

34318

T.C
CUMHURİYET ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

34318

BAKTERİYEL VE KOSTİK LIÇ YÖTEMİYLE LİNYİTLERDEN KÜKÜRT
GİDERİMİ ARAŞTIRMASI

Salih AYDOĞAN
Yüksek Lisans Tezi
Maden Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Danışman
Prof. Dr. Mehmet CANBAZOĞLU

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜNE

Bu çalışma, jürimiz tarafından, maden Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan.....Prof. Dr. Bedri İPEKOĞLU..... *[Signature]*

Üye.....Prof. Dr. Ahmet DEMİR..... *[Signature]*

Üye.....Prof. Dr. Mehmet CANBAZOĞLU..... *[Signature]*

Üye.....

Üye.....

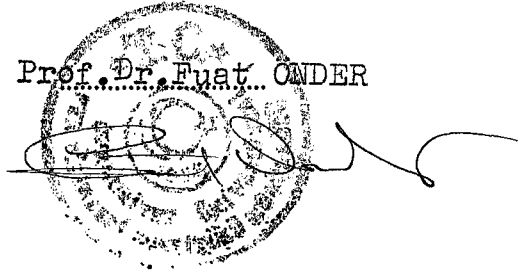
ONAY

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

..05./09../1994

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRÜ

Prof. Dr. Fuat ONDER



ÖZET
YÜKSEK LİSANS TEZİ
BAKTERİYEL VE KOSTİK LIÇ YÖNTEMİYLE LİNYİTLERDEN
KÜKÜRT GİDERİMİ ARAŞTIRMASI

Salih AYDOĞAN

Cumhuriyet Üniversitesi

Fenbilimleri Enstitüsü

Maden Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman

Prof. Dr. Mehmet CANBAZOĞLU

Ülkemiz ve dünyada ekonomik gelişmeye paralel olarak enerji ihtiyacında artmaktadır. Temel verilerde bir değişiklik olmadığı takdirde Türkiye 2000'li yıllarda enerji açısından dışa bağımlı olacaktır. Bu açıdan ülkemiz için büyük öneme sahip kömür rezervlerinin rasyonel bir şekilde üretilmesi ve tüketime hazırlanması büyük önem taşımaktadır. Bu nedenle Gemerek (Sivas) yöresinde bulunan ve 1 milyon tonun üzerinde bir rezerve sahip olan kömürlerin kükürtünden arındırılma olanaklarının araştırılmasına ihtiyaç duyulmuştur. Bu çalışmada Gemerek (Sivas) yöresinde bulunan kömür rezervlerine ait kömürlerin kükürtünün bakteriyel liçing ve kostik liçing yöntemleriyle arındırılması olanaklarının araştırılması yer almaktadır.

Gemerek yöresi kömürleri ortalama olarak %6.45 toplam kükürt içermektedir. Bakteriyel liçing araştırma sonuçlarına göre; *S. solfataricus*

bakterisi ile %23.10, T. ferrooksidans bakterisi ile %15.97 oranlarında toplam kükürt arındırımı sağlanmıştır. Kostik Liçing araştırma sonuçlarında ise, -45 µm tane boyutunda ve 200 °C'de %36.90 kömür kazanım verimi ile %37.43'lük bir kükürt giderimi sağlanırken, yanabilir kükürt oranı %5.32'den %0.16 değerine düşmüştür. Deneysel çalışmalar, sonuçlar ve öneriler bölüm 4,5,6, ve 7'de verilmiştir.

ANAHTAR KELİMELER: Sulfolobus solfataricus, Thiobacillus ferrooksidans, Kostik Ekstraksiyon, Kükürttten Arındırma



ABSTRACT**M. Sc. Thesis****INVESTIGATION OF SULPHUR REMOVAL FROM LIGNITE BY
MEANS OF BACTERIAL END COSTIK LEACHING**

Salih AYDOĞAN

Cumhuriyet University

Graduate School of Natural and

Applied Sciences

Department of Mining Engineering

Supervisor

Prof. Dr. Mehmet CANBAZOĞLU

The energy demand is increasing parallel to economic development in Turkey and World. During the years of 2000, Turkey will not be able to produce its own energy requirement if basic data do not change. Therefore it is very important for Turkey to produce its coal a economically and prepare for consumption. For this purpose, it is necessary to study the removal of sulphur from the coal located in Gemerek region whith has a reserve of neenly aue bilhuin temp.

In this study, the possibility of sulphur removal by means of bacterial leaching and kostic leaching is investigated. The sulphur concent of Gemerek coal is about %6.45. The results of badenul leaching show that, *S. solfatarial* bacteric removes 23.10%, *T. ferrooksidans* bacteri removes %15.97 of sulphur. The results of kostic leaching showet that, at 200 °C and -45 µm size with 36.90% coal recovery, 37.43% of sulphur is removed, and buinable sulphur rate decreased from %5.32 to %0.16.

Experimantel studies, possible flow charts, results and suggestions are given in the Chapter 4, 5, 6 and 7.

Key Words: *Sulfolobus Solfataricus*, *Thiobacillus Ferrooksidans*, Costik Extraction, Sulphur Removal.

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Bu çalışmada Gemerek (Sivas) yöresi kömürlerinin Bakteriyel ve Kostik Liçing yöntemleriyle kükürt giderim imkaları araştırılması çalışmaları yapılmıştır.

Tez çalışmasının her aşamasında büyük ilgi ve desteklerini gördüğüm, yapıcı eleştirileri ile beni yönlendiren C.Ü. Mühendislik Fakültesi Dekanı Danışman Hocam; Sayın Prof. Dr. Mehmet CANBAZOĞLU'na ve Sayın Maden Mühendisliği Bölüm Başkanı Prof. Dr. Ahmet DEMİRCİ'ye teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalarında yardım ve aydınlatıcı bilgileri ile çalışmalarımı yönlendiren Sayın Öğretim Görevlisi Meliha CANBAZOĞLU ve Uzman Turabi GÜNEŞ'e ayrı ayrı teşekkür ederim.

Tez çalışmam boyunca ilgi ve yardımlarını esirgemeyen ve deneyimlerinden yararlandığım Sayın Yrd. Doç. Dr. Yakup CEBECİ'ye analizlerimde bana yardımcı olan Sayın Uzman Deniz BİNGÖL ve İbrahim KULAKSIZ'a teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
	<u>no</u>
ÖZET.....	ii
ABSTRACT.....	iii
ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR.....	iv
İÇİNDEKİLER.....	v
TABLolar DİZİNİ.....	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vi
1. GİRİŞ.....	1
2. KÖMÜR HAKKINDA GENEL BİLGİLER.....	2
2.1. Kömürlerin Bazı Özellikleri.....	2
2.1.1. Nem.....	2
2.1.2. Isıl Değer.....	3
2.1.3. Özgül Ağırlık.....	4
2.1.4. Kükürt.....	5
3. KÖMÜRLERİN KÜKÜRTTEN ARINDIRILMASI HAKKINDA GENEL BİLGİLER.....	8
3.1. Fiziksel Yöntemler.....	9
3.1.1. Jigler.....	10
3.1.2. Siklonlar.....	11
3.1.3. Sarsıntılı Masa.....	11
3.1.4. Flotasyon.....	11
3.1.5. Yağ Aglomerasyonu.....	11
3.1.6. Manyetik Ayırma.....	12
3.1.7. Elektostatik Ayırma.....	12
3.2. Kimyasal Yöntemler.....	15
3.2.1. Çeşitli Gaz Ortamlarında Isıtma.....	15
3.2.2. Yaş Kimyasal Yöntemler.....	17
3.2.2.1. Petc Yöntemi.....	18
3.2.2.2. Lendgemont Yöntemi.....	18

3.2.2.3. Meyers Yöntemi.....	18
3.2.2.4. Kostil Ekstraksiyon.....	19
3.3. Biyolojik Yöntemler.....	21
3.3.1. Kömürden Kükürt Arındırmada Kullanılan Mikroorganizmalar.....	21
3.3.1.1. Ototrofik Mikroorganizmalar	22
3.3.1.1.1. Mezofilik Ototroflar.....	22
3.3.1.1.2. Termofilik Ototroflar.....	25
3.3.1.2. Mantarlar.....	27
3.4. Bakteriyel Şartlandırma-Flotasyon.....	27
3.5. Kükürt Arındırma Yöntemlerinin Ekonomisi.....	27
4. MATERYAL METOD.....	29
4.1. Üzerinde Çalışılan Gemerek Yöresi Kömürleri ve Özellikleri.....	29
4.1.1. Mineralojik Özellikleri.....	29
4.1.2. Kimyasal Özellikleri.....	31
4.2. Gemerek Yöresi Kömürlerin Üzerinde Daha Önce Yapılan Kükürt Giderme Çalışmaları.....	32
4.3. Sonuç.....	34
5. KÜKÜRT ARINDIRMA YÖNTEMLERİNİN ARAŞTIRILMASI.....	35
5.1. Bakteriyal Liçing ile Kükürt Giderme Araştırmaları.....	35
5.1.1. Kükürt Giderme Araştırmalarında Kullanılan Bakteriler ve Özellikleri.....	35
5.1.1.1. Sulfolobus solfataricus.....	35
5.1.1.2. Thiobacillus ferrooxidans.....	36
5.2. Gemerek Yöresi Kömürlerinin Liçing Araştırmalarının Hazırlanması.....	38
5.3. Bakteriyal Liçing Araştırmaları.....	39
5.4. Kostik (NaOH) Liçing Araştırmaları.....	41
6. LİÇİNG ARAŞTIRMALARI SONUÇLARI VE TARTIŞMALARI	43

6.1. Bakteriyel Liçing	43
6.1.1. Liçing Süresinin Etkisi	43
6.1.2. Tane Boyutunun Kükürt Giderimine Etkisi	47
6.2. Kostik Liçing	51
6.2.1. Tane Boyunun Etkisi	51
6.2.2. Liçing Sıcaklığının Etkisi	54
6.3. Sonuç	56
6.3.1. Bakteriyal Liçing Sonuçları	56
6.3.2. Kostik Liçing Sonuçları	56
7. GENEL SONUÇLAR ve ÖNERİLER	58
7.1. Sonuçlar	58
7.2. Öneriler	59
8. KAYNAKLAR	60
ÖZGEÇMİŞ	61

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1. Zonguldak Merkez Lavvarı Akım Şeması.....	13
Şekil 2. Tunçbilek Lavvarı Akım Şeması.....	14
Şekil 3. Kimyasal Analiz İçin Numune Hazırlama Akım Şeması.....	31
Şekil 4. Flotasyon Akım Şeması.....	34
Şekil 5. Liçing Araştırmaları İçin Numune Hazırlama Akım Şeması.....	39
Şekil 6. Bakteriyel Kükürt Giderme Araştırmaları Deneyleri.....	41
Şekil 7. S. solfataricus ve T. ferroksidans Bakterilerinin -45 mm Boyutunda Zamana Göre Kükürt Giderimi.....	45
Şekil 8. S. solfataricus ve T. ferroksidans Bakterilerinin -100 + 45 mm Fraksiyonundaki Kömür Üzerindeki Kükürt Giderim Sonuçları.....	48
Şekil 9. Tane Boyutunun Kükürt Giderimine ve Kömür Verimine Etkisi.....	51
Şekil 10. Tane Boyutunun Kül Miktarı Üzerine Etkisi.....	51
Şekil 11. Liçing Sıcaklığının Kükürt Giderimine Ve Kömür Verimi Üzerine Etkisi.....	53
Şekil 12. Liçing Sıcaklığının Kül Miktarı Üzerine Etkisi.....	54

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 1. Bazı Kömür Türlerinin Özgül Ağırlıkları.....	4
Tablo 2. Kömürde Kül Yapıcı Bazı Mineraller ve Özgül Ağırlıkları.....	4
Tablo 3. Trakya Bölgesi Kömürlerinin Belirlenmiş özellikleri.....	7
Tablo 4. Türkiye Kömür İşletmeleri Linyitlerinin Özellikleri.....	7
Tablo 5. Kömürden Kükürt Arındırma Yöntemleri.....	9
Tablo 6. Kömürlerden Piriti Fiziksel Olarak Uzaklaştırma Yöntemleri.....	10
Tablo 7. Çayırhan Linyitlerinin Hava Oksidasyonu ile Kükürttten Arındırılması Çalışmaları Deney Sonuçları.....	16
Tablo 8. Bazı Türk Linyitlerinin 550 C° deHava Oksidasyonu ile Kükürttten Arındırma Çalışmaları Sonuçları.....	16
Tablo 9. Bazı Türk Linyitleri Üzerinde 900 C°de 30 dakika süreyle Yapılan Karbonizasyon Çalışmaları sonuçları.....	17
Tablo 10. Kömürden Kükürt Gidermede Kullanılan Bazı Bakteri Türleri ve Özellikleri.....	22
Tablo 11. Silverman ve Lundgren tarafından tesbit edilen 9K besi yeri bileşimi.....	24
Tablo 12. LOPOSO besi yeri bileşimi.....	24
Tablo 13. T. thiooksidans Besi Yeri Bileşimi.....	25
Tablo 14. Termofilik Thiobacillus Türlerinin Üreyebilmesi için Gerekli Olan Besi Yeri Bileşimi.....	25

Tablo 15. Bazı Kükürt Giderim Yöntemlerinin Maliyet Karşırtması.....	28
Tablo 16. Gemerek Yöresi Kömürlerinin Kimyasal Analiz Sonuçları.....	32
Tablo 17. Birleştirilmiş Tane Sınıfı Yüzdürme-Batırma Tablosu.....	33
Tablo 18. Sulfolobus solfataricus Üreye Bilmeleri İçin Gerekli Besi Yeri Bileşimi.....	35
Tablo 19. Silverman ve Lundgren Tarafından Tesbit edilen 9K Besi Yeri Bileşimi.....	37
Tablo 20. LOPOSO Besi Yeri Bileşimi.....	37
Tablo 21. S. solfataricus ile Kükürt Gidermede Zamanın Etkisi.....	43
Tablo 22. T. ferrooxidans İle Kükürt Gidermede Zamanın Etkisi.....	44
Tablo 23. S. solfataricus İle Kükürt Giderimine Tane Boyutunun Etkisi.....	47
Tablo 24. T. ferrooxidans İle Kükürt Giderimine Tane Boyutunun Etkisi.....	47
Tablo 25. Tane Boyutunun Kükürt Giderimine Etkisi.....	50
Tablo 26. Liçing sıcaklığının Kükürt Giderimine Etkisi.....	53

FOTOGRAFLAR DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Resim 1: Çeşitli Boyutlardaki Pirit Taneleri.....	29
Resim 2: Küçük Boyuttaki Pirit Tanelerinin Yığılması sonucu oluşan Piritler.....	30
Resim 3: Çatlaklar Boyunca Oluşmuş Damar Tipi Piritler.....	30



Bu tez, Cumhuriyet Üniversitesi Senatosunun 05.01.1984 tarihli toplantısında kabul edilen ve daha sonra 30.12.1993 tarihinde C.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğünce hazırlanan ve yayınlanan "Yüksek Lisans ve Doktora tez yazım Klavuzu" adlı yönergeye göre hazırlanmıştır.

1. GİRİŞ

Dünya enerji ihtiyacının artması buna paralel olarak petrol ve doğal gaz rezervlerinin azalması kömüre olan talebi arttırmıştır. Ocaktan çıkarıldığı şekliyle kömürün bazı dezavantajlar göstermesi kömürün temizlenmesi zorunluluğunu getirmiştir. Bu dezavantajlardan bir tanesi de kömürün içerdiği kükürt miktarıdır.

Kükürt yanabilen bir madde olduğundan kömürün ısıdeğerini azaltıcı bir etki göstermez, ancak çevre kirliliğine neden olması ve yakma sistemine korozif etkisi nedeniyle kömürden uzaklaştırılması gerekmektedir.

Kükürt, oksijen ile reaksiyonu sonucu SO_2 gazı oluşturur. SO_2 gazı gözleri yaşartır, kısa zamanda koku alma duyusunu kaybettirir, havadaki konsantrasyonu %0.008'e ulaşırsa akciğerde tahrişe, %0.07 - 0.1 arası olursa ölüme yol açar.

Nemli ortamda bitkilerin yapraklarında asit halinde toplanarak bitkinin köklerine iner, burada azotu sindiren bakterileri öldürür, toprağın pH'sını düşürür.

Kükürt aynı zamanda Hidrojen ile reaksiyona girerek H_2S oluşturur. Bitkiler H_2S 'e dayanıklıdır, fakat genede etkilenirler. H_2S ; insanların sinir sistemini bozar, gözleri tahriş eder ve havadaki konsantrasyonu 1120 mg/m^3 'e ulaşırsa ölüme yol açar.

Çevre ve insan sağlığı açısından kömürlerden kükürtün uzaklaştırılması gerekmektedir.

2. KÖMÜR HAKKINDA GENEL BİLGİLER

Kimyasal olarak kömür, karbon, hidrojen ile beraber değişik miktarlarda 60 kadar elementi içeren, heterojen kristallenmeyen ve tam olarak çözünmeyen katı fosil bir yakıttır. Yapısında organik ve inorganik bileşikleri birarada bulundurur.

Kömür M.Ö. Çin'in kuzeyinde Mongolya'da yakıt olarak kullanılmaya başlanmıştır. Türkler'in Orta Asya ve Altaylar'da kömürü demircilikte kullandıkları bilinmektedir.

II. y.y.'da İngiltere'de kömür, eritici ve yakıt olarak kullanılmaya başlanmıştır. 1603 yılında İngiltere'de kok üretimine başlanmış ve 17-18. y.y.'larda cam, ayna ve tuğla sanayii ile taş ocaklarında kullanılması kömürün kullanım alanını genişletmiştir.

Buhar makinasının bulunuşu o tarihlerde kömür üretimini arttırmış yine aynı yıllarda petrol ve doğal gaz kaynaklarının bulunuşu kömürün uzun süre önemini yitirmesine sebep olmuştur. 1970'li yıllarda yaşanan petrol krizi kömüre olan talebi arttırmıştır (Ateşok, 1986).

2.1. Kömürlerin Bazı Özellikleri

2.1.1. Nem

Kömürün içerdiği nem miktarı oldukça önemlidir. Kömürlerde nem üç şekilde bulunur (Ateşok, 1986; Kural, 1991).

- * Bünye Nemi
- * Kaba Nem
- * Molekül suyu

Bünye Nemi: Kömürün yapısında yer alır. Organik ve inorganik bileşiklere fiziksel olarak bağlı olan sudan meydana gelir. Kömür türüne göre çok farklılık gösterir. Bütümlü kömürlerde (Taş kömürü) %1-3 arasında iken linyitlerde %45'e kadar çıkabilmektedir. Bünye nemi içeren kömürler kuru görünümde ve kırıldıkları zaman tozlanma yaparlar.

