

**TUFANBEYLİ LİNYİTLERİNDEKİ YANABİLİR KÜKÜRDÜN
HİDROJEN PEROKSİT ÇÖZELTİSİYLE
UZAKLAŞTIRILMASI**

B. Volkan SARIÖZ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE BİLİMLERİ**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**EKİM 2005
ANKARA**

**TUFANBEYLİ LİNYİTLERİNDEKİ YANABİLİR KÜKÜRDÜN
HİDROJEN PEROKSİT ÇÖZELTİSİYLE
UZAKLAŞTIRILMASI**

B. Volkan SARIÖZ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE BİLİMLERİ**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**EKİM 2005
ANKARA**

B. Volkan SARIÖZ tarafından hazırlanan TUFANBEYLİ LİNYİTLERİNDEKİ YANABİLİR KÜKÜRDÜN HİDROJEN PEROKSİT ÇÖZELTİSİYLE UZAKLAŞTIRILMASI adlı bu tezin yüksek lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Doç. Dr. Metin GÜRÜ
Tez Yöneticisi

Bu çalışma, jürimiz tarafından Çevre Bilimleri Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: : Prof. Dr. Zühtü UYSAL

Üye : Prof. Dr. Muammer CANEL

Üye : Doç.Dr. Metin GÜRÜ

Bu tez, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygundur.

**TUFANBEYLİ LİNYİTLERİNDEKİ YANABİLİR KÜKÜRDÜN
HİDROJEN PEROKSİT ÇÖZELTİSİYLE
UZAKLAŞTIRILMASI
(Yüksek Lisans Tezi)**

B.Volkan SARIÖZ

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
EKİM 2005**

ÖZET

Son yıllarda dünyada yaşanan petrol krizleri, uzun yıllar enerji talebini karşılayabilecek miktarda rezervi bulunan kömürle yapılan çalışmaların önemini arttırmaktadır. Yüksek linyit rezervlerine sahip ülkemizde ise linyitlerin yüksek kükürt içerikli oluşu kullanımını sınırlandırmaktadır. Özellikle termik santrallerde tüketilen linyitler, yanma sonucu oluşan SO_2 ve SO_3 emisyonları ile hava kirliliğini oluşturmaktadır. Bundan dolayı, hava kirliliği yüzyılımızın en hayati problemlerinden biridir. Gerekli tedbirler alınmazsa, hava kirliliği insanların geleceğini tehdit edecektir. Bu amaçla yüksek rezervlere sahip olan Tufanbeyli linyit örnekleri üzerinde yanabilir kükürdün giderilmesi çalışmaları yapılmıştır. Bu çalışmada hidrojen peroksit çözeltisi ile kömürdeki yanabilir kükürdün, yanmayan form olan sülfat formuna dönüştürülmesi amaçlanmıştır. Kükürdün dönüşümünü etkileyen parametre olarak; hidrojen peroksit konsantrasyonu, reaksiyon süresi ve partikül boyutu incelendi.

Maksimum desülfürizasyon; ortalama 0,25 mm partikül boyutunda, 12 saatlik reaksiyon süresinde ve % 15’lik hidrojen peroksit konsantrasyonunda havada sabit tartıma getirilmiş kömürdeki yanabilir kükürt için %79 verime ulaşılmaktadır.

Bilim Kodu : 912
Anahtar Kelimeler : Kükürt giderimi, kömür, hidrojen peroksit, seçici yükseltgen
Sayfa Adedi : 75
Tez Yöneticisi : Doç. Dr. Metin GÜRÜ

**REMOVAL OF COMBUSTIBLE SULPHUR IN TUFANBEYLİ LIGNITES
BY HYDROGEN PEROXİDE SOLUTION**

(M.Sc. Thesis)

B.Volkan SARIÖZ

**GAZI UNIVERSTİY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY
OCTOBER 2005**

ABSTRACT

Petroleum crisis during the last years have increased the significance of researches coal that can supply the energy requirement for long period with existing reservoirs through the world. Although there are high lignite reservoirs in our country, high sulphur content limits the efficient use of them. Particularly lignite combusted in thermal power plants is reason of air pollution due to SO₂ and SO₃ emission which occur during combustion. Therefore, air pollution is one of the vital problems of our century. To avoid this problem, research aiming to removal of the combustible sulfur of lignite from Tufanbeyli which has high lignite reservoirs , was done. In this study, it is aimed to convert of combustible sulfur in coal, to non-combustible sulfate form by hydrogen peroxide solution. The parameters affecting the sulfur conversion, concentration of hydrogen peroxide solution, reaction time and partical size of were investigated. Maxiumum desulfurization efficiency was 79 % with 0,25 mm partical size, 12 hours reaction time, and % 15 hydrogen peroxide concentration compared with combustible sulfur in lignite which was brought to constant weight in the air.

Science Code : 912

Key Words : Desulphurization, coal, hydrogen peroxide, selective oxidant

Page Number: 75

Adviser : Assoc. Prof Metin GÜRÜ

TEŞEKKÜR

Engin bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım çok değerli hocam Doç. Dr. Metin GÜRÜ'ye teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca beni daima destekleyen ve yardımlarını esirgemeyen aileme teşekkür ederim.

Bu çalışma, 2001 K 120590 No'lu DPT Projesi kapsamında kurulan GİMBAM Laboratuvarında yürütülmüştür.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	iii
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	ix
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	x
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xi
1. GİRİŞ.....	1
2. ENERJİ	7
2.1. Türkiye'nin Enerji İhtiyacı.....	7
2.2. Türkiye'nin Yakıtları ve Yakıt Rezervleri.....	13
2.3. Türk Linyitlerinin Özellikleri.....	15
3. YAKITLAR VE YANMA	18
3.1. Katı Yakıtlar.....	18
3.2. Sıvı Yakıtlar.....	21
3.3. Gaz Yakıtlar.....	24
3.4. Atık Yakıtlar.....	25
4. KÜKÜRT OKSİTLERİN ÇEVRE ÜZERİNE ETKİLERİ.....	27
4.1. Halk Sağlığı Üzerine Etkileri.....	27
4.2. Tarıma Olan Etkileri.....	27
4.3. Yeraltı Sularına Olan Etkileri.....	27
4.4. Korozyon Etkileri.....	28
4.5. Orman ve Bitki Örtüsüne Olan Etkileri.....	28
5. KÖMÜRDE BULUNAN KÜKÜRT YAPILARI.....	31

Sayfa

6. KÜKÜRT TUTMA YÖNTEMLERİ.....	37
6.1. Yanma Öncesi Kükürt Arıtma Prosesleri.....	37
6.1.1. Fiziksel yöntemler.....	37
6.1.2. Kimyasal yöntemler.....	39
6.1.3. Biyokimyasal yöntemler.....	46
6.2. Yanma Esnasında Kükürt Arıtma Prosesleri.....	47
6.3. Yanma Sonrası Kükürt Arıtma Prosesleri.....	49
7. DENEYSEL ÇALIŞMA.....	50
7.1. Materyalin Temini ve Hazırlanması.....	50
7.2. Hidrojen Peroksit Çözeltisi ile Desülfürizasyon Deneylerinin Yapılması.....	50
8. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	52
8.1. Hidrojen Peroksit Çözeltisinin Küldeki Kükürt Miktarına Etkisi.....	52
8.2. Etkileşim Süresinin Desülfürizasyon Verimine Etkisi.....	55
8.3. Kömürün Tane Boyutunun Desülfürizasyon Verimine Etkisi.....	58
9. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ.....	63
KAYNAKLAR.....	65
EKLER.....	68
EK-1. Endüstride Kullanılan Kükürt Giderme Prosesleri.....	69
EK-2. Tufanbeyli linyit sahası, kimyasal, elementer ve mineral analiz Sonuçları.....	70
EK-3. Krozelerin 850 °C'da Sabit Tartıma Getirilmesi.....	71
EK-4. Kül Eldesi.....	72
EK-5. Desülfürizasyon Verimi.....	73
EK-6. Kükürt Hesaplamaları.....	74
ÖZGEÇMİŞ.....	75

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Dünya fosil yakıt üretimleri (2001 Yılı)	8
Çizelge 2.2. Birincil enerji kaynakları talep ve üretim	12
Çizelge 2.3. Türkiye birincil enerji kaynakları rezervi	14
Çizelge 2.4. Linyit rezervlerimizin kalori bazında dağılımı	16
Çizelge 2.5. Türkiye'nin fosil yakıt rezervleri (1997)	17
Çizelge 3.1. Kömürlerin içerdiği mineral maddeler.....	20
Çizelge 3.2. Sıvı yakıtların bileşimleri, özellikleri ve bazı yaklaşık yanma ürünleri	23
Çizelge 4.1. Yakıtlarda iyileştirmeyi gerektiren nedenler	30
Çizelge 5.1. Bitümlü bir kömürün kül bileşenleri.....	33
Çizelge 6.1. Baca gazında SO ₂ tutma sistemlerinin sınıflandırılması.....	49
Çizelge 8.1. Tufanbeyli kömürü kükürt analiz sonuçları.....	52
Çizelge 8.2. Farklı konsantrasyonlarda ölçülen kömürdeki yanabilir kükürt miktarları	52
Çizelge 8.3. Farklı konsantrasyonlarda ölçülen kömürdeki yanamayan kükürt miktarları	54
Çizelge 8.4. Hidrojen peroksit konsantrasyonunun desülfürizasyon verimi üzerine etkisi.....	55
Çizelge 8.5. Farklı konsantrasyonlarda ölçülen kömürdeki yanabilir kükürt miktarları	56
Çizelge 8.6. Farklı konsantrasyonlarda ölçülen kömürdeki yanamayan kükürt miktarları	56
Çizelge 8.7. Etkileşim süresinin desülfürizasyon verimi üzerine etkisi.....	57
Çizelge 8.8. Tane boyutunun kömürdeki yanabilir kükürt miktarına etkisi	58
Çizelge 8.9. Tane boyutunun kömürdeki yanamayan kükürt miktarına etkisi	59
Çizelge 8.10. Tane boyutunun desülfürizasyon verimine etkisi	60

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Kaynaklar bazında birincil enerji üretimi	8
Şekil 2.2. Dünya fosil yakıt üretimleri (2001 yılı)	9
Şekil 2.3. Türkiye fosil yakıt tüketimleri (2001 yılı)	9
Şekil 2.4. Türkiye’de nihai enerji tüketiminin kaynaklara göre dağılımı (2002)	10
Şekil 2.5. Kaynaklar bazında birincil enerji tüketimi	11
Şekil 2.6. Dünya’daki birincil enerji tüketim kaynakları	12
Şekil 2.7. Türkiye’deki birincil enerji tüketim kaynakları	13
Şekil 5.1. Wiser tarafından bitümlü bir kömürün organik yapısı için önerilen model yapı	32
Şekil 5.2. Pirit kristalinin birim hücresi	36
Şekil 8.1. Tufanbeyli kömüründe yanabilir kükürdün H_2O_2 konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi	53
Şekil 8.2. Tufanbeyli kömüründe yanamayan kükürdün H_2O_2 konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi	54
Şekil 8.3. Tufanbeyli kömüründe desülfürizasyon veriminin H_2O_2 konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi	55
Şekil 8.4. Tufanbeyli kömüründe yanabilir kükürdün etkileşim süresine bağlı olarak değişimi	56
Şekil 8.5. Tufanbeyli kömüründe yanamayan kükürdün etkileşim süresine bağlı olarak değişimi	57
Şekil 8.6. Tufanbeyli kömüründe desülfürizasyon veriminin etkileşim süresine bağlı olarak değişimi	58
Şekil 8.7. Tufanbeyli kömüründe yanabilir kükürdün tane boyutuna bağlı olarak değişimi	59
Şekil 8.8. Tufanbeyli kömüründe yanamayan kükürdün tane boyutuna bağlı olarak değişimi	59
Şekil 8.9. Tufanbeyli kömüründe desülfürizasyon veriminin tane boyutuna bağlı olarak değişimi	60

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklama
MTEP	Milyon ton eşdeğer petrol
BTEP	Bin ton eşdeğer petrol
mm	Milimetre
ml	Mililitre
µm	Mikrometre
Gt	Milyar ton

1. GİRİŞ

Dünyada nüfus artışı ve teknolojik gelişmelere paralel olarak enerji ihtiyacı giderek artmaktadır. Özellikle doğal gaz ve petrol rezervlerinin azalması, ticari yakıtlar arasında yer alan ve son 300 yıldan fazla üretimi yapılan kömürün önemini daha da artırmıştır. 6 000-7 000 kcal/kg ısı değerindeki maden kömüründen, 1 500-2 000 kcal/kg değerindeki şist, asfaltit gibi yarı toprak niteliğindeki kömürlere kadar farklı özelliklerde kömür bulunmakta olup, kömürlerin ısı değerleri azaldıkça artan oranda kükürt, ağır metaller gibi iz elementler bulunmaktadır.

Fosil yakıtlar, yeryüzünde doğal olarak bulunan ve güneş enerjisi ile senteze uğramış bitkisel maddelerin kalıntılarından ibaret olan organik maddelerdir. Dünya yakıt rezervi 717 milyar ton petrol eşdeğeridir. Bu enerji rezervinin % 62'sini (444,8 milyar TEP (ton eşdeğer petrol) katı yakıtlar, %20'sini (145,2 milyar TEP) petrol, %18'ini (127,1 milyar TEP) ise doğalgaz oluşturmaktadır. Dünya da enerji talebinin karşılanmasında ana kaynakların fosil yakıtlar olması, fosil yakıtların yanma reaksiyonu ile değerlendirilmesi ve bu reaksiyonda zararlı emisyonların ortaya çıkması önemli boyutta çevre sorunlarını oluşturmaktadır.

İçinde bulunduğumuz dönemde enerji talebinin karşılanması açısından, dünyada rezerv ve potansiyel kaynak yetersizliği sorunu olmayıp, arz kaynakları yeterli düzeydedir.

İnsanlık gereksinimlerini karşılamak için 210 yılın üzerinde yetebilecek kömür rezervi varken, üretilebilir petrol rezervlerine ancak 41 yıl, üretilebilir doğal gaz rezervlerine ise 64 yıl ömür biçilebilmektedir (1).

Kömür bulunma ihtimali bulunan alanların ancak % 40'ının taranmış olmasına rağmen 8,075 Gt linyit, 1,126 Gt taş kömürü olmak üzere 9,2 Gt kömür rezervi bulunan Türkiye'de halen yılda 58 milyon ton kömür üretilmektedir. Her geçen yıl bu miktar artmaktadır. Enerji şurasında bu üretimin 2020 yılında 250 milyon ton'a çıkartılması gerektiği vurgulanmıştır.

Yüksek rezervlere rağmen, kömür içerisindeki kükürt muhtevası kömür kullanımını sınırlamaktadır. Dolayısıyla, kömürden kükürdün herhangi bir şekilde giderilmesiyle ilgili çalışmalar önem kazanmaktadır.

Kömürün içeriğinde bulunan, yanabilir nitelikli organik yapılı ağır moleküllü bileşikler ise kömürün bitüm adı verilen yağlı kısmını oluşturur. Bitüm oranı kömürün hem ısı değerini, hem de kirletici niteliğini etkiler. Ülkemizde bitüm oranı yüksek genç linyit kömürlerinin kullanımı yaygındır.

Kükürt, kömür bünyesinde organik ve anorganik kükürt olmak üzere başlıca iki halde bulunur. Anorganik kükürt piritik veya sülfat halinde genellikle külde bulunur. Organik kükürt ise kömürdeki karbon gibi yanar kondensasyon yoluyla toz taneciklerine dönüşür. Dönüşen tanecikler kendi aralarında veya başka taneciklerle birleşerek çökelirler.

Yakıt değeri yüksek kömürlerin kullanımı ile hava kirlenmesinin azaltılması mümkündür. Böylece 3-3,5 kg düşük kaliteli yakıt yerine 1-1,5 kg maden kömürü kullanılarak kalitesiz yakıtta bulunan yabancı maddelerin havaya atılması engellenmiş olur.

Kömürün kalitesi, kömür içerisindeki safsızlıkların bazı teknikler kullanılarak giderilmesi ile iyileştirilebilmektedir. Bu tekniklerden bazıları mekanik arıtma, yıkama, yakma sırasında uygulanan yöntemler olup konu hakkında ayrıntılı bilgi daha sonra verilecektir.

Hava Kirliliği

Hava kirliliği; doğal olaylar, sosyal ve ekonomik etkinlikler sonucu oluşan ısı, duman, toz, gaz, buhar ve aerosol biçimindeki kirleticilerle havanın doğal bileşimi ve yapısının olumsuz yönde etkilenmesi olarak veya normal kuru havanın bileşiminde bulunan; %78,08 N₂, %20,95 O₂, % 0,93 Ar, % 0,033 CO₂'nin yüzde oranlarının insan faaliyetleri sonucu değişmesi olarak tanımlanabilir.

Bir bölgedeki hava kirliliğinin kontrolündeki amaç ise; o bölgedeki uzak çevredeki kirletici kaynaklardan oluşan kirleticiler ile yakın çevredeki emisyonlardan kaynaklanan birincil kirleticilerin, o bölgenin havasında oluşturduğu kirletici konsantrasyonlarının, yönetmeliklerde belirtilen sınır değerlerinin altında tutulmasıdır.

Hava Kirliliğinin Nedenleri

Hava kirliliğinin en önemli nedenlerinden birisi yakma sistemleri ve fosil yakıtların yakılması sonucu atmosfere verilen emisyonlardır. Bu emisyonlar insan ve çevre sağlığı üzerine olumsuz etkiler ortaya çıkardığından kontrol altında tutulmaları gerekir.

Ülkemizde, özellikle büyük şehirlerimizin önemli ölçüde etkilendiği hava kirliliğinin oluşmasında; düzensiz ve hızlı şehirleşme, düşük kaliteli yakıt kullanımı, taşıt trafiğinin yoğunlaşması, sanayi bölgelerinin şehirlerle içiçe olması, endüstriyel gaz atıklar için filtre sisteminin benimsenmemiş ya da uygun sistemlerin kullanılmıyor olması gibi etkenler neden olmaktadır.

Fosil yakıtların tümünün bileşiminde az veya çok miktarda kükürt bulunur. Yanma sonucu bu kükürt SO_2 ve SO_3 haline, kısaca bunların toplamını ifade eden SO_x emisyonuna dönüşür. Özellikle, SO_x solunum yolu enfeksiyonlarına ve kalp rahatsızlıklarına neden olduğu gibi, atmosferdeki nem ile birleşerek sülfüroz ve/veya sülfürik asit biçimine dönüşür ve yağmurla birlikte asit yağmuru olarak yeryüzüne döner. Bu dönüşüm nedeni ile kültür alanlarında, yapılarda, ormanlarda ve doğal bitki örtüsü üzerinde büyük tahribat oluşur.

Hava kirliliğinin en önemli sebeplerinden biri yanma reaksiyonları olduğundan burada sadece yanmadan kaynaklanan hava kirliliği üzerinde durulacaktır.

Yanma Sonucu Ortaya Çıkan Hava Kirleticileri

Kentsel alanlarda dış ortam havasında bulunan temel hava kirleticileri; karbon monoksit (CO), ozon (O₃), azot oksitler (NO_x) kükürt dioksit (SO₂), asılı partiküler maddeler (APM), kurşun (Pb) dur. Ayrıca polisiklik hidrokarbonlar (PAH) ve asit aerosolleri gibi hava toksinlerine de gittikçe artan düzeyde önem verilmektedir.

Yanmadan kaynaklanan hava kirliliği, kullanılan yakıt miktarına, yakıt kompozisyonuna, yanma özelliğine, yakma sistemlerine ve işletme koşullarına, kirletici emisyonların atmosfere verilme biçimlerine, topografik ve meteorolojik koşullara bağlı olarak değişmektedir. Yakma sistemi tasarımı, yakıt seçimi ve hazırlanması, yakma sistemleri için yer seçimi, sistemlerin işletilmesi vb. gibi tüm teknolojik-mühendislik, yatırım ve işletme maliyetlerinde hava kirliliği sorunu göz önünde tutulmalıdır.

Konut, sanayii ve ulaşım sektörlerindeki yakma sistemlerinden oluşan hava kirleticileri, yakma sistemlerinin baca ve egzozlarından atmosfere atılmaktadır. Yüksek bacalardan atılan kirleticiler daha geniş bir alana yayılmaktadır. Konutlar, küçük işletmeler ve ulaşım araçlarının baca ve egzozlarından yayılan kirleticiler ise yakın çevrenin havasındaki kirletici konsantrasyonlarını daha yoğun biçimde artırmaktadır.

Yakın çevredeki emisyon kaynaklarından oluşan hava kirleticiler “birincil kirleticiler”, uzak emisyon kaynaklarından atmosfer hareketi ile oluşan kirleticiler ise “ikincil kirleticiler” olarak tanımlanabilir.

Yakma sistemlerinden atmosfere yayılan birinci derece hava kirleticiler; tozlar, kükürt oksitler ve azot oksitleridir. İkinci derece hava kirleticiler ise hidrokarbonlar, karbon monoksit, ağır metaller (kurşun, çinko, kadmiyum vb.), hidrojen florür ve hidrojen klorürdür.

