

**SEÇİCİ OKSİDASYON YÖNTEMİ İLE
YÜKSEK KÜKÜRT İÇERİKLİ LİNYİTLERİN
KİMYASAL OLARAK TEMİZLENMESİ**

ÖZGÜR SÖNMEZ

**ME.Ü.
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MERSİN

OCAK-2000

**TC. YÜKSEKÖĞRETİM BAKANLIĞI
MERSİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI
ÖZGÜR SÖNMEZ
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

97712

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜNE

Bu çalışma, jürimiz tarafından, ...KİMYA... Anabilim Dalında Yüksek Lisans/~~Doktora~~ Tezi olarak kabul edilmiştir.

26.../01.../2000

	Adı – Soyadı	İmza
Başkan	: <u>Fatih KÖRÇİ</u>	<u>[İmza]</u>
Üye	: <u>Sultan ÇİRAĞ</u>	<u>[İmza]</u>
Üye	: <u>HATİCE CAN</u>	<u>[İmza]</u>
Üye	:
Üye	:

Bu tezin kabulü, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 02.../02.../2000 gün ve 2000/13.../4 sayılı kararıyla onaylanmıştır.

55
[İmza]
Prof. Dr. Özden BAŞLİK
Mersin Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ÖZ

Bu çalışmada, yüksek kükürt içerikli Gediz ve Çayırhan linyitlerinin kükürt içeriklerinin azaltılması hedeflenmiştir. Kükürdün uzaklaştırılması, linyitin cinsine, partikül boyutlarına, reaksiyon zaman ve sıcaklığına göre ölçülmüştür. Uzaklaşan kükürdün çoğu ilk 6 saatte linyitten ılımlı şartlarda ayrılmıştır. 6 saatin sonunda ayrılan kükürt miktarı sabit kalmıştır. Sıcaklık artıkça ayrılan kükürt miktarı artmakta fakat Çayırhan linyitinde, linyit çözünmeye başlamakta ve katı ürün verimi düşmektedir.

Seçici oksidasyonla kükürdünün bir kısmı giderilmiş linyit örneklerinden daha fazla kükürt giderilip giderilmeyeceğinin belirlenmesi için ultrasonik titreşimler ve organik çözücülerden yararlanılmıştır. Ultrasonik titreşimlerin Çayırhan linyitinde uzaklaşan kükürt miktarının artmasında etkili olurken, Gediz linyitinin kükürdünün giderilmesinde etkili olmadığı yapılan deneyler sonucunda saptanmıştır. Ancak, deneylerde kullandığımız organik çözücülerin linyitten daha fazla kükürt giderilmesinde etkili olmadığı saptanmıştır.

ABSTRACT

The aim of this study is reduce the sulfur content of Gediz and Çayırhan lignites using selective oxidation. The parameters tested for their effects on desulfurization were particle size, time and temperature. Besides, the effects of ultrasonic vibrations and organic solvents were investigated.

Most of sulfur was removed at mild conditions in the first 6 hours. The reduction of sulfur increase with increasing temperature, however at higher temperatures, particularly Çayırhan lignite began to be solved and the yields of solid products decreased.

Ultrasonic vibrations dramatically increased sulfur removal from Çayırhan lignite, specially at 50 °C for 6 hours. However, any differences of sulfur removal from Gediz lignite didn't observe.

Pretreated lignites with selective oxidation were extracted with pridine and toluene mixed solvent to obtain further desulfurization. No a significant effects of these treatment were observed.

TEŐEKKUR

Çalıőmalarım sırasında yakın ilgi ve desteğini gördüğüm danıőman Hocam Doç. Dr. Sultan GİRAY' a; beni her zaman destekleyen ve yanımda olan sevgili eőim Sultan SÖNMEZ' ve bütün Kimya Bölümü çalıőanlarına teşekkür ederim



İÇİNDEKİLER

ÖZ.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
TABLO LİSTESİ	vi
ŞEKİL LİSTESİ.....	vii
KISALTMALAR.....	viii
BÖLÜM	
1.GİRİŞ.....	1
2.ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	3
2.1. Kömürün Oluşumu.....	3
2.2. Kömürün Moleküller Yapısı.....	3
2.3. Kömürdeki Kükürt Türleri.....	7
2.3.1. Organik Kükürt.....	8
2.3.2. Anorganik Kükürt.....	10
2.4. Kükürt Giderme Yöntemleri.....	11
2.4.1. Fiziksel Yöntemler.....	11
2.4.2. Biyokimyasal Yöntemler.....	11
2.4.3. Kimyasal Yöntemler.....	13
2.4.4. Seçici Oksidasyon Yöntemi.....	15
3. MATERYAL ve METOD.....	16
3.1.Kullanılan Kimyasallar.....	16
3.2. Deneylede Kullanılan Linyitlerin Tanımı.....	16
3.3. Örneklerin Hazırlanışı.....	17
3.3.1. Öğütme ve Eleme.....	17
3.3.2. Peroksi Asetik Asit ile Oksidasyon.....	17
3.3.3. Ultrasonik Banyoda Peroksi Asetik Asit ile Oksidasyon.....	17
3.3.4. Seçici Oksidasyona Uğratılmış Linyitlerden Kükürdün İleri Derecede Giderilmesi.....	17

3.3.5. Toplam Kükürt Analizi.....	18
3.3.6. Kömürde Nem Tayini.....	18
3.3.7. Kömürde Kül Tayini.....	19
4. SONUÇ ve TARTIŞMA.....	20
4.1.Katı Ürün Verimi.....	20
4.2.Kükürt Giderimi.....	23
4.2.1. Sıcaklığın Etkisi.....	23
4.2.2. Partikül Boyunun Etkisi.....	27
4.2.3. Linyit Türünün Etkisi.....	29
4.2.4. Ultrasonik Titreşimlerinin Etkisi.....	31
4.2.4. Organik Çözücülerin Etkisi.....	36
5. SONUÇLAR	37
6. KAYNAKLAR.....	39
7. ÖZGEÇMİŞ	43
8. ÖZET.....	44
9. SUMMARY	45

TABLO LİSTESİ

<u>Tablo No</u>		<u>Sayfa No</u>
Tablo 2.1	Kömürde Bulunan Organik Kükürt Bileşikleri	8
Tablo 3.1	Deneylerde Kullanılan Linyitlerin Elementel İçeriği ve Karakteristiği	16
Tablo 4.1	ÇYH1 ve ÇYH2 için Oksidasyondan Sonra Katı Ürün Verimi	21
Tablo 4.2	GZ1 ve GZ2 için Oksidasyondan Sonra Katı Ürün Verimi	22
Tablo 4.3	Seçici Oksidasyonla Kükürdü giderilmiş Linyitlerin Organik Çözücüler ile Muamelesinden Sonraki Kükürt Miktarları	33

ŞEKİL LİSTESİ

<u>Şekil No</u>		<u>Sayfa No</u>
Şekil 1.1	Kükürttten Sülfürik Asit Oluşumu	1
Şekil 2.1	Kömürleşme Prosesinin Şematik Gösterimi	4
Şekil 2.2	Given Tarafından Önerilen Model Yapı	5
Şekil 2.3	Wiser Tarafından Önerilen Model Yapı	6
Şekil 2.4	Shinn Tarafından Önerilen Model Yapı	7
Şekil 2.5	Organik Kükürdü Oluşturan Bileşikler	9
Şekil 2.6	Piritin Mikroorganizmalar Tarafından Yükseltgenmesi	12
Şekil 2.7	Organik Kükürdün Organometalik Bileşiklerle Desülfürizasyon Mekanizması	13
Şekil 2.8	Hidroksil Katyonu Oluşum Mekanizması	15
Şekil 2.9	ÇYH1 Linyitinin Desülfürizasyonunda Sıcaklığın Etkisi	23
Şekil 4.2	ÇYH2 Linyitinin Desülfürizasyonunda Sıcaklığın Etkisi	24
Şekil 4.3	GZ1 Linyitinin Desülfürizasyonunda Sıcaklığın Etkisi	25
Şekil 4.4	GZ2 Linyitinin Desülfürizasyonunda Sıcaklığın Etkisi	25
Şekil 4.5	Çayırhan Linyitinin Desülfürizasyonunda Partikül Boyunun Etkisi	27
Şekil 4.6	Gediz Linyitinin Desülfürizasyonunda Partikül Boyunun Etkisi	28
Şekil 4.7	Desülfürizasyonda Linyit Türünün Etkisi	30
Şekil 4.8	ÇYH1 Linyitinin Desülfürizasyonunda Ultrasonik Titreşimlerin Etkisi	32
Şekil 4.8	ÇYH2 Linyitinin Desülfürizasyonunda Ultrasonik Titreşimlerin Etkisi	33
Şekil 4.9	GZ1 Linyitinin Desülfürizasyonunda Ultrasonik Titreşimlerin Etkisi	34
Şekil 4.10	GZ2 Linyitinin Desülfürizasyonunda Ultrasonik Titreşimlerin Etkisi	35

KISALTMALAR

DBT	Dibenzotiyofen
ÇYH1	Çayırhan Linyiti 35 mesh
ÇYH2	Çayırhan Linyiti 60 mesh
GZ1	Gediz Linyiti 35 mesh
GZ2	Gediz Linyiti 60 mesh
PAA	Peroksi Asetik Asit
P:T	Piridin:Tolüen
ÇYH2-21	Çayırhan Linyiti 60 mesh, oda sıcaklığı, 15 dakika
ÇYH2-21	Çayırhan Linyiti 60 mesh, 50 °C, 15 dakika
ÇYH2-26	Çayırhan Linyiti 60 mesh, 50 °C, 72 saat
ÇYH2-31	Çayırhan Linyiti 60 mesh, 104 °C, 15 dakika
ÇYH2-34	Çayırhan Linyiti 60 mesh, 104 °C, 6 saat
GZ2-11	Gediz Linyiti 60 mesh, oda sıcaklığı, 15 dakika
GZ2-14	Gediz Linyiti 60 mesh, oda sıcaklığı, 6 saat
GZ2-16	Gediz Linyiti 60 mesh, oda sıcaklığı, 72 saat
GZ2-21	Gediz Linyiti 60 mesh, 50 °C, 15 dakika
GZ2-26	Gediz Linyiti 60 mesh, 50 °C, 72 saat
GZ2-31	Gediz Linyiti 60 mesh, 104 °C, 15 dakika
GZ2-36	Gediz Linyiti 60 mesh, 104 °C, 72 saat

1.GİRİŞ:

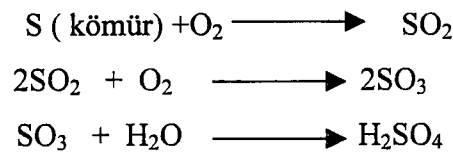
Dünya nüfusunun hızla artması ve hızlı endüstrileşme enerji gereksiniminin giderek artmasına neden olmuştur. Son yıllarda dünya petrol rezervlerinin kısıtlı olması ve bu petrol rezervleri üzerindeki politik nedenlerden dolayı petrole alternatif enerji kaynakları üzerine araştırmalar hız kazanmıştır.

Türkiye'deki en önemli enerji kaynaklarından biri de kömürdür. Kömür gerek yakıt olarak gerekse bir çok kimyasal maddenin hammaddesi olması nedeniyle büyük önem taşımaktadır.

Türkiye'deki kömürlerin büyük bir çoğunluğu yüksek oranlarda kükürt içermektedir. Bu kömürlerin ısıtma, ulaşım ve endüstriyel amaçlarla yakılması sonucu oluşan kükürtlü, azotlu ve karbonlu bileşikler hava kirliliğine neden olmaktadır.

Günümüzün en önemli sorunlarından biri doğal enerji kaynaklarını çevreyi kirletmeden kullanabilmektir. Fosil yakıtlardan kaynaklanan önemli kirleticilerden biri SO₂ dir.

Kömürün yanması sonucu oluşan SO₂ havada oksitlenerek SO₃'e dönüşmektedir. SO₃ atmosferde su ile birleşerek asit oluşumuna ve asit yağmurlarına neden olur.¹ (Şekil 1.) Bu durum su ve toprak gibi doğal ortamlarda pH'ın düşmesine yol açmakta ve canlıların yaşamı için tehlike oluşturmakta ve ayrıca korozyona neden olmaktadır.²



Şekil 1.1 Kükürten Sülfürik Asit Oluşumu¹

Kömürün yanması sonucu oluşan SO_2 'nin havadaki konsantrasyonu %0.008'e ulaşınca akciğerlerde tahrişe, % 0.07- 0.1 arasında olursa ölüme yol açmaktadır. Ayrıca kükürtlü bileşikler rutubetli ortamlarda asit halinde toplanarak bitkilerin köklerine inmekte ve azotu sindiren bakterileri öldürmektedir.³

Kömürün temiz sıvı ve gaz yakıtlara dönüştürme gereği giderek artmaktadır. Fakat kömürün bünyesindeki kükürt, dönüşüm proseslerinde gaz ve sıvı ürünlere dönüşerek, dönüştürülmüş yakıtlarında içerisinde bulunabilmektedir. Kömürün kükürt içeriği, kullanım öncesi yada kullanım sırasında veya dönüşüm prosesleri sırasında mutlaka giderilmesi gerekmektedir.

