

T.C
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



KÖMÜRDEN KÜKÜRT GİDERİMİ

Gizem Hazan ÇAĞLAYAN

Yüksek Lisans Tezi

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ubeyde İPEK

HAZİRAN - 2016

T.C
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KÖMÜRDEN KÜKÜRT GİDERİMİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Gizem Hazan ÇAĞLAYAN

No: 131112101

Anabilim Dalı: Çevre Mühendisliği

Programı: Çevre Bilimleri

Danışman: Prof. Dr. Ubeyde İPEK

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih:

HAZİRAN-2016

T.C
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KÖMÜRDEN KÜKÜRT GİDERİMİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Gizem Hazan ÇAĞLAYAN

131112101

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 25 Mayıs 2016

Tezin Savunulduğu Tarih : 8 Haziran 2016

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Ubeyde İPEK (F.Ü)

Jüri Üyeleri: Doç. Dr. Özge HANAY (F.Ü)

Yrd. Doç. Dr. Hilal ARSLANOĞLU (T.Ü)

HAZİRAN-2016

ÖNSÖZ

Lisansüstü eğitimimin ilk gününden itibaren tecrübe ve bilgisiyle beni her zaman destekleyen ve yönlendiren, bu çalışmanın planlanması ve gerçekleştirilmesinde yardımlarını esirgemeyen çok değerli Danışman Hocam Sayın Prof. Dr. Ubeyde İPEK' e çok teşekkür ederim.

Kömür analizlerinin yapılması sırasında destek olan Elazığ Valiliği Çevre Ölçüm ve Analiz Laboratuvarı sorumlusu Taner ÇELİK' e ve tüm diğer çalışanlarına sağladıkları laboratuvar olanakları için teşekkürü bir borç bilirim.

Yüksek Lisans çalışmama MF.15.15 nolu proje ile mali destek sağlayan Fırat Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine teşekkür ederim.

Tezim suresince her türlü fedakârlığı gösteren, ilgi ve desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen, benim için her zaman moral kaynağı olan sevgili aileme teşekkür ederim.

Gizem Hazan ÇAĞLAYAN
ELAZIĞ – 2016

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ	III
İÇİNDEKİLER.....	IV
ÖZET	VI
SUMMARY	VIII
ŞEKİLLER LİSTESİ	X
TABLolar LİSTESİ	XI
SİMGELER ve KISALTMALAR.....	XII
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Genel Bilgiler	2
1.1.1. Kömür	2
1.1.2. Hava Kirliliği	6
1.1.2.1. Tanım ve Nedenleri	6
1.1.3. Çevre Kirlenmesi	10
1.1.4. Çevre Kontrolü	12
1.2. Kömürden Kükürt Giderimi Yöntemleri	13
1.2.1. Fiziksel Yöntemler	13
1.2.2 Kimyasal Yöntemler.....	13
1.2.3. Biyolojik Yöntemler.....	14
1.2.4. Kömürden Kükürt Giderimi Üzerine Yapılmış Olan Bazı Çalışmalar.....	15
1.2.4.1. Kısmi Ergiyik Kostik Liç Yöntemi İle Türk Linyitlerinin Kükürtsüzleştirilmesi. 15	
1.2.4.2. Yüksek Alan Şiddetli Yaş Manyetik Ayırma İle Piritik Kükürtün Uzaklaştırılması.....	16
1.2.4.3.Ağır Ortam Ayırma Yöntemiyle Bazı Türk Kömürlerinden Kükürt ve Kalsiyum Uzaklaştırılması.....	17
1.2.4.4. Kömürden Piritik Kükürt ve Marnın MGS İle Uzaklaştırılması	18
1.2.4.5. Çeşitli Organik Asit Çözeltileri ve Sub-Kritik Su Kullanılarak Bazı Türk Kömürlerinin Demineralizasyon ve Desülfürizasyonu	18
1.2.4.6. Çivril (Denizli) Linyitlerinden Flotasyon İle Kükürdün Uzaklaştırılması	19
1.2.4.7. Metanol/Su ve Metanol/KOH ile Kömür Desülfürizasyonu	19
2. MATERYAL VE METOT	21

2.1. Ermenek Kömürü Analiz Sonuçları	23
2.2. Tunçbilek Kömürü Analiz Sonuçları	23
2.3. Sorgun Kömürü Analiz Sonuçları	24
2.4. Burdur Kömürü Analiz Sonuçları	24
3. BULGULAR	25
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	42
5. ÖNERİLER.....	46
KAYNAKÇA.....	47
ÖZGEÇMİŞ	50



ÖZET

Hava kirliliğinde büyük paya sahip olan kömür; yakıt olarak kullanıldığında çevresel açısından zararlı ve yüksek oranda kirlетici bileşenler ortaya çıkarır. Kömür kullanımında çevreyi etkileyen faktörler; partiküler madde, SO_x , NO_x ve diğer gaz ürünlerle birlikte atıkların salınması problemidir.

Kömürden kükürt giderimi için günümüze kadar birçok yöntem geliştirilmiştir. Bu çalışmada uygulama, maliyet ve işletim açısından uygun ve yenilik getirebilecek meşe külü kullanılarak kömürden kükürt giderimi amaçlanmıştır. Bu amaçla kükürt içeriği farklı olan dört adet kömürde farklı miktarlarda meşe külü kullanılarak kükürt giderim verimleri tespit edilmiştir. Numunelerin organik kükürt analizleri de yapılmış fakat meşe külünün organik kükürt giderimi üzerine önemli bir etkisinin olmadığı gözlenmiştir. Ayrıca karbon ve kalori değerleri de belirlenmiş ve bu değerlerin çok fazla değişim göstermediği belirlenmiştir.

İki farklı miktardaki meşe külü uygulamasında kükürt giderim veriminin meşe külünün miktarı ile arttığı belirlenmiştir. Ermenek kömürü toplam kükürt giderim veriminin, meşe külü miktarına bağlı olarak %17 ile % 47 arasında olduğu yapılan analizler sonucunda tespit edilmiştir. Piritik kükürt giderim veriminin ise %13 ile % 60 arasında olduğu tespit edilmiştir. Analizler sonucunda meşe külünün organik kükürtü önemli miktarda etkilemediği görülmüştür. Aynı şekilde meşe külünün karbon değerlerini de pek fazla etkilemediği gözlemlenmiştir.

Tunçbilek kömürü toplam kükürt giderim veriminin %8 ile % 59 arasında olduğu belirlenmiştir. Piritik kükürt giderim verimi ise uygulanan meşe külü miktarına bağlı olarak %15 ile %28 arasında değişim göstermiştir. Organik kükürtün meşe külü ile yapılan analiz sonucu önemli düzeyde etkilenmediği tespit edilmiştir. Karbon değerlerinde pek fazla değişim gözlenmemiştir ve meşe külünün, kömürün kalori değerini etkilemediği de tespit edilmiştir.

Sorgun kömürü toplam kükürt giderim veriminin % 20 ile % 29 arasında olduğu tespit edilmiştir. Piritik kükürt giderim veriminin ise % 42 ile % 58 arasında olduğu belirlenmiştir. Organik kükürt değerlerini, meşe külünün anlamlı düzeyde etkilemediği de tespit edilmiştir.

Burdur kömürü toplam kükürt giderim verimi %26 ile %41 arasında olduğu belirlenmiştir. Piritik kükürt giderim verimi ise % 25 ile % 54 arasında olduğu tespit

edilmiştir. Meşe külünün, kömür bünyesindeki organik kükürtü ve kömürün karbon değerlerini dikkate değer düzeyde etkilemediği tespit edilmiştir.

Bir diğer yönden ilave edilen potasyum hidroksitin kükürt giderim verimi üzerinde daha etkili olduğu tespit edilmiştir. Bu nedenle potasyum hidroksitin meşe külü ile birlikte uygulamasının kükürt giderimini arttırdığı sonucuna varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Kömür, Kükürt, Meşe Külü, Karbon, Giderim,



SUMMARY

Sulfur Removal From Coal

Coal which have big role in air pollution when used as fuel environmentally exposes harmful and highly pollutant components. With the usage of coal the factor effect environment are dust, SO_x , NO_x and disposal problem wastes with the other gas products.

One of the reason of the air pollution is sulfur which exist with the usage of coal as fuel. Coal used in many areas such as heating so coal pollution must be decreased in mininum levels with developing alternative technologies.

Many methods have been developed up to now for the removal of sulfur from coal. In this study trying different techniques and methods, such as oak ashes worked which have implement, cost and processing terms for removal sulfur from the coal thought as most suitable and newest method. Result of study Show that oak ash have big effect to remove pyritic sulfur in coal.

Analysis with Ermenek (Karaman) coal total amount of sulfur the removal efficiency depending on the amount oak ash has been found to between % 17 and % 47. Pyritic sulfur amount the removal efficiency depending on the amount oak ash has been found to between % 13 and % 60.

Organic sulfur analysis of samples were performed but there was no effect on oak ash for organik sulfur. Likewise carbon values was no effect on oak ash.

Tunçbilek (Kütahya) coal total amount of the removal efficiency depending on the amount oak ash has been found to between % 8 and % 59. Pyritic sulfur amount the removal efficiency depending on the amount oak ash has been found to between % 15 and % 28.

Organic sulfur values were no effect on oak ash for organik sulfur. Likewise carbon and caloric values were no effect on oak ash.

Sorgun (Yozgat) coal total amount of the removal efficiency depending on the amount oak ash has been found to between % 20 and % 29. Pyritic sulfur amount the removal efficiency depending on the amount oak ash has been found to between % 42 and % 58. Organic sulfur analysis of samples were no effect of oak ash.

Burdur coal total amount of sulfur the removal efficiency depending on the amount oak ash has been found to between % 26 and % 41. Pyritic sulfur amount the removal efficiency depending on the amount oak ash has been found to between % 25 and % 54.

Organic sulfur analysis of samples were no effect of oak ash. Also was measured carbon and caloric values. It was observed that didn't show much change.

On the other way, it has been found to be more effective oak ash added potassium hydroxide. Therefore, it was concluded oak ash apply with potassium hydroxide increased sulfur removal.

Key words: Coal, Sulfur, Oak ash, Carbon, Removal



ŞEKİLLER LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 3.1. Ermenek Kömürü İçin Kül Miktarları İle Toplam Kükürt Değişimi.	25
Şekil 3.2. Ermenek Kömürü İçin Kül Miktarları İle Toplam Kükürt Değişimi	26
Şekil 3.3. Ermenek Kömürü İçin Kül Miktarları İle Toplam Kükürt Değişimi.	26
Şekil 3.4 Ermenek Kömürü İçin Kül Miktarları İle Piritik Kükürt Değişimi	27
Şekil 3.5. Ermenek Kömürü İçin Kül Miktarları İle Piritik Kükürt Değişimi	28
Şekil 3.6. Ermenek Kömürü İçin Kül Miktarları İle Karbon Değişimi	28
Şekil 3.7. Tunçbilek Kömürü İçin Kül Miktarları İle Toplam Kükürt Değişimi.	29
Şekil 3.8. Tunçbilek Kömürü İçin Kül Miktarları İle Toplam Kükürt Değişimi.	30
Şekil 3.9. Tunçbilek Kömürü İçin Kül Miktarları İle Toplam Kükürt Değişimi.	30
Şekil 3.10. Tunçbilek Kömürü İçin Kül Miktarları İle Piritik Kükürt Değişimi.....	31
Şekil 3.11. Tunçbilek Kömürü İçin Kül Miktarları İle Piritik Kükürt Değişimi.	32
Şekil 3.12. Tunçbilek Kömürü İçin Kül Miktarları İle Karbon Değişimi	33
Şekil 3.13. Tunçbilek Kömürü Kül Miktarları İle Kalori Değişimi	33
Şekil 3.14. Sorgun Kömürü Kül Miktarları İle Toplam Kükürt Değişimi.	34
Şekil 3.15. Sorgun Kömürü Kül Miktarları İle Piritik Kükürt Değişimi.....	35
Şekil 3.16. Sorgun Kömürü Kül Miktarları İle Piritik Kükürt Değişimi.....	36
Şekil 3.17. Sorgun Kömürü Kül Miktarları İle Karbon Değişimi.	37
Şekil 3.18. Burdur Kömürü Kül Miktarları İle Toplam Kükürt Değişimi.	38
Şekil 3.19. Burdur Kömürü Kül Miktarları İle Toplam Kükürt Değişimi	39
Şekil 3.20. Burdur Kömürü Kül Miktarları İle Piritik Kükürt Değişimi.....	39
Şekil 3.21. Burdur Kömürü Kül Miktarları İle Piritik Kükürt Değişimi.	40
Şekil 3.22. Burdur Kömürü Kül Miktarları İle Karbon Değişimi.	41

TABLÖLAR LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 1.1. Kömür Numunelerinin Toplam Kükürt, Pritik Kükürt ve Ayırma VerimYüzdeleri	17
Tablo 1.2. Kömür Desülfürizasyon Sonuçları.....	20
Tablo 2.1. Ermenek Kömürü Analiz Sonuçları	23
Tablo 2.2. Tunçbilek Kömürü Analiz Sonuçları.....	23
Tablo 2.3. Sorgun Kömürü Analiz Sonuçları.....	24
Tablo 2.4. Burdur Kömürü Analiz Sonuçları	24
Tablo 3.1. Kül Miktarlarına Bağlı Olarak Analiz Öncesinde ve Sonrasında Ölçülen pH Değerleri.....	37
Tablo 3.2. Kül Miktarına Bağlı Olarak İlave Edilen KOH'dan Sonra Ölçülen pH Değerleri.....	37

SİMGELER ve KISALTMALAR

dk	: dakika
g/cm³	: gram/santimetre küp
kcal/kg	: kilokalori/kilogram
ml	: mililitre
%	: yüzde
MGS	: Yerçekimi ayırıcısı
ESP	: Elektrostatik çöktürücü
N	: Titriplex (III) normalitesi
V	: Titrasyonda harcanan Titriplex (III)'ün ml olarak hacmini
F	: Titriplex (III) çözeltisinin faktörü
g	: Örneğin ağırlığı
dev	: devir
m₁	: Orijinal kuru kömür
m₂	: Liç edilen kuru kömür
x₁	: Orijinal kömürdeki sülfür yüzdesi
x₂	: Liç edilen kömürdeki sülfür yüzdesi
y₁	: Orijinal kömürdeki kül yüzdesi
y₂	: Liç edilen kömürdeki kül yüzdesi
gr	: gram

1. GİRİŞ

Çevre kirlenmesi, nüfus artışı, endüstriyel gelişme vb. olaylar nedeniyle gün geçtikçe artış göstermektedir. Uygulanan endüstriyel faaliyet, ısınma vb. olaylar sebebiyle çevre, hava kirliliği açısından büyük ölçüde olumsuz yönde etkilenmektedir.

Kömür, hava kirliliğine sebep olan önemli kirleticilerden biridir. Kömürden kaynaklanan hava kirliliği, genellikle ısınma ve endüstriyel kaynaklı kullanımdan kaynaklanmaktadır. Kömürün özelliği, yandıktan sonra geriye kalan kül vb. etkiler kömürün kirletici etkisini belirleyen en önemli faktörlerdir.

Kömür, geri dönüşümü olmayan fosil bir yakıttır ve yüzyıllardır başlıca enerji kaynağı olarak kullanılmaktadır. Fosil yakıtlar sadece enerji hammaddesi değildir. Boya, plastik, eczacılık, kozmetik, demir-çelik, alüminyum gibi birçok endüstrinin ana girdilerinin üretildiği hammaddelerdendir. Fosil yakıtlar arasında kömür % 75’lik pay ile ilk sırada yer almaktadır [1].

Ülkemizde tüketilen enerji kaynaklarının % 41’i konutların ısıtılması amacıyla kullanılmaktadır. Özellikle kış aylarında görülen kirliliğin % 90’ı ısıtmadan kaynaklıdır. Şehir merkezlerinde endüstriyel kirlenme ise yaklaşık % 20 civarındadır [1].

Avrupa Birliği’nin 2020 yılı enerji talep projeksiyonunda; enerji kaynakları payındaki en büyük artış kömürde görülmektedir. Bugünkü tüketim seviyeleri ile dünya petrol rezervlerinin 40 yılda, doğalgaz rezervlerinin 60 yılda ve linyit rezervlerinin ise 156 yılda tükeneceği tahmin edilmektedir. Kömür, rezerv miktarının fazla olmasının yanında yaygın ve güvenilir olması ile de dünyanın en önemli enerji kaynaklarından biri olmaya devam edecektir [1].

Fosil kaynaklardan petrol ve doğalgaz rezervlerinin ülkemizde az olması, gelecekte kömürün bugünkünden daha fazla ön planda tutulacağını göstermektedir. Linyit üretimimiz 2 milyon tonla dünya linyit üretiminin % 8,4’ünü oluşturmaktadır. Bu rakamlar dünya genelinde “bilinen birincil enerji kaynakları içinde en uzun ömürlü olanı kömürdür” şeklindeki saptamanın Türkiye için de geçerli olduğunu göstermektedir. Çıkarılan linyitler genel olarak ya ısınma amaçlı ya da termik santrallerde ve çimento fabrikaları gibi kuruluşlarda endüstriyel amaçlı kullanılmaktadırlar [1].

1.1. Genel Bilgiler

1.1.1. Kömür

Kömür, biyolojik olarak bozulmuş ve ısı değişim geçirmiş genellikle bitkisel malzemelerin oluşturduğu ve hemen hemen bütün elementleri ilgilendiren mineral kısmı, birçok organik materyal içeren organik kısım ile bir organik kayaç olarak tanımlanır [2].

Kömür, günümüz turbalıklarına benzer bataklık kökenlidir ve bataklık şartlarının değişmesine bağlı olarak buralarda biriken organik maddelerin "Kömürleşme" olarak tanımlanan olay sonucu değişime uğramasıyla oluşmuştur [2].

Kömürleşme; turba, kahverengi kömür/linyit, yarı bitümlü kömür, bitümlü kömürden antrasite doğru gelişen bir dönüşüm süreci izler. Kömürleşmenin birinci evresi, organik materyalin biyokimyasal bozunmasıdır ve bu ortam bakterilerin yaşamasına elverişsiz derecede asidik oluşuna kadar sürmektedir. İkinci evre metamorfizmanın özellikleri, zamana bağlı olarak basınç ve sıcaklığın değişmesidir. Kömürün kalitesi uğradığı metamorfizma ile doğru orantılı olarak değişir ve linyitten antrasite doğru oksijen ve hidrojen içeriğinin azalması, karbon içeriğinin ve alt ısı değerinin yükselmesi olarak gözlenir [2].

Kömür üç boyutlu kompleks polimerik bir sistemdir. Kömürün, petrol ve doğalgaz gibi diğer fosil yakıtlarla karşılaştırıldığında delikli makro moleküler bir ağ yapısına sahip olduğu görülmektedir. Kömürdeki bu delikler, organik maddenin girişi için yüzey alanının artmasını sağlamaktadır. Kömürde bulunan aromatik ve naftenik halkalar bir diğer halkaya alifatik zincir veya heteroatomlarla bağlanırlar. Bu kovalent köprülere ilaveten elektrostatik bağ ile kömüre bağlı olan hidroksil gibi polar gruplar da vardır. Oksijen de bu yapının içinde farklı kimyasal formlarda yer alır [2].

1.1.1.1. Kömürün Kimyasal Yapısı

Kömürün kimyasal yapısı konusunda çok geniş araştırmalar yapılmış olup son yıllarda kömür kullanımını daha cazip hale getirmek için var olan sıkıntıları çözecek araştırmalar yapılmaktadır.

Araştırmalardaki en önemli özellik homojen yapıda numunelerle çalışmaktır fakat günümüzde sorulan soru homojen numunenin var olup olmadığıdır. Hatta alınan numuneler ne kadar iyi seçilirse seçilsin farklılık göstermesi ve kömürün turbadan antrasite doğru gelişiminde ana kimyasal özelliklerinin değişiklik göstermesi "Kömürün kimyasal

yapısı var mıdır" sorusunu ortaya koymaktadır. Fakat kuramlar sonucu varılan nokta, kömürün temel yapısının üç boyutlu çok parçalı sisteme benzer, molekül ağırlığı 400 civarında olan ana parçaların oluşturduğu bir sistem ve bu sistemin boşluklarında düşük moleküler ağırlıklı materyalin bulunduğu şeklindedir.