En önemli hava kirleticilerden olan kükürt dioksit (SO_2); boğucu, renksiz, asidik bir gazdır. Atmosferik SO_2 'nin yaklaşık yarısı doğal emisyonlardan kaynaklanmaktadır. (2). İnsanlar tarafından oluşturulan SO_2 ise; kömür ve fuel-oil'in doğal olarak yapısında bulunan kükürt bileşiklerinin açığa çıkmasıyla oluşur. Dünya çapındaki temel kaynakları; endüstriyel prosesler, ısınma amaçlı kullanılan evsel yakıtlar ve termik santrallerdir. Çok az miktarda ise; dizel yakıtlı taşıt araçlarından kaynaklanmaktadır.

SO_2 'nin yüksek konsantrasyonları; insanlarda solunum yollarını tahrip ederek akciğer fonksiyonlarında sorunlara neden olmakla birlikte ayrıca, taş binalar ve diğer materyallerde korozyon, bitkilerde tahribat, asit yağmurları ve ikincil kirleticilerin temel kaynağıdır.

Hava kirleticilerinin bir bölümü, uygun yakma sistemi seçimi ve kontrollü yanma ile yanma odasında tutulabilmekte veya oluşumları azaltılabilmektedir. Baca gazlarının ve içerdiği hava kirleticilerinin atmosfere yayılması, baca boyutlarına, meteorolojik ve topografik koşullara bağlıdır.

Fosil yakıtların yanması sonucu oluşan kükürt oksitlerin azaltılması konusunda kullanılabilecek pek çok proses ve teknolojik bilgi mevcuttur. Günümüzde hava kirliliğini önleme veya azaltma bilincinin bir sonucu olarak bu teknolojik yöntemlerden yararlanılması gereği artık herkes tarafından kabul edilmektedir. Bu çerçevede minimum hava kirliliğine yol açacak şekilde, en iyi yanma verimi elde edilecek kaynakların değerlendirilmesi ve bunlarla ilgili ekonomik olan teknolojinin geliştirilmesi günümüzün en önemli konularındandır. Ülkemizde ise; enerji kaynaklarımız arasında en büyük paya sahip olan linyitlerimizin düşük kaliteli ve yüksek kükürtlü olması nedeniyle endüstrilerde ve ısınma amaçlı kullanımı sırasında önemli ölçüde çevre sorunlarına ve hava kirliliğine sebep olmaktadır. Bu doğrultuda; günümüz teknolojileri içerisinde bir çok yöntem kullanılmasına karşın kömürün yanma işlemine tabi tutulmadan içerisindeki yanabilir kükürdün giderilmesi işlemi dikkat çekecek şekilde öne çıkmıştır.

Bu kapsamda; Tufanbeyli Linyitlerindeki yanabilir kükürdün hidrojen peroksit (H_2O_2) çözeltisiyle uzaklaştırılması, yüksek miktardaki rezervlerin çevre kirliliğine yol açmadan ekonomiye kazandırılması açısından önemlidir.

2. ENERJİ

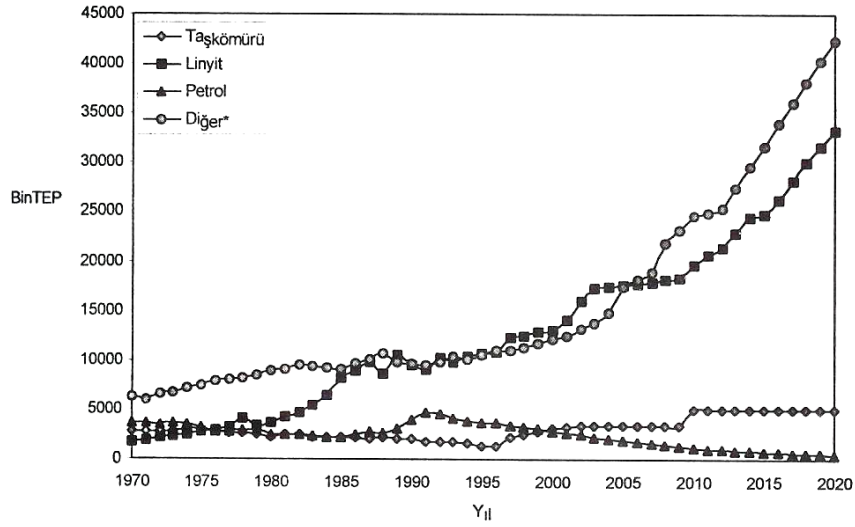
2.1. Türkiye'nin Enerji İhtiyacı

Kalkınmakta ve nüfusu hızla artmakta olan Türkiye'nin birincil enerji tüketimi ve dolayısıyla enerji ihtiyacı da büyük bir hızla artmaktadır.

Ülkenin sürekli gelişme ile ekonomik olarak büyüme gösterebilmesi için yeterli enerji arzının büyüyen ihtiyaçlar doğrultusunda sağlanması gerekmektedir. Bu zorunluluk değişik ve bol miktarda mevcut enerji kaynaklarının araştırılması gerekliliğini ortaya koymuştur.

Türkiye'de fosil yakıt rezervleri, hidrolik enerji, jeotermal enerji, güneş enerjisi, deniz dalga enerjisi, biyo kütle enerjisi gibi tükenmez kaynak potansiyelleri bulunmaktadır. Ancak bugün kullanımda ön sıralarda yer alan fosil yakıtlardan, toryum ve linyit dışında diğer enerji kaynaklarının ya yeterli rezervleri yoktur ya da teknolojik olarak kullanım alanlarında yeteri kadar yaygınlaşmamıştır (3).

1980-1998 yılları arasında birincil enerji kaynakları üretimi yıllık ortalama % 2,8 artışla 17 298 000 TEP'den 28 784 000 TEP'e yükselmiştir. Üretimdeki artışlar ülke kaynaklarının kullanımının sonucu olarak özellikle linyit ve hidrolikte meydana gelmiştir. Bu dönem içerisinde her iki kaynağında üretimleri dört kat artmıştır (Şekil 2.1). Enerji üretiminin kaynaklar bazında dağılımına bakıldığında linyitin % 44 payla ağırlıkta olduğu görülmektedir (Şekil 2.2).

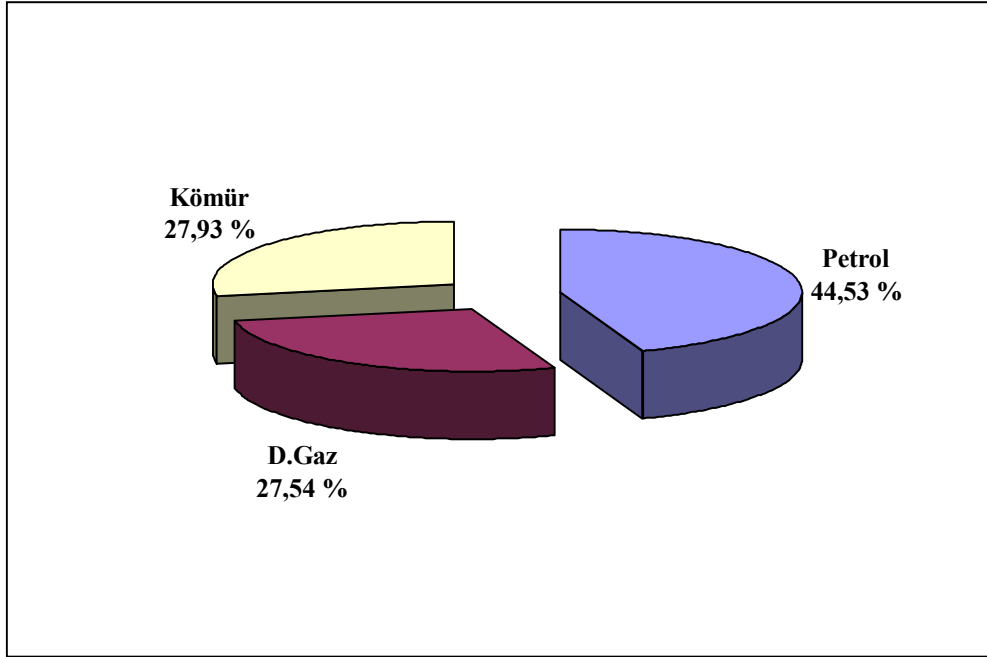


Şekil 2.1. Kaynaklar bazında birincil enerji üretimi

Çizelge 2.1. Dünya fosil yakıt üretimleri (2001 yılı)

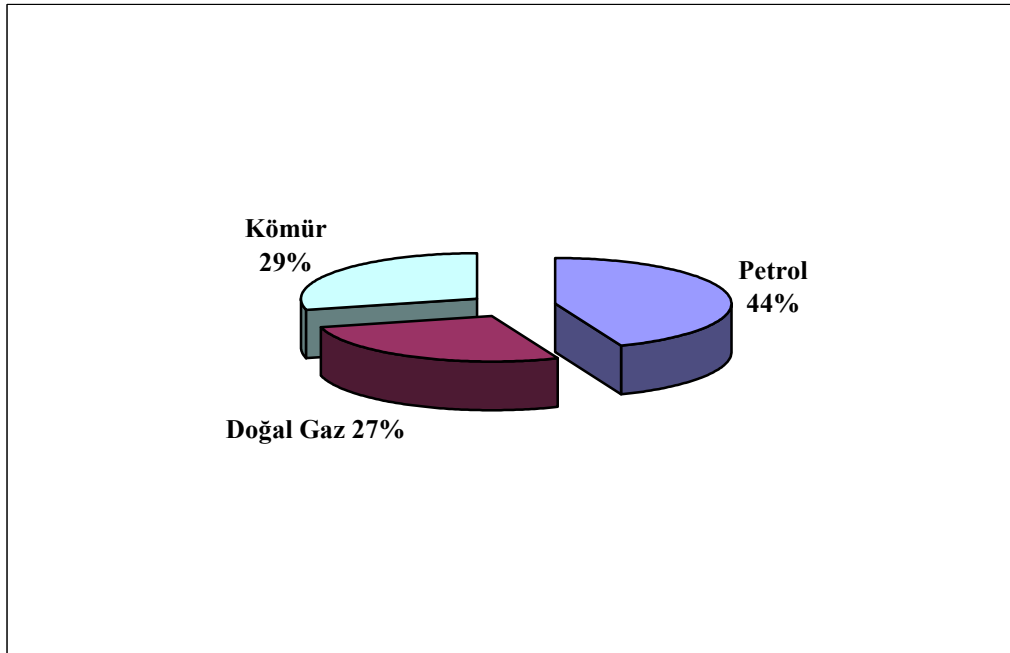
Bölge	Petrol (Milyon Ton)	D.Gaz (Milyon TEP)	Kömür (Milyon TEP)	Toplam (Milyon TEP)
Kuzey Amerika	657,4	686,0	634,0	1977,4
Orta ve Güney Amerika	354,0	90,0	36,2	480,2
Avrupa	323,7	261,3	230,4	817,2
Eski SSCB Ülkeleri	424,2	609,6	206,0	1239,8
Ortadoğu	1075,6	205,3	0,5	1281,4
Afrika	370,7	111,7	131,0	613,4
Asya ve Okyanusya	379,3	252,0	1010,2	1641,5
Toplam Dünya	3584,9	2217,7	2248,3	8050,9

2001 yılı itibari ile dünyada fosil yakıt üretimleri Çizelge 2.1’de ayrıntılı olarak verilmiş olup, bu verilere göre milyon ton olarak en çok petrol üretimi Ortadoğu’dadır. Üretimde ikinci sırayı alan kömür üretimi ise; dünyada toplam 2248,3 TEP’tir. Üretimler Şekil 2.2’de grafik olarak verilmiştir (4).



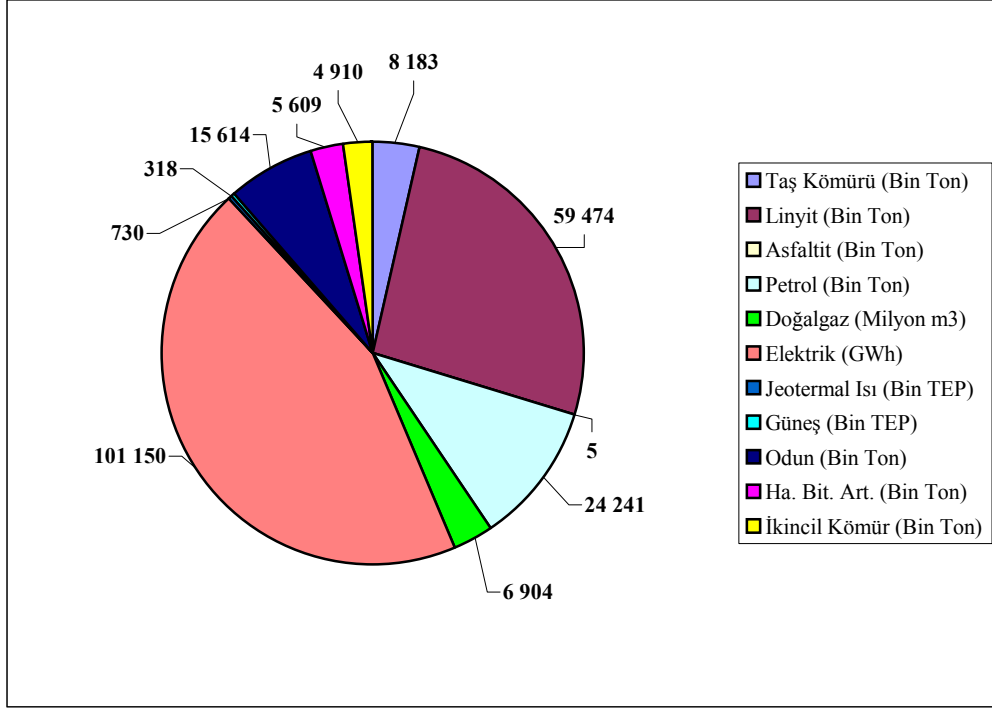
Şekil 2.2. Dünya fosil yakıt üretimleri (2001 yılı)

Türkiye’de enerji tüketimine gelince % 44 ile petrol ve % 29 ile kömür önemli paylara sahiptir (Şekil 2.3)



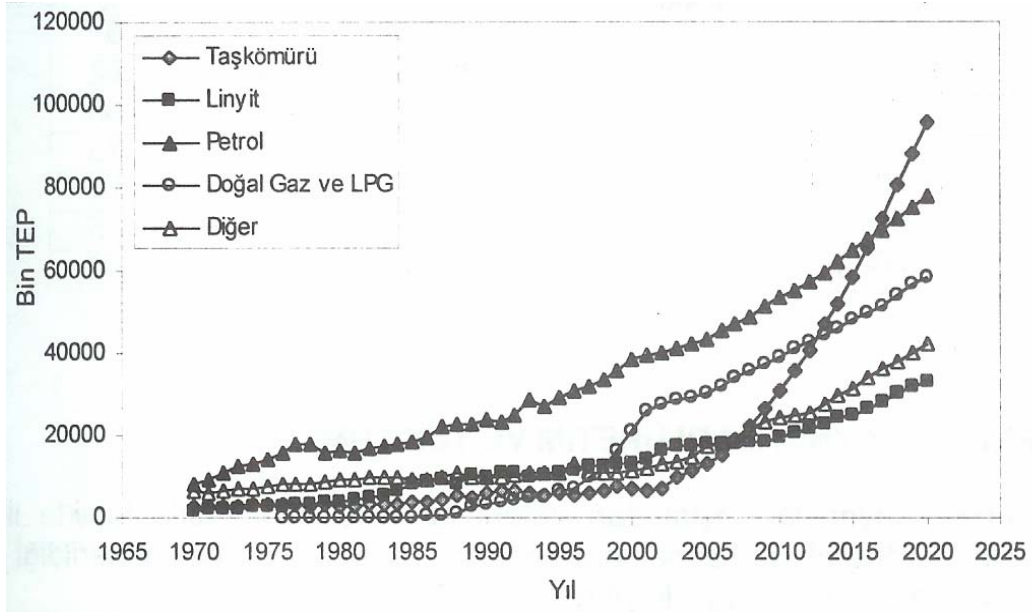
Şekil 2.3. Türkiye fosil yakıt tüketimleri (2001 yılı)

Aynı dönemde birincil enerji tüketimimiz yıllık ortalama % 6,7 artarak, 55 083 000 TEP'ten 58 772 000 TEP'e ulaşmıştır (Şekil 2.4).



Şekil 2.4. Türkiye’de nihai enerji tüketiminin kaynaklara göre dağılımı (2002)

Şekil 2.4’de görüldüğü gibi 2002 yılı itibari ile; 101 150 000 Ton ile elektrik enerjisi ilk sırada yer almakta olup, ikinci sırada bulunan linyit tüketimimiz 9 387 000 Ton’dur.



Şekil 2.5. Kaynaklar bazında birincil enerji tüketimi

Kaynaklar bazında birincil enerji tüketimimiz de ise; yıllara göre linyit tüketimindeki artışın en yüksek olduğu bir gerçektir (Şekil 2.5).

Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığınca tespit edilmiş bulunan, geleceğe yönelik birincil enerji üretim ve talep tahminleri ile talep içerisindeki üretim ve ithalatın payı yüzde olarak Çizelge 2.2’de verilmiştir.

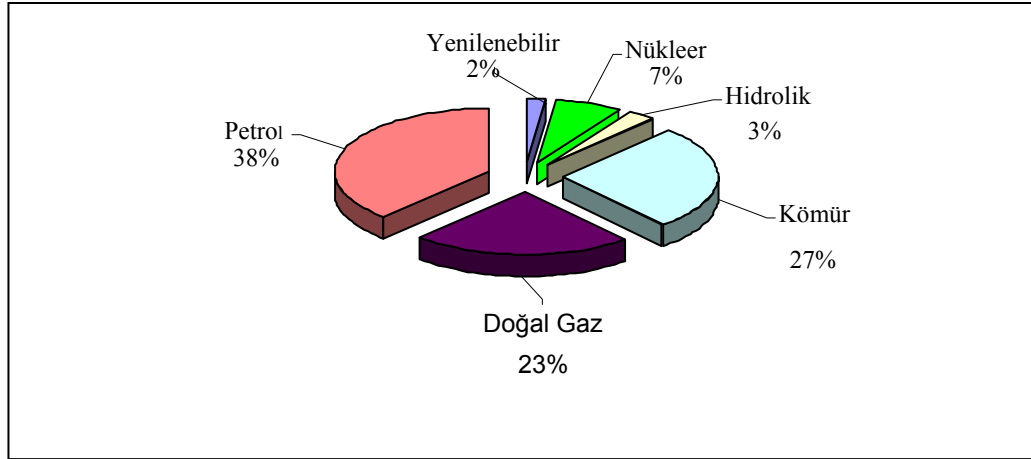
Bu verilere göre; Çizelge 2.2’den de görüleceği gibi; 1997 yılında 71,3 milyon TEP olan birincil enerji tüketiminin 2020 yılında 319 milyon TEP’e yükseleceği hesaplanmaktadır. Ayrıca 1997 yılında enerji tüketiminin % 39’u ülkemiz kaynaklarından, % 61’i ise dış kaynaklı olarak karşılanıyor iken, bu oranın değiştiği ve 2000 yılında ülke kaynaklarından % 33, dış kaynaklardan % 62,1 olduğu ve 2020 yılında bu oranın; ülke kaynaklarından karşılanan kısmının düşerek % 25 olacağı tahmin edilmektedir.

Çizelge 2.2. Birincil enerji kaynakları talep ve üretim

Yıllar	Talep (Milyon TEP)	Üretim (Milyon TEP)	%	İthalat (Milyon TEP)	%
1997	71,3	27,6	39	43,7	61
1998	74,2	28,8	39	45,4	62
2000	93,1	31,0	33	62,1	66
2005	130,9	35,5	27	95,4	73
2010	179,4	52,2	29	127,2	71
2015	237,6	60,4	25	177,2	75
2020	318,6	78,5	25	240,1	75

Dünyadaki ticari enerji tüketiminin yaklaşık % 90'ı ve genel enerji tüketiminin yaklaşık % 80'i fosil yakıtlardan karşılanmaktadır.

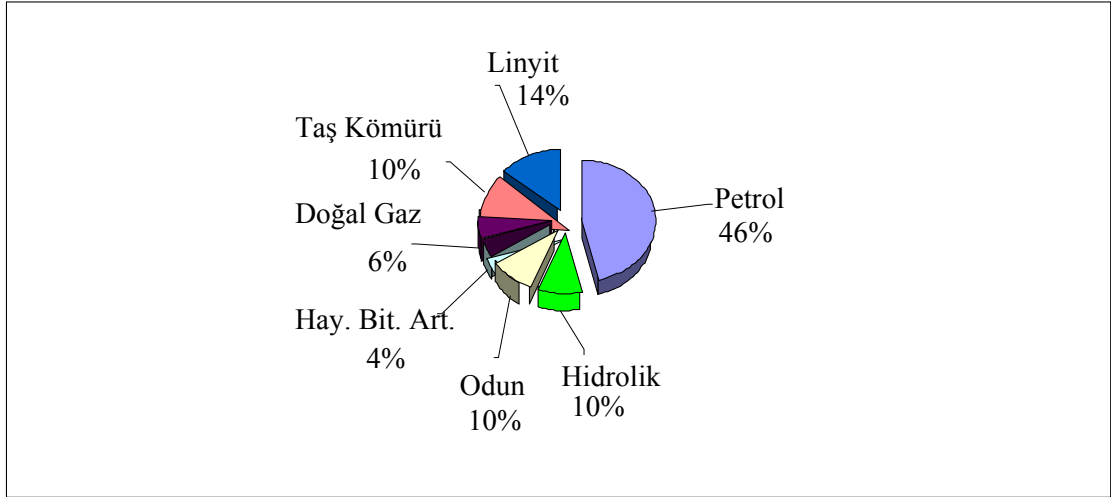
Dünya fosil yakıt tüketimine bakıldığında; ilk sırada %38 ile petrolden sonra, % 27 ile ikinci sırada kömür bulunmaktadır (Şekil 2.6).



