



TÜRKİYE BİLİMSEL VE
TEKNİK ARAŞTIRMA KURUMU

THE SCIENTIFIC AND TECHNICAL
RESEARCH COUNCIL OF TURKEY

2003-44

TÜBİTAK

YDABAG – 199Y030

PROJESİ

Yer Deniz ve Atmosfer Bilimleri Araştırma Grubu

Earth Marine and Atmospheric Sciences
Researches Grant Group

**DEMİR-ÇELİK VE ÇİNKO ENDÜSTRİLERİNDEN ÇIKAN
VE METAL OKSİT İÇEREN ATIKLARIN KÜKÜRTLÜ
HİDROJEN GAZININ GİDERİLMESİNDE
KULLANILMASI**

2003-44

**TÜBİTAK
YDABAG – 199Y030
PROJESİ**

SONUÇ RAPORU

PROJE YÜRÜTÜCÜSÜ

**Prof. Dr. Aysel ATIMTAY
ODTÜ Çevre Mühendisliği Bölümü
06531 Ankara**

ÖNSÖZ

Ülkemizde bulunan Entegre Demir-Çelik tesisleri yılda yaklaşık 4-5 milyon ton çelik üretmekte, bu üretimden yaklaşık 1.5-2 milyon ton cüruf hasil olmaktadır. Bu cüruf FeO, MnO, CaO, vs. gibi metal oksitleri açısından zengin olmasına rağmen, cüruf için bugüne kadar yapı ve çimento sanayiinden başka yararlı bir kullanım alanı bulunamamıştır. Ayrıca çinko endüstrisi atıklarında da önemli miktarda ZnO ve FeO bulunmaktadır. Büyük bir olasılıkla bu atıklardan çeşitli endüstrilerden çıkan ve H₂S içeren atık gazların temizlenmesinde yararlanılabilir. Ayrıca, kömürün gazlaştırılmasına dayanan termik santrallerde (Entegre Gazlaştırma Kombine Çevrim-EGKÇ) üretilen kömür gazı H₂S ve diğer kükürtlü gazları içermektedir. Bu gazların uygun ve ekonomik bir sorbent ile kömür gazından uzaklaştırılması gerekmektedir. Demir-çelik ve çinko endüstrilerinden çıkan atık maddeler kükürtlü gazların kömür gazından uzaklaştırılması için potansiyel adaylardır. Bu atık maddeler oldukça bol ve nispeten ucuzdurlar.

Bu araştırmanın amacı, demir-çelik ve çinko endüstrisi cürufunun H₂S gazının temizlenmesini sağlayabilecek bir sorbent olarak kullanılma olasılığını araştırmak ve prosesi ekonomik olarak değerlendirmektir. Bu atık maddeler laboratuvarımızda H₂S sorbenti olarak değişik deneysel koşullarda denenmiş, sorbent kapasitesi ve rejenerasyon performansı yönünden incelenmiştir.

Çalışma sonucunda, sorbent olarak denenilen demir-çelik ve çinko atık maddelerinin kükürtlü gazların giderilmesinde düşük maliyetli sorbent olarak kullanılmaya aday oldukları görülmüştür. Sorbentlere ardışık sülfidasyon ve rejenerasyon testleri de uygulanmış ve çinko cürufunun bu testlerde çelikhane cürufundan daha iyi sonuçlar verdiği saptanmıştır. Rejenerasyon sırasında önemli miktarlarda SO₂ gazı çıkışı gözlenmiştir. Elde edilen SO₂ gazı da sülfürik asit üretiminde kullanılabilir.

Bu çalışma TÜBİTAK tarafından desteklenmiştir. Proje Kodu YDABAG-199Y030 dur. Projeye her türlü desteğini esirgemeyen TÜBİTAK'a ve YDABAG elemanlarına teşekkür ederim. Ayrıca bu çalışmada Yardımcı Araştırmacı olarak görev alan Prof. Dr. Yavuz Topkaya'ya ve Ar. Gör. E. Volkan Sançipek'e, cüruf örneklerini ve analizlerini sağlayan KARDEMİR'e en derin teşekkürlerimi sunarım.

Prof. Dr. Aysel Atımtay

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
TABLoların LİSTESİ.....	v
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	vi
ÖZ.....	viii
ABSTRACT.....	x
BÖLÜM	
1. GİRİŞ.....	1
1.1 Genel.....	1
1.2 Araştırmanın Amacı ve Kapsamı.....	4
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI.....	5
2.1 Demir – Çelik Üretim Prosesleri ve Cüruf Üretimi.....	5
2.2 Çinko Metalinin ve Çinko Cürufunun Üretimi.....	8
2.3 Entegre Gazlaştırma Kombine Çevrim (EGKÇ).....	12
2.4 Kömürün Gazlaştırılması.....	16
2.4.1 Gazlaştırma Sistemleri.....	17
2.5 Sıcak Kömür Gazı Temizlenmesi.....	18
2.5.1 Sıcak Gaz Desülfürizasyonu İçin Kullanılan Metal Oksit Sorbentleri.....	21
2.5.1.1 Demir Oksit.....	23
2.5.1.2 Çinko Oksit.....	27
2.5.1.3 Karşık Metal Oksit Sorbentleri.....	28
2.5.1.3.1 Çinko Ferritler.....	28
2.5.1.3.2 Çinko Titanat.....	31
2.5.1.4 Diğer Metal Oksit Sorbentler.....	32
3. DENEYSEL YÖNTEMLER.....	34
3.1 Cürufun Elde Edilmesi ve İşlenmesi.....	34
3.2 Sorbentlerin Karakterizasyonu.....	34
3.2.1 Fiziksel Karakterizasyon.....	34

3.2.2 Kimyasal Karakterizasyon.....	35
3.3 Deneysel Düzenek.....	35
3.4 Deneysel Yöntem.....	37
3.4.1 Sülfidasyon Deneyleri.....	37
3.4.2 Çevrimsel Testler.....	42
4. BULGULARIN TARTIŞILMASI.....	44
4.1 Sorbentlerin Sülfidasyondan Önce Fiziksel Karakteristikleri.....	44
4.2 Sorbentlerin Sülfidasyon Öncesi Kimyasal Özellikleri.....	54
4.2.1 XRD Analizleri.....	56
4.3 Sülfidasyon.....	58
4.3.1 Çelikhane Cürufunun Sülfidasyon Deneyleri.....	58
4.3.2 Çinko Cürufunun Sülfidasyon Deneyleri.....	63
4.3.3 Çelikhane ve Çinko Cürufları Karışımının Sülfidasyon Deneyleri.....	66
4.4 Rejenerasyon ve Ardışık Testler.....	67
4.4.1 Çelikhane Cürufunun Ardışık Testleri.....	68
4.4.2 Çinko Cürufunun Ardışık Testleri.....	71
4.5 Sülfidasyon Sonrasında Fiziksel ve Kimyasal Özellikler.....	73
4.5.1 Sülfidasyon Sonrasında Çelikhane Cürufunun Fiziksel Özellikleri.....	73
4.5.2 Sülfidasyon Sonrasında Sorbentlerin Kimyasal Özellikleri.....	77
4.6 Ekonomik Analiz.....	79
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	82
5.1 Sonuçlar.....	82
5.2 İleriye Dönük Araştırma Önerileri.....	83
KAYNAKLAR.....	84
EKLER	
A.	90
B. GC'DE KULLANILAN ANALİZ KOŞULLARI VE KALİBRASYONLAR.....	92
C. ÖRNEK HESAPLAMALAR.....	95
C.1. Sorpsiyon.....	95

TABLULARIN LİSTESİ

- Tablo 2.1** KARDEMİR'deki Yüksek Fırın Cürufunun Tipik İçeriği
- Tablo 2.2** KARDEMİR'deki Çelikhane Cürufunun Kimyasal Bileşenleri
- Tablo 2.3** Waelz Cürufunun Tipik Analizi
- Tablo 2.4** Çeşitli Sistemlerin Emisyonları
- Tablo 2.5** Bazı Desülfürizasyon Sorbentlerinin Önemli Özellikleri
- Tablo 3.1** Sülfidasyon Deneğinde Gaz Bileşimi
- Tablo 3.2** Sorbent Karışımındaki Atık Maddelerin Ağırlık Yüzdeleri
- Tablo 4.1** Sülfidasyon Öncesi Sorbentlerin BET Yüzey Alanları
- Tablo 4.2** Cürufların Sülfidasyon Öncesi Cıva Porozimetresi Analizleri
- Tablo 4.3** Çelikhane Cürufunun Kimyasal Analizi (% ağırlık)
- Tablo 4.4** Çinko Cürufunun Kimyasal Analizi
- Tablo 4.5** Çelikhane Cürufunun Sorpsiyon Kapasiteleri
- Tablo 4.6** Çinko Cürufunun Sorpsiyon Kapasiteleri
- Tablo 4.7** Test Edilen Cüruf Karışımlarının 500 °C' deki Sorbent Kapasiteleri
- Tablo 4.8** Ardışık Test Esnasında Çelikhane Cürufunun Sorbent Kapasiteleri
- Tablo 4.9** Ardışık Test Esnasında Çinko Cürufunun Sorbent Kapasiteleri
- Tablo 4.10** Sıcaklık ve Giriş Konsantrasyonunun BET Yüzey Alanı üzerindeki Etkisi

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

- Şekil 2.1 Demir – Çelik Üretiminin Şematik Diyagramı
- Şekil 2.2 EGKÇ Sisteminin Şematik Diyagramı
- Şekil 2.3 Kömür Gazlaştırıcılarının Çeşitleri ve Sıcaklık Profilleri
- Şekil 2.4 On bir Elemenin Dengeli Katı Fazları
- Şekil 2.5 Bazı Metal Oksitlerin Kükürt Giderim Verimleri
- Şekil 2.6 Onbir Metalin Desülfürizasyon Potansiyelleri
- Şekil 3.1 Deneysel Düzeneğin Şematik Diyagramı
- Şekil 3.2 Reaktör-Fırın Sisteminin Şematik Diyagramı
- Şekil 3.3 Deneysel Düzeneğin Fotoğrafi
- Şekil 3.4 Reaktör-Fırın Sisteminin Fotoğrafi
- Şekil 4.1 2-3 mm Çelikhane Cürufunun Kümülatif Gözenek Dağılımı
- Şekil 4.2 2-3 mm arası Çelikhane Cürufunun İnkremental İntrüsyon Hacmi
- Şekil 4.3 2-3 mm arası Çelikhane Cürufunun Kümülatif Gözenek Yüzey Alanı
- Şekil 4.4 2-3 mm arası Çelikhane Cürufunun Diferansiyel İntrüsyon Hacimleri
- Şekil 4.5 2-3 mm arası Çinko Cürufunun Kümülatif Gözenek Dağılımı
- Şekil 4.6 2-3 mm arası Çinko Cürufunun İnkremental İntrüsyon Hacmi
- Şekil 4.7 2-3 mm arası Çinko Cürufunun Kümülatif Gözenek Yüzey Alanı Dağılımı
- Şekil 4.8 2-3 mm arası Çinko Cürufunun Diferansiyel İntrüsyon Hacimleri
- Şekil 4.9 Çelikhane Cürufunun Sülfidasyon Öncesi TEM Fotoğrafları
- Şekil 4.10 Çinko Cürufunun Sülfidasyon Öncesi TEM Fotoğrafları
- Şekil 4.11 2-3 mm arası Çelikhane Cürufunun Sülfidasyon Öncesi XRD Analizi
- Şekil 4.12 2-3 mm arası Çinko Cürufunun Sülfidasyon Öncesi XRD Analizi
- Şekil 4.13 H₂S'in Çelikhane Cürufu ve 1000 ppmv Giriş konsantrasyonu ile Değişik Sıcaklıklardaki Breakthrough Eğrileri
- Şekil 4.14 H₂S'in Çelikhane Cürufu ve 2000 ppmv Giriş Konsantrasyonu ile Değişik Sıcaklıklardaki Breakthrough Eğrileri
- Şekil 4.15 H₂S'in 600°C'de Çelikhane Cürufu ile Giriş Konsantrasyonun Etkisini Gösteren Breakthrough Eğrileri
- Şekil 4.16 Farklı tanecik boyutlarının Etkisini Gösteren H₂S Breakthrough Eğrileri (600°C, Giriş Konsantrasyonu 1000 ppmv, Space Velocity:1200 s⁻¹ ve Sorbent olarak Çelikhane Cürufu ile)

Şekil 4.17 H₂S'in Çinko Cürufu ve 1000 ppmv Giriş Konsantrasyonu ile Farklı Sıcaklıklardaki Breakthrough Eğrileri

Şekil 4.18 H₂S'in Çinko Cürufu ve 2000 ppmv Giriş Konsantrasyonu ile Farklı Sıcaklıklardaki Breakthrough Eğrileri

Şekil 4.19 H₂S'in 500°C'de Çinko Cürufu ile Farklı Giriş Konsantrasyonlarındaki Breakthrough Eğrileri

Şekil 4.20 H₂S'in Farklı Atık Karışımları ile 500°C ve 2000 ppmv Giriş Konsantrasyonundaki Breakthrough Eğrileri (karışım oranları için Tablo 3.2'ye bakınız)

Şekil 4.21 500°C ve 1000 ppmv Giriş Konsantrasyonu ile Ardışık Dört Sülfidasyon Sırasındaki Breakthrough Eğrileri (S=Sülfidasyon deneyi)

Şekil 4.22 SO₂ için 500°C'de Kuru Hava ile (350 ml/min) Rejenerasyon Sırasında elde edilen Breakthrough Eğrileri (R=Rejenerasyon deneyi)

Şekil 4.23 H₂S için 500°C'de ve 2000 ppmv Giriş Konsantrasyonu ile Ardışık Dört Sülfidasyon Sonucu Elde Edilen Breakthrough Eğrileri (S=Sülfidasyon deneyi)

Şekil 4.24 SO₂ için 500°C'de Kuru Hava ile (350 ml/min) Rejenerasyon Sırasında Elde Edilen Breakthrough Eğrileri (R=Rejenerasyon deneyi)

Şekil 4.25 Çelikhane Cürufunun Farklı Sıcaklıklardaki Sülfidasyonu Sonrası TEM Fotoğrafları

Şekil 4.26 Çelikhane Cürufunun 600°C'de 2000 ppmv Giriş Konsantrasyonu ile Sülfidasyonu Sonrası XRD Analizi

Şekil 4.27 Çinko Cürufunun 600°C'de 2000 ppmv Giriş Konsantrasyonu ile Sülfidasyonu Sonrası XRD Analizi

Şekil A.1 KARDEMİR Entegre Demir-Çelik Tesisleri Proses Akım Diagramı

Şekil B.1 H₂S Kalibrasyon Eğrisi

Şekil B.2 SO₂ Kalibrasyon Eğrisi

Şekil C.1 Tipik Breakthrough Eğrisi

Şekil C.2 Çelikhane Cürufunun 600°C de ve 1000 ppmv H₂S ile Breakthrough Eğrisi

ÖZ

DEMİR-ÇELİK VE ÇİNKO ENDÜSTRİLERİNDEN ÇIKAN VE METAL OKSİT İÇEREN ATIKLARIN KÜKÜRTLÜ HİDROJEN GAZININ GİDERİLMESİNDE KULLANILMASI

Ülkemizde bulunan Entegre Demir-Çelik tesisleri yılda yaklaşık 4-5 milyon ton çelik üretmekte, bu üretimden yaklaşık 1.5-2 milyon ton cüruf hasil olmaktadır. Bu cüruf FeO, MnO, CaO, vs. gibi metal oksitleri açısından zengin olmasına rağmen, cüruf için bugüne kadar yapı ve çimento sanayiinden başka yararlı bir kullanım alanı bulunamamıştır. Ayrıca çinko endüstrisi atıklarında da önemli miktarda ZnO ve FeO bulunmaktadır. Büyük bir olasılıkla bu atıklardan çeşitli endüstrilerden çıkan ve H₂S içeren atık gazların temizlenmesinde yararlanılabilir. Ayrıca, kömürün gazlaştırılmasına dayanan termik santrallerde (Entegre Gazlaştırma Kombine Çevrim-EGKÇ) üretilen kömür gazı kirletici bileşikler olarak H₂S ve diğer kükürtlü gazları içermektedir. Bu gazların uygun ve ekonomik bir sorbent ile kömür gazından uzaklaştırılması gerekmektedir. Demir-çelik ve çinko endüstrilerinden çıkan atık maddeler kükürtlü gazların kömür gazından uzaklaştırılması için potansiyel adaylardır. Bu atık maddeler oldukça bol ve nispeten ucuzdurlar.

Bu araştırmanın amacı, demir-çelik ve çinko endüstrisi cürufunun H₂S gazının temizlenmesini sağlayabilecek bir sorbent olarak kullanılma olasılığını araştırmak ve prosesi ekonomik olarak değerlendirmektir. Bu atık maddeler laboratuvarımızda H₂S sorbenti olarak değişik deneysel koşullarda denenmiş, sorbent kapasitesi ve rejenerasyon performansı yönünden incelenmiştir. Araştırmada iç çapı 25 mm olan kuartz bir reaktör ve H₂S içeren simüle edilmiş gaz karışımı kullanılmıştır. 400-600°C reaksiyon sıcaklıklarında ve 1000 ppmv ile 2000 ppmv giriş H₂S konsantrasyonlarında sulfidasyon "Breakthrough" eğrileri elde edilmiştir.

Çalışma sonucunda, sorbent olarak denenilen demir-çelik ve çinko atık maddelerinin kükürtlü gazların giderilmesinde düşük maliyetli sorbent olarak kullanılmaya aday oldukları

görülmüştür. Sonuçlar sorbent kapasitesinin reaksiyon sıcaklığı ile arttığını göstermiştir. Hem çelikhane hem de çinko cürüfları için en yüksek verim 600°C ve 1000 ppmv H₂S konsantrasyonunda elde edilmiştir. Bunlara karşılık gelen “breakthrough” zamanları sırası ile 680 ve 1530 dakikadır. Her iki atık maddenin de 2000 ppmv H₂S giriş konsantrasyonunu breakthrough’dan önce 1-2 ppmv seviyesine indirdiği gözlenmiştir. Sülfidasyon deneylerinden sonra yapılan XRD analizleri, sorbentlerde FeS ve CaS oluştuğunu göstermiştir. Genel olarak çinko cürufu çelikhane cürufundan daha iyi sonuçlar vermiştir.

Ağırlıkça değişik oranlarda hazırlanan çelikhane ve çinko cürufu karışımları da sorbent olarak denenmiş ve iyi sonuçlar verdiği görülmüştür. Bunlardan ağırlıkça %75 çinko ile %25 çelikhane cürufundan oluşturulan ve WM-3 diye nitelenen atık karışımının 500°C reaksiyon sıcaklığında ve 2000 ppmv H₂S konsantrasyonunda diğerlerinden, ayrıca yalnızca çinko atığından oluşan sorbentlerden bile daha iyi sorbent kapasitesi ve verimi sağladığı gözlenmiştir.

Sorbentlere ardışık sülfidasyon ve rejenerasyon testleri de uygulanmış ve çinko cürufunun bu testlerde çelikhane cürufundan daha iyi sonuçlar verdiği saptanmıştır. Çinko cürufu kolayca rejenere edilebilirken, çelikhane cürufunun sorbent kapasitesi üçüncü sülfidasyon sonrası önemli oranda düşmüştür. Rejenerasyon sırasında önemli miktarlarda SO₂ gazı çıkışı gözlenmiştir. Elde edilen SO₂ gazı da sülfürik asit üretiminde kullanılabilir.

Anahtar Kelimeler: Atık maddeler, H₂S giderimi, sorbentler, gazların temizlenmesi

ABSTRACT

UTILIZATION OF METAL OXIDE-CONTAINING WASTE MATERIALS FROM IRON-STEEL AND ZINC INDUSTRIES FOR SORPTION OF HYDROGEN SULFIDE

Integrated iron and steel industry produces about 4-5 million tons of steel and 1.5-2 million tons of slag per year in Turkey. This slag is rich in metal oxide contents like FeO, MnO, CaO, etc., however, a suitable usage area for this slag has not been found until today other than the construction and cement industries. Also slag from zinc industry contains appreciable amounts of ZnO and FeO. There is a great possibility that these slags can be used in removing H₂S from waste gases from different industrial sources. Additionally, in thermal power plants based on gasification of coal (Integrated Gasification Combined Cycle-IGCC), the coal gas produced contains mainly H₂S and other sulfurous gases as polluting compounds. These gases need to be cleaned with a suitable and economical sorbent. The waste slags from iron-steel and zinc industry are potential candidates for the removal of these sulfurous gases from coal gas. They are abundant and relatively cheap.

The purpose of this research is to study the possibilities of use of waste materials from iron-steel and zinc industries in H₂S cleanup and to evaluate the economics of the process. These waste materials were tested in our laboratory as a H₂S sorbent at different experimental conditions for sorption capacity and regeneration performance. A 25 mm-quartz reactor was used with simulated gases containing H₂S as the reactant gas. Breakthrough curves for sulfidations in the temperature range of 400-600°C and inlet concentrations of 1000 ppmv and 2000 ppmv were obtained.

The results of the study have shown that the slags from the steel and zinc plants are good candidates as a low-cost sorbent for H₂S adsorption from waste gases. The results have also shown that H₂S sorption capacities of the sorbents increase with temperature. The highest

efficiency is achieved at 600°C and 1000 ppmv H₂S both for steel and zinc slags. The corresponding breakthrough times were 680 and 1530 minutes, respectively. It is seen that both steel and zinc slags can reduce the 2000-ppmv H₂S concentration down to 1-2 ppmv levels before breakthrough. The XRD analysis after sulfidation runs has shown that FeS and CaS are formed in the particles. Overall, the zinc slag gave better results than the steel slag.

The mixtures of steel and zinc slags were also tested as H₂S sorbent and it was seen that they gave good results, too. The WM-3 sorbent, which is composed of 75% by wt zinc slag and 25% by wt steel slag achieved better sorption capacity and efficiency than others including the zinc slag alone at 500°C and 2000 ppmv H₂S concentration.

Cyclic sulfidation and regeneration tests were applied to the sorbents, and the cyclic performance of the zinc slag was determined to be better than the steel slag. The regeneration results of the sorbents showed that zinc slag can easily be regenerated while steel slag lost most of its sorption capacity after the third sulfidation run. Appreciable amounts of SO₂ are released during the regeneration of the sorbents. The SO₂ generated can be used in sulfuric acid production.

Keywords: Waste materials, H₂S removal, sorbents, gas clean-up

BÖLÜM I

GİRİŞ

1.1 Genel

Türkiye’de bulunan Entegre Demir-Çelik tesisleri yılda yaklaşık 4-5 milyon ton çelik üretmektedir. Bu üretimden yılda yaklaşık 1.5-2 milyon ton çelikhane cürufu hasıl olmaktadır. Bu cürufun bir kısmı inşaat ve çimento endüstrisinde kullanılmaktadır. Fakat kalan kısım dışarıda depolanmakta ve büyük bir olasılıkla yer altı suyu kirliliğine neden olmaktadır. Türkiye’deki entegre demir-çelik tesislerinden biri olan KARDEMİR üretime başladığı yıldan beri 5 milyon ton çelikhane cürufu üretmiştir ve bu cürufa ek olarak her yıl 3200 ton tufal oluşmaktadır. Bu cüruflar FeO, MnO, CaO, vs. gibi metal oksitleri açısından zengin olmasına rağmen, cüruf için bugüne kadar yararlı bir kullanım alanı bulunamamıştır. Bu nedenle, bu hem kara hem de deniz kirliliğine sebebiyet vermektedir. Ayrıca çinko endüstrisi atıklarında da önemli miktarda ZnO ve FeO bulunmaktadır. Büyük bir olasılıkla bu atıklardan çeşitli endüstrilerden çıkan ve H₂S içeren atık gazların temizlenmesinde yararlanılabilir.

Ayrıca, kömürün gazlaştırılmasına dayanan termik santrallerde (Entegre Gazlaştırma Kombine Çevrim-EGKÇ) üretilen kömür gazı kirletici bileşikler olarak H₂S ve diğer kükürtlü gazları içermektedir. Bu gazların uygun ve ekonomik bir sorbent ile kömür gazından uzaklaştırılması gerekmektedir. Demir-çelik ve çinko endüstrilerinden çıkan atık maddeler kükürtlü gazların kömür gazından uzaklaştırılması için potansiyel adaylardır. Yukarıda bahsedilen atık metal oksitler özellikle yüksek sıcaklıklarda (400 – 600°C) H₂S gazının giderilmesinde kullanılabilirler.

Kömür, buhar ve oksijenle gazlaştırıldığı zaman, gazlaştırıcıdaki indirgen ortamdan dolayı kömürde bulunan kükürdün çoğu H_2S 'e dönüşmektedir. Tipik bir gazlaştırıcıdan çıkan kömür gazındaki H_2S konsantrasyonu yaklaşık 5000 ppmv'dir. H_2S zehirli ve korosiftir ve düşük koku eşik değerine sahiptir. Atmosferde SO_2 ve/veya SO_3 gazlarına oksitlendiği zaman, H_2S gazının asit yağmurlarının oluşumuna sebebiyet vermesi muhtemeldir. Gazlaştırma işlemi sırasında oluşan kalsiyum, magnezyum ve diğer partiküller, taneciklerin EGKÇ sisteminin mekanik kısımlarında özellikle türbinlerde birikmesine sebep olurlar. Kömürün bileşiminde bulunan sodyum ve potasyum gibi alkali metaller, yüksek sıcaklıklarda türbinlerin metal yüzeylerinde korozyona yol açarlar. Bu nedenle, H_2S ve partiküller kömür gazından uzaklaştırılmalıdır. EGKÇ sistemindeki gaz türbini yaklaşık 150-200 ppmv H_2S konsantrasyonuna tolerans gösterebilir. Bu yüzden, EGKÇ sisteminin metalik kısımlarında korozyon ve aşınmayı önlemek için kömür gazı içerisindeki H_2S konsantrasyonu 5000 ppmv'den 150 ppmv'ye düşürülmelidir.

Ülkelerin çoğu bugün elektrik enerjilerini %30-35 enerji dönüşüm verimiyle (Atımtay et. al., 1990) çalışan sıradan termik santrallerden sağlamaktadır. Kömürden elektrik elde etmek için geliştirilen diğer sistemler arasında en çok umut vadeden enerji üretim sistemi EGKÇ sistemidir. EGKÇ sistemlerinde ısının elektrik enerjisine dönüşüm verimi 2003 yılına kadar yaklaşık %55 olacaktır. (Harrison, 1995). Bu, termik santraller için çok yüksek bir verimdir. Geliştirilmiş bu verimle CO_2 emisyonunda %35 oranında bir azalma olacağı tahmin edilmektedir (Clean Coal Technology, 1989). Ayrıca, EGKÇ SO_x ve NO_x emisyonlarında yaklaşık %30 oranında bir azalma sağlamaktadır. EGKÇ sistemleri Türk kömürlerinden elektrik üretimi için de kullanılabilir.

Bugüne kadar yapılan çalışmalar, uygun karışım oranına sahip metal oksitlerin çeşitli sıcaklıklarda H₂S giderilmesinde çok başarılı olduğunu göstermiştir. Bazı metal oksit karışımları yüksek sıcaklıklara (yaklaşık 800-850°C) dirençli iken bazıları 500-600°C'de kullanılabilir. Kömür gazlaştırma ünitesi 500-600 °C aralığında daha verimli çalıştığı için, günümüzde bu sıcaklık aralığı tercih edilmektedir. Bu açıdan, FeO, MnO, CaO ve diğer bazı metal oksitleri içeren demir-çelik endüstrisi atık maddeleri, termodinamik açıdan H₂S gideriminde en uygun metal oksitlerdir (Westmoreland and Harrison, 1976). Sonuç olarak, demir oksit içeren atık maddeler oldukça bol ve nispeten ucuz olduklarından, bu çalışmada H₂S sorbenti olarak kullanılacaklardır. Ayrıca, bu atık maddelerde SiO₂ bulunmasının sorbente yapısal stabilite kazandıracığı düşünülmektedir.

ABD Enerji Bakanlığı, EGKÇ sistemini temel alan çeşitli sıcak gaz temizleme proseslerini destekleyen Temiz Kömür Teknolojisi (TKT) Uygulama Programını yürütmektedir. Bu gelişmiş sistemlerin ticari hale gelmesinde kömür gazının kükürtlü gazlardan temizlenmesi halen önemli bir darboğazdır (Slimane and Abbasian, 2001). Bu nedenle, yeterli sayıda sülfidasyon/rejenerasyon çevrimi sonucunda birkaç bin ppmv H₂S konsantrasyonunu birkaç ppmv konsantrasyona düşüren, yenilenebilir sorbentlerin geliştirilmesi sıcak kömür gazı desülfürizasyonunun uygulamasının önemli bir kısmıdır. Bu yenilenebilir sorbentler, EGKÇ prosesi için gerekli olan nispeten yüksek sülfidasyon ve rejenerasyon reaktiviteleri, mekanik dayanıklılık ve yapısal stabilitenin iyi olması, çevresel kabul edilebilirlik, ve makul imalat fiyatı gibi bazı şartları sağlamak zorundadır (Slimane and Abbasian, 2001).

Düşük fiyatlı (veya aslında bedava) yenilenebilir sorbentler olarak demir-çelik ve çinko tesislerinden çıkan atık maddelerin yeniden kullanılması ekonomik sıcak gaz desülfürizasyon sistemini geliştirmek için yenilikçi bir yaklaşımdır. Sıcak gaz temizleme sistemi tüm EGKÇ

sisteminin pahalı kısımlarından biri olduğu için, sorbentin fiyatı hem sıcak gaz desülfürizasyonunun ekonomi açısından olabirliğini, hemde EGKÇ sisteminin fiyatını belirler. Özellikle sorbetin fiyatı yüksekse, çevrimlerin (sülfidasyon/rejenerasyon) sayısı fazla olmalıdır. Bu nedenle, sorbentin düşük sayıda sülfidasyon/rejenerasyon çevrimlerinde etkili olabirmesine rağmen, bu atık metal oksitlerin fiyatı düşük olduğu sürece, sıcak gaz temizleme sistemlerinin fiyatlarında önemli ölçüde bir azalma elde edilecektir. Fazla atık maddelerin yeniden kullanılması enerji ve kaynak tasarrufu sağlamaktadır.

1.2 Araştırmanın Amacı ve Kavramı

Araştırmanın amaçları şunlardır:

- H₂S gideriminde, demir-çelik ve çinko tesislerinden çıkan atık maddelerin kullanılabilmesi olasılığını araştırmak
- Sorbent kapasitesinin ve rejenerasyon performansının en iyi olduğu koşulları belirlemek
- prosesin ekonomisini değerlendirmek

Araştırma, Türkiye'deki entegre demir-çelik fabrikalarından biri olan KARDEMİR'den ve Türkiye'deki çinko işleme tesislerinden biri olan ÇİNKUR'dan sağlanan atık maddeler kullanılarak yapılmıştır.

