek sıcaklıklara dayanamamaktadır. Son yıllarda akışkan yataklı veya "entrained bed" gazlaştırıcılarla 650°C'dan daha yüksek sıcaklıklarda kömür gazlaştırılması yapılabilmektedir. Bu sistemlerde daha yüksek sıcaklıklara dayanabilen sorbentlere gereksinme vardır. Bu konuda araştırmalar devam etmektedir.

Massachusetts Institute of Technology (MIT) ve Jet Propulsion Laboratuvarı'nda (JPL) Zn, Cu, Al, Ti, Fe, Co, Mo ve V gibi metal oksitlerinin çeşitli bileşimleri sorbent olarak denenmiştir (Flytzani ve Stephanopoulos, 1987). Genel olarak bu sorbentler,

- * Çinko bazlı sorbentler, ve
- * Bakır bazlı sorbentler

olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır.

Kyotani ve diğer araştırmacılar (1989) bakır bazlı sorbentler üzerinde çalışmalar yapmışlardır. Bu çalışmalar sonucunda daha yüksek seviyede sülfidasyon, rejenerasyon reaksiyonu sağlamak için, CuO'in silika gibi bir maddeyle desteklenmesi gerekliliği gözlenmiştir. Gasper-Galvin, Poston ve Atımtay (1990) tarafından yürütülen çalışmada değişik oranda Cu ve Mn ihtiva eden ve silika oranı yüksek zeolitle desteklenmiş iki sorbent denenmiştir. Bu çalışmada sorbentlerin 538-871°C sıcaklık aralığında kapasitelerinin daha yüksek olduğu gözlenmiştir. 677-871°C sıcaklık aralığında sorbentin yüzey alanında azalma gözlenmiştir.

Çinko bazlı sorbentler arasında, çinko ferrit, çinko bakır ferrit ve çinko titanat yer almaktadır. Araştırma sonuçları 538-732°C sıcaklık aralığında çinko bazlı sorbentlerin bakır bazlı olanlardan daha etkin olduğunu göstermiştir. Yüksek sıcaklıklarda çinko bazlı sorbentlerin kullanılması termokimyasal özellikleri nedeniyle daha uygundur (Woods, et al., 1990). Çinko bazlı sorbentler arasında en etkin sorbentlerden biri de çinko titanattır. Çinko titanatın çıkabileceği en yüksek sıcaklık 727°C'dır. Bu sorbentteki TiO₂ fazı, ZnO'i kararlı kılmakta, çinkonun 700°C'ın üstündeki sıcaklıklarda buharlaşması azalmaktadır. Buna karşın

TiO₂, H₂S absorplamamaktadır. Bu da sorbentin kapasitesinin çinko ferritten daha düşük olmasına neden olmaktadır.

Gazlaştırma ünitesi içinde de kükürlü gazlar uzaklaştırılabilmektedir. Bu amaçla kullanılabilir olan kalsiyum bazlı sorbentler içerisinde kireç taşı ve dolomit en önemlileridir.

Kalsiyum bazlı sorbentler, gazlaştırma ünitesindeki kükürdü %90 oranında uzaklaştırabilirler. Yine de H₂S konsantrasyonunun daha da düşük konsantrasyonlara indirip sonra IGCC sistemine vermek gereklidir. Bu amaçla prosesi, çinko oksit gibi rejenere edilebilen metal oksitlerin kullanıldığı bir sıcak gaz temizleme ünitesi takip etmelidir.

Gazlaştırma ünitesinde kükürdün uzaklaştırılması, H₂S'in kalsiyum oksit, kalsiyum karbonat veya kalsiyum hidroksitle reaksiyona girerek, kalsiyum sülfür (CaS) oluşmasıyla sağlanır. Bu çok kararlı bir bileşik değildir. Çevreye atıldığında havadaki nemle reaksiyona girerek H₂S'in atmosfere verilmesine neden olabilir. Bu nedenle direkt olarak atılamaz. Bununla birlikte oluşan kalsiyum sülfür, oksijen veya havayla reaksiyona sokularak kararlı bir bileşik olan kalsiyum sülfata dönüştürüldükten sonra çevreye atılabilir.

Abbasian ve diğer araştırmacıların (1990) yaptıkları çalışmada kısmen sülfidasyona uğramış dolomitin tamamen kalsiyum sülfata dönüştürülebileceği gözlenmiştir. Oysa kalsine edilmiş kireç taşında %30'dan daha az oranda dönüşüm sağlanabilmektedir. Bunun nedeni kalsine edilmiş kireç taşındaki MgO'in H₂S ile reaksiyona girmemesidir. Kireç taşı dolomite göre daha fazla tercih edilmektedir. Bunun nedeni kireç taşındaki kalsiyum oranının dolomite göre daha yüksek olmasıdır. Bu aynı zamanda daha az katı atık oluşumunu da beraberinde getirmektedir.

Abbasian ve diğer araştırmacılar (1990) kalsiyum bazlı sorbentler üzerinde çalışmalar yapmışlardır. Kalsiyumlu sorbentler (kireçtaşı, dolomit, kireçtaşı+dolomit) önce kalsinasyona, daha sonra da akışkan yataklı reaktörde H₂S ile reaksiyona tabi tutulmuştur. Sülfidasyona uğrayan sorbentler O₂ ile reaksiyona girmiş ve kalsiyum sülfat elde edilmiştir. Bu çalışmalarda, kalsiyum sülfürün kalsiyum sülfata dönüştürülmesi 815-900°C sıcaklık aralığında elde edilmiştir. Sülfidasyon oranının düşük olduğu numunelerde yüksek sülfatlama

hızı ve oranı elde edilmiştir. Dolomit oranının arttığı numunelerde daha yüksek sülfat dönüşümü elde edilmiştir.

Sorbentler rejenere edildiğinde sorbentte tutulan kükürt, genellikle rejenerasyon gazında kükürt oksitlerini oluşturur. Bu nedenle rejenerasyon gazı da kükürt uzaklaştırmak amacıyla işleme tabi tutulmalıdır. Bissett ve Strickland'ın (1991) yürüttüğü çalışmalarda, sıcak gaz desülfürizasyon sisteminden çıkan rejenerasyon gazlarının, gazlaştırma ünitesine çevrimi sağlanmıştır. Bu arada kalsiyum bazlı maddeler de gazlaştırıcıya verilmiştir. Çalışma sonunda, sabit-yataklı gazlaştırıcıda kükürt tutma kapasitesinin düşük olduğu saptanmıştır. Bununla birlikte sabit-yataklı reaktörde çinko oksidin kullanıldığı durumlarda, sülfat oluşumundan dolayı indirgeyici rejenerasyona gereksinim duyulmaktadır. Yatakta kükürt uzaklaştırma verimi düşük olduğundan, sıcak gaz temizleme sisteminin yükü artmaktadır. Buna karşın akışkan-yataklı desülfürizasyon sistemlerinde, indirgeyici rejenerasyona duyulan gereksinim ortadan kalkmaktadır.

Lew ve diğer araştırmacılar (1992) çinko oksit ve titanyum dioksidin birleştirilmesiyle elde edilen bir sorbent üzerinde çalışmışlardır. Bu sorbent çinkonun yüksek sıcaklıklarda buharlaşmasına dirençlidir. Yapılan deneylerde çeşitli Zn-Ti-O sorbentleri 550-1050°C sıcaklık aralığında sülfidasyona tabi tutulmuştur. Sülfidasyon, karşılaştırma yapmak amacıyla ZnO sorbentine de uygulanmıştır. Çalışma sonucunda, H₂ ve N₂'dan oluşan gaz karışımıyla sorbent arasındaki reaksiyonda Zn-Ti-O'in indirgenme hızının ZnO'e göre daha düşük olduğu saptanmıştır. Bununla birlikte H₂O ve H₂S'in Zn-Ti-O ve ZnO'in başlangıçtaki indirgenme hızını azaltıcı yönde etki yaptığı da gözlenmiştir.

Bagajewicz ve diğer araştırmacılar (1988) V₂O₅'in H₂S uzaklaştırmak için kullanılıp kullanılmayacağını araştırmışlardır. Çalışmanın sonuçları V₂O₅'in kömür gazının temizlenmesi için kullanılmasının pratik olmadığını göstermiştir. Bunun nedeni, kömür gazında %10-30 arasında su buharı bulunmasıdır. Su buharı V₂O₅ ile H₂S arasındaki reaksiyonu ters yönde etkilemektedir.

3. BÖLÜM

DENEYSEL DÜZENEK VE YÖNTEM

Bu çalışmada üzerinde çalışılan sorbent, gözenekli bir madde olan zeolit üzerine metal ve/veya metal oksitlerinin emdirilmesiyle elde edilmektedir. Gözenekli bir maddenin kullanılmasıyla hem sorbent için gerekli yüzey alanında artış sağlanmakta, hem de sorbentin kararlılığı ve dayanıklılığı arttırılmaya çalışılmaktadır.

Metal oksitlerinin üzerine emdirildiği gözenekli madde Union Carbide Şirketi tarafından yapılan ve satılan LZ-Y82 adıyla tanınan, alumina ve silikadan müteşekkil bir zeolittir. Bu zeolit 1.5-2.5 mm çapında, 5-6 mm uzunluğunda peletler halindedir. Zeolit içindeki silika oranı %65.6 civarındadır. Alumina oranı %33.6 dolaylarındadır. BET yüzey alanı 625 m²/gr dır.

Bu çalışmada test edilmek üzere üç çeşit sorbent hazırlanmıştır. Bunlar,

- * demir oksit,
- * çinko oksit, ve
- * çinko ferrit

sorbentleridir. Sorbentlerin hazırlanmasında önce demir veya çinkonun nitrat veya asetat tuzlarının bir çözeltisi hazırlanmaktadır. Bu çözelti aşağıda anlatılacak yöntemle zeolitin gözeneklerine emdirilmektedir. Daha sonra sorbent kalsinasyona tabi tutularak demir ve/veya çinkonun oksitlerinin oluşması sağlanmaktadır.

3.1 Sorbentin Hazırlanması

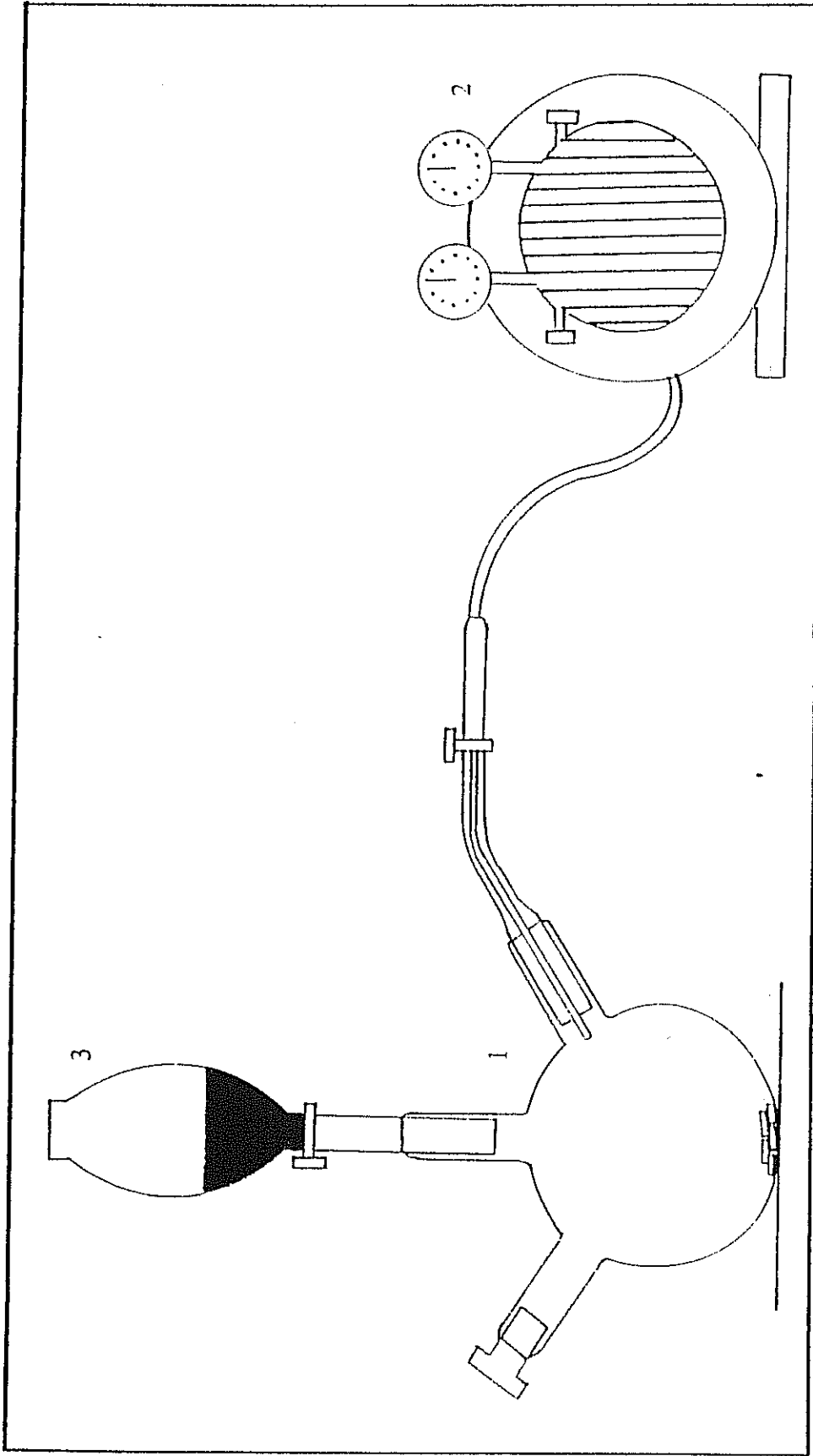
Deneylerde kullanılacak olan sorbentler Şekil 3.1'de görülen düzenek yardımıyla hazırlanmıştır. Reaksiyona giren maddeler "ıslak emdirme" (wet impregnation) yöntemi ile support olarak kullanılan sorbent üzerine emdirilmiştir.

Emdirme yöntemi ana hatlarıyla aşağıdaki aşamalardan oluşmaktadır:

- * Belli tartımdaki zeolit üç boyunlu balonun içerisine konulur. Bu boyunlardan biri vakum pompasına, diğeri ayırma hunisine bağlıdır. Ayırma hunisine zeolite emdirilecek olan çözelti konulur.
- * Vakum pompasına bağlı olan boyundaki vana hariç diğer vanalar kapatılır ve 2 saat boyunca vakum uygulanır. Böylece balonda ve sorbentte absorplanmış olan hava alınır.
- * Vakum işlemi tamamlandıktan sonra ayırma hunisinin vanası açılır ve çözelti balon içerisine boşaltılır. Çözelti boşalır boşalmaz vana kapatılır.
- * Sorbentin çözeltiyi absorplaması için 4 saat süreyle beklenir. Bekleme süresi sonunda vakum pompası ve ayırma hunisi bağlantıları ayrılır. Balon içindeki maddelerin tümü bir porselen krozeye boşaltılır. Absorplanmayan çözelti süzülerek ayrılır.
- * Sorbent peletleri $105 \pm 2^\circ\text{C}$ 'taki etüvde kurutulur.
- * Kurutulan numune $700 \pm 3^\circ\text{C}$ 'taki kül fırınında 5 saat süreyle kalsinasyona tabi tutulur.
- * Kül fırınından çıkarılan numune yavaş yavaş soğutulur ve desikatöre koyulur.

Yukarıda verilen aşamalar istenilen bileşik oranı sağlanıncaya kadar tekrar edilebilir. Bu çalışmada kullanılmak için hazırlanan sorbentlerde yukarıda anlatılan yöntem üç kez tekrarlanmıştır.

Bu çalışmada test edilecek olan sorbentin hazırlanmasında $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ve $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ çözeltileri kullanılmıştır. Bu çözeltiler herbiri Tablo 3.1'de de verildiği gibi 1 M olarak hazırlanmıştır. Demir oksit sorbenti için tekrarlanan her işlemde 20 ml $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$,



Şekil 3.1 Sorbent Hazırlanması İçin Kullanılan Düzenğin Şematik Diyagramı

1. üç boyunlu balon, 2. vakum pompası, 3. ayırma hunisi

Çinko oksit sorbenti için 20 ml $Zn(CH_3COO)_2$ özeltisi kullanılmıştır. Çinko ferrit sorbenti için 10 ml $Fe(NO_3)_3$ ve 10 ml $Zn(CH_3COO)_2$ çözeltileri kullanılmıştır.

Tablo 3.1. Sorbentin Hazırlanmasında Kullanılan özeltiler

Sorbent	Kullanılan özelti	Molarity of the solution
Demir oksit	$Fe(NO_3)_3$	1
Çinko oksit	$Zn(CH_3COO)_2$	1
Çinko ferrit	$Fe(NO_3)_3 + Zn(CH_3COO)_2$	1

Sorbentin hazırlanmasında support olarak kullanılan zeolitin fiziksel ve kimyasal özellikleri Tablo 3.2 ve Tablo 3.3'de verilmiştir.

Tablo 3.2 Zeolitin (LZ-Y82) Fiziksel Özellikleri

Parametre	Değer
pelet çapı, mm	3
uzunluk, mm	6-12
yakma sırasındaki kayıp (1000°C), % ağırlık	23.5
kırılma-ezilme dayanımı, kg	10.66
yoğunluk, gr/cm^3	0.61
BET yüzey alanı, m^2/gr	625
gözenek büyüklüğü, Å	24.5

Tablo 3.3 Zeolitin (LZ-Y82) Kimyasal Özellikleri

Kapsam	Ağırlıkça yüzde (%)
SiO_2	65.6
Al_2O_3	33.6
$Na_2O, Fe_2O_3,$ and CaO	0.8

3.2 Sorbent Özelliklerinin Tayini

Hazırlanan sorbentlerdeki ağırlıkça Fe ve Zn konsantrasyonları atomik absorpsiyon spektrofotometresi yardımıyla tayin edilmiştir. Bu analizlerin sonucu Tablo 3.4'de verilmiştir.

Tablo 3.4 Sorbentlerin kimyasal karakterizasyonu

Sorbent	Fe (% ağırlıkça)	Zn (% ağırlıkça)
Demir oksit	11.35	-
Çinko oksit	-	11.57
Çinko ferrit	9.33	4.88

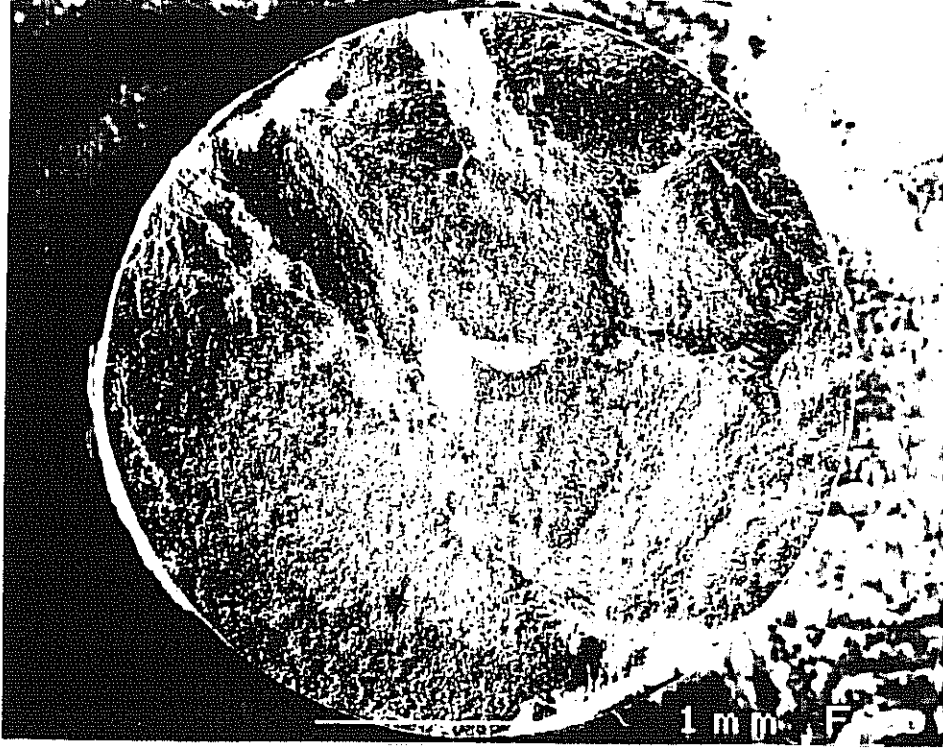
Numunelerin BET yüzey alanı Quantachrome Monosorb aleti ile belirlenmiştir. Yapılan sülfidasyon ve rejenerasyon deneyleri sonunda reaksiyona bağlı olarak yüzey alanında olacak değişimleri belirlemek için yüzey alanı tayinleri yapılmıştır. Henüz reaksiyona girmemiş sorbentler için analizler yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Tablo 3.5'de verilmiştir.

Tablo 3.5. Hazırlanan sorbentlerin yüzey alanları

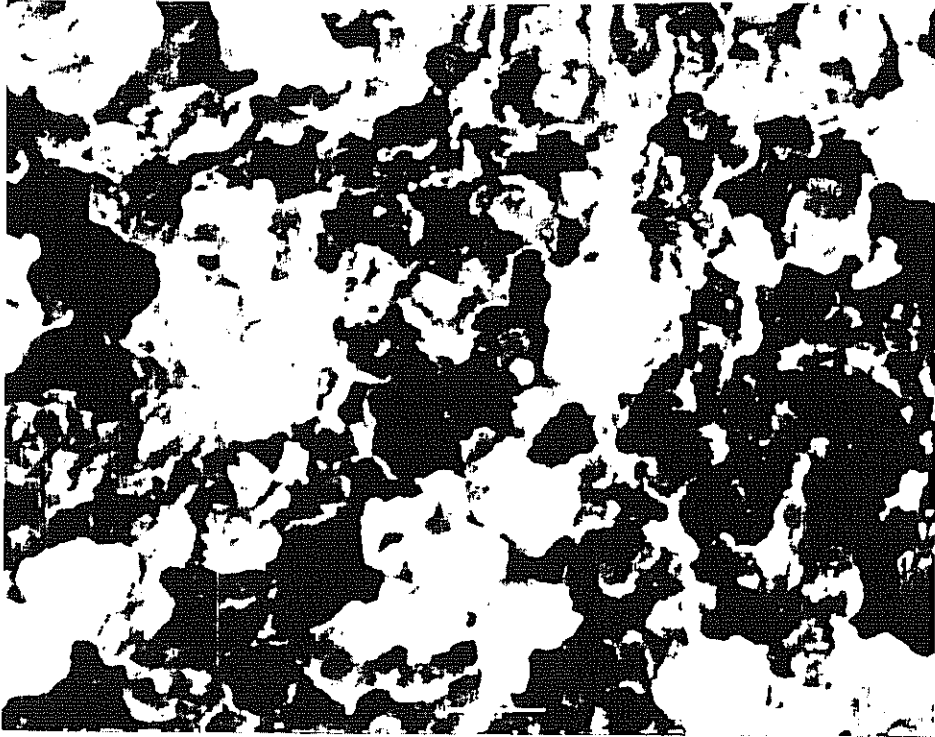
Sorbent	BET yüzey alanı (m ² /g)
Demir oksit	298.82
Çinko oksit	301.47
Çinko ferrit	299.41

Numunelerin mikroskop fotoğrafları Metalurji Mühendisliği Bölümünde bulunan Jeol JSM-6400 Taramalı Elektron Mikroskobu ile çekilmiştir. Aynı aletle, hazırlanan sorbentlerdeki çinko ve demir elementlerinin sorbent kesitindeki dağılımları da haritalama yapılarak saptanmıştır. Sorbentlerin elektron mikroskobu ile çekilen fotoğrafları Şekil 3.2'de verilmiştir. Sorbent kesitlerindeki çinko ve demirin dağılımları da incelenmiş, bu dağılımlara ait fotoğraflar ve sonuçları 4. Bölümde verilmiştir.

(a)



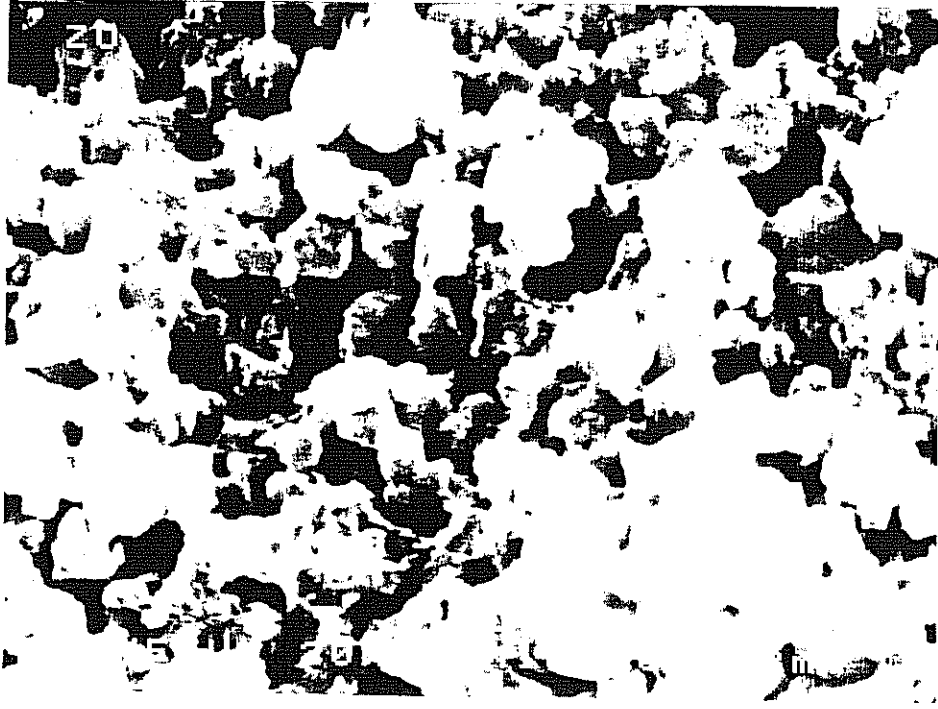
(b)



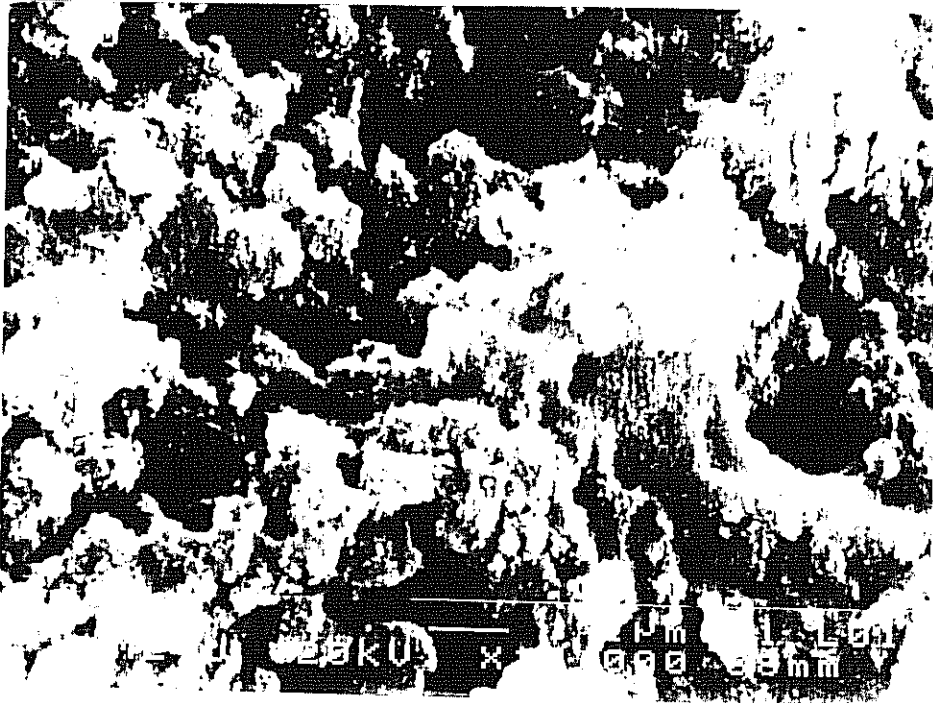
Şekil 3.2 Sorbentlerin SEM Fotoğrafları

(a) çinko ferrit (*25), (b) çinko ferrit (*10000)
(c) çinko oksit (*10000), (d) demir oksit (*10000)

(c)



(d)



Şekil 3.2 Devam

3.3 Deney Düzeneği

Deneyler Şekil 3.3'de şematik diyagramı gösterilen düzenek yardımıyla yapılmıştır. Düzeneğin fotoğrafları Şekil 3.4 ve 3.5'de gösterilmiştir.

