ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FARKLI PARÇACIK BOYUTLARINDAKİ TUNÇBİLEK LİNYİTİNİN DESÜLFÜRİZASYONUNA DENEYSEL PARAMETRELERİN ETKİSİ

Emine GAFUR

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ANKARA
2015

Her hakkı saklıdır

TEZ ONAYI

Emine GAFUR tarafından hazırlanan "**Farklı Parçacık Boyutlarındaki Tunçbilek Linyitinin Desülfürizasyonuna Deneysel Parametrelerin Etkisi**" adlı tez çalışması 14/10/2015 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. Murat EROL
Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Jüri Üyeleri :

Başkan : Prof. Dr. Ali SINAĞ
Ankara Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı

Üye : Prof. Dr. Murat EROL
Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Üye : Doç. Dr. Emine YAĞMUR
Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Yukarıdaki sonucu onaylıyorum.

Prof. Dr. İbrahim DEMİR
Enstitü Müdürü

ETİK

Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez içindeki bütün bilgilerin doğru ve tam olduğunu, bilgilerin üretilmesi aşamasında bilimsel etiğe uygun davrandığımı, yararlandığım bütün kaynakları atıf yaparak belirttiğimi beyan ederim.

14/10/2015

Emine GAFUR

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

FARKLI PARÇACIK BOYUTLARINDAKİ TUNÇBİLEK LİNYİTİNİN DESÜLFÜRİZASYONUNA DENEYSEL PARAMETRELERİN ETKİSİ

Emine GAFUR

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Murat EROL

Dünyada insanların barınma, beslenme, ulaşım gibi temel ihtiyaçlarının karşılanabilmesi enerji ile mümkün olmakta, hızla artan dünya nüfusu ve gelişen sanayi ile enerji ihtiyacı da her geçen gün artmaktadır. Dünyada en önemli enerji kaynaklarından biri kömürdür. Ancak kömürün yapısında bulunan bazı safsızlıklar yanarak zararlı emisyonlar şeklinde çevreye yayılmaktadır. Bu safsızlıkların başında kükürt yer almaktadır. Kükürtten kaynaklanan zararlı emisyonlar yalnız havayı değil başta insan sağlığı olmak üzere tarım alanları, su kaynakları ve betonarme binaları dahi tehdit etmektedir. Bu nedenle kömürün yapısındaki kükürdün yakma işleminden önce uzaklaştırılması gerekmektedir. Bu çerçevede bu çalışmanın amacı kömürün yakılması sonucu oluşan zararlı etkilerinin azaltılması ve TKİ'nin Pazar payının artırılmasına katkı sağlamaktır.

Bu çalışma kapsamında TKİ tarafından üretilip satışa sunulan Tunçbilek kömürünün, 3 farklı ebatta (0,5-10 mm arası, 10-18 mm arası, +18 mm), farklı derişimlerde NaOH çözeltisi kullanılarak farklı süre ve sıcaklıklarda desülfürizasyonu incelenmiş, desülfürizasyon işlemi ile kömürün yapısında meydana gelen fiziksel değişimler başta olmak üzere hümik asit oluşumu ve kükürt giderme oranları hakkında genel bir araştırma yapılmıştır.

Elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde; NaOH çözeltisi kullanılarak Tunçbilek kömürünün desülfürizasyonu ile hedeflenen toplam kükürt azalmasının sağlanamadığı görülmektedir. Bununla birlikte özellikle +18 mm boyutundaki kömürlerde parçalanma meydana gelmiş, hümik madde oluşumu gözlenmemiştir.

Ekim 2015, 64 sayfa

Anahtar Kelimeler: Kömür, Kükürt, Parçacık boyutu, Desulfurizasyon, Deneysel parametreler

ABSTRACT

Master Thesis

THE EFFECTS OF EXPERIMENTAL PARAMETERS ON DESULPHURIZATION OF TUNÇBILEK LIGNITE IN DIFFERENT PARTICLE SIZES

Emine GAFUR

Ankara University
Graduate School of Institute Applied Sciences
Department of Chemical Engineering

Advisor: Prof. Dr. Murat EROL

Meeting the basic needs like sheltering, nutrition, transportation of people in the world is possible with energy and demand for energy, is increasing day by day, with a rapidly growing world population and developing industry. One of the most fundamental energy sources in the world is coal. However some impurites found in the structure of coal, burn and spread out in the environment as harmful emissions. Sulphur is the most important one among these impurities. Sulphur-induced harmful emissions threaten not only air but also human health, cultivated areas, water sources and even reinforced concrete buildings. In this context, the main purpose of this study is to reduce harmful effects of coal burning process and to increase the domestic coal market.

In this study, Tunçbilek coal, with three different sizes (0,5-10 mm, 10-18 mm, +18 mm), which are produced and sold by TKİ, by using different concentrations of NaOH solutions at different temperatures and time periods were investigated and tried to determine physical changes in coal samples after desulphurization processes, humic acid formation and sulphur reduction rates.

After evolution of the results it was observed that; with original size Tunçbilek coals, without any size reduction, no sulphur reduction was achieved by using NaOH desulphurization. Together with this, especially for big size coals disintegration was observed and no humic acid formation was determined before and after desulphurization processes fort he coal samples.

October 2015, 64 pages

Key Words: Coal, Sulfur, Particle size, Desulfurization, Experimental parameters

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans çalışmamın başlangıcında danışmanlığımı yürüterek bilgisini ve desteğini esirgemeyen Prof. Dr. Taner TOĞRUL'a, (Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı) kendilerinin emekliliğinin ardından danışmanlığımı yürüten Prof. Dr. Murat EROL'a, (Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı) tezi geliştirmemde katkı sağlayan Prof. Dr. Ali SINAĞ'a ((Ankara Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı) ve Doç. Dr. Emine YAĞMUR'a (Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı) teşekkür ederim.

Yüksek Lisans çalışmam boyunca TKİ Genel Müdürlüğü'ne bağlı Müessese ve İşletme Müdürlükleri Akredite Laboratuarlarında numune alma, analiz ve deneylerin yapılabilmesine imkan sağlayan başta Sayın Mustafa AKTAŞ olmak üzere, Sayın Süleyman KARAKOÇ, Cevdet BÜYÜKYAZICI, Ahmet KOŞAL ve Mehmet Akif ÇEBİ'ye teşekkürü bir borç bilirim.

Son olarak hayatımın her döneminde desteğini arkamda hissettiğim sevgili eşim Günay GAFUR'a, bana bu yoğun tempoda zorluk çıkarmadan hayatımı kolaylaştıran evlatlarım Zeynep ve Çınar'a sonsuz minnet ve teşekkürlerimi sunarım.

Emine GAFUR
Ankara, Ekim 2015

İÇİNDEKİLER

TEZ ONAY SAYFASI
ETİK ..... **i**
ÖZET ..... **ii**
ABSTRACT ..... **iii**
TEŞEKKÜR ..... **iv**
SİMGELER DİZİNİ ..... **vi**
ŞEKİLLER DİZİNİ ..... **viii**
ÇİZELGELER DİZİNİ ..... **x**
1. GİRİŞ **1**
1.1 Dünyadaki Enerji Kaynakları ve Bu Kaynaklar Arasında Kömürün Yer **3**
1.2 Ülkemizde Kömürün Yeri ve Önemi **10**
1.3 Kömürün Oluşumu ve Sınıflandırılması **13**
1.4 Kömürde Kirliliğe Neden Olan Yapılar **16**
1.4.1 Nem **16**
1.4.2 Kül **16**
1.4.3 Kükürt **17**
2. KURAMSAL TEMELLER **23**
3. MATERYAL ve YÖNTEM **27**
3.1 Materyal **27**
3.2 Yöntem **37**
3.2.1 Deney parametrelerinin belirlenmesi **38**
4. BULGULAR **41**
4.1 Desülfürizasyon işlemi sonrası kükürt azalması ile ilgili bulgular **41**
4.2 Desülfürizasyon işlemi sonrası mineral madde oluşumu ile ilgili bulgular **48**
4.3 Desülfürizasyon işlemi sonrası hümik asit oluşumu ile ilgili bulgular **49**
4.4 Desülfürizasyon işlemi sonrası kömürün fiziksel yapısı ile ilgili bulgular **51**
4.5 Kömür örneklerinin FTIR analizleri **54**
5. SONUÇLAR **58**
KAYNAKLAR **61**
ÖZGEÇMİŞ **64**

SİMGELER DİZİNİ

$^{\circ}C$	Santigrat
µm	Mikrometre
cal	Kalori
CH_3OH	Metanol
cm	Santimetre
$Fe_2(SO_4)_3$	Demir Sülfat
Fe_2O_3	Demir (III) Oksit
$FeCl_3$	Demir Klorür
FeS_2	Demir Sülfat
$FeSO_4$	Demir (III) Sülfat
g	Gram
H_2O_2	Hidrojen Peroksit
H_2SO_4	Sülfirik Asit
HCl	Hidroklorik Asit
HNO_3	Nitrik Asit
Kcal/kg	Kilokalori/kilogram
kg	Kilogram
KOH	Potasyum Hidroksit
l	Litre
M	Molar
ml	Mililitre
mm	Milimetre
mPa	Mega Paskal
Na_2S	Sodyum Sülfat
$Na_2S_2O_3$	Sodyum Tiyosülfat
$NaBH_4$	Sodyum Bor Hidrür
NaOH	Sodyum Hidroksit
SO_2	Kükürt Dioksit

Kısaltmalar

AID	Alt Isıl Değer
ASTM	American Society for Testing and Materials
ETKB	Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı
EÜAŞ	Elektrik Üretim A.Ş.
GW	Gigawatt
GWh	Gigawatt-saat
IEA	International Energy Agency (Uluslararası Enerji Ajansı)
ISO	Uluslararası Standartlar Örgütü
MCL	Molten Caustic Leaching (Erimiş Kostik Yöntemi)
MİGEM	Maden İşleri Genel Müdürlüğü
MTA	Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü
mtep	Milton Ton Petrol Eşdeğeri
MW	Megawatt
MWh	Megawatt-saat
OECD	Organisation for Economic Co-operation and Development (Ekonomik Kalkınma ve İşbirliği Örgütü)
TGA	Termogravimetrik Analiz
TKİ	Türkiye Kömür İşletmeleri Genel Müdürlüğü
TS	Türk Standartları

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1 2011 yılı dünya birincil enerji arzında kaynakların payı 4

Şekil 1.2 Dünyada bulunan toplam kömür rezervinin ülkelere göre dağılımı 8

Şekil 1.3 2011 yılı ülkeler bazında kömür üretim payları 9

Şekil 1.4 2011 yılı ülkeler bazında kömür tüketimi 10

Şekil 1.5 Türkiye birincil enerji arzında kaynakların payı 12

Şekil 1.6 Türkiye linyit rezervlerinin kalorifik dağılımı 13

Şekil 3.1 Deney düzeneği 39

Şekil 4.1 0,5-10 mm kömürde S/C oranının derişimle değişimi 47

Şekil 4.2 10-18 mm kömürde S/C oranının derişimle değişimi 47

Şekil 4.3 +18 mm kömürde S/C oranının derişimle değişimi 47

Şekil 4.4 +18 mm kömürde desülfürizasyon işlemi sonrası oluşan sodyum alüminasilikat mineralleri 49

Şekil 4.5 Elbistan kömürü, desülfürizasyon işlemi uygulanmamış Tunçbilek kömürü ve desülfürizasyon işlemi uygulanmış Tunçbilek kömürüne California Yöntemi uygulandığında oluşan hümik asit 51

