

164615

**HİDROJEN SÜLFÜR GAZININ
ELEKTROKİMYASAL YÖNTEMLE
GİDERİLMESİ**

Özgül EGE GERÇEL
Doktora Tezi

Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı
Ağustos – 2002

"Bu tez çalışması Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonunca kabul edilen 990238 nolu proje kapsamında desteklenmiştir."

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Özgül Ege Gerçel'in Hidrojen Sülfür Gazının Elektrokimyasal Yöntemle Giderilmesi başlıklı Çevre Mühendisliği Anabilim Dalındaki, Doktora tezitarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı):	Prof. Dr. ÜLKER BAKIR ÖĞÜTVEREN	
Üye (II. Danışman) :	Yrd.Doç.Dr. A. Savaş KOPARAL	
Üye	:Doç. Dr. Süleyman KAYTAKOĞLU	
Üye	:Yrd.Doç.Dr. Sait YORGUN	
Üye	:Yrd.Doç.Dr. Erdem ALBEK	

Anadolu Üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 28.8.2022 tarih ve3014.....sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü

Prof. Dr. Erhan ÖZER
Fen Bilimleri Enstitüsü
M ü d ü r ü

ÖZET

Doktora Tezi

HİDROJEN SÜLFÜR GAZININ ELEKTROKİMYASAL YÖNTEMLE GİDERİLMESİ

ÖZGÜL EGE GERÇEL

Anadolu Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ülker BAKIR ÖĞÜTVEREN

II. Danışman: Y. Doç. Dr. A. Savaş KOPARAL

2002, 119 sayfa

Gaz akımlarından hidrojen sülfürün giderimi sağlık, güvenlik, çevreye etkisi, taşınım ve dağıtım sırasında kullanılan donanımların aşınmasının ve katalizör zehirlenmelerinin önlenmesi yönünden gereklidir. Geleneksel giderim süreçlerinde büyük miktarda çözücü ve katalizör kullanılması maliyeti artırmaktadır. Yukarıda belirtilen olumsuzlukları nedeniyle ileri arıtım teknikleri araştırılmaktadır. Son zamanlarda ileri arıtım tekniklerinden elektrokimyasal yöntemler üzerinde yoğunlaşmıştır. Bu çalışmada hidrojen sülfür gazının elektrokimyasal yöntemle giderimi çalışılmıştır. Bu amaçla hidrojen sülfür başlangıç derişiminin, akım yoğunluğunun, gaz akış hızının, sıcaklığın, gaz karışım bileşenlerinin ve elektrolit döngüsünün hidrojen sülfür giderim yüzdesine, akım verimine ve enerji tüketimine etkileri araştırılmış, kütle aktarım katsayıları hesaplanmıştır. Çalışmada yüksek hidrojen sülfür giderim yüzdesi ve düşük enerji tüketimi elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Hidrojen Sülfür , Elektrokimyasal Giderim, Gaz Arıtımı

ABSTRACT

PhD Thesis

REMOVAL OF HYDROGEN SULFIDE BY ELECTROCHEMICAL METHOD

ÖZGÜL EGE GERÇEL

Anadolu University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Environmental Engineering Program

Supervisor: Prof. Dr. Ülker BAKIR ÖĞÜTVEREN

2nd. Supervisor: Assist. Prof. A. Savaş KOPARAL

2002, 119 pages

Hydrogen sulfide removal from gas streams is important from the viewpoints of health, safety, environmental impact, corrosion of equipment during transportation and distribution and prevention of catalyst poisoning. Use of large amounts of solvents and catalysts in traditional removal processes increases costs of treatment. Because of these disadvantages, advanced treatment methods are explored and lately, electrochemical methods are increasingly sought for. In this study, hydrogen sulfide removal by electrochemical method was undertaken. Effect of current density, initial concentration of hydrogen sulfide, gas flow rate, temperature and components of gas mixture on the removal efficiency, current efficiency and energy consumption were determined and mass transfer coefficients were calculated. As a result, high removal efficiency and low energy consumption were obtained.

Keywords: Hydrogen Sulfide, Electrochemical Method, Gas Removal

TEŞEKKÜR

Çalıőmalarım süresince beni yönlendiren, değerli zamanımı benim için ayıran, sürekli anlayıő ve yardımını gördüğüm danıőmanım değerli hocam Prof. Dr. Ülker BAKIR ÖĞÜTVEREN'e,

Çalıőmamın her aőamasıyla titizlikle ilgilenen, bilgi ve desteğini esirgemeyen değerli hocam Yrd. Doç. Dr. A. Savaş KOPARAL'a,

Çalıőmamda önerileri ile ilerlememe yardımcı olan desteğini her zaman hissettiğim değerli hocalarım Doç Dr. Süleyman KAYTAKOĞLU'na ve Yrd. Doç. Dr. A. Erdem ALBEK'e

Çalıőmalarım sırasında beni her zaman destekleyen ve yardımcı olan eőim H. Ferdi GERÇEL'e ve her zaman yanımda olan aileme sonsuz teőekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ	1
2. HİDROJEN SÜLFÜR GAZININ ÖZELLİKLERİ ve İLGİLİ HAVA KALİTESİ STANDARTLARI	4
2.1. Hidrojen Sülfür Gazının Fiziksel ve Termodinamik Özellikleri ...	4
2.2. Kimyasal Özellikler	6
2.3. İnsan Sağlığına Etkileri	7
2.4. Emisyon ve İmisyon Standartları	8
2.4.1. Emisyon standartları	8
2.4.2. İmisyon standartları	9
3. HİDROJEN SÜLFÜR GAZININ GELENEKSEL GİDERİM SÜREÇLERİ	10
3.1. Sıvı Faz Giderim Süreçleri.....	11
3.1.1. Politiyonat çözeltileri kullanılarak hidrojen sülfür giderim süreçleri	12
3.1.2. Demir oksit süspansiyonları kullanılarak hidrojen sülfür giderim süreçleri	12
3.1.3. Tiyoarsenat çözeltileri kullanılarak hidrojen sülfür giderim süreçleri	14

3.1.4. Demir siyanür çözeltileri ve süspansiyonları kullanılarak hidrojen sülfür giderim süreçleri	16
3.1.5. Demir kompleks çözeltileri kullanılarak hidrojen sülfür giderim süreçleri	17
3.1.6. Organik bileşikler kullanılarak hidrojen sülfür giderim süreçleri	18
3.1.7. Kükürt dioksit kullanılarak H ₂ S'ün uzaklaştırılması	21
3.2. Kuru Giderim Süreçleri	21
3.2.1. Sorbent seçimi	23
3.2.2. Sorbentlerin Rejenerasyonu	29
3.2.3. Reaktör Seçimi	31
3.3. Hidrojen Sülfür ve Karbondioksitin Birlikte Giderimi	34
3.3.1. Alkanolamin kullanılarak hidrojen sülfür ve karbondioksitin giderimi	34
3.3.2. Amonyak kullanılarak hidrojen sülfür ve karbondioksit giderimi	37
3.3.3. Alkali tuz çözeltileri kullanılarak hidrojen sülfür ve karbondioksit giderimi	39
3.3.4. Suda absorpsiyon ile hidrojen sülfür giderimi	41
3.4. Diğer Giderim Süreçleri	42
4. GAZLARIN ELEKTROKİMYASAL YÖNTEMLERLE GİDERİMİ	50
4.1. Elektrokimyasal Membran Süreçleri	50
4.2. Hidrojen Sülfür Giderimi	57
4.2.1. Yüksek sıcaklıklarda hidrojen sülfür giderimi	58
4.2.2. Düşük sıcaklıklarda hidrojen sülfür giderimi	63
4.3. Elektrokimyasal H ₂ S Giderimi ile İlgili Yapılmış Diğer Çalışmalar	64
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	75
5.1. Kesikli Deneysel Çalışmalar ve Sonuçları	77

5.1.1. Akım yoğunluğunun kirletici gaz giderimi, akım verimi ve enerji tüketimi üzerine etkisinin incelendiği deneysel çalışmalar ve sonuçları	78
5.1.2. Hidrojen sülfür başlangıç derişiminin kirletici gaz giderimi, akım verimi ve enerji tüketimi üzerine etkisinin incelendiği deneysel çalışmalar ve sonuçları	87
5.1.3. Gaz akış hızının kirletici gaz giderimi, akım verimi ve enerji tüketimi üzerine etkisinin incelendiği deneysel çalışmalar ve sonuçları	92
5.1.4. Gaz karışımındaki bileşenlerin hidrojen sülfür giderimi üzerine etkisinin incelendiği çalışmalar	97
5.2. Kesikli Geri Döngülü Deneysel Çalışmalar ve Sonuçları	98
5.2.1. Kesikli geri döngülü çalışmanın hidrojen sülfür giderimine etkisi	99
5.2.2. Sıcaklığın etkisi	99
6. SONUÇ VE ÖNERİLER	100
KAYNAKLAR	104

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
3.1. Stretford süreci	20
4.1. Bir elektrokimyasal hücrede CO ₂ üretimi	52
4.2. CO ₂ üretimi için akım şeması.....	53
4.3. Elektrokimyasal H ₂ S giderim hücresi (Alexander 1994).....	58
4.4. Alexander ve Winnick (1994)'in çalışmasında kullanılan deneysel düzenek	65
5.1. Reaktörün şematik gösterimi.....	75
5.2. Kesikli sistem deney düzeneği	78
5.3. 5 L/dk akış hızında ve 250 ppm başlangıç derişimindeki hidrojen sülfür gaz karışımının 1L 0,1M Na ₂ SO ₄ bazik çözeltisinden geçirildikten sonra 5 A/m ² akım yoğunluğunda giderilmesi	79
5.4. 250 ppm başlangıç derişimdeki gaz karışımı için farklı gaz akış hızlarında giderimin akım yoğunluğu ile değişimi.....	80
5.5. 250 ppm başlangıç derişimindeki gaz karışımı için farklı gaz akış hızlarında akım veriminin akım yoğunluğu ile değişimi.....	80
5.6. 250 ppm başlangıç derişimindeki gaz karışımı için farklı gaz akış hızlarında enerji tüketiminin akım yoğunlukları ile değişimi	80
5.7. 5L/dk akış hızında ve 500ppm başlangıç derişimindeki hidrojen sülfür gaz karışımının 1L 0,1M Na ₂ SO ₄ bazik çözeltisinden geçirildikten sonra 5 A/m ² akım yoğunluğunda giderilmesi	81
5.8. 500 ppm başlangıç derişimdeki gaz karışımı için farklı gaz akış hızlarında hidrojen sülfür gideriminin akım yoğunluğuyla değişimi.....	82
5.9. 500 ppm başlangıç derişimdeki gaz karışımı için farklı gaz akış hızlarında akım veriminin akım yoğunlukları ile değişimi	82
5.10. 500 ppm başlangıç derişimdeki gaz karışımı için farklı gaz akış hızlarında enerji tüketiminin akım yoğunlukları ile değişimi.....	82
5.11. 5L/dk akış hızında ve 1000ppm başlangıç derişimindeki hidrojen sülfür gaz karışımının 1L 0,1M Na ₂ SO ₄ çözeltisinden geçirildikten	

sonra $5A/m^2$ akım yoğunluğunda giderilmesi.....	83
5.12. 1000 ppm başlangıç derişimine sahip gaz karışımları için farklı gaz akış hızlarında hidrojen sülfür gideriminin akım yoğunluğuyla değişimi	84
5.13. 1000 ppm başlangıç derişimine sahip gaz karışımları için farklı gaz akış hızlarında akım veriminin akım yoğunlukları ile değişimi	84
5.14. 1000 ppm başlangıç derişimine sahip gaz karışımları için farklı gaz akış hızlarında enerji tüketiminin akım yoğunlukları ile değişimi ..	84
5.15. 2L/dk gaz akış hızında farklı akım yoğunluklarında giderimin başlangıç derişimi ile değişimi.....	85
5.16. 2L/dk gaz akış hızında farklı başlangıç derişimlerinde akım veriminin akım yoğunluğu ile değişimi	85
5.17. 2L/dk gaz akış hızında farklı başlangıç derişimlerinde enerji tüketiminin akım yoğunluğu ile değişimi.....	86
5.18. 7 L/dk gaz akış hızında farklı akım yoğunluklarında akım veriminin hidrojen sülfür başlangıç derişimi ile değişimi.....	86
5.19. 7L/dk gaz akış hızında farklı akım yoğunluklarında enerji tüketiminin hidrojen sülfür başlangıç derişimi ile değişimi.....	86
5.20. H_2S başlangıç derişiminin $1A/m^2$ akım yoğunluğunda farklı gaz akış hızlarında kirletici gaz giderimine etkisi	87
5.21. H_2S başlangıç derişiminin $1A/m^2$ akım yoğunluğunda farklı gaz akış hızlarında akım verimine etkisi	87
5.22. H_2S başlangıç derişiminin $1A/m^2$ akım yoğunluğunda farklı gaz akış hızlarında enerji tüketimine etkisi	88
5.23. H_2S başlangıç derişiminin $3A/m^2$ akım yoğunluğunda farklı gaz akış hızlarında kirletici gaz giderimine etkisi	88
5.24. H_2S başlangıç derişiminin $3A/m^2$ akım yoğunluğunda farklı gaz akış hızlarında akım verimine etkisi	89
5.25. H_2S başlangıç derişiminin $3A/m^2$ akım yoğunluğunda farklı gaz akış hızlarında enerji tüketimine etkisi	89
5.26. H_2S başlangıç derişiminin $5A/m^2$ akım yoğunluğunda farklı gaz akış hızlarında giderime etkisi	90

5.27. H ₂ S başlangıç derişiminin 5A/m ² akım yoğunluğunda farklı gaz akış hızlarında akım verimine etkisi	90
5.28. H ₂ S başlangıç derişiminin 5A/m ² akım yoğunluğunda enerji tüketimine etkisi	90
5.29. H ₂ S başlangıç derişiminin 10A/m ² akım yoğunluğunda farklı gaz akış hızlarında giderime etkisi	91
5.30. H ₂ S başlangıç derişiminin 10A/m ² akım yoğunluğunda farklı gaz akış hızlarında akım verimine etkisi	91
5.31. H ₂ S başlangıç derişiminin 10A/m ² akım yoğunluğunda enerji tüketimine etkisi	92
5.32. 250ppm H ₂ S derişiminde farklı akım yoğunluklarında, H ₂ S gideriminin gaz akış hızı ile değişimi	92
5.33. 250ppm H ₂ S derişiminde farklı akım yoğunluklarında, akım veriminin gaz akış hızı ile değişimi.....	93
5.34. 250ppm H ₂ S derişiminde farklı akım yoğunluklarında, enerji tüketiminin gaz akış hızı ile değişimi.....	93
5.35. 500ppm H ₂ S derişiminde farklı akım yoğunluklarında, H ₂ S gideriminin gaz akış hızı ile değişimi	94
5.36. 500ppm H ₂ S derişiminde farklı akım yoğunluklarında, akım veriminin gaz akış hızı ile değişimi.....	94
5.37. 500 ppm H ₂ S derişiminde farklı akım yoğunluklarında, enerji tüketiminin gaz akış hızı ile değişimi.....	94
5.38. 1000ppm H ₂ S derişiminde farklı akım yoğunluklarında, H ₂ S gideriminin gaz akış hızı ile değişimi	95
5.39. 1000ppm H ₂ S derişiminde farklı akım yoğunluklarında, akım veriminin gaz akış hızı ile değişimi.....	95
5.40. 1000 ppm H ₂ S derişiminde farklı akım yoğunluklarında, enerji tüketiminin gaz akış hızı ile değişimi.....	96
5.41. Farklı hidrojen sülfür başlangıç derişimlerinde, 1A/m ² akım yoğunluğunda giderimin gaz akış hızı ile değişimi.....	96
5.42. Farklı hidrojen sülfür başlangıç derişimlerinde, 1A/m ² akım yoğunluğunda akım veriminin gaz akış hızı ile değişimi.....	96

5.43. Farklı hidrojen sülfür başlangıç derişimlerinde, $1A/m^2$ akım yoğunluğunda enerji tüketiminin gaz akış hızı ile değişimi.....	97
5.44. Gaz karışımındaki bileşenlerin hidrojen sülfür giderimine etkileri.....	98
5.45. Kesikli geri döngülü sistem deney düzeneği	98

ÇİZELGELER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
2.1. Hidrojen sülfür gazının bazı fiziksel ve termodinamik özellikleri (Kirk-Othmer, 1983; Perry's Handbook, 1984).....	5
2.2. H ₂ S'in insan sağlığına zarar dereceleri	7
3.1. Hidrojen sülfür giderimi için kullanılan düşük sıcaklık prosesleri (Bakker vd,1998).....	10
3.2. Manchester sürecinin işletme verileri (Kohl ve Riesenfeld, 1985).....	14
3.3. Farklı sorbentler için hava ile rejenerasyonda elde edilen son ürünler (Tamhankar ve Wen 1983)	30
3.4. Kömür gazındaki hidrokarbon dışındaki safsızlıklar (Kohl ve Riesenfeld, 1985)	38
5.1. Başlangıç derişimi 250 ppm H ₂ S olan gaz karışımı (H ₂ S+N ₂) ile yapılan çalışma sonuçları	79
5.2. Başlangıç derişimi 500 ppm H ₂ S olan gaz karışımı (H ₂ S+N ₂) ile yapılan çalışma sonuçları	81
5.3. Başlangıç derişimi 1000 ppm H ₂ S olan gaz karışımı (H ₂ S+N ₂) ile yapılan çalışma sonuçları	83
5.4. Gaz karışımındaki bileşenlerin hidrojen sülfür giderimine etkisinin incelendiği deney Sonuçları	97
5.5. Kesikli ve kesikli geri döngülü çalışma sonuçları	99
5.6. Kesikli geri döngülü sistemde sıcaklığın giderim, akım verimi ve enerji tüketimi üzerine etkisi	99

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

A_e	: Spesifik elektrot alanı ($m^2.m^{-3}$)
C	: Son derişim (ppm)
C_0	: Başlangıç derişimi (ppm)
k_M	: Kütle aktarım katsayısı ($m.sn^{-1}$)
Q_G	: Gaz akış hızı ($L.dk^{-1}$)
Q_v	: Hacimsel gaz akış hızı ($m^3.s^{-1}$)
V	: Elektrolit hacmi (m^3)
t	: Zaman (dk)

1. GİRİŞ

Dünya nüfusunun artmasına paralel olarak büyüyen endüstri, zamanla çevreye verdiği zararlar nedeni ile suçlanmış ve günümüzde endüstrinin gelişiminde çevrenin korunması en önemli ve öncelikli konu olmuştur.

Günümüzde çevre kirliliği uluslararası boyut kazanmış öncelikli sorunlardan biri haline gelmiştir. Çevre kirliliğinin önemli bir parçası olan hava kirliliği, yalnızca olduğu bölgede değil meteorolojik koşullara bağlı olarak kilometrelerce uzakta da etkin olmaktadır.

Ancak, bugün dünyanın her köşesinde gelişen çevre bilinci ve çevreye sahip çıkma fikri, insanları bu konuya daha fazla ilgili ve duyarlı olmaya zorlamaktadır. Buna bağlı olarak yapılan bilimsel araştırmalarla, kirleticilerin çıkış kaynakları ve alınacak önlemler konusundaki çalışmalar büyük bir hız kazanmıştır.

Son yıllarda ortaya çıkan enerji dar boğazı ve çevre sorunları nedeniyle araştırmacılar yeni enerji kaynakları arayışına girmişlerdir. Dünya yakıt tüketiminin yaklaşık üçte biri elektrik üretimi için kullanılmaktadır. Genellikle bu yakıt kömür olmakta ve güç üretim tesislerinin çoğunda kömür yakılmaktadır. Kömürdeki kükürt, gazlaşmakta ve her yıl atmosfere 10 bin ton kükürt verilmektedir (Liang ve ark. 1999). Çevrenin korunması konusunda yapılan çalışmalara paralel olarak kükürt kaynaklarının da azaltılması bir zorunluluk halini almıştır. Gaz yakıt üretimi için, kömür gazlaştırma süreçlerinin gelişimi ve ticari yönü giderek önem kazanmaktadır. Bu tür süreçlerin gelişimindeki en önemli engellerden birisi, üretilen gaz akımında istenmeyen bileşenlerin bulunmasıdır. Kömür gazı pek çok safsızlık içerir. Bunlar toz, hidrojen sülfür, karbonil sülfür gibi kükürt bileşikleri, amonyak, hidrojen klorür ve hidrojen florürdür. Kömür gazlaştırıcılardan elde edilen ham yakıt gaz türbinleri gibi donanımların korunması ve çevresel etkileri nedeniyle kullanılmadan önce temizlenmelidir. Kükürt, amonyak ve diğer istenmeyen gazların arıtımı için geliştirilmiş çok çeşitli gaz arıtım süreci vardır.

Kömür gazlaştırmada en önemli bileşen hidrojen sülfür gazıdır. Hidrojen sülfür (H_2S) zehirli, katalizörlerde bozunmaya neden olan ve doğada çok

aşındırıcı bir gazdır. Gaz akımlarından hidrojen sülfürün giderimi, endüstriyel gereksinmelerin bir sonucudur ve gelecekte kükürt içeren yakıtların kullanımının giderek artması nedeni ile önemi de giderek artacaktır.

Gaz akımlarından hidrojen sülfürün giderimi sağlık, güvenlik, çevreye etkisi, taşınım ve dağıtım sırasında kullanılan donanımların aşınmasının ve katalizör zehirlenmelerinin önlenmesi yönünden gereklidir.

Zararsız hale dönüştürülmesi amaçlanan H_2S gazı, kömür gazlaştırma sistemlerinde üretilen gaz yakıtlarda ve doğalgazda çıkartıldığı üretildiği kömüre ve kaynağa bağlı olarak farklı derişimlerde bulunur. Doğal gaz boru hatlarında 4 ppm ve kimya endüstrisinde kullanılan gazlarda ise 0,01 ppm'den daha düşük hidrojen sülfür derişimi istenmektedir.

Hidrojen sülfür giderimi için süreç seçiminde en önemli etken ayrılan hidrojen sülfürün çevreye zarar vermeyecek hale getirilmesidir. Çoğu durumda elementel kükürde dönüşüm tercih edilmektedir. Hidrojen sülfür gazının giderilmesi için kullanılan geleneksel yöntemler

(i) Sıvı fazda giderim yöntemleri: H_2S 'in elementel kükürde yükseltgenmesi, sulu veya susuz sıvı ortamda çözülmüş veya askıda oksijen taşıyıcıları tarafından yapılır. Taşıyıcı olarak, demir oksit, tiyoarsenatlar, demir siyanür kompleksleri, organik bileşikler, kükürt dioksit, potasyum permanganat ve sodyum veya potasyum dikromat kullanılır.

(ii) Kuru giderim süreçleri: Gazlarda H_2S giderimi için kuru süreçler, kükürde yükseltgeme ve kükürdün oksitlere yükseltgenmesi şeklinde iki sınıfta toplanır.

Bu süreçlerde, büyük miktarda çözücü ve katalizör kullanılması maliyeti artırmaktadır. Örneğin, Benfield süreçlerinde sistemin oldukça basit olması bir avantajdır, ancak aşındırıcı bir çözeltilinin kullanılıyor olması sürecin olumsuz tarafıdır. Selexol sürecinde ise sürecin soğutulmasına gerek duyulmaması ve çözücü kaybının az olmasına karşın çözücünün oldukça pahalı olması bir dezavantajdır. Rectisol sürecinde, yüksek düzeylerde kirletici tutulabilir ve oluşan gaz ürünler düşük miktarlarda su içerir. Ancak düşük sıcaklıklarda metanolün buhar basıncının yüksek olması nedeniyle büyük oranlarda çözücü kaybı olmaktadır

Geleneksel yöntemlerin yukarıda belirtilen olumsuzlukları nedeniyle ileri arıtım teknikleri araştırılmaktadır. Son zamanlarda ileri arıtım tekniklerinden elektrokimyasal yöntemler üzerinde yoğunlaşmıştır.

Elektrokimyasal teknolojiler endüstrilere kirlilik problemlerini önleyecek yaklaşımlar sağlamaktadır. En önemli avantajı, çevreyle uyumlu olmasıdır. Elektrokimyasal süreçlerde, atık gaz, katı ve sıvıların arıtılarak daha az zararlı veya zararsız ürünlere dönüşümü mümkün olan en az atık oluşumu amaçlanmaktadır. Gaz saflaştırma süreçlerine olan talebin artması ile yakma birimleri ve kimyasal birimler gibi küçük ölçekli tesislerde elektrokimyasal gaz saflaştırma teknolojisi kullanılmaya başlanmıştır. Klor, H₂S, SO₂, NO gibi çeşitli gaz kirleticiler, sulu ortamda elektrokimyasal olarak başka ürünlere dönüştürülebilmektedir.

Bu çalışmada gaz karışımlarında istenmeyen H₂S gazının elektrokimyasal yöntem ile giderilmesi amaçlanmaktadır. Kirletici H₂S gazı giderilirken elementel kükürt ve hidrojen gazı oluşmaktadır.

2.HİDROJEN SÜLFÜR GAZININ ÖZELLİKLERİ ve İLGİLİ HAVA KALİTESİ STANDARTLARI

Hidrojen sülfür gazı, deniz altı oyuklarında, bataklıklarda, volkanik olaylardan oluşan gazlarda ve durgun sularda bulunmaktadır. Sülfatların bakteriyolojik indirgenmesi ve proteinlerin bakteriyolojik bozunmasından dolayı H₂S oluşmaktadır (Kirk-Othmer 1983).

Kükürt, doğada elementler veya bileşikleri şeklinde ve bitkisel ve hayvansal organizmalarda protein maddelerinin bileşiminde bulunur. Bu maddeler bozduğunda H₂S, merkaptanlar ve kükürt bileşikleri nedeni ile kötü bir koku oluşur.

Bu bölümde hidrojen sülfür gazının fiziksel, kimyasal, termodinamik özellikleri ve insan sağlığı üzerindeki etkileri üzerinde kısaca durulacaktır.

2.1. Hidrojen Sülfür Gazının Fiziksel ve Termodinamik Özellikleri

Zehirli özellik taşıyan hidrojen sülfür gazı, normal koşullarda renksiz olup, çürük yumurta kokusuna benzer bir kokuya sahiptir. Hidrojen sülfür gazının bazı fiziksel ve termodinamik özellikleri Çizelge 2.1'de görülmektedir (Kirk-Othmer 1983).

Düşük sıcaklıklarda ve basınçlarda heksahidrat kristali şeklinde bulunur. Hidrojen sülfür, metanol, aseton, propilen karbonat gibi polar organik çözücülerde çözünür. N-metilpirolidinon, atmosferik basınçta ve 20 °C'de hidrojen sülfür için en iyi çözücüdür. H₂S polar olmayan çözücülerde çok az çözünür. Alkanolaminlerde oldukça iyi çözünen hidrojen sülfür genellikle tuz oluşturur. Çok düşük dielektrik sabitine sahip olması nedeni ile sıvı H₂S, iyonik tuzlar için zayıf bir çözücüdür.

Susuz H₂S oldukça düşük aşındırıcılığa sahiptir. Bu nedenle alüminyum, Stellite, Inconel, 304 ve 316 paslanmaz çelik, depolama malzemesi olarak kullanılabilir (Kirk-Othmer 1983).

Çizelge 2.1. Hidrojen sülfür gazının bazı fiziksel ve termodinamik özellikleri (Kirk-Othmer, 1983; Perry's Handbook, 1984)

ÖZELLİK	DEĞER
Molar kütle	34,076-34,080
Kaynama noktası (°C)	-59,6;-60,75;-60,3
Erime noktası (°C)	-82,9;-85,6
Yoğunluk (-60°C), g/cm ³	0,993
Özgül ağırlık (Gaz hali, Hava=1)	1,19
Özgül hacim (dm ³ /kg)	70,11
Kritik sıcaklık (°C)	100,4
Kritik basınç (kPa)	9020
Kritik yoğunluk (g/cm ³)	0,3681
Viskozite (0°C ve gaz halde)	0,283
Tutuşabilirlik sıcaklığı (havada °C)	260
Havada patlayıcılık üst sınırı (20°C (hacimce%))	46
Havada patlayıcılık alt sınırı (20°C (hacimce%))	4,3
Füzyon entalpisi	2,375 kJ/mol
Buharlaşma entalpisi	18,67 kJ/mol
Oluşum entalpisi (25°C kJ/mol)	-20,6
Oluşum entropisi (25°C, j/molK)	205,7
Cp° (J/molK)	34,2
Buhar basıncı (20°C kPa)	1780
Suda çözünürlüğü (101,3 kPa, toplam basınç g/100g)	
0 °C	0,710 gr/100 gr su
10 °C	0,530 gr/100 gr su
20 °C	0,398 gr/100 gr su
25°C	2,2257 cm ³ /1cm ³ su

Sıvı H₂S ise karbon çeliği üzerinde oldukça aşındırıcıdır. 2,5 mm/yıl gibi bir aşınma hızı ile karbon çeliğini aşındırır. Nemli H₂S depolama kaplarının yapıldığı malzemeler, %2,5 Cr ve %1 Mo veya 316 paslanmaz çelik içermelidir(Kirk-Othmer, 1983).

2.2. Kimyasal Özellikler

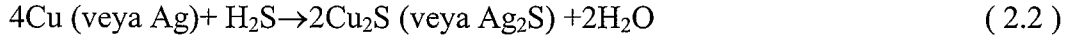
Hidrojen sülfür gazı, termodinamik olarak kararlı olmasına karşın, yüksek sıcaklıklarda ayrışabilir. 850°C'nin üstündeki sıcaklıklarda aşağıdaki (2.1) tepkimenin bozunma entalpisi 38 kcal/mol'dür. 850°C'nin altındaki sıcaklıklarda katalizör bulunmadığı durumlarda denge oldukça yavaş gerçekleşir. Silika, kobalt molibdat veya sülfürlenmiş platin katalizör olarak kullanıldığında aşağıdaki eşitliğe dayanarak daha yüksek H₂ üretimi sağlanabilmektedir.



Hidrojen sülfür laboratuvar amaçlı kullanımlar için, genellikle demir sülfür, kalsiyum sülfür, çinko sülfür veya sodyum hidrosülfürün hidroklorik asit veya seyreltik sülfürik asit ile tepkimesiyle üretilmektedir. Küçük miktarlardaki üretim ise parafin gibi uçucu olmayan alifatik bir maddenin kükürt ile karıştırılarak 280-320 °C'ye ısıtılması ile sağlanmaktadır. Ticari ölçekli uygulamalarda ise metan ve kükürt tepkimeye girerek karbon disülfür oluşturmakta ve daha sonra karbon disülfür hidrolize uğrayarak H₂S oluşturmaktadır. Hidrojen sülfür boksit, alümina silikat veya kobalt molibdat katalizörü kullanılarak 500 °C'de kükürt buharının hidrojen ile tepkimesi sonucunda üretilmektedir. Ancak hidrojen sülfürün çoğu doğal gazın asidik gazlardan arındırılması sırasında yan ürün olarak oluşmaktadır.

Hidrojen sülfür çeşitli yükseltgenlerle yükseltgenebilir. Oluşan ürünler tepkime şartları kadar yükseltgeyici miktarına da bağlı olarak değişmektedir. Hidrojen sülfürün alevle yükseltgenmesi ile sülfürik asit tesisleri için gerekli kükürt dioksit üretilmektedir. Kükürt dioksit kullanılarak hidrojen sülfürün yükseltgenmesi kükürt geri kazanım tesislerinden Claus sürecinin temelini oluşturmaktadır.

Susuz H₂S orta sıcaklıklarda civa, gümüş ve bakır gibi metaller ile tepkimeye girmez. Ancak havada nem bulunması durumunda hızlı bir tepkime (2.2) gerçekleşir (Kirk-Othmer 1983).



Hidrojen sülfürün susuz gaz ve sıvı hali asidik değildir. Fakat sulu çözeltilerinde zayıf asit oluşturur.

2.3. İnsan Sağlığına Etkileri

Hidrojen sülfür, oldukça yüksek derecede zehirliliğe sahip olup sarnıçlar ve lağımalar gibi hem doğal birikim alanlarında hem de iş yerlerinde ölümlere neden olabilmektedir. Hidrojen sülfür gazı, petrokimya, jeotermal enerji, viskoz suni ipepli kumaş endüstrisinde ve lağım sistemlerinde, dericilikte, madencilikte, hayvan atıklarının bertaraf edilmesinde ve balıkçı teknelerinde çalışanlar için tehlikeli olmaktadır. Çizelge 2.2'de H₂S'in insan sağlığına etkileri görülmektedir.

Çizelge 2.2. H₂S'in insan sağlığına zarar dereceleri (Galvanic Applied Sciences, 1999)

Derişim (ppm)	Hasar
1	Koku ile hissedilebilir
10	Sekiz saatlik bir süre zararsızdır.
20	Koruyucu donanımlar gerekir
100	3-5 dakika solunması ölüme neden olur, gözler ve boğaz yanar.
200	Hızlı koklanması durumunda ölüm gerçekleşir, gözler ve boğaz yanar.
500	2-5 dakika içinde solunum durur, anında suni solunum yapılması gerekir.
700	Anında bilinç kaybolur, solunum durur ve anında suni solunum yapılmazsa ölüm gerçekleşir.
1000	Anında bilinç kaybolur, ilk yardım uygulanmadığı durumda beyin hasarı oluşur ve ölüm gerçekleşir.

140 mg/m³ derişiminde hidrojen sülfüre kısa bir süre maruz kalma, konjanktiv iltihabına ve göz hasarına neden olmaktadır. 280 mg/m³'ün üzerinde derişimlere maruz kalındığında bilinç kaybı, solunum felci ve ölüm olayları görülmektedir. Düşük derişimlerde uzun süreli maruz kalınması durumunda sağlık üzerindeki olumsuz etkileri ispatlanamamakla birlikte, kalp, mide ve sinir sistemi rahatsızlıklarına etkisi konusunda araştırmalar yapılmaktadır. Düşük derişimlere

uzun süre maruz kalma sonucunda başağrısı, mide bulantısı, uykusuzluk, yorgunluk ve göz kızarması gibi şikayetler görülmektedir (Kirk-Othmer, 1983).

Hidrojen sülfür özellikle kapalı işyerlerinde veya basınç altında yüksek derişimlerde tehlikelidir. Çünkü aşınma nedeni ile hidrojen sülfür hatları ve bağlantılarında kaçakların ortaya çıkmasına neden olur. Hidrojen sülfür hızlı yayılır olduğundan ona maruz kalan kişi hemen bilincini yitireceğinden kirli bölgeden uzaklaşamaz. Zehirleyici düzeylerde hidrojen sülfür içerdiği bilinen veya kuşkulanan alanlara giren işçiler için gaz maskelerinin kullanılması gerekir.

Önlem çalışmaları arasında hidrojen sülfürün belirlenmesi de önemlidir. İş yeri derişimi $15-70 \text{ mg/m}^3$ arasında ise uyarı alarmı, 70 mg/m^3 'ün üzerinde ise tahliye alarmı için sürekli bir izleme gerekmektedir (Kirk-Othmer, 1983).

2.4. Emisyon ve İmisyon Standartları

Hidrojen sülfür gazı, 'Hava Kalitesinin Korunması Yönetmeliği'nin kirletici vasfı yüksek tesisler bölümünde yer almaktadır.

2.4.1. Emisyon standartları

Türkiye'de 2 kasım 1986 tarih ve 19269 sayılı Resmi Gazetede Yayımlanan 'Hava Kalitesinin Korunması Yönetmeliği'nde yer alan kirletici vasfı yüksek tesisler için özel emisyon sınırları Ek 7 bölümünde verilmiştir. 10. Grup tesisler kapsamındaki kükürt üretim tesislerinin (Claus Tesisleri) hidrojen sülfür emisyonu açısından a,b,c ve d bentlerine uyması gerektiği belirtilmektedir. Buna göre:

“a.) Claus tesislerinde dönüşüm derecesi en az %98 olacaktır. Claus tesisleri proses gazı kromatografi ile kontrol edilmelidir.”

“b.) Kükürtlü hidrojen ihtiva eden atık gazlar, bir son yanma bölümüne gönderilmelidir. Son yanma bölümünden atık gaz çıkış sıcaklığı en az $800 \text{ }^\circ\text{C}$ olacaktır. Atık gazlardaki kükürtlü hidrojen emisyonu 10 mg/m^3 değerini geçmemelidir.”

“c.) Paragraf a ve b'nin dışında, doğal gazla çalışan Claus tesislerinde dönüşüm derecesi en az %97 olmalıdır. Son yanma bölümünden atılan atık gazlardaki kükürtlü hidrojen emisyonu sınırlandırılmalıdır.”

“d.) Son yanma uygulaması durumunda SO₂ emisyonu 1 t/h ve üzerinde bekleniyorsa, son yanmaya girmeden önce kükürtlü hidrojen, elementel kükürt veya sülfürik asite dönüştürme gibi ilave metotlarla azaltılmalı veya son yanmadan çıkan atık gazdan kükürt ayrıştırılmalıdır.”

Aynı yönetmelikte, Ek 7'de yer alan 12. Grup tesislerin (petrol rafineleri) ise hidrojen sülfür emisyonu açısından 'g' bendine uyması gerektiği bildirilmiştir.

“g.) Kükürtlü hidrojen ihtiva eden gazlar Ek 6'ya göre bacadan atılmadan önce kükürtlü hidrojen emisyonlarına 10 mg/m³ sınırlarını aşmayacak biçimde, kimyasal dönüşüm uygulamalı veya yakılmalıdır. %0,4 ve üzerinde hacimsel kükürtlü hidrojen ihtiva eden gazlar, kükürtlü hidrojen debisi 2 t/gün üzerinde ise, Claus tesisi, ilaveli amin yıkama ve benzeri metodlarla değerlendirilmelidir.”

Hidrojen sülfür gazı ile ilgili olarak Ek 7'de 13. Grup tesislerin içerisinde yer alan taş kömürü gazlaştırma tesislerinde uyulması gerekenler 'a' bendinde verilmiştir.

“a.) Kok ocaklarının alttan ateşlenmesinde kükürtsüz veya kükürtten arıtılmış gaz kullanılmalıdır. Bu ateşleme gazlarında kütleli H₂S derişimi 1,5 g/m³, diğer kükürtlü bileşiklerin derişimi ise 0,5 g/m³ değerini aşmamalıdır. Bu değerler saatlik ortalama değerler olarak ölçülmüştür.”

2.4.2. İmisyon standartları

Türkiye'de geçerli olmak üzere, 2 kasım 1986 tarih ve 19269 sayılı Resmi Gazetede Yayımlanan 'Hava Kalitesinin Korunması Yönetmeliği'nde, hidrojen sülfür için bir imisyon sınır değeri bulunmamaktadır.

3. HİDROJEN SÜLFÜR GAZININ GELENEKSEL GİDERİM SÜREÇLERİ

Gaz arıtımında amaç, CO₂, H₂S ve SO₂ gibi asidik gazların, organik kükürt bileşikleri ve diğer safsızlıkların giderilmesidir. Genellikle CO₂ ve H₂S giderimi asidik gaz giderim süreçlerinde, SO₂ ise baca gazı kükürt giderim süreçlerinde gerçekleştirilir. Hidrojen veya amonyak üretilen ve saflaştırma yapılan endüstriyel tesislerde oldukça yüksek miktarlarda CO₂ ve H₂S oluşmaktadır. Çizelge 3.1’de düşük sıcaklıkta işletilen çeşitli H₂S giderim süreçleri görülmektedir.