BÖLÜM II

LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

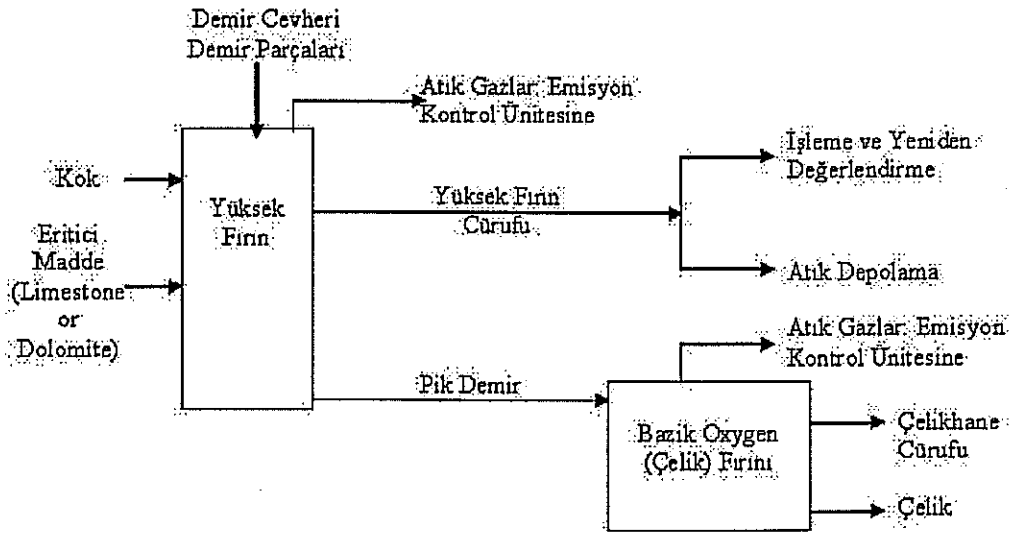
2.1 Demir – Çelik Üretim Prosesleri ve Cüruf Üretimi

Demir üretme prosesinin temel birimi yüksek fırındır. Şekil 2.1 yüksek fırında demir üretimini ve çelik yapımı için bazik oksijen fırını göstermektedir. Demir cevheri, eritici kimyasallar ve yakıt ve indirgeme maddesi olarak kok kömürü yüksek fırına boşaltılır. Demir cevheri, demir oksit, silis ve alümina karışımıdır ve eritici kimyasallar genellikle kireçtaşı ve/veya dolomittir. Fırına verilen, önceden ısıtılmış hava içerisindeki oksijen, ek ısı ve karbon monoksit üretmek için kok kömüründeki karbon ile reaksiyona girer. Demir cevheri içindeki demir oksitler, karbondioksit ve metalik demir oluşumu için karbon monoksit tarafından demire indirgenirler. Eritici kimyasallar, kalsiyum ve magnezyum oksitlere ve karbondioksite ayrışırlar. Kalsiyum ve magnezyum oksitleri birleşir ve yüksek fırın cürufu oluşturmak üzere silis, alümin gibi cevherin içindeki safsızlıkları ortadan kaldırırlar. Fırın ve soğutma havuzu arasındaki uzaklık cürufun direkt olarak mı yoksa demir kepçeler vasıtasıyla mı taşınacağını belirlemektedir. Kontrol edilebilen soğutma tipleri ve kimyasal içerik, cürufun yoğunluğu, gözenekliliği ve tanecik büyüklüğü gibi fiziksel özelliklerini etkilemektedir. Kullanılan soğutma metoduna bağlı olarak üç çeşit demir cürufu üretilebilir: hava ile soğutulan, genişletilmiş yüzey ve taneli cüruf (Peacey ve Davenport, 1979).

Erimiş cürufun açık bir havuz içerisinde yavaşça soğumaya bırakılması, hava ile soğutulmuş cürufu oluşturur. Madde yavaş soğuma şartlarında katılaştığı zaman, kaçan gazlar geride gözenekli, düşük yoğunluklu bir agrega bırakırlar. Hızlı soğutma ile cüruf sert ve yoğun olma

eğilimine girer ve bu da cürufu özellikle yol temelinde ve benzer yapısal uygulamalarda kullanılmaya elverişli hale getirir.

Genişletilmiş yüzey cürufu, erimiş cürufun su veya buhar-basınçlı hava ile beraberce su içinde hızlı soğutulmasıyla oluşur. Buhar ve diğer gazların bulunması cürufun gözenekli yapısını artırır ve bu da beton içinde kullanılmaya elverişli hafif bir cüruf agregası oluşumunu sağlar.



Şekil 2.1 Demir – Çelik Üretiminin Şematik Diyagramı

Erimiş cüruf, su fiskiyelele ile soğutulursa taneli cüruf oluşumu sağlanır. Su ile soğutma, cürufun içeriğini oluşturan minerallerin kristalleşmelerini önler ve dolayısıyla tanecikli, camsı bir agrega oluşturur. Bu cüruf, çeşitli uygulamalarda puzolan yapısı nedeniyle özellikle çimento üretiminde kullanılmak üzere ezilir, toz haline getirilir.

KARDEMİR' deki demir-çelik yapım prosesinin akım şeması Ek A' da verilmiştir. KARDEMİR laboratuvarlarında analiz edilen yuksek fırın cürufunun ortalama içeriği Tablo 2.1

'de verilmiştir. Yüksek fırın cürufu, proseste üretilen ametal bir yan üründür ve esas olarak silikat, alüminosilikat ve kalsiyum-alümino-silikatları içerir.

Tablo 2.1 KARDEMİR'deki Yüksek Fırın Cürufunun Tipik İçeriği

	Yüksek Fırın Cürufu Tipi	
	Tanecikli (% ağırlıkça)	Hava Soğutmalı (% ağırlıkça)
Fe	0.64	-
Fe ₂ O ₃	-	4.62
SiO ₂	41.79	40.82
MnO	2.35	2.58
Al ₂ O ₃	12.47	10.05
CaO	33.53	32.0
MgO	6.55	7.38
S	0.81	0.47
Na ₂ O	-	0.39
K ₂ O	1.24	1.09
TiO ₂	0.45	0.49
Serbest Aktif Kireç	-	0.80
Bazalite	0.75	-

Çelik üretimi için pik demirden, oksidasyonla C, Si, Mn, S ve P gibi yabancı maddelerin giderilmesi gerekmektedir. Bazik oksijen fırınından (Şekil 2.1'e bakınız) çıkan çelikhane cürufu, hava ile soğutulmuş demir cürufuna oldukça benzeyen sert, yoğun bir maddedir. Çelikhane cürufunun çok yoğun ve sert olması, onu özellikle yol agregası olarak kullanılmaya uygun hale getirmektedir.

Çelikhane cürufu nispeten gözeneksizdir ve dolayısıyla yüksek ezilme kuvvetine sahip yoğun bir maddedir. Çelikhane cürufu, yaklaşık yarı yarıya kireç ve diğer iki ana madde olarak da silis ve demir oksit içerir. KARDEMİR laboratuvarlarında analiz edilen çelikhane cürufunun tipik içeriği Tablo 2.2’de verilmiştir.

Tablo 2.2 KARDEMİR’deki Çelikhane Cürufunun Kimyasal Bileşenleri

İçerik	Ağırlık %
FeO	10 – 36
SiO ₂	13 – 30
MnO	6 – 16
Al ₂ O ₃	2.5 – 3.5
CaO	22 – 45
MgO	2.5 – 14
S	-

Tablo 2.2’ye göre, çelikhane cürufu temel olarak, Westmoreland ve Harrison (1976) tarafından H₂S sorpsiyonunda termodinamik olarak en elverişli metal oksitler olarak açıklanan FeO, CaO ve MnO den oluşmaktadır. Bu nedenle, bu cürufun gaz temizleme sisteminde H₂S sorbenti olarak kullanılabilmesi olasılığı çok büyüktür. Bu sebeple, bu çalışmada H₂S sorbenti olarak çelikhane cürufu kullanılmıştır.

2.2 Çinko Metalinin ve Çinko Cürufunun Üretimi

Çinko üretimi için beş endüstriyel proses bulunmaktadır: bir elektrolitik ve dört pirometalurjik. Yatay İmbik (retort), Düşey imbik, Elektrotermik metot ve Emperyal maden eritme prosesi, çinko metalinin pirometalurjik üretim metotlarıdır. Pirometalurjik ve

elektrolitik çinko üretimleri oksitli bir hammadde gerektirmektedir. Mekanik zenginleştirme (ör. yüzdürme) için uygun olmayan düşük çinko oksitli cevherler, cüruf uçucu külleri ve diğer ikincil ham maddeler, genellikle Waelz ocağı içinde ya cürufun buharlaşmasının ya da kavrulmasının gerçekleştiği termik yoğunlaşım aşamasına tabi tutulurlar.

ÇINKUR (Çinko – Kurşun Metal Endüstrisi A.Ş) saf çinko ve çinko ürünleri üretiminde Türkiye'deki en büyük kuruluştur. Pirometalurjik, hidrometalurjik ve elektrometalurjik prosesler içeren bir üretim hattına sahiptir. Bu prosesler, Waelz fırınları, yoğunlaştırıcı ocaklar, sızdırma ve temizleme üniteleri, elektroliz ünitesi, eritme ve dökme ünitesi, eritme ve alaşım ünitesini içerir. ÇINKUR şu an için çalışmasını durdurmuştur ve 5-6 yıldan beri tesiste hiç çinko üretilmemektedir. Fakat, önceden üretilen cüruf tesis alanına yığılmıştır ve miktarı milyonlarca tondur.

Pirometalurjik yoğunlaşım proseslerinin amacı genellikle uçucu tozlar, cüruflar ve düşük kalite çinko içerikli hammaddeler veya içeriği karışık olan ham maddelerden çinkoyu uzaklaştırmaktır. Waelz prosesi başlangıçta, eritmeye uygun oksit elde etmek amacıyla düşük kalite oksitli cevherlerin arıtımı için kullanılıyordu. Şu anda ise genellikle cüruf, uçucu toz ve çamur gibi çinko metalurjisinden, ikincil hammaddeleri arıtmak amacıyla zenginleştirme prosesi olarak kullanılmaktadır.

Waelz prosesinde, çinko ve kurşun hammaddeleri oksit halinde bulunurlar. Çinko metali genellikle oksit ürününden, ÇINKUR' da ise çinko karbonatın (Smithsonite) termik bir prosesle kalsine edilmesi ile elde edilir. Waelz prosesi, hammadde ve kok tozu karışımının eriyip birbiriyle karışmaması için kontrollü bir şekilde içinden hava geçirilen, az eğimli, yavaş

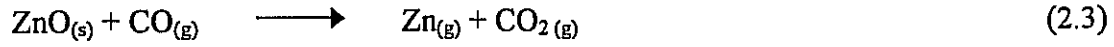
dönen Waelz veya döner ocakta gerçekleşir. Kalan atıklar erimiş halde değil topak halinde deşarj edilirler. Fırın atmosferinden çıkan hava, dönen fırının duvarlarındaki reaksiyon karışımının içine belli bir noktaya kadar dağılır ve güçlü bir CO/CO₂ indirgeme atmosferi oluşturulur. Bu, sadece ZnO in değil çelik ferritlerin ve silikatların da indirgenmesine sebep olur ve deşarj edildikten sonra tekrar ZnO'ya oksitlenme gerçekleşir. Waelz oksit Waelz prosesinde oluşmaktadır (Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 1996)

Waelz ocağı üç kısımdan oluşur: ön ısıtma bölgesi, indirgeme bölgesi ve cüruf bölgesi. Waelz ocağının ilk kısmı, nem, kristal su, karbondioksit ve diğer uçucu gazların 750-900°C ısı aralığında yok edildiği ön ısıtma bölgesidir. Waelz ocağının orta kısmında yani indirgeme bölgesinde çinko buharı, çinko okside yeniden oksitlenir ve aspiratör yardımıyla fırın içinde taşınır. Kurşun ve kadmiyum da aynı şekilde davranırlar. İndirgeme bölgesindeki işlem sıcaklığı 1200°C ile 1300°C arasındadır ve PbO, ZnO ve CdO karışımı Waelz oksit olarak adlandırılır. Waelz ocağının son kısmı demir-kalsiyum silikatları şeklinde cüruf oluşumunun gerçekleştiği cüruf bölgesidir. Cüruf bölgesindeki sıcaklık 1100°C ve 1200°C arasındadır (Ocaktan, 1996). ÇİNKUR Waelz prosesinin akım şeması Ek A' da verilmiştir (Ocaktan, 1996).

Waelz ocağı prosesinin işletiminde, önce kok tozu fırına beslenir ve fırının sıcaklığı arttırılır ve fuel-oil ve hava karışımı yardımıyla işletme sıcaklığında sabit tutulur. Sonra, kok, kireçtaşı gibi eritici maddeler ve cevher fırının içine boşaltılır. Genelde çinko karbonat halinde bulunan cevher, Waelz ocağı içinde kalsinasyonu sonunda çinko okside dönüşür. Bu çinko oksit daha sonra fırındaki karbon monoksit tarafından çinko buharına indirgenir. Sonra, çinko buharı fırın atmosferinde oksijenle birleşerek toz halindeki çinko oksidi oluşturur. Çinko oksit tozu

diğer gazlarla birlikte aspiratör yardımıyla uzaklaştırılır. Çinko oksit daha sonra bir kısmının içinde toplandığı radyasyonlu soğutmada soğutulur ve kalan Waelz oksit torba filtrelerinde toplanır. Diğer gazlar atmosfere verilir. Waelz ocağı prosesinde gerçekteşen reaksiyonlar şunlardır (Ocaktan, 1996):

Beslenen maddede:



Fırın atmosferinde:



Waelz prosesinden oluşun cüruf, fırının cüruf bölgesinde toplanır. Bu cürufun tipik analizleri Tablo 2.3'de verilmiştir (Ocaktan, 1996). Cürufun içeriğine bağlı olarak, bu cürufun H₂S sorbenti olarak kullanılabilereği öngörülmektedir.

Tablo 2.3 Waelz Cürufunun Tipik Analizi

Bileşenler	Ağırlık %
Zn	3.5
Fe	26.0
CaO	14.0
Al ₂ O ₃	11.0
SiO ₂	22.0
C	15.0

Waelz ocağından çıkan Waelz oksit, sızdırma prosesine (ekstraksiyon) uygun hale gelmesi amacıyla yoğunlaştırma işlemine tabi tutulur. Yoğunlaştırmadan sonra arınmış bir çinko sülfat çözeltisi elde etmek için sızdırma (ekstraksiyon) prosesi uygulanır. ÇİNKUR' daki son ünite, sızdırma tesisinden çıkan çinko sülfat çözeltisinin doğru akım ile elektroliz edildiği elektroliz tesisidir. Elektroliz esnasında metal çinko, alüminyum katotlar üzerinde toplanır. Elektroliz ünitesinden çıkan çinko, eritme ve dökme üniteleri için pazarlanmak üzere eritilir, şekillendirilir ve istiflenir.

2.3 Entegre Gazlaştırma Kombine Çevrim (EGKÇ)

Entegre Gazlaştırma Kombine Çevrim, elektrik üretimi için son zamanlarda geliştirilen bir teknolojidir. Verimli, temiz ve ekonomik elektrik üretimi vadetmektedir. EGKÇ sistemlerinde kömür, kömür gazı üretmek amacıyla gazlaştırıcıda buhar ve hava ile reaksiyona sokularak gazlaştırılır. Elde edilen kömür gazı, gaz türbinine gönderilir. Türbin aynı zamanda elektrik jeneratörlerine bağlıdır ve elektrik üretilir. Gaz türbininden çıkan gaz, buhar üretmek amacıyla ısı kazanım ünitesinde kullanılır ve bu buhar daha sonra elektrik üretimi için buhar türbininin ve jeneratörlerin işletilmesinde kullanılır (Bissett ve Strickland, 1991). Tipik EGKÇ sisteminin şematik diyagramı Şekil 2.2'de gösterilmektedir.

atık, az miktarda ve tehlikesizdir (Cooke ve Tylor, 1993). EGKÇ sistemlerinde üretilen elektrik enerjisinin fiyatı daha düşüktür ve bu da daha çok güvenilirlik ve elverişlilik sağlar. EGKÇ sisteminin diğer avantajları, arıtma gerektiren sıvı atık probleminin olmaması, H₂S sorbentinin rejenere edilebilmesi ve rejenerasyon prosesi esnasında oluşan SO₂'nin sülfürik asit ve saf kükürt gibi ticari ürünlere dönüştürülmesiyle katı atık probleminin en alt seviyeye indirgenmesidir (Konttinen ve Mojtahedi, 1993).

EGKÇ sisteminde gaz türbini ve buhar türbini elektrik üretiminde beraberce çalıştılarından – kombine çevrim kelimesi buradan gelmektedir – toplam enerji dönüştürme verimi %50'ye ulaşmaktadır (Atımtay, et al., 1995). Bu değer alışılmış klasik sistemlerde %30-35 civarındadır. EGKÇ sistemlerinin enerji dönüştürme verimi, dönüştürme verimi %52-54 olan doğal gaz kombine çevrim sistemlerinininkine yaklaşmaktadır (Furfari, 1992; Van der Ham et al., 1996).

EGKÇ sisteminin en önemli özelliklerinden biri de aşamalı inşa edilebilmeye elverişli olmasıdır ve bu da EGKÇ sisteminin değişik besleyicilerle çalışmasına olanak vermektedir. EGKÇ sistemlerinde doğal gaz kullanılabilir ve bu durum kömür gibi katı yakıtlardan yararlanmak için değiştirilebilir. Modüler yapım da, artan talebe göre, tesisin gelecekte genişlemesine imkan sağlar (Furfari, 1992).

Tablo 2.4'de gösterildiği üzere, EGKÇ sisteminden çıkan emisyonlar, diğer iki elektrik enerjisi üretme sisteminden çıkan emisyonlardan daha düşüktür (Short ve Scole, 1988). EGKÇ sisteminin SO₂ emisyonu, kömür yakan elektrik santrallerinin emisyonlarından çok daha düşüktür ve doğal gaz yakan elektrik santrallerinininkine benzemektedir. Ancak, NO_x

emisyonu doğal gaz yakan termik santrallerde oluşan emisyonlardan düşüktür. Üretilen her birim enerji için yakılan karbon ve atmosfere verilen CO₂ değeri, EGKÇ sisteminin yüksek verimli olmasından dolayı, diğer sistemlerden daha düşüktür (Furfari, 1992).

Tablo 2.4 Çeşitli Sistemlerin Emisyonları

Emisyonlar	Gaz Temizleme Sistemi Olan EGKÇ	Doğal Gaz Yakan Sistemler	Kömür-Yakan Sistemler ^a
SO ₂ (mg S/MJ)	<5 ^b	<3	50
NO _x (mg NO ₂ /MJ)	<50	50 – 150	100
Atmofere verilen Cıva (µg/MJ)	-	-	0.3
Partiküller(mg/MJ)	-	-	30
Kül (% beslenen kömür)	12 Camsı Cüruf ^c	-	20 – 30 kül + alçıtaşı ^d

^a duman gazı desülfürizasyonu ile akışkan yataklı yakma

^b %99 dan fazla S artımı

^c tehlikesiz yol doldurma malzemesi

^d tehlikeli atık

MJ : Milyon Jul

H₂S temizleme ünitesinde sülfidasyona uğramış sorbentlerin rejenerasyonundan sonra oluşan SO₂, Wellman – Lord prosesi gibi proseslerle sülfürik aside dönüştürülebilir, ya da Claus prosesi gibi proseslerle saf kükürde dönüştürülebilir ki her iki ürün de değerli ve satılabilir ürünlerdir. Sülfürik asit üretiminin gerçekleşmesi için SO₂ konsantrasyonu en az %4 olmalıdır. Bu konsantrasyon rejenerasyondan sonraki gaz içinde hacim olarak, sülfürik asit

üretimi için yeterli olan, %12 seviyesine ulaşabilmektedir (Harrison, 1996). Diğer yandan saf kükürt, hacim olarak %1-2 SO₂ içeren seyreltik gazlardan %98 S₂ üretilerek elde edilebilir (Flytzani-Stephanopoulos, 1996c). Saf kükürtün, sorbentlerin kısmi oksidasyon-rejenerasyonu ile doğrudan elde edilmesi de mümkündür (Harrison, 1996).

2.4 Kömürün Gazlaştırılması

Gaz yakıtlar, taşınması kolay, esnek, verimli ve temiz enerji kaynağı oldukları için katı yakıtlar yerine gaz yakıtları kullanma eğilimi her zaman vardır. Bu nedenle, bu avantajlar kömür gibi katı yakıtları gaz haline dönüştürme fikrini ortaya çıkarmıştır (Furfari, 1992). Kömürün gazlaştırılması, buhar ve genellikle oksijen, yada hava gibi bir oksitleyicinin kömürle reaksiyonu sonucunda gerçekleşir. Gazlaştırma prosesinin nihai ürünleri genellikle, ikisi de yanıcı gaz olan CO ve H₂ gazlarıdır. (EPRI, 1983). Prosesin diğer ürünleri CO₂, CH₄, H₂O, N₂, HCl, NH₃, COS, SO₂ ve nispeten az miktarda H₂S'dir (Kubel, 1989; Watkinson et al., 1991). Gazlaştırma prosesinden sonra, kömürün içinde bulunan kükürdün yaklaşık %95'i H₂S 'e dönüşmektedir (Wang et al., 1990).

Gazlaştırıcıdan çıkan gaz, elektrik üretiminde yakıt olarak ve değişik amaçlar için kullanılabilir. Eğer sonraki proseslerde CO ve H₂ gazlarının metana dönüştürülmesi uygulanıyor ise çıkan gaz, doğal gaz yerine kullanılabilir (Alpert ve Gluckman, 1986). Kömür gazı, cevher indirgenmesi için indirgeme gazı olabilir veya üretilen hidrojen yağ rafinerilerinde de kullanılabilir (hydro treated oil fractions). Diğer bir olasılık da gazın, kimya endüstrisinde amonyak, metanol, dizel veya diğer hidrokarbonlu ürünlerin üretiminde sentez gazı olarak kullanılmasıdır (Van Diepen, 1996).

2.4.1 Gazlaştırma Sistemleri

Temel olarak üç çeşit gazlaştırma sistemi vardır: Sabit veya hareketli yataklı gazlaştırıcılar, akışkan yataklı gazlaştırıcılar ve sürüklenen yataklı gazlaştırıcılar. Şekil 2.3 de bu gazlaştırıcılar ve sıcaklık profilleri gösterilmektedir.

Hareketli yataklı gazlaştırıcılar, kömürün ve reaktant gazların zıt akım şeklinde akışını içerir. Büyük parçalı kömür taneleri, yatağın üst tarafından çıkan gazlarla reaksiyona girerken yavaş yavaş yatağın alt tarafına doğru iner. Yatak içindeki en yüksek sıcaklığa gazlaştırıcının tabanına yakın bir yerde ulaşılır. Çıkış gazının sıcaklığı yaklaşık olarak 550 °C dir ve yüksek oranlarda katran içermektedir (Wilson, et al., 1988).

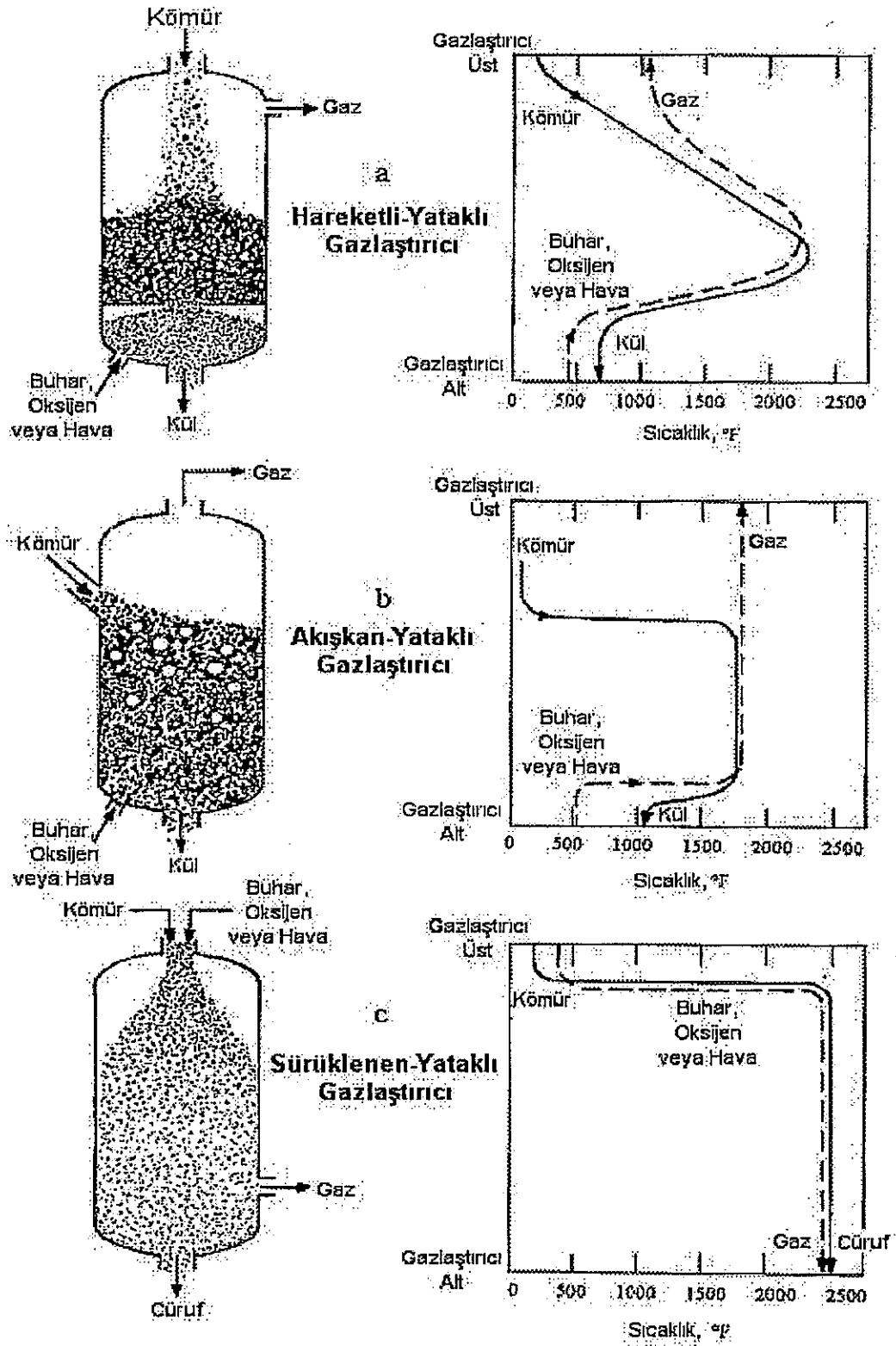
Akışkan yataklı gazlaştırıcıda, hava ve buhar gazlaştırıcıya alt taraftan delikli bir dağıtıcı aracılığıyla girer. Gazın hızı, kömür parçaları gazlaştırıcıdan dışarı kaçmayacak ve askıda kalacak şekilde ayarlanır. Katı maddelerin bu şekilde hızlı karışmalarından dolayı gazlaştırıcı içinde çok düzgün bir sıcaklık dağılımı elde edilir. Gazlaştırıcıdan çıkan gazın tipik sıcaklığı 815°C ile 1040°C arasındadır (Wilson, et al., 1988).

Sürüklenen yataklı gazlaştırıcılarda, akışın eş zamanlı olduğu piston akışlı reaktörleri kullanırlar. İnce kömür tanecikleri, oksidant ve buharla reaksiyona girerler. Reaktör içindeki bekleme süresi nispeten kısadır (Cengiz, 1997). Sürüklenen yataklı gazlaştırıcılardan çıkan gazın sıcaklığı 1260°C ve 1480°C arasındadır (Wilson, et al., 1988). Çıkan gaz katran ve yağ içermez (Alpert ve Gluckman, 1986). Gazlaştırıcının katı atığı inerttir (Kubel, 1989).

2.5 Sıcak Kömür Gazı Temizlenmesi

Kömürün gazlaştırılmasıyla meydana çıkan Hidrojen sülfür (H_2S) ve Karbonil sülfür (COS) gibi kükürtlü gazların sadece emisyon standartlarını yerine getirmek için değil, aynı zamanda sistemdeki türbin ve diğer ekipmanların korunmasını sağlamak için de kömür gazından uzaklaştırılması gerekmektedir (Newby et al., 1994).

Gazlaştırıcıdaki indirgen ortamlar, kömür içindeki kükürdün hidrojen sülfüre dönüşümünü hızlandırmaktadır. Gazlaştırıcıdan çıkan H_2S 'in tipik konsantrasyonu 5000 ppm civarındadır (Aksoy, 1994). H_2S zehirli bir gazdır ve atmosfere atıldığı zaman asit yağmurlarının oluşumunda en büyük rolü olan SO_2 ve/veya SO_3 'e yükseltgenir. Çevresel problemlerin yanında, kükürtlü bileşikler, türbinlerin metal yüzeylerinde ve EGKÇ sistemindeki diğer ekipmanlarda korozyona ve aşınmaya neden olurlar. Gaz türbinlerinin dayanabileceği tipik H_2S konsantrasyonu yaklaşık 150 ppmv dir (Woods, et al., 1990).



Şekil 2.3 Kömür Gazlaştırıcılarının Çeşitleri ve Sıcaklık Profilleri

a) Hareketli Yataklı b) Akışkan Yataklı c) Sürüklenen Yataklı (EPRI, 1983)

EGKÇ sisteminde çevrim verimini en yüksek seviyeye çıkarmak için kirleticilerin yüksek sıcaklıkta uzaklaştırılması gerekmektedir (Harrison, 1995). EGKÇ sisteminin toplam verimi, enerji üretimi öncesindeki enerji kayıplarını azalttığı için büyük ölçüde gaz temizleme sistemine bağlıdır. Dolayısıyla, gaz temizleme sistemindeki gelişmeler EGKÇ sistemindeki gelişmeleri de belirleyecektir. Bu gelişme, yüksek sıcaklık ve basınçlarda enerji kaybı olmadan çalıştığı için, sadece EGKÇ sistemi için çevresel kontrol fiyatını basitleştirmek ve düşürmekle kalmayacak, elektrik santralının toplam verimini de arttıracaktır.

Su ve atıksu arıtımına gerek kalmaması, gaz temizleme sisteminin diğer bir avantajıdır. Gaz temizleme prosesi yüksek basınçta yapıldığı zaman temizlenecek olan gazın hacmi çok daha düşüktür (DOE/METC, 1987).