Şekil 4.6 Orijinal 0,5-10 mm kömür örneği ve 95 °C'de 1 h süreyle 4 M NaOH çözeltisi ile işlem gören 0,5-10 mm kömür örneği 52

Şekil 4.7 Orijinal 10-18 mm kömür örneği ve 95 °C'de 1 h süreyle 4 M NaOH çözeltisi ile işlem gören 10-18 mm kömür örneği 52

Şekil 4.8 Orijinal +18 mm kömür örneği ve 95 °C'de 1 h süreyle 4 M NaOH çözeltisİ ile işlem gören +18 mm kömür örneği 53

Şekil 4.9 95 °C'de, 1M NaOH çözeltisi ile 1 h işlem gören, 4 M NaOH çözeltisi ile 1 h işlem gören ve 1M NaOH çözeltisi ile 3 h işlem gören + 18 mm kömür örneği 54

Şekil 4.10 Orijinal 0,5-10 mm, 10-18 mm ve +18 mm kömür örneklerinin FTIR spektrumu 54

Şekil 4.11 Orijinal 0,5-10 mm kömür örneği ile desülfürizasyon işlemi uygulanmış kömür örneğinin FTIR spektrumu 55

Şekil 4.12 Orijinal 10-18 mm kömür örneği ile desülfürizasyon işlemi uygulanmış kömür örneklerinin FTIR spektrumu 56

Şekil 4.13 Orijinal +18 mm kömür örneği ile desülfürizasyon işlemi uygulanmış kömür örneklerinin FTIR spektrumu..... 57

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1 Dünya, OECD ve büyük ülkelerin 2011 yılına göre 2020 ve 2035 yıllarındaki birincil enerji arzı artışı 2

Çizelge 1.2 Dünya birincil enerji arzı ve 2035 yılı talep senaryoları içinde kaynakların miktarı ve payı 5

Çizelge 1.3 2011 yılı mevcut rezerv ve üretim miktarı 11

Çizelge 1.4 Uluslar arası genel kömür sınıflandırması 15

Çizelge 1.5 Genel sınıflandırmada yer alan kömürlerin tanıtıcı özellikler 15

Çizelge 3.1 TKİ tarafından üretilip satışa sunulan bazı kömürlerin analiz değerleri 28

Çizelge 3.2 Sınır değerlerinin aşıldığı il ve ilçelerde kullanılacak yerli kömürlerin özellikleri 29

Çizelge 3.3 Sınır değerlerinin aşılmadığı il ve ilçelerde kullanılacak yerli kömürlerin özellikleri 29

Çizelge 3.4 Belde ve köylerde kullanılacak yerli kömürlerin özellikleri 30

Çizelge 3.5 0,5-10 mm arası yıkanmış kömür numunesine ait analiz sonuçları 32

Çizelge 3.6 10-18 mm arası yıkanmış kömür numunesine ait analiz sonuçları 33

Çizelge 3.7 +18 mm yıkanmış kömür numunesine ait analiz sonuçları 34

Çizelge 4.1 0,5-10 mm kömür için desülfürizasyon sonuçları 42

Çizelge 4.2 10-18 mm kömür için desülfürizasyon sonuçları 42

Çizelge 4.3 +18 mm kömür için desülfürizasyon sonuçları 43

Çizelge 4.4 Desülfürizasyon işlemi öncesinde Tunçbilek kömüründeki kükürt türleri ve Oranları 44

Çizelge 4.5 S/C ve S/H oranlarının derişimle değişimleri 46

Çizelge 4.6 Desülfürizasyon işlemi öncesinde Tunçbilek kömüründeki hümik asit miktarları 50

1. GİRİŞ

Dünyada insanların barınma, beslenme, ulaşım gibi temel gereksinimlerinin karşılanabilmesi enerji ile mümkün olmakta, artan nüfus ve buna bağlı olarak artan üretim ile birlikte daha fazla enerjiye gerek duyulmaktadır.

Dünya Enerji Konseyi Türk Milli Komitesi'nin 2013 yılı Enerji Raporu'na göre; 1990 - 2011 yılları arasındaki yirmi bir yılda birincil enerji arzının artışı, Türkiye'de % 117 olurken, Dünyada % 49, Ekonomik Kalkınma ve İşbirliği Örgütü (OECD) üyesi ülkelerde de % 17, Amerika Birleşik Devletleri (ABD)'de % 14, Japonya'da ise % 5 olmuştur. Bu değerler karşılaştırıldığında Türkiye'nin enerji kullanma artışının ne kadar yüksek olduğu görülmektedir. Dünya, OECD ve büyük ülkelerin 2011 yılına göre 2020 ve 2035 yıllarındaki birincil enerji arzı artışı ve arz talep tahminleri çizelge 1.1'deki gibidir.

Çizelge 1.1 Dünya, OECD ve büyük ülkelerin 2011 yılına göre 2020 ve 2035 yıllarındaki birincil enerji arzı artışı (Anonim 2013)

Ülke		**2011**	**2020**	**2035**
Hindistan	m.tep	750	1.005	1.647
	%		34	120
Brezilya	m.tep	267	356	502
	%		33	88
Çin	m.tep	2.743	3.609	4.574
	%		32	67
Türkiye	m.tep	115	146	208
	%		27	81
ABD	m.tep	2.189	2.305	2.402
	%		5	10
Japonya	m.tep	461	474	461
	%		3	0
OECD	m.tep	5.304	5.545	5.809
	%		5	10
Dünya	m.tep	13.070	15.359	18.646
	%		18	43

2011 yılı ile kıyaslandığında Türkiye'nin 2020'de talep artış büyüklüğü % 27, 2035'de % 81 olarak görülmekte bu sayılarla Türkiye'nin Hindistan, Brezilya ve Çin'den sonra en fazla enerji ihtiyacına sahip ülke olacağı tahmin edilmektedir.

Enerji üretimi için doğalgaz, petrol ve kömür gibi yeniden oluşmaları yüzyıllar süren fosil yakıtlar yaygın olarak kullanılmakta olup, verimsiz ve rastgele kullanım mevcut fosil yakıt rezervlerinin hızla tükenmesine neden olmakta bunun yanında pek çok çevresel soruna da yol açmaktadır. Gelecek için ciddi tehlike arz eden bu durum uzun yıllardan beri birçok araştırmanın temelini oluşturmuş, ülkeler enerji kaynaklarının etkin ve verimli kullanımı için farklı politikalar geliştirmiştir.

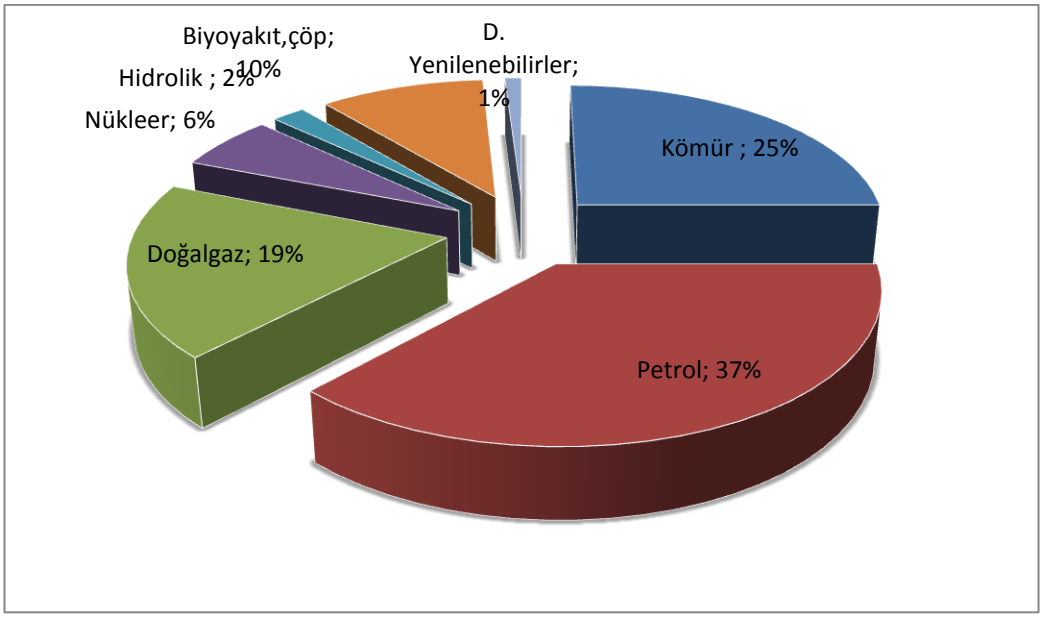
Dünya üzerinde bazı ülkeler enerjiye çok kolay ulaşıp ihtiyaçtan öte lüks için kullanırken bazıları temel ihtiyaçlarını karşılayacak enerjiye dahi ulaşmakta güçlük çekmektedir. Tüm ülkelerin enerji arzından faydalanabilmesi için uluslararası boyutta çaba sarf edilmekte özellikle son yıllarda bu konu daha fazla önemsenmektedir.

Artan enerji ihtiyacı ve hızla tükenen fosil yakıt rezervleri ile fosil yakıtların yarattığı çevresel sorunlar yeni ve daha temiz enerji kaynağı arayışlarını arttırmıştır. Güneş ve rüzgâr enerjisi ile hidrolik enerji yenilenebilir ve temiz enerji kaynaklarının başında gelmekte olup son yıllarda bu kaynaklardan enerji üretilmesi birçok ülkede devlet teşviki kapsamına alınmaktadır.

Yenilenebilir ve temiz enerji kaynaklarının kullanımının yaygınlaşması için uzun yıllar ve büyük yatırımlar gerekeceğinden azalan fosil yakıt rezervlerinin önemi her geçen gün artmaya devam edecektir. Bu da çevresel sorunların katlanarak artmasına neden olacağından fosil yakıtların özellikle yanma öncesi zararlı içeriklerinden temizlenmesi büyük önem göstermektedir.

1.1 Dünyadaki Enerji Kaynakları ve Bu Kaynaklar Arasında Kömürün Yeri

Dünya üzerinde başta kömür, petrol, doğalgaz gibi fosil yakıtlar olmak üzere güneş, su, radyoaktif maddeler ve rüzgâr enerji kaynağı olarak kullanılmaktadır. Bu kaynakların kullanımı ülkelerin sahip olduğu rezervlere ve mevcut kaynakları değerlendirebilecek teknolojik gelişmişliğe göre yaygınlık göstermektedir. Dünya Enerji Konseyi Türk Milli Komitesi'nin 2013 yılı Enerji Raporu'na göre; dünya birincil enerji arzı içinde kaynakların payı şekil 1.1'deki gibidir.



Şekil 1.1 2011 yılı dünya birincil enerji arzında kaynakların payı (Anonim 2013)

2011 yılında toplam arzın % 37'sini petrol, % 25'ini kömür, % 19'unu doğalgaz oluşturmaktadır. Bu kaynakların mevcut politikalar uygulanmaya devam ettiğinde 2035 yılı için tahminler çizelge 1.2'de gösterilmektedir.

