

Farklı Metal (Bakır, Çinko, Kurşun, Kalsiyum ve Mangan) Oksitlerin Sıcak Baca Gazı Kükürt Tutma Aktiviteleri

Arzu KANCA¹

ÖZET: Bu çalışma, düşük sıcaklıklarda kükürt tutma aktivitesi bilinen beş metal oksitin (CuO, ZnO, PbO, CaO ve MnO) yüksek sıcaklıkta gösterecekleri kükürt giderme performanslarını test etmeyi amaçlamaktadır. Özellikle yüksek kükürt içeren linyitlerin enerji üretimi amacıyla kullanıldığı ülkemizde yüksek kükürt içeriğinin neden olduğu çevresel sorunlar linyit kullanımı için önemli bir sınırlayıcı engeldir. Bu engeli aşmak için önerilen çözümler ise genellikle açığa çıkan sıcak baca gazlarının soğutulması sonrasında kükürtün metal oksit temelli bir adsorbent yardımıyla tutulmasına dayanmaktadır. Yanma prosesine alternatif olan ve temiz kömür teknolojisi olarak bilinen gazlaştırma prosesleri ise sentez gazı (CO ve H₂) üzerinden petrol üretimine imkan vermektedir. Kömürün gazlaştırılmasıyla enerji üreten sistemlerde sıcak baca gazlarının soğutulmasının neden olduğu enerji kayıplarını önlemek için, kükürtü sıcak baca gazlarından uzaklaştırmak gerekir. Bu sebeple kükürtün giderimi için kullanılan metal oksitlerin yüksek sıcaklıkta gösterdikleri kükürt giderim aktiviteleri hem çevresel bir sorunu gidermek hem de enerji verimini artırmak adına son derece önemlidir.

Anahtar Kelimeler: Desülfürizasyon, metal oksit, sıcak baca gazı.

Sulfur Hold up Activity of Different Metal (Copper, Zinc, Lead, Calcium, and Manganese) Oxides in Hot Flue Gas

ABSTRACT: This study aims to determine the hot gas desulfurization performance of five different metal oxides (CuO, ZnO, PbO, CaO ve MnO) whose sulfur hold up activity at low temperature are known. High sulfur lignites are used as energy resources in Turkey and lignite utilization is limited due to the environmental problems caused by the high sulfur content. In order to overcome this problem, metal oxide based materials are used as sulfur adsorbents after hot gas is cooled. Addition to combustion, gasification which is the well-known clean coal process allows the synthetic petroleum by the production of synthesis gas (CO and H₂). However, fuel production from syngas is an endothermic process and cooling results in the energy lost. Therefore, hot gas desulfurization process gains importance both to increase the energy efficiency and to solve the sulfur dependent environmental challenge.

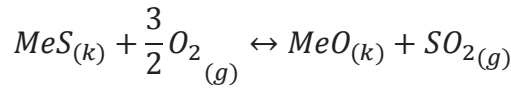
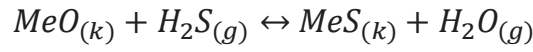
Keywords: Desulfurization, hot flue gas, metal oxide.

¹ Arzu KANCA (0000-0001-9110-2691), Atatürk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği, Erzurum, Türkiye
Sorumlu yazar/Corresponding Author: Arzu KANCA, akanca@atauni.edu.tr

GİRİŞ

Kükürt oranı yüksek kömürlerin gazlaştırılması esnasında açığa çıkan hidrojen sülfürlü (H_2S) gazların neden olduğu hava kirliliğine ve ileriye yönelik beraberlerinde getirecekleri diğer çevresel problemleri önlemek amacıyla uygulanan kömürün proses edilirken desülfürizasyonu en temelde kömürün enerji kaynağı olarak sahip olduğu özellikleri koruyarak içerdiği kükürttan kurtulmayı mümkün kılmaktadır. Metal oksitlerin kükürt tutma kabiliyetleri onların desülfürizasyon alanında pek çok çalışmada kullanılmalarına neden olmuştur. Meng ve arkadaşları desülfürizasyon sürecini in-situ (proses sırasında) ve

downstream (proses sonrasında) olmak üzere ikiye ayırmıştır. Çalışmada; proses sırasında desülfürizasyon işlemi için kalsiyum (Ca) temelli bileşikler kullanılırken proses sonrası desülfürizasyon için değişik metal oksitler, destekli metal oksitler ve karışık metal oksitler kullanılmıştır. Literatüre göre, kükürt giderme işlemleri için kullanılan metal oksitlerin sahip olmaları gereken özellikler şöyledir: yüksek kükürt tutma kabiliyeti, hızlı reaksiyon kinetiği, kolay geri kazanılabilirlik ve ısıl ve mekanik dayanım (Bakker et al., 2003; Meng et al., 2010). H_2S 'in kükürt içeren baca gazı olarak olduğu bir sistemde metal oksitlerin indirgenme (sülfüstasyon) ve yükseltgenme (rejenerasyon) reaksiyonları aşağıdaki gibi gösterilebilir:



Kalsiyum Oksit (CaO): Ca'un adsorbent olarak kullanıldığı denemelerde deney sonuçları Ca'un iyi bir desülfürizasyon kabiliyetine sahip olduğunu fakat tekrar kullanılabilirliğinin oldukça düşük olduğunu göstermektedir. CaS oluşumu sırasında kararlı bir yan ürün olan $CaSO_4$ 'ün oluşumu ve yüzeyde birikmesi desülfürizasyon prosesinin ilerlemesini engellemektedir (Adanez et al., 1999; Meng et al., 2010). Ca temelli kömür mineralleri olan kaolinit ve dolomit kömürün gazlaştırma sıcaklık aralığında (925-1040°C) etkin desülfürizasyon aktivitesi göstermektedirler. Yapılan kinetik çalışmalar dolomitin iki kat daha etkin adsorbent olduğunu ortaya koymaktadır (Abbasian et al., 1990). Bu mineraller kömür inorganikleri oldukları için desülfürizasyon işlemi in-situ desülfürizasyon olarak tanımlanmaktadır (Abbasian et al., 1990; Meng et al., 2009; Meng et al., 2010). Ca temelli malzemelerin kullanımındaki en büyük dezavantaj ise yeniden kullanılabilirlikleri için yüksek sıcaklık (1100°C) gereksinimidir (Meng et al., 2009).

Bakır Oksit (CuO): CuO için %95 desülfürizasyon kapasitesi 900°C sıcaklıkta kaydedilmiştir (Westmoreland et al., 1977). 600-900°C, yeniden CuO oluşumu için gerekli sıcaklık aralığı olarak belirlenmiş, 1000°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda Cu_2O 'e dönüşüm

gözlemlenmiştir. Ancak geri kazanım esnasındaki topaklanmalar, kristal boyutundaki büyüme ve CuO yerine metalik Cu formuna dönüşüm bakırın kükürt tutucu olarak kullanımını zorlaştırmaktadır (Meng et al., 2009; Meng et al., 2010).

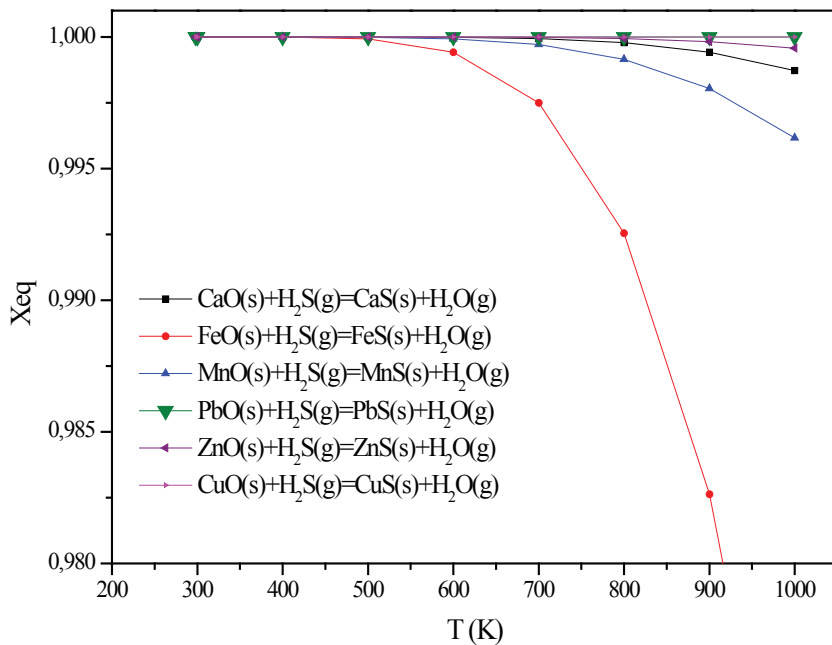
Mangan Oksit (MnO): Mangan oksitin H_2S tutma kapasitesi ZnO ve CaO'den daha fazladır. Geniş bir sıcaklık aralığında (400-1000°C) sülfür tutma yeteneği gösterebilir (Slimane and Abbasian, 2001; Bakker et al., 2003; Meng et al., 2009; Meng et al., 2010). MnO, özellikle biokütle gazlaştırması ve tarım buhar dönüşümü reaksiyon şartlarında iyi bir desülfürizasyon aktivitesi gösterir.

Çinko Oksit (ZnO): Çinko oksit, yüksek H_2S tutma kabiliyetine sahiptir. Kükürt seviyesini 5000 ppmv'den 10 ppmv'e düşürebilir (Meng et al., 2009). ZnO'nun kükürt giderici olarak kullanımındaki engel ise elementel çinkonun oluşması, çinkonun düşük sıcaklıkta buharlaşması ve bu sebeple desülfürizasyon için maksimum sıcaklığın 600°C ile sınırlanması olarak ifade edilmiştir (Westmoreland and Harrison, 1976; Westmoreland et al., 1977; Atimtay et al., 1993; Garcia et al., 1997; Ko et al., 2005; Ko et al., 2007; Meng et al., 2009; Meng et al., 2010).