Şekil 2.6. Dünya'daki birincil enerji tüketim kaynakları

Bu durum Türkiye'de ise; % 46 petrol, % 14 linyit, % 10 taş kömürü şeklindedir (Şekil 2.7).

Ancak dünya da son zamanlarda çevre sorunlarının artması sebebiyle, fosil yakıtlar yerine temiz enerji kaynakları olarak nitelendirilen hidrolik enerji, rüzgar enerjisi de enerji ihtiyaçlarının karşılanması için kullanılmaktadır.



Şekil 2.7. Türkiye'deki birincil enerji tüketim kaynakları

2.2. Türkiye'nin Yakıtları ve Yakıt Rezervleri

Türkiye'nin enerji altyapısında kullanılan birincil enerji kaynaklarının tamamına yakın bir bölümü fosil yakıtlardan oluşmaktadır. Türkiye'nin enerji dengesinde petrolün payı % 46, linyitin % 14, odunun % 10, taş kömürünün % 10, hayvan ve bitki artıklarının ki ise % 4, hidrolik % 10, doğal gazın ki ise % 6'dır.

Linyit tüketiminde ve linyitin Türkiye'nin enerji dengesindeki payında (1975'de %9,5, 1985'de %19,1) oldukça hızlı bir artış görülmektedir.

Çizelge 2.3. Türkiye birincil enerji kaynakları rezervi (4)

Rezervler	Görünür	Muhtemel	Mümkün	Toplam
Taşkömürü (milyon ton)	428(*)	456	245	1 129
Linyit (milyon ton)	7 339	626	110	8 375
Asfaltit (milyon ton)	45	29	8	82
Bitümler (milyon ton)	555	1 086		1 641
Nükleer Kaynaklar (Ton)				
GWh/Yıl	126 109			126 109
MW/Yıl	35 539			35 539
Ham Petrol (milyon ton)	39			39
Doğal Gaz (milyon m³)	10,2			10,2
Nükleer Kaynaklar				
Tabii Uranyum	9 129			9 129
Toryum	380 000			380 000
Jeotermal (MW/Yıl)				
Elektrik	200		4 300	4 500
Termal	2 250		28 850	31 100
Güneş (MTEP)				
Elektrik				8,8
Isı				26,4

(*)Hazır rezerv dahil

Bu artışın başlıca nedeni, linyitin petrole göre çok daha ucuz olması, temininde dışa bağımlı olunmaması, kullanımla ilgili çevre sorunlarına yönelik sınırlamaların bulunmaması ve giderek artan nüfustur. Konut sisteminde düşük kalite linyit kullanımı özellikle gelir düzeyi düşük toplum kesiminde aşırı artış göstermektedir.

Düşük kaliteli linyitlerin yakılması, gerekli emisyon kontrol önlemleri alınmadığı taktirde; tarıma elverişli toprakların çoraklaşması, orman ve bitki örtüsünün tahribatı, yeraltı sularının kirlenmesi, turistik yörelerin olumsuz yönde etkilenmesi ve halk sağlığı üzerindeki zararlı etkiler gibi sonuçlar doğuracaktır.

Şu andaki mevcut duruma göre, Türkiye'nin birincil enerji kaynakları ve potansiyeli, gelişen ekonomisi için gerekli enerjinin karşılanması ve enerji dengesinin oluşturulması için yeterli değildir. Bu nedenle Türkiye enerji yönünden dışa bağımlı bir ülke durumundadır.

Ülkemizde, düşük değerli, yani nem ve kül içeriği yüksek ve ısı değeri düşük linyitlerden, yüksek değerli linyitlere kadar çok çeşitli linyit kömürü bulunmaktadır.

2.3. Türk Linyitlerinin Özellikleri

Toplam rezervlerimizin ancak % 14'ünün nem içeriği % 20'nin altında olup, diğer rezervlerimiz ise daha yüksek oranda nem içermektedir. Ortalama nem içeriği ise; % 41,8 civarındadır. Düşük kül içerikli rezervimiz çok azdır. Linyitlerimizin % 85'inin kül içeriği % 20'nin üzerindedir. Tüm rezervlerimizin % 66'sının kükürt içeriği ise % 2'den fazladır. Görüldüğü gibi linyit rezervlerimizin içerdiği kükürt oranı önemli miktarda olup belirli limitler altına indirilmelidir. Kömür yandığı zaman bünyesindeki yanıcı kükürt, havanın oksijeni ile birleşerek SO₂ gazı oluşur.

Linyitlerimizin ısı değeri yaklaşık olarak 600 ile 6 000 kcal/kg arasında değişmektedir. Isı değeri 2 500 kcal/kg'dan az olan kömürler tüm linyit potansiyelimizin % 66,3'ünü oluşturmaktadır. Çizelge 2.4'de Türkiye'deki bazı linyitlerin rezerv miktarları ve özellikleri gösterilmiştir.

Çizelge 2.4. Linyit rezervlerimizin kalori bazında dağılımı (5)

Sahanın yeri	Rezerv (bin ton)	Kömür analizleri			Isıl değer	
		Nem %	Kül %	Kükürt %	kcal/kg	kJ/kg
Edirne-Demirhan	55 000	40,00	11,65	-	2 700	11 290
Tekirdağ-Malkara	35 000	29,78	25,7	1,53	2 490	10 410
Saray	129 152	38,02	17,52	2,02	2 500	10 450
Bursa-Çiğili-Sağırlar	57 966	31,73	21,03	1,70	2 694	11 290
Çanakkale-Çan	90 307	23	25	4,2	3 254	13 600
Bolu-Gerede-Mengen	20 500	17,35	10,85	7,6	4 800	20 065
Manisa-Soma-Eynez-Sarıkaya	144 000	18,00	20,00	1,03	4 200	17 555
Muğla-Yatağan-Eskihisar	131 068	34,93	20,75	0,99	2 782	11 630
Kütahya-Seyitömer	181 000	33,54	19,10	1,36	2 750	11 495
Tavşanlı-Tunçbilek	322 000	15,00	10,10	1,5	4 000	16 720
Ankara-Bey pazarı	153 000	10,00	23,10	4,70	3 144	13 140
Adana-Tufanbeyli	214 160	44	26	2,2	1 350	5 643
Samsun-Havza	40 000	44,00	20,00	1,01	1 600	6 690
Çankırı-Orta	100 000	51,50	23,50	0,57	800	3 345
Sivas-Kangal	176 916	47,88	21,64	-	1 342	5 610
Bingöl-Kozkova	45 000	44,04	24,81	0,60	2 060	8 610

Yukarıdaki verilerden de anlaşıldığı gibi linyit rezervlerimizin büyük çoğunluğu düşük kalori değerlerine sahiptirler. Bu sebeple linyitlerimiz ancak termik santral yakıtı olarak kullanıma elverişlidir.

Türkiye’de linyitte 1990 yılında 45,9 milyon ton olan tüketimin, yıllık ortalama % 9,6 artışla 2002 yılında 51,4 milyon ton’a ulaştığı görülmektedir. 2002 yılında linyit arzının % 82’si (41,9 milyon ton) termik santrallerde tüketilmiştir. 2002 yılında toplam nihai enerji tüketiminin % 20’sini (11,7 milyon ton eşdeğer petrol), toplam enerji arzının % 27’sini (21,2 milyon ton eşdeğer petrol) kömür oluşturur. 2020 yılına kadar ülke ihtiyacının karşılanabilmesi için, en önemli yerli kaynaklardan olan linyitin yıllık üretiminin yaklaşık 65 milyon tondan 193 milyon tona yükselmesi beklenmektedir.

Türkiye konvansiyonel fosil yakıt üretimi ile karşılayamadığı enerji talebini, fosil yakıt dış alımı ile karşılamaya çalışmaktadır. 1970 yılında 4,64 MTEP olan birincil enerji ithalatı, 1997 yılında 43,68 MTEP'e yükselmiştir. Enerji ithali için yapılan toplam ödeme 5,9 milyar ABD \$'ı düzeyinde olup, toplam ithalat içinde % 12,1'lik pay teşkil etmektedir (1).

Çizelge 2.5. Türkiye'nin fosil yakıt rezervleri (1997)

Rezervler	Görünür	Muhtemel	Mümkün	Toplam
Taşkömürü (milyon ton)	428(*)	456	245	1 129
Linyit (milyon ton)	7 339	626	110	8075**
Asfaltit (milyon ton)	45	29	8	82
Bitümlü Şist (milyon ton)	555	1 086		1 641
Ham Petrol (milyon ton)	39,0			39,0
Doğal Gaz (milyar m ³)	10,2			10,2
Kalan üretilebilir rezerv	9,4			9,4

(*) Hazır rezerv dahil

(**) 300 Milyon ton belirlenmiş potansiyel kaynakla birlikte 8 375 ton olmaktadır.

Kaynak: Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı(APKK/PFD)

Kükürt içeriği % 2-3 arasında olan bölüm, toplam rezervin %54,6'sını, kükürt içeriği % 3-4 arasında olan bölüm, rezervin % 7,7'sini oluşturur iken, rezervin % 1,9'unun da kükürt içeriği % 4'ün üzerindedir. Görüldüğü üzere linyitlerimiz oldukça yüksek kükürt yüzdeleri ihtiva etmekte olup, kükürt içeriği belirli limitler altına indirilmelidir.

Kömürün içerdiği kükürt yapıları ve mineral maddeler ile bunların kömürde bulunma durumlarından sonraki bölümlerde daha ayrıntılı olarak bahsedilecektir.

3. YAKITLAR VE YANMA

İnsanoğlunun enerji ihtiyacını karşılamak üzere egzotermik reaksiyon enerjisinden faydalandığı maddeleri genel olarak yakıt şeklinde tanımlamak mümkündür. Yakıtlar genel olarak doğal ve yapay yakıtlar olarak ikiye ayrılabilirler. Yapay olarak tanımlanan yakıtlar; petrol koku, atık maddeler (prina...vb.), doğal yakıtlar ise; bitki ve hayvan kalıntılarının meydana getirdiği fosil yakıtlar (petrol, kömür...vb.) olarak sanayide ve evlerde enerji ihtiyacının karşılanmasında kullanılırlar.

Yanma sonucu yayılan hava kirletici emisyonlar; yakıtın içerdiği külden kaynaklanan toz, eksik yanma sonucu oluşan is, duman biçimindeki toplam hidrokarbonlar (C_mH_n) ve CO, yakıtın içerdiği kükürdün yanması ile oluşan SO_2 ile yakıtın içerdiği azot ve yakma havası azotunun yüksek sıcaklıklarda oksitlenmesi ile oluşan azot oksitlerden (NO_x) meydana gelmektedir.

Çoğunlukla enerji kaynakları dört grup altında toplanarak özellikleri incelenmektedir. Katı, sıvı, gaz ve atık yakıt başlıkları altında toplanan bu yakıtlar ise; üretimi, depolanması ve kaynakları açısından çok değişik özelliklere sahiptir.

3.1. Katı Yakıtlar

Enerji üretiminde kullanılan başlıca katı yakıtlar, linyit ve taşkömürüdür. Odun, bitki ve hayvan atıkları da katı yakıtlar başlığı altında değerlendirilmekle birlikte, ticari enerji kaynağı olarak adlandırılmakta ve bu sebeple atık yakıtlar başlığı altında incelenmektedir. Bu nedenle katı yakıtlar, çeşitli tipteki kömür olarak incelenmektedir. Kömür, havanın oksijeni ile direkt yanabilen genellikle % 55-90 oranında karbon içeren, organik bitkisel kökeni olan, sert ve yandığında özelliğine göre değişik miktar ve bileşimde kül bırakan katı bir yakıt türüdür. Kömürler içerisinde bulundurdıkları safsızlıklara bağlı olarak değişik sertlikte, mat veya parlak olabilirler. Kaliteli bir kömür;

- Siyah ve parlak
- Isıl değeri yüksek
- Nem, kül ve uçucu madde içeriği düşük
- Taş ve tozu az olmalıdır.

Kömürler oluşum zamanları, sabit karbon, nem, kül, kükürt, uçucu madde ve kalorifik değerler açısından farklı özellikler taşıyabilmektedir. Aynı maden ocağından, hatta aynı damarın farklı yerlerinden alınan kömürler farklı özellikler gösterebilmektedirler.

Kömürün yapısı ve içerdiği mineral maddeler kömürün özelliklerini belirler. Kömürün inorganik madde içeriği, yanma öncesinde “mineral madde”, yanma sonrasında da “kül” olarak adlandırılır. Kömürün içerisindeki mineral madde, kömür damarı içerisinde dağılmış olarak bulunabileceği gibi, üretim sırasında taban ve tavanından kömüre karışan, kil ya da kil taşınca zengin karbonlu parçacıklardan oluşabilir. Kömürün içerdiği mineral madde Çizelge 3.1’de gösterilmiştir.

Çizelge 3.1. Kömürlerin içerdiği mineral maddeler

Mineraller	Kimyasal bileşimi	Yaygınlık düzeyi (*)
<u>Killi Mineralleri:</u>		
İllit	$KAl_2(AlSiO_{10})(OH)_2$	1
Smektit	$Al_2Si_4O_{10}(H)_{2.X}H_2O$	1
Kaolinit	$AlSi_4O_{10}(OH)_2$	1
<u>Karbonatlar:</u>		
Kalsit	$CaCO_3$	1
Dolomit	$CaCO_3.MgCO_3$	2
Siterit	$FeCO_3$	2
<u>Sülfütlr:</u>		
Pirit	FeS_2 (izometrik)	2
Markasit	FeS_2 (ortorombit)	4
Galena	PbS	4
Siferalit	ZnS	4
<u>Oksitler:</u>		
Kuvarz	SiO_3	1
Hematit	Fe_2O_3	2
Rulit	TiO_2	3
<u>Klorürler:</u>		
Silvinit	KCl	3
Halit	$NaCl$	3
<u>Sülfatlar:</u>		
Demir sülfatlar	$FeSO_4.nH_2O$	3

(*)Yaygınlık Düzeyi: (1) En yaygın, (2) Yaygın, (3) Az, (4) Pek az

Katı yakıtlardan en çok rezervi olan yakıt linyittir. Linyitin ülkemizdeki rezervi, son verilere göre 300 Milyon Ton belirlenmiş potansiyel kaynakla birlikte 8 375 Milyon Ton olmaktadır. Taşkömürü rezervimiz ise; 1 126 548 000 ton'dur (4).

Yanma; yakıtta bulunan karbon ve hidrojenin havada bulunan oksijen ile reaksiyona girmesi sonucu karbon dioksit ve su buharı ve aynı zamanda ısı açığa çıkarması olarak tarif edilir. Karbon ve hidrojenin oksijenle reaksiyona girmesi sonucu;



açığa çıkar.

Oksijen ile katı yakıtların yapılarında bulunan karbon ve hidrojen, reaksiyona girerken yakıtın safsızlığına sebep olan kükürtle de reaksiyona girer ve;



meydana gelir. Ancak bu reaksiyonlar tam yanma gerçekleştiğinde doğrudur, fakat uygulamada bu teori çoğu zaman değişebilir ve özellikle yanma reaksiyonu için gerekli olan hava bu durumda da oksijen miktarı belirlenenden daha azdır. Bu şartlarda karbon ve kükürt yeterli oksijen olmadığı için farklı bileşikler oluşturabilir.

3.2. Sıvı Yakıtlar

Sıvı yakıtlar ham petrolün rafinerisi ile elde edilen yakıtlardır. Kömürün sıvılaştırılması yolu ile de sentetik olarak sıvı yakıt elde etmek mümkün olmakla birlikte sıvı yakıtların asıl kaynağı ham petroldür.

Petrol, karbon ve hidrojenin değişik ve karışık bileşenlerinden oluşur. Az miktarda azot, kükürt ve bir takım metaller'de bileşiminde yer alır. Petrol bileşimindeki karbon sayısına göre; gaz (1-4 arasında C), sıvı (5-16 arasında C) ve bazen de katı (16-60 arasında C) halde bulunur. Sınıflandırmaları genellikle yakıtın viskozite ve özgül ağırlık değerlerine göre yapılır. Kükürt içeriği yönünden hava kirliliği oluşturan sıvı yakıtları genel olarak beş gruba ayırmak mümkündür.

1. Motorin
2. Hafif fuel-oil
3. Orta fuel-oil

4. Ağır fuel-oil
5. Çok ağır fuel-oil

Bu sınıflandırmada yakıtın özgül ağırlığı önemli bir rol oynamaktadır. Ancak yakıt yağlarının sınıflandırmasında esas olarak viskozite değerleri göz önüne alınır.

Viskozite bir akışkanın akmaya karşı gösterdiği dirençtir. Kinematik ve dinamik viskozite olarak iki şekilde tarif edilir. Yakıtların sınıflandırılmasında esas olarak kinematik değer dikkate alınır. CGS sisteminde birimi santistok olarak verilir.

Kinematik viskozite sıcaklığa bağlı bir değerdir. Bir yakıtın viskozitesi sıcaklığı arttıkça azalır. Sözgelimi ağır yakıt yağları ortam sıcaklığında adeta bir çamur kıvamında iken ısıtılınca viskozitesi azalır ve incelir. 120°C sıcaklıklarda aynı yağlar brülörden püskürtülerek, pülverize edilebilecek inceliğe ulaşır.

Sıvı yakıtların bileşimleri, özellikleri ve bazı yaklaşık yanma ürünleri Çizelge 3.2’de verilmiştir (6).

Çizelge 3.2. Sıvı yakıtların bileşimleri, özellikleri ve bazı yaklaşık yanma ürünleri

		Gazyağı	Motorin	Marin Dizel	Fuel Oil 4	Fuel Oil 5	Fuel Oil 6	Fuel Oil 7
Karbon oranı %		86,3	85,9	85,8	85,7	85,4	85,3	85,2
Hidrojen oranı %		23,6	13,2	12,7	11,4	11,3	11,2	11
Kükürt oranı %		0,05	0,7	1	2,5	2,9	3	3,3
Yaş duman Gazları miktarı (Nm ³ /kg)	CO ₂	1,305	1,6	1,599	1,595	1,59	1,588	1,585
	SO ₂	0,0003	0,0049	0,007	0,018	0,02	0,021	0,022
	H ₂ O	1,4981	1,467	1,410	1,265	1,255	1,242	1,221
	N ₂	8,86	8,81	8,76	8,47	8,41	8,4	8,34
Yoğunluk (kg/m ³)		780	830	880	950	960	970	980
Üst ısı değeri (kcal/kg)		11150	10950	10710	10370	10310	10270	10210
Alt ısı değeri (kcal/kg)		10400	10220	10040	9750	9700	9650	9600

TSE'nin yaptığı sınıflandırma:

TS 2177 sayılı Türk Standardı ise sıvı yakıtlardan olan yağ yakıtları yine viskozite değerlerine göre dört gruba ayırmaktadır. Bu gruplar şöyle sıralanabilir.

- Fuel-oil 4 veya marine diesel
- Kalorifer yakıtı
- Fuel-oil 5
- Fuel-oil 6

Sıvı yakıtların ısı değeri yüksektir. Ortalama alt ısı değeri 10 000 kcal/kg mertebesinde (6).

Çizelge 3.2'de görülmemekle beraber kül oranı çok düşüktür. Müsaade edilen su, kükürt ve diğer yabancı madde oranları ağır yakıtlara gidildikçe artar.

3.3. Gaz Yakıtlar

Gaz yakıtların sıvı ve katı yakıtlara göre üç üstünlüğü bulunmaktadır. Birincisi bir fiziksel yükleme boşaltma işlemi olmaksızın gaz yakıt merkeze pompalanabilir. İkincisi tamamen yanarlar ve yanma sonucu kül veya artık madde bırakmazlar. Üçüncüsü de gaz alevinin kontrolü daha kolay olduğu için daha az duman çıkışına sebep olurlar. Gaz yakıtların en büyük sorunu depolama zorluğudur. Gaz yakıtlar esas olarak doğal gazlar ve yapay gazlar olmak üzere ikiye ayrılırlar.

Doğal gaz

Petrol ve kömür gibi doğada kendiliğinden bulunurlar. Doğal gaz; renksiz, kokusuz, zehirsiz ve havadan daha hafif bir gaz olup çeşitli proseslerden geçirilerek kullanılır. Temiz, kaliteli, güvenilir bir yakıttır.