Çizelge 1.2 Dünya birincil enerji arzı ve 2035 yılı talep senaryoları içinde kaynakların miktarı ve payı (Anonim 2013)

Yıllar		**1990**	**2011**	**Mevcut Politikalar 2035**	**Yeni Politikalar 2035**
Kömür	mtep	2.230	3.773	5.435	4.428
	%	**25**	**29**	**29**	**25**
Petrol	mtep	3.231	4.108	5.094	4.661
	%	**37**	**31**	**27**	**27**
Doğalgaz	mtep	1.668	2.787	4.369	4.119
	%	**19**	**21**	**23**	**24**
Nükleer	mtep	526	674	1.020	1.119
	%	**6**	**5**	**5**	**6**
Hidrolik	mtep	184	300	471	501
	%	**2**	**2**	**3**	**3**
Odun,çöp,v.b.	mtep	893	1.300	1.729	1.847
	%	**10**	**10**	**9**	**11**
Jeotermal,Güneş,Rüzgar	mtep	36	127	528	711
	%	**0**	**1**	**3**	**4**
TOPLAM BİRİNCİL ENERJİ	mtep	**8.779**	**13.070**	**18.676**	**17.197**
	%	100	100	100	100

Kömürün 2011 yılında toplam enerji arzındaki miktarı 3.773 mtep payı % 29 iken mevcut politikalar uygulanmaya devam ettiğinde 2035 yılında miktar 5.435 mtep'e yükselecek diğer kaynaklar arasındaki payı yine % 29 olacaktır.

Petrol; 20. yüzyılda tüm dünyada en önemli enerji kaynağı konumunda olmuş, ekonomik güç dengesini lehine çevirmek isteyen ülkeler yıllarca petrolce zengin ülkeleri sömürmüş ya da bu topraklarda siyasi istikrarsızlık yaratmaya çalışmışlardır. Bugüne gelindiğinde ve ilerleyen dönemlerde petrole talebin artarak devam etmesi beklenmekte ancak, Ortadoğu'da yaşanan savaşlar, özellikle ABD tarafından İran'a uygulanan ambargolar sonucu yeterince petrol üretilememesi nedeniyle petrolün tüketimdeki payının düşmeye devam etmesi beklenmektedir. 1990 yılında petrolün enerji arzındaki payı % 37 iken 2011 yılında % 31'e gerilemiş, 2035 yılında ise bu payın % 27'ye gerileyeceği tahmin edilmektedir.

Doğalgaz; dünya enerji tüketiminde petrol ve kömürden sonra üçüncü sırayı almaktadır. AB ülkelerinin bozulan ekonomileri sebebiyle doğal gaz tüketiminde azalma gözlenirken ekonomisi büyümekte olan Çin ve Japonya gibi ülkelerde doğal gaz tüketimi artmaktadır. 2011 yılı itibariyle en fazla gaz üreten ülke ABD onu izleyen de Rusya Federasyonu'dur. Üretimde önde gelen diğer ülkeler ise Kanada, İran, Norveç ve Çin'dir. Doğalgazın toplam enerji arzındaki payı 1990'da % 19 iken 2011 yılında %21'e yükselirken 2035 yılında % 23'e yükselmesi beklenmektedir.

Hidrolik enerji; hızla tükenen fosil kaynaklara en önemli alternatif bu enerji türüdür. Çin hidroelektrik üretimde en çok kurulu güce sahip ülkedir. Türkiye'de elektrik üretiminde hidroelektrik üretimin payı 20-30 yıl öncesinde % 60 seviyesinde iken doğalgaza dayalı santrallerin kurulmasıyla bu oran % 17'lere düşmüştür. Ancak Türkiye'nin hızla artan enerjide dışa bağımlılığı hidrolik enerjinin önemini yeniden gündeme getirmiştir. Hidrolik enerjinin toplam enerji arzındaki payı 1990 yılında % 2, 2011 yılında yine % 2 iken 2035 yılında % 3'e yükselmesi beklenmektedir.

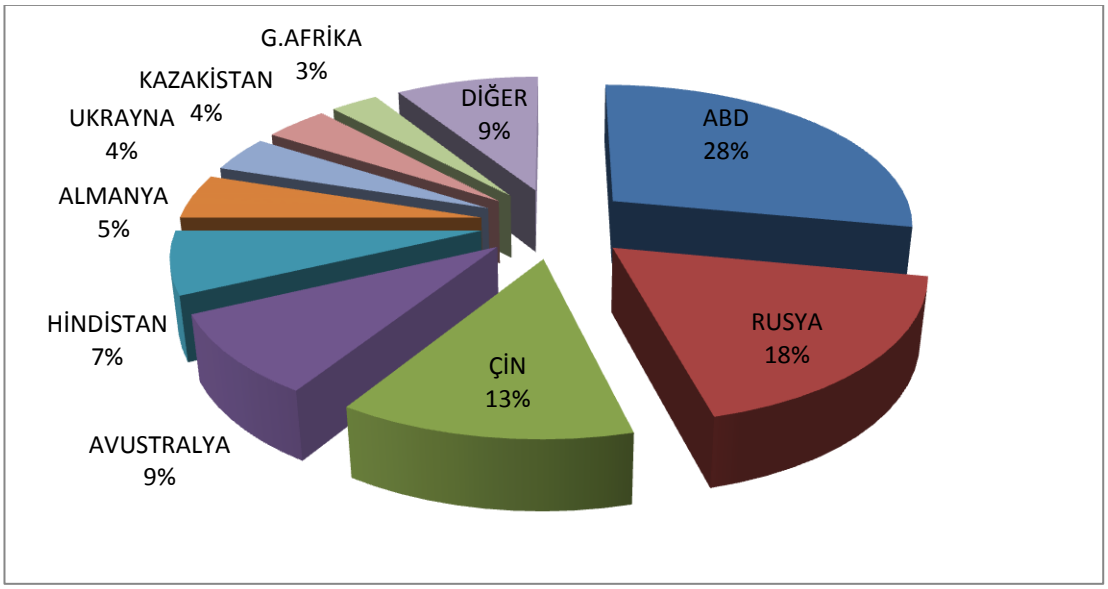
Rüzgar enerjisi; en çok büyüme kaydeden enerji pazarlarından biri haline gelmiş, hemen tüm kıtalarda rüzgar enerjisi ile ilgili ciddi yatırımlar yapılmıştır. En büyük kurulu güç Çin ve ABD'de bulunmaktadır. Dünya Enerji Konseyi Türk Milli Komitesi'nin 2012 Yılı Enerji Verilerine göre 2011 yılı sonu itibariyle Türkiye rüzgar enerjisi pazarında % 35'lik büyüme gözlenmiştir. Türkiye kümülatif rüzgar kurulu güç değerlendirilmesinde Avrupa'da 9. Sırada yer almaktadır. Rüzgar enerjisi yatırımlarında finansal faktörler önem arz etmekte olup, hükümet teşvikleri ve uluslararası teşviklerin artması gerekmektedir.

Güneş enerjisi; üretilirken farklı teknolojiler kullanılmakta olup, bu teknolojilerden bir kısmının ilk kurulumu için yüksek yatırımlara, bir kısmının ise kurulabilmesi için bol güneş alan geniş sahalara gereksinim duyulmaktadır. Ülkemiz pek çok Avrupa ülkesinden daha fazla güneş potansiyeline sahip iken Avrupa'da en fazla güneş enerjisi kurulu gücüne sahip ülke Almanya'dır. 2011 yılında yürürlüğe giren "Yenilenebilir Enerji Kanunu"na göre güneş enerjisi ile elektrik üreten firmaların 10 yıl boyunca ürettikleri elektriği devletin alacağı garanti edilmiş, bu sistemlerin yerli olması halinde ise ek ücretlendirmeler yapılacağı belirtilmiştir.

Kömür; dünyada tüm coğrafyalara yayılmış durumda olan ve diğer fosil yakıtlara göre rezerv olarak daha fazla miktarda bulunan bir enerji kaynağıdır. Kulanım alanları ağırlıklı olarak elektrik üretimi, demir-çelik sanayi, çimento sektörü, ısınma ve diğer endüstri tesisleridir. Diğer önemli kömür kullanıcıları alümina rafinerileri, kağıt fabrikaları, kimya ve ilaç fabrikalarıdır. Rafine kömür katranı kreozet yağı, naftalin, benzen ve fenol gibi kimyasalların üretiminde kullanılırken sabun, aspirin, solvent, boya, naylon gibi binlerce ürün kömür ve kömür yan ürünü içermektedir. Kömür ayrıca aktif karbon, karbon fiber ve silikon metal çeşitleri gibi özel ürünlerin üretiminde katkı maddesi olarak kullanılmaktadır.

Çizelge 1.2'deki verilere göre kömürün enerji arzındaki rolü diğer kaynaklara göre artarak devam edecektir. Dünya Enerji Konseyi Türk Milli Komitesi'nin 2011 yılı enerji

verilerine bakıldığında 2009 yılında dünyada bulunan toplam kömür rezervi 861 milyar ton olup ülkelere göre dağılımı şekil 1.2'de verilmiştir.

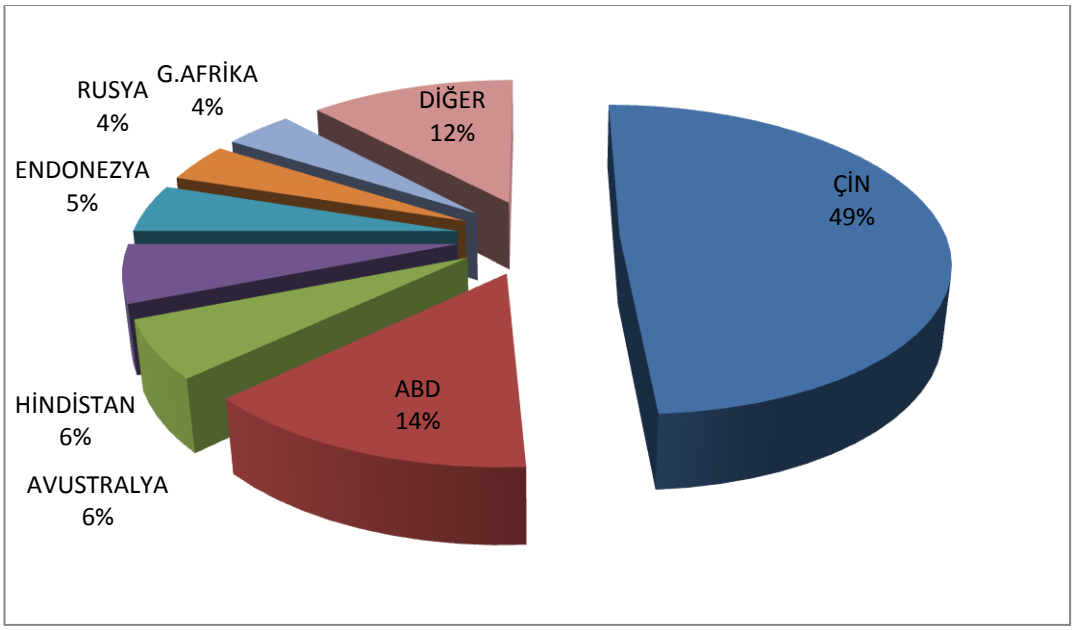


Şekil 1.2 Dünyada bulunan toplam kömür rezervinin ülkelere göre dağılımı (Anonim 2012a)

Şekil 1.2'den de görüleceği üzere kömür rezervleri Dünya'da tüm kıtalara yayılmış durumdadır. Petrol ve doğalgaz gibi diğer fosil yakıtlarla kıyaslandığında kömür rezervlerinin Dünya üzerinde geniş alanlarda var olması ve üretiminin ileri teknoloji gerektirmemesi kömürü en önemli enerji kaynağı haline getirmektedir. Ülkemiz 2013 yılı verilerine göre 1,3 milyar ton taşkömürü ve 14 milyar ton linyit rezervine sahip bulunmaktadır.