Çizelge 3.1 Hidrojen sülfür giderimi için kullanılan düşük sıcaklık süreçleri (Bakker ve ark.1998)

İSİM	SORBENT	SICAKLIK (K)	ÜRÜN
Alkanol aminler	Metildietilamin	300	H ₂ S
Girbotol	Monoetanolamin	295-315	H ₂ S
SNPA-DEA	Dietanolamin	295-315	H ₂ S
Econamin	Diğlikolamin	315-355	H ₂ S
ADIP	Diizopropanolamin	305-315	H ₂ S
Benfield, Catacarb	Sıcak potasyum karbonat	355-395	H ₂ S
Vakum karbonat	Sodyum karbonat&katalizör	293-313	H ₂ S
Sulfinol	2N –diizopropanolamin veya MDEA, sulfanol ve su karışımı	295-335	H ₂ S
Amisol	Metanol&MEA, DEA, diizopropilamin veya dietilamin karışımı	278/313	H ₂ S
Selexol	Polietilen glikolün dimetileteri	295	H ₂ S
Rectisol	Metanol	245-355	H ₂ S
Purisol	n-metil-2-pirolidon	310-355	H ₂ S
CNG	Karbondioksit	220	H ₂ S
Sepasolv	n-oligoetilen glikol&metil izopropil eter	310-355	H ₂ S
Flour Solvent	Propilen karbonat	<293	H ₂ S
Stretford<Localt, Sulferox, Sulfint>	H ₂ CO ₃ ’ün Na tuzları-antrakininon-2-sulfonik asit, vanadic asit çözeltisi	295-315	S
Takahax	H ₂ CO ₃ ’ün Na tuzları-1,4-naftakinon-2-sulfonik asit çözeltisi	295-315	S
Townsend	Tri etilen glikolün sulu çözeltisi	340-395	S

Doğal gaz saflaştırılması gibi durumlarda CO₂, H₂S ve karboksi sülfürün birlikte giderimi söz konusudur. Genelde H₂S derişimi, boru hatlarında 1000 psi basınçta 4 ppm, amonyak sentezi gibi kimyasal uygulamalarda ise 0,1 ppm olmalıdır. H₂S gideriminde en önemli noktalar katalizör zehirlenmesi, aşınma ve çevresel etkilerdir (Astarita ve ark. 1983).

Temel gaz arıtım süreçleri, fiziksel veya kimyasal absorpsiyon, bir katı ile adsorpsiyon, çok düşük sıcaklıklara soğutma ve diğer bileşiklere kimyasal dönüşümdür. Absorpsiyon, adsorpsiyon ve soğutma süreçleri yüksek derişimlerdeki asidik gazların giderimi için uygundur. Bir sıvı içerisinde absorpsiyon süreci, küçük ölçekli işletmelerde oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır. Soğutma süreci ise uygulama alanı dar olan bir süreçtir.

Çeşitli bileşenlerin giderimi genelde 350 K'den düşük sıcaklıklarda ıslak yıkama ile yapılır. Özellikle kükürt, düşük sıcaklıkta hidrojen sülfürün kimyasal veya fiziksel absorpsiyonuna dayanarak sıvı absorplayıcılar kullanılarak giderilir. Sıvı absorplayıcıların çoğu çözünmüş aminlerden veya bunların bir karışımından oluşur. Hidrojen sülfür gideriminde kullanılan sorbentlerin rejenerasyonunda, gaz basıncı düşük tutulurken çözelti sıcaklığı artar. Buharla sıyırmada ise kompleksler bozunur ve asidik gaz bileşenleri serbest kalır (Bakker ve ark. 1998).

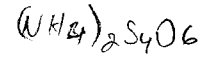
Düşük sıcaklıklarda işletilen gaz temizleme sistemlerinin en büyük sorunu verim kayıplarıdır. Çünkü kömür gazı önce 1000-1600 K'den 350 K'nin altına soğutulur, daha sonra da 673 K'e ısıtılır.

3.1. Sıvı Faz Giderim Süreçleri

Son yıllarda geliştirilen kükürt giderme süreçleri, sıvı ortamda hidrojen sülfürün yükseltgenmesine dayanmaktadır. Bu süreçler yüksek derişimde karbondioksit bulunduran ancak düşük hidrojen sülfür derişimine sahip gazlardan hidrojen sülfür giderimi için uygundur. Dezavantajları ise hidrojen sülfürün yükseltgenmesi ile oluşan ısının değerlendirilememesi, çözeltinin H₂S kapasitesinin düşük olması nedeni ile yüksek hızlarda sıvı sirkülasyonunun gerekmesi ve çöken kükürdün ortamdaki uzaklaştırılması zorluklarının bulunmasıdır.

Hidrojen sülfürün elementel kükürde yükseltgenmesi, sulu veya susuz sıvı ortamlarda çözülmüş veya askıda oksijen taşıyıcıları ile sağlanmaktadır. Sıvı süreçler de, kuru yükseltgeme süreçleri ile aynı kimyasal mekanizmaya sahiptirler. Politiyonatlar, demir oksit, tiyoarsenatlar, demir siyanür kompleksleri, organik bileşikler, kükürt dioksit, potasyum permanganat, sodyum veya potasyum dikromat'ın süspansiyonları veya çözeltileri oksijen taşıyıcısı olarak kullanılmaktadır. Permanganat ve dikromat çözeltileri rejenere edilemeyen sistemlerde, diğerleri rejenere edilebilen sistemlerde kullanılır.

3.1.1. Politiyonat çözeltileri kullanılarak hidrojen sülfür giderim süreçleri



Kömürden türeyen gazlardan H_2S 'in giderimi için politiyonat çözeltilerinin kullanıldığı sıvı yükseltgeme süreçlerinin ilk gelişimi Almanya'da Feld'in çalışmalarıyla başlamıştır. Feld'in amacı, kömür gazından amonyak ve hidrojen sülfürün eş zamanlı olarak giderimini sağlarken amonyum sülfat ve elementel kükürt elde etmeyi sağlayacak bir süreç geliştirmektir.

NH_4^+

Amonyak ve H_2S , amonyum tri ve tetratiyonatın sulu çözeltilerinde absorplanarak, amonyum tiyosülfat ve kükürde dönüşmektedir. Harcanan çözelti daha sonra amonyum sülfat ile tepkimeye giren kükürtdioksitin eklenmesiyle rejenere edilmektedir. Rejenere edilen çözelti, amonyak ve H_2S 'nin absorpsiyonu için geri döndürülür.

Bu sürecin en büyük güçlüğü çok sayıda kimyasal tepkimenin gerçekleşmesidir. Sistem sadece amonyak ve hidrojen sülfür değişimine değil aynı zamanda sıcaklığa da bağlıdır.

3.1.2. Demir oksit süspansiyonları kullanılarak hidrojen sülfür giderim süreçleri

Süreç, rejenere edilebilen bir sıvı içerisinde, demir oksit ile hidrojen sülfürün tepkimesi sonucunda oluşan demir sülfatın demir oksit ve elementel kükürde dönüşümüne dayanmaktadır.

Demir oksit süspansiyonları kullanılan ticari süreçler arasında Ferrox, Gluud ve Manchester süreci sayılabilir.

Ferrox süreci, yüksek hidrojen sülfür giderimi sağlarken, aynı zamanda az miktarda karbondioksit giderimi de sağlamaktadır. Hidrojen sülfür, demir III oksitin alkali süspansiyonu kullanılarak absorplanmaktadır

Hidrojen sülfür öncelikle, sodyum karbonatla, sodyum bisülfüre dönüştürülmektedir. Ürün daha sonra demir oksit ile tepkime vererek demir sülfüre dönüşmektedir. Absorpsiyon çözeltisi hava ile rejenere edildiğinde kükürt serbest kalır. Rejenere edilmiş demir oksit daha sonra absorplayıcıya geri gönderilir (Bretschneider ve Kurfürst 1987).

Bu süreçle hidrojen sülfür giderim verimi %85 ile %100 arasında değişmektedir. Tek kademeli absorpsiyon ile artırılmış gazdaki hidrojen sülfür derişimi oldukça düşüktür ancak yüksek saflıkta gaz isteniyorsa iki kademeli absorpsiyon önerilmektedir. Süzme sonunda kalan katı %30 ile %50 arasında elementel kükürt, yaklaşık %50 nem ve %10 ile %20 arasında tuz içermektedir. Sodyum karbonat ve demir III hidroksitin kayıpları nedeni ile çözeltiye sürekli kimyasal madde eklemesi yapılmalıdır. Bu süreç sonunda artırılmış gazdaki H₂S içeriği 5 ppm civarındadır (Bretschneider ve Kurfürst 1987; Kohl ve Riesenfeld 1985).

Gluud sürecinde, sodyum karbonat çözeltisi yerine amonyum karbonatın seyreltik çözeltisinin kullanılması dışında diğer kimyasal tepkimeler benzerdir. İki süreç arasındaki temel fark, Gluud sürecinde kullanılan rejeneratörlerin oksijen kullanımının daha iyi olmasıdır. Ferrox sürecinde 28 m³ gaz için 8,5 m³ hava gerekirken, Gluud sürecinde aynı miktar gaz için 0,85 m³ hava gerekmektedir (Kohl ve Riesenfeld 1985).

Manchester süreci, sıvı selüloz üreten bir fabrikanın atık gazlarından hidrojen sülfür giderimi için tasarlanmış ve 250 ppm olan hidrojen sülfür derişimi yaklaşık 5 ppm'e düşürülmüştür. İşletmenin kapasitesi 2,26 milyon m³ arıtılacak hava/gün'dür. Manchester süreci ile Ferrox süreci arasındaki temel fark, Manchester sürecinde her yıkama kademesinde taze çözelti beslemesi sağlanarak çok kademe arıtım yapılmasıdır. Manchester sürecinin işletme verileri Çizelge 3.2'de verilmiştir.

Hidrojen sülfür ve demir oksit arasındaki tepkimenin tamamlanmasından emin olabilmek için absorpsiyon kolonları ve rejeneratörler arasında bir bekletme tankı bulundurulmaktadır. Buradaki bekleme süresi 7 ile 10 dakika arasındadır. Rejeneratörde serbest kalan kükürt tankın üst kısmından köpük şeklinde toplanır ve çamur toplama tankına alınır. Kükürt %90-95 saflıkta elde edilir (Kohl ve Riesenfeld 1985).

Çizelge 3.2. Manchester sürecinin işletme verileri (Kohl ve Riesenfeld 1985)

Tasarım değişkenleri	Silindirik absorpsiyon tanklı Manchester süreci	Dikdörtgen absorpsiyon tanklı Manchester süreci
Gaz akış hızı, MSCF/saat	125	140
Sıvı akış hızı, gpm	2400	1700
Hava akış hızı, MSCF/saat	54	21
Sıcaklık, °F		
Gaz girişi	-	80
Gaz çıkışı	-	86
H ₂ S, grains/100SCF		
Giriş	738	705
1. kademe sonunda	328	190
2. kademe sonunda	102	90
3. kademe sonunda	17	15
4. kademe sonunda	1	eser
5. kademe sonunda	0,11	sıfır
6. kademe sonunda	0,04	sıfır
Çözeltildeki %Fe ₂ O ₃	0,046	0,033
Çözeltildeki % Fe	0,16	-
Alkalinite, N	0,23	0,3
Tiyosülfat, N	0,18	-

1 grain/100SCF=24,19 mg/m³(s.t.p)

3.1.3. Tiyoarsenat çözeltileri kullanılarak hidrojen sülfür giderim süreçleri

Hidrojen sülfür gideriminde, tiyoarsenat çözeltilerinin kullanıldığı Thylox süreci ve Giammarco-Vetrocoke süreci bu bölümde incelenecektir.

Thylox süreci özellikle kömür gazlaştırma ürünlerinin ve yüksek hidrojen sülfür içeren gazların arıtımı için kullanılmaktadır. İlk uygulamalarında %80-90 hidrojen sülfür giderimi amaçlanmış daha sonraki gelişmelerle bu değer %98'e ulaşmıştır. Geliştirilmiş Thylox süreci olarak adlandırılan süreç ise az miktarda hidrojen sülfür içeren gazların tamamen saflaştırılması amacıyla tasarlanmıştır.

Nötral veya düşük alkaliniteye sahip sodyum veya amonyum tiyoarsenat çözeltileri kullanılmaktadır. Hidrojen sülfür, çözelti tarafından absorplanmakta ve doygun absorpsiyon çözeltisi hava ile regenere edilmektedir. Atmosferik oksijen nedeniyle yüzeyde kükürt toplanır ve hidrojen sülfür elementel kükürde dönüşür. Bu sürecin verimi yüksektir fakat kükürdün arsenik bileşikleriyle kirlenmesi dezavantajıdır. Kükürt, %0,5'ten az arsenik içerdiğinden çeşitli kimyasal üretim tesisleri için hammadde olarak kullanılabilir. Üretilen kükürdün mümkün olduğu kadar az arsenik içermesini sağlamak için, absorpsiyon çözeltisine sodyum karbonat veya amonyak ilave edilir (Bretschneider ve Kurfürst 1987; Kohl ve Riesenfeld 1985).

Tek absorpsiyon kolonunun bulunduğu Thylox tesislerinde, hidrojen sülfür giderim verimi yaklaşık %95 olmaktadır. Amonyum tiyoarsenat çözeltisi kullanılan kömür gazı arıtım tesisinde, hidrojen sülfür giderimi %98,6'tır (Kohl ve Riesenfeld 1985).

Giammarco-Vetrocoke sürecinde, hidrojen sülfür absorpsiyonu için, arsenik bileşenleri içeren sodyum veya potasyum karbonat çözeltisi kullanılmaktadır. Önceleri kömür ve sentez gazlarından kükürt gidermek için kullanılırken, daha sonraları doğalgazdan hidrojen sülfürün seçimli olarak giderilmesi için kullanılmıştır. Çözeltide arsenik tuzlarının bulunması nedeniyle Thylox sürecine benzemekle birlikte, kimyası ve işletme şartları bakımından ayrılır. Süreç 149°C absorpsiyon sıcaklığında çalıştırıldığında, 1 ppm'den daha düşük derişimlerde hidrojen sülfür içeren saflaştırılmış gaz üretebilmektedir. Kullanılan çözelti aşındırıcı değildir (Kohl ve Riesenfeld 1985). Yıkamadan sonra kükürt kuru temelde %0,3 arsenik içermektedir. Kükürt daha sonra eğer gerekiyorsa çözücü ekstraksiyonu ile saflaştırılabilir.

Bu sürecin en önemli avantajı, yüksek saflıkta kükürt üretilebilmesidir ve hidrojen sülfür giderim verimi yüksektir (Bretschneider ve Kurfürst 1987; Kohl ve Riesenfeld 1985).

3.1.4. Demir siyanür çözeltileri ve süspansiyonları kullanılarak hidrojen sülfür giderim süreçleri

İkinci Dünya Savaşı sırasında, demir-siyanür komplekslerinin kullanıldığı çeşitli teknolojiler gelişmeye başlamıştır. Bu süreçler de temelde, absorpsiyon-rejenerasyon işlemlerini içeren diğer süreçlere benzemektedir. Üç değerlikli iyonlar absorpsiyon basamağında, iki değerlikli iyonlara indirgenmekte ve rejenerasyon basamağında yeniden yükseltgenmektedir. Hidrojen sülfür, elementel kükürde yükseltgenmekte ve Thylox sürecine benzer şekilde geri kazanılmaktadır. Tepkimeler aşağıdaki gibi gösterilebilir.

Absorpsiyon basamağında,



ve rejenerasyon basamağında,



Gesellschaft für Kohlentechnik ve Fischer süreçlerinde, potasyum demir(III) siyanür ve demir(II) siyanür'ün alkali sulu çözeltileri kullanılmaktadır. Bu grupta incelenebilecek diğer iki süreç olan Staatsmijnen-Otto ve Autopurification süreçlerinde ise, demir(III) - demir(II) siyanür bileşenlerinin alkali çözeltileri kullanılmakta ve rejenerasyon işlemi hava ile sağlanmaktadır.

Bu süreçlerin ortak avantajları, hidrojen sülfürün tamamen uzaklaştırılması ve saf kükürt elde edilmesidir. Diğer bir avantaj ise, kömür gazlarının çoğunda zaten bulunan hidrojen siyanürün bu süreçlerde kullanılmasıdır (Kohl ve Riesenfeld 1985).

Fischer sürecinin ticari uygulamalarında, %20 potasyum demir(II) siyanür ve %6 potasyum bikarbonat çözeltisi kullanılmaktadır. Çözelti elektroliz

edildiğinde, demir(II) siyanürün bir kısmı demir(III) siyanüre ve eşit miktarda bikarbonat da karbonata dönüşmektedir. Demir(III) siyanür ve karbonat, hidrojen sülfürün hızla absorbe olmasını sağlar ve hidrojen sülfür hemen elementel kükürde dönüşür.

Staatsmijnen-Otto ve Autopurification süreçleri, öncelikle, amonyak ve hidrojen siyanür içeren kömür gazlarından hidrojen sülfür giderimi için kullanılmışlardır. Askıda ferrik-ferrosiyanür komplekslerinin bulunduğu amonyak çözeltisi kullanılmaktadır.

Uzaklaştırılan hidrojen sülfürün büyük bir miktarı elementel kükürde dönüşmektedir. Erime noktasına kadar ısıtılan kükürt saf halde elde edilir. Ancak gazda bulunan hidrojen siyanür absorplanmakta ve amonyum tiyosiyanata dönüşmektedir. Kükürt kayıplarına neden olan bu tepkimelerden kaçınmak için, kükürt giderme işlemine başlanmadan önce hidrojen siyanürün giderilmesi en iyisidir.

Süreç 1 ppm'den daha düşük H_2S derişiminde gaz üretebilmektedir ancak işlem kararsızdır. Diğer bir dezavantajı ise çözelti rejenerasyonu için çok fazla hava gereksinmesinin olmasıdır (Kohl ve Riesenfeld 1985).

3.1.5. Demir kompleks çözeltileri kullanılarak hidrojen sülfür giderim süreçleri

Bu süreçlerde, demir absorplanan hidrojen sülfürün elementel kükürde yükseltgenmesinde katalizör gibi davranmaktadır. Hidrojen sülfürün absorpsiyonunu başlatmak için bir miktar alkalinite gereklidir. Ancak eğer alkalinite çok yüksek olursa metal hidroksitleri çökebilir.

Elementel kükürt çok küçük tanecikler halinde çökmektedir. Çözeltiden elementel kükürtün uzaklaştırılması için farklı yöntemler geliştirilmiştir. Küçük miktarlar süzülerek uzaklaştırılırken, daha büyük miktarlar için daha karmaşık arıtım gerekmektedir. Süreç ön çökeltme veya yüzdürme basamakları ile filtrasyon veya santrifüj içermelidir.

Eğer hidrojen sülfür oksijen taşıyan bir gaz karışımından uzaklaştırılacaksa, absorpsiyon kolonunda yükseltgenme tepkimesi oluşur, ayrı bir rejenerasyon

basamağı gerekmez. Çoğunlukla doğalgaz gibi oksijen taşımayan gazlarda yükseltgenme ayrı bir tankta hava ile gerçekleşmektedir. EDTA'ya dayanan süreçlerin kullanıldığı, pilot ölçekli çalışmalarda %90-99 hidrojen sülfür giderimine ulaşılmaktadır (Kohl ve Riesenfeld 1985).

Sulferox süreci, asidik gaz karışımındaki H_2S 'ün sulu ortamda Fe^{+3} iyonu ile tepkime vererek elementel kükürte dönüştürülmesini amaçlayan redoks temelli bir süreçtir. Çözeltide sıvı sirkülasyon hızının düşük tutulması ile yüksek iyon değişimi sağlanır (Smit ve Heyman 1999).

Cataban Sürecinin temeli, Fe^{+3} iyonlarının Fe^{+2} iyonlarına indirgenmesi ile hidrojen sülfürün elementel kükürde yükseltgenmesine dayanmaktadır. Fe^{+2} iyonları daha sonra hava ile Fe^{+3} iyonlarına yükseltgenmektedir. Elementel kükürt çözelti içerisinde ince kristaller halinde oluşmakta ve filtrasyon gibi mekanik işlemlerle ayrılmaktadır.

Sıvı redoks kükürt geri kazanım süreçlerinde, yükseltgeyici bileşen içeren bir çözelti kullanılır. Gaz akımından H_2S absorplanır ve kükürte yükseltgenir. H_2S ile yükseltgen bileşenin tepkime hızı genellikle sıyırıcının verimini belirlemek için kullanılır, ancak sıyırıcıda yüksek hızlarda kükürt oluşumu tıkanmalara neden olabilmektedir (DeBerry 1997).

Cataban sürecinde şelat şeklinde % 2-4 Fe^{+3} iyonları içeren sulu çözelti kullanılmaktadır. Sistem, pH aralığı 1-11 ve sıcaklık oda sıcaklığı ile 127 °C arasında değiştirildiğinde kararlıdır. Sürecin verimliliği çözeltinin pH'ına bağlıdır. Çözeltinin pH'ı 7'den küçükse hidrojen sülfür giderimi tamamlanamaz. PH 11,5'ten büyük ise demir hidroksit çökmekte ve çözelti etkisiz hale gelmektedir.

3.1.6. Organik bileşikler kullanılarak hidrojen sülfür giderim süreçleri

Ticari uygulamalarda, hidrosülfür iyonlarının hızla elementel kükürde dönüşümünü sağlayan kinon türü bileşenlerin suda çözünebilir tuzlarını içeren alkali çözeltiler kullanılmaktadır.

Bu süreçlerin, çeşitli gaz akımlarının arıtımında geniş uygulamaları vardır. Çözeltiler zehirli değildir ve atıkları kirlilik problemine neden olmaz. İstenmeyen yan tepkimelerin oluşumu yavaştır. Kirleşmiş çözülden değerli bileşenlerin geri

kazanımı sağlanır. Üretilen kükürt oldukça iyi kalitededir ve sülfürik asit üretimi için uygundur.

Perox süreci, hidrojen sülfürün organik yükseltgeme katalizörü bulunan, amonyağın sulu çözeltisinde tutulmasına dayanmaktadır. Amonyum hidrosülfürün hava ile yükseltgenmesi ile elementel kükürt oluşur. Bu süreç kömür gazının arıtılmasında başarı ile uygulanmaktadır (Kohl ve Riesenfeld 1985).

Lo-Cat süreci, hidrojen sülfürün küçük miktarlarının giderimi için kullanılmaktadır. Süreç, hidrojen sülfürden elementel kükürt oluşumu için indirgenme-yükseltgenme döngüsüne dayanmaktadır. Kullanılan katalizör güvenlidir ve zehirli değildir. Atıkları çevre kirliliğine sebep olmaz (Kohl ve Riesenfeld 1985).

Stretford süreci, önceleri kömür gazından hidrojen sülfür giderimi için tasarlanmıştır. Ancak daha sonra rafineri gazları, sentez gazları ve doğal gaz gibi gaz akımlarından kükürt giderimi için de uygun olduğu görülmüştür. Hidrojen sülfür içeren gaz, pH'ı 8-9 olan, vanadyum tuzları ve antraknon disülfonat içeren sulu karbonat çözeltisinden geçirilir (Kelsall ve Thopson 1993a; Kelsall ve Thopson 1993b).

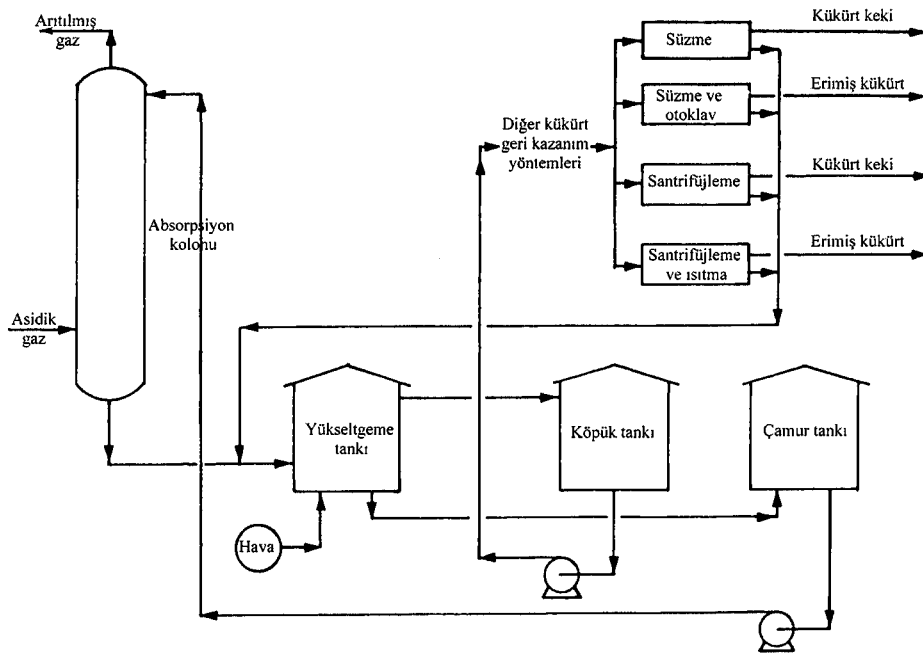
Ham gaz, absorpsiyon kolonunda zıt yönde gönderilen çözelti ile temas ettiğinde hidrojen sülfürün tamamına yakını giderilmektedir. Arıtılmış gaz 1ppm'den az hidrojen sülfür içermektedir. Çözelti absorpsiyon kolonundan tepkime tankına geçer ve burada hidrosülfürün elementel kükürde dönüşümü tamamlanır. Stretford sürecinin akış diyagramı Şekil 3.1'de görülmektedir. Besleme gazında HCN bulunması Stretford sürecinde sorunlara sebep olmaktadır. Çözeltiyi HCN'den oluşan bileşiklerden koruyabilmek için absorpsiyon kolonuna girmeden önce HCN'in uzaklaştırılması gerekir. Ancak bilinen yöntemlerle, HCN'in sadece %90'ı giderilebilmektedir. Çözeltide bir miktar tiyosiyanat oluşmaktadır. Tiyosiyanat, çözeltinin etkinliğini düşürmekte, aynı zamanda zehirli atık oluşturduğundan ciddi kirlilik problemlerine sebep olmaktadır.

Diğer bir sorun ise tiyosülfatın oluşmasıdır. Tiyosülfat, HCN bileşikleri gibi zararlı olmasa da, çözeltide belli bir miktarın üzerinde birikmesine izin verilmez. Sonuç olarak çözeltinin bir bölümünün sistemden uzaklaştırılması

gerekir. Bu da değerli kimyasal maddelerin kaybolmasına neden olmaktadır (Bretschneider ve Kurfürst 1987; Kohl ve Riesenfeld 1985).

Stretford sürecine oldukça benzeyen Unisulf süreci, hidrojen sülfürün elementel kükürde yükseltgenmesi için homojen katalitik işlemlere dayanmaktadır. Yüksek hidrojen sülfür derişimine sahip gazların giderimi için kullanılabilir. Ancak esas uygulama alanı %10 mol'den daha az hidrojen sülfür içeren gaz karışımlarından hidrojen sülfür'ün %99,9'unun geri kazanımıdır. Arıtılmış gazdaki hidrojen sülfür miktarı 10 ppm'den azdır.

Stretford sürecinden temel farkı, çözeltide kinon bileşiklerinin bulunmamasıdır. Kükürt filtrelerindeki kayıplar dışında kimyasal madde kayıpları yoktur.



Şekil 3.1. Stretford süreci

Takahax çözeltisi, alkali sulu ortamda çözülmüş 1,4 naftakinon 2-sülfonik asitin tuzlarını içermektedir. Takahax sürecinde, hidrosülfürün elementel kükürde yükseltgenmesi absorpsiyon kolonunda gerçekleşir. Ayrı bir tepkime tankı bulunmaz. Diğer bir fark ise oluşan kükürdün çok küçük taneli olması nedeniyle yüzdürmeyle uzaklaştırılmaya uygun olmamasıdır. Bir basınçlı filtre kullanılarak kükürt ayırımı yapılır.

Fumaks süreci, daha önce tanıtılan süreçlere benzemekle birlikte burada oksijen taşıyıcı olarak pikrik asit ve alkalinite sağlamak için amonyak kullanılmaktadır. Kömür gazı arıtımı için kullanıldığında hidrojen sülfür giderim verimi %90 ile 99,5 aralığındadır.

3.1.7. Kükürt dioksit kullanılarak H₂S'ün uzaklaştırılması

Bu gruptaki süreçlerde, hidrojen sülfürün elementel kükürde yükseltgenmesi aşağıdaki tepkimeye göre, SO₂ kullanılarak gerçekleştirilmektedir.



Denge dönüşümü düşük sıcaklıklarda gerçekleşmekte ve işlem sıcaklığına bağlı olarak katı veya sıvı kükürt elde edilmektedir (Kohl ve Riesenfeld 1985).

Townsend süreci, yüksek basınçta doğal gazdan kükürt gidermek ve elementel kükürt elde etmek için tasarlanmıştır. Bu süreç, hidrojen sülfür ve bulunuyorsa CO₂'in alkali çözeltide absorpsiyonu ve Claus kükürt tesisinde asidik gazların giderilmesini sağlayan geleneksel yöntemlerin birleşimidir.

IFP süreci, Claus tesislerinden çıkan gazlardan kükürt dioksit ve hidrojen sülfür giderimi için tasarlanmıştır. Dönüşüm tepkimesi kükürdün erime noktası üstündeki sıcaklıklarda bir katalizör yardımıyla su içermeyen sıvı ortamda gerçekleşmektedir.

Hidrojen sülfür ve kükürt dioksit içeren gaz karışımı, dolgulu kolonda yaklaşık 127 °C sıcaklıkta çözücü ile temas eder. Oluşan sıvı kükürt ağırlığı nedeniyle ayrılır ve kolonun altından alınır. Sıvı kükürde çok az miktarda çözücü bulunduğundan oluşan kükürdün daha sonra saflaştırılması gerekmez. Besleme gazındaki H₂S+SO₂ miktarı hacimce %0,4-0,8 arasında olduğunda dönüşüm %80, %1,5 olduğunda dönüşüm %95 olmaktadır.

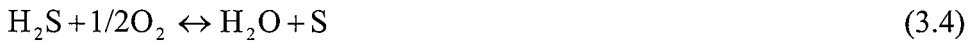
3.2. Kuru Giderim Süreçleri

Yüksek sıcaklıklarda kükürtlü gazların uzaklaştırılması için yapılan çalışmaların çoğu katı-gaz absorpsiyon süreçleridir. Kükürtlü bileşikler, kömürün

sorbentlerle karıştırılması ile aynı yatakta uzaklaştırılabileceği gibi, ayrı bir sorbent yatağı kullanılarak gazlaştırma biriminden sonra giderilebilir. Bu iki sistemin birlikte kullanımı da mümkündür. Çoğu durumlarda kükürt giderim verimi %98,5 üzerindedir (Bakker ve ark. 1998).

Gazlardan yükseltgeme ile hidrojen sülfür ve diğer kükürt bileşenlerinin giderilmesi kükürde yükseltgenme ve kükürtün oksitlerine yükseltgenmesi şeklinde yapılabilmektedir. Bu yöntemler, doğalgazın saflaştırılması amacıyla geliştirilmiştir. Ancak kömür gazı ve sentez gazı arıtımında da kullanılmaktadır.

Yükseltgenme ile gazlardan kükürt bileşiklerinin giderimi kimyasal olarak oldukça basittir ve aşağıdaki gibi gösterilebilir.



Bu tepkimelerin hızları, kükürt giderme süreçlerinde uygulanan sıcaklıklarda çok düşüktür. Yüksek tepkime hızları, yüksek sıcaklıklarda elde edilmektedir.

Kükürtün oksitlerine yükseltgenmesi ise, demir oksit süreçlerinin, hidrojen sülfür giderimi için gerekli koşulların çoğunu sağlamasına karşın, üretilen kükürdün düşük kalitede olması ve organik kükürt bileşiklerinin giderimi için etkili olmaması nedeni ile geliştirilmiştir. Bu süreçlerden Katasulf süreci, hidrojen sülfür ve organik kükürdün bir kısmını katalitik olarak SO_2 'ye yükseltgemektedir.

Katasulf süreci, kok fırını gazlarında bulunan hidrojen sülfür ve amonyağın tek bir saflaştırma basamağında arıtılması ile saf amonyum sülfat ve elementel kükürde dönüştürmeyi amaçlamaktadır. Hidrojen sülfür ve amonyak oranı ağırlıkça 1,5/1 olan gazların arıtımında kullanımı uygundur. Katasulf sürecinde katalizör olarak aktif karbon, boksit veya iki metalin bileşimi kullanılabilir.

Hidrojen sülfür giderim verimine etki eden pek çok etmen vardır. Bu etmenlerden sorbent seçimi, sorbent rejenerasyonu ve reaktör tasarımı aşağıda incelenecektir.

3.2.1. Sorbent seçimi

Sorbent seçimi verimi etkileyen en önemli etmendir. Uygun sorbent seçiminde, sorbentin verimliliği, kükürt tutma kapasitesi, kinetiği, maliyeti, fiziksel kararlılığı ve rejenere edilebilirliği önemle üzerinde durulan kriterlerdir. Sorbent verimliliğini, çalışma koşullarında uzaklaştırılabilen maksimum H₂S miktarı belirlemektedir. Çeşitli sorbentlerle yapılan çalışmalar incelendiğinde demir bazlı sorbentlerin tüm sıcaklıklarda iyi sonuçlar verdikleri görülmüştür. Demir oksit kullanılarak yaklaşık olarak ağırlıkça %44 kükürt tutulabilmektedir.

Sorbentde istenen temel diğer özellikler, kararlı olmaları ve 675-1175 K sıcaklık aralığında ve 1-4 MPa basınçta kömür gazının indirgenmesi ile oluşan karboksi sülfür yanında H₂S ile seçici olarak tepkimeye girmesidir (Bakker ve ark. 1998).

Metal oksit sorbentler, sıcak gaz akımlarında kükürt gideriminde çok sayıda kükürt giderme rejenerasyon döngüsünde bozulmadan başarı ile kullanılabilir (Aksoy ve Atımtay 1993). Metal oksit karışımlarının kullanılması, daha yüksek absorpsiyon kapasitesi, H₂S derişiminin daha düşük seviyelere düşürülmesi, daha iyi ısıl kararlılık gibi pek çok yarar sağlamaktadır (Slimone ve Abbasian 2000; Abbasian ve Slimone 2001). Ba, Ca, Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Sr, W, V ve Zn termodinamik olarak uygun sorbentlerdir. Özellikle Ce ve Sn son yıllarda ilgi çeken sorbentlerdir (Van der Ham ve ark. 1998; Kwon ve ark. 1997). Çinko oksit, H₂S derişimini 1 ppm'den daha düşük seviyelere düşürebilmektedir (Tamhankar ve Wen 1983).

Sorbentler desteksiz kullanılabilceği gibi destek bir yapı ile birlikte de kullanılabilirler. Genelde, destekli metal oksitler, yüksek tepkime hızlarında yüksek sıcaklıklarda kükürt giderimi için kullanılan desteksiz metal oksitlere göre avantajlara sahiptir. Absorpsiyon kapasitesi çoğu durumda yığın sorbentden daha azdır. Destek geniş yüzey alanına sahiptir ve metal oksit bu yüzeye örtülmüştür.

Bir metalin ergime noktası, metal oksitleriyle karşılaştırıldığında düşüktür. Çoğu durumda sorbentlerin deaktivasyonu sırasında sorbentler erir.

Demir oksit gaz saflaştırma süreçleri, endüstriyel gazlardan kükürt bileşiklerini uzaklaştırmak için kullanılan en eski yöntemlerden birisidir. 19.yy'da

demir oksit süreçleri kalsiyum hidroksit kullanılan sıvı saflaştırma süreçlerinin yerini almaya başlamıştır. Kömür gazlarının arıtımı için hala yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu süreçte, hidrojen sülfür demir(III) oksit ile tepkimeye girerek tamamen giderilirken, demir(III) sülfür oluşmaktadır. Demir(III) sülfür atmosferdeki oksijen ile tepkimeye girerek elementel kükürt ve demir(III) oksite yükseltgenmektedir. Oksitlerin üzeri elementel kükürt ile tamamen kaplanıncaya kadar tepkime devam eder. Oksit parçacıkları arasındaki boşluklar dolduğunda yatakta aşırı basınç düşüşleri oluşur.

Daha sonraları yapılan çalışmalarda, saflaştırma tesisine girerken gaz karışımına küçük bir miktar hava veya oksijen eklenmesi ile demir oksitin yeniden kullanılabilceği anlaşılmıştır. Böylece daha basit ve ekonomik süreçler geliştirilmiştir. Yerinde geri kazanımın diğer bir yöntemi ise, oksijensiz gaz ile kirlenen oksite oksijenli gaz karışımının verilmesidir. Bu sürecin en önemli avantajı saflaştırıcıya yükleme ve boşaltma için gerekli işçi maliyetlerinden tasarruf edilmesidir.

Hidrojen sülfürün tamamen giderilebildiği gaz arıtım süreçleri içerisinde, demir oksit süreçleri en çok kullanılanlarıdır. Sentez gazlarında bulunan safsızlıklar sıvı sistemlerde kullanılan kimyasallarla tersinmez tepkimeler vererek madde kaybına neden olduklarından ekonomik değildirler. Demiroksit süreçleri, günlük toplam 8-10 tonu geçmeyen kükürt üretim kapasitesine sahip yüksek basınçta doğalgaz arıtımı için oldukça ekonomiktir.

Gaz saflaştırma tesislerinde kullanılan demir oksitler karma ve karma olmayan oksitler olarak ikiye ayrılırlar. Karma olmayan oksitler, kimyasal olarak demir cevheri veya metalik demirden hazırlanırken, karma oksitler odun talaşı veya toz haline getirilmiş cüruf gibi ince taneli bir ortamla hazırlanırlar. Ortak özellikleri geniş yüzey alanına sahip olmalarıdır. Karma oksitlerin avantajı, yığın yoğunluğunun, demir oksit içeriğinin, nemin ve pH'ın daha iyi kontrol edilebilmesidir. Ayrıca karma oksitler kek oluşumuna yatkın değildirler. Bu nedenle gaz daha rahat hareket etmekte ve daha yüksek kükürt yüklemesine ulaşılabilir. Bu nedenle gaz daha rahat hareket etmekte ve daha yüksek kükürt yüklemesine ulaşılabilir.

538 °C üzerindeki sıcaklıklarda, hidrojen sülfür gideriminde verim, fiziksel dayanıma, rejenere edilebilmeye, sorbent ömrüne ve ekonomik uygulanabilirliğe

bağlıdır. Ticari ölçekli işletmelerde özellikle hareketli veya akışkan yatak reaktörler kullanıldığında sorbentlerin dayanımı önemlidir. Demiroksit sorbentler tek başına yeterli dayanıklılıkta değildir, destek malzemenin kullanılması gerekir (Tamhankar ve Wen 1983).

Venderbosch ve ark. (1998), 800 K üzerindeki sıcaklıklarda da çeşitli sorbentlerle çalışmalar yapmışlar ve 600 K ile 800 K arasında optimum koşulları elde etmişlerdir. Bu sıcaklık aralığında demiroksit yüksek reaktifliği, ucuz olması, zehirli olmaması, yüksek H₂S giderim verimine sahip olması ve kolay rejenere edilebilmesi nedeniyle en uygun sorbent olarak seçilmiştir. Rejenere edilebilen sorbentler, edilemeyenlerle karşılaştırıldığında daha ekonomiktir. Ve en az 100 kez daha kullanılabilirler. Sabit yataklı işlemler için yüksek dayanıklılığa ihtiyaç vardır.

Hidrojen sülfür giderimi için geliştirilen diğer bir sorbent, yüksek spesifik yüzey alanına sahip demir oksit destekli SiC'dür (Pham-Huu ve ark. 1998). Bu sorbent %90-95 gibi yüksek absorpsiyon kapasitesine sahiptir (Cuong ve ark. 1998; Pham-Huu ve ark. 1997).

Kömür gazından yüksek sıcaklıklarda kükürt giderim süreçlerinde çinko ferrit veya çinko titanat sorbentler kullanılmıştır. Metal oksit karışımları ile H₂S gideriminde en yüksek verim çinko ferrit (ZnFe₂O₄) ile 550 °C'de ve çinko titanat ile 650 °C'de elde edilmiştir (Lee 1997; Mojtohedı ve Abbasian 1995). Öte yandan çinko bazlı sorbentler yüksek sıcaklıklarda kükürt gideriminde kullanıldıklarında buharlaşma ve rejenerasyon sorunlarına neden olmaktadır. Bu problemi aşmak için yeni malzemeler sentezlenmektedir. Bunlardan birisi, çinko oksit içeren titanyum dioksit bazlı sorbentlerdir. Sorbent tamamen rejenere olabilmektedir (Elseviers ve Verelst 1999).

CrO_x ve CrO_x-SiO₂, hidrojen sülfürün elementel kükürte seçimli yükseltgenmesinde kullanılmaktadır. En yüksek kükürt verimi O₂/H₂S stokiyometrik oranı 0,5 olduğunda elde edilmiştir (Uhm ve ark. 1999).