Eski SSCB'den alınarak ülkemizde kullanılmaya başlanan doğalgazın kükürt miktarları hakkında BOTAŞ tarafından verilen değerler aşağıda sıralanmaktadır.

Doğalgazın Kükürt miktarları:

Hidrojen Sülfür (H_2S):Max 5,10 mg/m³

Merkaptan Kükürt :Max 65,30 mg/m³

Toplam Kükürt :Max 102,00 mg/m³

Sıvılaştırılmış doğal gaz

Doğal gazın sıvılaştırılması eski bir yöntem olmakla birlikte son zamanlarda depolama ve nakliye için yeniden gündeme gelmiştir. Doğal gaz yüksek basınç altında hacminin küçültülmesi amacıyla sıvılaştırılır.

Kömür gazı (hava gazı)

Kömürün distile edilmesi, yani kömür içindeki yanabilir gazlardan olan uçucu maddelerin atılması ile elde edilir. Genellikle evlerde yemek pişirme ve sıcak su üretimi amacıyla kullanılır. Isıl değeri $4\,900 - 5\,300 \text{ kcal/m}^3$ arasındadır.

Su gazı

Buhar ile kokun muamele edilmesi ile üretilir. Isıl değeri düşük olup 900 kcal/m^3 civarındadır. Bu sebeple başka gazlarla karıştırılarak kullanılır.

Kömürün gazlaştırılması

Kömürün buhar ve az hava ile kısmi yakılması sonucu elde edilir. Özellikle düşük kaliteli linyitlerin kazanlarda doğrudan yakılması yerine, çıkarıldığı bölgede gazlaştırılması ve elde edilen gaz yakıtın kullanım alanlarına gönderilmesi yönünden geniş çalışmalar yapılmaktadır.

Sıvılaştırılmış petrol gazları (LPG)

Propan, bütan, pentan gibi petrolün damıtılması sonucu açığa çıkan ürün gazlara bu ad verilir. Bu gazlar basınç altında sıvılaştırılmış olarak çelik tüplerde pazarlandığı için tüp gaz adı da verilir. Ekonomik, güvenli ve konforlu bir yakıt türüdür. Yanma sonucu bacadan su buharı atılır. Bu nedenle yanma sonucu açığa çıkan buhar ancak soğuk havalarda beyaz sis halinde görülür.

3.4. Atık Yakıtlar

Endüstride üretim sonucu açığa çıkan ısıl değeri yüksek bazı bitkisel atıklar yakıt olarak kullanılmakta ve atık yakıt olarak isimlendirilmektedir. Ayrıca sanayide oluşan atık yağlar da yakıt olarak kullanılmaktadırlar.

- a) Prina: Zeytin küspesinin preslenmesi ile elde edilen prina daha sonra yağ oranı % 8'e indirilerek verimli bir alternatif katı yakıt oluşturulur. Üst ısı değeri yağsız türler için 4 250 kcal/kg, yağlı türler için 5 150 kcal/kg'dır.
- b) Valonya (Palamut Küspesi): Alt ısı değeri 4 480 kcal/kg olup Türkiye'de hammaddesi oldukça boldur.
- c) Pamuk Sapı: Alt ısı değeri 4 075 kcal/kg, üst ısı değeri 4 390 kcal/kg olup en büyük sorunu mevsimlik bitki olduğu için depolanması gerekmektedir.
- d) Ağaç Yongası: Sert ağaçlarda (meşe, gürgen) 4 390 kcal/kg, yumuşak ağaçlarda (çam, ıhlamur, kavak) 4 500 kcal/kg alt ısı değeridir.
- e) Fındık Kabuğu: 3 800 kcal/kg alt ısı değere sahip olup % 8,5 nem içerir.
- f) Diğer Atıklar: Bu tür atıkların yanı sıra endüstriyel atıklar da vardır.

Yine normal katı yakıt kazanlarında yakılabilen bu atıkların en önemlisi endüstriyel yağlardır. Bunların dışında lastik, çöp, naylon, kağıt, bez, üstüğü vb. gibi atıklarda yakıt olarak kullanılmaktadırlar. Ayrıca çimento fırınlarında lastik ve benzeri atıkların yakılması son yıllarda yaygınlaşmaya başlamıştır. Bu durumda kontrolsüz emisyonlar ve beraberinde artan çevre sorunlarına sebep almaktadır (6).

Yakıtların çeşitliliği yanma olayı ve yakma proseslerinin de farklılaşmasına sebep olmaktadır. Isınma amaçlı veya endüstride kullanılan yakıtlar uygun yakma sistemlerinde yakılmalıdırlar, aksi takdirde kaliteli olan bir yakıt dahi yeterli yanma verimini elde edemediği yakılmış olabilir. Bunun dışında yakıtın içeriği, safsızlığı hem yanma verimini, hem de açığa çıkan emisyonların niteliklerini belirler. Bu durumda CO, SO_x, NO_x gibi toksik yanma ürünleri meydana gelir.

4. KÜKÜRT OKSİTLERİNİN ÇEVRE ÜZERİNE ETKİLERİ

Fosil yakıtların yanması sonucu oluşan kükürt oksitler, özellikle kükürt içeriği yüksek olan kömürlerin yakılması sonucu bol miktarda atmosfere verilir. Kükürt oksitler doğrudan ya da dolaylı olarak çevreye ve insan sağlığına olumsuz etkiler yaparlar. (7) Bunları inceleyecek olursak;

4.1. Halk Sağlığı Üzerine Etkileri

Kömürün yakılması sonucu oluşan kükürt oksitler (SO_x) içerisinde en önemli pay kükürt dioksit (SO_2) gazına aittir. Bu gaz yanmayan, renksiz bir madde olup 0,3-1 ppm derişimler de ağızda karakteristik bir tat bırakmakta, 3 ppm'in üstünde ise boğucu bir hisse yol açmaktadır. Havadaki SO_2 ile insan sağlığının ilişkili olduğu belirlenmiştir. SO_2 'nin solunum yolu rahatsızlıkları yarattığı özellikle akciğer yetmezliği ve solunum sistemi hastaları için öldürücü olabileceği düşünülmektedir.

4.2. Tarıma Olan Etkileri

SO_2 atmosferde oldukça hızlı bir oksitlenmeyle kükürt trioksit (SO_3) ve sülfatlara dönüşür. SO_3 ise sülfürik asitin anhidriti olup; yağmur veya yoğunlaşmış nem (sis) damlalarıyla birleşerek havada bu asitin oluşmasına ve çok az miktarda bile olsa asidik gazların yağış içerisinde çözünerek çok şiddetli asidik ($pH = 2-6$) yağışlara sebep olur. Bu yağışlar; yüzey sularına, bitki örtüsüne ve tarihi eserlere zarar vermektedir.

4.3. Yer Altı Sularına Olan Etkileri

Meydana gelen asit yağışları; toprağın yapısını bozar, yer altı sularına karışarak suların asitlenmesine sebep olur.

4.4. Korozi Etkileri

Kömürdeki kükürt, gazların içindeki su buharı ile sülfürik asit meydana getirerek kömürün yakıldığı kazanların bacalarında ve ızgaralarında aşınmaya neden olduğu gibi binaların dışındaki sıva ve boyalarında bozulmalara neden olur.

4.5. Orman ve Bitki Örtüsüne Olan Etkileri

Doğal filtre görevi yapan ormanlar kirli havayı % 50 oranında temizleme gücüne sahip olmakla birlikte, ağaçların yaprakları etkilenmekte ve klorofil tahrip olmaktadır. Klorofilin tahrip olması solunum ve büyüme için gerekli olan karbonhidrat sentezinin azalmasına veya tamamen durmasına neden olabilir. Karbonhidrat sentezinin duraklaması ağaçların solunum yapmayıp ölmelerine (boğulmalarına) sebep olan olumsuz etkileri ortaya çıkarmaktadır.

Ayrıca; oluşan sülfatlar ise çoğunlukla 0,2-0,9 m çapa sahip katı tanecikler şeklinde olup, görünür ışığın 0,4-0,8 m olan dalga ile girişim yaparak görüş uzaklığını azaltır.

Kömürün yakıt olarak kullanılmasından bu yana sebep olduğu çevre kirliliği de buna paralel olarak büyümektedir. Yalnızca linyitlerin değil bütün fosil yakıtların ısıtma, ulaşım ve endüstriyel amaçlar için yakılması sonucu ortaya çıkan yanma ürünlerinden kaynaklanan (SO_x, NO_x, CO ...vb.) çevre kirliliği günümüzde hem gelişmiş hem de gelişmekte olan ülkelerin en büyük problemlerinden birisi olmuştur.

Yanmadan kaynaklanan hava kirliliği; kullanılan yakıt miktarına, yakıtın kirlilik ve yanma özelliğine, yakıt sistemleri ve işletme koşullarına, kirlilik emisyonlarının atmosfere verme biçimine, topografik ve meteorolojik koşullara bağlı olarak değişmektedir. Örneğin; yakma sistemi tasarımı, yakıt seçimi ve hazırlanması, yakma sistemleri için yer seçimi, sistemlerin işletilmesi vb. gibi tüm teknolojik-mühendislik yatırım ve işletme maliyetlerinde hava kirliliği sorunu göz önünde tutulmalıdır.

Hava kirliliğinde özellikle hangi yakıtın kullanıldığı, yanmanın nasıl bir yakma sisteminde gerçekleştiği ve hava/yakıt oranı önemlidir. Yakıt olarak kullanılan kömürün kükürt oranı ve tam yanmanın gerçekleşip gerçekleşmemesi yanma sonucu açığa çıkacak olan emisyonları doğrudan etkilemekte, bu sebeple kullanılan yakıtın iyi olması, gerekiyorsa yakıtın iyileştirilmesi ya da yanma sırasında veya baca gazında emisyonların kontrol edilmesi gerekir.

Kömür, yapısında bulunan kükürtlü bileşiklerden dolayı, doğrudan yakıt olarak kullanıldığında önemli ölçüde çevre kirlenmesine yol açar. Yanma esnasında kükürdün bir kısmı kükürt dioksit gazına dönüşerek çevreye yayılır.

Kükürt dioksitin canlılar üzerine önemli ölçüde zararlı etkileri vardır, insanlarda başta solunum yolu hastalıkları olmak üzere, ölüme kadar varan etkileri söz konusudur. Bitkiler üzerinde de, ya gelişmelerini engelleyici ya da tamamen öldürücü etkileri olduğu bilinmektedir (8).

Atmosfere yayılan kükürt dioksit, hava oksijeni ile çeşitli katalitik etkiler yardımıyla birleşip kükürt trioksite dönüştükten sonra, nem ve yağmur damlaları ile sülfürik asit verir. Oluşan asidin yapılar ve sanat eserleri üzerinde de tahrip edici etkisi vardır. Kükürt oksitler ayrıca bitki yapraklarında asit halinde toplanıp bitkinin köklerine kadar inerek azotu sindiren bakterilerin ölmesine yol açar ve toprağın asitliğini artırır. Doğanın en önemli döngülerinden olan azot döngüsüne zarar verir.

Ayrıca oluşan asit, toprak üzerine çökeildiğinde bitkilere zarar verdiği gibi, göl sularına çökeildiğinde suyun asitliğini artırdığından, göldeki canlıların ölümüne sebep olur .

Bu durumda kullanılan yakıtların iyileştirilmesi gerekir. Bu iyileştirmeler farklı fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemlerle yapılmaya çalışılmaktadır. Genel olarak yakıtlarda iyileştirmeyi gerektiren nedenler Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Çizelge 4.1.Yakıtlarda iyileştirmeyi gerektiren nedenler

TEKNOLOJİK		EKONOMİK			EKOLOJİK	
Kükürt	Isıl Değer	Nem		Taş, toz	Kükürt	Kül
Yöntem 1.Flotasyon 2.Manyetik ayırma		Yöntem			Yöntem 1.Flotasyon 2.Manyetik ayırma	
		1.Süzme 2.Kurutma	1.Yıkama 2.Gravite yöntemleri	1.Elle ayırma 2.Eleme		
Kazanç		Kazanç			Kazanç	
1.Korozyon azalır 2.Kendiliğinden yanma azalır 3.Tüketici istekleri karşılanır		1.Nakliyeden tasarruf 2.Yakıcı kapasite artışı 3.Yakma kolaylığı 4.Yakma kaybı azalışı 5.Kül miktarında azalma			1.Sağlıklı yaşam 2.Çevreye saygı 3.Atık azalması	
Gider: 1.Zenginleştirme giderleri 2.Zenginleştirme kayıpları						

Yaşam düzeyini ve ürün kalitesini olumsuz yönde etkilemeden en az yakıt kullanımı ile istenilen sosyal ve ekonomik amaçlara ulaşmak yani enerjiyi verimli kullanmak hava kirliliğinin azaltılmasında birinci faktör olarak ortaya çıkmaktadır.

5. KÖMÜRDE BULUNAN KÜKÜRT YAPILARI

Kömür, endüstriyel yönden vazgeçilmez bir hammadde. Yakıt olarak kullanıldığı gibi, birçok kimyasal maddenin üretiminde ham madde olarak da kullanılmaktadır. Bu öneminden dolayı son yıllarda kömür kullanımını daha verimli kılmak için, kömürün fiziksel ve kimyasal yapısı üzerine çok sayıda araştırma yapılmış ve bu çalışmalar halen devam etmektedir.

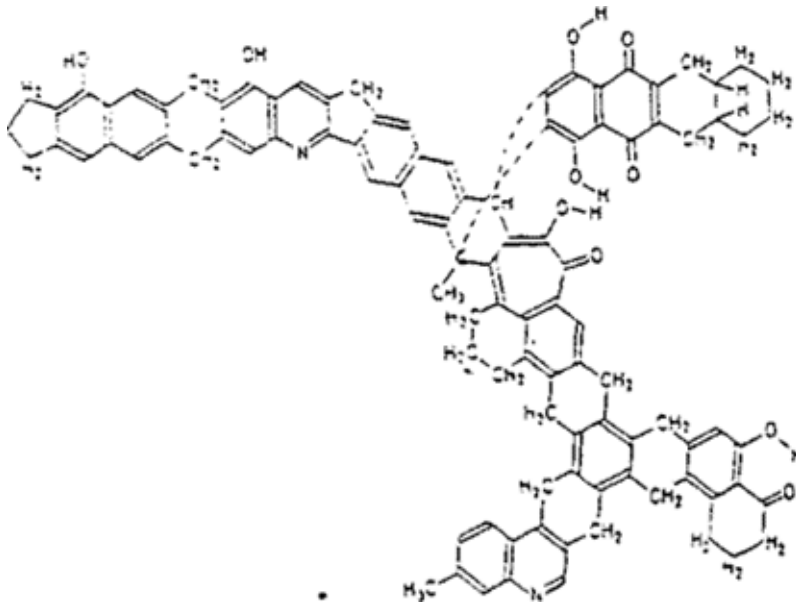
Bitkisel kökenli olan kömür, son derece kompleks bir yapıya sahip olup, organik ve inorganik bileşenlerin heterojen karışımıdır. Organik bileşen içinde başlıca karbon, oksijen, hidrojen, azot ve kükürt ihtiva eden kömürde, bu elementlerin oranı kömürden kömüre farklılık göstermektedir.

Kömürün organik çözücülerdeki çözünürlüğünün çok sınırlı olması, yapı tayininde kullanılan çeşitli spektroskopik yöntemlerin uygulanmasını zorlaştırmaktadır.

Çözünürleştirme sırasında uygulanan işlemlerden dolayı, kömürün organik yapısında bazı değişimler olmakta, elde edilen ürünlerin incelenmesiyle ortaya konan yapı başlangıçtaki yapıyı tam olarak yansıtmamaktadır.

Gaz-kütle spektroskopisi, infrared spektroskopisi, nükleer manyetik rezonans spektroskopisi, X-ışınları kırınımı yöntemi, elementel analiz ve bunun gibi bir çok yöntemin birlikte uygulanmasıyla elde edilen verilerden, incelenen kömür için ortalama bir model yapı ileri sürülebilmektedir.

Bu model yapılardan kömürün; birbirlerine metilen, eter ve kükürt çapraz bağlarıyla bağlı alkil süstitüe polinükleer aromatik ve hidroaromatik toplulukları ihtiva ettiği kabul edilmektedir. Bu toplulukların çevresinde karboksil, hidroksil ve amin fonksiyonel grupları da yer almaktadır. Buna göre bitümlü bir kömür için önerilen model yapı Şekil 5.1'de görülmektedir.



Şekil 5.1. Wiser tarafından bitümlü bir kömürün organik yapısı için önerilen model yapı (10).

Kömürde anorganik maddelerin tümü mineral madde olarak adlandırılır. Bu maddeler kömür ile iyi bir şekilde karışmış olarak bulunabileceği gibi, damarlar halinde de bulunabilir .

Mineral maddelerin fiziksel yöntemlerle analizi güçtür. Çünkü, mineral madde kömürün organik matrissiyle iç içedir. Mineral madde içeriği, genellikle standart yöntemlerle tayin edilmiş kül içeriğinden faydalanarak çeşitli yollarla hesaplanır. Mineral maddenin miktar ve bileşiminin tayini için, özellikle son zamanlarda "düşük sıcaklık küllendirmesi" yöntemi uygulanmaktadır. Bu yöntemde kömürün mineral bileşenleri değişmeye uğratılmadan organik bileşenler giderilmekte ve daha sonra mineral faz spektroskopik yöntemlerle analiz edilmektedir.

Kömürde yaygın olarak bulunan mineraller; killer (kaolinit, illit, montmorillonit, illit-montmorillonit karışımı), karbonatlar (siderit, ankerit, kalsit, dolomit), sülfürler (pirit ve markasit), oksitler (kuvars ve rutil), klorürler (silvin ve halit) ve sülfatlar (jips ve jarosit) şeklinde sayılabilir.

Kömür tam olarak yakıldığında, geride kalan inorganik kalıntıya kül adı verilir. Kül, miktar ve bileşim yönünden mineral maddeden farklıdır. Bir kömürün kül bileşenleri asidik ve bazik bileşenler olarak sınıflandırılabilir. Asidik bileşenler; silika ve alümina olup, bileşenler ise demir, kalsiyum ve alkali oksitlerdir. Bitümlü bir kömürün kül bileşenleri Çizelge 5.1'de görülmektedir (10).

Çizelge 5.1. Bitümlü bir kömürün kül bileşenleri

Bileşen	Kül ağırlığı %
SiO ₂	20-60
Al ₂ O ₃	10-35
Fe ₂ O	35-35
CaO	1-20
MgO	3-4
TiO ₂	0,5-2,5
Na ₂ O+K ₂ O	1-4
SO ₃	0,1-12

Bir kömürün çeşitli kimyasal işlemlerdeki davranışı, nem tutma kapasitesi ve çeşitli maddeleri adsorplama eğilimi gibi özellikleri porozite ile yakından ilişkilidir. Kömürde aromatik ve hidroaromatik birimlerin bloklar halinde bulunduğu inanılmaktadır.

Daha önce de belirtildiği gibi metilen, oksijen ve kükürt çapraz bağlarıyla bağlanmış olan bu birimlerin kömürde düzensiz bir şekilde bulunmasının porozite oluşumuna yol açtığı düşünülmektedir. Kömürde değişik boyutlarda gözenekler bulunmaktadır. IUPAC'ın sınıflandırmasına göre; çapları 500 Å'dan daha büyük olan gözenekler makroporlar, 20-500 Å arası porlar mezoporlar, 8-20 Å arası olanlar mikroporlar ve çapı 8 Å dan küçük olanlar ise, submikroporlar olarak adlandırılmaktadırlar (11).

Porozite; kömür rankı ile önemli ölçüde değişmektedir. Düşük ranklı kömürlerde daha ziyade makroporlar baskın iken, yüksek ranklı kömürlerde mikroporlar baskın hale gelmektedir .

Bir kömürdeki porozite, kömürün maseral bileşimine bağlı olarak da değişir. Kömür maseral grupları arasında en yüksek poroziteye vitrinitler sahip iken, en az poroziteye sahip maseral gruplar eksinitlerdir.

Kömürler değişen miktarlarda su ihtiva ederler. Su miktarı; porozite, oksijen fonksiyonel grupları, organik safsızlıkların miktar ve tipine bağlı olarak değişir. Yapılan araştırmaların çoğunda, suyun kömürde bir ana bileşen olup, serbest, yüzey, kapiler, higroskopik, bağlı, adsorbe ve hatta çözünmüş su şeklinde olduğu bulunmuştur. Suyun kömürde bulunma oranı düşük ranklı kömürler için % 30-70 arasında iken, bitümlü kömürlerde % 10 veya daha az değerlerdedir .

Kömürlerin yapısında bulunan karbon; kömürün ısı değeri belirler ve dolayısı ile kömür ısı değeri göre kullanım sahası bulur. Ancak içerisinde bulunan nem, kükürt, inert maddeler kömürün ısı değeri doğrudan etkiler.