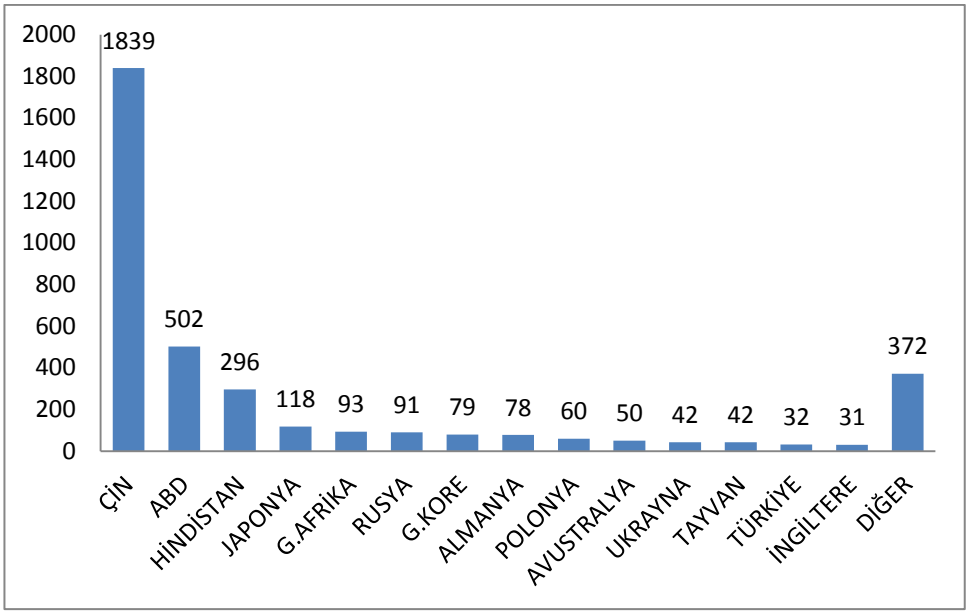
Son yıllarda ülkelerin sahip olduğu kömür rezervlerinin yanında gerçekleşen üretim de büyük öneme sahiptir. Asya kıtasında Çin başta olmak üzere artan nüfus ve teknolojik gelişmeden kaynaklanan enerji talebi 2001-2011 yılları arasında Dünya'da kömür üretiminin yıllık % 61 oranında artmasına neden olmuştur. Ancak ABD Dünya kömür rezervinin en büyük payına sahip olmasına rağmen üretimde ilk sırada yer almamaktadır. Bu diğer kıtalarda kömür rezervleri hızla tükenirken ABD'nin kaynaklarını saklamaya yönelik bir politika izlenmesinden kaynaklanmaktadır. Dünya

Enerji Konseyi Türk Milli Komitesi'nin verilerine göre; 2011 yılında ülkelerin kömür üretim payları şekil 1.3'de verilmiştir.



Şekil 1.3 2011 yılı ülkeler bazında kömür üretim payları (Anonim 2012a)

Bu verilere göre Çin, ABD, Avustralya, Hindistan ve Endonezya, 3.955 milyon tep eşdeğer olan 2011 yılı dünya kömür üretiminin %80'ini gerçekleştirmişlerdir. Bu üretim verilerine karşılık dünyada kömür tüketimi 2011 yılı için milyon tep olarak şekil 1.4'de verilmiştir.



Şekil 1.4 2011 yılı ülkeler bazında kömür tüketimi (Anonim 2012a)

Çin yoğun nüfusu ve gelişen sanayisinden dolayı kömürü en fazla üreten ve en fazla tüketen ülke konumundadır. Ülkemiz 32,4 milyon tep tüketim ile toplam tüketimde binde 8,7 paya sahiptir.

1.2 Ülkemizde Kömürün Yeri ve Önemi

Ülkemiz, nüfusu ve büyüyen sanayisi ile gelişmekte olan ve buna paralel olarak da enerji ihtiyacı her geçen gün artan bir ülkedir. Ancak sahip olduğu kömür rezervleri, rezervlerin kalitesi ve üretim miktarı artan ihtiyaçlarını karşılayamamaktadır.

Dünya'nın birincil enerji tüketimi 2011 yılında 12,3 milyar tep (ton eşdeğer petrol) iken Türkiye Dünya sıralamasında 23. sıradadır. Ülkemizin birincil enerji üretimi 2011 yılında 32,2 milyon tep olup tüketiminin % 28'ini karşılamaktadır. Buna bir de petrol ve doğalgaz gibi diğer fosil yakıtlardan yoksunluk ve yenilenebilir enerji kaynaklarının yaygınlaştırılamaması eklenince ihtiyacımız olan enerjiyi dışarıdan almak zorunlu hale gelmektedir. Enerjide dışa bağımlılık 1990'da % 52, 2000 yılında % 68 iken 2011 yılında % 72 olarak gerçekleşmiştir.

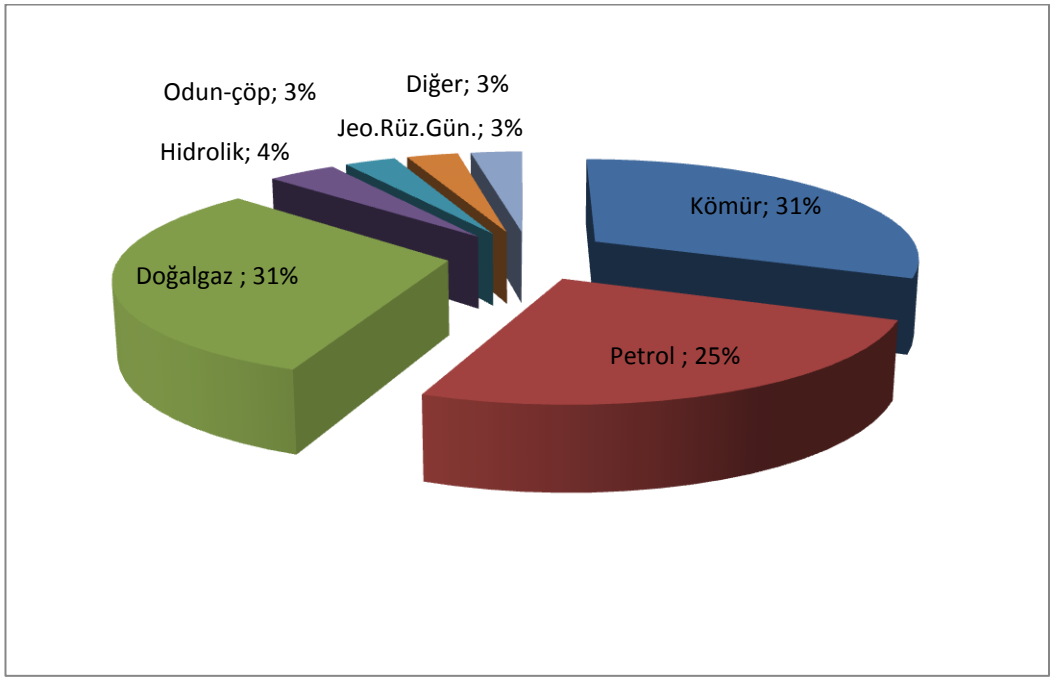
Avrupa Kömür ve Linyit Kurumu (Eurocoal), Türkiye'nin birincil enerji ihtiyacının yüzde 70'ini ithalat yoluyla sağladığını Türkiye'nin yılda yaklaşık 30 milyon ton sert taş kömürü ihtiyacının büyük bölümü Rusya, Kolombiya, ABD ve Güney Afrika'dan sağladığını belirtmektedir. Hızlı artan nüfusuyla Türkiye'nin, 10 yıl içinde Avrupa'nın üçüncü büyük enerji tüketicisi unvanını İngiltere'nin elinden alabileceği öngörüsü ile enerjide dışa bağımlılığın artması beklenmektedir.

Dünya Enerji Konseyi Türk Milli Komitesi'nin 2012 yılı Enerji verilerine göre ülkemiz enerji kaynakları ve bu kaynaklardan sağlanan üretim çizelge 1.3'de verilmiştir.

Çizelge 1.3 2011 yılı mevcut rezerv ve üretim miktarı (Anonim 2012b)

Kaynak	Rezerv	2011 Yılı Üretimi
Taşkömürü	523 milyon ton	2,6 milyon ton
Linyit	12,1 milyar ton	72,5 milyon ton
Ham Petrol	44,4 milyon ton	2,4 milyon ton
Doğal Gaz	7,1 milyar m^3	0,8 milyar m^3
Hidrolik	170.000 Gwh/Yıl	57.472 Gwh/Yıl
Rüzgar	48.000 MW	4.726 Gwh
Jeotermal	600 MWh	699 Gwh
Güneş(tahmini potansiyel)	380 Gwh	-

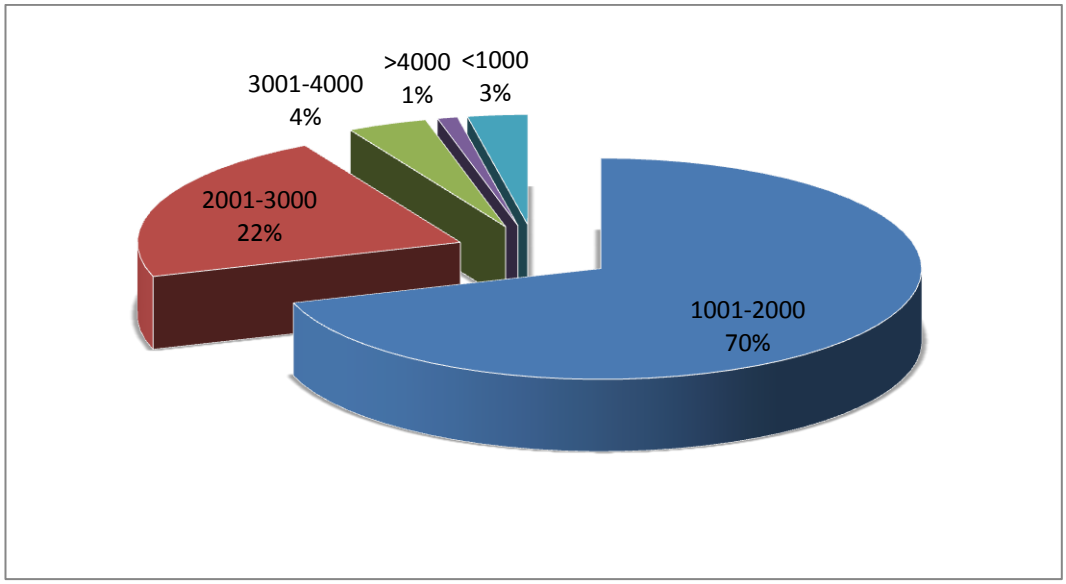
Çizelge 1.3'den de görüleceği üzere linyit en büyük rezerve sahip enerji kaynaklarımızdan biri olmakla birlikte, diğer enerji kaynaklarıyla kıyaslandığında; rezervlerin geniş ve farklı alanlara dağılmış olması, üretim ve depolama olanaklarındaki kolaylıklar, fiyatlarının petrol ve doğalgaz gibi siyasi ve ekonomik dalgalanmalardan etkilenmeden istikrarını koruması, kullanımının emniyetli ve kolay olması gibi nedenlerle tüm dünyada olduğu gibi ülkemizde de en önemli fosil yakıt olma özelliğine sahiptir. 2012 yılı verilerine göre ülkemizin 2012 yılı enerji arzında kaynakların dağılımı şekil 1.5'de verilmiştir.