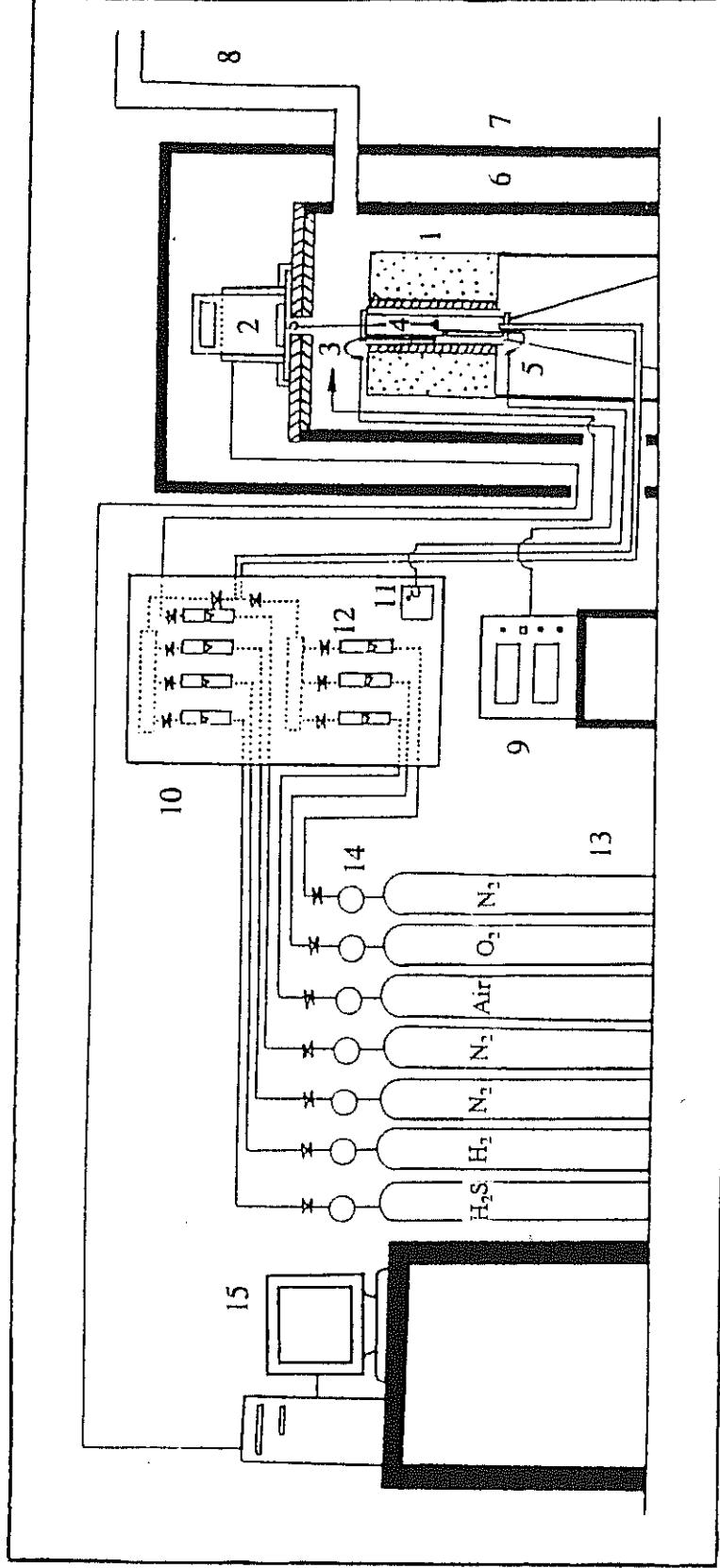
Deney düzeneği aşağıdaki kısımlardan oluşmaktadır:

- * Elektrik fırını (tüp şeklinde),
- * Kuartz reaktör,
- * Mikroterazi,
- * Reaksiyon gazları ve rotametreler,
- * Bilgisayar,
- * Yazıcı.

Reaktör olarak kullanılan kuartz tüp, 38 mm çapında ve 56 cm uzunluğundadır. Elektrik fırınının içine dikey olarak yerleştirilmiştir. Fırın 1100°C'a kadar çıkabilmektedir. Fırın sıcaklığını kontrol edebilmek için bir kontrol ünitesi mevcuttur. Reaksiyon sıcaklığını daha hassas olarak ölçebilmek için reaktör içine bir kromel-alumel termočift yerleştirilmiştir. Bu termočift bir sıcaklık göstergesine bağlanmıştır. Reaksiyon sıcaklığı olarak bu termočiftte okunan sıcaklık alınmaktadır. Fırın sıcaklığı da ayrıca yine aynı tip bir termočift yardımıyla okunmaktadır.

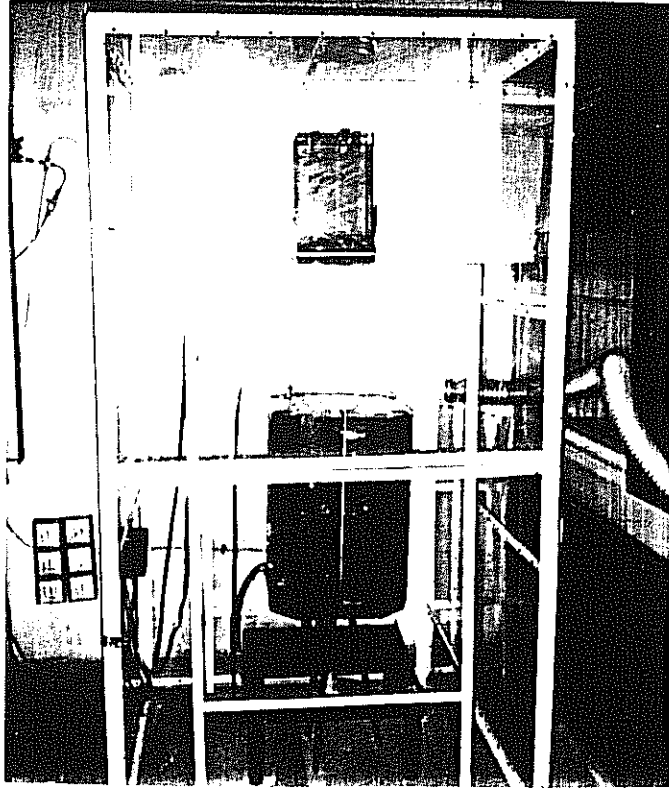
Reaksiyon için gereken gazlar rotametreler ve iğne vanalar yardımıyla istenilen oranlarda manifoldda karıştırılarak tüp fırın içerisindeki kuartz reaktörün girişine gönderilmektedir. Kükürtlü hidrojen gazının neden olabileceği korozyonu önlemek için gaz bağlantıları, vanalar ve fittingler paslanmaz çelikten yapılmıştır.

Reaksiyon gazlarının teraziye etkilemesini önlemek için fırın ve reaktör sistemi bir kabin içine yerleştirilmiştir. Fırından konveksiyonla yükselen sıcaklığın teraziye zarar vermemesi için kabinin üst kısmına 3 cm kalınlığında bir yalıtım malzemesi yerleştirilmiş, onun üzerine de 2 cm kalınlığında bir mermer tabakası konulmuştur.

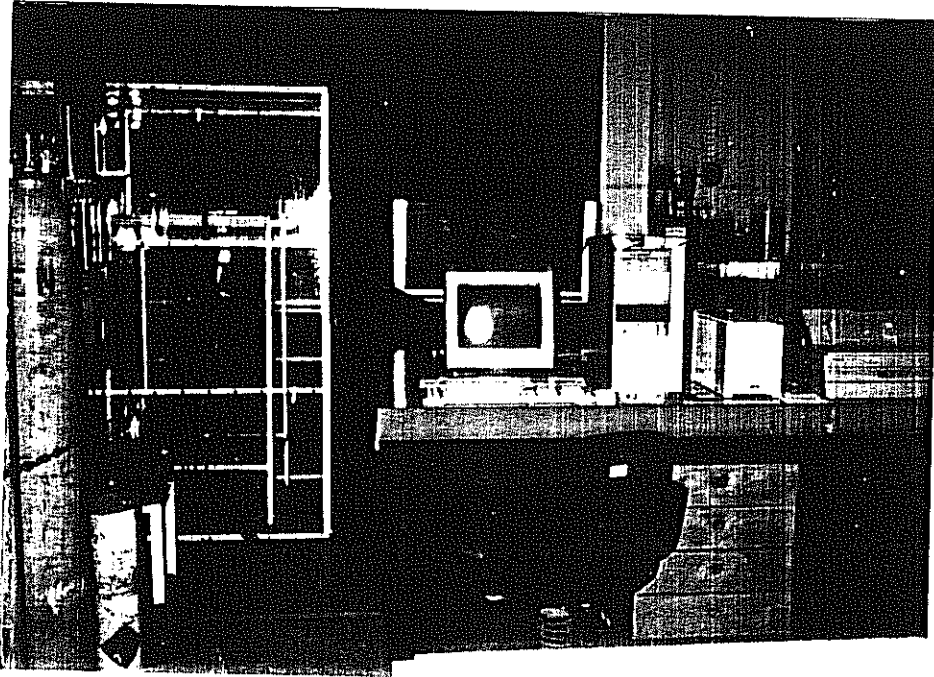


Şekil 3.3 Deneysel Düzenegın Şematik Diyagramı

- | | | |
|-------------------|--------------------------|-------------------------|
| 1. Fırın | 6. İç kabin | 11. Sıcaklık göstergesi |
| 2. Terazı | 7. Dış kabin | 12. Rotametreler |
| 3. Fırın içi TC | 8. Gaz emiş borusu | 13. Gaz silindirleri |
| 4. Kuartz reaktör | 9. Fırın kontrol ünitesi | 14. Regülatörler |
| 5. Reaktör içi TC | 10. Kontrol panosu | 15. Bilgisayar |



Şekil 3.4 Deneysel Düzenegın Fotoğrafi



Şekil 3.5 Deneysel Düzenegın Genel Görünüşü

Reaktöre yerleştirilen sorbentin reaksiyon sırasında ağırlık değişimini takip edebilmek için bir mikroterazi (Sartorius, Model RC-210D) kullanılmaktadır. Terazi mermer plakanın üzerine yerleştirilmiştir. Test edilecek olan sorbent platin bir kefeye konulmakta, yine platin bir tel ve kanca yardımıyla teraziye alttan bağlanarak ve mermer plakanın merkezinde açılan 1 cm çapındaki delikten geçirilerek reaktörün içerisine sarkıtılmaktadır. Reaksiyonlar sonucunda sorbent ağırlığında meydana gelen değişim mikroterazi ile izlenmektedir. Elde edilen veriler istenilen zaman aralıklarında bir interface yardımı ile bilgisayara aktarılmakta ve bilgisayar hafızasında depolanmaktadır. Depolanan veriler bir grafik programı kullanarak istenilen şekilde grafiksel olarak gösterilmektedir.

Fırın, reaktör ve terazinin bulunduğu sistem, reaksiyon sonrası reaktörden çıkan gazların teraziyi etkilememesi ve laboratuvara yayılmaması için ikinci bir kabin içine alınmıştır. Bu kabinlerin duvarları 2 mm kalınlığında pleksiglastan yapılmıştır. Ayrıca iç taraftaki kabinin yan duvarına 10 cm çapında bir delik açılmış ve bu delik esnek bir boru yardımıyla laboratuvarda bulunan çeker ocağa bağlanmıştır. Reaksiyon sonrası oluşan gazlar emiş yapılarak dışarı atılmaktadır.

3.4 Deneylerin Yapılması

Deneyler;

- * sülfidasyon ve
- * rejenerasyon

deneyleri olmak üzere iki kısımda gerçekleştirilmiştir. Deneyler sırasında reaktör sıcaklığı istenilen değerlerde sabit tutulmuştur. Reaktör basıncı da 1 atm'dir.

Belli ağırlıktaki sorbent numunesi platin kefenin içine yerleştirilmiş ve kefe platin tel yardımıyla reaktörün içine sarkıtılmıştır. Fırın istenilen sıcaklığa kadar ısıtılırken reaktöre de azot gazı gönderilmiştir. İstenilen sıcaklık erişildiğinde manifoldda karıştırılarak hazırlanan gaz karışımı reaktöre yollanmaya başlamıştır.

Deneyleer sırasında numune ağırlığı değişmektedir. Sülfidasyon deneyleerinde ağırlık artmakta, rejenerasyon deneyleerinde ise azalmaktadır. Sorbent ağırlığındaki değişim reaksiyon verimi ile doğru orantılıdır.

Reaksiyon tamamlandıktan sonra reaksiyon gazlarının akımı durdurulmakta, reaktöre sadece azot gazı gönderilerek reaktör soğutulmaktadır. Daha sonra süflitlenen veya rejenere edilen numuneler reaktörden çıkarılmakta, analiz edilmek üzere desikatörde bekletilmektedir.

3.4.1 Sülfidasyon Deneyleeri

Sülfidasyon deneyleeri sırasında metal oksitleri H_2S ile reaksiyona girmekte, metal sülfürü ve su buharı oluşmaktadır. Sülfidasyon reaksiyonu için H_2S , H_2 ve N_2 ' dan oluşan bir gaz karışımı kullanılmaktadır. Karışımında H_2 bulunmasının nedeni yüksek reaksiyon sıcaklıklarında H_2S 'in bozunmasının önlenmesidir. Gaz karışımındaki H_2 oranı %10 olarak alınmıştır. Bu değer literatürde kullanılan değer kadardır (Westmoreland, et al., 1977). Reaktif gaz bileşeni olarak kullanılan H_2S oranı da karışımında 5000 ppm ile 15000 ppm arasında değiştirilmiştir. Karışımın kalan kısmını azot oluşturmaktadır.

Gaz karışımındaki akış hızı sorbent numuneleri üzerinde transport resistansını minimum seviyeye indirebilmek için denemeler sonunda 400 ml/dak olarak bulunmuştur ve bu seviyede tutulmuştur. Sülfidasyon deneyleeri sırasında kullanılan gaz karışımının kompozisyonu Tablo 3.6'da verilmiştir.

Tablo 3.6 Sülfidasyon Deneyleerinde Kullanılan Gaz Kompozisyonu

H_2S konsantrasyonu (ppm)	H_2S (ml/dk)	H_2 (ml/dk)	N_2 (ml/dk)	Toplam debi (ml/dk)
5000	2	40	358	400
10000	4	40	356	400
15000	6	40	354	400

Deneyler sırasında parametre olarak H₂S konsantrasyonundan başka sıcaklık ve tanecik çapı da incelenmiştir. Sülfidasyon deneylerinde sıcaklığın, H₂S konsantrasyonunun ve partikül büyüklüğünün reaksiyon üzerindeki etkileri gözlenmiştir. Denenen sıcaklıklar;

- * 500°C,
- * 600°C ve
- * 650°C

dır. Deneyler sırasında reaksiyon sıcaklığı 700°C'ın üzerine çıkarılmamıştır. Çünkü indirgen ortamda ZnO çinko metaline indirgenebilmekte ve 699°C'ın üzerinde de çinko buharlaşmaktadır (CRC Handbook, 1984). Sülfidasyon deneylerinde denenen üç tanecik büyüklüğü de;

- * peletler (3 mm çap ve 12 mm uzunluk, L/D=4),
- * peletler (3 mm çap ve 3 mm uzunluk, L/D=1),
- * ortalama 416 mikron büyüklüğündeki parçacıklardır.

3.4.2 Rejenerasyon Deneyleri

Rejenerasyon deneyleri sırasında metal sülfürleri hava veya oksijen-azot karışımı ile reaksiyona girmekte, reaksiyon sonunda tekrar metal oksitleri ve SO₂ oluşmaktadır. Düşük rejenerasyon sıcaklıkları ve yüksek oksijen konsantrasyonlarında sülfat oluşumu da gözlenebilmektedir. Rejenerasyon sırasında sülfat oluşumu istenmeyen bir olaydır. Çünkü sorbentin H₂S absorplama kapasitesini azaltmaktadır.

Bu çalışmada rejenerasyon deneyleri sırasında değişik oksijen konsantrasyonlarının rejenerasyon verimine etkisi incelenmiştir. Oksijen konsantrasyonu hacimce %6-%12 arasında değiştirilmiştir. %6 ve %12'lik karışım azot ve oksijen gazlarının karıştırılmasıyla hazırlanmıştır. %21'lik karışım için doğrudan kuru hava kullanılmıştır. Deneyler sırasında kullanılan gaz karışımlarının kompozisyonu Tablo 3.7'de verilmiştir.

Tablo 3.7 Rejenerasyon Deneylerinde Kullanılan Gaz Kompozisyonu

O ₂ konsantrasyonu (%)	O ₂ (ml/dk)	N ₂ (ml/dk)	Hava (ml/dk)	Toplam debi (ml/dk)
6	21	329	-	350
12	42	328	-	350
21	-	-	350	350

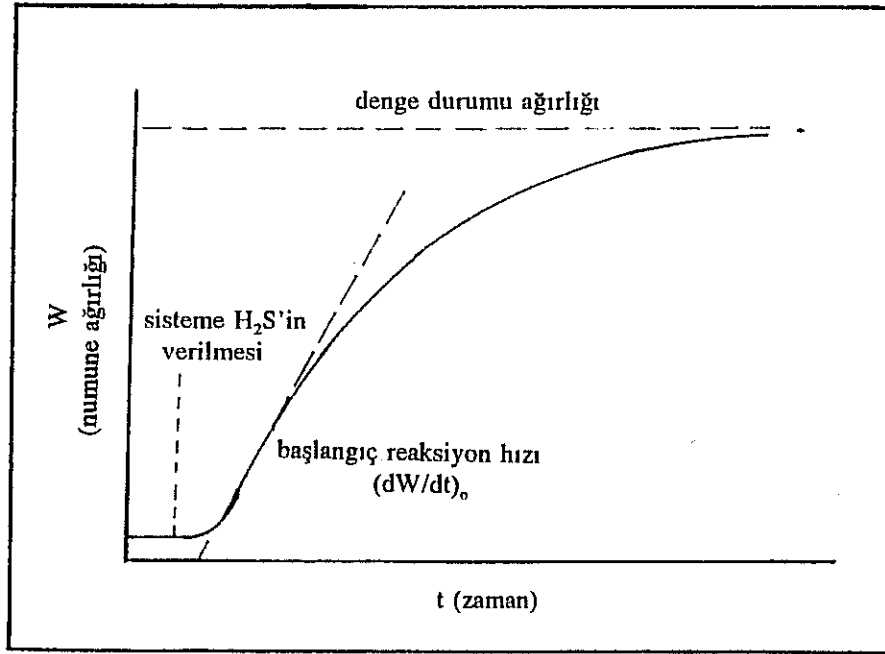
Oksijen konsantrasyonunun rejenerasyon verimine etkisini incelemenin yanında sıcaklığın sülfat oluşumuna etkisini incelemek amacıyla 600°C'da yapılan deneyler 650°C'da da tekrarlanmıştır.

4. BÖLÜM

DENEY SONUÇLARININ DEĞERLENDİRİLMESİ

4.1 Data Analizi İçin İzlenen Genel Metodoloji

Sülfidasyon sırasında metal oksidin metal sülfüre dönüşmesi sorbent ağırlığında artış meydana getirmektedir. Rejenerasyon sırasında ise metal sülfürün metal okside dönüşmesi sonucu sorbentin ağırlığında azalma beklenmektedir. Ağırlıkta meydana gelen bu değişimler metal okside veya metal sülfüre dönüşüm verimiyle doğru orantılıdır.



Şekil 4.1 Termogravimetrik Analiz Cihazı (TGA) İle Elde Edilen Eğri

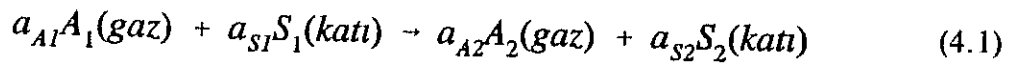
Sorbent ağırlığının zamana göre değişimi, daha önceki bölümde detayları anlatılan Termogravimetrik Analiz Cihazı (TGA) prensibiyle çalışan sistem yardımıyla izlenmiştir. Sülfidasyon sonucu elde edilebilecek ve sorbent ağırlığının zamana karşı değişimini tipik olarak gösteren eğri Şekil 4.1'de verilmiştir. Bu eğrinin eğimi global reaksiyon hızıyla doğru

orantılıdır. Hesaplanan global reaksiyon hızının intrinsik reaksiyon hızına eşit olması için, kütle transferine ve ürün tabakasından difüzyona karşı olan dirençlerin ortadan kaldırılması gerekmektedir (Westmoreland, et al., 1977).

Çinko ferrit, çinko oksit ve demir oksit ile yapılan bu çalışmada sadece başlangıç reaksiyon hızları göz önüne alındığından, ürün tabakasından dolayı oluşan difüzyon direnci önemsiz kabul edilmiştir. Şekil 4.1'de görülebileceği gibi reaksiyonun başlangıcında numune ağırlığı zamanla doğru orantılı olarak artmaktadır. Bu doğrunun eğimi başlangıçtaki reaksiyon hızını vermektedir. Bu süre içinde reaksiyon için kullanılabilir toplam yüzey alanının, sorbentin spesifik yüzey alanıyla doğru orantılı olduğu kabul edilebilir (Westmoreland, et al., 1977).

Kütle transferine karşı olan direnç gaz hızının arttırılması ile azaltulabilir.

Deneyler sırasında meydana gelen kimyasal reaksiyonlar Formül 4.1'de verilen genel stokiyometrik formül ile gösterilebilir:



Burada;

a_A : gaz için stokiyometrik sabit (reaksiyona girenler için negatif, ürün için pozitif),

a_S : katılar için stokiyometrik sabit (reaksiyona girenler için negatif, ürün için pozitif),

A_1 : sülfidasyon reaksiyonu için H_2S , rejenerasyon reaksiyonu için O_2 ,

A_2 : sülfidasyon reaksiyonu için H_2O , rejenerasyon reaksiyonu için SO_2 ,

S_1 : sülfidasyon reaksiyonu için metal oksit, rejenerasyon reaksiyonu için metal sülfür,

S_2 : sülfidasyon reaksiyonu için metal sülfür, rejenerasyon reaksiyonu için metal oksittir.

Başlangıçtaki reaksiyon hızı (R_0), Westmoreland ve diğer araştırmacıların (1977) da belirttiği gibi, Formül 4.2 yardımıyla hesaplanabilir:

$$R_o = \frac{(a_{A1}/a_{S1}) (dW/dt)_o}{m_o \alpha_o [M_{S1} + \frac{a_{S2}}{a_{S1}} M_{S2}]} \quad (4.2)$$

Burada;

$(dW/dt)_o$: reaksiyon başlangıcındaki ağırlık değişim hızı, gr/sn
(TGA eğrisinin eğimi)

m_o : reaksiyona giren katının başlangıç ağırlığı, gr

α_o : reaksiyona giren katının spesifik yüzey alanı, m²/gr

M_{S1} : reaksiyona giren katının molekül ağırlığı, gr

M_{S2} : katı ürünün molekül ağırlığı, gr

dir.

Formül 4.2 yardımıyla hesaplanan R_o değerleri Formül 4.3 kullanılarak hız sabitinin bulunmasında kullanılabilir:

$$R_o = k C_{S1o} C_{A1o}^N \quad (4.3)$$

Burada;

k : hız sabiti, cm⁴/mol.dak

C_{S1o} : S_1 'in başlangıçtaki molar konsantrasyonu, mol/cm³

C_{A1o} : A_1 'in bulk sıvı konsantrasyonu, mol/cm³

N : reaksiyonun derecesi

dir.

Her sorbent için reaksiyonun H₂S'e göre kaçınıcı dereceden bir reaksiyon olduğunun belirlenmesi için Formül 4.2 ile bulunan R_o değerleri H₂S konsantrasyonuna karşın bir grafik halinde çizilmiştir. Bu grafiklerin analizinde lineer regrasyon metodu kullanılmıştır. Grafiklerdeki eğrilerin lineer olup olmadığı, Formül 4.4 ile verilen korelasyon sabitleri (r) hesaplanarak istatistiksel olarak tayin edilmiştir.

$$r = \frac{\Sigma xy - \frac{\Sigma x \cdot \Sigma y}{n}}{\sqrt{\Sigma x^2 - \frac{(\Sigma x)^2}{n}} \sqrt{\Sigma y^2 - \frac{(\Sigma y)^2}{n}}} \quad (4.4)$$

Burada;

r : korelasyon sabiti,

y : başlangıç reaksiyon hızı,

x : H₂S konsantrasyonu

dur. İstatistiksel analiz sonucu elde edilen doğrunun formülü Formül 4.5'de verilmiştir:

$$y = bx \quad (4.5)$$

Formül 4.5'teki "b", doğrunun eğimini göstermektedir. Bu eğim Formül 4.6 ile verilen regrasyon sabiti hesaplanarak bulunmaktadır:

$$b = \frac{\Sigma xy - \frac{\Sigma x \cdot \Sigma y}{n}}{\Sigma x^2 - \frac{(\Sigma x)^2}{n}} \quad (4.6)$$

Reaksiyon hızı hesapları için bir örnek Ek A'da verilmiştir. Değişik deneyler için hesaplanan reaksiyon hızları sonuçları bundan sonraki bölümlerde sunulmuştur.

Deneyler sırasında büyük dikkat harcanmış olmasına rağmen, yine de bazı beklenmedik hataların olması mümkündür. Örneğin, reaksiyonda kullanılan gaz kompozisyonunun ayarlanması sırasında iğne vanalar ve rotametreler yerine sistemde "mass flow controllers" kullanılmış olsaydı, gaz kompozisyonunu daha hassas olarak ayarlama imkanı olabilirdi. Bunun yanında deneyler sırasında fırının sıcaklığı $\pm 5^\circ\text{C}$ hassasiyetle ayarlanabilmiştir. Ayrıca, sorbentin metal içeriğinin atomik absorpsiyon spektrofotometresiyle tayininde % ± 1 'lik bir hata payı da söz konusu olabilir.

4.2 Sorbent Özelliklerinin Tartışılması

Hazırlanan sorbent peletlerinin kesitlerindeki demir ve çinko dağılımları Taramalı Elektron Mikroskobu (Scanning Electron Microscope-SEM) yardımıyla incelenmiştir. Demir oksit sorbentinin kesitindeki demir dağılımı Şekil 4.3'te gösterilmiştir. Şekilde görülebileceği gibi demir oksit sorbentinin kesitindeki demir dağılımı tam olarak homojen değildir. Peletin çeper kısımlarında demir oksidin daha yoğun olduğu görülmektedir. Bunun aksine çinko oksit sorbentinin kesitindeki çinko Şekil 4.2'de de görülebileceği gibi homojen bir dağılım göstermektedir. Bu sonuçlar çinko iyonunun demir iyonuna göre peletlerdeki gözeneklere daha rahat difüzlendiğini göstermektedir.

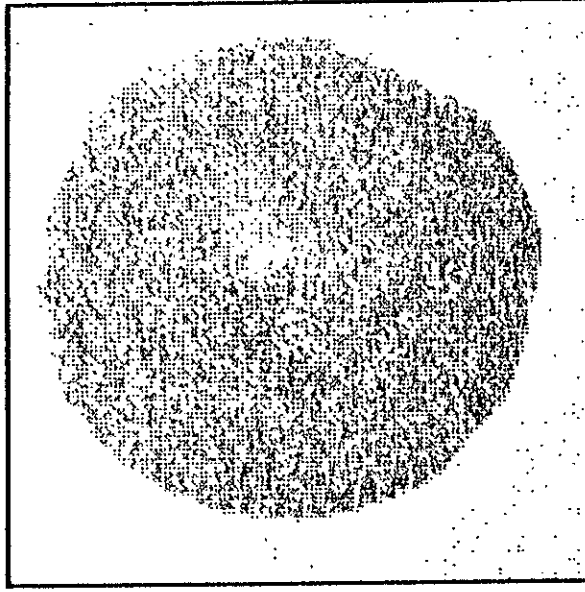
Bu olaya açıklık getirmek amacıyla Zn ve Fe iyonlarının iyonik çapları karşılaştırılmıştır. Zn^{+2} 'nin ve Fe^{+3} 'in iyonik çapları 0.74 Å ve 0.64 Å olarak bulunmuştur (CRC Handbook, 1983). ODTÜ Kimya Bölümündeki bazı Profesörlerle yapılan görüşmelerden anlaşıldığı kadarıyla Fe^{+3} 'in Zn^{+2} 'ye göre daha küçük bir iyonik çapa sahip olmasına rağmen Zn^{+2} 'nin sorbent için kullanılan destek maddesi ile (silika ve alumina) "coordination complex" oluşturduğu düşünülmektedir. Böylece çinkonun sorbent destek maddesi içerisinde daha homojen olarak dağılması mümkün olabilmektedir. Lakin, bu konuyu açıklığa kavuşturabilmek için daha fazla çalışma yapmaya gereksinim vardır.