Kömürün kimyasal yapısı, sıvılaştırma ve piroliz davranışları için önemli, gazlaştırma ve yanma olaylarının incelenmesinde önemsizdir [2].

Kömürde kül yapıcı mineraller; kömür bünyesinde bulunan inorganik bileşiklerle, yantaş veya ara kesmeler halinde bulunan komşu kayalardır [3].

Kömürde kükürt; sülfat kükürtü, piritik kükürt, organik kükürt ve elementer kükürt olmak üzere dörde ayrılır. Sülfat kükürdü ve elementer kükürt diğerlerine göre daha az bulunduğundan önemsiz kabul edilebilir [3].

Pirit kükürtü; kömürde makroskobik ve mikroskobik boyutlarda gözlenir. İri boyutlu pirit, diğer yakma yöntemleriyle giderilebilirse de, ince boyutlu piriti kömürden uzaklaştırmak için fiziksel (flotasyon seçimli flokülasyon, elektrostatik ve manyetik ayırma) ve kimyasal (liç, biyolojik çözündürme) yöntemlerden yararlanılır.

Organik kükürt ise; kömürü oluşturan bitkilerin bünyesindeki kükürdün tiol, tioeter, disülfür, tiofen bileşikleri halinde kömürün molekül yapısına bağlı olarak bulunmasıdır [3].

Kömür yanıcı maddeler içermesinden dolayı çağlar boyu hep yakacak olarak kullanılmıştır. Günümüzde daha çok enerji kaynağı olarak tüketilen kömür, gelişmiş ülkelerde özellikle kimya sanayinde, boyadan ilaca, gübreden plastiğe kadar çok geniş bir alanda, önemli bir hammadde olarak yer almaktadır [3].

Başlıca kullanım alanları:

1. Kömürün termik santrallerde elektrik enerjisi üretiminde kullanımı,
2. Kömürün çimento sanayinde kullanımı,
3. Şeker sanayinde kömür kullanımı,
4. Tuğla sanayinde kömür kullanımı,
5. Kömürün ev yakıtı olarak kullanımı [3].

1.1.1.2. Kömür Bünyesinde Kükürt

Kömür bünyesinde bulunan safsızlıklardan dolayı, çevre kirlenmesi açısından en zararlı olanı kükürttür. Kükürtün gerek insan sağlığı gerekse, aşındırıcı etkisi bakımından büyük sakıncalar doğurduğu bilinmektedir.

Kömürde bulunan kükürt tiplerini açıklayacak olursak; kükürt, kömürde hem organik formda (özellikle dibenzotiyofen ve benzotiyofen gibi halkalı yapılar) hem de inorganik formda (FeS_2 gibi) bulunmaktadır.

Kömürdeki inorganik kükürt genel olarak sülfid ve sülfatlardan oluşur. Sülfid mineralleri pirit (FeS_2), sfalerit (ZnS), galen (PbS), arsenopirit (FeAsS) gibi bileşiklerdir. Sülfat mineraller ise barit (BaSO_4), jips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), anhidrit kalsiyum sülfat (CaSO_4) ve birçok demir sülfat bileşikleridir [4].

Pirit genel olarak kömürdeki baskın inorganik kükürt bileşiğidir. Pirit parçaları tüm kömürde kristal formda rasgele dağılmıştır, fakat kömüre bağlı değildir. Organik kükürt kovalent olarak kömürün karmaşık yapısına bağlanmıştır. Pirit ve inorganik kükürt bileşiklerinin aksine organik kükürdün fiziksel ve kimyasal işlemlerle uzaklaştırılması zordur [5].

Markasit, kömür bünyesinde piritten daha az bulunmaktadır. Bu nedenle her ikisi içinde piritik kükürt deyimini kullanılmaktadır. Toplam kükürdün ortalama yarısını oluşturan piritik kükürt, büyük miktarda pirit, sonrasında markasit minerallerinden kaynaklanmaktadır. Pirit, makroskopik ve mikroskopik olarak izlenmektedir. Makroskopik pirit; damarlar, mercekler ve nodüller şeklinde olabilmekte, mikroskopik pirit ise, küçük boyutlu globüller, ince damarlar, bitkisel bünyenin hücre yapışma giren, çok küçük (1 – 2 mikron) boyutlu kristaller halinde bulunmaktadır. Organik kükürt kovalent olarak kömürün karmaşık yapısına bağlanmıştır [4].

Kömürdeki inorganik maddeler üç ana kaynaktan ileri gelmektedir:

1. Kömürü meydana getiren bitkilerde bulunan ve kömürün bileşimine giren maddeler,
2. Kömürün çatlak ve yarıklarına, sular tarafından taşınıp çökelen mineraller,
3. Taş halindeki mineral maddeler [6].

Organik kükürt kovalent olarak kömürün karmaşık yapısına bağlanmıştır. Pirit ve inorganik kükürt bileşiklerinin aksine organik kükürdün fiziksel ve kimyasal işlemlerle uzaklaştırılması zordur [7].

Günümüzde uygulanan kömürün hazırlanması metotlarıyla piritik kükürt miktarında giderim olduğu görülmektedir. Fakat bu giderim ciddi oranda olmamakla beraber, piritik kükürdün ciddi kısmı kömür bünyesinde kalmaktadır.

1.1.1.3. Kömürde Bulunan Kükürt Bileşiklerini Tanımlamada ve Ölçmede Kullanılan Yöntemler

Kükürt giderimine gereksinim duyulduğu zaman kömürdeki kükürt bileşiklerini tanımlama ve miktarını belirleme teknikleri de gerekli görülmüştür. Alışlagelmiş kullanılan yöntemler, American Society of Testing Materials (ASTM)'nin standart yöntemleridir.

Bu yöntemler; kömürü, toprak ya da taşlı maddenin kükürt içeriklerini oksijen akısı altında yakılması suretiyle ölçerler. Böylece herhangi bir kükürt bileşiği (organik, sülfid veya sülfat) SO_2 'ye dönüştürülmüş olur. ASTM D3177, kömürdeki toplam kükürdü ölçmek için standart ESCHKA yöntemini tanımlamaktadır [8].

Eschka yöntemi (ASTM D3177 Yöntem A) baryum klorür çöktürmesi kullanılarak yapılan gravimetrik bir yöntemdir. Örnek, ortamdaki tüm kükürdü sülfata dönüştürmek için Eschka karışımı ile ısıtılır. Sülfat daha sonra sıcak su ile çözülür ve baryum klorür şeklinde çöktürülür. Toplam kükürt içeriği baryum sülfatın ağırlığından hesaplanır. Kömürdeki toplam kükürdü belirlemek için yapılan bu analizler, LECO S fırını ile yapılan analizlerle uygunluk gösterir fakat numunenin karışık mineralojisi, tekniği güçleştirir ve hata oluşumuna açıktır [8].

ASTM 4239'da toplam kükürdü belirlemek için kömürü yüksek sıcaklıkta yakma yöntemleri kullanılır. Yakma süresince açığa çıkan SO_2 tutulur ve birkaç yolla ölçülür.

ASTM 4239'daki ilk yöntemde; açığa çıkan SO_2 'nin miktarını belirlemek için asit-baz titrasyonunu kullanır. İkinci yöntemde ise; yanma ürünlerini toplamak için iyot içeren bir solüsyon kullanılır ve açığa çıkan SO_2 miktarını belirlemek için solüsyon titre edilir. ASTM 4239'daki C yönteminde ise açığa çıkan SO_2 'yi belirlemek için mikrobilgisayar yardımıyla infrared absorpsiyon detektörü kullanılır [9].

Kükürt yanabilen bir madde olduğundan kömürün kalorifik değerini azaltıcı bir etki yapmaz ancak çevre açısından en büyük kirleticidir. Ayrıca yanma odası, kazan ve borularda aşındırıcı etki yapar. Kömürlerin gerek termik santrallerde, gerekse endüstri ve ısınmada enerji kaynağı olarak kullanılmaları sırasında çevreyi mümkün olan en düşük düzeyde kirletmelerini sağlamak amacıyla, kül ve piritik kükürdünün uzaklaştırılarak kalitelerinin iyileştirilmesi zorunludur.

Günümüzde hala uygulanmakta olan klâsik kömür hazırlama yöntemlerinin, kükürtün uzaklaştırılmasında başarılı sonuçlar sağlamadığı da bir gerçektir. Bu nedenle, kömür içindeki toplam kükürtün ortalama yarısını oluşturan piritik kükürtün

uzaklaştırılması amacıyla, dünyadaki çeşitli kuruluşlar tarafından geniş çapta araştırma yapılmış ve yapılmaktadır.

Son yıllarda, kömürleri oluşturan maddelerden hiçbiri kükürt kadar ilgi toplamamıştır. Bunun nedenlerinden biri, kükürt içeren kömürlerin yanmasıyla ortaya çıkan, insan sağlığına zararlı kükürtlü gazların atmosfere dağılmasıdır. Diğer bir neden de büyük oranda kömür kullanan tüketicilerin, kükürtün maliyet artışına neden olduğunu görmeleridir [10].

Piritik kükürdün ve diğer safsızlıkların kömürden uzaklaştırılması amacıyla uygulanan yöntemleri fiziksel yöntemler, fiziko-kimyasal yöntemler ve kimyasal yöntemler olmak üzere üç ana başlık altında toplayabiliriz.

Organik kükürt ise; kömürün hidrokarbon yapısına bağlı olduğundan fiziksel zenginleştirme yöntemleriyle hiçbir şekilde kömürden uzaklaştırılamamaktadır [11].

1.1.2. Hava Kirliliği

1.1.2.1. Tanım ve Nedenleri

Hava kirliliği, açık havada bir veya daha fazla çeşit kirleticinin insan, bitki ve hayvan hayatına; ticari veya kişisel eşyalara zarar veren ve çevre kalitesini olumsuz yönde etkileyen miktarda bulunmasıdır [12].

Hava kirleticilerin havaya atıldığı yere veya kirlilik faaliyetlerine kirletici kaynak adı verilmektedir. Kirlilik kaynağı; orman yangını, volkan püskürmesi vb. doğal kaynaklar ve evsel ısınma araçları, sanayi kuruluşları, taşıtlar gibi yapay kaynaklar şeklinde olmaktadır. Hava kirleticileri atmosfere ulaşır, önceleri bir duman hüzmesi ya da bulutu halinde taşınırken, bir taraftan da seyreterek, çökerek veya atmosferde reaksiyona uğrayarak uzaklaşarak kaybolur [12].

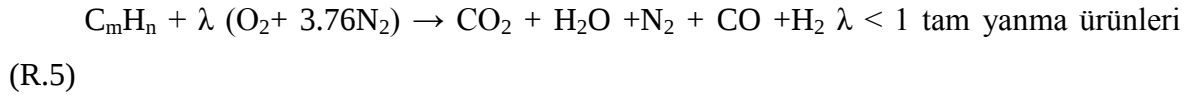
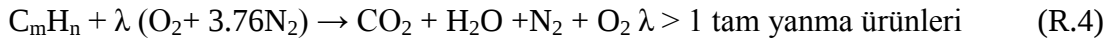
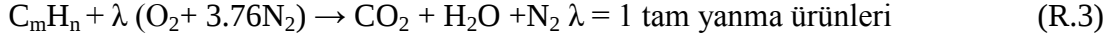
Hava kirliliğini olumsuz etkileyen yapay kaynaklar 3 bölümde incelenir:

1. Isınmadan kaynaklanan kirlilik: Ülkemizde ısınma amaçlı, düşük kalorili ve kükürt oranı yüksek kömürlerin yaygın olarak kullanılması ve yakma tekniklerinin yanlış uygulanması hava kirliliğini olumsuz yönde etkilemektedir.

2. Sanayi tesislerinden kaynaklanan kirlilik: Sanayi tesislerinin kuruluşunda yanlış yer seçimi, çevre korunması açısından gerekli tedbirlerin alınmaması, uygun teknolojilerin kullanılmaması, enerji üreten yakma ünitelerinde vasıfsız ve yüksek kükürtlü yakıtların kullanılması, hava kirliliğine sebep olan etkenlerin başında gelmektedir.

3. Motorlu taşıtlardan kaynaklanan kirlilik: Nüfus artışı ve gelir düzeyinin yükselmesine paralel olarak, sayısı hızla artan motorlu taşıtlardan çıkan egzoz gazları, hava kirliliğinde önemli bir faktör oluşturmaktadır [12].

Havayı kirleten en önemli etken yanma reaksiyonudur.



Bu reaksiyon uyarınca, fosil yakıt adını verdiğimiz gaz, petrol veya kömürün yakılmasıyla oluşan CO₂ ve bunun yanı sıra bu yakıtlarda bol bulunan hidrojenin;



şeklinde oksitlenmesiyle açığa çıkan su buharı, reaksiyonların hedeflenen ürünleridir.

Bu nedenle bu ikisi gerçekte tam da hava kirleticisi sayılmazlar [12].

Doğal hava bileşimini bozan bütün maddelerin kirletici olarak tanımlanmasına karşılık, yanma reaksiyonunun doğal ürünleri olan karbon dioksit ve su buharını klasik hava kirleticileri arasında saymak yanlış olur. Sıklıkla karşılaştığımız hava kirleticileri genel bir sıralamayla;

- Kükürt oksitler,
- Azot oksitler,
- Hidrokarbonlar,
- Askıda partikül maddeler,
- Karbon monoksit,
- Organik maddeler'dir [12].

İnsanların çeşitli faaliyetleri sonucu meydana gelen üretim ve tüketim aktiviteleri sırasında ortaya çıkan atıklar ile hava tabakası kirlenir ve yeryüzündeki canlı hayatı olumsuz yönde etkilenmektedir [13].

Katı yakıtlar ve akaryakıt gibi karbonlu maddelerin tam yanmamasından meydana gelen katı ve sıvı parçacıkların bir gaz karışımı olan duman, hava kirliliğinin bir çeşididir ve görüş uzaklığını azaltıcı bir etkiye sahiptir. Hava kirliliğinin, sanatsal ve mimari yapılar üzerinde tahrip edici ve bozucu etkisi vardır. Bitkiler üzerinde ise öldürücü ve

büyümelerini engelleyici olabilmektedir. Bu nedenle hava kirliliği hem canlıların sağlığı açısından, hem de ekonomik yönden zarar vericidir [14].

Hava kirliliğinin, başta insan sağlığı olmak üzere, bitkiler, hayvanlar, cansız materyaller ve görüş mesafesi üzerinde olumsuz etkileri vardır. Katı yakıtlar ve akaryakıt gibi karbonlu maddelerin tam yanmamasından meydana gelen katı ve sıvı parçacıkların bir gaz karışımı olan duman, hava kirliliğinin bir çeşitlidir ve görüş uzaklığını azaltıcı bir etkiye sahiptir [15].

Hava kirliliğinin, sanatsal ve mimari yapılar üzerinde tahrip edici ve bozucu etkisi vardır.

Bitkiler üzerindeki etkisi ise öldürücü ve büyümlerini engelleyici olabilmektedir. Bu nedenle hava kirliliği hem canlıların sağlığı açısından, hem de ekonomik yönden zarar vericidir. Hava kirliliğinin insan sağlığı üzerindeki etkileri, atmosferde yüksek miktardaki zararlı maddelerin solunması sonucu ortaya çıkmaktadır.

İnsanların sağlıklı ve rahat yaşayabilmesi için teneffüs edilen havanın mutlaka temiz olması gerekmektedir. Havanın doğal yapısını bozan ve kirleten maddelerin başka bir deyişle kirli havanın solunması, özellikle akciğer dokularını tahrip edici ve öldürücü olabilmektedir [15].

Solunum yolu ile alınan hava içerisindeki parçacıklar ve duman, teneffüs esnasında yutulurken akciğerlere kadar ulaşır. Hava kirliliğinin olumsuz etkileri, bir alıcı ortama ulaşması, temasta bulunması ve maruziyetin meydana gelmesi ile anlaşılabilmektedir. Bu durumda hava kirliliği etkilerinin anlaşılması için aşağıdaki özelliklerin bilinmesi gerekmektedir:

- Alıcı ortama ulaşan kirleticilerin doğal, fiziksel, kimyasal ve biyolojik özellikleri,
- Alıcı ortam özellikleri,
- Kişilerin mevcut sağlık durumu,
- Ekosistem şartları,
- Kirleticilerin kimyasal kompozisyonu ve fiziksel formu,
- Kirleticilerin saf veya bir karışım içinde olduğu,
- Organizmanın veya kişinin kirleticiye maruziyet şekli [16].

1.1.2.2. Hava Kirliliğinde Kömürün Yeri ve Önemi

Kömür önemli bir enerji kaynağıdır. Ancak sebep olduğu ağır çevre sorunları ve yakma işlemindeki düşük enerjisi nedeniyle, “gelecek için bir enerji kaynağı” olarak

kullanılıp kullanılamayacağı sorgulanmaktadır. Fakat artan enerji ihtiyacını karşılayabilmek için dünyanın hiç bir enerji kaynağının, özellikle de fosil yakıtlar içinde rezervi en fazla olan kömürün, göz ardı edilebilmesi mümkün değildir [10].

Bugün dünya enerji ihtiyacının büyük bir kısmı kömür, petrol ve doğal gazı içeren fosil yakıtlar ile su kaynakları (hidrolik enerji) ve nükleer enerjiden karşılanmaktadır. Ayrıca, jeotermal enerji ile güneş ve rüzgâr gibi yenilenebilir enerji kaynakları ve bunların yanı sıra biyogaz, odun gibi alternatif enerji kaynakları da kullanılmaktadır. Bunların arasında fosil yakıtlar, geçmişe oranla payı azalmakla birlikte, bugün de birincil enerji kaynakları arasında en önemli yere sahiptir [10].

Son yıllarda, kömürleri oluşturan maddelerden hiç biri kükürt kadar ilgi toplamamıştır. Bunun nedenlerinden biri, kükürt içeriğinin kömürün yanmasıyla ortaya çıkan, insan sağlığına zararlı kükürtlü gazların atmosfere dağılmasıdır. Diğer bir neden de büyük oranda kömür kullanan tüketicilerin, kükürdün maliyet artışına neden olduğunu görmeleridir [10].

Kömür bünyesindeki yüksek kükürt miktarını düşürmek amacıyla uygulanılabilecek önlemler üç gruba toplanabilir:

- 1) Kükürt içeriği yüksek olan ve ekonomik olarak istenen orana düşürülemeyen kömürlerin çıkarılmasından vazgeçilmesi,
- 2) Kükürt içeriğinin cevher hazırlama yöntemleri ile düşürülmesi,
- 3) Tüketici tarafından alınacak önlemler [10].

Örneğin; termik güç santrallerinde, yanma sırasında bir akışkan yatakta adsorban yardımıyla kükürtün tutulması, yanması ve gaz çıkışını takiben uçucu gazların kükürttan arındırılmasıdır. Böylece kömürden çıkan gazların serbest yanması sağlanabilir ve daha sonra arındırma işlemi yapılabilir [10].

Bu üç önlem türü incelendiğinde şu genel görünüm ortaya çıkmaktadır:

Yüksek kükürt içerikleri nedeniyle kömür yataklarının işlenebilir kısımlarının yerinde bırakılması uygun görülebilir fakat bu durum maden işletmesine çok pahalıya mal olabilir. Günümüzde dünya çapında bir enerji açığı olduğu göz önüne alındığında böyle bir çözümün sakıncaları açıktır. Aynı zamanda, kömürlerdeki kükürt içeriğini azaltmakta başarılı olabilecek bir işlemin mevcut kömür rezervlerinde bir artışa yol açacağı da şüphesizdir [10].

Kalitesiz kömürün kirletici elemanları olan yüksek kül ve piritik kükürdün, mümkün olduğunca kaynağında yok edilmesi gerekmektedir. Bu kirleticilerin kullanım alanlarına kadar taşınmalarının önlenmesi bile yeterli ekonomik faydayı sağlayacaktır [11].