Yüksek sıcaklıklarda kükürt giderme süreçlerinde kullanılan diğer bir sorbent seryum oksittir (Zeng ve ark. 2000). Seryum oksit, kükürt tutma basamağında H₂S giderimi için daha az etkili olmasına karşın rejenerasyon basamağında oluşan Ce₂O₂S, kükürt dioksit ile doğrudan tepkimeye girerek

elementel kükürt oluşturmaktadır. 500-700°C sıcaklık aralığında rejenerasyon çok hızlı gerçekleşmekte ve sadece elementel kükürt oluşmaktadır. Laboratuvar ortamında sabit yataklı reaktörde yapılan çalışmalarda kükürtleme-rejenerasyon döngüsünün on kez tekrarlanması durumunda sorbentte ihmal edilebilir derecede aktivasyon kayıpları olmaktadır (Zeng ve ark. 1999). Geçiş elementlerinin fosfatları, hidrojen sülfürün seçimli yükseltgenmesinde aktiflikleri yönünden incelenmektedir (Laperdrix 2000).

Yüksek sıcaklıklarda kükürt giderme işlemlerinde yüksek reaktifliği ve kolay rejenere edilebilmesi nedeniyle kullanılan çinko oksit sorbentler ZrO_2 eklenerek hidrojen sülfür giderimi için geliştirilmektedirler. Sasaoka ve arkadaşları (1999) çalışmalarında %50 mol ZnO-%50 mol TiO_2 karışımına %5-10 mol ZrO_2 eklendiğinde hidrojen sülfür giderimi için reaktifliğinin fark edilir şekilde arttığını görmüşlerdir.

Yapılan kinetik çalışmalara göre, ZnO-MnO kükürt tutucu sistemin kullanıldığı hidrojen sülfür giderim tepkimesi birinci dereceden gerçekleşmektedir. Tepkime 200-400 °C sıcaklık aralığında düşük sıcaklıklarda tanecik yüzey tepkime hızı ve daha yüksek sıcaklıklarda tanecik içine difüzyon hızıyla kontrol edilir (Li ve ark. 1997).

H_2S gideriminde kullanılan diğer bir sorbent Ca iyon değişimine tabi tutulmuş karbonca zengin kömür pirolizinin katı ürünüdür. Elde edilen sonuçlar sorbentin kireç taşından daha yüksek reaktifliğe sahip olduğunu göstermektedir. Ca iyon değişimine tabi tutulmuş kömür katı ürününün H_2S tutma kapasitesi 1,5 mol H_2S/g kömür atığıdır (Garcia ve Tokarada 1999).

En uygun işletme koşullarının belirlenebilmesi için dolgu kolonda yapılan çalışmalarda, rejenere edilebilen bakır kromatın yakıt gazındaki hidrojen sülfür derişimini 5 ppm'den daha düşük derişimlere düşürebildiği görülmüştür. Seçilen sorbent için en uygun sıcaklık 600 °C olarak belirlenmiştir. Sorbent rejenerasyonu seyreltik O_2 ve N_2 gaz karışımı ile 750°C'de yapılırsa bakır sülfür ve sülfat oluşmadan oksite dönüştüğü görülmüştür (Slimane ve Abbasian, 1998).

Flytzani- Stephanopoulos ve Li (1998) çalışmalarında yüksek sıcaklıkta (650-850 °C) kömür gazının arıtımında iki CuO-bazlı sorbent kullanmışlardır. Bunlardan birisi CuO- Cr_2O_3 ikincisi ise CuO- CeO_2 ' dir. Her iki sorbentle de 650-

850 °C sıcaklık aralığında 1-10 ppm gibi düşük derişimlerde arıtılmış gaz elde etmişlerdir.

Yüksek sıcaklıklarda yakıt gazından kükürt giderme süreçlerinde rejenere edilebilen Cu-Cr-O ve Cu-Ce-O oksitlerin sorbent olarak kullanımı yaygınlaşmaktadır. CuO-Cr₂O₃ ve CuO-CeO₂ sorbentler benzetimli kömür gazından 5-10 ppm gibi düşük derişimlerdeki hidrojen sülfür gideriminde kullanılabilir. Katı CuO-Cr₂O₃ sorbentteki CuCr₂O₄'ün kararlı halde bulunması bakırı Cu +2 veya +1 yükseltgenme basmağında tutar, bu daha yüksek hidrojen sülfür giderimi sağlar. CuO-CeO₂ sorbentlerde CuO kolaylıkla bakır elementine indirgenir. Kükürtlenme sırasında indirgenmiş seryum oksidin katılımı, gözlenen yüksek kükürt giderme verimiyle açıklanabilir. Cr₂O₃ ve CeO₂ sorbentlerde metal haldeki bakırın kükürt tutması düşük aktivasyon enerjili hızlı bir tepkimedir. Her iki sorbent de hava ile tamamen rejenere edilebilir. Rejenerasyon sıcaklığı tepkime yolunu etkilemektedir (Li ve ark. 1997). Bakır bazlı sorbentler kullanılarak daha düşük sıcaklıklarda (350-550 °C), kömür gazından hidrojen sülfür gideriminde hacimce 1 ppm'in altındaki derişimlere inilebilmiştir (Slimane ve Abbasian 2000).

Kömür gazlaştırma süreçlerinden çıkan gazlardan yüksek sıcaklıklarda H₂S giderimi için γ -Al₂O₃ destekli MnO sorbentler kullanılmaktadır (Atakül ve ark. 1995). Hidrojen sülfür gideriminde, yüksek sıcaklıklarda kullanılacak sorbentlerden biri de yüksek miktarda mangan içeren Mn/ γ -Al₂O₃'dir. Çalışma sonuçları alümina taşıyıcı yüzeyde manganın yüksek orandaki yayılımının söz konusu olduğunu göstermiştir. Kükürt kapasitesi, mangan içeriğinin artması ile orantılı olarak artmış ve mangan içeriği ağırlıkça %35'e ulaştığında en yüksek kükürt kapasitesi ağırlıkça %22 olmuştur. 11. kükürtlenme-rejenerasyon çevrimi sonunda sorbent aktifliğini kaybetmemiştir (Liang ve ark. 1999).

Diğer bir uygulama ise, çeşitli sorbentlerin farklı bileşimlerinin kullanılmasıdır. Sorbentler bakır, molibden, mangan oksit ve yüksek miktarda silika içeren zeolitin çeşitli bileşimlerinden oluşmaktadır. Sorbentler 871 °C'de, sabit yataklı reaktörde benzetimli kömür gazı ile 205 kPa basınçta işleme tabi tutulduğunda, bakır oksit H₂S ile tepkimeye giren en aktif bileşen olarak görülürken molibden ve mangan oksit katalizör gibi davranmaktadır. Çok çevrimli

çalışmalarda üçlü metal oksit sorbentlerin reaktifliğini ve mekanik dayanımını koruduğu görülmüştür (Gasper-Galvin ve ark. 1998).

Kömürün gazlaştırılması ile elde edilen yakıt gazının kükürtten arındırılması amacıyla yüksek kükürt tutma kapasitesine sahip, rejenere edilebilir mangan bazlı sorbentler kullanılmaktadır. Mn_3O_4 sorbent olarak kullanıldığında, kükürt tutma işlemi sırasında MnS , buhar ile rejenere edilirse $MnAl_2O_4$ oluşur. En uygun işlem sıcaklığı 1123 ile 1223 K arasındadır. Kütlece %32 manganез yüklenmesi durumunda tutucunun maksimum kapasitesi kütlece %17'dir. Bu sorbent dönen bir monolit reaktörde kullanıldığında absorpsiyon ve rejenerasyon ayrı maddelerde eş zamanlı olarak gerçekleştirilebilir. Böylece sürekli işletme sağlanabilir (Bakker ve ark. 1996).

Kömürden üretilen sentez gazı, kömürdeki tüm kükürtü taşımaktadır. Genellikle H_2S derişimi %0,1-1,5 arasında değişmektedir (Liang ve ark. 1999). Karbon bazlı sorbentler, kömür gazının aşındırıcı ortamından etkilenmezler ve yüksek H_2S adsorplama kapasitesine sahiptirler. Fiziksel kararlılıkları metal bazlı sorbentlere göre daha iyidir. Aynı zamanda kömür karbon bazlı sorbent üretmek için kullanılabileceğinden ucuzdur. IGCC süreçlerinde yüksek sıcaklıklarda H_2S giderimi için aktif karbon sorbentler de kullanılmıştır (Abbasian 1997; Cal 1997; Cal ve ark. 2000a; Cal ve ark. 2000b).

Kömür gazından kükürt giderimi, gaz temizleme basamaklarının en önemlilerinden birisidir. Önceki yıllarda ucuz ve bol bulunuyor olması nedeniyle kireçtaşı (kalsiyum karbonat) ve dolomit (kalsiyum ve magnezyum karbonat karışımı) ticari ürünler olarak kalsiyum hidroksit, kalsiyum asetat ve kalsiyum magnezyum asetat sorbent olarak seçilmiştir. En yüksek kükürt giderimi kalsiyum asetat ve kalsiyum magnezyum asetat sorbentlerde sağlanmıştır (Garcia-Labiano ve ark. 1999). Kalsinasyona tabi tutulmuş kireç taşının kükürt tutma kapasitesinin belirlenmesi amacıyla bir matematiksel model oluşturulmuş, sonuçların deneysel olarak elde edilen verilerle uyum sağladığı görülmüştür (Heesink ve ark. 1998).

Hidrojen sülfür giderimi için hareketli yatak reaktörde, Adanez ve arkadaşları (1998) kalsiyum bazlı sorbentler kullanarak araştırmalar yapmışlardır. Kireç taşı, dolomit ve kalsiyum hidroksit kullanılarak Ca/S oranı, sıcaklık, H_2S derişimi, temas süresi ve sorbentlerin parçacık boyutunun sorbentlerin kükürt

tutma kapasitesine etkisi incelenmiştir. Çalışma sonucunda sorbent reaktifliği ve kimyasal yapı arasında doğrudan bir ilişki kurulamamıştır. Kireç taşının bir türünde, dolomit ve kalsiyum hidroksitte kükürt tutma kapasitesi %70'e ulaşmıştır. Ancak kireç taşının diğer türlerinde bu orana ulaşılammış bu nedenle kalsinasyon işlemine tabi tutulmuşlardır. Böylece daha yüksek gözeneklilik ve daha büyük gözenek boyutu sağlanmış bu sayede reaktiflikleri artırılmış ve daha yüksek kükürt tutma kapasitesi elde edilmiştir.

Kalsiyum asetat ve kalsiyum magnezyum asetat hidrojen sülfür giderimin de kullanılan sorbentlerdendir. Yüksek sıcaklıklarda hareketli yatak reaktörü kullanılarak yapılan çalışmalarda kükürt tutma kapasitesinin %90 gibi çok yüksek seviyelerde olduğu belirlenmiştir. Maliyeti daha yüksek olmasına karşılık doğal kalsiyum bazlı sorbentlere göre çok yüksek kükürt tutma verimliliğine sahiptir. Kükürlenmiş sorbentler, kalsiyum asetat ve kalsiyum magnezyum asetatın yüksek gözenekliliği nedeni ile kolaylıkla kararlı hale getirilerek inert hale dönüştürülebilirler (Adanez ve ark.1999).

Fenouil ve Lynn, öncelikle bir tüp reaktörde kireçtaşı ve dolomitin kömür gazından H_2S gideriminde kullanılabilirliğini, daha sonra da kalsinasyona tabi tutulmuş kireçtaşı ile benzetimli kömür gazından 560-1100 °C'de H_2S giderim kinetiğini araştırmışlardır.(Fenouil ve Lynn 1995; 1996).

3.2.2. Sorbentlerin Rejenerasyonu

Hidrojen sülfür giderim süreçleri, absorpsiyon ve rejenerasyon basamaklarının bütünüdür. Absorpsiyon basamağında sorbent, besleme gazındaki H_2S 'le tepkimeye girerek sülfid şekline dönüşür, rejenerasyon basamağında ise sülfid oksitlerine dönüşür.

Sıcak gaz akımından kükürt giderme süreçlerinde önemli noktalardan birisi, kullanılan sorbentin ekonomik ve verimli rejenerasyonun yapılabilmesidir. Burada amaç, sorbentteki kükürdün kullanılabilir şekilde geri kazanılmasıdır.

Sorbentlerin rejenerasyonu yükseltgeme basamağında oluşur. Hava ile yükseltgeme kükürlü sorbentlerin rejenerasyonu için eskiden beri kullanılan bir yöntemdir. SO_2 , H_2SO_4 oluşturmak için kullanılabilceği gibi elementel kükürte

dönüştürülebilir. Elementel kükürte dönüşüm olmadığı durumlarda SO_2 H_2S 'e tercih edilir. Bu durumda, kükürlenmiş metal sorbentler genellikle oksijen ile rejenere edilir. Yerel aşırı ısınmalardan kaçınmak için, oksijen veya hava seyreltilerek kullanıldığında rejenerasyon ürünü SO_2 'dür. Katalitik indirgeme süreçleri daha seyreltik akımlar için daha uygundur (Bakker ve ark. 1998; Tamhankar ve Wen 1983). Farklı sorbentler için hava ile rejenerasyonda elde edilen son ürünler Çizelge.3.3'te verilmiştir.

Kükürtün geri kazanımı için en uygun yöntem demir sülfür ile SO_2 'nin tepkimeye girmesi sonucunda demiroksit ve elementel kükürt oluşmasıdır. Eğer demirsülfürün yükseltgenmesi ile SO_2 oluşursa, elementel kükürt tek basamakta oluşabilir. Bu süreçteki en önemli sorun çıkış akımından elementel kükürdün ayrılmasıdır. Hava ile yükseltgeme yoluyla rejenerasyonda yüksek tepkime ısısı gerektiğinden sıcaklık kontrolü zor olmaktadır. Daha ılımlı sıcaklıkların kullanılabilmesi için hava buhar karışımları kullanılmaktadır.

Yüksek sıcaklıklarda kükürt gideriminde kullanılan sorbentlerin rejenerasyonu sırasında SO_2 yerine elementel kükürt üretimi, güç üretim sistemlerinde tercih edilmektedir. $\text{ZnO-H}_2\text{S}$ tepkimesinin termodinamik özellikleri nedeni ile çinko bazlı sorbentler araştırmalarda sıklıkla kullanılmaktadırlar. ZnS rejenerasyonu sırasında SO_2 oluşumu ise kaçınılmazdır.

Çizelge 3.3. Farklı sorbentler için hava ile rejenerasyonda elde edilen son ürünler (Tamhankar ve Wen 1983)

Sülfür →	Ürün	T (K)	Sülfür →	Ürün	T (K)
FeS →	$\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$	<950	CaS →	CaSO_4	Tüm
FeS →	Fe_2O_3	<1680	NiS →	NiSO_4	<1200
Cu_2S →	CuSO_4	<1050	NiS →	NiO	>1200
Cu_2S →	CuO	<1300	ZnS →	ZnSO_4	<1150
Cu_2S →	Cu_2O	>1300	ZnS →	ZnO	>1150
MnS →	MnSO_4	<1100	MoS_2 →	MoO_3	<1350
MnS →	Mn_2O_3	<1400	MoS_2 →	MoO_2	>1350
MnS →	Mn_3O_4	>1400	CoS →	CoO	>1000

Demir bazlı sorbentler H_2S giderimi için daha düşük verimliliğe sahip olmalarına karşın rejenerasyon sırasında önemli miktarda elementel kükürt oluşumuna olanak sağlamaktadırlar. Laboratuvar ölçekli dolgulu yatak reaktörde yapılan çalışmalarda FeS rejenerasyonu buhar-oksijen karışımı ile yapılmaktadır.

Deneysel verilerden dört eşzamanlı tepkimenin gerçekleştiği sonucuna varılmıştır. Oksijen hızlı bir şekilde FeS ile tepkimeye girmekte ve SO_2 ile Fe_2O_3 oluşmaktadır. Buhar tepkimeye girdiğinde ise Fe_3O_4 ve H_2S oluşmaktadır. H_2S ve SO_2 arasındaki tepkime ile ise elementel kükürt oluşmaktadır. En yüksek verim yaklaşık olarak %75'tir (White ve ark. 1998).

Kömür gazlaştırma ürünlerinden hidrojen sülfür gideriminde kullanılan diğer bir sorbent çinko titanatdır. Kükürtlenmiş çinko titanat'ın hava ile rejenerasyonu için $625\text{ }^\circ\text{C}$ 'de yüksek sıcaklıklar gerekmektedir. Bununla beraber sıcak gaz karışımlarından kükürt giderme süreçlerinde rejenerasyon işleminin $550\text{ }^\circ\text{C}$ 'nin altındaki sıcaklıklarda başlaması gerekir. Rejenerasyon sıcaklığını düşürmek için, çinko titanat sorbentlere Cu, Ni, Co, Fe ve Mo ilavesi yapılır. En düşük rejenerasyon sıcaklığı $475\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye ağırlıkça %5 Co ve %5 Ni eklenmiş çinko titanat ile ulaşılmıştır (Jothimurugesan ve ark. 1998).

3.2.3. Reaktör Seçimi

Yüksek sıcaklıklarda kükürt giderme işlemlerinde kullanılacak sorbentin ve reaktörün uyumlu olması gerekir. Reaktör tasarımı çoğunlukla sorbent seçimine bağlıdır. Kömür gazlarından hidrojen sülfürün uzaklaştırılması için kullanılan reaktörlerin tasarımında en önemli etken H_2S giderim derecesinin yüksek olmasıdır. Günümüze kadar geçen zamanda ve günümüzde yapılan çalışmalarda H_2S gideriminde özellikle metal oksit sorbentler üzerinde durulmuştur. Metal oksitler, kömür gazından hidrojen sülfür gideriminde seçici ve tersinirdirler. Gazlaştırma süreçlerinin işletme basıncında (yaklaşık 30 bar) ve sıcaklığında (600 K üstü) hidrojen sülfür absorpsiyonu gerçekleştirilebilir. Kullanılabilecek metal oksitler Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Sn, V, W ve Zn'nin oksitleridir. Ancak yüksek sıcaklıklarda kullanılan malzemelerde maliyet açısından sorunlar çıkabilmektedir. Bu nedenle en yüksek verim elde etmek için

gerekli maliyetle, yatırım ve işletme maliyetleri arasında bir denge kurulmalıdır. Aynı zamanda yüksek gaz akış hızları tercih edildiğinde, reaktör çapının mümkün olduğunca küçük olması gerekir. Sorbent seçilirken elementel halde kükürt üretimine uygun olmasına dikkat edilmelidir. Sürekli sistemlerde basınç ve sıcaklık sorununu yenmek için rejenerasyon, absorpsiyon basıncında (sıcaklığında) yapılabilir (Venderbosch ve ark. 1998).

Hidrojen sülfür giderim süreçlerinde, sabit yatak, hareketli yatak ve akışkan yatak işlemleri kullanılmaktadır.

Sabit yatak oluşturacak sorbentler seçilirken genelde ucuz ve kolayca bulunabilen kireçtaşı(kalsiyum karbonat) ve dolomit (kalsiyum ve magnezyum karbonat karışımı) gibi malzemeler tercih edilir. Dış kullanım için rejenere edilebilecek metal oksitler kullanılmaktadır. Çinko ferrit ve çinko titanat dış kullanım için yüksek kükürt kapasitesi, birkaç ppmv gibi çok düşük derişimlerdeki H_2S 'i bile absorblama kapasitesi ve hava ile rejenerasyonundaki kolaylık nedeniyle en çok tercih edilen malzemelerdir.

Çeşitli metal oksit karışımı sorbentlerle yapılan çalışmalar devam etmektedir. Bu sorbentlerin bazıları demir ve çinko oksitlerdir ancak inert alümina ve zeolit gibi taşıyıcılarla kararlı hale getirilmişlerdir. Bazı uygulamalarda ise seryum, bakır, kobalt, manganez ve kalay oksitler kullanılmıştır. Laboratuvar çalışmaları veya pilot ölçekli çalışmalarla bu sorbentlerin optimum kimyasal formülasyonun bulunması ile fiziksel özelliklerinin geliştirilmesi ve çok fazlı absorpsiyon-rejenerasyon döngüsünde kararlılığının belirlenmesi sağlanmıştır (Bakker ve ark. 1998).

Yüksek sıcaklıklarda kükürt giderme işlemlerinde, önceki çalışmalarda küçük ve basit, işletilmesi kolay, dolgu yatak reaktörler kullanılmıştır. Daha sonraları sürekli çalışmalar için hareketli yatak ve akışkan yatak reaktörler kullanılmış, giderek daha büyük ölçekli reaktörler tasarlanmıştır. Reaktör tasarımında reaktörün olabildiğince kolay işletilebilir olması istenirken aynı zamanda en yüksek ürün verimi ve seçicilik de önemlidir. Hidrojen sülfür gideriminde yüksek verim özellikle önemlidir.

Kükürt giderme konusunda yapılan çalışmalarda son yıllarda çinko bazlı sorbentler tercih edilmektedir. Bunun nedeni gerekli sıcaklık ve basınçlarda

oldukça reaktif olmaları, 20 ppmv'den daha düşük H₂S derişimlerine inilebilme ve yüksek kükürt tutabilme kapasitesidir (Harrison 1998). Çinko oksit bazlı sorbentler doğalgazdan kükürt giderme süreçlerinde uzun yıllardır kullanılmaktadırlar. Kükürt öncelikle H₂S şeklindedir ve kimyasal tepkime aşağıdaki gibidir.



Sabit yataklı reaktörlerde genelde işletme sıcaklığı 370 °C'dir. ZnO'ün ZnS'e tamamen dönüşümü için maksimum kükürt yüklemesi ağırlıkça %33'tür. Doğal gazdaki kükürt derişimi genellikle düşük olduğundan rejenerasyon işlemi gerekmez. Bu nedenle kırılma noktası sonrasında sorbent yatağı yeniden taze ZnO ile değiştirilir ve kükürt giderme işlemine devam edilir (Harrison 1998).

Doğalgazdan kükürt gidermede ZnO veya Zn bazlı sorbentlerin başarı ile kullanılmaları sonucunda sıcak kömür gazından kükürt gideriminde de kullanılabilirlikleri tartışılmıştır. Ancak süreç farklılıkları nedeniyle bu geçişin sanıldığı kadar kolay olmayacağı görülmüştür. En önemli farklılıklar kömür gazından kükürt gidermede yüksek işletme sıcaklığının gerekli olması ve yüksek H₂S derişimi nedeniyle sorbentlerin rejenerasyonunun önem kazanmasıdır

Kükürt tutma-rejenerasyon çevriminin, sorbentin yapısal özellikleri ve giderim kapasitesine etkisini incelemek için yapılan araştırmada, sabit yataklı reaktörde hidrojen sülfür kapasitesinin 15 çevrim sonunda sabit kaldığı görülmüştür (Lee ve ark. 1996).

Akışkan yataklı reaktörde, Ru-Mo katalizör çifti kullanılarak H₂S'ün parçalanması ile H₂ üretilebilmektedir (Cao ve Adesina 1999).

Rejenere edilebilen metal oksit karışımı sorbentler, sıcak kömür gazında önemli kirletici bileşen olan hidrojen sülfür giderimi için en çok kullanılan malzemelerdir. Akışkan yataklı reaktörde çinko titanat sorbentler kullanılarak elde edilen verileri içeren bir matematik model oluşturulmuş, böylece daha büyük ölçekli süreçler için ön bilgiler elde edilmiştir (Konttinen ve ark. 1997a; Konttinen ve ark. 1997b).

3.3. Hidrojen Sülfür ve Karbondioksitin Birlikte Giderimi

Bu bölümde hidrojen sülfür ve karbondioksitin alkanolamin, amonyak, alkali tuz çözeltileri kullanılarak ve suda absorpsiyon yöntemi ile giderimi incelenecektir.

3.3.1. Alkanolamin kullanılarak hidrojen sülfür ve karbondioksitin giderimi

Gaz arıtım tesislerinde öncelikle trietanolaminler kullanılmıştır. Daha sonraları alkanolamin ailesinin diğer üyeleri de asidik gaz absorpsiyonu için kullanılmış ve gaz saflaştırma süreçlerinde monoetanolamin (MEA) ve dietanolamin (DEA) en uygun absorbanlar olarak bulunmuştur. Trietanolamin, düşük kapasitesi, düşük reaktifliği ve kararsızlığı nedeni ile tercih edilmemektedir.

Monoetanolamin kullanılan sistemlerde hidrojen sülfür aşağıdaki tepkimeye göre absorplanmaktadır.



Yukarıdaki eşitliklerde görüldüğü gibi hidrojen sülfür MEA ile doğrudan ve hızla tepkimeye girerek, amin sülfür ve hidrosülfür oluşturur. İkincil ve üçüncül aminler ile hidrojen sülfür arasında aynı tepkimeler oluşmaktadır.

Süreçte kullanılacak çözeltinin belirlenmesinde gaz arıtımı için uygun sıcaklık, basınç, gaz bileşimi ve gaz için istenilen arıtma miktarı önemlidir. Buna ek olarak, hidrojen sülfür yanında karbondioksit gideriminin yapılıp yapılmayacağı da önemlidir. Her duruma uygun geniş bir aralıkta uygun çözelti seçimi yapılabilmektedir.

Sulu monoetanolamin çözeltileri, doğalgaz ve sentez gazından hidrojen sülfür ve karbondioksit giderimi için uzun yıllardır kullanılmaktadır. Ancak son yıllarda yüksek basınçlarda doğalgaz arıtımı gibi daha yüksek verim sağlayan süreçler kullanılmaya başlanmıştır. Buna karşın düşük derişimlerde hidrojen

sülfür ve karbondioksit içeren ve COS ile CS₂ bulunduran gazların düşük basınçlarda yüksek oranda MEA kullanımı hala tercih edilmektedir. Eğer gaz önemli miktarda COS ve CS₂ içeriyorsa bu aşırı kimyasal madde kayıplarına neden olmaktadır. MEA çözeltileri diğerlerine göre daha aşındırıcıdır. Süreç oldukça etkilidir. Oluşan saflaştırılmış gazdaki hidrojen sülfür derişimi 1 ppm'den daha azdır (Bretschneider ve Kurfürst 1987; Kohl ve Riesenfeld 1985).

Monoetanolamin ile di veya trietilglükol, asidik gazların birlikte giderimi ve doğalgazdan su uzaklaştırılması için kullanılmaktadır. Bu süreç, glükol-amin süreci olarak bilinir. Bu süreç, hidrojen sülfür ve karbondioksitin tamamını gaz karışımından ayırabilir, böylelikle yüksek saflıkta arıtılmış gaz elde edilebilmektedir.

Hidrojen sülfür ve karbondioksit bulunduran yakıt gazından seçimli absorpsiyon uygulanarak hidrojen sülfürün ayrılmasında sulu metildietilamin kullanılır. Dolgulu kolonlarda karbondioksit absorpsiyonu, hızlı kimyasal tepkimelerle difüzyon kontrollüdür. Tepsili kolonlarda ise öncelikle fiziksel absorpsiyon kontrollüdür. CO₂ absorpsiyonu için gaz film direnci önemli değildir, sıvı film direnci önemlidir. Bu durum H₂S giderimi için gerekli optimum dolgu yüksekliğinin belirlenmesinde önemlidir. Hidrojen sülfür giderimi için tepsili kolonlar, dolgulu kolonlara göre daha seçicidir. Bunun nedeni daha yüksek sıvı film kütle aktarımıdır (Pacheco ve Rochelle 1998).

Teorik çalışmalar, sıvı ile dolu gözenekli parçacıklarda gaz ayırımının yüksek verimle yapılabileceğini göstermektedir. Özellikle zıt akım modelinin kullanıldığı sistemlerde verim yüksek olacaktır. Benzer sonuçlar seçiciliği yüksek bir absorpsiyon sürecinde CO₂ içeren bir gaz akımından H₂S giderimi için elde edilmiştir. Seçimli absorpsiyon süreçlerinde, etkileşim zamanı en önemli değişken olarak görülmektedir. Deneysel çalışmalar ise bir katı-gaz reaktöründe gerçekleştirilmiş, gaz akımı ile sorbent yüklemesi aynı yönde ve zıt yönde yapılmıştır. Su veya sulu birincil alkanolaminlerle dolmuş parçacıklar için dönüşüm tahmin edilen düzeydedir. Üçüncül alkanolaminlerle dolmuş parçacıklarda deneysel dönüşüm, teorik tahminlerden çok daha yüksek gerçekleşmiştir (Hogendoorn ve ark. 1996).

Doğal gazdan asidik gazların giderilmesinde öncelikle ham hidrokarbon sıvılarından asidik gazların ayrılması için bir ayırıcı kullanılır. Asidik gaz CO_2 , H_2S ve COS içermektedir. Buradan çıkan gaz elementel kükürt üretmek amacıyla kükürt geri kazanım tesisine gönderilmiştir. Polietilen glikolün dimetileleri kullanılarak fiziksel absorpsiyon uygulanan ve boru hatlarına verilen doğal gazın 4 ppmv H_2S , 15 ppmv toplam kükürt ve %1'den daha az CO_2 içerdiği belirlenmiştir (Astarita ve ark. 1983).

Glikol-amin süreçlerde su içeriğinin %5'in altında tutulması gerekir. Aksi durumda ısı değiştiricilerde, kazanda ve sıyırma kolonunda aşınma oluşabilir. Korozyon sorununun çözümü için, korozyona dayanıklı metallerin kullanımı tercih edilmelidir. Diğer bir istenmeyen durum ise, özellikle aminlerde yüksek buharlaşma ile oluşan kayıplardır. Bu kayıplar saflaştırılmış gazın glikolle yıkanması ile azaltılabilir. Glikol-amin çok düşük buhar basıncı nedeniyle, sulu sistemlerdeki gibi basit damıtma işlemine tabi tutulamaz.

DEA düşük buhar basıncına sahip olduğundan düşük basınçlı sistemler için uygundur. Buharlaşma kayıpları oldukça azdır. Bu çözeltilerin dezavantajı çözeltideki bileşenlerin geri kazanımı için vakum distilasyonunun gerekmesidir. DEA çözeltilerinin kullanıldığı sistemlerde, saflaştırılmış gazdaki hidrojen sülfür içeriği 2 ppm'den daha azdır (Bretschneider ve Kurfürst 1987; Kohl ve Riesenfeld 1985).

Hidrojen sülfürün seçici absorpsiyonu özellikle karbondioksit/hidrojen sülfür oranının yüksek olduğu, kömür gazlaştırma ürünleri, kok fırını gazları gibi hidrokarbon bulunmayan gazların saflaştırılmasında önemli olmaktadır. Üçüncül aminler özellikle metildietanolamin kısa temas süresinde hidrojen sülfürü seçici olarak absorplayabilmektedir.

CO_2 ve H_2S absorpsiyon sürecinde trietanolamin çözeltisi ve propilen karbonat absorban olarak kullanıldığında, bir bileşenin absorpsiyon hızının diğerinin absorpsiyon hızını etkilemediği görülmüştür (Pohorecki ve Mozenski 1998).

DIPA çözeltileri kullanılarak yapılan seçici çözücü absorpsiyonu ile artırılmış gazdaki H_2S miktarı 4 ppmv'ün altına düşerken, CO_2 'in büyük bir bölümü absorplanmadan çıkmaktadır. Metildietanolamin'in düşük buhar basıncı

nedeni ile %60'lık sulu çözeltileri kullanılabilir. Isıl ve kimyasal dayanımı oldukça iyidir (Kohl ve Riesenfeld 1985).

Hidrojen sülfür ve karbon dioksit içeren gazlardan H_2S 'in seçimli giderimi için kullanılan diğer bir amin, metil dietanol amin çözeltilisidir. Metil dietanol amin, yüksek asidik gaz tutma kapasitesine sahiptir. Düşük tepkime ısı ve buhar basıncı nedeniyle çözelti kayıpları düşüktür (Polaseki ve ark. 1992). Metil dietanol aminin verimli kullanımı için besleme gazındaki CO_2/H_2S oranı 6/1 olmalıdır. Bir metil dietanol amin tesisinde, sirkülasyon hızı, kalış süresi, denge basamakları, beslemenin yapılacağı yer, sıyırma hızı önemli değişkenlerdir. Kinetik etkileri açıklayan ve kabaca denge hesaplamalarını yapabilen bir benzetimli bilgisayar programının kullanılması, tesisin son halinin çok önceden belirlenmesini sağlayacaktır. Değişkenlerin iyileştirilmesi ile toplam akım şemasında oluşabilecek sorunlar belirlenip önlenilebilecektir (Mackenzie ve ark. 1987).

Aminlerin kullanıldığı gaz artım süreçleri için simülasyonlar geliştirilmektedir. Süreçte hangi aminin seçileceği, derişiminin ne olacağı, sıyırıcıda besleme sıcaklığı gibi değişkenlerle program kullanılabilir (King ve Bullin 1986).

3.3.2. Amonyak kullanılarak hidrojen sülfür ve karbondioksit giderimi

Alkanolamin süreçleri, doğalgaz, rafineri gazları ve sentez gazlarından hidrojen sülfür gideriminde en uygun süreçlerdir. Ancak arıtılacak gaz içerisinde karbonil sülfür, karbon disülfür, hidrojen siyanür, organik asitler ve diğer safsızlıkların bulunması alkanolamin süreçlerinin verimini düşürmektedir. Bunun sebebi, alkanolaminlerin safsızlıklarla tepkime vermesi ve yenilenememesidir.

Kömür gazlarında doğal olarak amonyağın bulunması, asidik gazların giderimi için kullanılabilirliğini düşürmüştür. Kömür gazı bileşimindeki hidrokarbon dışındaki bileşikler Çizelge 3.4'de görülmektedir.

Kömür gazı artım süreçlerinde, hidrojen sülfür ve azotlu bileşiklerin giderilmesi esastır. Bu bileşenler aşındırıcı yapıları nedeniyle istenmezler ve yüksek derişimlerde bulduklarında giderilmeleri gerekir. Diğer yönden hidrojen

sülfür ve amonyak değerli kimyasal maddelerdir. Geri kazanılarak ticari değeri olan elementel kükürt, amonyum sülfat, amonyum nitrat ve amonyum fosfata dönüştürülebilirler.

Kömür gazı saflaştırma teknolojileri 19.yy başlarında gelişmeye başlamıştır. Gaz karışımlarından asidik bileşenlerin sulu amonyak çözeltileri kullanılarak giderilmesi oldukça eski bir yöntemdir. Bu süreçlerin ticari uygulamaları, özellikle kömür gazlarından hidrojen sülfürün seçici uzaklaştırılması ve sentez gazından karbon dioksit uzaklaştırılmasıdır (Kohl ve Riesenfeld 1985).

Çizelge 3.4. Kömür gazındaki hidrokarbon dışındaki safsızlıklar (Kohl ve Riesenfeld 1985)

SAFSIZLIK	DERİŞİM (hacimce%)
Hidrojen sülfür	0,3-3,0
Karbon disülfür	0,016
Karbonil sülfür	0,009
Tiyofen	0,010
Merkaptan	0,003
Amonyak	1,1
Hidrojen siyanür	0,10-0,25
Piridin bazlılar	0,004
Nitrik oksit	0,0001
Karbon dioksit	1,5-2,0

Sulu amonyak çözeltisi kullanılarak hidrojen sülfürün seçici olarak giderilmesi, gaz-sıvı arasında 5 saniye gibi kısa temas sürelerinde gerçekleşmektedir. Hidrojen sülfür seyreltik amonyak çözeltisinde, karbon dioksitten yaklaşık iki kat daha hızlı çözünmektedir. Sulu amonyak çözeltisi içinde hidrojen sülfür absorpsiyon hızı amonyak derişimine bağlı olsa da oldukça hızlıdır. Eğer bir gaz karışımı hidrojen sülfür, amonyak ve karbon dioksit içeriyorsa, su ile temas ettiğinde hidrojen sülfür ve amonyak karbon dioksitten çok daha hızlı absorplanmaktadır.

Eğer artırılmış gaz yakıt olarak veya sentezde hammadde olarak kullanılacaksa, seçici hidrojen sülfür sürecinden çıktıktan sonra ayrı bir

saflaştırıcıdan geçmesi gerekir. Hidrojen sülfür giderim verimi çalışma koşullarına bağlı olarak değişmekle birlikte yaklaşık %90'dır (Kohl ve Riesenfeld 1985).

Çoğu kömür gazında bulunan amonyak, hidrojen sülfürün %30-50'sinden daha fazlasını uzaklaştırmak için yeterli değildir. Eğer hidrojen sülfür tamamen giderilmek isteniyorsa rejenere edilmiş amonyak çözeltisi geri döndürülür.

Çözeltinin tamamının geri döndürüldüğü süreçlerde, altı kademeli kulenin altından alınan çözelti Claus birimine gönderilirse hidrojen sülfürün elementel kükürde dönüşümü %99,98 olacaktır (Kohl ve Riesenfeld 1985).

3.3.3. Alkali tuz çözeltileri kullanılarak hidrojen sülfür ve karbondioksit giderimi

Hidrojen sülfür giderim süreçlerinde, gaz ve çözelti arasındaki tepkimeler sonucunda oluşan bileşiklerin kolayca ayrılmaları gerekmektedir. Bu durum güçlü alkalilerin kullanımını engellemektedir. Bunların zayıf asitlerle oluşturdukları tuzlar, örneğin sodyum veya potasyum tuzlarının sulu çözeltileri kullanılmaktadır.

Gaz akımlarından hidrojen sülfür ve karbon dioksit giderimi için düşük maliyetleri ve kolaylıkla uygulanabilmeleri nedeni ile sodyum ve potasyum karbonat çözeltileri yaygın olarak kullanılmaktadır.

Alkali tuz çözeltileri kullanılan süreçler iki grupta incelenebilir. İlk grupta absorpsiyon 20-38 °C gibi ortam sıcaklıklarında gerçekleştirilirken, ikinci grupta çözeltinin rejenerasyonunun gerçekleştirildiği daha yüksek sıcaklıklarda olmaktadır (Bretschneider ve Kurfürst 1987; Kohl ve Riesenfeld 1985).

Seabord süreci, hidrojen sülfürün seyreltik sodyum karbonat çözeltisinde absorpsiyonuna dayanmaktadır. Rejenerasyon ise hava ile yapılmaktadır. Sürecin en önemli avantajları basit ve ekonomik olmasıdır. Dezavantajları ise, hava ile rejenerasyon basmağında oksijen girişi ile oluşan yan tepkimeler ve hidrojen sülfür bulunan kirli havanın dışarıya atılmasıdır.

Süreç tek kademede %85-95 hidrojen sülfür giderim kapasitesine sahiptir. Çözelti genellikle %3-3,5 sodyum karbonat içerir (Bretschneider ve Kurfürst 1987; Kohl ve Riesenfeld 1985).

Vakum karbonat süreci, Seabord sürecinin geliştirilmiş halidir ve vakum kullanılarak buhar gereksinimi 1/6 azaltılabilmektedir. Gaz akımında hidrojen sülfür ve karbondioksit bulunuyorsa sodyum karbonat çözeltisinde hidrojen sülfür daha fazla absorplanacaktır (Bretschneider ve Kurfürst 1987; Kohl ve Riesenfeld 1985).

Rafineri ve doğalgaz arıtımı için kullanılan alkanolamin süreçlerinin yerine kullanılabilecek bir diğer süreç tripotasyum fosfat sürecidir. En önemli avantajları, çözeltideki aktif bileşenin uçucu olmaması, hidrokarbon sıvılarda çözünmemesi ve COS gibi diğer safsızlıklarla tepkime vermemesidir. Bu avantajları nedeni ile tripotasyum fosfat süreci sıvı hidrokarbonların arıtımı ve rafineri, sentez gazlarının saflaştırılması gibi yüksek sıcaklıklardaki işlemler için uygundur. Diğer alkali tuz süreçlerinde olduğu gibi tripotasyum fosfat süreci CO₂ bulunduğu durumlarda H₂S'e seçicilik gösterir.

H₂S tutma kapasitesi oldukça yüksek olan diğer bir süreç, sodyum fenolat sürecidir. Çözelti yaklaşık olarak litrede 3 mol NaOH ve 2 mol fenolden oluşur. Hidrojen sülfür giderimi yaklaşık %90'dır. Süreçte buhar tüketiminin yüksek olması ve fenol kullanılan süreçlerde aşınma sorununun olması dezavantajlarıdır (Bretschneider ve Kurfürst 1987; Kohl ve Riesenfeld 1985).

Almanya'da geliştirilen diğer bir süreç, Alkacid sürecidir. Bu süreçte, üç farklı absorpsiyon çözeltisinin kullanıldığı üç farklı ayırma süreci bulunmaktadır. Tüm süreçlerde güçlü bir inorganik bazın tuzu ve zayıf bir organik asitin tuzu çözeltileri kullanılır. Süreç, fenolat, tripotasyum fosfat ve etanolamin süreçlerine benzer. CO₂ ve H₂S'in birlikte veya yalnız absorpsiyonu için, sodyum alanin içeren Alkasit çözeltisi kullanılır. Alkasit çözeltileri aşındırıcı olmadıklarından, özel malzeme kullanımına gerek yoktur. Saflaştırılmış gazdaki oksijen miktarı hacimce %0,5'i aşmamalıdır. Gaz içerisindeki kükürt dioksit ve hidrojen siyanür bulunması absorplayıcıyı bozar (Bretschneider ve Kurfürst 1987; Kohl ve Riesenfeld 1985).