Çinko ferrit sorbentinin kesitlerinde de Elektron Mikroskop resimleri çekilmiştir. Çinko ferritteki çinko oksit dağılımı Şekil 4.4a'da gösterilmiştir. Çinko ferritteki demir oksit dağılımı da Şekil 4.4b'de gösterilmiştir. Şekil 4.3'de görülen dağılımın aksine bu şekilde demir oksidin sorbent kesit alanında oldukça homojen dağıldığı görülmektedir. Sorbent kesitindeki çinko dağılımı şekilden görülebileceği gibi homojendir.

Daha önceki bölümde verilen, reaksiyona girmemiş sorbentlerin SEM fotoğraflarında (Şekil 3.2), çinko ferritin hegzagonal bir kristal yapıya sahip olduğu görülmektedir (Şekil 3.2b). Çinko oksit ve demir oksit Çinko ferrit oluşturmak üzere birleştirildiğinde, sorbentin yapısal karakterini güçlendiren bir spinel yapı oluşmaktadır. Çinko oksidin SEM fotoğraflarında (Şekil 3.2c) çinko ferrit ve çinko oksidin kristal yapılarında bir benzerlik olduğu, demir oksit için ise Şekil 3.2d'de görüldüğü gibi gözeneklerin bir bölümünde tıkanma olduğu görülmektedir. Bunun nedeni büyük bir olasılıkla

1000 micron

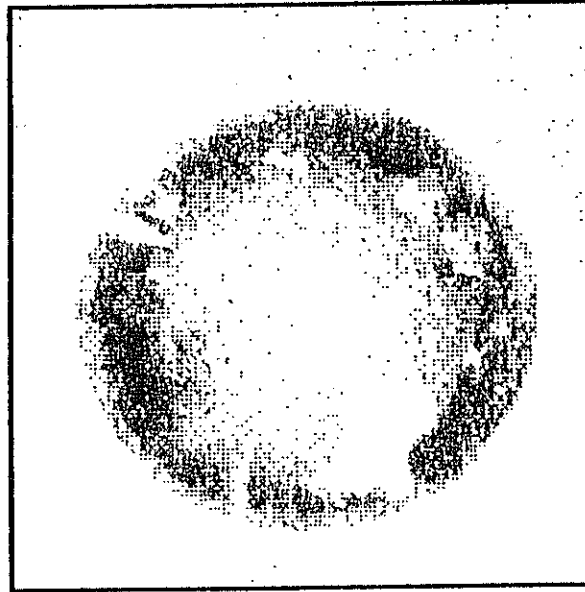
ZN



Şekil 4.2 Çinko Oksit Sorbentinin Kesitindeki Zn^{+2} 'nin dağılımı

1000 micron

FE

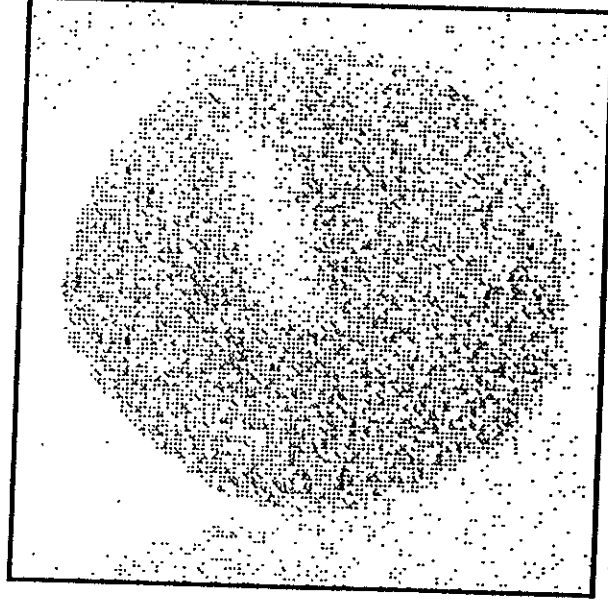


Şekil 4.3 Demir Oksit Sorbentinin Kesitindeki Fe^{+3} 'in dağılımı

(a)

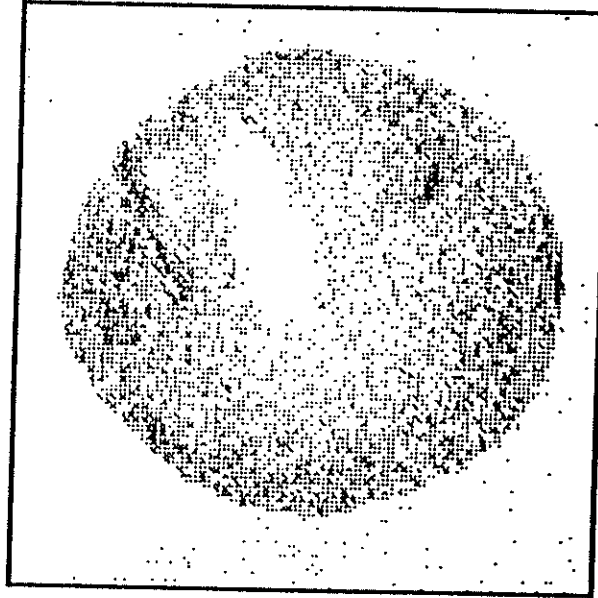
1000 micron

ZN



(b)

FE



Şekil 4.4 Çinko Ferrit Sorbentinin Kesitindeki Zn^{+2} ve Fe^{+3} 'in dağılımı

(a) Zn^{+2} 'nin dağılımı, (b) Fe^{+3} 'in dağılımı

demir oksidin Şekil 4.3'te de görüldüğü gibi peletin daha çok kenar kısımlarında toplanmasıdır.

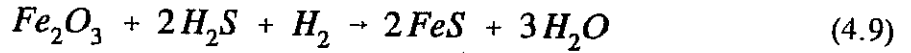
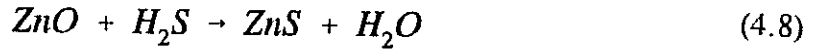
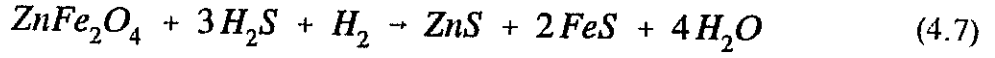
Reaksiyona girmemiş sorbentlerin ve destek olarak kullanılan zeolitin yüzey alanları karşılaştırıldığında, zeolit üzerine metal oksit yükleme işleminin zeolitin orijinal yüzey alanında ($625 \text{ m}^2/\text{gr}$) %50'den fazla bir azalmaya sebep olduğu görülmektedir. Daha önceki bölümde Tablo 3.5'de de verildiği gibi çinko ferrit, çinko oksit ve demir oksidin yüzey alanları sırasıyla 299.41, 301.47 ve 298.82 m^2/gr olarak belirlenmiştir. Yüzey alanındaki bu azalma gözenekler içerisine metal oksidin yerleştiğini göstermektedir. Ayrıca, çok küçük gözeneklerin metal oksit ile tıkanması da yüzey alanında azalma meydana getirebilir. Fakat yine de, sülfidasyon ve rejenerasyon reaksiyonlarının olması için sorbent alanı oldukça fazladır. Bir karşılaştırma yapmak gerekirse destek madde kullanmadan hazırlanan çinko ferritin yüzey alanı 3.7-6.6 m^2/gr olmasına karşın (Focht, et al., 1989; Woods, et al., 1991), destek madde olarak zeolit kullanılmasıyla hazırlanan çinko ferritin spesifik yüzey alanı yaklaşık olarak 300 m^2/gr 'dır. Bu yüzey alanı diğer alanla karşılaştırıldığında iki merteye daha yüksektir.

Hazırlanan sorbentler için kırılma ve ezilme dayanımı değerleri daha önceki bölümde Tablo 3.6'da verilmiştir. Tablodan görüldüğü metal oksitlerinin bir destek madde üzerine emdirilmesiyle oluşturulan sorbentin kırılma-ezilme dayanımı artmaktadır. En fazla kırılma-ezilme dayanımına sahip sorbent 2.87 kg/mm ile çinko ferrittir. Demir oksit için ise büyük ölçüde kalsinasyon işlemi sırasında yüzeyde meydana gelen çatlaklara bağlı olarak kırılma-ezilme dayanımında bir azalma tesbit edilmiştir.

4.3 Sülfidasyon Deneylerinin Sonuçları

Sülfidasyon deneylerinin sonuçları sıcaklık, H_2S konsantrasyonu ve parçacık büyüklüğünün çinko ferritin sülfidasyonuna etkileri göz önüne alınarak incelenmiştir. Ayrıca sonuçlar çinko oksit ve demir oksit ile elde edilen sonuçlarla da karşılaştırılmıştır. Karşılaştırılan parametreler sülfidasyon verimi, reaksiyon hız sabiti, başlangıç reaksiyon hızı ve BET yüzey alanıdır.

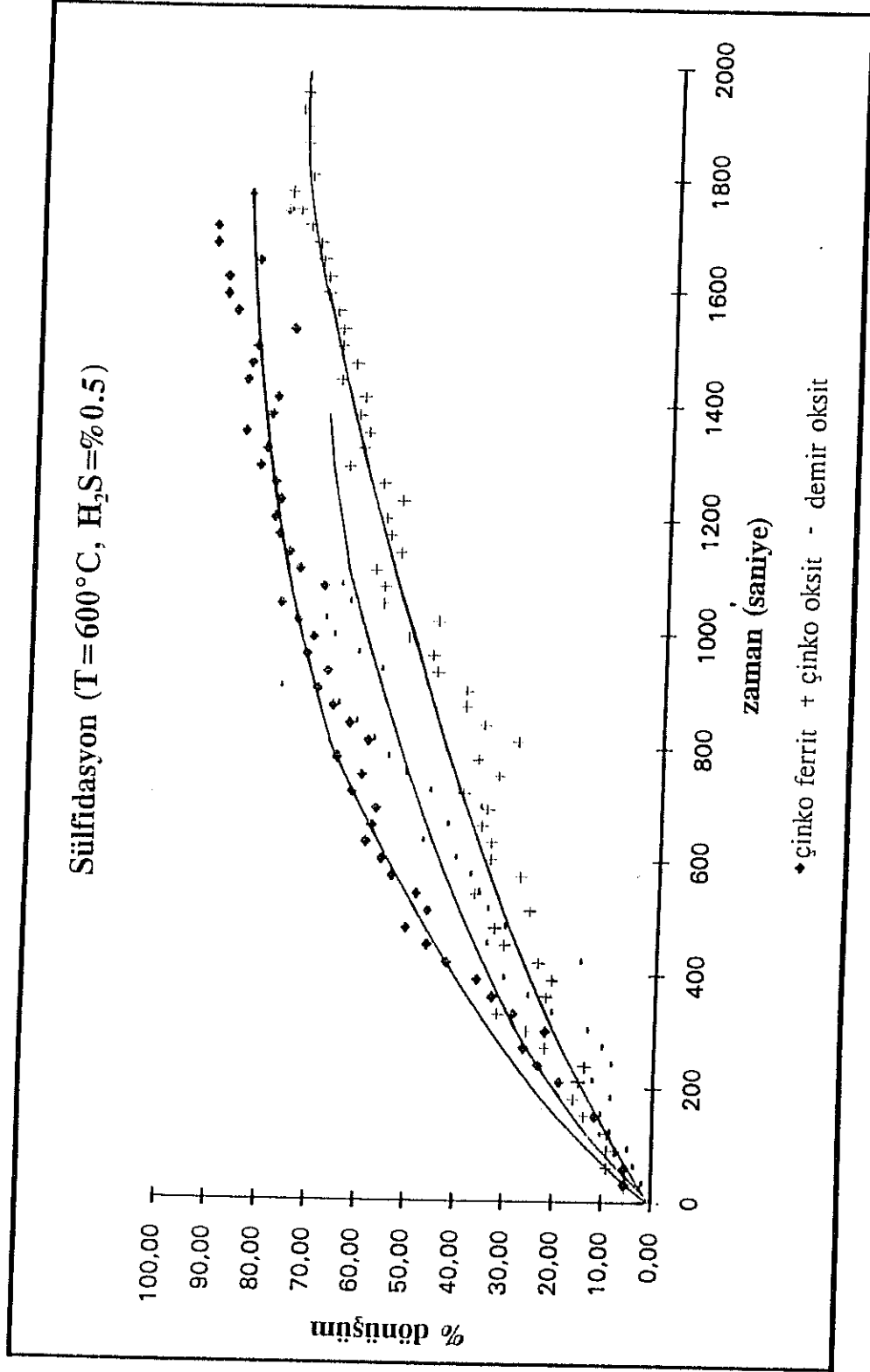
H₂S ile çinko ferrit, çinko oksit ve demir oksit arasındaki sülfidasyon reaksiyonları, sırasıyla Formül 4.7, 4.8 ve 4.9'da verilen stokiyometrik denklemlere göre oluşmaktadır:



4.3.1 Sıcaklığın Sülfidasyon Reaksiyonuna Etkisi

Sıcaklığın sülfidasyon verimine olan etkisini incelemek amacıyla çinko ferrit, çinko oksit ve demir oksit sorbentleri ile deneyler yapılmıştır. Deneylerde reaksiyon sıcaklıkları 500, 600 ve 650°C olarak seçilmiştir. Deneyler sırasında H₂S konsantrasyonu 5000 ppm olarak sabit tutulmuştur. Basınç atmosferiktir. Sıcaklığın sülfidasyon verimi üzerindeki etkisi Tablo 4.1'de verilmiştir.

Tablo 4.1'de görüldüğü gibi, bütün sorbentler için sıcaklık arttıkça sülfidasyon verimi de artmaktadır. Bu sonuç aynı zamanda 538-704°C sıcaklık aralığında sıcaklık ile beraber metal sülfüre dönüşüm veriminin de arttığını gösteren Woods'un (1991) sonuçları ile paraleldir. İncelenen üç sorbentin sülfidasyon verimleri karşılaştırıldığında, 600 ve 650°C sıcaklıklarda desteklenmiş çinko ferritin desteklenmiş çinko oksit ve demir okside göre daha üstün olduğu görülmektedir. Çinko ferrit, çinko oksit ve demir oksit için 600°C da ve hacimce % 0.5'lik H₂S konsantrasyonunda elde edilen sülfidasyon eğrilerinin karşılaştırılması Şekil 4.5'de gösterilmiştir. Çinko oksit ve demir oksidin beraberce çinko ferrit kompozisyonunda bulunması daha iyi bir sülfidasyon veriminin elde edilmesini sağlamaktadır. Çinko ferrit ile 500°C'de yapılan sülfidasyonda (Ek B, Şekil B.1'de verilen TGA eğrisinde görüldüğü gibi) reaksiyonun başlangıcında indirgenme olmamıştır. Bu durum Sa, et al. (1989) tarafından da gözlenmiştir. Çinko ferrit için denenen sıcaklıklar içerisinde en yüksek dönüşüm verimi %95'dir ve bu verim 650°C'da 84 dakikada elde edilmiştir.

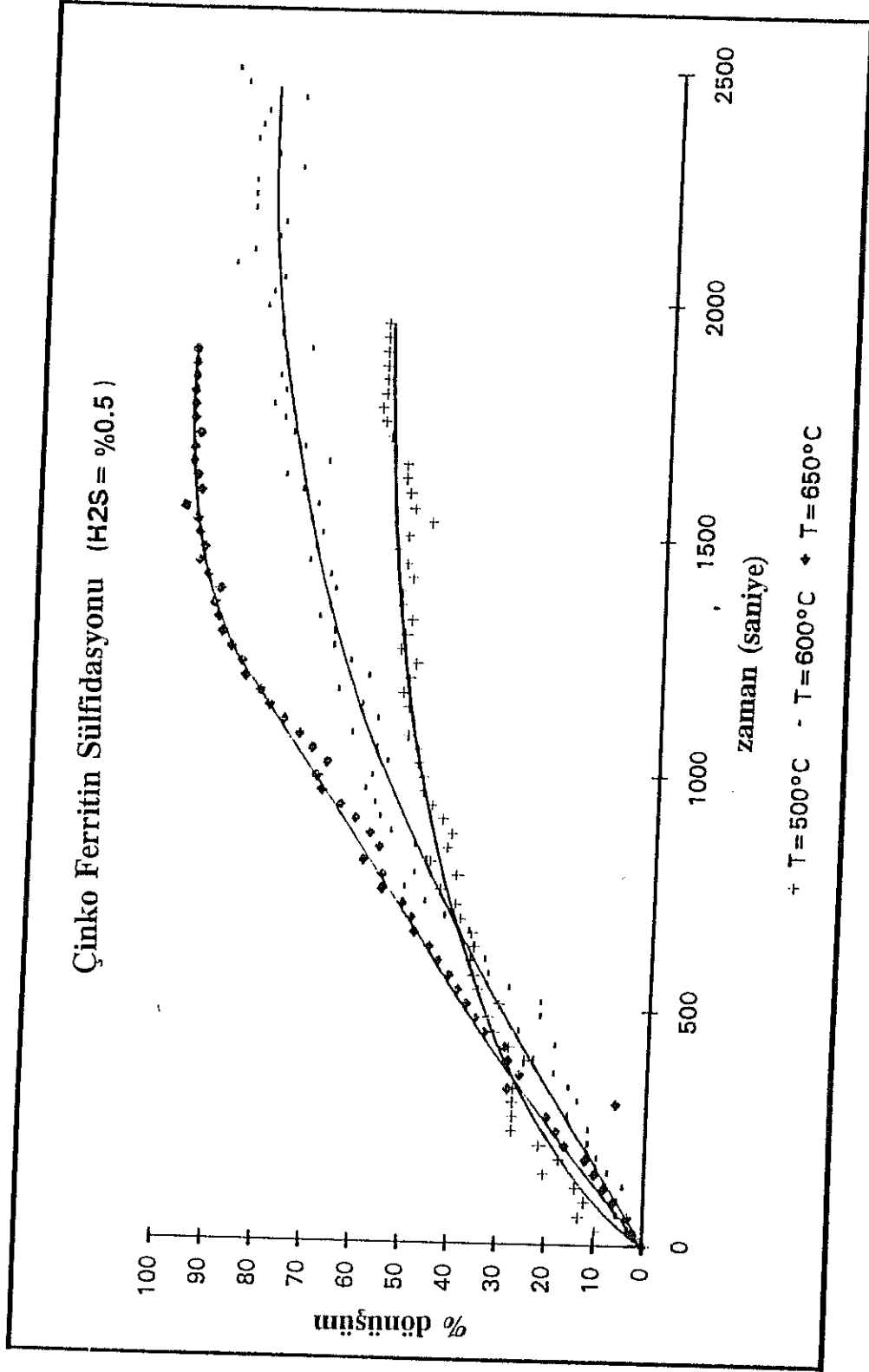


Şekil 4.5 Çinko Ferrit, Çinko Oksit ve Demir Oksit Sorbentlerinin 600°C'da ve Hacimce %0.5'lik H₂S Konsantrasyonundaki Sülfidasyon Verimi Eğrileri

Tablo 4.1 Sıcaklığın Sülfidasyon Verimi Üzerindeki Etkisi (H_2S =hacimce %0.5)

Sorbent	Sıcaklık (°C)	Test edilen sorbentin ağırlığı (gr)	Sülfidasyon verimi (%)
Çinko ferrit	500	0.3565	55.43
	600	0.3828	88.17
	650	0.3855	95.05
Çinko oksit	500	0.4234	68.33
	600	0.3506	75.00
	650	0.4219	83.33
Demir oksit	500	0.3596	41.28
	600	0.3567	78.95
	650	0.4162	88.24

Çinko ferrit için değişik sıcaklıklarda elde edilen TGA eğrileri Şekil 4.6'da gösterilmiştir. Bu şekilden görüldüğü gibi dönüşüm profilinin reaksiyon başlangıcındaki eğimi sıcaklık arttıkça artmaktadır. Dönüşüm eğrisinin eğimindeki artış sülfidasyon sonucu elde edilen ve Ek B'de verilen TGA eğrilerinin başlangıç eğimiyle (başlangıç ağırlık değişim hızı) doğru orantılıdır. TGA eğrisinin eğimindeki artış başlangıç sülfidasyon reaksiyon hızında da artış meydana getirmektedir. Tablo 4.2'de görüldüğü gibi deneyler sırasında sıcaklık arttıkça reaksiyon başlangıcında sülfidasyon reaksiyon hızı da artmıştır. Sıcaklıktaki artışla meydana gelen başlangıç sülfidasyon reaksiyon hızlarındaki artış, denenen sıcaklık aralığında demir oksit için en fazla, çinko ferrit için orta düzeyde ve demir oksit için en azdır. Bu beklenen bir sonuçtur çünkü kinetik olarak demir oksidin H_2S absorplama hızı daha yüksektir (METC, 1987). Çinko ferritin kompozisyonunda demir oksidin bulunması, çinko ferritin çinko okside göre daha hızlı H_2S absorplamasını sağlamaktadır.



Şekil 4.6 Sıcaklığın Çinko Ferritin Sülfidasyon Verimi Üzerindeki Etkisi

Tablo 4.2 Sıcaklığın Başlangıç Reaksiyon Hızı ve BET Yüzey Alanı
Üstündeki Etkisi (H₂S=hacimce %0.5)

Sorbent	Sıcaklık (°C)	TGA eğrisinin eğimi * 10 ⁻⁵ (gr/sn)	Başlangıç sülfidasyon reaksiyon hızı * 10 ⁻⁸ (mol/cm ² .sn)	BET yüzey alanı (m ² /gr)
Çinko ferrit	500	1.18	5.33	289.41
	600	1.58	6.68	287.71
	650	1.95	8.19	318.59
Çinko oksit	500	1.20	4.07	261.39
	600	1.24	5.08	296.57
	650	1.82	6.21	254.55
Demir oksit	500	0.70	5.02	270.73
	600	1.50	10.84	303.55
	650	2.00	12.42	289.08

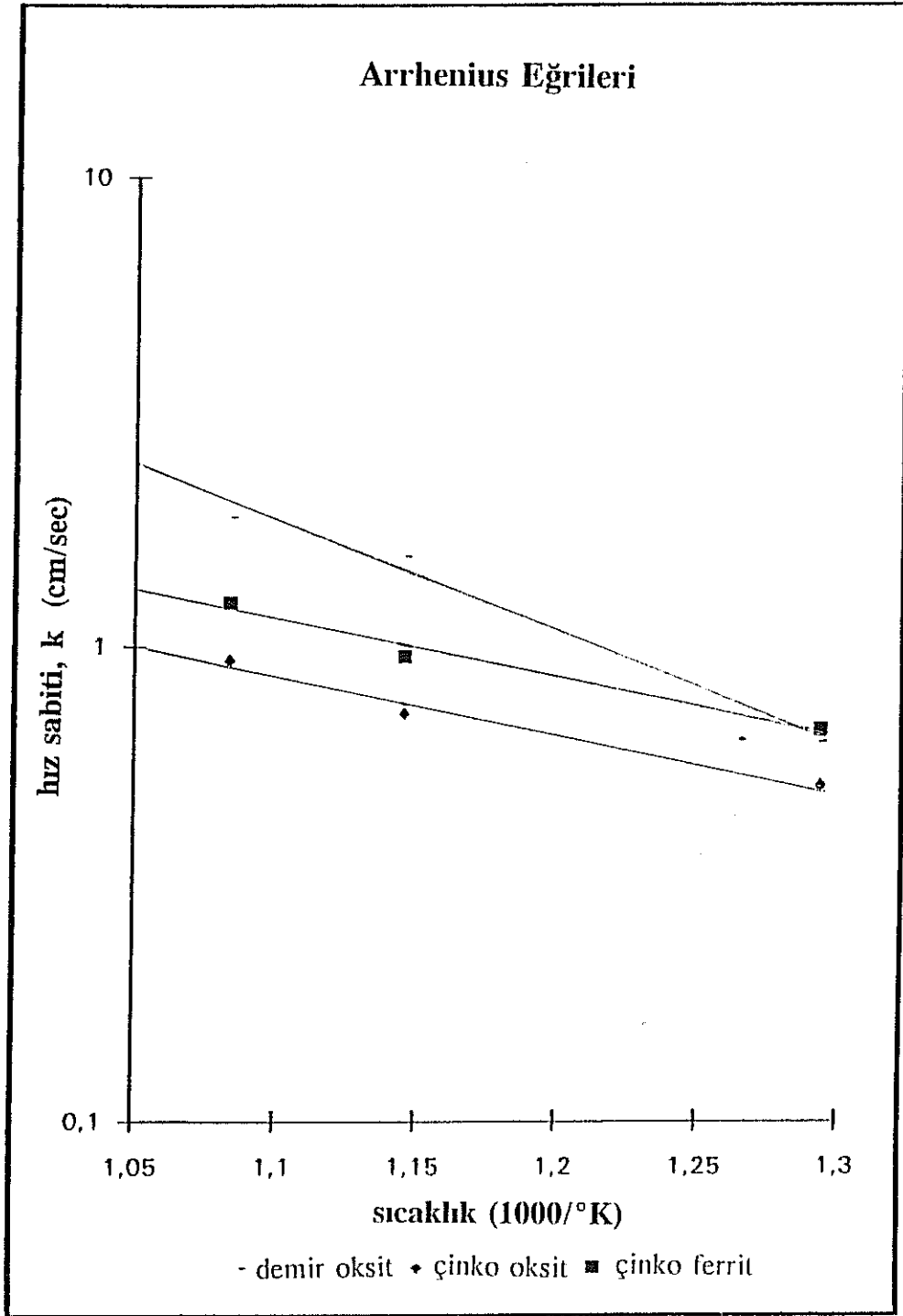
Tablo 4.2'de görüldüğü gibi reaksiyon sıcaklığının artmasıyla çinko oksidin BET yüzey alanında bir azalma gözlenmiştir. Metal oksidin metal sülfüre dönüşmesiyle BET yüzey alanında bir azalma beklenebilir. Daha önce de belirtildiği gibi reaksiyon verimi sıcaklığa bağlıdır. Sinterleşme de yüzey alanında bir azalma meydana getirebilir. Ancak çalışılan sıcaklık aralığında sinterleşme beklenmemektedir. Böylece yüzey alanındaki azalmanın sorbentin sülfidasyonuna bağlı olduğu sonucu çıkarılabilir. Genel olarak bakıldığında çinko oksit için yüzey alanındaki azalma daha belirgindir. Bunun nedeni büyük bir olasılıkla ZnS'in (24.48 cm³/gr) ZnO (14.53 cm³/gr) ile karşılaştırıldığında daha büyük bir spesifik hacime sahip olmasıdır. Çinko ferrit ve çinko oksit için spesifik yüzey alanında daha az bir azalma gözlenmiştir. Bunun nedeni ise FeS'in spesifik hacminin (18.54 cm³/gr) Fe₂O₃'ün spesifik hacmine (30.48 cm³/gr) göre daha az olmasıdır. Literatürde sülfidasyon sonunda sorbent yüzey alanında bir azalma veya çoğalma olabileceği şeklinde kesin bir yargı yoktur. Yüzey alanında azalma veya artma sisteme göre değişmektedir (Woods, 1990).

Çinko ferrit, çinko oksit ve demir oksit sorbentleri için sülfidasyon reaksiyonunun sıcaklığa bağımlılığı Arrhenius eğrileri çizilerek kontrol edilmiştir. Şekil 4.7'de verilen Arrhenius eğrilerinde görüldüğü gibi sıcaklığa en fazla bağımlılığı demir oksit sorbenti göstermiştir. Sülfidasyon reaksiyonu için global reaksiyon hızları Formül 4.3 kullanılarak hesaplanmıştır. Katı (metal oksit) konsantrasyonu sabit olduğundan bu değişken hız sabiti (k) içerisine alınmıştır. k'nın bulunması için örnek bir hesaplama Ek A'da verilmiştir. Hesaplanan global hız sabitleri de Tablo 4.3'de gösterilmiştir. Tablodaki değerlerden görüldüğü gibi sıcaklığın artmasıyla her sorbent için k değerleri artmaktadır. En yüksek k değeri 650°C'da demir okside aittir (1.88 cm/sn).