Kaba Nem: Kömürde serbest halde bulunan sudur. Kömürün yüzeyindeki boşlukları doldurur. Kaba nem, tane boyutuna bağlı olarak değişir. Tane boyu küçüldükçe yüzey alanı artacağından kaba nem miktarı artar.

Molekül suyu: Kömüre kimyasal olarak bağlı olan sudur. Toplam nem içerisindeki payı çok düşüktür.

Nem, Kömürün birim kütlesindeki enerjiyi azaltır. Kömürün yanmasından dolayı açığa çıkan enerjinin bir kısmı nemin buharlaşması için harcanır.

2.1.2. Isıl Değer

Kömürün içerdiği karbon ve hidrojen bileşiklerinin oksitlenmesi sonucu ısı açığa çıkar. Katı bir yakıtın ısı değeri, birim ağırlığındaki yakıtın tamamen yanması sonucu ortaya çıkan ısı biriminin sayısıdır. Kömürlerin ısı değeri, o kömürün türüne ve organik yapısına karışmış olan yanmayan maddelerin miktarına bağlıdır (Kural, 1991).

Bir kömürün ısı değeri, tuvenan, havada kuru, kuru - külsüz temelde belirlenebilir.

$$H_{\text{havada kuru}} = H_{\text{tuvenan}} \cdot \frac{100}{100 - \text{kaba nem (\%)}}$$

$$H_{\text{kuru}} = H_{\text{havada kuru}} \cdot \frac{100}{100 - \text{nem (\%)}}$$

$$H_{\text{kuru-külsüz}} = H_{\text{havada kuru}} \cdot \frac{100}{100 - (\text{nem} + \% \text{kül}_{\text{havada kuru}})}$$

Kömürde ısı değer genellikle kalorimetre bombasında tayin edilir. Kalorimetre ile bulunan ısı değerler yanma ürünlerinin oda sıcaklığında soğutulması ile bulunan değerlerdir. Bu değere üst ısı değer denir. Üst ısı değer gerçeğe daha yakın bir büyüklüktür ve saptanabilmesi için yakıtın hidrojen içeriğinin bilinmesi gerekir (Kural, 1991).

2.1.3. Özgül Ağırlık

Tüvenan kömürler farklı özgül ağırlıktaki parçaların karışımı halindedir. Tüvenan kömürdeki herhangi bir parçanın özgül ağırlığı, bu parçanın külüne, nemine, sabit karbon miktarına ve uçucu madde oranına bağlıdır.

Kömürleşme derecesi arttıkça kömürün özgül ağırlığı artar (Ateşok, 1986).

Tablo 1. Bazı Kömür Türlerinin Özgül Ağırlıkları (Ateşok,1986)

Kömür Türü	Özgül Ağırlık (gr/cm ³)
Linyit	0.5 - 1.30
Taş Kömürü	1.15 - 1.50
Antrasit	1.40 - 1.70

Aynı sınıftaki kömürlerin özgül ağırlığındaki farklılık, bu kömürlerin içerdikleri farklı bünye küllerinden meydana gelmektedir (Ateşok, 1986).

Kömürde kül yapıcı bazı mineraller ve özgül ağırlıkları aşağıda Tablo 2'de verilmiştir.

Tablo 2. Kömürde Kül Yapıcı Bazı Mineraller ve Özgül Ağırlıkları (Ateşok, 1986)

Mineral	Özgül Ağırlık (gr/cm ³)
Pirit	4.8 - 5.1
Şeyl, kil, kumtaşı	2.6
Jips	2.3
Kaolin	2.6
Kalsit	2.7

Kömür ile kül yapıcı mineraller arasındaki özgül ağırlık farkı kömür hazırlama yönünden büyük önem taşımaktadır. Çünkü, flotasyon dışındaki bütün fiziksel kömür zenginleştirme yöntemleri gravite zenginleştirmesidir.

2.1.4. Kükürt

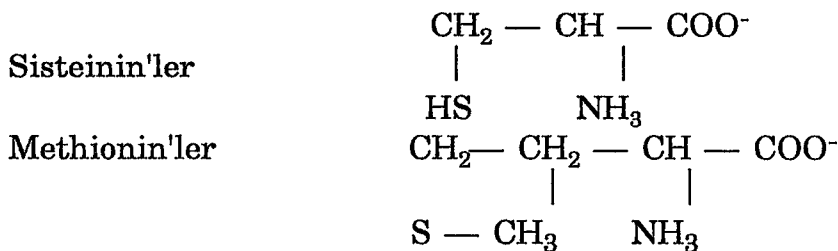
Attar'a göre kömürde kükürt organik ve inorganik yapıda olmak üzere iki şekilde bulunmaktadır. İnorganik kükürt kömürde sülfat, demir sülfür (pirit) ve elementer kükürt şeklinde bulunur. Demir sülfürler ise kömürde Markasit veya pirit şeklinde bulunurlar. Markasit ve pirit aynı kimyasal bileşimde (FeS_2) ve farklı kristal yapıdadır. Pirit yoğunluğu 5.0 gr/cm^3 kübik kristal yapılı, markasit 4.8 gr/cm^3 yoğunlukta rombik kristal yapıdadır. Kömürlerde demir sülfürlerin yoğunluğu pirit şeklinde bulunduğu ve ayrıca aynı kimyasal bileşimde olduğundan genelde ikisinde pirit olarak nitelendirilir (Güllü, 1992).

Kömürlerde sülfat kükürtü kalsiyum, demir ve magnezyum sülfat şeklinde bulunabilir. Sülfat kükürtü kömürün hava ile temas süresine bağlı olarak artar (Kural, 1991).

Elementer kükürt kömürde çok seyrek raslanır. Diğer kükürt türlerine oranla çok az miktarda bulunduğundan, kükürt giderme işlemlerinde göz önüne alınmamaktadır (Kural, 1991).

Kömürde hidrokarbon yapıya bağlı olarak bulunan tüm kükürte organik kükürt denir. Kömürde asıl yapının bir parçası olarak düzgün dağılmış durumdadır. Bu kükürtün kökeni kömürü oluşturan bitkisel maddelerin proteinlerinin içerdiği amino asitlerdir (Kural, 1991).

Amino asitlerin kükürt içeren iki adet yapısı vardır. Bunlar **Sisteinler** ve **Methioninler** 'dir:(Metay Yayınları,1991).



Kömürde kükürtlü bileşikler, ASTM, BS ve ISO'ya göre şu şekilde tanımlanmaktadır: (Güllü, 1992).

i) Sülfat Kükürtü: Kaynayan 5N HCl içinde 30 dakikada çözünen sülfat iyonu miktarına eşdeğerdir.

ii) Pirit kükürtü: Kaynayan 2N HNO₃ içinde 30 dakikada çözünen demir miktarından, 5N HCl içinde 30 dakikada çözünen demir miktarının çıkarılmasıyla elde edilen demire eşdeğerdir.

iii) Organik kükürt: Toplam Kükürt miktarından piritik ve sülfat kükürt miktarının çıkarılması ile elde edilen kükürt değeridir.

Kömürde kalkopirit (CuFeS₂), arsenopirit (FeAsS), stibin (Sb₂S₃), galen (PbS) gibi birkaç sülfür mineraline raslanmıştır. Bunlar volkanik faaliyetlerin bulunduğu bölgeler dışında enderdirler (Ateşok, 1986).

Piritler kömür içinde çeşitli boyutlarda rastgele veya düzgün dağılmış şekilde bulunabilirler (Kural, 1991).

Türkiye'deki kömürlerin özellikleri bölgelere göre farklılık gösterir. Tablo 3 ve Tablo 4'de bazı bölgelerde üretilen kömürlerin özellikleri verilmiştir.

Tablo 3. Trakya Bölgesi Kömürlerinin Belirlenmiş Özellikleri (Ateşok, 1986)

Kömür Bölgesi	Nem (%)	Kül (%)	Kükürt (%)	Kalorifik Değer (A.I.D.) (Kcal/kg)
Demirhanlı (Edirne)	40.00	11.00	1.50	2500
Doğancı (Keşan)	21.00	42.00	1.60	2000
Karayusuflu (Meriç)	49.00	6.80	1.00	2700
Harmanlı (Uzunköprü)	19.30	23.30	0.80	3500
Ahmetbey (Malkara)	27.00	28.00	1.40	3100
Hasköy (Malkara)	30.00	26.00	1.50	2500
Evrenköy (Malkara)	33.50	19.90	1.50	2700
Ağaçlı (İstanbul)	27.00	15.60	2.50	3500
Şile (İstanbul)	28.00	18.00	1.80	2200

Tablo 4. Türkiye Kömür İşletmeleri Linyitlerinin Özellikleri (Ateşok, 1986)

İşletme	Bölge	Nem (%)	Kül (%)	Kükürt (%)	Kalorifik Değer (A.I.D.) (Kcal/kg)
Garp Linyitleri İşletmesi	Tunçbilek (Y)	20	10	1.5	4000
	Seyit Ömer (Y)	33	19	1.4	2700
	Domanıç (Y)	15	10	1.5	4000
	Kavacık (Y)	19	15	1.4	3000
Ege Linyitleri İşletmesi	Soma (O)	22	25	-	2000
	Yatağan (O)	34	20	3.4	2500
	Aydın (O)	33	27	2.5	2000
Bursa Linyitleri İşletmesi	Saray (T)	43	16	1.8	2100
	Çan (T)	21	30	3.4	2800
	Diğerleri (O)	30	32	1.6	2000
Afşin Elbistan Linyitleri	Üç Bölge (O)	52	20	3.8	1100
Orta Anadolu Linyitleri	Çayırhan (T)	19	35	3.8	2600
	Çankırı (T)	48	28	-	900
	Mengen (T)	13	15	4.7	5000
	Diğerleri (O)	22	30	2.8	2400
Alpagut Dodurga Linyitleri	6. Bölge (S)	1-44	20-54	1-3	1600-5300
Konya Linyitleri İşletmesi	Beyşehir (T)	47	25	1.1	1100
	Akburun (T)	40	30	1.1	950
	Diğerleri (O)	49	13	12	2100
Sivas Kangal Linyitleri	Kangal (T)	49	20	2.5	1400
	Karhova (T)	43	24	0.6	1600
Doğu Linyitleri	10. Bölge (S)	5-42	10-36	0.5-5.5	1600-4500

T: Tüvenan, Y: Yıkanmış, O: Ortalama, S: Alt ve Üst Sınır

3. KÖMÜRLERİN KÜKÜRTTEN ARINDIRILMASI HAKKINDA GENEL BİLGİLER

Kükürt Yanabilen bir madde olduğundan kömürün ısıdeğerini azaltıcı bir etki yapmaz. Ancak çevre kirliliğine neden olması ve yakma sistemine korozitif etkisi nedeniyle kömürden uzaklaştırılması gerekmektedir (Kural, 1991).

Kükürt, oksijen ile birleşmesi sonucu SO_2 gazı oluşturur. SO_2 'nin havadaki konsantrasyonu % 0.008'e ulaşırsa akciğerde tahrişe, %0.07 - 0.1 arası olursa ölüme yol açar. SO_2 gazı gözleri yaşartır, kısa zamanda koku alma duyusunu kaybettirir. Bu gazın bitkiler ve hayvanlar üzerinde olumsuz etkisi vardır, bitkilerin büyümesini engeller hatta öldürür, nemli ortamda yapraklarında asit halinde toplanarak bitkinin köklerine iner, burada azotu sindiren bakterileri öldürür, toprağın pH'sını düşürür. SO_2 gazının korozitif etkisi vardır, dolomit, çimento ve alçıtaşı SO_2 'den etkilenir (Küçükbayrak ve Ark., 1982).

Kükürt hidrojen ile reaksiyona girdiğinde H_2S oluşturur. Bitkiler H_2S 'e dayanıklıdır, fakat yine de etkilenirler. H_2S insanların sinir sistemini bozmasına neden olur ve gözleri tahriş eder ve havadaki konsantrasyonu 1120 mg/m^3 'e ulaşırsa ölüme yol açar (Küçükbayrak ve Ark., 1982). Çevre ve insan sağlığı açısından Kömürlerden kükürtün uzaklaştırılması gerekmektedir. Kömürden kükürt gidermede kullanılan yöntemler Tablo 5'de verilmiştir.

**Tablo 5. Kömürden Kükürt Giderme Yöntemleri
(Yamık ve Ark, 1994)**

<p>1. Fiziksel Yöntemler</p> <p>a) Yoğunluk farkına göre ayırma</p> <ul style="list-style-type: none"> - Jig ile yıkama - Sallantılı masa ile yıkama - Ağır ortam ve ağır ortam siklonları ile yıkama <p>b) Yüzey Özelliklerinden yararlanılarak yıkama</p> <ul style="list-style-type: none"> - Köpük flotasyonu - Selektif aglomerasyon - Elektrostatik ayırma <p>c) Manyetik özelliklerinden yararlanılarak ayırma</p> <ul style="list-style-type: none"> - Manyetik ayırma <p>2. Kimyasal Yöntemler</p> <p>a) Kömürün kostik liçi: NaOH, KOH ile liçi</p> <p>b) Asit liçi</p> <p>c) Oksitleme liçi</p> <p>3. Biyolojik Yöntemler</p>

3.1. Fiziksel Yöntemler

Fiziksel yöntemlerle kömürden uzaklaştırılmaya çalışılan kükürt, piritik kükürttür. Pirit ve kömür arasındaki farklı fiziksel ve fizikokimyasal özelliklerden yararlanılarak kömürden pirit arındırılmaya çalışılır. Organik kükürt, kömürün bünyesine bağlı olduğundan, fiziksel yöntemlerden etkilenmemekte ve kömürden uzaklaştırılmamaktadır (Kural, 1991).

Fiziksel yöntemlerle kömürün kükürt içeriğinin azaltılması aşağıdaki koşulların geçerliliğinde uygulanabilir: (Kural, 1991).

- * Kömürdeki piritik kükürt/organik kükürt oranının yüksek olması.
- * Piritin tane boyutunun çok küçük olmaması
- * Piritin serbest halde veya kömürle çok az bileşik halinde olması.

Çok küçük taneli piritler genelde bakteri kökenli piritlerdir. Kömür içinde organik yapının bir parçası gibi kalmakta ve fiziksel yöntemlerle kömürden uzaklaştırılmamaktadır (Kural, 1991).

Piritin serbestleşme tane boyutu düştükçe öğütme masrafları artmakta kömürden pirit uzaklaştırma verimi düşmektedir (Cebeci, 1994).

Tablo 6'da 10 mm'nin altına kırılmış kömürden piritik kükürtü uzaklaştırmaya yönelik bazı seçenekler gösterilmiştir.

**Tablo 6. Kömürlerden Piriti Fiziksel Olarak
Uzaklaştırma Yöntemleri (Kural, 1991)**

Yöntem	Makina	Tane boyutu, mm
YAŞ	Jigler	10 - 0.5 10 - 1.5 1.5 - 0.1
	Sarsıntılı masa	6.0 - 0.06
	Flotasyon	< 0.75
	Hidrosiklon	6.0 - 0.06
	Ağırortam siklonu	25 - 0.5
	Y.A.Ş.Y.M.A.	< 1.0
	KURU	Elektrostatik ayırım
Y.A.Ş.K. Manyetik		
Tambur Ayırıcısı		< 1.5

3.1.1. Jigler

Jigler kömürden kül uzaklaştırmada başarı ile kullanılmakta ancak kükürtün uzaklaştırılması söz konusu olduğunda pek etkili olamamaktadır.

Piritin serbestleşme tane boyutu düştükçe pirit ayırma verimi düşmektedir. Amerika'da Batac jigleri ile Düşük kül ve kükürt içerikli yüksek kaliteli kömür üretilebilmektedir (Kural, 1991).

3.1.2. Siklonlar

Siklonlar, ince kömürlerin piritik kükürt içeriklerinin azaltılmasında büyük rolleri vardır. Ağırortam siklonları ile kömürlerin temizlenmesi dünyada yaygın olarak kullanılır. Ağırortam siklonları 12 - 4 mm aralığında etkilidir.

-0.5 mm boyutundaki malzemelerin temizlenmesinde su siklonları kullanılabilir. Bu yöntem, düşük yatırım ve işletim masrafları ile flotasyona tercih edilmektedir (Kural,1991).

3.1.3. Sarsıntılı Masa

10 mm'nin altındaki ince taneli kömürlerden piritik kükürt uzaklaştırılmada başarı ile kullanılır. Uygulamada piritik kükürtün %95'i giderilebilmektedir (Kural, 1991).

3.1.4. Flotasyon

Flotasyon piritik kükürtün kömürden uzaklaştırılmasında yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu yöntemle, ya pirit çöktürülür kömür yüzdürülür, yada kömür çöktürülür pirit yüzdürülür. Kömürde bulunan piritler, sülfürlü cevherlerde bulunan piritlerden 40 defa daha aktif olduğundan kömürlerin yüzdürülmesi sırasında tamamen bastırılmazlar. Kömürlerin bastırılması piritlerin yüzdürülmesi tercih edilir (Kural, 1991). Kömürün yüzebilirliği kömürün doğal hidrofobluğu ile doğru orantılıdır. Doğal hidrofobluğu az olan kömürlerin yüzebilirliği azdır (Yamık, 1994).

3.1.5. Yağ Aglomerasyonu

Bu yöntemle su ile ıslanmayan ince kömürler HC ile birleştirilerek topaklanmakta, su ortamında kalan pirit ve ganglar uzaklaştırılmaktadır. Topaklanma için ya santrifüjden yada eleklerden yararlanılır. Optimum yağ miktarı ağırlıkça %12 - 15 arasındadır. Bu yöntemle 50 mikronun altındaki kömür taneleri bile temizlenmektedir (Kural, 1991).

3.1.6. Manyetik Ayırma

Kömür ile pirit arasındaki manyetik duyarlılık farklılığından yararlanılarak yapılan bir ayırma yöntemidir. Yüksek alan şiddetli kuru ve yaş manyetik ayırıcılar kullanılabilir. Endüstriyel uygulamada %80 - 95 pirit ayırma verimi elde edilebilmektedir (Kural, 1991).