Genel görünümün bu kısa özetinden de anlaşılacağı gibi yüksek kükürt içerikli kömürlerin sorun olduğu her durumda üç tarafında (madenci, cevher hazırlamacı ve tüketici) en ekonomik çözümü bulmak için birlikte çalışmaları gereklidir. Bu sorunların çözümü, katkıda bulunan üretici ve tüketicilerin sayısı arttıkça daha kolaylaşacaktır [10].

Aynı şekilde tek bir üreticinin hammadde temini, işletme ekonomisi ve çevre koşulları gerekenden daha düşük bir kükürt içeriği sağlamak için uğraşması zorunluğu ortadan kalkar. Diğer yandan, hiçbir ek önlem almadan yeteri kadar düşük kükürt içerikli kömür çıkarabilen bir madenin de elde edilebilecek sonuca oranla çok büyük harcamalar gerektirecek bir takım ek önlemlere yöneltmesine gerek kalmaz [10].

Türkiye küçümsenmeyecek kadar zengin kömür rezervlerine sahiptir. Ancak kömür kaynaklarımızın büyük bir kısmını linyitler teşkil ettiğinden, özellikle düşük kaliteli linyit rezervlerinin değerlendirilmesi büyük önem taşımaktadır. Mineral madde kömürde gerçek mineraller, gözenek suyunda çözünmüş tuzlar ve hidrokarbon karışımı ile kimyasal olarak bağlı elementler olmak üzere üç temel şekilde bulunur. Kömürdeki önemli mineralleri silikatlar, kil mineralleri, kuvars, pirit, siderit, ankerit gibi karbonatlar oluşturmaktadır [17].

1.1.3. Çevre Kirlenmesi

Çevre kirlenmesi, doğanın kendi içerisinde sürüp giden olaylar yanında endüstriyel ve ticari etkinliklerin durumuna da bağlıdır. Herhangi bir bölgede bunların hangisinin çevre kalitesi üzerinde daha etkili olduğunu tahmin etmek, endüstriyel ve ticari etkinliklerin çevre üzerinde etkisi var ise bunun esas olarak kömür hammadde girdili enerji üretiminden mi yoksa diğer endüstriyel etkinliklerden mi oluştuğunu mevcut bilgiler ışığında kesin olarak söylemek zordur. Dolayısıyla, kömür ve petrol kullanımının çevre üzerindeki etkisi karmaşık bir olaydır [2].

Kömür kullanımında çevreyi etkileyen faktörler gürültü, toz SO_2 , NO_x ve diğer gaz ürünlerle birlikte artıkların atılması problemidir. Son yıllarda SO_2 ve NO 'ın uzun mesafe taşınması ve CO_2 'ye bağlı iklim değişimi olasılığı konuları da ilgi toplamaktadır. 60'lardan sonra gerek kitleler ve gerekse devletler ve endüstriyel kuruluşlarda çevre kirlenmesi,

bunun doğa üzerindeki etkileri ve doğal dengenin korunması konusunda çalışmalar yoğunlaşmıştır [2].

Kömür kullanımının çevre üzerindeki etkisinin incelenmesi, insan sağlığına, tarım ürünlerine, yapılar ve malzemeye, ormanlar ve doğal dengeye olan etkileri dolayısıyla, yerel, bölgesel ve ulusal çerçevede olmak üzere yürütülmektedir. Geçen on yıl içinde çevre kirliliğine dikkat çekmek amacıyla değişik çevre politikaları saptanmış ve bunlar teknolojik bilgilerin ve pratik sonuçların ışığında gözden geçirilerek geliştirilmekte ve kömür kullanımında yeni yatırımların doğmasına neden olmaktadır. Fakat değişik ülkeler ve projeler için bu yaptırımlar ülke genel politikası ve yerel politikaların bir fonksiyonu olarak gelişen çevre yönetmeliklerine göre değişmektedir [2].

Kömür ile ilgili çevre sorunlarını tartışmadan önce kömür ve kullanım yöntemlerinin mevcut durumuna ve bu sahalardaki problemlere göz atmakta yarar vardır. Böylece özellikleri ve kontrolü hakkında daha sağlam fikirler yürütülebilir [2].

Kömürün kullanımı sonucu atmosfere katılan kirletici elemanlar, ince toz, kükürt oksitler, azot oksitler, karbon dioksit, hidrokarbonlar ve aldehitler olarak özetlenebilir.

Bu elemanların doğal dengeyi ve çevreyi etkilemesi ise asit yağmuru ve atmosferdeki CO₂ artışı gibi iki noktada önem kazanmaktadır.

Asit yağmuru, pH 5,6'dan az olan yağmur olarak tanımlanmakta ve buna neden olarak da SO ve NO_x gazlarının H₂SO₄ ve HNO₃ oluşturması gösterilmektedir. Her ne kadar bu gazların sülfat ve nitrat dönüşümü kesinlikle açıklanmamış olsa da bir takım açıklamalar mevcuttur [2].

SO₂'in SO₄ 'e dönüşmesi süreci iki olay ile açıklanmaktadır:

a) NO ve gündüz saatlerinde hidrokarbonların fotooksidasyonu ile oluşan kuvvetli oksitleyicilerle gaz-fazı çarpışması sonucu SO₂'nin homojen oksidasyonu,

b) SO₂'nin;

1) Su damlaları içinde geçiş metalleri tarafından katalitik oksidasyonu,

2) Sıvı fazda ozon vb. oksitleyiciler tarafından oksitlenmesi,

3) Katı parçalarıyla çarpışmasında, SO₂'nin yüzey katalitik oksitlenmesi [2].

NO 'in HNO₃ dönüşümü de çok karmaşıktır ve ozonun varlığında birbirini takip eden çeşitli safhalardan sonra NO, NO₃ 'e dönüşür [2].

Sülfat ve nitrat parçacıkları üzerinde yoğunlaşan su buharı zamanla su damlacıklarını oluşturur. Damlacık içinde eriyen sülfat ve nitratlar kimyasal değişime maruz kalır ve damlaların yağmur olarak yeryüzüne ulaşmasıyla asit yağmuru gerçekleşir [2].

Azot gazlarının zehirli olması, diğer kirleticiler ile foto-kimyasal reaksiyonlara girerek oluşturduğu bileşiklerin insan sağlığı ve doğayı olumsuz yönde etkilemesi diğer bir çevre problemidir.

Ek olarak kömür kullanımının diğer etkileri özetlenecek olursa; küçük parçacıkların atmosferde birikmesinden oluşan bulutların çoğalması nedeniyle dünya atmosferin yansıtma özelliğinin artmasıdır. Bu durum da uzun dönemde soğumaya neden olacaktır [2].

1.1.4. Çevre Kontrolü

1.1.4.1. Partikül Kontrolü

Kömür yakma sonucu sıcak gazlarla birlikte atmosfere karışan partiküllerin miktarını azaltmak için aşağıdaki metotlar kullanılmaktadır:

a) Siklonlar: Kirli gazlar siklona teğet olarak girer ve siklon gövdesi içinde bir girdap oluşur. Parçacıklar siklonun çeperlerine doğru itilir ve ağırlıktan dolayı yüzey üzerinde toz çıkış noktasına doğru yol alırlar. Temiz gaz, siklonun merkezinde tepeden çıkar. Partikül boyutlarının büyükçe olduğu akışkan yataklarda rahatça kullanılabilir [2].

b) Elektrostatik Çöktürücüler (ESP): Parçacıklar zıt yüklere sahip elektrotlar ve plakalar arasından geçerken yüklenir ve plakalar üzerinde toplanır. Daha sonra plakalar silkilerek tozlar alınır. ESP randımanını külün elektrik direnci büyük ölçüde etkiler ve yüksek dirençli külü çöktürmek zordur. Yüksek kalsiyum içerikli kömür küllerini çöktürmek, yüksek kükürt içerikli kömürlerin küllerini çöktürmekten zordur. Gazlar içindeki SO₃ konsantrasyonu elektrostatik çöktürücü randımanı yönünden çok önemli bir faktördür. SO₃ su molekülleriyle birlikte kül parçacıkları yüzeyinde adsorbe edilir ve iletken bir film oluşturarak külün direncini düşürür dolayısıyla çöktürmeyi kolaylaştırır [2].

c) Filtreler: Bunlar genellikle küçük kapasiteli elektrik santrallerinde kullanılmakta ya da kullanılması düşünülmektedir. Partikülleri taşıyan gazlar filtre içine gönderilmekte ve tozlar filtrede tutularak gazlardan alınmaktadır. Nem ve yanmadan gelen kömür partikülleri problem yaratır. Filtrelerin değişimi de ek bir problemdir [2].

d) Yaş temizleme: Bunların toz tutulmasında kullanımını çekici yapan tarafı SO₂'nin temizlenmesini de aynı zamanda yapabilme imkânlarıdır. İkinci olarak performansları kül kompozisyonuna bağlı değildir [2].

1.1.4.2 Kükürt Gazlarının Kontrolü

Bir termik santral baca gazının içeriği genellikle N_2 , SO_2 , CO_2 , O_2 , ve H_2O 'dur. Hava kirliliği yönünden bu gazların atmosfere katılığı % 80-99 oranında önlenmelidir.

Kükürt oksitlerin gazlardan temizlenmesi için günümüzde yaygın olan yöntemlerin prensibi SO_2 gazının uygun ortamda başka maddelerle reaksiyona sokularak $CaSO_3$ ya da $CaSO_4$ üretimini sağlamaktır [2].

1.2. Kömürden Kükürt Giderimi Yöntemleri

1.2.1. Fiziksel Yöntemler

Kükürtü uzaklaştırmak amacıyla uygulanan fiziksel işlemlerde kömür parçalanır, öğütülür ve yıkanır. Kömürün yıkanmasının, kükürt emisyon değerlerinin azaltılmasında olumlu bir etkiye sahip olduğu bilinmektedir.

Gelenekselleşmiş olan fiziksel yöntemde inorganik kükürt giderilmekte ve kükürt emisyon değerinin % 20-30'a kadar azaltıldığı bilinmektedir. Ancak fiziksel yöntemin kömürdeki organik kükürt üzerinde etkisi yoktur [18].

1.2.2 Kimyasal Yöntemler

Yukarıda da belirtildiği gibi fiziksel yöntemler, kömürdeki organik kükürtü uzaklaştıramamakta ve inorganik kükürtü uzaklaştırmada yetersiz kalmaktadır. Bu nedenle kimyasal yöntemler geliştirilmeye başlanmıştır.

Bu yöntemler, farklı ortamlarda karbonizasyon, hava oksidasyonu, nem oksidasyonu, Meyers prosesi, klorlama ve sodyum hidroksit, bakır klorür ve etanol solüsyonları ile ekstraksiyondur [19].

Diğer bir kimyasal yöntem de gama ışınları ile uyarılan klorlamadır. Bu yöntemle Tripathi ve arkadaşları (2002) tarafından kükürdün hem organik hem de inorganik formunun uzaklaştırılabildiği gösterilmiştir. Klorlama için CCl_4 , CCl_4/H_2O ve CCl_4/CH_3OH kullanılmış ve kömürde bulunan toplam kükürdü % 37'ye kadar uzaklaştırabilmişlerdir [20].

Fizikokimyasal bir yöntem olan su ile kükürt giderimi (hidrodesülfürizasyon) kükürdü uzaklaştırmada kullanılan alternatif yöntemlerden biri olarak bilinmektedir.

Hidrodesülfürizasyon, kükürdün hidrojen sülfite çevrildiği yüksek basınçta (10–17 atm) ve yüksek sıcaklıkta (200-415°C) gerçekleşen bir işlemdir. Kimyasal işlemler veya

hidrodesülfürizasyon işlemi kullanıldığı zaman yüksek reaksiyon oranları gerçekleşmektedir (% 90 inorganik ve % 10 organik kükürt uzaklaştırma) ancak bu işlemlerle maliyet yükselir, tehlikeli ürünlerin oluşma riski vardır ve kömürün yapısal bütünlüğü etkilenir. Ayrıca kömürün yanabilir kısmı azalmaktadır. Bu tip yöntemler, organik kükürt bileşiklerinde, özellikle heterosiklik poliaromatik kükürt bileşiklerinde çalışmazlar [21].

1.2.3. Biyolojik Yöntemler

Fiziksel ve kimyasal yöntemlerden doğan dezavantajlar, araştırmacıları daha avantajlı olan biyolojik yöntemlere yönlendirmiştir. Biyolojik yöntemler zararsız reaksiyon ürünlerin oluşumunu sağlar, ılımlı şartlar altında gerçekleşir ve kömürün değerini etkilemez [1].

Biyodesülfürizasyon, bir diğer ifade ile mikrobiyal kükürt giderimi; kömürdeki kükürdün sülfat gibi suda kolay çözünen bir bileşiğe dönüştürülmesidir. Bu da bir oksidasyon olayıdır. Biyodesülfürizasyon aerobik mikroorganizmalar tarafından katalizlenen biyokimyasal bir reaksiyondur. Biyolojik yöntemler, hem organik kükürdün bir kısmını hem de karbonlu matrikste yayılan piritik kükürdü elimine eder. Bu yöntem düşük enerji tüketimi ile basit uygulamalı kullanım süreçlerini içerir [1].

Kömürdeki kükürdün biyolojik gideriminde farklı mikroorganizmalar rol oynamaktadırlar. Bu amaçla ilk kullanılan mikroorganizmalar; *Thiobacillus ferrooxidans*, *Thiobacillus thiooxidans*, *Sulfolobus acidocaldarius* ve *Acidianus brierleyi*'nin kültürleridir. *Thiobacillus ferrooxidans*; kömür biyodesülfürizasyonunda en yaygın kullanılan mikroorganizmadır. Bu tür, piritin indirgenmiş demir ve kükürt bileşenlerinin oksidasyonundan metabolik enerjisini karşılayan aerobik kemototrofik bir bakteridir [1].

Kömürden organik kükürt uzaklaştırılması üzerine yapılan çalışmaların çoğunlukla bakterilerle yapıldığı bununla birlikte funguslarla daha az sayıda çalışmanın yapıldığı bilinmektedir.

Linyit, kömüre gevşek şekilde bağlı pirit kristallerini içinde barındıran bir kömürdür ve bu mikrobiyal atağı daha kolay hale getirir. Pirit-kömür bağlantısı güçlü ise desülfürizasyonun her tipi zayıf sonuçlar verecektir. Acharya ve arkadaşlarının yaptığı araştırma sonucu farklı kömürlerle *Thiobacillus ferrooxidans*'ın izole kültürleri kullanılarak yaptıkları deneyde piritteki giderim açısından bakıldığında en fazla verim linyit kömüründe alınmıştır [1].

Mikroorganizmalar, tüm molekülün yıkılması ya da C-S bağlarının seçici şekilde yıkılması gibi özellikle organik kükürtlü bileşiklerden kükürt atomunu uzaklaştırmada ya da kullanmada çeşitli mekanizmaları bünyesinde barındırır [1].

1.2.4. Kömürden Kükürt Giderimi Üzerine Yapılmış Olan Bazı Çalışmalar

1.2.4.1. Kısmi Ergiyik Kostik Liç Yöntemi İle Türk Linyitlerinin Kükürtsüzleştirilmesi

2014 yılında Nihat Tosun tarafından yapılan çalışmada kömürlerin kükürdünden ve külünden arındırılması için pratik olarak kullanılan ergiyik kostik liç yöntemi irdelenmiştir [22]. Yalnız kostik ilavesi ile yapılan ergiyik kostik liç deneylerinde kullanılan linyit kömürlerinden Kütahya, Bolu, Tunçbilek ve Soma kömürlerinde tüm kömürler için maksimum kükürt tutma 350°C de gerçekleşmiştir. 250°C sıcaklıkta ergiyik kostik liçinin etkisi belirgin oranda başlarken kükürt tutma oranları 350°C de maksimum % 20-30 oranına artış göstermiştir [22].

Kütahya Gediz ve Bolu Mengen linyit kömürlerinde diğerlerinden farklı olarak kükürt tutma oranı pek belirgin olarak artmamış % 10 seviyesinde kaldığı gözlenmiştir. 350°C den 400°C'ye arttırılan ergiyik kostik liç sıcaklığı kükürt tutmayı engellediği gözlenmiştir [22]. 375°C ve 400°C deki liç testlerinde kükürt tutma oranları % 20 ve % 15 seviyelerine düşmüştür [22].

Deneylerde kullanılan linyit kömürlerinden; Tunçbilek ve Soma kömürlerinde maksimum kükürt tutma 300°C de gerçekleşmiştir. 250°C sıcaklıkta ergiyik kostik liçinin etkisi belirgin oranda başlarken kükürt tutma oranları % 10-15 oranına artış göstermiştir [22].

Sönmüş Kireç ilavesi ile yapılan kısmi ergiyik kostik liç deneylerinde kullanılan linyit kömürlerinden Soma, Aydın Şahinali ve Bolu Mengen kömürlerinde maksimum kükürt tutma 350°C de gerçekleşmiştir ve sırasıyla kükürt tutma oranları % 89, % 84 ve % 72 olarak belirlenmiştir [22].

Diğer linyitlerde; 250°C sıcaklıkta kısmi ergiyik kostik liçinin etkisi belirgin oranda başlarken kükürt tutma oranları yaklaşık 350°C ve 375°C sıcaklıkları aralığında % 20-50 oranına artış gösterebilmiştir. Denizli Çivril kömüründe 300°C nin üzerinde kükürt tutma oranı azalmıştır. Denizli Çivril ve Tunçbilek kömürlerinde diğer kömürlerde olduğu gibi yüksek kükürt tutma gerçekleşmemiştir. Kükürt tutma oranları Soma, Aydın Şahinali ve

Bolu Mengen linyitlerinde sırasıyla 350°C de maksimum % 89, % 84 ve % 72 değerlerine ulaşmıştır [22].

Dolomitik Mermer Tozu ilavesi ile yapılan kısmi ergiyik kostik liç deneylerinde kullanılan linyit kömürlerinden Bolu, Soma ve Aydın kömürlerinde maksimum kükürt tutma 350°C de gerçekleşmiştir. 250°C sıcaklıkta kısmi ergiyik kostik liçinin etkisi belirgin oranda başlarken kükürt tutma oranları 350°C bu linyit numunelerinde sırasıyla % 22, % 28 ve % 32 oranlarına artış göstermiştir. Soma ve Şahinali linyit kömüründe diğerlerinden farklı olarak kükürt tutma oranı 375°C de 350°C'e benzer sırasıyla % 29 ve % 32 değerlerine ulaşmıştır.

Mermer atık tozu ilavesi ile yapılan kısmi ergiyik kostik liç deneylerinde kullanılan linyit kömürlerinden Bolu, Aydın ve Soma kömürlerinde maksimum kükürt tutma 350°C de gerçekleşmiştir. 250°C sıcaklıkta ergiyik kostik liçinin etkisi belirgin oranda başlarken kükürt tutma oranları 350°C sırasıyla bu linyitlerde % 42, % 54 ve % 63 oranlarına artış göstermiştir [22].

1.2.4.2. Yüksek Alan Şiddetli Yaş Manyetik Ayırma İle Piritik Kükürtün Uzaklaştırılması

Karaca ve arkadaşlarının 2004 yılında yaptıkları çalışmada deneyler yüksek alan şiddetli Çarpco Laboratuvar yaş manyetik ayırıcısı kullanılarak, 150 mikron (100 meş) boyutu altına küçültülen kömür numuneleri ile % 10 katı pülp yoğunluğunda ve 24.000 gaus manyetik alan şiddetinde yapılmıştır. Deneyler sırasında, küçük boyutlu kömür tanelerinin salkımlaşmasını önlemek amacıyla, pülpe ıslatıcı reaktif (Aerosol OT) ilave edilmiştir [23].

Deneyler sonunda elde edilen temiz kömür numunelerinde (manyetik olmayan kısım), toplam kükürt ve piritik kükürt analizleri yapılarak sonuçlar gösterilmiştir. Bu sonuçlar incelendiğinde, çeşitli numunelerdeki piritik kükürtün, % 80 ile % 90 arasında değişen verimlerle uzaklaştırılabileceği anlaşılmaktadır [23].