Kömür kullanımını etkileyen önemli bileşenlerden biri olan kükürt; kömürlerde dört ayrı yapıda bulunabilir.

a) Organik Kükürt;

Kömürde hidrokarbon yapıya bağlı olarak bulunan kükürdün tamamına organik kükürt denilir. Organik kükürt bileşikleri kömürde asıl yapının bir parçası olarak düzgün dağılmış halde bulunur. Bu tür kükürdün kaynağı kömürü oluşturan bitkisel maddelerdir. Bu maddelerin kömürden ayrılması mümkün değildir. Kömürdeki organik kükürt yüzdesi, kömür yıkama işlemleriyle elde edilebilecek en düşük kükürt yüzdesidir. Kömürdeki organik kükürt, merkaptanlar ya da tioller ($R-S-H$), sülfürler ya da tio-eterler ($R-S-R'$), disülfürler ($R-S-S-R'$) ve tiofen halkaları ihtiva eden aromatikler de bulunur.

b) Elementel Kükürt:

Kömürlerde çok ender bulunur, bu yüzden kükürtten arındırılmada pek dikkate alınmaz, bazı kömürlerde % 0,15'e kadar elementel kükürde rastlanmıştır.

c) Sülfat Kükürdü

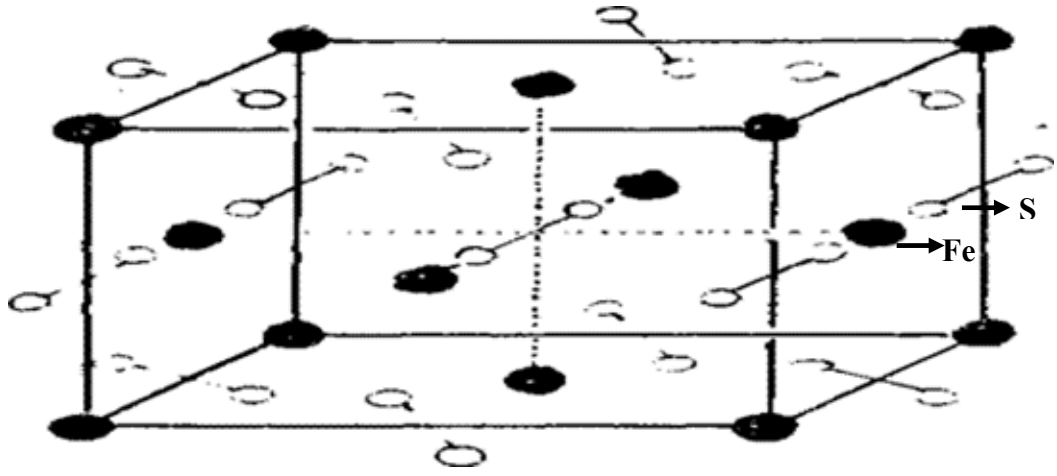
Sülfat kükürdü çoğunlukla demir ve kalsiyuma az miktarda da magnezyuma bağlı olarak tuzları halinde bulunur. Kömür yandıktan sonra külde kalır. Sülfat kükürdü kömür hazırlama açısından bir problem oluşturmaz. Kükürtten arındırmada göz önüne alınmaz.

d) Piritik Kükürt

Kömürlerdeki piritik kükürdün kaynağı tartışma konusudur. Piritik kükürt; pirit ve markasit minerallerinden oluşur. Her ikisi de aynı (FeS_2) kimyasal formüle sahiptir. Fakat kristal yapıları farklıdır. Pirit; kübik, markasit ise; ortorombik yapıdadır. Pirit markasitten daha karardır ve daha yaygın olarak bulunur. Markasit ısıtma ile piritin kristal yapısına çevrilebilir.

NaCl tipi kristale sahip piritin birim hücresi Şekil 4.2'de verilmiştir. NaCl birim hücresindeki anyonların ağırlık merkezine iki anyondan oluşmuş halter biçimindeki S-S grubunun ağırlık merkezi yerleştirilir. Katyonlar aynen kalır.

NaCl yapısındaki pirit kristalinde S-S bağ uzunluğu 217 μm , rutil yapısındaki markasitte ise 221 μm ' dir. Pirit mineralinin yoğunluğu 5,0 g/cm^3 olmasına karşılık kömür piritinin yoğunluğu 3,2 ile 3,4 g/cm^3 olup, ortalama 60 mikrometre çapındaki kömür pirit örneğinin yüzey alanı 40 000 cm^2/g olarak bulunmuştur. Bu değer mineral pirit için bulunan değerden büyüktür.



Şekil 5.2. Pirit kristalinin birim hücresi

6. KÜKÜRT TUTMA YÖNTEMLERİ

Kömürün yakılması esnasında atmosfere yayılan kükürt dioksit miktarını azaltmak amacıyla uygulanan işlemler, uygulanış aşamalarına göre başlıca üç grupta toplanabilir.

1. Yanma öncesi kükürt arıtma prosesleri,
2. Yanma esnasında kükürt arıtma prosesleri,
3. Yanma sonrası kükürt arıtma prosesleri,

6.1. Yanma Öncesi Kükürt Arıtma Prosesleri:

Yanma öncesi kükürt arıtma prosesleri; fiziksel, kimyasal ve biyokimyasal yöntemler olmak üzere başlıca üç grupta toplanmaktadır.

6.1.1. Fiziksel yöntemler

Kömürün organik ve inorganik kısımları birbirinden farklı fiziksel ve manyetik özelliklere sahiptir. Fiziksel yöntemlerle kükürdün giderilmesinde, kömürün organik ve inorganik kısımları arasındaki bu farklılıklardan yararlanılmaktadır. Uygulanan fiziksel yöntemlerle kömürün sadece inorganik kükürt içeriğinde belli bir azalma sağlanabilmektedir.

Fiziksel yöntemlerle kömürden kükürdün uzaklaştırılmasında, suda çözünebilen sülfat kükürdü, yıkama esnasında giderilmekte ve hava kirliliğine neden olmamaktadır. Organik kükürt ise; kömür bünyesine bağlı olduğundan fiziksel yöntemlerden etkilenmemekte ve kömürden uzaklaştırılamamaktadır.

Fiziksel yöntemlerle kömürden sülfat kükürdünün yanı sıra piritik kükürt de uzaklaştırılır. Piriti kömürden fiziksel olarak uzaklaştırma yöntemleri yağ ve kuru yöntemler olmak üzere ikiye ayrılır. Bunlar ise (12);

I. Yağ Yöntemler

- Jigler,
- Sarsıntılı masa,
- Flotasyon,
- Hidrosiklon,
- Ağır ortam siklonu,
- Yüksek alan şiddetli yağ manyetik ayırma,

II. Kuru Yöntemler

- Yoğunluk esasına dayalı toz atımı,
- Elektrostatik ayırım,
- Yüksek alan şiddetli kuru manyetik tambur ayırıcısı,
- Kuru akım ayırımı,

Literatürde; yakma öncesi desülfürizasyon yöntemlerinin yakma esnasında ve yakma sonrasında kükürt tutma yöntemlerine göre bazı üstünlüklerinin olduğu anlatılmaktadır. Yakma öncesi desülfürizasyon yöntemi; çevre kirliliğini azaltmada önemli olduğu gibi bu yöntemle kükürt içeriği belli bir değere düşürülmüş kömürün kullanılması metalürjide bir çok problemi ortadan kaldırmaktadır (12).

Fiziksel yöntemlerle kömürden sadece pirit ve çözülebilir sülfatlar giderilmektedir. Fiziksel yöntemlerden manyetik ve elektrostatik ayırma pirit ve kömür maddesinin farklı manyetik ve elektriksel özellik göstermesi, yoğun ortam ve hidrolik ayırma kömür maddesi ve piritin yoğunluk farkı, flotasyon ve yağ aglomerasyonu yöntemleri kömür maddesi ve piritin yüzey özelliklerinin farklı olması esasına

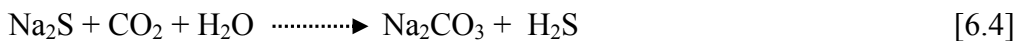
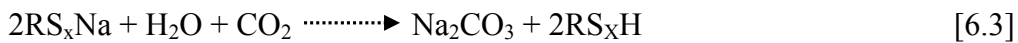
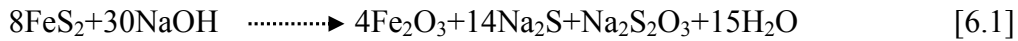
dayanır (13). Ancak sözü edilen fiziksel yöntemlerin başarılı bir şekilde uygulanması, pirit taneciklerinin serbest hale getirebilmesiyle mümkündür.

6.1.2. Kimyasal yöntemler

Kimyasal yöntemler ile kömürden kükürdün uzaklaştırılması; bir kimyasal madde yardımıyla kükürtlü bileşiklerin doğrudan tepkimeye girmesi sağlanarak, kükürdün kömürden kolaylıkla uzaklaştırılabilecek bir forma dönüştürülmesi esasına dayanır.

Bu yöntem için kullanılan kimyasalın ucuz ve kolay bulunur olması ve kullanılabilir yan ürün vermesi istendiği için genellikle endüstri uygulamalarında kostik tercih edilmektedir.

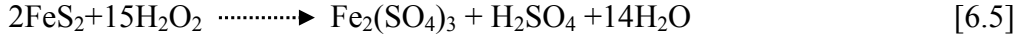
Kömürün sulu kostik çözeltisi ile muamele edilmesine dayanan desülfürizasyon yöntemi literatürde yer almaktadır (14). Bu yöntemde; piritik ve organik kükürdün NaOH ile reaksiyonu aşağıdaki şekilde verilmektedir.



Karaca ve Ceylan'ın, dört Türk linyitinin NaOH çözeltileriyle desülfürizasyonunu inceledikleri bir çalışmada, %20'lik NaOH (m/m) çözeltisiyle, 70°C'ta %59,76 oranında toplam kükürt gideriminin gerçekleştiği belirtilmektedir (14).

Hidrojen peroksit çözeltileri kullanılarak kömür desülfürizasyonunun incelendiği çalışmalara da literatürde rastlanmaktadır (15).

Pirit ile hidrojen peroksit arasındaki reaksiyon aşağıdaki şekilde verilmektedir.

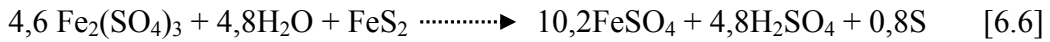


%30'luk hidrojen peroksit kullanarak 40°C'ta kömürün desülfürizasyonunu inceleyen Boron ve grubu, piritin reaksiyon hızının, reaksiyona girmemiş piritte göre birinci dereceden olduğunu ileri sürmektedirler (15).

Ali ve arkadaşları, değişik anorganik reaktifler kullanarak yaptıkları desülfürizasyon işlemlerinde kullanılan reaktifler içerisinde en etkili olanının % 50-90 kükürt giderimi ile hidrojen peroksit olduğunu rapor etmektedirler (16).

Kömür desülfürizasyonu üzerine Mazumder ve arkadaşlarının, yaptıkları çalışmalarında, yüksek ve normal basınçta yapılan deneylerde, piritik ve sülfat kükürdünün önemli ölçüde uzaklaştığı, toplam kükürt gideriminin ise en fazla % 50 olarak sodyum benzoat ile gerçekleştiğini belirtmektedirler (17).

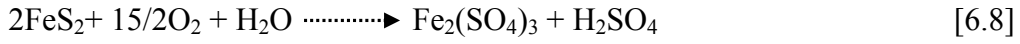
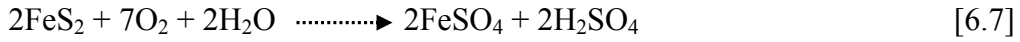
Bu yöntemlerden Meyers yönteminde, liçing reaktifi olarak demir (III) klorür veya demir (III) sülfat kullanılarak, seçimli bir şekilde piritik kükürt elementel kükürde ve sülfata yükseltgenmektedir. Bu yöntem daha ziyade yüksek oranda piritik kükürt içeren kömürlere uygulanmaktadır. Çünkü bu yöntemle organik kükürt uzaklaştırılamamaktadır. Reaksiyon aşağıdaki şekilde verilmektedir (18).



Onganer ve grubu, Cizre asfaltinin hidroklorik asitli ortamdaki demir (III) klorür ile desülfürizasyonunu inceleyip, incelenen parametrelerin etkilerini kapsayan bir matematiksel model önermişlerdir (19).

Oğuz ve Olcay, desülfürizasyon reaktifi olarak bakır (II) klorürü kullanarak, Bolu-Göynük linyitlerinin desülfürizasyonunu incelediler ve % 52,95 oranında toplam kükürt gideriminin gerçekleştiğini buldular (20).

Yüksek sıcaklık ve basınçta, oksijen ile doyurulmuş çözeltilerde kömürdeki pirit ile oksijen arasında meydana gelen reaksiyonlar aşağıda görülmektedir(24).



Sareen; bir Amerikan kömürünün (İllinois No.6) basınç altında sulu amonyak-oksijen karışımıyla desülfürizasyonunu inceledi. Desülfürizasyon esnasında karbonun bir kısmının CO ve CO₂'e dönüştüğü ve piritik kükürdün ise aşağıdaki reaksiyona göre sülfata oksitlendiği bilinmektedir.

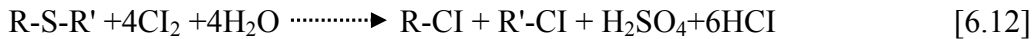
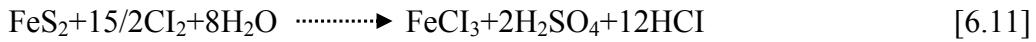


Çalışmada, piritik kükürt gideriminin amonyak konsantrasyonuna bağlı olmaksızın % 90 dolayında, organik kükürt gideriminin ise amonyak konsantrasyonundan etkilenmekte olup maksimum % 25 oranında giderildiği ve kömürün ısı değerinde kayıplar olduğu rapor edilmektedir (21).

Ayrıca Aşkale linyitleri ile GÜRÜ'nün yapmış olduğu çalışmada; 0,3 M nitrik asit çözeltisi ile 0,1 mm partikül boyutundaki kömürlerin 16 saat süreyle reaksiyonu sonunda % 38,7 kükürt giderimi sağlandığı belirtilmektedir (22).

Bir başka kimyasal desülfürizasyon işlemi, kömürün çamur fazında sulu ve organik ortamlarda klorlanmasıdır. Bu yöntemle kömürden hem piritik hem de organik

kükürdün uzaklaştırıldığı literatürde belirtilmektedir. Pirit ve organik kükürdün klorla vermiş olduğu reaksiyonlar aşağıdaki şekilde verilmektedir (23).



Bu konuda yapılmış birçok çalışmaya literatürde rastlanmaktadır. Aşkale ve Sarıkaya kömürleri ile yapılan bir çalışmada, kömür-su-CCl₄ karışımından oluşan bir süspansiyon içerisinde çeşitli şartlarda klor gazı geçirilerek yapılan klorlama işlemi sonucunda her iki kömür örneğinde sülfat ve pirit kükürdünün tamamına yakın bir kısmının giderildiği belirtilmektedir.

İki Türk linyitini (Nevşehir-Dadağı ve Bolu-Mengen) değişik şartlarda su ve CCl₄ ortamlarında klorlayan Karaca ve grubu, piritik kükürt gideriminin % 98, organik kükürt gideriminin ise % 40 civarında gerçekleştiğini buldular. Deneysel verilerin büzülen çekirdek modeline göre analiz edilmesi sonucunda, pirit ve klor arasındaki reaksiyonun Dadağı kömürü için sulu ortamda ve Mengen kömürü için ise su-CCl₄ ortamında kül filminden difüzyon kontrollü mekanizma ile oldukça iyi uyum sağladığını tespit ettiler (24).

Kömürden kükürt gideriminde uygulanan metotlardan biri de elektroliz yöntemidir. Dört farklı kömürün perklorik asit içerisinde 0,06 ve 0,25 Volt potansiyellerinde elektrolizini inceleyen Ogunsola ve grubu, reaksiyonun pirit yüzeyinde meydana geldiğini ve asidik şartlarda sulu liçingde kömürden piritin uzaklaştırılabildiğini rapor etmişlerdir (25).

Kömürden kükürdün uzaklaştırılması çalışmaları arasında piroliz işlemi de önemlidir. Piroliz olayı; kömürün yanması, gazlaştırılması, karbonizasyonu ve sıvılaştırılması gibi bütün temel kömür dönüştürme işlemlerinde yer aldığından önemlidir. Piroliz işlemlerinde kömürün özelliklerine bağlı olarak yapı değişikliğine uğrayan kükürt; gaz, katran ve katı ürünler arasında dağılmaktadır. Değişik ranklı

kömürlerde benzer şartlarda yapılan piroliz işlemlerinde rankın azalmasıyla katı üründe kalan kükürt oranının azaldığı literatürde yer almaktadır (26).

Kömürün nitrik asitle desülfürizasyonu değişik desülfürizasyon işlemlerinden birisidir. Pirite karşı oldukça güçlü bir oksidasyon potansiyeline sahip olan nitrik asit özellikle piritik sülfür giderimi için oldukça etkilidir (27).

Saf pirit ve nitrik asidin reaksiyon kinetiğini aydınlatmak için yapılan bir çalışmada; çözünme hızının, sıcaklık, reaksiyon süresi, nitrik asit konsantrasyonunun artırılmasıyla arttığı ve reaksiyonun kimyasal reaksiyon kontrollü mekanizma ile yürüdüğü belirtilmektedir (28).

Karaca ve arkadaşlarının yer aldığı deneysel bir çalışmada da, iki Türk linyitinin (Beypazarı ve Tunçbilek) desülfürizasyonu için 0.1 M H_2SO_4 varlığında H_2O_2 çözeltisi kullanılmıştır (29). Deneysel parametrelerinden konsantrasyon, sıcaklık ve zaman kriterlerinin; kükürt ve kül giderme üzerindeki etkileri şu şekilde gözlenmiştir;

1.Konsantrasyonun etkisi:

30 °C sıcaklık ve 30 dakikalık reaksiyon süresinde hidrojen peroksit kullanımı ile gerçekleşen kükürt ve kül indirgenmeleri H_2SO_4 kullanımı ile giderilen miktardan hem daha fazla, hem de daha kısa reaksiyon zamanlarında gerçekleşmektedir.

2.Sıcaklığın etkisi:

Bu çalışmada sıcaklığın etkisinin incelenmesi için; 15, 25, 30 ve 45 °C sıcaklık aralıklarında % 15'lik H_2O_2 çözeltisi kullanılmıştır Bu sıcaklıklardan elde edilen sonuçlara göre, linyitlerden kükürt ve kül giderme miktarlarının sıcaklıkla azaldığı saptanmıştır. Toplam kükürt, organik kükürt ve piritik kükürt miktarları için sonuçlar Şekil14'de verilmiştir. Sıcaklığın desülfürizasyon işlemleri üzerindeki etkisinin belirlenmesi için yapılan çalışmalar sonucunda, kül ve piritik kükürt giderim

veriminin hem yeterli olması, hemde kömürlerdeki organik madde kaybının az olmasından dolayı, 30 °C'nin optimum sıcaklık değeri olduğu saptanmıştır.

3.Reaksiyon süresinin etkisi:

Reaksiyon süresinin etkisi 15 °C ve 30 °C sıcaklık aralıklarında, 15 dakika ile 60 dakika arasında değişen sürelerde % 15'lik H₂O₂ çözeltisi kullanılarak incelenmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda 60 dakikalık reaksiyon süresinin optimum koşul olduğu tespit edilmiştir (29).

Karaca ve arkadaşlarının yaptığı bu çalışma sonucunda sonuçlar şu şekilde özetlenebilir;

- a. Bu deneysel çalışmada, kimyasal madde olarak kullanılan H₂O₂'nin kül ve yüksek kükürdün giderilmesinde etkili bir yöntem olduğu, fakat organik kükürdün giderilmesinde çok fazla etkili olamadığı raporlanmıştır.
- b. Sıcaklık veya peroksit konsantrasyonunun artırılması, kömürlerde bazı organik maddelerin kaybına yol açmıştır.
- c. Deneysel çalışmada optimum koşulların; % 15'lik hidrojen peroksit konsantrasyonu, 30 °C sıcaklık ve 60 dakikalık reaksiyon süresi olarak tespit edilmiştir.
- d. Linyitin özelliğine bağlı olarak, maksimum kül azltılması; % 30-70, piritik kükürt giderimi % 70-95 ve toplam kükürt giderimi de % 42-58 seviyelerinde olduğu gözlenmiştir.

E. Ahnonkitpanit ve arkadaşlarının yaptığı diğer bir çalışmada da Tayland kömürlerinde kükürt giderimi için, sülfürik asit ve hidrojen peroksit çözeltileri kullanılmıştır. Deneysel çalışmada koşulların (ısı, zaman, hidrojen peroksit ve sülfürik asit konsantrasyonları) desülfürizasyona etkisi incelenmiş ve optimum koşullar saptanmıştır (30).