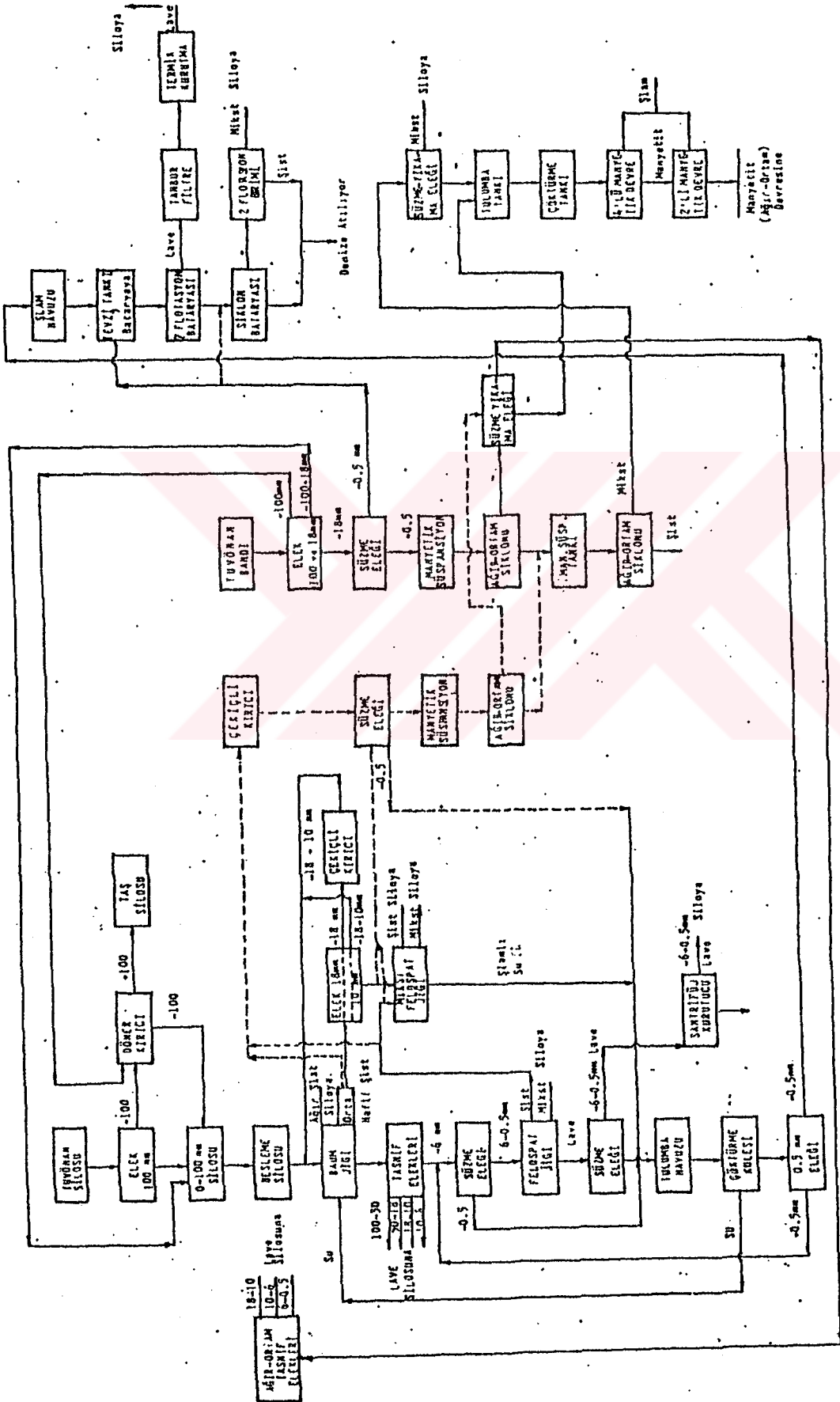
Manyetik ayırma yöntemi, kömürün mineral dağılım analizine göre hacimce %50'den fazla pirit ve mineral madde içermesi durumunda kullanılırlar (Kural, 1991).

Bazı ısısal ve kimyasal işlemler sonunda piritin manyetik duyarlılığının arttırılabileceği bulunmuştur. 75 - 100 °C'de 930 kPa hava basıncı ve 0.5 M NaOH kullanılarak paramanyetik piritlerin yüzeylerinde Ferromanyetik bir oksit filminin oluşması sağlanmıştır (Lalvani ve Ark., 1982).

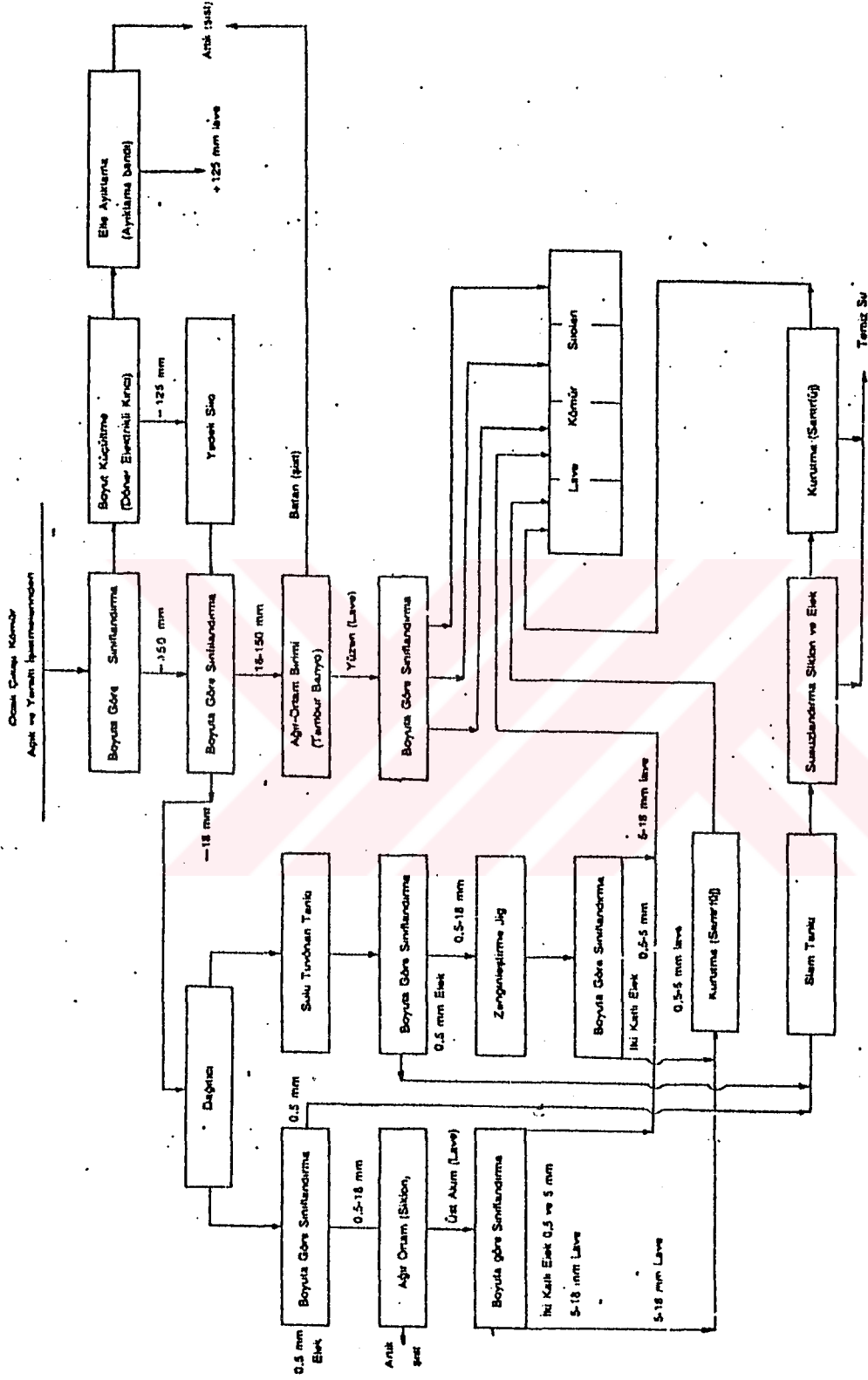
3.1.7. Elektrostatik Ayırma

Pirit ile kömür arasındaki iletkenlik farkına dayanarak ince taneli kömürlerden piriti kuru yöntemlerle ayırmak mümkün olmaktadır.

Henüz endüstriyel çapta uygulaması yoktur.



Şekil 1. Zonguldak Merkez Lavvarı Akım Şeması



Şekil 2. Tunçbilek Lavvarı Akım Şeması

3.2. Kimyasal Yöntemler

Kimyasal yöntemler fiziksel yöntemler kullanılarak kükürt gideriminde bir sonuç alınamaması durumunda kullanılabilir. Bu yöntemle kömürün içerdiği organik ve/veya inorganik kükürtü gidermeye yönelik geliştirilmişlerdir.

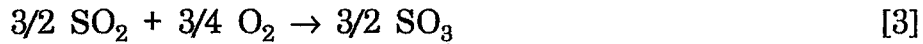
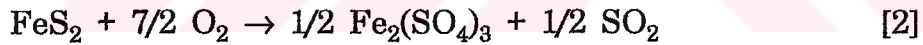
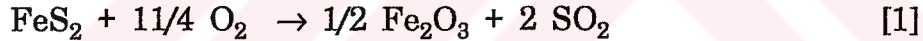
Kimyasal yöntemleri iki gruba ayrılabilir:

- * Çeşitli gaz ortamlarında ısıtma
- * Yaş kimyasal yöntemler.

3.2.1. Çeşitli Gaz Ortamlarında Isıtma

Yapılan ısıtma işlemlerinde inert olarak N₂ veya CO₂ gazları, indirgen olarak H₂, su buharı veya amonyak, oksitleyici gaz olarak hava veya O₂ kullanılmaktadır.

Schwab ve Philinis, saf piritin 400 - 500 °C arasında oksijenli ortamda hızla parçalanarak FeS, FeO, Fe₃O₄, FeSO₄, Fe₂(SO₄)₃, S_N, SO₂, SO₃ gibi ürünler oluşturduğunu saptanmışlardır (Küçükbayrak ve Ark. 1986; 1988).



Schwab, [1] no.lu denklemin piritin ana oksidasyon tepkimesi olduğu ve [2] no.lu denklemdeki sülfat şeklinin düşük sıcaklıklarda ve ancak oksijenlenen piritin 1/12'si oranında oluştuğunu saptamıştır (Küçükbayrak ve Ark. 1986).

Sinha'ya göre hava oksidasyonunda organik kükürt gideriminin, karbon iskeletinde oluşan gazlaşmadan kaynaklandığı kabul edilmektedir (Küçükbayrak ve Ark., 1986).

Tablo 7. Çayırhan Linyitlerinin Hava Oksidasyonu ile Kükürttten Arındırılması Çalışmaları Deney Sonuçları. (Küçükbayrak ve Ark., 1986)

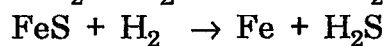
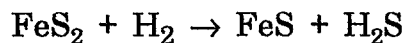
	SICAKLIK °C						
	350	400	450	500	550	600	650
Toplam Kükürt Giderme, %	13.62	22.01	29.34	35.18	41.92	45.96	47.75
Pritik Kükürt Giderme, %	9.79	10.31	36.60	81.44	100.00	100.00	100.00
Sülfat Kükürtü Giderme, %	2.83	16.98	30.19	36.79	45.28	51.89	50.60
Organik Kükürt Giderme, %	19.02	29.62	30.16	21.20	26.63	36.14	41.58
Yanar Kükürt Giderme, %	18.12	28.44	37.68	44.38	50.54	54.35	57.07

Çeşitli Türk linyitleri üzerinde hava oksidasyonu ile kükürt giderimi çalışmaları yapılmıştır. Aşağıdaki Tablo 8'de çeşitli Türkiye linyitlerinin 550 °C'de 30 dakika süreyle yapılan hava oksidasyonu sonuçları verilmiştir.

Tablo 8. Bazı Türkiye Linyitlerinin 550 °C'de Hava Oksidasyonu ile Kükürt Giderme Çalışmaları Sonuçları. (Küçükbayrak ve Ark., 1988)

Yöre	Kükürt Giderimi (%)		
	S _{sülfat}	S _{organik}	S _{pirit}
Soma	23.11	58.02	-
Keşan	7.40	86.09	-
Can	4.90	89.77	-
Tunçbilek	8.39	89.35	-
Mengen	-	81.37	12.14
Sorgun	6.43	88.57	-

Attar'a göre CO₂ ortamında yapılan karbonizasyon işlemlerinde kömür içerisindeki pirit bozunarak sülfüre indirgenir ve polimerize olmaya yatkın kükürt oluşur. Kükürt polimerize HC'ler ile tepkimeye girerler. Ortamdaki hidrojen de pirit ile tepkimeye girerek H₂S oluşturabilir (Akalin ve Ark., 1986).



Tablo 9. Bazı Türk Linyitleri Üzerinde 900 °C'de 30 dakika süreyle Yapılan Karbonizasyon Çalışmaları Sonuçları.
(Küçükbaşrak ve Ark., 1987)

Yöre	Kükürt Giderimi (%)		
	S _{sülfat}	S _{organik}	S _{pirit}
Soma	2.08	73.34	-
Keşan	1.89	85.38	-
Can	0.77	81.95	-
Tunçbilek	-	93.33	-
Mengen	-	89.72	5.51
Sorgun	6.87	89.72	-

3.2.2. Yaş Kimyasal Yöntemler

Bir yaş kimyasal yöntemin başarılı olabilmesi için: (Canbazoglu, 1994).

*Reaktifin, kömürün içerdiği piritik ve/veya organik kükürte seçici olarak etkimesi,

* Reaktifin, kömürün diğer kısımlarının önemli ölçüde etkilememesi,

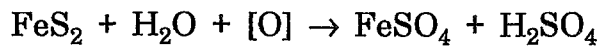
* Reaktifin geri kazanılabilmesi,

* Reaktifin kömürden ayrılabilmesi için tepkimeye girmeden ve girdikten sonra ya kolay çözünebilir veya kolay uçabilir olması gerekmektedir.

Yaş ortamda oksijenin pirit ile yaptığı tepkimeler kömürden pirit gidermede etkili olmaktadır. Bazı kimyasal bileşiklerin pirit ile yaptığı reaksiyonlar aşağıda verilmiştir.

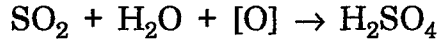
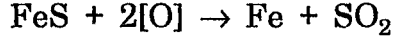
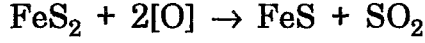
a) Hidrojen peroksit

H₂O₂'deki atomik oksijen pirit ile reaksiyona girerek piritik kükürtü sülfatlara çevirir (Abdul ve Ark., 1991).



b) Potasyum bikromat

$K_2Cr_2O_7$ asidik ortamda atomik oksijen verir. Atomik oksijen pirit ile aşağıdaki reaksiyonları verirler (Abdul ve Ark., 1991).

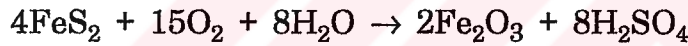


Yukarıdaki oksijen içeren kimyasal bileşiklerden farklı olarak $KMnO_4$ de kullanılmaktadır.

3.2.2.1. Petc Yöntemi

Kömürdeki kükürt bileşiklerinin hava ile oksidasyonu ile oluşan sülfürik asidin kireç ile nötralizasyonuna dayanır.

Piritik kükürtün hemen hemen tamamı, organik kükürtün bir kısmı bu yöntemle uzaklaştırılmaktadır (Kural, 1991).



Kömür ve su karışımı bir otoklava konularak oda sıcaklığında, gerekli oksijen basıncı sağlanana kadar havayla basınç uygulanır ve işlem sıcaklığına kadar ısıtılır, gerekli işlem sonunda sülfat yıkanarak uzaklaştırılır (Kural, 1991).

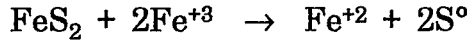
3.2.2.2. Lendgemont Yöntemi

Bu yöntem Petc yönteminde hava yerine oksijen kullanılması ile ayrılır. Yapılan diğer işlemler Petc yöntemi ile aynıdır (Kural, 1991).

3.2.2.3. Meyers Yöntemi

Piritik kükürt uzaklaştırmada etkin olan bir yöntemdir. Piritik kükürt Fe^{+3} iyonları içeren çözeltiler yardımı ile kömürden uzaklaştırılır. İnce öğütülmüş kömür tozu Fe^{+3} iyonları içeren bir çözelti ile tepkimeye sokulursa Fe^{+3} iyonları Fe^{+2} iyonlarına indirgenir ve elementer kükürt oluşur. Daha sonra kömür vakum

altında ısıtılarak kurutulur ve serbest kükürtün büyük bir kısmı bu işlem sırasında buharlaşır. Bu işlem için demir-sülfat, -asetat, -klörür, -nitrat ve oksit kullanılabilir. Çalışma sıcaklığı 50-100 °C, süresi 1.5-2 saattir, atmosferik basınç veya yüksek basınçla çalışılabilir (Ateşok, 1986; Kural, 1991).



Meyers yöntemi ile Beypazarı linyitlerinde 100 °C'de, 360 dakika süre ile yapılan kükürt giderim çalışmalarında %39.0, Cizre linyitleri üzerinde 40 °C'de ve 720 dakika süre ile yapılan kükürt giderim çalışmalarında %10.76 kükürt giderimi sağlanmıştır (Kocakerim, 1987).

Cu⁺² iyonları ile pirit yükseltgenerek çözeltiliye alınabilir. Genellikle CuCl₂ kullanılır. CuCl₂ pirit ile aşağıdaki reaksiyonu verir (Abdul, 1991).



CuCl₂ ile yükseltgeme ile Tunçbilek linyitleri üzerinde 180 °C'de ve 60 dakika süre ile yapılan kükürt giderim çalışmalarında %25.0 kükürt giderimi sağlanmıştır (Oğuz, 1987; 1992).

3.2.2.4. Kostik Ekstraksiyon

Kostik ekstraksiyon üç ana bölüme ayrılabilir: (Küçükbayrak, 1987).

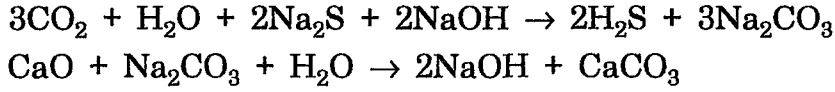
- * Kömür hazırlama
- * Kostik ile ekstraksiyon
- * Kömürün kostikten kurtarılması

Kömür ya ocaktan çıktığı şekliyle yada yıkandıktan sonra gereken tane büyüklüğüne kadar öğütülür, kostikle karıştırılır, otoklava alınır, gerekli sıcaklık ve basınç uygulanarak ekstraksiyona uğratılır. Otoklavdan çıkarılan kömür süzülerek sıvıdan ayrılır, su ile yıkanarak kostikten ve Na₂S'den

kurtarılır. Kostik ile pirit aşağıdaki reaksiyon sonucu Na_2S oluşturur:(Küçükbayrak ve Ark, 1987).