Şekil 1.5 Türkiye birincil enerji arzında kaynakların payı (Anonim 2012a)

Türkiye'nin 2012 yılındaki toplam birincil enerji arzı 121 milyon tep'dir. Bu arzın kaynaklara göre dağılımında ilk sırayı ithalatının artmasıyla toplam arzın % 31'i olan 38 milyon tep ile kömür almaktadır. Kömürü 37,3 milyon tep ve % 31 oranla doğalgaz 30,6 milyon tep ve % 25'lik oranla petrol takip etmektedir.

Ülkemiz kömür rezervlerinin 2013 yılı itibariyle 1,3 milyar tonu taşkömürü ve 14 milyar tonu linyitten oluşmaktadır. Ülkemiz kömür rezervlerinin büyük kısmını oluşturan linyitler düşük kalorili, yüksek nem, kül ve kükürt içeriğine sahip kömürlerdir. "Uluslararası Genel Kömür Sınıflaması" na göre linyit olarak tanımlanan kömürler kuru külsüz bazda 4.165 kcal/kg'ın altında kalorifik değere sahip kömürler olup ülkemizde üretilen linyitlerin kalorifik değeri bunun çok altındadır. Linyit rezervlerinin kalori bazında dağılımı şekil 1.6'da gösterilmiştir. Mevcut linyitlerimizin % 96'sı yüksek kül, % 97'si yüksek kükürtlü kömürler sınıfına girmektedir.



Şekil 1.6 Türkiye linyit rezervlerinin kalorifik dağılımı (Anonim 2013)

Dünya Enerji Konseyi Türk Milli Komitesi'nin hazırladığı 2013 yılı Enerji Raporu'na göre 2012 yılı sonu itibariyle 77,4 milyon ton olan linyit üretiminin 33,3 milyon ton ile % 43'ü TKİ, 27,5 milyon ton ile % 36'sı EÜAŞ ve kalan 16,7 milyon ile % 21,5'i ise özel sektör tarafından yapılmış görünmektedir. Linyit üretiminin % 74'ü termik santrallerde olmak üzere tamamı o yıl tüketilmektedir.

1.3 Kömürün Oluşumu ve Sınıflandırılması

Kömür bitki kalıntılarının sıcaklık ve basınç etkisiyle uzun yıllar boyunca biyokimyasal ve fiziksel dönüşümleri ile oluşan yanabilen organik bir kayaçtır. Kömürün büyük bölümünü karbon, hidrojen ve oksijen, az miktarda kükürt ve azot oluşturmakta olup diğer içerikleri ise külü oluşturan inorganik maddeler ile mineral maddelerdir. Doğada kökeni, oluşumu ve yapısı aynı olsa dahi birbirinin özdeşi iki kömüre rastlamak mümkün değildir.

Kömürleşme olayı, depolanmış olan bitki kalıntılarının fiziksel, kimyasal ve biyokimyasal gelişmeye uğrayarak kömür haline gelmesidir. Kömürleşme boyunca bitki kalıntıları karbon yönünden zenginleşirken hidrojen, oksijen, azot ve kükürt yönünden fakirleşmektedir (Sönmez vd. 2001).

Kömürleşmenin ilerlemesinde sıcaklık, zaman, basınç, tektonik olaylar etkili olurken, bunlardan en önemlisinin sıcaklık olduğu bilinmektedir. Sıcaklıkla kimyasal kömürleşme hızlanmakta ve kömürleşme derecesi artmaktadır. Bitümlü kömürler 150-200°C'de oluşmakta daha kaliteli kömürlerin oluşumu için daha yüksek sıcaklıklara gerek duyulmaktadır. Zaman, ancak sıcaklık arttıkça önemli bir etmendir. Düşük sıcaklıklarda kömür oluşumunda zaman çok etkili değilken yüksek sıcaklıklarda daha kısa sürede daha kaliteli kömür oluşumu mümkün olmaktadır. Basıncın etkisi ise hala tartışılmakla birlikte statik basıncın kimyasal kömürleşmeyi durdurduğu bilinmektedir. Tektonik hareketliliğe maruz kalmış bölgelerdeki kömürler, tektonik değişim göstermemiş bölgelerdeki kömürlere göre daha kalitelidir (Kural 1988).

Kömürleşme sürecinde ilk etapta "turba" olarak adlandırılan ancak kömür sayılmayan organik madde zamanla uygun şartlar altında önce "linyit", daha sonra "alt bitümlü kömür", sonra "taşkömürü", "antrasit" ve en sonunda da "grafit"e dönüşmektedir. Bu olgunlaşma sürecine "kömürleşme" her bir seviyeye ise "rank" denilmektedir. Dolayısıyla yüksek kömürleşme derecesine sahip yani yüksek ranklı kömür, karbonca zengin, yüksek kaliteli kömürdür (Kural 1988).

Kömür üretiminde ve teknolojisinde önde ülkeler kendi kömürleri için bir sınıflama yaptıkları gibi uluslararası genel bir sınıflandırma için de ortak standartlar geliştirmişlerdir. Bu sınıflandırma Uluslararası Standartlar Örgütü (ISO) tarafından da desteklenerek genel bir sınıflandırma yapılmıştır. Uluslararası genel kömür sınıflandırması ve genel sınıflamada yer alan kömürlerin tanıtıcı özellikleri çizelge 1.4 - 1.5' deki gibidir.

Çizelge 1.4 Uluslararası genel kömür sınıflandırması (Anonim 2009)

A.TAŞKÖMÜRÜ (Hard Coal)	B.KAHVERENGİ KÖMÜR (Brown Coal)
1.KOKLAŞABİLİR KÖMÜRLER (Yüksek fırınlarda kullanıma uygun kok üretimine izin veren kalitede)	1.ALT BİTÜMLÜ KÖMÜRLER (4.165-5.700 Kcal/kg arasında kalorifik değerde olup topaklaşma özelliği göstermez)
2.KOKLAŞMAYAN KÖMÜRLER a-Bitümlü Kömürler b-Antrasit	2.LİNYİT (4.165 Kcal/kg'ın altında ısıl değerde olup topaklaşma özelliği göstermez)

Çizelge 1.5 Genel sınıflandırmada yer alan kömürlerin tanıtıcı özellikleri (Anonim 2009)

KAHVERENGİ KÖMÜRLER		TAŞKÖMÜRÜ	
LİNYİT	ALT BİTÜMLÜ	BİTÜMLÜ	ANTRASİT
Kahverengi	Siyah	Koyu Siyah	Parlak Siyah
Kırılgan, çabuk toz halinde ufalanma	Oksidasyonla veya kurutma sonucunda ince parçalar ve toz halinde ufalanma	Blok şeklinde kırılma	Merceksi kırılma
Masif, odunsu veya uniform kilsi doku	Masif	Bantlı ve kompakt	Sert ve dayanıklı
Isıl değer: 4.610 Kcal/kg'ın altında	Isıl değer: 4.610-6.390 Kcal/kg arasında	Isıl değer: 6.390-7.700 Kcal/kg arasında	Isıl değer: 7.000 Kcal/kg'ın üstünde
Uçucu madde miktarı ve nem içeriği yüksek	Uçucu madde ve nem içerikleri bitümlü kömürlerden daha yüksek	Uçucu madde miktarı ve nem içeriği düşük	Uçucu madde miktarı ve nem içeriği düşük
Düşük karbon içeriği	Sabit karbon içeriği bitümlü kömürlerden düşük	Sabit karbon içeriği yüksek	Sabit karbon içeriği yüksek

1.4 Kömürde Kirliliğe Neden Olan Yapılar

Kömür temel olarak karbon iskeleti etrafında bağlanan, oksijen, hidrojen, azot ve kükürtten oluşmaktadır. Kömürün sahip olduğu karbon miktarı kömür kalitesi arttıkça yükselmekte, diğer bileşenlerin yüzdeleri ise azalmaktadır. Devlet Planlama Teşkilatı 2007-2013 Dokuzuncu Kalkınma Planı Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu'nda kömürdeki safsızlıklar üç grupta toplanmış olup bunlar nem, kül ve kükürt olarak belirlenmiştir.

1.4.1 Nem

Kömürler kömürleşme derecelerine göre farklı oranlarda nem içermektedir. Bu oran taş kömüründe % 1-3 iken linyit kömüründe % 40-60 oranında olabilmektedir. Kömürlerde yüzey nemi ve bünye nemi olmak üzere iki tip nem vardır. Yüzey nemi kömürde serbest halde bulunan sudan, rutubetli hava koşullarından ve kömürün su ile temasından oluşmaktadır. Bünye nemi ise kömürün yapısında yer alan inorganik maddelere bağlı bulunan sudan meydana gelir. Linyitlerde bünye nemi oranı % 60'lara kadar çıkabilmektedir. Yanma esnasında elde edilecek enerjinin bir kısmı nemin giderilmesine harcandığından kömürdeki nem oranının en düşük düzeyde olması gerekmektedir.

1.4.2 Kül

Kömür içinde bulunan anorganik maddeler yanma esnasında oksitlenerek ve parçalanarak kül adı verilen bir artık maddeye dönüşmektedir. Külün oluşmasına neden olan inorganik maddeler kömürün yapısındaki silikat, karbonat mineralleri, kükürtlü ve sülfatlı mineraller, fosfatlı mineraller ve tuzlardır. Kömürdeki kül miktarının fazla olması kömürün ısıl değerinin düşmesine, yanmanın zorlaşmasına, nakliye masraflarının artmasına, tepkime kabı kapasitesinin düşmesine ve kazan aşınmalarına neden olduğundan yakma öncesi kömür yapısından uzaklaştırılması gerekmektedir.

1.4.3 Kükürt

Her kömür eser miktarda veya farklı konsantrasyonlarda kükürt içerir. Kömürün yapısında kükürt; organik ve inorganik olmak üzere başlıca iki formda bulunmaktadır. Genel olarak, organik kükürt molekülleri kömürün yapısındaki karbonlu gruplara kovalent bağlarla bağlanmakta ve kömürün organik materyalinin bir parçası olmaktadır. Aromatik veya alifatik yapıda oluşabilmektedir. Alifatik yapıdaki organik kükürt molekülleri termal olarak dayanıksız olmalarına karşın aromatik organik kükürt molekülleri tiyofenler ve arilsülfitler halinde bulunmakta ve oldukça dayanıklı moleküller oluşturmaktadır. Parçalanmaları zor ve yavaştır.

İnorganik kükürt piritik, sülfatik ve elementel olmak üzere üç çeşittir. Piritik kükürt, pirit ve markazit minerallerine bağlı olarak bulunmaktadır. Sülfat kükürdü, gevşek kristaller halinde kalsiyum, demir, bakır ve magnezyum tuzları halinde kömürün yapısında yer almaktadır. Kömürün içerdiği sülfat kükürdü miktarı azdır fakat piritik kükürdün havada kendiliğinden oksitlenmesi sonucu artmaktadır. Elementel kükürt de dahil olmak üzere tüm inorganik kükürt molekülleri kömürün yapısına fiziksel olarak bağlı olduklarından kömürden uzaklaştırılmaları fiziksel yöntemlerle dahi mümkün olabilmektedir.

Dünyada ve ülkemizdeki kömür rezervlerinin önemli kısmını linyitler oluşturmakta olup bu kömürlerin termik santrallerde, sanayide, ısınma sektöründe, kimyasal madde üretiminde, demir-çelik endüstrisinde, ilaç sanayinde, tarımsal gübre üretiminde kullanıldığı bilinmektedir. Linyitlerin kül ve kükürt içeriği, yukarıda bahsedilen sektörlerde kullanılması halinde emisyondan kaynaklanan kirliliklere ve ürünlerde bazı bozunmalara sebep olmaktadır.