Tablo 4.3 Sorbentler İçin Global Reaksiyon Sabitleri

Sıcaklık (°C)	k (cm/sn)		
	çinko ferrit	çinko oksit	demir oksit
500	0.68	0.52	0.64
600	0.96	0.73	1.55
650	1.24	0.94	1.88

Reaksiyonda dönüşüm verimleri ve başlangıç reaksiyon hızları daha önce belirtildiği gibi sıcaklığa bağlı olarak artmaktadır. Bu, reaksiyon kinetiğinin sorbent gözeneklerindeki difüzyon hızına bağlı olmasının yanı sıra, aynı zamanda kinetiğin H₂S ile sorbent arasındaki kimyasal reaksiyona hızına da bağlı olduğunu göstermektedir. Bu durum özellikle demir oksit için geçerlidir. Çinko ferrit ve özellikle çinko oksit için reaksiyon hızının kontrolünde gözeneklerdeki difüzyon hızı daha baskındır. Çünkü Arrhenius eğrilerinde de görüldüğü gibi çinko ferrit ve çinko oksit için sülfidasyon reaksiyonunun sıcaklığa bağımlılığı demir okside göre daha azdır. Gupta (1992) çinko ferrit peletleri için 550°C'deki sülfidasyon kinetiğinin en azından bir bölümünün çinko ferrit peletleri ve H₂S arasındaki reaksiyona bağlı olduğunu belirtmiştir. Woods (1991) ise 538-704°C sıcaklık aralığında çinko ferrit peletlerinin sülfidasyon kinetiğinin kütle transfer direnci tarafından kontrol edildiğini belirtmiştir.



Şekil 4.7 Çinko Ferrit, Çinko Oksit ve Demir Oksit Sorbentleri İçin Arrhenius Eğrileri

600°C'da, hacimce %1.0'lik H₂S konsantrasyonu ile yapılan sülfidasyon deneylerinden elde edilen peletler üzerinde kırılma-ezilme testleri yapılmış ve sonuçları Tablo 4.4'de verilmiştir. Bu test sonuçları, sülfidasyon reaksiyonunun sorbentlerin kırılma-ezilme dayanımında azalmaya sebep olduğunu göstermiştir. Çinko ferrit, çinko oksit ve demir oksit sorbentlerinin kırılma-ezilme dayanımlarındaki azalma sırasıyla %30, %32 ve %13'dür. Bu sorbentler arasında çinko ferrit, sülfidasyon sonrasında zeolitin kırılma-ezilme dayanımından (1.90 kg/mm) daha iyi bir kırılma-ezilme dayanımına sahip olan (2.04 kg/mm) tek sorbenttir. Reaksiyona girmiş ve girmemiş sorbentlerin kırılma-ezilme dayanımları karşılaştırıldığında, reaksiyona girmiş olan sorbentler arasında kırılma-ezilme dayanımında en az azalma demir oksitte gözlenmektedir. Bunun nedeni reaksiyona girmemiş demir oksidin kalsinasyon sırasında kırılma-ezilme dayanımında zaten %38'lik bir azalmanın meydana gelmiş olmasıdır.

Tablo 4.4 600°C ve %1.0 (hacimce) H₂S Konsantrasyonu ile Yapılan Sülfidasyonun Sorbentlerin Kırılma-Ezilme Dayanımlarına Etkisi

Sorbent	reaksiyon öncesi kırılma-ezilme dayanımı (kg/mm)	reaksiyon sonrası kırılma-ezilme dayanımı (kg/mm)
Çinko ferrit	2.87	2.04
Çinko oksit	2.77	1.88
Demir oksit	1.17	1.02

4.3.2 H₂S Konsantrasyonunun Sülfidasyon Reaksiyonuna Etkisi

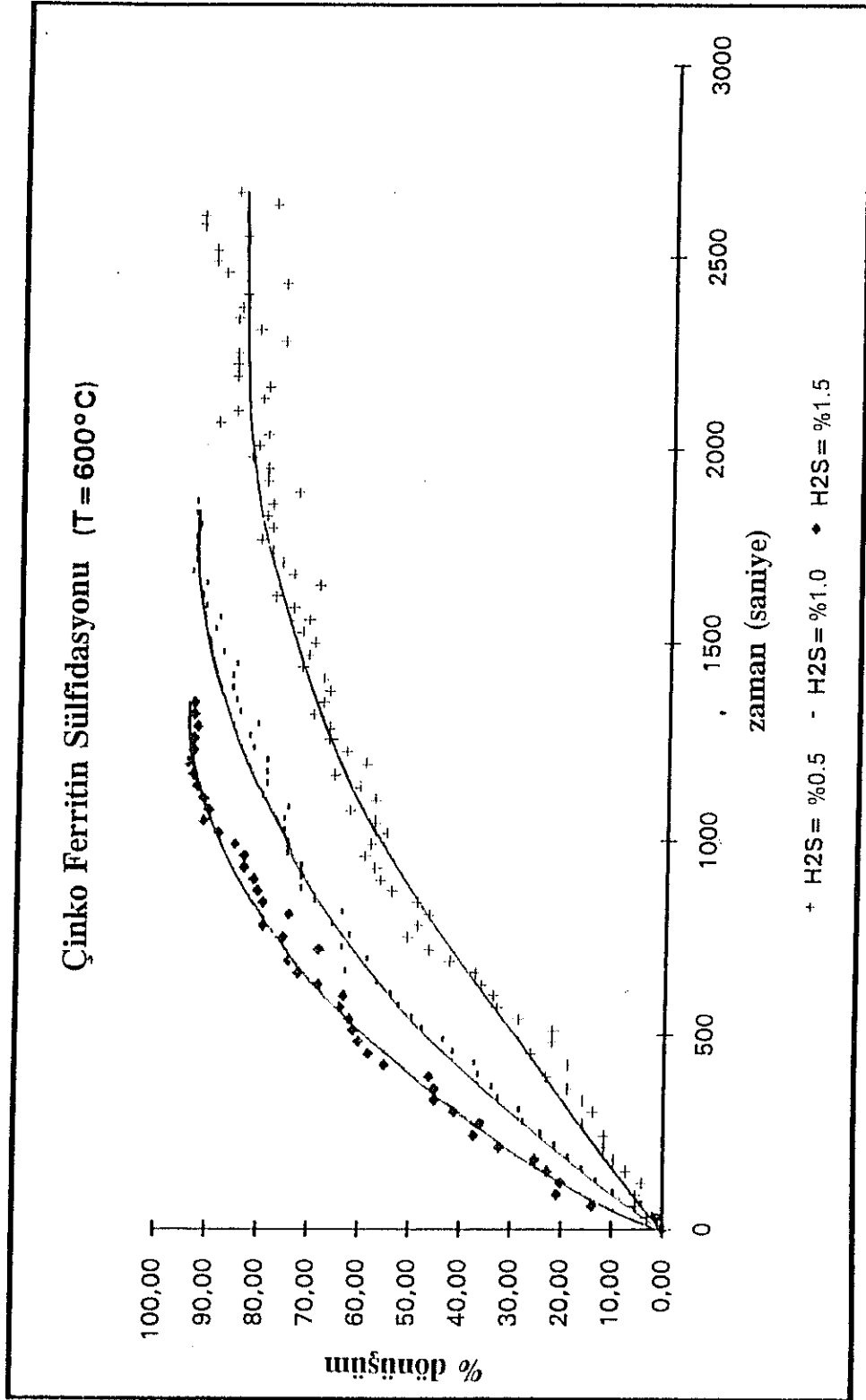
H₂S konsantrasyonunun sülfidasyon reaksiyonu üzerindeki etkisini incelemek amacıyla 600°C sıcaklıkta, 5000, 10000 ve 15000 ppm'lik H₂S konsantrasyonlarıyla, atmosferik basınçta çinko ferrit, çinko oksit ve demir oksit ile sülfidasyon deneyleri yapılmıştır. Değişik H₂S konsantrasyonlarında çinko ferrit ile yapılan sülfidasyon deneylerinden elde edilen TGA eğrileri Ek B'de verilmiştir. H₂S konsantrasyonunun sülfidasyon verimi üzerindeki etkisini gösteren sonuçlar Tablo 4.5'de gösterilmiştir.

Tablo 4.5 H₂S Konsantrasyonunun Sülfidasyon Verimi Üzerindeki Etkisi (T=600°C)

Sorbent	H ₂ S konsantrasyonu (hacimce %)	Test edilen sorbentin ağırlığı (gr)	Sülfidasyon verimi (%)
Çinko ferrit	0.5	0.3828	88.17
	1.0	0.4384	92.92
	1.5	0.3873	93.94
Çinko oksit	0.5	0.3506	75.00
	1.0	0.4041	80.87
	1.5	0.3922	83.04
Demir oksit	0.5	0.3567	78.95
	1.0	0.3611	94.83
	1.5	0.4279	97.14

Tablo 4.5’de görüldüğü gibi bütün sorbentler için reaksiyonda kullanılan gaz karışımındaki H₂S konsantrasyonu arttırıldıkça, sülfidasyon verimi artmaktadır. Bunun nedeni H₂S konsantrasyonu arttıkça, reaksiyon için konsantrasyona bağlı olan itici gücün (concentration gradient) artmasıdır. Çinko ferrit için H₂S konsantrasyonundaki artışa bağlı olarak sülfidasyon veriminde meydana gelen artış Şekil 4.8’de verilen grafikte izlenebilir.

Çinko ferrit, çinko oksit ve demir oksit için H₂S konsantrasyonunun başlangıç sülfidasyon hızı ve BET yüzey alanı üzerindeki etkileri Tablo 4.6’da verilmiştir. H₂S konsantrasyonundaki artış, daha yüksek "başlangıç sülfidasyon reaksiyon hızını" da beraberinde getirmektedir. Bu sonuç Woods (1991) ve Tamhankar (1981) tarafından da elde edilmiştir.

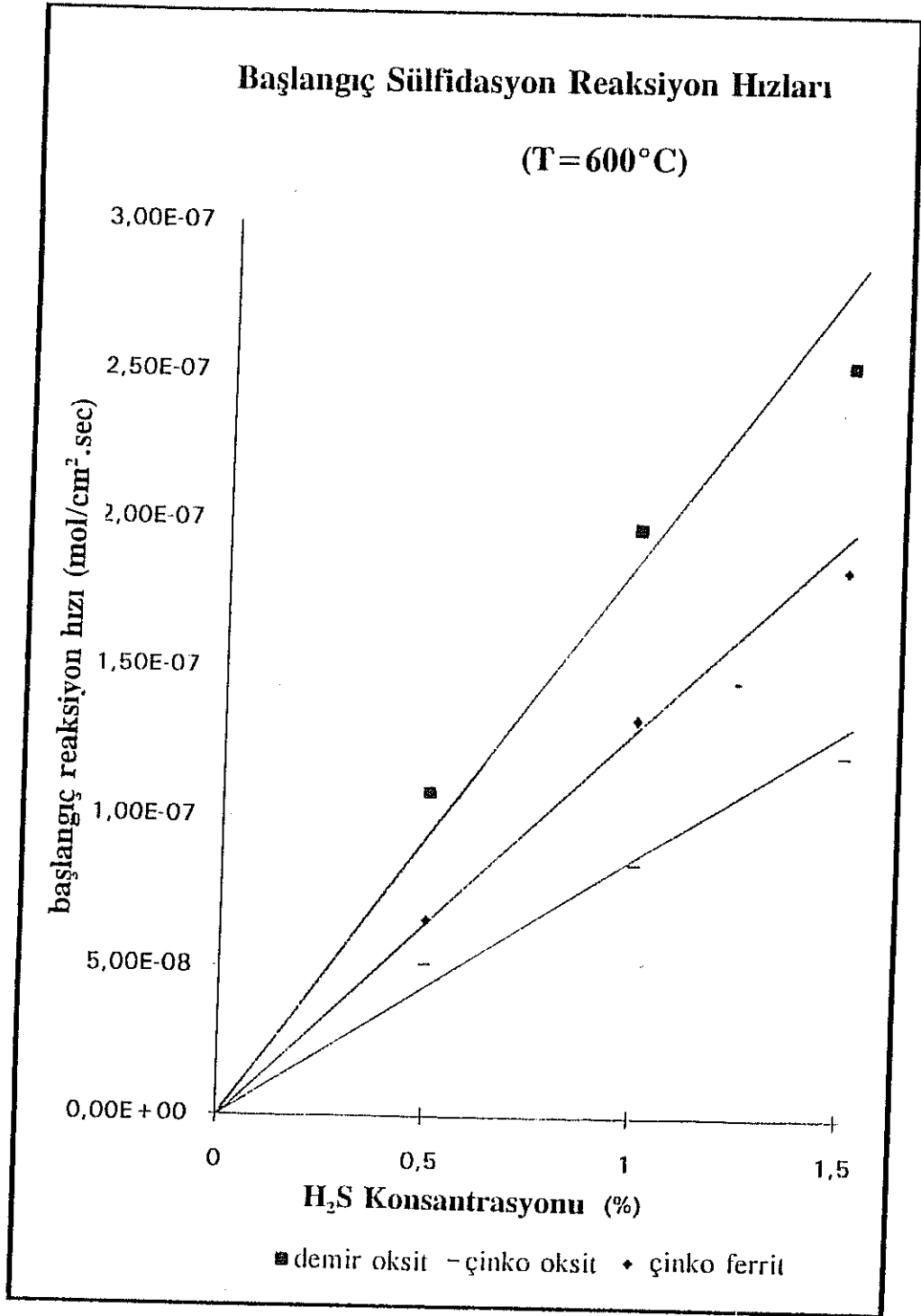


Şekil 4.8 H₂S Konsantrasyonunun Çinko Ferritin Sülfidasyon Verimi Üzerindeki Etkisi

Tablo 4.6 H₂S Konsantrasyonunun Başlangıç Reaksiyon Hızı ve BET Yüzey Alanı Üzerindeki Etkileri (T=600°C)

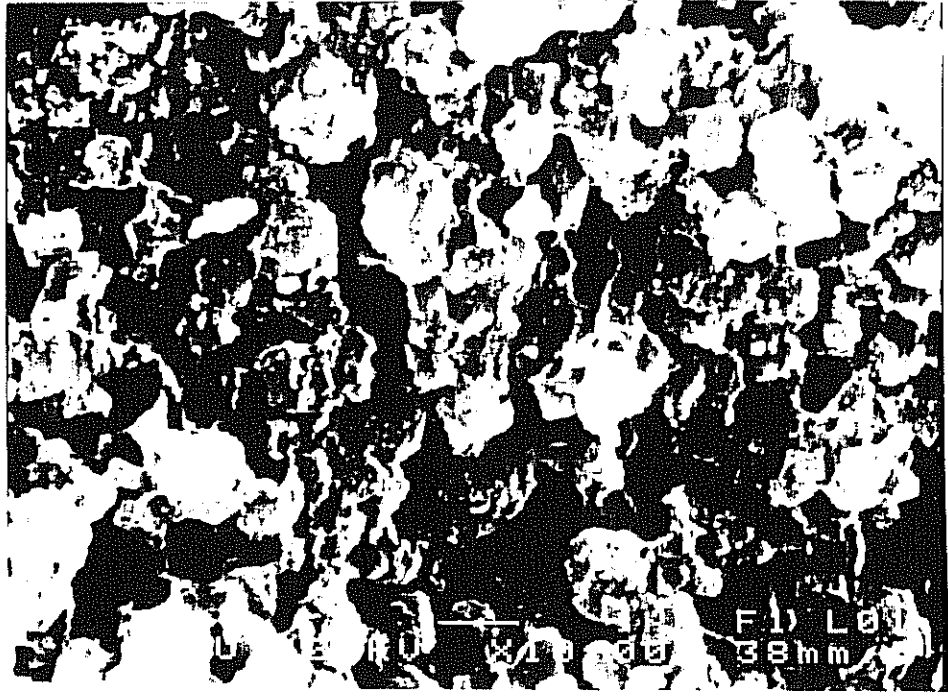
Sorbent	H ₂ S konsantr. (hacimce %)	TGA eğrisinin eğimi * 10 ⁻⁵ (gr/sn)	Başlangıç sülfidasyon reaksiyon hızı * 10 ⁻⁸ (mole/cm ² .sn)	BET yüzey alanı (m ² /gr)
Çinko ferrit	0.5	1.58	6.68	289.71
	1.0	3.60	13.30	310.64
	1.5	4.40	18.40	306.15
Çinko oksit	0.5	1.16	5.08	296.57
	1.0	2.38	8.45	272.72
	1.5	3.32	12.16	246.94
Demir oksit	0.5	1.50	10.84	303.55
	1.0	2.77	19.76	296.85
	1.5	4.20	25.32	285.70

Çinko ferrit, çinko oksit ve demir oksit sorbentlerinin sülfidasyon reaksiyonlarının kaçınıcı derece reaksiyonlar olduğunu belirlemek amacıyla, reaksiyonların birinci derece olduğu kabul edilerek (N=1) başlangıç reaksiyon hızına karşı H₂S konsantrasyonunun grafiği çizilmiştir. Grafik Şekil 4.9'da gösterilmiştir. Grafikte görülebileceği gibi çinko ferrit, çinko oksit ve demir oksit sorbentleri için hesaplanan başlangıç reaksiyon hızları ve H₂S konsantrasyonu arasında doğrusal bir bağıntı vardır. Bu doğrusal bağıntı aynı zamanda istatistiksel olarak da kontrol edilmiştir. Bulunan doğruların denklemleri ve korelasyon sabitleri hesaplanmış ve bu sabitlerin değerleri Tablo 4.7'de verilmistir. Değeri 1'e yaklaşan korelasyon sabiti (r) değerleri kuvvetli bir doğrusal bağıntıyı göstermektedir. Her üç sorbent için hesaplanan korelasyon sabitleri iyi sonuçlar vermiştir. Deneyler sonucunda elde edilen değerlere göre desteklenmiş çinko ferrit, çinko oksit ve demir oksitin H₂S ile olan reaksiyonları birinci derecedendir. Bu sonuçlar Tamhankar (1981) ve Lew'un (1992) bulk sorbentlerle elde ettiği sonuçlarla uygunluk göstermektedir.

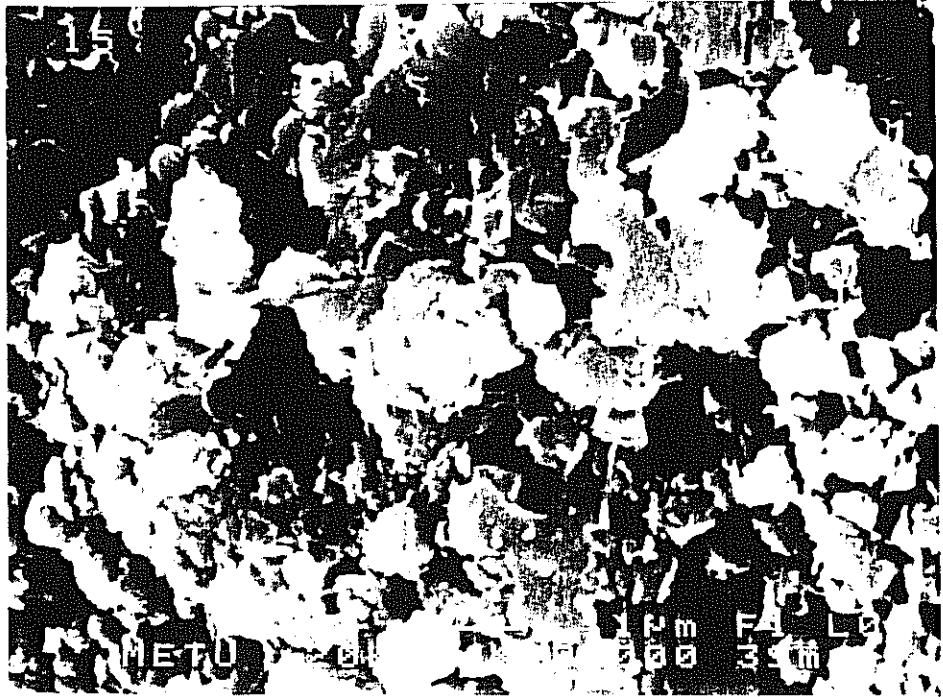


Şekil 4.9 Sorbentlerin Başlangıç Sülfidasyon Reaksiyon Hızları (T=600°C)

(a)



(b)



Şekil 4.10 Reaksiyona Girmemiş ve Sülfidasyona Uğramış Çinko Ferritin

SEM Fotoğrafları

(a) reaksiyona girmemiş çinko ferrit, (b) sülfidasyona uğramış çinko ferrit

Table 4.7 Başlangıç Reaksiyon Hızı ile H₂S Konsantrasyonu Arasındaki Bağıntının Analizi

Parametre	çinko ferrit	çinko oksit	demir oksit
r	0.99	0.96	0.91
Şekil 4.9'daki doğrunun formülü	$y=1.26*10^{-7}x$	$y=8.35*10^{-8}x$	$y=1.8*10^{-7}x$

Yukarıda verilen tabloda (Tablo 4.7) y başlangıç reaksiyon hızını (mol/cm².sec), x ise H₂S konsantrasyonunu (hacimce %) göstermektedir. Doğrunun eğimi ve regrasyon sabiti hesaplanarak bulunmuştur.

Reaksiyona girmemiş ve sülfidasyona uğramış (600°C sıcaklıkta ve hacimce %0.5 H₂S konsantrasyonunda) çinko ferrit sorbentlerinin SEM fotoğrafları sırasıyla Şekil 4.10a ve 4.10b'de verilmiştir. Daha önce belirtildiği gibi reaksiyona girmemiş sorbent hekzagonal kristal yapısına sahiptir. Sülfidasyona uğramış çinko ferritin süngerimsi bir kristal yapısı vardır. Kristal yapısındaki değişim gözeneklerde metal sülfürün oluşmasına bağlıdır.

Sülfidasyon reaksiyonu sırasında sorbentlerin BET yüzey alanındaki değişimler bir önceki kısımda tartışıldığı gibidir. Bu yüzden, bu parametre üzerinde daha fazla açıklama yapılmayacaktır.

4.3.3 Parçacık Büyüklüğünün Sülfidasyon Reaksiyonu Üzerindeki Etkisi

Parçacık büyüklüğünün sülfidasyon verimi üzerindeki etkisini incelemek amacıyla çeşitli parçacık büyüklükleriyle sülfidasyon deneyleri yapılmıştır. Bu deneyler sırasında sıcaklık 600°C'da, reaksiyon için kullanılan gaz karışımındaki H₂S konsantrasyonu ise hacimce %0.5'de sabit tutulmuştur. Bir miktar pelet kesilerek uzunluğu ve çapı birbirine eşit (L/D=1) peletler elde edilmiştir. Bir miktar pelet ise ezilmiş ve elekten geçirilerek ortalama çapı 416 µm olan parçacıklar elde edilmiştir. Ayrıca deneylerde hazırlanan orijinal sorbentler de (L/D=4) kullanılmıştır. Parçacık büyüklüğünün çinko ferrit, çinko oksit ve demir oksidin sülfidasyon verimi üzerindeki etkisi Tablo 4.8'de özetlenmiştir.

Table 4.8 Parçacık Büyüklüğünün Sülfidasyon Verimi Üzerindeki Etkisi
(T=600°C, H₂S=hacimce %0.5)

Sorbent	Sorbentin şekli	Test edilen sorbentin ağırlığı (gr)	Sülfidasyon verimi (%)
Çinko ferrit	pelet (L/D=4)	0.3828	88.17
	pelet (L/D=1)	0.4522	98.29
	ezilmiş	0.3253	83.33
Çinko oksit	pelet (L/D=4)	0.3506	75.00
	pelet (L/D=1)	0.3052	80.46
	ezilmiş	0.3150	84.27
Demir oksit	pelet (L/D=4)	0.3567	78.95
	pelet (L/D=4)	0.3784	90.16
	ezilmiş	0.3074	91.84

Tablo 4.8'de görüldüğü gibi, sülfidasyon verimi genel olarak parçacık büyüklüğü küçüldükçe, reaksiyonda kullanılabilir yüzey alanı arttıkça artmaktadır. Bu, çinko oksit ve demir oksit için geçerlidir. Fakat, ezilmiş çinko ferrit için sülfidasyon veriminde azalma gözlenmiştir. Bu beklenmeyen bir sonuçtur. Bu duruma parçacıklar üzerindeki çinko ferritin iyi dağılmamasının neden olduğu düşünülmektedir. Fakat yine de, çinko ferrit ile elde edilen sonuçlar çinko oksit ve demir oksit ile elde edilen sonuçlarla karşılaştırıldığında, çinko ferrit ile daha iyi sonuçlar elde edildiği görülmektedir.

Parçacık büyüklüğünün çinko ferrit, çinko oksit ve demir oksidin başlangıç reaksiyon hızları üzerindeki etkisi Tablo 4.9'da verilmiştir. Tablodan görülebileceği gibi başlangıç sülfidasyon reaksiyon hızı parçacık büyüklüğü küçüldükçe artmaktadır. Bu gözlem Woods'un (1991) gözlemleriyle benzerlik taşımaktadır. Bu durumun nedeni parçacık boyutlarının küçülmesi ile gözenek difüzyonuna karşı olan direncin azalmasıdır. Küçük parçacıklar daha hızlı reaksiyona girerler (Woods, 1990). Ezilmiş demir oksidin yüksek sülfidasyon verimine karşı daha düşük başlangıç reaksiyon hızına sahip olmasının büyük bir ihtimalle kristal yapısındaki değişime bağlı olduğu düşünülmektedir.

Tablo 4.9 Parçacık Büyüklüğünün Başlangıç Reaksiyon Hızına Etkisi
(T=600°C, H₂S=hacimce %0.5)

Sorbent	Sorbentin şekli	TGA eğrisinin eğimi * 10 ⁻⁵ (gr/sn)	Başlangıç sülfidasyon reaksiyon hızı *10 ⁻⁸ (mole/cm ² .sn)
Çinko ferrit	pelet (L/D=4)	1.58	6.68
	pelet (L/D=4)	2.40	8.59
	ezilmiş	2.45	12.20
Çinko oksit	pelet (L/D=4)	1.24	5.08
	pelet (L/D=4)	1.60	7.54
	ezilmiş	2.44	11.13
Demir oksit	pelet (L/D=4)	1.50	10.84
	pelet (L/D=4)	2.00	13.65
	ezilmiş	1.39	11.66

Çinko ferrit için değişik parçacık büyüklükleriyle yapılan sülfidasyon deneyleri sonucunda elde edilen TGA eğrileri Ek B'de verilmiş olmasına rağmen, parçacık büyüklüğünün başlangıç sülfidasyon hızına etkisini gösteren bir grafik çizilmemiştir. Bunun nedeni sadece iki pelet büyüklüğünün test edilmiş olması ve iki nokta ile çizilecek olan grafiğin hata getirebileceğidir. Ezilmiş sorbent için elde edilen verilerin peletler için elde edilen verilerle birlikte grafik çizmek amacıyla kullanılması parçacık şekillerinin farklı olması nedeniyle mümkün değildir. Fakat ezilmiş demir oksit dışında, parçacık boyutlarının küçülmesinin başlangıç sülfidasyon reaksiyon hızına ve sülfidasyon verimine olumlu bir etki yaptığı sonucuna varılabilir.

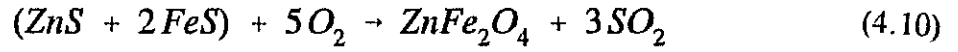
4.4 Rejenerasyon Deneylerinin Sonuçları

Rejenerasyon deneyleri kısmen sülfidasyona uğramış çinko ferrit, çinko oksit ve demir oksit peletleri ile yapılmıştır. Çinko ferrit, çinko oksit ve demir oksit sorbentleri rejenerasyon deneylerinden önce sırasıyla %70, %65 ve %85 sülfidasyona uğratılmıştır.

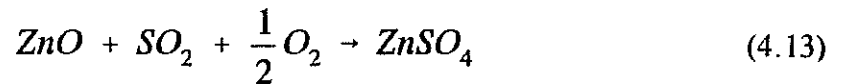
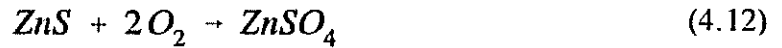
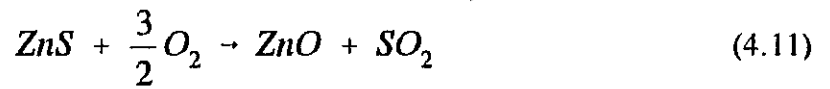
Rejenerasyon testleri 600 ve 650°C sıcaklıklarda, hacimce %6, %12 ve %21 olmak üzere üç ayrı O₂ konsantrasyonunda yürütülmüştür. Rejenerasyon gazında oksijenle beraber azot gazı bulunmaktadır.