Ekstraksiyon işlemlerinde kullanılan alkali çözeltisi kireç ile tepkimeye sokulur, ekstraksiyon sırasında oluşan Na_2S , CO_2 ve H_2S 'e dönüştürülür. Çıkan H_2S elementer kükürte dönüştürülebilir (Kural, 1991).



Oluşan CaCO_3 ısıtılarak CO_2 gazı geri kazanılabilir. Kostik ekstraksiyon sırasında kömürün bir kısmında çözündüğünden kömürün yapısı açılır ve süngerimsi bir yapı oluşur. Süngerimsi yapı alkaliyi ve alkalide kömür yanarken kükürtün bir kısmını tutar (Kural, 1991).

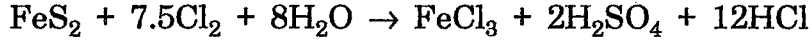
NaOH kullanılarak yapılan kükürt giderme çalışmalarında, Çan linyitlerinde %53.0 kükürt giderimi sağlanmıştır (Küçükbayrak ve Ark., 1987).

3.2.2.5. Diğer Bazı Kükürt Giderim Yöntemleri

Çorum bölgesi kömürleri birikitleme yöntemi ile %4.97 olan yanabilir kükürt içerikleri, %6 kireç ve %16 melas ilavesi ile 1.07'ye kadar düşürülmüştür (Acarcan ve Ark., 1994).

Elektroliz ile kömürden kükürt giderme çalışmaları yapılmıştır. Yapılan çalışmada %40 kükürt giderimi sağlanmış ve aynı zamanda H_2 gazı elde edilmiştir (Lalvani ve Ark., 1983).

Yukarıda sayılan yöntemlerden farklı olarak, klorlama ile kömürden kükürt giderme çalışmaları olmuştur. Klorlama yöntemlerinde CCl_4 , NaCl gibi bazı klor içeren maddeler kullanılmaktadır (Vasilakos ve Ark., 1983). Klor ile pirit sulu ortamda aşağıdaki reaksiyonu vererek demir-klörür, sülfürik asit ve hidroklorik asit oluşturur.



Sıvı ortamdaki kükürt giderme prosesleri kömürün içerdiği karbonun yükseltgenmesi sonucu kömürün kalori değerinin düşmesine sebep olmaktadır (Canbazoğlu, 1979).

3.3. Biyolojik Yöntemler

Kimyasal ve fiziksel yöntemlerle yapılan kömürden kükürt giderme yöntemlerinin teknik ve ekonomik dezavantajlar göstermesi kömürün mikrobiyal desülfürizasyonuna olan ilgiyi arttırmıştır.

3.3.1. Kömürden Kükürt Gidermede Kullanılan Mikroorganizmalar

Kömürden kükürt gidermede bugüne kadar birçok mikro organizma kullanılmıştır. Bunlardan en çok kullanılan mikroorganizmalar Tablo 10'da görülmektedir.

Tablo 10: Kömürden Kükürt Gidermede Kullanılan Bazı Bakteri Türleri ve özellikleri (Çetin, 1983; Güllü, 1992)

Bakterinin Türü	Özellikleri
<i>Thiobacillus ferrooxidans</i>	Mezofilik, optimum sıcaklık 30-35 °C, pH aralığı 1-4, kemolitotrof. Bakteriyel liç işlemlerinde en önemli mikroorganizma, Fe ²⁺ , S ve indirgenmiş -S bileşiklerini oksitleyebilir.
<i>Thiobacillus thiooxidans</i>	Mezofilik, optimum sıcaklık 30-35 °C, pH aralığı 2-4, S ⁰ ve indirgenmiş S bileşiklerini oksitleyebilir. Fakat Fe ²⁺ 'yi oksitleyemez. Kemolitotrof, ototrof, <i>T. ferrooxidans</i> ile birlikte kömürden kükürt gidermede etkili olduğu gösterilmiştir.
<i>Sulfolobus acidocalderus</i> , <i>solfataricus</i>	Termofilik, ısı aralık 55-80 °C, mikсотrof, heterolitotrof, Fe ²⁺ 'yi ve indirgenmiş -S bileşiklerini oksitleyebilir. Mineral tuzları yanısıra maya özütüne gerek vardır.
<i>Thiobacillus ferrooxidans</i> (TH grubu) <i>T. ferrooxidans</i> TH1, TH2, TH3, TH4	Tümüyle S, <i>acicalderus</i> özellikleri gösterir ancak ısı aralık 45+60 °C, optimum 50 °C.
<i>Leptospirillum Ferrooxidans</i>	Yalnızca Fe ²⁺ 'yi oksitleyebilir, mezofilik, optimum sıcaklık 30 °C, pH 1.5

3.3.1.1. Ototrofik Mikroorganizmalar

Bu gruba ait mikroorganizmalar ihtiyacı olan gıdalarını bir kaç inorganik maddelerden (S, NH₃, NH₄OH, H₂S, N₂, NO₂, NaCl, Fe Cl₃, MgSO₄) sağlarlar. Karbon ihtiyaçlarını genellikle havanın CO₂'sinden ve basit karbonlardan temin ederler (Arda, 1978).

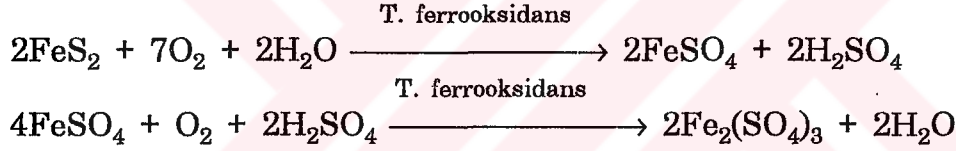
3.3.1.1.1. Mezofilik Ototroflar

20 - 40 °C'de yaşayabilen mikroorganizmalara mezofilik mikroorganizmalar denir. Thiobacillus ferrooksidans ve Thiobacillus thiooksidans bakterileri bu gruba girerler. Kükürt gidermede üzerinde en çok çalışılmış olan bakteri bu bakterilerdir (Arda, 1978; Çetin, 1983).

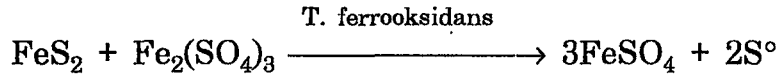
T. ferrooksidans bir kemolitotrof olup enerji kaynağı olarak tiyosülfat, elementel kükürt veya süfidik kükürt ile Fe⁺²'yi kullanabilmektedir. Bakteri bu elementlerin oksidasyonundan açığa çıkan enerjiyi ATP'ye dönüştürebilmektedir (Çetin, 1983).

Piritik kükürt uzaklaştırmada etkin olan T. ferrooksidans piritik kükürt oksidasyonunda aşağıdaki reaksiyonu verdiği sanılmaktadır (Canbazoğlu, 1994).

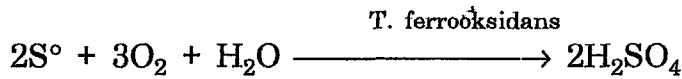
Doğrudan oksidasyon:



dolaylı oksidasyon:



Burada elementel kükürt bakterisi ile sülfürik asite yükseltgenir.



T. ferrooksidans yaklaşık 0.5-1.0 mikrometre uzunluğunda gram negatif çomaktır. Hücreler süspansiyonda bazen tek tek bazende zincirler şeklinde bulunabilirler (Çetin, 1983). T. ferrooksidansların üretilmesi için kullanılan klasik Silverman ve Lundgren tarafından geliştirilmiş 9K klasik besi yeridir. 9K besi yeri bilşimi aşağıda Tablo 11'de verilmiştir.

Tablo 11. Silverman ve Lundgren Tarafından Tesbit Edilen 9K Besi Yeri Bileşimi (Hiçdönmez, 1986)

(NH ₄) ₂ SO ₄	3.0 g
K ₂ HPO ₄	0.5 g
MgSO ₄ . 7H ₂ O	0.5 g
Ca(NO ₃) ₂	0.01 g
KCl	0.1 g
Saf su	700 ml
%14.74 FeSO ₄ . 7H ₂ O (Enerji kaynağı)	300 ml

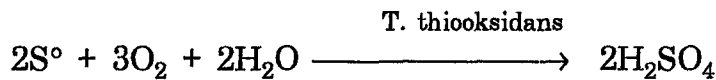
Hazırlanan çözelti H₂SO₄ kullanılarak pH 2.5-3.0 olarak ayarlanır. Bakteriyel liç deneylerinde ise 9K'daki FeSO₄ çıkarılarak yerine toz halindeki kömür konulur. Yaşayabilmek için enerji kaynağı arayan bakteriler kömürdeki FeS₂'den yararlanmaya çalışırlar (Çetin, 1983).

Hofmann ve Ark son zamanlarda 9K'dan daha üstün bir besi yeri geliştirdiklerini belirtmişlerdir. LOPOSO adı verilen bu besi yeri bileşimi Tablo 12'de verilmiştir.

Tablo 12. LOPOSO besi yeri bileşimi (Çetin, 1983)

KCl	0.10 g
NaCl	0.123 g
MgCl ₂ . 2H ₂ O	0.85 g
CaCl ₂ . 2H ₂ O	0.008 g
KH ₂ PO ₄	2.50 g
Saf su	1000 ml
pH	3

T. thiooksidans bir kemolitotrof olup indirgenmiş-S bileşiklerini oksitleyebilir. Fakat metalik sülfürleri ve Fe⁺²'yi oksitleyemez. T. thiooksidans kükürt ile aşağıdaki reaksiyonu verdiği sanılmaktadır (Arda, 1978; Subaşı, 1981).



T. thiooksidans'ın üreyebilmesi için gerekli olan besi yeri bileşimi Tablo 13'de verilmiştir.

Tablo 13. T. thiooksidans Besi Yeri Bileşimi
(Çetin, 1983)

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	0.2 g
K_2HPO_4	0.5 g
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.5 g
KH_2PO_4	1.5 g
S°	0.5 g
Saf su	1000 ml
PH	3

Dugan ve arkadaşları ferooksidans ve thiooksidans bakterilerinden oluşan karma kültür ile yaptıkları kükürt giderme deneylerinde, ferooksidansın tek başına kullanıldığı çalışmalara göre daha iyi sonuç almışlardır (Güllü, 1992). T. thiooksidans ve T. ferooksidansın 9K besi ortamında korunabilmesi için FeSO_4 miktarı litrede 9 gr, S° miktarı litrede 10 gr'a ayarlanır (Groudev, 1982).

3.3.1.1.2. Termofilik Ototroflar

Termofilik bakterilerin gelişme ve üreme ısıları 50 - 90 °C arasındadır ve mezofilik bakteriler bu ısıda yaşayamazlar. Termofilik ve ototrofik bakteriler asidik sıcak su kaynaklarından ve kükürtçe zengin topraklardan izole edilirler.

Termofilik ototrofik Thiobacillus türü mikroorganizmalar kömürden kükürt uzaklaştırmada kullanılmışlardır. Thiobacillus türü bakterilerin termofilik türleri TH grubu Thiobacillus olarak adlandırılırlar. Termofilik Thiobacillus'lerin TH1, TH2, TH3 ve TH4 suşu kömürden kükürt giderme deneylerinde kullanılmıştır. Bu bakteriler yaşamaları için organik bileşiklere ihtiyaç duyarlar ve heterofilik koşullarda çoğalırlar (Çetin, 1983; Güllü, 1992).

Termofilik Thiobacillus'lerden TH1 suşu kullanılarak Hint kömürleri üzerinde yapılan çalışmalarda 50 °C'de, 25 günde piritik kükürtte %94.6, sülfat kükürtünde %71.7, organik kükürtte %56.5

kükürt giderimi sağlanmıştır (Gökçay, 1983). TH grubu bakteriler fakültatif ototrof bakterilerdir ve üreyebilmesi için gerekli olan besi yeri bileşimi Tablo 14'de verilmiştir.

Tablo 14. Termofilik Thiobacillus Türlerinin Üreyebilmesi için Gerekli Olan Besi Yeri Bileşimi(Gökçay ve Ark. 1983)

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	0.4 g
K_2HPO_4	0.4 g
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.4 g
Maya özütü	0.02 g
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	27.8 g
Saf su	1000 ml
pH	3

Termofilik ve ototrofik bir mikroorganizma olan Sulfolobus türü bakteriler ilk olarak Brock ve arkadaşları tarafından Yellowstone National Parkın asidik sıcak su kaynaklarından izole edilmiştir. Mikroorganizma indirgenmiş kükürt veya Fe^{+2} 'yi enerji kaynağı olarak kullanmaya yeteneklidir (Güllü, 1992).

Yüksek sıcaklık gerektiren (60-90 °C) Sulfolobus türleri basit organik bileşikleri ve inorganik maddeleri bir enerji kaynağı olarak kullanmaya yeteneklidir. Mikroorganizmanın belirgin bir hücre duvarı olmayıp, küreseldir. Bu mikroorganizma belirli mineral sülfürlerin mikrobiyal liçinde kullanılmış ve diğer mezofilik Thiobacillus türlerinden daha fazla etkili olduğu saptanmıştır (Güllü, 1992).

Kömürden kükürt gidermede Thiobacilluslerden sonra bu güne kadar en çok kullanılmış olan bakteriler Sulfolobus türü bakterilerdir. Bu bakterinin iki türü bu amaç için kullanılmış ve başarılı sonuçlar elde edilmiştir. Solfalobus acidocalderius kullanılarak Kargı ve Robinson inorganik kükürtün %96'sı ve organik kükürtün önemli miktarını uzaklaştırmışlardır (Durusoy, 1992). Detz ve Borvinchar T. ferrooksidans ve Sulfolobus acidocalderius türü bakterileri beraberce kullanarak 6 günde piritik kükürtün %96'sını çözeltiyeye almışlardır (Özbaş, 1993).

S. solfataricus ile Beypazarı linyitleri üzerinde 70 °C ve 15 gün süreyle yapılan kükürt giderme çalışmalarında; piritik kükürtte %71.43, organik kükürtte %47.79 ve toplam kükürtte %57.79 kükürt giderimi sağlanmışlardır (Durusoy, 1992. Güllü,1992).

Kömürün desülfürizasyonunda *Thiobacillus* türü bakterilerin kullanımına karşın *Solfalobus* türü bakterilerin kullanımının ana üstünlükleri aşağıdaki gibidir (Güllü, 1992).

1) Yüksek sıcaklıkta (70 °C) ve düşük pH'da sürecin çalışması, reaksiyon ortamının diğer mikroorganizmalarla kontamine edilme tehlikesi azalır.

2) Yüksek sıcaklıklarda sistemin çalışması ve kömürde Fe⁺³ Piritik kükürtün kimyasak oksidasyonunu hızlandırır.

3.3.1.2. Mantarlar

Kömürlerin desülfürizasyonunda mantarların ana kullanımı organik kükürtün uzaklaştırılmasıdır. Kömürden organik kükürtün uzaklaştırılması için mantarların kullanılması ümit vermektedir. Metal özütlemeye *Penicillium simplicissimum* gibi küf mantarları kullanılmıştır (Çetin, 1983; Güllü 1992).

3.4. Bakteriyel Şartlandırma - Flotasyon

Bakterilerle pirit yüzeyleri hidrofil hale getirilirler, daha sonra flotasyon işlemi uygulanarak kömür yüzdürülür, pirit bastırılır (Doğan ve ark. 1985).

Bakteriyel şartlandırma - flotasyon yöntemi kullanılarak Gediz kömürlerinde %54.73, Bolu-Çorak kömürlerinde %54.58 ve Erzurum-Aşkale kömürlerinde %77.63 kükürt giderimi sağlanmıştır (Doğan ve ark., 1985).

3.5. Kükürt Giderme Yöntemlerinin Ekonomisi

Detz ve Barvinhack 1979 yılında %2 piritik kükürt içeren bir kömür için pilot ölçekte mikrobiyal desülfürizasyon planı hazırlamışlar ve 800 ton/gün kapasiteli bir tesis için satılabilir nitelikte kömür üretim maliyetini 10-14 \$/ton olarak hesaplamışlardır. Maliyet hesaplama iki tür bakteriden yola

çıkılarak yapılmıştır. Mezofilik bakteri bu kömür için pratik kükürdün %93'ünü 18 günde, termofilik bakteride aynı oranda kükürt giderimini 6 günde tamamlamaktadır (Olson ve Ark., 1988).

Kömürlerin içerdiği kükürt miktarlarındaki farklılık kükürt giderim maliyetini etkilemektedir.

Aşağıda Tablo 15'te fiziksel yöntemlerle kükürt giderimi sağlanamayan kömürlerin alternatif yöntemlerle kükürt giderim maliyeti verilmiştir.

Tablo 15. Bazı Kükürt Giderme Yöntemlerinin Maliyet Karşılaştırması (Detz, 1979)

Yöntem	Maliyet (\$/ton)
Biyolojik Yöntemler	14 - 20
Meyer Prosesi	20
Petc Yöntemi	22
Oksitleyici Çözeltilerle Kükürt Giderimi	30

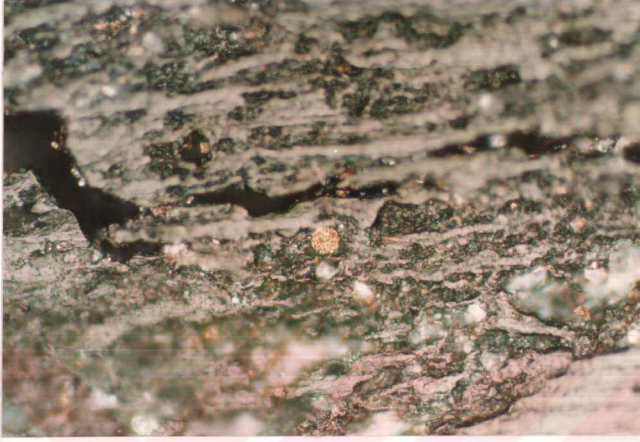
4. MATERYAL METOD

4.1. Üzerinde Çalışılan Gemerek Yöresi Kömürleri ve Özellikleri

4.1.1. Minerolojik Özellikleri

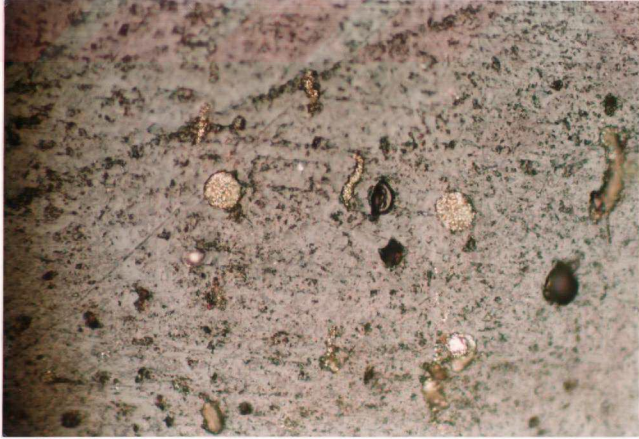
C.U. Maden Mühendisliği Bölümü Cevher Hazırlama Laboratuvarına getirilen temsili kömür numunesi içinden rasgele alınan parçalarдан kesitler alınarak parlatmaları yapılmıştır. Parlatma örneklerinin incelenmesinde; piritin çok geniş tane boyutu aralığına (2,5 - 100 µm) dağıldığı (Resim 1), iri boyuttaki pirit tanelerinin, küçük boyuttaki pirit tanelerinin yığılması sonucu oluştuğu görülmektedir (Resim 2).