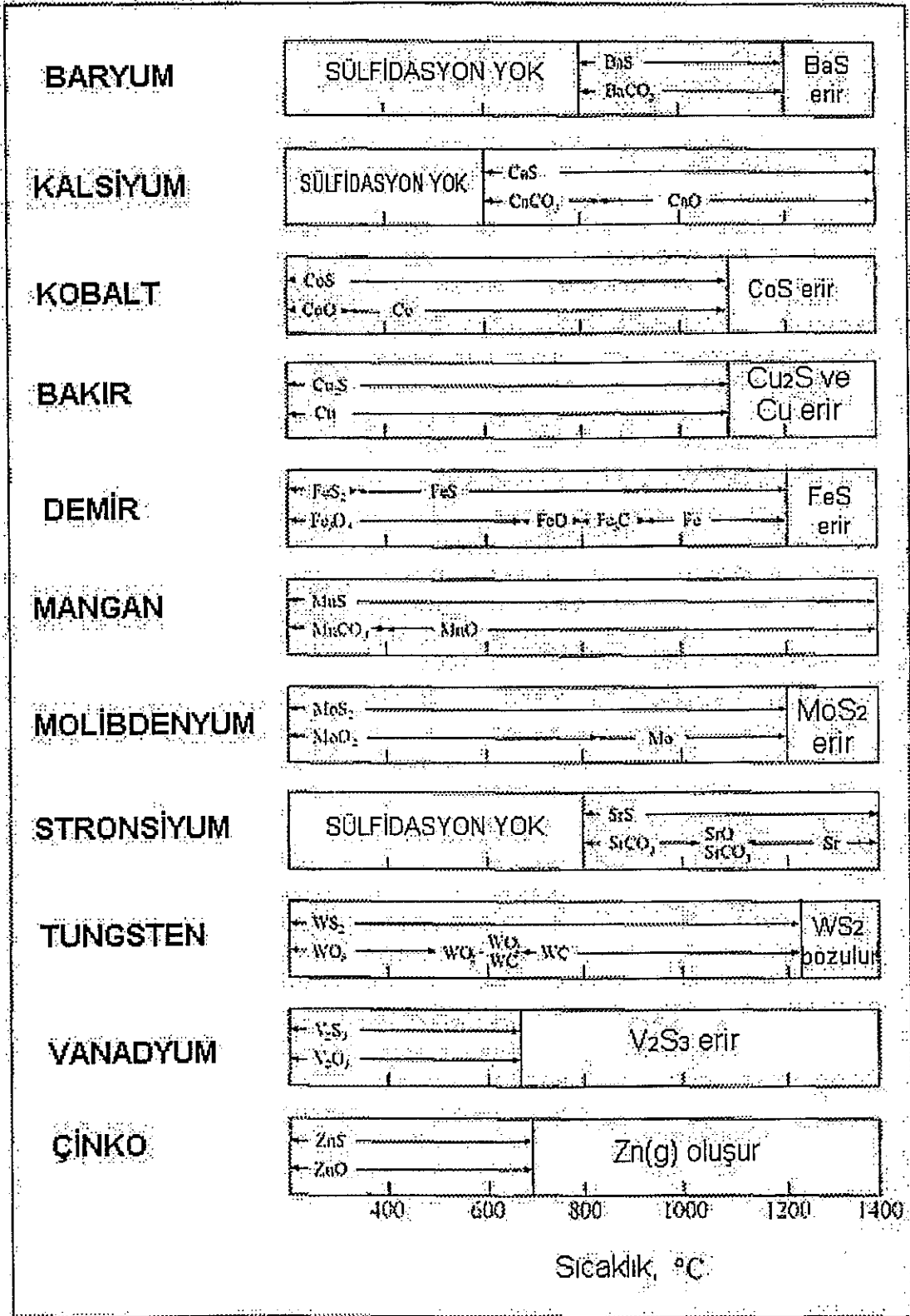
Sıcak gaz temizleme sistemi iki kısımdan oluşmaktadır: partikül giderimi ve sıcak gaz desülfürizasyonu üniteleri. Yeni geliştirilen seramik filtreler (çapraz akış veya yüksük şeklindeki) yüksek sıcaklıktaki partiküllerin giderimini için uygun olmaktadır. Bu tip filtreye örnek olarak yüksek sıcaklık (1200 – 1650°C) ve yüksek basınçta (10 – 30 atm) çalışan Westinghouse tarafından geliştirilen filtre verilebilir.

Partikül gideriminden sonra, kömür gazından kükürtlü gazların uzaklaştırılması için desülfürizasyon yapılır. Desülfürizasyon prosesinde, çeşitli metal oksitler ve/veya onların karışımları desülfürizasyon sorbenti olarak kullanılabilir. Hidrojen sülfür giderimi için kullanılan reaktör akışkan yataklı veya sabit yataklı reaktör olabilir.

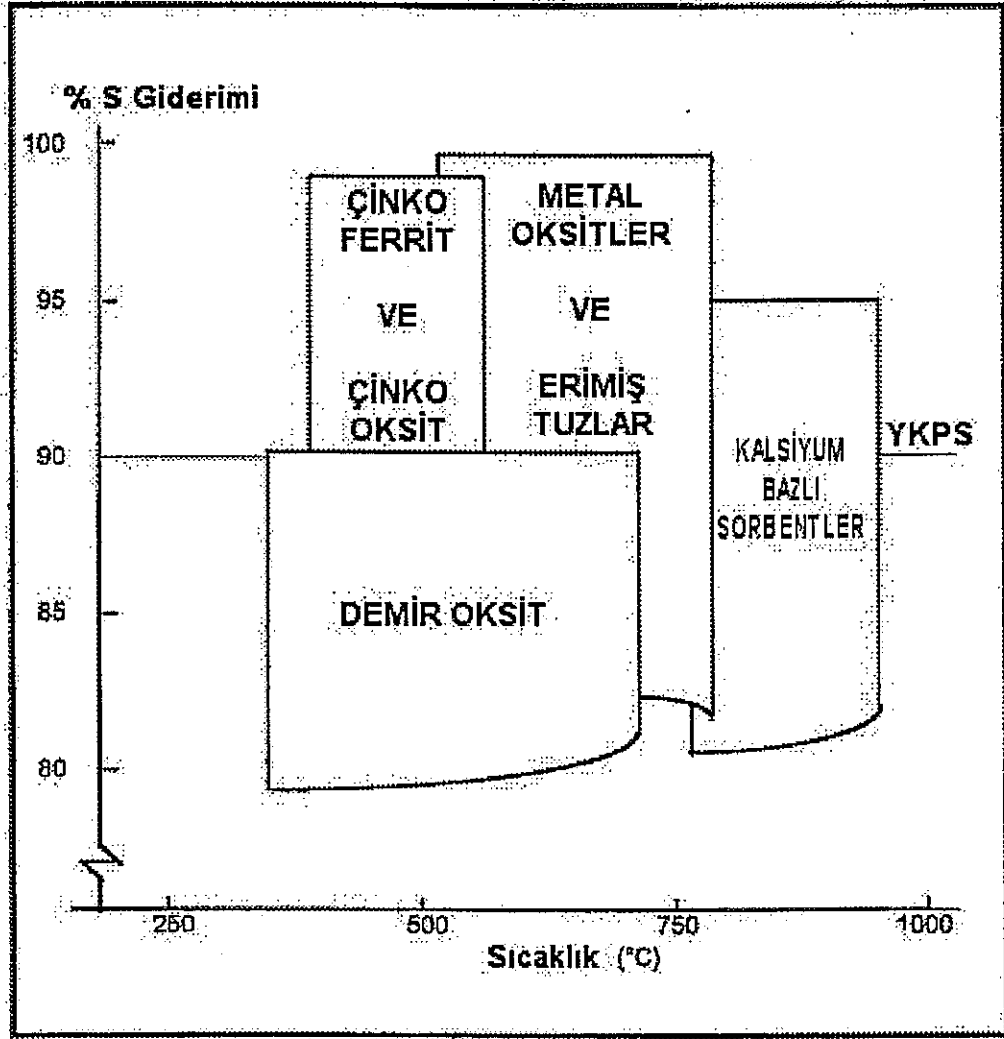
2.5.1 Sıcak Gaz Desülfürizasyonu için Kullanılan Metal Oksit Sorbentleri

Westmoreland ve Harrison (1976), sıcak gaz desülfürizasyonu için en iyi metal oksidi bulmak için, Gibbs' serbest enerjisini minimize etme metodunu kullanarak 28 elementin termodinamik incelemesini yapmışlardır. 28 elementten 11'i, yani Ba, Ca, Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Sr, V, W ve Zn, yüksek sıcaklıkta desülfürizasyon için termodinamik uygunluk göstermiştir. Bu metallerin kararlı durumdaki katı fazları Şekil 2.4' de verilmiştir (Westmoreland ve Harrison, 1976). Bu şekle göre, Co, Cu, Fe, Mn, Mo, V, W ve Zn, 350 – 450 °C sıcaklık aralığında sorbent olarak kullanılabilir.

Bu metaller arasında Fe, Zn, Mn ve Ca daha büyük önem taşımaktadır. Bu metallerin oksitlerinin 400 – 1000 °C aralığında kükürt giderme verimleri Şekil 2.5'de verilmiştir (Aksoy, 1994). Grafik, çinko oksit ve çinko ferritin 400 – 600 °C aralığında %99 kükürt giderme verimine sahip olduğunu göstermektedir. Ancak, demir oksidin kükürt giderme verimi biraz daha düşük, %90, dır fakat demir oksit daha geniş bir sıcaklık aralığında, 300 - 750°C arasında kullanılabilir. Ca bazlı sorbentlerin kükürt giderme verimleri çinko bazlılarından daha düşük, fakat demir oksidinkinden daha yüksektir. Ca bazlı sorbentler için sıcaklık aralığı, diğer sorbentler arasındaki en yüksek uygulama aralığı, 550 – 1000 °C, olanıdır.



Şekil 2.4 On bir Elemenin Kararlı Katı Fazları



YKPS=Yeni Kaynak Performans Standartı

Şekil 2.5 Bazı Metal Oksitlerin Kükürt Giderim Verimleri

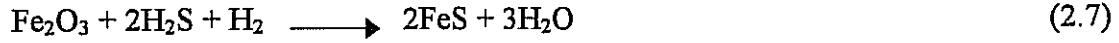
2.5.1.1 Demir Oksit

Kömür gazından H_2S giderimi için ilk kullanılan metal oksitlerden biri Demir oksittir. 1970'lerde, Appleby-Fordingham prosesi, $400^\circ C$ 'de kok fırını gazı desülfürizasyonu için ferrit oksit kullanmıştır. Demir oksidi, H_2S sorbenti olarak inceleyen diğer kişiler MERC, IMMR, Babcock ve Wilcox Co., ve DOE dir (Van der Ham et al., 1996). Morgantown Enerji

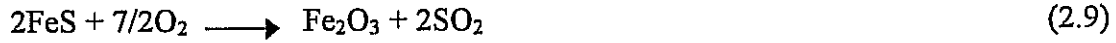
merkezi de demir oksidi deneylerinde kullanmış ve %90 H₂S giderim verimi olduğunu saptamıştır.

Detaylı sülfidasyon ve rejenerasyon reaksiyonları aşağıdaki gibidir:

Sülfidasyon:



Rejenerasyon :



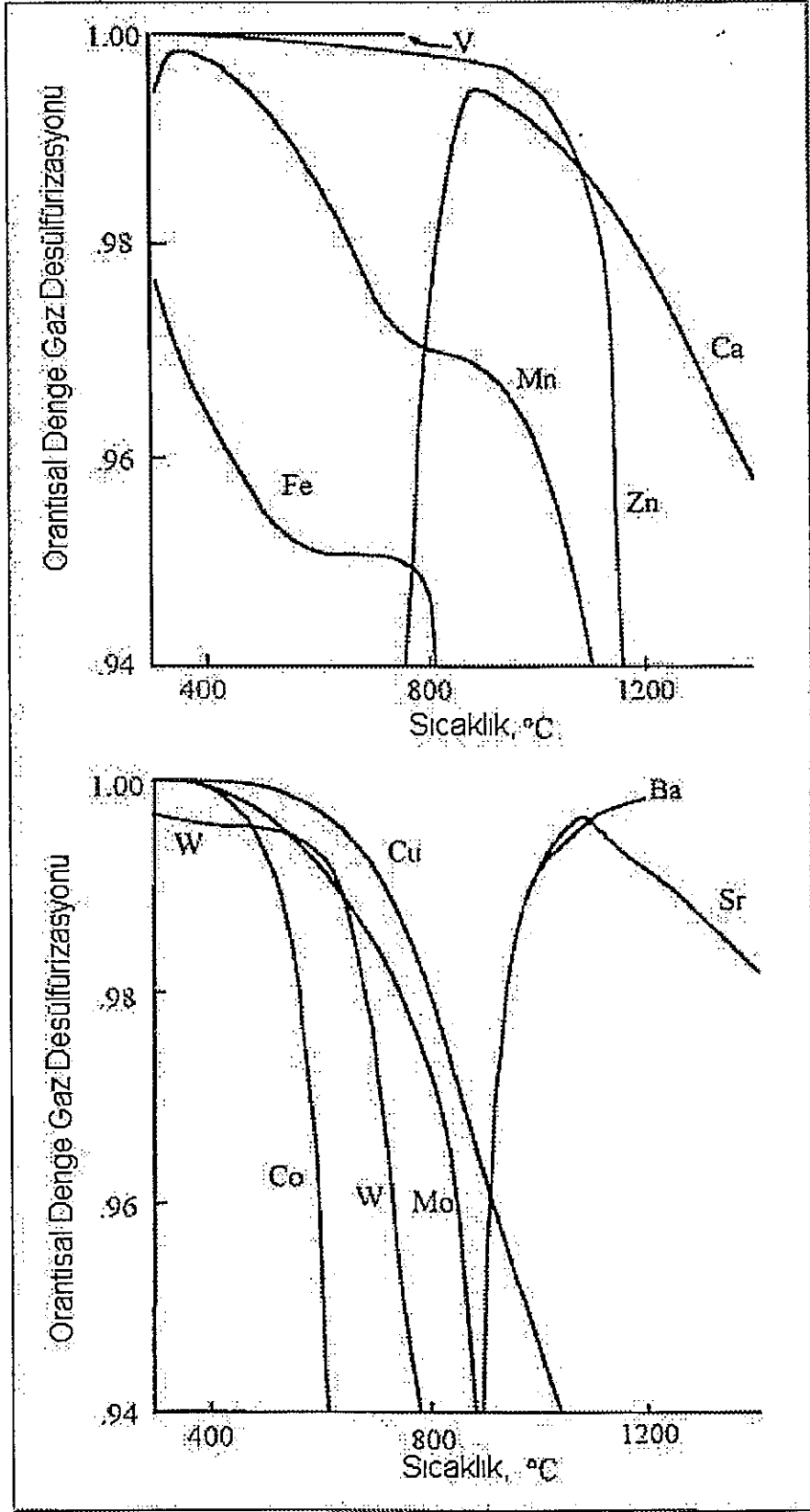
Tamhankar et al. (1981), 600 – 800 °C sıcaklık aralığında, sülfidasyon esnasında sorbentlerin ağırlık değişimlerini izledikleri Termal Gravimetrik Analiz (TGA) cihazı ile yaptıkları deneylerde demir oksit ve hidrojen sülfür arasında iki aşamalı bir reaksiyon gözlemlemişlerdir. İlk aşamada, demir oksit demir metaline indirgenmiş ve ikinci aşamada demir ve hidrojen sülfür arasındaki reaksiyondan demir sülfür oluşumu gözlenmiştir. Sülfidasyon ve indirgeme reaksiyonlarının gaz konsantrasyonuna göre birinci dereceden olduğu ve reaksiyon hızının H₂S konsantrasyonu ve partikül büyüklüğünden etkilendiği bildirilmiştir.

NEDO ile Japon Ishikawayama-Harima Heavy Industries şirketleri, geliştirdikleri prosesle %95 kükürt giderimi elde ettiklerini bildirmişlerdir. Denemelerinde 450°C' da %10'dan az su konsantrasyonu ile beraber ezilmiş demir cevheri kullanmışlardır (Van der Ham et al., 1996).

Tseng et al. (1981), sülfidasyona uğramış demir partikülleri ile oksijen arasındaki ve demir sülür ile SO₂ arasındaki reaksiyonların rejenerasyon kinetiklerini incelemek amacıyla silika üzerinde desteklenen, ağırlık olarak %55 içerikli demir oksit partiküllerini kullanmışlardır. Sonuçlar, oksijenle rejenerasyonda nihai ürününün Fe₂O₃ ve reaksiyonun birinci dereceden olduğunu göstermiştir. SO₂ ile reaksiyonda nihai ürünün Fe₃O₄ ve reaksiyonun iki aşamalı olduğu görülmüştür. İlk aşamada, FeS, Fe₃O₄'e ve ikinci aşamada Fe₃O₄, Fe₂O₃'e dönüşmüş; fakat ikinci aşamadaki reaksiyon çok yavaş olduğundan, rejenerasyon sonunda dominant ürün Fe₃O₄ olarak gerçekleşmiştir.

H₂S sorbenti olarak en fazla denenen elementlerin desülürizasyon potansiyelleri Şekil 2.6'da gösterilmektedir (Westmoreland ve Harrison, 1976). Çinkonun desülürizasyon potansiyelinin, diğerleri arasında en yüksek olduğu fakat 850°C'den sonra aniden düştüğü görülmektedir.

Ekonomik açıdan demir oksit bazlı sorbentler, çinko bazlı sorbentlerden daha uygundur (Sasaoka et al., 1992). Ayrıca, demir oksitlerin hava ile rejenerasyonları oldukça iyidir (Atımtay et al., 1990). Fakat, 480°C den düşük sıcaklıklarda hava ile rejenerasyonda sülürat oluşumu gözlenebilmektedir ve bu da sorbentin H₂S giderim kapasitesini düşürmektedir (Wright ve Morrison, 1982).



Şekil 2.6 Onbir Metalin Desülfürizasyon Potansiyelleri

2.5.1.2 Çinko Oksit

Westmoreland ve Harrison (1976)'ın incelediği metal oksitler arasında en yüksek desülfürizasyon potansiyeline sahip olanı çinkodur. Daha sonra, 1977'de, beş değişik metal oksidin, ZnO, MnO, CaO ve V₂O₃, sülfidasyon kinetikleri de Westmoreland ve Harrison tarafından incelenmiş ve sonuçlar, H₂S ile reaksiyonda ZnO' in en yüksek termodinamik denge sabitine sahip olduğunu göstermiştir.

ZnO'in detaylı sülfidasyon ve rejenerasyon reaksiyonları aşağıdaki gibidir:

Sülfidasyon:



Rejenerasyon :



Brooks (1990), Giner Inc. and Institute Francais du Petrole tarafından yapılan laboratuvar denemelerinde, bir madde üzerinde emdirilen çinko oksidin H₂S seviyesini 1 ppmv'e düşürdüğünü bildirmiştir. Ayala ve Marsh (1991), çinko oksidin H₂S ve COS konsantrasyonlarını 10 ppmv' e kadar düşürme kapasitesine sahip olduğunu ifade etmişlerdir. Çinko oksit, H₂S gideriminde iyi bir performans göstermesine rağmen, bazı dezavantajları vardır. Ranade ve Harrison (1981), 500°C'de sülfidasyondan sonra, çinko oksit sorbentinin başlangıç yüzey alanında bir azalma tespit etmişlerdir. Lew et al. (1989), çinkonun buharlaştığını ve indirgen ortamlarda çinko oksidin çinkoya indirgenmesi sebebiyle 700°C'den yüksek sıcaklıklarda çinko kaybının olduğunu belirtmiştir. Westmoreland et al.

(1977) da çinko oksit sorbentlerin rejenerasyonunun uygun olmadığını belirtmiştir. Çinko oksit azalmasını önlemek için çinko oksit, diğer metal oksitlerle beraber kullanılmıştır.

2.5.1.3 Karışık Metal Oksit Sorbentleri

Sadece bir tek metal oksit sıcak gaz desülfürizasyonu sisteminin gerekliliklerini karşılayamamaktadır. Flytzani-Stephanopoulos (1996a) sıcak gaz desülfürizasyon sorbentinin, yüksek kükürt giderme verimine, yapısal stabiliteye, yüksek reaktifliğe, aşınma direncine, iyi rejenere olabilmesine, kötü etkileri veya atığı olmayan bir yapıya sahip olması gerektiğini belirtmiştir. Bu yüzden, yüksek sıcaklıkta kullanılacak iyi bir gaz desülfürizasyon sorbenti elde etmek için metal oksit karışımları iyi bir çözüm olarak görünmektedir.

Belirli desülfürizasyon sorbentlerinin önemli birkaç özelliği Tablo 2.5'te sunulmuştur (Konttinen ve Mojtahedi, 1993). Genellikle, karışık metal oksitleri ya inert bir maddeden yapılmış destek maddesi üzerinde veya tek başlarına kullanılabilirler. Destek malzemesi, gaz ve katı reaksiyonları için mevcut yüzey alanını ve sorbentin yapısal kararlılığını artırır (Cengiz, 1997). Literatürde, çinko ferrit ve çinko titanat en iyi bilinen karışık metal oksit sorbentleridir.

2.5.1.3.1 Çinko Ferritler

Çinko ferrit, eşit molaritede ZnO ve Fe₂O₃ karışımından oluşur ve Morgantown Enerji Teknoloji Merkezi, Enerji Araştırmaları Bölümünde geliştirilmiştir. Bu iki metal oksidin birleştirilmesinin arkasındaki düşünce, ZnO' in yüksek desülfürizasyon verimi ile Fe₂O₃ 'ün kolay rejenere edilebilme özelliğini bir araya getirmektir. Ancak, pratikte teorik kapasitenin

yalnızca % 40 – 50 si elde edilebilmektedir (Van der Ham et al., 1996). Ayala ve Marsh (1991) 1 mol çinko ferritin 3 mol H₂S ü absorbe edebildiğini belirtmişlerdir. Çinko ferrit, kömür gazı içindeki kükürtlü gazların konsantrasyonunu 20 ppmv 'e kadar düşürebilmektedir (Bissett ve Strickland, 1991).

Tablo 2.5 Bazı Desülfürizasyon Sorbentlerinin Önemli Özellikleri

Sorbent	Kimyasal Formül	Teorik Kapasite, % ^a	Denge H ₂ S konsantrasyonu, ppmv ^b	Sıcaklık Aralığı, °C
Çinko ferrit	ZnFe ₂ O ₄	39.83	10 ^c	540 – 650
Çinko bakır ferrit	0.86ZnO.0.14CuO .Fe ₂ O ₃	38.90	1 ^c	540 – 680
Çinko titanat	0.8ZnO.TiO ₂	17.68	8 ^c	540 – 730
Bakır ferrit alüminat	3CuO.Fe ₂ O ₃ . Al ₂ O ₃	22.31	1 ^d	540 – 620
Bakır alüminat	CuO.Al ₂ O ₃	8.79	2 ^d	540 – 590
Bakır mangan oksit	CuMn ₂ O ₄	53.78	1 ^e	510 – 650
Alümin üzerinde desteklenen nikel	Al ₂ O ₃ +20%Ni	10.90	0.02 ^f	500 – 700
Çinko oksit	ZnO	39.51	7 ^e	450 – 650
Demir oksit	Fe ₃ O ₄	41.38	560 ^e	450 – 700
Bakır	Cu	25.00	70 ^e	540 – 700
Bakır oksit	Cu ₂ O	22.38	1 ^e	540 – 700
Kireçtaşı	CaCO ₃	32.00	100 ^g	815 – 980
Kireç	CaO	57.14	150 ^h	815 – 980

^a g kükürt/100 g sorbent

^c 650°C de

^b H₂O/H₂ = 25:20 mol-%

^f ppbv 500°C de

^e 600°C de

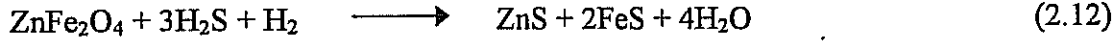
^g 15 barda, 6 mol-% H₂O, 11 mol-%CO₂, 980°C

^d 565°C de

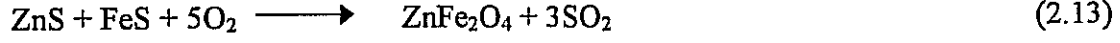
^h 980°C de

Çinko ferrit için detaylı reaksiyonlar aşağıdaki gibidir:

Sülfidasyon:



Rejenerasyon :



Çinko ferrit, 500 – 650 °C ısı aralığında iyi sonuçlar vermesine rağmen 650°C üzerinde dayanıklılık problemi ortaya çıkmakta ve 500°C'nin altında desülfürizasyon oranı ve kapasitesi düşmektedir. 650°C'nin üzerinde, Fe₂O₃ demir oksit veya hatta demire indirgenmeye başlamakta ve bu da karbon oluşumuna ve sinterlemeye sebep olmaktadır. Bu sıcaklığın üzerinde çinko oksit de çinkoya indirgenir ve buharlaşır. Sinterleşme ve yapısal stabilitenin yavaşlatılması, sorbentin reaksiyon etkinliğini azaltır. Bu istenmeyen etkiler sorbente bentonit gibi bazı inorganik maddelerin eklenmesiyle önlenabilir (Ayala ve Jain, 1990). İnorganik eklenmesiyle, çinko ferrit için sıcaklık sınırı 690 °C 'ye yükseltilebilir.

Akyurtlu ve Akyurtlu (1995), çinko ferritin performansını yükseltmek için V₂O₅ eklemeyi denemişlerdir. Geliştirdikleri sorbent, çinko ferritin içine ağırlık olarak %5 vanadyum verildiği zaman en yüksek performansa ulaşmıştır. Ardışık beş sülfidasyon-rejenerasyon deneyinden sonra sorbent, çinko titanattan daha yüksek kapasite ve çinko ferritten daha fazla sülfidasyon verimi sağlamıştır.

2.5.1.3.2 Çinko Titanat

Yapısal olarak daha kararlı, dayanıklı ve etkili sorbentlere talep arttıkça, karışık metal oksitleri sorbent olarak deneme çalışmaları da artmıştır. Çinko titanat, ZnO ve TiO₂ karışımı olarak bunlardan biridir. Çinko titanatın detaylı sülfidasyon ve rejenerasyon reaksiyonları Denklem 2.8 ve 2.9'da verilmiştir.

Sülfidasyon:



Rejenerasyon:



Çinko okside TiO₂ eklenmesi sorbente termodinamik olarak kararlı bir yapı kazandırır, yani çinko titanat düşük 10⁻³⁰ kısmi oksijen basıncında dahi indirgenmez. Böylece kömür gazı atmosferindeki çinkonun buharlaşması azaltılmış olur (Cengiz, 1997). Lew et al. (1992), çinko oksit sinterleşmesinin TiO₂ tarafından engellediğini belirtmiştir. Dolayısıyla, çinko titanatın kullanılabileceği sıcaklık sınırı çinko ferritinkinden daha yüksektir ve 760 °C dir (Siriwardane ve Poston, 1990). Ancak, çinko titanat kükürtlü gaz konsantrasyonlarını 10 ppmv e kadar düşürmesine rağmen çinko titanatın kükürt giderme verimi çinko oksidinkinden daha düşüktür (Akyurtlu, 1996).

Flytzani-Stephanopoulos et al. (1987), çinko titanat sorbenti ile 1 ppmv breakthrough konsantrasyonunun elde edilebileceğini belirtmiştir. Teorik kükürt kapasitesinde Zn/Ti oranı da önemlidir ve kapasite bu orana bağlı olarak %17 ila 27 arasında değişebilmektedir (Woods et al., 1990).

2.5.1.4 Diğer Metal Oksit Sorbentler

Uygun H₂S sorbentlerinden biri de bakır oksit içeren sorbentlerdir. Bunlar genellikle yüksek sıcaklıklarda kullanım için uygundur. CuO daha iyi termodinamik özelliklere sahip olmasına rağmen, indirgen gaz atmosferiyle temas ettiği zaman saf bakıra indirgendiğinden dolayı kullanılamaz. Bu nedenle, eğer CuO'ın kararlılığı diğer metal oksitler eklenerek arttırılırsa sülfidasyon verimi de önemli ölçüde artacaktır (Akyurtlu, 1996).

Atımtay et al. (1990), yüksek silika içerikli zeolitin destek maddesi olarak kullanıldığı bakır oksit ve mangan oksit karışımını 538 – 871 °C aralığında denemiş ve gayet iyi sonuçlar almışlardır. CuO-Fe₂O₃-Al₂O₃ dan oluşan karışık metal oksit sorbenti ise Flytzani-Stephanopoulos et al. (1987) tarafından denenmiş ve sonuçlar bu sorbentin sıcak gaz temizleme uygulamalarında güvenli bir şekilde kullanabileceğini göstermiştir. Bakırla birleştirilmiş krom veya seryum, 700°C den yüksek sıcaklıklarda iyi bir sorbent özelliği göstermiştir (Flytzani-Stephanopoulos, 1996b).

Phillips Petrol Şirketi, teorik kapasitesi 20 g/100 g sorbent olan “Z-Sorb” isimli çinko bazlı bir sorbent geliştirmiştir. Bu sorbent, nikel oksitle, gözenekli bir malzeme üzerinde desteklenen ZnO içermektedir. Fakat patentli olmasından dolayı içeriği hakkında çok fazla birşey bilinmemektedir (Harrison, 1995). 10 ppmv H₂S den daha düşük “breakthrough” konsantrasyonuna ulaşmadan önce, Z-Sorb ile sekiz sülfidasyon-rejenerasyon çevrimi sonucunda %99 H₂S giderimi sağlanmıştır (Akyurtlu, 1996).

Kalsiyum bazlı sorbentler de özellikle 600 – 1000°C sıcaklık aralığında kullanılabilirlerdir. Kalsiyum oksit ve kalsiyum karbonat arasındaki denge sülfidasyon için uygundur, fakat rejenerasyon prosesi kolay yapılamamaktadır. Sick ve Schwerdtfeger (1987), çok çevrimli kullanımlardan sonra sorbentin reaktifliğinde bir azalma olduğunu göstermişlerdir. Kireçtaşı ve dolomit de 815 – 900°C sıcaklık aralığında test edilmişlerdir (Abbasian et al., 1991). Sülfidasyondan sonra oluşan CaS, çevresel olarak kabul edilebilir bir şekilde bertaraf edilmesi için oksijenle reaksiyona girmelidir. Fakat, kalsiyum bazlı sorbentlerle rejenerasyon yapılamamaktadır.

Van der Ham et al. (1996), Institute of Gas Technology (IGT) tarafından geliştirilen ve H₂S konsantrasyonunu 20 ppmv' den daha düşük değerlere indirebilen iki metal karışımından oluşan bir sorbenti rapor etmişlerdir. Bunlardan birisi çinko alüminat sorbent üzerinde ZnO ve diğeri ağırlık olarak %10-15 kapasiteye sahip titanat sorbenti üzerinde kobalt titanatdır.

Mangan bazlı sorbentler de H₂S sorbenti olarak denenmiştir (Ben-Slimane ve Hepworth, 1994). Manganez cevheri, alundum ve dekstrin ile birlikte iyi bir sülfidasyon kapasitesi, reaksiyon kinetiği ve dayanıklılık göstermiştir. Manganez karbonat, alundum ve bentonitten oluşmakta ve %25.8 kükürt kapasitesine sahip bulunmaktadır (Ben-Slimane ve Hepworth, 1995).

Van der Ham et al. (1996), kalay oksit bazlı sorbentleri test etmiş ve 16 ppmv den az H₂S konsantrasyonu elde etmiştir. Bagajewicz et al. (1988) tarafından incelenen alüminia üzerinde desteklenen vanadyum oksit yüksek su buharı içeren kömür gazları için uygun bulunmamıştır.

BÖLÜM III

DENEYSEL YÖNTEMLER

3.1 Cürufun Elde Edilmesi ve İşlenmesi

Yeterli miktarda ve cüruf olarak adlandırılan metal oksit atık maddesi, demir-çelik üreten KARDEMİR ve çinko üreten ÇINKUR tesislerinden elde edilmiştir. Bu cüruflar 105°C'de kurutulmuş ve 1-2 mm, 2-3 mm ve 3-4 mm tanecik boyutlarına göre sınıflandırılmıştır.

3.2 Sorbentlerin Karakterizasyonu

3.2.1 Fiziksel Karakterizasyon

Emici maddelerin fiziksel karakterizasyonu BET yüzey alanı analizi ve cıva inklüzyon porozimetresi analizini içerir. BET yüzey analizleri, Ortadoğu Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde, Micromeritics ASAP 2000 kullanılarak yapıldı. Yapısal özellikler, yine ODTÜ Kimya Mühendisliği Bölümünde, Micromeritics Pore Sizer 9310, Cıva porozimetresi ile analiz edildi.

Sülfürleme deneylerinden önce ve sonra, Taramalı elektron mikroskobu (SEM) fotoğrafları, Metalurji ve Malzeme Mühendisliğinde alındı. Aletin adı "Jeol JSM-6400 Taramalı Mikroskop" tur. SEM analizlerinde, bir kesit alanı elde etmek için emici maddeler kesildi ve tabaka ile emici madde arasında iletkenlik sağlamak için, kesit alanları altın-palladyum ince tabakasıyla kaplandı.