Demir Oksit (FeO): Demir oksitlerin kullanımına yönelik çalışmalar ise demirin kükürt tutma kabiliyetinin ancak düşük sıcaklıklarda mümkün olabileceğini göstermektedir (Westmoreland and Harrison, 1976; Meng et al., 2010). Bu durum demir oksitin kullanıldığı sülfür giderimi proseslerinde sıcaklığın maksimum 600°C’de sınırlandırılmasına neden olmaktadır.

Ayrıca 550°C’den yüksek sıcaklıklarda demir karpitin oluşması porlarda karbon birikmesine neden olacağından desülfürizasyon kabiliyetinde hızlı bir düşüş olacaktır (Gupta et al., 1992). Bu metal için rejenerasyon oldukça kolay olup (Atimtay et al., 1993), FeSO₄ oluşumu bu metal oksit için de bir problem oluşturmaktadır.

Bu çalışmanın amacı; yukarıda özetlenen literatür ışığında kükürt tutma aktivitesi bilinen beş metal oksitin (CuO, ZnO, MnO, CaO ve FeO) ve daha önce kullanılmamış olan PbO’in sıcak baca gazı kükürt tutma becerilerinin hem termodinamik hem de deneysel olarak gösterimidir. Deneysel kısma geçmeden önce kullanılması planlanan altı metal oksit için termodinamik hesaplamalar yapılmış ve bu metal oksitlerin 1000 K’e kadar denge dönüşüm değerleri sıcaklığa karşı grafik edilmiştir. Şekil 1’den de görüleceği gibi metal oksitler içerisinde termodinamik olarak denge dönüşümü en yüksek olan metal oksitler CuO ve PbO’dür. ZnO, CaO, MnO ve FeO’in denge dönüşüm değerleri ise CuO ve PbO’i izlemektedir.



Şekil 1. Metal (Ca, Fe, Mn, Pb, Zn ve Cu) oksitlerin yüksek sıcaklık denge dönüşüm değerleri

Şekil 1’e bakıldığında en düşük denge dönüşüm değerine sahip olan FeO’in deneysel kısımda denenmesine gerek duyulmamıştır.

MATERYAL VE METOT

Materyal

Bu çalışma sıcaklık aralığı 20–800°C olan ev yapımı borusal bir fırında gerçekleştirilmiştir.

Gaz akış sisteminin en önemli parçası olan ALICAT Scientific markalı iki adet kütle akış kontrol

cihazı, kükürt içeren gazların akış kontrolü için kalibre edilmiştir. Yüksek sıcaklıklarda baca gazından kükürt giderimi deneyleri, 0,64 cm çapında ve 60 cm uzunluğunda olan quartz malzemeden yapılan cam reaktörlerde gerçekleştirilmiştir.

Agilent 6890 model gaz kromatografi cihazı sürekli akış gaz sistemleri için valf sistemleri kullanılarak analize hazır hale getirilmiştir. Bahsi geçen gaz kromatografi cihazında, özellikle kükürt içeren gazların tanımlanması için dizayn edilen Flame Photometric Dedector (FPD) kullanılmıştır. Cihazın kükürt içeren

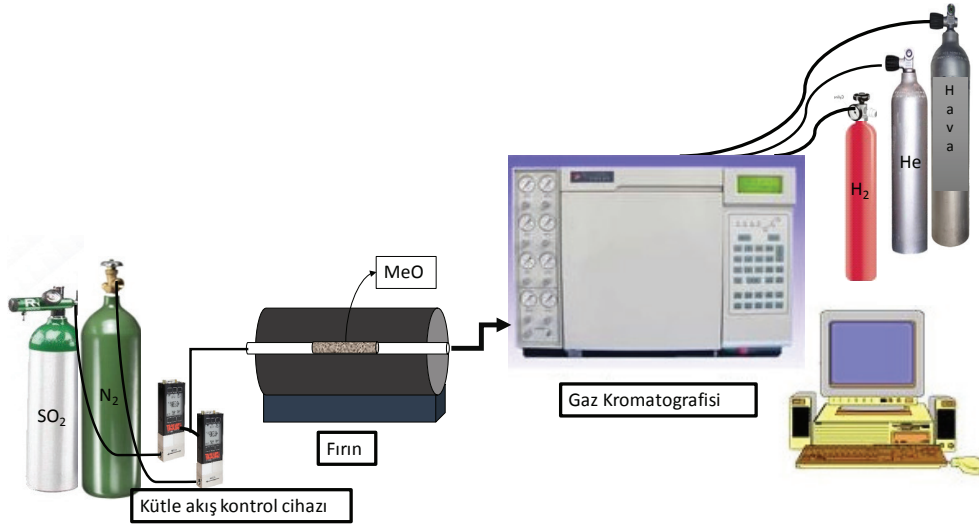
gazları analizi için gerekli kolon ise Agilent 125-10B5 tipi kolondur.