Pirit tanelerinin büyük bir kısmı bakteriyel kökenli piritlerdir. Bunlar; kömürün oluşumu sırasında bakteriyel tarafindan açığa çıkarılan H_2S 'in bataklik dibine çökmesi olan Fe^{++} iyonları ile reaksiyona girmesi sonucu oluşan piritlerdir (Efe,1994. Kural,1991). Parlatmaların incelenmesi sırasında azda olsa damar tipi pirit tanelerine rastlanmaktadır (Resim 3).

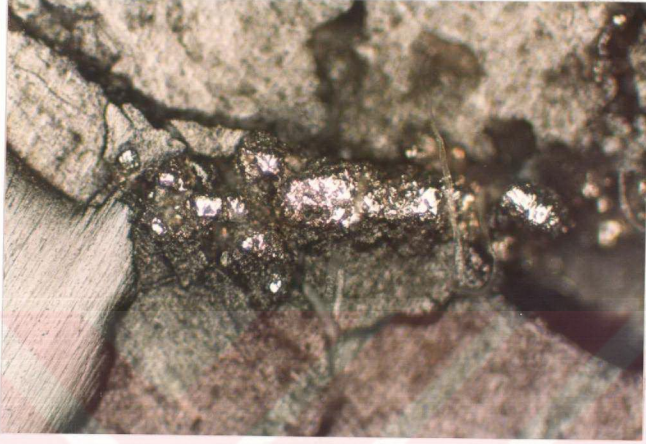


Resim 1. Çesitli Boyutlardaki Pirit Taneleri
Büyütme: 40x

Resim 2. Küçük Boyuttaki Pirit Tanelerinin Yığılması
Sonucu Oluşan Piritler
Büyütme: 40 X



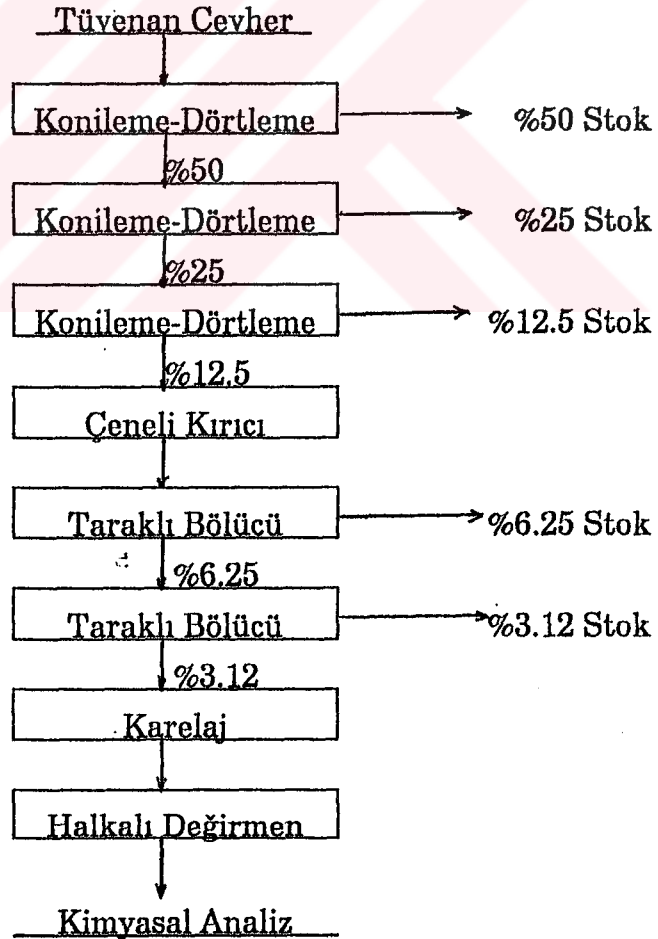
Resim 3. Çatlaklar Boyunca Oluşmuş Damar Tipi
Piritler
Büyütme: 10 X



Yine örnek üzerinde XRD analizi yapılmış çeşitli miktarda olmak üzere jips ve kil mineralleri tesbit edilmiştir.

4.1.2. Kimyasal Özellikleri

Cevher Hazırlama Laboratuvarına getirilen temsili kömür numuneleri konileme-dörtleme ile başlangıçtaki miktarın %87.5'i ayrılmış geri kalan %12.5'lik miktar çeneli kırıcıda kırılmıştır. Kırılan numune Taraklı Bölücü ile iki defa bölünerek kömür miktarı %3.12'ye indirilmiş ve bu kısım çubuklu değirmene verilerek öğütülmüştür. Öğütülen numune üzerinde karelaj ile kimyasal analiz için numune alınarak halkalı değirmende tekrar öğütülmüş ve Kömür Kalite Kontrol Laboratuvarında kimyasal analizleri yapılmıştır.



Şekil 3. Kimyasal Analiz için Numune Hazırlama Akım Şeması

Temsili Numunenin ısıdeğeri IKA C4000 kalorimetre cihazında, toplam kükürt LECO SC-444 kükürt-karbon cihazında, kükürt bileşenlerinin analizi TS 329, nem ISO 331, kül ISO 1016, uçucu madde ISO 562 standartlarına uygun olarak C.Ü. Müh. Fak. Maden Mühendisliği Bölümü Cevher Hazırlama Ana Bilim Dalı Laboratuvarında yapılmıştır. Tablo 16'da Gemerek yöresi kömürlerinin Kimyasal analiz sonuçları verilmektedir.

Tablo 16. Gemerek Yöresi Kömürlerinin Kimyasal Analiz Sonuçları

Bileşen	Miktar
Nem	%13.14
Kül	%20.54
Sabit karbon	%30.34
Uçucu madde	%36.60
Isıl değer (AID)*	4460 kcal/kg
Piritik Kükürt	%6.14
Sülfat kükürtü	%0.27
Organik kükürt	%0.04
Toplam kükürt	%6.45

* Alt Isıl Değer

4.2. Gemerek Yöresi Kömürleri Üzerinde Daha Önce Yapılan Kükürt Giderme Çalışmaları

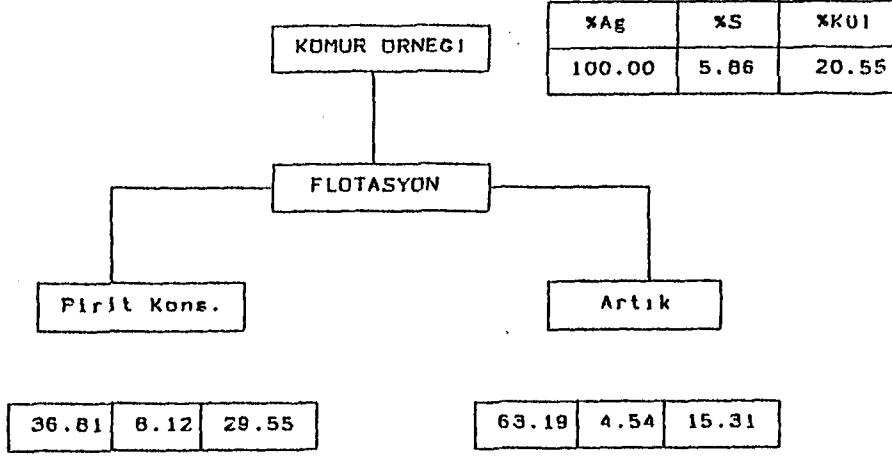
Gemerek yöresi kömürleri üzerinde, ağır ortam ayırması ve flotasyon yöntemleri ile kükürt giderme koşulları Cebeci ve Ark (1993) tarafından araştırılmıştır. +100 mm, -100+50 mm, -50+18 mm, -18+10 mm, -10+6 mm, -6+1 mm, -1+0.5 mm, boyut grupları üzerinde 1.35 g/cm³'den 1.90 g/cm³'e kadar değişen 5 farklı yoğunluktaki ağır ortam banyolarında yüzdürme-batırma deneyleri yapılmıştır. Yapılan bu çalışmalarda her fraksiyona ait kükürt değerleri incelendiğinde önemli bir farklılaşma tesbit edilememektedir. Bu durum, piritin kömür içinde homojen dağılımda olduğunu göstermektedir. Aşağıdaki Tabloda görüleceği

gibi yalnızca 1.45-1.60 g/cm³ yoğunlukları arasında kükürt değerleri %6.27'den %9.02 değerine yükselme göstermekte ve yüzen kısımların kükürt oranları ihmal edilebilir oranda artmasına rağmen, batan kısımlarda ise oldukça önemli oranda (%6.27'den %2.84) azaldığı görülmektedir (Admış, 1993. Cebeci, 1994).

Tablo 17. Birleştirilmiş Tane Sınıfı Yüzdürme-Batırma Tablosu (Admış, 1993)

YOĞUNLUK (g/cm ³)	YÜZEN ÜRÜN			KÜMÜLATİF YÜZEN ÜRÜN			KÜMÜLATİF BATAN ÜRÜN		
	AĞIRLIK (%)	KÜKÜRT İÇERİĞİ (%)	KÜKÜRT ORANI	AĞIRLIK	KÜKÜRT İÇERİĞİ	KÜKÜRT ORANI	AĞIRLIK	KÜKÜRT İÇERİĞİ	KÜKÜRT ORANI
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)
-1.35	68.17	438.47	6.43	68.17	438.47	6.43	100	626.6	6.27
1.35-1.45	15.76	89.53	5.68	83.93	528.6	6.29	31.83	188.13	5.91
1.45-1.60	7.42	66.91	9.02	91.35	594.91	6.51	16.07	98.6	6.14
1.6-1.75	2.08	11.36	5.46	93.43	606.27	6.49	8.65	31.69	3.66
1.75-1.9	3.24	10.87	3.35	96.67	617.14	6.38	6.57	20.33	3.09
+1.9	3.33	9.46	2.84	100	626.6	6.27	3.33	9.46	2.84
TOPLAM	100	626.6	6.27						

Ayrıca Cebeci (1994), Gemerek yöresi Kömürlerinin flotasyon yöntemi ile kükürttan giderme çalışmaları yapmıştır. Yapılan bu çalışmalarda Şekil 4'deki flotasyon akım şemasında görülen kükürt değerlerinden anlaşılacağı gibi, katı oranı %15, pH 2, KEX miktarı 500 g/t, çamyacı miktarı 100 g/t, Na₂SiO₃ miktarı 500 g/t optimum koşulları kullanılarak yapılan flotasyon deneylerinde toplam kükürtün ancak %51'inin %32.63'lük yanabilir kısım kaybıyla kömürden uzaklaştırılabilmiş ve bu değerlerin üzerine çıkılamamıştır.



Şekil 4. Flotasyon Akım Şeması (Cebeci, 1994)

4.3. Sonuç

Gemerek yöresi kömürlerinin minerolojik özelliklerinden anlaşılacağı gibi, pirit partiküllerinin kömür içinde çok geniş tane boyutu aralığında (2.5-100 μ m) homojen olarak dağılmış durumdadır. Öğütme ile serbestleşmiş pirit miktarı artırılabilir, ancak ince boyuta öğütme şlam boyutundaki malzeme miktarını artırarak pirit ayırma verimini azaltmakta ve birçok teknolojik sorunları beraberinde getirmektedir.

Sonuç olarak, Gemerek yöresi kömürleri klasik gravite ve flotasyon yöntemleri kullanılarak etkin bir şekilde kükürtünden uzaklaştırılabilecek özellikte değildir. Biyolojik ve kimyasal yöntemler kullanılarak kükürt giderim koşulları araştırılmalıdır.

5. KÜKÜRT GİDERME YÖNTEMLERİNİN ARAŞTIRILMASI

5.1. Bakteriyel Liçing ile Kükürt Giderme Araştırmaları

5.1.1. Kükürt Giderme Araştırmalarında Kullanılan Bakteriler ve Özellikleri

Bakteriyel liçing çalışmaları iki bölümden oluşmaktadır; birinci bölümde DSM 1616 *Sulfolobus solfataricus* bakterisi ile kükürt giderme koşulları, ikinci bölümde ise *Thiobacillus ferrooxidans* bakterisi ile kükürt giderme koşulları araştırılmıştır.

5.1.1.1. *Sulfolobus solfataricus*

DSM 1616 *Sulfolobus solfataricus*, Deutsche Sammlung von Mikroorganismen und Zellkulturen GmbH'dan temin edilmiş termofilik, belirgin bir hücre duvarı olmayan, mutemelen küresel yapıda bir bakteridir. Hücre duvarı olmadığından mekanik olarak çok çabuk parçalanabilirler. İlk olarak Yellow Ston National Park'ın asidik sıcak su kaynaklarından izole edilmiştir (Güllü, 1992). Üreyebilmeleri için gerekli olan besi yeri bileşimi Tablo 18'de verilmiştir.

**Tablo 18. *Sulfolobus solfataricus* Üreyebilmeleri için
Gerekli Besi Yeri Bileşimi**

Bileşen	Miktar (g/l)
Maya özütü	1.0
KH_2PO_4	3.1
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	2.5
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.2
$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.25
$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1.8×10^{-3}
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	4.5×10^{-3}
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.22×10^{-3}
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.05×10^{-3}
$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.03×10^{-3}
$\text{VO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.03×10^{-3}

Kültür ortamının başlangıç pH'ı H_2SO_4 ile 4.0-4.2'ye ayarlanmış ve otoklavda 121 °C'de 15 dakika steril lenerek kullanılmıştır.

Yüksek sıcaklık gerektiren (60-90 °C) Sulfolobus türleri basit organik bileşikleri ve inorganik maddeleri bir enerji kaynağı olarak kullanmaya yeteneklidir. Bu mikroorganizma belirli mineral sülfürlerin bakteriyel liçinde kullanılmış ve diğer mezofilik Thiobacillus türlerinden daha etkili oldukları saptanmıştır (Güllü,1992).

Kömürden kükürt gidermede Thiobacillus'lerden sonra bu güne kadar en çok kullanılmış olan bakteriler Sulfolobus türü bakterilerdir. Kükürt giderme amaçlı olarak Sulfolobus'un iki türü kullanılmış ve başarılı sonuçlar elde edilmiştir. Sulfolobus acidocalderius kullanarak Kargi ve Rabinson, inorganik kükürtün %96'sı ve organik kükürtün önemli miktarını uzaklaştırmışlardır (Güllü, 1992). Detz ve Barvinchak Sulfolobus acidocalderius bakterisini kullanarak 6 günde piritik kükürtün %96'sını çözeltiye almışlardır (Özbaş, 1993).

Kömür desülfürizasyonunda Thiobacillus bakterilerinin kullanımına karşın Sulfolobus türü bakterilerinin kullanımının ana üstünlükleri aşağıdaki gibidir (Güllü, 1992).

1) Yüksek sıcaklıkta (70 °C) ve düşük pH'da sürecin çalışması, reaksiyon ortamının diğer mikroorganizmalarla kontamine edilme tehlikesini azaltır.

2) Yüksek sıcaklıklarda sistemin çalışması ve kömürde Fe^{+3} piritik kükürtün kimyasal oksidasyonunu hızlandırır.

5.1.1.2. Thiobacillus ferrooksidans

Thiobacillus ferrooksidans yaklaşık 0.5 x 1 mm boyutlarında gram negatif bir çomaktır. Süspansiyonda bazen tek tek bazende zincirler şeklinde bulunurlar (Çetin, 1983). T. ferrooksidans 6.5 saatte bir bölündüğü için yavaş üreyen bir bakteridir. Işıklı ortamda yaşamlarını koruyabilirler ancak üreyemezler, bu yüzden liç işlemlerinde karanlık ortamlar tercih edilir. Sülfürlü cevher işleyen maden ocaklarının derenaj suyu ve cevher stok

sahasındaki biriken sularda bol miktarda bulunurlar (Çetin,1983). Üreyebilmeleri için genellikle Silverman ve Lundgren (1959) tarafından önerilen 9K besi ortamı kullanılır. Ancak çeşitli araştırmacılar tarafından 9K'dan daha üstün olduğu bildirilen LOPOSO besi yeri geliştirilmiştir (Çetin, 1983).

Tablo 19. Siverman ve Lundgren Tarafından Tesbit Edilen 9K Besi Yeri Bileşimi (Hiçdönmez, 1986)

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	3.0 g
K_2HPO_4	0.5 g
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.5 g
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	0.01 g
KCl	0.1 g
Saf su	700 ml
%14.74 lük $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ Çözeltisi	300 ml
pH	2.5

Tablo 20. LOPOSO Besi Yeri Bileşimi (Çetin, 1983)

KCl	0.10 g
NaCl	0.123 g
$\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.85 g
$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.008 g
KH_2PO_4	2.50 g
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	60.0 g
Saf su	1000 ml
pH	3

LOPOSO 10 besiyeri bileşimi ise LOPOSO besiyerinin 10 kat seyreltilmesi ile elde edilir. Bakteriyel liçing araştırmalarında, besi yeri bileşimindeki FeSO_4 çıkarılarak yerine toz halindeki kömür konulur. Yaşayabilmek için enerji kaynağı arayan bakteriler kömürdeki FeS_2 'den yararlanmaya çalışırlar.