Tablo 1.1. Kömür Numunelerinin Toplam Kükürt, Piritik Kükürt ve Ayırma VerimYüzdeleri [23].

Beslenen Kömür	Temiz Kömür		Ayırma Verimi %
	Toplam Kükürt %	Piritik Kükürt %	
Muğla - Yatağan	2.35	0.26	80.0
Aydın - Söke	2.10	0.13	87.0
Ankara - Beypazarı	3.20	0.30	85.7
Çanakkale - Asmalıköy	2.15	0.27	85.7
İstanbul - Kilyos	3.30	0.44	85.8
Maraş - Afşin - Elbistan	0.48	0.06	95.0
Siirt - Şırnak - (Asfaltit)	1.40	0.26	85.6

1.2.4.3. Ağır Ortam Ayırma Yöntemiyle Bazı Türk Kömürlerinden Kükürt ve Kalsiyum Uzaklaştırılması

Yapılan çalışmada, ağır ortam sıvısı olarak karbontetraklorür (CCl_4) ve izopropil alkol karışımının kullanıldığı bir ortam ayırma yöntemi ile Zonguldak kömürü, Tunçbilek ve Soma-Merkez linyitlerinden kükürt ve kalsiyumun uzaklaştırılabilirliği araştırılmıştır [24].

Yüzen fraksiyonlarda organik, piritik, sülfatik, toplam kükürt ve kalsiyum tayinleri yapılarak % uzaklaştırılan organik, piritik, sülfatik, toplam kükürt ile kalsiyum miktarları saptanmıştır [24].

Zonguldak kömüründe linyitlere göre kalsiyum, piritik ve sülfatik kükürtte en fazla, toplam ve organik kükürtte en düşük uzaklaşma verimi elde edilmiştir. Soma-Merkez linyitinin kalsiyum içeriğindeki azalmanın Tunçbilek linyitine göre daha düşük olduğu gözlenmiştir.

Kömürlerde en fazla uzaklaştırılan kükürt türü piritik kükürt olup Soma-Merkez linyitinde % 91; Tunçbilek linyitinde % 94 ve Zonguldak kömüründe ise % 99,00 gibi yüksek değerlerdir [24].

Toplam kükürtte en fazla uzaklaşmanın % 59 olarak Tunçbilek linyitinde, en düşük uzaklaşmanın % 32 olarak Zonguldak kömüründe elde edildiği görülmektedir.

Zonguldak kömüründe toplam kükürtte en düşük uzaklaşma olması kömürün kükürt içeriğinin çoğunluğunu (% 79,63) organik kükürtün oluşturmasıdır [24].

Çalışmada, fiziksel yöntemlerden birisi olan ağır ortam ayırma işlemi santrifüj kullanılarak gerçekleştirilmiş ve kükürtte ortalama % 45-60 uzaklaşma, mineral maddelerde ise % 60-80 civarında uzaklaşma elde edilmiştir [24].

1.2.4.4. Kömürden Piritik Kükürt ve Marnın MGS İle Uzaklaştırılması

MGS; laboratuvar, pilot ve endüstriyel boyutta sıvı süspansiyon içindeki farklı özgül ağırlıklı minerallerin sürekli ayırımında kullanılan bir yerçekimi ayırıcısıdır. Ayırma tane iriliğinin 1 mikrona kadar indiği ve çok ince taneler için de etkin ayırmalar yapabildiği yapılan çeşitli çalışmalarda gösterilmiştir [11].

MGS saat yönünde dönen, çok az konik şekilli, bir eksen üzerinde sinüzoidal titreşim yapan ve bir tarafı açık olan tamburdan oluşmaktadır.

Tunçbilek 0-18 mm Lavvar tüvenan kömürünün kül ve piritik kükürt içeriğinin azaltılarak kalite yükseltilmesi amacıyla yapılan deneysel çalışmaların sonuçlarına göre MGS'nin başarıyla kullanılabileceği görülmüştür. Deneysel çalışmalarda kullanılan tambur hızı, tambur eğim açısı, yıkama suyu miktarı, genlik ve frekans gibi aletsel çalışma değişkenlerinin yıkanmış kömürün kül ve piritik kükürt içeriği üzerine etkisi belirlenmiştir [11].

Kömürün zenginleştirilme deneyleri sonucunda yanıcı kükürt miktarı % 1,32'den % 0,87'e azaltılmış; kül miktarı % 36,99'dan % 22,17'e indirilmiş ve kalori değeri ise 4208 kcal/kg'dan 5531 kcal/kg'a yükseltilmiştir [11].

1.2.4.5. Çeşitli Organik Asit Çözeltileri ve Sub-Kritik Su Kullanılarak Bazı Türk Kömürlerinin Demineralizasyon ve Desülfürizasyonu

Höyükpınar'ın 2010 yılında yaptığı çalışmada; öncelikle temiz kömür teknolojileri kapsamında, yüksek kül ve kükürt içeriğine sahip olan dört adet Türk linyiti; Tunçbilek, Soma, Çayırhan ve Çan kömürlerinin iki defa iyonize edilmiş su ile muamele edilmiştir [25].

Daha sonraki aşamalarda kömürler (Çayırhan hariç), üç organik asit (formik asit, okzalik asit ve asetik asit) ve BF_3 asit ile muamele edilerek, kül ve kükürt miktarlarının azaltılması hedeflenmiştir [25].

Sonuçlar göz önüne alındığında; sıcaklığın kül ve kükürt uzaklaştırmada oldukça etkin olduğu, basıncın ise kül ve kükürt uzaklaştırma da önemli bir etkisinin olmadığı gözlenmiştir. Kullanılan asit çözeltileri arasında, en fazla kül uzaklaştırma BF_3 ile

sağlanırken, en fazla kükürt uzaklaştırmanın BF_3 ve formik asit ile yapılan çalışmalarda elde edildiği gözlenmiştir. Çalışma koşulları ve kömürün tipine bağlı olarak, kükürtteki azalımların % 5–36 arasında ve küldeki azalımların ise % 5-70 olarak belirlenmiştir [25].

1.2.4.6. Çivril (Denizli) Linyitlerinden Flotasyon İle Kükürdün Uzaklaştırılması

Sülfürler, kömürleşme olayı ile eş oluşumlu çökellerdir. Taş haldeki eş oluşumlu pirit ve melnekovit piritin yanında, çatlaklarda görülen art oluşumlu kalkopirit, blend ve galenit şeklinde yer alır. Lemke ve Şenel'in yaptığı bir çalışmada, flotasyon deneylerinde, pH değişimi, toplayıcı miktarı, köpürtücü miktarı, karıştırma hızı ve katı oranı değişiminin kükürt miktarı ve verimine etkileri araştırılmıştır [10].

Sonuçta, uygun köpürtücü miktarı 50 g/t olarak ve optimum karıştırma hızı 1200 dev/dk olarak belirlenmiştir [10].

Kaba flotasyon deney sonucunda % 2.08 kükürtlü ilave, % 90.45 yanabilir verimle elde edilmiştir. Belirlenen en uygun deney sonuçları üzerine, aşağıdaki şartlarda bir kademe temizleme yapıldığında % 1,51 kükürtlü ilave, % 81.66 yanabilir verimle elde edilmiştir [10].

Bu deneylerin sonucunda, bir temizleme ile toplam kükürt miktarı % 4'den % 1,51'e indirilerek kükürdün % 62,25'i atılmıştır [10].

1.2.4.7. Metanol/Su ve Metanol/KOH ile Kömür Desülfürizasyonu

Ratanakandilok ve arkadaşlarının 2001 yılında yaptıkları çalışmada; Kuzey Tayland'tan alınan Mae Moh kömürü, yığın reaktörde metanol/su ve metanol/KOH ile muamele edilerek desülfürizasyon işlemi yapılmıştır. Metanol konsantrasyonunun etkisi, KOH konsantrasyonunun etkisi, kömür partiküllerinin etkisi, kül ve sülfür gideriminde sıcaklık ve reaksiyon zamanı incelenmiştir [7].

Desülfürizasyon şartlarına bağlı olarak giderme aralığı, piritik sülfür için 36'ya %74, organik sülfür için 20'ye %42 ve toplam sülfür için 33'e %62'dir.

Desülfürizasyon deneyleri 300 ml ısıtıcı çift, havalandırılmalı vana ve basınç ayarlı paslanmaz çelik reaktörde yürütülmüştür. Deneyin her biri için 40 gram havada kurutulmuş kömür ve 60 ml liç çözeltisi reaktöre doldurulmuş, ısıtıcı ve karıştırıcı çalıştırılmıştır. Her bir deneyin sonunda reaktör hızla soğutulmuştur. Liç kömürü filtrasyonla geri kazanılmış, suyla yıkanmış ve 100°C lik fırında 4 saat kurutulmuştur. Daha sonra piritik sülfür ve toplam sülfür analizi yapılmıştır. Organik sülfür farkı belirlenmiştir. Deney serileri

sıcaklığın etkisi, zaman, metanol ve KOH konsantrasyonu, desülfürize edilen Mae Moh kömürünün partikül boyutunun belirlenmesi için yürütülmüştür. Kül ve sülfür değişiminin karşılaştırılması için orijinal değerler hesaplanmıştır [7].

$$\% \text{ Kömür verim} = 100 (m_2/m_1) \quad (\text{R.7.})$$

$$\% \text{Kükürt Azaltma} = \frac{100 [x_1 - x_2 (m_2 / m_1)]}{x_1} \quad (\text{R.8.})$$

$$\% \text{ Kül azaltma} = \frac{100 [y_1 - y_2 (m_2 / m_1)]}{y_1} \quad (\text{R.9.})$$

m_1 = orijinal kuru kömür örnek/gr

m_2 = liç edilen kuru kömür örnek/gr

x_1 = orijinal kömürdeki sülfür yüzdesi

x_2 = liç edilen kömürdeki sülfür yüzdesi

y_1 = orijinal kömürdeki kül yüzdesi

y_2 = liç edilen kömürdeki kül yüzdesi [7].

Tablo 1.2. Kömür Desülfürizasyon Sonuçları [7].

Metanol	Zaman (dk)	Sıcaklık (°C)	Kül (%)	S İçerik				S Azalma				Kül uzaklaştı	Kömür verimi
				Sülfat	Piritik	Organik	Toplam	Sülfat	Piritik	Organik	Toplam		
Sızmamış	-	-	14,7	1,68	0,31	2,23	4,22	--	-	-	-	-	-
%5	60	120	9,7	0,29	0,11	2,02	2,48	87	74	16	52	43	87
	60	150	11,4	0,68	0,22	1,53	2,44	69	47	38	52	33	89
	60	180	13,5	1,13	0,27	1,68	3,09	49	36	32	40	20	89
	30	150	12,4	0,65	0,19	1,94	2,78	78	55	22	46	26	88
	90	150	9,3	0,73	0,13	1,51	2,78	67	69	39	54	45	87
%10	60	12	10,9	0,53	0,17	1,95	2,65	76	60	21	48	36	88
	60	150	11,6	0,81	0,25	1,45	2,51	64	41	41	51	31	88
	60	180	12,6	1,16	0,24	1,44	2,86	48	43	42	44	25	89
	30	150	12,3	0,58	0,17	1,83	2,54	83	60	26	50	27	87
	90	150	12,9	1,07	0,14	1,45	2,66	52	66	41	48	24	87

2. MATERYAL VE METOT

Bu çalışmada; öncelikle 250 mesh boyutunda parçalanmış kömür numuneleri hiçbir işleme maruz bırakılmadan IR ASTM D4239 (yüksek sıcaklıkta tüp fırında yakma yöntemi) metoduyla toplam kükürt miktarları belirlenmiştir. Sonrasında kömür numuneleri meşe külünden elde edilen ekstraksiyon sıvısıyla muamele edilip belirli kimyasal işlemlere tabi tutulmuş ve IR ASTM D4239 metoduyla organik kükürtleri belirlenmiştir. Daha sonra kompleksometrik yöntemle piritik kükürtleri tayin edilmiş ve son olarak da giderim yüzdeleri hesaplanmıştır.

Öncelikle kömür numuneleri ASTM D2013 (dişli bir makine ile kömür numunelerinin parçalanarak analize hazır hale getirilmesi) metoduna göre 250 mesh boyutunda parçalanmıştır. Bu metot; dişli yapıdan oluşan bir alete kömür numunesinin koyulması ve dişlerin iç içe geçerek kömür numunesinin parçalanması işlemine dayanmaktadır. Daha sonra toz halindeki kömür etüvde 1 saat 107°C bekletilerek kurutulmuş ve analize hazır hale getirilmiştir.

Ticari olarak satılan meşe kömürü temin edilerek külü etüvde 1 saat 107°C kurutulmuş ve nemi alındıktan sonra belirli miktarlarda alınarak (2 gr, 4 gr, 6 gr, 8 gr, 10 gr, 20 gr) 30 dk. boyunca yine belirli hacimlerde (20 ml, 40 ml, 60 ml, 80 ml, 100 ml, 200 ml) saf su ile karıştırılmıştır. Alınan meşe külü miktarları ve buna paralel olarak kullanılan saf su miktarları her kömür için aynı olmayıp bazen bu parametreler değişiklik göstermiştir. Bunun sebebi, çalışmanın ilerlemesiyle birlikte farklı miktarları da uygulamaya dâhil etme gereğinin görülmesidir. Analizin devamında meşe külü ve saf su karışımı 100°C sıcaklıkta kaynatılmış ve karışım süzgeç kâğıdından geçirilerek meşe külünden elde edilen baz özellikteki sıvı süzölmüştür. Bu baz özellikteki ekstrakte sıvı ve analize hazır olan kömür numuneleri 1 saat, 100°C sıcaklıkta manyetik karıştırıcı ve ısıtıcı ile kaynatılarak karıştırılmıştır. Yapılan ısıtma ve karıştırma işlemi sonrasında karışım süzgeç kâğıdından geçirilerek 1 saat, 107°C sıcaklıkta etüvde kurutulmuştur.

Etüvde kurutulan numuneler 100 ml derişik HCl ile liç edilip piritik olmayan demiri giderilmiş kömür numunesi elde edilmiştir ve rodajlı bir erlen içerisinde 50 ml (1 hacim HNO_3 + 7 hacim saf su) çözeltisi ile geri soğutucu altında 30 dk kaynatılmıştır. Karışım Whatmann 41 süzgeç kâğıdından süzölmüştür. Kalıntı seyreltik HNO_3 çözeltisi ve saf su ile iyice yıkanmıştır ve organik kükürt tayini yapmak üzere etüvde 105°C de 1 saat kurutulmuştur. Daha sonra IR ASTM D4239 metoduyla organik kükürt tayini yapılmıştır.

Whatmann 41 kağıdından süzölen süzüntüye kömür parçalanmasından ileri gelen renklenmeyi gidermek ve demiri yükseltgemek için 2 ml H₂O₂ ilave edilerek kaynatılmıştır. Çözeltideki Fe⁺³ iyonları amonyak ile çöktürölmüştür. Daha sonra Whatmann 40 süzgeç kâğıdından süzülmüş, sıcak saf su ile yıkandıktan sonra derişik HCl ile çözülererek çözeltiye alınmış ve çözeltideki Fe⁺³ iyonu kompleksometrik yöntemle analiz edilmiştir.

Analizde; komplekson olarak etilen diamin tetra asetik asitin disodyum tuzunun (Titriplex III) 0.01 N çözeltisi kullanılmıştır. Çözeltinin pH ı KOH çözeltisi ile 2.5 a ayarlanarak 5-sülfosalisilik asit indikatör çözeltisinden 1 ml ilave edilmiştir. Daha sonra renk kırmızıdan sarıya dönönceye kadar ayarlı Titriplex (III) çözeltisi ile titre edilerek Fe⁺³ miktarı bulunmuş ve piritik kükört içeriğı aşağıdaki formölden yola çıkılarak % cinsinden hesaplanmıştır.

$$\%Sp = \left(\frac{64,128}{55,847} \right) \times NVF \times 5,5847 / g$$

bağıntısıyla hesaplanmıştır.

Burada;

N= Titriplex (III) normalitesi,

V= Titrasyonda harcanan Titriplex (III) ün ml olarak hacmini,

F= Titriplex (III) çözeltisinin faktörü,

g= Örneğın ağırlığı.

Bu deneyin yanı sıra bazı kömür numunelerinin meşe külü ekstraksiyonu ile analizinde karışına belirli miktarda baz ilavesi yapılarak (100 ml için 0.112 gr KOH) karıştırıcı ve ısıtıcıda 100°C, 15 dk karıştırılarak ilave kimyasalın etkisi de araştırılmıştır. Bu baz ilavesi için 0.02N KOH çözeltisi kullanılmıştır.

Bu analizlerin yapıldığı kömür numunelerinden Tunçbilek kömörü için ayrıca kalori değeri de ölçölmüştür. Kalori ölçümü; üst ısı değeri için ASTM D5865 (adyabatik bomba ortamında numunenin yakılarak brüt kalorifik değeri belirlenmesi) metodu, alt ısı değeri için ISO 1928 (adyabatik bomba yöntemi ile net ve brüt kalori değeri belirlenmesi) metodu kullanılmıştır. Metot; numunenin yüksek sıcaklıkta oksijenle yakılarak kalori değeri ölçölmesi esasına dayanmaktadır.

Sorgun kömörü için ise yapılan analizlerin dışında pH değeri de ölçölerek yapılan işlemin bu değeri etkisi incelenmiştir.

Kömür bünyesindeki toplam kükürt, yüksek sıcaklık kullanılarak IR ASTM D4239 metoduyla belirlenmiştir. Bu metot; 1350°C sıcaklıktaki cihazın IR ışınlarla kömür numunesindeki toplam kükürt ve karbon miktarını bilgisayar ortamında yüzde cinsinden vermektedir. Piritik kükürt ise kompleksometrik yöntemle belirlenmiştir. Bu yöntemde belirli kimyasallarla işlem yapıp daha sonra giderimler formülize edilmektedir.

Son olarak da organik kükürt; IR ASTM D4239 metodunun yanı sıra, toplam kükürt-piritik kükürt farkıyla da belirlenmiştir ve işlemlerin bir nevi sağlaması yapılmıştır. Bu sağlama yapılırken diğer girişimler de göz önüne alınmıştır.

Bu çalışmada dört farklı kömür numunesi kullanılmıştır. Bunlar;

1. Ermenek (Karaman) Kömürü,
2. Tunçbilek(Kütahya) Kömürü,
3. Sorgun (Yozgat) Kömürü,
4. Burdur Kömürü.

Bu kömürlere ait bazı özellikler Tablo 2.1, 2.2, 2.3 ve 2.4’de verilmiştir.

Tablo 2.1. Ermenek Kömürü Analiz Sonuçları [26].

Parametre	Orijinal Kömür	Kuru Kömür	Deney Metodu
Nem %	22,98	--	ASTM D3173 ASTM D3302
Uçucu Madde %	30,34	39,40	ASTM D3174
Kül %	9,45	12,27	ASTM D3175
Toplam Kükürt %	1,77	2,21	ASTM D 4239
Alt ısı değeri kcal/kg	4270	5709	ISO 1928
Üst ısı değeri kcal/kg	4562	5924	ASTM D5865

Tablo 2.2. Tunçbilek Kömürü Analiz Sonuçları [26].

Parametre	Orijinal Kömür	Kuru Kömür	Deney Metodu
Nem %	15,36	--	ASTM D3173 ASTM D3302
Uçucu Madde %	31,66	37,40	ASTM D3174
Kül %	11,45	13,52	ASTM D3175
Toplam Kükürt %	2,14	2,43	ASTM D 4239
Alt ısı değeri kcal/kg	5502	6518	ISO 1928
Üst ısı değeri kcal/kg	5791	6842	ASTM D5865

Tablo 2.3. Sorgun Kömürü Analiz Sonuçları [26].