Kömürün sıvı yakıtlara dönüştürülmesi proseslerinde eğer katalizör kullanılıyorsa, kükürt, kullanılan katalizörü zehirleyerek ürün veriminin düşmesine neden olmaktadır.⁴

Ülkemizdeki fosil yakıtlar enerji üretimimizin temel girdilerinden biridir. Fosil yakıtların çevreye zarar vermeden teknolojinin hizmetinde kullanımına olanak sağlamak üzere gerekli bilgi birikiminin sağlanması bu çalışmanın temel hedefidir. Bu amaçla bu çalışmada yüksek kükürt içerikli Çayırhan ve Gediz linyitlerini $H_2O_2 + CH_3COOH$ (peroksi asetik asit) karışımı ile muamele ederek, herhangi bir procesten önce kükürt içeriklerinin azaltılması hedeflenmiştir. Test edilen parametreler, kömürün partikül boyutu, zaman ve sıcaklıktır.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

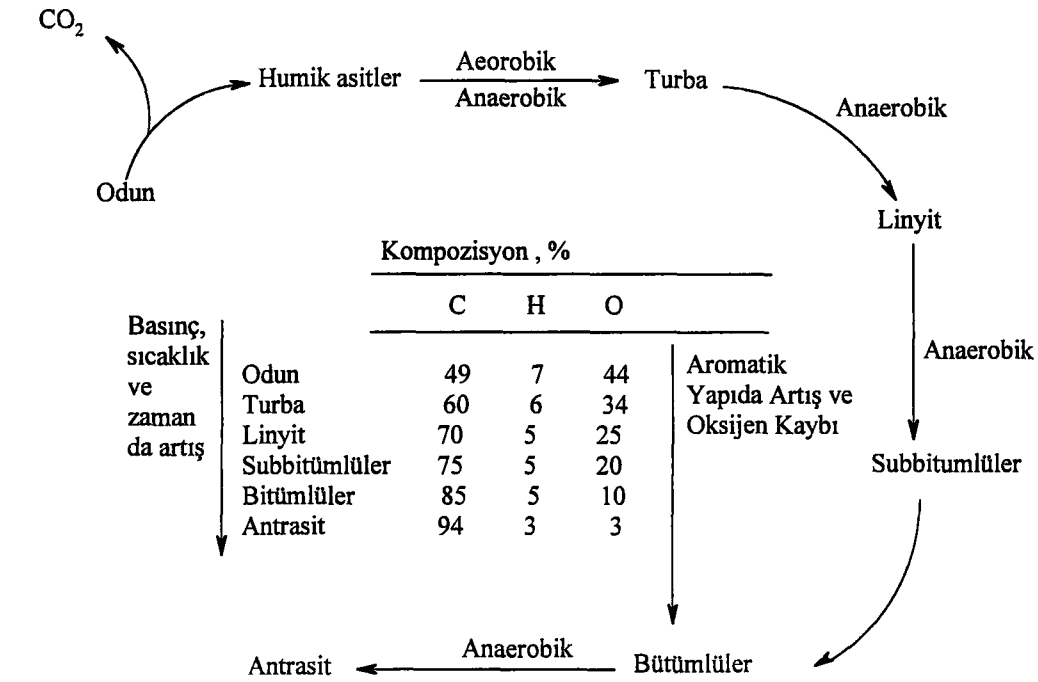
2.1. Kömürün Oluşumu

Kömür, farklı organik ve inorganik maddelerden oluşmuş, karakterizasyonu oldukça zor heterojen kompleks bir materyaldir.⁵

Kömürleşme olayı, depolanmış olan bitki kalıntılarının, fiziksel, kimyasal ve biyokimyasal gelişmeye uğrayarak kömür haline gelmesidir. Kömürleşme boyunca bitki kalıntıları karbon yönünden zenginleşirken, hidrojen, oksijen, azot ve kükürt yönünden fakirleşmektedir.⁶

Kömürü oluşturan ana elaman karbondur. Bu nedenle kömürün oluşumu karbon çevirimine çok bağlıdır. Kömürün oluşumu bataklıklarda başlar. Kömürleşmenin ilk basamağı turba oluşumudur. Bataklıklarda ağaçlar ve diğer bitkiler devrildikten sonra serbest oksijenin etkisinde kalırlarsa hızla çürüyüp bozulurlar. Yağ, reçine, mum gibi kısımlar bir ölçüde oksidasyona dayanabilirler. Bitkiler bir süre bataklığın yüzeyinde yüzerler. Bu sırada aerobik bakteriler ve bazı mantarlar bitkinin nişasta, selüloz, hemiselüloz, petkin, protein gibi bileşenlerini kolaylıkla bozar ve CO₂, CH₄, NH₃ ve H₂O oluştururlar. Bu bakteriler 0.5 metre derinliğe kadar etkilidirler. Derinlere doğru aneorobik bakterilerin etkinliği artar. Bunların etkinliği 10 metre derinliğe kadar devam eder. Biyokimyasal olayların olduğu bu süreç turbalaşma evresi olarak tanımlanır. Turbalaşma olayı sırasında humik asitler oluşur.⁷

Turbalaşma basamağını kömürleşme takip eder. Bu basamakta turba jeolojik ve kimyasal etmenlerin etkisi ile çeşitli derecedeki kömürlere (linyit, subbitümlü, bitümlü, antrasit) dönüşür. Bu basamakta kömürleşmeye etki eden faktörler, sıcaklık, zaman, basınç, gömülme derinliği ve jeolojik olaylardır. Bunlardan en etkili olanı sıcaklıktır. Sıcaklık kömürleşmeyi hızlandırır ve kömürleşme derecesini artırır. Şekil 2.1 de kömürleşme prosesi şematik olarak gösterilmiştir.⁸



Şekil 2.1 Kömürleşme Sürecinin Şematik Gösterimi⁸

2.2. Kömürün Moleküller Yapısı

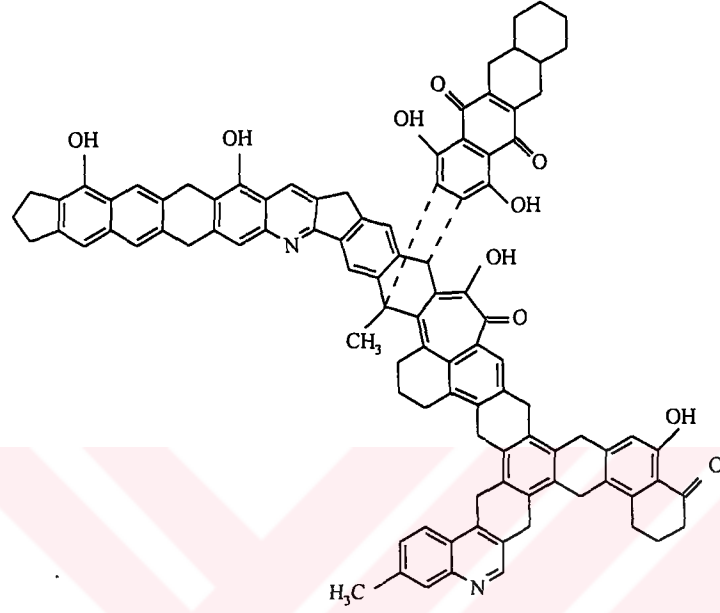
Kömürün organik kısmı, makromolekülerin bir araya gelerek oluşturdukları bir polimerik karışımdan oluşmuştur. Kömürün moleküler yapısını tanımlamak için;

- Fonksiyonel gruplar, heteroatomlar, aromatik ve alifatik grupların sayısı, tipi ve dağılımı
- Aromatik gruplar arasındaki köprülü yapıların dağılımı
- Makromoleküler yapıdaki çapraz bağlanmalar gibi bilgilere ihtiyaç vardır.

Kömür makromolekülerinin karakterizasyonu ve ayırımı oldukça zordur.⁹

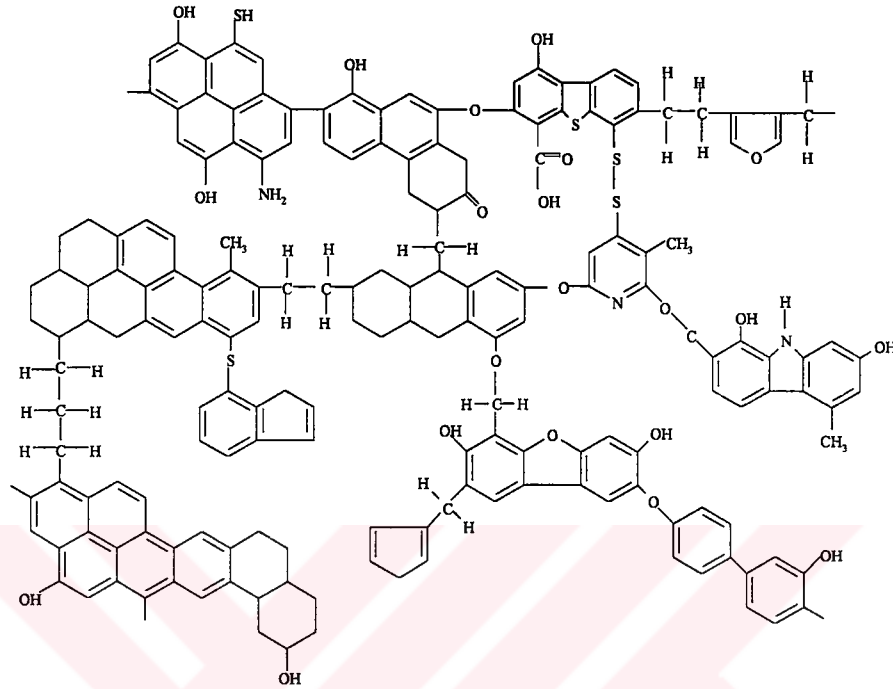
Kömürün organik yapısını açıklamak için birçok model önerilmiştir.^{10,11,12}

1960 da Given tarafından önerilen model, bir veya iki üyeli halkalar, piridin tipi halkalar, kinonlar, hidroksil ve karbonil gruplarını içermektedir. Şekil 2.2 de Given tarafından önerilen model gösterilmiştir.



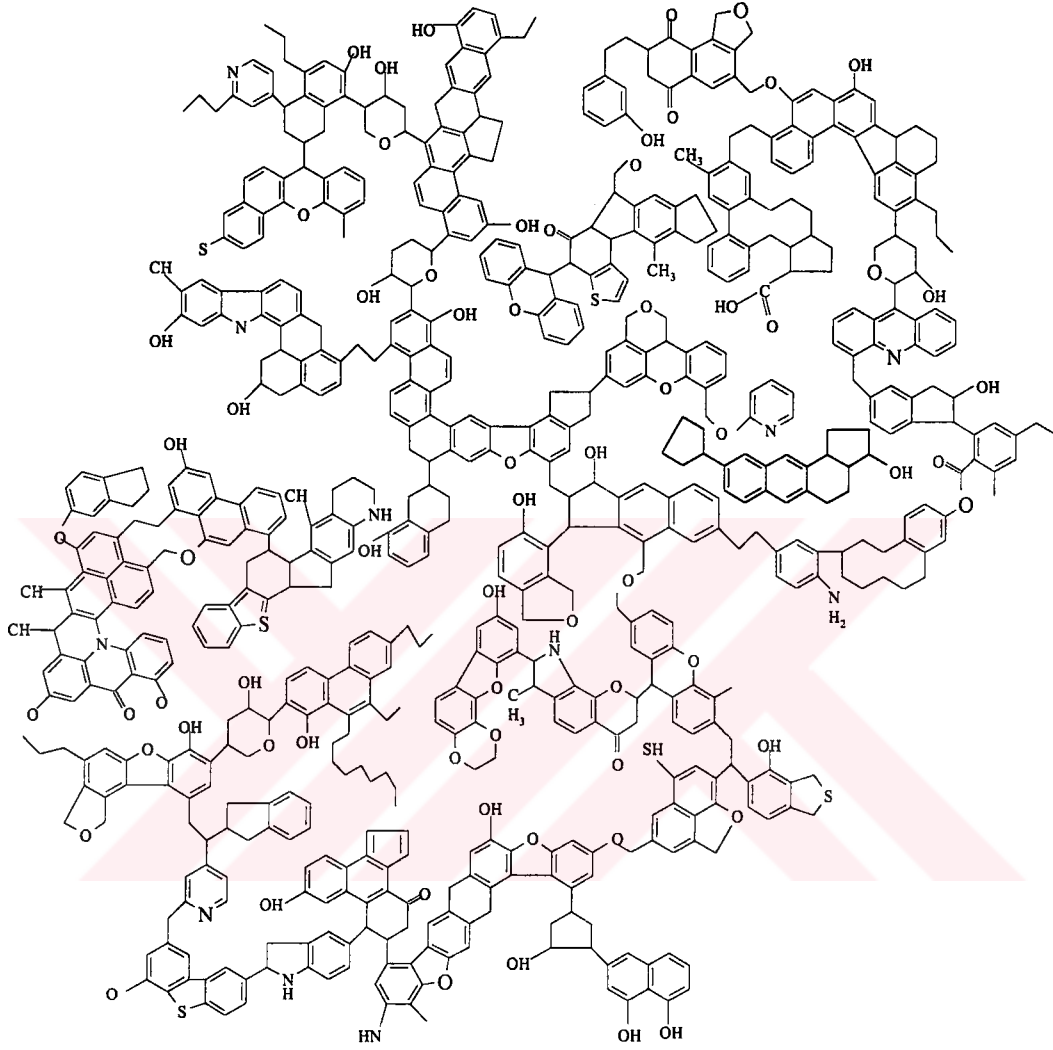
Şekil 2.2 Given Tarafından Önerilen Model Yapı¹⁰

Wiser tarafından öne sürülen model de ise kondense olmuş küçük aromatik yapılar birbirlerine metilen ve eterik bağlarla bağlanmıştır. Ayrıca azot ve kükürt gibi heteroatomlar bulunmaktadır. (Şekil 2.3)



Şekil 2.3 Wiser Tarafından Önerilen Model Yapı¹¹

1984 de Shinn, kömür sıvılaştırma işlemlerinden elde ettiği bilgilerden yararlanarak, kömürdeki fonksiyonel grupları, aromatik ve alifatik grupların dağılımını gösteren bir çalışma yapmıştır. (Şekil 2.4)



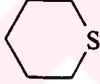

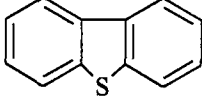
Şekil 2.4 Shinn Tarafından Önerilen Model Yapı¹²

2.3. Kömürdeki Kükürt Türleri

Kömür oldukça kompleks, aromatik bileşiklerden oluşan bir yapıya sahiptir. Kömürdeki kükürt bileşiklerini iki ana grupta toplamak mümkündür. Bunlar, organik kükürt ve anorganik kükürt bileşikleridir.