Termik santrallerde kullanılan düşük kalorili ve nispeten daha kalitesiz kömürler santral bacalarına filtre takılmaması durumunda ciddi emisyon sorunlarına yol açmaktadır.

Demir-çelik üretim sektöründe, kömürden kükürdün uzaklaştırılması, koklaşma sürecinde kükürdün yüksek fırında bulunan erimiş demirle birleşerek demirin kristal yüzeyinde kükürdün tortulaşmasına ve çeliğin plastik özelliğini kaybederek kırılganlaşmasına neden olmaktadır (Shen vd. 2012).

Kömürde bulunan kükürt yanıcı bir madde olduğu için kömürün ısıl değerini azaltıcı bir etki yapmamaktadır. Ancak enerji üretmek için yakıldığında oluşturduğu SO_x emisyonları halk sağlığı üzerine ciddi zararlar verdiği gibi kömürün yapısında bulunan kükürt yanma odası, kazan ve borularda korozif etki yaptığından kömürden uzaklaştırılması gerekmektedir.

SO_2 kirliliği yalnız halk sağlığı üzerinde değil, aynı zamanda toprak, su, ozon tabakası, metal yapılar ve beton binalar vb. üzerinde de ciddi hasara neden olabilmektedir. Çin'de 2000 yılında 1,25 milyar ton kömür tüketilmiştir. 2020 yılında bu tüketimin 2,6 milyar tona yükselmesi beklenmektedir. SO_2 emisyonunun 2005 yılında 16 milyon ton olduğu ve 2010 yılında 36 milyon tonu aşacağı tahmin edilmektedir. Çin Çevre Araştırma Enstitüsü'nün tahminlerine göre, Çin'de asit birikimine bağlı olarak toplam ekonomik kayıpların 1995 yılında 116,54 Yuan (3,3 milyar TL) ve 2000 yılında 176,42 milyar Yuan (5 milyar TL) olduğu belirlenmiştir (Li vd. 2010).

Kömürdeki kükürdün uzaklaştırılması;
1- yanma öncesi,
2-yanma esnasında,
3-yanma sonrası geçekleştirilebilmektedir.

Yanma sonrası uzaklaştırma kömür enerji üretmek amacıyla yakıldıktan sonra oluşan baca gazlarının tesislerin bacalarına yerleştirilen filtreler yardımıyla tutulması ile gerçekleştirilmektedir. Kömürün toz haline getirilerek kükürt bağlayıcı bazı kimyasallarla (melas, kireç vb.) karıştırılıp yeniden sıkıştırılarak oluşturulan briket türü kömürlerin kullanılması yakma işlemi sırasında kükürdün tutulmasını sağlamaktadır.

Ancak filtreler yardımıyla kükürdün tutulması işlemi sanayi sektöründe yasal olarak zorunlu hale getirilse de ısınma sektöründe bunun uygulanması hem maliyetli hem de kontrolü zor bir iştir. Aynı şekilde ülkemizde 1970'li yıllarda bir "briket fabrikası" mevcutken ve üretim yapılırken halk tarafından talep görmemesi bu yöntemin de uygulama alanı bulamamasına sebep olmuştur. Dolayısıyla yüksek kükürtlü kömürlerin kullanımı sonucu meydana gelen hava kirliliği, asit yağmurları ile kok ve enerji üretimi esnasında oluşan endüstriyel zararlar kömürün yanma öncesi desülfürizasyonunu araştırmayı zorunlu hale getirmiştir (Pecina vd. 2011). Ayrıca piritçe zengin kömürlerdeki pirit oksidasyonu kendiliğinden yanma olayını kolaylaştırdığından yanma öncesi kömürlerin desülfürizasyonu önem kazanmaktadır (Karaca vd. 2002).

Yanma öncesi kükürt giderme işlemleri için günümüze kadar pek çok yöntem geliştirilmiştir. Bunlar;
-Fiziksel
-Mikroorganizmalarla
-Kimyasal
-Pirolitik
-Ultrasonik, mikrodalga ve radyasyon destekli oksidasyon yöntemleridir (Li vd. 2010).

Fiziksel yöntemler kullanılarak kömürün yüzeye yakın kısmında yer alan piritik kükürt uzaklaştırılabilirken organik kükürt azaltılamamakta, bununla fiziksel yöntemler kullanıldığında bir miktar kömür kaybı da oluşabilmektedir. En bilinen ve kanıtlanmış zenginleştirme işlemi yıkama olmasına rağmen ürünün kurutulması önemli bir sorun ve mali gider teşkil etmektedir (Meffe 1996). Kömürün organik ve inorganik kısımları birbirinden farklı fiziksel özelliklere sahiptir. Yüzey özellikleri açısından kömürün organik kısmı hidrofobik, pirit dışında kalan inorganik kısmı ise çok güçlü hidrofiliktir. Aynı şekilde kömürün organik ve inorganik kısımlarının manyetik özellikleri de birbirinden farklıdır. Organik kısım diyamagnetik, özellikle demir içeren inorganik kısım ise paramanyetiktir. Kömürden fiziksel yöntemlerle kükürt giderilirken bu farklardan yararlanılmaktadır.

Mikroorganizmalarla desülfürizasyon işlemi ile daha az yatırım, kolay işletme şartları ile istenmeyen yan ürün oluşturmadan hem organik hem de inorganik kükürt uzaklaştırılabilirken tepkime süresi uzun ve yavaştır.

Piroliz işlemi ile kömürden hem piritik hem de organik kükürt uzaklaştırmak mümkün olmakla birlikte piroliz işlemi yüksek sıcaklıklarda gerçekleştiğinden (600 °C'den daha yüksek sıcaklıklar) işletim koşulları ağırdır ve kömürde bozunmalar oluşabilmektedir. Düşük sıcaklıkta uygulanan (100 °C'den az) ultrasonik, mikrodalga ve radyoliz destekli oksidatif desülfürizasyon ile kömürde % 30-60 aralığında organik kükürt uzaklaştırılabildiği ancak bu işlem için yüksek miktarda enerji gerekmekte ve kömürün kalorifik değerinde azalmalar meydana gelmektedir.

Kimyasal kükürt giderme yöntemleri, kömürün kükürt içeriği ile seçimli olarak tepkimeye girebilme özelliğine sahip olan kimyasal maddelerin kullanıldığı yöntemlerdir. Bu yöntemlerin uygulanması sonucunda kömürdeki kükürt ya doğrudan kömürden ayrılmakta ya da kömürden kolayca uzaklaştırılabilen bir yapıya dönüşmektedir.

Kimyasal yöntemler, üzerinde en çok çalışma yapılan yöntemlerden biridir. Yöntem üzerinde yapılan çalışmalarda yüksek basınç ve sıcaklıklar gerektiren çalışma koşulları, istenmeyen yan ürün oluşumu, kömürün yapısında bozunmalar ve ısıl değer kayıpları gibi dezavantajlar belirlenmiş ancak ilerleyen dönemlerde gerçekleştirilen çalışmalar ile tepkime koşulları daha ılımlı hale dönüştürülmüş, kömürde ısıl değerler kayıpları yok denecek kadar aza indirilmiş, reaktiflerin geri kazanımı mümkün hale getirilmiş ve böylece yöntemin dezavantajlarının birçoğu giderilebilmiştir. Günümüzde de üzerinde en çok araştırma yapılan ve olumlu sonuçlar alınan bir yöntem haline gelmiştir.

Genel olarak üç kimyasal desülfürizasyon yöntemi yaygın olarak kullanılmaktadır (Karaca vd. 2003);

1-Çözünebilir sülfatlar oluşturmak üzere kömürdeki kükürdün oksidasyonu,
2-Kükürt formunun uzaklaştırılabilir elementel kükürde dönüşümü için organik çözücüler ile buharlaştırma,
3-Gaz hidrojen sülfit oluşturmak için hidrojen ile reaksiyon.

Hem piritik hem de organik kükürt, sulu eriyik haldeki kuvvetli bir baz tarafından uzaklaştırılabilmektedir. "Molten Caustic Leaching" (MCL) denilen erimiş kostik yöntemi, yüksek sıcaklıkta, su kullanılmadan kuvvetli bir baz kullanılarak yapılan en etkili kömür desülfürizasyon yöntemlerinden biridir. Bu yöntem ile az miktarda elementel ve sülfatik kükürt uzaklaştırılırken, piritik kükürdün hemen hemen tamamı ve organik kükürdün % 90'ı uzaklaştırılabilmektedir. Ancak MCL süreci yüksek sıcaklık ve basınç gerektirdiğinden ağır bir süreçtir ve endüstriyel uygulanabilirliği düşüktür (Ehsani 2006). Bu nedenle pratik çalışma koşullarına sahip sulu kostik süreçler üzerinde çalışılmış ve kostik yıkama ile kömürden önemli miktarda kül ve kükürt uzaklaştırılabilmiştir.

Kömür desülfürizasyonunda ısıl değer kaybı olmadan kömürden aynı anda inorganik ve organik kükürt uzaklaştırma yeteneğine sahip, teknolojik olarak uygulanabilir, etkin ve basit bir yöntem keşfetmek hem endüstri hem de çevre için önemlidir (Li vd. 2010).
Bu tez çalışması kapsamında ılımlı koşullarda alkali bir çözelti olan sodyumhidroksit (NaOH) çözeltisi kullanılarak kimyasal yöntemle kömür desülfürizasyonu incelenmiştir. Bunun için kalori değeri yüksek olduğu halde kükürt içeriği yönetmelik sınır değerlerini sağlamadığından ısınma sektörüne satışında zorluk çekilen Türkiye Kömür İşletmeleri Genel Müdürlüğü (TKİ) Garp Linyitleri İşletmesi Müessesesi (GLİ) tarafından üretilip satışa sunulan Tunçbilek kömürü farklı derişimlerde NaOH çözeltileri ile işleme sokularak kükürt miktarının azaltılması hedeflenmiştir.

Konu ile ilgili yapılan literatür araştırmasında parça kömür ile yapılan herhangi bir desülfürizasyon çalışmasına rastlanmamış, çalışmaların tamamının toz veya pudra boyutlarındaki kömürler ile yapıldığı saptanmıştır. Bu tez çalışması kapsamında GLİ üretimi 0,5–10 mm (toz), 10-18 mm (fındık) ve +18 mm (parça) kömürler ile desülfürizasyon çalışması yapılacağından bu çalışma, desülfürizasyon üzerine yapılan araştırmalarda eksik görülen bir noktaya ışık tutması ve kömürün yapısı gereği mevcut kükürdün tamamının olmasa bile Çevre ve Şehircilik Bakanlığı'nın kükürt sınır değerlerini sağlayacak oranlara çekilerek satışının sağlanabilmesi açısından önem taşımaktadır.

2. KURAMSALTEMELLER

Kömür desülfürizasyonu üzerine uzun yıllardır birçok çalışma gerçekleştirilmiş bu çalışmalar sonucunda mevcut yöntemlere yenileri eklenirken geliştirilmiş yöntemlerin bazı olumsuz sonuçları da bertaraf edilmiştir.

Pecina vd. (2011), oksitleyici sulu ortamda alt bitümlü kömürden piritik kükürt giderilmesini incelemiştir. Sonuçlar, piritik kömür desülfürizasyonunda quercetin, okzalik asit, fosforik asit ve sitrik asitin sülfirik asit (H_2SO_4) ve hidrojen peroksit (H_2O_2) çözeltisine eklenmesiyle hazırlanan kompleks reaktiflerin etkili olduğunu göstermiştir. Deneylerde -74 μm ve +43 μm parçacık büyüklüğüne sahip Meksika alt bitümlü kömürü kullanılmış, piritik kükürt 100 ppm okzalik asit veya quercetin ile 50 ve 25 °C'de sırasıyla % 89 ve % 88 oranında azalmıştır.