3.2.2 Kimyasal Karakterizasyon

KARDEMİR'den alınan atık malzemenin, çelik cürufun, metal oksit içeriği KARDEMİR laboratuvarında X-Işını Spektrofotometresi ile analiz edildi. ÇINKUR'dan alınan çinko cürufunun metal analizleri, Atom Soğurma Spektrofotometresi (AAS) yardımıyla yapıldı. Atık maddeleri AAS analizine hazırlamak için, asit digestion yöntemi kullanıldı.

Sülfürlemeden önce, emici maddenin kristal yapısını ve sülfürlemeden sonra emici maddenin sahip olduğu değişik fazları anlamak için, ODTÜ Metalürji ve Malzeme Mühendisliği'ndeki Philips X-Işını Difraktometresi ile X-Işını Kırınım analizleri gerçekleştirildi. Tarama açısı (2θ), 10° ile 70° arasında değiştirildi.

3.3 Deneysel Düzenek

H₂S arıtımında metal oksit atıklarının yeterliliklerini değerlendirmek için, ortam basınçlı packed-bed bir reaktör kullanılmıştır. Deneysel düzenek başlıca üç kısımdan oluşur: basınçlı gaz silindirleri, debi ölçer, ve reaktör-fırın sistemi. Deneysel düzeneğin ve reaktör-fırın sisteminin şematik diyagramı Şekil 3.1 ve Şekil 3.2'de verilmiştir. Deneysel düzeneğin fotoğrafları da Şekil 3.3 ve Şekil 3.4'de verilmiştir.

25 mm iç çaplı ve 760 mm uzunluktaki kuvars packed-bed reaktör, boru şeklindeki elektrikli fırına düşey olarak yerleştirilmiştir. Fırının sıcaklığı, fırın kontrol ünitesi ile kontrol edilmiştir. Reaktörün kuvars olmasının sebebi sadece reaksiyonların 600°C ' ye kadar varan yüksek sıcaklıklarda meydana gelmesi değil kuvarsın reaktant gazlarla ve özellikle H₂S ile hiçbir reaksiyona girmemesidir. Reaktördeki sorbente destek sağlamak için kuvars frit kullanılmıştır.

Reaktörün içindeki sıcaklık, reaktörün iç kısmında bulunan K- α tip (Ni-Cr-Ni) termokupl ile kontrol edilmiştir ve bu termokupl reaktör içindeki sıcaklığı gösteren kontrol panelinde bulunan dijital göstergeye bağlanmıştır. Bu sıcaklık reaksiyon sıcaklığı olarak kaydedilmiştir. Laboratuarda güvenli bir ortam yaratmak için, reaktör ve elektrikli fırın, plastik camdan imal edilmiş bir kabinin içine yerleştirilmiştir.

Benzetimli gaz karışımı, H₂S, N₂, ve H₂ gaz silindirlerinden hazırlanarak reaktöre verilmiştir. Gazlarda gerekli karışım oranını elde etmek amacıyla, gaz akışlarının miktarı kontrol paneli üzerinde bulunan debi ölçerler vasıtasıyla ayarlanmıştır. Debi ölçerlerden sonra, gazların reaktöre alt taraftan girmeden önce karışması için bir manifold bulunmaktadır. H₂S korozyonunu azaltmak için Teflon boru sistemleri, paslanmaz çelik vanalar ve ekler kullanılmıştır. Reaktörden çıkan gaz, kabini aspiratöre bağlayan esnek bir boru ile uzaklaştırılır.

Aslında, kömür gazında CO, CH₄, H₂, N₂, H₂O, ve H₂S mevcuttur. Kömür gazının bileşimi, kömürün gazlaşması için kullanılan gazlaştırıcının tipine bağlıdır. Laboratuar ortamında kömür bileşimini tam olarak taklit etmek çok zordur. Bu nedenle, bu çalışmada sadece H₂S, H₂ ve N₂ karışımı kullanılmıştır. Literatürde kömür gazı olarak H₂S, H₂ ve N₂ karışımının kullanıldığı pek çok sorbent çalışması vardır. (Zeng, et al., 1999, Zeng, et al., 2000, Yasyerli, et al., 2001, Garcia and Takarada, 1999).

Giriş ve çıkış H₂S konsantrasyonları, Darbe Alev Fotometrik Detektörlü VARIAN CP-3800 Gaz Kromatografi ile analiz edilmiştir. GC'nin özellikleri, kullanılan yöntem ve ayar eğrileri Ek B' de verilmiştir.

3.4 Deneysel Yöntem

Sorbentler üzerinde sulfidasyon ve rejenerasyon deneyleri yapılmıştır. Sulfidasyon ve rejenerasyon deneyleri esnasında, sıcaklık sabit tutulmuş ve reaktör içindeki basınç atmosferik basınç olarak ayarlanmıştır.

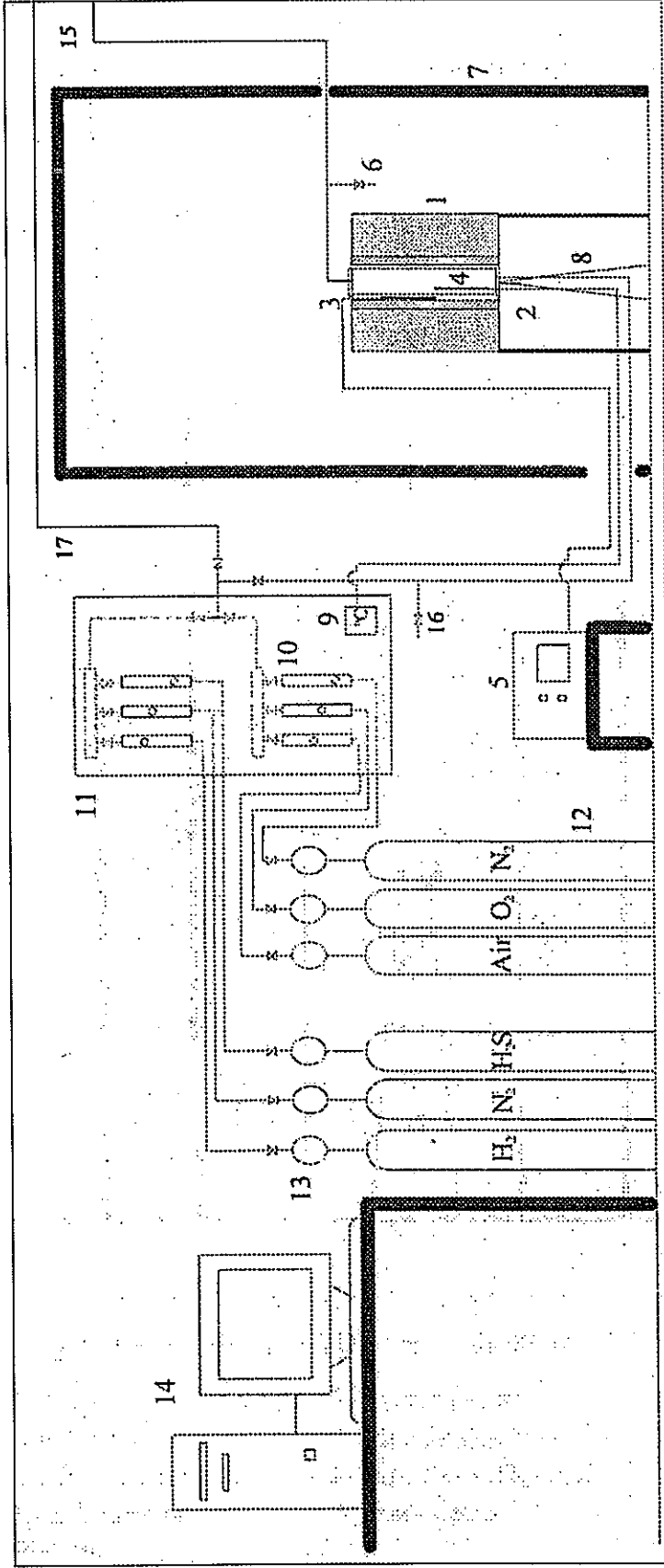
Her bir deneyde, reaktör içindeki kuvars fritin üzerine yaklaşık 15 g sorbent (yaklaşık 12 cm³ hacminde) yerleştirilmiştir. Reaktöre sorbent olarak kullanılan atık malzemeler yerleştirildiği zaman, yatak malzemesinin yüksekliği kontrol edilerek, reaktörün boşluk hacmi sabit tutulmaya çalışılmıştır. Yatak yüksekliği yaklaşık 25 mm'de sabit tutulmuştur. Yatağın Uzunluk/Derinlik (U/D) oranı 1 olarak ayarlanmıştır. Daha sonra, reaktör yavaş yavaş reaksiyon sıcaklığına kadar ısıtılmıştır. İnert bir ortam sağlamak için, ısıtma işlemi esnasında reaktörün içinden azot gazı geçirilmiştir. Reaktör istenen sıcaklığa ulaştığı zaman, debi ölçerler yardımıyla reaktant gazları karışımı hazırlanmıştır. İstenen H₂S giriş konsantrasyonunu elde etmek için, giriş gaz karışımından örnekler alınıp GC'ye enjekte edilerek giriş H₂S konsantrasyonu kontrol edilmiştir. Karışımda, istenen H₂S giriş konsantrasyonuna ulaşıldıktan sonra, reaktant gaz karışımı reaktöre beslenmiş ve deney başlatılmıştır.

Deneysel esnasında, sulfidasyon sırasındaki H₂S konsantrasyonunu analiz etmek için reaktörden çıkan gaz karışımından örnekler alınmıştır. Deneyden sonra breakthrough eğrileri çizilmiştir. Örnek alma aralıkları 10 dakika olarak ayarlanmıştır.

3.4.1 Sülfidasyon Deneyleri

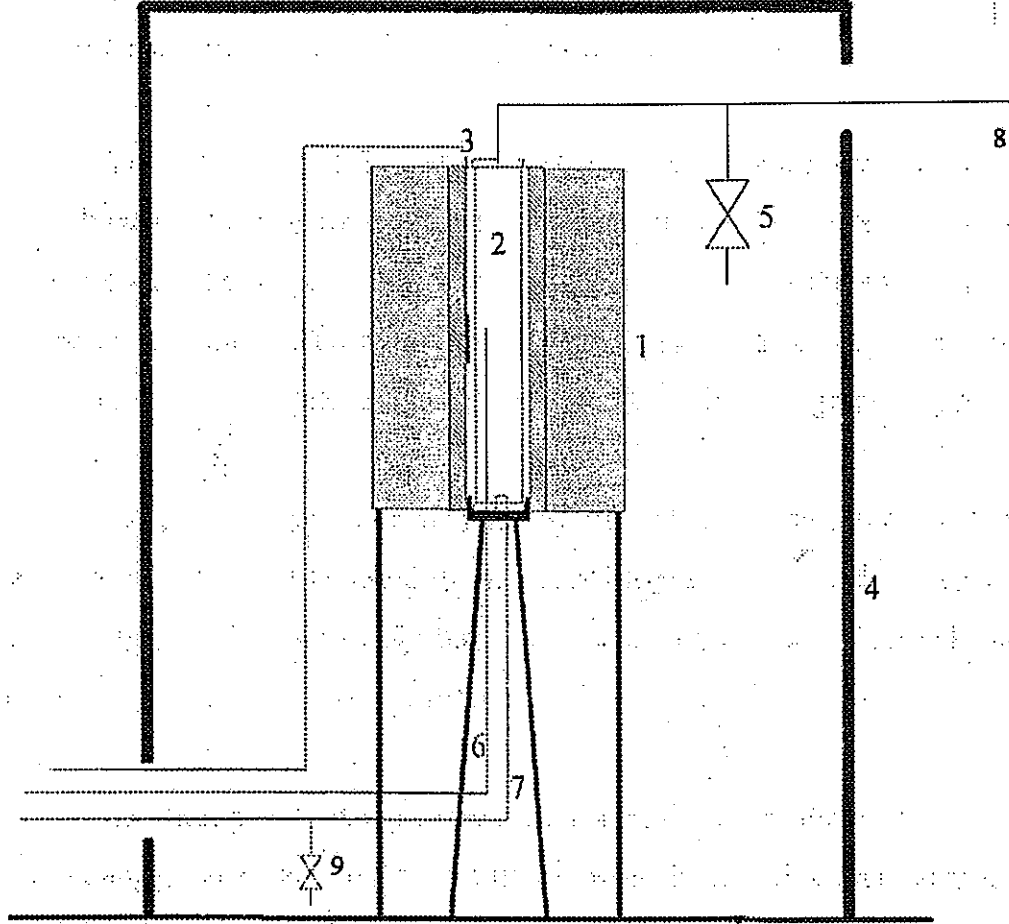
Sülfidasyon, sorbent içindeki metal oksitlerin H₂S ile, metal sülfürü ve su buharını oluşturarak, reaksiyona girmesidir. Sülfürleme reaksiyonlarında, reaktant kömür H₂S, H₂, ve

N₂ gazlarının karışımı olarak simüle edilir. Giriş H₂S konsantrasyonları 1000 ppmv ve 2000 ppmv olarak ayarlanmıştır. Yüksek sıcaklıklarda H₂S gazının bozunmasını önlemek için, gaz karışımına hacimce %10'luk H₂ eklenmiştir. Gaz karışımının kalanı N₂ gazından oluşmaktadır. Tablo 3, sülfidasyon deneylerinde kullanılan konsantrasyonları ve debileri gösterir.



Şekil 3.1 Deneysel Düzenegın Şematik Diyagramı

- | | | |
|--------------------------------|-------------------------|------------------------------------|
| 1. Fırın | 7. Kabin | 13. Düzenleyiciler |
| 2. Reaktör için Termokupl | 8. Reaktör İçi Borulama | 14. Gaz Kromatografi ve Bilgisayar |
| 3. Fırın için Termokupl | 9. Sıcaklık Göstergesi | 15. Aspiratör |
| 4. Reaktör | 10. Debi ölçerler | 16. Giriş Gazı Örnekleme Kapağı |
| 5. Fırın Kontrol | 11. Kontrol Paneli | 17. Baypas hattı |
| 6. Çıkış Gazı Örnekleme Kapağı | 12. Gaz Silindirleri | |

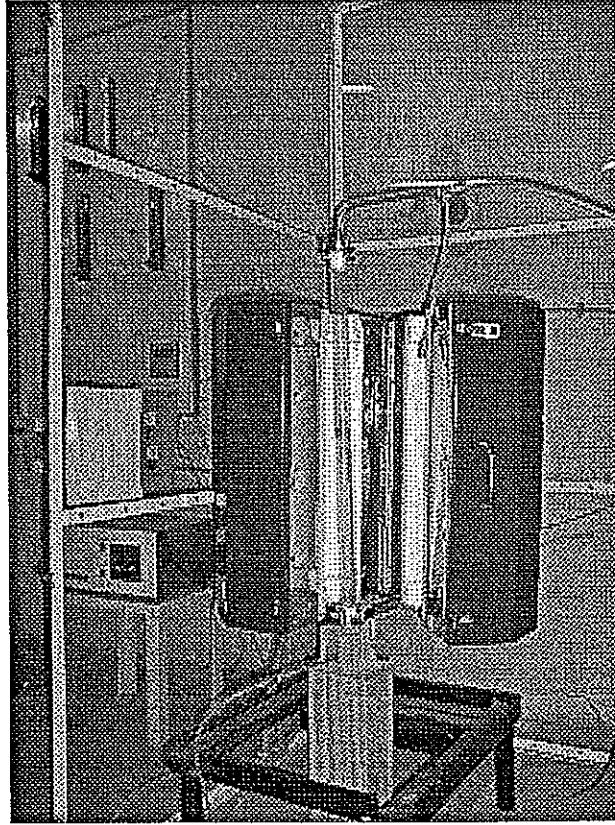


Şekil 3.2 Reaktör-Fırın Sisteminin Şematik Diyagramı

1. Fırın
2. Reaktör
3. Fırın için Termokupl
4. Kabin
5. Çıkış Gazı Örnekleme vanası
6. Reaktör için Termokupl
7. Reaktör Girişi
8. Aspiratöre geçiş
9. Giriş Gazı Örnekleme vanası



Şekil 3.3 Deneysel Düzenegın Fotoğrafi



Şekil 3.4 Reaktör-Fırın Sisteminin Fotoğrafi

Reaktör içindeki boşluk hızının 2000 saat⁻¹ (25°C, 1 atm) olabilmesi için, gaz karışımının toplam hacimsel debisi 333 ml/dak. olarak ayarlanmıştır. (25°C, 1 atm). Deneylerde 2-3 mm tane büyüklüğü kullanılmıştır. Reaksiyon sıcaklıkları 400, 500 ve 600°C olarak ayarlanmıştır.

Tablo 3.1 Sülfürleme Deneylerinde Gaz Bileşimi

H ₂ S konsantrasyonu (ppmv)	H ₂ S (% hacim olarak)	H ₂ (% hacim olarak)	N ₂ (% hacim olarak)	Toplam Akış (ml/dak)
1000	0.1	10	89.9	333
2000	0.2	10	89.8	333

Sülfidasyon reaksiyonları çelikhane cürufu, çinko cürufu ve çelikhane ve çinko cürufları karışımı ile yapıldı. Tablo 3.2 bu cürufların karışım oranını göstermektedir.

Tablo 3.2 Sorbent Karışımındaki Atık Maddelerin Ağırlık Yüzdeleri

Sorbent	Toplam % üzerinden ağırlık	
	Çinko Cürufu	Çelik Cürufu
Atık Karışımı-1 (AK-1)	25	75
Atık Karışımı -2 (AK-2)	50	50
Atık Karışımı -3 (AK-3)	75	25

3.4.2 Çevrimsel Testler

Çevrimsel testler, sorbentlerin, kükürt giderme çalışmasındaki yenilenebilirlik ve stabilitesini belirlemek amacıyla yapıldı. Bir çevrim arka arkaya sülfürleme ve yenileme deneylerini

İçerir. Yenileme işlemi, sorbent içindeki metal sülfürlerin oksijenle, metal oksitler ve kükürt dioksit oluşturarak, reaksiyona girmesidir. Yenileme deneyleri için, yenileme gaz karışımı olarak kuru hava kullanıldı dolayısıyla yenileme gazı içerisindeki oksijen miktarı hacim olarak %21 idi. Yenileme işlemindeki kuru hava debisi 350 ml/dak. idi. Yenileme sıcaklığı sülfürleme sıcaklığı ile aynı tutulmuştur.

BÖLÜM IV

BULGULARIN TARTIŞILMASI

4.1 Sorbentlerin Sülfidasyondan Önce Fiziksel Özellikleri

Sorbentlerin sülfidasyon öncesi BET yüzey alanları Tablo 4.1' de verilmiştir. Çelikhane ve çinko cürüfları, Fe, Zn veya Mn bazlı sorbentlerle hemen hemen aynı yüzey alanına sahip olmalarına rağmen, Ca bazlı sorbentlere göre daha düşük yüzey alanlarına sahiptirler. Slimane and Abbasian (2000), Fe, Zn veya Mn bazlı sorbentlerin yüzey alanının 0.33 ile 9 m²/g arasında değiştiğini, Garcia and Takarada (1999) da Ca bazlı sorbentlerin yüzey alanlarının 200 m²/g civarında olduğunu rapor etmişlerdir.

Tablo 4.1 Sülfidasyon Öncesi Sorbentlerin BET Yüzey Alanları

	Sorbent Tanecik Boyutu, mm	BET Yüzey Alanı (m ² /g)
Çelikhane Cürufu	1-2	1.54
	2-3	3.10
	3-4	2.93
Çinko Cürufu	2-3	3.14

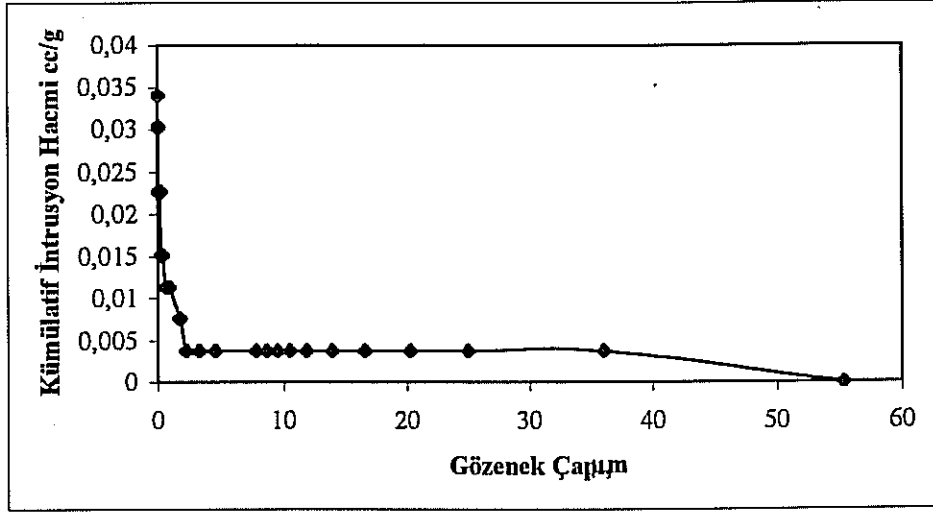
Sülfidasyon öncesi çelikhane ve çinko cürüflarının cıva porozimetresi analizleri Tablo 4.2'de verilmiştir. Sonuçlar, çelikhane cürufu sorbentinin ortalama gözenek çapının yaklaşık 1 µm den 16 µm ye kadar değiştiğini ve en yüksek porozitenin 2-3 mm tanecik çaplarında elde edildiğini göstermektedir. Bu aralık aynı zamanda en yüksek toplam intrüzyon hacmine 0.0340 cm³/g

sahiptir. 2-3 mm çelikhane cürufu taneciklerinin cıva porozimetresi profilleri Şekil 4.1-4.4'de verilmiştir. Şekil 4.1'e göre, 2-3 mm'lik çelikhane cürufunun gözenek çapları 3 µm ila 37 µm arasında değişmektedir ve bu da 0.004 cm³/g kümülatif intrüzyon hacmi meydana getirmektedir. 1-2 µm civarında gözeneklerin toplam intrüzyon hacmi yaklaşık 0.012 cm³/g'dır. Şekil 4.2'de gözenek yapısındaki bimodal dağılım görülmektedir. Şekil 4.3 ve Şekil 4.4 kümülatif gözenek yüzey alanlarını ve farklı intrüzyon hacimlerini göstermektedir.

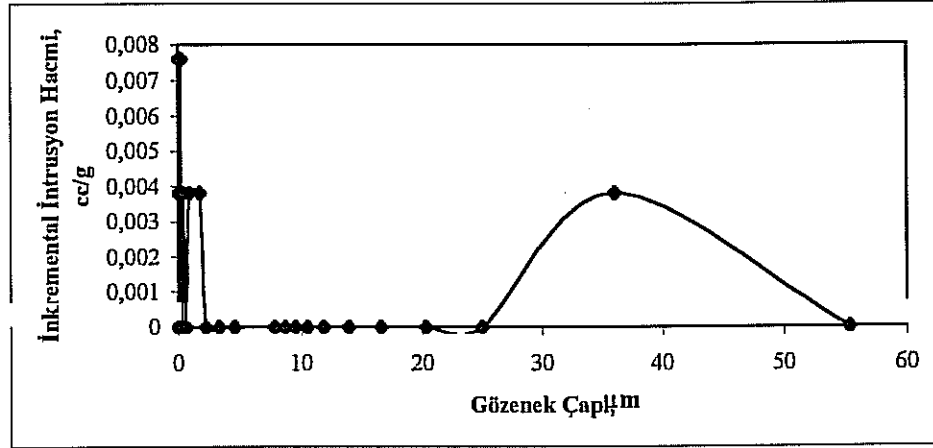
Bu sonuçlara göre, sülfidasyon deneylerinde kullanılmak üzere 2-3 mm tanecik çaplı çelikhane cürufu seçilmiştir. Çünkü gaz -katı reaksiyonları için bu tanecikler diğerlerinden daha uygundur.

Tablo 4.2 Cürufların Sülfidasyon Öncesi Cıva Porozimetresi Analizleri

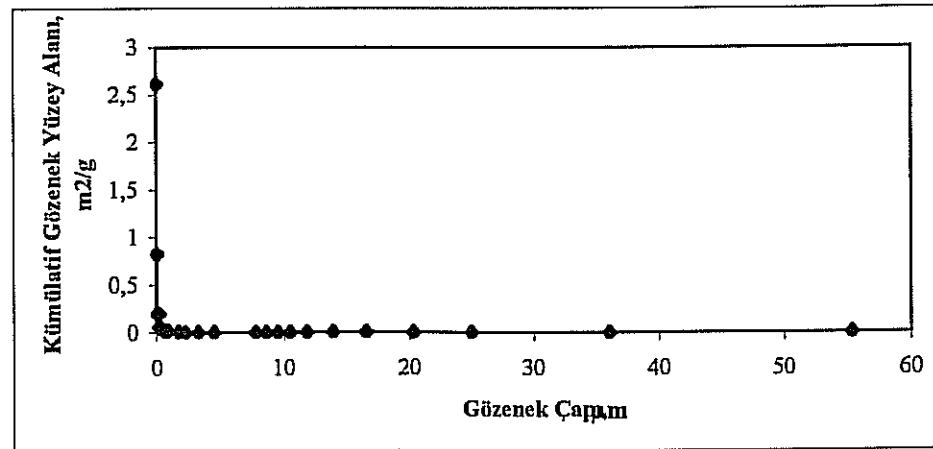
	Çelikhane Cürufu			Çinko Cürufu
	1 – 2 mm	2 – 3 mm	3 – 4 mm	2-3 mm
Ortalama gözenek çapı (µm)	1.0090	0.0521	16.5125	0.2403
Toplam gözenek hacmi (cm ³ /g)	0.0082	0.0340	0.0042	0.6235
Toplam gözenek alanı (m ² /g)	0.0326	2.6105	0.0010	10.3791
Yığın Yoğunluğu (g/cm ³)	6.8815	3.4981	7.4510	1.3116
Gözeneklilik	0.0564	0.1189	0.0313	0.3152



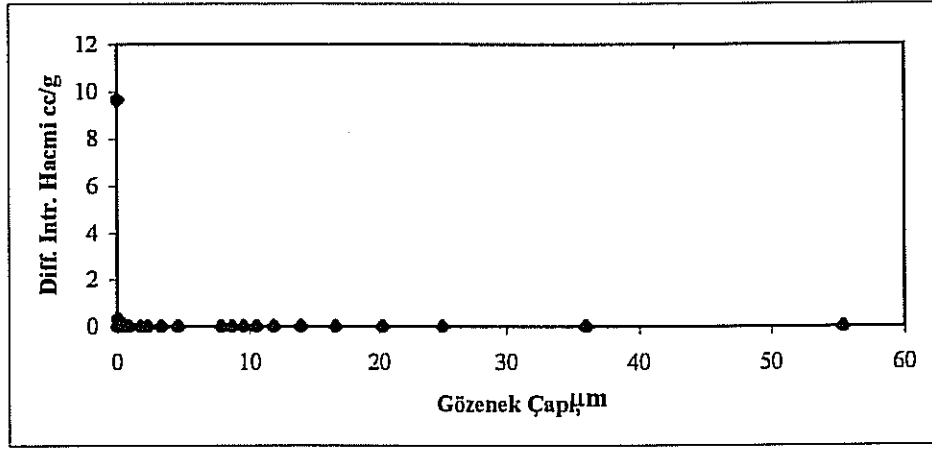
Şekil 4.1 2-3 mm Çelikhane Cürufunun Kümülatif Gözenek Dağılımı



Şekil 4.2 2-3 mm arası Çelikhane Cürufunun İnkremental İnterüzyon Hacmi

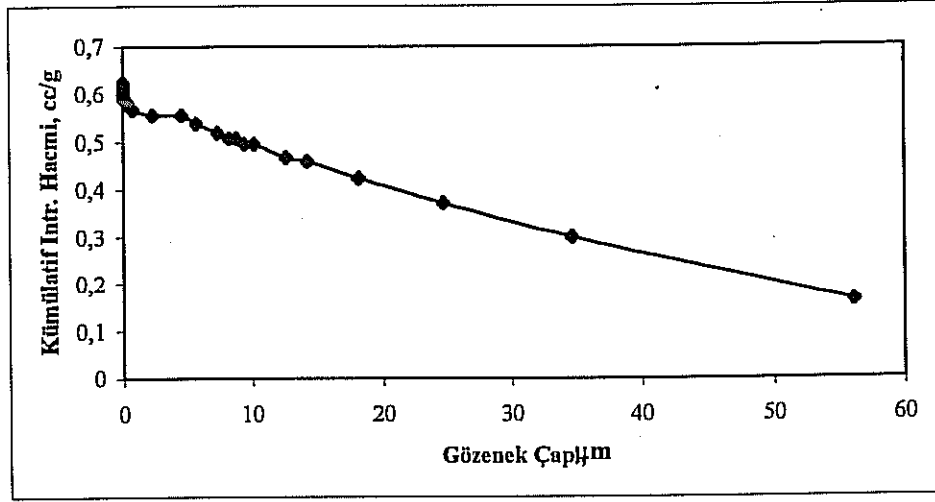


Şekil 4.3 2-3 mm arası Çelikhane Cürufunun Kümülatif Gözenek Yüzey Alanı

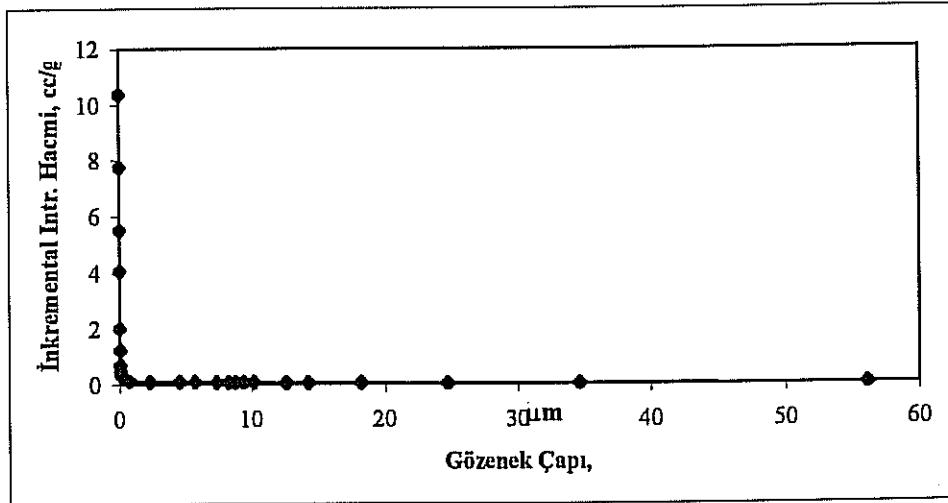


Şekil 4.4 2-3 mm arası Çelikhane Cürufunun Diferansiyel İntrüzyon Hacimleri

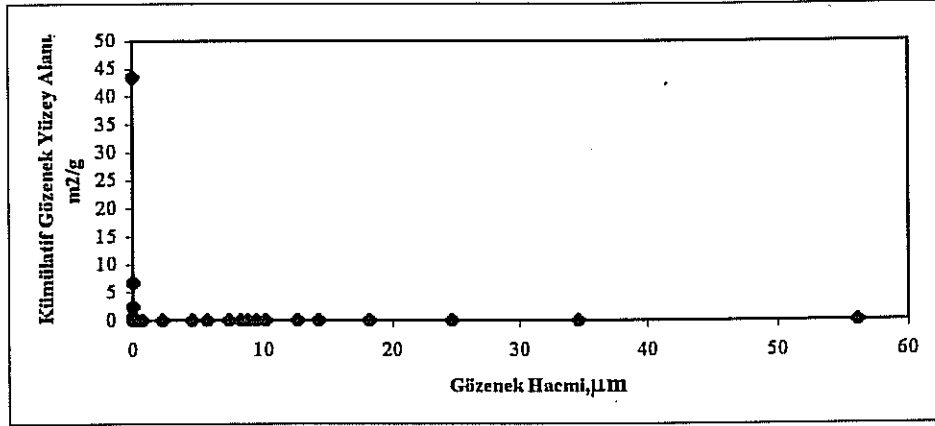
Çinko cürufunun Tablo 4.2’de verilen cıva porozimetresi analizleri sonuçlarına göre, bu sorbentin ortalama gözenek çapının yaklaşık $0.24 \mu\text{m}$ ve 2-3 mm çapındaki taneciklerin gözenekliliğinin 0.31 olduğu görülmüştür. Bu aralıktaki tanecikler, aynı zamanda $0.6235 \text{ cm}^3/\text{g}$ toplam intrüzyon hacmine sahiptir. Çinko cürufu gözenekliliği çelikhane cürufu gözenekliliğinden daha yüksektir. 2-3 mm çinko cürufu taneciklerinin cıva porozimetresi analizleri Şekil 4.5-4.8’de verilmiştir. Şekil 4.5’e göre, 2-3 mm çinko cürufunun gözenek çapları $1 \mu\text{m}$ ve $55 \mu\text{m}$ arasında değişmektedir ve bu da 0.6 ve $0.2 \text{ cm}^3/\text{g}$ aralığında bir kümülatif intrüzyon hacmi meydana getirmektedir. Çinko cürufunun gözenek çapı arttıkça kümülatif intrüzyon hacmi hemen hemen doğrusal olarak azalmaktadır. Şekil 4.6’da çinko cürufu için (incremental) intrüzyon hacminin gözenek yapısına göre dağılımı görülmektedir. Şekil 4.7 ve Şekil 4.8 ise çinko cürufunda kümülatif gözenek yüzey alanının ve intrüzyon hacimlerinin dağılımını göstermektedir.