2.3.1. Organik Kükürt:

Kömürdeki organik kükürt bileşikleri, kömürün makromoleküler yapısının bir bileşeni olarak karbonlu gruplara kovalent bağlı olarak bulunurlar. Organik kükürt bileşiklerini ayırmak ve/veya analiz etmek için kömürün makromoleküler yapısını parçalamak gerekir. Organik kükürt bileşiklerinin yapısı Tablo 2.1 de gösterilmiştir.

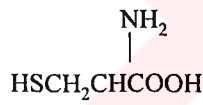
Bileşik	Kimyasal Yapı
1. Tioller	$R-SH$ veya $Ar-SH$
Ethan tiol	CH_3CH_2-SH
Benzen tiol	C_6H_5-SH
2. Sülfidler	R_1-S-R_2
Dietil sülfid	$CH_3CH_2-S-CH_2CH_3$
Thiosiklo hekzan	
3. Disülfidler	$R_1-S-S-R_2$
Dietil disülfid	$CH_3CH_2-S-S-CH_2CH_3$
Dimetil disülfid	$CH_3-S-S-CH_3$
4. Tiyofenler	
Tiyofen	
Dibenzo tiyofen	

Tablo 2.1 Kömürde Bulunan Organik Kükürt Bileşikleri ²

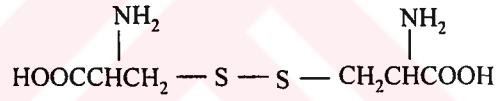
Organik kükürt bileşiklerini alifatik ve aromatik kükürt bileşikleri olmak üzere ikiye ayırmak mümkündür. Alifatik kükürt bileşikleri genelde termal olarak dayanıksızlardır. Isıtma veya piroliz sırasında H₂S ve daha kararlı heterosiklik bileşikler oluştururlar.¹³

Organik kükürt bileşikleri içinde en kararlı olanları tiyofenler ve aril sülfidlerdir. Bu bileşiklerin giderimi oldukça zor ve yavaştır.

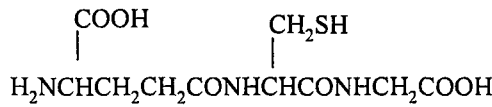
Organik kükürt bileşiklerinin kökeni kömürü oluşturan bitkilerin yapısında yer alan kükürtlü bileşiklerdir. Bu bileşikler, sistein, sistin, glutatyon, tiyoin ve metionindir. Bu bileşikler Şekil 2.5 de gösterilmiştir.¹⁴ Ayrıca yüksek kükürt içerikli kömürlerde, mikrobiyolojik prosesler sonucunda denizlerde veya tuzlu sularda sülfat iyonlarının indirgenmesi ile oluşan H₂S turbanın yapısına kimyasal olarak bağlanarak organik kükürt bileşiklerini oluşturur.¹³



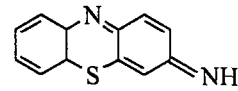
Sistein



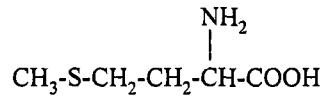
Sistin



Glutatyon



Tiyoin



Metionin

Şekil 2.5 Organik kükürdü Oluşturan Bileşikler¹⁴

Kömürün organik kükürt içeriği kaynağına ve cinsine bağlı olarak %0.5-%4 arasında değişir.²

2.3.2. Anorganik Kükürt:

Anorganik kükürt kömürde, sülfat, disülfür ve elementel kükürt şekillerinde bulunmaktadır. Anorganik kükürt miktarı kömürün kaynağına ve cinsine bağlı olarak %1-%4 arasında değişmektedir.²

Anorganik kükürdün orijinini iç ve dış kaynaklı olmak üzere ikiye ayırmak mümkündür. İç kaynaklı anorganik kükürt, kömürü oluşturan bitkilerin yapısında yer alan anorganik kükürttür. Dış kaynaklı anorganik kükürt ise rüzgar ve sel gibi çeşitli dış etkiler sonucu kömür yatağına taşınan ve kömürün yapısına giren anorganik kükürttür.⁸

Sülfat kükürdü, gevşek kristaller halinde kalsiyum, demir, bakır ve magnezyum tuzları halinde kömürün yapısında yer almaktadır. Kömürün ihtiva ettiği sülfat kükürdünün miktarı azdır fakat piritik kükürdün havada kendiliğinden oksitlenmesi sonucu artar.³ Disülfür kükürdünü büyük ölçüde, FeS_2 'nin iki kristal şekli olan pirit ve markazit oluşturur. Piritin kristal şekli kübik, markazitinki ise ortorombiktir. FeS_2 'nin çoğu piritik olduğundan pirit ismi bütün FeS_2 için kullanılır.⁸

Anorganik kükürt, kömürün yapısına fiziksel olarak bağlı olduğundan uzaklaştırılması nispeten daha kolaydır.

2.4 Kükürt Giderme Yöntemleri

Kömürden yakma öncesi kükürt giderme işlemleri üç ana grupta toplanır. Bunlar, fiziksel, kimyasal ve mikrobiyolojik yöntemlerdir. Genelde, fiziksel yöntemler anorganik kükürdü uzaklaştırmada etkili olurken, organik kükürdü gidermede etkili değildirler. Organik kükürdü uzaklaştırmak için kimyasal ve/veya mikrobiyolojik kükürt giderme yöntemleri kullanılmalıdır. ¹⁵

2.4.1. Fiziksel Yöntemler

En çok uygulanan fiziksel yöntemler, flotasyon, elektrostatik ve magnetik ayırmadır.

Fiziksel yöntemler, kömürün organik yapısı ile mineralin fiziksel özellikleri arasındaki farklılıkları temel alır. Bu fiziksel özellikler, yoğunluk, termal genişleme, magnetik özellikler, gözeneklik, elektriksel özellikler ve yüzeye bağlı diğer özelliklerdir. ¹⁵

Fiziksel yöntemler ile çözünen sülfatlar ve iri taneli piritin çoğu giderilebilir. Fakat bu yöntemle kömür içine dağılmış olan mikrokristalin pirit ve kömüre kimyasal bağlı bulunan organik kükürdü gidermede etkisizdirler. ¹⁶

2.4.2. Biyokimyasal Yöntemler.

Son yıllarda yapılan araştırmalarda bazı bakterilerin, kömürdeki kükürdün giderilmesinde oldukça etkili olduğu tespit edilmiştir.

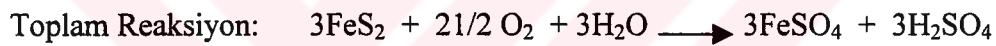
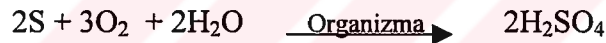
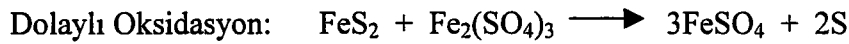
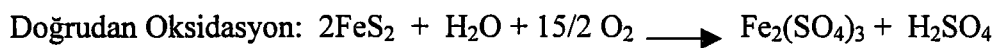
Bazı bakteriler yaşamları için gerekli olan enerjiyi kükürtlü bileşikleri oksitleyerek sağlarlar. Böylece kükürtlü bileşikler oksitlenerek suda çözünen sülfatlara dönüşürler. Bu amaçla kullanılan bazı bakteriler;

- Ferrobacillus Ferrooxidans¹⁷
- Thiobacillus Ferrooxidans^{18,2}
- Thiobacillus Thiooxidans¹⁸
- Rodococcus Rhodochrous^{19,20}

- Brevibacterium sp. DO²¹
- Pseudomonas aeruginosa Os1²¹

Mikrobiyolojik olarak kükürdün giderilmesi sırasında, piritik kükürt doğrudan ve dolaylı olmak üzere iki ayrı mekanizma ile oksitlenir. ¹⁸

Doğrudan oksidasyonda bakteriler, piritik kükürdü sülfata ve Fe (II) iyonlarını Fe (III) e yükseltir. Dolaylı oksidasyonda piritik kükürt Fe (III) iyonları tarafından sülfata yükseltir. Dolaylı oksidasyonda bakteriler Fe (III) oluşturur fakat doğrudan piritik kükürdü yükseltmeyebilirler.²



Şekil 2.6 Piritin Mikroorganizmalar Tarafından Yükseltgenmesi

Dibenzotiyofen (DBT) üzerinde yapılan çalışmalar, DBT'nin önce hidrosillendiği ve daha sonra ki basamaklarda ise kükürdün, sülfat ve daha basit bir bileşiğe dönüştüğü varsayılmaktadır. ²¹

Bozdemir ve arkadaşları Rodococcus Rhodochrous türü bakteriler kullanarak Mengen Kömürüyle yaptıkları bakteriyel kükürt giderme deneylerinde pH'ın 6,5 ve sıcaklığın 28°C olduğu ortamda organik kükürdün %27,1'sini ve toplam kükürdün % 30,2'sini 75 saatte gidermişlerdir. ¹⁹

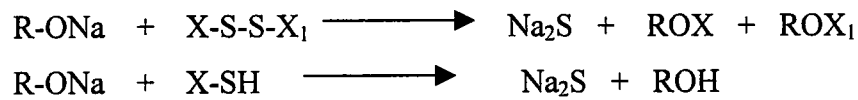
Biyokimyasal yöntemlerin avantajları, çok az mineral ve oksijen kullanımı, düşük sıcaklık ve düşük pH biyokimyasal yöntemlerin avantajlarıdır. Fakat bu avantajlar yanında, uzun fermentasyon zamanı, kömür örneklerinin oldukça iyi öğütülmüş olmaları gibi dezavantajlar da vardır.

2.4.3 Kimyasal Yöntemler

Bugüne kadar, değişik kimyasal kükürt giderme yöntemleri kömüre uygulanmıştır. Demir sülfat ve demir klorür çözeltilerinin kullanıldığı Mayers prosesi bunlardan biridir. Bu çözeltiler piriti sülfat ve elementel kükürde yükseltger ve böylece kükürt, kömürden uzaklaştırılır. Bu yöntemde 100-120°C gibi düşük sıcaklık kullanılmasına rağmen, organik kükürdün uzaklaştırılmasında yeterli değildir. Bakır klorür ve bakır sülfat gibi metal tuzları da kömürden kükürt gidermek amacıyla kullanılmaktadır. ^{22,23,24} 150°C de gerçekleştirilen bu yöntemle piritik kükürdün tamamının uzaklaştırılmasına rağmen, organik kükürdün en fazla % 30'u giderilmiştir.

Bir çok araştırmacı kömürden kükürdü uzaklaştırmak için çeşitli bazlar kullanmışlardır. Bu bazlar NaOH²⁵, NaOH-KOH karışımı ²⁶ ve bazı organik bazlardır (sodyum bütoksit, sodyum benzoksit).²⁷ Genel olarak sulu baz çözeltileri kullanıldığında yalnızca piritik kükürt giderilmiştir. NaOH- KOH karışımı kullanıldığında ise piritik kükürt yanında termal olarak kararlı organik kükürt bileşikleri de giderilmiştir.

Organometalik bileşikleri kullanılarak yapılan kükürt giderme çalışmalarında ise piritik ve sülfat kükürdünde orta sıcaklıkta ve kısa reaksiyon süresinde % 80 lik bir azalma bildirilmiştir. Organik kükürt miktarındaki azalma ise en fazla %20 kadardır. Uzaklaşan piritik kükürdün mekanizması tam olarak bilinmemesine rağmen, organik kükürt için önerilen mekanizma aşağıdaki gibidir. ²⁷



Şekil 2.7 Organik Kükürdün Organometalik Bileşiklerle Desülfürizasyon Mekanizması

Kömürden kükürdün giderilmesinde kullanılan kimyasal yöntemlerden biri de pirolizdir.^{28,29} Küçükbayrak ve arkadaşları bazı Türk linyitlerini azot atmosferinde piroliz ederek kükürdün giderilmesini çalışmışlardır. Piroliz

sırasında pirit 300°C de FeS ve S'e dönüşerek bozulmaya başlamaktadır. 400-500°C de bu bozulma artmakta ve 600°C de bütün pirit giderilmektedir. Organik kükürtteki bozulma ise 700°C de başlamakta ve 800-900°C de maksimum seviyeye ulaşmaktadır.