Erşahan vd. (1997), azot atmosferi altında flaş piroliz ile sürüklenen akım tepkime kabında Balkaya ve Bolu Mengen linyitlerinin desülfürizasyonunu araştırmışlardır. Toplam kükürdü % 2,27 olan Balkaya kömürü ve % 10,8 olan Bolu Mengen linyitleri -50 ve +70 mesh boyutlarındaki kömür örnekleri 450–750 °C sıcaklık aralığında flaş piroliz işlemine tabi tutulmuş, 750 °C'de Balkaya linyitinde toplam kükürt azalması % 42,2, Bolu Mengen linyitinde % 57 olarak gerçekleşmiştir.

Sönmez vd. (2001), iki yüksek kükürtlü Türk linyitinde (Çayırhan ve Gediz) asetik asit ($C_2H_4O_2$) içinde H_2O_2 karışımı kullanılarak kimyasal yöntemle kükürt giderilmesini incelemişlerdir. Deneyler % 7,6 kükürt içeriğine sahip Gediz linyiti ve % 5,2 kükürt içeriğine sahip Çayırhan linyit örneklerinin 0,5 mm ve 0,25 mm den küçük ebatları üzerinde gerçekleştirilmiştir. Deneyler sonucunda kömürün seçici oksidasyonunun kükürt gidermek için çok etkili bir yöntem olduğu görülmüş ancak farklı linyitler için farklı zaman ve sıcaklık uygulamalarının yapılması gerektiği belirtilmiştir. Her iki linyit için de oda sıcaklığında peroksi asetik asit kullanılarak % 45'e kadar toplam kükürt uzaklaştırılabileceği gözlenmiştir.

Ratanakandilok vd. (2001), MaeMoh kömürünü bir kesikli tepkime kabında metanol (CH_3OH) / potasyum hidroksit (KOH) ve CH_3OH /su ekstraksiyonu ile kükürt içeriğini azaltmaya çalışmışlardır. Kül ve kükürt uzaklaştırma işleminde tepkime süresi, tepkime sıcaklığı, kömür boyutu, KOH derişimi ve CH_3OH derişimi etkileri araştırılmıştır. Kükürt uzaklaştırma koşullarına bağlı olarak, piritik kükürtte % 36-74 aralığında, organik kükürtte % 20-42 aralığında ve toplam kükürtte % 33-62 aralığında azalma gözlenmiştir. Ortama KOH eklenmesiyle, kükürt uzaklaştırmasının daha iyi sonuç verdiği belirtilmiştir.

Alam vd. (2009), İran kömürü için flotasyon ve liçing işleminin bir arada yer aldığı bir desülfürizasyon yöntemi üzerine çalışmışlardır. Flotasyon işlemine tabi tutulan kömür örnekleri kurutulmuş daha sonra % 30'luk nitrik asit çözeltisinde 1,5 saat ve 90 °C'de karıştırılmış ve % 75 oranında desülfürizasyon sağlanmıştır.

Karaca vd. (2003), Aşkale linyitinden nitrik asidin (HNO_3) sulu çözeltisi ile piritik kükürt giderilmesini araştırmıştır. Toplam kükürdü % 3,22, sülfat kükürdü % 0,08, piritik kükürdü % 1,67 ve organik kükürdü % 1,47 olan -60, -100 ve -200 meshlik kömür örnekleri kaynama sıcaklığında (yaklaşık 103 °C) % 25'lik HNO_3 çözeltisi ile muamele edildiğinde piritik kükürdün neredeyse tamamı uzaklaştırılmıştır.

Charutawai vd. (2003), bu çalışmada yarı sürekli tepkime kabında süperkritik etanol (C_2H_5OH) / KOH ile MaeMoh kömüründen kükürt giderilmesine çalışılmıştır. Sonuçlar genel olarak sıcaklık arttıkça kömürde ağırlıkça kayıp ve kükürt azalması olduğunu göstermiştir. Bu çalışma koşullarında ortama KOH eklenmesiyle kül ve piritik kükürt giderimi artarken organik kükürt giderimi azalmıştır. MaeMoh kömüründeki kükürt yarı kesikli tepkime kabında 5 g/l KOH ilavesiyle 350 °C sıcaklık ve 8,27 MPa basınçta süperkritik etanol çözücü olarak kullanıldığında % 48 oranında giderilebilmektedir.

Mukherjee vd. (2003b), yüksek kükürtlü Hindistan kömürlerini 95 ºC-150 °C'de önce yalnız KOH ile daha sonra ise HCl ile muamele ederek demineralizasyon ve desülfürizasyon olayını incelemişlerdir. İyileştirme sonunda inorganik kükürt

formlarının tamamen uzaklaştırıldığı organik kükürt formlarının ise % 37 oranında uzaklaştırıldığı görülmüştür.

Ehsani (2006), İran'ın Tabas Bölgesi'nde yer alan toplam kükürdü % 3,1, piritik kükürdü % 2,5 ve organik kükürdü % 0,6 olan 0,5–2,8 mm arası boyutlu kömür örneklerini farklı kimyasal maddeler ile muamele etmiştir. Deneylerde kullanılan reaktifler; demir sülfat ($Fe_2(SO_4)_3$), demir klorür ($FeCl_3$), NaOH, CH_3OH, HNO_3 ve H_2O_2 'tir. Deneyler tamamlanıp gerekli analiz ve hesaplamalar yapıldığında;

-200 °C ve daha yüksek sıcaklıklarda NaOH 'ın kömürdeki organik ve piritik kükürt formlarından uzaklaştırılmasında etkili olduğu,

- HNO_3'in 40 °C ve ortam basıncında hızlı piritik kükürt azalmasına neden olduğu (% 20'lik HNO_3 derişiminde toplam kükürtte % 50 oranında azalma),

- $FeCl_3$'ün Tabas kömüründeki piritik kükürtün azaltılmasında en etkili kimyasal madde olduğu ancak bu madde ile çalışıldığında oluşan HCl 'in kömür yapısında bozulmalara neden olduğu,

-Kömürden piritin kimyasal olarak çıkarılmasının ekonomik açıdan uygun bir süreç olması için sulu oksitleyici kimyasal maddenin; pirit için seçici, yenilenebilir, organik kömür matrisi ile tepkimeye girmeyen, yüksek çözünürlük gücüne sahip ve ucuz olması gerektiği belirtilmiştir. $Fe_2(SO_4)_3$'ın tüm bu ölçütlerin tümünü sağladığı ancak bu işlem için tekno-ekonomik kullanılabilirlik çalışmalarının yapılması gerektiği sonucuna varılmıştır.

Liu vd. (2008), düşük sıcaklıkta atmosferik oksidasyon ve alkali çözeltilerle kimyasal temizleme yöntemlerini birleştiren bir kömür desülfürizasyonu üzerinde çalışmışlardır. Kömür örnekleri, Çin'in Yanzhou Bölgesinden alınan toplam kükürt içeriği % 3,15, inorganik kükürt içeriği % 2,36 ve organik kükürt içeriği % 0,79 olan 0,19 mm boyutta öğütülmüş örneklerden oluşmaktadır. Deneyler sonunda elde edilen veriler; 90 °C'de, 0,136 m^3/h akış hızında 0,25 M NaOH çözeltisi kullanıldığında organik kükürtte % 66,

sülfat kükürdünde % 44, piritik kükürtte % 15 azalma sağlandığını göstermiş olup kömür örnekleri 1 saat süreyle HCl içeren ve pH 'ı 1 olan asidik çözelti içinde bekletildiğinde organik kükürt giderme oranının % 73'e, sülfat kükürdü giderme oranının % 83'e ve piritik kükürt giderme oranının % 84 'e yükseldiği görülmüştür.

Li vd. (2010), mükemmel bir indirgeyici olan sodyum bor hidrür ($NaBH_4$) ile işleme sokularak 30 ºC sıcaklık, 1 dakika tepkime süresi ve -109 µm parçacık boyutunda piritik kükürtte % 59, organik kükürtte % 15 ve toplam kükürtte % 40,8'e varan azalma gerçekleştirilmiş ve bu işlem sırasında kalorifik değerde % 3,4 - % 6,9 oranında artma, tutuşma sıcaklığında 2 - 21 ºC azalma tespit edilmiştir.

Shen vd. (2012), kükürt içeriği % 5,95 toplam kükürt, % 1,08 piritik kükürt, % 0,66 sülfat kükürdü ve % 4,22 organik kükürt olan Çin'in Yunnan eyaletine ait 45 – 75 µm boyut aralığındaki kömürleri 3 saat süreyle, 350 ºC sıcaklıkta 200 ml/dk klor akış hızına sahip bir proseste kuru klorlama işlemi uygulamışlardır. Kuru klorlama işlemi sonrasında toplam kükürtte % 67,7, piritik kükürtte % 93, sülfat kükürdünde % 65,6 ve organik kükürtte % 61,6 oranında azalma sağlandığı belirtilmiştir.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1 Materyal

Kömür örnekleri TKİ tarafından üretilen kükürt içeriği yüksek kömürlerden seçilmiştir. Bilindiği üzere TKİ Genel Müdürlüğü Ankara'da yer almakla birlikte kömür üretimi Müessese ve bağlı İşletmelerce yapılmaktadır.

2012 yılına kadar TKİ bünyesinde Ege Linyitleri İşletmesi Müessesesi (Soma/Manisa) ve buna bağlı Çan Linyitleri İşletmesi (Çan/Çanakkale), Garp Linyitleri İşletmesi Müessesesi (Tavşanlı/Kütahya) ve buna bağlı Ilgın Linyitleri İşletmesi (Ilgın/Konya), Seyitömer Linyitleri İşletmesi Müessesesi (Seyitömer/Kütahya) ve buna bağlı Bursa Linyitleri İşletmesi (Orhaneli/Bursa), Güney Ege Linyitleri İşletmesi Müessesesi (Yatağan/Muğla) ve buna bağlı Yeniköy Linyitleri İşletmesi (Milas/Muğla) tarafından Türkiye'nin her bir köşesinde yerli linyit üretimi yapılmakta iken hızlı bir özelleştirme sürecine girilerek bu sahalarımızın büyük kısmı TKİ bünyesinden ayrılmıştır. Böylece bu yüksek lisans çalışması kapsamında kükürt değeri yüksek olan pek çok Türk linyiti ile çalışmak mümkün olabilecek iken hali hazırda TKİ bünyesinde üretim yapan ELİ Müessesesi (Soma/Manisa) ve buna bağlı ÇLİ (Çan/Çanakkale), GLİ (Tavşanlı/Kütahya) üretimi kömürlerden Çevre ve Şehircilik Bakanlığı tarafından yayımlanan ve yürürlükte olan "Isınmadan Kaynaklanan Hava Kirliliği'nin Kontrolü Yönetmeliği"nde belirlenen parametre sınır değerlerini sağlamadığı için satışında problem yaşanan GLİ Müessesesi üretimi +18 mm kömürler ile sınır değerlerini taşıyan ancak kükürt değerlerinin düşürülmesi çevresel nedenlerden dolayı önemli olan 0,5-10 mm ve 10-18 mm kömürler ile çalışılmıştır.