Sistemi oluşturan gazlar gaz kromatografi cihazı çalışması esnasında kullanılan He, H₂ ve kuru hava olup bu gazlar hem dedektörlerin çalışması için gerekli alevi oluşturan hem de gazları sisteme taşımak için kullanılan taşıyıcı gazlardır. Ayrıca kalibrasyonu gerçekleştirmek amacıyla %0.5 SO₂, %13 CO₂, %6.8 O₂ ve %79.7 N₂ içeren gaz karışımı ile desülfürizasyon gazlarını sisteme taşınması için nitrojen (N₂) gazı kullanılmıştır.

Bu çalışmada beş farklı ticari metal oksit; (bakır oksit (CuO), çinko oksit (ZnO), kurşun oksit (PbO),

kalsiyum oksit (CaO) ve mangan oksit (MnO₂)) yüksek sıcaklıkta yanma ürünü olan SO₂ ile piroliz ve gazlaştırma ürünü olan H₂S giderimi için kullanılmıştır. Sıcak baca gazı kükürt gideriminde bu metal oksitlerin kullanımının termodinamik açıdan uygun olduğu denge derişimine karşı sıcaklık grafiği çizilerek gösterilmiştir. Bu metal oksitler arasında ticari olarak MnO yerine MnO₂ kullanılmıştır.

Temsili kömür numunesi olarak %2.46 oranında kükürt içeren standart kömür numunesi kullanılmış ve bu numune Kimya Mühendisliği bölümü döner sermaye laboratuvarından temin edilmiştir. Deney sistemi ve kullanılan ekipmanlar Şekil 2’de gösterilmiştir.



Şekil 2. Sistem ekipmanları

METOT

Kalibrasyon deneyleri

Deneyler için %0.5 oranında SO₂ içeren karışım gazı 5 farklı konsantrasyonda boş reaktörden geçirilmiştir. Konsantrasyon değerleri karışım gazının inert N₂ gazıyla karıştırılmasıyla belirlenmiştir. Kütle akış kontrol cihazları yardımıyla farklı akış hızları kullanılarak beş farklı SO₂ konsantrasyonu için gaz kromatografi cihazından veri alınmıştır. Deneyler tekrarlanabilirlik için üç kez tekrarlanmış ve ortalama pik alanı değerleri alınmıştır.

Alanlara karşılık SO₂ konsantrasyonları grafik edilerek SO₂ kalibrasyonu tamamlanmış ve pik alanı ile konsantrasyon arasında kalibrasyon eşitliği elde edilmiştir.

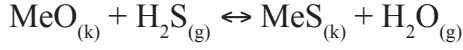
SO₂ uzaklaştırma deneyleri

SO₂ gazı, kükürt içeren katı ve sıvı yakıtların yanma ürünüdür. Bu gazın oluşumu, sebep olduğu hava kirliliğinden dolayı istenmemekte ve bu gazların atmosfere emisyonu için kanuni düzenlemelere gidilmektedir. Yanma prosesi sonucu oluşan SO₂ gazını temsilen %0.5 oranında SO₂ gazı içeren karışım gazı kullanılmıştır. Yanma sırasında oluşan baca gazlarının sıcaklığı 800°C olup sıcak SO₂ gazı kükürt giderimini temsilen metal oksit yüklü quartz reaktör silindirik fırında 800°C’ye ısıtılmıştır. Gaz kromatografi cihazı kullanılarak metal oksit varlığında ve metal oksit yokluğunda elde edilen pik alanları mukayese edilmiştir.

H₂S uzaklaştırma deneyleri

Bu çalışmanın en temel amacı kükürt içeren katı yakıtların (kömür ve biomass) gazlaştırılması

ve pirolizi esnasında açığa çıkan H₂S gazının uzaklaştırılması olup sıcak baca gazı kükürt gideriminde beş farklı metal oksitin gösterdiği kükürt giderme performansı izlenmiştir. Meydana gelecek reaksiyon aşağıdaki gibidir.



BULGULAR VE TARTIŞMA

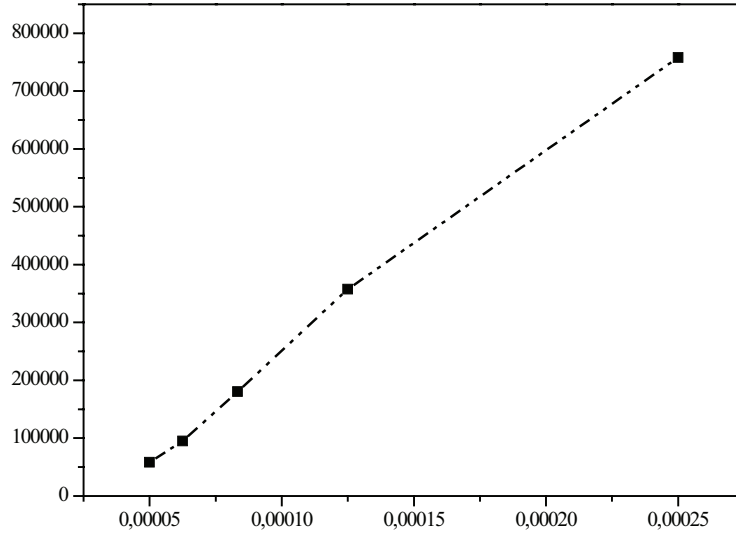
Kalibrasyon Deney Sonuçları

Kalibrasyon için %0.5 SO₂ içeren gaz karışımının konsantrasyonu azot gazıyla ayarlanmıştır. SO₂ gazı akış hızı toplam (SO₂+N₂) gaz akış hızına bölünmüştür. Farklı SO₂ konsantrasyonları için elde edilen ortalama pik alanları grafik edilmiştir. Çizelge 1’de konsantrasyon ve ortalama pik alanı değerleri gösterilmiştir.