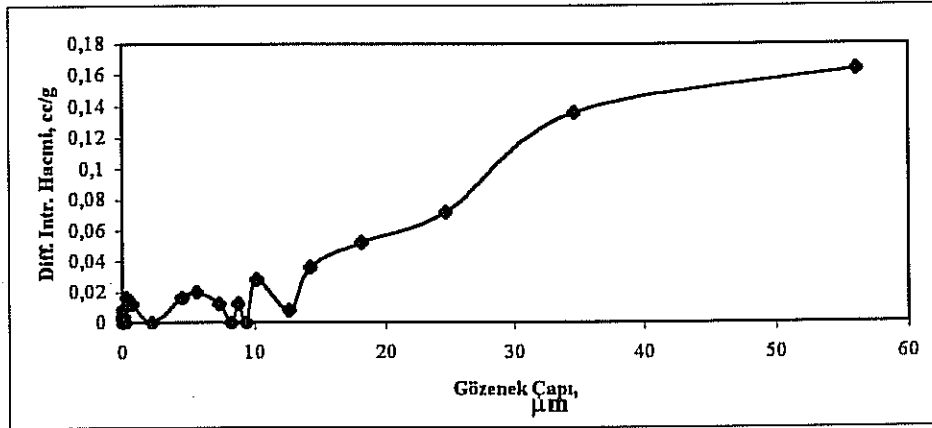
Şekil 4.5 2-3 mm arası Çinko Cürufunun Kümülatif Gözenek Dağılımı



Şekil 4.6 2-3 mm arası Çinko Cürufunun İnkremental İntrüzyon Hacmi



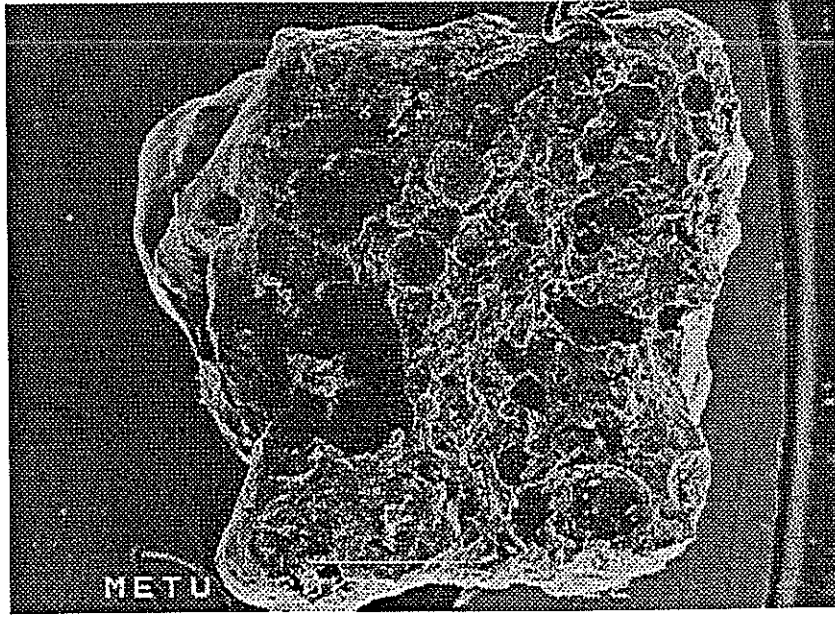
Şekil 4.7 2-3 mm arası Çinko Cürufunun Kümülatif Gözenek Yüzey Alanı Dağılımı



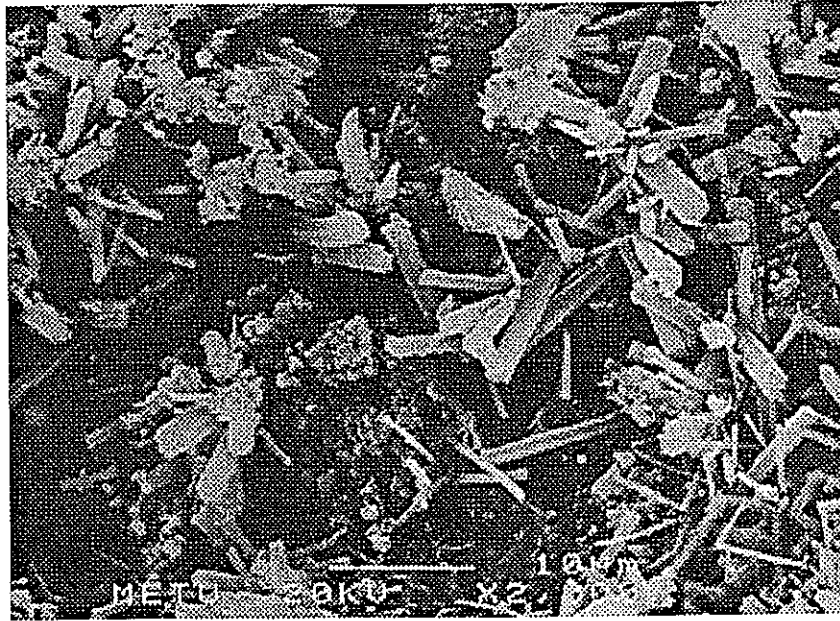
Şekil 4.8 2-3 mm arası Çinko Cürufunun Diferansiyel İntrüzyon Hacimleri

Sorbentlerin TEM fotoğrafları, bu atık maddelerde çok kompleks bir yapının mevcut olduğunu ve yapının düzenli olmadığını göstermektedir. Hemen hemen her tanecik farklı bir özellik göstermektedir. Şekil 4.9a'da "çelikhane cürufu"nun gözenekli bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. Çelikhane cürufu, kalsiyum silikatlar ya da kalsiyum-demir silikatlar nedeniyle Şekil 4.9b'de görüldüğü gibi kristal bir yapıya sahiptir. Çelikhane cürufunda yer yer çapı 300 µm'e varan gözeneklerin bulunduğu gözlenmiştir (Şekil 4.9c).

(a)



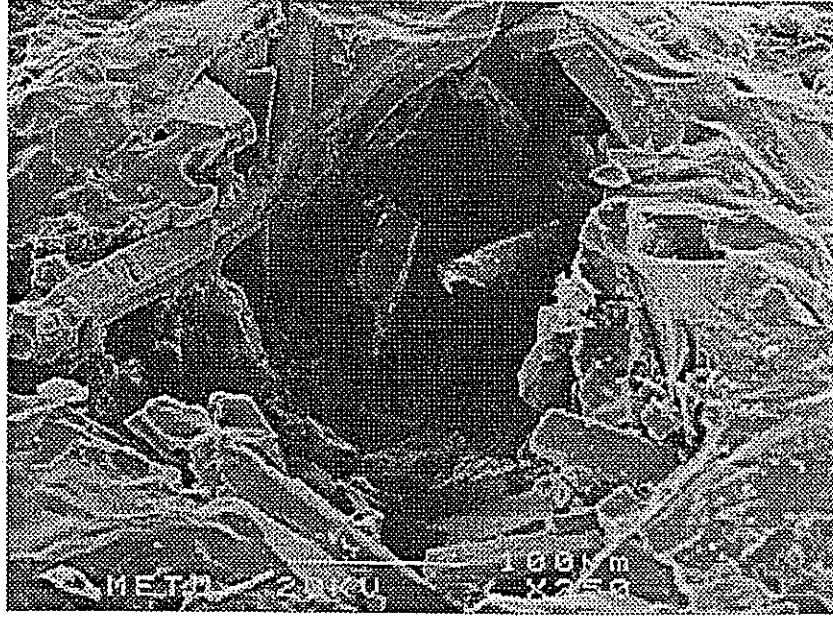
(b)



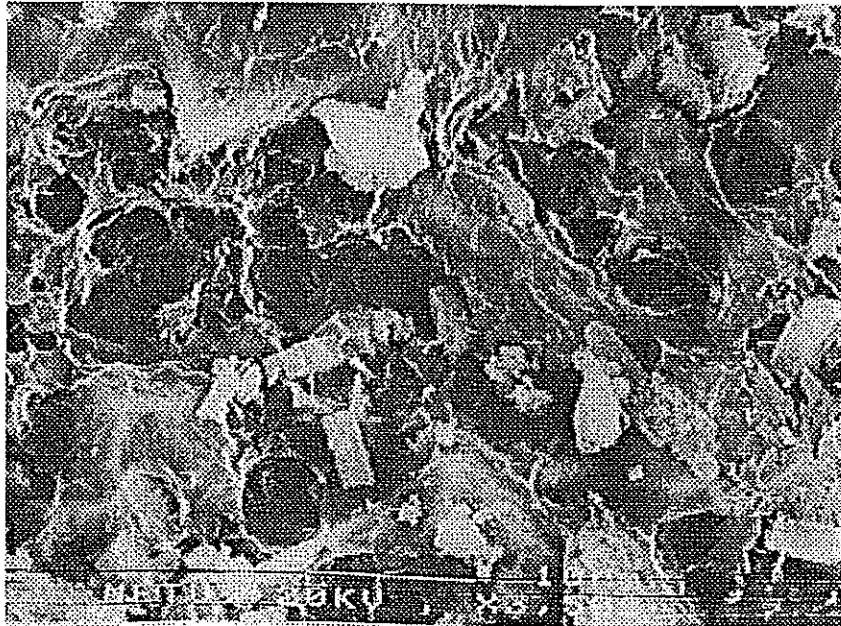
Şekil 4.9 Sulfidasyondan önceki Çelikhane Cürufunun TEM Fotoğrafları

(a) 3-4 mm (x22), (b) 2-3 mm (x2000), (c) 1-2 mm (x250), (d) 1-2 mm (x3500), (e) 2-3 mm (x4500), (f) 1-2 mm (x2000)

(c)

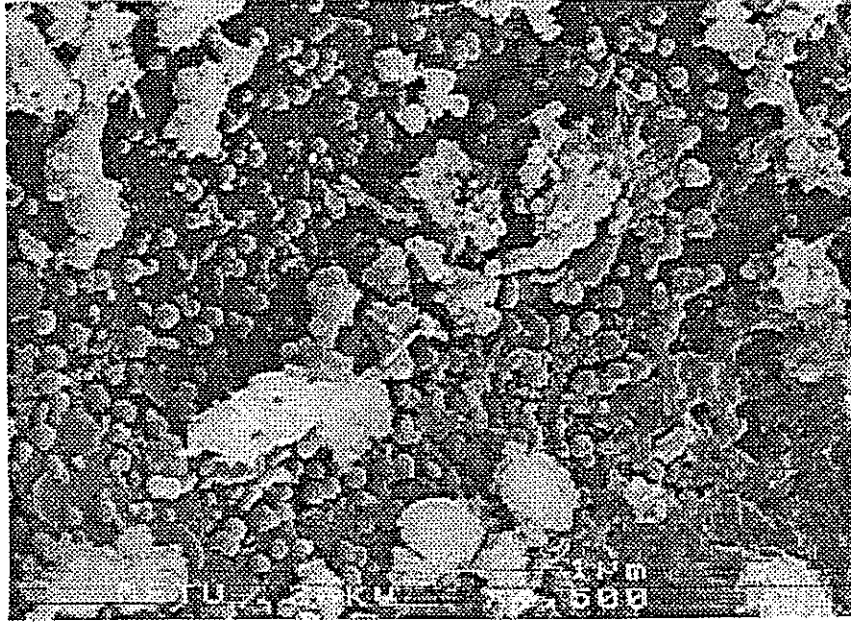


(d)



Şekil 4.9 Devamı

(e)

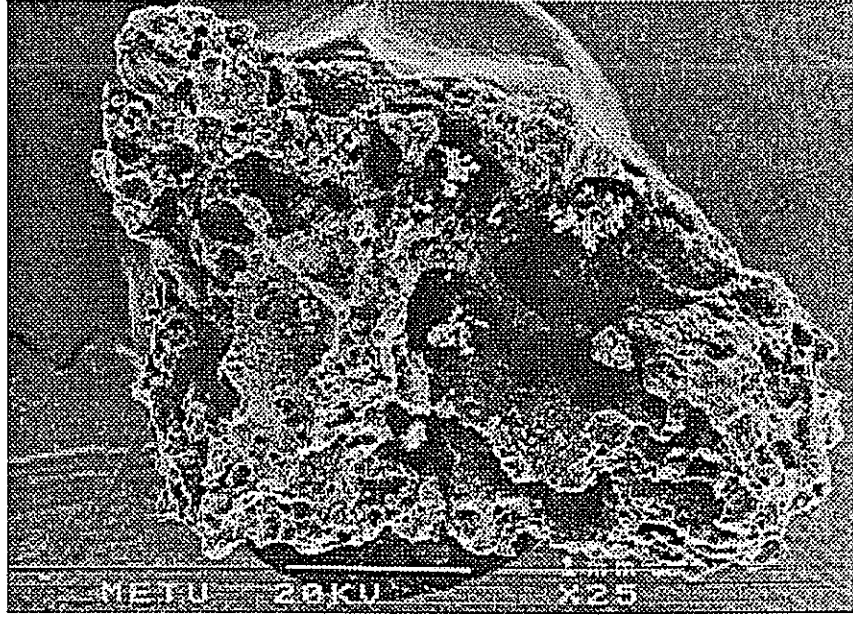


(f)

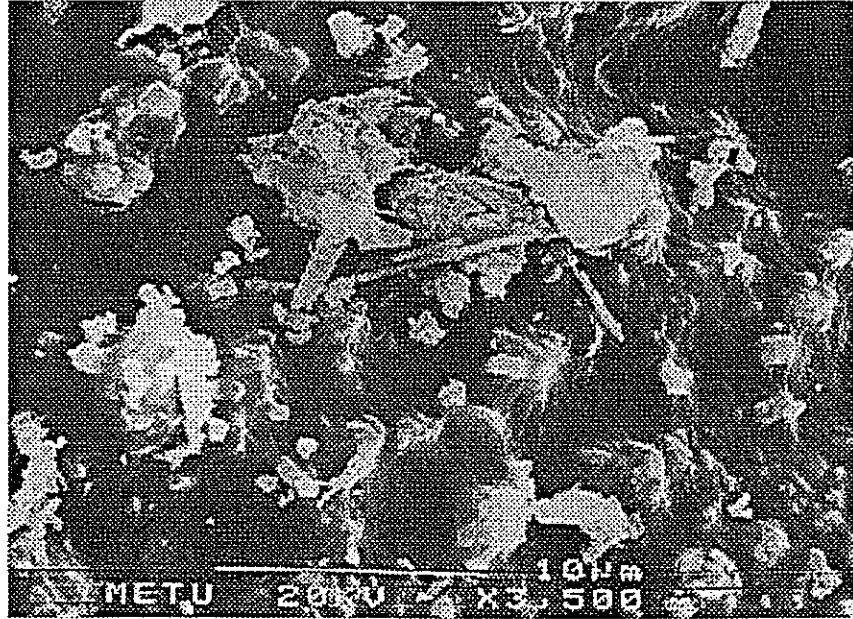


Şekil 4.9 Devamı

(a)

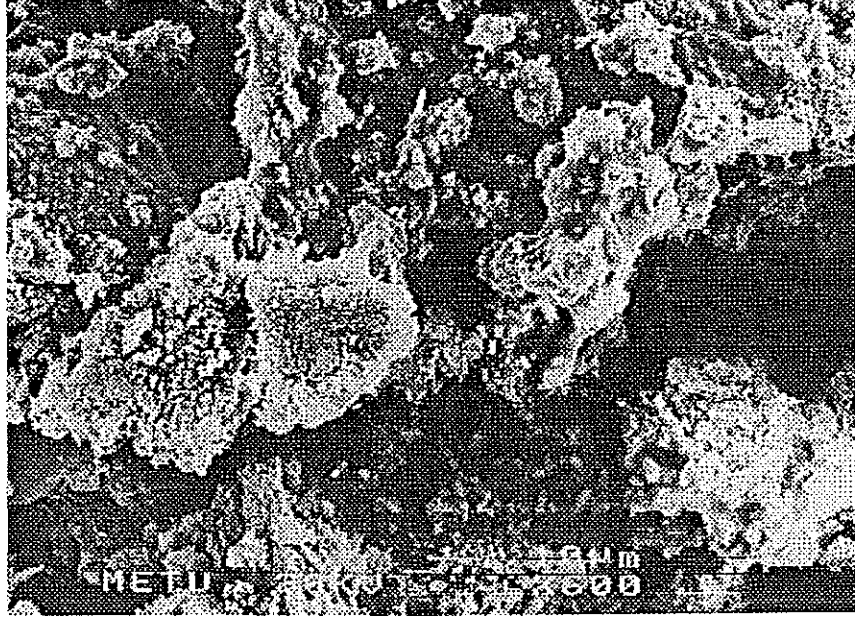


(b)



Şekil 4.10 Çinko Cürufunun Sülfidasyondan Önceki TEM Fotoğrafları
(a) 2-3 mm (x25), (b) 2-3 mm (x3500), (c) 2-3 mm (x600)

(c)



Şekil 4.10 Devamı

Çinko cürufu'nun TEM fotoğrafları, bu cürufun çelikhane cürufundan daha gözenekli bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir (Şekil 4.10a). Çinko cürufunun morfolojik yapısı da çelikhane cürufundan farklıdır. Çinko cürufunun yüzeyi çelikhane cürufunun yüzeyinden daha yumuşaktır (Şekil 4.10b). Ayrıca çinko cürufunda kristal ve çubuk şeklindeki yapılar yaygın değildir. (Şekil 4.10c).

4.2 Sorbentlerin Sülfidasyon Öncesi Kimyasal Özellikleri

Çelikhane cürufunun kimyasal analizleri X-Işını Spektrometrisi ile KARDEMİR laboratuvarlarında yapılmıştır. Tablo 4.3'de gösterilen bu sonuçlara göre, çelikhane cürufunun

ana bileşenleri Fe, Ca, SiO₂ ve Mn' dir. Fe, Ca ve Mn oksitleri teorik olarak yüksek miktarda kükürt tutma kapasitesine sahiptir. H₂S sorbenti olarak en fazla kullanılan metaller olan, demir, kalsiyum ve manganezin çelikhane cürufu içindeki miktarları, sırasıyla yaklaşık olarak ağırlıkça %16, %25 ve %5'dir. Çelikhane cürufu içinde yaklaşık %20 oranında SiO₂ bulunmasının sorbente stabilite ve dayanıklılık kazandıracığı düşünülmektedir.

Tablo 4.3 Çelikhane Cürufunun Kimyasal Analizi

% ağırlıkça	3 – 4 mm	2 – 3 mm	1 – 2 mm
Fe	16.64	16.80	14.68
SiO ₂	21.08	17.72	21.63
Mn	5.31	5.04	5.19
Al	1.10	1.13	0.96
Ca	25.11	24.02	26.83
Mg	4.84	4.65	4.69

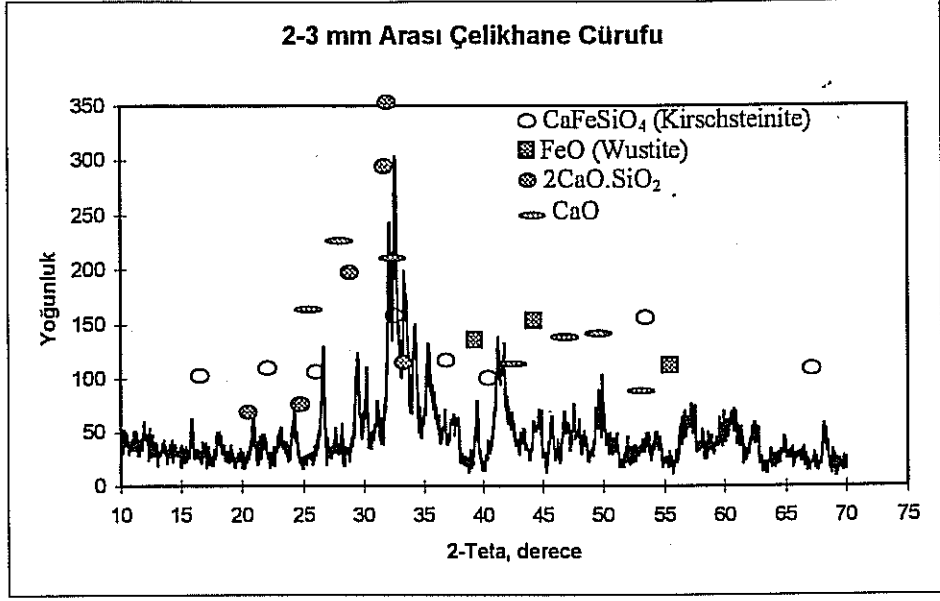
Çinko cürufunun AAS ile yapılan kimyasal analizlerinin sonuçları Tablo 4.4'de verilmiştir. Çinko cürufu ağırlık olarak %1.7 çinko, %8 oranında demir ve yaklaşık %11 gibi oldukça fazla bir oranda da kalsiyum içermektedir. Bu sonuçlar, çinko cürufunun da H₂S gideriminde yüksek bir potansiyele sahip olduğunu göstermektedir. Bunun yanında, cüruf içinde çinko ve demirin birarada bulunması, çinko cürufunun, Bölüm 2'de anlatılan ve çok etkili bir H₂S sorbenti olan çinko ferrit gibi davranmasını sağlayabilir.

Tablo 4.4 Çinko Cürufunun Kimyasal Analizi

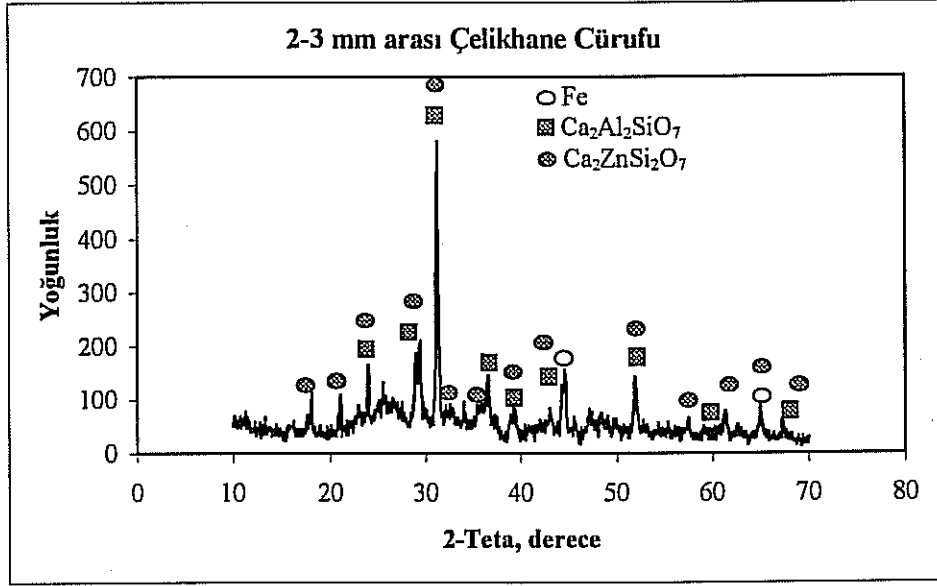
	% ağırlık olarak
Zn	1.70
Fe	8.28
Ca	11.03
Mn	0.60

4.2.1 XRD Analizleri

Çelikhane cürufu içinde bulunan çeşitli fazların XRD ile yapılan analiz sonuçları Şekil 4.11’de verilmiştir. Sülfidasyon öncesinde çelikhane cürufu içinde en yaygın olarak bulunan fazlar CaFeSiO_4 , FeO , CaO ve 2CaO.SiO_2 dir. Şekil 4.12’de verilen çinko cürufunun XRD analizleri sonuçları da, sülfidasyon öncesinde çinko cürufu içinde Fe , $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ ve $\text{Ca}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$ bulunduğunu göstermiştir.



Şekil 4.11 2-3 mm arası Çelikhane Cürufunun Sülfidasyon Öncesi XRD Analizi



Şekil 4.12 2-3 mm arası Çinko Cürufunun Sülfidasyon Öncesi XRD Analizi

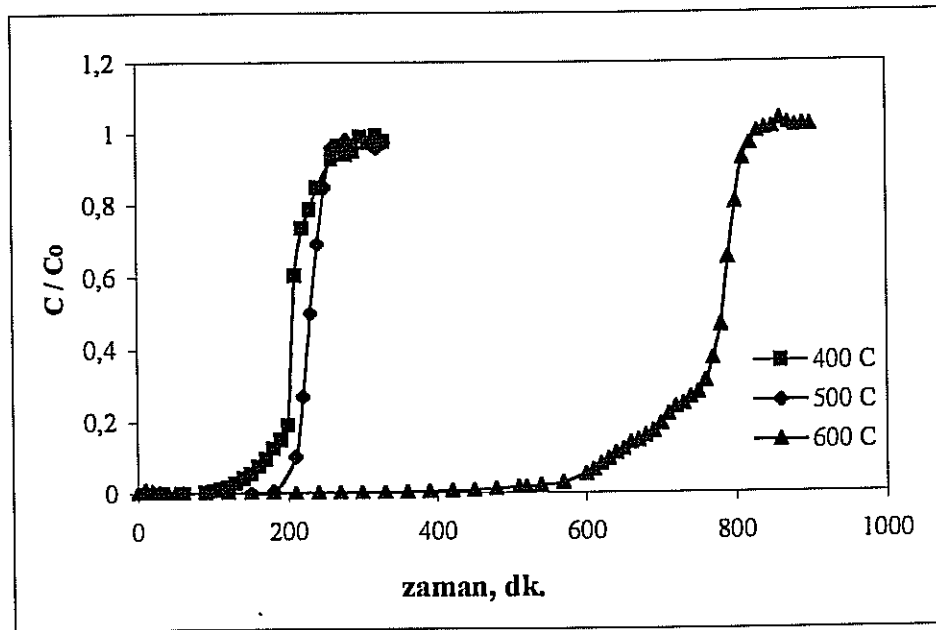
4.3 Sülfidasyon

Sıcaklığın ve giriş H_2S konsantrasyonunun, sorbent sorpsiyonu üzerindeki etkilerini belirlemek için sülfidasyon deneyleri yapılmıştır. Çıkış H_2S konsantrasyonu ve reaksiyon süresi grafiği çizilerek “yataktan çıkış-breakthrough” eğrileri elde edilmiştir. Çıkış H_2S konsantrasyonu, giriş H_2S konsantrasyonuna bölünerek birimsiz hale getirilmiştir. Böylece, tüm “breakthrough” eğrilerinde grafiğin ordinatı C/C_0 olmaktadır ki burada C çıkış H_2S konsantrasyonu ve C_0 reaktöre giren H_2S konsantrasyonudur. Bu çalışmada kullanılan sorbentlerin kapasiteleri bu “breakthrough” eğrileri kullanılarak hesaplanmıştır. EGKÇ sistemindeki gaz türbinleri ve diğer ekipmanlar 200 ppmv H_2S konsantrasyonuna (Atımtay et. al., 1995) kadar tolerans gösterebildikleri için breakthrough konsantrasyonları 200 ppmv çıkış H_2S konsantrasyonu olarak belirlenmiştir.

4.3.1 Çelikhane Cürufunun Sülfidasyon Deneyleri

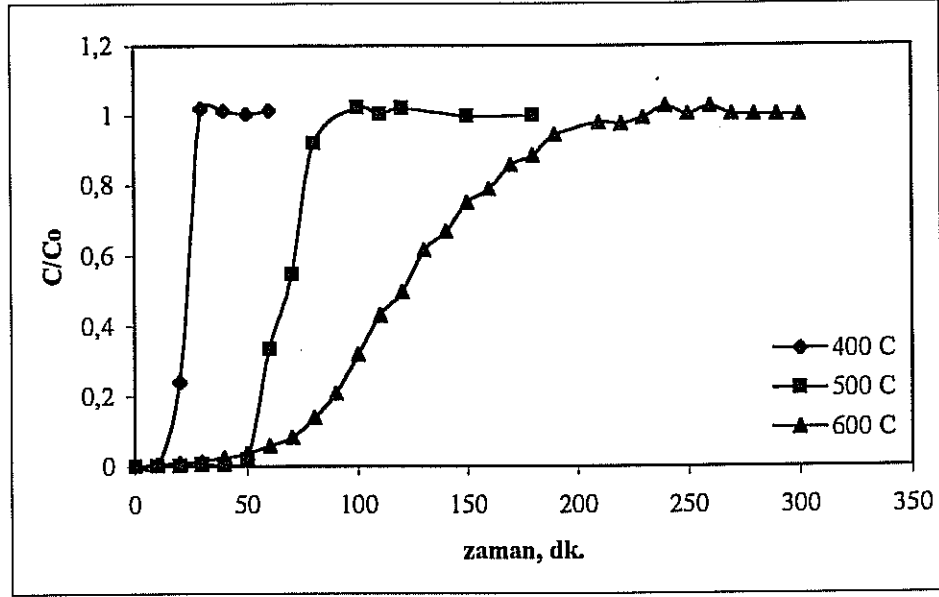
400, 500 ve 600 °C’ de 1000 ppmv H_2S giriş konsantrasyonu ile, sorbent olarak 2-3 mm çelikhane cürufu tanecikleri kullanılarak yapılan H_2S sülfidasyonundan elde edilen breakthrough eğrileri Şekil 4.13’de verilmiştir. Şekilden görülebileceği gibi, sıcaklık yükseldikçe sorbentin H_2S sorpsiyon kapasitesi artmaktadır. Aynı şekilden, 200 ppmv H_2S breakthrough konsantrasyonuna, 400, 500 ve 600 °C reaksiyon sıcaklıklarında sırasıyla 200 dak., 210 dak. ve 680 dakikada ulaşıldığı görülmektedir. 200 ppmv breakthrough konsantrasyonu rastgele belirlenmiş olmasına rağmen, Şekil 4.13’ten, 500 °C’de 200 dakika (3saatten fazla) ve 600 °C’de yaklaşık 600 dakika (10 saat) reaktörden çıkan gazda H_2S konsantrasyonunun sıfır olduğu görülebilir. Bu H_2S sorbenti için mükemmel bir kapasitedir.