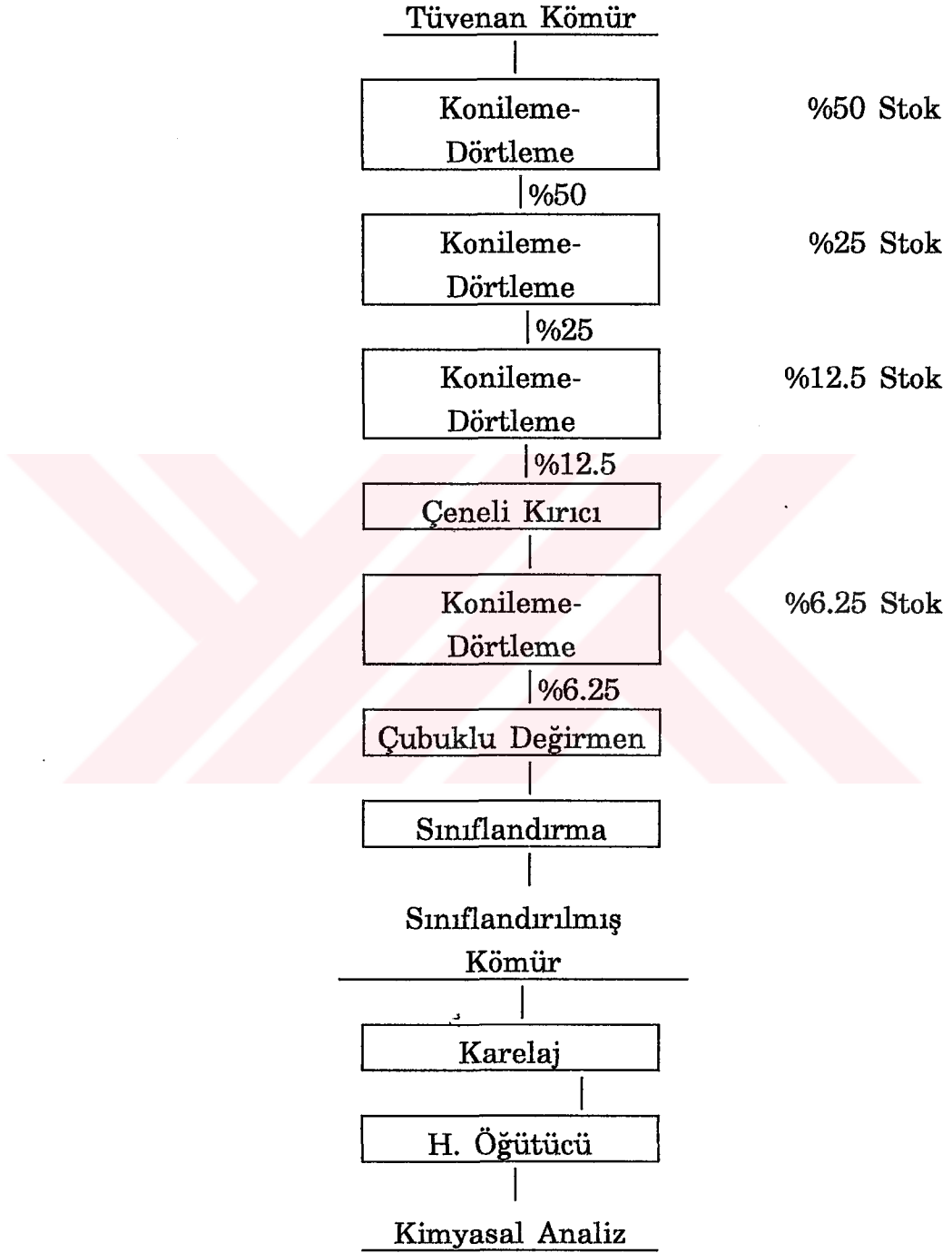
Bu çalışmada kullanılan T. ferooksidans; Atatürk Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümünden temin edilmiştir. A.Ü. çevre mühendisliği tarafından Murgul (Artvin) Bakır işletmelerine ait ocağın derenaj suyu kaynak olarak kullanılmıştır. Steril şartlarda A.Ü. Çevre Mühendisliği Bölümü laboratuvarına getirilen derenaj suyundan, %10 oranında LOPOSO 10 besi yerine ekim yapılmıştır. Değişmez hız ve sıcaklıkta çalışan bir çalkalayıcıya yerleştirilen 250 ml'lik erlenmayerde 100 ml çalışma hacminde oda sıcaklığında inkübasyona bırakılmıştır. İnkübasyon, sarı renkteki besi yerinin kırmızı renge dönüşmesine kadar sürmüştür. Daha sonra bu kültürden T. ferooksidans katı besi yerine ekilerek oluşturulan koloniler tekrar LOPOSO 10 besi yerine ekilmiştir. Yapılan mikroskopik analiz sonucu bu bakterinin T. ferooksidans olduğu sonucuna varılmıştır (Keskinler,1994).

T. ferooksidansların üretilmesi için LOPOSO 10 besi yeri C.Ü. Çevre Mühendisliği Biyoloji laboratuvarına ait otoklavda 121 °C'de 15 dakika steril lenerek kullanılmıştır.

5.2. Gemerek Yöresi Kömürlerinin Liçing Araştırmalarına Hazırlanması

Araştırmalarda kullanılan kömür; Gemerek yöresi kömür ocaklarından temsili olarak standarda uygun olarak alınmış ve Cumhuriyet Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölümü Cevher Hazırlama Laboratuvarı'na getirilmiştir. Maksimum tane boyutu 10 cm olan kömür; konileme-dörtleme ile %87.5 oranında azaltılmış, geriye kalan %12.5'lik miktar çeneli kırıcıdan geçirilmiştir. Çeneli kırıcıdan çıkan kömür tekrar konileme-dörtleme ile bölünerek kömür miktarı %6.25'e indirilmiş ve öğütölmek üzere çubuklu değirmene verilmiştir. Değirmenden çıkarılan kömür elenerek Liçing işlemleri için kullanılmak üzere fraksiyonlarına ayrılmıştır.

Her fraksiyona ait kükürt miktarlarını belirleyebilmek için, fraksiyonlardan karelaaj yöntemiyle numune alınmış ve halkalı öğütücüde analiz boyutuna indirilmek üzere öğütölmüştür.



Şekil 5. Liçing Araştırmaları İçin Numune Hazırlama Akım Şeması

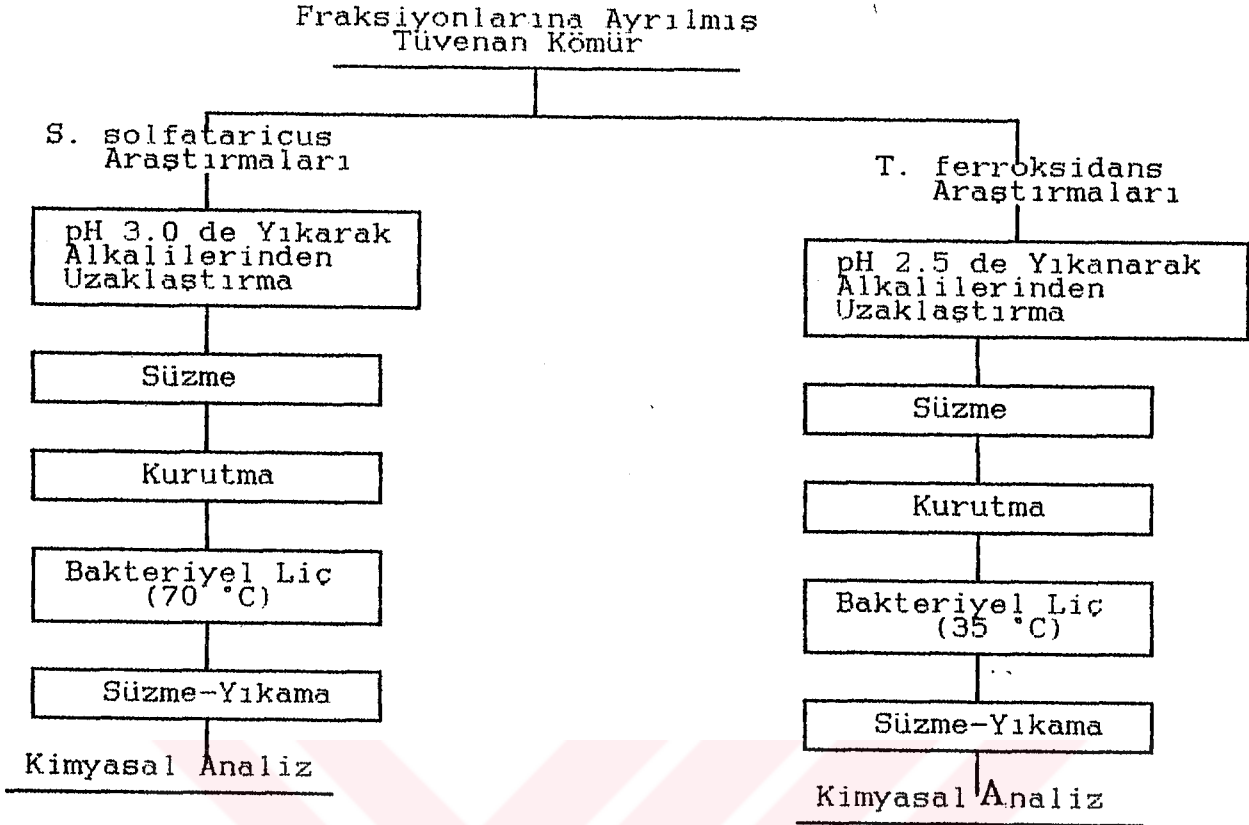
5.3. Bakteriyel Liçing Araştırmaları

S. solfataricus ile kükürt giderme çalışmalarında kullanılan kömür pH 3.0'de yıkanarak alkalilerinden uzaklaştırılmış, kurutulmuş ve 72 saatte üretilmiş olan kültüre %4 (weigh/volume) oranında ekilmiştir. Süspansiyon 70 °C'deki inkübatöre yerleştirilerek belirli aralıklarla çalkalanmıştır. Çalkalama işlemleri bakterinin denatüre olmaması için çok yavaş bir şekilde yapılmıştır. 5'er gün ara ile süspansiyondan, kükürt analizi için steril koşullarda numune alınmış, numunelerin toplam kükürt değerleri LECO SC-444 kükürt-karbon cihazında okunarak kükürt giderim kinetiği incelenmiştir.

T. ferrooxidans ile kükürt giderme çalışmalarında kullanılan kömür numuneleri pH 2.5'de yıkanarak alkalilerinden uzaklaştırılmış ve %10 oranında FeSO₄'süz steril LOPOSO 10 besi yerine konulmuştur. Üremiş T. ferrooxidans kültüründen süspansiyona ekim yapılmış, 10 gün sonra süspansiyondan bir miktar alınarak başka bir kömür numunesi-LOPOSO 10 karışımına ekilerek bakterinin Gemerek yöresi kömürlerine adaptasyonu sağlanmıştır.

Steril FeSO₄'süz LOPOSO 10 besi yerine, kömüre adaptasyonu sağlanan T. ferrooxidans kültüründen %10 (v/v) oranında pasaj yapılmış ve pH 2.5'de yıkanmış olan kömürden bu kültüre %10 (w/v) oranında ekim yapılmıştır. Çalışma 1000 ml'lik erlenmayerde 500 ml çalışma hacminde gerçekleştirilmiştir. Ekim yapılan kültür değişmez hız ve sıcaklıkta çalışabilen bir çalkalayıcıya yerleştirilmiş ve 5'er gün ara ile steril koşullarda kükürt analizi için numune alınmıştır. Numunelerin kükürt değerleri LECO SC-444 kükürt-karbon cihazında ölçülerek çözündürme kinetiği incelenmiştir.

Her iki bakteri ile yapılan kükürt giderim araştırmalarında, liçing süresi ve tane boyutu parametreleri araştırılmıştır.



Şekil 6. Bakteriyel Kükürt Giderme Araştırmaları Deneyleri Akım Şeması

5.4. Kostik (NaOH) Liçing Araştırmaları

Kömürün kostik liçinde genellikle NaOH ve KOH kullanılmaktadır. Küçükbayrak ve Ark (1987) NaOH kullanarak yaptıkları kükürt giderim çalışmalarında; 250 °C'de, %8 NaOH derişiminde, 500 dev/dak karıştırma hızında ve 30 dakika süreyle Çan linyitleri üzerinde %53.0 kükürt giderimi sağlamışlardır. Kostik ekstraksiyon sırasında kömürün bir kısmı da çözüldüğünden kömürün yapısı açılmakta ve süngerimsi bir yapı oluşmaktadır, ve süngerimsi bir yapı oluşur, süngerimsi yapı alkaliyi ve alkalide kömür yanarken kükürtün bir kısmını tutacağı ileri sürülmektedir (Kural,1991).

Sıvı ortamdaki kükürt giderim prosesleri kömürün içerdiği karbonun yükseltgenmesi sonucu kömürün kalori değerinin düşmesine sebep olmaktadır (Canbazoğlu,1979).

Kostik liçing ile kükürt giderme çalışmaları; C.Ü. Maden Mühendisliği Bölümü Cevher Hazırlama Laboratuvarı'nda bulunan ve çeşitli karıştırma hızı, basınç ve sıcaklıkta çalışabilen otoklavda gerçekleştirilmiştir.

Deney sonunda otoklavdan çıkarılan kömür, cevher hazırlama laboratuvarında bulunan süzme ünitesinde süzülüp saf su ile yıkanarak liçing sonunda oluşan demiroksitlerden ve sodyum sülfürlerden arındırılmıştır. Daha sonra 50 °C'ye ayarlanmış etüvde 24 saat süreyle kurutulmuştur. Kurutulan kömür, tartılıp kimyasal analiz için karelej yöntemi ile numune alınarak, LECO SC-444 kükürt-karbon cihazında toplam kükürt değerleri okunup çözündürme kinetiği ortaya konmuştur.

Kömürün kostik liçinde; kömür tane boyu, liçing sıcaklığı, NaOH derişimi, liçing süresi ve otoklav basıncı parametreleri araştırılmıştır. Otoklavda yapılan çalışmalar azot atmosferi altında yapılmış, basınç ise yine bu gazla sağlanmıştır.



6. LİÇİNG ARAŞTIRMALARI SONUÇLARI VE TARTIŞMALARI

6.1. Bakteriyel Liçing

6.1.1. Liçing Süresinin Etkisi

a) *Sulfolobus solfataricus*:

Deney şartları;

Tane boyu: $-45 \mu\text{m}$

Liçing sıcaklığı: $70 \text{ }^\circ\text{C}$

Çalışma pH: 3.00

Katı oranı: %4

Tablo 21. *S. solfataricus* ile Kükürt Gidermede Zamanın Etkisi

Zaman (gün)	S_{Toplam} (%)	S_{Giderimi} (%)
0	6.45	0
5	6.31	2.17
10	5.98	7.29
15	5.42	15.97
20	5.02	22.17
25	4.96	23.10

b) *T. ferrooxidans*:

Deney şartları;

Tane boyu: $-45 \mu\text{m}$

Liçing sıcaklığı: $35 \text{ }^\circ\text{C}$

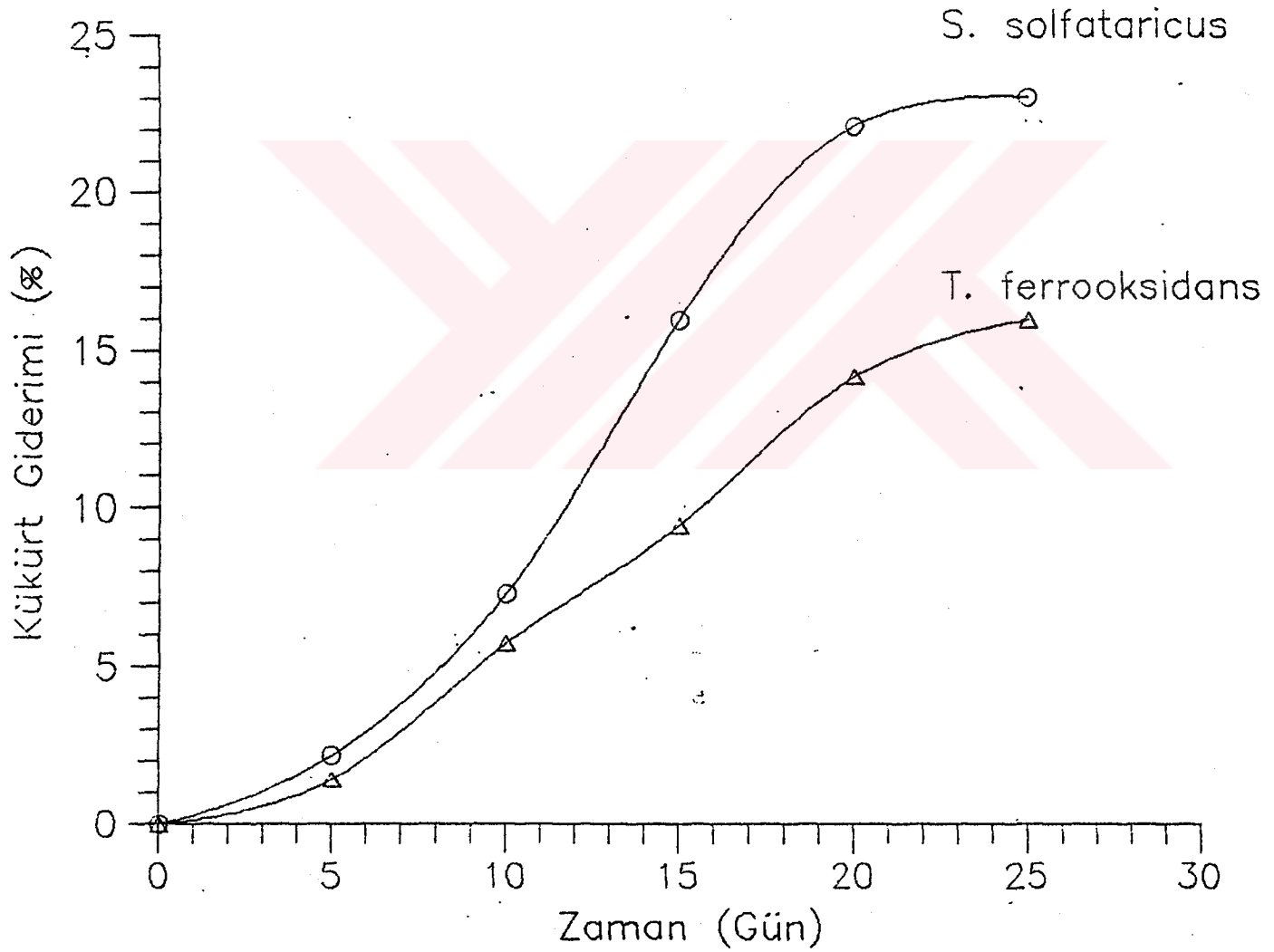
Çalışma pH: 2.5

Katı oranı: %10

Titreşim hızı: 100 rpm

Tablo 22. T. ferooksidans ile Kükürt Gidermede
Zamanın Etkisi

Zaman (gün)	S _{Toplam} (%)	S _{Giderimi} (%)
0	6.45	0
5	6.37	1.42
10	6.08	5.73
15	5.84	9.45
20	5.51	14.17
25	5.42	15.97



Şekil 7. S. Solfataricus ve T. Ferroksidans Bakterilerin -45 μm Boyutunda Zamana Göre Kükürt Giderimi

Tablo 21. ve Tablo 22.'nin incelenmesinden aşağıdaki bulgulara ulaşmak olasıdır;

i) *S. solfataricus* 25 günde toplam kükürtün %23.10'unu arındırabilirken, *T. ferrooxidans* 25 günde toplam kükürtün %15.97'sini arındırabilmektedir; bu durum bakterilerin 5-10. günler arasında logaritmik üreme fazına geçtiğini göstermektedir.

ii) 20. günden sonra kükürt giderimindeki azalma her iki bakterinin durgunluk ve ölüm fazlarına geçtiklerini göstermektedir.

iii) Gemerek yöresi kömürlerinin içerdđi piritik kükürtün yüksek olması toplam kükürt miktarına oranla daha az kükürt giderimi sağlanmasına sebep olmaktadır. Aynı zamanda piritin serbestleşme tane boyutunun çok küçük boyutlarda olması yüzey veren pirit miktarını azalttığından bakteri, yeterince yüzey vermeyen pirit taneleri üzerinde etkili olamamaktadır.