Genel olarak rejenerasyon reaksiyonu metal sülfürün O₂ ile reaksiyona girerek metal oksit ve SO₂ oluşturmasıdır. Düşük sıcaklıklarda ve yüksek O₂ konsantrasyonlarında çinko ferrit ve çinko oksidin rejenerasyonu sırasında sülfat oluşumu da söz konusudur.

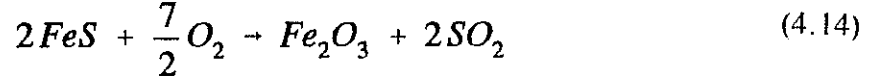
Çinko ferrit için rejenerasyon reaksiyonunun genel denklemi Formül 4.10'da verilmiştir.



Çinko ferritin ve çinko oksidin rejenerasyon kimyası, rejenerasyon sırasında birden fazla reaksiyonun aynı anda olabilmesi olasılığından dolayı karmaşıktır. Bu sorbentlerin rejenerasyonu sırasında metal oksidin yanı sıra metal sülfat elde etme olasılığı da vardır. Bu yüzden, rejenerasyon dönüşümünü zamana karşı gösteren grafiklerde y-ekseninde % verim yerine ağırlık oranını (W/Wo) göstermek daha uygundur (Woods, et al., 1991). Çinko oksidin rejenerasyonu sırasında meydana gelebilecek reaksiyonlar Formül 4.11, 4.12 ve 4.13'de verilmiştir:



Demir oksidin rejenerasyonunda meydana gelen reaksiyon Formül 4.14'de verildiği gibidir:



Çinko ferritin rejenerasyonu sırasında elde edilen TGA eğrileri Ek B'de gösterilmiştir.

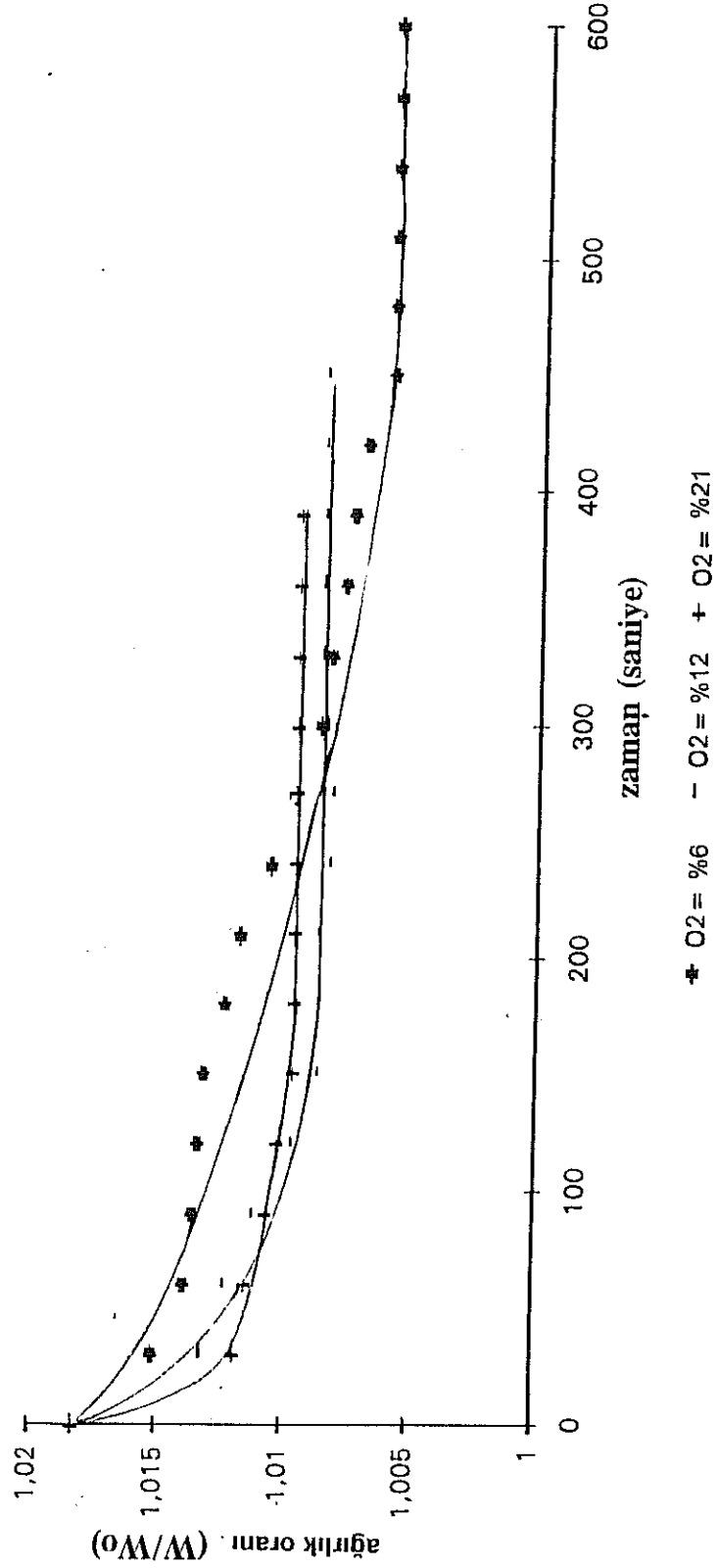
4.4.1 600°C Sıcaklıkta Rejenerasyon

Rejenerasyon reaksiyonu için O₂ konsantrasyonunun ağırlık oranı üzerindeki etkisi Şekil 4.11'de verilmiştir. Stokiyometrik olarak rejenerasyon öncesinde sülfidasyona tabi tutulan çinko ferrit sorbentleri %70 sülfidasyon için en son W/Wo=1.02 değerine ulaşmaktadır. Bu değer rejenerasyon reaksiyonu için başlangıç değeridir. Sülfidasyona uğramış sorbent tamamen rejenere edildiğinde W/Wo=1.00 değeri elde edilecektir. 1.00'den büyük değerler rejenerasyonun tamamlanmadığını veya özellikle çinko sülfatın oluşumunu gösterir (Focht, 1989b).

Şekil 4.11'de görülebileceği gibi bütün O₂ konsantrasyonları için ulaşılan W/Wo değeri 1.00'in üstündedir. Bunun nedeni büyük bir olasılıkla sülfat oluşumudur. Silanban'ın (1991) bulk çinko ferrit ile yaptığı çalışmalarda 600°C'de sülfat oluşumu gözlenmiştir. Çinko oksit ile yapılan deneylerde de çinko oksitteki sülfat oluşumunun çinko ferrite göre daha fazla olduğu görülmüştür. Demir oksitte sülfat oluşumu gözlenmemiştir. Bu sonuçlara göre çinko ferritin bileşiminde bulunan demir oksit, sülfat oluşumunu azaltıcı bir rol oynamaktadır.

O₂ konsantrasyonunun başlangıç rejenerasyon reaksiyon hızı ve BET yüzey alanı üzerindeki etkileri Tablo 4.10'da verilmiştir. Başlangıç reaksiyon hızı O₂ konsantrasyonundaki artışla beraber artmaktadır. Bu gözlem Focht'un (1989b) gözlemlerine uymaktadır. Rejenerasyon reaksiyon hızları bir önceki kısımda verilen sülfidasyon reaksiyon hızları ile karşılaştırıldığında, rejenerasyon reaksiyonunun sülfidasyon reaksiyonuna göre çok daha hızlı olduğu görülmektedir.

Çinko Ferritin Rejenerasyonu (T = 600°C)



Şekil 4.11 O₂ Konsantrasyonunun Çinko Ferritin Rejenerasyonu Üzerindeki Etkisi (T = 600°C)

Tablo 4.10 O₂ Konsantrasyonunun Başlangıç Rejenerasyon Reaksiyon Hızı ve BET Yüzey Alanına Etkisi (T=600°C)

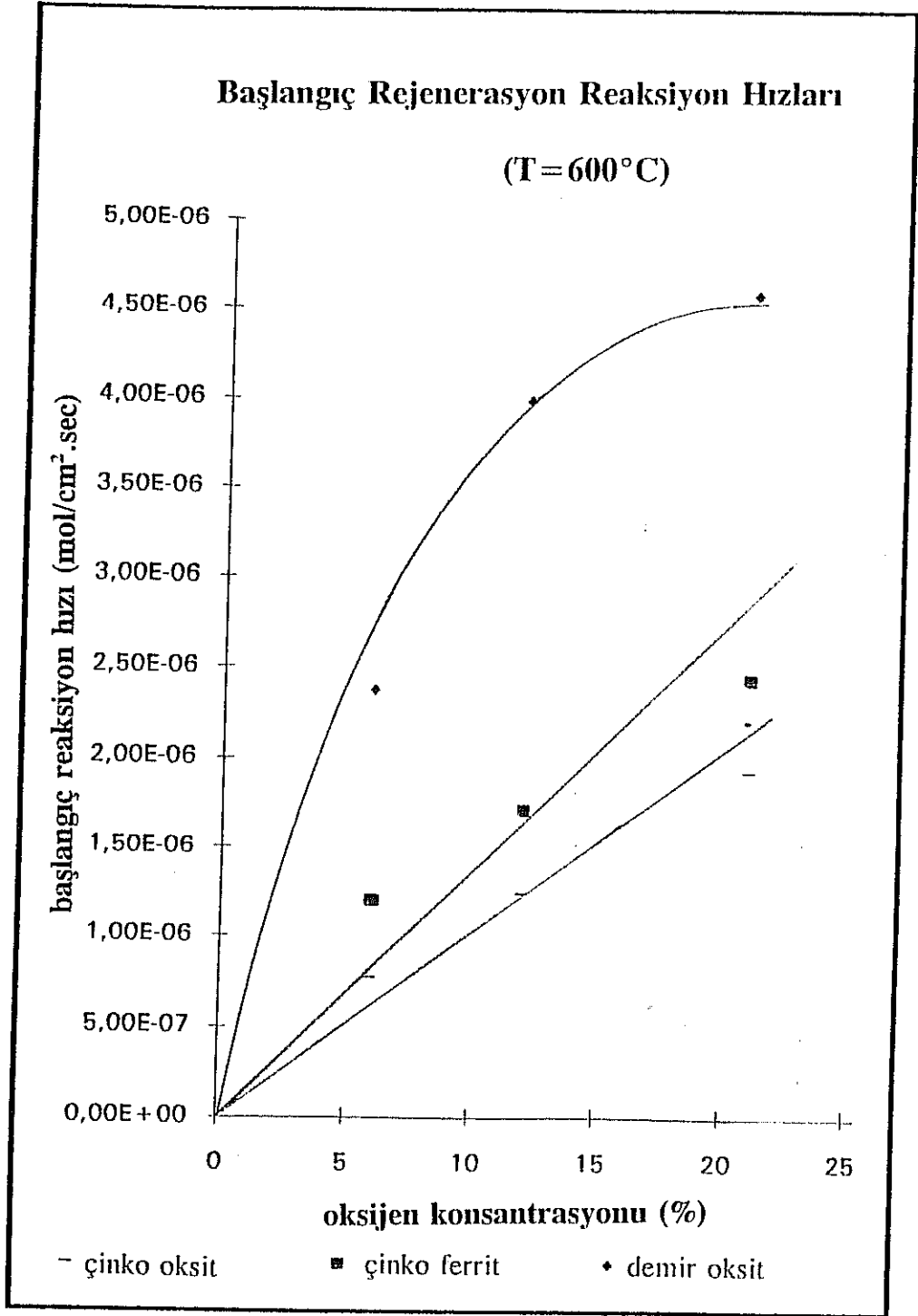
Sülfidasyona uğramış sorbent	O ₂ kons. (hacimce %)	TGA eğrisinin eğimi * 10 ⁻⁴ (gr/sn)	Başlangıç rejenerasyon reaksiyon hızı * 10 ⁻⁶ (mole/cm ² .sn)	BET yüzey alanı (m ² /gr)
Çinko ferrit	6	1.50	1.20	345.32
	12	1.91	1.72	339.21
	21	2.87	2.43	341.93
Çinko oksit	6	0.93	0.77	281.39
	12	1.50	1.24	280.67
	21	2.10	1.93	282.12
Demir oksit	6	1.91	2.37	339.56
	12	2.79	3.98	336.28
	21	3.80	4.58	334.27

600°C sıcaklıkta rejenerasyon reaksiyonunun O₂ konsantrasyonuna göre kaçınıcı dereceden bir reaksiyon olduğunu anlamak amacıyla başlangıç reaksiyon hızına karşı O₂ konsantrasyonu grafiği çizilmiştir. Grafik Şekil 4.12'de gösterilmiştir. Bu grafikteki bağıntıların doğrusal olup olmadığı Tablo 4.11'de verilen korelasyon sabitleri hesaplanarak incelenmiştir.

Tablo 4.11 Başlangıç Reaksiyon Hızı ile O₂ Konsantrasyonu Arasındaki Bağıntının Analizi (T=600°C)

Parametre	Çinko ferrit	Çinko oksit	Demir oksit
r	0.63	0.92	0.17
Doğrunun formülü	$y=1.27*10^{-7}x$	$y=9.65*10^{-8}x$	$y=2.55*10^{-7}x$

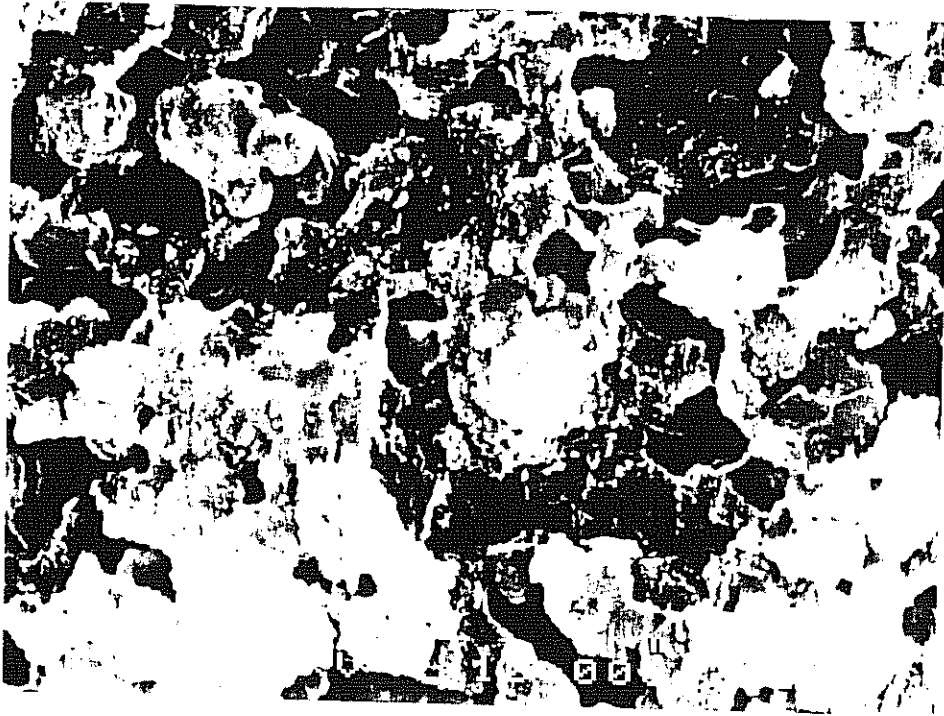
Tablo 4.11'de görülebileceği gibi 600°C sıcaklıkta çinko ferritin başlangıç reaksiyon hızı ile O₂ konsantrasyonu arasında kuvvetli bir korelasyon görülmemektedir. Bu



Şekil 4.12 Sorbentlerin Başlangıç Rejenerasyon Reaksiyon Hızları (T=600°C)

nedene çinko ferritin 600°C'daki rejenerasyonunun birinci dereceden bir reaksiyon olduğunu söylemek zordur. Çinko oksit için üç nokta ile elde edilen doğru, rejenerasyonun birinci derece bir reaksiyon olduğunu göstermektedir. Tablo 4.11'de demir oksit için bir doğru formülü verilmiş olsa dahi korelasyon sabitine göre başlangıç reaksiyon hızı ile O₂ konsantrasyonu arasında doğrusal bir bağıntı bulunmamaktadır. Bunun nedeni büyük bir olasılıkla demir oksidin rejenerasyonu sırasında rejenerasyon reaksiyonunu kontrol eden başka mekanizmaların da bulunabileceğidir.

Şekil 4.13'de verilen SEM fotoğrafında, 600°C sıcaklıkta hacimce %6 O₂ konsantrasyonu ile rejenere edilen çinko ferritin kristal yapısı görülmektedir. Bu fotoğrafla Şekil 4.10b'de verilen sülfidasyona uğramış çinko ferritin SEM fotoğrafı karşılaştırıldığında, rejenerasyona bağlı olarak çinko ferritin kristal yapısında iyileşme, yani sülfidasyona girmemiş çinko ferrit yapısına geri dönüş görülebilmektedir.



Şekil 4.13 Rejenere Edilmiş Çinko Ferritin SEM Fotoğrafi

(T=600°C, O₂=%6)

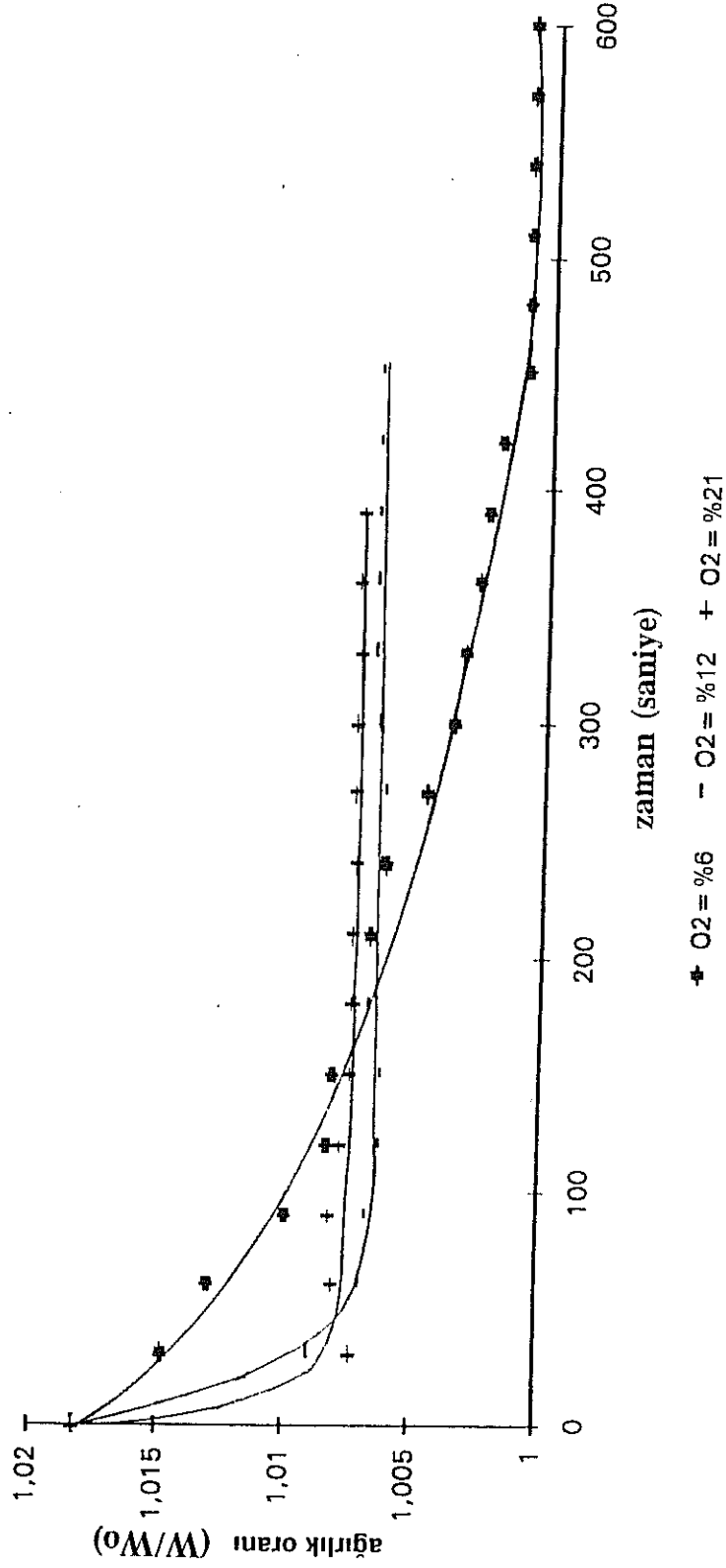
Rejenerasyon sonrasında çinko ferrit ve demir oksidin BET yüzey alanları, reaksiyona girmemiş başlangıç değerlerinden daha fazladır. Bunun nedeni büyük olasılıkla O₂'nin neden olduğu "yüzey pürüzlenmesi" dir (Lew, 1989). Çinko oksidin yüzey alanı başlangıç değerine göre daha düşüktür. Bunun nedeni çinko oksit BET alanı çinko ferrit ile karşılaştırıldığında, çinko oksitte sülfat oluşumunun çinko ferrite göre daha fazla olması olabilir.

4.4.2 650°C Sıcaklıkta Rejenerasyon

O₂ konsantrasyonunun çinko ferritin 650°C'daki rejenerasyonu üzerindeki etkisi Şekil 4.14'de gösterilmiştir. Hacimce %6 O₂ konsantrasyonunda Şekil 4.14'de verilen grafiğe göre sülfat oluşumu gözlenmemiştir. Oysa, hacimce %12 ve %21 O₂ ile yapılan rejenerasyonlarda sülfat oluşumunun arttığı bulunmuştur. 600°C ve 650°C'da yapılan rejenerasyonların sonuçları karşılaştırıldığında, sıcaklık artışıyla birlikte sülfat oluşumunun azaldığı görülmektedir. Bunun nedeni sıcaklığın artmasıyla beraber sülfatın bozunmasıdır. Focht (1989b) 650°C'da yapılan rejenerasyon testlerinde yüksek O₂ konsantrasyonlarında sülfat oluşumu gözlemiştir. Silaban (1991), 650°C'da ve %4 O₂ ile yürütülen rejenerasyonda, sülfatın bozunmasına bağlı olarak sülfat oluşumu gözlememiştir. Lew (1992) 650°C'da %21 O₂ ile yapılan rejenerasyonda sülfat oluşumu gözlemiştir.

Tablo 4.12'de de gösterildiği gibi çinko ferrit, çinko oksit ve demir oksidin başlangıç rejenerasyon reaksiyon hızları O₂ konsantrasyonuyla birlikte artmaktadır. Beklendiği gibi farklı O₂ konsantrasyonları için demir oksidin rejenerasyon hızı çinko ferrit ve çinko okside göre daha yüksektir. Çinko ferrit ve çinko oksidin rejenerasyon hızları karşılaştırıldığında, çinko ferritin rejenerasyon hızının çinko okside göre daha yüksek olduğu görülecektir. Ayrıca sıcaklık artışıyla beraber rejenerasyon hızlarında artış meydana gelmektedir. Çünkü, 600°C'da yapılan deneylerden elde edilen hız değerleri 650°C'da elde edilenlere göre daha düşüktür.

Çinko Ferritin Rejenerasyonu (T = 650°C)



Şekil 4.14 O₂ Konsantrasyonunun Çinko Ferritin Rejenerasyonu Üzerindeki Etkisi (T=650°C)

Tablo 4.12 O₂ Konsantrasyonunun Başlangıç Rejenerasyon Reaksiyon Hızı ve BET Yüzey Alanına Etkisi (T=650°C)

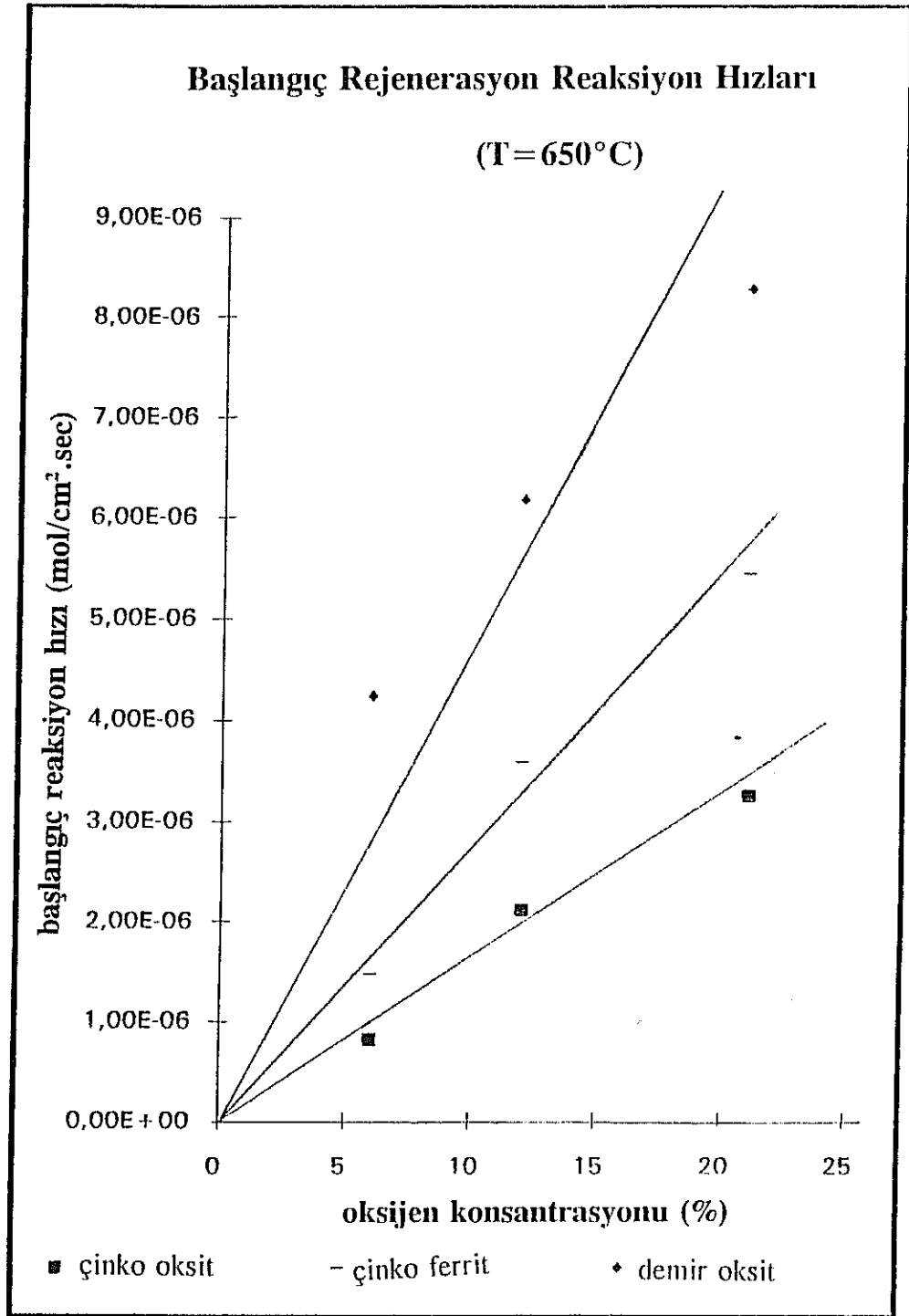
Sülfidasyona uğramış sorbent	O ₂ kons. (hacimce %)	TGA eğrisinin eğimi * 10 ⁻⁴ (gr/sn)	Başlangıç rejenerasyon reaksiyon hızı * 10 ⁻⁶ (mol/cm ² .sn)	BET yüzey alanı (m ² /gr)
Çinko ferrit	6	1.73	1.46	346.23
	12	3.23	3.59	340.78
	21	4.63	5.44	339.74
Çinko oksit	6	0.83	0.82	281.07
	12	2.09	2.11	281.18
	21	3.47	3.25	283.39
Demir oksit	6	2.50	4.24	338.82
	12	3.67	6.17	355.14
	21	4.80	8.29	333.87

Sorbentlerin BET yüzey alanlarındaki değişim 600°C'da elde edilenlere benzerdir. Bu yüzden bu parametre üzerinde daha fazla açıklama yapılmayacaktır.