Şekil 4.14, 2-3 mm çelikhane cürufu taneciklerinin 2000 ppmv H₂S giriş konsantrasyonu ile 400, 500 ve 600 °C reaksiyon sıcaklıklarındaki sülfidasyonundan elde edilen breakthrough eğrilerini göstermektedir. Bu şekle göre, yine sorbentin kapasitesi reaksiyon sıcaklığı arttıkça artmaktadır. Giriş H₂S konsantrasyonu 2000 ppmv iken, 400, 500, 600 °C'deki, 200 ppmv çıkış H₂S konsantrasyonu için breakthrough süreleri sırasıyla yaklaşık 20 dak.,55 dak ve 70 dakikadır.



Şekil 4.13 H₂S'in Çelikhane Cürufu ve 1000 ppmv Giriş konsantrasyonu ile Değişik Sıcaklıklardaki Breakthrough Eğrileri

Giriş H₂S konsantrasyonu 2000 ppmv olduğunda, reaksiyon sırasında, çıkış H₂S konsantrasyonunun sıfır olarak gözlemlendiği süre 1 saat civarındadır. (yaklaşık 60-70 dakika). 1000 ppmv giriş H₂S konsantrasyonlu ilk durumla karşılaştırıldığında, önemli ölçüde bir azalma vardır. Bu sonucu açıklamak için daha fazla araştırma gerekmektedir.

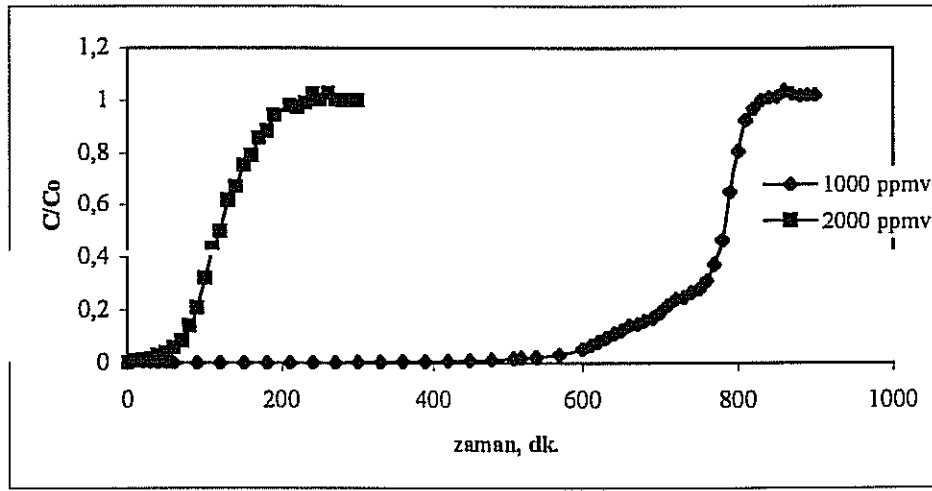


Şekil 4.14 H₂S'in Çelikhane Cürufu ve 2000 ppmv Giriş Konsantrasyonu ile Değişik Sıcaklıklardaki Breakthrough Eğrileri

Giriş H₂S konsantrasyonunun, sorbentin sülfidasyon verimi üzerindeki etkisi Şekil 4.15'de karşılaştırmalı olarak görülebilir. Giriş konsantrasyonundaki artış, 600°C'de sorbentin kapasitesini 3 katı kadar azaltmıştır. Breakthrough eğrilerinden bulunan, farklı sıcaklıklarda ve iki farklı giriş H₂S konsantrasyonlarında, çelikhane cürufunun sorpsiyon kapasiteleri Tablo 4.5'te özetlenmiştir. Bu sorpsiyon kapasitelerinin detaylı hesaplamaları Ek C'de verilmiştir. Tablodan görüldüğü üzere, bu sorbentin H₂S sorpsiyon kapasitesi, 600 °C ve 1000 ppmv giriş H₂S konsantrasyonunda en yüksektir (2.20 g S / 100 g sorbent).

Tablo 4.5 Çelikhane Cürufunun Sorpsiyon Kapasiteleri

Kükürt Kapasitesi	Giriş Konsantrasyonları ve Sülfidasyon Sıcaklıkları					
	1000 ppmv			2000 ppmv		
	400°C	500°C	600°C	400°C	500°C	600°C
g S / 100 g Sorbent	0.80	0.88	2.20	0.17	0.51	0.93

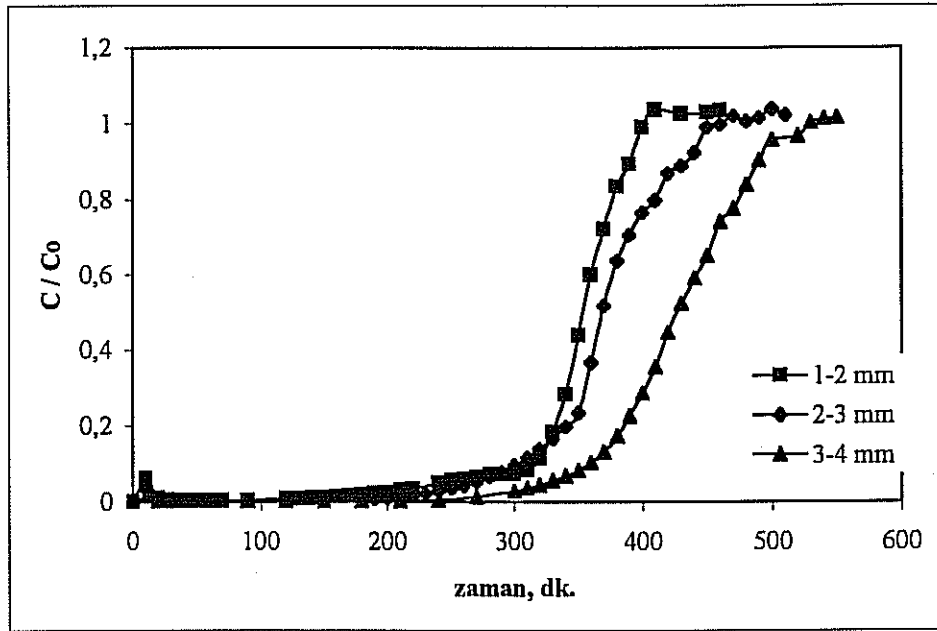


Şekil 4.15 H₂S'in 600°C'de Çelikhane Cürufu ile Giriş Konsantrasyonunun Etkisini Gösteren Breakthrough Eğrileri

Çelikhane cürufu tanecik boyutunun sülfidasyon verimi ve sorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkisini test etmek için, sülfidasyon deneyleri farklı tanecik boyutları kullanılarak yapılmıştır. Bu deneylerde sıcaklık, bütün tanecik boyutları için 600 °C'de sabit tutulmuş ve gaz hızı (space velocity) 1200s⁻¹ (25°C, 1 atm) olarak ayarlanmıştır. Giriş H₂S konsantrasyonu 1000 ppmv dir. Şekil 4.16, bu sülfidasyon deneylerinin sonuçlarını göstermektedir. 1-2 mm ve 2-3 mm tanecikler için sülfidasyon verimi aşağı yukarı aynıdır ve 3-4 mm tanecikler için verim biraz daha

artmaktadır. Bu nedenle, bu gaz debisinde ve sıcaklıkta kütle transfer direncinin önemsiz olduğu sonucuna varılabilir.

3-4 mm taneciklerin diğer tanecik boyutlarından biraz daha fazla sorpsiyon kapasitesine sahip olmalarının nedeni çok net değildir. Fakat, bu taneciklerin kimyasal bileşimleri çok düzgün olmayabilir. Bu parçacık boyutu tesadüfen, diğer taneciklerden biraz daha fazla metal oksit içeriğine sahip olabilirler veya reaksiyon gazlarının metal oksitlerle daha fazla reaksiyona girmesine yarayan daha geniş bir gözenek yapısına sahip olabilirler.

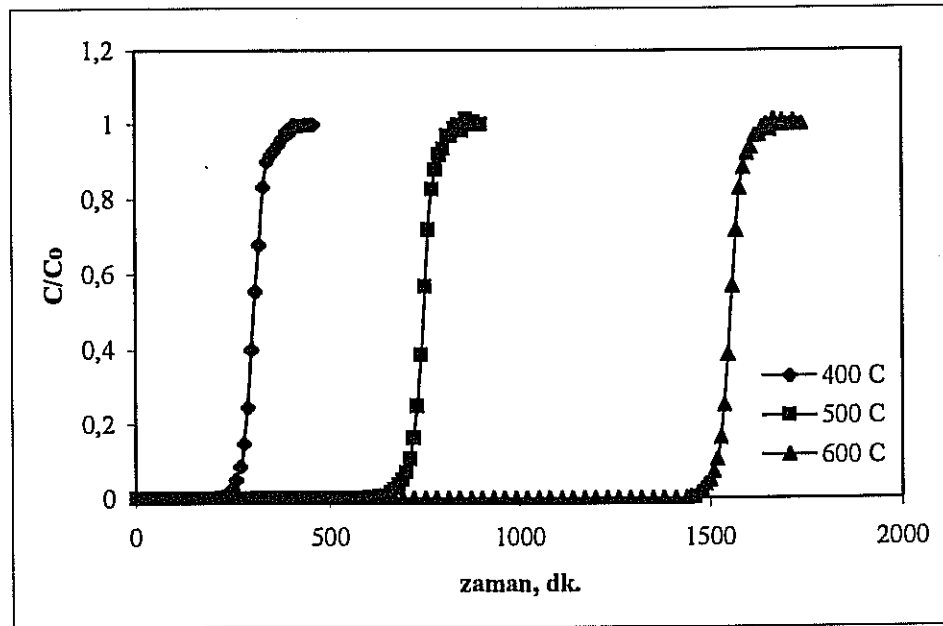


Şekil 4.16 Farklı tanecik boyutlarının etkisini gösteren H₂S Breakthrough Eğrileri (600°C, Giriş Konsantrasyonu 1000 ppmv, Space Velocity:1200 s⁻¹ ve Sorbent olarak Çelikhane Cürufu ile)

4.3.2 Çinko Cürufunun Sülfidasyon Deneyleri

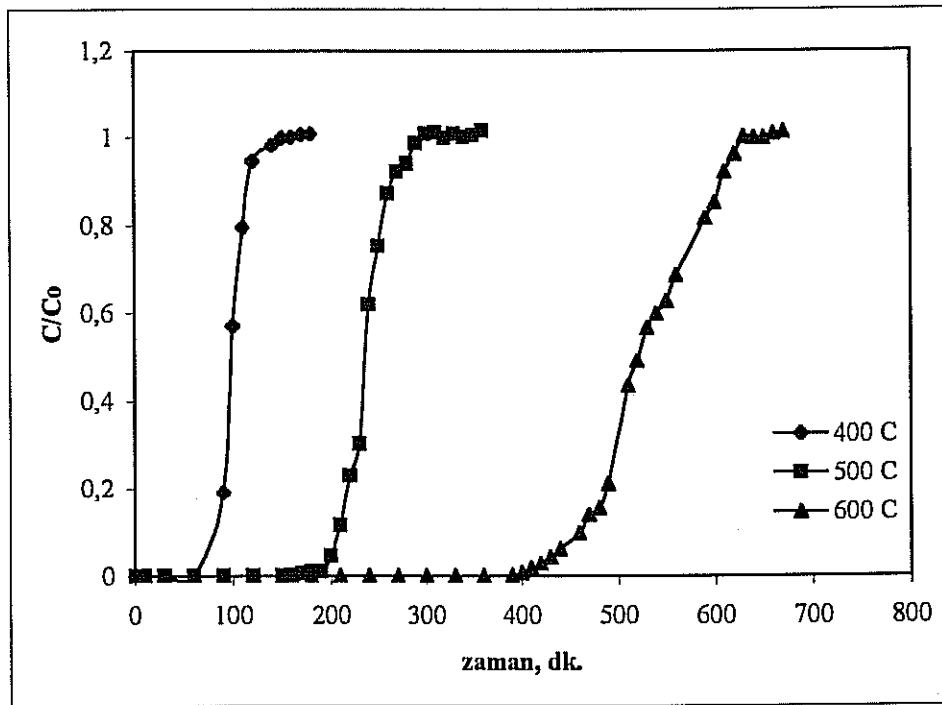
Sorbent olarak çinko cürufunun kullanıldığı sülfidasyon deneyleri, çelikhane cürufunun deneysel koşullarıyla aynı olarak, 400, 500 ve 600 °C reaksiyon sıcaklıklarında, 1000 ppmv ve 2000 ppmv giriş H₂S konsantrasyonları ile gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.17, 1000 ppmv H₂S ile farklı sıcaklıklardaki breakthrough eğrilerini göstermektedir. Sorbentin kapasitesi yine artan sıcaklıkla yükselmektedir. 200-ppmv breakthrough konsantrasyonuna 400, 500 ve 600 °C sıcaklıklarda, sırasıyla 280 dak., 720 dak. ve 1530 dakikada ulaşılmıştır.

Bu sorbent H₂S sorpsiyonunda çelikhane cürufu sorbentinden çok daha iyi sonuçlar vermiştir. Reaksiyon sırasında, 500 °C'de yaklaşık 700 dakika (~12 saat) ve 600°C'de 1500 dakika (25 saat) çıkış H₂S konsantrasyonu gözlenmemiştir. Bu sonuç, çelikhane cürufu sorbentinin sonuçlarıyla karşılaştırıldığında daha üstün bir performans olarak düşünülmektedir.



Şekil 4.17 H₂S'in Çinko Cürufu ve 1000 ppmv Giriş Konsantrasyonu ile Farklı Sıcaklıklardaki Breakthrough Eğrileri

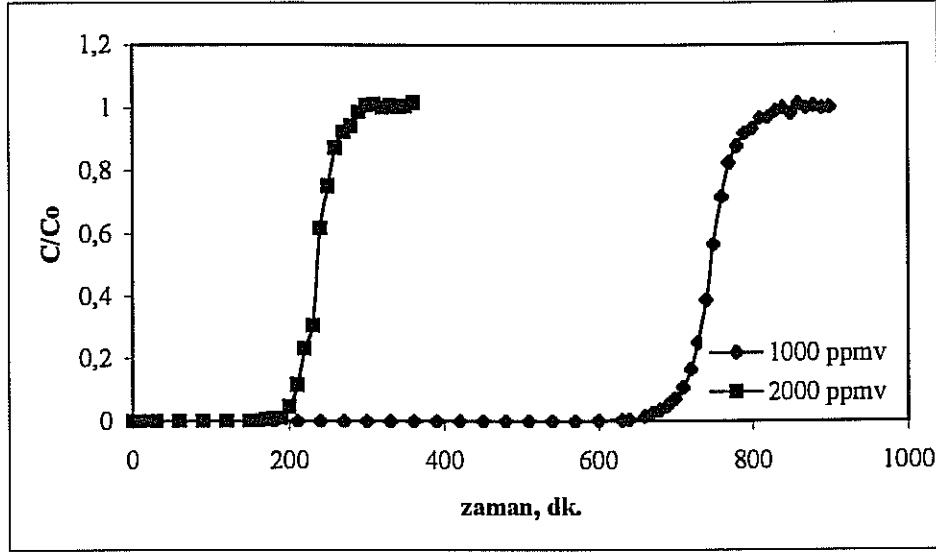
Farklı sıcaklıklardaki, 2000-ppmv H_2S giriş konsantrasyonu için breakthrough eğrileri Şekil 4.18’de verilmiştir. 200-ppmv çıkış konsantrasyonu için 400, 500 ve 600°C sıcaklıklarda breakthrough süreleri sırasıyla 75 dak., 200 dak., ve 450 dakikadır. Çinko cürufunun H_2S sorpsiyon kapasitesi yine sıcaklıkla artmaktadır. Fakat, bu sorbentte yine artan giriş H_2S konsantrasyonu ile H_2S sorpsiyon kapasitesinde bir azalma görülmüştür.



Şekil 4.18 H_2S 'in Çinko Cürufu ve 2000 ppmv Giriş Konsantrasyonu ile Farklı Sıcaklıklardaki Breakthrough Eğrileri

Şekil 4.19, giriş H_2S konsantrasyonunun sülfidasyon verimi üzerinde etkisini göstermek amacıyla hazırlanmıştır. 500 °C’de giriş H_2S konsantrasyonu 2000 ppmv’den 1000 ppmv’ye düşürüldüğü zaman, çinko cürufunun sorpsiyon kapasitesi 1.5 kat artmaktadır. Breakthrough eğrilerinden

bulunan, farklı sıcaklıklarda ve giriş konsantrasyonlarında, çinko cürufunun sorpsiyon kapasiteleri Tablo 4.6’da özetlenmiştir.



Şekil 4.19 H₂S'in 500°C'de Çinko Cürufu ile Farklı Giriş Konsantrasyonlarındaki Breakthrough Eğrileri

Tablo 4.6 Çinko Cürufunun Sorpsiyon Kapasiteleri

Kükürt kapasitesi	Giriş Konsantrasyonları ve Sülfidasyon Sıcaklıkları					
	1000 ppmv			2000 ppmv		
	400°C	500°C	600°C	400°C	500°C	600°C
g S / 100 g Sorbent	1.17	2.78	5.78	0.78	1.87	3.88

Tablo 4.6'dan görülebileceği gibi, çinko cürufunun sorpsiyon kapasitesi çelikhane cürufununkinden çok daha fazladır. (2.20 g S/100 g sorbent e kıyasla 600°C'de 5.78 g S/100 g sorbent). Bu çok tatmin edici bir sonuç olarak düşünülmektedir.

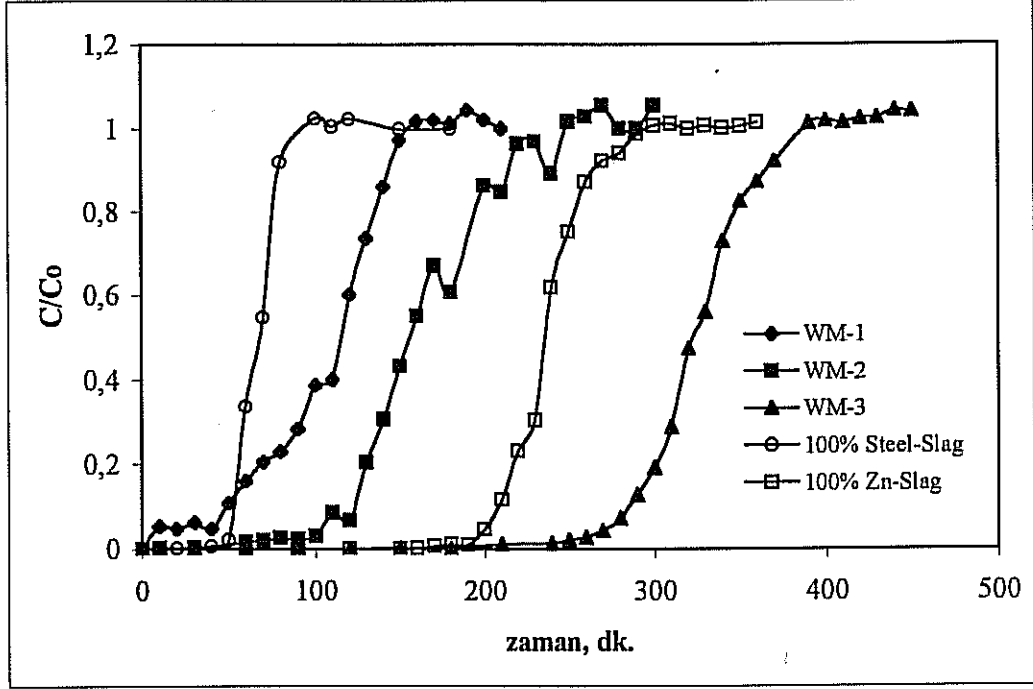
4.3.3 Çelikhane ve Çinko Cürufları Karışımının Sülfidasyon Deneyleri

Ağırlık olarak farklı oranlardaki çelikhane ve çinko cürufu karıştırılmış ve 500 °C 'de 2000 ppmv H₂S giriş konsantrasyonu ve 2000 s⁻¹ (25°C, 1 atm) gaz hızı ile bu cürufların sorpsiyon kapasiteleri test edilmiştir. Reaktörün içindeki toplam sorbent ağırlığı 15 gr olarak sabit tutulmuştur. Çelikhane ve çinko cüruflarının karışımı Tablo 3.2'de gösterildiği gibi ayarlanmıştır. Bu karışımlardan elde edilen breakthrough eğrileri Şekil 4.20'de verilmiştir. Sonuçlar, karışımın çinko cürufu içeriği arttıkça H₂S sorpsiyon kapasitesinin de arttığını göstermektedir. 500 °C ve 2000 ppmv H₂S giriş konsantrasyonunda, AK-1, AK-2 ve AK-3 için breakthrough süreleri sırasıyla 50 dak., 110 dak. ve 280 dakikadır.

AK-3 ile (ağırlık olarak %75 Çinko Cürufu ve % 25 Çelikhane Cürufu) %100 Çinko-Cürufundan daha fazla bir verim elde edilmiştir. Bu nokta ek bir araştırma gerektirmektedir. Tablo 4.7, test edilen cüruf karışımlarının karıştırılmamış sorbentlerle birlikte sorbent kapasitelerini göstermektedir.

Tablo 4.7 Test Edilen Cüruf Karışımlarının 500 °C' deki Sorbent Kapasiteleri

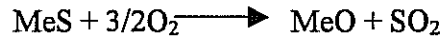
Sorbentler	Sorbent Kapasitesi, g S/100 g Sorbent
100 % Çelikhane Cürufu	0.51
AK-1	0.75
AK-2	1.27
AK-3	2.55
100 % Çinko Cürufu	1.87



Şekil 4.20 H₂S'in Farklı Atık Karışımları ile 500°C ve 2000 ppmv Giriş Konsantrasyonundaki Breakthrough Eğrileri (karışım oranları için Tablo 3.2'ye bakınız)

4.4 Rejenerasyon ve Ardışık Testler

Sorbentlerin rejenerasyonu ardışık testler sırasında yapılmıştır. Ardışık testler boyunca sıcaklık 500 °C'de sabit tutulmuştur. Çelikhane ve çinko cürufplarının ikisi için de 3 ½ ardışık çevrim uygulanmıştır (1 çevrim = 1 sülfidasyon + 1 rejenerasyon). Rejenerasyon prosesi sırasında, sülfide edilmiş sorbent hava ile reaksiyona sokulmuştur. Reaksiyona girmiş sorbentin içindeki metal süfürleri hava ile oksitlenir ve aşağıdaki reaksiyona göre metal oksitleri yeniden oluşturur.



Rejenerasyon reaksiyonu sırasında SO_2 üretilmektedir ve SO_2 konsantrasyonu yine PFP detektörlü GC yardımıyla analiz edilmiştir. Sülfidasyon reaksiyonu esnasında H_2S ve rejenerasyon reaksiyonu esnasında SO_2 için reaksiyon süresine karşı breakthrough eğrileri çizilmiştir. Breakthrough eğrilerinde C/C_0 , sülfidasyon deneyleri için çıkış H_2S konsantrasyonunun başlangıç H_2S konsantrasyonuna oranını, rejenerasyon deneyleri için de çıkış SO_2 konsantrasyonunun başlangıç SO_2 konsantrasyonuna oranını ifade eder.

4.4.1 Çelikhane Cürufunun Ardışık Testleri

Ardışık dört sülfidasyondan sonra elde edilen breakthrough eğrileri Şekil 4.21’de verilmiştir. Çelikhane cürufunun sorpsiyon kapasitesi ilk sülfidasyondan sonra aniden azalmıştır. İkinci ve üçüncü sülfidasyondaki sorpsiyon kapasiteleri hemen hemen aynı olmasına rağmen, dördüncü de kapasite iyice düşmüştür. Bununla birlikte, sorbent ardışık üç sülfidasyon boyunca kullanılabilir. kullanılabilmektedir.

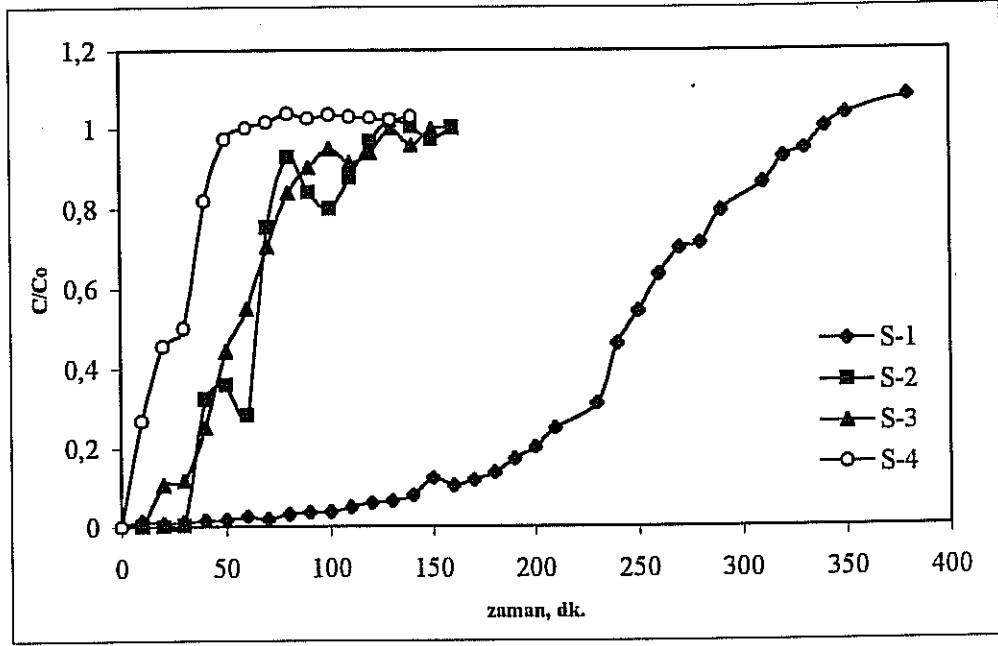
Şekil 4.22, rejenerasyon reaksiyonları esnasında oluşan SO_2 miktarını göstermektedir. İlk ve ikinci rejenerasyonun ilk aşamasında yaklaşık 350 ppmv SO_2 oluşmuş, daha sonra bu yavaş yavaş azalmış ve sorbentin rejenerasyonu tamamlandığı zaman sıfıra ulaşmıştır. Eğer rejenerasyon sırasında hava debisi düşük tutulursa, rejenerasyon gazındaki SO_2 konsantrasyonu yüksek olabilir. Bu, rejenerasyon gazını sülfürik asit oluşumu için daha uygun hale getirir. Bu çalışmada, sülfidasyon ve rejenerasyon aşamalarında gazın debisi sabit tutulmuştur. Çelikhane cürufunun ardışık testlerinin sonuçları, büyük ihtimalle rejenerasyon reaksiyonları esnasında

oksijenli ortamda sülfat oluşumu nedeniyle çelikhane cürufunun sadece nispeten az sayıda sülfidasyon/rejenerasyon ardışık kullanımı ile etkili olabileceği izlenimi yaratmaktadır. Fakat, malzemenin maliyeti çok düşük (aslında bedava) olduğundan, bu büyük bir sorun olarak düşünülmemelidir.

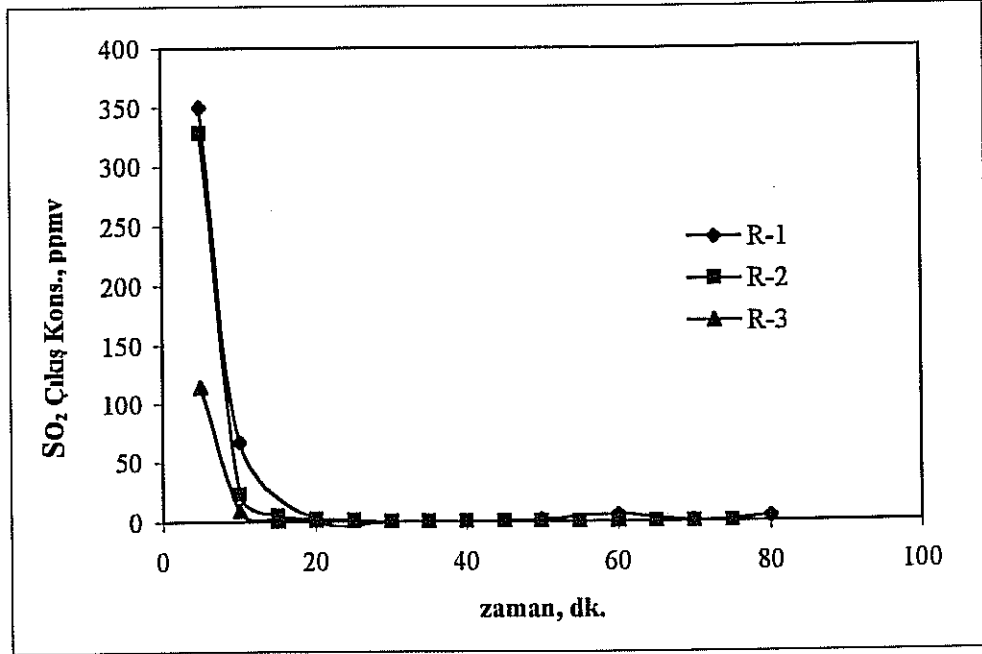
Çelikhane cürufunun ardışık testler sonrasındaki efektif H₂S sorpsiyon kapasiteleri Tablo 4.8'de verilmiştir. Efektif sorbent kapasitesi sülfidasyon sayısının artmasıyla azalmaktadır. Sorbent kapasitesinin azalmasının ana sebebi, oksijenli ortamda **metal oksit oluşumu yerine metal sülfat oluşmasıdır.**

Tablo 4.8 Ardışık Testler Esnasında Çelikhane Cürufunun Sorbent Kapasiteleri

Sülfidasyon numarası	Sorbent kapasitesi, g S/100 g Sorbent
S-1	1.18
S-2	0.19
S-3	0.17
S-4	0.10



Şekil 4.21 500°C ve 1000 ppmv Giriş Konsantasyonu ile Ardışık Dört Sülfidasyon Sırasındaki Breakthrough Eğrileri (S=Sülfidasyon deneyi)



Şekil 4.22 SO₂ için 500°C'de Kuru Hava ile (350 ml/min) Rejenerasyon Sırasında elde edilen Breakthrough Eğrileri (R=Rejenerasyon deneyi)

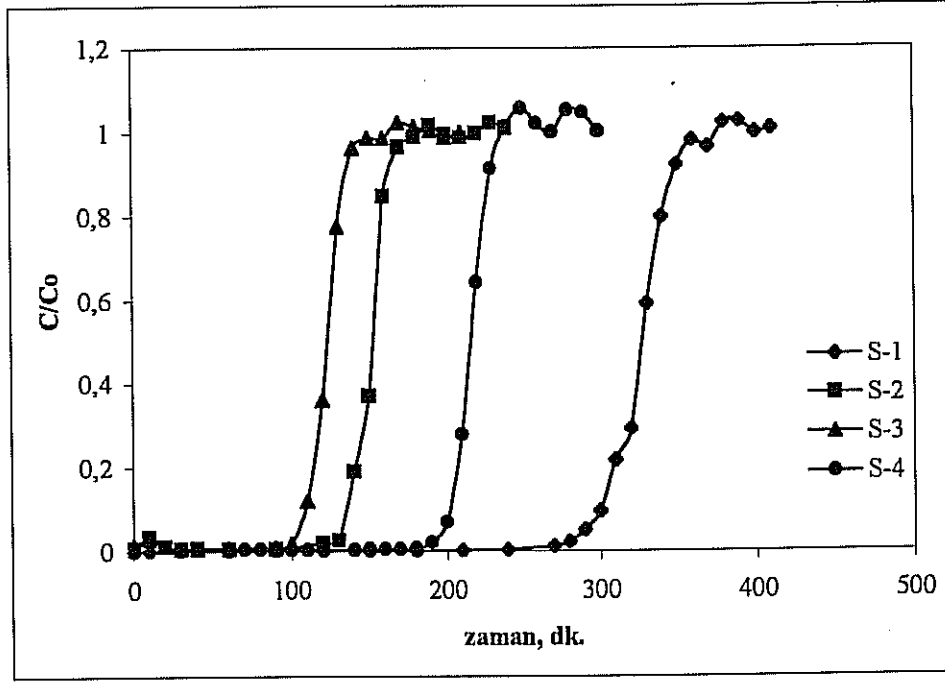
4.4.2 Çinko Cürufunun Ardışık Testleri

Çinko cürufunun ardışık test sonucu Şekil 4.23'de verilmiştir. Çinko cürufuna 3 ½ çevrim uygulanmıştır. Sorpsiyon kapasitesi ilk sülfidasyondan sonra orijinal kapasitenin yarısına düşmüş daha sonra dördüncü sülfidasyonda üçüncüye nazaran yükselmiştir fakat halen ilkinden daha düşüktür. Yine de, sorbent ardışık dört sülfidasyon boyunca etkili görünmektedir.