Değişik konsantrasyonlardaki nitrik asit çözeltileri kullanılarak yapılan çalışmalarda piritik kükürdün tamamını gidermek mümkün olmuştur. Bu yöntemde, reaksiyon sıcaklığının 10-90°C gibi düşük olması bir avantajdır. Fakat organik kükürdün giderilmesinde etkisiz olduğundan, bu yöntemin pirit içeriği yüksek, orta ranklı kömürler için kullanılmasının uygun olduğu belirtilmektedir.^{30,31,32}

Kömürden kükürdün giderilmesi için kullanılan diğer bir kimyasal yöntemde süper kritik koşullarda metanol ile yapılan ekstraksiyondur.^{33,34} Bu yöntemde önemli derecede (%40) kükürt giderimi sağlanmış olmasına rağmen yüksek sıcaklık ve basınç bu yöntemi ekonomik olmaktan çıkarmaktadır.

Kimyasal kükürt giderme yöntemlerinden biri olan hidrosülfürizasyon önemli miktarlarda organik kükürdün giderilmesinde etkilidir. Çözücü varlığında, 350°C de hidrosülfürizasyon ile bir İspanyol kömüründen kükürdün yaklaşık olarak %70'i giderilmiştir.³⁵

HF' ün tek başına ve BF₃ ile birlikte kullanılarak yapılan desülfürizasyon deneylerinde , HF yalnız kullanıldığında 75-200°C arasında sülfidik kükürt uzaklaştırılmıştır. Sıcaklık artırıldığında 250°C de tiyofenik gruplarda da azalmalar gözlenmiştir. HF/ BF₃ (süper asit) birlikte kullanıldığında ise daha düşük sıcaklıkta, 200°C de, sülfidik kükürt ile birlikte tiyofenik gruplar hidrejenasyon ile uzaklaştırılmıştır.³⁶

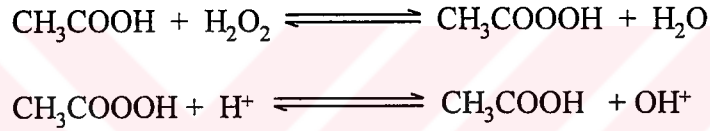
Kömürden kükürt giderme yöntemleri içinde en yaygın olanı oksidasyon yöntemidir. Oksitleyici bileşikler olarak demir III bileşikleri²², bakır II bileşikleri^{23,24}, Cl₂¹⁶, KMnO₄,^{37,38} NaOCl, H₂O₂ kullanılabilir.³⁸ Bütün bu yöntemlerde iyi verim elde edilse bile pek azı düşük sıcaklıkta organik kükürdün giderilmesinde etkili olmuştur.

Kimyasal yöntemlerde oldukça iyi sonuçlar alınmasına rağmen bazı dezavantajları da vardır. Bu dezavantajlar, kullanılan kimyasalların geri kazanılmasındaki zorluklar, istenmeyen yan ürünlerin oluşması ve kimyasal yöntemlerin pahalı olmasıdır.

2.4.4. Seçici Oksidasyon Yöntemi:

Seçici Oksidasyon Yöntemi kömürdeki kükürdün, asetik asit ve hidrojen peroksitten oluşturulan peroksi asetik asit ile oksidasyonu esasına dayanır.

Asidik çözeltide, peroksi asetik asit protanlanır ve protonlanma sonunda hidroksil katyonu ve asetik asit oluşur. Bu reaksiyonlar aşağıdaki gibi gösterilebilir.



Şekil 2.8 Hidroksil Katyonu Oluşum Mekanizması

Hidroksil katyonu çok güçlü elektrofildir ve nükleofil merkezlerle seçici olarak reaksiyona girer. Kömürdeki kükürt atomları bir çift elektrona sahiptir, bundan dolayı elektronca zengin ve kömürdeki karbona göre daha nükleofildir. Bunun için kükürt atomları, karbon atomlarından daha hızlı okside olur. Bu sebepten bu tür reaksiyon Seçici Oksidasyon Yöntemi olarak adlandırılmaktadır.¹⁵ Bu yöntem ilk defa Palmer ve arkadaşları tarafından Illinois (A.B.D.) kömürlerinin kükürtlerinin giderilmesi amacıyla kullanılmıştır.

3. MATERYAL VE METOD

3.1 Kullanılan Kimyasallar

Bu çalışmada aşağıdaki listede verilen kimyasal maddeler kullanılmıştır.

Asetik Asit	: Peroksiasetik asit oluşturmak için kullanıldı
Hidrojen peroksit	: Peroksiasetik asit oluşturmak için kullanıldı
Magnezyum Oksit	: Toplam kükürt tayininde kullanıldı
Sodyum Karbonat	: Toplam kükürt tayininde kullanıldı
Hidroklorik Asit	: Toplam kükürt tayininde kullanıldı
Baryum Klorür	: Toplam kükürt tayininde kullanıldı
Sodyum Sülfat	: Toplam kükürt tayininde kullanıldı
Metil Oranj	: Toplam kükürt tayininde kullanıldı
Piridin	: İleri derecede kükürt gidermek amacıyla kullanıldı
Tolüen	: İleri derecede kükürt gidermek amacıyla kullanıldı

Kullanılan kimyasal maddeler Merck firmasından temin edilmiştir.

3.2. Deneylerde Kullanılan Linyitlerin Tanımı

	Çayırhan	Gediz
% Nem	11.2	3.3
% Kül	39	34
% C	72.9	76.4
% H	4.7	5.8
% N	1.9	0.7
% O	15.3	9.5
% Toplam S	5.2	7.6

Tablo 3.1 Deneylerde Kullanılan Linyitlerin Elementel İçeriği ve Karakteristiği

3.3. Örneklerin Hazırlanışı

3.3.1. Öğütme ve Eleme

Bu çalışmada kullanılan Gediz (Kütahya) ve Çayırhan (Ankara) yöresine ait linyitler Çukurova Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden temin edildi ve aynı bölümün laboratuvarlarında bilyeli değirmen ile öğütülüp, 35 ve 60 mesh boyutlarındaki elek altı örnekler toplandı. Örnekler azot atmosferinde şişelenerek saklandı. 35 mesh boyutlarındaki örnekler 1, 60 mesh boyutunda öğütülmüş örnekler ise 2 ile kodlanarak kullanılmıştır. Ayrıca Çayırhan ÇYH ve Gediz GZ ile kodlanmıştır ve tezin bundan sonraki kısımlarında bu kodlamalar kullanılacaktır.

3.3.2. Peroksi Asetik Asit ile Oksidasyon

2 gram kömür örneği, bir erlen içerisinde 60 ml asetik asit ile karıştırıldı. Çözelti istenilen sıcaklığa kadar ısıtıldıktan sonra üzerine 20 ml % 30' luk H_2O_2 ilave edildi. Test edilen reaksiyon süresinden sonra çözelti soğutuldu ve süzüldü. Süzüntü 100 ml sıcak su ile yıkandı ve $100^{\circ}C$ de vakum etüvünde bir gece boyunca kurutuldu.

Reaksiyon süreleri;15- 30- 60 dakika, 6- 24-72 saat ve 7 gündür. Deneyle, oda sıcaklığı (yaklaşık $20^{\circ}C$), $50^{\circ}C$ ve $104^{\circ}C$ de gerçekleştirildi.

3.3.3. Ultrasonik Banyoda Peroksi Asetik Asit ile Oksidasyon

3.3.2. de belirtilen yöntem, ultrasonik banyoda, oda sıcaklığı ve $50^{\circ}C$ de, 15-30-60 dakika ve 6 saatlik reaksiyon sürelerinde gerçekleştirildi.

3.3.4. Seçici Oksidasyona Uğratılmış Linyitlerden Kükürdün İleri Derecede Giderilmesi

İleri derecede kükürt giderimini sağlamak için, seçici oksidasyona tabi tutulmuş olan linyitten 1 gram tartıldı ve manyetik karıştırıcı ile oda sıcaklığında 24 saat boyunca 50 ml tolüen-piridin (1:1) karışımı ile

ekstraksiyona tabi tutıldı. 24 saatin sonunda örnek süzülerek, 100°C de vakum etüvünde kurutuldu.

3.3.5. Toplam Kükürt Analizi ³⁹

Hassas olarak tartılan 1.00 gr. linyit örneği 3.00 gr. Eschka (2MgO + 1K₂CO₃) karışımı ile iyice karıştırıldıktan sonra porselen kroze konulup, üzeri yaklaşık 1.00 gr. Eschka karışımı ile örtüldü. Kroze soğuk fırına konulup sıcaklık yaklaşık 810 ± 25 °C ye yükseltildi ve bu sıcaklıkta 2 saat bekletildi. Krozedeki yakılmış karışım, içerisinde 25-30 ml sıcak saf su bulunan 400 ml'lik bir behere aktarıldı. Kroze, 50 ml'lik saf su ile yıkandı. Karışıma 1 ml H₂O₂ eklendi ve karışım 30 dakika 80 °C de tutuldu. Beherin içindeki süzülerek sıcak su ile yıkandı. Yıkama sonunda, süzüntü hacminin 150-200 ml arasında olması sağlandı. Daha sonra süzüntü 15 dakika kaynatıldı ve metil oranj kullanılarak ortam HCl ile asidik yapıldı. Karışım 30 dakika kaynama sıcaklığında tutuldu ve sonra karışıma 10 ml BaCl₂ çözeltisi eklendi. Karışım mavi bant süzgeç kağıdından süzülerek, toplam kükürt gravimetrik olarak tayin edildi.

Destekleyici Deney: Aynı şartlar altında kömür kullanılmadan kör deneme yapıldı. Metil oranj çözeltisi katmadan önce süzüntüye 10 ml ayarlı sülfat çözeltisi ilave edildi.

$$\% \text{ Toplam Kükürt} = 13.734 (A-B + 0.0080) / a$$

m= kömür miktarı, [gram]

A= Saptanan BaSO₄ ağırlığı, [gram]

B= Şahit deneyde saptanan BaSO₄ ağırlığı, [gram]

3.3.6. Kömürde Nem Tayini⁶

60 meshlik kömür örneğinden 25 gram 0.01 gram duyarlıkta tartılıp sabit tartıma getirilmiş kroze içine alındı. 106°C ± 2°C sıcaklıktaki etüv içinde örnek sabit tartıma gelinceye kadar kurutuldu. 2 saat süreyle kurutulan örnek

60 meshlik kömür örneğinden 25 gram 0.01 gram duyarlıkta tartılıp sabit tartıma getirilmiş kroze içine alındı. $106^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ sıcaklıktaki etüv içinde örnek sabit tartıma gelinceye kadar kurutuldu. 2 saat süreyle kurutulan örnek desikatörde soğutuldu, tartım için çıkarılırken kapak sıkıca kapatıldı. Nem miktarı aşağıda verilen eşitlikle hesaplanır:

$$\% \text{ Nem} = (a - b) \cdot 100 / a$$

a: kömürün başlangıçtaki tartımı, [gram]

b: Kurutulmuş kömürün tartımı

3.3.7 Kömürde Kül Tayini ⁴⁰

Temiz ve kuru bir porselen kroze, kapağı ile birlikte tartılarak , içine 1 gram örnek düzgün şekilde yayıldı. Kroze ve kapağı birbirinden ayrı bir şekilde kül fırınına yerleştirildi. Fırının sıcaklığı sırasıyla; 250°C 'ye kadar 30 dakika, 250°C 'den 500°C 'ye kadar 30 dakika, 500°C den 815°C ye çıkarmak için 60 dakika ısıtıldı ve fırın bu sıcaklıkta 60 dakika tutuldu. Kroze, kapağı ile kapatılarak, fırından çıkarıldı ve bir desikatörde soğumaya bırakıldı. Soğuduktan sonra kapağı ile birlikte tartıldı.

$$\% \text{ Kül} = (m_3 - m_1) / (m_2 - m_1) \times 100$$

m_1 = Boş krozenin kapağı ile birlikte ağırlığı

m_2 = Krozenin numune ve kapağı ile birlikte ağırlığı

m_3 = Krozenin kül ve kapağı ile birlikte ağırlığı

4. SONUÇ VE TARTIŞMA

4.1. Katı Ürün Verimi: Tablo 4.1 ve 4.2 de oksidasyondan sonra Çayırhan ve Gediz linyitleri için katı ürün verimleri gösterilmiştir. Tablo 4.1 de görüldüğü gibi reaksiyon ilerledikçe katı ürün veriminde bir azalma söz konusu olmaktadır. Özellikle 104°C de elde edilen katı ürün verimlerinde %50'ye varan bir düşüş görülmektedir. Katı ürün verimindeki bu azalmanın sebebi, reaksiyon ilerledikçe kömürün yapısında meydana gelen bozulma ve bununla birlikte CO₂ ve H₂S çıkışı ile birlikte kömürün kütlesindeki azalmadır. 104°C de, ilk 1 saatte önemli miktarlarda CO₂ ve H₂S çıkışı gözlenmesine rağmen, reaksiyon ilerledikçe bu gazların çıkışı önemli oranlarda azalmıştır.

Genel olarak toplam ürün verimi (katı + çözünen) % 100 den fazladır. Bu reaksiyon süresince kömürün oksitlendiğini göstermektedir. Bunun yanında, özellikle 104°C de toplam verimin % 100'ün altında olduğu görülmekte. Bunun nedeni, oksidasyon sırasında kömürün kütlesindeki azalmanın, oksijenin eklenmesi ile kazanılan miktardan fazla olması olarak düşünülmektedir. Çayırhan linyitinde, oda sıcaklığı ve 50°C de gaz çıkışı gözlenmemesine rağmen, 104°C de ilk bir saatte şiddetli bir gaz çıkışı gözlenmiştir.