650°C sıcaklıktaki rejenerasyonun O₂ konsantrasyonuna göre kaçınıcı derece bir reaksiyon olduğunu belirlemek için başlangıç reaksiyon hızına karşı O₂ konsantrasyonu grafiği çizilmiştir. Bu grafik Şekil 4.15'de gösterilmiştir. Grafikte bütün sorbentler için doğrusal bağıntı elde edildiği görülmektedir. Bu bağıntıyı kontrol etmek için korelasyon sabitleri hesaplanmış ve doğrusal bağıntının formülü bulunmuştur. Sonuçlar Tablo 4.13'de verilmiştir.

Table 4.13 Başlangıç Reaksiyon Hızı ile O₂ Konsantrasyonu Arasındaki Bağıntının Analizi (T=650°C)

Parametre	Çinko ferrit	Çinko oksit	Demir oksit
r	0.98	0.98	0.69
Doğrunun formülü	$y=1.59*10^{-7}x$	$y=2.67*10^{-7}x$	$y=4.40*10^{-7}x$



Şekil 4.15 Sorbentlerin Başlangıç Rejenerasyon Reaksiyon Hızları (T=650°C)

Tablo 4.13'de de görüldüğü gibi, çinko ferrit ve çinko oksit için başlangıç reaksiyon hızıyla O₂ konsantrasyonu arasında kuvvetli bir doğrusal bağıntı vardır. Demir oksit için ise diğer sorbentler kadar kuvvetli bir doğrusal bağıntının olduğu söylenemez. Çinko ferrit ve çinko oksit için üç nokta ile elde edilen doğrular, rejenerasyonun birinci dereceden bir reaksiyon olduğunu göstermektedir. Burada hem 600°C ve hem de 650°C'da yapılan deneylerde reaksiyonun derecesini tayin etmek için üç nokta kullanılmıştır. Çünkü rejenerasyonda üç ayrı O₂ konsantrasyonu denenmiştir. İlerideki çalışmalarda denen O₂ konsantrasyonu sayısı artırılarak derece tayini için gerekli nokta sayısı da fazlalaştırılmış olacaktır.

650°C sıcaklıkta %12 ve %21 O₂ konsantrasyonlarında yapılan rejenerasyon deneyleri sonucu elde edilen sorbentler üzerinde kırılma-ezilme dayanımı analizleri uygulanmıştır. Bu analizlerin sonuçları Tablo 4.14'de verilmiştir. Tabloda görülebileceği gibi O₂ konsantrasyonundaki artış kırılma-ezilme dayanımında azalma meydana getirmektedir. Rejenere edilen sorbentler arasında çinko oksit en yüksek kırılma-ezilme dayanımına sahip sorbent olarak gözükmektedir. Çinko ferritinki de çinko okside yakındır.

Tablo 4.14 Rejenerasyon O₂ Konsantrasyonunun Kırılma-Ezilme Dayanımına Etkisi (T=650°C)

Sülfidasyona uğramış sorbent	O ₂ =%12 (hacimce)	O ₂ =%21 (hacimce)
Çinko ferrit	1.89	1.80
Çinko oksit	2.22	2.00
Demir oksit	1.20	1.00

4.5 Desteklenmiş Çinko Ferrit ile Yapılan Birbirini Takip Eden Sülfidasyon-Rejenerasyon Deneylerinin Sonuçları

Desteklenmiş çinko ferritin birkaç kez birbirini takip eden sülfidasyon-rejenerasyon reaksiyonları sırasındaki davranışını denemek amacıyla 5 1/2 kez birbirini takip

eden sülfidasyon-rejenerasyon deneyleri yapılmıştır. Deneyler 650°C'da, atmosferik basınçta yapılmıştır. Sülfidasyon sırasında H₂S konsantrasyonu hacimce %1.0 olarak ayarlanmıştır. Rejenerasyon sırasında %6 O₂ kullanılmıştır. Deneyler sonucunda elde edilen TGA eğrisi Şekil 4.16'da verilmiştir.

Şekil 4.16'da birbirini takip eden sülfidasyon ve rejenerasyon deneyleri sırasında birinci sülfidasyon-rejenerasyon kısmı hariç, deneylerin tekrarlanabilirliğinin (reproducibility) çok iyi olduğu görülmektedir. Sülfidasyon verimi ilk devirden sonra azalmakta, fakat birbirini takip eden diğer devirlerde yaklaşık aynı kalmaktadır. İlk devirden sonraki azalma büyük bir ihtimalle sorbentin yapısının stabilizasyonuna bağlıdır.

Desteklenmiş çinko ferrit üzerinde 5 1/2 kez sülfidasyon-rejenerasyon uygulanmasının sorbentin yüzey alanı ve kırılma-ezilme dayanımı üzerindeki etkisi de incelenmiş ve sonuçlar Tablo 4.15'de verilmiştir. Deneyler sonucunda sorbentin yüzey alanında negatif bir etki görülmemektedir. Sorbentin kırılma-ezilme dayanımında bir miktar azalma görülmektedir. Fakat 5 1/2 devir sülfidasyon ve rejenerasyon sonucunda elde edilen kırılma-ezilme dayanımı hala destek madde olarak kullanılan zeolitın kırılma-ezilme dayanımından (1.90 kg/mm) daha fazladır (2.25 kg/mm).

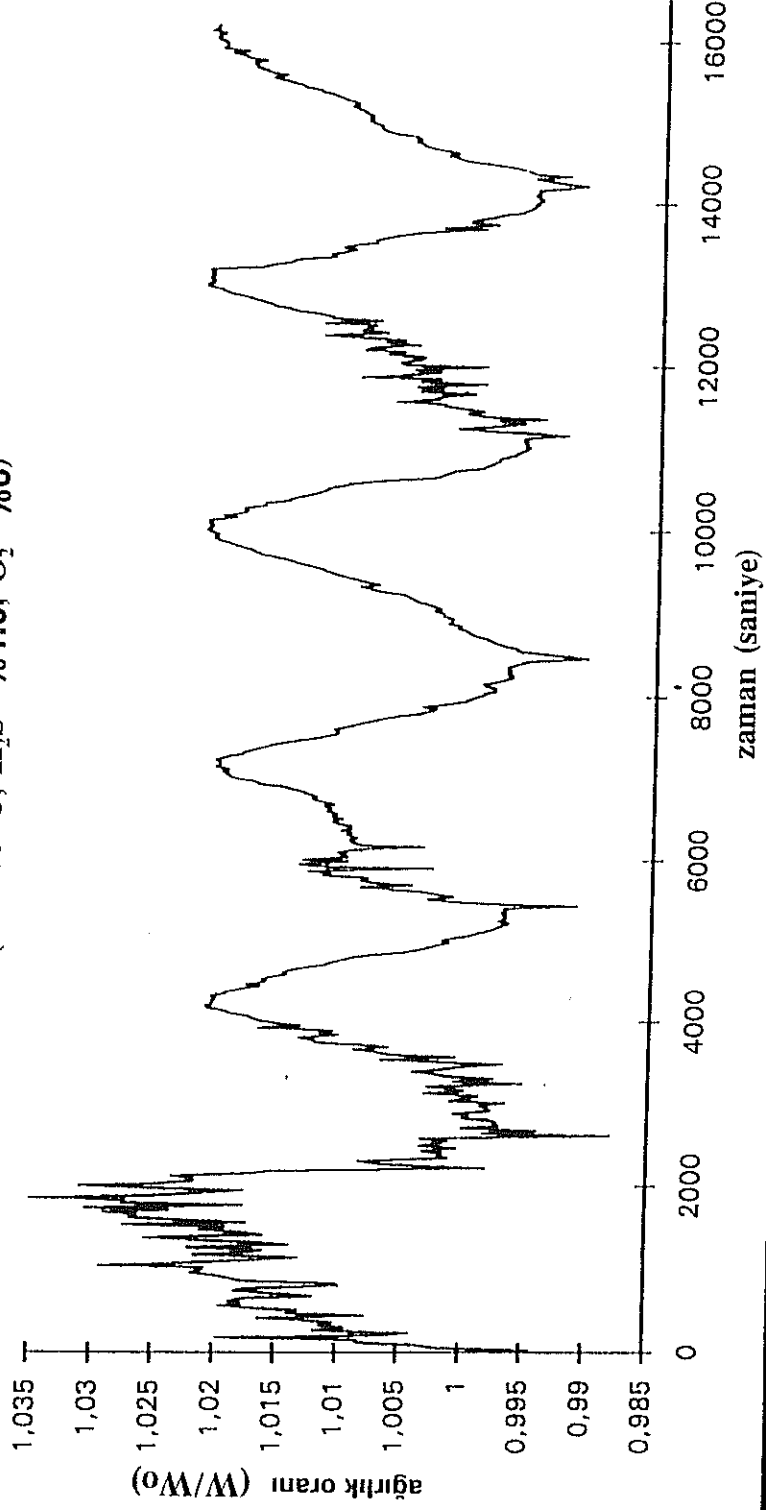
Tablo 4.15 Birkaç Kez Uygulanan Sülfidasyon-Rejenerasyonun Desteklenmiş Çinko Ferritin BET Yüzey Alanına ve Kırılma-Ezilme Dayanımına Etkisi

Sorbent	BET yüzey alanı (m ² /gr)	Kırılma-Ezilme Dayanımı (kg/mm)
Reaksiyona girmemiş çinko ferrit	301.47	2.87
5 1/2 sülfidasyon-rejenerasyondan sonra rejenere edilmiş çinko ferrit	376.00	2.25

Desteklenmiş çinko ferritin birkaç kez sülfidasyon-rejenerasyona tabi tutulmasından elde edilen sonuçlar oldukça başarılıdır. Elde edilen kırılma-ezilme dayanımı sonucunun literatürde verilen ve desteklenmemiş olarak hazırlanan çinko ferrit (T-2464) ve

Çinko Ferritin 5 1/2 Kez Sülfidasyon-Rejenerasyona Tabi Tutulması

($T = 600^{\circ}\text{C}$, $\text{H}_2\text{S} = \%1.0$, $\text{O}_2 = \%6$)



Şekil 4.16 Çinko Ferrit Üzerinde Birbirini Takip Eden

Sülfidasyon-Rejenerasyon Deneylemleri

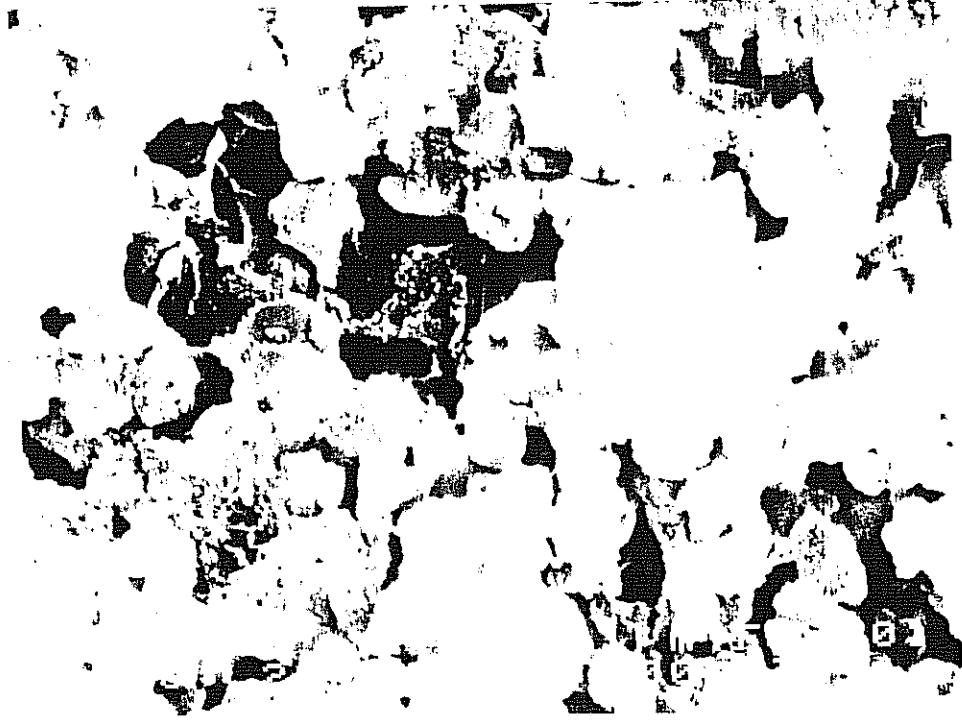
Çinko titanat (L-3196) ile karşılaştırılması Tablo 4.16'da verilmiştir. Tablodan görülebileceği gibi desteklenmiş çinko ferrit ile elde edilen sonuçlar diğer çinko ferrite (T-2465) göre oldukça üstündür. Reaksiyon öncesindeki kırılma-ezilme dayanımları karşılaştırıldığında, yeni geliştirilen çinko ferritin kırılma-ezilme dayanımı diğer çinko ferritinkinin (T-2465) 1.75 katıdır. Aynı değer reaksiyon sonrasında 1.65 olmaktadır. Reaksiyona girmiş ve girmemiş çinko titanatın kırılma-ezilme dayanımları desteklenmiş çinko ferritten sırasıyla %47.5 ve %44.6 daha düşüktür. Desteklenmiş inko ferrit için deney sıcaklığı çinko titanattan 80°C daha az olsa dahi, desteklenmiş çinko ferritin çinko titanata göre daha yüksek kırılma-ezilme dayanımı ve H₂S absorplama kapasitesine sahip olmasından dolayı daha üstün olduğu söylenebilir. Tablo 4.16'da verilen sorbentler arasında, bu çalışmada geliştirilen sorbentin akışkan-yataklı sıcak gaz temizleme ünitesinde kullanılmak için daha uygun olduğu görülmektedir.

Table 4.16 Birbirini Takip Eden Sülfidasyon-Rejenerasyon Deneyleri Sonrasında, Geliştirilen Desteklenmiş inko Ferritin Kırılma-Ezilme Dayanımının inko Ferrit (T-2465) ve inko Titanatın (L-3196) Kırılma-Ezilme Dayanımlarıyla Karşılaştırılması

Sorbent	Sülfidasyon-Rejenerasyon uygulaması (kez)	Test sıcaklığı (°C)	Kırılma-Ezilme dayanımı (test öncesi) (kg/mm)	Kırılma-Ezilme dayanımı (test sonrası) (kg/mm)
Zinc ferrite (T-2465)	1.5	590	1.64	1.36
Zinc titanate (L-3196)	5	730	1.59	1.18
Supported zinc ferrite	5.5	650	2.87	2.25

şekil 4.17'de verilen SEM fotoğrafında çinko ferrite 5 1/2 kez sülfidasyon-rejenerasyon reaksiyonunun uygulanması sonucunda, sorbentin kristal yapısının reaksiyona girmemiş sorbentin kristal yapısıyla benzer olduğu görülmektedir. 5 1/2 kez sülfidasyon ve rejenerasyon uygulanması sonucunda sorbentin yapısı korunmuştur. Bu durum support olarak

kullanılan zeolitin sağladığı bir özelliktir. Zeolit, sorbentin yapısal kararlılığının korunmasına yardım etmekte ve sorbentin birçok kez sülfidasyon ve rejenerasyon proseslerinde kullanılmasına olanak sağlamaktadır.



Şekil 4.17 5 1/2 Kez Tekrar Eden Sülfidasyon-Rejenerasyon Deneylelerinden Sonra Rejenere Edilen Çinko Ferritin SEM Fotoğrafı (T=650°C, H₂S= %0.5, O₂= %6)

5. BÖLÜM

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1 Sonuçlar

Bu çalışmada çinko ferrit (çinko oksit ve demir oksit) yapısal kararlılığının artırılması amacıyla zeolit üzerine emdirilmiştir. Çinko ferritin sülfidasyon ve rejenerasyon kinetiğini incelemek amacıyla sülfidasyon ve rejenerasyon deneyleri yapılmıştır. Çinko ferrit ile birbirini takip eden birden fazla sülfidasyon ve rejenerasyon deneyleri uygulanarak çinko ferritin devamlı sülfidasyon-rejenerasyon sırasındaki davranış karakteristiği incelenmiştir. Ayrıca desteklenmiş çinko oksit ve demir oksit ile de deneyler yapılarak çinko ferritin bu iki sorbent ile karşılaştırıldığında sağladığı avantajlar incelenmiştir.

Çinko ferrit ile yapılan edilen sülfidasyon ve rejenerasyon deneylerinin sonuçları çinko oksit ve demir oksitinki ile karşılaştırıldığında, bu iki oksidin birleştirilmesi ile elde edilen çinko ferritin daha iyi sülfidasyon verimine sahip olduğunu göstermiştir. 600°C ve 650°C'da çinko ferrit ile elde edilen sülfidasyon verimleri, çinko oksit ve demir oksidinkinden daha yüksektir. 500°C'da çinko ferritin sülfidasyon verimi çinko oksidin sülfidasyon veriminden daha düşük, fakat demir oksidinkinden daha yüksek bulunmuştur. Aynı zamanda, 600°C'da hacimce %0.5-1.5 aralığında üç ayrı H₂S konsantrasyonuyla yapılan sülfidasyon deneyleri sülfidasyon veriminin H₂S konsantrasyonundaki artışla beraber arttığını göstermiştir.

Hesaplanan başlangıç sülfidasyon reaksiyon hızları, 500-650°C sıcaklık aralığında sıcaklıktaki artışla beraber başlangıç reaksiyon hızının arttığını göstermiştir. Beklendiği gibi başlangıç sülfidasyon reaksiyon hızı demir oksit için en yüksek, çinko ferrit için orta ve çinko oksit için en düşük olarak bulunmuştur. Başlangıç sülfidasyon reaksiyon hızı H₂S konsantrasyonundaki artışla beraber artmıştır.

Çinko ferrit, çinko oksit ve demir oksit ile yapılan sülfidasyon deneylerinden elde edilen sonuçlara göre sülfidasyon reaksiyonu H_2S konsantrasyonuna göre birinci dereceden bir reaksiyon olarak bulunmuştur. Bu bulgu, başlangıç reaksiyon hızı ile H_2S konsantrasyonu arasındaki bağıntının doğrusal olduğunu göstermek için hesaplanan korelasyon sabitleri ile de desteklenmiştir. Elde edilen Arrhenius eğrilerine göre sülfidasyon reaksiyonunun sıcaklığa bağımlılığı demir oksit için en fazla, çinko ferrit için orta ve çinko oksit için en düşük olarak bulunmuştur.

Rejenerasyon deneylerinin sonuçları rejenerasyon reaksiyon hızlarının sülfidasyon reaksiyon hızlarına göre belirgin bir şekilde daha yüksek olduğunu göstermiştir. Sülfidasyon reaksiyonu üzerinde H_2S 'in gösterdiği etkiye benzer olarak 600 ve 650°C'da rejenerasyon verimi ve başlangıç rejenerasyon reaksiyon hızı O_2 konsantrasyonundaki (hacimce %6-21) artışla beraber artmıştır. Özellikle hacimce %12 ve %21'lik O_2 konsantrasyonlarında rejenerasyon çok çabuk olmuştur. Sülfidasyon verimi hesaplarına göre 600°C'da yapılan rejenerasyonda denenen bütün O_2 konsantrasyonlarında (hacimce %6, %12 ve %21) çinko ferrit ve çinko oksitte sülfat oluşumu gözlenmiştir. Sıcaklık 650°C'a yükseltildiğinde daha yüksek O_2 konsantrasyonlarında sülfat oluşumu gözlenmişse de %6'lık O_2 konsantrasyonunda çinko ferritin rejenerasyonunda sülfat oluşumu gözlenmemiştir. Çinko oksitteki sülfat oluşumu çinko ferrittekine göre daha fazladır. Demir oksitte ise sülfat oluşumu yoktur. Çinko ferritin bileşiminde demir oksit ve çinko oksidin beraberce bulunması, çinko ferritteki sülfat oluşumunun çinko oksittekine göre daha az olmasını sağlamaktadır.

Çinko ferritin ve çinko oksidin rejenerasyon kimyası, rejenerasyon sırasında birçok reaksiyonun oluşabilmesi olasılığı nedeniyle komplekstir. Düşük sıcaklıklarda ve yüksek O_2 konsantrasyonlarında metal sülfürün metal okside dönüşmesi yanında sülfat oluşumu da olasıdır. Ayrıca, reaksiyon sırasında oluşan SO_2 'de çinko oksitle reaksiyona girip çinko sülfat oluşumuna neden olabilmektedir.

Genel olarak, 4. Bölümde tartışıldığı gibi sülfidasyona uğrayan sorbentlerin BET yüzey alanlarında değişik oranlarda azalma gözlenmiştir. Fakat, sorbentlerin rejenerasyon sonrasındaki analizlerinden elde edilen sonuçlar yüzey alanlarının rejenerasyonla arttığını ve hatta reaksiyon öncesi değerinden daha yüksek bir değer aldığını göstermiştir. Sülfidasyon ve rejenerasyon reaksiyonlarının sorbentlerin kristal yapıları üzerindeki etkileri de Elektron

Mikroskopu ile reaksiyon öncesinde ve sonrasında çekilen fotoğraflar ile belirlenmiştir. Çinko ferritin kristal yapısı sülfidasyon sonrasında süngerimsi bir görünümündedir. Rejenerasyon sonrasında ise reaksiyona girmemiş çinko ferritinkine benzer bir kristal yapı elde edilmiştir.

Bir sorbentin ticari açıdan başarılı olabilmesi için o sorbentin birbirini takip eden sülfidasyon ve rejenerasyon çevrimlerinde kullanılabilmesi gerekmektedir. Sülfidasyon sonrasında sorbentte meydana gelen değişimler rejenerasyonla restore edilerek sorbentin eski haline dönmesi sağlanabilmelidir. Çinko ferrit ile yapılan birbirini takip eden sülfidasyon ve rejenerasyon deneyleri sırasında birinci sülfidasyon-rejenerasyon kısmı hariç, deneylerin tekrarlanabilirliğinin (reproducibility) çok iyi olduğu görülmektedir. İlk çevrimden sonraki verimdeki azalma büyük bir ihtimalle sorbentin yapısının kararlılık kazanmasına (stabilizasyonuna) bağlıdır. Çinko ferrit ile yapılan 5 1/2 kez birbirini takip eden sülfidasyon-rejenerasyon deneyinin sonunda yüzey alanı ve kırılma-ezilme dayanımı reaksiyona girmemiş çinko ferritin yüzey alanı (301.47 m²/gr) ve kırılma-ezilme dayanımı (2.87 kg/mm) ile karşılaştırıldığında, 5 1/2 kez sülfidasyon-rejenerasyona giren sorbent için daha yüksek BET yüzey alanı (376.00 m²/gr) ve daha düşük kırılma-ezilme dayanımı (2.25 kg/mm) elde edilmiştir. Bu sonuç çok sevindiricidir. Geliştirilen yeni sorbentin oldukça dayanıklı bir sorbent olduğunu göstermektedir. Deneyler sonunda elde edilen kırılma-ezilme dayanımı (2.25 kg/mm) destek olarak kullanılan zeolitin kırılma-ezilme dayanımından (1.9 kg/mm) daha yüksektir. Desteklenmiş çinko ferritin kırılma-ezilme dayanımının desteklenmemiş çinko ferritin kırılma-ezilme dayanımıyla karşılaştırılması, desteklenmiş çinko ferritin daha iyi bir yapısal kararlılığa sahip olduğunu ortaya çıkarmıştır.

Sonuç olarak, desteklenmiş çinko ferrit ile oldukça iyi sonuçlar elde edilmiştir. Çinko oksit ve demir oksidin birleştirilmesiyle elde edilen çinko ferrit bu sorbentlerin özelliklerinden daha üstün bir özelliğe sahiptir. Çinko ferrit, çinko oksidin yüksek H₂S absorplama kapasitesine ve demir oksidin kolay rejenere edilebilme özelliğine sahiptir. Çinko ferritin zeolit üzerine emdirilmesi ile yapısal kararlılığının artırılması yanında reaksiyon için çok yüksek bir yüzey alanı elde edilmiştir. Hazırlanan sorbentin kırılma-ezilme dayanımının yüksek oluşu, desteklenmiş çinko ferritin akışkan-yataklı desülfürizasyon ünitesinde kullanılması için gelecek vadeden bir sorbent olduğunu göstermektedir.

5.2 Öneriler

Bu çalışma ile elde edilen sonuçlar metal oksitlerin gözenekli zeolit üzerine yüklenmesiyle sorbentlerin yapısal kararlılığının arttırılabileceğini ve reaksiyon için daha fazla yüzey alanının sağlanabileceğini göstermiştir. Bu nedenlerle sorbentin karakteristiklerini akışkan-yataklı desülfürizasyon unitesinde kullanılmak üzere geliştirmek amacıyla aşağıdaki çalışmaların yapılması önerilebilir:

- * Sorbentin yapısal kararlılığını ve kırılma-ezilme dayanımını daha da arttırmak için değişik oranlarda $Al_2O_3-SiO_2$ ihtiva eden zeolitler denenebilir.
- * Desteklenmiş çinko ferritin kullanılabileceği sıcaklık limiti daha yüksek sıcaklıklar (650° 'dan daha yüksek sıcaklıklar) denenerek belirlenebilir.
- * Sorbentin daha uzun reaksiyon sürelerindeki kararlılığını belirlemek amacıyla daha fazla birbirini takip eden sülfidasyon-rejenerasyon deneyleri yapılabilir.
- * Sülfidasyon ve rejenerasyon deneyleri sırasında oluşan değişik metal bileşiklerinin belirlenmesi amacıyla sorbentler üzerinde "X-Ray Diffraction" analizi yapılabilir.
- * Desteklenmiş sorbentler için "breakthrough" eğrilerinin belirlenmesi amacıyla sabit-yataklı bir reaktörde birbirini takip eden reaksiyonlara tabi tutulabilir.
- * Sorbent dizaynı (gerekli sorbent miktarı) ve sorbentlerin "attrition resistans" ları, sorbentlerin akışkan-yataklı reaktördeki performanlarının bu tip reaktörlerde deney yapılarak bulunmasıyla belirlenebilir.
- * Sorbentler tipik bir gazlaştırıcıdan çıkan gaz kompozisyonuyla denenebilir.

REFERANSLAR

- _____, *Gas Stream Cleanup (Technology Status Report)*, Rapor No:DOE/METC-87/0255, MIT-USA, (1987) pp.3-7.
- Abbasian, J., Rehmat, A., Leppin, D., Banerjee D.D., Desulfurization of Fuels with Calcium-based Sorbents, *Fuel Processing Technology*, 25, 1-15, (1990).
- Abbasian, J., Rehmat, A., Banerjee, D.D., Sulfidation of Partially Sulfided Calcium-Based Sorbents, *Industrial Engineering and Chemical Research*, 30, 8, 1990-4, (1991).
- Atimtay, A.T., Gasper-Galvin, L.D., Poston, J.A., A Supported Sorbent for Hot Gas Desulfurization, Preprints, Fuel Chemistry Division, *American Chemical Society*, 35, 1, 104, (1990).
- Ayala R.E., ve Jain, S.C., Enhanced Durability for High-Temperature Desulfurization Sorbents, *Proceedings of the Tenth Annual Gasification and Gas Stream Cleanup Systems Contractors Review Meeting*, DOE/METC-90/6115, Vol.1, Morgantown-USA, (1990) pp:112-21.
- Ayala, R.E., ve Marsh, D.W., Characterization and Long-Range Reactivity of Zinc Ferrite in High Temperature Desulfurization Processes, *Industrial Engineering and Chemical Research*, 30, 55-60, (1991).
- Bagajewicz, M.J., Tamhankar, S.S., Flytzani-Stephanopoulos, M., Gavalas, G.R., Hydrogen Sulfide Removal By Supported Vanadium Oxide, *Environmental Science and Technology*, 22, 4, 467-70, (1988).