Çizelge 1. Konsantrasyon ve pik alanı değerleri

Konsantrasyon (scm SO ₂ /scm toplam)	Pik alanı
0.0143	380 671.2
0.0167	497 463.7
0.02	629 640.7
0.025	753 770.5
0.033	896 213.0

Elde edilen datalar Şekil 3’te grafik edilmiştir.



Şekil 3. Kalibrasyon eğrisi

$y = 4 \times 10^9 x + 111\ 926$ denklemi kalibrasyon denklemi olup takip eden deneylerde kükürt konsantrasyonu bu denklem yardımıyla hesaplanmıştır.

SO₂ uzaklaştırma deney sonuçları

SO₂ uzaklaştırma deneyleri %0.5 oranında SO₂ içeren gaz karışımının azot gazıyla seyretilerek 1×10^{-4} (v/v) konsantrasyona ayarlanmasıyla gerçekleştirilmiştir.

Bunun için; CuO, ZnO, PbO, CaO ve MnO₂ yaklaşık 0.2 gram olarak quartz cam reaktöre yerleştirilmiştir. 800°C’ye ısıtılan fırına yerleştirilen metal oksitler üzerinden 5 cm³.dk⁻¹ karışım gazı ve 245 cm³.dk⁻¹ azot olmak üzere dakikada 250 cm³ gaz geçişi sağlanmıştır. Gaz konsantrasyonu aşağıda verilen denklem yardımıyla hesaplanmıştır.

$$SO_2 \text{ konsantrasyonu } \left(\frac{v}{v}\right) = \frac{5 \text{ sccm karışım gazı akış hızı}}{250 \text{ sccm toplam gaz akış hızı}} \times \frac{0.5 \text{ sccm } SO_2 \text{ akış hızı}}{100 \text{ sccm karışım gazı akış hızı}} = 1 \times 10^{-4}$$

Metal oksitlerin SO_2 giderimi için göstermiş oldukları performansları kıyaslamak amacıyla boş reaktör deneyi ve metal oksit varlığında gerçekleştirilen deney dataları bir grafikte toplanmış ve elde edilen kromatogram Şekil 4'te gösterilmiştir. Kalma süresine karşın çizilen pik yoğunluğu grafiğinden de anlaşılacağı üzere SO_2 gazı için kolonda kalma süresi yaklaşık 15.5 saniyedir.

İlk deneyde boş reaktör içerisine 1×10^{-4} (v/v) konsantrasyonunda SO_2 içeren gaz karışımı gönderilmiş ve elde edilen kromatogram Şekil 4 (a)'da gösterilmiştir. Beş ölçümün ortalaması alınarak bulunan yaklaşık SO_2 pik alanı 645 498.9 olup, bu değer için hesaplanan konsantrasyon değeri 0.00011 (v/v)'dir.

Metal oksit varlığında SO_2 giderimi için yapılan deneylerin ilki ticari CuO kullanılarak gerçekleştirilmiş ve cam reaktöre 0.2 gram CuO yerleştirilmiştir. Şekil 4 (b)'de CuO varlığında elde edilen GC kromatogramı gösterilmektedir. Kromatograma göre elde edilen en düşük pik alanı 115 560.5 olup SO_2 konsantrasyonu 0.00000009 (v/v) (yaklaşık sıfır) olarak hesaplanmıştır. Yani SO_2 %100 uzaklaştırılmıştır.

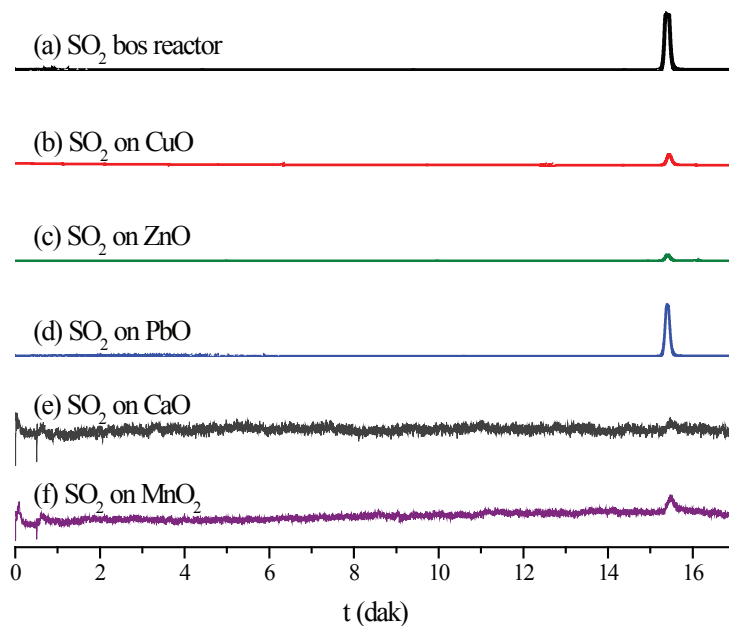
İkinci deney ZnO varlığında yapılmış ve quartz reaktöre bu kez 0.2 g ZnO yüklenmiştir. SO_2 gazı için