Gediz linyitinde, katı ürün verimindeki azalma en fazla yaklaşık %20 civarındadır. Bu sonuç Gediz linyitinin Çayırhan linyitine göre oksidasyona karşı daha dayanıklı olduğunu göstermektedir. Bunun nedeni Gediz kömürünün porozitesinin ve gözenek boyutlarının Çayırhandan daha küçük olabileceği şeklinde düşünülmektedir.

Reaksiyon zamanı(dk)	ÇYH 1			ÇYH 2		
	Katı (%)	Çözünen (%)	Toplam (%)	Katı (%)	Çözünen (%)	Toplam (%)
Oda sıcaklığı						
15	91	10	101	92	13	105
30	89	18	107	89	14	103
60	91	17	108	89	20	109
360	82	23	105	89	20	109
1440	81	19	100	68	23	91
4320	82	24	106	74	25	99
10080	74	35	109	62	38	100
50 °C						
15	87	21	108	89	16	105
30	86	18	104	89	19	108
60	85	16	101	87	20	107
360	63	40	103	38	66	104
1440	40	62	102	36	64	100
4320	41	62	103	37	64	101
10080	42	64	106	37	66	103
104 °C						
15	41	50	91	38	62	100
30	40	51	91	36	67	103
60	39	57	96	36	71	107
360	42	50	92	35	59	94
1440	43	50	93	41	59	100
4320	45	52	97	43	55	98
10080	53	44	97	52	36	88

Tablo 4. 1 ÇYH1 ve ÇYH2 için Oksidasyondan Sonra Katı Ürün Verimi

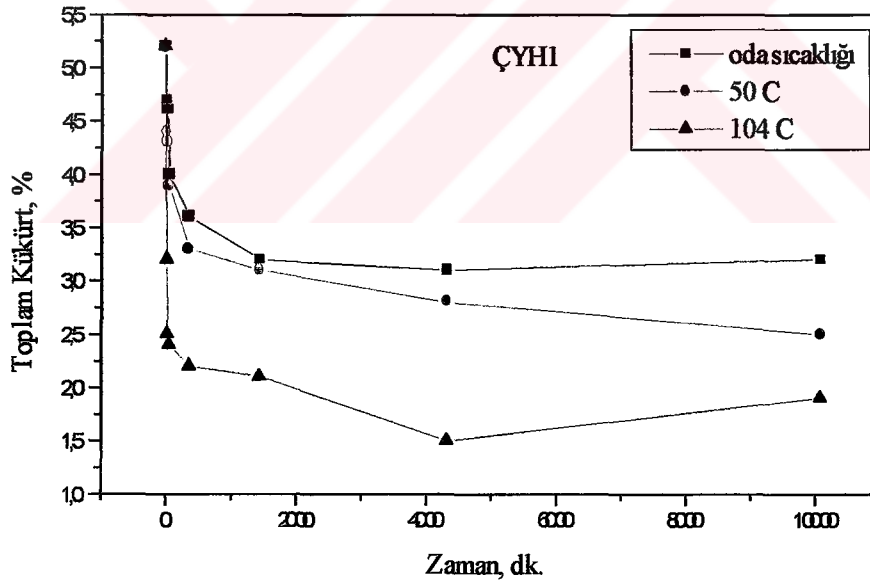
Reaksiyon zamanı(dk)	<u>Gediz1</u>			<u>Gediz 2</u>		
	Katı (%)	Çözünen (%)	Toplam (%)	Katı (%)	Çözünen (%)	Toplam (%)
Oda sıcaklığı						
15	92	14	106	89	12	101
30	91	15	106	87	19	106
60	89	16	105	87	23	110
360	91	20	111	88	21	109
1440	89	22	111	87	24	111
4320	86	24	110	86	20	106
10080	86	25	111	84	25	109
50 °C						
15	92	15	107	86	20	106
30	91	20	111	86	23	109
60	90	18	108	83	27	110
360	89	28	117	84	21	105
1440	88	23	111	82	28	110
4320	84	23	107	77	33	110
10080	86	26	112	81	30	111
104 °C						
15	87	19	106	84	23	107
30	86	23	109	83	25	108
60	86	26	112	78	28	106
360	84	27	111	85	26	111
1440	85	28	113	83	25	108
4320	84	28	112	84	25	109
10080	84	24	108	83	25	108

Tablo 4.2 GZ1 ve GZ2 için Oksidasyondan Sonra Katı Ürün Verimi

4.2. Kükürt Giderimi

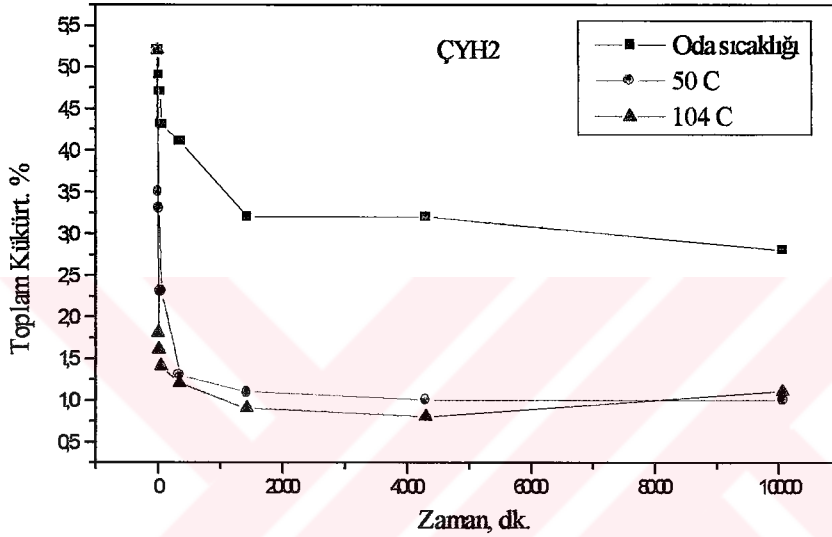
4.2.1. Sıcaklığın Etkisi

Şekil 4.1, 4.2, 4.3 ve 4.4 35 ve 60 mesh boyutlarında öğütülmüş olan Çayırhan ve Gediz linyitlerinin, oda sıcaklığı, 50°C ve 104°C de zamana karşı toplam kükürt miktarlarındaki değişimi göstermektedir. Şekil 4.1, 4.2, 4.3 ve 4.4 de görüldüğü gibi, reaksiyonun ilk basamaklarında kükürt miktarları oldukça hızlı bir şekilde düşmekte, 24 saatin sonunda desülfürizasyon hızı yavaşlamakta ve sabit kalmaktadır. Şekil 4.1 de görüldüğü gibi, ÇYH1 linyitinde oda sıcaklığı ve 50°C de kükürt miktarlarındaki azalma birbirine yakın bir seviyede iken, 104°C de yapılan deneylerde oldukça fazla miktarlarda kükürdün uzaklaştığı gözlenmektedir. 3 günün sonunda kükürt miktarlarındaki azalma; oda sıcaklığında % 40.4, 50°C de % 46,2 ve 104°C de ise % 71.2 dir.



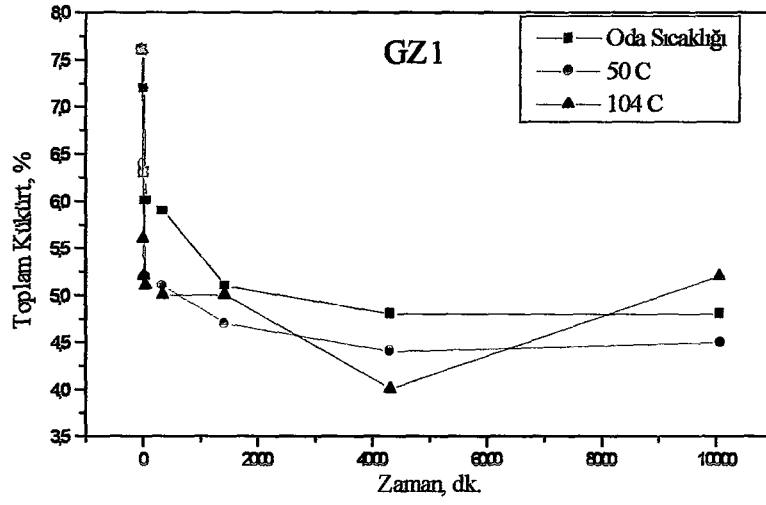
Şekil 4.1 ÇYH1 Linyitinin Desülfürizasyonunda Sıcaklığın Etkisi

ÇYH2 linyitinde ise (Şekil 4.2), ÇYH1' e göre tam aksi bir konum söz konusu olmaktadır. 50 ve 104°C de kükürt miktarlarındaki azalma birbirine yakın bir seviyede iken, oda sıcaklığında kükürt miktarındaki azalma daha azdır. 3 günün sonunda kükürt miktarlarındaki azalma oda sıcaklığında %38.5, 50°C de % 80.1 ve 104°C de ise % 84.6 dır.

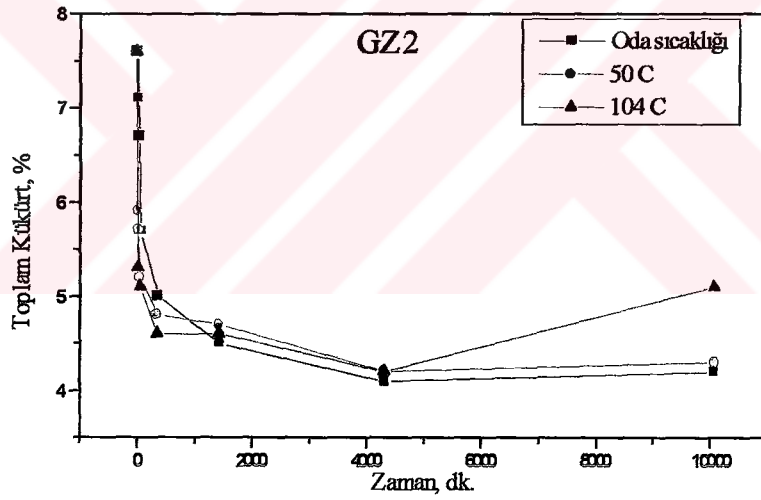


Şekil 4.2 ÇYH2 Linyitinin Desülfürizasyonunda Sıcaklığın Etkisi

Diğer taraftan, Gediz linyitinin her iki boyutundaki azalma ilgi çekicidir. Şekil 4.3 ve 4.4, her üç sıcaklıkta zamana karşı toplam kükürt miktarlarını göstermektedir. İlk 6 saatte kükürt miktarlarında sabit bir azalma görünürken, 6 saatten sonra bu azalma durmakta ve sabit kalmaktadır. 104°C de 7 günün sonunda kükürt miktarlarında bir artış görülmekte. Bu artışın sebebinin ise bu sıcaklıkta bu reaksiyon süresinin sonunda yeni kükürt bileşiklerinin oluşmasıyla açıklanabilir. ^{15,29}



Şekil 4.3 GZ1 Linyitinin Desülfürizasyonunda Sıcaklığın Etkisi



Şekil 4.3 GZ2 Linyitinin Desülfürizasyonunda Sıcaklığın Etkisi

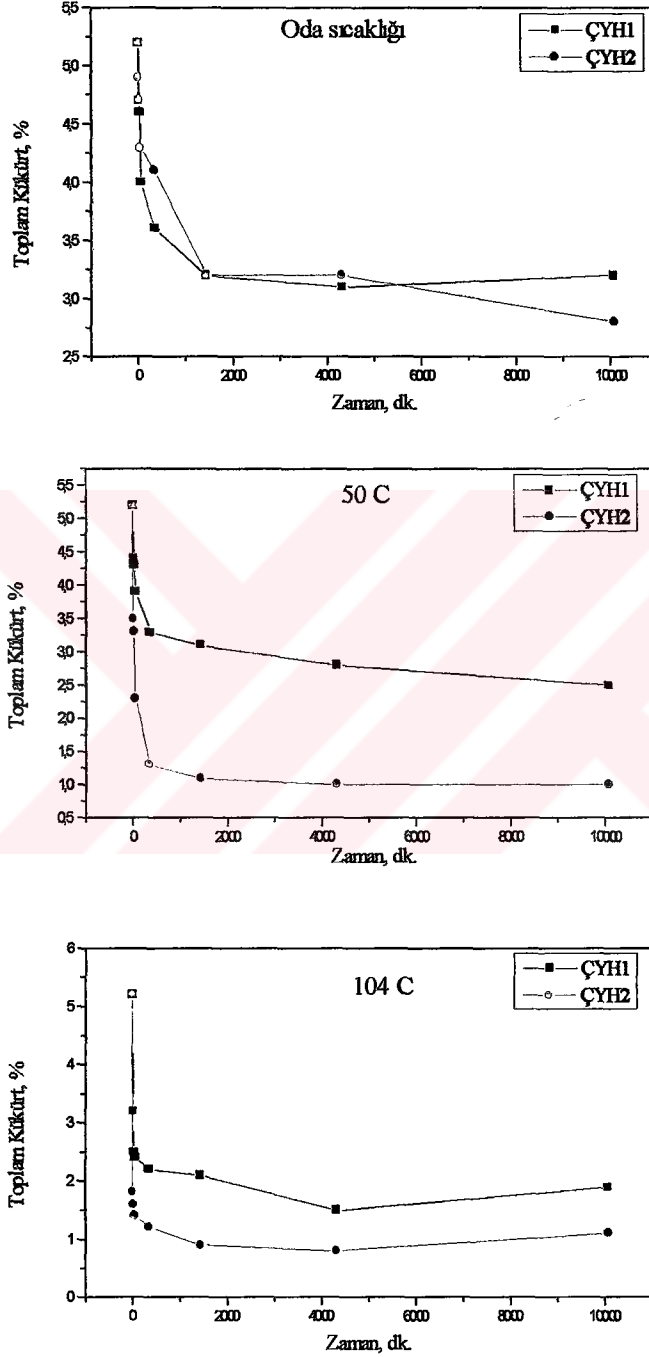
Bazı organik bileşikler, yüksek sıcaklıklarda kükürt ile reaksiyona girerek tiyofenler gibi kararlı organik kükürt bileşiklerini oluşturmaktadırlar. Bu da linyitin kükürt içeriğinin artmasına neden olmaktadır.⁴ Ayrıca piritin oksidasyonu ile oluşan demir sülfat, linyitteki kükürt içeriğinin artmasına neden olan diğer bir etken olarak düşünülmektedir.¹⁵