Yapılan çalışmada elde edilen sonuçlar şu şekilde özetlenebilir;

- Sülfürik asit varlığında, hidrojen peroksit çözeltisi ile yapılan desülfürizasyon işlemlerinde kömür içindeki külün indirgenmesinin % 65 oranında başarıldığı ve ayrıca 3 kömür numunesinde de piritik ve sülfat kükürdünün tamamına yakınının giderildiği saptanmıştır.
- Bu çalışma sonucunda %15'lik H_2O_2 ve 0,1 M H_2SO_4 çözelti konsantrasyonları ile 30 °C sıcaklık ve 2 saatlik reaksiyon süresi optimum şartlar olarak belirlenmiştir.
- Optimum şartlarda toplam kükürt giderimi yaklaşık olarak %50-60 civarındadır.
- Mae-Moh, Wai Lek ve Paka kömürlerindeki piritik kükürt, organik kükürt ve kül giderim yüzdelerinin sırasıyla %96,6-%2,6-%70,9, %85,7-%25,4-%19,6 ve %77,1-%12,0-%32 olduğu saptanmıştır.

Abdul Ali ve grubunun yaptığı deneysel çalışmada, hint kömürlerindeki yüksek kükürdün desülfürizasyonu ile giderimi için, $CuCl_2$, NH_4OH , $K_2Cr_2O_7$, $NaOH$, CH_3COOH , NO_2 , ve H_2O_2 seçici yükseltgen maddeleri kullanılmıştır (31).

Bu deneysel çalışmada elde edilen sonuçlar şu şekilde rapor edilmiştir;

- Kömürlerden kükürt giderimi için kullanılan yükseltgenlerden en etkili olanı, H_2O_2 'dir.
- Kömürlerden yaklaşık olarak % 50-55 oranında mineral madde giderilebilir.
- Kömürlerin içerdiği kükürt miktarlarına bağlı olarak H_2O_2 'nin 30 °C oda sıcaklığında, yaklaşık olarak 10-30 dakika muamele edilmesiyle, kömür içindeki kükürdün giderilme yüzdesinin % 50-90 arasında değiştiği saptanmıştır.
- Desülfürizasyon işleminde kullanılan kömürlerin içindeki organik kükürt miktarının % 50-55 civarında olmasından dolayı, organik kükürt gideriminin yüksek verimde gerçekleşmediği belirlenmiştir.

Makhurjee ve grubunun yaptığı deneysel çalışmada numune olarak kullanılan kömürün desülfürizasyonu için sülfürik asit ve hidrojen peroksit çözeltileri kullanılmış ve deney parametreleri olarak ısı, reaksiyon zamanı, hidrojen peroksit ve sülfürik asit konsantrasyonları üzerinde çalışılmıştır (32).

Çalışma sonucunda optimum koşulların; % 15'lik hidrojen peroksit konsantrasyonu, 25 °C sıcaklık ve 4 saatlik reaksiyon süresi olduğu saptanmıştır. Deneyin optimum şartlarda gerçekleşmesi ile % 14 kül, % 70 sülfat kükürdü, % 76 piritik kükürt ve yaklaşık olarak % 5 organik kükürt, giderildiği saptanmıştır.

6.1.3. Biyokimyasal yöntemler

Bu yöntemde ise mikroorganizmalar kullanılmakta olup, farklı kükürt bileşiklerini kullanan mikroorganizmalar kükürt giderimi reaksiyonlarında yükseltgeyici katalizör rolü oynamaktadırlar. Mikroorganizma kullanılarak gerçekleştirilen tepkimenin, mikroorganizma kullanılmayan tepkimeden yaklaşık 106 kez daha hızlı gerçekleştiği tespit edilmiştir.

Son yıllarda yapılan araştırmalar sonucu *Thiobacillus* türü bakteriler kullanılarak kömürdeki piritik kükürdün % 70-80 oranında ekstrakte edilerek çözeltiye alınmasının mümkün olduğu saptanmıştır. *Thiobacillus* türü bakterilerden *Thiobacillus Thiooksidans*'ın S^{-2} , S^0 , $S_2O_3^{-2}$, $S_4O_6^{-2}$ 'ye, *Thiobacillus Ferrooksidans*'ın ise pirit ile ilgi duyduğu belirlenmiştir.

Literatürde; biyolojik desülfürizasyon işlemlerinde kömür, demir ve/veya kükürt oksitleyen bakterilerin etkisine maruz bırakılmakta ve işlem sonunda çözünür hale geçmiş olan kükürt, filtrasyonla kömür yapısından ayrılmaktadır.

Biyolojik desülfürizasyon işlemlerinin çoğunda sadece piritik kükürdün, bir kısmında ise piritik kükürt yanında organik kükürdün de giderilebildiği rapor edilmektedir (33).

6.2. Yanma Esnasında Kükürt Arıtma Prosesleri:

Yanma esnasında kömürdeki kükürdün atmosfere atılarak havayı kirletmesini önlemek amacıyla kömüre uygun alkali madde ilavesiyle kükürdün külde kalması sağlanarak tutulması esasına dayanan bir yöntemdir.

Kullanılan alkali madde belli oranda kömüre yatak içerisinde katılarak, yanma sırasında açığa çıkan SO_2 , baca gazlarına karışmadan yatak içerisinde tutulmaktadır.

Kömür içerisindeki yanabilir kükürt, yanma işlemi sırasında oksitlere dönüşmektedir. Yanma kamarasına CaCO_3 , Ca(OH)_2 , $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ ve $\text{Ca(OH)}_2 \cdot \text{Mg(OH)}_2$ gibi sorbentler ilave edilerek SO_3 'ün tutulması ve dolayısı ile emisyondaki SO_2 konsantrasyonunun azalması sağlanır.

Yakma kamarası içinde kullanılan sorbente göre meydana gelen başlangıç tepkimeleri şu şekildedir:



SO_2 'nin kamara içerisinde tutulması ise ekzotermik olup, heterojen gaz-katı tepkimesi ile gerçekleşmektedir.



Kireç direkt ilave edilerek, SO_2 'lerin tutulması daha çok küçük çaplı ısıtma sistemlerine uygulanmaktadır. Bu ısıtma sistemlerinden en başta geleni “Akışkan yataklı yakma sistemleri” dir.

Sıvı veya gaz halindeki bir akışkan vasıtasıyla katı haldeki taneciklerin akışkan özellik gösterir duruma getirilmesine akışkanlaştırma denilmektedir.

İnce taneli katı parçacıklardan oluşan bir yatağa, aşağıdan yukarıya doğru düşük hızlı hava veya herhangi bir gaz akımı verildiğinde bu hava taneler arasındaki boşluklardan geçerek yukarı doğru yükselmektedir. Akışkan hızındaki küçük miktardaki bir artış, partiküllerin hareket etmelerine ve bir bölümünün titreşimine neden olmaktadır. Hızın daha da artırılması ile öyle bir noktaya gelinir ki yukarı doğru yükselen gaz veya sıvı haldeki akışkan vasıtasıyla bütün partiküller havada asılı hale gelirler.

Akışkan yataklı yakma sistemlerinin en önemli avantajlarından birisi, yanma sonucu çıkan SO_2 gazının, yanma esnasında sisteme kireç taşı veya dolomit ilave edilerek kükürt dioksit şeklinde açığa çıkar ve tutulur (34).



Kükürdün sorbentlerle tutulmasının, sorbent miktarı ile değişimi bir optimumdan geçmekte olup, fazla miktardaki sorbent ilavesi yanmada bozucu etki göstermektedir. Bu yöntemde sorbent olarak kullanılan kireç taşı ile yanma sonrası 800°C ın üzerinde SO_2 ’nin tutulması mümkün olabilmektedir.

Yapılan çalışmalar neticesinde; reaksiyon sonucu oluşan sülfatlı bileşiklerin içinde bulunduğu katı atıkların oluşturduğu problemler (gözeneklerin tıkanması, belli sıcaklıkların altına inildiğinde reaksiyonun durması gibi) bakımından, kireçtaşı hem verim hem de ekonomi açısından en cazip görünen ve en çok kullanılan katkı maddesidir.

6.3. Yanma Sonrası Kükürt Arıtma Prosesleri:

Yanma sonucu oluşan baca gazlarının kükürt dioksitten arındırılması amacıyla bugün ikiyüzün üzerinde proses geliştirilmiştir. Bu sistemlerde genel amaç, yanma sonucu açığa çıkan baca gazı emisyonlarında bulunan kükürt bileşiklerinin, baca gazına bazı prosesler yardımıyla etkide bulunarak zararsız olan formlara dönüştürülmesinin sağlanmasıdır. Bunlar baca gazında kükürt tutma prosesleri olarak adlandırılırlar.

Baca gazında kükürt tutma prosesleri; kuru sistemler ve yaş sistemler olmak üzere iki grup altında toplamaktadır (35).

Kuru sistemler; baca gazlarına ve yanma kamaralarına uygulanmaktadır. Yaş sistemler; ısı santrallerinde daha yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Bunlar da baca gazı reaktif madde çözeltisi ile temas ettirilir ve kükürt bileşikleri çöktürülerek ayrılır. Halen kullanılan ve ticari olarak kullanılabilecek aşamada geliştirilmiş olan SO₂ tutma prosesleri Ek-1’de verilmiştir.

Önerilen çok sayıda prosesten bir kısmı endüstriyel uygulamalarda kullanım alanı bulmuştur. Baca gazlarındaki SO₂’nin giderilmesi amacıyla önerilen proseslerden 11 kadarı halen santrallerde ve büyük kazanlarda kullanılmaktadır. Yine bu proseslerden 10 kadarı da diğer endüstrilerde baca gazlarından SO₂ ‘nin tutulması amacıyla kullanılmaktadır

Çizelge 6.1.Baca gazında SO₂ tutma sistemlerinin sınıflandırılması

A. YAŞ SİSTEMLER	B. KURU SİSTEMLER
1. Kalsiyuma Dayanan Sistemler	1. Püskürtmeli Kurutma Sistemleri
2. Magnezyuma Dayanan Sistemler	2. Alkali Enjeksiyon Sistemleri
3. Sodyuma Dayanan Sistemler	3. Aktif Kömür, Metal Oksitlerin ve Diğer Absorbanların Kullanıldığı Absorpsiyon Sistemleri
4. Amonyaga Dayanan Sistemler	4. Katalitik Oksidasyon Sistemleri
5. Potasyuma Dayanan Sistemler	5. SO ₂ İndirgeme Sistemleri
6. Organik Tutucuların Kullanıldığı Sistemler	6. Yanma Sırasında SO ₂ ’nin Tutulması
7. Diğer Sistemler	7. Diğer Sistemler

7. DENEYSEL ÇALIŞMA

Bu çalışmada kül ve kükürt içeriği yüksek olan Adana Tufanbeyli Linyitlerinde kimyasal yöntemle, yanabilen kükürt miktarı azaltılarak, külde tutulan yanmayan kükürt miktarları artırılmaya çalışılmıştır. Kimyasal madde olarak farklı konsantrasyonlarda hidrojen peroksit çözeltisi kullanılmış olup yanabilir kükürdün azaltılmasında verimi etkileyen parametreler incelenerek, kükürdün en fazla oksitlendiği optimum şartlar tespit edilmeye çalışılmıştır.

7.1. Materyalin Temini ve Hazırlanması:

Adana-Tufanbeyli linyit sahasında MTA tarafından yapılan sondajların değerlendirilmesi sonucunda havzada 190 476 000 ton görünür, 23 684 000 ton muhtemel olmak üzere toplam 214160 000 ton linyit rezervi hesaplanmıştır (36). Yapılan sondajlar sonucunda Adana-Tufanbeyli linyit sahası, kimyasal, elementer ve mineral analiz sonuçları Ek-2’de verilmiştir. Bu araştırmada kullanılan Tufanbeyli linyiti ilgili ocaktan standart örnek alma yöntemlerine göre alındı. Elde edilen örnek laboratuvar tipi çeneli kırıcı ile kırılarak, yine laboratuvar tipi bilyalı değirmen ile öğütüldü. Öğütülen örnek kömür farklı göz açıklıklı eleklerden geçirilerek sınıflandırıldı ve analiz edildi.

Kömürdeki kükürdün başarılı bir şekilde yükseltgenerek külde tutulması için, yükseltgen maddenin pritik veya organik kükürdü seçici olarak etkilemesi, kömürün diğer bileşenlerini fazla etkilememesi, yükseltgen maddenin ucuz ve geri kazanılabilir olması ve yeni bir çevre kirliliğine yol açmaması gerekmektedir. Bu özelliklere uygun olarak seçici yükseltgen madde olarak hidrojen peroksit çözeltisi kullanıldı.

7.2. Hidrojen Peroksit Çözeltisi ile Desülfürizasyon Deneylerinin Yapılışı:

Yapılmış olan çalışmada yanabilir kükürt muhtevası % 3,5988 olarak bilinen linyit kömürü öğütülerek farklı göz açıklığındaki eleklerden geçirildi.

Farklı boyutlardaki kömür numunesi üzerinde hidrojen peroksit konsantrasyonunun ve hidrojen peroksit etkileşim süresinin, yanabilir kükürdü külde tutma üzerine olan etkileri incelendi. Bu amaçla öncelikle 20 gram kömür numunesi, % 10, %15 ve %20'lik konsantrasyonlardaki 100 mililitrelik H_2O_2 çözeltileriyle, atmosferik şartlarda, belirtilen etkileşim süresince ayrı ayrı kömür numunesi ile muamele edildi. Ortam sıcaklığı olan $21\pm 2^\circ C$ sıcaklıkta, 22 saat süre sonunda karışım, sinterlenmiş cam filtre ve su trompu yardımıyla süzüldü. Kalıntı kömür krozeye aktarıldı. Süzüntü ise buharlaştırılarak kalıntı kömür ile kroze içerisinde birleştirildi ve önce bek alevinde akkor hale getirildi, daha sonra $850^\circ C$ 'deki kül fırınında sabit tartıma getirildi (Ek-3). Bununla beraber yükseltgen çözeltilerle muamele edilmemiş orijinal kömürden de kül numunesi hazırlandı (Ek-4).

Kül numunelerinde sülfat şeklinde bulunan yanmayan kükürt, külün üzeri ince film halinde toz V_2O_5 ile kaplanarak ASTM D 5016 standardına uygun olarak Leco SC-132 kükürt analiz cihazında analiz edildi ve kaydedilen değerler grafiğe geçirildi.

8. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Çalışmada kullanılan Tufanbeyli linyit örneğinin havada kuru esasa göre analiz sonuçları Çizelge 8.1 de verilmiştir.

Çizelge 8.1. Tufanbeyli kömürü kükürt analiz sonuçları

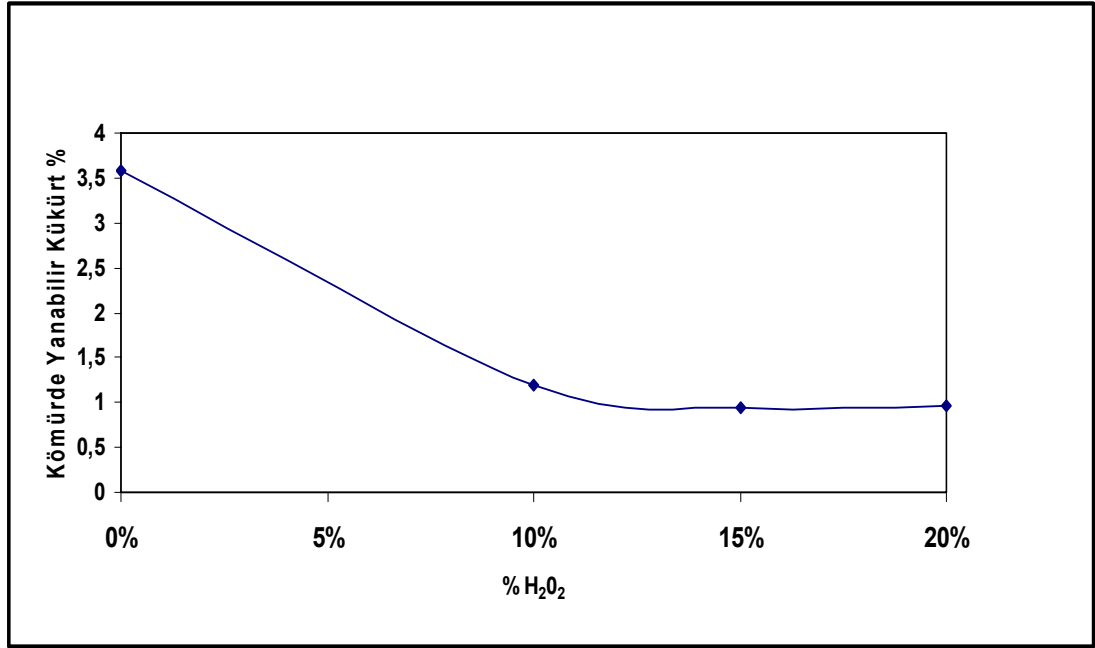
Nem (%)	1,89
Kül (%)	11,05
Küldeki Yanmayan Kükürt (%)	7,83
Kömürde Yanabilir Kükürt (%)	3,5988
Kömürde Yanmayan Kükürt (%)	0,8655

8.1. Hidrojen Peroksit Çözeltilisinin Küldeki Kükürt Miktarına Etkisi

Hidrojen peroksit konsantrasyonunun kömürdeki yanabilir kükürt üzerine etkisini incelemek üzere 21 ± 2 °C , 22 saat ve partikül boyutu ortalama 0,25 mm sabit şartlarda yapılan deneylerde elde edilen veriler Çizelge 8.2 ve Şekil 8.1’de verilmektedir.

Çizelge 8.2 Farklı H_2O_2 konsantrasyonlarında muamele edilmiş kömürdeki yanabilir kükürt miktarları

% H_2O_2	% Yanabilir Kükürt
10	1,20
15	0,95
20	0,97



Şekil 8.1 Tufanbeyli kömüründe yanabilir kükürdün H₂O₂ konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi 21 ± 2 °C , 22 saat, 0,25 mm

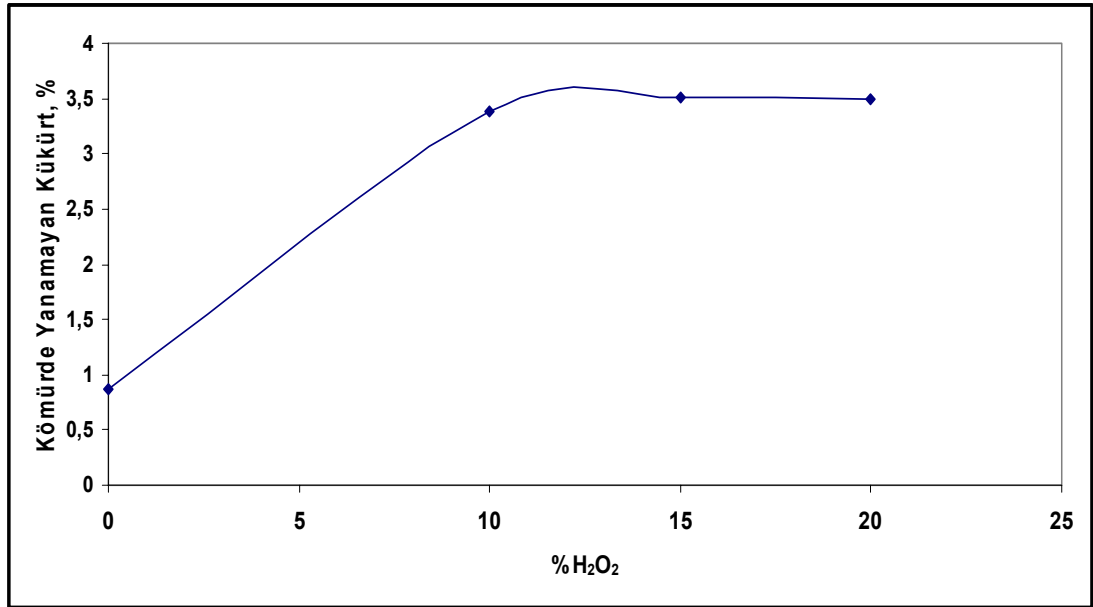
Çizelge 8.2 ve şekil 8.1’de görüleceği gibi; hidrojen peroksit konsantrasyonu % 15 değerine kadar arttıkça kömür içerisindeki yanabilir kükürt yükseltgenerek sülfat şeklinde yanmayan kükürt olarak tutulabilmiştir.

Çizelge 8.2 ve Şekil 8.1’de kömür numunesindeki toplam kükürt, yanmayan kükürt olan, küldeki kükürdün ve yanabilen kükürdün toplamı olduğu esas alınarak bulunmuştur. Yanmayan kükürt yüzdesi her bir hesaplamada o deneyde kullanılan toplam numune miktarına oranlanarak bulunmuştur. Elde edilen bu değer toplam kükürt yüzdesinden çıkarılarak yanabilen kükürde geçilmiştir. Ayrıntılı hesap örneği Ek-6’ de verilmiştir.

Daha yüksek konsantrasyonlarda yanmayan kükürt miktarının azaldığı tespit edilmiştir. Bu sebeple, optimum hidrojen peroksit konsantrasyonu % 15 olarak kaydedilmiştir.