Parametre	Orijinal Kömür	Kuru Kömür	Deney Metodu
Nem %	13,85	--	ASTM D3173 ASTM D3302
Uçucu Madde %	29,09	33,76	ASTM D3174
Kül %	25,29	29,35	ASTM D3175
Toplam Kükürt %	2,21	2,43	ASTM D 4239
Alt ısı değeri kcal/kg	4009	4742	ISO 1928
Üst ısı değeri kcal/kg	4246	4928	ASTM D5865

Tablo 2.4. Burdur Kömürü Analiz Sonuçları [26].

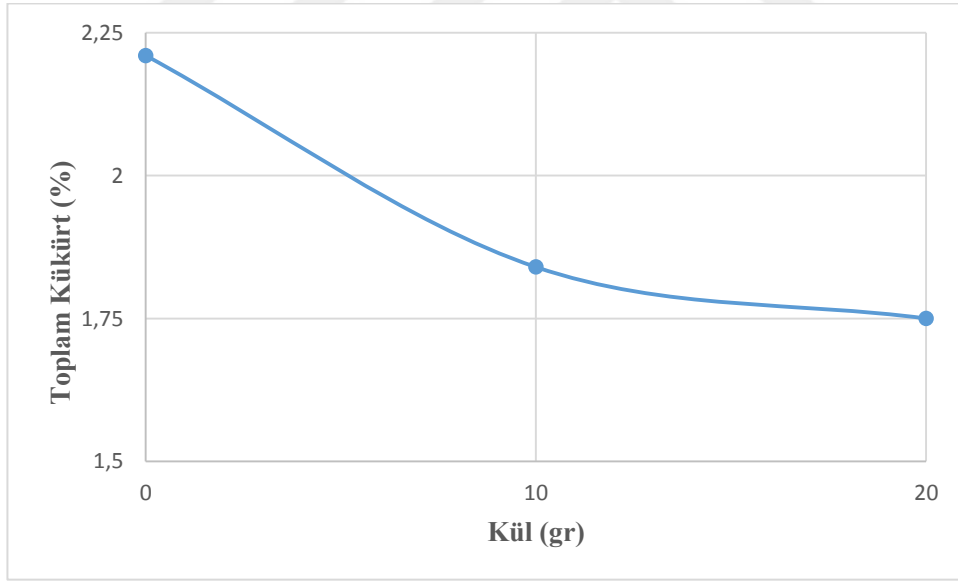
Parametre	Orijinal Kömür	Kuru Kömür	Deney Metodu
Nem %	21,28	--	ASTM D3173 ASTM D3302
Uçucu Madde %	33,43	33,76	ASTM D3174
Kül %	23,86	29,35	ASTM D3175
Toplam Kükürt %	3,66	4,25	ASTM D 4239
Alt ısı değeri kcal/kg	3001	3961	ISO 1928
Üst ısı değeri kcal/kg	3269	4153	ASTM D5865

3. BULGULAR

3.1. Ermenek Kömürü

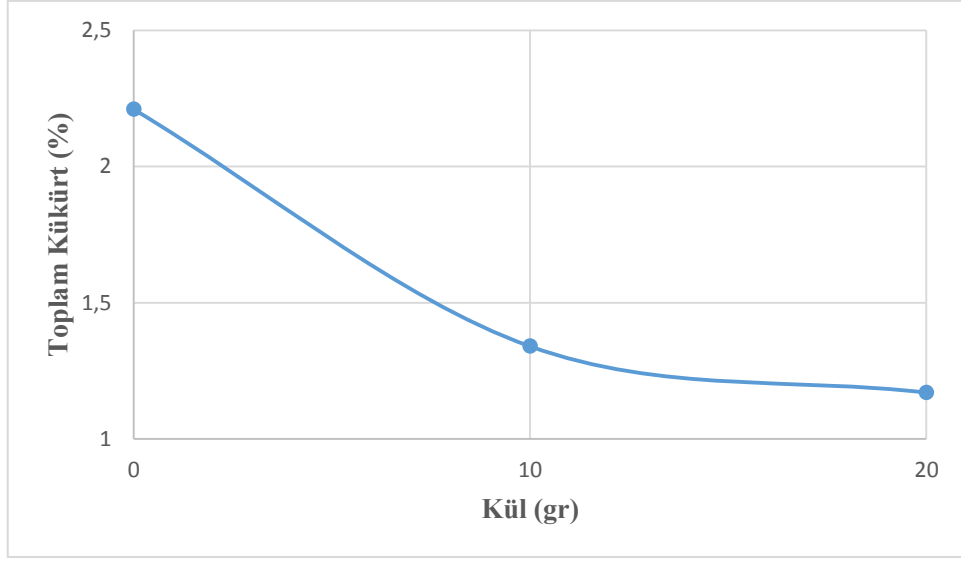
Ermenek kömürü kullanılarak yapılan çalışmalarda; kömür miktarları ve kullanılan meşe külü miktarları her bir analiz için belirli oranlarda arttırılmıştır. Meşe külünün ve uygulanan miktarların toplam kükürt, organik kükürt ve piritik kükürde etkisi incelenmiştir. Bu analizlerin dışında meşe külünün Ermenek kömürü bünyesindeki karbon değerlerini nasıl etkilediği de gözlemlenmiştir.

Ermenek kömürü ile yapılmış olan çalışmada; 2 gr kömür numunesi, sırasıyla 10 gr ve 20 gr meşe külü ile muamele edilmiştir. Meşe külü ile işlem yapılmadan önce toplam kükürt miktarı % 2,21 olarak ölçülmüş, 10 gr meşe külü ile yapılan işlem sonucunda toplam kükürt % 1,84 ve giderim verimi % 17 olarak gerçekleşmiştir. 20 gr meşe külü ile yapılan analizde toplam kükürt miktarı % 1,75 olarak ölçülmüş ve giderim verimi % 21 olarak gerçekleşmiştir. Bu değişimler Şekil 3.1.'de gösterilmiştir.



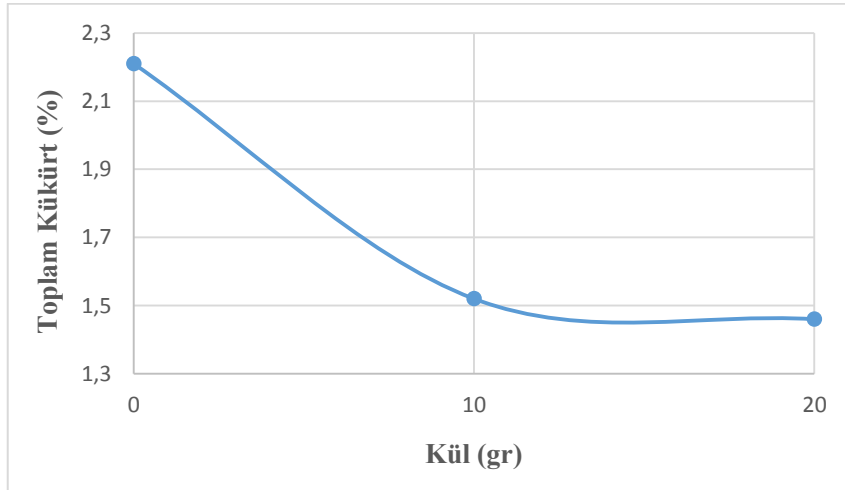
Şekil 3.1. Ermenek Kömürü İçin Kül Miktarları İle Toplam Kükürt Değişimi (2 gr Numune).

Ermenek kömürü için; 4 gr kömür numunesi, 10 gr meşe külü ile muameleye tabi tutulduğunda toplam kükürt % 1,34 olarak ölçülmüş ve giderim verimi % 40 olarak gerçekleşmiştir. Meşe külü miktarı 20 gr olarak yeniden 4 gr kömür numunesiyle analiz yapıldığında toplam kükürt değeri % 1,17 olarak ölçülmüş ve giderim verimi % 47 olarak hesaplanmıştır. Bu değişimler Şekil 3.2.'de gösterilmiştir.



Şekil 3.2. Ermenek Kömürü İçin Kül Miktarları İle Toplam Kükürt Değişimi (4 gr Numune).

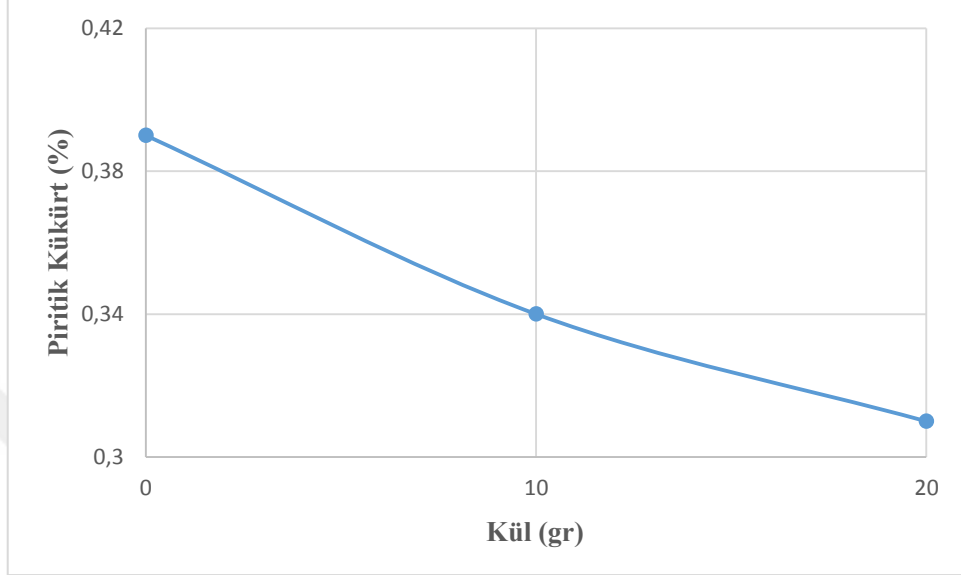
Yapılan analizlerde arttırılan kömür numunesi miktarının giderim yüzdelere etkisi incelenmiş, numune miktarı 8 grama çıkarılmış ve meşe külünün ne derece etkili olduğu gözlemlenmiştir. % 2,21 olan başlangıçtaki toplam kükürt miktarı, 10 gr meşe külü ile muameleye tabi tutulduğunda % 1,52'ye düşmüş ve giderim verimi % 32 olarak hesaplanmıştır. 20 gr meşe külü ile analiz tekrarlandığında ise toplam kükürt % 1,46 olarak ölçülmüş ve giderim verimi % 34 olarak gerçekleşmiştir. Bu değişimler Şekil 3.3.'de gösterilmiştir.



Şekil 3.3. Ermenek Kömürü İçin Kül Miktarları İle Toplam Kükürt Değişimi (8 gr Numune).

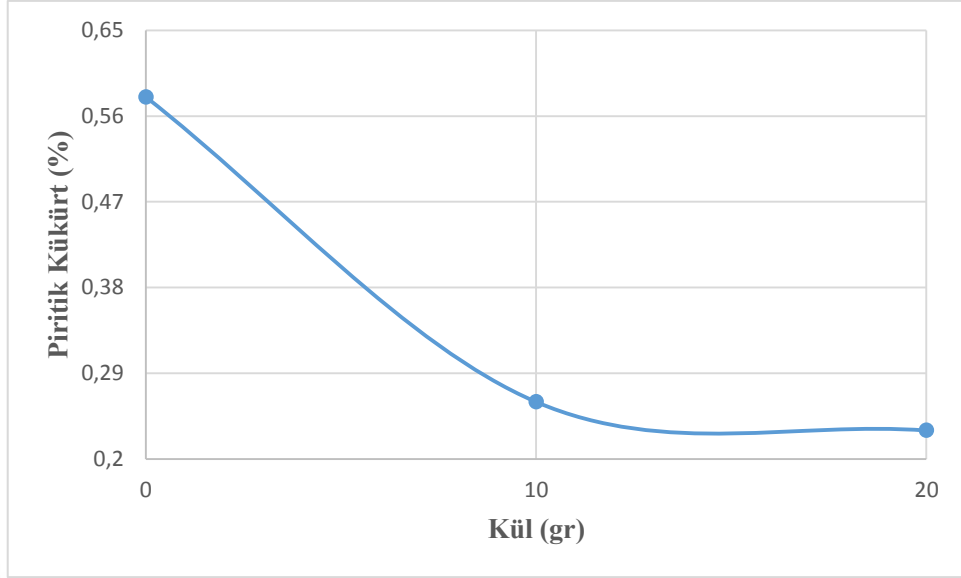
Ermenek kömürünün toplam kükürt değerleri ölçüldükten sonra, kompleksometrik yöntemle piritik kükürt değerleri için de analiz yapılmış ve % Sp formülünden bu değerler analiz sonuçlarına göre hesaplanmıştır. Başlangıçta meşe külü ile muamele edilmeden ölçülen piritik kükürt değeri % 0,39 iken, 10 gr meşe külü ile yapılan analiz sonucunda

piritik kükürt % 0,34 ve giderim verimi % 13 olarak gerçekleşmiştir. 20 gr meşe külü ile yapılan analiz sonucunda ise piritik kükürt % 0,31 ve giderim verimi % 20 olarak gerçekleşmiştir. Bu değişimler Şekil 3.4.'de gösterilmiştir.



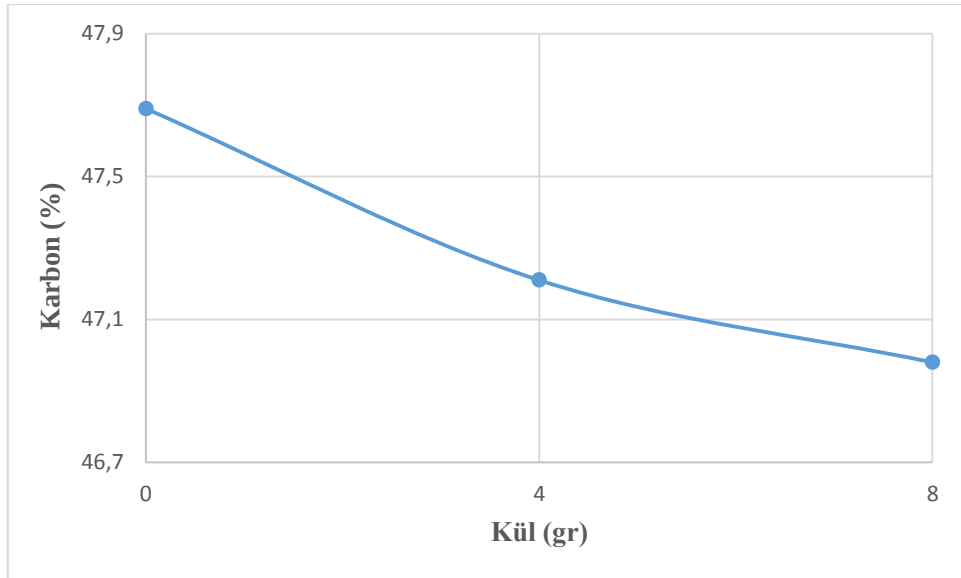
Şekil 3.4 Ermenek Kömürü İçin Kül Miktarları İle Piritik Kükürt Değişimi (4 gr Numune).

Yapılan analizde ortamdaki piritik kükürt miktarına bağlı olarak numune miktarı arttırıldıkça giderilen piritik kükürt miktarı ve giderim verimleri de artmıştır. Başlangıçta 8 gr kömür numunesinin piritik kükürtü % 0,58 olarak ölçülmüş, 10 gr meşe külü ile muamele sonrasında piritik kükürt miktarı % 0,26 ve giderim verimi % 54 olarak gerçekleşmiştir. 20 gr meşe külü ile yapılan analiz sonrasında ise 8 gr numunenin piritik kükürt miktarı % 0,23 ve giderim verimi % 60 olarak gerçekleşmiştir. Bu değişimler Şekil 3.5.'de gösterilmiştir.



Şekil 3.5. Ermenek Kömürü İçin Kül Miktarları İle Piritik Kükürt Değişimi (8 gr Numune).

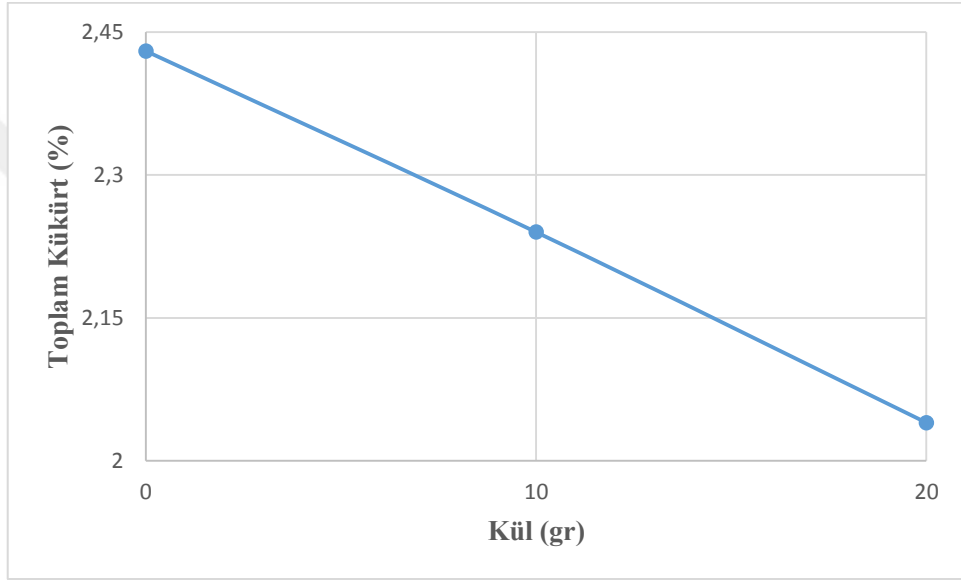
Bu işlemlere ek olarak meşe külünün karbon değerlerine etkisi de incelenmiştir. Başlangıçtaki karbon değeri % 47,69 olarak ölçülmüştür. 10 gr meşe külü ile analiz yapıldığında; 4 gr kömür numunesinin karbon değeri % 47,21 ve 8 gr kömür numunesinin karbon değeri % 46,98 olarak ölçülmüştür. Bu sonuçlar göz önüne alındığında karbon miktarında çok fazla azalma olmadığı açıktır. Ermenek kömürünün meşe külü ile analizi yapıldığında eğer karbon değerinde çok ciddi bir düşüş olsaydı, meşe külü uygun bir metot olarak kabul edilemezdi. Çünkü kömür kalitesi için kömürün bünyesindeki karbon miktarı çok önemlidir ve düşük kükürt, yüksek karbon içerikli kömürler her zaman kullanıma daha uygundur. Bu değişimler Şekil 3.6.'de gösterilmiştir.



Şekil 3.6. Ermenek Kömürü İçin Kül Miktarları İle Karbon Değişimi (10 gr kül).

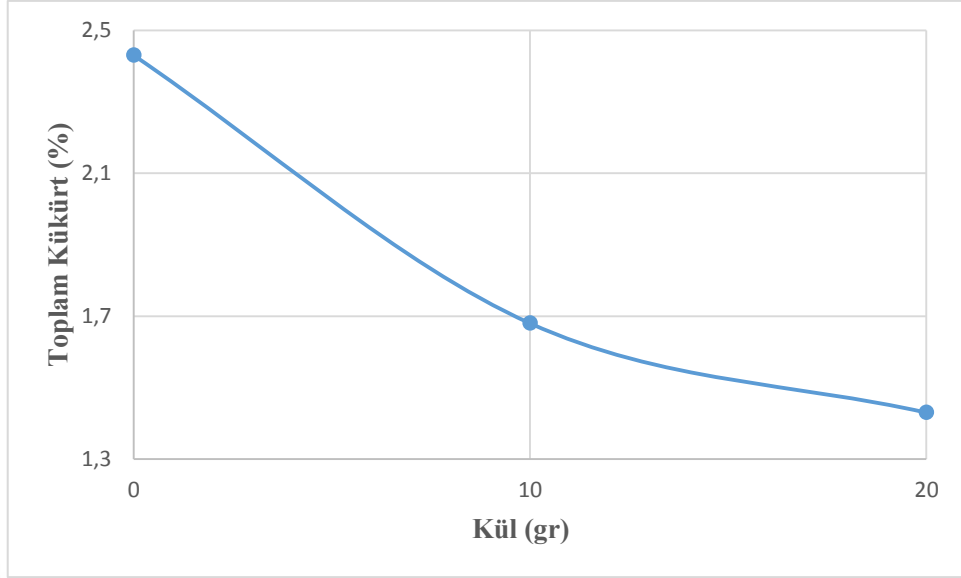
3.2. Tunçbilek Kömürü

Tunçbilek kömürü kullanarak yapılan çalışmada 2 gr kömür numunesinin başlangıçtaki toplam kükürt miktarı % 2,43 olarak ölçülmüştür. Daha sonra 10 meşe külü ile analiz yapıldığında toplam kükürt % 2,24 ve giderim verimi % 8 olarak gerçekleşmiştir. Analizde 20 gr meşe külü ve 2 gr kömür numunesi kullanıldığında ise toplam kükürt miktarı % 2,04 ve giderim verimi % 16 olarak gerçekleşmiştir. Bu değişimler şekil 3.7.'de gösterilmiştir.