Sonuç olarak, sıcaklığın artması uzaklaşan kükürt miktarının artmasına neden olmakla beraber, göreceli olarak yüzde kükürt miktarındaki azalma eğrisi değişmektedir. Daha önce yapılmış olan bir çok kimyasal kükürt giderme çalışmalarında sıcaklığın artması ile birlikte giderilen kükürt miktarının da arttığı bildirilmiştir.^{4,15,16,24,25,30} Ancak yüksek sıcaklıklarda oluşan kararlı kükürt bileşikleri linyitin kükürt içeriğini artırmaktadır.^{4,15,24}

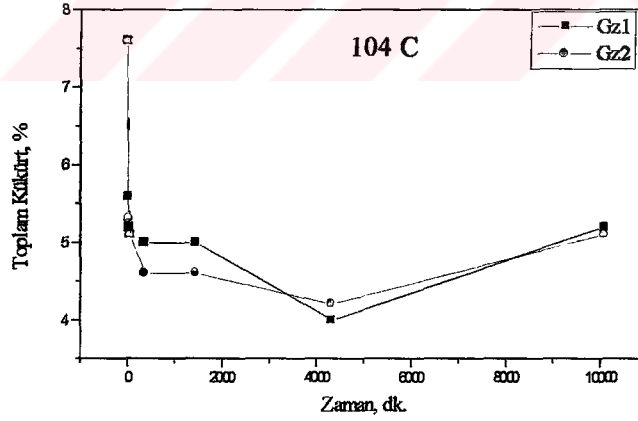
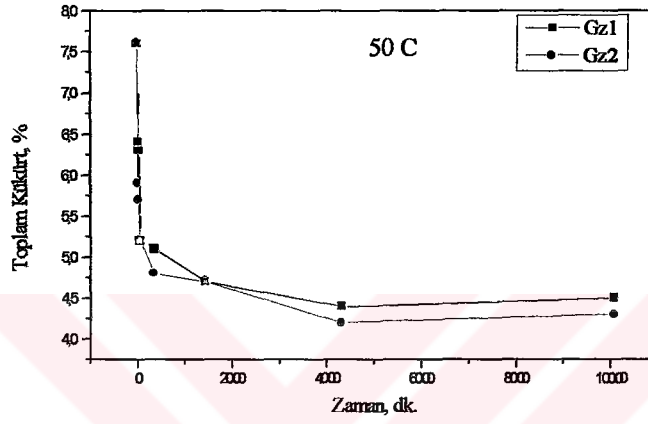
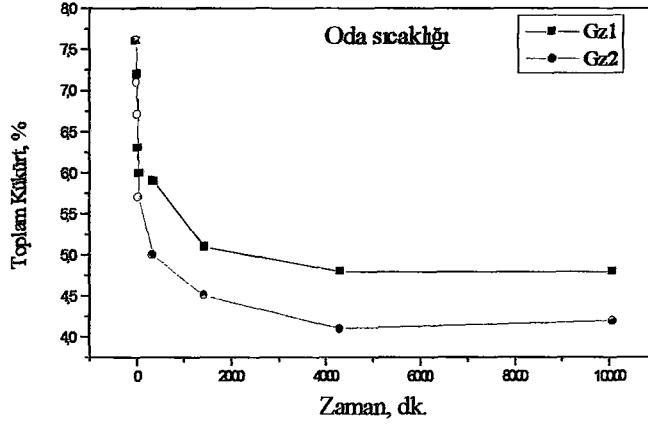
3. günün sonunda uzaklaşan toplam kükürt GZ1 de; oda sıcaklığında % 36.8, 50°C de % 42.1 ve 104°C de % 47.4 dür. GZ2 de; oda sıcaklığında % 46.1, 50°C de % 44.7 ve 104°C de % 44.7 dir.

4.2.2. Partikül Boyunun Etkisi

Partikül boyunun desülfürizasyona olan etkisi, her bir linyit örneği ve her bir sıcaklıkta şekil 4.5 ve Şekil 4.6 de gösterilmiştir.



Şekil 4.5 Çayırhan Linyitinin Desülfürizasyonunda Partikül Boyunun Etkisi



Şekil 4.6 Gediz Linyitinin Destülfürizasyonunda Partikül Boyunun Etkisi

Şekil 4.5, Çayırhan linyitinin oda sıcaklığında her iki boyutta gözlenen kükürt miktarındaki azalmanın partikül boyundan bağımsız olarak ilerlediğini göstermektedir. Yüksek sıcaklıklarda ise reaksiyon hızının

ilerlediğini göstermektedir. Yüksek sıcaklıklarda ise reaksiyon hızının partikül boyuna bağlı olduğu görülmektedir. Bu şartlar altında, peroksi asit 60 mesh boyutundaki linyit partiküllerine daha hızlı difüze olmakta ve reaksiyon hızı artmaktadır. Bu sonuçlarda tanecik boyutunun önemli olduğunu göstermektedir.

Şekil 4.6 incelendiğinde, Gediz linyitinde Çayırhan linyitinin aksine desülfürizasyon partikül boyuna bağlı olmadan yürümektedir. GZ1 ve GZ2 örneklerinin zaman ve sıcaklığa bağlı olarak giderilen kükürt miktarlarının, birbirine yakın olmasının bu örneklerinin tanecik boyutunun önemli bir etken olmadığı, çünkü bu reaksiyonların daha çok poroziteyle ilgili olduğu düşünülmektedir.

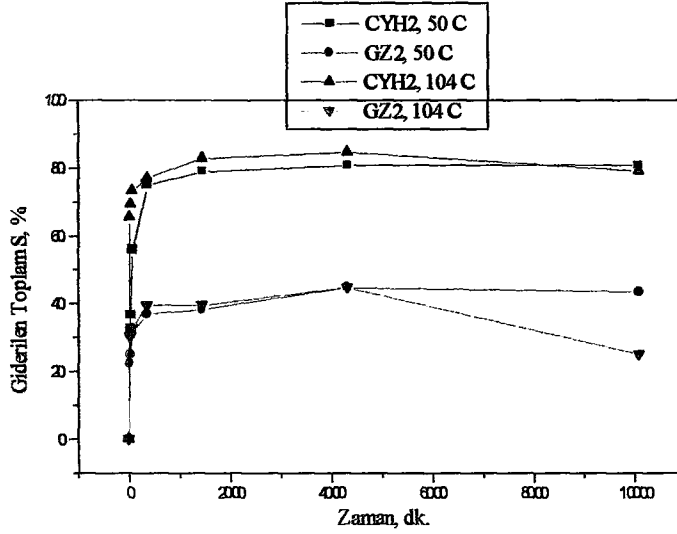
Kadioğlu ve arkadaşları, Klorlama yöntemi ile yaptıkları kükürt giderme çalışmalarında partikül boyutunun azalması ile giderilen kükürt miktarının arttığını bildirmişlerdir. Yüzey alanı artışı ile birlikte, yüzeyde gerçekleşen reaksiyonların hızı da artmaktadır.^{16,23} Ancak Palmer ve arkadaşları, peroksi asetik asit ile yaptıkları çalışmalarda, giderilen kükürt miktarlarının partikül boyutundan bağımsız olduğunu bildirmişlerdir.

Bizim yaptığımız çalışmalarda ise, Çayırhan linyitinde giderilen kükürt miktarlarının partikül boyutuna bağlı olduğu fakat Gediz linyitinde partikül boyutuna bağlı olmadığı gözlenmiştir. Bu sonuçlarda, linyitin kükürt içeriğinin azaltılması daha çok linyitin kimyasal yapısına ve porozitesine bağlı olduğunu göstermektedir.

4.2.3. Linyit Türünün Etkisi

Linyit türünün giderilen kükürt miktarı üzerindeki etkisini incelemek için Gediz ve Çayırhan linyitleri deneylerde kullanılmıştır. Linyitlerin katı ürün verimleri (Tablo 4.1 ve 4.2) ve Şekil 4.7 incelendiğinde, Gediz linyitinin oksidasyona karşı direnç gösterdiği, katı ürün verimindeki azalmanın ve giderilen kükürt miktarının Çayırhan linyitine göre daha az olduğu görülmektedir.

Bunun nedeninin iki linyit arasındaki porozite ve gözenek boyutundaki farklılıklardan kaynaklanabileceği düşünülmektedir.



Şekil 4.7 Desülfürizasyonda Linyit Türünün Etkisi

Yaman ve arkadaşları, oksidesülfürizasyon yöntemi ile Gediz linyitinin kükürt içeriğinin %38'ni giderebildiklerini belirtmişlerdir.⁴² Bizim çalışmamızda ise Gediz linyitinin kükürt içeriğini yaklaşık %40.4 nün giderilebildiği gözlenmiştir.

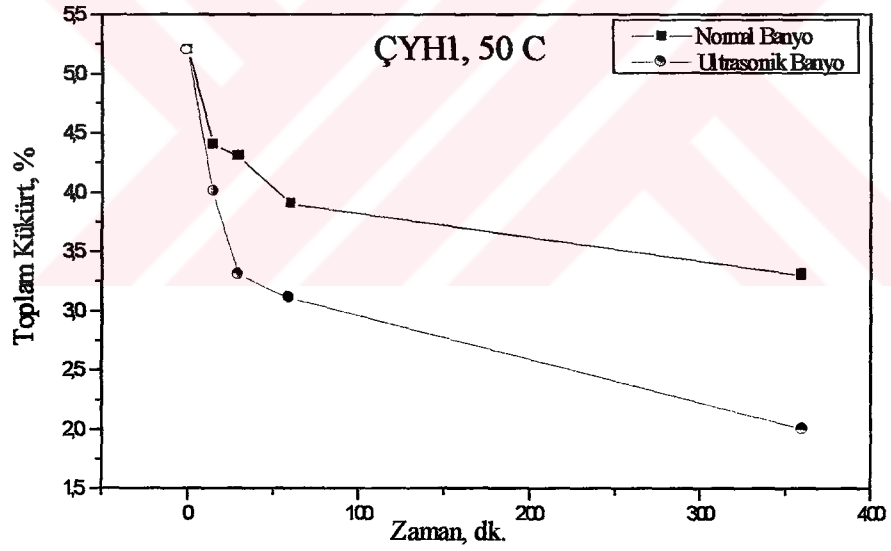
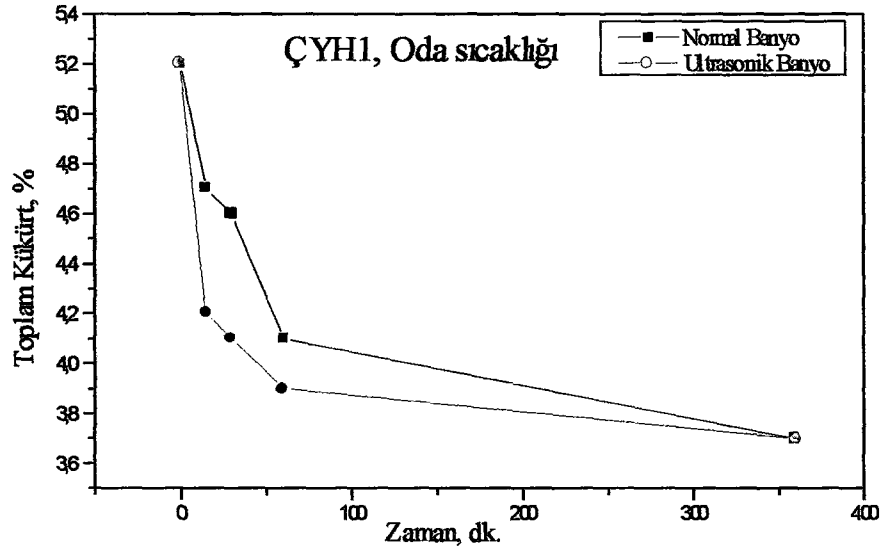
Küçükbayrak ve arkadaşları (1988), yaptıkları bir çalışmada piroliz yöntemi ile Çayırhan linyitinin kükürt içeriğinin %56'lık bir kısmını 900°C de gidermişlerdir. 900°C den sonra linyitin kükürt içeriğinde bir değişiklik olmamakta ve 1000°C sonunda giderilen kükürt miktarı yine %56 dır. 900°C den sonra oluşan kararlı kükürt bileşiklerini uzaklaştırmak mümkün olmamıştır. Bu sıcaklık aralığında linyitin organik kısmında bir çökme meydana gelmekte ve kalori değeri düşmektedir²⁹. Bizim yaptığımız çalışmalar sonucunda ise ılıman şartlarda (50°C, 6 saat), ultrasonik titreşimler kullanarak Çayırhan linyitinin kükürt içeriğinin %61.2' lik bir kısmının giderilebildiği gözlenmiştir.