kromatogram Şekil 4 (c)'de gösterilmektedir. ZnO varlığında elde edilen SO_2 pikinin altında kalan alan 62 235.0'a düşmüş ve bu düşük değer için bir alan hesabı yapılamamıştır. Bu durum, ZnO varlığında da %100 SO_2 giderimini göstermektedir.

Üçüncü denemede ise PbO üzerinden geçirilen SO_2 gazı için elde edilen pik yoğunluğu boş reaktörden geçirilen SO_2 yoğunluğuna neredeyse eşit olarak kaydedilmiştir. Şekil 4 (d), PbO varlığında elde edilen GC kromatogramıdır. Kromatograma göre PbO varlığında elde edilen en düşük pik alanı 518 931.6 olup bu alana karşılık gelen konsantrasyon değeri 0.0001 (v/v) civarındadır. Bu durum ise PbO varlığında SO_2 gideriminin gerçekleşmemesi olarak yorumlanmıştır.

CaO varlığında yapılan deney sonuçları Şekil 4 (e)'de verilmiştir. Şekil 4 (e) CaO'in SO_2 gideriminde etken olduğunu göstermektedir. Elde edilen kromatograma göre kükürt içeren gaz ürüne ait bir pik oluşumu söz konusu değildir.

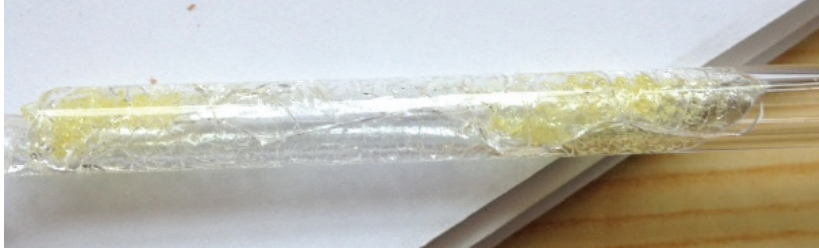
MnO_2 varlığında, SO_2 giderimini gösteren GC kromatogramı Şekil 4 (f)'de verilmiştir. Şekle göre MnO_2 'de etkili bir SO_2 tutma becerisi göstermiş ve bu metal oksit varlığında SO_2 piki için alan hesaplanamamıştır.



Şekil 4. (a) Boş reaktörde, (b) CuO, (c) ZnO, (d) PbO, (e) CaO ve (f) MnO_2 varlığında SO_2 için elde edilen GC kromatogramları

PbO varlığında gerçekleştirilen deney sonunda reaktörde meydana gelen değişiklik Şekil 5’de gösterilmiştir. PbO’nun metalik Pb’ye dönüşerek eriyik oluşturması kükürtün metal tarafından tutulmasını

engellemektedir. PbO’nun oksijenini kolaylıkla vermesi metalik Pb’ye dönüşümü sağlamakta ve düşük erime noktası ($\sim 325^\circ\text{C}$) kurşunun erimesine sebep olmaktadır.



Şekil 5. Deney sonrası oluşan Pb eriyiği

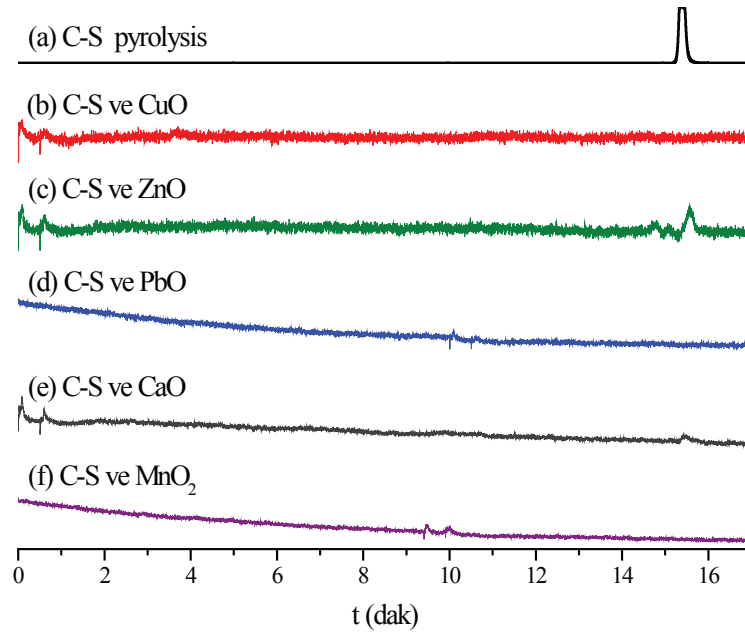
Bir yanma ürünü olan SO_2 ’nin metal oksitler varlığında giderimi deney datalarından elde edilen sonuçlar beş metal oksit içerisinde CaO , MnO_2 , ZnO ve CuO ’in etkin metal oksitler olduğu buna karşın PbO’ın ise SO_2 ’nin giderimi için uygun bir metal oksit olmadığı şeklinde özetlenebilir.