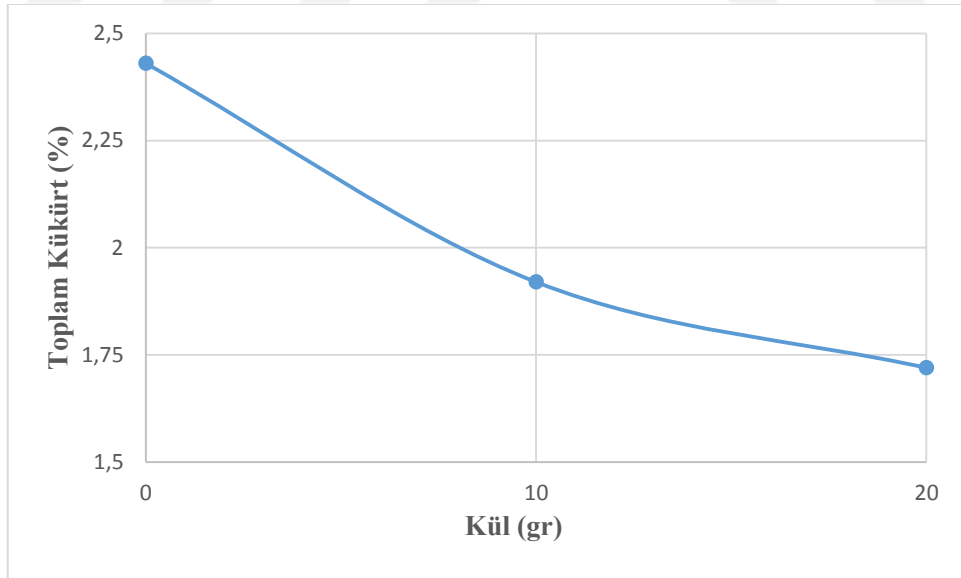
şekil 3.7. Tunçbilek Kömürü İçin Kül Miktarları İle Toplam Kükürt Değişimi (2 gr Numune).

Yapılan analizde başlangıçta toplam kükürt miktarı % 2,43 olarak ölçülen kömür numunesi 10 gr meşe külü ile işleme tabi tutulduğunda toplam kükürt miktarı % 1,68 ve giderim verimi % 31 olarak gerçekleşmiştir. 20 gr meşe külü ile yapılan işlemler sonucunda ise toplam kükürt miktarı % 1,43 ve giderim verimi % 59 olarak gerçekleşmiştir. Bu değişimler şekil 3.8.'de gösterilmiştir.



Şekil 3.8. Tunçbilek Kömürü İçin Kül Miktarları İle Toplam Kükürt Değişimi (4 gr Numune).

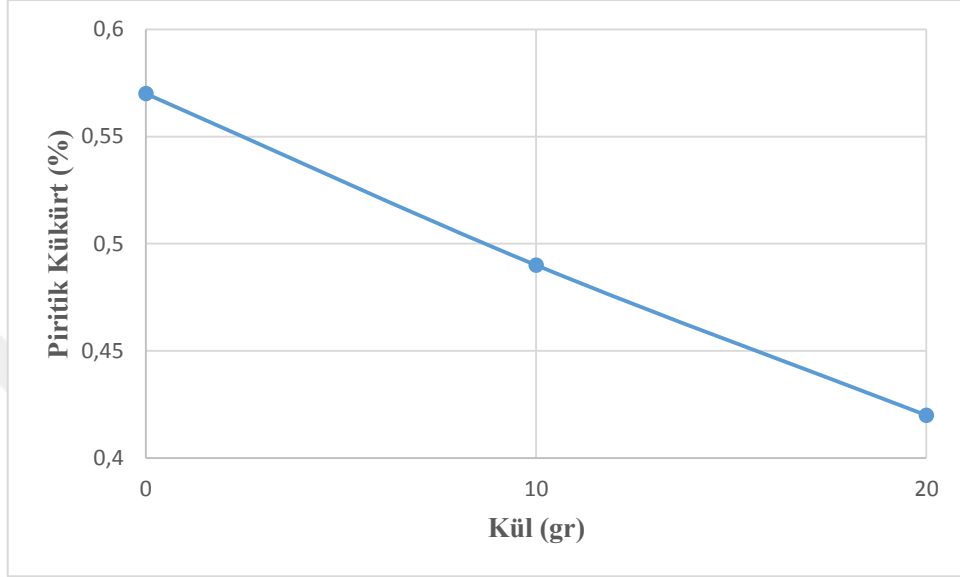
Kömür numunesinin miktarı 8 grama çıkarılarak analizler tekrarlanmış ve 10 gr meşe külü için toplam kükürt miktarı % 1,92 ve giderim verimi % 21 olarak gerçekleştirilmiştir. Daha sonra 20 gr meşe külü ile aynı işlemler tekrarlandığında ise toplam kükürt miktarı % 1,72 ve giderim verimi % 30 olarak hesaplanmıştır. Bu değişimler Şekil 3.9.'da gösterilmiştir.



Şekil 3.9. Tunçbilek Kömürü İçin Kül Miktarları İle Toplam Kükürt Değişimi (8 gr Numune).

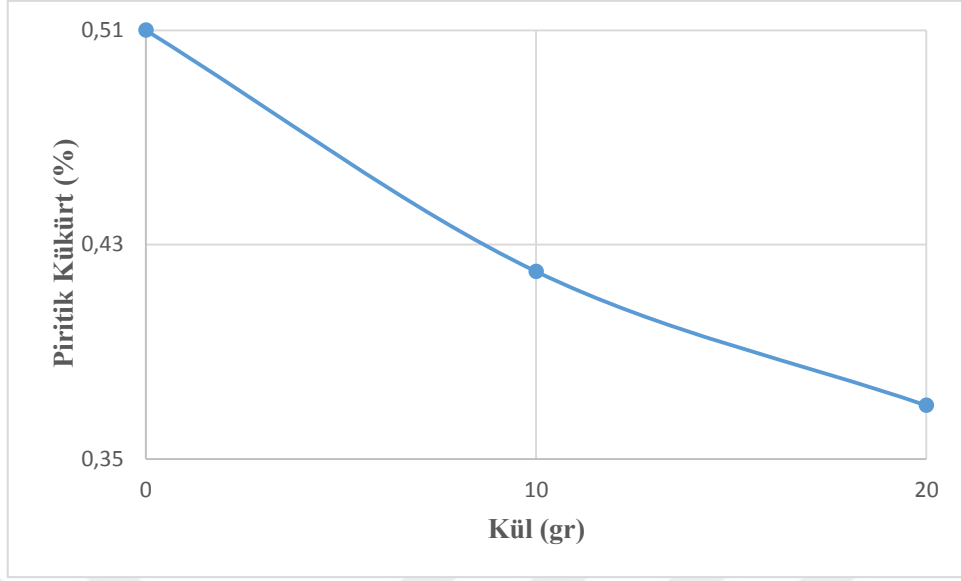
Tunçbilek kömürünün kompleksometrik yöntem ile piritik kükürt miktarları da belirlenmiş ve meşe külünün kömür bünyesindeki piritik kükürde etkisi incelenmiştir. Yapılan analizde meşe külü ile muamele edilmeyen 4 gr kömür numunesinin piritik kükürt miktarı % 0,57 olarak hesaplanmıştır. Daha sonra 10 gr meşe külü ile analize tabi tutulan

kömür numunesinin piritik kükürdü % 0,49 bulundu ve giderim verimi % 15 olarak gerçekleşmiştir. Son olarak 4 gr kömür numunesi, 20 meşe külü ile işleme tabi tutulmuş ve piritik kükürt miktarı % 0,42 olarak ölçüldü ve giderim verimi % 26 olarak gerçekleşmiştir. Bu değişimler Şekil 3.10.'da gösterilmiştir.



Şekil 3.10. Tunçbilek Kömürü İçin Kül Miktarları İle Piritik Kükürt Değişimi (4 gr Numune).

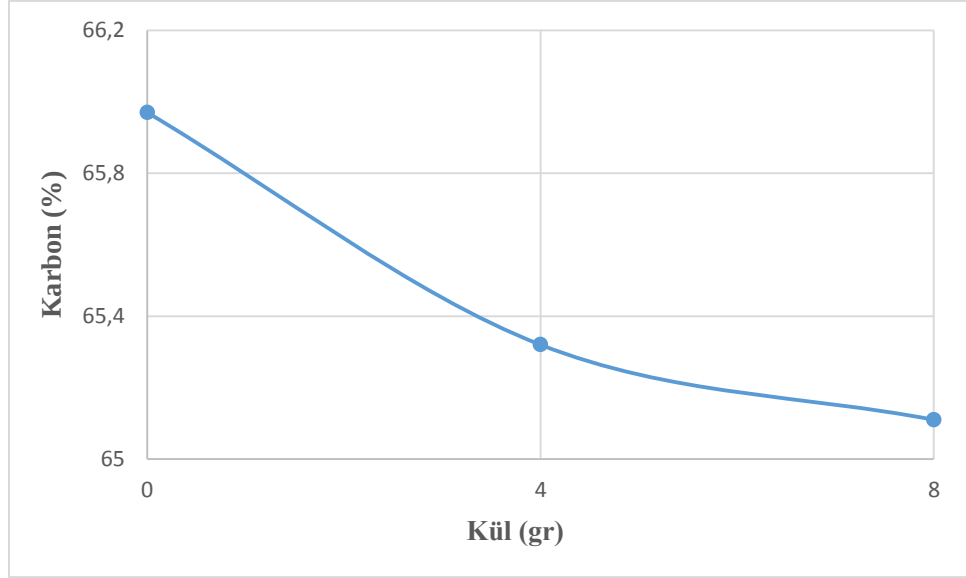
Yapılan analizde ortamdaki piritik kükürt miktarına bağlı olarak numune miktarı arttırıldıkça giderilen piritik kükürt miktarı ve giderim verimleri de artmıştır. Başlangıçta % 0,51 olarak ölçülmüş olan piritik kükürt, 10 gr meşe külü ile işlem sonrasında 8 gr kömür numunesinin piritik kükürt miktarı % 0,42 ve giderim verimi % 18 olarak hesaplanmıştır. 20 gr meşe külü ile yapılan analiz sonrasında ise 8 gr numunenin piritik kükürt miktarı % 0,37 ve giderim verimi % 28 olarak gerçekleşmiştir. Bu değişimler Şekil 3.11.'de gösterilmiştir.



Şekil 3.11. Tunçbilek Kömürü İçin Kül Miktarları İle Piritik Kükürt Değişimi (8 gr Numune).

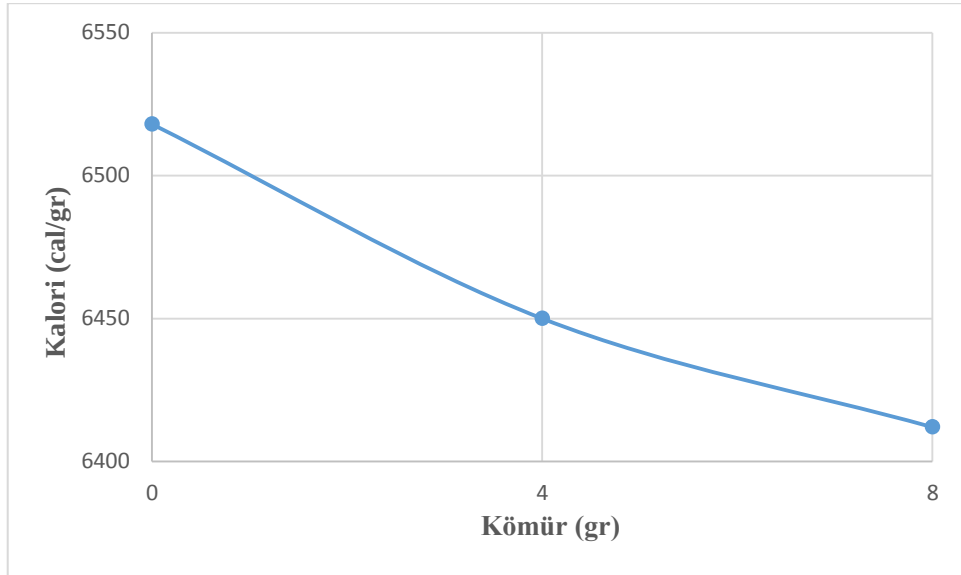
Bu değerler dışında meşe külünün organik kükürdü ne oranda etkilediği de incelenmiştir. Fakat giderimin yok denecek kadar az olduğu gözlemlenmiştir. Bu nedenle yapılan çalışmalara organik kükürt analiz sonuçları ilave edilmemiştir.

Tunçbilek kömürüne meşe külünün toplam kükürt, organik kükürt ve piritik kükürt değerlerine etkisinin yanı sıra karbon değerlerine etkisi de incelenmiştir. Yapılan sonuçlarda hiç işlem görmeden ölçülen karbon değeri % 65,97 iken 10 gr meşe külü 4 gr kömür numunesinin karbon değeri % 65,32 ve 8 gr kömür numunesinin karbon değeri % 65,11 olarak ölçülmüştür. Yapılan ölçümler sonucunda meşe külünün Tunçbilek kömürü karbon değerlerine etkisinin neredeyse hiç olmadığı görülmüştür. Bu değişimler Şekil 3.12.'de gösterilmiştir.



Şekil 3.12. Tunçbilek Kömürü İçin Kül Miktarları İle Karbon Değişimi (10 gr Kül).

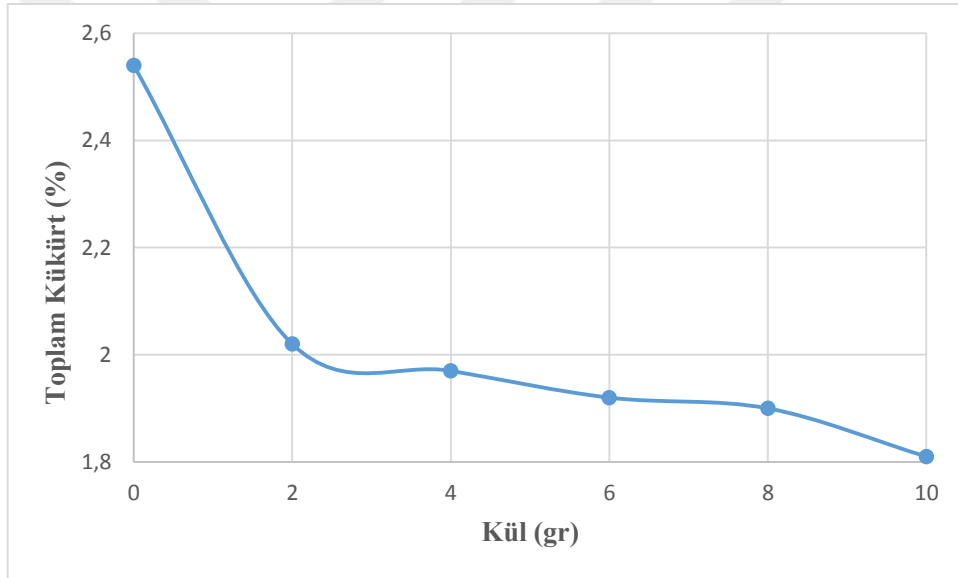
Tunçbilek kömürü meşe külü ile muamele edildiğinde bu işlemin kömürün kalori değerini ne derece etkilediği de gözlemlenmiştir. Kömür numunesinin başlangıçtaki kalori değeri 6518,4 cal/gr iken 10 gr meşe külü ile işlem yapıldıktan sonra 4 gr kömür numunesinin kalori değeri 6450,2 cal/gr ve 8 gr kömür numunesinin kalori değeri 6412,8 cal/gr olarak ölçülmüştür. Bu değişimler Şekil 3.13.'de gösterilmiştir.



Şekil 3.13. Tunçbilek Kömürü Kül Miktarları İle Kalori Değişimi (10 gr Kül).

3.3. Sorgun Kömürü

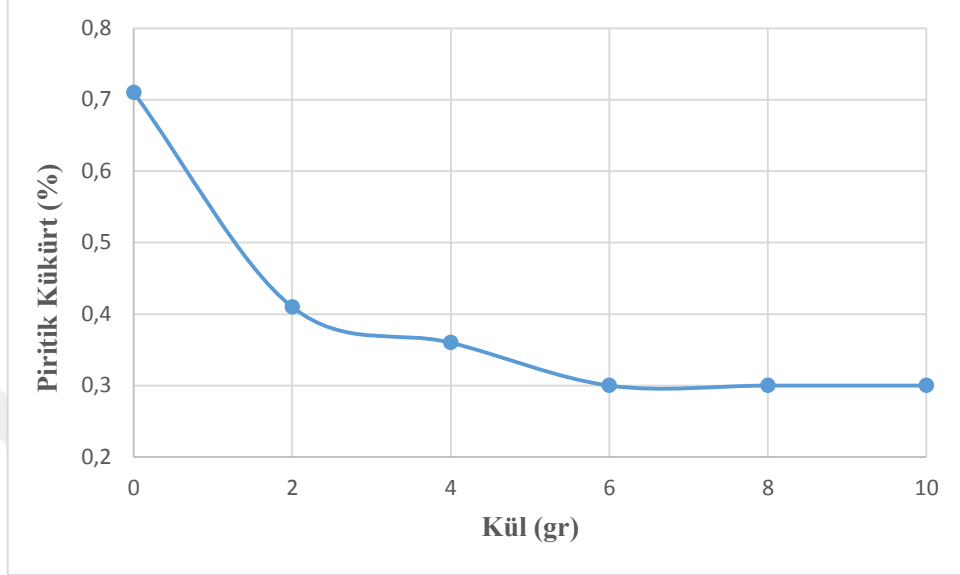
Sorgun kömürünün meşe külü ile analizi yapıldığında farklı bir yol izlenmiştir. Kömür numunesinin miktarı sabit tutularak meşe külü miktarı sırasıyla arttırılmış ve bu yöntemin toplam kükürt giderimine etkisi incelenmiştir. Başlangıçta kömür numunesinin toplam kükürt değeri % 2,54 olarak ölçülmüştür. 2 gr kömür numunesi 2 gr meşe külü ile işleme tabi tutulduğunda toplam kükürt değeri % 2,02 ve giderim verimi % 20, 4 gr meşe külü ile analiz sonucunda toplam kükürt % 1,97 ve giderim verimi % 23, 6 gr meşe külü ile analiz sonucunda toplam kükürt % 1,92 ve giderim verimi % 24, 8 gr meşe külü ile analiz sonucunda toplam kükürt % 1,90 ve giderim verimi % 25, 10 gr meşe külü ile analiz sonucunda toplam kükürt % 1,81 ve giderim verimi % 29 olarak gerçekleşmiştir. Bu değişimler Şekil 3.14.'da gösterilmiştir.



Şekil 3.14. Sorgun Kömürü Kül Miktarları İle Toplam Kükürt Değişimi (2 gr Numune).