Yüksek sıcaklıklarda hidrojen sülfür giderimi için kullanılan sıcak potasyum karbonat süreci, Benfield süreci olarak da bilinmektedir. Benfield süreci, sentez gazı ve doğal gazdan hidrojen sülfür ve karbondioksit giderimi için yaygın şekilde kullanılmaktadır.

Benfield süreci, doğal gazdan hidrojen sülfür ve karbondioksit giderimi için kullanıldığında, arıtılmış gaz milyonda bir hidrojen sülfür ve milyonda 50 karbondioksit içermektedir. Hidrojen sülfür, potasyum karbonat çözeltisinde CO₂'ten daha hızlı absorplanmaktadır. Absorpsiyon sıcaklığının düşmesi karbon dioksitin absorplanma hızını azaltırken, hidrojen sülfür absorplanma hızını etkilemez. Uygulamalarda, %90 hidrojen sülfür, %40 COS ve %7 CO₂ giderimi elde edilmiştir.

Yüksek sıcaklıklarda H₂S giderimi için uygun diğer bir süreç Catacarb sürecidir. Çözelti genellikle potasyum tuzu ve asidik gazların absorpsiyonu ve desorpsiyonunu hızlandıran bir madde içerir. Doğal gazdan hidrojen sülfür ve karbon dioksit giderimi için uygun bir süreçtir. Yüksek saflıkta gaz istendiğinde sıcak potasyum karbonat sürecine iki veya üç rejenereasyon basamağı eklenebilir. Sürecin temel avantajı, yüksek saflıkta gaz üretebilmesi ve buhar tüketiminin monoetanolamin veya sıcak potasyum karbonat süreçlerinden daha az olmasıdır (Kohl ve Riesenfeld 1985).

3.3.4. Suda absorpsiyon ile hidrojen sülfür giderimi

Hidrojen sülfür suda karbon dioksitten daha çok çözünmesine karşın, gaz akımlarından safsızlıkların su kullanılarak giderimi ticari yönden önemli bir süreç değildir. Yüksek hidrojen sülfür içeriğine sahip doğal gazın su kullanılarak arıtımı için çeşitli araştırmalar yapılmıştır. Asidik gazların desorpsiyonu için ısı gerekmediğinden bir ısı değiştirici de gerekli değildir. Ancak bu enerji gereksinmelerinin azaltılması ile elde edilen tasarruf umulduğu kadar önemli değildir. Çünkü, kükürt giderme tesislerine eklenen Claus biriminde hidrojen sülfürün elementel kükürde dönüşümü sırasında bol miktarda buhar oluşur, böylece çözeltinin rejenerasyonu için gerekli ısı elde edilir.

Kanada'da yapılan pilot ölçekli çalışmalara dayanarak Fransa'da, %15 hidrojen sülfür ve %10 karbon dioksit içeren doğal gaz günlük 1680000 m³'lük debi ile 75 atm basınçta arıtılmıştır. Bu tesis, asidik gaz akımlarından hidrojen sülfür ve karbon dioksit giderimi için kullanılmış, gazın son saflaştırılması dietanolamin ile yapılmıştır.

Başka bir pilot ölçekli çalışmada ise, başlangıçta %35 hidrojen sülfür ve %10 karbon dioksit içeren gaz karışımının 34-47,7 atm basınçta suyla yıkanması ile %80-90 hidrojen sülfür ve %60 karbon dioksit giderimi elde edilmiştir (Kohl ve Riesenfeld 1985).

3.4. Diğer Giderim Süreçleri

Ticari olarak uygulanan aktif karbon süreci, hidrojen sülfürün elementel kükürde yükseltgenmesi sırasında aktif karbonun katalitik özelliklerinden yararlanmayı amaçlamaktadır. Aktif karbondaki biriken kükürt uygun bir çözücü ile özütlenerek geri kazanılmakta ve karbon parçacıklarındaki aşınma önemli oluncaya kadar yeniden kullanılabilir. Aktif karbon sürecinin en önemli avantajı, yüksek saflıkta kükürtün basit işlemlerle elde edilebilmesidir. Önemli dezavantajı ise aktif karbon parçacıklarının üzerinin polimerik maddelerle kaplanması sonucu aktifliğini hızla kaybetmesidir.

Aktif karbonu SO_2 ve H_2S gideriminde kullanan diğer bir araştırmacı olan Bandosz (1999), adsorban yüzey alanının, yüzey kimyasının ve gözenek yapısının H_2S giderimine etkisini incelemiştir. H_2S 'den kükürt elde etmek amacıyla kullanılan gözenekli adsorbanlardan aktif karbon ve alümina önemlidir. Zeolit kullanıldığında ise kükürt depolanması azalmaktadır. Aktif karbon ayrıca jeotermal tesislerden çıkan gazlarda bulunan H_2S 'in giderimi için de kullanılmaktadır (Primavera ve ark. 1998).

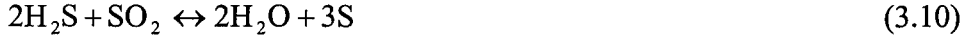
Aktif karbon kullanarak hidrojen sülfür giderimini açıklayan bir matematik model oluşturan Tan ve arkadaşları (1997), tek bir karbon tanesinde tepkime zamanı ve kükürt kapasitesi arasındaki ilişkiyi belirlemişlerdir. Alkali aktif karbon kullanılarak hidrojen sülfür ve metil merkaptan adsorpsiyonu araştırılmıştır (Chiang ve ark. 2000).

Günümüzde yaygın olarak kullanılan hidrojen sülfür giderim süreçlerinden birisi Claus sürecidir. Claus süreci esas olarak bir gaz saflaştırma süreci değildir. Claus sürecinin temel amacı saf hidrojen sülfür gazından veya yüksek derişimde hidrojen sülfür içeren asidik gaz karışımlarından kükürt geri kazanımıdır (Bretschneider ve Kurfürst 1987). Bu nedenle Claus sürecinde alkali çözümler

kullanılan gaz saflaştırıcılardan çıkan asidik gazlar kullanılmaktadır. Claus sürecinden ayrılan gazlar değerli değildir ve atmosfere verilirler. Isıl basamakta



tepkimleri ve katalitik basamakta



tepkimesi gerçekleşir (Shreve ve Brink 1983; Monnery ve ark. 2000). Katalizör yatağındaki sıcaklık artışı oldukça azdır, böylece düşük sıcaklıklarda işlem yapılabilir ve yüksek dönüşüm elde edilebilir.

Besleme gazında karbondioksit ve hafif hidrokarbonların bulunması yan tepkimelerin gerçekleşmesine ve karbonil sülfür ve karbon disülfür oluşmasına neden olmaktadır. Bu bileşenler oldukça kararlıdır ve katalitik dönüştürücüden değişmeden çıkabilir.

Claus sürecinin kısmi yanma ve ayrılan akım süreci olarak adlandırılan iki şekli vardır. Kısmi yanma sürecinde, giren asidik gaz akımındaki hidrojen sülfürün 1/3'ü hava ile kükürt dioksit yakılır ve fırında 1094-1650 °C'da elementel kükürt oluşur. Kısmi yanma süreci, yüksek hidrojen sülfür içeren gaz akımlarına uygulanmaktadır. Asidik gaz içerisindeki hidrojen sülfür derişimine bağlı olarak dönüşüm verimi, iki katalitik kademeli tesislerde %94-95 ve üç katalitik kademeli tesislerde %96-97 arasında değişir.

Ayrılan akım süreci ise düşük derişimde hidrojen sülfür içeren asidik gazların arıtımı için kullanılmaktadır. Kısmi yanma ve ayrılan akım süreçlerinin birleştirilmesi %35-50 arasında hidrojen sülfür derişimine sahip asidik gazların arıtımı için kullanılabilmesine olanak sağlar.

Claus sürecinin yüksek sıcaklıklarda kullanılabilmesi amacı ile geliştirilen diğer bir süreç, Richards kükürt geri kazanım süreci olarak adlandırılmaktadır. 70-300 psig ve 370-425 °C'ta çalıştırılan süreçte H₂S'in kükürte dönüşümü %99'dan fazladır (Bretschneider ve Kurfürst 1987; Kohl ve Riesenfeld 1985).

Sulfreen süreci, Claus gibi kükürt geri kazanım tesislerinden çıkan gazlardaki atık kükürt bileşiklerinin arıtılması için geliştirilmiştir. Hidrojen sülfür

ve kükürt dioksit arasındaki tepkime düşük sıcaklıklarda gerçekleşir. Claus sürecinde tepkime kükürtün çığ noktası üstünde gerçekleşirken, Sulfreen sürecinde kükürtün çığ noktasının altında gerçekleşmektedir. Oluşan kükürt bir katı katalizörde adsorplanır. Süreçte önceleri aktif karbon kullanılmış, ancak sonraları alümina katalizörler kullanılmaya başlanmıştır. Aktif karbon katalizörler kullanılan tesislerde rejenerasyonun yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmesi nedeni ile paslanmaz çelik malzeme kullanılmıştır. Alümina katalizörlerin daha düşük sıcaklıklarda rejener edilmeleri, hem yakıt tüketiminin azalmasını hem de karbon çeliği kullanımını sağlamıştır.

Kok fırınlarında oluşan, su buharı ve amonyak içeren gaz karışımlarından, H₂S seçimli olarak metal oksitler kullanılarak yükseltgenerek uzaklaştırılabilir. Katalizör olarak V₂O₅/SiO₂ ve Fe₂O₃/SiO₂ kullanıldığında H₂S'in oldukça yüksek dönüşümü sağlanmaktadır. Hidrojen sülfür, elementel kükürt ve amonyum tuzları gibi zararsız katı ürünlere dönüşür. Katı ürünlerin dağılımı, katalizörün tipi ve tepkimeye girenlerin bileşimi ile değişir. Analizler tuzların amonyum-kükürt ve oksijen bileşenlerinden oluştuğunu göstermektedir. V₂O₅/SiO₂ katalizörü kullanıldığında, elementel kükürt ve amonyum tiyosülfat, oluşurken Fe₂O₃/SiO₂ katalizörü kullanıldığında temel ürün olarak elementel kükürt ve az miktarda amonyum sülfat oluşur (Park ve ark. 1998).

Hidrojen sülfürün stokiyometrik oranda O₂ ile elementel kükürte seçimli yükseltgenmesi ve SO₂'nin hidrojen kullanarak elementel kükürte seçimli indirgenmesi için çeşitli katalizörler üzerinde çalışılmıştır. SPOR süreci olarak adlandırılan süreç, bu iki tepkime kullanılarak H₂S ve /veya SO₂ giderimi için kullanılabilir. Seçimli yükseltgeme katalizörü olarak V/SiO₂, su bulunmayan ortamda yaklaşık %95, beslemede %30 su buharının bulunması durumunda ise %86 kükürt verimi göstermektedir. Bu verim on kat fazla oksijen kullanan Superclaus katalizör kullanımına karşılık gelmektedir. Seçimli indirgeme katalizörü CoMo/alümina SO₂ derişimine bağlı olarak %60-80 kükürt verimini göstermektedir. Su içeriği %11'i aşmadığı sürece, su bulunmasının kükürt giderimine bir etkisi olmamaktadır (Chung ve ark. 1997).

Karbon içeren atıklar kullanılarak SO_x ve NO_x'in aynı zamanda giderimi için yeni süreçler geliştirilmektedir. Kömür atıkları, kanalizasyon çamuru ve talaş

gibi katı atıklar adsorban olarak kullanılmaktadır. Yüzey alanı ve gözenek yapısı, piroliz sıcaklığı ve işlem sıcaklığı ile bağlantılı olarak değişmektedir. $ZnCl_2$ kanalizasyon çamurundan oluşan aktif karbonun mikro gözenekliliğini artırmaktadır. Kanalizasyon çamurunun kimyasal arıtımında aktifleştirici maddenin derişimi çok önemlidir. Atıklardan elde edilen adsorbanların SO_2 , H_2S ve NO_x giderimindeki verimleri incelendiğinde talaş ve kömür atıklarının, baca gazından SO_2 ve NO_x giderimi için, kanalizasyon çamurundan elde edilen katı ürünün de H_2S giderimi için uygun adsorbanlar olduğu görülmüştür (Lu 1996). Kanalizasyon arıtım süreçlerinde oluşan atık maddeler, H_2S gideriminde adsorban madde olarak kullanılmaktadır. Susuz hale getirilen kanalizasyon çamuru, sülfirik asit ve çinko klorür ile kimyasal arıtım geçirdikten ve inert gaz atmosferinde farklı sıcaklıklarda piroliz edildikten sonra adsorban olarak kullanılmaktadır (Lu ve Lau 1996). Selenyum bazlı adsorbanların kullanılması durumunda kükürt tutulması oldukça düşüktür (Vitolo ve Pini 1999).

Düşük sıcaklıklarda, kuru süreçlerde kok fırını gazlarından H_2S gideriminde adsorban olarak demir bileşikleri kullanılmıştır. Oluşan CS_2 giderimi ise ikincil aminler ile sağlanmaktadır (Yoshikawa ve ark. 1997).

Beavon Kükürt Giderim Süreci, tüm kükürt bileşiklerinin tamamen giderimi için geliştirilmiştir. İyi tasarlanmış Claus tesisi hidrojen sülfürün yaklaşık %96-97'sini elementel kükürde dönüştürmektedir. Beavon süreci ise hidrojen sülfürün %99,9dan fazlasını kükürde dönüştürmektedir. Çıkış gazı genellikle kokusuzdur ve atmosfere doğrudan verilir. Beavon Kükürt Giderim Sürecinde, atık gazdaki tüm kükürt bileşikleri katalitik olarak hidrojen sülfüre dönüştürülmektedir. Daha sonra eğer hidrojen sülfürün tamamen giderimi isteniyorsa, kimyasal absorpsiyon veya sıvı fazda yükseltgeme kullanılabilir. Eğer kısmi bir giderim yeterli ise katalitik hidrojenleme reaktörü ve takip eden Selectox reaktörü ile arıtım yapılabilir.

Bu süreç, tek kademede düşük derişimlerdeki hidrojen sülfürün elementel kükürde yükseltgenmesi için geliştirilmiştir. Beavon Kükürt Giderim Süreci ve Selectox süreci birlikte kullanıldığında toplam kükürt geri kazanımı %99,5 olmaktadır. Tek kademeli Selectox süreci, %5 den az hidrojen sülfür içeren jeotermal gazların, iki kademeli Selectox süreci ise %5 den fazla hidrojen sülfür

içeren gaz karışımlarının arıtımı için uygundur. İki süreçte de hidrojen sülfürün yaklaşık %80'nin kükürte dönüşümü sağlanır.

Sentetik gazlardan, hidrojen sülfür, karbondioksit, organik kükürt bileşikleri, hidrojen siyanür, benzen ve hidrokarbonların giderimi amacıyla geliştirilen bu süreç, düşük sıcaklıklarda metanol kullanılarak fiziksel absorpsiyona dayanmaktadır. Bu sürecin avantajı, özellikle karbondioksit ve hidrojen sülfürün yüksek basınç ve düşük sıcaklıklarda metanoldeki çözünürlüklerinin yüksek olmasıdır. Basınç düşürüldüğünde çözücünden kolayca ayrılmaktadır. Enerji tüketimi, geleneksel asidik gaz giderim süreçlerinden daha azdır. Tek bir süreçte tüm istenmeyen safsızlıkların giderilebilir olması, su içeriği çok düşük olan gaz ürün elde edilmesi ise diğer avantajlarıdır. Aynı zamanda hidrojen sülfürün metanolde çözünürlüğünün yüksek olması, gaz akımından hidrojen sülfürün seçici olarak giderimini sağlar. Dezavantajı ise karmaşık bir akış sisteminin olması ve yüksek buharlaşma nedeniyle çözücü kaybıdır.

Fiziksel çözücü kullanılan süreçlerin seçiminde H_2S seçiciliği, besleme gazında su olup olmaması, asidik gaz giderimi sırasında oluşan hidrokarbon kayıpları, çözücü maliyeti, kimyasal inertliği ve ısıl kararlılığı önemli basamaklardır. Genellikle bu süreçlerde çözücü buhar basınçları düşüktür. CO_2 bulunan gazlardan H_2S 'in seçimli giderimi isteniyorsa Selexol süreci önerilmektedir (Bucklin ve Schendel 1985).

Selexol süreci, Sentez gazı ve doğal gazdan karbondioksit ve kükürt giderimi için geliştirilmiştir. Hidrojen sülfürün Selexol çözücüsündeki çözünürlüğü, karbondioksitten yaklaşık dokuz kat fazladır. Bu nedenle süreç, hidrojen sülfürün seçimli giderimi için uygundur. Ayrıca doğal gazda bulunan metil merkaptan ve kömür gazlaştırma ürünlerinde bulunan karbonil sülfürün Selexol çözücüsündeki çözünürlükleri oldukça yüksektir. Geniş bir aralıkta, tüm kükürt bileşiklerinin gideriminde kullanılabilir (Kohl ve Riesenfeld 1985).

MOST süreci olarak bilinen yöntemle katalitik olarak SO_x ve H_2S emisyonları 1-5 ppmv gibi çok düşük derişimlere çekilebilmektedir (Stern ve ark. 2000). H_2S Claus atık gazlarından seçimli olarak $SiCl_4$ 'le desteklenmiş NiS_2 katalizörü ile yükseltgenerek uzaklaştırılmaktadır (Ledoux ve ark. 2000).

Seçimli katalitik yükseltgeme ile hidrojen sülfürün elementel kükürte dönüşümü TiO_2/SiO_2 katalizörler kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Chun ve ark. 1998). Shin ve arkadaşları (2001) tarafından H_2S 'in seçimli yükseltgenmesi için Vanadyum bazlı oksit karışımı kullanılmıştır.

Gaz akımından hidrojen sülfür giderimi için geliştirilen yöntemlerden biri de, alkali çözelti ile doyurulmuş, asimetrik gözenekli lifli membran kullanımudur. 16-24 ppm derişimlerindeki hidrojen sülfür gazı membran yönünden beslenirken, karşı yönden %10'luk NaOH çözeltisi beslenmektedir. Membran alanının, gaz akım hızının, gaz besleme basıncının ve membran özelliklerinin hidrojen sülfür giderimine etkisi incelenmiştir. Nümerik olarak hesaplanan sonuçlarla deneysel elde edilen sonuçların birbiri ile uyumlu olduğu görülmüştür (Li ve ark. 1998).

H_2S ve CO_2 'nin doğalgazdan uzaklaştırılması, boru hatlarında oluşturduğu hasar ve gazın enerji içeriğini düşürdüğünden önemlidir. Polimerik membran diğer giderim teknolojileri ile birlikte başarı ile kullanılabilir. Verimliliği yüksek ve daha seçici membranlar üzerindeki araştırmalar sürmektedir (Koros ve Mohojan 2000). Günümüzde Ru-Mo sülfür katalizörü içeren dolgulu yataklı katalitik membran reaktörler, H_2S giderimi için kullanılmaktadır (Chan ve ark. 2000). ZrO_2-SiO_2 gözenekli membran kullanılarak H_2S 'ün ısıl bozunumu ile H_2 üretimi araştırılmış ve bir matematik model oluşturulmuştur (Ohashi ve ark. 1998). H_2S 'in membran kullanılarak ısıl bozunmasını çalısan diğer araştırmacılar Fan ve arkadaşlarıdır (2000). Diğer bir çalışmada, H_2S -Metan karışımından seçici yüzey akışlı karbon membran kullanılarak H_2S giderimi yapılmaktadır (Thaeron ve ark. 1999). Doğalgaz akımlarından H_2S giderimi için platin esaslı metal membran reaktörler de geliştirilmiştir (Edlund ve Pledger 1994).

Hidrojen sülfür gazının biyolojik yöntemlerle giderilmesi yönünde de çalışmalar yapılmaktadır. Pilot ölçekte gaz giderimi amaçlanan çalışmada sistem H_2S absorpsiyonu ve sülfürün biyolojik yükseltgenmesinden oluşmaktadır. Deneysel verilerden yararlanarak oluşturulan model tüm sürecin en iyi çalışma koşullarını belirlemek için kullanılmıştır. H_2S giderim verimi dolgulu kolonda absorpsiyon kapasitesi ile sınırlıdır ki bu da giriş H_2S derişiminin yaklaşık %35'ine karşılık gelmektedir. Yapılan ekonomik analizler, fiziksel-kimyasal

yöntemlerle karşılaştırıldığında cesaret verici sonuçlar vermektedir (Comas ve ark. 1999).

Havadan hidrojen sülfür giderimi için geliştirilen diğer bir yöntem, Thiobacillus novellus bakterilerin kullanıldığı biyolojik filtrelerin uygulanmasıdır. Kesikli sistemde yapılan çalışmalarda 140 ppm gibi yüksek derişimlerde enzim aktivitesi engellenmekte, hidrojen sülfür giderimi difüzyon hızından çok tepkime hızıyla sınırlanmaktadır. Mesotrofik biyolojik filtreler, ototrofik biyolojik filtrelerden daha yüksek giderim kapasitesine sahiptir. Mesotrofik ortamlarda başlangıç hidrojen sülfür derişiminin %99,5'i giderilirken, ototrofik ortamda %97,5'i giderilmektedir (Chung ve ark. 1997).

Laboratuar ölçekli sürekli ve kesikli sistemler kullanılarak hidrojen sülfür içeren gaz karışımlarından H₂S gideriminde Pseudomonas putida CH11 biyolojik filtreleri kullanılmakta ve 10 ppm'den 150 ppm'e kadar hidrojen sülfür derişimlerinde %96'dan yüksek giderim elde edilebilmektedir. Hidrojen sülfür giderimi için gerekli en uygun pH aralığı 6-8 olarak belirlenmiştir. Maksimum giderim hızı 1,36 gS/gün olarak belirlenmiştir (Chung ve ark. 1996).

Biyolojik filtreler kullanılarak hidrojen sülfür giderimine organik ve inorganik taşıyıcıların etkisinin incelendiği çalışmada, kademeli olarak H₂S giriş derişimi artırılarak taşıyıcıların toplam ve maksimum H₂S giderim kapasiteleri belirlenmiştir. Organik taşıyıcı ortamda en yüksek H₂S giderimi, giriş derişimi 0-200 ppm aralığında olduğunda gerçekleşmiştir (Kim ve ark. 1998).

Amonyak ve hidrojen sülfür içeren gaz karışımlarının biyolojik olarak arıtılması, biyolojik filtreler ve durağan hücrelerle doldurulmuş reaktörlerde gerçekleştirilmektedir. Biyolojik filtrelerde giderim kinetiği, giderim verimi, giderim karakteristikleri ve basınç düşüşleri performans açısından önemlidir. Giriş derişimleri mümkün olabilecek en yüksek değerlere çıkartıldığında amonyak giderimi %95 ve hidrojen sülfür giderimi %90 olarak belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar, biyolojik filtrelerde hidrojen sülfür gideriminin, amonyak ve hidrojen sülfür derişimlerine bağlı olduğunu göstermiştir. Yüksek H₂S derişimleri kükürt yükseltgeyen bakterilerin gelişimine engel olduğundan, hidrojen sülfür giderimine de engel olmaktadır (Chung ve ark. 2001). Amonyak derişimi H₂S giderimini çok

az etkilemesine karşın, yüksek NH_3 ve H_2S derişimleri NH_3 giderimini önemli ölçüde sınırlamaktadır (Chung ve ark. 2000).

Son yıllarda koku sorununa neden olan kükürt bileşiklerinin giderimi için taşıyıcı-dolgulu biyolojik reaktörler geliştirilmiştir. Bu reaktörler, düşük işletme maliyetleri ve yüksek koku giderim verimliliği nedeni ile tercih edilmektedir. Koku giderimi iki aşamada gerçekleşmektedir. Öncelikle kokuya neden olan gaz taşıyıcıda bulunan gaz ile absorplanmakta ve daha sonra taşıyıcıda bulunan mikroorganizmalar tarafından parçalanmaktadır. Dolgulu yataklı reaktörlerde taşıyıcıların tasarımı önem kazanmaktadır. Taşıyıcı geniş yüzey alanına ve gözenekliliğe sahip olmalıdır (Shinabe ve ark. 2000).

4. GAZLARIN ELEKTROKİMYASAL YÖNTEMLERLE GİDERİMİ

4.1. Elektrokimyasal Membran Süreçleri

Elektrokimyasal teknolojiler, endüstrilere kirliliği önleyecek yaklaşımlar sunmaktadır. Elektrokimyasal süreçlerin en önemli avantajı, çevreyle uyumlu olmasıdır. Bu süreçlerde, atık gaz, katı ve sıvıların arıtılarak daha az zararlı veya zararsız ürünlere dönüşümü ve mümkün olan en az atık oluşumu amaçlanmaktadır. Elektrokimyasal süreçler çok yönlüdür. Doğrudan veya dolaylı yükseltgeme/indirgeme, faz ayırımı, derişik veya seyreltik hale getirme işlemleri yapılabilir. Ayrıca gaz, sıvı ve katılara çeşitli ortam ve kirleticilere uygulanabilir. Çok küçük ölçeklerden, çok büyük ölçeklere geçilebilir. Elektrokimyasal süreçler, genellikle eşdeğeri elektrokimyasal olmayan süreçlerden daha düşük sıcaklıklar gerektirir. Elektrot ve hücre güç kayıplarını en aza indirecek şekilde tasarlanmaktadır. Elektrokimyasal süreçlerin elektrot gerilimi, hücre akımı gibi en önemli değişkenleri otomasyon için uygundur. Hücre malzemeleri ve donanımları genellikle ucuzdur. Elektrokimyasal süreçler bu avantajlarına karşılık heterojen ortama sahiptir. Tepkimeler elektrotta ve iyonik iletken ortamda (elektrolit) gerçekleşir. Bu nedenle elektrokimyasal süreçlerin performansı kütle aktarımı ve spesifik elektrot alanı ile sınırlıdır. Diğer önemli nokta ise hücre bileşenlerinin kimyasal kararlılığı ve özellikle elektrot malzemelerinin aktifliğidir. Gaz saflaştırma süreçlerine olan talebin artması ile yakma birimleri ve kimyasal birimler gibi küçük ölçekli tesislerde elektrokimyasal gaz saflaştırma teknolojisi kullanılmaya başlanmıştır. Klor, H₂S, SO₂, NO gibi çeşitli gaz kirleticiler, sulu ortamda elektrokimyasal olarak başka ürünlere dönüştürülebilmektedir.

Membran kullanılarak yapılan ayırma işlemlerinde, karışımda herhangi bir bileşen basınç farkıyla ayrılır. Bu işlem sırasında, gaz karışımından bir bileşenin ayrılması için metre kareye yüzlerce newtonluk basınç farkı uygulanmalıdır. Membran süreçlerinin başarısını membranın istenen işlem için uygunluğu belirler. Membran hem istenen bileşene karşı seçici, hem de uygulamanın ekonomik olmasını sağlayacak geçirgenlikte olmalıdır.

Günümüzde uygulanan süreçlerde, önemli bir akı sağlamak için çok yüksek basınç düşüşüne gerek vardır. %1'lik bir fazdan saf faza ayırım yapabilmek için minimum gerekli basınç farkı oranı 100'dür (Winnick 1990). Aynı zamanda bu süreçlerde çok yüksek saflıkta ürün elde edilemez veya çok hassas seçicilik sağlanamaz.

Yüklü tanecikler durumunda elektriksel gerilim uygulandığında elektrokimyasal gerilim itici güç olacaktır. Dolayısıyla ± 2 yüklü bir tanecik için 60 mV'luk bir gerilim farkı ile sağlanan derişim farkına ulaşmak için yüksüz bir tanecik durumunda 100 atm (10,130 kN/m²) gerekir. Basınç farkına dayanan ayırmada 10,130 MN/m² den daha fazla basınç gerekirken, elektrokimyasal ayırmada 150 mV yeterli olmaktadır.

Elektrokimyasal membran sistemi ile gaz ayırmaya en basit örnek, saf oksijenin laboratuarda üretilmesidir. Bu durumda membran, sulu KOH ile iyice ıslatılmış birkaç tane filtre kağıdı gibi düşünülebilir. Bunlar iki nikel plaka arasında sıkıştırılır ve hava bir plakaya gönderilirken diğerinde gaz oluşmaktadır. Plakalara tutturulan DC güç kaynağı ile sisteme 500 mV gerilim verilmektedir. Negatif plakada (katot) havadaki oksijen indirgenmektedir.



Pozitif plakada (anot) oksijen saf olarak üretilir ve toplanır.

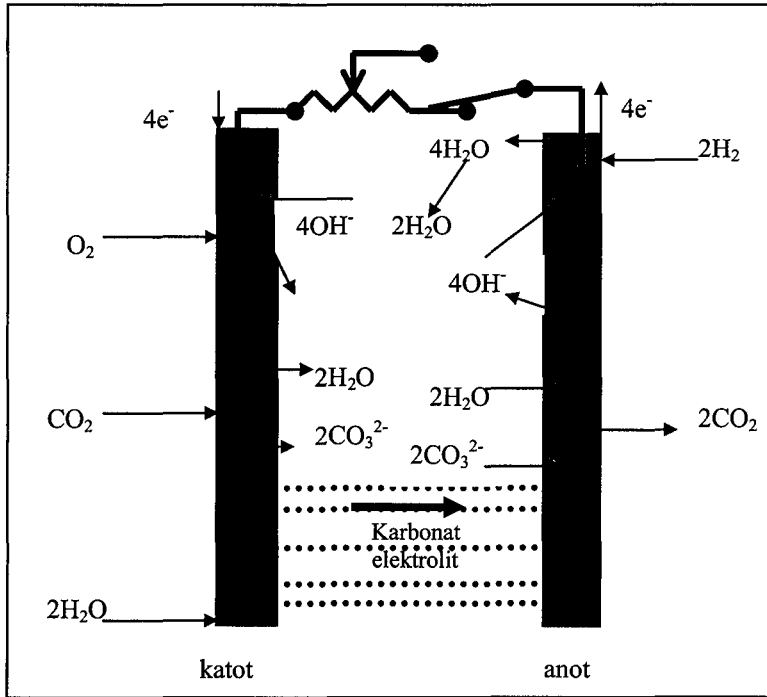


Uygulanan gerilim katotta oluşan hidroksit iyonlarının anoda hareket etmesi ve gerekli akının sağlanması için kullanılmaktadır. Suyun elektrolizi sonucunda, katot hava ile tamamen depolarizasyona uğrarsa birkaç yüz mili voltluk düşüş oluşmaktadır. Ancak basınç farkı ile ayırım yapılan süreçlerde, beslemeden seçici uzaklaştırma ile çok yüksek saflıkta ürün elde edilmektedir. Ticari uygulamalarda bu durum maliyetin artmasına neden olmaktadır. Örneğin yakıt hücrelerinde

reaktif olmayan gazların üretimi oldukça zordur. Havanın damıtılması ile üretilen Argonun kaynama noktası, oksijenin kaynama noktasından $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ daha düşüktür. Oksijen kilogramı başına 0,02 \$ elektrik tüketim maliyetiyle %99,99 saflıkta üretilabilmektedir. Üretim, havadaki CO_2 çözelti ile tepkimeye girip önemli miktarda karbonat oluşuncaya kadar devam etmektedir.



Asit çözeltileri kullanılarak karbonat oluşumundan kaçınılabılır ancak bu durumda soy metal plakalara gerek duyulur ve sürecin verimi düşer. Bu tepkimeye dayanarak çok etkili CO_2 tutucu cihazlar yapılabilir. Ayrıca anotta oksijen üretmek yerine hidrojen verilerek su ve CO_2 üretilir (Şekil 4.1). Anotta ve katotta gerçekleşen tepkimeler aşağıdaki gibidir.

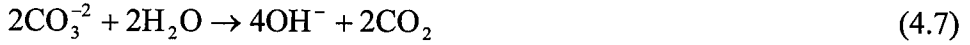


Şekil 4.1. Bir elektrokimyasal hücrede CO_2 üretimi

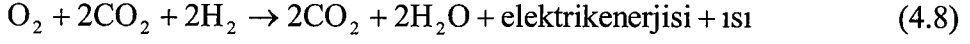
katot tepkimeleri



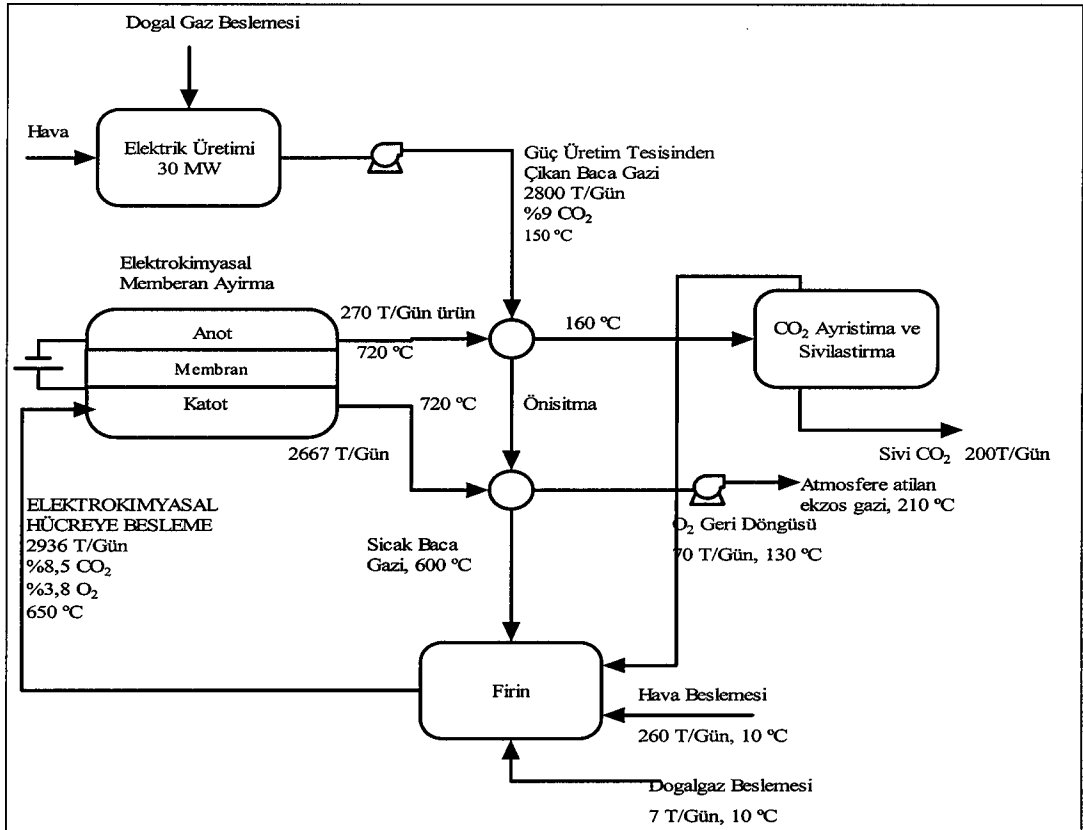
anot tepkimeleri



toplam tepkime



Yüksek sıcaklıklarda sulu olmayan membranların kullanılması ile karbondioksitin giderilmesi veya derişiminin düşürülmesi gerçekleştirilebilmektedir. Günde 200 ton CO₂ üretimi için kullanılabilir akım şeması Şekil 4.2'de görülmektedir. Alkali-metal karbonatlar 400 °C üzerindeki sıcaklıklarda eriyerek, gözenekli ve inert seramik yapılarda sabitlenebilmektedir. Baca gazı yaklaşık %10 CO₂ ve yalnızca %2-5 oksijen içerdiğinden bir miktar hava eklenmesi gerekir. Bu durumda tepkimeler aşağıdaki şekilde gerçekleşir.



Şekil 4.2. CO₂ üretimi için akım şeması



Sürecin temeli olan elektrokimyasal hücre ergimiş karbonat hücresidir ve ticari olarak üretilmektedir. Elde edilen karbonat, elektrolizin bir ürünüdür ve baca gazı bileşenleri ile kirlenmemiştir (Winnick 1990).

Öte yandan, son yıllarda havadaki CO₂ miktarı hızla artmaktadır ve karbon temelli kaynakların geri kazanımı için en uygun yöntemlerden biri de indirgenmesidir. Özellikle düşük sıcaklıklarda metanol, CO₂ için sudan daha iyi bir çözücüdür. Bu nedenle, endüstriyel boyutlarda -10 ile -30 °C arasında CO₂'in fiziksel absorplanmasına dayanan Rectisol yönteminde metanol kullanılmaktadır.

CO₂'in elektrokimyasal olarak indirgenmesi, bakır elektrotta, ve metanol katolit ve destek elektrolit olarak çeşitli tuzların kullanılmasıyla gerçekleştirilmektedir. Sistemde KOH ve metanol katolit kullanıldığında oluşan temel ürünler CO ve formik asittir. Destek elektrolit olarak benzalkonyum klorür kullanıldığında ise, metanın oluşum verimi %41,8 olmaktadır. Bakır levha elektrot ve tetraetilamonyum perklorat (TEAP) ile metanol karışımı elektrolit kullanıldığında ise CO₂'in indirgenme verimi %87,9, hidrokarbon oluşum verimi ise %31,8 olmaktadır. Kaneco ve arkadaşları (1999) çalışma elektrodu olarak bakır tel, karşı elektrot olarak platin levha ve referans elektrot olarak doygun kalomel elektrot kullanmışlardır. TEAP ile metanol karışımı katolit ve KOH ile metanol karışımı anolit doldurulmuş hücreye, saf CO₂ 40 ml/dk akış hızında bir saat boyunca beslenmiştir. Rectisol süreci sıcaklığına paralel olarak -30 °C'de yapılan çalışmada iyi sonuçlar alınmıştır.

Benzer şekilde, karbondioksitten daha asidik gazlar katotta seçimli olarak giderilebilmektedir. Kükürdioksit gideriminde giderim ürünü genellikle sülfattır.



Kömür yakılan güç santrallerinden yaklaşık 3000 ppm gibi yüksek seviyelerde kükürt dioksit çıkmaktadır. Bu nedenle bu tesislerde bir baca gazı kükürt giderim cihazı gereklidir. Bu amaçla kullanılan membranlar sülfat temelli elektrolit ile kullanılmalıdır. Elektrolitin ve gazın aşındırıcı doğası, yüksek dayanımlı malzeme kullanımını gerektirmektedir. MCFC (ergimiş karbonat yakıt hücreleri) için geliştirilen, iletken seramik malzemeler burada başarı ile kullanılabilir. SO₂'nin 10 m/s gaz hızında %90 giderimini sağlamak için 0,33 cm lik hücre boyu gerekmektedir. Laboratuar ölçekli tek bir hücrede, girişteki SO₂ ve SO₃ ün %98 i uzaklaştırılabilmektedir. Giderim, uygulanan akımla doğru orantılı olarak değişmektedir. Pozitif elektrotta aynı zamanda SO₃ üretimi aşağıdaki tepkime ile gerçekleşmektedir.



Sürekli süreçte, %0,5 O₂ ile birlikte %0,3 SO₂ giderilirken %67 SO₃ ve %33 O₂ üretilmektedir. %3,5 kükürt içeren kömür yakılan 500 MWlık bir tesis için gerekli tesisat 2787 m² membran alanı gerektirmektedir.

Kükürt dioksitin elektrokimyasal gideriminde, Li-Na-K sülfat üçlü ötektik sistemi kullanılarak kükürt taşıma ortamı sağlanabilmektedir. Bu şekilde erimiş tuz elektrolit kullanılan elektrokimyasal baca gazı kükürt giderim hücresinin, yüksek seçicilik, atık çamur oluşturmaması, tek aşamada kükürt dioksit gideriminin ve geri kazanımının yapılabilmesi, yeni hücre eklemeleri ile kapasite artırımının kolaylıkla yapılabilmesi gibi avantajları vardır. Ancak 512 °C gibi yüksek işletme sıcaklıkları nedeni ile geleneksel güç üretim sistemlerine uyum sağlanması zordur. Güç üretim tesislerinden ayrılan gazın sıcaklığı 250-400 °C sıcaklıkları arasındadır. En uygun durum kükürt gideriminde kullanılacak sürecin de bu sıcaklık aralığında işletilmesidir. Bu nedenle düşük sıcaklıklarda eriyen elektrolitler geliştirilmektedir. Alkali bisülfatlar bu anlamda elektrolit olarak denenmiş ancak istenen sıcaklıkta ısı kararlılığını koruyamamışlardır.