Çizelge 8.3. Farklı konsantrasyonlarda H_2O_2 ile muamele edilmiş kömürde yanmayan kükürt miktarları

% H_2O_2	% Yanmayan Kükürt
10	3,378
15	3,514
20	3,494

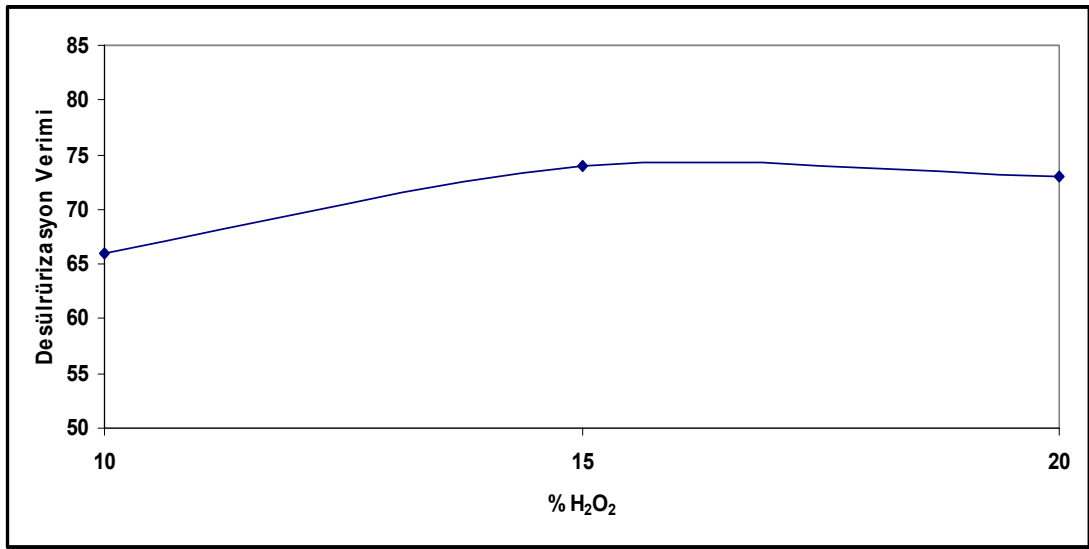


Şekil 8.2. Tufanbeyli kömüründe yanmayan kükürdün H_2O_2 konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi 21 ± 2 °C , 22 saat, 0,25 mm

Çizelge 8.3 ve Şekil 8.2’de kömürde yanmayan kükürdün hidrojen peroksit konsantrasyonu ile değişimi verilmekte olup artan hidrojen peroksit konsantrasyonunda yanmayan kükürt miktarında artış olduğu, belli bir değerden sonra çok az bir düşme olduğu gözlenmiştir. Kömürde en yüksek yanmayan kükürt miktarına % 15’lik hidrojen peroksit konsantrasyonun da ulaşıldığı belirlenmiştir.

Çizelge 8.4. Hidrojen peroksit konsantrasyonunun desülfürizasyon verimi üzerine etkisi

Konsantrasyon (% H ₂ O ₂)	Desülfürizasyon Verimi, η
10	66
15	74
20	73



Şekil 8.3. Tufanbeyli kömüründe desülfürizasyon veriminin H₂O₂ konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi 21 ± 2 °C , 22 saat, 0,25 mm

Çizelge 8.4 ve Şekil 8.3’de hidrojen peroksit konsantrasyonunun desülfürizasyon verimi üzerine etkisi görülmekte olup en uygun hidrojen peroksit çözeltisinin konsantrasyonu % 15 olarak belirlenmiştir. Dolayısıyla bundan sonraki çalışmalarda hidrojen peroksit çözeltisinin konsantrasyonu % 15 olarak tutulmuştur. Nitekim Karaca ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada da optimum H₂O₂ konsantrasyonu % 15 olarak kaydedilmiştir (29).

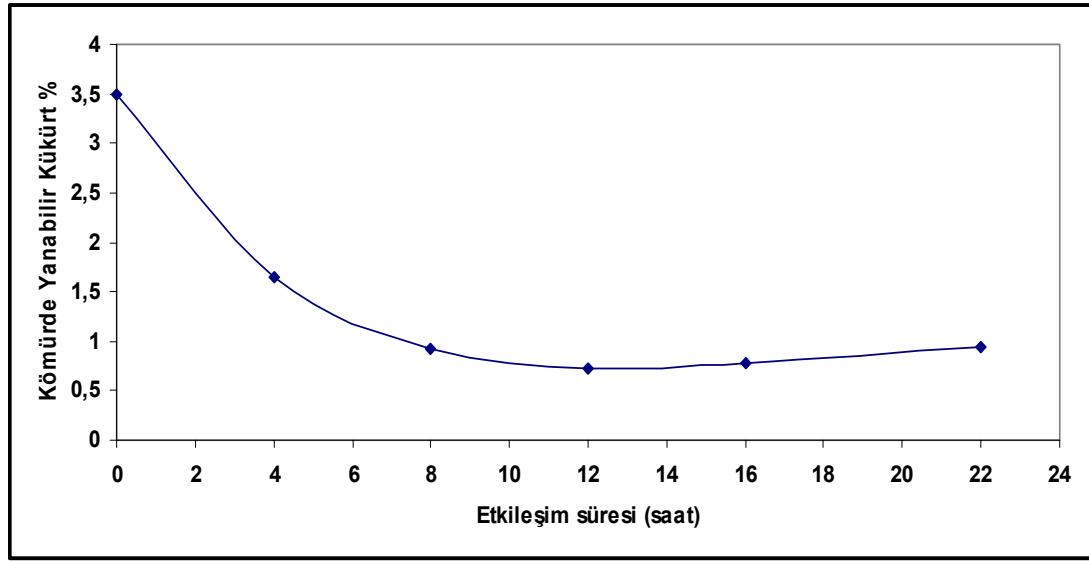
8.2. Etkileşim Süresinin Desülfürizasyon Verimine Etkisi

Partikül boyutu 0,25 mm olan kömür numunesinin % 15’lik hidrojen peroksit konsantrasyonunda ve 21 ± 2 °C sabit şartlarda etkileşme süresinin desülfürizasyon

verimine olan etkisinin incelenmesi amacıyla yapılan çalışmada deneylerde elde edilen değerler Çizelge 8.5, 8.6, 8.7 ve Şekil 8.4, 8.5, 8.6’da verilmektedir.

Çizelge 8.5. Farklı zamanlarda ölçülen kömürdeki yanabilir kükürt miktarları

t (saat)	0	4	8	12	16	22
Kömürde Yanabilir % S	3,50	1,64	0,92	0,72	0,78	0,95

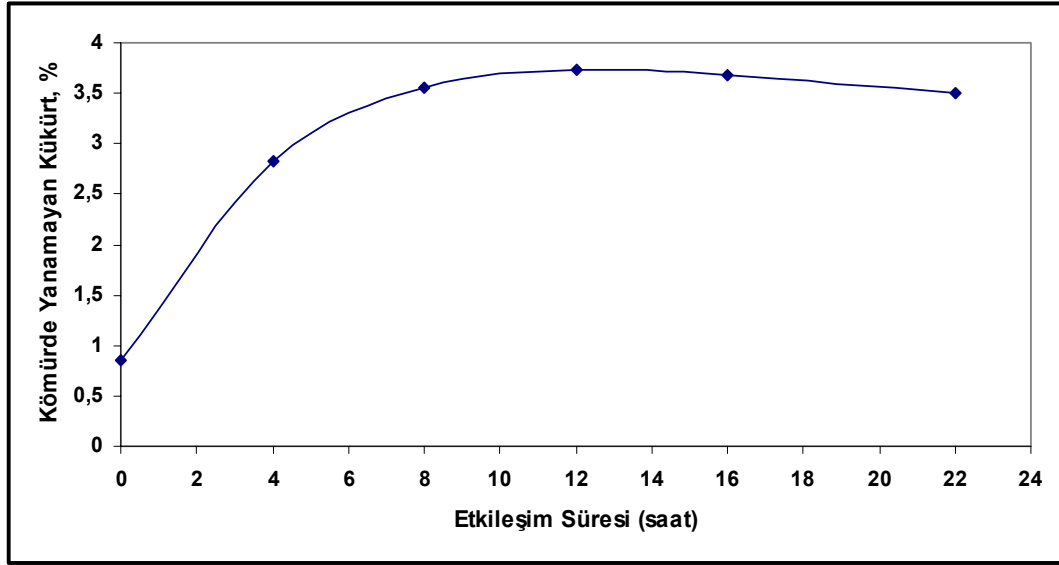


Şekil 8.4. Tufanbeyli kömüründe yanabilir kükürdün etkileşim süresine bağlı olarak değişimi % 15 H₂O₂, 21 ± 2 °C , 0,25 mm

Çizelge 8.5 ve Şekil 8.4’de kömürde yanabilir kükürt miktarının en düşük olduğu sürenin 12 saat olduğu görülmektedir.

Çizelge 8.6. Farklı zamanlarda ölçülen kömürdeki yanmayan kükürt miktarları

t (saat)	0	4	8	12	16	22
Kömürde Yanmayan % S	0,86	2,82	3,55	3,74	3,68	3,51

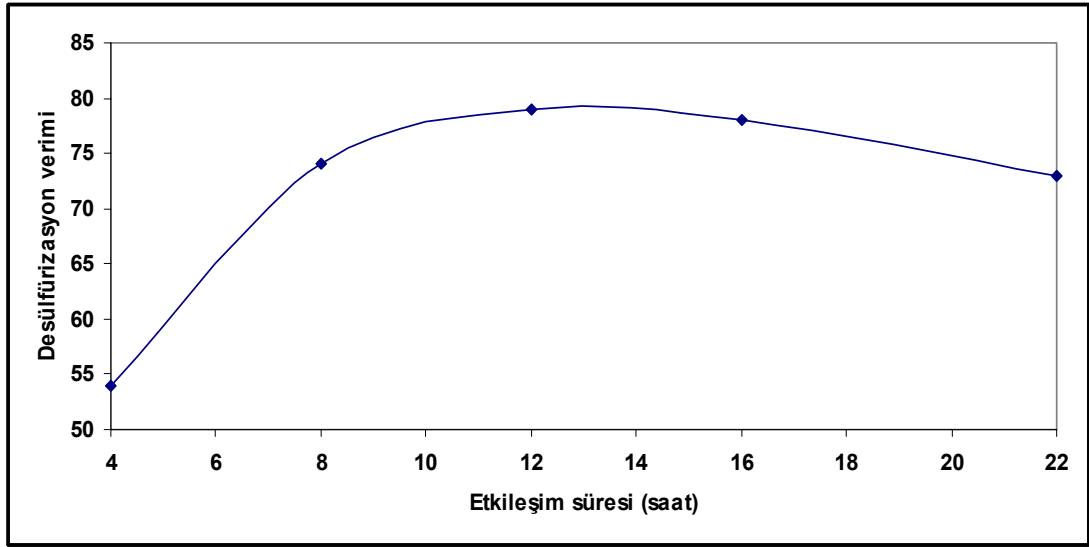


Şekil 8.5.Tufanbeyli kömüründe yanmayan kükürdün etkileşim süresine bağlı olarak değişimi % 15 H_2O_2 , 21 ± 2 °C , 0,25 mm

Çizelge 8.6 ve Şekil 8.5’de kömürde yanmayan kükürdün etkileşim süresine göre değişimi verilmekte olup, artan sürelerde yanmayan kükürt miktarında artış olduğu ve belli bir değerden sonra düşmeye başladığı gözlenmiştir. Kömürde en yüksek yanmayan kükürt miktarına 12 saatte ulaşıldığı belirlenmiştir.

Çizelge 8.7. Etkileşme süresinin desülfürizasyon verimi üzerine etkisi

t (saat)	4	8	12	16	22
Desülfürizasyon Verimi, η	54	74	79	78	73



Şekil 8.6. Tufanbeyli kömüründe desülfürizasyon veriminin etkileşim süresine bağlı olarak değişimi % 15 H_2O_2 , 21 ± 2 °C , 0,25 mm

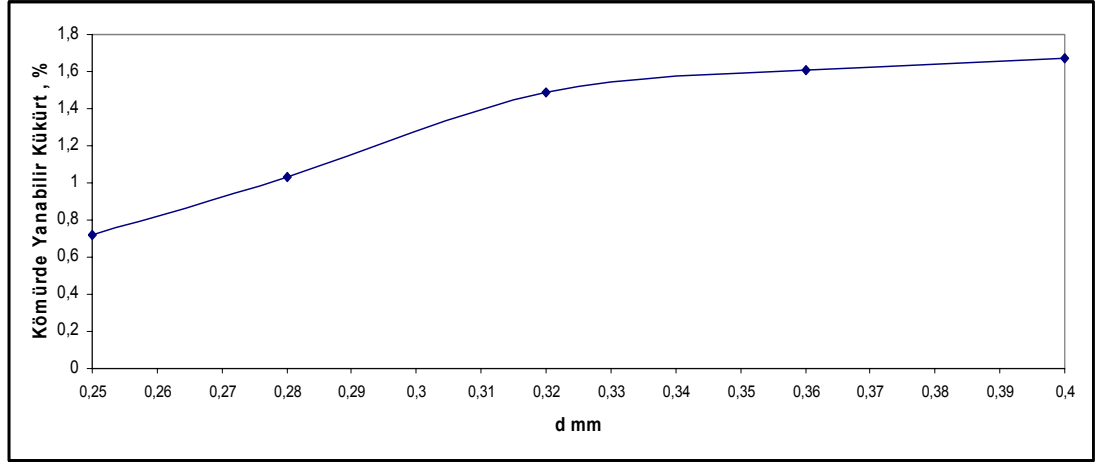
Çizelge 8.7 ve Şekil 8.6’de etkileşim süresinin desülfürizasyon verimi üzerine etkisi görülmekte olup optimum süre 12 saat olarak belirlenmiştir. Daha yüksek etkileşim sürelerinin küldeki yanmayan kükürt bileşiğinin azalmasına yol açtığı tespit edilmiştir.

8.3. Kömürün Tane Boyutunun Desülfürizasyon Verimine Etkisi

Kömürün tane boyutunun kömürdeki yanabilir kükürt üzerine etkisi; % 15’lik hidrojen peroksit konsantrasyonunda, 21 ± 2 °C sıcaklıkta ve 12 saat sabit şartlarda farklı tane boyutlarındaki kömür numuneleri muamele edilerek incelendi ve deneyler sonucunda elde edilen değerler Çizelge 8.8, 8.9, 8.10 ve Şekil 8.7, 8.8, 8.9’da verilmiştir.

Çizelge 8.8. Tane boyutunun kömürdeki yanabilir kükürt miktarına etkisi

d (mm)	0,25	0,28	0,32	0,36	0,40
Kömürde Yanabilir % S	0,72	1,03	1,49	1,61	1,67

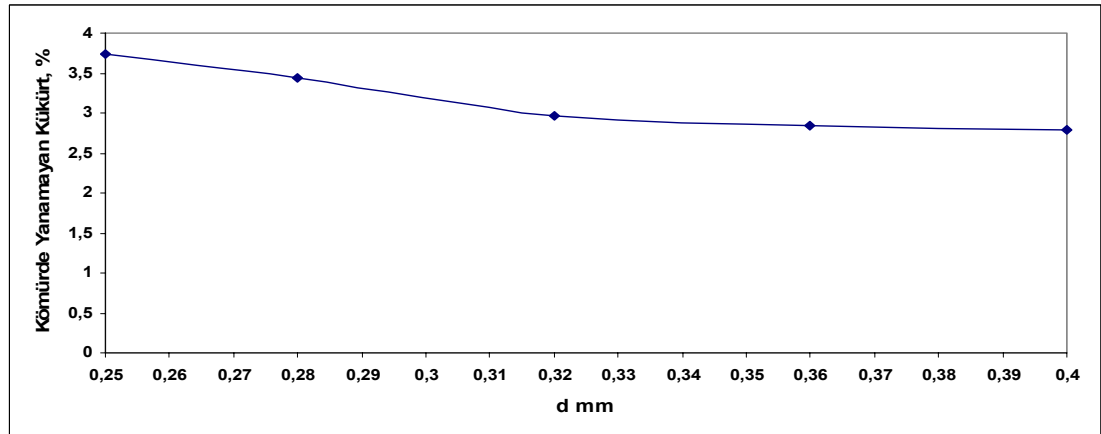


Şekil 8.7. Tufanbeyli kömüründe yanabilir kükürdün tane boyutuna bağlı olarak değişimi % 15 H₂O₂ , 21 ± 2 °C , 12 saat

Çizelge 8.8 ve Şekil 8.7’de yanabilir kükürt miktarının kömürün tane boyutu büyüdükçe arttığı gözlenmiştir.

Çizelge 8.9. Tane boyutunun kömürdeki yanmayan kükürt miktarına etkisi

d (mm)	0,25	0,28	0,32	0,36	0,40
Kömürde Yanmayan % S	3,74	3,43	2,97	2,85	2,79



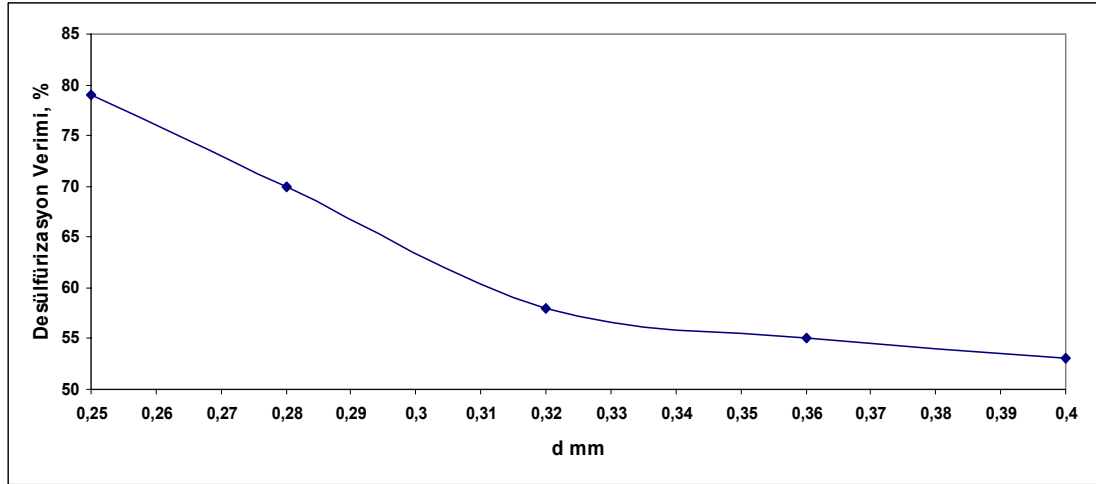
Şekil 8.8. Tufanbeyli kömüründe yanmayan kükürdün tane boyutuna bağlı olarak değişimi % 15 H₂O₂ , 21 ± 2 °C , 12 saat

Çizelge 8.9 ve Şekil 8.8’da kömürde yanmayan kükürdün tane boyutuna bağlı olarak değişimi verilmekte olup artan tane boyutlarında yanmayan kükürt miktarında

azalma olduğu gözlenmiştir. Kömürde en yüksek yanmayan kükürt miktarına 0,25 mm tane boyutunda ulaşıldığı belirlenmiştir.

Çizelge 8.10. Tane boyutunun desülfürizasyon verimi üzerine etkisi

d (mm)	0,25	0,28	0,32	0,36	0,40
Desülfürizasyon Verimi, η	79	70	58	55	53



Şekil 8.9. Tufanbeyli kömüründe desülfürizasyon veriminin tane boyutuna bağlı olarak değişimi % 15 H_2O_2 , 21 ± 2 °C , 12 saat

Tane boyutunun desülfürizasyon verimine etkileri incelendiğinde, Çizelge 8.10 ve Şekil 8.9’da da görüleceği gibi en yüksek desülfürizasyon veriminin 0,25 mm partikül boyutlu kömürlerde gerçekleştiği görülmüştür. Tane boyutu küçüldükçe yüzey alanının artması kömürün hidrojen peroksit çözeltisiyle etkileşimini de artırdığı görülmektedir.

Bu kapsamda; hidrojen peroksit çözeltisi belirli bir konsantrasyon değerine kadar kükürdü külde tutmakta ancak hidrojen peroksit konsantrasyonunun % 15’in üzerine çıktığı noktadan itibaren yanmayan kükürt miktarında azalma olduğu tespit edilmiştir.

Ortam sıcaklığında ($21\pm 2^\circ\text{C}$) yapılan deneysel çalışma sonucunda elde edilen optimum koşullar aşağıda belirtilmiştir;

Konsantrasyon (% H_2O_2)	15
Etkileşim süresi (t, saat)	12
Tane boyutu (d, mm)	0,25

Kömürdeki kükürdün yükseltgenerek külde tutulmasının başarılı olabilmesi için yükseltgen maddenin kömürde en fazla bulunan piritik ve/veya organik kükürdü seçici olarak etkilemesi, kömürün diğer yanıcı bileşenlerini fazla etkilememesi gerekmektedir.