Bir sonraki aşama bir karbon kaynağı içerisinde bulunan kükürtün giderimini amaçlamaktadır. Bunun için %2.46 oranında “S” içerdiği bilinen bir kömür standart katısı kullanılmıştır. Deneyler kontrollü ısıtma ortamında sabit ısıtma hızında ve $200 \text{ cm}^3/\text{dak}$ inert N_2 akış hızında gerçekleştirilmiştir. Kömür ve metal oksit

karışım oranı her bir metal oksit için sabit olup, bu oran kütlece 1/1.5 (g kömür/g metal oksit) olacak şekilde ayarlanmıştır.

H_2S uzaklaştırma deney sonuçları

Yüksek kükürt içeren kömürlerin yanma dışında piroliz edilmeleri ya da gazlaştırılmaları esnasında oluşması en muhtemel olan H_2S gazının proses sırasında yani yüksek sıcaklıklarda uzaklaştırılmasını amaçlayan bu çalışmada metal oksit varlığında ve metal oksit yokluğunda elde edilen tüm kromatogramlar Şekil 6’da verilmiştir.



Şekil 6. Standart kömür numunesi (a), Kömür-CuO (b), Kömür-ZnO (c), Kömür-PbO (d), Kömür-CaO (e) ve Kömür-MnO₂ (f) için elde edilen GC kromatogramları

Elde edilen ilk sonuç, metal oksit olmadan sadece temsili kömür numunesinin pirolizi sırasında GC'den elde edilen kromatogramdır. Şekil 6 (a)'da sunulan bu kromatograma göre oksijensiz ortamda oluşan kükürlü bileşen H_2S olup bu bileşen için gaz kromatografisinde SO_2 'de olduğu gibi yaklaşık 15.5 dakikada pik elde edilmiştir. Bu numune için elde edilen ortalama pik alanı cihaz tarafından 835 845.4 ve bu değere karşılık gelen konsantrasyon değeri ise kalibrasyon denkleminde 0.00018 (v/v) olarak hesaplanmıştır. Metal oksitler varlığında ve N_2 akışında 15.5 dakikada elde edilen pik yoğunluğundaki değişim, metal oksitlerin kükürt giderme kabiliyetlerini göstermektedir. Kömür/ metal oksit karışma oranı 1 g kömür/1.5 g metal oksit olacak şekilde ayarlanmıştır.

Çalışmada denenen ilk metal oksit CuO olup, CuO varlığında elde edilen gaz kromatogramı Şekil 6 (b)'de verilmiştir. Şekilden de anlaşılacağı üzere 15.5 dakika'da bir pik oluşumu gözlenmemiştir. Bu durum, karbon gibi bir indirgeyicinin bulunduğu ortamda CuO'in oksijenini kaybederek CuS'a dönüştüğünün ve gaz fazında kükürt içeren bir bileşen oluşmadığının bir göstergesi olmaktadır.

ZnO varlığında elde edilen GC kromatogramı Şekil 6 (c)'de verilmiştir. Deneyde kömür/ZnO oranı 1/1.5 (g/g) olacak şekilde ayarlanmış ve yaklaşık olarak 0.25 gram toplam ağırlığında numune kullanılmıştır. Şekilden de anlaşılacağı üzere pik yoğunluğu çok küçük bir aralıkta değişmekte ve cihaz bu dar aralık için bir alan hesabı yapmamaktadır. Bu durum ZnO varlığında gaz faz kükürt oluşumunun olası olmadığını ve kömür içerisinde var olan C-S bileşeninin MeS 'e dönüşümünün bir göstergesi olarak yorumlanmıştır.

SONUÇ

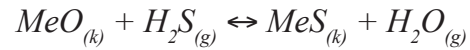
Bu çalışma, sıcak baca gazı kükürt giderimi prosesinde kullanılan beş metal oksit (CuO, ZnO, PbO, CaO ve MnO_2) içerisinde sadece PbO'in SO_2 giderimi için kullanılmayacağını göstermektedir. PbO'nun indirgenmesi ve oluşan metalik Pb'nin düşük erime noktasından dolayı eriyik oluşturması PbO'in SO_2 gideriminde kükürt tutucu özelliğini ortadan kaldırmaktadır. Öte yandan, reaksiyon ortamında karbon gibi indirgeyici bir kimyasalın bulunması (kömür gibi) durumunda ise PbO, kükürt tutucu olarak kullanılabilir ve oluşan gaz ürünler içerisinde H_2S 'e rastlanmamaktadır.