Scott ve arkadaşları (1988) laboratuar çalışmalarında, baca gazı bileşimine uygun olarak hazırlanan 3000 ppm SO₂, %3 O₂ ve azot içeren gaz karışımını

katota göndermektedir. Uygulanan gerilimin artması ile kükürt giderimi de artmaktadır. Elektrolit olarak %1 V_2O_5 , %25 K_2SO_4 ve %74 $K_2S_2O_7$ kullanıldığında kükürt dioksit giderimi %42 olmaktadır

Alkali bisülfat elektrolit ve altın elektrot kullanılarak yapılan çalışmada ise kükürtdioksit ve oksijen içeren gaz karışımının elektrokimyasal tepkime kinetiği araştırılmıştır. Sonuçlar katodik tepkimelerin kükürtdioksit varlığına büyük oranda bağlı olmasına karşılık, oksijenden bağımsız olduğunu göstermiştir. Çözünmüş kükürt dioksit, elektrot üzerindeki oksit tabakası ile tepkimeye girmekte ve pirosülfat oluşturmaktadır. Anodik tepkime ise, büyük oranda kükürt dioksit derişimine bağlı olmakla birlikte tepkime mekanizması açık değildir (Cheng ve Winnick 1985).

Aynı ilkeler, sıcak sentez gazından H_2S uzaklaştırılması için de uygulanabilir. H_2S gazının elektrokimyasal giderimi, Bölüm 4.2 de ayrıntılı olarak incelenecektir.

Karbondioksit, kükürt dioksit ve hidrojen sülfür giderimindeki süreçler, hücre tasarımı açısından birbirine benzer. Tümünde süreç gazının tasarım akım yoğunluğunda artırılması için yeterli yüzey alanı ve akış düzenlemesi gerekir. İki kutuplu düzenlemeler seri elektrik iletimine izin verdiğinden, düşük akım , yüksek gerilim kullanılabilir. Diğer yandan, farklı sıcaklıklar ve kimyasal reaktiflikler nedeniyle her bileşen için farklılıklar vardır. Ancak hepsindeki ortak en önemli bileşenler membran ve elektrotlardır.

Membran tüm akım değerlerinde seçilen anyonları taşıyan bir iyonik iletken olmalıdır. CO_2 için tasarlanan sistemde karbonat iyonları vardır.

Karbonat hücrelerinde nikel kaynaklı elektrotlar kullanılır. Anot ve katot olarak NiO yerine seramiklerin kullanımı için denemeler devam etmektedir. Kükürt dioksit deriştiricilerde cam, silikon karbür veya silikon nitrit tozlarının karışımından yapılan bir membran, potasyum pirosülfat elektrolit ile az miktarda yükseltgeyici katalizör kullanılmaktadır. Elektrotlar sıvı ortama ve güçlü asidik gazlara dayanıklı olmalıdır. Seramik membranlar bu nedenlerle geliştirilmişlerdir.

Her durumda başlangıç basamağı, kirletici bileşenlerin absorpsiyonuna dayanmaktadır. Pek çok gazın sulu çözeltilerde çözünürlüğü çok küçüktür. En basit durumda, elektrokimyasal hücrenin elektrotlarında doğrudan dönüşüm veya

bir redoks ortamında kimyasal tepkime ile dolaylı dönüşüm gerçekleşmektedir. Redoks ortamı olarak homojen veya heterojen katalizörler kullanılabilir. Oksitler gibi heterojen ortamların kullanılması durumunda oluşan ürünlerin ortamdaki ayrılması gerekmez.

Gazların doğrudan dönüşümünü amaçlayan elektrokimyasal süreçler, elektrokimyasal absorpsiyon kolonu şeklinde tasarlanmıştır. Hücre üç boyutlu dolgu yataktaki elektrot, karşı elektrot ve gözenekli diyafram veya iyon değişim membranını içermektedir.

Çözünmüş kirlenmeler, dolgu yataktaki elektrodun yüzeyinde doğrudan ürünlere dönüşür. Homojen ortamlı elektrokimyasal süreçlerde SO_2 in dolaylı yükseltgenmesi için peroksodisülfat ve bromür redoks ortamı kullanılmaktadır. Heterojen ortamlı elektrokimyasal hücrelerde ise SO_2 'in yükseltgenmesi için kurşun dioksit kullanılmaktadır.

Kükürt dioksit ve NO_x in birlikte dolaylı dönüşümü kurşun dioksit-ditiyonat ile sağlanmaktadır. Ditiyonat NO_x için homojen redoks ortamını sağlarken, kurşun dioksit heterojen katalizörü SO_2 'nin doğrudan yükseltgenmesini sağlamaktadır.

Bugün gelişmekte olan elektrokimyasal süreçlerin veya cihazların bir kısmının laboratuvar ölçekli denemeleri yapılırken, bir kısmının pilot tesis uygulamaları yapılmaktadır. Bir kısmı ise ticari olarak benimsenmiş durumdadır. Kirliliğin artırılması ve kirlilik oluşumunun önlenmesi ile gelecekte de büyük oranda kabul görmesi sağlanacaktır. Kimyasal yükseltgenme – indirgenme içeren endüstriyel süreçler, yer, zaman ve enerji tasarrufu sağlayan elektrokimyasal süreçlerle kolaylıkla yer değiştirecektir (Jüttner ve ark. 2000).

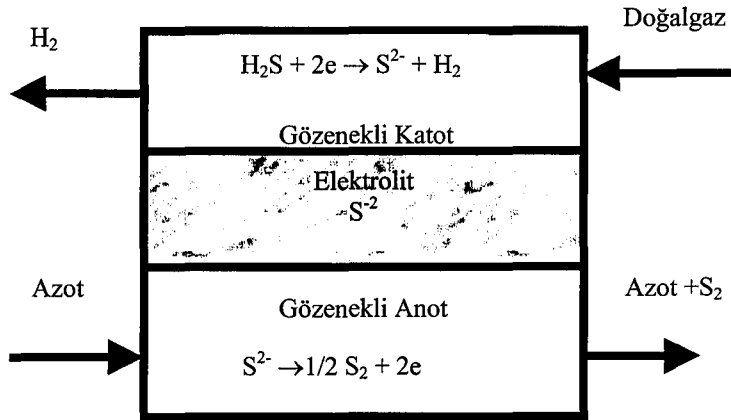
4.2. Hidrojen Sülfür Giderimi

Doğal gaz ve kömür gazlaştırma ürünlerinden hidrojen sülfürün elektrokimyasal olarak giderimi yüksek ve düşük sıcaklık süreçlerinde gerçekleştirilmektedir. Yüksek sıcaklık süreçleri genellikle 500-900 °C de düşük sıcaklık süreçleri ise oda sıcaklığı ile 80 °C civarında yürütülmektedir.

4.2.1. Yüksek sıcaklıklarda hidrojen sülfür giderimi

Gaz karışımlarından istenen bileşenin ayrılması için seçici geçirgen membran kullanımı termodinamik temeli oldukça basit olan bir temel işlemdir. Bir bileşen kimyasal gerilim farkı düşük olan tarafa doğru hareket edecektir. Bu temel yüksek sıcaklıklardaki gaz karışımları için ve özellikle, yakıt gazı akımlarından (doğal gaz ve kömür gazlaştırma ürünü akımları) H_2S 'in uzaklaştırılması için uygun bir süreçtir.

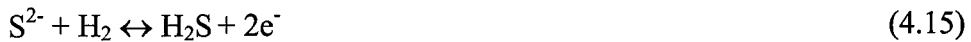
Sıcak gaz elektrokimyasal membran süreci Şekil 4.3'de gösterilmiştir. Kirlenici bileşen olarak H_2S içeren doğalgaz veya kömür sentez gazı hücrenin katot kısmına gönderilmektedir. Burada H_2S aşağıda verilen tepkimeye göre hidrojen gazına ve sülfür iyonlarına indirgenmektedir.



Şekil 4.3. Elektrokimyasal H_2S giderim hücresi (Alexander 1995)



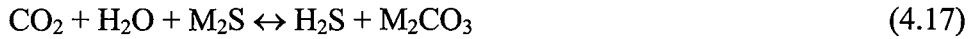
Sülfür iyonları derişim ve gerilim farkı nedeni ile anota taşınmakta ve burada elementel kükürte yükseltgenmektedir.



En basit şekilde anot bölgesinde hidrojen bulunması durumunda H₂S oluşacaktır.(4.15) Eğer membran katot bölgesinden hidrojenin difüzyonunu önleyebilirse, N₂ gibi inert sıyrıcı bir gaz kullanılarak, anotta sülfür iyonları yükseltgenerek kükürt buharı şeklinde alınabilir (Weaver ve Winnick 1991). Anotta (4.13 ve 4.14) denkleminin oluştuğu varsayılırsa toplam hücre denkliği aşağıdaki gibidir.



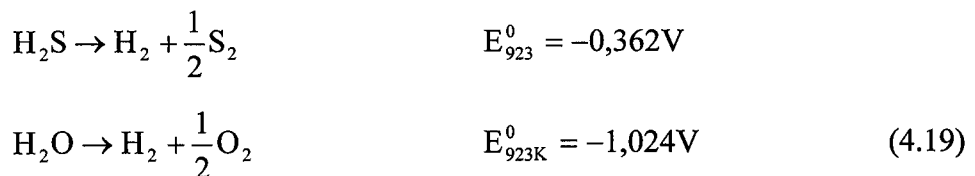
Süreç, gerçek gaz karışımlarına uygulandığında durum biraz karmaşık hale gelebilir. Eğer gaz akımında karbondioksit ve su buharı bulunuyorsa, aşağıdaki tepkimeye göre sülfür ve karbonat karışımı oluşacaktır.



Burada 'M' elektrolitteki katyonları göstermektedir ve çoğunlukla Li⁺, Na⁺, K⁺ gibi alkali metallerdir. Bu tepkime için (923 K'de %62 Li⁺ / %38 K⁺) denge sabiti 3290'dır. Karbonat oluşumu sıcaklık düştükçe artar. Gerçek elektrolit derişimi verilen sıcaklıkta gaz bileşimine bağlıdır. Ortalama değerlerde karbonat derişimi bir sorun yaratmaz çünkü karbonat anotta aşağıdaki tepkimeye göre yükseltgenir. İnert anot atmosferinde karbonatın yükseltgenmesi yaklaşık 0,7 V'da gerçekleşmektedir.



Sülfür ve karbonat yarı hücre tepkimeleri toplanırsa, toplam hücre tepkimeleri (4.16) ve (4.19) olacaktır.



Sadece (4.16) tepkimesinin oluşabileceği gerilimde, sülfür iyonları membrandan geçecektir. Karbonat destek elektrolit görevi görecektir (Weaver ve Winnick 1991).

Hidrojen sülfür gideriminde membranın iki temel görevi vardır. İlki, anot ve katodun fiziksel olarak ayrılmasını sağlamak, ikincisi ise katottan anota sülfür iyonlarının taşınımını sağlamaktır. Elektrolit olarak genellikle alkali metal sülfürler kullanılmaktadır.

Elektrot seçiminde ise (özellikle katot) yüksek elektriksel iletkenlik, fiziksel ve kimyasal kararlılık, yüksek gözeneklilik ve düşük maliyet önemlidir. Yüksek gözeneklilik, gazın yığın akımdan, elektrot-elektrolit ara yüzeyinde elektrokimyasal tepkime bölgesine geçişine izin vermesi açısından önemlidir. Çok küçük gözenekler yüksek gözeneklilik sağlamasına karşın elektrolitle tamamen dolarak hücre performansının düşmesine neden olabilmektedir. MCFC için optimum gözenek yarıçapı 3-10 μm arasındadır.

Gözenekli elektrodun kalınlığı da hücre performansını etkilemektedir. En uygun kalınlık, omik gerilim düşüşü, kütle aktarımı ve aktivasyon polarizasyon katkılarının toplam polarizasyonla kıyaslanması ile belirlenebilmektedir. Gaz fazı kütle aktarım direnci ve omik dirençler, elektrot kalınlığı ile artarken, sıvı faz kütle aktarımı ve aktivasyon polarizasyonu, elektrot yüzey alanının artması nedeniyle, elektrot kalınlığı artıkça düşmektedir. MCFC katodu için uygun kalınlık 0,08 cm olarak belirlenmiştir (Weaver ve Winnick 1991).

Elektrot malzemesi olarak, metal sülfürler, metal oksit yarı iletkenler ve karbon denenmiştir. Bir metal sülfür katodun elektrokimyasal olarak indirgenmesi, gaz akımından hidrojen sülfür giderimi için katalitik mekanizmaya uygundur. Geçiş metal sülfürleri de elektriksel iletkenlikleri ve ergime sıcaklıkları nedeni ile elektrot malzemesi olarak kullanılabilirler. Metal oksit yarı iletkenler ise yüksek ergime sıcaklıkları, aşınmaya dirençleri ve yüksek elektriksel iletkenlikleri nedeni ile yüksek sıcaklıklarda elektrot malzemesi olarak kullanılabilir. Ancak, sıcaklık ve oksijenin kısmi basıncı ile iletkenliğinin değişmesi sorun yaratmaktadır. Karbon oldukça iletken ve yüksek sıcaklıklarda kararlı olmasına karşın, uzun süreli çalışmalarda anot veya katot olarak kararlılığını koruyamamaktadır. Karbon elektrotlar kinetik çalışmalarda ve küçük

ölçekli araştırmalar için uygun olmakla birlikte ticari olarak büyük ölçekte kullanıma uygun değillerdir. Karbon katot olarak kullanıldığında, kömür gazında bulunan su ile tepkimeye girerek kimyasal olarak bozunmaktadır.



923 K'de denge sabitleri sırası ile 0,58 ve 1,09 dur. Sıcaklığın artması ile eşitlik sağa doğru kaymaktadır. Karbon katodun kararlılığı gaz bileşimine, sıcaklığa ve basınca bağlıdır. Karbon katot, elektrolitteki karbonat ile aşağıdaki tepkimeye göre elektrokimyasal olarak yükseltgenebilir.



Gaz karışımı CO₂, CO ve H₂O ile zenginleştirilerek daha gerçekçi bir besleme hazırlanırsa bu durumda ,



tepkimleri gerçekleşir. %10-20 gibi önemli miktarda CO₂ ve H₂O bulunan uygulamalarda en düşük sıcaklık olan 650 °C de H₂S giderimi yapılırken CO₂ giderimi de gerçekleşir. Daha yüksek sıcaklıklar veya daha düşük CO₂ ve H₂O içeriklerinde H₂S için akım verimi yavaş yavaş artar. Sülfür yaklaşık 700 mV gerilimde yükseltgenmektedir ve sülfürün seçimli taşınımı elektrolitte bulunan düşük sülfür içeriği ile sağlanmaktadır. Bu koşullar altında sülfür akısı, H₂S'in gaz faz difüzyonu veya sıvı faz difüzyonu ile ve sülfür iyonlarının membrandan göçü ile sınırlıdır.

100 mA/cm²'lik akım yoğunluğu 5×10^{-7} gmol/cm².s'lik H₂S akısına denktir. Sülfür iyonlarının akısı, elektriksel gerilime bağlıdır. Membrandan göç, difüzyon kadar önemlidir. Çünkü burada katotdan anoda sülfür derişim farkı oluşacaktır. Karbonat için bunun tersi söz konusudur.

Hidrojen sülfür hücrelerinin özel olarak hazırlanması gerekmektedir. Yatışkın durumda elektrolit karbonat ve sülfür karışımıdır ve karbonat destek elektrolit olarak davranır. Yatışkın durumdaki çalışmalarda bileşimdeki radikal değişiklikler nedeniyle membranın bozulmasını önlemek için alkali metal karbonat ve sülfür karışımı kullanılır. Pek çok katot malzemesi kullanılabilir ancak iletkenlikleri ve kararlılıkları çok iyi olan Ni ve CoS tercih edilmektedir. Bu elektrotlar, H₂S ile yapılan çalışmalarda, H₂S bulunmayan ortamlardaki performanslarından daha iyi sonuç vermişlerdir (Winnick 1990).

Katoda gönderilen süreç gazı, doygun durumda doğal gaz bileşimi olan 2000 ppm H₂S, %1 CO₂ ve %12 H₂O içeriyorsa (4.16) tepkimesi ile H₂S'in %99'u giderilebilir. Kükürt üretimi için Claus reaktörüne gerek kalmaksızın elementel kükürt buharı doğrudan üretilebildiğinden ticari uygulamalarda bu işletme şekli tercih edilmektedir. Bu koşullar altında, süreç gazından H₂S sürekli olarak giderilirken oluşan H₂ ile süreç gazı zenginleştirilmekte ve doğrudan elementel kükürt üretimi sağlanmaktadır (Alexander 1995).

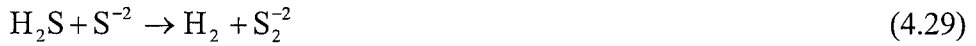
Bir tek hücrede, 2000 ppm H₂S içeren bir süreç gazından anotta, saf kükürt buharı elde etmek için gerçekleşen anodik ve katodik tepkimelerde denge gerilimi -406mV'tur. Bu değere her iki elektrot tepkimesi için gerekli aşırı gerilimler ve omik düşüşler eklenmelidir. Bu hücrede kullanılacak elektrotların yüksek sıcaklıklarda sülfat/karbonat ortamında kararlı ve iletken olmaları gerekmektedir. Nikel ve kobalt tozları içeren çeşitli elektrot malzemelerinin kullanılabileceği görülmüştür. (Alexander ve Winnick 1994). Diğer bir elektrot malzemesi ise, yüksek derecede gözeneklilik elde etmek için %10 hidroksi etil selüloz (HEC) ve %90 CoS₂ karışımı ile elde edilmektedir. Bu karışım 1 ¼ paslanmaz çelik kaplarda 8000 psi'da preslenerek, 30 dakika süreyle 350 °C de bekletilerek elde edilen elektrot soğutulup elektrokimyasal hücrede kullanılmaktadır. Kısmen sinterlenmiş yüksek saflıkta nikel levhalar da elektrot malzemesi olarak kullanılmıştır. Bu levhaların gözenekliliği %60-70 arasında değişmektedir.

4.2.2. Düşük sıcaklıklarda hidrojen sülfür giderimi

Düşük sıcaklıklarda elektroliz yöntemi ile hidrojen sülfür giderilirken elementel kükürt de elde edilebilmektedir. Hidrojen sülfürün neredeyse sınırsız kaynağa sahip olması, hidrojen sülfürün yararlı ürünler hidrojen ve kükürte bozunması için gerekli termodinamik gerilimin düşük olması ($E_r=0.17V$), sonuçta temiz bir çevre oluşturması ve düşük maliyetle hidrojen ve elementel kükürt üretilmesi bu yöntemin en önemli avantajlarıdır. Su temelli elektrolit kullanılan çalışmalar hidrojen sülfürün doğrudan veya dolaylı parçalanmasına dayanmaktadır. Hidrojen sülfürün doğrudan elektrokimyasal olarak parçalanmasında, gaz bazik elektrolit bulunan elektrokimyasal hücreye gönderilerek anotta elementel kükürt oluşur ve ayrılır (Bolmer 1968). Bazik polisülfür elektrolit kullanılan diğer bir araştırmada, hidrojen sülfür içeren gaz karışımı katoda gönderilerek hidrojen ve polisülfür iyonlarına indirgenmesi sağlanmıştır. Polisülfür iyonları anota göç ederek elementel kükürte yükseltgenmektedir. Sulu elektrolit kullanılarak düşük sıcaklıklarda yapılan çalışmalarda sodyum, potasyum, lityum veya sezyum polisülfür gibi alkali metal polisülfürler veya karışımları kullanılabilir. Katot malzemesi olarak işletme koşullarında kimyasal ve fiziksel kararlılığını koruyan ve elektriksel iletkenliği iyi olan kobalt sülfür ve molibden sülfür tercih edilmektedir (Winnick 1988). Hidrojen sülfürün dolaylı olarak elektrokimyasal gideriminde ise iyodür/iyot gibi redox çiftleri kullanılmaktadır. Üretilen iyot bir başka tankta hidrojen sülfür ile tepkimeye girerek kükürt üretmektedir. İyodür iyonları daha sonra elektrokimyasal olarak yeniden elde edilir ve bu sırada hidrojen üretilir (Petrov ve Srinivasan 1996). Diğer bir yöntem ise, hidrojen sülfür içeren gaz akımının alkali çözücü ile temas ettirilmesidir. Buradan alınan çözücü elektrokimyasal hücrenin anot bölmesine gönderildiğinde elementel kükürt oluşmaktadır. Kükürt bir filtre kullanılarak ayrılırken, elektrolit katot bölmesine gönderilmektedir (Winnick 1988).

Düşük sıcaklıklarda yapılan çalışmalarda ise sulu elektrolit kullanımından kaynaklanan bir takım yan tepkimeler oluşur. Ancak toplam tepkime yüksek sıcaklık süreçlerindeki gibidir. Hidrojen sülfür içeren gaz karışımı doğrudan

katoda gönderilir ve hidrojen sülfür gazı ince bir tabaka elektrolit çözeltisinde difüzlenerak aşağıdaki tepkimelere göre hidrojen gazı ve polisüflürlere indirgenir.



Polisüflür iyonları membrandan geçerek anoda gelir ve burada elementel kükürte yükseltgenir.



Oluşan kükürt elektrolit çözeltisinden daha düşük yoğunlukta olduğundan, çözeltiyle taşınabilir. Süreç için toplam tepkime aşağıdaki gibidir (Winnick 1988).



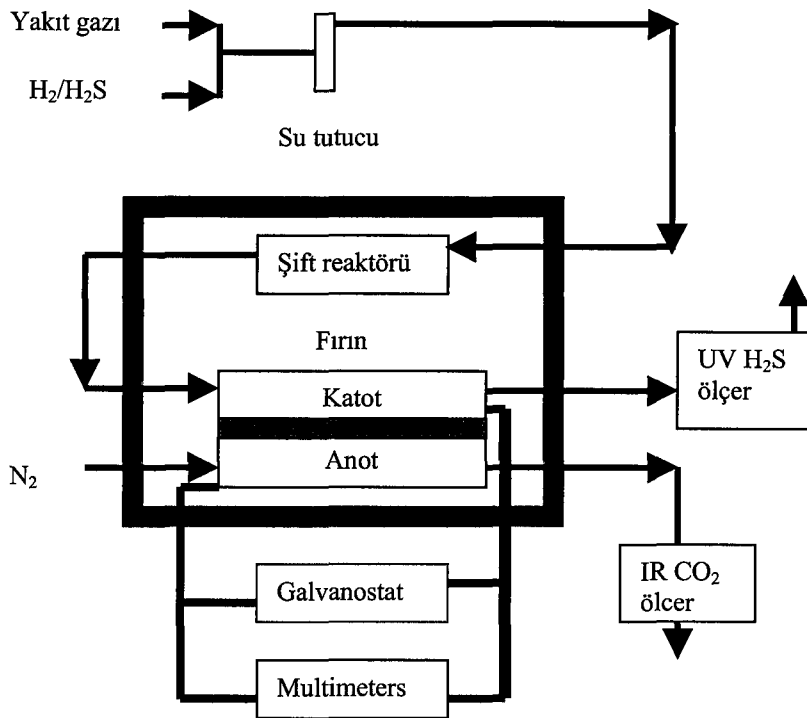
Ticari uygulamalarında, elektrokimyasal hücre yığınları bir araya getirilerek gaz karışımlarından hidrojen sülfür gideriminde başarıyla kullanılabilir.

4.3. Elektrokimyasal H₂S Giderimi ile İlgili Yapılmış Diğer Çalışmalar

Alexander ve Winnick'in (1994) yaptıkları çalışmada doğal gazdan elektrokimyasal membran kullanarak H₂S'in katotta H₂ ve süflür iyonlarına indirgenerek uzaklaştırılması gerçekleştirilmiştir. Süflür iyonları, inert seramik bir örgü içerisinde tutulan eritilmiş tuz elektrolit ile anoda göç ederek, anotta

elementel kükürte yükseltgenmekte ve inert bir gaz akımı ile ayrılmaktadır. Bu durumda doğalgaz H_2 ile zenginleşmektedir. Bu süreçte, H_2S giderilirken aynı zamanda elementel kükürt ve H_2 gazı da doğrudan elde edilmektedir ve süreçte absorban kullanılması gerekmemektedir.

Elektrot yüzey alanı $7,9 \text{ cm}^2$ ancak süreç gazının temas ettiği elektrot alanı $6,4 \text{ cm}^2$ 'dir. Kullanılan deneysel düzenek Şekil 4.4'de gösterilmiştir. Çalışmalarda Ni ve NiO elektrotlar kullanılmıştır. Ortalama %75-80 gözenekliliğe sahip Ni elektrot 1 M LiOH çözeltisinde bekletildikten sonra kurutulularak kullanılmıştır. NiO elektrot ise temizlenmiş iki Al_2O_3 tabaka arasına yerleştirilerek 923 K sıcaklıkta en az altı saat fırınlanmıştır. Hazırlanan elektrotların gravimetrik analizleri nikelin en az %96 NiO ile kaplandığı sonucunu göstermektedir.



Şekil 4.4. Alexander ve Winnick (1994)'in çalışmasında kullanılan deneysel düzenek

İki elektrot arasında kullanılan membran, katot ve anot arasında elektrolitin kılcal kanallardan akmasını sağlarken hücrenin her iki tarafındaki anot ve katot üzerine gazın yığın halde yayılımını da engellemektedir. Membran olarak MgO tozları ile zirkonyumdan oluşan karmaşık bir yapı kullanılmıştır.

Besleme gaz akımında 100 ppm olan H₂S derişiminin hücreden çıkışta 10 ppm derişime düştüğü belirtilmektedir.

Alexander ve Winnick (1994) ilk olarak yüksek H₂S derişimleri daha sonra düşük H₂S derişimleri çalışmışlar, ilk olarak elektrokimyasal hücreye % 14,3 CO₂, %50,8 CO, %4,8 H₂O, %30,1 H₂ ve 100 ppm H₂S içeren benzetimli kömür gazını beslenmiş ve elektrot malzemesi olarak NiO kullanılmıştır. Hücre sıcaklığı olarak 973 K seçilmiş ve bu sıcaklıkta sistemin sınır akım yoğunluğu incelenmiştir. Sonuç olarak H₂S indirgenmesi için gaz faz sınır akım yoğunluğu 11,5 A m⁻², sülfür iyonlarının taşınımı için membran sınır akım yoğunluğu 32,9 A m⁻² bulunmuştur. Farklı akış hızlarının H₂S giderimine etkisinin de incelendiği bu çalışmada %89 H₂S gideriminde teorik en yüksek akım verimi %35 bulunmuştur.

İkinci grup çalışmada aynı sıcaklıkta elektrokimyasal hücreye bileşimi % 15,2 CO₂, %44,2 CO, %5,4 H₂O, %35 H₂ ve 18,8 ppm H₂S olan benzetimli yakıt gazı beslenmiş ve gaz faz sınır akım yoğunluğu 1,8 Am⁻² ve membran sınır akım yoğunluğu 3,4 Am⁻² olarak belirlenmiştir.

Seramik membran içeren bir gaz ayırma süreci kullanılan Weaver ve Winnick'in çalışmasında (1992) gazlaştırma ürünlerine eşdeğer sıcaklıkta kömür gazından elektrik gerilimi uygulanarak H₂S'in giderimi araştırılmıştır. Bu çalışmada anotta elde edilen ürün elementel kükürt buharıdır. Gözenekliliği yaklaşık %60 olan karbon, nikel, La_{0,8}Sr_{0,2}CrO₃, kobalt ve Co₉S₈ elektrotlar, ticari olarak üretilen ağırlıkça %55 LiAlO₂ örgü içeren membran ve %62 Li %38 K₂CO₃'ten oluşan ötektik elektrolit kullanılmıştır. Elektrokimyasal hücre sıcaklığı 823 ve 973 K aralığında değiştirilerek çalışılmıştır. Gaz bileşimi, gaz akış hızı, sıcaklık ve farklı elektrot malzemelerinin giderime etkisi incelenmiştir. 973 K'de su-gaz-shift tepkimesinden sonra bileşimi %42 H₂, %16,2 CO₂, %18,8 CO, %18,8 H₂O, %0,65 H₂S ve N₂ olan gaz karışımı 15 cm³/dakika akış hızında hücreye beslendiğinde ve 550 mA akım uygulandığında, hücreye girişte 6500 ppm olan H₂S derişimi hücre çıkışında 180 ppm'e düşmüştür. Bu değer %98,8 H₂S giderimine karşılık gelmektedir.

Paralel bir çalışmada ise 15 cm³/dk katot gaz akış hızında, anot bölmesinde 50 cm³/dk H₂ sürükleyici gaz akış hızı kullanılmış, 550 mA akım uygulandığında %97 H₂S giderimine ulaşılmıştır. Gaz akış hızları 15 ile 100 cm³/dk ve H₂S

derişimi 100 ile 10000 ppm arasında değiştirilerek yüksek akış hızı ve yüksek derişimlerde $6,1 \times 10^{-7}$ mol/s, düşük akış hızı ve düşük derişimlerde $6,2 \times 10^{-9}$ mol/s kütle aktarım hızları belirlenmiştir.

Nikel sülfür katot ve karbon anot kullanılarak 873 K'de yapılan çalışmada bir geri döngü sistemi ile H₂S gideriminin %18'den %40'a yükseldiği belirlenmiştir.

H₂S giderimine sıcaklığın etkisinin incelendiği çalışmada 823, 898 ve 973 K sıcaklıklarda 45 cm³/dk N₂ akış hızında deneyler yapılmış ve en yüksek giderimin 973 K'de gerçekleştiği belirtilmiştir.

Sabit 16 cm³/dk akış hızında farklı katot malzemelerinin H₂S giderimine etkisinin incelendiği çalışmada karbon elektrodun en uygun elektrot malzemesi olduğu belirlenmiştir.

Sıcak gaz akımından H₂S'in seçici uzaklaştırılması için kullanılan elektrokimyasal membran hücresinin ticari uygulamalarda kullanılabilirliği konusunda çalışmalar da yapılmıştır. Weaver ve Winnick'in (1991) yaptığı çalışmada, kullanılacak katot malzemelerinin H₂S'in bulunduğu ve bulunmadığı gaz ortamlardaki kararlılıkları ve yeterlilikleri incelenmiştir. Çalışma sonucunda denenen metal sülfür bileşikleri arasında elektriksel, kinetik ve fiziksel özellikleri en iyi metal malzeme kobalt sülfür ve seramik oksit malzeme ise lantanyum stronsiyum krom oksit olarak belirlenmiştir.

Bir diğer çalışmada, gözenekli karbon elektrot ve yüksek sıcaklıkta erimiş sülfür elektrolit içeren elektrokimyasal hücre, kömür gazından H₂S'in uzaklaştırılması için kullanılmıştır. Süreç gazı, H₂S'in seçici olarak uzaklaştırıldığı katot bölmesine gönderilmektedir. Sistemden akım geçmesi ile anyonlar anoda hareket ederek, elementel kükürt oluşturmaktadır. Elektrot olarak gözenekli karbon malzeme ve elektrolit olarak Na₂S ile Li₂S ikili karışımı kullanıldığında %98,8 H₂S giderimi elde edilmektedir. Araştırmada kullanılan gaz örnek CO₂ içermemekte %50 H₂, %0,65 H₂S ve N₂'tan oluşmaktadır. Bileşiminde CO₂ bulunan gaz örneklerle yapılan çalışmalar, H₂S giderimine CO₂'in bir etkisinin olmadığını göstermektedir. 7,92 cm² yüzey alanına sahip bir hücre kullanıldığında akım yoğunluğu 35 mA/cm²'nin üzerinde olmaktadır.

Giderim hızı ve hücre aşırı gerilimleri, akım yoğunluğunun, gaz akış hızı ile bileşiminin ve sıcaklığın fonksiyonudur. Gaz akış hızının, aşırı gerilim üzerindeki etkisi incelendiğinde, sabit akım yoğunluğunda artan akış hızları ile aşırı gerilimlerin düştüğü görülmektedir. Katot bölümünde gaz akış hızı arttığında tepkimeye giren maddelerin yığın gaz fazından elektrot üzerine kütle aktarım katsayısı artmaktadır. Sabit akım yoğunluğunda sıcaklığın artması ile aşırı gerilim düşmektedir. Giriş H_2S derişimi arttığında derişim aşırı gerilimi orantılı olarak düşmektedir. Akım yoğunluğunun artması ile H_2S giderim verimi de artmakta ve $260 \text{ cm}^3/\text{dk}$ akış hızında giderim verimi %98,8'e ulaşmaktadır (Lim ve Winnick 1984).

Banks ve Winnick (1986) çalışmalarında, White ve Winnick(1985)'in kullandığı düzeneği, eş zamanlı gaz analizi ve galvanostatik işlemler için yeniden düzenleyerek kullanmıştır. Yüksek sıcaklıklarda H_2S 'in elektrokimyasal olarak giderimi laboratuvar ölçekli bir çalışmada Lim ve Winnick tarafından 1984 yılında gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada gözenekli elektrot ve hamur şeklinde elektrolit kullanılmış ve diğer gaz bileşenlerin etkileri incelenmemiştir. Daha sonra White ve Winnick çalışmalarında serbest elektrolit ve alümina tüpler içerisine konulmuş düzgün grafit çalışma elektrodu ve karşı elektrotu ile üçlü elektrot sistemi kullanmıştır. Bu çalışmada katodik ve anodik yönlerde tepkime basamağının 0,5'den daha düşük olduğu ve düşük H_2S derişimlerinde yüksek kinetik hızların gerçekleştiği sonucuna varılmıştır. Banks ve Winnick (1986) elektrolit olarak %60 mol K_2S ve %40 mol Na_2S karışımı kullanmışlardır. Deneysel çalışmalar CO_2 ve su buharı içermeyen gaz karışımları ile sülfür elektrolitin kullanıldığı ve kömür gazı derişiminde CO_2 ve su buharı içeren gaz karışımları ile sülfür ve karbonat elektrolitin kullanıldığı çalışmalar olarak iki gruba ayrılmıştır.

Diğer bir çalışmada, kömür gazlaştırma sistemlerinden çıkan üründen H_2S 'in uzaklaştırılmasında kullanılan elektrokimyasal hücrede, hidrojen, azot, karbondioksit, karbon monoksit ve sudan oluşan gaz karışımına H_2S eklenerek $650 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de gözenekli nikel katot üzerine gönderilmiş ve katot Ni_3S_2 şekline dönüştürülmüştür. Nikel-sülfürün bileşimi, gaz akımındaki H_2S/H_2 oranına bağlıdır. Yatışkın durumda giderim hızı, gaz fazı kütle aktarım hızıyla sınırlıysa

da, gaz akımından H₂S uzaklaştırılırken CO₂ giderim verimi çok düşük olmuştur (Weaver ve Winnick 1987).

Sinterlenmiş MgO membran kullanılarak yapılan bir başka çalışmada, karbon katot ve CoS₂ anot seçilmiştir. Katoda beslenen süreç gazı %1,33 H₂S ve %19,3 CO₂ derişimlerine sahiptir. Yoğunlaştırılmış kükürt, anottan geri kazanılırken %84,9 verime ulaşılmıştır. Katotta H₂S giderilirken anotta kükürt oluşmaktadır ancak CO₂ giderimi de söz konusu olduğundan sistemin tamamen seçici bir şekilde çalışmadığı görülmüştür. Bu durumda taşınan tanecikler için net hücre tepkimesi çözülememiş ve H₂S, CO₂, H₂O hücrenin anot bölmesinde uygulanan akımın bir fonksiyonu olarak derişik hale getirilmişlerdir (Alexander ve Winnick 1994).

Uygulanan akım en yüksek seviyeye ulaştığında anodik aşırı gerilimler bir sıçrama yapmakta ve anot materyalinde kırılmalara sebep olmaktadır. Bu arada CoS₂'ün yükseltgenmesi ile iletken olmayan CoO₂ oluşmaktadır.

Eğer seçicilik bire eşit ise H₂S ve CO₂'in giderimleri de birbirine eşittir. Eğer seçicilik birden büyük ise öncelikle H₂S birden küçük ise öncelikle CO₂ giderilmektedir. Bu çalışmada, en yüksek akım değerinde seçicilik 21,1 olarak bulunmuştur. Buradan da H₂S'in CO₂'e göre öncelikle giderildiği belirlenmiştir. Uygulanan en düşük akım 100 mA ve akım verimi %100'dür. 2200 mA akım uygulandığında ise akım verimi %91,1'e düşmüştür. Bunun sebebi anot bölgesindeki gazın yeniden katot bölmesine difüzenmesidir (Alexander 1995).

Yine aynı araştırmacının yaptığı bir başka çalışmada katot olarak karbon, anot olarak CoS₂ kullanılmış, gaz bileşimi ise 1927 ppm H₂S ve % 0,874 CO₂ olarak hazırlanmıştır. H₂S derişimi 94 ppm'den daha düşük derişimlere kadar düşürülmüştür. Bu durumda giderim %95,7 olmuştur. CO₂ derişimi ise %0,089'a düşürülmüş ve %85,4 giderim elde edilmiştir. Kükürt hücrenin anot bölümünden sıyırıcı gaz kullanılarak geri kazanılmıştır.

Elektrolit bileşimi %20,4 sülfür ve %79,6 karbonat olarak bulunmuştur. Bu %18 sülfür ve %82 karbonat teorik bileşime karşılık gelmektedir. Toplam kükürt denkliği yapıldığında giderilen H₂S'ün %49,5'inin elektrolitte sülfür şeklinde tutulduğu veya elementel kükürte yükseltgenerek sıyırıcı gaz tüpünün duvarında biriktiği görülmüştür. Geri kalan %50,5'in ise hücre duvarlarındaki

bağlantılardan, fırından kaybolduğu veya anotta H_2 'in membrandan difüzyonu nedeni ile yeniden H_2S 'e dönüştüğü düşünülmektedir. Bu çalışmada seçicilik 4,9 bulunmuştur. Akım verimi düşük akım yoğunluklarında %100'e yakınken 160 mA de %35,9 olmuştur.

Katot olarak karbon, anot olarak Ni kullanılarak, doğal gazdan H_2S giderimi amaçlanan diğer bir çalışmada, 98 ppm H_2S , %1,45 CO_2 ve %3,9 H_2O bileşimine sahip süreç gazı, elektrokimyasal hücrenin katoduna $450 \text{ cm}^3/\text{dk}$ akış hızında beslenmiştir. Süreç gazındaki H_2S derişimi hücre çıkışında 2 ppm'in altına düşürülürken, %98 giderim elde edilmiştir. Toplam hücre gerilimi 0,8 V olarak belirlenirken CO_2 giderimi gözlenmemiştir. Bu çalışmada seçicilik sonsuza yaklaşmış ve H_2S tamamen yakın oranda uzaklaştırılmıştır. Akım verimi %55,9 olarak bulunmuştur.

Sürekli işlemler sırasında, 135 saat çalıştırılan hücre kapatılıp, incelendiğinde karbon katodun bozunmaya başladığı görülmüştür. Membran analiz edildiğinde sülfür derişiminin %7,5 mol, karbonat derişiminin %92,3 mol olduğu görülmüştür. Teorik olarak hesaplandığında ise sülfür seviyesi %3,7 mol, karbonat seviyesi %96,3 mol olarak bulunmuştur. Anot incelendiğinde, temelde Ni ve NiO özellik gösterdiği ancak az miktarda Ni_3S_2 bulunduğu görülmüştür.

Kömür gazından H_2S giderimini amaçlayan diğer bir çalışmada, membran malzemesi olarak, iki MgO şerit ve bir zirkonyum kumaş kullanılmıştır. Elektrot malzemesi olarak NiO seçilmiş ve elektrolit olarak ötektik bileşiminde Li/K hazırlanarak çalışma sıcaklığında hücreye beslenmiştir. Süreç gazı hücreye beslenmeden önce dengeye gelmesi sağlanmıştır. Süreç gazının içerdiği CO_2 nedeni ile çalışma iki aşamada yürütülmüştür. Birinci aşamada, sentez gazından $625 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de CO_2 ve suyun giderimi ile membrandaki iyonik taşınımı gerçekleştirmek, ikinci aşamada da H_2S 'in giderimini sağlamak amaçlanmıştır. Yakıt gazı $75 \text{ cm}^3/\text{dk}$ ve N_2 sürükleyici gazı $63 \text{ cm}^3/\text{dk}$ akış hızlarında hücreye beslenmiştir(Alexander 1995).