6.1.2. Tane Boyunun Kükürt Giderimine Etkisi

a) *S. solfataricus*:

Deney şartları;

Tane boyu: -100 +45 mm

Liçing sıcaklığı: 70 °C

Çalışma pH: 3.00

Katı oranı: %4

Tablo 23. *S. Solfataricus* ile Kükürt Giderimine Tane Boyutunun Etkisi

Zaman (gün)	S _{Toplam} (%)	S _{Giderimi} (%)
0	6.58	0
5	6.46	1.82
10	6.23	6.10
15	6.10	7.28
20	6.04	8.21
25	5.99	8.97

b) *T. ferrooksidans*

Deney şartları;

Tane boyu: -100 +45 mm

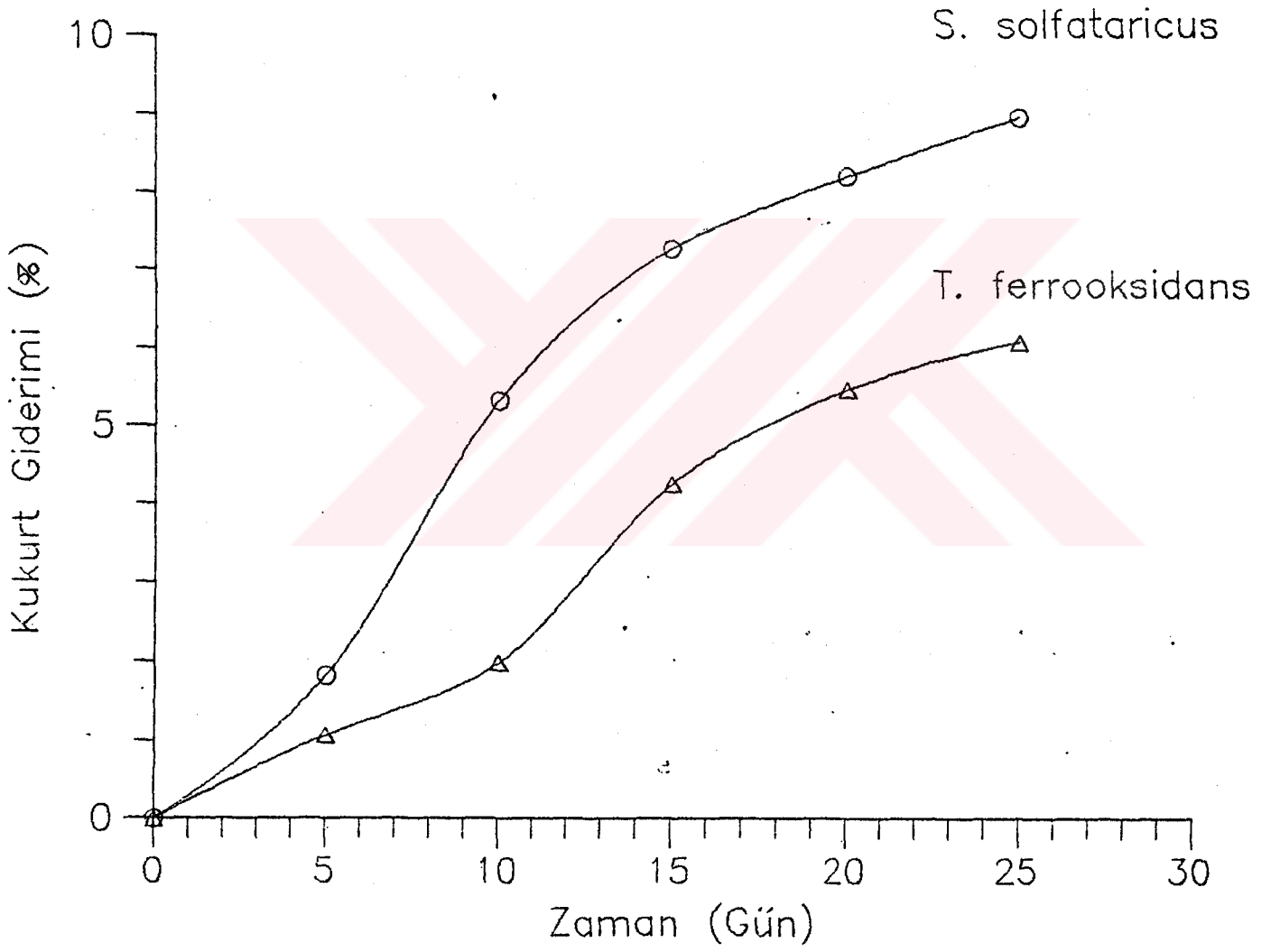
Liçing sıcaklığı: 35 °C

Çalışma pH: 2.5

Katı oranı: %10

Tablo 24. *T. Ferrooksidans* ile Kükürt Giderimine Tane Boyutunun Etkisi

Zaman (gün)	S _{Toplam} (%)	S _{Giderimi} (%)
0	6.58	0
5	6.51	1.06
10	6.45	1.98
15	6.30	4.25
20	6.22	5.47
25	6.18	6.08



**Şekil 8. S. Solfataricus ve T. Ferrooksidans Bakterilerinin -
100 + 45 µm Fraksiyonundaki Kömür
Üzerindeki Kükürt Giderim Sonuçları**

Tablo 23 ve Tablo 24'ün incelenmesinden aşağıdaki bulgulara ulaşmak olasıdır;

i) -100 +45 μm fraksiyonunda; S. solfataricus ile toplam kükürtün %8.97'si, T. ferooksidans ile toplam kükürtün %6.08'i arındırılabilinmiştir. Bu fraksiyonda s. solfataricus ile 5. ve 15. günler arasında etkin bir kükürt giderimi sağlanırken, T. ferooksidans ile 10. ve 20. günler arasında etkin bir kükürt giderimi sağlanabilmektedir.

ii) Pirit kömür içinde (2.5 - 100 μm) çok geniş tane boyutu aralığına dağılmış olması -100 +45 μm 'de tam bir serbestleşmenin olamayacağını göstermektedir. Tane boyunun artması yüzey veren pirit miktarını azaltacağından etkin bir kükürt giderimi sağlanamamaktadır.

iii) -100 +45 μm fraksiyonunda S. solfataricus ve T. ferooksidans bakterileri ile etkin bir kükürt giderimi sağlanamamaktadır.

6.2. Kostik Liçing

6.2.1. Tane boyunun Etkisi

Deney şartları;

Liç sıcaklığı: 170 °C

NaOH derimi: %5

Liç süresi: 20 dakika

Otoklav basıncı: 20 atm (N₂)

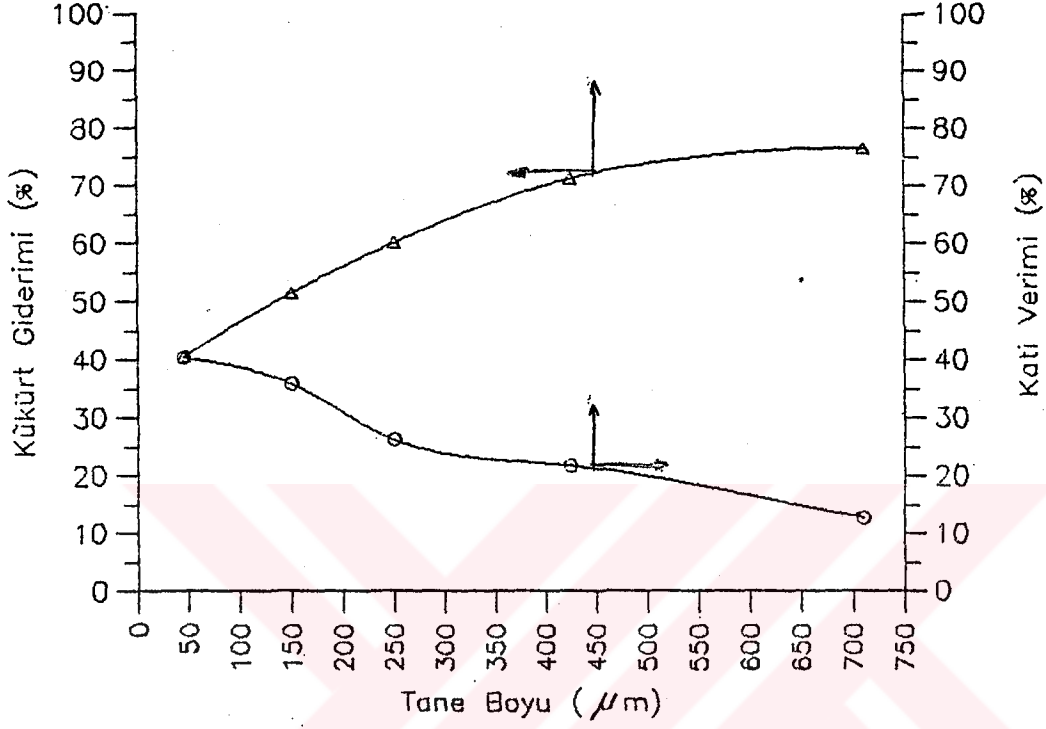
Karıştırma hızı: 300 dev/dak

Tane boyutu: -710 +425 µm, -425 +250 µm, -250 +150 µm -150 +45 µm, -45 µm

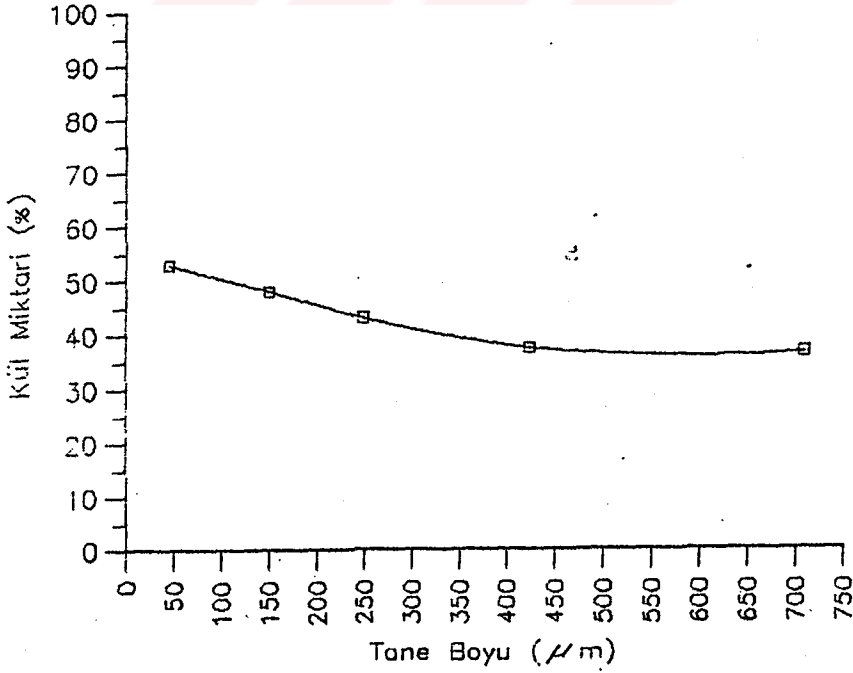
Tablo 25. Tane Boyutunun Kükürt Giderimine Etkisi

Tane Boyu (µm)	Tüvenan Kömür S _T (%)	Kömür Verimi (%)	Liç Sonrası S _T (%)	Kül (%)	Külde S _T (%)	Yanar Kükürt (%)	S _T Giderimi (%)
-710 +425	6.87	76.53	6.00	36.84	2.30	3.70	12.71
-425 +250	6.53	71.28	5.11	37.61	2.36	2.75	21.75
-250 +150	6.56	60.12	4.84	43.28	2.67	2.17	26.22
-150 +45	6.69	51.44	4.20	48.11	2.81	1.35	35.82
-45	6.90	40.49	4.12	52.94	3.69	0.29	40.32

S_T: Toplam Kükürt



Şekil 9. Tane Boyunun Kükürt Giderimine ve Kömür Verimine Etkisi



Şekil 10. Tane Boyunun Kül Miktarı Üzerine Etkisi

Tablo 25 'den aşağıdaki bulgulara ulaşmak olasıdır;

i) Kömür tane boyu k c ld k e, kömür kazanım verimi düşmekte, buna karşılık kükürt giderim veriminde artış gözlenmektedir. Tane boyunun k c lmesine bağlı olarak kömür yüzeyi artacağından kostik ile reaksiyona giren kömür miktarıda artacaktır. Buna bağlı olarak kükürt giderim verimi ve k l miktarında artış gözlenmektedir.

ii) Yanar kükürt miktarında tane boyu k c ld k e önemli oranda düşme görülmektedir. Kostik ekstraksiyonuna uğratılmış olan kömürün yakılması sırasında içerdiği kükürtün bir kısımda külde kalır;  nk  alkali fiziksel olarak depo edilmiştir ve sonra kömür yanarken kükürtü tutar. Böylelikle kömürün yanabilir kükürt miktarı düşer. Tüvenan kömürün yanar kükürt miktarı ortalama %5.32 iken liçing sonunda; -710 +425 μm fraksiyonunda %3.70, -425 +250 μm fraksiyonunda %2.75, -250 +150 μm fraksiyonunda %2.17, -150 +45 μm fraksiyonunda %1.35 ve -45 μm fraksiyonunda 0.29 değerlerine düşmektedir.

iii) Kömür tane boyutunun -45 μm olduğu durumlarda %40.49 kömür kazanım verimi ile %40.32 kükürt giderimi sağlanmıştır. Bu yüzden sıcaklığın kükürt giderimi üzerindeki etkisinin incelenmesinde -45 μm tane boyutu kullanılmıştır.

6.2.2. Liçing Sıcaklığının Etkisi

Deney şartları;

Tane boyutu: -45 μm

NaOH derişimi: %4

Liçing süresi: 20 dakika

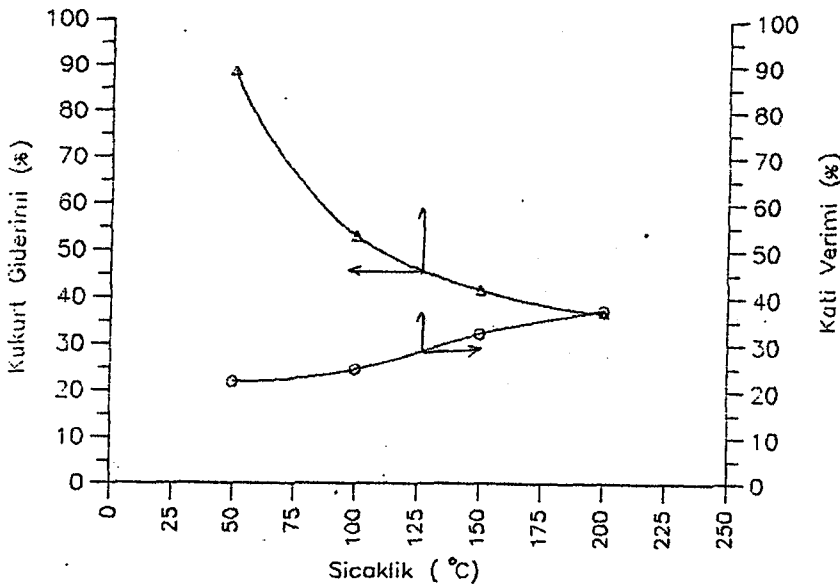
Otoklav basıncı: 20 atm

Karıştırma hızı: 300 dev/dak

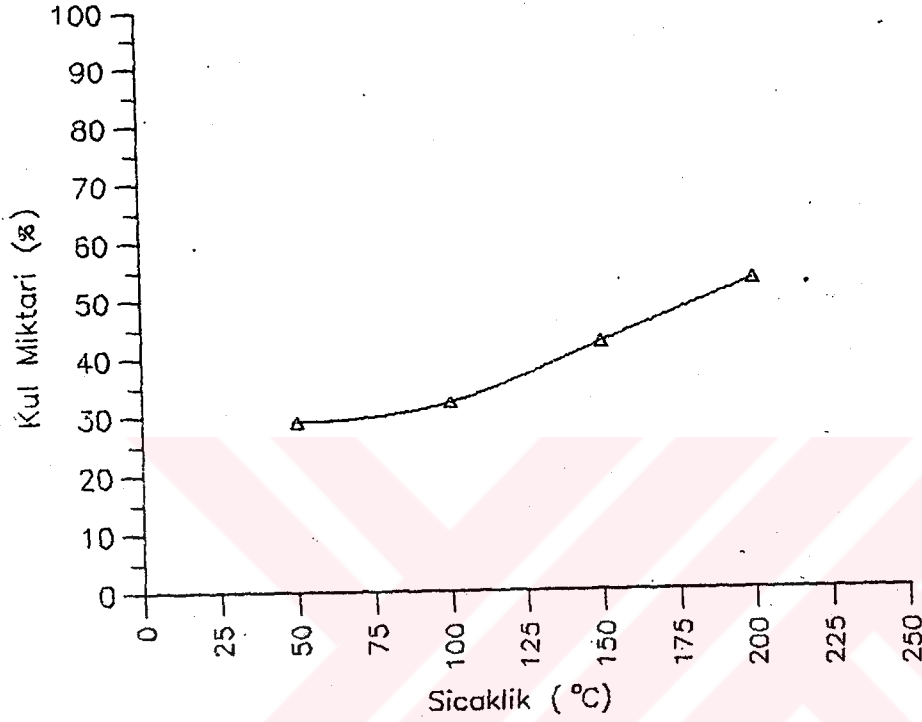
Liçing sıcaklığı: 50 °C, 100 °C, 150 °C, 200 °C

Tablo 26. Liçing Sıcaklığının Kükürt Giderimine Etkisi

Sıcaklık (°C)	Liç Sonrası S_T (%)	Katı Verimi (%)	Kül (%)	Külde S_T (%)	Yanar Kükürt (%)	ST Giderimi (%)
50	5.40	88.77	29.07	3.40	2.00	21.97
100	5.21	53.13	32.30	3.57	1.67	24.71
150	4.68	41.73	42.44	4.10	0.98	32.37
200	4.33	36.90	53.04	4.47	0.16	37.43
B. Malı	6.92	100.00	20.28	1.60	5.32	0.00



Şekil 11. Liçing Sıcaklığının Kükürt Giderimine ve Kömür Verimi Üzerine Etkisi



Şekil 12. Liçing Sıcaklığının Kül Miktarı Üzerine Etkisi

Tablo 26'dan aşağıdaki bulgulara ulaşmak olasıdır;

i) Eksraksiyon sıcaklığı arttıkça piritin ve kömürün çözünme hızı artmakta ve buna bağlı olarak kükürt giderim verimi artarken kömür kazanım verimi düşmektedir. 50 °C'de %21.97, 100 °C'de %24.71, 150 °C'de %32.37, 200 °C'de %37.43 kükürt giderimi sağlanmaktadır.

ii) Yanar kükürt miktarında liçing sıcaklığı arttıkça önemli oranda düşme görülmektedir. Kostik ekstraksiyonuna uğratılmış olan kömürün bünyesinde bir miktar fiziksel olarak depo edilmiş kostik kalmakta ve kömürün yakılması sırasında içerdiği kükürtün bir kısmını tutmaktadır.

iii) 200 °C'de %36.90 kömür kazanım verimi ile %37.43'lük bir kükürt giderimi sağlanmıştır. Bir sonraki çalışmalar için eksraksiyon sıcaklığı 200 °C alınabilir.