- Bissett, L.A., ve Strickland, L.D., Analysis of a Fixed-Bed Gasifier IGCC Configuration, *Industrial Engineering and Chemical Research*, 30, 1, 170-6, (1991).
- Cooke, B.H., ve Taylor, M.R., The Environmental Benefit of Coal Gasification Using the BGL Gasifier, *Fuel*, 72, Mart, 305-14, (1993).
- CRC Handbook of Chemistry and Physics*, Weast, R.C, ed., CRC Pres Inc., Florida, (1984), pp:B-151.
- Furfari, S., Gasification and IGCC within the European Communities, *Erdöl und Kohle-Erdgas*, 45, 7/8, 291-4, (1992).
- Flytzani-Stephanopoulos, M., Gavalas, R.G., Jothimurugesan, K., Lew, S., Sharma, P.K., *Detailed Study of Novel Regenerable Sorbents for High Temperature Coal-Gas Desulfurization*, Final Raporu, DE-FC21-85MC22193, MIT-USA, (1987) pp:1-10.
- Focht, G.D., Ranade, P.V., Harrison, D.P., *Structural property Changes in Metal Oxide Hot Coal Gas Desulfurization Sorbents*, Rapor No:DOE/METC/21166-2163 (DOE 86016041), Morgantown-USA, (1986).
- Focht, G.D., Sa, L.N., Ranade, P.V., Harrison, D.P., High-Temperature Desulfurization Using Zinc Ferrite: Solid Structural Property Changes, *Chemical Engineering Science*, 44, 2, 215-24, (1989a).
- Focht, G.D., Ranade, P.V., Harrison, D.P., High-Temperature Desulfurization Using Zinc Ferrite: Regeneration Kinetics and Multicycle Testing, *Chemical Engineering Science*, 43, 11, 2919-26, (1989b).
- Gangwal, S.K., ve Jain, S.C., Bench Scale Testing of Novel High Temperature Desulfurization Sorbents, *Proceedings of the Seventh Annual Gasification and Gas Stream Cleanup Systems Contractors Review Meeting*, DOE/METC-88/6092, Vol.1, Morgantown-USA, (1988) pp:103.

- Gangwal, S.K., ve Jain, S.C., Enhanced Durability of Desulfurization Sorbents For Fluidized Bed Applications, *Proceedings of the Tenth Annual Gasification and Gas Stream Cleanup Systems Contractors Review Meeting*, DOE/METC-90/6115, Vol.1, Morgantown-USA, (1990) pp:102-111.
- Gansley, R.R., ve Lee, G.T., Zinc Ferrite Desulfurization Studies in Fluid Bed Reactors, *Proceedings of the Tenth Annual Gasification and Gas Stream Cleanup Systems Contractors Review Meeting*, DOE/METC-90/6115, Vol.1, Morgantown-USA, (1990) pp:83-101.
- Gasper-Galvin, Poston, J.A., Atimtay, A.T., A Novel Supported Hot Gas Desulfurization Sorbent, *Proceedings of the Tenth Annual Gasification and Gas Stream Cleanup Systems Contractors Review Meeting*, DOE/METC-90/6115, Vol.1, Morgantown-USA, (1990) pp:204-214.
- Grindley, T., ve Steinfeld, G., *Development and Testing of Regenerable Hot Coal-Gas Desulfurization Sorbents*, DOE/MC/16545-1125, Morgantown-USA, (1981).
- Gupta, R., ve Gangwal, S.K., Development of Zinc Ferrite Sorbents for Desulfurization of Hot Coal Gas in a Fluid-Bed Reactor, *Energy and Fuels*, 6, 1, 21-7, (1992).
- Kubel, E.J., Coal Gasification, *Advanced Materials and Processes*, 3, 37-45, (1989).
- Kyotani, T., Kawashima, H., Tomita, A., High-Temperature Desulfurizing Reaction with Cu Containing Sorbents, *Environmental Science and Technology*, 23, 2, 218-23, (1989).
- Lew, S., Jothimurugesan, K., Flytzani-Stephanopoulos, M., High-Temperature H₂S Removal from Fuel Gases by Regenerable Zinc Oxide-Titanium Dioxide Sorbents, *Industrial Engineering and Chemical Research*, 28, 5, 535-41, (1989).

- Lew, S., Sarofim, A.F., Flytzani-Stephanopoulos, M., Sulfidation of Zinc Titanate and Zinc Oxide Solids, *Industrial Engineering and Chemical Research*, 31, 8, 1890-9, (1992).
- Ranade, P.V., ve Harrison, D.P., The Variable Property Grain Model Applied to the Zinc Oxide-Hydrogen Sulfide Reaction, *Chemical Engineering Science*, 36, 1079-89, (1981).
- Rao, T.R., ve Kumar, R., An Experimental Study of Oxidation of Zinc Sulfide Pellets, *Chemical Engineering Science*, 37, 987, (1982).
- Silaban, A., Harrison, D.P., Berggren, M.H., Jha, M.C., The Reactivity and Durability of Zinc Ferrite High Temperature Desulfurization Sorbents, *Chemical Engineering Communications*, 107, 55-71, (1991).
- Smock, R., ed., Gas Turbines Dominate New Capacity Ordering, *Power Engineering*, Ağustos, 23-8, (1988).
- Tamhankar, S.S., Garimella, S., Wen, C.Y., Kinetic Studies on the Reactions Involved in the Hot Gas Desulfurization Using a Regenerable Iron Oxide Sorbent-I, *Chemical Engineering Science*, 36, 1181-91, (1981).
- Tseng, S.C., Tamhankar, S.S., Wen, C.Y., Kinetic Studies on the Reactions Involved in the Hot Gas Desulfurization Using a Regenerable Iron Oxide Sorbent-II, *Chemical Science and Technology*, 36, 1287-94, (1981).
- Vlaswinkel, E.E., Energetic Analysis and Optimisation of an Integrated Coal Gasification-Combined Cycle Power Plant, *Fuel Processing Technology*, 32, 47-67, (1992).
- Westmoreland, P.R., Gibson, J.B., Harrison, D.P., Evaluation of Candidate Solids for High-Temperature Desulfurization of Low-Btu Gases, *Environmental Science and Technology*, 10, 659, (1976).

Westmoreland, P.R., Gibson, J.B., Harrison, D.P., Comparative Kinetics of High Temperature Reaction Between H₂S and Selected Metal Oxides, *Environmental Science and Technology*, 11, 488, (1977).

Woods, M.C., Gangwal, S.K., Harrison, D.P., Jothimurugesan, K., Reaction Between Hydrogen Sulfide and Zinc Oxide-Titanium Oxide Sorbents, I. Single Pellet Kinetic Studies, *Industrial Engineering and Chemical Engineering Research*, 29, 1160-6, (1990).

Woods, M.C., Gangwal, S.K., Harrison, D.P., Jothimurugesan, K., Kinetics of the Reactions of a Zinc Ferrite Sorbent in High-Temperature Coal Gas Desulfurization, *Industrial Engineering and Chemical Research*, 30, 1, 100-7, (1991).

EKLER

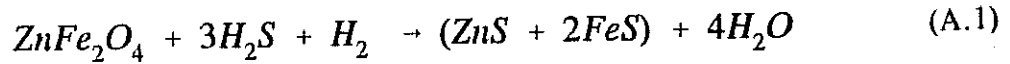
EK A

ÖRNEK HESAPLAMALAR

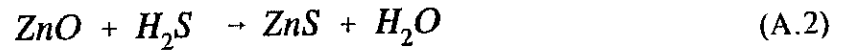
A.1 Sülfidasyon Veriminin Hesaplanması

Sülfidasyon reaksiyonu sırasında metal oksidin H_2S ile reaksiyona sokulmasıyla metal sülfür ve H_2O elde edilir. Şekil 4.1'de verilen tipik bir TGA eğrisinde de görüldüğü gibi sorbentin ağırlığında sülfidasyon verimine bağlı olarak artış meydana gelir.

Çinko ferrit için sülfidasyon reaksiyonu Formül A.1'de verilmiştir:



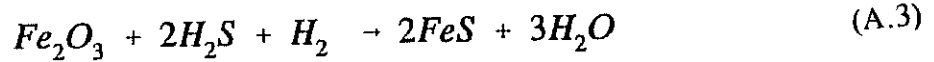
Çinko ferrit, çinko oksit ve demir oksidin birleşimi olduğu için Formül A.1'de verilen reaksiyon, aşağıda Formül A.2 ve A.3'de verilen reaksiyonların toplamıdır:



Burada;

ZnO 'ün molekül ağırlığı, $M_{wt(ZnO)} = 81$ gr, ve

ZnS 'ün molekül ağırlığı, $M_{wt(ZnS)} = 97$ gr dır.



Burada;

Fe_2O_3 'ün molekül ağırlığı, $M_{wt(Fe_2O_3)} = 160$ gr, ve

FeS 'ün molekül ağırlığı, $M_{wt(FeS)} = 80$ gr dır.

Çinko ferritin sülfidasyon verimi, Formül A.4'de verildiği gibi deneysel ağırlık kazanımının teorik ağırlık kazanımına bölünmesiyle elde edilmektedir:

$$\text{Sülfidasyon Verimi (\%)} = E = \frac{(W_i - W_f)_{deneysel}}{(W_i - W_f)_{teorik}} * 100 \quad (\text{A.4})$$

$$E = \frac{(\Delta W)_{deneysel}}{(\Delta W)_{teorik}} * 100$$

Burada;

W_i = metal oksidin başlangıçtaki ağırlığı, ve

W_f = oluşan metal sülfürün ağırlığıdır.

Formül A.1'e göre, çinko ferritte bulunan 81 gr (1 mol) ZnO için, 97 gr (1 mol) ZnS oluşmaktadır. Bu yüzden ilk önce, Formül A.5 yardımıyla çinko ferrit sorbentinde bulunan ZnO miktarı hesaplanmaktadır:

$$W_{ZnO} = W_{Zn} * \frac{81}{65} \quad (\text{A.5})$$

Burada, sorbentte bulunan çinkonun ağırlığı (W_{Zn}) Formül A.6 yardımıyla belirlenmektedir:

$$W_{Zn} = W_{sorbent} * \text{ağırlıkça \% Zn miktarı} \quad (\text{A.6})$$

Yukarıdaki formülde sorbentteki "ağırlıkça \% çinko miktarı" Atomik Absorpsiyon Spectrofotometresi kullanılarak tayin edilmiştir. Teorik ZnS miktarı Formül A.7 kullanılarak hesaplanmıştır:

$$W_{ZnS} = W_{Zn} * \frac{97}{65} \quad (\text{A.7})$$

Sülfidasyon sonucunda sorbentteki toplam teorik ağırlık artışının bulunabilmesi için oluşan FeS'ün de hesaba katılması gereklidir. Formül A.3'de verildiği gibi sorbentte bulunan 160 gr (1 mol) Fe₂O₃ için, 176 gr (2 mole) FeS oluşmaktadır. Çinko ferritte bulunan Fe₂O₃ miktarı Formül A.8 yardımıyla hesaplanmaktadır.

$$W_{Fe_2O_3} = W_{Fe} * \frac{160}{112} \quad (A.8)$$

Burada (W_{Fe}) miktarı Formül A.9 yardımıyla bulunmaktadır:

$$W_{Fe} = W_{sorbent} * a_{\text{ağırlıkça \% Fe miktarı}} \quad (A.9)$$

Teorik olarak oluşan FeS miktarı Formül A.10 yardımıyla hesaplanmaktadır:

$$W_{FeS} = W_{Fe} * \frac{176}{112} \quad (A.10)$$

Teorik olarak oluşan ZnS ve FeS miktarları belirlendikten sonra, Formül A.11 yardımıyla teorik ağırlık artışı hesaplanmaktadır. Bu değer metal oksit ve metal sülfürlerin toplamlarının farkıdır:

$$(\Delta W)_{teorik} = (W_{ZnS} - W_{ZnO}) + (W_{FeS} - W_{Fe_2O_3}) \quad (A.11)$$

DeneySEL olarak meydana gelen ağırlık artışı, TGA eğrilerindeki başlangıçtaki ağırlık ve ağırlık artışının platoya ulaştığı değer arasındaki farka eşittir.

DeneySEL ağırlık artışının bulunması için örnek bir hesaplama 600°C'da ve hacimce %0.5'lik H₂S konsantrasyonu ile çinko ferrit kullanılarak yapılan sülfidasyon deneyi için aşağıda verilmiştir. Bu deney için kullanılan TGA eğrisi Ek B'deki Şekil B.2'de verilmiştir.

$$W_{sorbent} = 0.3659 \text{ gr}$$

$$\text{Zn miktarı} = \% 4.88 \text{ (ağırlıkça)}$$

$$W_{Zn} = 0.3659 * 0.0488 = 0.0179 \text{ gr (Formül A.6)}$$

$$W_{ZnO} = 0.0179 * 81/65 = 0.0223 \text{ gr (Formül A.5)}$$

$$W_{ZnS} = 0.0179 * 97/65 = 0.0267 \text{ gr (Formül A.7)}$$

$$\text{Fe miktarı} = \% 9.33 \text{ (ağırlıkça)}$$

$$\begin{aligned}
W_{Fe} &= 0.3659 * 0.0933 = 0.0341 \text{ gr (Formül A.9)} \\
W_{Fe_2O_3} &= 0.0341 * 160/112 = 0.0487 \text{ gr (Formül A.8)} \\
W_{FeS} &= 0.0341 * 176/112 = 0.0536 \text{ gr (Formül A.10)}
\end{aligned}$$

Formül A.11'den:

$$\begin{aligned}
(\Delta W)_{\text{teorik}} &= (0.0267-0.0223) + (0.0536-0.0487) = 0.0093 \text{ gr} \\
(\Delta W)_{\text{deneysel}} &= 0.3741 - 0.3659 = 0.0082 \text{ gr}
\end{aligned}$$

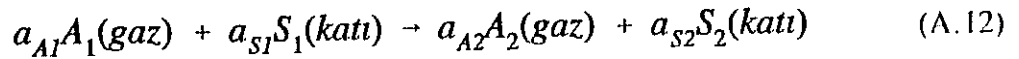
Formül A.4'den:

$$E = 0.0082/0.0093 * 100 = \underline{\% 88.17}$$

Diğer deneyler için sülfidasyon verimi hesaplamaları yukarıdaki gibi yapılmıştır.

A.2 Başlangıç Sülfidasyon Reaksiyon Hızının Hesaplanması

Formül A.12 ile verilen bir reaksiyonun başlangıç sülfidasyon reaksiyon hızını hesaplamak için Westmoreland ve diğer araştırmacılar (1977) tarafından verilen Formül A.13 kullanılmıştır:



Burada;

- a_A : gaz için stokiyometrik sabit (reaksiyona girenler için negatif, ürün için pozitif),
- a_S : katılar için stokiyometrik sabit (reaksiyona girenler için negatif, ürün için pozitif),
- A_1 : sülfidasyon reaksiyonu için H_2S , rejenerasyon reaksiyonu için O_2 ,
- A_2 : sülfidasyon reaksiyonu için H_2O , rejenerasyon reaksiyonu için SO_2 ,
- S_1 : sülfidasyon reaksiyonu için metal oksit, rejenerasyon reaksiyonu için metal sülfür,
- S_2 : sülfidasyon reaksiyonu için metal sülfür, rejenerasyon reaksiyonu için metal oksittir.

$$R_o = \frac{(a_{A1}/a_{S1}) (dW/dt)_o}{m_o \alpha_o [M_{S1} + \frac{a_{S2}}{a_{S1}} M_{S2}]} \quad (\text{A.13})$$

Burada;

$(dW/dt)_o$: reaksiyon başlangıcındaki ağırlık değişim hızı, gr/sn
(TGA eğrisinin eğimi)

m_o : reaksiyona giren katının başlangıç ağırlığı, gr

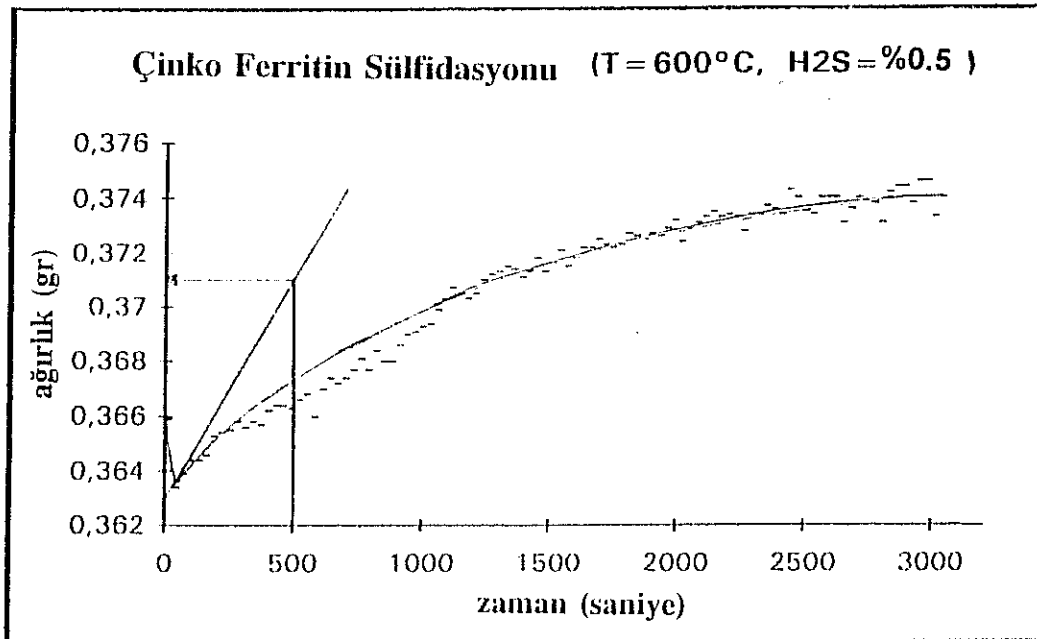
α_o : reaksiyona giren katının spesifik yüzey alanı, m²/gr

M_{S1} : reaksiyona giren katının molekül ağırlığı, gr

M_{S2} : katı ürünün molekül ağırlığı, gr

dır.

Başlangıç sülfidasyon reaksiyon hızını hesaplayabilmek için ilk önce reaksiyon başlangıcındaki ağırlık değişim hızı $(dW/dt)_o$ bulunmaktadır. Örnek bir hesaplama Ek B'de Şekil B.2'de verilen ve çinko ferritin 600°C ve %0.5 H₂S konsantrasyonuyla sülfidasyonu sonucunda elde edilen TGA eğrisi üzerinde aşağıda gösterilmiştir.



Şekil A.1 Reaksiyon Başlangıcındaki Ağırlık Değişim Hızının Belirlenmesi

Şekil A.1'deki doğrunun eğimi reaksiyon başlangıcındaki ağırlık değişim hızına eşittir. Bu da verilen örnek için:

$$(dW/dt)_o = (0.3709 - 0.3630) / (500 - 0) = 1.58 \cdot 10^{-5} \text{ gr/sn}$$

dir. Formül A.1 ile verilen çinko ferritin sülfidasyon reaksiyonu için başlangıç reaksiyon hızı Formül A.13 ile hesaplanmıştır. Burada;

$$a_{A1} = -3$$

$$a_{S1} = -1$$

$$a_{A2} = 4$$

$$s_{S2} = 1$$

$$m_o = 0.0487 + 0.0223 = 0.071 \text{ gr (sorbentteki } W_{ZnO} + W_{Fe_2O_3})$$

$$\alpha_o = 301.47 \text{ m}^2/\text{gr}$$

$$M_{S1} = 241 \text{ gr (çinko ferritin molekül ağırlığı)}$$

$$M_{S2} = 273 \text{ gr (çinko sülfür ve demir sülfürün toplam molekül ağırlığı)}$$

$$R_o = [(-3/-1) * (1.58 \cdot 10^{-5})] / [(301.47 \cdot 0.071) * (241-273)]$$

$$R_o = \underline{-6.92 \cdot 10^{-8}} \text{ mol/cm}^2 \cdot \text{sn}$$

dir.

Hız sabitinin hesaplanması için Formül A.14 kullanılmıştır:

$$R_o = k C_{A1o}^N \quad (\text{A.14})$$

Burada;

k : global hız sabiti (cm.sn)

C_{A1o} : A_1 'in (H_2S) gaz konsantrasyonu, mol/cm³

dur.

Verilen örnek için;

$$C_{A1o} = 6.98 \cdot 10^{-8} \text{ mol/cm}^3 \text{ (600}^\circ\text{C'da)}$$

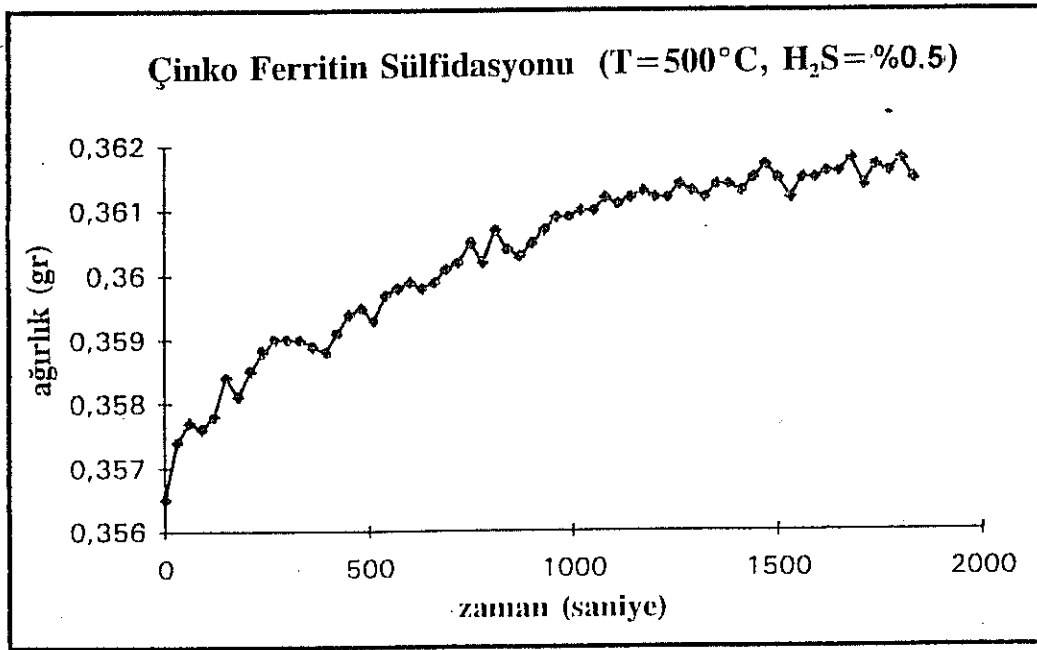
$$k = 6.9203 \cdot 10^{-8} / 6.98 \cdot 10^{-8} = \underline{0.99} \text{ cm/sn}$$

dir.

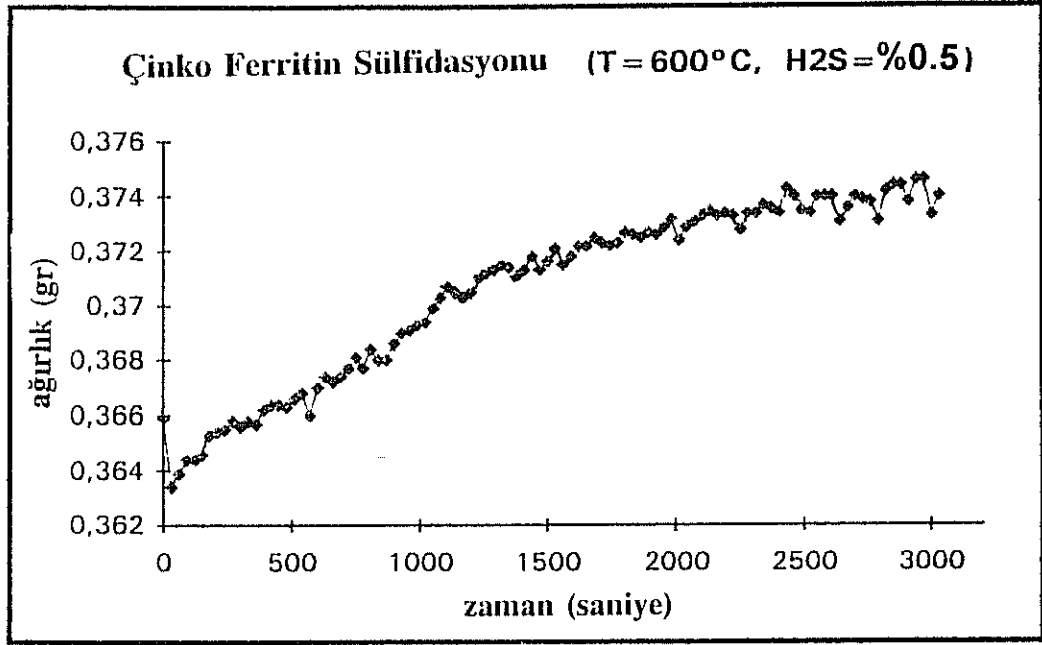
EK B

ÇİNKO FERRİT İÇİN SÜLFİDASYON VE REJENERASYON DENEYLERİ SONUNDA ELDE EDİLEN EĞRİLER

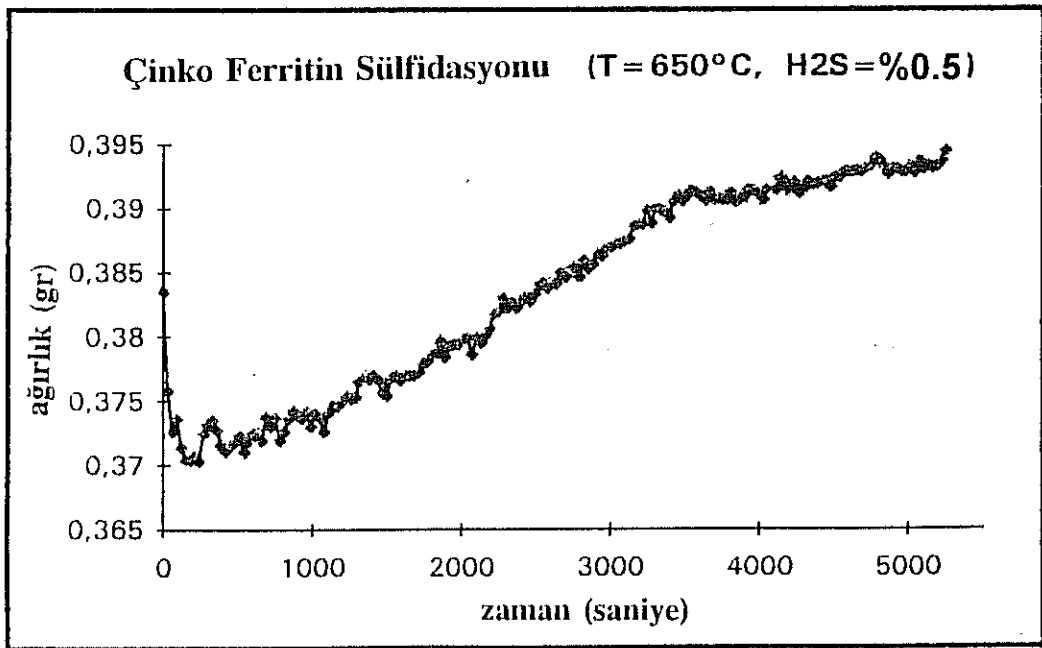
Ek B'de sülfidasyon ve rejenerasyon deneylerinin sonuçları TGA eğrisi şeklinde verilmiştir. Gösterilen grafikler, bilgisayarda deneyler sırasında 30 saniyelik sürelerle depolanan ağırlık verileri kullanılarak çizilmiştir. Verilen grafiklerde H_2S ve O_2 konsantrasyonları hacimce yüzde olarak ifade edilmiştir.