Seçilecek yükseltgenin cinsi ve konsantrasyonu kükürdü yükseltgeyecek derecede, ancak karbonu yükseltgemeyecek türden olmalıdır. Bu özelliklere uygun seçici madde olarak hidrojen peroksit kullanılmıştır. Çözelti derişimi, muamele süresinin maksimum kükürt giderimi üzerine olan etkisi incelenmiş ve optimum konsantrasyon olarak % 15 H_2O_2 , süre ise 12 saat ve en iyi sonuç elde edilen tane çapı ise 0,25 mm bulunmuştur.

Bu çalışmada kömür numunesi içindeki yanabilir kükürdü yüksetgeyerek külde tutmak için yükseltgenme potansiyelleri arasındaki fark esas alınmıştır. Buna göre hidrojen peroksit çözeltisinin numune içindeki karbonu yükseltgemeden kükürdü sülfat halinde yükseltgeyerek külde tutulmasına çalışılmıştır. Burada gerçekleşen reaksiyon ise;



Deneysel çalışma öncesi yapılan literatür araştırmalarında artan hidrojen peroksit konsantrasyonu ile küldeki kükürt miktarının artması beklenmekteydi. Bu da reaksiyon hızının asit konsantrasyonu ile artacağı ve bunun sonucu olarak da desülfürizasyon veriminin daha yüksek olacağı anlamına geliyordu. Yapılan deneysel çalışma sırasında, belli bir konsantrasyon değerinden sonra kullanılan hidrojen

peroksit çözeltisinin beklenildiği gibi kömürdeki yanabilir kükürdü azaltmadığı aksine arttırdığı gözlenmiştir.

Adana Tufanbeyli linyitleri kullanılarak yapılan bu çalışma ile literatür çalışmaları sonucu elde edilen veriler karşılaştırıldığında, elde edilen desülfürizasyon veriminin daha yüksek olduğu saptanmıştır. Kullanılan hidrojen peroksit konsantrasyonunun daha önceki çalışmalarla yaklaşık olarak aynı olmasına rağmen, ortaya çıkan verim farkının nedeni olarak etkileşim süresinin 12 saat seçilmesi gösterilebilir. Etkileşim süresinin daha uzun seçilmesi desülfürizasyon veriminin de yüksek olmasını sağlamıştır (29-32).

9. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

Yapılan deneyler sonucu hidrojen peroksitli ortamda optimum şartlar olan % 15'lik çözelti ve 12 saat muamele süresi boyunca külde tutulan yanabilir kükürt miktarı ilk kömür numunesindeki değere göre bir artış gözlenmiştir.

Bu çalışmada; Adana Tufanbeyli yöresinde bulunan linyitlerin yapısında bulunan kükürdün hidrojen peroksit çözeltisiyle uzaklaştırılması sağlanmaya çalışılmıştır.

Yapılan bu çalışmada;

1. Hidrojen peroksit konsantrasyonun yanabilir kükürt üzerine olan etkisi incelenmiş ve kömür numunesi %10, %15 ve % 20'lik konsantrasyonlardaki hidrojen peroksit ile 22 saat ve 21 ± 2 °C'de reaksiyona tabi tutulmuştur. Bu süre sonunda yapılan işlemler neticesinde elde edilen desülfürizasyon veriminin en yüksek olduğu hidrojen peroksit konsantrasyonu % 15 olarak bulunmuştur.
2. Hidrojen peroksit çözeltisinin kömür üzerinde oluşturabileceği bozucu etkileri incelenmiş ve % 15'den daha yüksek konsantrasyonlarda kömürdeki yanabilir kükürt oranının arttığı, yani yüksek hidrojen peroksit konsantrasyonlarında küldeki sülfat kükürdünün parçalandığı tespit edilmiştir.
3. Hidrojen peroksit çözeltisi ile kömür numunesinin etkileşim süresinin, yanabilir kükürt üzerine olan etkisi incelenmiş ve desülfürizasyon veriminin en yüksek olduğu süre 12 saat olarak belirlenmiştir.
4. Farklı tane boylarındaki kömür numuneleri üzerine hidrojen peroksit çözeltisinin etkisi incelenmiş ve en küçük çaplı olan kömür numunesinde desülfürizasyon verimi % 79 olarak bulunmuş olup en uygun tane çapının en küçük tane boyutu olan 0,25 mm olduğuna karar verilmiştir.

5. Yapılan bu çalışmada; Adana Tufanbeyli yöresinde çıkarılan yüksek kükürt içeren linyitlerin yanma sonucu atmosfere SO_2 vermesine engel olarak kömürdeki kükürdün kül içerisinde kalmasının sağlanmasına çalışılmış ve kömürde % 3,5988 yanabilir kükürt ihtivası olan kömürün % 15 H_2O_2 ile 12 saat etkileştirilmesi sonucu % 79 verim ile % 0,72'ye düşürülmüştür.
6. Tüm bu sonuçlar incelendiğinde, Adana Tufanbeyli yöresinde çıkarılan yüksek kükürt içeren linyitlerin içerdiği yanabilir kükürt miktarı, % 15 H_2O_2 hidrojen peroksit desülfürizasyonu ile optimum koşullarda; tane çapı 0,25 mm olan kömür numunelerinde, 21 ± 2 °C' de , 12 saat etkileşim süresinde % 79 oranında iyi bir kükürt arıtma verimi elde edilmiştir.

Bu çalışmada; oldukça yüksek rezervlere sahip olan Tufanbeyli linyitlerinin kullanılmasıyla, önemli bir dezavantaj teşkil eden kükürdün giderilmesi için optimum şartların belirlenmiş olması ile kurulması planlanan termik santral tesisine faydalı olacağı muhakkaktır.

KAYNAKLAR

1. Ültanır M., “21. Yüzyıla Girerken Türkiye’nin Enerji Stratejisinin Değerlendirilmesi”, **TÜSİAD**, İstanbul, 37-70 (1998).
2. İnternet: Birleşmiş Milletler Çevre Programı web sitesi. <http://www.unep.com> (1991).
3. Altaş, M., Fikret H., Çelebi E., “Türkiye Enerji Sektörünün Gelişimi ve Arz Talep Projeksiyonları”, **Türkiye 6. Enerji Kongresi**, İzmir, 2-5 (1996).
4. World Energy Council Turkish National Committee, “2002 Türkiye Enerji Raporu”, **Poyraz Ofset**, Ankara, 175-179 (2002).
5. Hepbaşlı A., Ertöz A., “Sanayide Enerji Yönetimi Esasları, Cilt I”, **Elektrik İşleri Etüt İdaresi Genel Müdürlüğü Ulusal Enerji Tasarrufu Merkezi**, Ankara , 5-45 (2002).
6. Hepbaşlı A., Ertöz A., “Sanayide Enerji Yönetimi Esasları, Cilt II” , **Elektrik İşleri Etüt İdaresi Genel Müdürlüğü Ulusal Enerji Tasarrufu Merkezi**, Ankara, 10-187 (2002).
7. Müezzinoğlu, A., “Hava Kirliliğinin ve Kontrolünün Esasları”, **Dokuz Eylül Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü**, İzmir, 37-45 (1987).
8. Yeşilyurt, C., Akcan, N., “Hava Kalitesi İzleme Metodolojileri ve Örneklem Kriterleri”, **Refik Saydam Hıfzısısha Merkezi**, Ankara, 6-10 (2001).
9. Pişkin S., “Bölüm 3 Kömürün Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri” , Kömür Kimyası & Teknolojisi, **Özgün Ofset Matbaacılık A.Ş.**, İstanbul, 59-86 (1988).
10. Pişkin S., “Kömür Özellikleri, Teknolojisi ve Çevre İlişkileri”, **Özgün Ofset Matbaacılık A.Ş.**, İstanbul, 533-555 (1998).
11. Hamersma, J.W., Kraft, M.L and Meyers, R.A., "Coal Desulfurization Chemical and Physical Methods", **ACS Symposium Series No.64**, Washington D.C., 143 (1977).
12. Wheelock, T.D., "Coal Desulfurization Chemical and Physical Methods", **ACS Symposium Series No.64**, Washington D.C., 332 (1977).
13. Bayrakçeken, S., Gürses, A., Gülapoğlu, Ş., and Gaines, A.F., “Erzurum-Aşkale Linyit Kömürünün Flotasyonunda Çeşitli Köpük Yapıcı ve Elektrolit Maddelerin Etkilerinin İncelenmesi”, **Doğa, Tr. J. Eng. and Env.**, 13: 379-389 (1989).

14. Ceylan, K. and Olcay, A., "Low Temperature Carbonization of Tunçbilek Lignite Effectiveness of Carbonization for Desulphurization", *Fuel Processing Technology*, 21: 39-48 (1989).
15. Boron, D.J., Dietz, A.G., Jr. and Taylor, S.R., "Sulphur Removal From Coal via Hydrogen Peroxide Oxidation ", *Fuel*, 60 (10): 991-992 (1981).
16. Ali, A.Sarivastava, S.K. and Haque, R., "Chemical Desulphurization of High Sulphur ", *Fuel*, 71 (7): 835-839 (1992).
17. Mazumder, B., Saika, P.C., Sain, B., Baruah, B.P. And Bordoloi, C.S., "Desulphurization of High- Sulphur Coal of North-East Indian Coalfields by Organometallic Compounds ", *Fuel*, 68 (5): 610-613 (1989).
18. Meyers, R.A., "Coal Desulfurization" *Marcel Dekker, Inc.*, New York, 254 (1977).
19. Onganer, Y., Kocakerim, M.M. and Alkan, M., "A Kinetic Study of Meyers Desulphurization of Asphaltit ", *Fuel*, 68 (8): 1043-1047 (1989).
20. Oğuz, M. and Olcay, A., "Desulphurization of Bolu-Göynük Lignite Using Cupric Chloride", *Fuel*, 71 (2): 199-202 (1992).
21. Sareen, S.S., "Coal Desulfurization Chemical and Physical Methods", *ACS Symposium Series No.64*, Washington D.C., 147 (1977).
22. Gürü, M., "Oxidative desulfurization of Aşkale coal by nitric acid", *Energy Sources*, Baskıda, (2005).
23. Minkova, V., Razvigorova, M., Gergova, K., Garanova, L.L. and Angelova, G., "Effect of Vapour on Pyrolysis of Solid Fuels 2.Effect of Water Vapour During The Pyrolysis of Solid Fuels on the Formation of The Porous Structure of Semicoke, *Fuel*", 71 (3): 263-265 (1992).
24. Karaca, S., Kadioğlu, Y., Bakrakçeken S. And Gülapoğlu, M.Ş., "Chlorination Kineties of Pyrite Mineral in two Turkish Lignites", *Fuel Processing Technology*, 50: 225-234 (1997).
25. Ogunsola, O.M. and Asore, K.O., "The Electrochemical Behaviour of Coal Pyrite 1. Effects of Mineral Sorca and Composition", *Fuel*, 65 (6): 811-815 (1986).
26. Boodman, N.S.Johnson.J.F. and Krupinski, K.C., "Coal Desulphurization, Chemical and Physical Methods", *ACS Symposium Series No.64*, Washington D.C., 346 (1977).
27. Tsai, S.C., "Fundamentals of Coal Beneficiation and Utilization", *Elsevier*, Amsterdam, 154 (1982).

28. Kadioğlu, Y., Karaca, S. and Bayrakçeken, S., “Kinetics of Pyrite Oxidation In aqueous Suspension by Nitric acid”, *Fuel Processing Technology*, 41: 237-287 (1995).
29. Karaca, H., Ceylan, K., “Chemical cleaning of Turkish lignites by leaching with aqueous hydrogen peroxide”, *Fuel Processing Technology*, 50: 19-33 (1997).
30. Ahnonkitpanit, E., and Prasassarakich, P., “Coal Desulphurization in aqueous Hydrogen Peroxide”, *Fuel*, 68 (7): 819-824 (1990).
31. Abdul, A., Sunil, K., and Rezaul, H., “Chemical Desulphurization of high sulphur coals”, *Fuel*, 71 (7): 835-839 (1992).
32. Mukherjee, S., Mahiuddin, S., and Borthakur, P. C., “Demineralization and Desulfurization of subbituminous Coal with Hydrogen Peroxide”, *Material Science Division, Regional Research Laboratory*, 15: 1418-1424 (2001).
33. Hoffmann, R.M., Bruce, C.F., Fern, A.P., Hong, H.K., Henry, M.T., “Kinetics of Removal of Iron Pyrite From Coal by Microbial Catalysis”, *Applied and Environmental Microbiology*, 42 (2): 259-271 (1981).
34. Uysal, B. Z., “Akışkan Yataklı Yakma Sistemleri”, *Yanma ve Hava Kirliliği Kontrolü I. Ulusal Sempozyumu*, Gazi Üniversitesi Müh. Mim. Fak Ankara, 54-59 (1991).
35. Doğu, G., Ercan, Y., Durmaz, A., Çulfaz, M., “Baca Gazı Desülfürizasyon Proseslerinin Genel Değerlendirilmesi”, *Yanma ve Hava Kirliliği Kontrolü I. Ulusal Sempozyumu*, Gazi Üniversitesi Müh. Mim. Fak. Ankara, 68-71(1991).
36. Ünal, Y., “Adana-Tufanbeyli Linyit Sahası Değerlendirme Raporu”, *Türkiye Kömür İşletmeleri Kurumu Genel Müdürlüğü Etüt Proje ve Tesis Dairesi Başkanlığı*, Ankara, 8-9 (2005).

EKLER

EK-1

Endüstride Kullanılan Kükürt Giderme Prosesleri

Proses	Islak Kuru Sistem	Aktif Tutucunun Geri Kazanılıp Kazanılmadığı	Kullanılacak Aktif Madde	Yan Ürün Değerlendirilebilen + Atık Madde	Prosesin Karmaşıklığı	SO ₂ Tutma Kapasitesi (%)	Geliştirilen Firmalar
NH ₃ İliki Alkali	Islak	Geri Kazanılmıyor	NH ₃ ve Kireç	Amonyum sülfat Gübresi	Orta	95'in Üzerinde	Kvaba Eng.Co Japonya
NH ₃ Absorpsiyonu Ve Isısal Rejenerasyonu	Islak	Geri Kazanılmıyor	NH ₃	Konsantre SO ₂ (S veya H ₂ SO ₄ Üretiminde Kullanılabilir)	Orta	95 üzerinde	Nilolal Cominco EDF
Alüminyum Sülfat Prosesi	Islak	Geri Kazanılmıyor	Alüminyum Sülfat ve CaCO ₃	Jips	Orta	95-98	Dowa Muning Co. Japonya
Lurgi Prosesi	Kuru	Geri Kazanılıyor	Aktif Kömür	H ₂ SO ₄	Orta	95 üzerinde	Lurgi
Grillo Prosesi	Islak	Geri Kazanılmıyor	Magnezyum Oksit ve Magnezyum Dioksit	Konsantre SO ₂ (H ₂ SO ₄ Üretiminde Kullanılabilir)	Yüksek	95 üzerinde	Grillo-Werke A.G Batı Almanya
Kuru Enjeksiyon	Kuru	Geri Kazanılmıyor	Trona, Sodyum Bikarbonat Kireçtaşı	Na ₂ SO ₃ Na ₂ SO ₄ veya CaSO ₄	Düşük	90-95	Muhtelif
Davy S.H. Prosesi	Islak	Geri Kazanılmıyor	Kireç	Jips	Düşük	90	Saar Laerg-Holter
Bergbau Forschung	Kuru	Geri Kazanılmıyor	Aktif Kömür Ve Konsantre NH ₃	SO ₂	Yüksek	95 üzerinde	Bergbau Forschung

EK-2**Adana-Tufanbeyli linyit sahası kimyasal ve elementer analiz sonuçları**

Kömür Derinliği (m)	Kömür Kalınlığı (m)	Rezervler (1000 ton)			Kimyasal Analizler					Elementer Analizler			
		Muhtelif	Görünür	Toplam	% Nem	% Kül	% S	% Uçucu Madde	Alt Isıl Değer (Kcal/ kg)	% C	% H	% N	% S
54-169	1,35-28	23 684	190 476	214 160	44	26	2,2	20	1350	17,84	1,41	7,52	1,27

Adana-Tufanbeyli linyit sahası Mineral analiz sonuçları

Örneğin Boy (m)	SiO %	Fe ₂ O ₃ %	Al ₂ O ₃ + Ti ₂ O ₃ %	CaO %	MgO %	Na ₂ O %	K ₂ O %	SO ₃ %
38,25	35,15	11,62	17,92	15,67	2,4	0,47	1,72	13,34

EK-3**Krozelerin 850 °C'da Sabit Tartıma Getirilmesi**

Kalibrasyonlu ve sıcaklığı 850 °C olan fırına, temiz krezeler yerleştirildi. Krezeler bu sıcaklıkta 3 saat kurutuldu. Sonra krezeler fırından çıkartılıp desikatöre yerleştirildi. 7 dakika desikatörde soğutulup analitik terazide I. tartımları alındı.

Örnek I. Tartım : 27,1308 g

I. tartımları alınan krezeler 850 °C 'daki fırına tekrar konuldu. Bir saat 850 °C'da tutulduktan sonra fırından çıkartılıp desikatörde 7 dakika soğutuldu ve analitik terazide II. tartımları alındı.

Örnek II. tartım : 29,1305 g

I. ve II. tartım değerlerinde virgülden sonraki üç rakam değişmiyorsa krezeler sabit tartıma gelmiş kabul edilebilir. Eğer tartımlar birbirini tutmuyorsa birbirini takip eden tartımlarda virgülden sonraki üç rakam eşitleninceye kadar işlem tekrarlanır.

EK-4**Kül Eldesi**

Yapılan bu deneysel çalışmada, kül eldesi TS 1042 Turb ve Linyitlerde Kül Tayini standartına göre yapılmıştır.

Hidrojen peroksit çözeltisiyle işleme tabi tutulmuş ve süzölmüş kömür örnekleri sıcaklığı 105 °C'a ayarlanmış etüvde 1 saat kurutulduktan sonra, kül eldesi için 850 °C da sabit tartıma getirilmiş krozelere konuldu.

Kömür kademeli yakılarak külü elde edildi. Önce fırının sıcaklığı; 200°C'ye 7°C/dakika ısıtma hızı ile çıkıldı ve 200°C'de 1 saat bekletildi. Daha sonra 7°C/dakika ısıtma hızı ile 500°C 'a getirilerek 2 saat bekletildikten sonra 8°C/dakika ısıtma hızı ile 850°C 'çıkılarak 3 saat bekletildi. Bu süre sonunda krozeler fırından çıkartılıp desikatörde 45 dakika soğutularak sabit tartıma gelinceye kadar işlem tekrar edildi.

EK-5**Desülfürizasyon Verimi**

$$\text{Desülfürizasyon Verimi } \eta(\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{\text{Kömürde yanabilir kükürtteki azalma}}{\text{Orijinal kömürdeki yanabilir kükürt}} \times 100$$

Farklı hidrojen peroksit konsantrasyonlarında elde edilen desülfürizasyon verimleri aşağıda gösterilmiştir;

% H₂O₂	Kömürde yanmayan %S	Kömürde yanabilir %S	Desülfürizasyon verimi $\eta(\text{H}_2\text{O}_2)$
10	3,378	1,20	66
15	3,514	0,95	74
20	3,494	0,97	73

EK-6**Kükürt Hesaplamaları**

$$\text{Toplam Kükürt \%} = \text{Küldeki Kükürt \% (yanmayan)} + \text{Yanabilen Kükürt \%}$$

$$\text{Yanabilen Kükürt \%} = \text{Toplam Kükürt \%} - \text{Küldeki Kükürt \% (yanmayan)}$$

Hidrojen peroksit çözeltisiyle işleme tabi tutulmuş kömür ve külündeki kükürt %'leri ASTM D 5016 Leco SC-132 kükürt tayin cihazında ölçüldü. Küldeki kükürt içeriği yanmayan kükürttür. Yanmayan kükürt aşağıdaki şekilde hesaplanır;

$$\text{Yanmayan Kükürt Miktarı} = \text{Kül Miktarı} \times \text{Küldeki \%Kükürt Muhtevası}$$

$$\text{Yanmayan Kükürt \%} = (\text{Yanmayan Kükürt Miktarı} / C) \times 100$$

Burada C, kül elde etmek için kullanılan kuru kömür örneğinin miktarıdır.

Örnek Hesaplama;

% 20'lik H₂O₂ konsantrasyonunda, % Yanabilir Kükürt hesabı;

$$\begin{aligned} \text{Yanmayan Kükürt Miktarı} &= \text{Kül Miktarı} \times \text{Küldeki \%Kükürt Muhtevası} \\ &= 8,07 \times 0,0866 \\ &= 0,6988 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Yanmayan Kükürt \%} &= (\text{Yanmayan Kükürt Miktarı} / C) \times 100 \\ &= (0,6988 / 20) \times 100 \\ &= 3,494 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Yanabilen Kükürt \%} &= \text{Toplam Kükürt \%} - \text{Küldeki Kükürt \% (yanmayan)} \\ &= 4,464 - 3,494 \\ &= 0,97 \end{aligned}$$

ÖZGEÇMİŞ

1979 yılı Ankara doğumlu olup ilk, orta ve lise eğitimini Ankara’da tamamladı. 2002 yılında Çukurova Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü’nden mezun oldu. 2003 yılında Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Bilimleri Anabilim dalında yüksek lisans öğrenimine başladı.