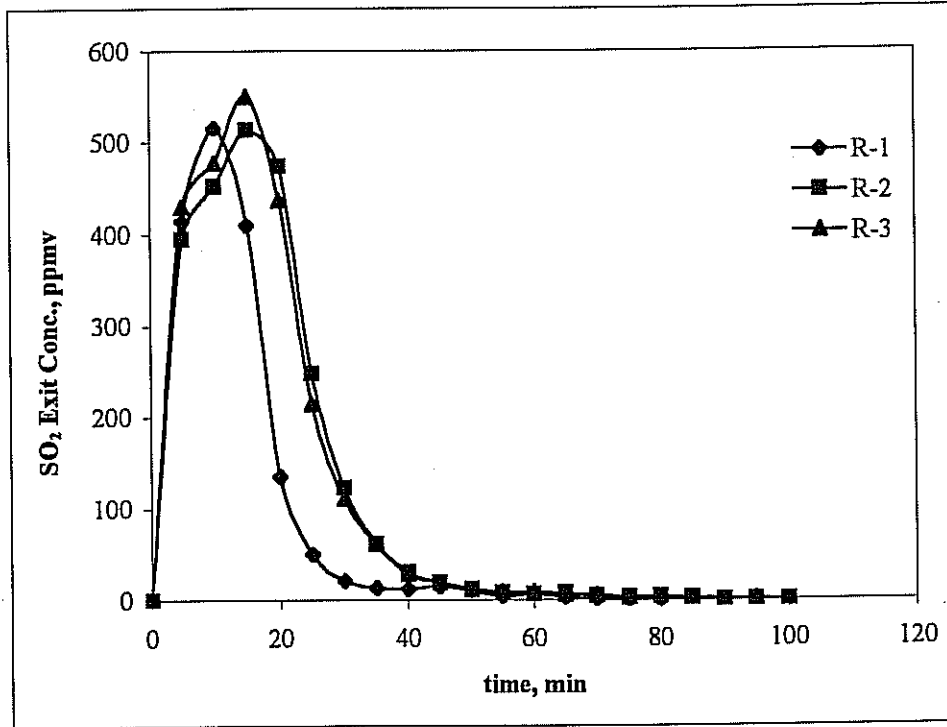
Çinko cürufun rejenerasyonu esnasında açığa çıkan SO₂ konsantrasyonu Şekil 4.24'de verilmiştir. Rejenerasyonun ilk aşamalarında 500 ppmv SO₂ oluşmuştur. Çinko cürufunun ardışık test sonuçları, sorbentin ardışık dört sülfidasyon boyunca sorpsiyon kapasitesini önemli ölçüde kaybetmeden etkili kalabileceğini göstermektedir. Tablo 4.9, ardışık test esnasında çinko cürufunun sorbent kapasitelerini göstermektedir. Yine, rejenerasyon sırasındaki **metal sülfat** oluşumu çinko cürufunun sorbent kapasitesindeki azalışa neden olarak gösterilebilir.

Tablo 4.9 Ardışık Test Esnasında Çinko Cürufunun Sorbent Kapasiteleri

Sülfidasyon numarası	Sorbent kapasitesi, g S/100 g Sorbent
S-1	2.67
S-2	1.24
S-3	0.96
S-4	1.77



Şekil 4.23 H₂S için 500°C'de ve 2000 ppmv Giriş Konsantrasyonu ile Ardışık Dört Sülfidasyon Sonucu Elde Edilen Breakthrough Eğrileri (S=Sülfidasyon deneyi)



Şekil 4.24 SO₂ için 500°C'de Kuru Hava ile (350 m³/min) Rejenerasyon Sırasında Elde Edilen Breakthrough Eğrileri (R=Rejenerasyon deneyi)

4.5 Sülfidasyon Sonrasında Fiziksel ve Kimyasal Özellikler

4.5.1 Sülfidasyon Sonrasında Çelikhane Cürufunun Fiziksel Özellikleri

Sülfidasyon testlerinden sonra çelikhane cürufunun BET yüzey alanı belirlenmiştir ve sonuçlar Tablo 4.10'da gösterilmektedir. 2-3 mm boyuttaki sorbentin sülfidasyon öncesi BET yüzey alanı $3.10 \text{ m}^2/\text{g}$ dır. Sülfidasyondan sonra, çelikhane cürufunun BET yüzey alanında bir azalma gözlenmiştir. Sülfidasyon reaksiyonları sırasında metal oksitler yerine metal sülfürler oluşur. Metal sülfürlerin molekülleri metal oksitlerden daha ağır ve genellikle daha geniş boyutludur. Bu nedenle, sülfidasyon reaksiyonu sırasında gözenek tıkanmalarının meydana gelmiş olabileceği ve bunun da yüzey alanında bir azalmaya neden olabileceği ve dolayısıyla sorbent üzerindeki reaksiyon alanlarında bir azalma oluşabileceği düşünülmektedir.

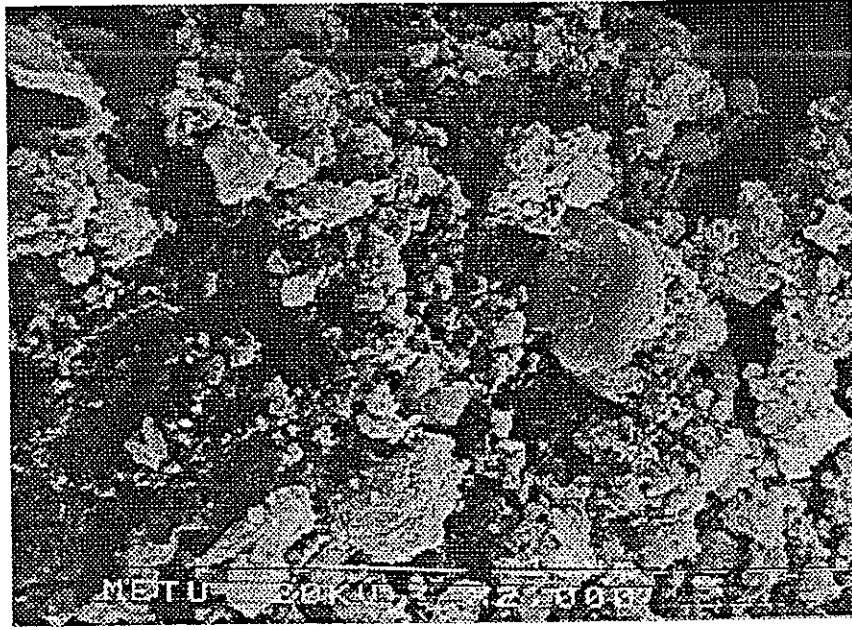
Tablo 4.10 Sıcaklık ve Giriş Konsantrasyonunun BET Yüzey Alanı üzerindeki Etkisi

Giriş Konsantrasyonu , ppmv	Sıcaklık , °C	BET Yüzey Alanı, m^2/g
1000	400	1.89
1000	500	2.37
1000	600	1.57
2000	500	2.73

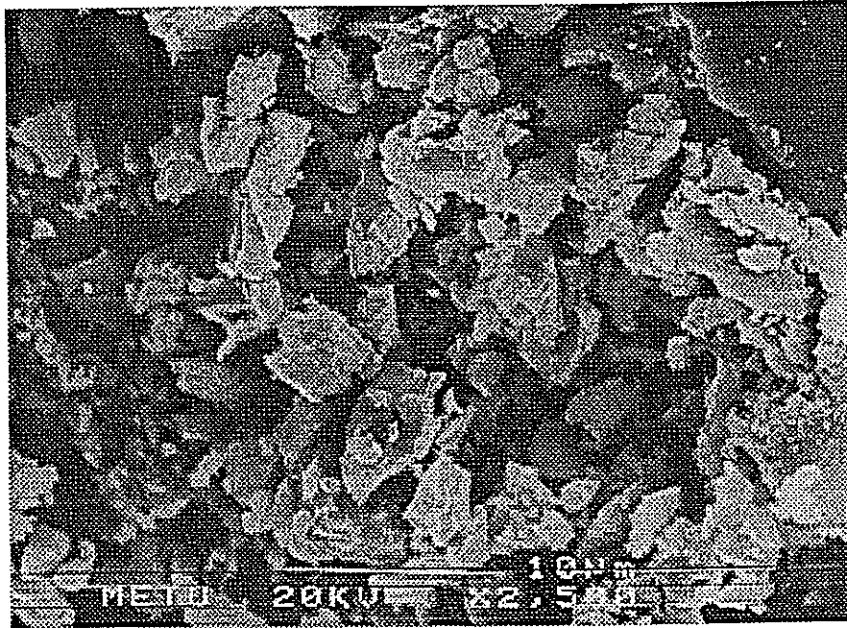
Sorbentlerin sülfidasyondan sonraki farklı sıcaklıklardaki TEM fotoğrafları Şekil 4.25'te verilmiştir. Farklı reaksiyon sıcaklıklarında sülfidasyona uğramış sorbentlere ait SEM fotoğraflarında, sorbentlerin morfolojisindeki değişiklikler görülebilir. Sülfidasyon sıcaklığı arttıkça, sorbent içindeki kristal yapının şekli daha küresel bir biçim almaktadır.

Sülfidasyon ve rejenerasyon reaksiyonlarından sonra sorbent taneciklerin boyutları ve sertliklerindeki değişiklikler kontrol edilmiştir. Tanecik boyutunda ve sertliğinde hiçbir değişiklik gözlenmemiştir. Tanecikler reaksiyonlardan sonra aynı boyutta kalmış ve kullanılmış olduklarına dair hiçbir işaret görülmemiştir. Daha önce de bahsedildiği gibi, cürufun içeriğindeki SiO₂ taneciklerin yapısal bütünlüklerini korumalarına yardımcı olmuştur.

(a)

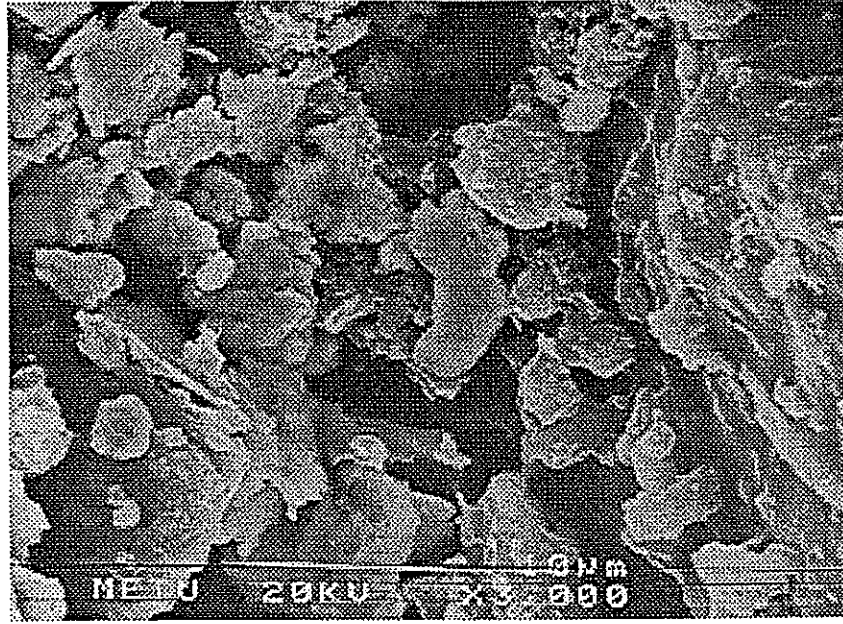


(b)

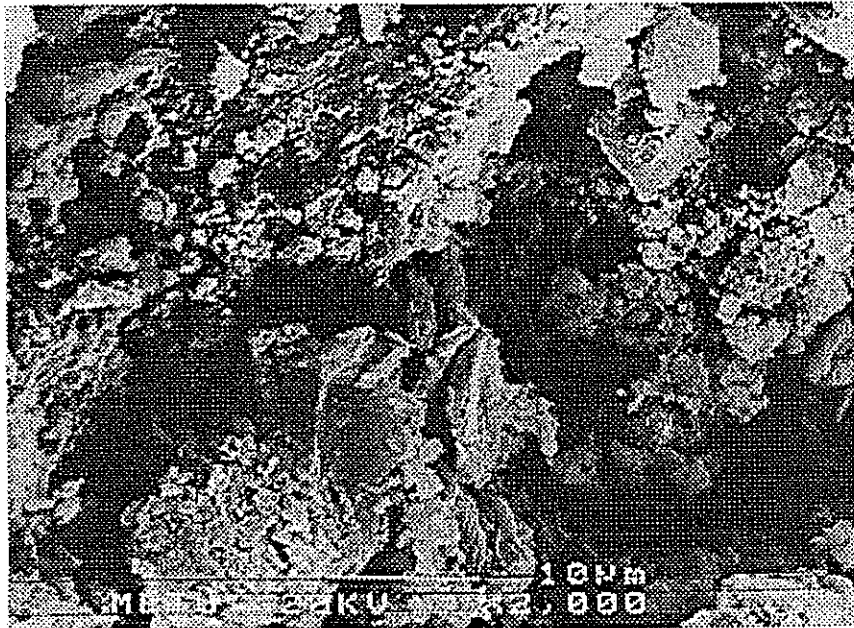


Şekil 4.25 Değişik Sıcaklıklardaki Sülfidasyondan Sonra Çelikhane Cürufunun TEM Fotoğrafları
(a) 300°C (b) 400 °C (c) 500 °C (d) 600 °C

(c)



(d)



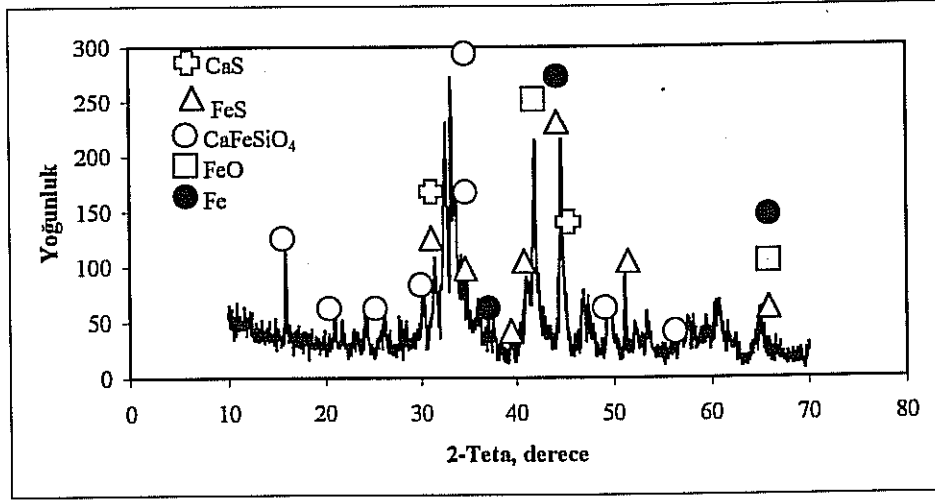
Şekil 4.25 Devamı

4.5.2 Sülfidasyon Sonrasında Sorbentlerin Kimyasal Özellikleri

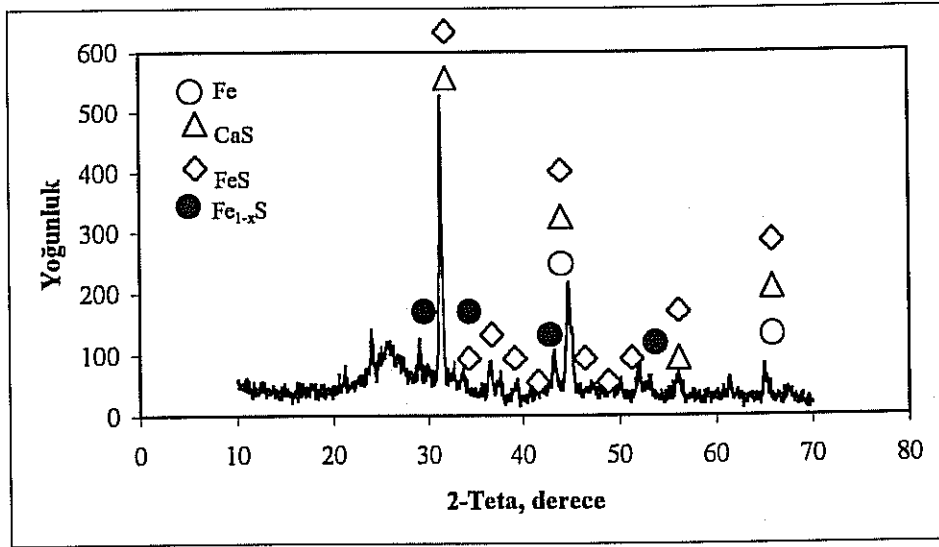
Sülfidasyon reaksiyonlarından sonra oluşan muhtemel kimyasal fazları bulmak için X-Işınları Kırılması analizleri yapılmıştır. Sorbentlerin, çelikhane ve çinko cürufunun sülfidasyonundan sonraki XRD resimleri sırasıyla Şekil 4.26 ve 4.27’de verilmiştir.

XRD sonuçlarında 600 °C ‘daki sülfidasyondan sonra CaS ve FeS tespit edilmiştir. Sülfidasyondan sonra sorbentin içinde halen CaFeSiO_4 bulunduğu görülmektedir. Sorbentin içinde, sülfidasyon sırasında demir oksidin indirgenmesiyle oluşabilen element halindeki Fe de bulunmaktadır. Fakat, XRD analizleri sorbentin içinde bulunan fazların konsantrasyonları hakkında hiçbir ipucu vermemektedir. Bu nedenle, eğer sülfide edilmiş sorbentin içerisinde Fe olsa bile çok küçük bir miktarda olduğu düşünülmektedir.

Sülfidasyondan sonra çinko cürufunun içinde de CaS ve FeS’e rastlanmıştır. İlginçtir ki, çinko cürufunun XRD analizlerinde ZnS bileşiği bulunmamıştır. Fakat bu, ZnS’nin hiç oluşmadığı anlamına gelmemektedir. Eğer bir fazın ağırlık yüzdesi yaklaşık %1’den fazla ise, faz XRD analizinde tespit edilebilir. Aksi takdirde, arka planda ayırt edilemez. Bu nedenle, sorbent içindeki ağırlık yüzdesi %1’den az olduğu için ZnS tespit edilememiştir.



Şekil 4.26 Çelikhane Cürufunun 600°C'de 2000 ppmv Giriş Konsantasyonu ile Sülfidasyonu Sonrası XRD Analizi



Şekil 4.27 Çinko Cürufunun 600°C'de 2000 ppmv Giriş Konsantrasyonu ile Sülfidasyonu Sonrası XRD Analizi

4.6 Ekonomik Analiz

Kükürt dioksitten sülfürik asit üretiminin ekonomik analizi, sülfidasyon sonrasında çelikhane cürufunun rejenerasyonundan alınan verilere dayanmaktadır.

Rejenerasyon deneyleri sırasında, 500 °C sıcaklıkta 2384.5 ppmv SO₂ meydana gelmiştir. Bu değer, rejenerasyon esnasında SO₂ eğrisinin sayısal integrasyonundan hesaplanmıştır.

$$1 \text{ ppmv SO}_2 = 40.9 \times MW_{\text{SO}_2} \mu\text{g/m}^3 \quad (25^\circ\text{C}, 1 \text{ atm})$$

$$= 2384.5 \text{ ppmv} \times 40.9 \times (64 \text{ gr/mol}) \times (10^{-6} \text{ gr}/\mu\text{g}) = 6.242 \text{ g/m}^3 \text{ SO}_2$$

Rejenerasyon deneyinde gazın debisi 350 ml/dak dır ve rejenerasyon 100 dakika devam etmiştir.

$$\text{SO}_2 \text{ nin kütlesi} = (6.242 \text{ g/m}^3) \times (350 \text{ ml/dak}) \times (10^{-6} \text{ m}^3/\text{ml}) \times (100\text{dak})$$

$$= 0.2185 \text{ g SO}_2 / 15 \text{ gr sorbent}$$

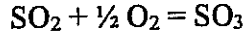
$$= 1.46 \text{ g SO}_2 / 100 \text{ gr sorbent}$$

KARDEMİR'de yaklaşık 5 milyon ton cüruf mevcuttur. Eğer bu cüruf H₂S sorbenti olarak kullanılırsa, açığa çıkacak olan SO₂ miktarı;

$$= (5 \times 10^9 \text{ kg sorbent}) \times (1.46 \text{ gr SO}_2 / 100 \text{ gr sorbent})$$

$$= 7.3 \times 10^7 \text{ kg SO}_2$$

H₂SO₄ üretiminde ilk aşama SO₂'nin SO₃'e dönüşmesidir:

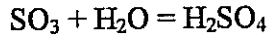


$$64 \text{ g} \quad \quad 80 \text{ g}$$

Dönüştürme verimini %95 kabul edersek, oluşan SO₃ miktarı:

$$= (7.3 \times 10^7 \text{ kg SO}_2) \times (80/64) \times 0.95 = 8.67 \times 10^7 \text{ kg SO}_3$$

Daha sonra, H₂SO₄ üretmek için SO₃ suda absorbe edilmektedir:



$$80\text{g} \quad \quad 98\text{g}$$

%95 absorpsiyon verimi kabul edersek, üretilen H₂SO₄ miktarı:

$$= (8.67 \times 10^7 \text{ kg SO}_3) \times (98/80) \times (0.95)$$

$$= 10.09 \times 10^7 \text{ kg H}_2\text{SO}_4 = 100,900 \text{ ton H}_2\text{SO}_4 \text{ (yaklaşık \%98 H}_2\text{SO}_4 \text{, oleum)}$$

PETKİM A.Ş den alınan bilgiye göre, 01/09/2002 tarihi itibariyle, H₂SO₄ fiyat endeksi \$10 / ton'dur.

Buradan, KARDEMİR atık cürufu ile üretilen H₂SO₄ ün toplam ekonomik değeri;

100,900 ton x \$10/ton = \$ 1,009,000 / 5 milyon ton cüruf.

olarak bulunur.

Sonuç olarak, bu atık malzemelerin yerine kullanılabilen diğer sorbentlerin fiyatı dahil edilmeksizin, sadece KARDEMİR için ekonomik katkı 1,000,000 USD'nin üzerinde olacaktır. Bu tahmin cüruf malzemelerini bir defalık kullanımı için yapılmıştır. KARDEMİR'den başka, Türkiye'de ERDEMİR ve İSDEMİR adında iki tane daha entegre demir-çelik tesisi vardır. Bu tesislerin cürufları da KARDEMİR'in cüruflarıyla aynı durumdadırlar. Bu cüruflar için de benzer hesaplamalar yapılabilir.

BÖLÜM V

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1 Sonuçlar

Bu çalışmada, atık gazlardaki hidrojen sülfürün temizlenmesinde demir-çelik ve çinko tesislerinden çıkan atık maddelerin yeniden kullanılması olasılığı araştırılmış ve bunların 400-600 °C sıcaklık aralığında, H₂S gideriminde düşük maliyetli sorbent olarak iyi aday oldukları görülmüştür.

Sülfidasyon deneylerinin sonuçları, H₂S sorpsiyon kapasitelerinin sıcaklıkla arttığını göstermektedir. Hem çelikhane ve hem de çinko cürufu için en yüksek verim, 600 °C ve 1000 ppmv H₂S giriş konsantrasyonunda elde edilmiştir. Buna karşılık gelen breakthrough süreleri sırasıyla 680 dak. ve 1530 dakikadır. Hem çelikhane ve hem de çinko cürufunun 2000 ppmv giriş H₂S konsantrasyonunu breakthroughdan önce 1-2 ppmv seviyesine düşürebildikleri görülmüştür. Çinko cürufu, H₂S sorbenti olarak çelikhane cürufundan daha iyi sonuçlar vermiştir.

H₂S sorbenti olarak, çelikhane ve çinko cüruflarının karışımı da test edilmiş ve onların da iyi sonuçlar verdiği görülmüştür. Ağırlık olarak %75 çinko cürufu ve %25 çelikhane cürufundan oluşan AK-3 sorbenti ile, saf çinko cürufu sorbenti de dahil olmak üzere diğerlerinden daha iyi sorpsiyon kapasitesi ve verimi elde edilmiştir.

Çinko cürufunun ardışık performansının çelikhane cürufundan daha iyi olduğu görülmüştür. Rejenerasyon sonuçları, çinko cürufunun kolaylıkla rejenere edilebildiğini bununla birlikte çelikhane cürufunun üçüncü sülfidasyon deneyinden sonra sorpsiyon kapasitesinin çoğunu kaybettiğini göstermiştir. Sorbentlerin rejenerasyonu sırasında önemli ölçüde SO₂ ortaya çıkmaktadır ve bu da sülfirik asit üretiminde kullanılabilir.

5.2 İleriye Dönük Araştırma Önerileri

- Reaksiyon hızlarını belirlemek için kinetik çalışmalar gerçekleştirilmelidir. Bunun için, sorbentlere TGA analizi yapılmalıdır.
- Sorbetlerin değişik koşullar altındaki davranışlarını belirlemek için modelleme çalışmaları yapılabilir.
- Sorbentler simüle edilmiş kömür-gaz atmosferinde test edilebilir.
- Sorbentlerin akışkan yataklı reaktör koşullarındaki verimini tespit etmek için, sorbentler akışkan yataklı reaktörlerde de test edilebilir.
- Kömür- ateşlemeli elektrik santrallerinden çıkan ve FeO (ağırlık olarak %31 ile % 48 %) içeriği bakımından zengin olan kül malzemesi de aynı çalışmada sorbent olarak denenebilir.
- Bu atık maddelere, sorpsiyon verimi arttırmak için düşük maliyetli pelletization/granulation teknikleri uygulanabilir. Bu nedenle, pelletization'un, sorpsiyon verimi üzerindeki etkisini test etmek için bir çalışma yapılabilir.

KAYNAKLAR

- Abbasian, J., Rehmat, A., Banerjee, D.D., 1991. "Sulfidation of Partially Sulfided Calcium-Based Sorbents", Industrial Engineering and Chemical Research, Vol.30, No.8, pp. 1990-1994,
- Aksoy, A., 1994. Development of a Novel Regenerable Sorbent for Hot Gas Desulfurization. Master's Thesis, Middle East Technical University, Ankara.
- Akyurtlu, A., 1996. "Mixed Metal Oxide Sorbents", Presented in NATO Advanced Study Institute on Desulfurization of Hot Coal Gas with Regenerable Metal Oxide Sorbents: New Developments, Kuşadası, İzmir.
- Akyurtlu, J., Akyurtlu, A., 1995. "Hot Gas Desulfurization with Vanadium Promoted Zinc Ferrite Sorbents", Gas Separation and Purification, Vol. 9, No. 1, pp. 17-25.
- Alpert, S.B., and Gluckman, M.J., 1986. "Coal Gasification Systems for Power Generation", Annual Review of Energy, Vol.11, pp.315-355.
- Atımtay, A.T., Gasper-Galvin, L.D., Poston, J.A., 1990. "A Supported Sorbent for Hot Gas Desulfurization", Preprints, Fuel Chemistry Division, American Chemical Society, Vol.35, No.1, p. 104.
- Atımtay, A.T., Gasper-Galvin, L.D., Poston, J.A., 1995. "Novel Supported Sorbent for Hot Gas Desulfurization", Environmental Science and Technology, Vol.27, No. 7, pp. 1295-1303.
- Ayala R.E., and Jain, S.C., 1990. Enhanced Durability for High-Temperature Desulfurization Sorbents, Proceedings of the Tenth Annual Gasification and Gas Stream Clean-up Systems Contractors Review Meeting, DOE/METC-90/6115, Vol.1, pp. 112-121.
- Ayala, R.E., and Marsh, D.W., 1991. "Characterization and Long-Range Reactivity of Zinc Ferrite in High Temperature Desulfurization Processes", Industrial Engineering and Chemical Research, Vol.30, p.55-60.

Bagajewicz, M.J., Tamhankar, S.S., Flytzani-Stephanopoulos, M., Gavalas, G.R., 1988. "Hydrogen Sulfide Removal By Supported Vanadium Oxide", Environmental Science and Technology. Vol.22, No.4, pp.467-470.

Ben-Slimane, R., Hepworth, M.T., 1994. "Desulfurization of Hot Coal-Derived Fuel Gases with Manganese-Based Regenerable Sorbents. 1. Loading (Sulfidation) Tests", Energy and Fuels. Vol. 8, pp. 1175-1183.

Ben-Slimane, R., Hepworth, M.T., 1995. "Desulfurization of Hot Coal-Derived Fuel Gases with Manganese-Based Regenerable Sorbents. 3. Fixed-Bed Testing", Energy and Fuels, Vol. 9, pp. 372-378.

Bissett, L.A, and Strickland, L.D., 1991. "Analysis of a Fixed-Bed Gasifier IGCC Configuration", Industrial Engineering and Chemical Research. Vol.30, No. 1, pp. 170-176.

Brooks, C.S., 1990. "Desulfurization over Metal Zeolites", Separation Science and Technology, Vol. 25, pp. 1817-1828.

Cengiz, P.A., 1997. Testing of Metal Oxide Mixtures as Regenerable Hot Gas Desulfurization Sorbents. Master's Thesis. Middle East Technical University, Ankara.

Clean Coal Technology, The New Coal Era, DOE/FE-0217P, Nov. 1989, US Department of Energy, Washington, DC, 20585

Cooke, B.H., and Taylor, M.R., 1993. "The Environmental Benefit of Coal Gasification Using the BGL Gasifier", Fuel. Vol.72, March, pp.305-314.

Flytzani-Stephanopoulos, M., 1996a. "Kinetics of Sulfidation Reactions Between H₂S and Bulk Sorbents", Presented in NATO Advanced Study Institute on Desulfurization of Hot Coal Gas with Regenerable Metal Oxide Sorbents: New Developments, Kuşadası, İzmir.