6.3. Sonuç

6.3.1. Bakteriyel Liçing Sonuçları

Tablo ve grafiklerin incelenmesinden anlaşılacağı üzere *S. solfataricus* 25 günde toplam kükürtün %23.10'unu arındırabilirken, *T. ferroksidans* 25 günde toplam kükürtün %15.97'sini arındırabilmektedir; bu durum bakterilerin 5-10. günler arasında logaritmik üreme fazına geçtiğini göstermektedir. 20. günden sonra kükürt giderimindeki azalma her iki bakterinin durgunluk ve ölüm fazlarına geçtiklerini göstermektedir. Pirit kömür içinde (2.5 - 100 μm) çok geniş tane boyutu aralığına dağılmış olması -45 μm 'de tam bir serbestleşmenin olamayacağını göstermektedir. -100 +45 μm fraksiyonunda; *S. solfataricus* ile toplam kükürtün %8.97'si, *T. ferroksidans* ile toplam kükürtün %6.08'i giderilebilinmiştir. Tane boyunun artması yüzey veren pirit miktarını azaltacağından etkin bir kükürt giderimi sağlanamayacaktır. Sonuç olarak *S. solfataricus* ve *T. ferroksidans* bakterileri ile Gemerek yöresi kömürlerinden etkin bir kükürt giderimi sağlanamamaktadır.

6.3.2. Kostik Liçing Sonuçları

Tablo ve grafiklerin incelenmesinden anlaşılacağı gibi; Kömür tane boyu küçüldükçe, kömür kazanım verimi düşmekte buna karşılık kükürt giderme veriminde artış gözlenmektedir. Aynı şekilde ekstraksiyon sıcaklığı arttıkça yine kükürt giderimi artmakta ve kömür kazanım verimi düşmektedir. Amaç, temiz katı yakıt üretmek olduğu için kömürün kostik içinde çözünmesi istenmeyen bir olaydır. Çözünmeye bağlı olarak ekstraksiyona uğratılmış kömürün külde artmaktadır.

Yanar kükürt miktarında tane boyu küçüldükçe ve liçing sıcaklığı artıkça önemli oranda düşme görülmektedir. Kostik ekstraksiyonuna uğratılmış olan kömürün yakılması sırasında içerdiği kükürtün bir kısmında külde kalır; çünkü alkali fiziksel olarak depo edilmiştir ve kömür yanarken oluşan sülfürik asit alkali ile reaksiyona girerek nötralize olur ve dolayısıyla kükürt külde kalır (Aydın, 1994).

Kömür tane boyutunun $-45 \mu\text{m}$ olduğu durumlarda %40.49 kömür kazanım verimi ile %40.32 kükürt giderimi sağlanmıştır. Bu yüzden sıcaklığın kükürt giderimi üzerindeki etkisinin incelenmesinde $-45 \mu\text{m}$ tane boyutu kullanılmıştır. $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de %36.90 kömür kazanım verimi ile %37.43'lük bir kükürt giderimi sağlanmıştır. Bir sonraki çalışmalar için ekstraksiyon sıcaklığı $200 \text{ }^\circ\text{C}$ alınabilir.

Çözünen kömür miktarının çok oluşu ve buna bağılı olarak kömürün kül miktarındaki artış daha şimdiden ekonomik bir kükürt gideriminin olmayacağı fikrini vermektedir.



7. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

7.1. Sonuçlar

Yapılan kükürt giderim araştırmalarını Bakteriyel Liçing ve Kostik Liçing olarak iki grupta toplamak mümkündür.

7.1.1. Bakteriyel Liçing Sonuçları

i) -45 μm tane boyutunda *S. solfataricus* 25 günde toplam kükürtün %23.10'unu giderebilirken, *T. ferrooksidans* toplam kükürtün %15.97'sini giderebilmektedir.

ii) 5. ve 15. günler arasındaki kükürt giderim hızındaki artış, bakterilerin bu zaman aralığında logaritmik üreme fazında olduğunu göstermektedir. 20. günden sonra kükürt giderimindeki azalma her iki bakterinin durgunluk ve ölüm fazlarına geçtiklerini göstermektedir.

iii)-100 +45 μm fraksiyonunda 25 günde; *S. solfataricus* ile toplam kükürtün %8.97'si, *T. ferrooksidans* ile toplam kükürtün %6.08'si giderilebilmiştir. Bu fraksiyonda *S. solfataricus* ile 5. ve 15. günler arasında hızlı bir kükürt giderimi sağlanabilmirken, *T. ferrooksidans* ile 10. ve 20. günler arasında hızlı bir kükürt giderimi sağlanabilmektedir.

iv) Pirit kömür içinde (2.5-100 μm) çok geniş tane boyutu aralığına dağılmış olması -45 μm 'de tam bir serbestleşmenin olamayacağını göstermektedir. Tane boyutunun artması yüzey veren pirit miktarını azaltacağından etkin bir kükürt giderimi sağlanamayacaktır.-100 +45 μm fraksiyonunda *S. solfataricus* ve *T. ferrooksidans* bakterileri ile etkin bir kükürt giderimi sağlanamamaktadır.

7.1.2. Kostik Liçing Sonuçları

i) Kömürün tane boyunun küçülmesi kömürün yüzey alanını artacağından kömür ile reaksiyona giren kostik miktarda artacaktır; tane boyu küçüldükçe kükürt giderim verimi ve kül miktarında artış gözlenmektedir.

ii) Ekstraksiyon sıcaklığı arttıkça piriti ve kömürün çözünme hızı artmakta ve buna bağlı olarak kükürt giderim verimi artarken kömür kazanım verimi düşmektedir. 50 °C'de %21.97, 100 °C'de 24.71, 150 °C'de %32.37, 200 °C'de %37.43 kükürt giderimi sağlanmaktadır.

iii) Yanar kükürt miktarında liçing sıcaklığı arttıkça önemli oranda düşme görülmektedir. Kostik ekstraksiyona uğratılmış olan kömürün bünyesinde kostik fiziksel olarak depo edilmekte ve depo edilmiş kostik kömür yanarken kükürtün bir kısmını tutmaktadır. Tüvenan kömürün yanar kükürt miktarı ortalama %5.32 iken, 200 °C'de ve -45 µm fraksiyonunda %0.16 değerine düşmektedir.

iv) -45 µm fraksiyonunda ve 200 °C'de, % 40.49 kömür kazanım verimi ile %40.32 kükürt giderimi sağlanmaktadır.

v) Çözünen kömür miktarının çok oluşu ve buna bağlı olarak kömürün kül miktarındaki artış, daha şimdiden ekonomik bir kükürt gideriminin olamayacağı fikrini vermektedir.

7.2. Öneriler

Gemerek yöresi kömürlerinde bulunan kükürtün giderilmesi amacıyla aşağıdaki araştırmaların yapılmasında yarar görülmektedir.

1) Bakterilerle kükürt giderme etkinliği, kesintisiz çalışabilen bir fermantör ile bakterinin sürekli logaritmik üreme fazında kalması sağlanan bir sistemde uzun süre denenerek ortaya konmalıdır.

2) Bakteriyel liçing yöntemi ile kükürt gideriminde T. ferooksidans kültürünün yanına T. thiooksidans kültürüde eklenerek, kükürt giderme hızı arttırılabileceği yapılacak araştırmalarla ortaya konmalıdır.

3) Son zamanlarda geliştirilen ve çok ince boyutlarda zenginleştirme yapabilen Multi Gravite Seperatörü (M.G.S) ile kükürt arındırmanın olabirliği araştırılmalıdır.

4) Diğer bir kükürt giderme yöntemlerinden biri olan Petc ve/veya Lendgemont yöntemleri ile kükürt giderme parametreleri araştırılmalıdır.

5) Selektif flökülasyon yöntemi ile kükürt giderme etkinliği araştırılmalıdır.

6) Kükürtü gaz aşamasında tutmak için yeni yöntemler araştırılmalıdır.

KAYNAKLAR

1. ABDUL, A., SUNİL, K.S., HAQUE R., 1992; " Chemical Desulphurization of High Sulphur Coals" FUEL, Vol 71, July.
2. ACARKAN, N., KURAL, O., ÖNAL, G., YILDIRIM, İ., TUNCEL, Z., 1994; " Çorum Bölgesi Kömürlerinin Zenginleştirilmesi ve Biriktleme Yoluyla Kükürtünün Azaltılması" Türkiye 9. Kömür Kongresi 2-5 Mayıs 1994 ZONGULDAK.
3. ADMIŞ, S., AYDENİZ S., (1993) "Gemerek Yöresi Kömürlerinin Yıkanabilirliğinin Araştırılması" Bitirme Ödevi C.Ü. Müh. Fak. Maden Mühendisliği
4. AKALIN, M., KÜÇÜKBAYRAK S., KADIOĞLU E., 1986; " Çayırhan Linyitinin Kükürtünün CO₂ ortamında Yapılan Karbonizasyonla Giderilmesi" Isı Bilim ve Tekniği Dergisi Cilt 9, Sayı 4, Aralık 1986 Sayfa 35-40.
5. ATEŞOK G., 1986; " Kömür Hazırlama" Kurtiş Matbaası 1986.
6. ARDA, M., 1978; "Genel Mikrobiyoloji" Ankara Üniversitesi Veteriner Fakültesi Yayınları: 342 Ders Kitabı: 242 Ankara Üniversitesi Basımevi. ANKARA 1978.
7. AYDIN, F., 1994. Kişisel Görüşmeler
8. Biyokimya Ders Notları METAY yayınları, Temmuz 1991, ANKARA.
9. CANBAZOĞLU, M., 1979. "Hidrometalurjide Yeni Gelişmeler" Madencilik Aralık 1979, s. 21 - 38
10. CANBAZOĞLU, M., 1994. "Hidrometalurji Ders Notları" C.Ü. Müh. Fak.
11. CEBECİ, Y., 1994. "Kömür Hazırlama Ders Notları" C.Ü. Müh. Fak.
12. CEBECİ, Y., ASLAN, N., ADMIŞ, S., (1994) "Gemerek Yöresi Kömürlerinin Ağır Ortam Ayırması ve Flotasyon Yöntemi ile Kükürtünden Arındırılması" 8. Mühendislik Haftası ISPARTA

13. ÇETİN, E.T.,1983; "Endüstriyel Mikrobiyoloji" İstanbul Üniversitesi, İstanbul Tıp Fakültesi Vakfı-BAYDA Yayın No: 2, 1. Baskı 1983
14. DETZT, C.M., BARVBVİNCHAK, G.,1979; " Mikrobial Desulphurization of Coal" Mining Congress Journal, 1979, 65 (6), pp: 75-82.
15. DOĞAN, Z.M., ÖZBAYOĞLU, G., HİÇYILMAZ, C., SARIKAYA, M., ÖZCENGİZ G.,1985; " Bakteriyel Özütleme ve Bakterilerle Şartlandırma-Flotasyon Yöntemiyle Üçdeğişik Kömürden Piritik Kükürtün Arındırılması" Doğa Bilim Dergisi B, 9, 3, 1985.
16. DURUSOY, T., ÖZBAŞ, T., TANYOLAÇ, A. and YÜRÜM, Y.,1992; " Biodesulphurization of Some Turkish Lignites by *Sulfolobus Solfataricus*" Received May 20, 1992. Revised Manuscript Received September 9, 1992. Energy & Fuel.
17. EFE, A., (1994) Kişisel Görüşmeler
18. GÖKÇAY, C.F. and YURTERİ, R.N.,1983; "Mikrobial Desulphurization of Lignites by a Thermophilic Bacterium" FUEL, 1983, Vol 62, October.
19. GROVDEV. S. N., 1982 "Biological Removal of Pyritic Sulp Hur Ron Different Kinos of Coal" Türkiye 3. Kömür Kongresi, 10-14 Mayıs 1982, Zonguldak
20. GÜLLÜ, G.,1992; "Kömürlerin Mikroorganizmalarla Desülfürizasyonu" Hacettepe Üniversitesi, Fen Bil. Ent. Bilim Uzmanlığı Tezi, ANKARA 1992.
21. GÜRÜZ, K., ÇELEBİ, S.,1979; " Suphur Removal by Pyrolysis of Turkish Lignites" FUEL, 1979, vol 58, December.
22. HALL, S.T.,FINC, J.A., ROWLANDS, N.,1984; "Enhancement of Magnetic Susceptibility of Pyrite by Oxidative Pressure Leaching" The Institution of Mining and Metalurgy, 24 February 1984

23. HİÇDÖNMEZ, Ş., ÇIRALI B.,1986; " Küre piritlerinden Bakır Kazanılması Üzerine Laboratuvar Çapta Bakteriyel Özütleme Deneyleri" M.T.A. Genel Müdürlüğü Maden Analizleri ve Teknolojisi Dairesi Radyoaktif ve Nadir Metaller Teknolojisi Laboratuvarları. Ekim 1986, ANKARA.
24. KESKİNLER, B., (1994) Kişisel Görüşmeler
25. KOCAKERİM, M.M., ONGANER, Y.,1987; " Cizre Asfaltitinin Demir-3-Klorür ile Liçingi" IV. Kimya ve Kimya Mühendisliği Sempozyumu 10-12 Haziran 1987 ELAZIĞ
26. KURAL, O.; " Kömür" Kurtiş Matbaası 1991
28. KÜÇÜKBAYRAK S., KADIOĞLU E.,1982; " Kömürün Kükürtünün Kostik Ekstraksiyon ile Giderilmesi" Uluslararası Kömür Teknoloji Semineri, 6-10 Eylül 1982 İ.T.Ü. Maden Fakültesi G-Anfisi Maçka-İSTANBUL
28. KÜÇÜKBAYRAK S., KADIOĞLU E., BASMACI F.,1986; "Çayırhan Linyitinin Kükürtünün Hava Oksidasyonu ile Giderilmesi" Isı Bilimleri ve Tekniği Dergisi, Cilt 9, Sayı 3, Ekim 1986 Sayfa 27-32.
29. KÜÇÜLBAYRAK S., BERK, H.F., KADIOĞLU, E.,1987; "Desulphurization of Turkish Lignites With Sodium Hydroxide Solution" Journal of The Institute of Energy [121] September 1987
30. KÜÇÜKBAYRAK, S., KADIOĞLU E.,1988 "Desulphurization of Some Turkish Lgnites by Pyrolysis" FUEL, 1988, vol 67, June.
31. KÜÇÜKBAYRAK, S., KADIOĞLU, E.,1988; "Desulphurization of Some Turkish Lignites During Oxidation by Air" Thermochica Acta, 126 (1988) 299-306.
32. LALVANI, S., PATA, M. and COULING R.W.,1983; "Sulphur Removal from Coal by Electrolysis" FUEL, 1983, Vol 62, April.
33. OĞUZ, M., OLCAY, A.,1987; "Bakır Tuzları ile Linyitlerden Kükürtün Uzaklaştırılması" IV. Kimya ve Kimya Mühendisliği Sempozyumu 10-12 Haziran, 1987, ELAZIĞ

34. OĞUZ, M., OLCAY, A.,1992; " Desulphurization Bolu- Göynük Lignite Using Cuprik Chlorid" FUEL, 1992, Vol 71, February.
35. OLSON, G.J. and BIRINCMAN, F.E. 1988;"Bioprocessing of Coal" FUEL, 1988, Vol 65, December.
36. SUBAŞI, Z., 1981; " Chemical Removal of Pyritic Sulfur From Beypazarı Lignites" A Master Thesis, Faculty of Engineering and The Committee on The Faculty of Engineering of Middle East Technical University. February 1981.
37. ÖZBAŞ, T., DURUSOY, T., TANYOLAÇ, A., YÜRÜM, Y.,1993; " The Factors Affecting The Growth Kinetics of Sulfolobus Solfataricus, a Sulphur Rmoving Bacterium" Fuel Processing Technology, 33 (1993) 61-75.
38. VASÍLAKOS, N.M. and CORCONRAN, W.H.,1983; "Solvent Effects in Coal Desulphurization by Chlorinolysis Near Ambient Temperature" FUEL, 1983, Vol 62, October.
39. YAMIK A., TOSUN, Y.İ., GÜNEŞ N.,1994; " Kömürden Külün ve Kükürtün Arındırılması" Türkiye 9. Kömür Kongresi 2-5 Mayıs 1994 ZONGULDAK.

ÖZGEÇMİŞ

1969'da Kırşehir'in Boztepe ilçesinde dünyaya geldi. İlk ve orta öğrenimini Boztepe ve Kırşehir'de tamaladıktan sonra 1988'de Cumhuriyet Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Maden Mühendisliği Bölümüne girdi. 1992'de mezun oldu. 1993 Şubat ayında Cumhuriyet Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Maden Mühendisliği Bölümü Cevher Hazırlama Ana Bilim Dalı'nda Araştırma Görevlisi olarak çalışmaya başladı. Halen bu görevi sürdürmekte olup evlidir.

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