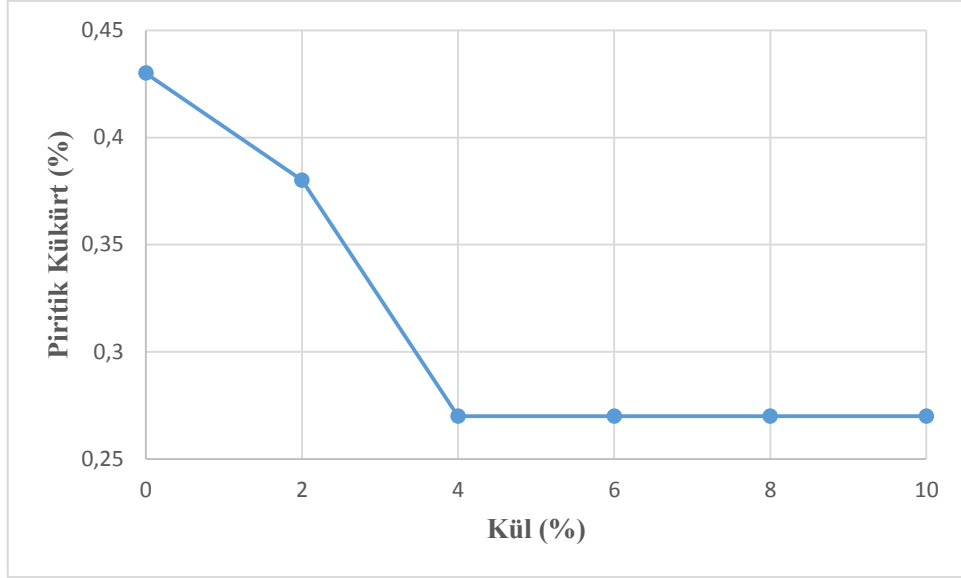
Sorgun kömürü ile yapılan analizlerde piritik kükürt analizleri, toplam kükürt ölçümlerindeki gibi kömür miktarı sabit tutulup meşe külü miktarları arttırılarak yapılmıştır. Yapılan analiz sonuçlarına göre başlangıçtaki piritik kükürt % 0,71 olarak ölçülmüştür. 2 gr kömür numunesinin meşe külü ile analizi yapıldığında; 2 gr meşe külü için piritik kükürt değeri % 0,41 ve giderim verimi % 20, 4 gr meşe külü ile analiz sonucunda piritik kükürt % 0,41 ve giderim verimi % 42, 6 gr meşe külü ile analiz sonucunda toplam kükürt % 0,30 ve giderim verimi % 58, 8 gr meşe külü ile analiz sonucunda toplam kükürt % 0,30 ve giderim verimi % 58, 10 gr meşe külü ile analiz

sonucunda toplam kükürt % 0,30 ve giderim verimi % 58 olarak gerçekleşmiştir. 6 gr ve sonrasında artırılan kül miktarının piritik kükürt giderimine etkisinin olmaması ortamda piritik kükürt kalmadığını göstermektedir. Bu değişimler Şekil 3.15.'de gösterilmiştir.



Şekil 3.15. Sorgun Kömürü Kül Miktarları İle Piritik Kükürt Değişimi (2 gr Numune).

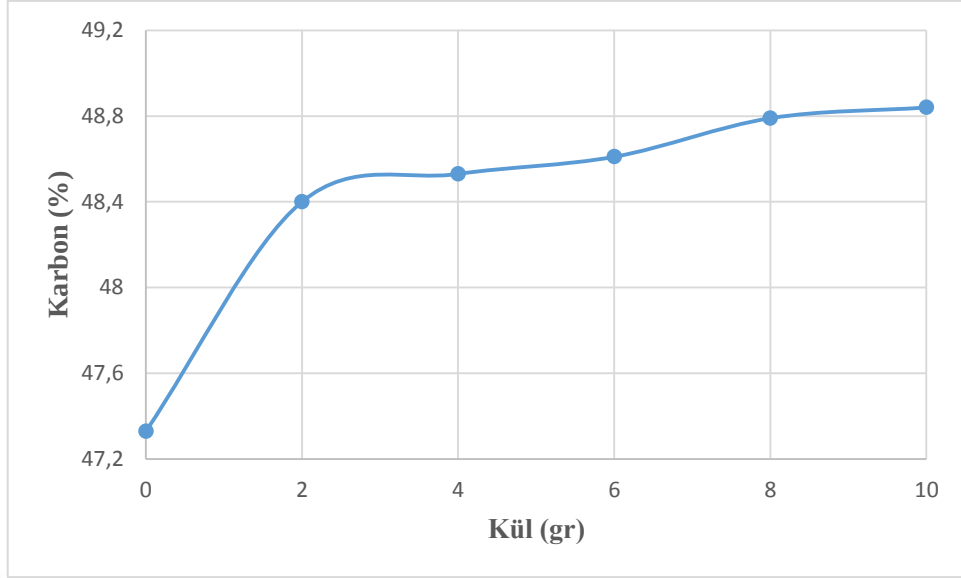
Yapılan analizlerde meşe külü etkisi dışında baz ilavesinin de giderimi nasıl etkileyeceği de gözlemlenmiştir. Meşe külü ve 0,02N KOH'ın piritik kükürt miktarları üzerine etkisi incelenmiştir. Başlangıçta piritik kükürt miktarı % 0,43 iken 2 gr meşe külü ve 100 ml 0,02N KOH'ın analizi sonucu piritik kükürt miktarı % 0,38 ve giderim verimi % 12 olarak gerçekleşmiştir. Daha sonra 4 gr, 6 gr, 8 gr ve 10 gr meşe külü ve bazın etkisi üzerine analizler yapılmış ve bu değerlerde piritik kükürt değeri % 0,27 ve giderim verimi % 37 olarak hesaplanmıştır. Baz ilavesi ile birlikte 4 gr meşe külü ve sonrasında yapılan analizlerde piritik kükürt gideriminin değişmemesi ortamda piritik kükürt kalmadığını göstermektedir. Bu değişimler Şekil 3.16.'da gösterilmiştir.



Şekil 3.16. Sorgun Kömürü Kül Miktarları İle Piritik Kükürt Değişimi (2 gr Numune ve 100 ml 0,02N KOH ilavesi).

Bu analizler dışında organik kükürt tayini de yapılmış ancak giderim göz ardı edilecek derecede düşük olduğundan analiz sonuçlarında belirtilmemiştir.

Sorgun kömürünün karbon değerleri de ölçülmüş ve başlangıçtaki karbon miktarı % 47,33 iken 2 gr meşe külü ile yapılan analizde karbon miktarı % 48,40, 4 gr meşe külü ile yapılan analizde karbon miktarı % 48,53, 6 gr meşe külü ile yapılan analizde karbon miktarı % 48,61, 8 gr meşe külü ile yapılan analizde karbon miktarı % 48,79 ve 10 gr meşe külü ile yapılan analizde karbon miktarı % 48,83 olarak belirlenmiştir. Yapılan ölçümler sonucunda karbon değerlerinde artış görülmesinin sebebi araştırılmıştır. Herhangi bir girişim olmadığı saptanmıştır. Deneysel bir hata olabileceği kanısına varılmıştır. Bu değişimler Şekil 3.17.'da gösterilmiştir.



Şekil 3.17. Sorgun Kömürü Kül Miktarları İle Karbon Değişimi (2 gr Numune).

Tablo 3.1. Kül Miktarlarına bağlı olarak analiz öncesinde ve sonrasında ölçülen pH değerleri.

Kül Miktarları, gr	Başlangıç pH	Son pH
2	11,8	9,3
4	12,3	10,1
6	12,5	10,7
8	12,7	11,2
10	12,8	11,3

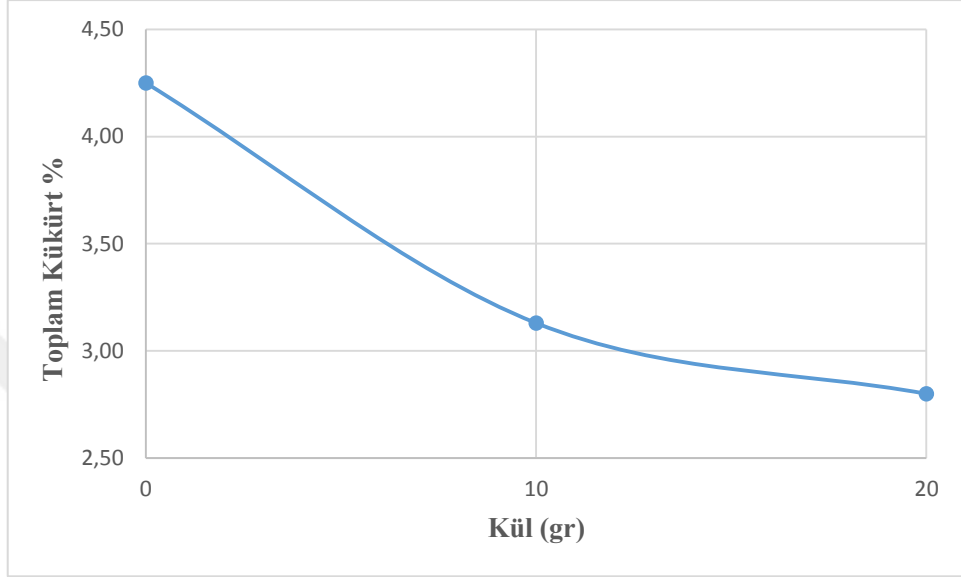
Tablo 3.2. Kül Miktarına bağlı olarak 0,02N KOH'ın Analiz Sırasında Ölçülen pH Değerleri.

Kül Miktarları, gr	Başlangıç pH	Son pH
2	12,9	12,1
4	13,4	12,3
6	13,5	12,8
8	13,7	13,3
10	13,8	13,5

3.4. Burdur Kömürü

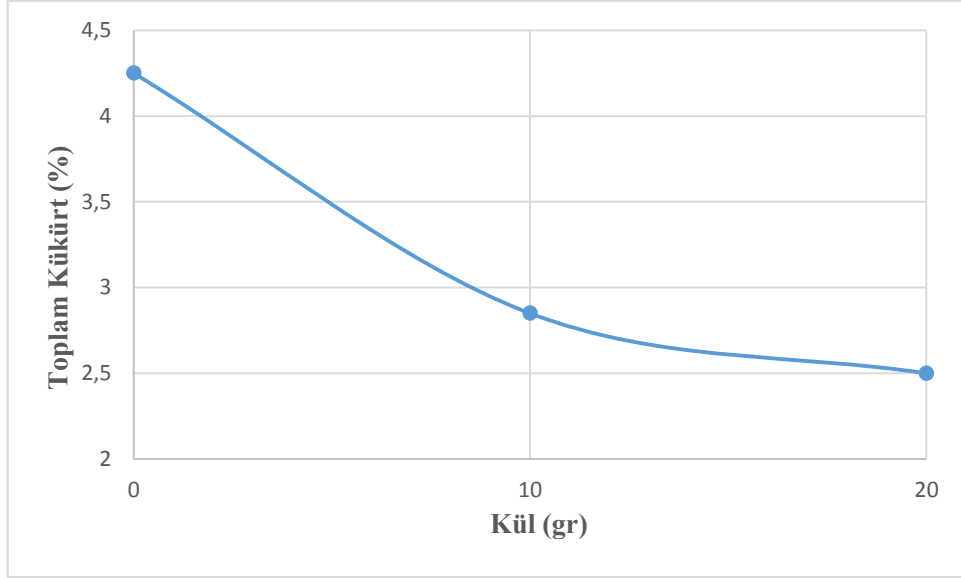
Yapılan çalışmada Burdur kömürü 4 gr kullanılarak toplam kükürt değerleri hesaplanmış ve meşe külünün bu değerlere etkisi incelenmiştir. Kömür numunesine herhangi bir işlem yapılmadan bulunan analiz sonucu % 4,25 olarak ölçülmüştür. Daha sonra 4 gr numune, 10 gr meşe külü ekstraksiyon sıvısıyla muamele edilmiş ve toplam

kükürt miktarı % 3,13 olarak ölçülmüştür. Giderim verimi % 26 olarak gerçekleşmiştir. Son olarak da tekrar kömür numunesinden 4 gr alınarak 20 gr meşe külü ile muamele edilmiş ve toplam kükürt miktarı % 2,80 ölçülmüştür. Giderim verimi ise % 34 olarak hesaplanmıştır. Bu değişimler Şekil 3.18.'de gösterilmiştir.



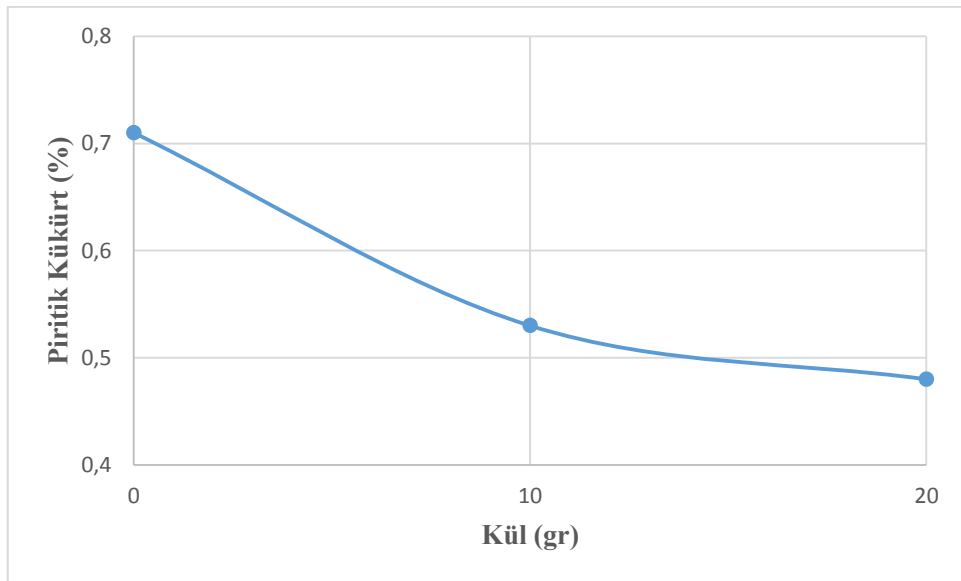
Şekil 3.18. Burdur Kömürü Kül Miktarları İle Toplam Kükürt Değişimi (4 gr Numune).

Yapılan çalışmanın bu bölümünde kullanılan kömür miktarları iki katına çıkarılarak yeniden meşe külünün kömür numunesine etkisi incelenmiştir. 10 gr meşe külü ile yapılan analizde toplam kükürt % 2,85 olarak ölçülmüş ve giderim verimi % 33 olarak gerçekleşmiştir. Daha sonra 20 gr meşe külü ile yapılan analizde toplam kükürt % 2,50 olarak ölçülmüş ve giderim verimi % 41 olarak gerçekleşmiştir. Yapılan bu analiz sonucunda, miktarı arttırılan kömür numunesi ile birlikte giderim yüzdelerinin de arttığı görülmektedir. Bu değişimler Şekil 3.19.'da gösterilmiştir.



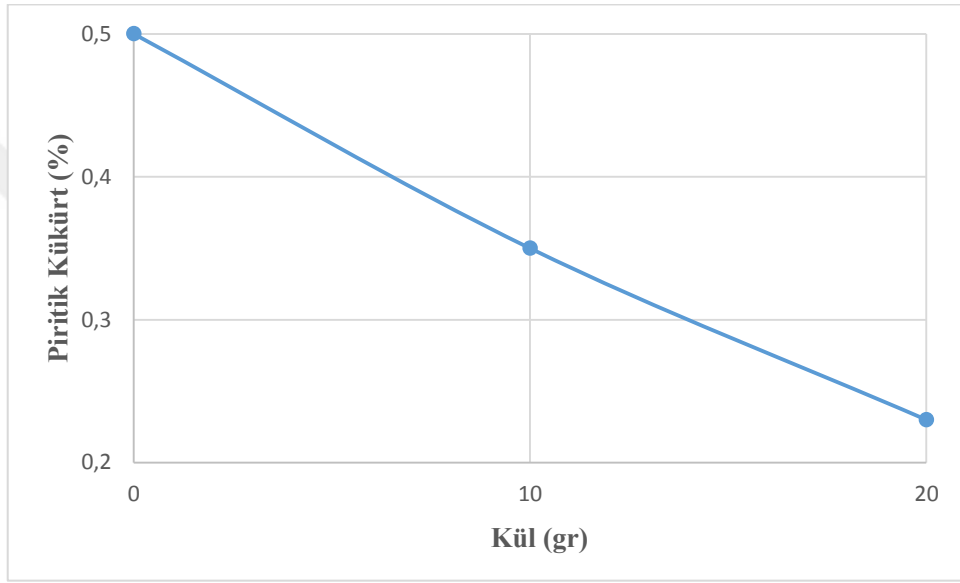
Şekil 3.19. Burdur Kömürü Kül Miktarları İle Toplam Kükürt Değişimi (8 gr Numune).

Burdur kömürünün toplam kükürt miktarları ölçüldükten sonra, kompleksometrik yöntemle piritik kükürt miktarları da belirlenmiş ve meşe külünün kömür bünyesindeki piritik kükürde etkisi incelenmiştir. Yapılan analizde meşe külü ile muamele edilmeyen 4 gr kömür numunesinin piritik kükürt miktarı % 0,71 olarak hesaplanmıştır. Daha sonra 10 gr meşe külü ile analize tabi tutulan kömür numunesinin piritik kükürdü % 0,53 bulunmuş ve giderim verimi % 25 olarak hesaplanmıştır. Son olarak 4 gr kömür numunesi, 20 meşe külü ile işleme tabi tutulmuş ve piritik kükürt miktarı %0,48 olarak ölçülmüş ve giderim verimi % 32 olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlardan görülüyor ki meşe külü, kömürdeki piritik kükürdü ciddi oranda etkilemektedir. Bu değişimler Şekil 3.20.'de gösterilmiştir.



Şekil 3.20. Burdur Kömürü Kül Miktarları İle Piritik Kükürt Değişimi (4 gr Numune).

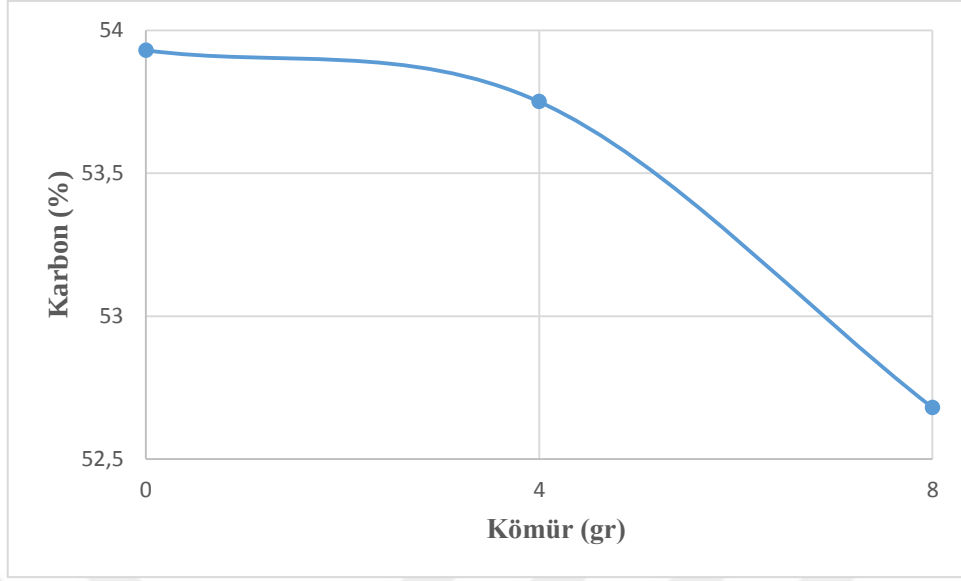
Bu analizde kömür numunesi iki katına çıkarılmış ve yeniden piritik kükürt analizi yapılmıştır. 8 gr kömür numunesinin meşe külü işlemi yapılmadan önceki piritik kükürt değeri % 0,50 olarak ölçülmüştür. Daha sonra 10 gr meşe külü ile işlem yapılmış ve piritik kükürt değeri % 0,35 olarak ölçülmüştür. Giderim verimi % 30 olarak gerçekleşmiştir. Son olarak, 8 gr kömür numunesi ile 20 gr meşe külü analizi yapılmış ve piritik kükürt % 0,23 olarak ölçülmüştür. Giderim verimi ise % 54 olarak hesaplanmıştır. Bu değişimler Şekil 3.21.'de gösterilmiştir.