Hücre sıcaklığı 700°C 'ye yükseltilecek sistemdeki sınır akım yoğunluğu analiz edildiğinde, gaz faz sınır akım yoğunluğu $1,15 \text{ mA}/\text{cm}^2$, membran sınır akım yoğunluğu da $3,29 \text{ mA}/\text{cm}^2$ olarak belirlenmiştir. Bu, membrandan madde akısının, gaz fazından membran yüzeyine madde akısının yaklaşık üç katı

olduğunu göstermektedir. En düşük çıkış H_2S derişimi 9,7 ppm olmuş ve giderim %89,1 olarak hesaplanmıştır (Alexander 1995; Alexander ve Winnick 1994).

Kömür gazlaştırma ürünlerinden birisi olan hidrojen sülfürün katı oksit yakıt hücrelerinde yakıt olarak kullanılması ilk olarak Pujare ve arkadaşları tarafından ortaya atılmıştır. Diğer bir grup araştırmacı ise katı oksit yakıt hücre sistemlerinde kullanılan Pt, Au veya Ni elektrotların hidrojen sülfür karşısındaki dayanıklılıklarını araştırmışlardır. Bu çalışmalar sonucunda elektro katalitik bölgelerin elektrotlarda değil elektrolit yüzeyinde oluştuğu görülmüştür (Peterson ve Winnick 1998). Genellikle oksijen ileten elektrolit olarak kararlı hale getirilmiş zirkonyum oksit kullanılmıştır. Bununla beraber seryum oksit katılmış elektrolitlerin iyonik iletkenlikleri daha yüksektir. Zirkonyum oksit için gerekli 800-1000 °C sıcaklığın yerine seryum oksit eklenmesi durumunda 600-800 °C'de yeterli iletkenliğe ulaşılabilir.

Katot bölmesinde oksijenin elektrokimyasal indirgenmesiyle oksit iyonları oluşurken anotta yakıtın yükseltgenme tepkimesi ile H_2O ve S_2 ve istenmeyen yan ürün SO_2 oluşabilmektedir. Bir proton iletken kullanılması durumunda ise katotta su oluşurken anotta hidrojen iyonları oluşur. Böylece SO_2 oluşumuna fırsat verilmez, anot ürünü sadece kükürttür (Peterson ve Winnick 1996; Kirk ve Winnick 1993).

Anot ve katot olarak platin elektrot ve molce % 19 iterbiyum oksit katılmış seryum oksit elektrolit kullanılan yakıt hücresine $30 \text{ cm}^3/\text{dk}$ akış hızında 650 °C sıcaklıkta saf H_2S beslendiğinde 0,365 V gerilimle 9,1 mW maksimum güç elde edilmiştir. 750 °C'de 0,393 V gerilim ve 8 mA/cm^2 akım yoğunluğu uygulandığında 15,7 mW maksimum güç elde edilmiştir.

Elektrolit olarak molce %20 samaryum (samaria) oksit katılmış seryum oksit kullanılan çalışmada elektrot yüzey alanı $0,73 \text{ cm}^2$ ve yakıt karışımı %20 hidrojen sülfür ve geri kalanı N_2 olarak seçilmiştir. İyonik iletkenlik yönünden samaryum oksit katılmış seryum oksit membranın iterbiyum oksit katılmış seryum oksitten daha güçlü olduğu görülmektedir (Kirk ve Winnick 1993).

Ergitilmiş karbonat yakıt hücresi (MCFC), fosil yakıtların doğrudan elektrik enerjisine dönüştürülmesinde kullanılan en önemli araçlardan birisidir. Yaklaşık 650 °C sıcaklıkta nafta veya doğalgaz ve kömür gazlaştırma

ürünlerinden düşük veya yüksek ısı değerli gazlar yakıt olarak kullanılabilir. Havadaki oksijen öncelikli yükseltgen olarak kullanılmaktadır. CO₂ geri döngü ile anottan katoda beslendiğinde karbonat iyonları oluşmakta ve akım iletilmektedir.

Bu sistemde önemle üzerinde durulması gereken noktalar elektrolit kayıpları, elektrolit göçü, katot kararlılığı ve kirleticilere karşı dayanıklılıktır. Aşağı yukarı tüm yakıtlar 650 °C sıcaklıkta gazlaştırıldıklarında, farklı miktarlarda kükürt bileşikleri içermektedirler. Kükürt genellikle H₂S ve az miktarda COS şeklinde bulunmaktadır. Önceki çalışmalarda erimiş karbonat yakıt hücresinin 200 ppm H₂S derişimlerinde kullanılabileceği düşünülüyordu. Ancak bu derişimlerde çalışıldığında hücrede güç kayıplarının arttığı görülmüştür. Bu nedenle, yakıt içerisinde 10ppm ve daha düşük derişimde H₂S bulunması halinde erimiş karbonat yakıt hücresi kullanımının uygun olduğu görülmektedir. Pahalı olmasına karşın H₂S derişimi 1 ppm'in altına düşürülebilmektedir (Weaver ve Winnick 1989).

H₂S giderimi temelde nikel anot üzerinde seçimli sülfat adsorpsiyonuna dayanmaktadır. Erimiş karbonat yakıt hücresinde sülfat, yakıt gazındaki H₂S'ün elektrolit ile tepkimeye girmesiyle oluşmaktadır. Özellikle düşük hidrojen basınçlarında, nikel yüzeyinde sülfat iyonlarının adsorpsiyonu iyi sonuçlar vermektedir.

Elektrokimyasal membran ayırma (EMS) teknolojileri, elementel kükürt üretimi sağlayan ıslak giderim süreçlerine karşılık geliştirilmiştir. Bu tür ıslak süreçler, sulu metil dietanolamin gibi absorplayıcılar kullanılarak H₂S derişimini %1,7'den 4 ppm'e düşürmektedirler. Bu süreçlerde akış hızı 50 MM SCFD ve süreç basıncı 715 psi'dir. *milyon standart ft³ day*

Yatırım maliyetlerinin tahmin edilmesi, enerji tüketiminin tahmininden daha zordur. Erimiş karbonat yakıt hücrelerinde genellikle akım yoğunluğu 160 mA/cm²'den yüksektir. Burada, gaz fazda H₂S difüzyonu veya membrandaki sülfür göçü akım yoğunluğu ile sınırlıdır, bu nedenle gerekli aktif membran alanının belirlenmesi gerekmektedir. Gaz faz taşınımı, doğru tasarlanmış gaz kanalları ile kontrol edilebilmektedir.

Yatırım maliyetinin belirlenebilmesi amacıyla dört bölmeden oluşan bir hücre düşünülerek, her bir bölmede %90 oranında giderimin gerçekleşeceği varsayılmıştır. Bu durumda ilk bölmeye giren gaz karışımı %1,7 H₂S derişimine sahipken çıkışta 2000 ppm H₂S içermektedir. Gaz ikinci bölmeden çıkışta 200 ppm, üçüncü bölmeden çıkışta 20 ppm ve son bölmeden çıkışta 4 ppm derişime sahiptir. Hücre sıcaklığı 850 °C seçilirse birinci bölmedeki gaz faz sınır akım yoğunluğu 234 mA/cm², ikincisinde 26,1 mA/cm², üçüncüsünde 2,61mA/cm² ve dördüncüsünde 0,332 mA/cm² olmaktadır. Toplam akım, giderilen her mol H₂S için gerekli elektrik miktarı ile tahmin edilebilmektedir. Başka bir deyişle, giderilen her bir mol H₂S için 2 faraday elektrik yük gereklidir. Elektrokimyasal membran kullanılan ayırma sistemleri için gerekli toplam güç 2436 kW'tır. Sistemdeki diğer donanımlarla birlikte 28.3 stm³ artırılmış gaz başına 0,151 \$ maliyet oluşmaktadır. Geleneksel giderim teknolojilerinde ise 28,3 stm³ artırılmış gaz başına 0,259 \$ maliyet gerekmektedir (Alexander 1995). %0,6 H₂S, %50 H₂ ve %49 N₂ içeren bir karışımdan %98 oranında H₂S giderimi sağlanabilmektedir (Winnick 1990).

Elektrokimyasal membran kullanarak sentez gazından hidrojen sülfür giderim verimini belirleyebilecek, bir matematiksel model Robinson ve Winnick tarafından oluşturulmuştur. Elektrokinetik, kütle aktarımı, kimyasal denge ve iç direnç içeren faktörler varsayımlar şeklinde verilmiştir. Teorik varsayımlar 1000 ppm gibi yüksek hidrojen sülfür derişimlerinde %90 giderim için %100'luk akım verimine ulaşılabilceğini göstermektedir. 100 ppm ve 10 ppm giriş derişimlerinde, aynı giderimi elde etmek için tahmin edilen maksimum akım verimleri sırasıyla %93 ve %40 olmaktadır. %90 giderim elde etmek için tüm derişimlerde tahmini hücre gerilimleri -0,450 ile -0,550V arasında olmuştur. Deneysel verilerle karşılaştırıldığında uyumlu sonuçlar elde edildiği görülmektedir. Ancak gerçek gerilimler, hücre membranından hidrojen sızması nedeni ile daha düşük olmuştur. Daha düşük gerilim daha düşük güç gerektirmektedir ancak anottaki kükürt üretimi azalmaktadır (Robinson ve Winnick 1998).

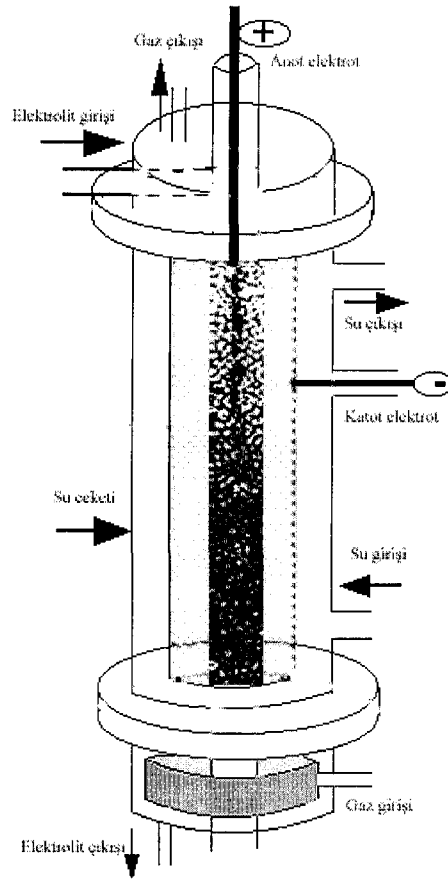
Bir diğer çalışmada benzetimli kömür gazından H₂S giderimi için elektrokimyasal membran kullanılmıştır. Süreçte katotta hidrojen gazı üretilerek

gaz akımının hidrojen zenginleşmesi sağlanmış ve anotta oluşan elementel kükürt buharları sistemden uzaklaştırılmıştır. Giderim verimi ortalama %90 olarak belirlenmiştir. Yüksek giriş derişimlerinde akım verimi %100'e yaklaşırken, düşük H₂S derişimlerinde belirgin biçimde düşmüştür (Robinson ve ark. 1998). Karbondioksitin derişik hale getirilmesi, kükürt dioksitin ayrılması ve H₂S'in giderimi elektrokimyasal ayırma süreçleridir. Anyon değişim membranı kullanılarak derişik nitrik asit elde edilebilir (Bessarabou ve ark. 1998; Li ve ark. 2000).

Proton ileten, katı halde H₂S-O₂ elektrokimyasal hücre, hem yakıt hücresi hem de elektroliz hücresi olarak tasarlanmış, yakıt hücresi olarak kullanıldığında sıvı kükürt, buhar ve elektrik enerjisi elde edilmiştir. Anot olarak Pd/C, Pt/C, Pd-Pt/C ve MoS₂ kullanılmıştır (Chuang ve ark. 2000). Yakıt olarak H₂S kullanılan katı-oksit yakıt hücreleri geliştirmiştir (Liu ve ark. 2001). Katı polimer temelli sistemde hidrojen sülfürün elektrokimyasal yükseltgenmesi Pt elektrot kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Yourang ve ark. 2001).

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Hidrojen sülfürün elektrokimyasal giderimi Şekil 5.1’de görülen polipropilenden yapılmış silindirik reaktörde gerçekleştirilmiştir. Reaktör üst ve alt kapak ile gövdeden oluşmaktadır. Bir su ceketine sahip gövde 60 cm yüksekliğinde ve 7,5 cm çapındadır. Gaz beslemesi reaktörün alt kapağına yerleştirilmiş olan 100 µm gözenek çapında paslanmaz çelikten bir gaz dağıtıcı (Mott Industrial) ile sağlanmaktadır. Katotta indirgenen hidrojen sülfürün anotta yeniden yükseltgenmesini önlemek amacı ile katot ve anot arasında anyon değişim membranı yerleştirilmiştir.



Şekil 5.1. Reaktörün şematik gösterimi

Anot 8 mm çapında 316 paslanmaz çelik çubuk, katot ise 50 cm yüksekliğinde, 1,7 m uzunluğunda Pt kaplı geniş yüzeyli kafes (expanded mesh) titanyum plakadır. Katot materyali iç çapı 2,4 cm olacak şekilde sarılarak silindirik hale

getirilmiştir. Elektrotlara gerilim Stratron (Tip 2257) marka güç kaynağından sağlanmıştır.

İstenilen derişimdeki gaz karışımları çok kanallı akış kontrolörü (MKS Instruments, 647B Multi Channel Flow/pressure Controller) ve kütleli akış kontrollü selenoid vanalar (MKS Instruments Type 1179A) kullanılarak hazırlanmıştır. Gaz karışımları saf haldeki hidrojen sülfür, azot ve karbon dioksit tüplerinden, havanın gerekli olduğu durumlarda ise kompresör kullanılarak sağlanmıştır. Reaktöre giriş ve çıkışta hidrojen sülfür derişimi Madur GA40T plus analiz cihazı ile kontrol edilmiştir.

Sistemde sıcaklık ayarlamaları ısı değiştirici (PolyScience Model No:9605) kullanılarak yapılmış, elektrolit yüklemesi ve döngüsü peristaltik pompalarla (Masterflex Model No:7553-75) sağlanmıştır.

Çalışmaların sonucunda elde edilen verilerin değerlendirilmesinde aşağıdaki eşitlikler kullanılmıştır.

1. Yüzde Giderim Hesabı

$$\%Giderim = \frac{(C_0 - C)}{C_0} \times 100$$

C₀: Başlangıç derişimi, ppm

C: Son derişim, ppm

2. Akım Verimi Hesabı

Akım Verimi=(Gerçekte giderilen H₂S/Teorik olarak giderilmesi gereken H₂S)x100

1 ppm H₂S= 1.517 mg/m³ (0°C)

1 ppm H₂S= 1.41415 mg/m³ (20°C)

Teorik olarak giderilmesi gereken H₂S (mg)=

[H₂S'in Molekül Ağırlığı / H₂S'deki Kükürdün Elementel Kükürte Yükseltgenme Değerliği]x[Devreden Geçen Akım (A) x Zaman (s) / 96500A.s] x 10³

$$\text{Gerçekte giderilen H}_2\text{S (mg)} = (C_0 - C) \text{ppm} \times \frac{1,41415 \text{mg.m}^{-3}}{1 \text{ppm}} Q_G \frac{\text{L}}{\text{dk}} \frac{\text{m}^3}{10^3 \text{L}} \times t(\text{dk})$$

Q_G: Gaz akış hızı (L.dk⁻¹)

T: Zaman

3. Spesifik Enerji Tüketimi Hesabı:

$$\text{kWs.g}^{-1} = [\text{Akım (A)} \times \text{Gerilim(V)} \times \text{Zaman (saat)} / \text{Gerçekte Giderilen H}_2\text{S (g)}] \times \text{kW} / 1000\text{W}$$

$$\text{kWs.m}^{-3} = [\text{Akım (A)} \times \text{Gerilim(V)} \times \text{Zaman(saat)} / (\text{Zaman(saat)} \times Q_G \frac{\text{L}}{\text{saat}} \frac{\text{m}^3}{10^3 \text{L}})] \times \text{kW} / 1000\text{W}$$

4. Kütle Aktarım Katsayısı Hesabı:

$$\frac{C}{C_0} = \exp\left[-\frac{k_M A_e V}{Q_V}\right]$$

$$k_M = -\frac{Q_V}{A_e V} \ln\left(\frac{C}{C_0}\right)$$

k_M : Kütle aktarım katsayısı (m/s)

C: Son derişim (ppm)

C_0 : İlk derişim (ppm)

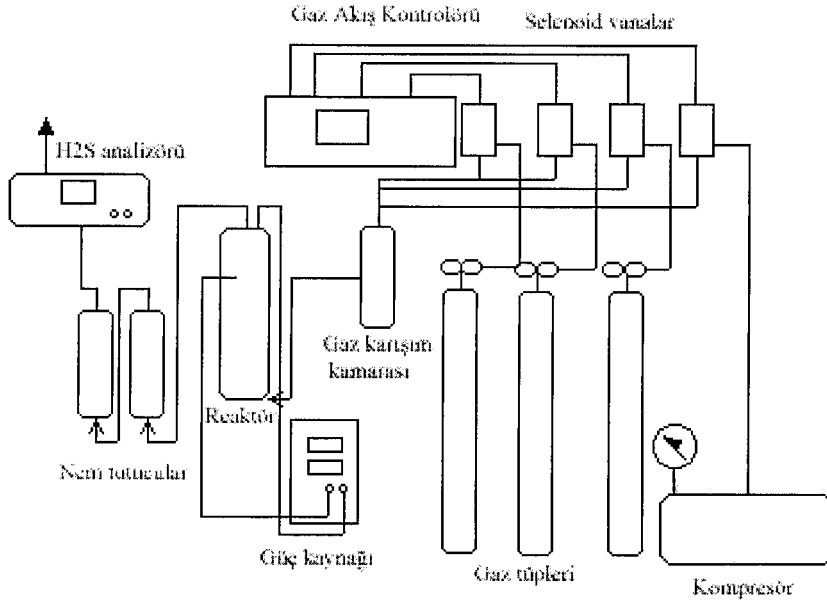
A_e : Spesifik elektrot alanı (m^2/m^3)

V: Elektrolit hacmi (m^3)

Q_V : Hacimsel gaz akış hızı (m^3/s)

5.1. Kesikli Deneysel Çalışmalar ve Sonuçları

Bu bölümde gaz akış hızı, kirletici gaz derişimi ve bileşimi ile uygulanan akım yoğunluğunun kirletici gaz giderimi üzerine etkileri incelenmiştir. Elektrolit olarak 0,1 M Na_2SO_4 bazik çözeltisi reaktöre beslenmiştir. Elektrolit hacmi 1Ldir. Bu bölümdeki deneysel çalışmanın yürütüldüğü düzenek Şekil 5.2'de görülmektedir. Kirletici gaz bileşiminin giderim üzerine etkisinin incelendiği çalışmalar dışında hidrojen sülfür gazı azot gazı ile birlikte kullanılmıştır. Deneysel çalışmaların sonuçları Çizelge 5.1, 5.2 ve 5.3'te verilmiştir.



Şekil 5.2. Kesikli sistem deney düzeneği

5.1.1. Akım yoğunluğunun kirletici gaz giderimi, akım verimi ve enerji tüketimi üzerine etkisinin incelendiği deneysel çalışmalar ve sonuçları

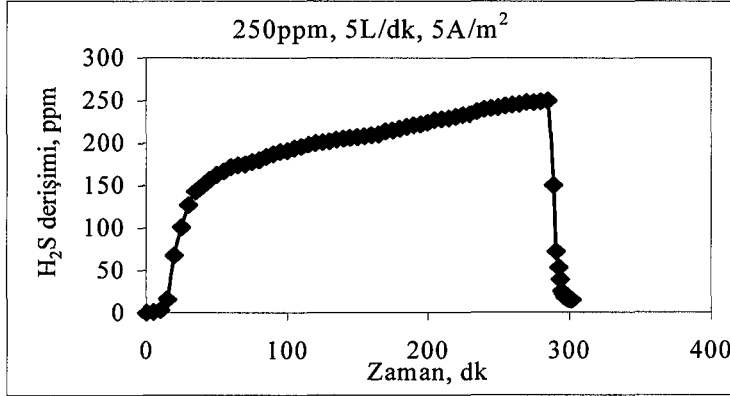
Bu grup çalışmada, 250, 500, 1000 ppm olmak üzere üç farklı hidrojen sülfür başlangıç derişiminde, 2, 5, 7 L/dk gaz akış hızlarında ve 1, 3, 5, 10 A/m² olmak üzere dört farklı akım yoğunluğunda deneyler yapılmış, akım yoğunluğunun kirletici gaz giderimi, akım verimi ve enerji tüketimi üzerine etkisi incelenmiştir.

Başlangıç hidrojen sülfür derişimi 250 ppm olduğunda 1, 3, 5, 10 A/m² akım yoğunluklarında ve 2, 5, 7 L/dk gaz akış hızlarında yapılan deneysel çalışma sonuçları Çizelge 5.1’de görülmektedir.

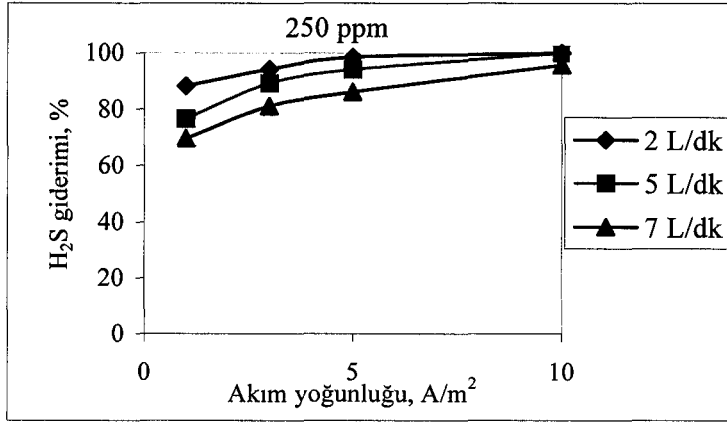
Elektrolitin 5 L/dk gaz akış hızında doyurulması ve 5 A/m² akım yoğunluğunda hidrojen sülfür giderimi Şekil 5.3’te, farklı akım yoğunluklarında farklı akış hızları için giderim, akım verimi ve enerji tüketimi değişimleri Şekil 5.4-5.6’da gösterilmiştir.

Çizelge 5.1. Başlangıç derişimi 250 ppm H₂S olan gaz karışımı (H₂S+N₂) ile yapılan çalışma sonuçları

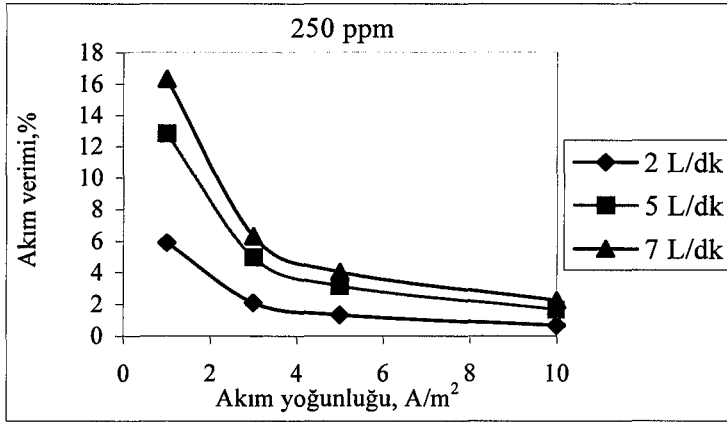
Akım yoğunluğu A.m ⁻²	Gaz akış hızı L.dk ⁻¹	Gerilim Volt	Giderim %	Akım verimi %	K _M , 10 ⁻⁵ m.s ⁻¹	Enerji Tüketimi	
						kWs.g ⁻¹	kWs.m ⁻³
1	2	3,4	88,0	5,90	6,05	0,09	0,028
	5	3,6	76,8	12,83	10,3	0,044	0,012
	7	3,6	69,6	16,34	11,8	0,035	0,008
3	2	5,9	94,0	2,10	8,06	0,44	0,1475
	5	6,0	89,2	4,97	15,7	0,19	0,06
	7	5,9	81,2	6,33	16,5	0,14	0,042
5	2	9,0	98,4	1,32	11,9	1,076	0,375
	5	9,2	94,0	3,15	20,0	0,46	0,153
	7	9,2	86,0	4,03	19,5	0,36	0,109
10	2	13,3	100	0,67	-	3,13	1,108
	5	13,4	100	1,67	-	1,26	0,446
	7	13,4	95,6	2,24	31,0	0,94	0,319



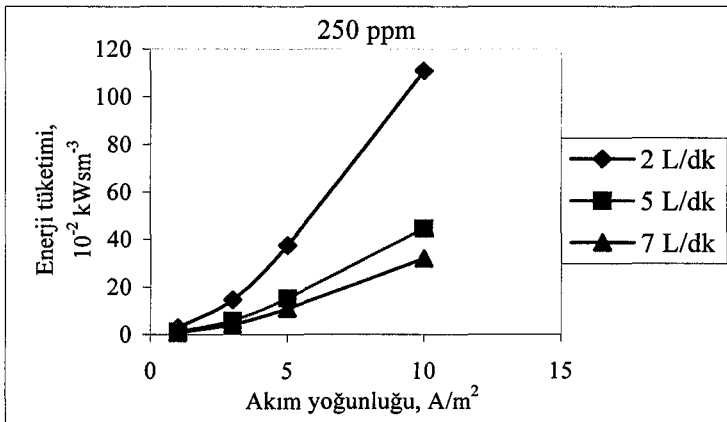
Şekil 5.3. 5 L/dk akış hızında ve 250 ppm başlangıç derişimindeki hidrojen sülfür gaz karışımının 1L 0,1M Na₂SO₄ bazik çözeltisinden geçirildikten sonra 5 A/m² akım yoğunluğunda giderilmesi



Şekil 5.4. 250 ppm başlangıç derişimindeki gaz karışımı için farklı gaz akış hızlarında giderimin akım yoğunluğu ile değişimi



Şekil 5.5. 250 ppm başlangıç derişimindeki gaz karışımı için farklı gaz akış hızlarında akım veriminin akım yoğunluğu ile değişimi

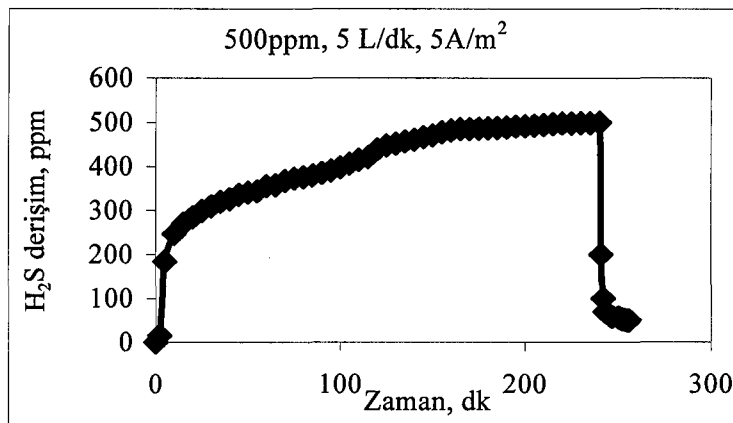


Şekil 5.6. 250 ppm başlangıç derişimindeki gaz karışımı için farklı gaz akış hızlarında enerji tüketiminin akım yoğunlukları ile değişimi

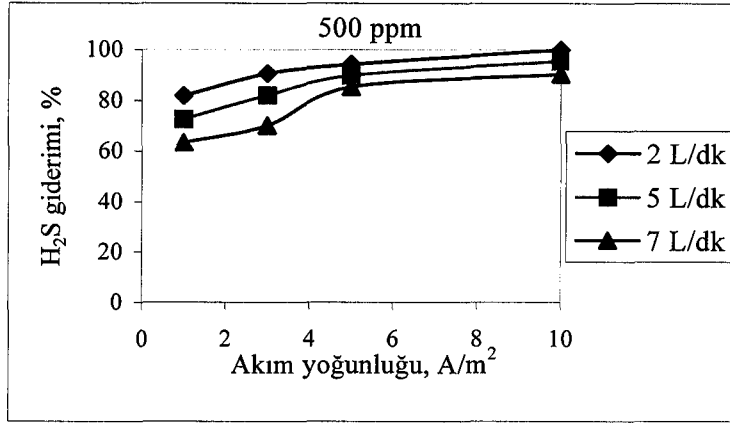
Başlangıç hidrojen sülfür derişimi 500 ppm olduğunda 1, 3, 5, 10 A/m² akım yoğunluklarında ve 2, 5, 7 L/dk gaz akış hızlarında yapılan deneysel çalışma sonuçları Çizelge 5.2'de görülmektedir. Elektrolitin 5 L/dk gaz akış hızında doyurulması ve 5 A/m² akım yoğunluğunda hidrojen sülfür giderimi Şekil 5.7'de, farklı akım yoğunluklarında, farklı akış hızları için giderim, akım verimi ve enerji tüketimi değişimleri Şekil 5.8-5.10'da gösterilmiştir.

Çizelge 5.2. Başlangıç derişimi 500 ppm H₂S olan gaz karışımı ile yapılan çalışma sonuçları

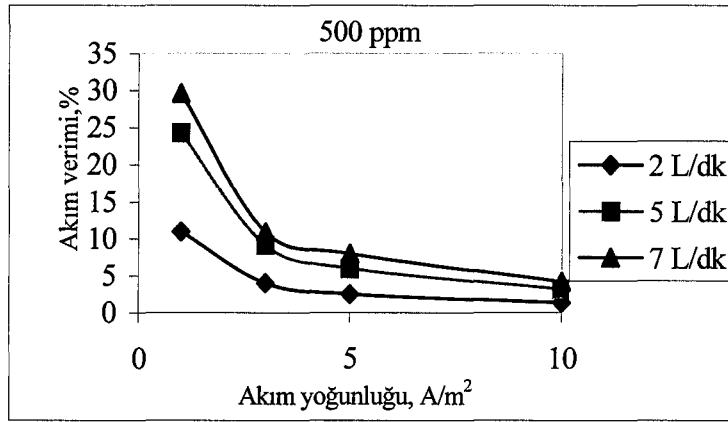
Akım yoğunluğu A.m ⁻²	Gaz akış hızı L.dk ⁻¹	Gerilim Volt	Giderim %	Akım verimi %	K _M ,10 ⁻⁵ m.s ⁻¹	Enerji Tüketimi	
						kWs.g ⁻¹	kWs.m ⁻³
1	2	3,6	81,8	10,96	4,82	0,05	0,03
	5	3,6	72,6	24,28	9,17	0,023	0,012
	7	3,6	63,2	29,64	9,94	0,019	0,0085
3	2	5,9	90,6	4,04	6,72	0,23	0,1475
	5	5,8	82,2	9,15	12,2	0,09	0,058
	7	5,9	70,0	10,94	11,9	0,085	0,0421
5	2	9,6	94,2	2,52	8,11	0,59	0,400
	5	9,6	89,8	6,01	16,2	0,25	0,16
	7	9,6	85,2	7,99	19,0	0,189	0,115
10	2	13,4	100	1,34	-	1,58	1,116
	5	13,4	95,6	3,19	22,1	0,66	0,45
	7	13,4	90,4	4,23	23,2	0,49	0,319



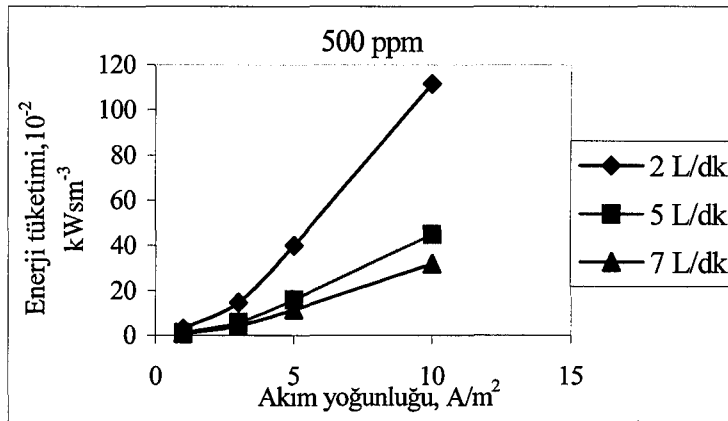
Şekil 5.7. 5 L/dk akış hızında ve 500 ppm başlangıç derişimindeki hidrojen sülfür gaz karışımının 1L 0,1M Na₂SO₄ bazik çözeltisinden geçirildikten sonra 5 A/m² akım yoğunluğunda giderilmesi



Şekil 5.8. 500 ppm başlangıç derişimdeki gaz karışımı için farklı gaz akış hızlarında hidrojen sülfür gideriminin akım yoğunluğuyla değişimi



Şekil 5.9. 500 ppm başlangıç derişimdeki gaz karışımı için farklı gaz akış hızlarında akım veriminin akım yoğunlukları ile değişimi

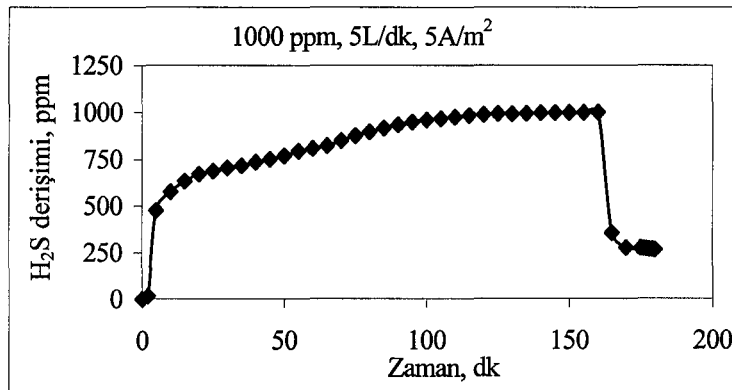


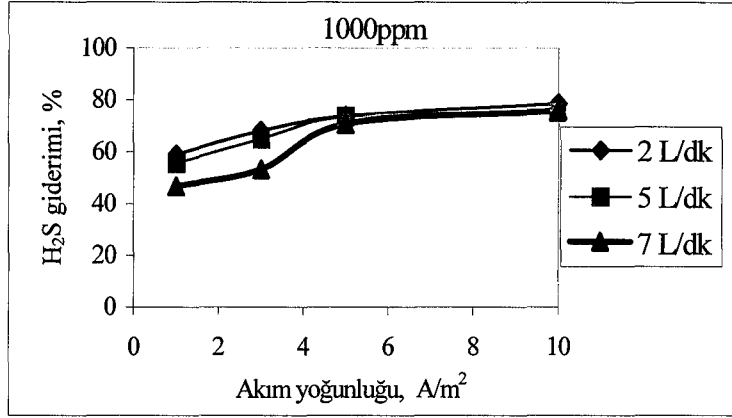
Şekil 5.10. 500 ppm başlangıç derişimdeki gaz karışımı için farklı gaz akış hızlarında enerji tüketiminin akım yoğunlukları ile değişimi

Başlangıç hidrojen sülfür derişimi 1000 ppm olduğunda 1, 3, 5, 10 A/m² akım yoğunluklarında ve 2, 5, 7 L/dk gaz akış hızlarında yapılan deneysel çalışma sonuçları Çizelge 5.3'te görülmektedir. Elektrolitin 5 L/dk gaz akış hızında doyurulması ve 5 A/m² akım yoğunluğunda hidrojen sülfür giderimi Şekil 5.11'de, farklı akım yoğunluklarında ve farklı akış hızları için giderim, akım verimi ve enerji tüketimi değişimleri Şekil 5.12-5.14'de verilmiştir.

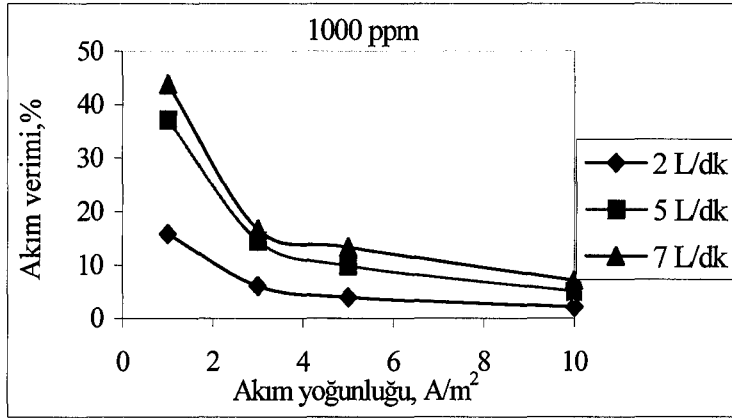
Çizelge 5.3. Başlangıç derişimi 1000 ppm H₂S olan gaz karışımı ile yapılan çalışma sonuçları

Akım yoğunluğu A.m ⁻²	Gaz akış hızı L.dk ⁻¹	Gerilim Volt	Giderim %	Akım verimi %	K _M , 10 ⁻⁵ m.s ⁻¹	Enerji Tüketimi	
						kWs.g ⁻¹	kWs.m ⁻³
1	2	3,9	59,1	15,82	2,53	0,038	0,0325
	5	4,0	55,6	37,19	7,75	0,016	0,013
	7	4,0	46,8	43,83	6,25	0,014	0,0095
3	2	6,0	68,2	6,10	3,24	0,155	0,15
	5	5,9	65,1	14,52	7,45	0,064	0,098
	7	6,1	53,3	16,64	7,55	0,056	0,0428
5	2	9,6	73,8	3,92	3,74	0,385	0,4
	5	9,7	73,5	9,83	1,87	0,155	0,161
	7	9,9	70,8	13,261	12,2	0,114	0,1142
10	2	13,7	78,6	2,10	4,36	1,027	1,1413
	5	13,7	75,9	5,04	9,90	0,424	0,456
	7	13,8	75,3	7,11	14,1	0,303	0,328

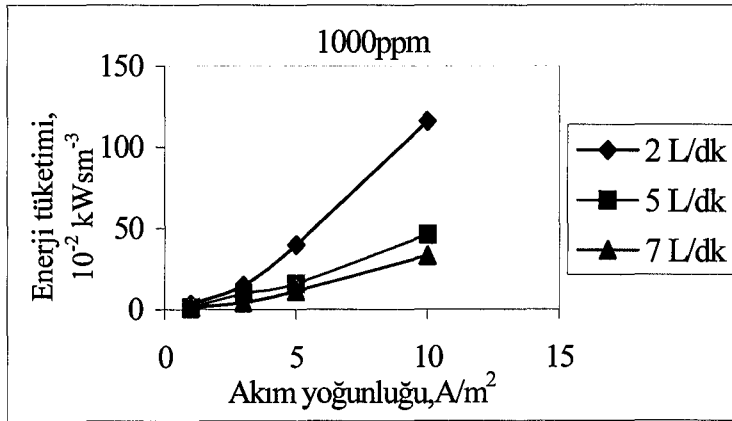




Şekil 5.12. 1000 ppm başlangıç derişimine sahip gaz karışımları için farklı gaz akış hızlarında hidrojen sülfür gideriminin akım yoğunluğuyla değişimi

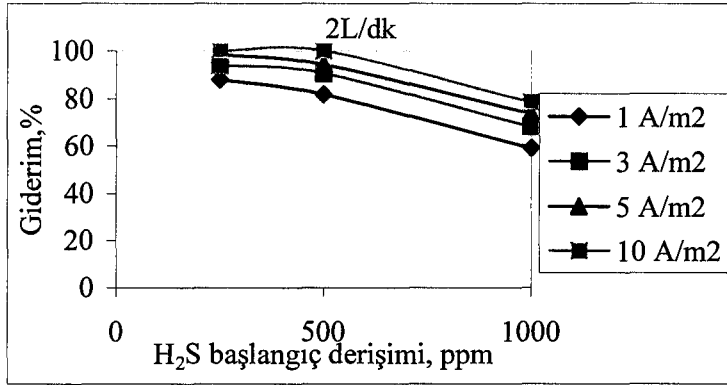


Şekil 5.13. 1000 ppm başlangıç derişimine sahip gaz karışımları için farklı gaz akış hızlarında akım veriminin akım yoğunlukları ile değişimi

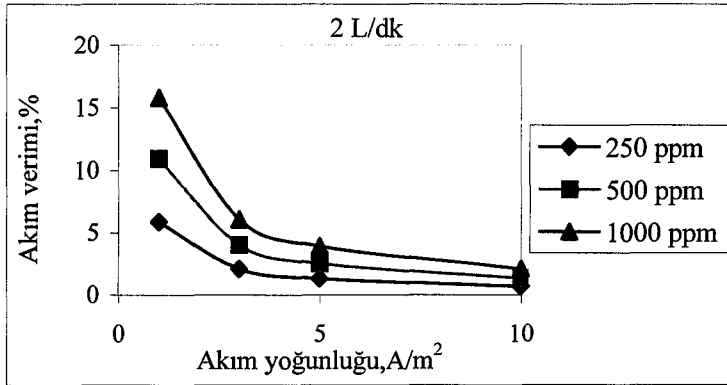


Şekil 5.14. 1000 ppm başlangıç derişimine sahip gaz karışımları için farklı gaz akış hızlarında enerji tüketiminin akım yoğunlukları ile değişimi

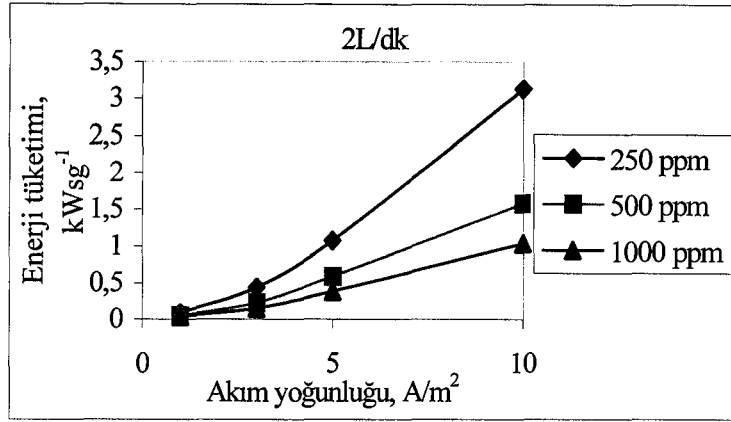
Farklı akım yoğunluklarında giderimin başlangıç derişimi ile değişimi Şekil 5.15'te, akım veriminin farklı başlangıç derişimlerinde akım yoğunluğu ile değişimi Şekil 5.16'da, enerji tüketiminin farklı başlangıç derişimlerinde akım yoğunluğu ile değişimi Şekil 5.17'de, farklı akım yoğunluklarında akım veriminin hidrojen sülfür başlangıç derişimi ile değişimi Şekil 5.18'de ve farklı akım yoğunluklarında enerji tüketiminin hidrojen sülfür başlangıç derişimi ile değişimi Şekil 5.19'da verilmiştir.