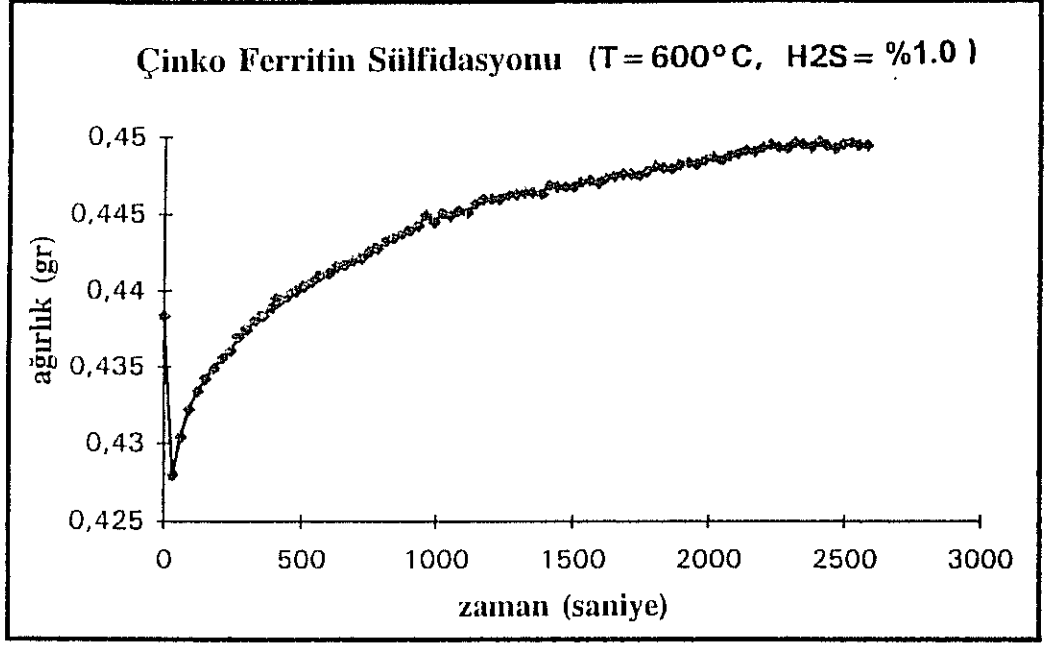
Şekil B.1 Çinko Ferritin Sülfidasyonunun TGA Eğrisi ($T=500^{\circ}C$, $H_2S=\%0.5$)



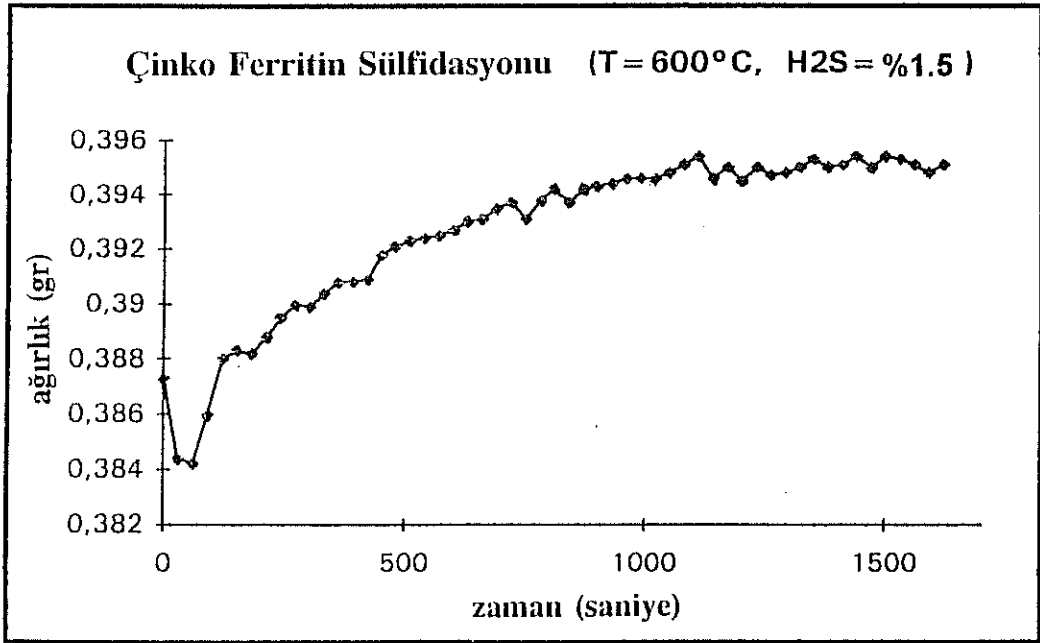
Şekil B.2 Çinko Ferritin Sülfidasyonunun TGA Eğrisi (T=600°C, H₂S=%0.5)



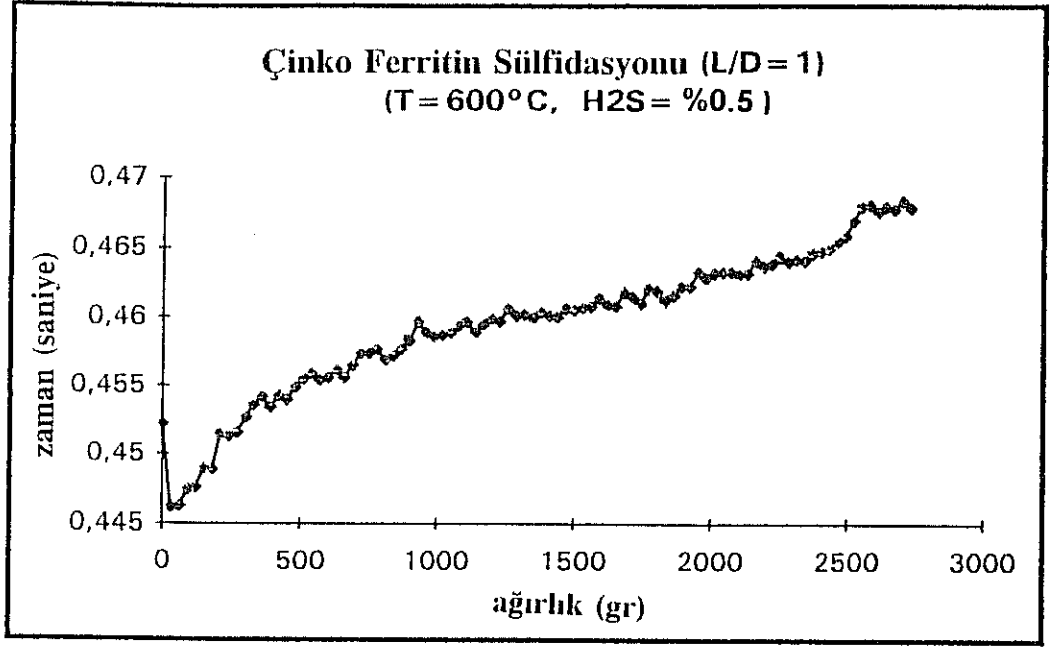
Şekil B.3 Çinko Ferritin Sülfidasyonunun TGA Eğrisi (T=650°C, H₂S=%0.5)



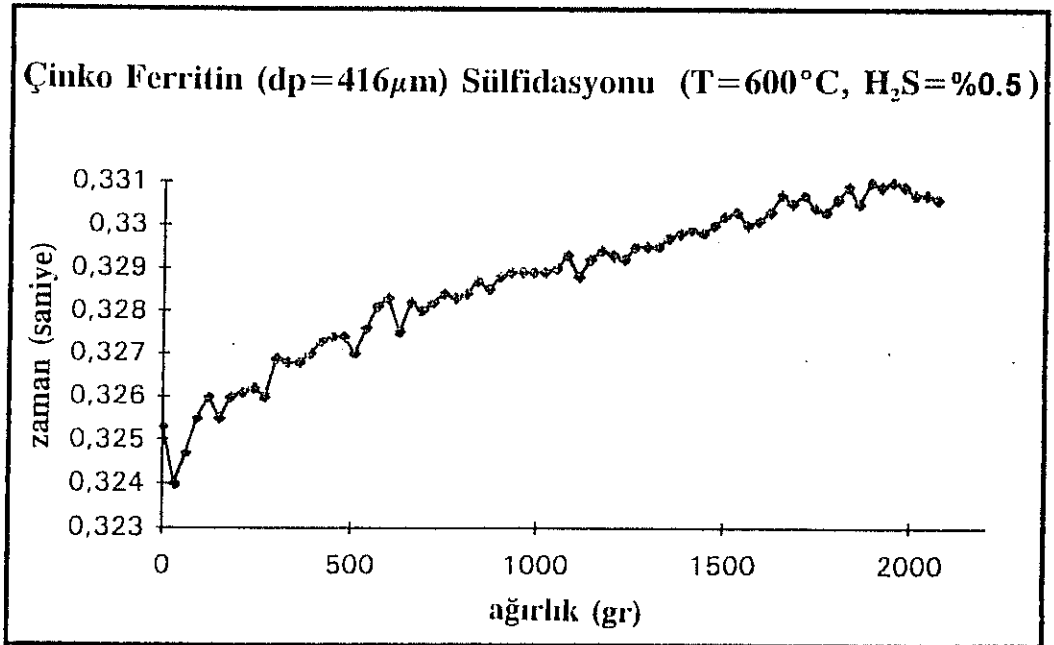
Şekil B.4 Çinko Ferritin Sülfidasyonunun TGA Eğrisi (T=600°C, H₂S= %1.0)



Şekil B.5 Çinko Ferritin Sülfidasyonunun TGA Eğrisi (T=600°C, H₂S= %1.5)

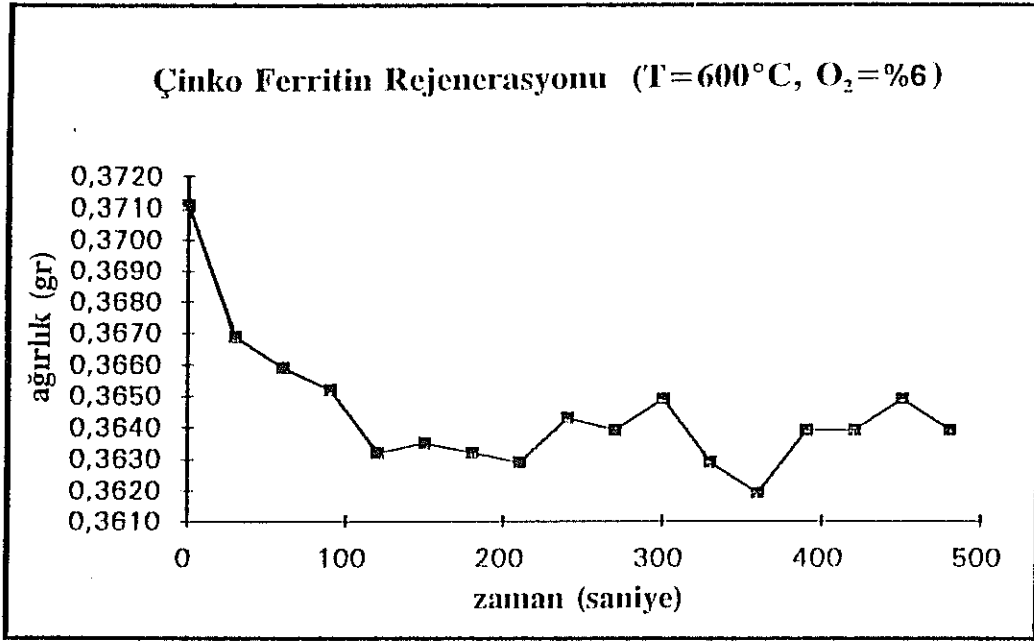


Şekil B.6 Çinko Ferritin (L/D=1) Sülfidasyonunun TGA Eğrisi (T=600°C, H₂S= %0.5)

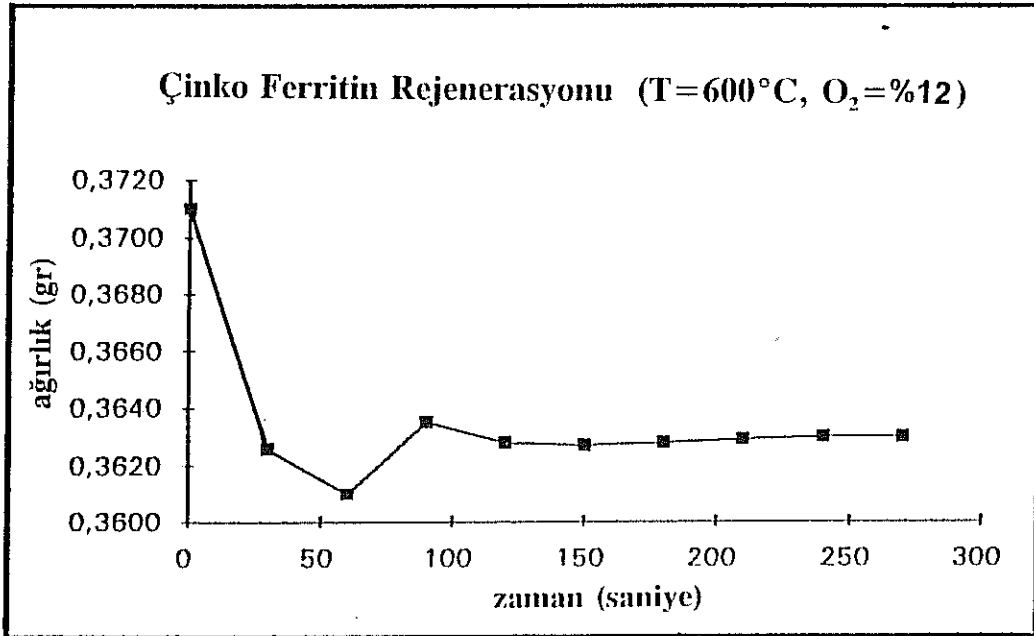


Şekil B.7 Çinko Ferritin (dp=416µm) Sülfidasyonunun TGA Eğrisi

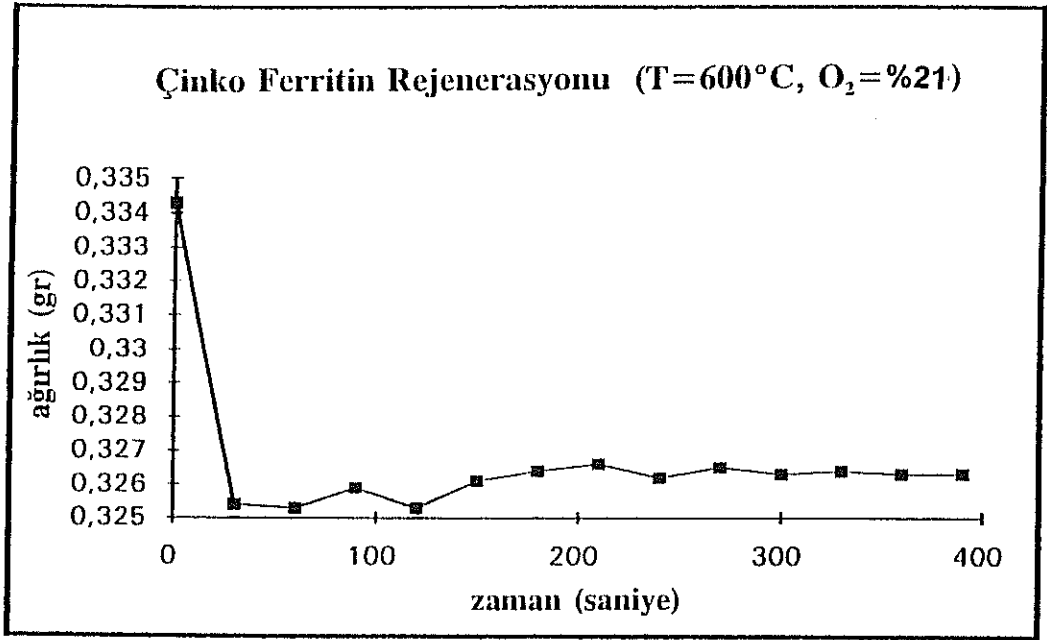
(T=600°C, H₂S= %0.5)



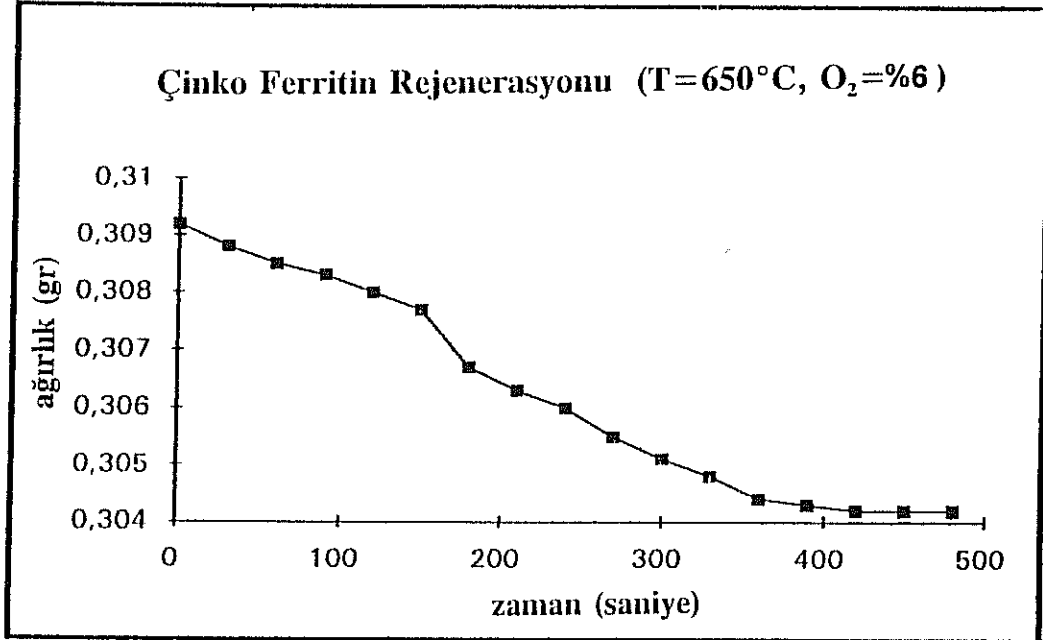
Şekil B.8 Çinko Ferritin Rejenerasyonunun TGA Eğrisi (T=600°C, O₂=%6)



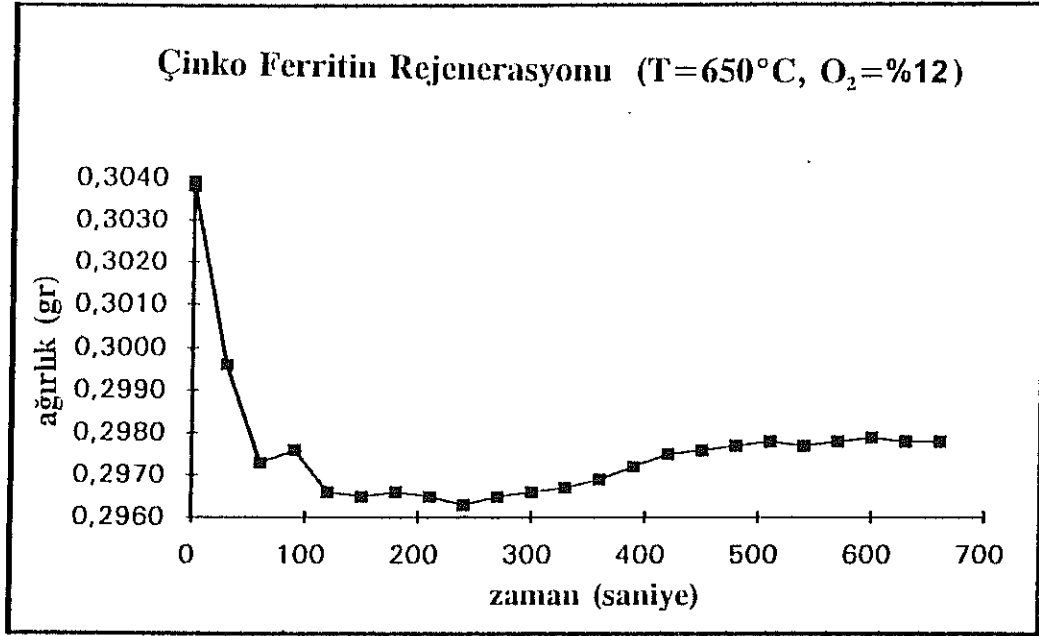
Şekil B.9 Çinko Ferritin Rejenerasyonunun TGA Eğrisi (T=600°C, O₂=%12)



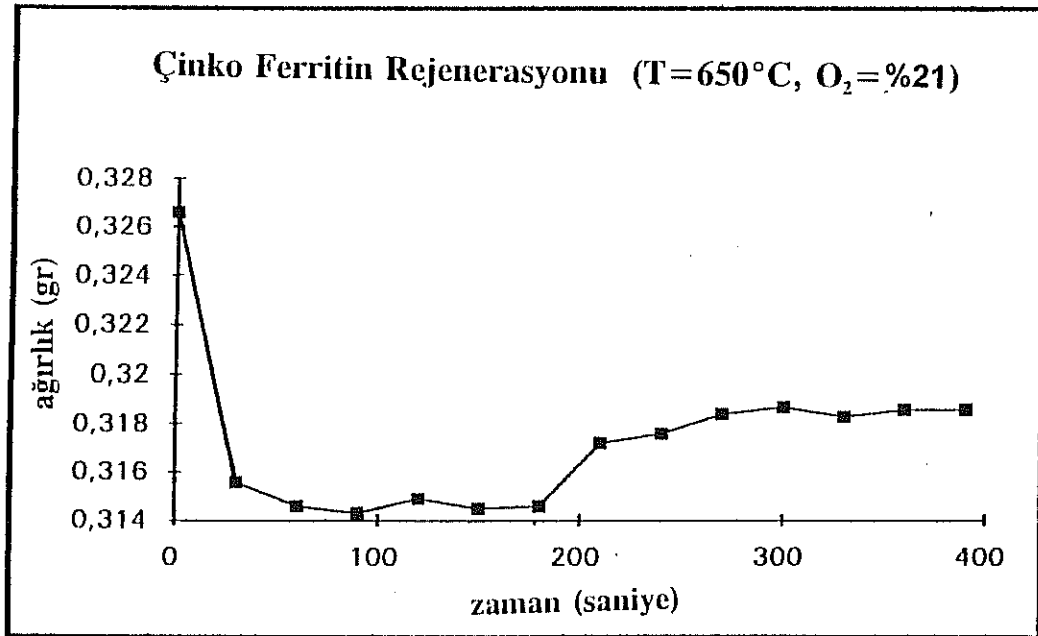
Şekil B.10 Çinko Ferritin Rejenerasyonunun TGA Eğrisi (T=600°C, O₂=%21)



Şekil B.11 Çinko Ferritin Rejenerasyonunun TGA Eğrisi (T=650°C, O₂=%6)



Şekil B.12 Çinko Ferritin Rejenerasyonunun TGA Eğrisi (T=650°C, O₂=%12)

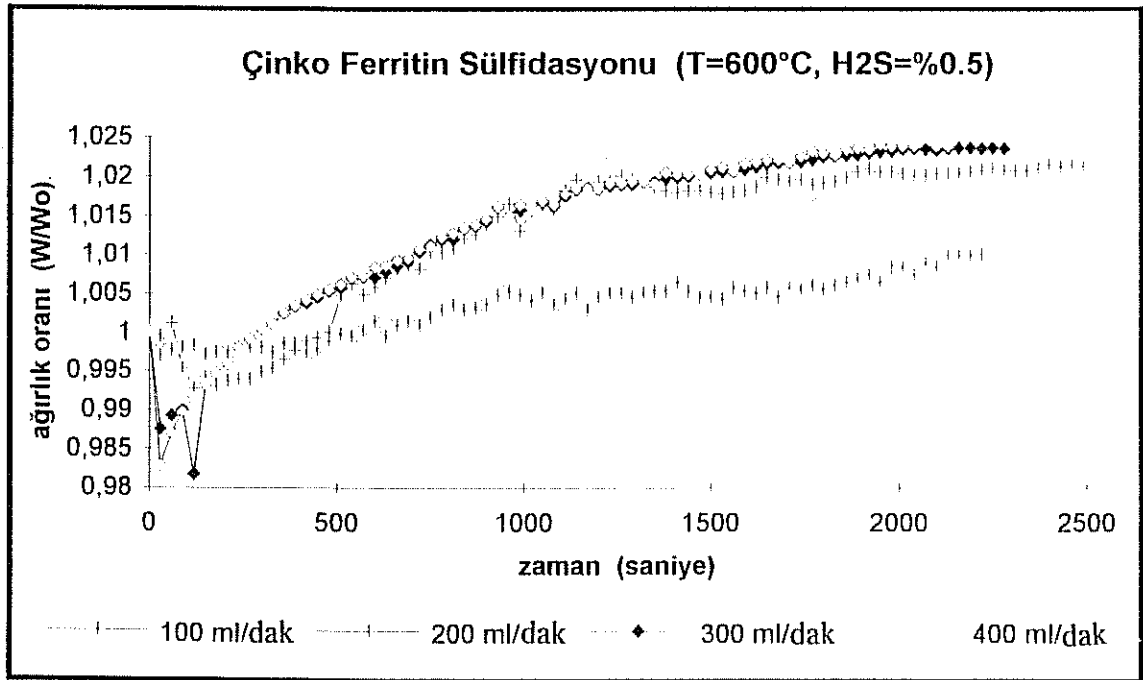


Şekil B.13 Çinko Ferritin Rejenerasyonunun TGA Eğrisi (T=650°C, O₂=%21)

EK C

DENEYLERDE KULLANILACAK GAZ HIZININ BELİRLENMESİ

Peletler etrafındaki kütle transferine karşı olan direncin azaltılması amacıyla reaktöre verilen gaz hızının artırılması gereklidir. Bu gaz hızını belirleyebilmek amacıyla çeşitli gaz hızları denenmiştir. Şekil C.1'de görüldüğü gibi 300 ve 400 ml/dak ile yapılan deneylerden elde edilen sülfidasyon eğrileri benzerdir. Böylece 300 ml/dak'dan daha yüksek gaz hızlarında kütle transferine karşı olan direncin minimize edildiği sonucuna varılmıştır. Sülfidasyon deneylerinde gaz hızı 400 ml/dak, rejenerasyon deneylerinde ise 350 ml/dak olarak ayarlanmıştır.



Şekil C.1 Gaz Hızının Sülfidasyon Reaksiyonuna Etkisi (T=600°C, H₂S= %1.0)

BİBLİYOGRAFİK BİLGİ FORMU

1- Proje No: KTÇAG-10

2- Rapor Tarihi: Ekim 1994

3- Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri: 1.9.1991-1.7.1994

4- Projenin Adı:

Kömür Gazındaki Kükürtlü Hidrojen Gazının Yüksek Sıcaklıklarda ve Rejenere Edilebilen Sorbentle Temizlenmesi

5- Proje Yürütücüsü ve Yardımcı Araştırmacılar:

Proje Yürütücüsü: Prof.Dr. Aysel Atımtay
Y. Araştırmacı : Araş.Gör. Ayşegül Aksoy

6- Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi:

Orta Doğu Teknik Üniversitesi,
Çevre Mühendisliği Bölümü, 06531, Ankara

7- Destekleyen Kuruluş(ların) Adı ve Adresi:

TÜBİTAK-KTÇAG Atatürk Bulvarı 221, Kavaklıdere, Ankara
ODTÜ-Araştırma Fonu, Ankara

8- Öz (Abstract):

Bu çalışmada çinko oksit ve demir oksit beraberce zeolit üzerine yüklenmiş ve kömür gazından kükürtlü hidrojen gazının 650°C civarında uzaklaştırılabilmesi için yeni bir sorbent geliştirilmiştir. Sorbentin yapısal kararlılığı yüksektir ve rejenere edilerek kullanılabilir. Geliştirilen destekli çinko ferrit sorbenti üzerinde sülfidasyon ve rejenerasyon reaksiyonlarının kinetik çalışması yapılmıştır. Sülfidasyon deneylerinde incelenen parametreler sıcaklık, H₂S konsantrasyonu ve parçacık büyüklüğüdür. Rejenerasyon deneylerinde incelenen parametreler ise sıcaklık ve O₂ konsantrasyonudur.

Deney sonuçları sülfidasyon reaksiyonunun gaz konsantrasyonuna göre birinci derece bir reaksiyon olduğunu göstermiştir. Rejenerasyon reaksiyonunun sülfidasyona göre daha hızlı olduğu bulunmuştur. 650°C'da ve %6 O₂ ile yapılan rejenerasyonda sülfat oluşumu gözlenmemiştir. Yapısal kararlılığın test edilmesi amacıyla desteklenmiş çinko ferrit ile ayrıca 5 1/2 kez birbirini takip eden sülfidasyon-rejenerasyon testi yapılmıştır. Sonuçlar desteklenmiş çinko ferritin akışkan-yataklı sıcak gaz desülfürizasyon ünitesinde kullanılması için daha iyi bir yapısal kararlılığa sahip olduğunu ortaya çıkarmıştır.

Anahtar Kelimeler: Sıcak Gaz Desülfürizasyonu, Sülfidasyon-Rejenerasyon Kinetiği, Çinko Bazlı Sorbentler

9- Proje ile ilgili Yayın/Tebliğlerle ilgili Bilgiler

1. II. Ulusal Yanma ve Hava Kirliliği Sempozyumu, 1993, Eskişehir
2. Enerjide Verimlilik 2000, TEK, Kasım 1992, sayfa 225, Ankara

10- Bilim Dalı:

Doçentlik B. Dalı Kodu: 615.02.02
Uzmanlık Alanı Kodu:

ISIC Kodu:

11- Dağıtım (*): Sınırlı Sınırsız

Araştırma sonunda kömür gazından kükürtlü hidrojen absorplamak için yeni bir sorbent geliştirilmiştir.

12- Raporun Gizlilik Durumu :

 Gizli Gizli Değil

(*) Projenizin Sonuç Raporunun ulaştırılmasını istediğiniz kurum ve kuruluşları ayrıca belirtiniz