Flytzani-Stephanopoulos, M., 1996b. "Performance Analysis of CuO-Based Sorbent in Hot Gas Desulfurization", Presented in NATO Advanced Study Institute on Desulfurization of Hot Coal Gas with Regenerable Metal Oxide Sorbents: New Developments, Kuşadası, İzmir.

Flytzani-Stephanopoulos, M., 1996c. "Elemental Sulfur Recovery from SO₂ Rich Gases", Presented in NATO Advanced Study Institute on Desulfurization of Hot Coal Gas with Regenerable Metal Oxide Sorbents: New Developments, Kuşadası, İzmir.

Flytzani-Stephanopoulos, M., Gavalas, R.G., Jothimurugesan, K., Lew, S., Sharma, P.K., 1987. Detailed Study of Novel Regenerable Sorbents for High Temperature Coal-Gas Desulfurization, Final Report, pp. 1-10.

Furfari, S., 1992. "Gasification and IGCC within the European Communities", Erdol und Kohle-Erdgas. Vol.45, No.7/8, pp.291-294.

Garcia, B., and Takarda, T., 1999. "Ca Ion-exchanged Coal Char as H₂S Sorbent", Fuel. Vol. 78, pp. 573-581.

Harrison, D.P., 1995. "Control of Gaseous Contaminants in IGCC Processes, an Overview", in Proceedings of the Twelfth Annual International Pittsburg Coal Conference, pp. 1047-1052.

Harrison, D.P., 1996. "Regeneration of Sulfided Sorbents and Direct Production of Elemental Sulfur", Presented in NATO Advanced Study Institute on Desulfurization of Hot Coal Gas with Regenerable Metal Oxide Sorbents: New Developments, Kuşadası, İzmir.

Kontinen, J., Mojtahedi, W., 1993. "Gasifier Gas Desulfurization at High Temperature and Pressure", Kemia-Kemi, Vol. 20, pp. 847-851.

Kubel, E.J., 1989. "Coal Gasification a Materials Challenge", Advanced Materials and Processes. No.3, pp.37-45.

Lew, S., Jothimurugesan, K., Flytzani-Stephanopoulos, M., 1989. "High-Temperature H₂S Removal from Fuel Gases by Regenerable Zinc Oxide-Titanium Dioxide Sorbents", Industrial Engineering and Chemical Research. Vol.28, No.5, pp.535-541.

Lew, S., Sarofim, A.F., Flytzani-Stephanopoulos, M., 1992. "Sulfidation of Zinc Titanate and Zinc Oxide Solids", Industrial Engineering and Chemical Research. Vol.31, No.8, pp.1890-1899.

Newby, R.A., Bannister, R.L., 1994. "Advanced Hot Gas Cleaning Systems for Coal Gasification Process", Journal of Engineering for Gas Turbines and Power, Vol. 116, April, pp. 338-334.

Ocaktan, M. C., 1996. Recovery of Lead and Cadmium from ÇINKUR Waelz Oxide by Using Chloridizing Volatilization Method. Master's Thesis, Middle East Technical University, Ankara.

Peacey, J.G., and Davenport, W.G., 1979. "The Iron Blast Furnace: Theory and Practice", Oxford; New York; Pergamon Press.

Ranade, P.V., and Harrison, D.P., 1981. "The Variable Property Grain Model Applied to the Zinc Oxide-Hydrogen Sulfide Reaction", Chemical Engineering Science. Vol.36, p. 1079-1089

Sasaoka, E., Ichio, T., Kasaoka, S., 1992. "High Temperature H₂S Removal from Coal-Derived Gas by Iron Ore", Energy and Fuels, Vol. 6, pp. 603-608.

Short, H., and Skole, R., 1988. "Coal said to Compete with Natural Gas in Power Scheme", Chemical Engineering. Vol.15, February, pp.35-36.

Sick, G. and Schwerdtfeger, K., 1987. "Hot Desulfurization of Coal Gas with Copper", Metallurgical Transactions-B. Vol.15B, September, pp.603-609.

Slimane, R.B., and Abbasian, J., 2000. "Regenerable Mixed Metal Oxide Sorbents for Coal Gas Desulfurization at Moderate Temperatures", Advances in Environmental Research. Author Proof version.

Slimane, R.B., and Abbasian, J., 2001. "Utilization of Metal Oxide-containing Waste Materials for Hot Coal Gas Desulfurization", Fuel Processing Technology. Vol. 70, pp. 97-113.

Tamhankar, S.S., Garimella, S., Wen, C.Y., 1981. "Kinetic Studies on the Reactions Involved in the Hot Gas Desulfurization Using a Regenerable Iron Oxide Sorbent-I", Chemical Engineering Science. Vol.36, pp. 1181-1191.

Tseng, S.C., Tamhankar, S.S., Wen, C.Y., 1981. "Kinetic Studies on the Reactions Involved in the Hot Gas Desulfurization Using a Regenerable Iron Oxide Sorbent-II", Chemical Science and Technology. Vol.36, pp. 1287-1294.

Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 1996, Vol. A.28, pp.509-530. VCH press, New York.

Van der Ham, A.G.L., Vanderbosch, R.H., Prins, W., Van Swaaij, W.P.M., 1996. "Desulfurization Process of Fuel Gas and Stagewise Desulfurization", Presented in NATO Advanced Study Institute on Desulfurization of Hot Coal Gas with Regenerable Metal Oxide Sorbents: New Developments, Kuşadası, İzmir.

Van Diepen, A.E., 1996. "Effect of Process Conditions on Thermodynamics of Gasification", Presented in NATO Advanced Study Institute on Desulfurization of Hot Coal Gas with Regenerable Metal Oxide Sorbents: New Developments, Kuşadası, İzmir.

Wang, J.C., Groves, F.R., Hamson, D.P., 1990. "Modelling High Temperature Desulfurization in a Fixed-Bed Reactor", Chemical Engineering Science. Vol.45, No.7, pp. 1693-1701.

Watkinson, A.P., Lucas, J.P., Lim, C.Y., 1991. "A Prediction of Performance of Commercial Coal Gasifier", Fuel. Vol.70, April, pp.519-609.

Westmoreland, P.R., Gibson, J.B., Hamson, D.P., 1976. "Evaluation of Candidate Solids for High-Temperature Desulfurization of Low-Btu Gases", Environmental Science and Technology. Vol.10, pp. 659-661

Westmoreland, P.R., Gibson, J.B., Harrison, D.P., 1977. "Comparative Kinetics of High Temperature Reaction Between H₂S and Selected Metal Oxides", Environmental Science and Technology. Vol.11, pp. 488-491.

Wilson, J.S., Halow, J., Ghate, M.R., 1988. "Gasification: Key to Chemicals from Coal", Chemtech. Vol. 18, Iss. 2, pp. 123-128.

Woods, M.C., Gangwal, S.K., Harrison, D.P., Jothimurugesan, K., 1990. "Reaction Between Hydrogen Sulfide and Zinc Oxide-Titanium Oxide Sorbents, I. Single Pellet Kinetic Studies", Industrial Engineering and Chemical Engineering Research, Vol.29, p. 1160-1166.

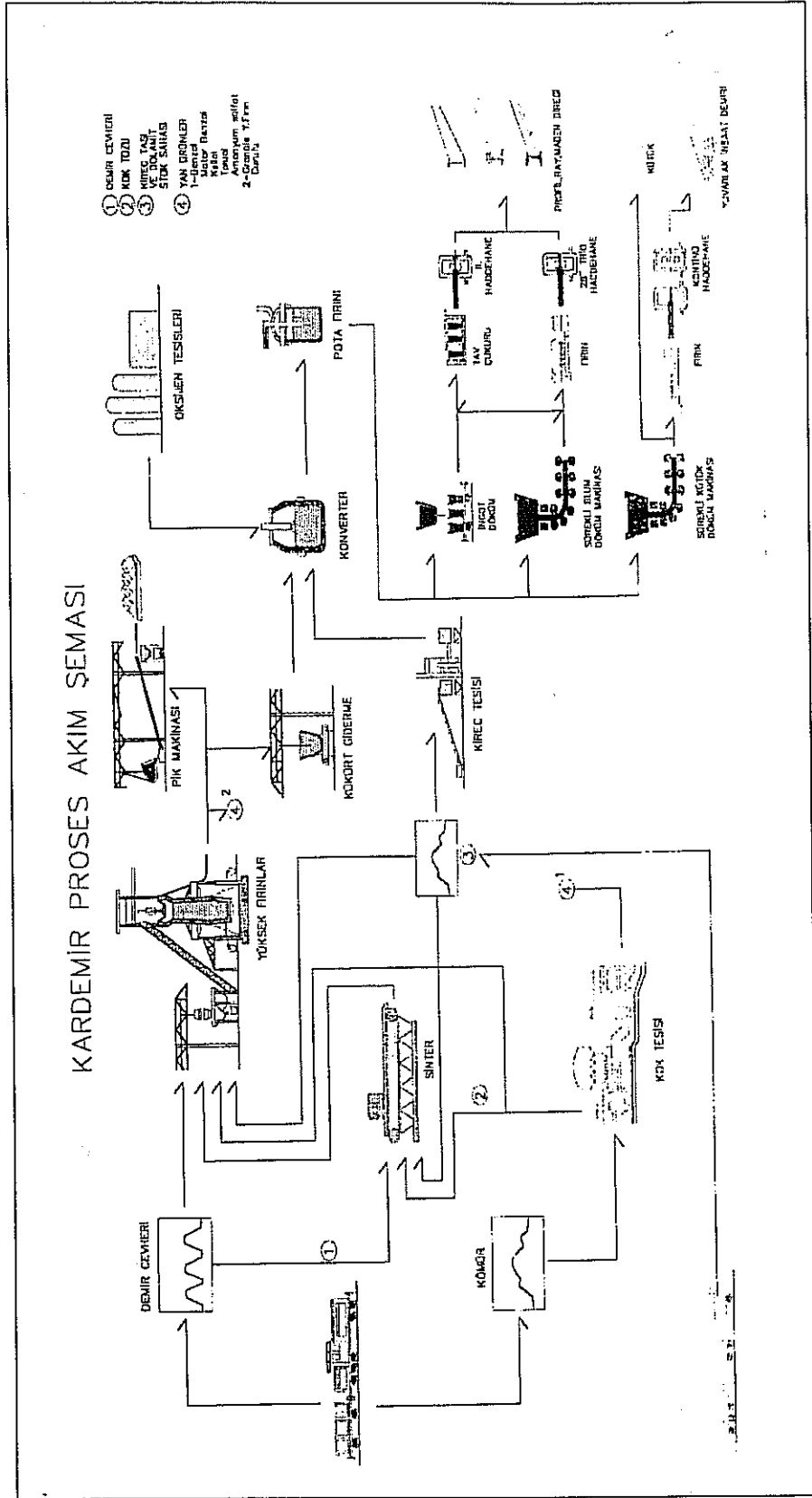
Wright, J.K., and Morrison, A.L., 1982. "Changes in Diffusivity Due to Sintering in Metallized Iron Oxide Pellets", Metallurgical Transactions-B, Vol.136, pp.518-520.

Yasyerli, S., Dogu, G., Ar, I., and Dogu, T., 2001. "Activities of Copper Oxide and Cu-V and Cu-Mo Mixed Oxides for H₂S Removal in the Presence and Absence of Hydrogen and Predictions of a Deactivation Model", Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 40, pp. 5206-5214.

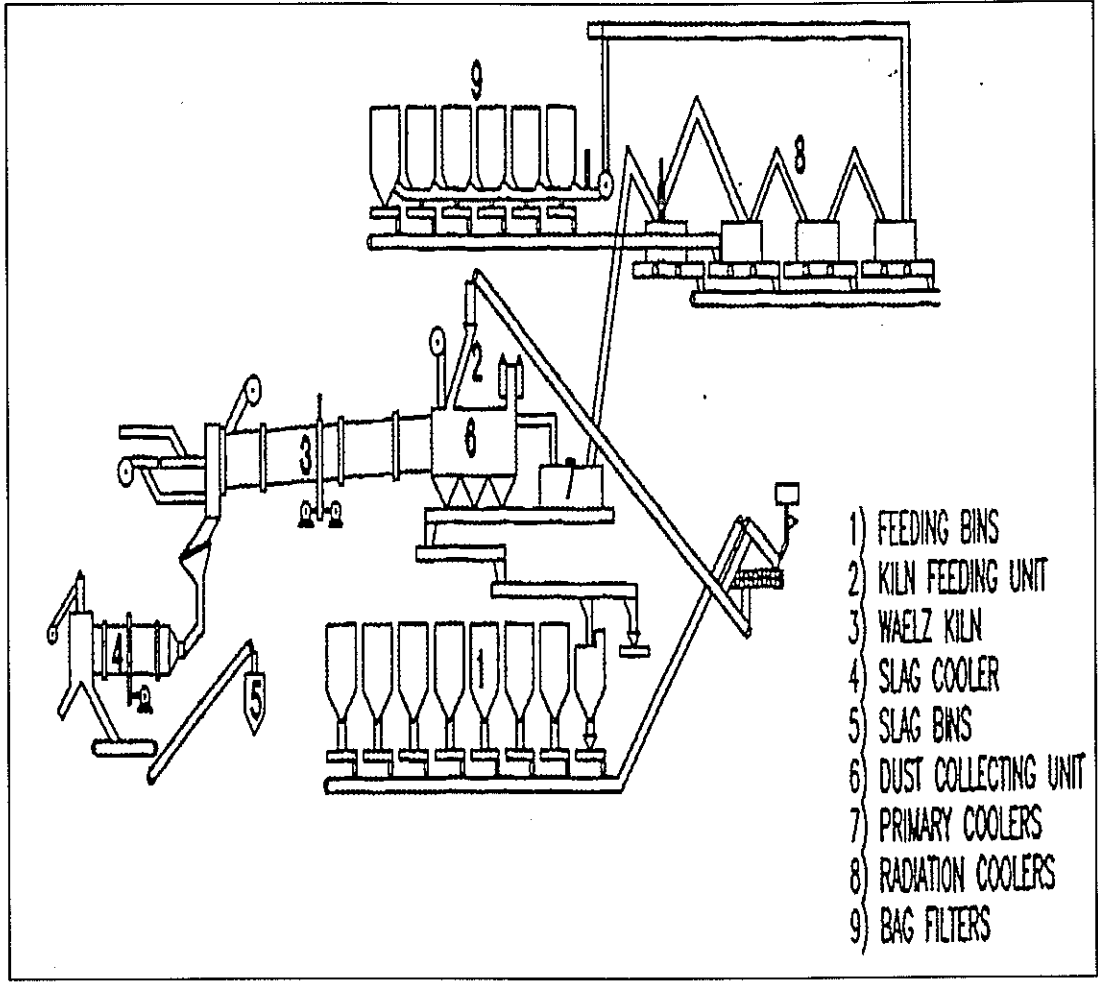
Zeng, Y., Zhang, S., Groves, F.R., and Harrison, D.P., 1999. "High Temperature Gas Desulfurization with Elemental Sulfur", Chemical Engineering Science, Vol. 54, pp. 3007-3017.

Zeng, Y., Kaytakoglu, S., Harrison, D.P., 2000. "Reduced Cerium Oxide as an Efficient and Durable High Temperature Desulfurization Sorbent", Chemical Engineering Science, Vol. 55, pp. 4893-4900.

EKA



Şekil A.1 KARDEMİR Entegre Demir-Çelik Tesisleri Proses Akım Diagramı (KARDEMİR'in İznıyla)



Şekil A.2 ÇINKUR Walz Fırını Akış Diagramı (Ocaktan, 1996)

EK B

GC'DE KULLANILAN ANALİZ KOŞULLARI VE KALİBRASYON EĞRİLERİ

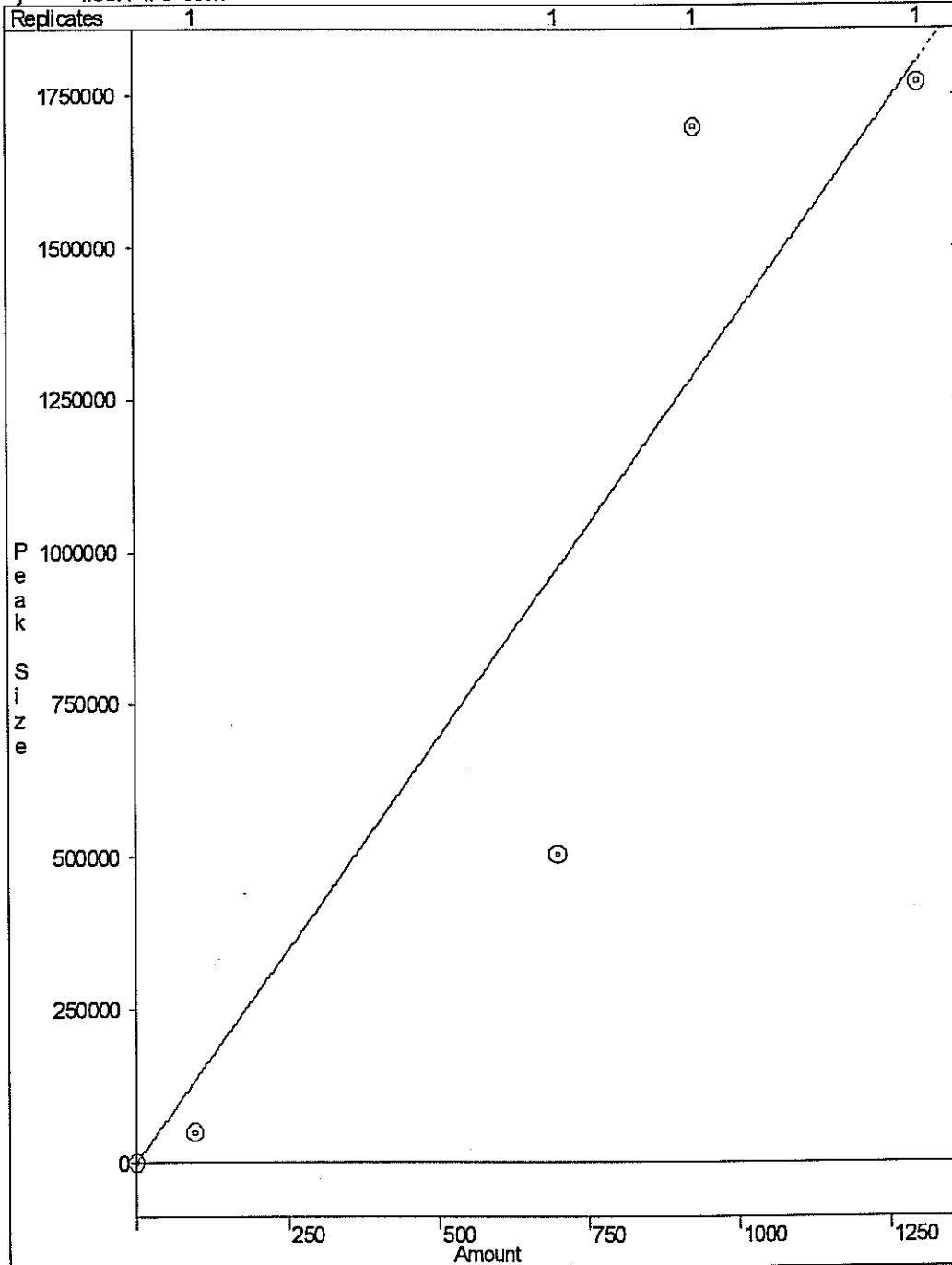
GC	: VARIAN CP-3800 Gas Kromatografi
Detektör	: PFPD
Colon tipi	: CP-Sil 5 CB for sulfur
Enjektör tipi	: 1177 gaz vanalı
Örnek hacmi	: 1 ml
Split oranı	: 100
Enjektör sıcaklığı	: 110°C
Detektör sıcaklığı	: 200°C
Colon sıcaklığı	: 80°C
Taşıyıcı gaz	: Helyum
Giriş basıncı	: 10 psi
Taşıyıcı gaz debisi	: 2 ml/dk.
Detektör menzili	: 10
Yakıt gazı	: Hidrojen
H ₂ debisi	: 13 ml/dk
Hava debisi (1)	: 17 ml/dk
Hava debisi (2)	: 10 ml/dk
Selektivite	: $\geq 10^6$ S/Karbon
Detektivite	: 1 pg S/sn

Calibration Curve Report
File: c:\star\h2s_experiments_sp200.mth
Detector: 3800 GC, Address: 44, Channel ID: Rear

H2S

External Standard Analysis - Locked
Curve Type: Linear
Origin: Force
 $y = +1.387747e+003x$

Resp. Fact. RSD: 54.24%
Coeff. Det. (r^2): 0.876005



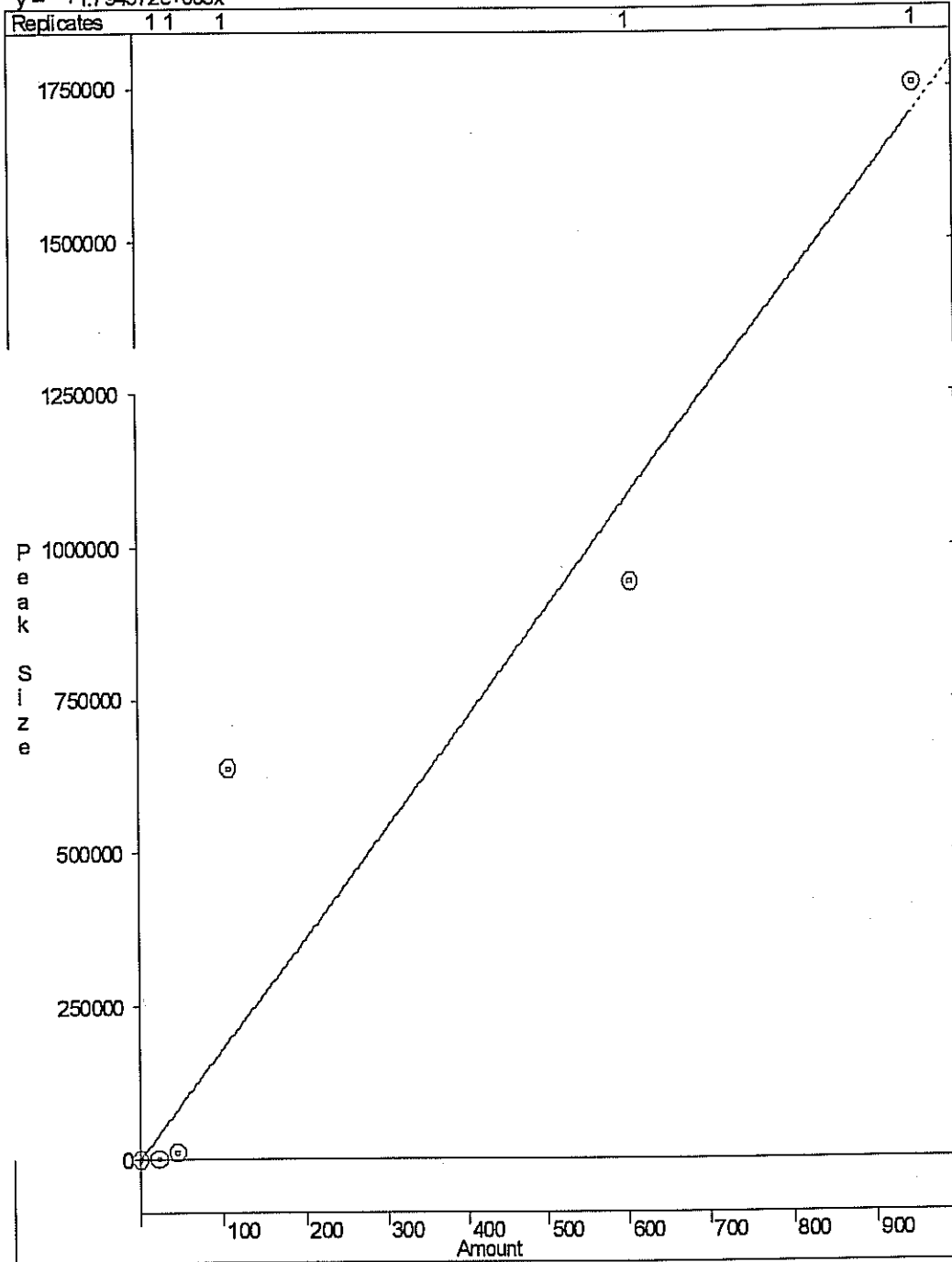
Şekil B.1 H₂S Kalibrasyon Eğrisi

Calibration Curve Report
File: c:\star\so2.mth
Detector: 3800 GC, Address: 44, Channel ID: Rear

SO2

External Standard Analysis
Curve Type: Linear
Origin: Force
y = +1.794972e+003x

Resp. Fact. RSD: 122.77%
Coeff. Det. (r²): 0.915723

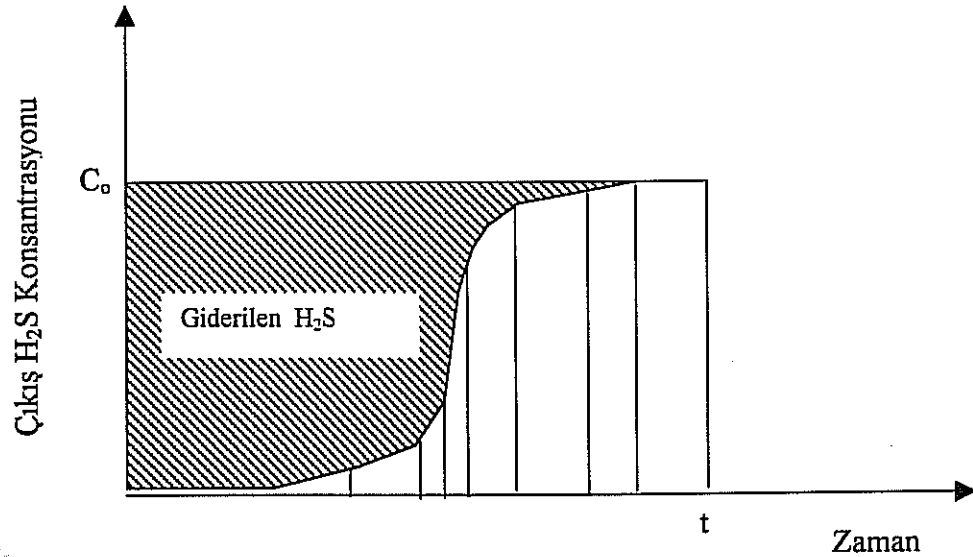


Şekil B.2 SO₂ Kalibrasyon Eğrisi

ÖRNEK HESAPLAMALAR

C.1. Sorpsiyon Kapasitesinin Hesaplanması

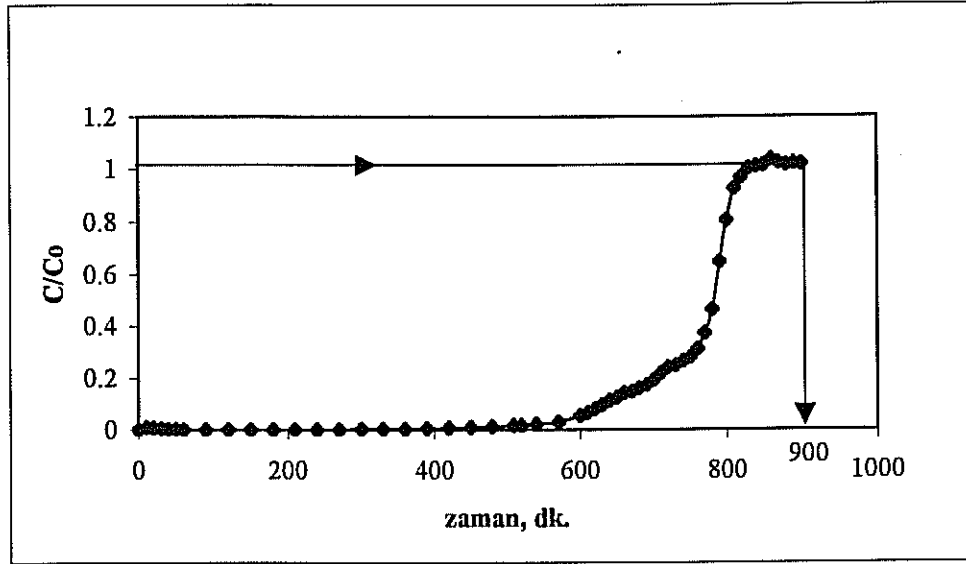
Sülfidasyon reaksiyonları sırasında H_2S metal oksitleri ile reaksiyona girerek metal sülfürleri oluşturur. Reaktör çıkış H_2S konsantrasyonunun reaksiyon zamanına göre eğrisi çizilirse Şekil C.1 deki gibi tipik bir breakthrough eğrisi elde edilir. Çıkış H_2S konsantrasyonu zamanla artar ve sorbentin sorpsiyon kapasitesi tamamen dolduğu zaman giriş konsantrasyonuna ulaşır. Şekil C.1 deki taralı alan sülfidasyon sırasında absorbe edilen H_2S miktarını göstermektedir.



Şekil C.1 Tipik Breakthrough Eğrisi

Yukarıdaki açıklamaların ışığında, bu çalışmada kullanılan sorbentlerin kapasitesinin belirlenmesi için aşağıdaki hesaplamalar yapılmıştır. Şekildeki eğrinin üstündeki taralı alan sayısal integrasyon kullanılarak hesaplanmıştır. Bir yazılım paketi olan Microsoft Excel kullanılarak şekildeki yamukların alanı hesaplanmış ve toplanmıştır. Bu toplam değer şekildeki dikdörtgenin alanından çıkarılarak

breakthrough eğrisinin üstündeki alan, dolayısıyla deney boyunca giderilen toplam H₂S miktarı bulunmuştur.



Şekil C.2 Çelikhane Cürufunun 600°C de ve 1000 ppmv H₂S ile Breakthrough Eğrisi

Daha açıklayıcı olmak gerekirse, Şekil C.2 deki sorbentin sorpsiyon kapasitesi şu şekilde hesaplanmıştır:

Toplam sülfidasyon zamanı = 900 dk.

t = 900 dk. da, C/C₀ = 1 (birimsiz)

Toplam alan = (900 dk) x 1 = 900 dk

Eğrinin altındaki alan = 151.78 dk

Eğrinin üstündeki alan = 900 – 151.78 = 748.22 dk

Toplam gas debisi (25°C, 1 atm) = 333 m³/dk

Giriş H₂S Konsantrasyonu = 1000 ppmv (%0.1 hacimce)

Deney sırasındaki H₂S debisi = (333 ml/dk)x 0.001 = 0.333 ml/dk

Toplam H₂S hacmi = (0.333 ml/dk) x 900 dk = 299.7 ml

H₂S'in yoğunluğu @25°C, 1 atm = 0.0014043 gr/ml

Toplam H₂S kütlesi = 299.7 ml x 0.0014043 gr/ml = 0.4209 gr

Absorbe H₂S miktarı = (0.4209 gr) x 748.22 / 900 = 0.3499 gr

H₂S'in Moleküler ağırlığı = 34 gr

Absorbe edilen kükürt miktarı = $0.3499 \text{ gr} \times (32/34) = 0.3293 \text{ gr}$

Sülfidasyonda kullanılan sorbent miktarı = 15 gr

Sorpsiyon Kapasitesi = $0.3293 \text{ gr} \times (100 \text{ gr} / 15 \text{ gr}) = \underline{2.20 \text{ gr S} / 100 \text{ gr Sorbent}}$

Diğer sorpsiyon kapasiteleri de yukarıda belirtilen şekilde hesaplanmıştır.