4.2.4. Ultrasonik Titreşimlerin Etkisi

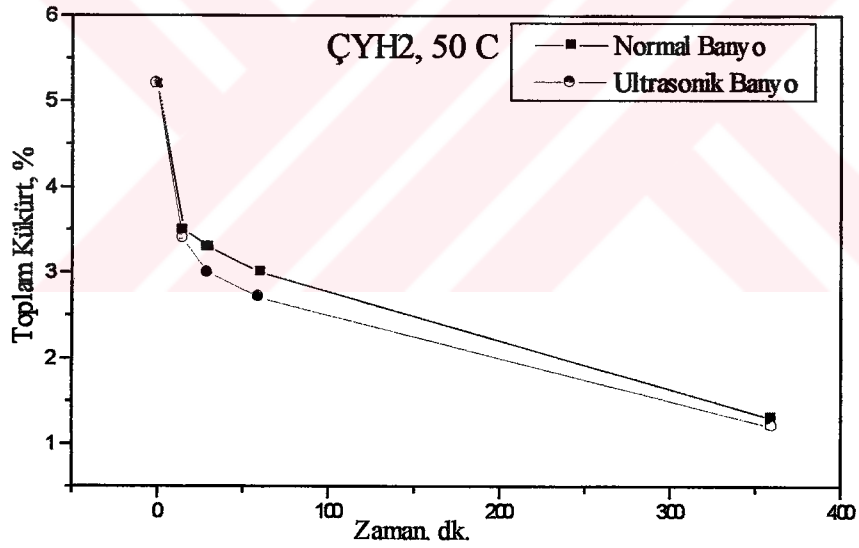
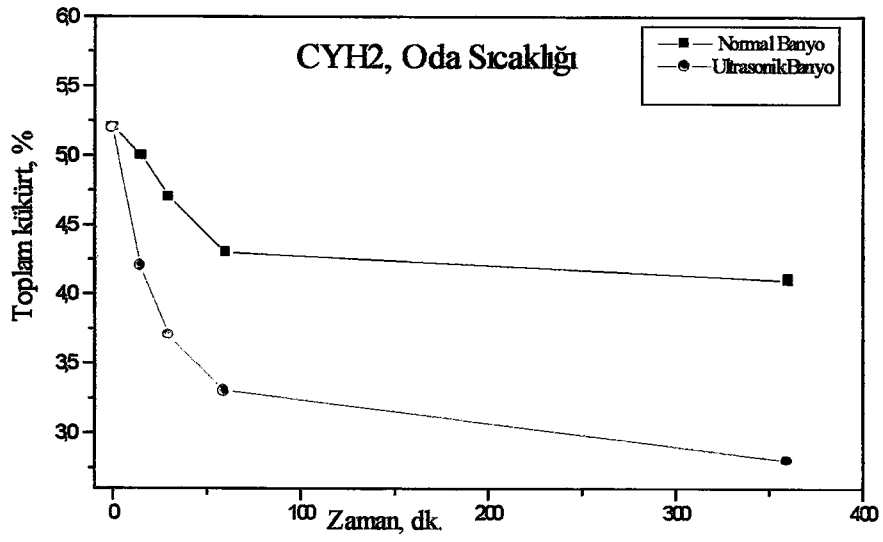
Şekil 4.8, , 4.9, 4.10 ve 4.11 de görüldüğü gibi ultrasonik banyoda yapılan desülfürizasyon deneyleri, normal banyoda yapılan desülfürizasyon deneylerine göre oldukça çarpıcı sonuçlar ortaya koymuştur. Özellikle Çayırhan kömüründe ultrasonik titreşimlerin etkisi açıkça görülmektedir. Örneğin ÇYH1 de toplam kükürt azalması normal banyoda (50°C) 6 saatin sonunda % 30.8 iken, ultrasonik banyoda % 61.2 dir. Çayırhan linyitinde gözlenen bu sonuçların aksine, Gediz linyitinde ultrasonik titreşimlerin desülfürizasyonu fazla etkilemediği görülmektedir. Ultrasonik titreşimler linyitte bulunan zayıf C-S bağlarının kırımını hızlandırmakta ve linyite fiziksel olarak bağlı bulunan anorganik kükürdü etkileyerek linyitten kolay ayrılmasını sağlamaktadır. Böylelikle ultrasonik titreşimler desülfürizasyona olumlu etki yapmaktadır.

Ultrasonik dalgaların kömürden elde edilen çeşitli sıvı ürünlerin çözünürlüğü üzerine yapılan çalışmalarda, ultrasonik dalgaların çözünürlüğü artırdığı ve bu artışlarda ultrasonik dalgaların hızının yanı sıra, kömür sıvılarındaki çift bağların, aromatik ve alifatik bileşiklerin ve polaritenin etkili olduğu gözlenmiştir.⁴²

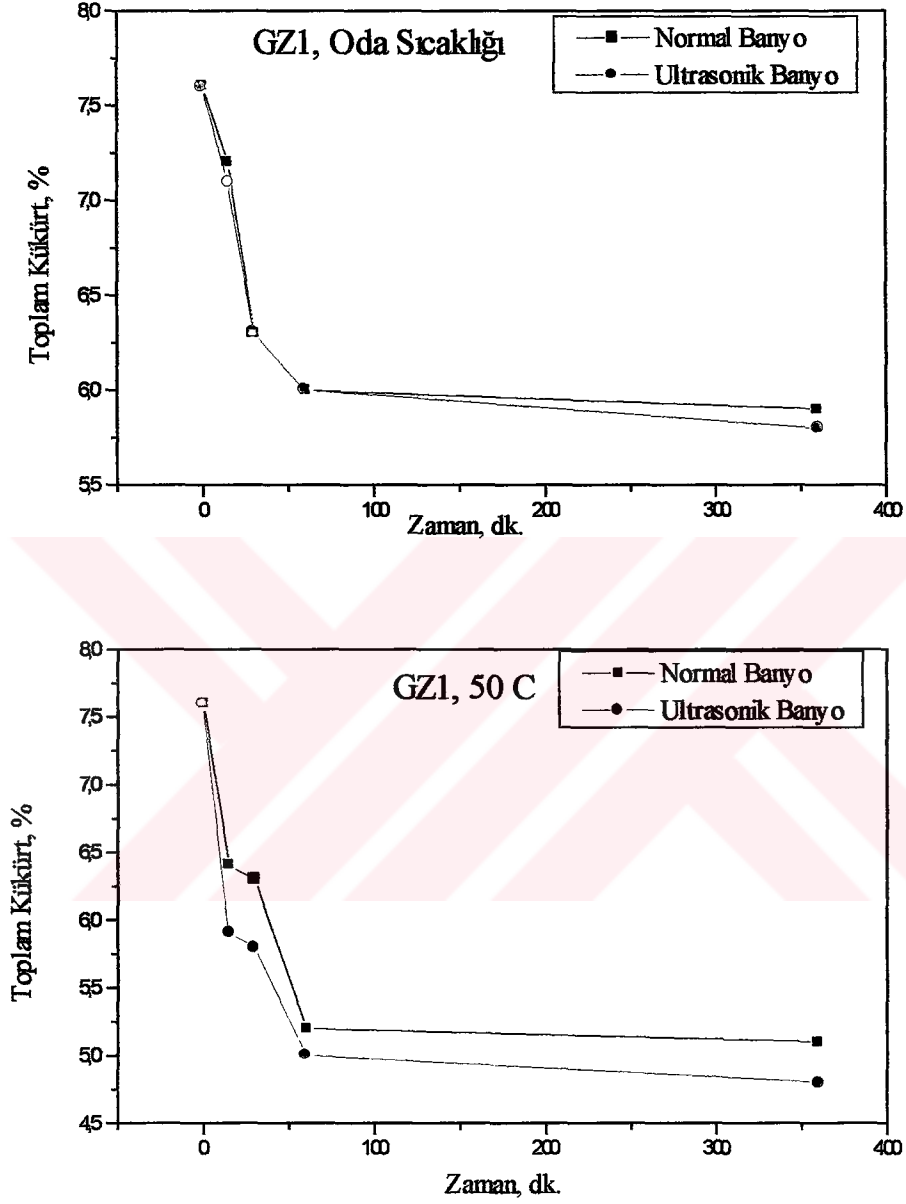
Bu sonuçlar, toplam kükürdün önemli bir kısmının ultrasonik titreşimlerin etkisiyle giderilebileceğini göstermektedir.



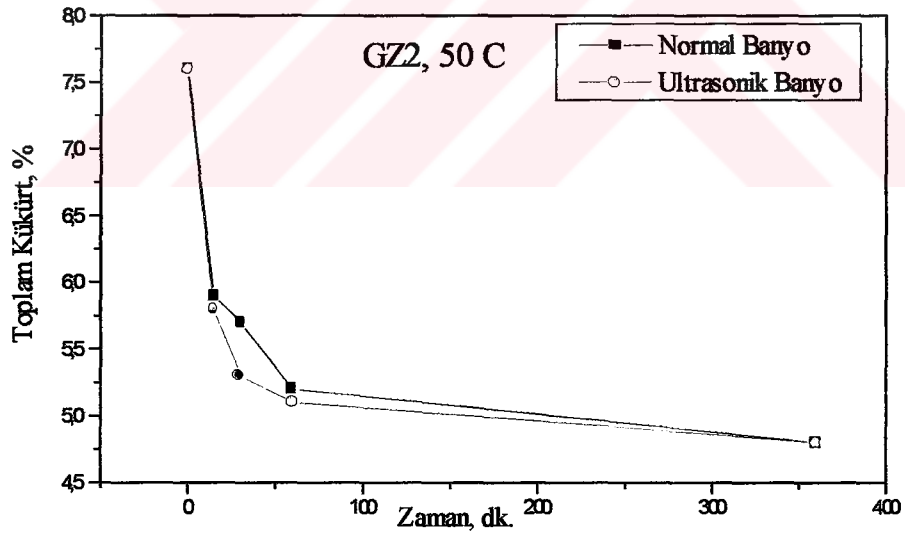
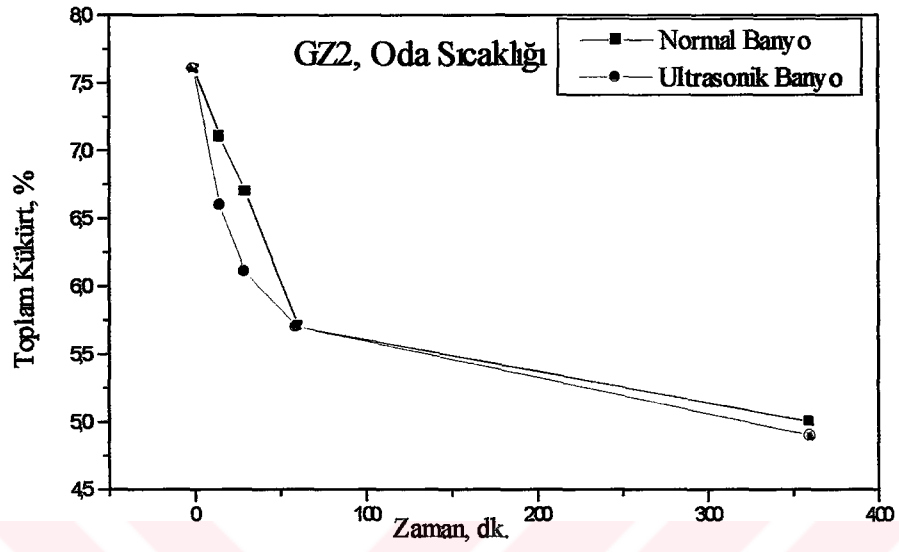
Şekil 4.8 ÇYH1 Linyitinin Desülfürizasyonunda Ultrasonik Titreşimlerinin Etkisi



Şekil 4.9 ÇYH2 Linyitinin Desülfürizasyonunda Ultrasonik Titreşimlerinin Etkisi



Şekil 4.10 GZ1 Linyitinin Desülfürizasyonunda Ultrasonik Titreşimlerinin Etkisi



Şekil 4.11 GZ2 Linyitinin Desülfürizasyonunda Ultrasonik Titreşimlerinin Etkisi

4.2.4. Organik Çözücülerin Etkisi

	PAA	P:T		PAA	P:T
ÇYH2	5.2	5.1	GZ2	7.6	7.3
CYH2-11	4.9	4.6	GZ2-11	7.1	7.0
ÇYH2-21	3.4	3.3	GZ2-14	5	5.1
ÇYH-26	0.96	1	GZ2-16	4.1	4.1
ÇYH2-31	1.81	1.8	GZ2-21	5.9	5.1
ÇYH2-34	1.1	1.1	GZ2-26	4.2	4.1
			GZ2-31	5.3	4.8
			GZ2-36	4.2	4.0

Tablo 4.3 Seçici Oksidasyonla Kükürdü Giderilmiş Linyitlerin Organik Çözücüler ile Muamelesinden Sonraki Kükürt Miktarları

Seçici oksidasyona uğratılmış olan linyit örneklerinden ileri derecede kükürt giderimini sağlamak için seçilen linyit örnekleri pridin:tolüen (1:1) karışımı ile muamele edilmiştir. Tablo 4.3, peroksiasetik asit ile kükürdü giderilmiş bazı linyit örneklerinin pridin:tolüen muamelesinden sonraki kükürt miktarlarını göstermektedir. Tablodan görüldüğü gibi, kullanılan bu çözücülerin kömürün desülfürizasyonunda iyi bir yöntem olmadığı anlaşılmaktadır

5. SONUÇLAR

Gediz (Kütahya) ve Çayırhan (Ankara) bölgesinden alınan linyit örnekleri, normal su banyosunda ve ultrasonik banyoda peroksi asetik asit ile muamele edilerek kükürt içeriklerinin azaltılmasına çalışılmıştır. Ayrıca peroksi asetik asit ile kükürdü giderilmiş linyitlerin kükürdünü ileri derecede gidermek için piridin: tolüen (1:1) karışımı kullanılmıştır. Bu çalışmada elde edilen sonuçlar aşağıdaki şekilde özetlenebilir.