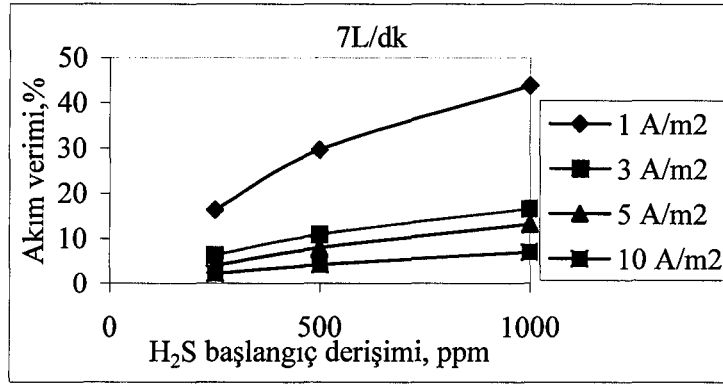
Şekil 5.15. 2 L/dk gaz akış hızında farklı akım yoğunluklarında giderimin başlangıç derişimi ile değişimi



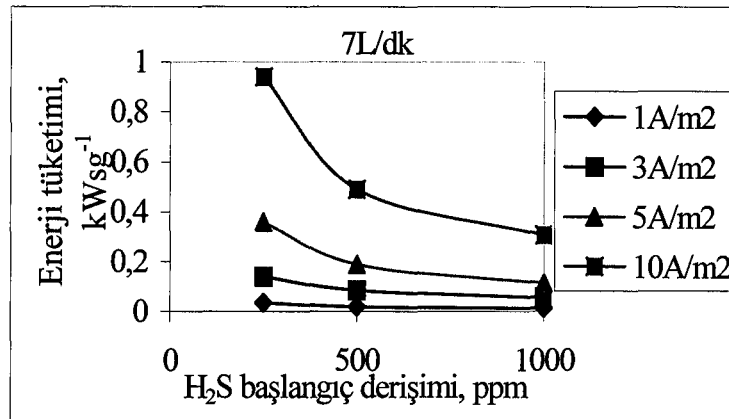
Şekil 5.16. 2 L/dk gaz akış hızında farklı başlangıç derişimlerinde akım veriminin akım yoğunluğu ile değişimi



Şekil 5.17. 2 L/dk gaz akış hızında farklı başlangıç derişimlerinde enerji tüketiminin akım yoğunluğu ile değişimi



Şekil 5.18. 7 L/dk gaz akış hızında farklı akım yoğunluklarında akım veriminin hidrojen sülfür başlangıç derişimi ile değişimi

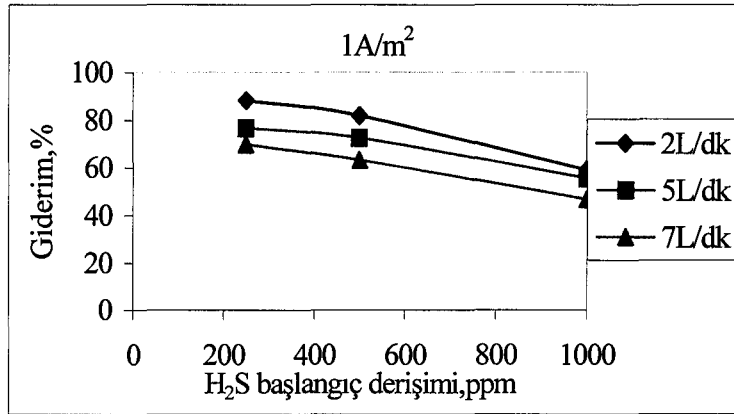


Şekil 5.19. 7 L/dk gaz akış hızında farklı akım yoğunluklarında enerji tüketiminin hidrojen sülfür başlangıç derişimi ile değişimi

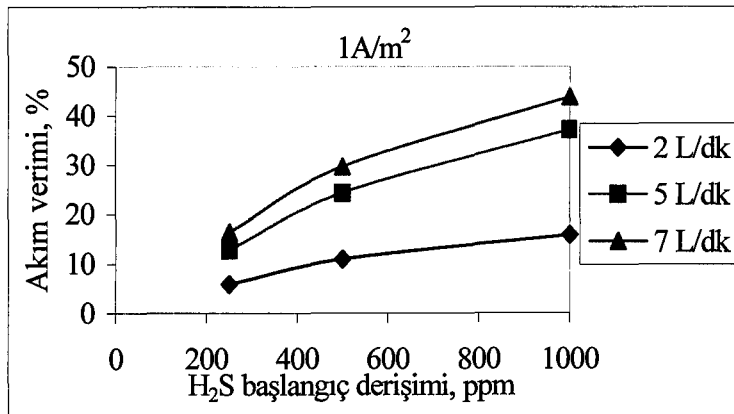
5.1.2. Hidrojen sülfür başlangıç derişiminin kirletici gaz giderimi, akım verimi ve enerji tüketimi üzerine etkisinin incelendiği deneysel çalışmalar ve sonuçları

Bu grup çalışmada, akım yoğunluğu ve gaz akış hızı sabit tutularak seçilen üç farklı hidrojen sülfür başlangıç derişiminde deneyler yapılmış hidrojen sülfür başlangıç derişiminin kirletici gaz giderimi, akım verimi ve enerji tüketimi üzerine etkisi incelenmiştir.

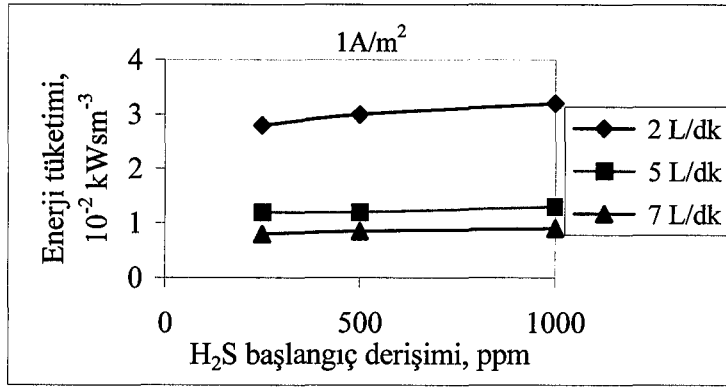
Hidrojen sülfür başlangıç derişiminin, akım yoğunluğu 1 A/m^2 olduğunda giderim üzerine etkileri şekil 5.20'de, akım verimi üzerine etkileri şekil 5.21'de ve enerji tüketimine etkileri şekil 5.22'de verilmiştir.



şekil 5.20. H₂S başlangıç derişiminin 1 A/m^2 akım yoğunluğunda farklı gaz akış hızlarında kirletici gaz giderimine etkisi

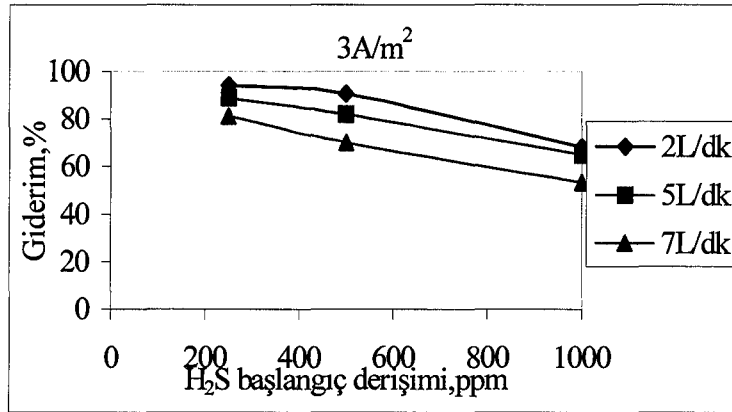


şekil 5.21. H₂S başlangıç derişiminin 1 A/m^2 akım yoğunluğunda farklı gaz akış hızlarında akım verimine etkisi

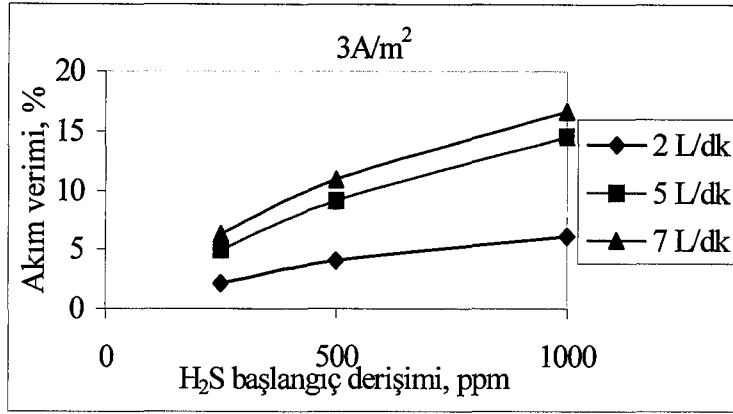


Şekil 5.22. H₂S başlangıç derişiminin 1 A/m² akım yoğunluğunda farklı gaz akış hızlarında enerji tüketimine etkisi

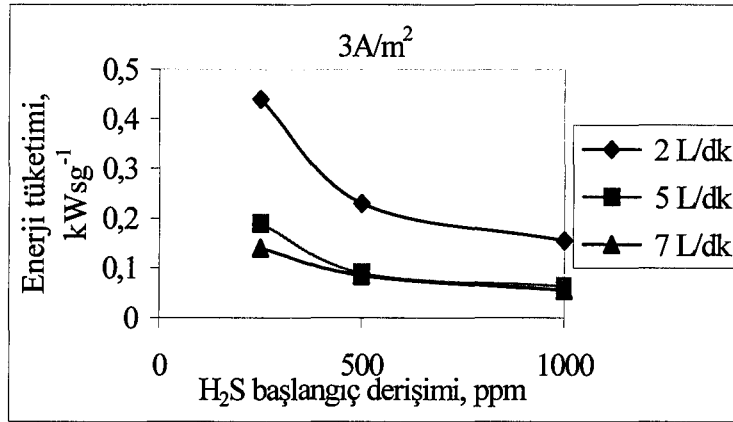
Hidrojen sülfür başlangıç derişiminin, akım yoğunluğu 3 A/m² olduğunda giderim üzerine etkileri Şekil 5.23'de, akım verimi üzerine etkileri Şekil 5.24'te ve enerji tüketimine etkileri Şekil 5.25'de verilmiştir.



Şekil 5.23. H₂S başlangıç derişiminin 3 A/m² akım yoğunluğunda farklı gaz akış hızlarında kirlenici gaz giderimine etkisi

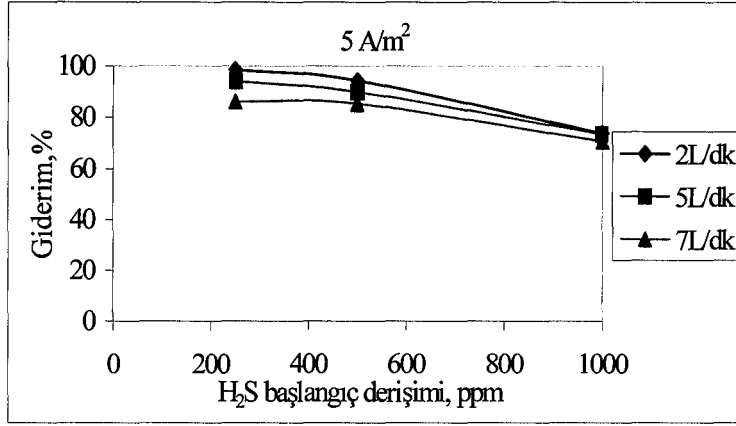


Şekil 5.24. H₂S başlangıç derişiminin 3 A/m² akım yoğunluğunda farklı gaz akış hızlarında akım verimine etkisi

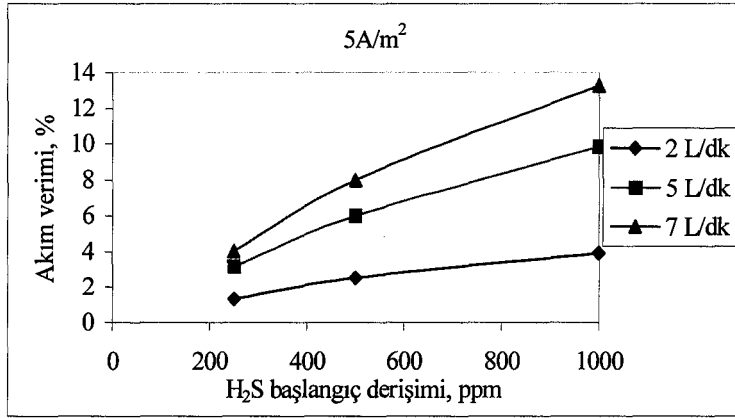


Şekil 5.25. H₂S başlangıç derişiminin 3 A/m² akım yoğunluğunda farklı gaz akış hızlarında enerji tüketimine etkisi

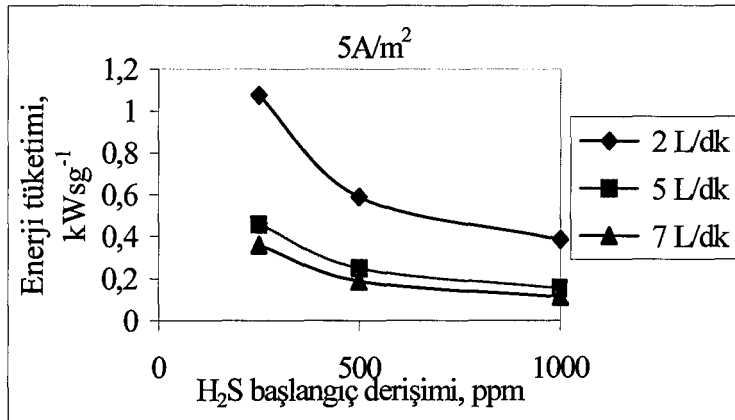
Hidrojen sülfür başlangıç derişiminin, akım yoğunluğu 5 A/m² olduğunda giderim üzerine etkileri Şekil 5.26'da, akım verimi üzerine etkileri Şekil 5.27'de ve enerji tüketimine etkileri Şekil 5.28'de verilmiştir.



Şekil 5.26. H₂S başlangıç derişiminin 5 A/m² akım yoğunluğunda farklı gaz akış hızlarında giderime etkisi

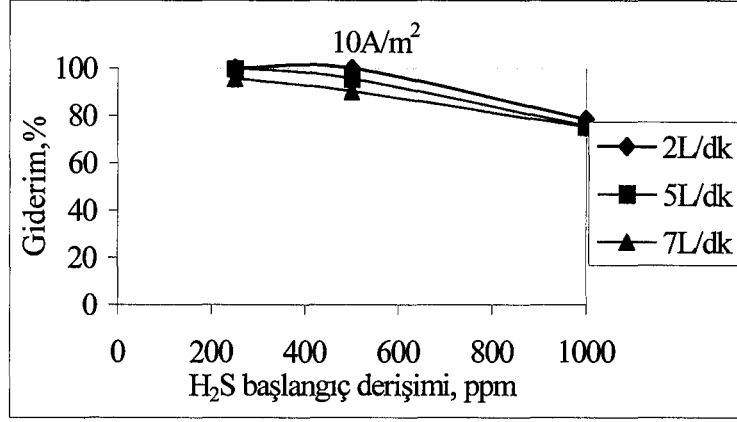


Şekil 5.27. H₂S başlangıç derişiminin 5 A/m² akım yoğunluğunda farklı gaz akış hızlarında akım verimine etkisi

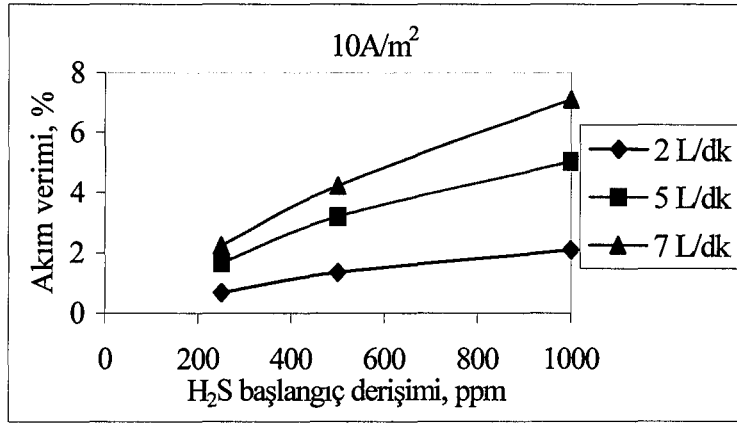


Şekil 5.28. H₂S başlangıç derişiminin 5 A/m² akım yoğunluğunda enerji tüketimine etkisi

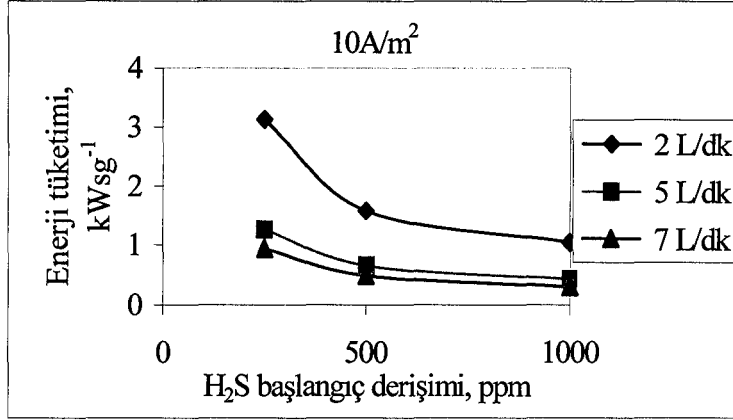
Hidrojen sülfür başlangıç derişiminin, akım yoğunluğu 10 A/m^2 olduğunda giderim üzerine etkileri Şekil 5.29'da, akım verimi üzerine etkileri Şekil 5.30'da ve enerji tüketimine etkileri Şekil 5.31'de verilmiştir.



Şekil 5.29. H₂S başlangıç derişiminin 10 A/m^2 akım yoğunluğunda farklı gaz akış hızlarında giderime etkisi



Şekil 5.30. H₂S başlangıç derişiminin 10 A/m^2 akım yoğunluğunda farklı gaz akış hızlarında akım verimine etkisi

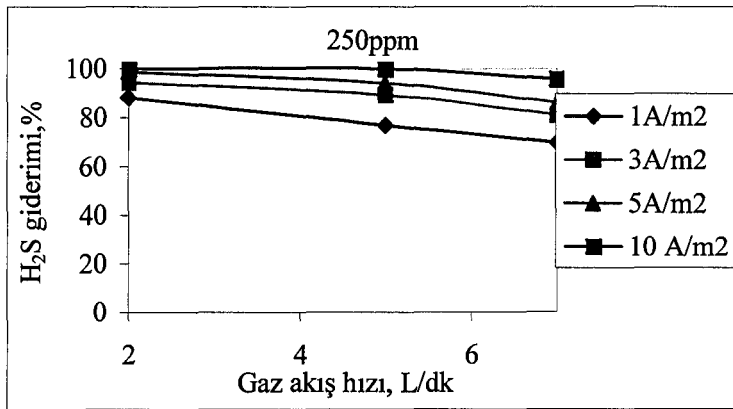


Şekil 5.31. H₂S başlangıç derişiminin 10 A/m² akım yoğunluğunda enerji tüketimine etkisi

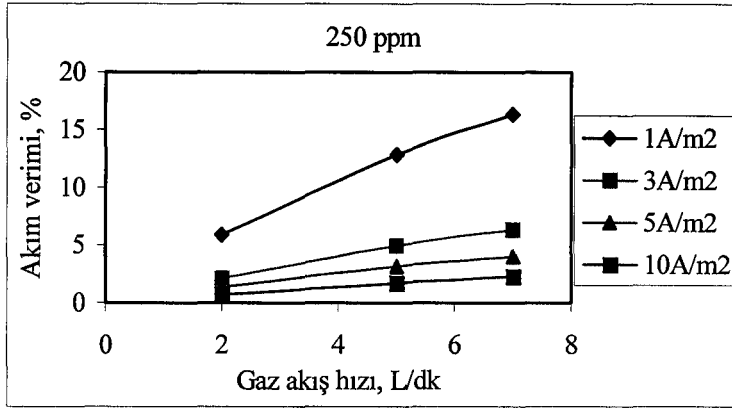
5.1.3. Gaz akış hızının kirletici gaz giderimi, akım verimi ve enerji tüketimi üzerine etkisinin incelendiği deneysel çalışmalar ve sonuçları

Bu grup çalışmada, akım yoğunluğu ve başlangıç hidrojen sülfür derişimi sabit tutularak seçilen üç farklı gaz akış hızında deneyler yapılmış gaz akış hızının kirletici gaz giderimi, akım verimi ve enerji tüketimi üzerine etkisi incelenmiştir.

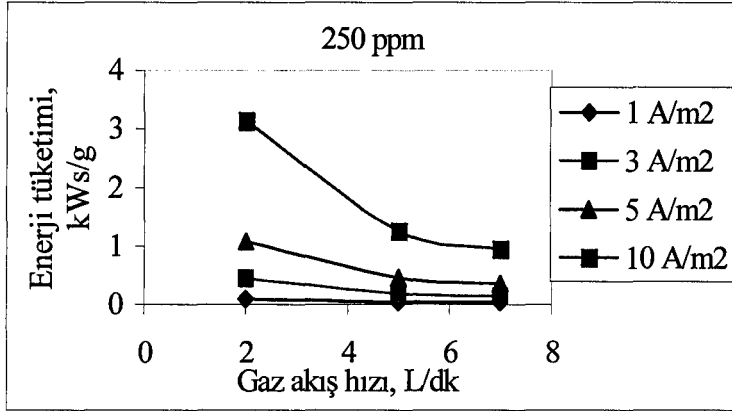
Hidrojen sülfür başlangıç derişimi 250 ppm olan bu grup çalışmada, gaz akış hızının kirletici gaz giderimi üzerine etkileri Şekil 5.32'de, akım verimi üzerine etkileri Şekil 5.33'de ve enerji tüketimine etkileri Şekil 5.34'te verilmiştir.



Şekil 5.32. 250 ppm H₂S derişiminde farklı akım yoğunluklarında, H₂S gideriminin gaz akış hızı ile değişimi

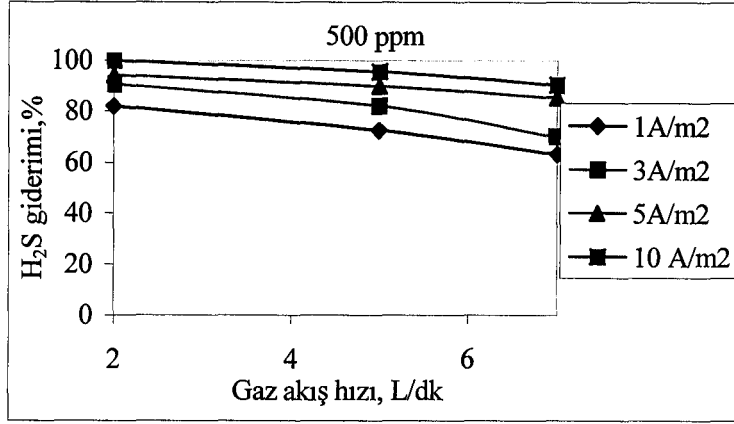


Şekil 5.33. 250 ppm H₂S derişiminde farklı akım yoğunluklarında, akım veriminin gaz akış hızı ile değişimi

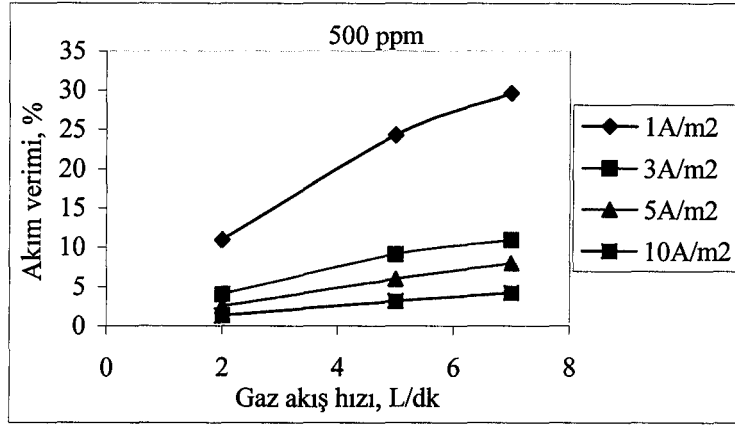


Şekil 5.34. 250 ppm H₂S derişiminde farklı akım yoğunluklarında, enerji tüketiminin gaz akış hızı ile değişimi

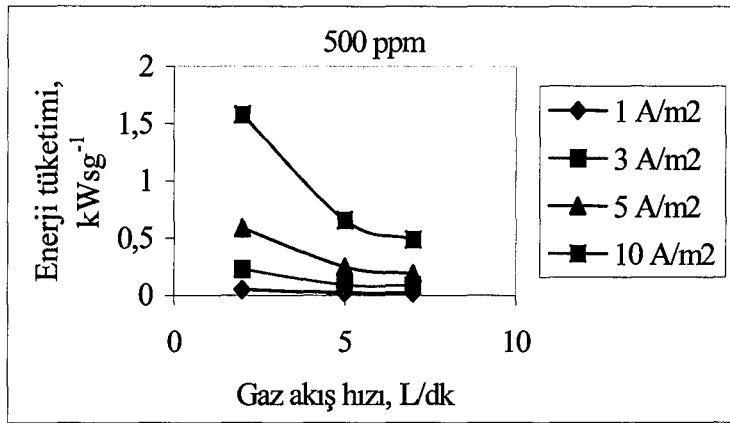
Hidrojen sülfür başlangıç derişimi 500 ppm olan bu grup çalışmada, gaz akış hızının kirletici gaz giderimi üzerine etkileri Şekil 5.35'de, akım verimi üzerine etkileri Şekil 5.36'da ve enerji tüketimine etkileri Şekil 5.37'de verilmiştir.



Şekil 5.35. 500 ppm H₂S derişiminde farklı akım yoğunluklarında, H₂S gideriminin gaz akış hızı ile değişimi

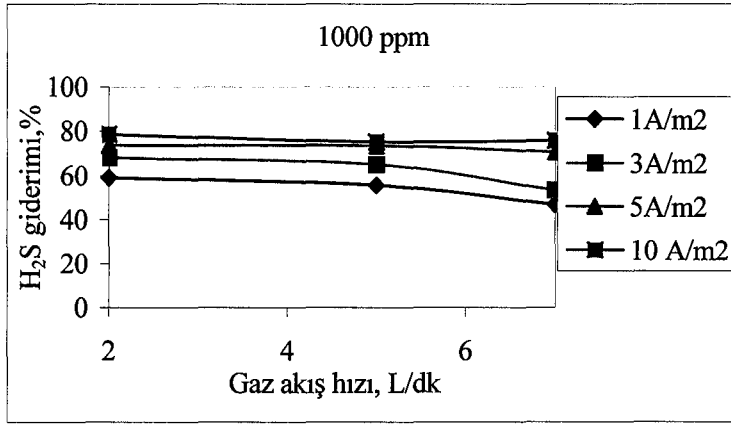


Şekil 5.36. 500 ppm H₂S derişiminde farklı akım yoğunluklarında, akım veriminin gaz akış hızı ile değişimi

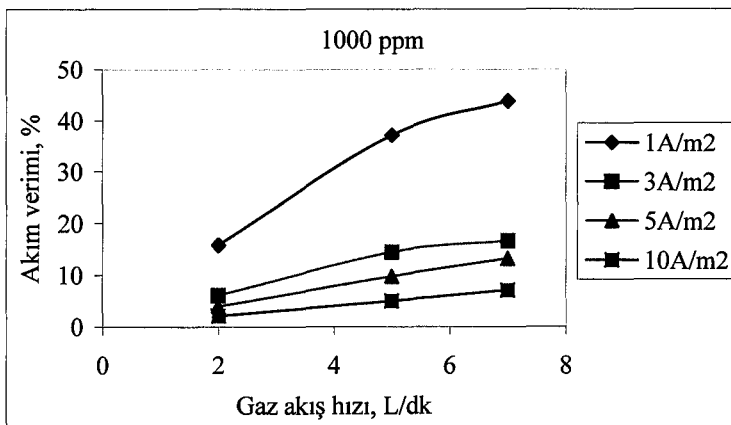


Şekil 5.37. 500 ppm H₂S derişiminde farklı akım yoğunluklarında, enerji tüketiminin gaz akış hızı ile değişimi

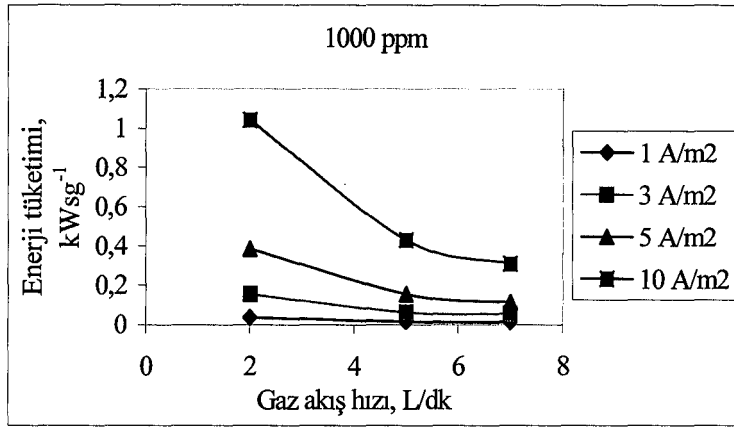
Hidrojen sülfür başlangıç derişimi 1000 ppm olan bu grup çalışmada, gaz akış hızının kirletici gaz giderimi üzerine etkileri Şekil 5.38'de, akım verimi üzerine etkileri Şekil 5.39'da ve enerji tüketimine etkileri Şekil 5.40'da, farklı hidrojen sülfür başlangıç derişimlerinde, 1 A/m² akım yoğunluğunda giderimin gaz akış hızı ile değişimi Şekil 5.41'de, farklı hidrojen sülfür başlangıç derişimlerinde, 1 A/m² akım yoğunluğunda akım veriminin gaz akış hızı ile değişimi Şekil 5.42'de ve farklı hidrojen sülfür başlangıç derişimlerinde, 1 A/m² akım yoğunluğunda enerji tüketiminin gaz akış hızı ile değişimi Şekil 5.43'de verilmiştir.



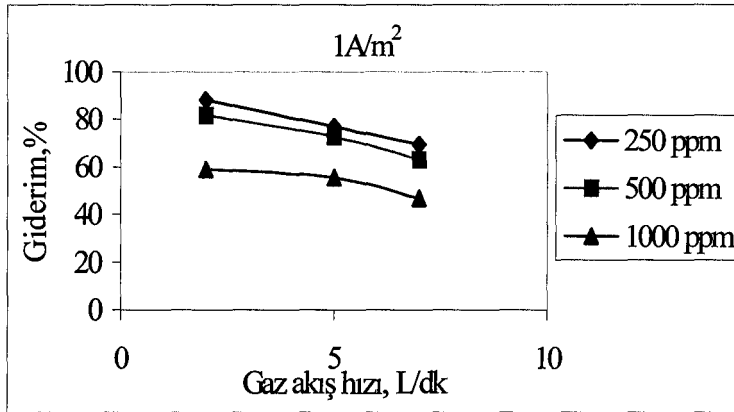
Şekil 5.38. 1000 ppm H₂S derişiminde farklı akım yoğunluklarında, H₂S gideriminin gaz akış hızı ile değişimi



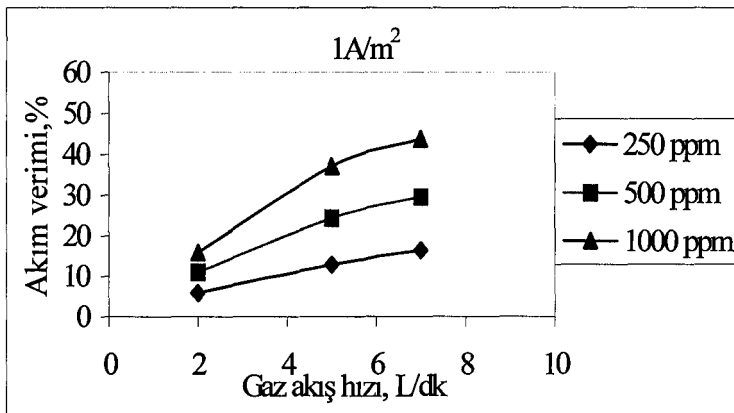
Şekil 5.39. 1000 ppm H₂S derişiminde farklı akım yoğunluklarında, akım veriminin gaz akış hızı ile değişimi



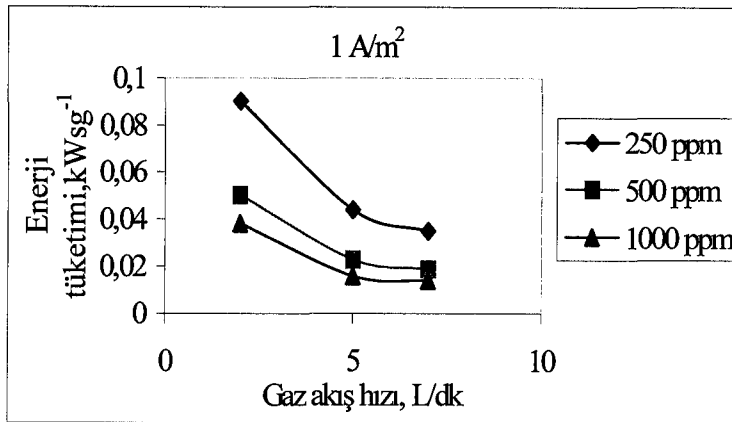
Şekil 5.40. 1000 ppm H₂S derişiminde farklı akım yoğunluklarında, enerji tüketiminin gaz akış hızı ile değişimi



Şekil 5.41. Farklı hidrojen sülfür başlangıç derişimlerinde, 1 A/m² akım yoğunluğunda giderimin gaz akış hızı ile değişimi



Şekil 5.42. Farklı hidrojen sülfür başlangıç derişimlerinde, 1 A/m² akım yoğunluğunda akım veriminin gaz akış hızı ile değişimi



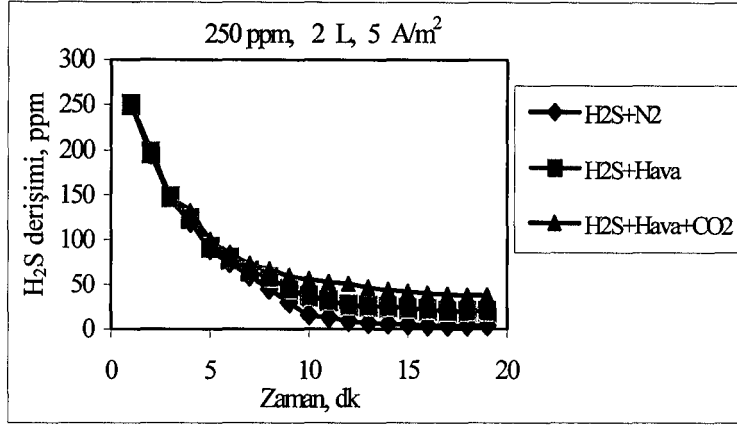
Şekil 5.43. Farklı hidrojen sülfür başlangıç derişimlerinde, 1 A/m² akım yoğunluğunda enerji tüketiminin gaz akış hızı ile değişimi

5.1.4. Gaz karışımındaki bileşenlerin hidrojen sülfür giderimi üzerine etkisinin incelendiği çalışmalar

Deneylerde kullanılan örnek gaz karışımı genellikle hidrojen sülfür ve azot gazlarıyla hazırlanmıştır. Çeşitli ortamlarda hidrojen sülfür gazı yanında bulunabilecek diğer gaz bileşenlerin hidrojen sülfür giderimine etkilerinin incelenmesi amacıyla CO₂, hava kullanılarak deneyler yapılmıştır. Hidrojen sülfür başlangıç derişimi 250 ppm, gaz akış hızı 2 L ve akım yoğunluğu 5 A/m² olarak seçilmiş, CO₂ derişimi sentez gazı bileşimine uygun olarak 5000 ppm alınmıştır. Deneysel çalışmada elde edilen sonuçlar Çizelge 5.4'te giderim üzerine etkileri ise Şekil 5.44'te görölmektedir.

Çizelge 5.4. Gaz karışımındaki bileşenlerin hidrojen sülfür giderimine etkisinin incelendiği deney sonuçları

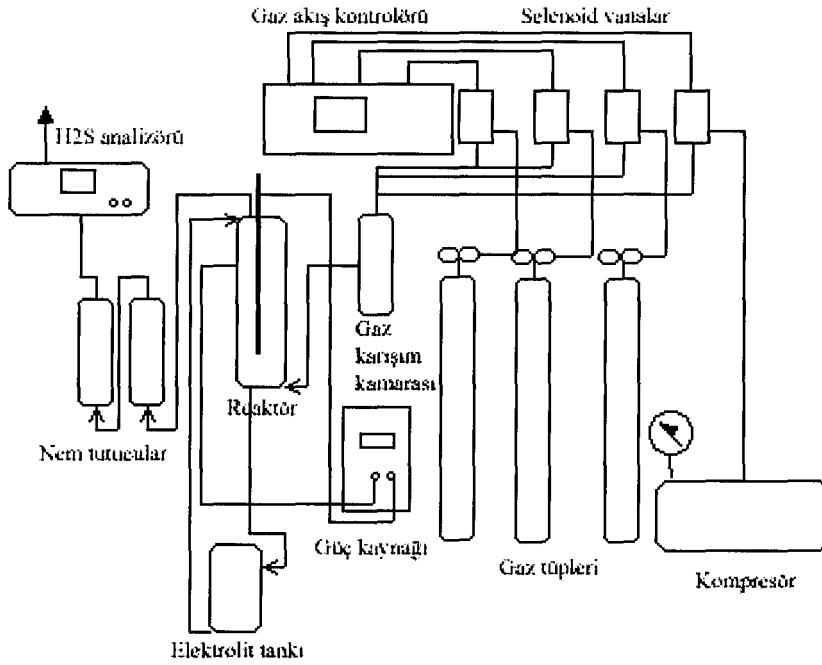
Gaz karışımı	Gerilim V	Giderim %	Akım verimi %	Enerji Tüketimi	
				kWs.g ⁻¹	kWsm ⁻³
H ₂ S+N ₂	9,0	98,4	1,32	1,076	0,375
H ₂ S+Hava	9,0	92,0	1,23	1,15	0,375
H ₂ S+N ₂ +CO ₂	9,2	84,8	1,13	1,27	0,383



Şekil 5.44. Gaz karışımındaki bileşenlerin hidrojen sülfür giderimine etkileri

5.2. Kesikli Geri Döngülü Deneysel Çalışmalar ve Sonuçları

Bu bölümde elektrolit geri döngüsünün ve sıcaklığın giderim üzerine etkisi araştırılmıştır. Elektrolit olarak 3 L 0,1 M Na₂SO₄ bazik çözeltisi kullanılmış ve denemeler sonunda geri döngü hızı 200 mL/dk olarak seçilmiştir. Gaz karışımı hidrojen sülfür ve azottan oluşmuştur. Kesikli geri döngülü sistem deney düzeneği Şekil 5.45'de gösterilmiştir.