Üçüncü sırada test edilen metal oksit PbO olup, bu metal oksit varlığının C ve S içeren kömür numunesinin pirolizi sırasında göstereceği kükürt tutma yeteneği incelenmiştir. PbO kömür proseslerinde daha önce kükürt tutucu olarak kullanılmamış ve buna ilaveten, bu çalışmada da SO_2 'nin uzaklaştırılması sırasında SO_2 tutma becerisi göstermeyerek quartz reaktör içerisinde eriyik kurşun metaline dönüşmüştür (Şekil 5). SO_2 'den farklı olarak bu kez oluşması beklenen gaz H_2S olup ortamda karbon ve hidrojenin de olması PbO'nun kükürt tutma becerisini etkileyecektir. Şekil 6 (d)'de PbO varlığında gerçekleştirilen piroliz deneyi esnasında elde edilen GC kromatografisi gösterilmiştir. Bu kromatograma göre, gaz fazda kükürt içeren gaza rastlanmamaktadır. Termodinamik hesaplamalarla da desteklendiği gibi PbO yapısında bulunan oksijeni ortama vermiş ve kendisi PbS 'e dönüşmüştür.

CaO varlığında elde edilen deney sonuçları Şekil 6 (e)'de verilmiştir. Cu, Zn ve Pb gibi CaO'in de gaz fazda kükürt içeren bileşenlerin oluşumuna engel olduğu gözlenmiştir.

Son olarak MnO_2 varlığında piroliz gerçekleştirilmiş ve gaz fazda kükürt içeren gaz takip edilmiştir. Şekil 6 (f)'de verilen kromatograma göre gaz fazda kükürt içeren bileşene rastlanmamıştır. Bu durum, MnO_2 'in de kükürtle indirgenmediğinin ve MnS oluşumunun olası muhtemel bileşen olduğunun göstergesidir.

Sonuç olarak, seçilen tüm metal oksitlerin yüksek sıcaklıkta kükürdü tutma becerisine sahip oldukları ifade edilebilir. Oluşan reaksiyon en genel haliyle



gibi olacaktır.

Elde edilen tüm verilerden faydalanarak, önerilen CuO, ZnO, PbO, CaO ve MnO_2 metal oksitlerin özellikle yüksek kükürt içeren linyit kaynaklarının piroliz ve gazlaştırma süreçlerinde kükürt giderimi için etkin malzemeler oldukları sonucu çıkarılmıştır.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmayı gerçekleştirmeyi mümkün kılan Atatürk Üniversitesi, Bilimsel Araştırmalar Koordinatörlüğü'ne 2014-190 numaralı projeye verdiği destek için teşekkür ederim.

KAYNAKLAR

- Abbasian J, Rehmat A, Leppin D, Banerjee DD, 1990. Desulfurization of fuels with calcium-based sorbents. *Fuel Processing Technology*, 25:1-15.
- Adanez J, Garcia-Labiano F, de Diego LF, Fierro V, 1999. Utilization of calcium acetate and calcium magnesium acetate for H₂S removal in coal gas cleaning at high temperatures. *Energy & Fuels*, 13: 440-448.
- Atimtay AT, Gaspergalvin LD, Poston JA, 1993. Novel supported sorbent for hot gas desulfurization. *Environmental Science & Technology*, 27: 1295-1303.
- Bakker WJW, Kapteijn F, Moulijn JA, 2003. A high capacity manganese-based sorbent for regenerative high temperature desulfurization with direct sulfur production: Conceptual process application to coal gas cleaning. *Chemical Engineering Journal*, 96: 223-235.
- Garcia E, Cilleruelo C, Ibarra JV, Pineda M, Palacios JM, 1997. Kinetic study of high-temperature removal of H₂S by novel metal oxide sorbents. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 36: 846-853.
- Gupta R, Gangwal SK, Jain SC, 1992. Development of zinc ferrite sorbents for desulfurization of hot coal-gas in a fluid-bed reactor. *Energy & Fuels*, 6: 21-27.
- Ko TH, Chu H, Liou YJ, 2007. A study of Zn–Mn based sorbent for the high-temperature removal of H₂S from coal-derived gas. *Journal of Hazardous Materials*, 147: 334-341.
- Ko TH, Chu H, Chaung LK, 2005. The sorption of hydrogen sulfide from hot syngas by metal oxides over supports. *Chemosphere*, 58: 467-474.
- Meng XM, De Jong W, Pal R, Verkooijen AHM, 2010. In bed and downstream hot gas desulphurization during solid fuel gasification: A review. *Fuel Processing Technology*, 91: 964-981.
- Meng XM, De Jong W, Verkooijen AHM, 2009. Thermodynamic analysis and kinetics model of H₂S sorption using different sorbents. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 28: 360-371.
- Slimane RB, Abbasian J, 2001. Utilization of metal oxide-containing waste materials for hot coal gas desulfurization. *Fuel Processing Technology*, 70: 97-113.
- Westmoreland PR, Gibson JB, Harrison DP, 1977. Comparative kinetics of high-temperature reaction between H₂S and selected metal-oxides. *Environmental Science & Technology*, 11: 488-491.
- Westmoreland PR, Harrison DP, 1976. Evaluation of candidate solids for high-temperature desulfurization of low-btu gases. *Environmental Science & Technology*, 10: 659-661.