1. Yapılan deneyler sonucunda Çayırhan linyitinin Gediz linyitine göre daha hızlı okside olduğu, bunun sonucunda da kükürt miktarlarındaki azalmanın en fazla Çayırhan linyitinde olduğu saptanmıştır. Bunun nedeni Çayırhan linyitinin porazitesinin ve gözenekliliğinin fazla olması ile açıklanabilir.
2. Her iki linyit örneğinde uzaklaşan kükürdün çoğu ilk 6 saatte uzaklaşmıştır. 6 saatin sonunda linyitlerin kükürt içerikleri sabit kalmaktadır. Fakat Gediz linyitinde 104 °C de 72 saat sonunda kükürt içeriğinde bir artış gözlenmiştir. Bu artışın sebebi, bu şartlarda oluşan kararlı kükürt bileşiklerinin linyitin kükürt içeriğinin artmasına neden olmasıdır.^{29,15}
3. Reaksiyon süresi ve sıcaklık arttıkça ayrılan kükürt miktarları artmaktadır, fakat bu şartlarda linyit çözünmeye başlamakta ve katı ürün verimi azalmaktadır.
4. Linyitin tanecik boyutunun, Çayırhan linyitinin kükürdünün giderilmesinde etkili olurken, Gediz linyitinin kükürdünün giderilmesinde etkili olmadığı görülmüştür.
5. Ultrasonik titreşimler, Çayırhan linyitinin kükürdünün giderilmesinde etkili olurken, aynı etki Gediz linyitinde gözlenememiştir.
6. Peroksi asetik asit ile kükürdü giderilmiş linyitlerin kükürdünü ileri derecede gidermek için kullanılan organik çözücülerin kükürt gideriminde iyi bir yöntem olmadığı deneyler sonucunda saptanmıştır.

7. Seçici oksidasyon yöntemi ile Çayırhan ve Gediz linyitlerinden kükürt uzaklaştırmak için optimum şartların 104 °C ve 3 gün olduğu saptanmıştır. Bu koşullar altında Çayırhan linyitinden %84.6 ve Gediz linyitinden %47.4 oranında kükürt uzaklaştırılmıştır.



6. KAYNAKLAR

1. Cheng, M., Mari, L., 1999, The ABC's of Acid Rain, http://qlink.queensu.ca/~4lrm4/effect2.htm#acid_rain_definition
2. Kargı, F. 1997, Kömürün Desülfürizasyonunda Biyoteknolojik Yöntemler, Bilim ve Teknik (TUBİTAK), Ocak, 36-39
3. Küçükbayrak, S., 1984, Farklı Kükürt Giderme Yöntemlerinin Türk Linyitlerine Uygulanması, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi, Kimya-Metalürji Fakültesi, İstanbul/ Türkiye
4. Kara, H. and Ceylan, R., 1988, Removal of Sulphur from Four Central Anatolian Lignites by NaOH, Fuel, Vol.67, February, 170-172
5. Ullman's Encyclopaedia of Industrial Chemistry, 1986, Volume 17, Fifth Ed., Wolfgang Gerhartz, Germany
6. Nakomen, E., 1971, Kömür, 1. Baskı, M.T.A. Enstitüsü Matbaası, Ankara, 348 s
7. Köksay, M., 1994, Origin of Coal, Coal, Orhan KURAL (Editor), Istanbul Technical University, TURKEY, 39-45
8. Speight, J. G., 1983, The Chemistry and Technology of Coal, First Ed., Marcel Dekker, INC., New York (USA), 528s
9. K. Mark Thomas, 1985, Coal Structure, British Gas, Report No: LRS. T 775, Project No: L2003, Ian Parsons Publications Officer, 30 s
10. Given, P. H., 1960, Fuel, 60, 47
11. Wiser, W.H., 1973, Proceedings of The Electric Power Research Institute Conference on Coal Catalysis, Santa Monica, CA, USA
12. Shinn, j. H., 1984, Fuel, 63, 1187

13. Cankins, W. H., 1994, The Chemical Forms of Sulfur in Coal: a Review, Fuel , Vol. 73, Number 4, 475-484
14. Schobart, H. H., 1995, Lignites of North America, 1st ed., Elsevier, The Netherlands, 696 s
15. Palmer, R. S., Hippo, E. J. And Dorai, X. A.,1994, Chemical Coal Cleaning Using Selective Oxidation, Fuel, Vol. 73, Number 2, 161-169
16. Kadioğlu, Y. Y., Karaca, S., Bayrakçeken, S., Gülaboğlu, M. S., 1998, The Removal of Organic Sulfur from Two Turkish Lignites by Chlorinolysis, Turkish Journal of Chemistry, Vol. 22, Number 2 126-136
17. Silverman, M. P., Rogoff, M. H., Wender, I., 1963, Removal of Pyritic Sulphur from Coal by Bacterial Action, Fuel, Vol. 42, 113-123
18. Clark, T.R., Olson, G.J., 1993, Coal Desulfurization: Chemical and Biological, Processing and Utilization of High-Sulfur Coals 5, B.K. Parekh and J.G. Groppo (Editors), Elsevier, The Netherlands, 323-330
19. Bozdemir, T.Ö., Durusoy, T., Erincin, E., Yürüm, Y., 1996, Biodesulfuritation of Turkish Lignites, Fuel, Vol.75, Number: 13, 1596-1600
20. Durusoy, T., Bozdemir, T.Ö., Erincin, E., Yürüm, Y., 1997, Biodesulfuritation of Turkish Lignites, Fuel, Vol.76, Number: 4, 341-344
21. Afferden, M.V., Tappe, D., Bayer, M., Trüper, H.G., Klein, 1993, Biochemical Mechanisms for the Desulfurization of Coal-relevant Organic Sulfur Compounds, Fuel, Vol. 72, Number 12, 1635-1643
22. Mayer, A.R., 1977, Coal Desulfurization, Marcel Pekkar Inc., New York
23. Prasassarakich, P., Pecharand, P., 1992, Kinetics of Coal Desulphurization in Aqueous Copper (II) Sulphate, Fuel, Vol. 71, 929-933
24. Oğuz, M., Olcay, A., 1992, Desulphurization of Bolu- Göynük Lignite Using Cupric Chloride, Fuel, Vol. 71, 199-202

25. Kara, H., Ceylan, R., 1988, Removal of Sulphur from Central Anatolian Lignites by NaOH, Fuel, Vol. 67, 170-172
26. Majchorowics, B.B, Franco, D.V., Yperman, J., Regges, G., Gelan, J., Martens, H., Mullens, J., Van Poucke, L.C., 1991, An Investigation into Changes of Structure and Reactivity during Desulphurization of a Bituminous Coal, Fuel, Vol. 70, March, 434-441
27. Prasassarakich, P., Thaweessri.,1996, Kinetics of Coal Desulphurization with Sodium Benzoxide, , Fuel, Vol. 75, Number 7, 816-820
28. Chou, C.L., Hackley, K.C., Cao, J., Characterisation of High-Sulfur Coals , Processing and Utilisation of High-Sulfur Coals 5, B.K. Parekh and J.G. Groppo (Editors), Elsevier, The Netherlands,15-26
29. Küçükbayrak, S., Kadioglu, E., 1988, Desulphurization of Some Turkish Lignites by Pyrolysis, Fuel, Vol. 67, 867-870
30. Rodrigues, R.A., Jul, C.C., Limon, D.G., 1996, The Influence of Process Parameters on Coal Desulfurization by Nitric Leaching, Fuel, Vol. 75, Number 5, 606-612
31. Rodrigues, R., Lemente, C., Limon, D.G., 1997, Evolution of the Organic Sulfur and Other Components During Nitric Acid Leaching of Mequinenza Coal, Fuel, Vol. 76, Number 14/15, 1445-1450
32. Karaca, S., Akyürek, M., Bayrakçeken, S., Kadioğlu, Y., Gülaboğlu, M.Ş., 1998, Başkale Linyitinden Nitrik Asit Çözeltileriyle Piritik Kükürt Giderimi, 12. Ulusal Kimya Kongresi, Mesut KAÇAN (Editör), Edirne, 665
33. Garcia, R., Moinelo, S.R., Snapr, C.E., Bernad, P., 1990, Desulphurization of a Spanish Lignite Via Low Temperature Supercritical Gas Extraction, Fuel Processing Technology, 24, 187-193
34. Meffe, S., Perkson, A., Trass, O., 1996, Coal Benefaction and Organic Sulfur Removal, Fuel, 1996,ol. 75, Number 1, 25-30

35. Mostral, A. N., Rubai, B., 1989, Sulfur Evulation in Mild Conservation of Spanish Low-rank Coal, *Fuel*, Vol.68, 80-83
36. Shimizu, K., Saito, I, 1998, Desulfurization and Solubilization of High Sulfur Coal by Superacid HF/BF₃, *Energy & Fuel*, 12, 734-739
37. Attia, Y.A., Fung, A, 1993, Coal Desulfurization: Chemical and Biological, Processing and Utilization of High-Sulfur Coals 5, B.K. Parekh and J.G. Groppo (Editors), Elsevier, The Netherlands, 263-282
38. Cliffe, K.R., Syed, M.M., G.J., 1993, Coal Desulfurization: Chemical and Biological, Processing and Utilization of High-Sulfur Coals 5, B.K. Parekh and J.G. Groppo (Editors), Elsevier, The Netherlands, 297-304
39. ASTM Standard test Methods for Total Sulfur in the Analysis Sample of Coal and Coke, D 3177-89
40. Turba ve Linyitlerde Kül Tayini, Ts 1042
41. Yaman, S., Küçükbayrak S., 1997, Sulfur Removal Lignite by Oxydesulfurization using Fly Ash, *Fuel*, Vol. 76, Number 1, 73-77
42. Mattrro, M.G., Liotta, R., Reynolds, R. P., 1990, Ultrasonically Enhanced Coal Extraction: Use of Base-Solvent Swollen Coal Slurries, *Energy&Fuels*, Vol.4, No.4, 346-351

7. ÖZGEÇMİŞ

1974 Erzincan doğumluyum . 1991 yılında Edirne Lisesini bitirdim. 1996 yılında Akdeniz Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden mezun oldum.

1997'den beri Mersin Üniversitesi Fen- Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktayım.



8. ÖZET

Günümüzde en önemli çevre problemlerinden biride kömür gibi fosil yakıtların yakılması sonucu meydana gelen hava kirliliğidir. Özellikle, yüksek kükürt içerikli linyitlerin yakılması sonucu oluşan SO₂ emisyonları, asit yağmurlarına neden olarak büyük çevre problemlerine neden olmaktadır.

Kömürün gerek bir çok kimyasal maddenin kaynağı olması, gerekse yakıt olarak kullanılması nedeni ile kömürden kükürt giderilmesi için bir çok çalışma yapılmaktadır.

Bu çalışmada, literatürde yeni bir yöntem olan seçici oksidasyon yöntemi kullanılarak, Çayırhan ve Gediz linyitlerinin toplam kükürt içeriklerinin azaltılması hedeflenmiştir.

Kükürdün giderilmesi linyitin cinsine, partikül boyutuna, reaksiyon sıcaklığına ve süresine göre ölçülmüştür. Ayrıca, seçici oksidasyon ile desülfüre edilmiş linyit örneklerinden , daha fazla kükürt giderebilmek için ultrasonik titreşimler ve organik çözücüler kullanılmıştır.

Sıcaklık ve reaksiyon süresinin artmasıyla, giderilen kükürt miktarları artmaktadır. Ultrasonik titreşimler ve linyitin partikül boyutu Çayırhan linyitinin kükürdünün giderilmesinde etkili olurken, aynı etki Gediz linyitinin kükürdünün giderilmesinde etkili olmadığı saptanmıştır.

Deneylerde kullanılan organik çözücülerin her iki linyit örneğinden daha fazla kükürt giderilmesinde etkili olmadığı gözlenmiştir.

En yüksek kükürt giderimi Çayırhan linyitinde sağlanmıştır. 60 mesh boyutunda, 104°C de ve 3 günün sonunda giderilen toplam kükürt miktarı %84,6 dır. Gediz linyitinde ise giderilen maksimum kükürt miktarı ,aynı şartlarda %47.4 dür.

9. SUMMARY

Today, one of the most important environmental problems is sulfur oxides emissions evolved during the use of fossil fuels such as coal. These emissions cause the acid rain that is hazardous for the earth. The development of methods for removing or reducing coal sulfur is a major interest.

In this study, the desulfurization of Çayırhan and Gediz lignites using selective oxidation was investigated. The main aim was to study the influence of particle size, temperature, and time on desulfurization of two different lignites . Besides, the effects of ultrasonic vibrations and organic solvents were investigated.

Temperature and time are important factors influencing desulfurization of lignites. Although ultrasonic vibrations and particle size are important factors for desulfurization of Çayırhan lignite, the same effects were not observed during desulfurization of Gediz lignite.

Organic solvents used had no a significant effect on sulfur removal for both lignite samples.

The maximum sulfur removal was obtained from Çayırhan lignite which was ground under 60 mesh by the oxidation at 104 °C for 3 days, at these conditions % 84,6 total sulfur removal was obtained . The maximum sulfur removal from Gediz lignite was %47,4.