Şekil 5.45. Kesikli geri döngülü sistem deney düzeneği

5.2.1. Kesikli geri döngülü çalışmanın hidrojen sülfür giderimine etkisi

Çizelge 5.5'te başlangıç hidrojen sülfür derişimi 250 ppm ve gaz akış hızı 2 L/dk olan gaz karışımı ile 5 A/m² akım yoğunluğunda gerçekleştirilen kesikli çalışma, 200 mL/dk elektrolit geri döngüsünde kesikli geri döngülü çalışma ile karşılaştırılmıştır.

Çizelge 5.5. Kesikli ve kesikli geri döngülü çalışma sonuçları

	Gerilim V	Giderim %	Akım verimi %	Enerji tüketimi	
				kWsg ⁻¹	kWsm ⁻³
Kesikli	9,0	98,4	1,32	1,076	0,375
Kesikli geri döngülü	9,2	92,8	1,24	1,16	0,38

5.2.2. Sıcaklığın etkisi

Sıcaklığın hidrojen sülfür giderimi üzerine etkisinin incelendiği bu çalışmada 5°C gibi düşük ve 70°C gibi yüksek sıcaklıklarda deneyler yapılmıştır. Başlangıç hidrojen sülfür derişimi 250 ppm ve gaz akış hızı 2 L/dk olarak seçilmiştir. 5 A/m² akım yoğunluğunda gerçekleştirilen deney sonuçları Çizelge 5.6'da gösterilmiştir.

Çizelge 5.6. Kesikli geri döngülü sistemde sıcaklığın giderim, akım verimi ve enerji tüketimi üzerine etkisi

Sıcaklık °C	Gerilim V	Giderim %	Akım verimi %	Enerji tüketimi	
				kWsg ⁻¹	kWsm ⁻³
5	9,2	82,4	1,10	1,31	0,38
20	9,2	92,8	1,24	1,16	0,38
70	9,1	96,4	1,29	1,11	0,38

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada hidrojen sülfürün kesikli sistemde ve kesikli geri döngülü sistemde elektrokimyasal yöntemle giderimi incelenmiştir. Kesikli sistemde akım yoğunluğunun, hidrojen sülfür başlangıç derişiminin, gaz akış hızının hidrojen sülfür giderimi, akım verimi ve enerji tüketimi üzerine etkileri araştırılmıştır. Örnek oluşturması amacı ile 250, 500 ve 1000 ppm başlangıç derişimlerinde azot+hidrojen sülfür karışımının 5 L/dk gaz akış hızında elektrolitten geçirilmesi sırasında hidrojen sülfür derişiminin zamanla değişimi ve sonrasında 5 A/m² akım yoğunluğunda elektrokimyasal giderimi Şekil 5.3, 5.7 ve 5.11'de verilmiştir. Her üç şekilde de görüldüğü gibi elektrokimyasal giderim 15-20 dakika gibi oldukça kısa bir süre almaktadır. Hidrojen sülfür giderimi 250 ppm başlangıç derişiminde %94, 500 ppm de %89,8 ve 1000 ppm de %73,5 olmuştur. Weaver ve Winnick (1992) %60 H₂, %35 CO₂, %0.65 H₂S ve azottan oluşan gaz karışımı ile 0,015 L/dk gaz akış hızında ve 973 K'de (700 A/m² akım yoğunluğunda) gerçekleştirdikleri çalışmada %98,8'lik hidrojen sülfür giderimini 60 saatlik bir sürede elde edilmişlerdir.

Elde edilen sonuçlardan akım yoğunluğunun artırılması ile kirletici gaz gideriminin arttığı fakat akım veriminin düştüğü ve enerji tüketiminin de arttığı görülmüştür. Uygulanan akım yoğunluğu 10A/m² ye ulaştığında 250 ppm başlangıç hidrojen sülfür derişimi ile 2 ve 5 L/dk gaz akış hızında ve 500 ppm başlangıç hidrojen sülfür derişimi ve 2 L/dk gaz akış hızında %100 giderime ulaşılmıştır. Uygulanan akım yoğunluğunun artışı elektrokimyasal süreçlerde madde akısını arttırdığından beklendiği gibi giderimin artmasına neden olmaktadır. Örneğin, başlangıç hidrojen sülfür derişimi 500 ppm ve gaz akış hızı 5 L/dk olan çalışmada 1A/m² akım yoğunluğunda kütle aktarım katsayısı 9,17x10⁻⁵ m/s iken 10 A/m² akım yoğunluğunda kütle aktarım katsayısı 22,1x10⁻⁵ m/s olmuştur. Ancak bu akım yoğunluğunu sağlamak üzere uygulanan gerilimin artırılması, enerji tüketiminin de artışına sebep olmuştur.

Üç farklı gaz akış hızında yapılan deneylerde, her derişimde gaz akış hızının artması ile hidrojen sülfür gideriminin düştüğü görülmüştür. Bu düşüş, düşük akım yoğunluklarında daha belirginken, yüksek akım yoğunluklarında daha

azdır. 500 ppm başlangıç hidrojen sülfür derişimi ve $10A/m^2$ akım yoğunluğunda 2 L/dk gaz akış hızında %100 hidrojen sülfür giderimi elde edilirken, 7 L/dk gaz akış hızında bu değer %90,4'e düşmüştür. Artan gaz akış hızı hidrojen sülfürün reaktörde kalış süresini azalttığından bu durum %giderimde düşüş olarak ortaya çıkmıştır. Akım verimi incelendiğinde ise, gaz akış hızının artması ile akım verimi de artmaktadır. 1000 ppm başlangıç hidrojen sülfür derişimi ve $1 A/m^2$ akım yoğunluğunda 2 L/dk gaz akış hızında akım verimi %15,82 iken, 7 L/dk gaz akış hızında bu değer %43,83'e yükselmiştir. Birim zamanda kullanılan akım aynı kalırken gaz akış hızının artması ile, yüksek hızlarda dönüştürülen hidrojen sülfürün miktarı, düşük hızlarda dönüştürülen hidrojen sülfürün miktarına göre yüksek olduğundan akım verimi artmaktadır. Örneğin, $10 A/m^2$ akım yoğunluğunda ve 1000 ppm hidrojen sülfür başlangıç derişiminde yapılan çalışmada 2 L/dk gaz akış hızında kütle aktarım katsayısı $4,36 \times 10^{-5}$ m/s iken 7 L/dk gaz akış hızında kütle aktarım katsayısı $14,1 \times 10^{-5}$ m/s olmuştur. Bu da yaklaşık üç kat yüksek akış hızında, dönüşen madde miktarının, düşük akış hızındakine göre üç kat fazla olduğunu göstermektedir. Enerji tüketimi ise gaz akış hızının artması ile düşmektedir. 1000 ppm başlangıç hidrojen sülfür derişimi ve $1 A/m^2$ akım yoğunluğunda 2 L/dk gaz akış hızında enerji tüketimi $3,2 \times 10^{-2}$ kWsm⁻³ iken, 7 L/dk gaz akış hızında bu değer $9,5 \times 10^{-3}$ kWsm⁻³'e düşmüştür. Enerji tüketiminin geçen birim gaz hacmi başına hesaplanması hacmin yüksek olduğu yüksek akış hızlarında enerji tüketiminin düşmesine sebep olmaktadır.

Hidrojen sülfür başlangıç derişiminin, hidrojen sülfür giderimine etkisi üç farklı başlangıç değeriyle incelenmiştir. Başlangıç derişimin artması ile hidrojen sülfür % giderimi düşmüştür. Başlangıç hidrojen sülfür derişimi artarken akım verimi derişim ile yükselmiş, enerji tüketimi ise düşmüştür. Artan başlangıç hidrojen sülfür değerleriyle dönüştürülen hidrojen sülfür miktarının artması spesifik enerji tüketiminin düşmesine sebep olmuştur. 250 ppm başlangıç derişiminde, $1A/m^2$ akım yoğunluğunda ve 7 L/dk gaz akış hızında hidrojen sülfür giderimi %69.6 iken, 1000ppm başlangıç derişiminde, $1A/m^2$ akım yoğunluğunda ve 7 L/dk gaz akış hızında hidrojen sülfür giderimi %46,8'e düşmüş, akım verimi %16,34'ten %43,83'e yükselmiştir. Enerji tüketimi ise aynı koşullarda $3,5 \times 10^{-2}$ kW/g'dan $1,4 \times 10^{-2}$ 'ye düşmüştür. 5 L/dk gaz akış hızında ve $3 A/m^2$ akım

yoğunluğunda, 250 ppm başlangıç hidrojen sülfür derişiminde kütle aktarım katsayısı $15,7 \times 10^{-5}$ m/s iken 1000 ppm de $7,45 \times 10^{-5}$ m/s ye düşmüştür.

Gaz karışımındaki bileşenlerin hidrojen sülfür giderimine etkisinin incelendiği çalışmada, gaz karışımları azot gazı yerine hava ve azot+CO₂ gazları kullanılarak hazırlanmıştır. Azot ve hidrojen sülfür gaz karışımında %98,4'lük giderime ulaşılabilirken giderim hava ve hidrojen sülfür gaz karışımında %92 ve hidrojen sülfür+CO₂+ azot karışımında % 84,8 olmuştur. Ortamda karbon dioksit bulunduğunda elektrokimyasal olarak tepkimeye girerek karbonata yükseltgenmekte ve karbon dioksit bulunmadığı tüm diğer koşulların aynı olduğu duruma göre giderim düşmektedir.

Kesikli sistem ile kesikli geri döngülü sistem karşılaştırıldığında, geri döngü uygulanması durumunda hidrojen sülfür giderimi üzerinde belirgin bir etki gözlenmemiştir.

Kesikli geri döngülü sistemde sıcaklığın etkisi incelendiğinde ise sıcaklıkla giderimin arttığı görülmüştür. Aynı zamanda akım verimi de artmış buna karşılık enerji tüketimi düşmüştür.

Literatür taramasında, hidrojen sülfürün elektrokimyasal olarak gideriminin laboratuvar ölçeğinde gerçekleştirildiği görülmüştür. Çalışmalar genelde yüksek sıcaklıklarda ve çok düşük akış hızlarında yapılmıştır. Alexander ve Winnick (1994) 100 ppm H₂S, % 1,45 CO₂ ve %3,9 H₂O içeren gaz karışımıyla 0,45 L/dk gaz akış hızında, 8 A/m² akım yoğunluğunda gerçekleştirdiği çalışmada %98 hidrojen sülfür giderimine ulaşmıştır. Diğer bir çalışmada ise %60 H₂, %35 CO₂, %0,65 H₂S ve azottan oluşan gaz karışımı ile 973 K'de 512 A/m² akım yoğunluğunda 0,03 L/dk gaz akış hızında %60 giderim elde edilmiştir (Weaver ve Winnick 1992). Bu çalışmada ise elektrokimyasal dönüşüm için kullanılan reaktör ve yardımcı donanımlar laboratuvar ölçeğinden daha büyük tasarlanmıştır. Literatürde rastlananlara göre oldukça yüksek bir gaz akış hızı olan 2 L/dk akış hızında ve 250 ppm ile 500 ppm başlangıç hidrojen sülfür derişiminde, 10 A/m² akım yoğunluğunda %100 hidrojen sülfür giderimine ulaşılmış, ayrıca 7 L/dk gibi çok daha yüksek akış hızlarında aynı koşullarda sırası ile %95,6 ve %90,4 hidrojen sülfür giderimi sağlanmıştır. 1000 ppm başlangıç hidrojen sülfür derişiminde, 1 A/m² akım yoğunluğunda ve 7 L/dk gaz akış

hızında akım verimi %43,83 olmuştur. Ancak endüstriyel uygulamalar için daha büyük ölçekli pilot çalışmalara gerek vardır. Özellikle çalışmanın maliyet analizleri ancak bu çalışmalarla yapılabilir.

KAYNAKLAR

ABBASIAN, J., *Development of advanced sorbents for hot gas desulfurization*, Fuel and Energy Abstracts, **38**, 439-440, (1997).

ABBASIAN, J. ve SLIMANE, R.B., *Utilization of metal oxide-containing waste materials for hot coal gas desulfurization*, Fuel Processing Technology, **70**, 97-113, (2001).

ADANEZ, J., GARCIA-LABIANO, F., DE DIEGO, L.F. ve FIERRO, V., *Utilization of calcium acetate and calcium magnesium acetate for H₂S removal in coal gas cleaning at high temperatures*, Energy&Fuels, **13**, 440-448, (1999).

ADANEZ, J., *H₂S Removal by injection of calcium based sorbents in an entrained bed reactor*, Fuel and Energy Abstracts, **39**, 61, (1998).

AKSOY, A. ve ATIMTAY, A., *Kükürtlü hidrojen gazının giderilmesi için rejenere edilebilen bir sorbent geliştirilmesi*, Yanma ve Hava Kirliliği Kontrolü II. Ulusal Sempozyumu ve Hava Kalitesinin Kontrolünde Ulusal Hedef ve Stratejiler, Yöresel ve Sektörel Uygulamalar Paneli Bildiriler Kitabı (Ed: KARA, S.), T.C. Anadolu Üniversitesi Yayınları, Eskişehir, Türkiye No:786, 447-459 (1993).

ALEXANDER, S. R. ve WINNICK, J., *Removal of hydrogen sulfide from natural gas through an electrochemical membrane separator*, AIChE Journal, **40**, 613-620, (1994).

ALEXANDER, S., *Removal of H₂S through an electrochemical membrane separator*, Environmental Oriented Electrochemistry, (Ed: SEQUEIRA, C.A.C.), Elsevier Science B.V., 535-564, (1995).

ASTARITA, G., SAVAGE, D.W. ve BISIO, A., *Gas treating with chemical solvents*, John Wiley & Sons, (1983).

BAKKER, W.J.W., VAN ROSSEN, J.C.P., JANSSENS, J.P. ve MOULIJN, J.A., *hot gas cleaning, sulfiding mechanisms in absorption of H₂S by solids*, (Ed: Atımtay, A. ve Harrison, D.P.), NATO ASI Series, Series G: Ecological Sciences, **42**, 159-178, (1998).

BAKKER, W.J.W., VRIESENDORP, M., KAPTEIJN, F. ve MOULIJN, J.A., *Sorbent development for continuous regenerative H₂S removal in a rotating minilith reactor*, Canadian Journal of Chemical Engineering, **74** (5), 713-718, (1996).

BANDOSZ, T.J., *Effect of pore structure and surface chemistry of virgin activated carbons on removal of hydrogen sulfide*, Carbon, **37**, 483-491, (1999).

BANKS, E.K. ve WINNICK, J., *Electrochemical reactions of H₂S in molten sulphide*, Journal Of Applied Electrochemistry, **16**, 583-590, (1986).

BESSARABOU, D.G., SANDERSON, R.D., POPKOV, Y.M. ve TIMASHEV, S.F., *Characterisation of membranes for electrochemically aided gas separation: Morphology of platinum deposition, desulfurization at moderate temperatures*, Advances in Environmental Research, **4**, 147-162, (1998).

BOLMER, P.W., *Removal of hydrogen sulfide from a hydrogen sulfide-hydrocarbon gas mixture by electrolysis*, U.S.Patent No:3409520, (1968).

BRETSCHNEIDER, B. ve KURFURST, J., *Air pollution control technology*, Madeleine Stulikova, Amsterdam Elsevier, (1987).

BUCKLIN, R.W. ve SCHENDEL, R.L., *Comparison of physical solvents used for gas processing*, Acid and Sour Gas Treating Processes, (Ed: NEWMAN, S.A.), Gulf Publishing. Co, 42-79, (1985).

CAL, M.P., *Cleanup of hot coal gas with carbon-based sorbents*, Fuel and Energy Abstracts, **38**(6), 438-439, (1997).

CAL, M.P., STRICKLER, B.W., LIZZIO, A.A. ve GANGWAL, S.K., *High temperature hydrogen sulfide adsorption on activated carbon, ii. effects of gas temperature, gas pressure and sorbent regeneration*, Carbon, **38**, 1767–1774, (2000a).

CAL, M.P., STRICKLER, B.W. ve LIZZIO, A.A., *High temperature hydrogen sulfide adsorption on activated carbon i. effects of gas composition and metal addition*, Carbon, **38**, 1757–1765, (2000b).

CAO, D. ve ADESINA, A.A., *Fluidised bed reactor studies of H₂S decomposition over supported bimetallic ru catalysts*, Catalysis Today, **49**, 23-31, (1999).

CHAN, P.P.Y., VANIDJEE, K., ADESINA, A.A. ve ROGERS, P.L., *Modeling and simulation of non-isothermal catalytic packed bed membrane reactor for H₂S decomposition*, Catalysis Today, **63**, 379–385, (2000).

CHENG, A.Y. ve WINNICK, J., *The electrochemical kinetics of sulfur dioxide reactions in molten bisulfates*, Electrochimica Acta, **30**(12), 1631-1634, (1985).

CHIANG, H.L., TSAI, J.H., CHANG, D.H. ve JENG, F.T., *Diffusion of hydrogen sulfide and methyl mercaptan onto microporous alkaline activated carbon*, Chemosphere, **41**, 1227-1232, (2000).

CHUANG, K.T., DONINI, J.C., SANGER, A.R. ve SLAVOV, S.V., *A proton-conducting solid state H₂S-O₂ fuel cell 2. production of liquid sulfur at 120-1458°C*, International Journal of Hydrogen Energy, **25**, 887-894, (2000).

CHUN, S.W., JANG, J.Y., PARK, D.W., WOO, H.C. ve CHUNG, J.S., *Selective oxidation of H₂S to elemental sulfur over TiO₂/SiO₂ catalysts*, Applied Catalysis B: Environmental, **16**, 235-243, (1998).

CHUNG, J.S., PAIK, S.C., KIM, H.S., LEE, D.S. ve NAM, I.S., *Removal of H₂S and/or SO₂ by catalytic conversion technologies*, Catalysis Today, **35**(1-2), 37-43, (1997).

CHUNG, Y.C., HUANG, C., TSENG, C.P. ve PAN, J.R., *Biotreatment of H₂S and NH₃ containing waste gases by co-immobilized cells biofilter*, Chemosphere, **41**, 329-336, (2000).

CHUNG, Y.C., HUANG, C. ve TSENG, C.P., *Biological elimination of H₂S and NH₃ from wastegases by biofilter packed with immobilized heterotrophic bacteria*, Chemosphere, **43**, 1043-1050, (2001).

CHUNG, Y.C., HUANG, C.P. ve LI, C.F., *Removal characteristics of H₂S by Thiobacillus Novellus CH₃ biofilter in autotrophic and mixotrophic environments*, Journal of Environmental Science and Health Part a Environmental Science and Engineering & Toxic and Hazardous Substance Control, **32**(5), 1435-1450, (1997).

CHUNG, Y.C., HUANG, C.P. ve TSENG, C.P., *Biodegradation of hydrogen sulfide by a laboratory-scale immobilized pseudomonas putida ch11 biofilter*, Biotechnology Progress, **12**(6), 773-778, (1996).

COMAS, J., BALAGUER, M., POCH, M. ve RIGOLA, M., *Pilot plant evaluation for hydrogen sulphide biological treatment:determination of optimal*

conditions linking experimental and mathematical modelling, Environmental Technology, **20**(1), 53-59, (1999).

CUONG, P.H., CROUZET, C., ESTOURNES, C. ve LEDOUX, M.J., *High temperature H₂S removal over high specific surface area beta-sic supported iron oxide sorbent-part 2 sulfidation and regeneration*, Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions, **94**(3), 443-450, (1998).

DEBERRY, D., *Chemical evolution of liquid redox processes*, Environmental Progress, **16**(3), 193-199, (1997).

EDLUND, D.J. ve PLEDGER, W.A., *Catalytic platinum-based membrane reactor for removal of H₂S from natural gas streams*, Alex Stern Honorary Symposium on Membrane-Based Gas Separations; Journal of Membrane Science, **94**, 111-119, (1994).

ELSEVIERS, W.F. ve VERELST, H., *Transition metal oxides for hot gas desulphurisation*, Fuel, **78**, 601-612, (1999).

FAN, J., OHASHI, H., OHYA, H., AIHARA, M., TAKEUCHI, T., NEGISHI, Y. ve SEMENOVA, S.I., *Analysis of a two-stage membrane reactor integrated with porous membrane having knudsen diffusion characteristics for the thermal decomposition of hydrogen sulfide*, Journal of Membrane Science , **166**, 239-247, (2000).

FENOUIL, L.A. ve LYNN, S., *Study of calcium-based sorbents for high-temperature H₂S removal. 2. kinetics of H₂S sorption by calcined limestone*, Fuel and Energy Abstracts, **37**(1), 6, (1996).

FENOUIL, L.A. ve LYNN, S., *Study of calcium-based sorbents for high-temperature H₂S removal. 3. Comparison of calcium-based sorbents for coal gas desulfurization*, Fuel and Energy Abstracts, **36**(6), 467, (1995).

FLYTZANI-STEPHANOPOULOS, M. ve LI, Z., *Kinetics of sulfidation reactions between H₂S and bulk oxide sorbents*, Desulfurization of Hot Coal Gas (Ed: ATIMTAY, A.T. ve HARRISON, D.P.), NATO ASI Series, **42**, 179-213, (1998).

GARCIA, B. ve TAKARADA, T., *Ca ion-exchanged coal char as H₂S sorbent*, Fuel, **78**, 573–581, (1999).

GARCIA-LABIANO, F., DE DIEGO, L.F. ve ADANEZ, J., *Effectiveness of natural, commercial and modified calcium-based sorbents as H₂S removal agents at high temperatures*, Environmental Science & Technology, **33**(2), 288-293, (1999).

GASPER-GALVIN, L.D., ATIMTAY, A.T. ve GUPTA, R.P., *Zeolite-supported metal oxide sorbents for hot-gas desulfurization*, Industrial & Engineering Chemistry Research, **37**(10), 4157-4166, (1998).

HARRISON, D.P., *Performance analysis of ZnO based sorbents in removal of H₂S from fuel gas*, Desulfurization of hot coal gas, (Ed: ATIMTAY, A. ve HARRISON, D.P.), NATO ASI Series, Series G: Ecological Sciences, **42**, 213-243, (1998).

HEESINK, A.B.M., BRILMAN, D.W.F. ve VAN SWAAIJ, W.P.M., *Model for the sulfidation of calcined limestone and its use in reactor models*, AIChE journal, **44**(7), 1657-1666, (1998).

HERNANDEZ-VALENCIA, V.N., HLAVINKA, M.W. ve BULLIN, J.A., *Design glycol units for maximum efficiency*, Proceeding of The Seventy-First GPA Annual Convention., Tulsa, OK: Gas Processors Association, 310-317, (1992).

HOGENDOORN, J.A., VAN SWAAIJ, W.P.M. ve VERSTEEG, G.F., *Continuous gas separation with liquid impregnated particles in gas-solid reactors*, Chemical Engineering Communications, **144**, 19-50, (1996).

JOTHIMURUGESAN, K. ve GANGWAL, S.K., *Regeneration of zinc titanate H₂S sorbents*, Industrial & Engineering Chemistry Research, **37**(5), 1929-1933, (1998).

JÜTTNER, K., GALLA, U. ve SCHMIEDER, H., *Electrochemical approaches to environmental problems in the process industry*, Electrochimica Acta, **45**, 2575–2594, (2000).

KELSALL, G.H. ve THOMPSON, I., *Redox chemistry of H₂S oxidation by the british gas stretford process part. i: thermodynamics of sulphur-water systems at 298 K*, Journal of Applied Electrochemistry, **23**(4), 279-286, (1993a).

KELSALL, G.H. ve THOMPSON, I., *Redox chemistry of H₂S oxidation by the british gas stretford process part. ii: electrochemical behavior of aqueous hydrosulphide (HS⁻) solutions*, Journal of Applied Electrochemistry, **23**(4), 287-295, (1993b).

KIM, N.J., HIRAI, M. ve SHODA, M., *Comparison of organic and inorganic carriers in removal of hydrogen sulfide in biofilters*, Environmental Technology, **19**(12), 1233-1241, (1998).

KING, R.L. ve BULLIN, J.A., *New directions in process simulation*, Proceeding of The Sixty-Fifth GPA Annual Convention., Tulsa, OK:Gas Processors Association, 176-180, (1986).

KIRK, T.J. ve WINNICK, J., *A hydrogen sulfide solid oxide fuel cell using ceria-based electrolytes*, Journal Electrochemical Society, **140**(12), 3494-3496, (1993).

KIRK-OTHMER, *Sulfonation and sulfation to thorium and thrium compounds*, Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley & Sons, New York, **22**, 114-121, (1983).

KOHL, A.L. ve RIESENFELD, F.C., *Gas purification*, 4th ed. Houston, Gulf Pub. Co., (1985).

KONTTINEN, J.T., ZEVENHOVEN, C.A.P. ve HUPA, M.M., *Hot gas desulfurization with zinc titanate sorbents in a fluidized bed. 1. determination of sorbent particle conversion rate model parameters*, Industrial & Engineering Chemistry Research, **36**(6), 2332-2339, (1997a).

KONTTINEN, J.T., ZEVENHOVEN, C.A.P. ve HUPA, M.M., *Hot gas desulfurization with zinc titanate sorbents in a fluidized bed. 2. reactor model*, Industrial & Engineering Chemistry Research, **36**(6), 2340-2345, (1997b).

KOROS W.J. ve MAHAJAN R., *Pushing the limits on possibilities for large scale gas separation: which strategies*, Journal of Membrane Science, **175**, 181–196, (2000).

KWON, K.C., CROWE, E.R. ve GANGWAL, S.K., *Reactivity of metal oxide sorbents for removal of sulfur compounds from coal gases at high temperature and pressure*, Separation Science and Technology, **32**(1-4), 775-792, (1997).

LAPERDRIX, E., COSTENTIN, G., NGUYEN, N., STUDER, F. ve LAVALLEY J.C., *Study of H₂S selective oxidation on new model catalysts influence of composition*, Catalysis Today, **61**, 149–155, (2000).

LEDOUX, M.J., PHAM-HUU, C., KELLER, N., NOUGAYRÈDE, J., SAVIN-PONCET, S. ve BOUSQUET, J., *Selective oxidation of h₂s in claus tail-gas over sic supported nis₂ catalyst*, Catalysis Today, **61**, 157–163, (2000).

LEE, T.J., *Removal of H₂S from high-temperature coal derived gases by zinc based sorbent*, Fuel and Energy Abstract, **38**(4), 226, (1997).

LEE, Y.S., KIM, D.S., KIM, K.H., KIM, H.T. ve YOO, K.O., *Effect of sulfidation oxidative regeneration cycle on the solid structural changes of sorbent for high-temperature removal of H₂S*, Korean Journal of Chemical Engineering, **13**(4), 427-430, (1996).

LI, K., KONG J. ve TAN, X., *Design of hollow fibre membrane modules for soluble gas removal*, Chemical Engineering Science, **55**, 5579-5588, (2000).

LI, K., WANG, D.L., KOE, C.C. ve TEO, W.K., *Use of asymmetric hollow fibre modules for elimination of H₂S from gas streams via a membrane absorption method*, Chemical Engineering Science, **53**(6), 1111-1119, (1998).

LI, Y.X., GUO, H.X., LI, C.H. ve ZHANG, S.B., *A study on the apparent kinetics of H₂S removal using a zno-mno desulfurizer*, Industrial & Engineering Chemistry Research, **36**(9), 3982-3987, (1997).

LI, Z.J. ve FLYTZANI-STEPHANOPOULOS, M., *Cu-Cr-O and Cu-Ce-O regenerable oxide sorbents for hot gas desulfurization*, Industrial & Engineering Chemistry Research, **36**(1), 187-196, (1997).

LIANG, B., KORBEE, R., GERRITSEN, A.W. ve VAN DEN BLEEK, C.M., *Effect of manganese content on the properties of high temperature regenerative H₂S acceptor*, Fuel, **78**, 319-325, (1999).

LIANG, B., KORBEE, R., GERRITSEN, A.W. ve VAN DEN BLEEK, C.M., *Effect of manganese content on the properties of high temperature regenerative H₂S acceptor*, Fuel, **78**(3), 319-325, (1999).

LIM, H.S. ve WINNICK, J., *Electrochemical removal and concentration of hydrogen sulfide from coal gas*, , Journal of The Electrochemical Society, **131**(3), 562-568, (1984).

LIU, M., He, P., LUO, J.L., SANGER, A.R.,ve CHUANG, K.T., Performance of a solid oxide fuel cell utilizing hydrogen sulfide as fuel, Journal of Power Sources, **94**, 20-25, (2001).

LU, G.Q. ve LAU, D.D., *Characterisation of sewage sludge-derived adsorbents for H₂S removal. 2.surface and structural evolution in chemical activation*, Gas Separation & Purification, **10**(2), 103-111, (1996).

LU, G.Q., *Preparation and evaluation of adsorbents from waste carbonaceous materials for SO_x and NO_x removal*, Environmental Progress, **15**(1), 12-18, (1996).

MACKENZIE, D.H., PRAMBIL, F.C., DANIELS, C.A. ve BULLIN, J.A., *Design & operation of a selective sweetening plant using MDEA*, Energy Progress, 31-36, (1987).

MOJTAHEDI, W. ve ABBASIAN, J., *H₂S removal from coal gas at elevated temperature and pressure in fluidized bed with zinc titanate sorbents. 1. Cyclic tests*, Fuel and Energy Abstracts, **36**(4), 257, (1995).

MONNERY, W.D., HAWBOLDT, K.A., POLLOCK, A. ve SVRCEK, W.Y., *New experimental data and kinetic rate expression for the claus reaction*, Chemical Engineering Science, **55**, 5141-5148, (2000).

OHASHI, H., OHYA, H., AIHARA, M., NEGISHI, Y. ve SEMENOVA, S.I., *Hydrogen production from hydrogen sulfide using membrane reactor integrated with porous membrane having thermal and corrosion resistance*, Journal of Membrane Science, **146**, 39-52, (1998).

PACHECO, M.A. ve ROCHELLE, G.T., *Rate-based modeling of reactive absorption of CO₂ and H₂S into aqueous methyldiethanolamine*, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **37**(10), 4107-4117, (1998).

PARK, D.W., CHUN, S.W., JANG, J.Y., KIM, H.S., WOO, H.C. ve CHUNG, J.S., *Selective removal of H₂S from coke oven gas*, *Catalysis Today*, **44**(1-4), 73-79, (1998).

PERRY, R.H., *Perry's chemical engineers' handbook*, (Ed: GREEN D.W. ve MALONEY J.O.), 7th ed., McGraw-Hill, New York, (1997).

PETERSON, D. ve WINNICK, J., *A hydrogen sulfide fuel cell using a proton-conducting solid oxide*, *Journal Electrochemical Society*, **143**(3), L56,(1996).

PETERSON, D.R. ve WINNICK, J., *Utilization of hydrogen sulfide in an intermediate-temperature ceria based solid oxide fuel cell*, *Journal Electrochemical Society*, **145**(5), 1449-1454, (1998).

PETROV, K. ve SRINIVASAN, S., *Low temperature removal of hydrogen sulfide from sour gas and its utilization for hydrogen and sulfur production*, *Int. J. Hydrogen Energy*, **21**(3), 163-169, (1996).

PHAM-HUU, C., ESTOURNES, C., HEINRICH, B., CROUZET, C. ve LEDOUX, M.J., *High temperature removal of H₂S over iron oxide supported on SiC*, *Journal de Physique IV*, **7**(C1), 677-678, (1997).

PHAM-HUU, C., ESTOURNES, C., HEINRICH, B. ve LEDOUX, M.J., *High temperature H₂S removal over high specific surface area beta-sic supported iron oxide sorbent-part 1 preparation and characterization*, *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions*, **94**(3), 435-442, (1998).

POHORECKI, R. ve MOZENSKI, C., *A new absorbent for carbon dioxide and hydrogen sulphide absorption process*, Chemical Engineering and Processing, **37**, 69–78, (1998).

POLASEK, J.C., IGLESIAS-SILVAJERRY, G.A. ve BULLIN, A.J., *Using mixed amine solutions for gas sweetening*, Proceedings of The Seventy-First GPA Annual Convention. Tulsa, OK: Gas Processors Association, 58-63, (1992).

PRIMAVERA, A., TROVARELLI, A., ANDREUSSI, P. ve DOLCETTI, G., *The effect of water in the low-temperature catalytic oxidation of hydrogen sulfide to sulfur over activated carbon*, Applied Catalysis A General, **173**, 185-192, (1998).

PROBSTEIN, R.F. ve HICKS, R.E., *Synthetic fuels*, Mc Graw-Hill, New York,(1982).

ROBINSON, J.S., SMITH, D.S. ve WINNICK, J., *Electrochemical membrane separation of H₂S from reducing gas streams*, AIChE Journal, **44**, 168-2174, (1998).

ROBINSON, J.S. ve WINNICK, J., *Theoretical limiting prediction of H₂S removal efficiency from coal gasification streams using an intermediate temperature electrochemical separation process*, Journal of Applied Electrochemistry, **28**(12), 1343-1349, (1998).

SASAOKA, E., SADA, N., MANABE, A., UDDIN, M.A. ve SAKATA, Y., *Modification of ZnO-TiO₂ high-temperature desulfurization sorbent by ZrO₂ addition*, Industrial & Engineering Chemistry Research, **38**(3), 958-963, (1999).

SCOTT, K., FANNON, T. ve WINNICK, J., *Electrochemical flue gas desulfurization reactions in a pyrosulfate-based electrolyte*, J. Electrochem.Soc.:Electrochemical Science and Technology, **135**(3), 573-577, (1988).

SHIN, M.Y., PARK, D.W. ve CHUNG, J.S., *Development of vanadium-based mixed oxide catalysts for selective oxidation of H₂S to sulfur*, Applied Catalysis B: Environmental, **30**, 409–419, (2001).

SHINABE, K., OKETANI S., OCHI, T., KANCHANATAWEE, S. ve MATSUMURA, M., *Characteristics of hydrogen sulfide removal in a carrier-packed biological deodorization system*, Biochemical Engineering Journal, **5**, 209–217, (2000).

SHREVE, R.N. ve BRINK, J.A., Kimyasal proses endüstrileri I, (Çev: ÇATALTAŞ, A.İ.), İnkılap-Aka Basımevi, İstanbul, (1983).

SLIMANE, R.B. ve ABBASIAN, J., *Copper-based sorbents for coal gas desulfurization at moderate temperatures*, Industrial and Engineering Chemistry Research, **39**(5), 1338-1344, (2000).

SLIMANE, R.B. ve ABBASIAN, J., *Regenerable mixed metal oxide sorbents for coal gas desulfurization at moderate temperatures*, Advances in Environmental Research, **4**(2), 147-162, (2000).

SLIMANE, R.B. ve ABBASIAN, J., *Regenerable mixed metal oxide sorbents for coal gas Separation and Purification Technology*, **14**, 201–208, (1998).

SMIT, C.J. ve HEYMAN, E.C., *Present status sulferox process*, The Ninth Gas Research Institute Sulfur Recovery Conference, San Antonio, Texas, (1999).

STERN, D.L., NARIMAN, K.E., BUCHANAN, J.S., BHOORE, N.A., JOHNSON, D.L. ve GRASSELLI, R.K., *The mobil oil SO_x treatment process (MOST). catalytic removal of SO_x and H₂S from refinery tailgas*, Catalysis Today, **55**, 311–316, (2000).

TAMHANKAR, S.S. ve WEN, C.Y., *High-temperature hydrogen sulfide removal using a regenerable iron oxide sorbent*, Industrial Gas Separations, (Ed: WHYTE, T.E., YON, C.M. ve WAGENER, E.H.), ACS Symposium Series 223 American Chemical Society, (1983).

TAN, X.Y., WU, D.Y. ve YUAN, Q., *Analysis of the removal of H₂S with impregnated activated carbon*, Chinese Journal of Chemical Engineering, **5**(2), 97-104, (1997).

THAERON, C., PARRILLO, D.J., SIRCAR, S., CLARKE, P.F., PARANJAPE, M. ve PRUDEN, B.B., *Separation of hydrogen sulfide-methane mixtures by selective surface flow membrane*, Separation and Purification Technology, **15**, 121-129,(1999).

UHM, J.H., SHIN, M.Y., ZHIDONG, J. ve CHUNG, J.S., *Selective oxidation of H₂S to elemental sulfur over chromium oxide catalysts*, Applied Catalysis B: Environmental, **22**, 293-303, (1999).

VAN DER HAM, A.G.J., VENDERBOSCH, R.H., PRINS, W. ve VAN SWAAIJ, W.P.M., *Survey of desulfurization processes for coal gas*, , Desulfurization of hot coal gas, (Ed: ATIMTAY, A. ve HARRISON, D.P.), NATO ASI Series, Series G: Ecological Sciences, **42**, 117-136, (1998).

VENDERBOSCH, R.H., PRINS, W. ve VAN DER HAM, A.G.J., *Removal of H₂S from coal gas : effect of various parameters on the desulfurization efficiency*, Desulfurization of hot coal gas, (Ed: ATIMTAY, A. ve HARRISON, D.P.), NATO ASI Series, Series G: Ecological Sciences, **42**, 137-158, (1998).

VITOLO, S. ve PINI, R., *Deposition of sulfur from H₂S on porous adsorbents and effect on their mercury adsorption capacity*, Geothermics, **28**, 341-354, (1999).

WEAVER, D. ve WINNICK, J., *Performance of an electrochemical membrane H₂S separator*, Journal of The Electrochemical Society, **139**(2), 492-498, (1992).

WEAVER, D. ve WINNICK, J., *Evaluation of cathode materials for the electrochemical membrane H₂S separator*, Journal of The Electrochemical Society, **138**(6), 1626-1637, (1991).

WEAVER, D. ve WINNICK, J., *Electrochemical removal of H₂S from hot gas streams nickel/nickel sulfide cathode performance*, J. Electrochem. Soc.; Electrochemical Science And Technology, **134**(10), 2451-2458, (1987).

WEAVER, D. ve WINNICK, J., *Sulfation of the molten carbonate fuel cell anode*, J. Electrochem. Soc., **136**(6), 1679-1686, (1989).

WHITE, J.D., GROVES, F.R. ve HARRISON, D.P., *Elemental sulfur production during the regeneration of iron oxide high-temperature desulfurization sorbent*, Catalysis Today, **40**(1), 47-57, (1998).

WHITE, K.A. ve WINNICK, J., *Electrochemical removal of H₂S from hot coal gas: electrode kinetics*, Electrochimica Acta, **30**(4), 511-519, (1985).

WINNICK, J., *Electrochemical membrane gas separation*, Chemical Engineering Progress, 41-46, (1990).

WINNICK, J., *Electrochemical separation and concentration of sulfur containing gases from gas mixtures*, U.S.Patent No:4772366, (1988).

YOSHIKAWA, F., *Development of low temperature dry process desulfurization agents for gas purification*, Fuel and Energy, **38**(5), 351, (1997).

YOURONG, W., HEQING, Y. ve E'FENG, W., *The electrochemical oxidation and the quantitative determination of hydrogen sulfide on a solid polymer*

electrolyte-based system Short Communication, Journal of Electroanalytical Chemistry, **497**, 163–167, (2001).

ZENG, Y., KAYTAKOGLU, S. ve HARRISON, D.P., *Reduced cerium oxide as an efficient and durable high temperature desulfurization sorbent*, Chemical Engineering Science, **55**, 4893-4900, (2000).

ZENG, Y., ZHANG, S., GROVES, F.R. ve HARRISON D.P., *High temperature gas desulfurization with elemental sulfur production*, Chemical Engineering Science, **54**, 3007-3017, (1999).