Şekil 3.21. Burdur Kömürü Kül Miktarları İle Piritik Kükürt Değişimi (8 gr Numune).

Meşe külünün Burdur kömürü bünyesindeki organik kükürde nasıl bir etkisi olduğu üzerine de analizler yapılmıştır. Fakat meşe külünün kömür bünyesindeki organik kükürtü önemli miktarda etkilemediği tespit edilmiştir.

Burdur kömürü ile yapılan analizlerde, meşe külünün toplam, organik ve piritik kükürt miktarları üzerine etkisi yanı sıra kömür bünyesindeki karbon değerlerine etkisi de incelenmiştir. Yapılan analizler ve ölçümler sonucunda meşe külünün, karbon değerlerine çok ciddi etkisinin olmadığı görüşüne varılmıştır. Bu sonuçlar Şekil 3.22.'de gösterilmiştir.



Şekil 3.22. Burdur Kömürü Kül Miktarları İle Karbon Değişimi (10 gr Kül).

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Sürdürülebilir kalkınma için gerekli olan ana unsur, elimizdeki enerjiyi çevreye en az zarar verecek şekilde kullanmak ve enerjinin sürekliliğini sağlamak ise; kömürün çevreye en az düzeyde zarar verecek şekilde kullanımı için içerdiği kükürt miktarının azaltılması en temel şarttır.

Sürdürülebilir enerji kavramı, tüm birincil enerji kaynaklarından yapılan enerji üretiminin yüksek verimle ve temiz teknolojilerle gerçekleştirilmesini, fosil yakıtların çevre dostu yeni teknolojilerle değerlendirilmesini, bir çevrimde atık biçimde ortaya çıkan enerjinin, bir başka çevrimde girdi olarak kullanılmasını kapsayan ve bunu ekonomik büyüme ile bütünleştiren bir kavramdır.

Kömürden kükürt giderimi için birçok çalışma yapılmış ve de yapılmaktadır. Çünkü ülkemiz kömür rezervi bakımından zengindir ve birçok evsel ve endüstriyel enerji kömürden sağlanmaktadır. Kömür iyileştirme çalışmaları, kömürün doğaya verdiği tahribatı azaltarak gelecek nesillere daha temiz bir çevre bırakma amacına büyük fayda sağlayacaktır.

Anadolu genç bir kara kütlesi olduğu için çıkarılan kömür de kömürleşme sürecini tamamlamamış olan linyittir. Bu linyitlerin özelliği ısı değerinin düşük, kül, nem ve kükürt oranlarının yüksek olmasıdır. Bunun için kömürlerimizin zenginleştirilmesi, değerlendirilemeyen kayıp rezervlerimizin işlenmesi ve çevreye daha az zarar vermesinin sağlanması gerekmektedir. İthal kömürlerle rekabet koşullarının oluşturulması amacıyla temiz kömür teknoloji tesisleri yaygınlaştırılmalıdır.

Kömürde kükürdün yüksek olması endüstride özellikle işleme ve bakım esnasındaki maliyeti artırmaktadır. Yüksek kükürt, tüketicilerin işleme ve bakım maliyetini de artırmaktadır, çelik üretiminde ve termik santrallerde korozyona ve SO₂ emisyonuna neden olmaktadır. Bu nedenle hem çevre ve insan sağlığı açısından hem de endüstriyel açıdan maliyeti düşürmek için SO₂ gibi gazların konsantrasyonlarının azaltılması gerekmektedir.

Bu çalışmada kömür içerisinde hava kirliliği açısından büyük rol oynayan kükürt giderimi amaçlanmıştır ve bu giderim yapılırken yine doğal bir atık olan meşe külü kullanılmıştır. Yapılan ölçüm sonuçları % cinsinden hesaplanmıştır.

Ermenek kömürü toplam kükürt miktarı % 2,21 olarak tespit edilmiştir. Bu kömür, belirli oranlarda meşe külü ekstraksiyonu ile muamele edilip tekrar toplam kükürtün aynı metotla ölçümü yapılmıştır. 10 gr meşe külü kullanılarak, 2 gr kömür numunesi % 1,84, 4

gr kömür numunesi % 0,92 ve 8 gr kömür numunesi % 1,52 ölçülmüştür. Meşe külü miktarı 20 gr iken tekrar işlem yapıldığında 2 gr kömür numunesi % 1,75, 4 gr kömür numunesi % 0,87 ve 8 gr kömür numunesi % 1,46 olarak tespit edilmiştir.

Kompleksometrik yöntemle piritik kükürt tayini yapılan Ermenek kömürünün piritik kükürt miktarları 4 gr kömür numunesi için hiçbir işlem yapılmadan % 0.39 olarak % Sp formülünde hesaplandı. 8 gr kömür numunesi ise % 0,58 olarak hesaplanmıştır. Bu kömürlere 10 gr meşe külü ekstraksiyonu ile 4 gr kömür numunesi için piritik kükürt tayini yapıldığında % 0,34, 8 gr kömür için ise % 0,26 olarak hesaplanmıştır. 20 gr meşe külü ile muamele edildiğinde ise 4 gr kömür numunesinin piritik kükürt miktarı % 0,31, 8 gr kömür numunesinin piritik kükürt miktarı % 0,23 olarak hesaplanmıştır.

Ermenek kömürünün organik kükürt tayini de yapıldı fakat meşe külünün organik kükürte pek fazla etkisinin olmadığı görülmüştür.

Bu analizlere ek olarak Ermenek kömürünün karbon değerleri de ölçülmüştür. Numunenin hiçbir işlem yapılmadan ölçülen karbon değeri % 47,69'dur. 10 gr meşe külü ile yapılan analiz sonucunda; 2 gr kömür numunesinin karbon değeri % 47,56, 4 gr kömür numunesinin % 47,21 ve 8 gr kömür numunesinin % 46,98 olarak ölçülmüştür.

Tunçbilek kömürü toplam kükürt miktarı % 2,43 olarak tespit edilmiştir. Bu kömür, belirli oranlarda meşe külü ekstraksiyonu ile muamele edilip tekrar toplam kükürtünün aynı metotla ölçümü yapılmıştır. 10 gr meşe külü kullanılarak, 2 gr kömür numunesi % 2,24, 4 gr kömür numunesi % 1,68 ve 8 gr kömür numunesi % 1,92 olarak ölçülmüştür. Meşe külü miktarı 20 gr iken tekrar işlem yapıldığında 2 gr kömür numunesi % 2,04, 4 gr kömür numunesi % 1,43 ve 8 gr kömür numunesi % 1,72 olarak ölçülmüştür.

Kompleksometrik yöntemle piritik kükürt tayini yapılan Tunçbilek kömürünün piritik kükürt miktarları 4 gr kömür numunesi için hiçbir işlem yapılmadan % 0.57 olarak hesaplanmıştır. 8 gr kömür numunesi ise % 0,51 olarak hesaplanmıştır. Bu kömürlere 10 gr meşe külü ekstraksiyonu ile 4 gr kömür numunesi için piritik kükürt tayini yapıldığında % 0,49, 8 gr kömür için ise % 0,42 olarak hesaplanmıştır. 20 gr meşe külü ile muamele edildiğinde ise 4 gr kömür numunesinin piritik kükürt miktarı % 0,42, 8 gr kömür numunesinin piritik kükürt miktarı % 0,37 olarak hesaplanmıştır.

Tunçbilek kömürünün organik kükürt tayini de yapıldı fakat meşe külünün organik kükürte pek fazla etkisinin olmadığı görülmüştür.

Bu analizlere ek olarak Tunçbilek kömürünün karbon değerleri de ölçülmüştür. Numunenin hiçbir işlem yapılmadan ölçülen karbon değeri % 67,97'dir. 10 gr meşe külü

ile yapılan analiz sonucunda; 2 gr kömür numunesinin karbon değeri % 65,56, 4 gr kömür numunesinin % 64,32 ve 8 gr kömür numunesinin % 64,11 olarak ölçülmüştür.

Tunçbilek kömürünün kalori değerleri ISO 1928 metoduyla ölçülmüştür. Başlangıçta Tunçbilek kömürünün kalori değeri 6518,4 cal/gr iken 10 gr meşe külü ile yapılan analiz sonucunda 4 gr kömür numunesinin kalori değeri 6520,2 cal/gr ve 8 gr kömür numunesinin 6523,1 cal/gr olarak ölçülmüştür.

Sorgun kömürü toplam kükürt miktarı ASTM D4239 metoduyla % 2,54 olarak ölçülmüştür. Bu kömürün, belirli oranlarda meşe külü ekstraksiyonu ile muamele edilip tekrar toplam kükürtünün aynı metotla ölçümü yapılmıştır. 2 gr kömür numunesi miktarı sabit tutulup, meşe külü miktarları artırılarak analiz metoduna farklı bir açı kazandırılmıştır. 2 gr kömür numunesinin 2 gr meşe külü ile yapılan işlem sonucu ölçülen toplam kükürt % 2,02, 4 gr meşe külü için % 1,97, 6 gr meşe külü için % 1,92, 8 gr meşe külü için % 1,90 ve 10 gr meşe külü için % 1,81 olarak ölçülmüştür.

Kompleksometrik yöntemle piritik kükürt tayini yapılan Sorgun kömürünün piritik kükürt miktarları 2 gr kömür numunesi için hiçbir işlem yapılmadan % 0,71 olarak hesaplanmıştır. Bu kömüre meşe külü ekstraksiyonu ile 2 gr kömür numunesi için piritik kükürt tayini yapıldığında 2 gr meşe külü için % 0,41, 4 gr meşe külü için % 0,36, 6 gr, 8 gr ve 10 gr meşe külü için % 0,30 olarak hesaplanmıştır. 6 gr meşe külü ile yapılan işlem sonrasında piritik kükürt gideriminin sabit değerde olması ortamda hiç piritik kükürtün kalmadığını göstermektedir. 2 gr kömür numunesine 0,02N KOH ilavesi ile yapılan analizdeki piritik kükürt miktarlarındaki değişim gözlemlenmiştir. Başlangıçta kömür numunesinin piritik kükürt değeri % 0,43 olarak hesaplanmıştır. 2 gr meşe külü ile yapılan işlemde % 0,38, 4 gr, 6 gr, 8 gr ve 10 gr meşe külü ile yapılan işlemde piritik kükürt miktarı % 0,27 olarak hesaplanmıştır.

Sorgun kömürünün organik kükürt tayini de yapıldı fakat meşe külünün organik kükürte pek fazla etkisinin olmadığı görülmüştür.

Bu analizlere ek olarak Sorgun kömürünün karbon değerleri ölçülmüştür. Numunenin hiçbir işlem yapılmadan ölçülen karbon değeri % 47,32'dir. 2 gr meşe külü ile yapılan analiz sonucundaki karbon değeri % 48,40, 4 gr meşe külü ile yapılan analiz % 48,52, 6 gr için % 48,61, 8 gr için % 48,79 ve 10 gr için % 48,83 olarak tespit edilmiştir.

Sorgun kömürünün pH değişimleri de gözlemlenmiş ve bulgular kısmında Tablo 3.1. ve Tablo 3.2.'da gösterilmiştir.

Muğla kömürü toplam kükürt miktarı % 4,25 olarak tespit edilmiştir. Bu kömür, belirli oranlarda meşe külü ekstraksiyonu ile muamele edilip tekrar toplam kükürtünün aynı metotla ölçümü yapılmıştır. 10 gr meşe külü kullanılarak 4 gr kömür numunesi % 3,13 ve 8 gr kömür numunesi % 2,85 olarak ölçülmüştür. Meşe külü miktarı 20 gr iken tekrar işlem yapıldığında 4 gr kömür numunesi % 2,80 ve 8 gr kömür numunesi % 2,50 olarak ölçülmüştür.

Kompleksometrik yöntemle piritik kükürt tayini yapılan Muğla kömürünün piritik kükürt miktarları 4 gr kömür numunesi için hiçbir işlem yapılmadan % 0,71 olarak hesaplanmıştır. 8 gr kömür numunesi ise % 0,50 olarak hesaplanmıştır. Bu kömürlere 10 gr meşe külü ekstraksiyonu ile 4 gr kömür numunesi için piritik kükürt tayini yapıldığında % 0,53, 8 gr kömür için ise % 0,35 olarak hesaplanmıştır. 20 gr meşe külü ile muamele edildiğinde ise 4 gr kömür numunesinin piritik kükürt miktarı % 0,48, 8 gr kömür numunesinin piritik kükürt miktarı % 0,23 olarak hesaplanmıştır.

Tunçbilek kömürünün organik kükürt tayini de yapıldı fakat meşe külünün organik kükürte pek fazla etkisinin olmadığı görülmüştür.

Bu analizlere ek olarak Tunçbilek kömürünün karbon değerleri de ölçülmüştür. Numunenin hiçbir işlem yapılmadan ölçülen karbon değeri % 53,93'dür. 10 gr meşe külü ile yapılan analiz sonucunda; 4 gr kömür numunesinin % 53,75 ve 8 gr kömür numunesinin % 52,68 olarak tespit edilmiştir.

5. ÖNERİLER

Bu sonuçlara bakılarak meşe külünün toplam kükürt ve piritik kükürt giderimi üzerine etkisinin olduğu görülmüştür.

Meşe külünün etkisi baz ilavesiyle birlikte ciddi derecede artış göstermiştir. Bu da doğaya hiçbir olumlu etkisi olmayan meşe külü atığının aslında yine hava kirliliği açısından büyük önem taşıyan kükürt üzerinde büyük etkisinin olduğunu göstermiştir. Hem kömürün yakıt olarak kullanılmasıyla insan sağlığı açısından ciddi olumsuz etkileri olan kükürtün önemli ölçüde giderimi sağlanmış hem de doğaya atılan meşe külünün geri kazanımı sağlanmıştır.

Diğer bir olumlu etken ise; kükürt miktarı yüksek olan ve bu yüzden kullanımı yasal olmayan kömürlere bu işlem uygulanarak kükürt miktarı düşürülebilir ve bu kömürlerin de insana faydalı hale getirilmesi sağlanmış olur.

KAYNAKÇA

- [1] **Aytar, P.**, 2007, Beyaz Çürükçül Funguslarla Linyit Kömüründen Kükürt Giderimi İçin Optimum Koşulların Belirlenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Biyoloji Anabilim Dalı.
- [2] **Demirbilek, S.**, 1987, Kömür Kullanımı ve İlgili Çevre Kirlenmesi, *Madencilik Dergisi*, sayı 26/3.
- [3] **Gül, N.**, 2005, Afyon'da Kömür Kullanımının Hava Kirliliğine Etkisi ve Çözüm Önerileri, *Yüksek Lisans Tezi*, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Bölümü.
- [4] **Calkins, W.H.**, 1994, The chemical forms of sulfur in coal: a review, *Fuel*, 73, 475.
- [5] **Konishi, J., Ishii, Y., Onaka, Y., Okumura, K., Suzuki, M.**, 1997, Thermophilic carbon- sulphur-bond-targeted biodesulfurization, *Appl. Environ. Microbiol*, 63, 8, (3164.987), 33.
- [6] **Nokoman, E.**, 1985, Kömür, Dokuz Eylül Üniversitesi Müh. Mim. Fak., ss323.
- [7] **Ratanakandilok, S., Ngamprasertsith S., Prasassarakich P.**, 2001, Coal Desulfurization with metanol/water and metanol/KOH, Chulalongkorn University, Faculty of Science, Department of Chemical Technology, *Fuel*, 80(13): 1937-1942.
- [8] **ASTM**, 2004, Standart test methods for sulfur in the analysis sample of coal and coke using high-temperature tube furnace combustion methods, USA.
- [9] **Skousen, J., Perry, E., Leavitt, B., Sames, G., Chisholm, W., Cecil, B., Hammack, R.**, 2000, Static tests for coal mining acid mine drainage prediction in the eastern U.S., Kleinmann, R.L.P. (ed), Prepared by members of the prediction workgroup of the acid drainage technology initiative (ADTI), 4, The national mine land reclamation center, Virginia, 79.
- [10] **Lemke, K., Şenel İ.**, 1978, Kömürlerin Kükürt İçeriğinin Azaltılması Yöntemleri, *Madencilik Dergisi*.

- [11] **Billir, K.**, 2009, Kömürden Piritik Kükürt ve Marnın Mgs İle Uzaklaştırılması, *Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, Cilt:22, Sayı:1.
- [12] **Aydınlar, B., Güven, H., Kırksekiz, S.**, 2009, Hava Kirliliği ve Modellemesi, Ödev Sunumu, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Bölümü.
- [13] www.wikipedia.org/wiki/Hava_kirlili%C4%9Fi
- [14] **İncecik, S.**, 1994, Hava Kirliliği, İ.T.Ü. Yayınları, ISBN 975-561-029-4.
- [15] www.cevreonline.com/hava-kirliliginin-cevre-ve-insan-sagligina-etkileri/
- [16] **Çevre ve Şehircilik Bakanlığı**, 2016, Amasya Çevre ve Şehircilik İl Müdürlüğü, Amasya İli Temiz Hava Eylem Planı.
- [17] **Bolat, E. , Sağlam, S. , Pişkin, S.**, 1998, Chemical Demineralization of a Turkish High Ash Bituminous Coal, *Fuel Proc. Techn.* 57, 93-99.
- [18] **Klein, J.**, 1998, Technological and economic aspects of coal biodesulfurisation, *Biodegradation*, 9, 293.
- [19] **Yaman, S., Meriçboyu, A.E. and Küçükbayrak, S.**, 1005, Chemical coal desulphurization research in Turkey, *Fuel Science and Technology International*, 13, 49.
- [20] **Tripathi, P., Mishra, K., Roy, R., Tewary, D.N.**, 2002, Investigations on desulphurisation of some high-sulphur Indian coals by γ -ray-induced chlorinolysis, *Applied Radiation and Isotopes*, 56, 975.
- [21] **Prayuenyong, P., Songklanakarin, J.**, 2002, Coal biodesulphurization processes, *Sci.Technol.* 24, 3, 493.
- [22] **Tosun, Y. İ.**, 2012, Kısmi Ergiyik Kostik Liç Yöntemi İle Türk Linyitlerinin Kükürtsüzleştirilmesi-Mermer Atık Tozu Kullanımı, Süleyman Demirel Üniversitesi, *Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 16-1, 103-10.
- [23] **Önal, G.**, 1978, Linyit Kömürlerinin Kükürtten Arındırılması, *Türkiye 1. Kömür Kongresi*, s. 651-658.

- [24] **Karacan, F., Olcava., Aktaş, Z.,** 2004, Ağır Ortam Ayırma Yöntemiyle Bazı Türk Kömürlerinden Kükürt ve Kalsiyum Uzaklaştırılması, *Anadolu Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, Cilt: 5, Sayı/No: 1 : 49-55.
- [25] **Hüyükpınar, T.,** 2010, Çeşitli Organik Asit Çözeltileri ve Sub-Kritik Su Kullanılarak Bazı Türk Kömürlerinin Demineralizasyon ve Desülfürizasyonu, *Yüksek Lisans Tezi*, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı.
- [26] **Elazığ Valiliği Çevre Ölçüm ve Analiz Laboratuvarı**



ÖZGEÇMİŞ

15.06.1991’de Muş’da doğan Gizem Hazan ÇAĞLAYAN, ilk ve orta öğretimini bitirdikten sonra lise öğrenimini de Muş Anadolu Lisesi’nde ve lisans öğrenimini Fırat Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü’nde 2009-2013 dönemlerinde tamamlamıştır. Mezun olduktan sonra 2013 yılında Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Bilimleri’nde yüksek lisansa başlamış olup 2013-2016 yılları arasında tamamlamıştır.