TKİ tarafından üretilip satışa sunulan bazı kömürlere ait analiz değerleri çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1 TKİ tarafından üretilip satışa sunulan bazı kömürlerin analiz değerleri (2013 yılı Mart ayına ait analiz değerleri)

	Nem (%)	Kül (%)	Uçucu Madde (%)	Toplam Kükürt (%)	Alt Isıl Değer (kcal/kg)
Tunçbilek yıkanmış +18 mm(torbalı)	7,93	21,44	33,51	3,34	5.802
Tunçbilek yıkanmış 10-18 mm(torbalı)	12,04	13,54	34,31	2,54	6.019
Tunçbilek yıkanmış 0,5-18 mm	14,35	13,01	33,10	2,36	5.865
S.Kısrakdere yıkanmış +18 mm(torbalı)	15,56	12,83	34,50	0,97	4.835
S.Kısrakdere yıkanmış 10-18 mm(torbalı)	16,44	11,40	34,37	0,97	4.881
S.Kısrakdere yıkanmış 0,5-18 mm	18,78	10,96	33,45	0,95	4.768
Çan krible +30 mm(torbalı)	23,71	11,49	31,25	1,34	4.380
Çan krible 0-30 mm	23,61	12,68	31,07	5,36	4.094
Çan Termik	20,54	31,28	26,87	5,56	3.189

Bu kömürler elektrik üretimi amaçlı termik santrallere, üretim amaçlı çimento sektörü başta olmak üzere tüm sanayi sektörüne (tavuk, tuğla kiremit, tekstil vb.) ve ısınma amaçlı olarak teshin sektörüne satılmaktadır.

Sanayi amaçlı olarak satılan kömürler 0,5-18 mm (toz) ve 10-18 mm (fındık) boyutlu kömürlerdir. Bu kömürlerin Yönetmeliklerce belirlenen ölçütlere göre satışında

herhangi bir sorun yaşanmazken, teshin sektöründe kullanılan +18 mm (parça) kömürlerin büyük kısmı Çevre ve Şehircilik Bakanlığı tarafından yayımlanan ve yürürlükte olan "Isınmadan Kaynaklanan Hava Kirliliği'nin Kontrolü Yönetmeliği" nde belirlenen parametre sınır değerlerini sağlamadığı için satışında zorluklar yaşanmaktadır.

"Isınmadan Kaynaklanan Hava Kirliliği'nin Kontrolü Yönetmeliği" ne göre sınır değerleri aşağıdaki çizelgelerdeki gibidir;

Çizelge 3.2 Sınır değerlerinin aşıldığı il ve ilçelerde kullanılacak yerli kömürlerin özellikleri

Yerli Kömürlerin Özellikleri	Sınırlar
Toplam Kükürt (kuru bazda)	En çok % 2
Alt Isıl Değer (kuru bazda)	En az 4.800 Kcal/kg (-200 tolerans)
Toplam Nem (orjinalde)	En çok % 25
Kül (kuru bazda)	En çok % 25
Boyut*(satışa sunulan)	18-150 mm (18 mm altı ve 150 mm üstü için en çok % 10 tolerans)

*Mekanik beslemeli yakma tesisleri için kömür boyutu 10 - 18 mm olabilir

Çizelge 3.3 Sınır değerlerinin aşılmadığı il ve ilçelerde kullanılacak yerli kömürlerin özellikleri

Yerli Kömürlerin Özellikleri	Sınırlar
Toplam Kükürt (kuru bazda)	En çok % 2,3
Alt Isıl Değer (kuru bazda)	En az 4.200 Kcal/kg (-200 tolerans)
Toplam Nem (orjinalde)	En çok % 30
Kül (kuru bazda)	En çok % 30
Boyut*(satışa sunulan)	18-150 mm (18 mm altı ve 150 mm üstü için en çok % 10 tolerans)

*Mekanik beslemeli yakma tesisleri için kömür boyutu 10 - 18 mm olabilir

Çizelge 3.4 Belde ve köylerde kullanılacak yerli kömürlerin özellikleri

Yerli Kömürlerin Özellikleri	Sınırlar
Toplam Kükürt (kuru bazda)	En çok % 2,5
Alt Isıl Değer (kuru bazda)	En az 3.400 Kcal/kg
Boyut*(satışa sunulan)	18-150 mm (18 mm altı ve 150 mm üstü için en çok % 10 tolerans)

*Mekanik beslemeli yakma tesisleri için kömür boyutu 10 - 18 mm olabilir

Bu çizelgelerden de görüleceği üzere TKİ üretimi kömürlerden Tunçbilek +18 mm, Çan +30 mm kömürlerin kükürt değerleri Yönetmelik kükürt sınır değerini karşılamamaktadır. Teshin sektörüne satışı gerçekleştirilemeyen bu kömürler kırılarak toz kömür haline getirilmekte ve satışa arz edilebilmekte ancak bu şekilde satıldığında fiyatı yarı yarıya düşmektedir. Teshin sektörüne arzı mümkün olduğunda hasılat bakımından başta TKİ Kurumuna ama en önemlisi ülkemize büyük fayda sağlayacağı düşünülen Tunçbilek kömürlerinin bu çalışma için uygun olacağı düşünülmüştür. Bu sayede kaliteli kömür olarak kabul edilebilecek Tunçbilek kömürü ülkemiz içerisinde teshin sektöründe kullanılabilecek ve ithal kömür girişi azaltılabilecektir.

Bununla birlikte kömürde mevcut kükürt yalnız ısınma amaçlı kullanıldığında değil sanayi amaçlı kullanıldığında da ciddi çevresel sorunlara yol açmaktadır. TKİ tarafından çimento ve diğer sanayi sektörüne 2013 yılında yaklaşık 4 milyon ton kömür tahsis edilmiştir. Bu kömürün büyük kısmının bacalarında filtre sistemi bulunmayan işletmelerce kullanıldığı düşünüldüğünde sanayi amaçlı kullanılan kömürlerin de yakma öncesi desülfürizasyon işlemine tabi tutulmaları gerektiği görülmektedir.

Yapılan literatür araştırmalarında desülfürizasyon çalışmalarının toz ve pudra tabirli kömürler üzerinde yapıldığı, daha büyük parçacık boyutlarında çalışılmadığı gözlenmiştir. Bunun sebebi kömürün dış yüzeyinde yer alan piritik kükürt ile kömürün yapısındaki ana karbon zincirine kovalent bağlarla bağlı organik kükürt moleküllerinin kömürün tanecik boyutu küçüldükçe açığa çıkması ve desülfürizasyon işleminin olanaklı olabilmesidir. Parçacık boyutunun büyük olması desülfürizasyon işlemi için

kullanılan kimyasal maddenin organik kükürdü ana yapıya bağlayan kovalent bağlara ulaşmasını zorlaştırmakta, çoğunlukla olanaksız kılmakta dolayısıyla desülfürizasyon olayı gerçekleşememektedir (Şimşek vd. 2001, Mukherjee vd. 2003b, Karaca vd. 2003).

Ancak bu çalışmada "toz" tanımlı 0,5-10 mm arası, "fındık" tanımlı 10-18 mm arası ve "parça" tanımlı +18 mm kömür boyutlarının her biriyle çalışılacak olup, boyutça büyük olan bu kömürlerde alkali yöntemle desülfürizasyonu sırasında derişim, süre ve sıcaklık gibi parametrelerin ne gibi etkiler yarattığı araştırılacaktır.

Bu çalışma için; Tunçbilek lavvarında yıkanan 0,5-10 mm arası, 10-18 mm arası ve +18 mm kömürlerden 22.07.2015 tarihinde 5 'er kg örnek alınmıştır. Örnek numunelerin ve desülfürizasyon işlemi sonrası elde edilen numunelerin analizleri Türk Akreditasyon Kurumu tarafından akredite edilmiş TKİ Kurumu Garp Linyitleri İşletmesi Müessesesi Müdürlüğü Laboratuvar Şube Müdürlüğü' nce yapılmıştır.

Analiz yöntemleri ve örnek numunelerin analiz sonuçları çizelge 3.5-3.7'de gösterilmiştir.

Çizelge 3.5 0,5 - 10 mm arası yıkanmış kömür örneklerine ait analiz sonuçları

Analizler	Orjinal Kömür	Kuru Kömür	Analiz Yöntemi
Nem (%)	3,34		TS 690 ISO 589 Metod C
Kül (%)	14,79	15,3	ASTM D 7582
Uçucu Madde (%)	38,22	39,54	ASTM D 7582
Sabit Karbon (%)	43,65	45,16	HESAP *
TOPLAM (%)	100,00	100,00	HESAP **
Toplam Kükürt (%)		2,47	ASTM D 4239
Külde Kükürt (%)		0,19	ASTM D 4239
Yanar Kükürt (%)		2,28	HESAP ***
Alt Kalori Değeri (cal/g)	5.882	6.104	TS EN ISO 1928
Üst Kalori Değeri (cal/g)	6.126	6.337	ASTM D 5865

*Farktan hesaplanmıştır: (Sabit Karbon = 100- (Nem + Kül +Uçucu Madde)
**Toplam = Nem + Kül + Uçucu Madde + Sabit Karbon
***Yanar Kükürt = Toplam kükürt – Külde Kükürt

Çizelge 3.6 10 - 18 mm arası yıkanmış kömür örneklerine ait analiz sonuçları

Analizler	Orjinal Kömür	Kuru Kömür	Analiz Yöntemi
Nem (%)	2,82		TS 690 ISO 589 Metod C
Kül (%)	11,66	12	ASTM D 7582
Uçucu Madde (%)	38,50	39,62	ASTM D 7582
Sabit Karbon (%)	47,02	48,38	HESAP *
TOPLAM (%)	100	100	HESAP **
Toplam Kükürt (%)		2,17	ASTM D 4239
Külde Kükürt (%)		0,10	ASTM D 4239
Yanar Kükürt (%)		2,07	HESAP ***
Alt Kalori Değeri (cal/g)	6.328	6.528	TS EN ISO 1928
Üst Kalori Değeri (cal/g)	6.580	6.771	ASTM D 5865

*Farktan hesaplanmıştır: (Sabit Karbon = 100- (Nem + Kül +Uçucu Madde)
**Toplam = Nem + Kül + Uçucu Madde + Sabit Karbon
***Yanar Kükürt = Toplam kükürt – Külde Kükürt

Çizelge 3.7 +18 mm yıkanmış kömür örneklerine ait analiz sonuçları

Analizler	Orjinal Kömür	Kuru Kömür	Analiz Yöntemi
Nem (%)	12,7		TS 690 ISO 589 Metod C
Kül (%)	6,10	6,99	ASTM D 7582
Uçucu Madde (%)	38,87	44,53	ASTM D 7582
Sabit Karbon (%)	42,33	48,48	HESAP *
TOPLAM (%)	100,00	100,00	HESAP **
Toplam Kükürt (%)		2,04	ASTM D 4239
Külde Kükürt (%)		0,23	ASTM D 4239
Yanar Kükürt (%)		1,81	HESAP ***
Alt Kalori Değeri (cal/g)	4.944	5.743	TS EN ISO 1928
Üst Kalori Değeri (cal/g)	5.211	5.969	ASTM D 5865

*Farktan hesaplanmıştır: (Sabit Karbon = 100- (Nem + Kül +Uçucu Madde)
**Toplam = Nem + Kül + Uçucu Madde + Sabit Karbon
***Yanar Kükürt = Toplam kükürt – Külde Kükürt

Nem, kül ve uçucu madde analizi "Leco TGA 701 Nem – Kül - Uçucu Madde Tayin Cihazı" ile yapılmaktadır. Cihaz, hava, zenginleştirilmiş azot (% 99,5 saflıkta) ya da zenginleştirilmiş oksijenin (% 99,5 saflıkta) kontrollü ortamında sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ağırlık kaybını ya da kazanımını ölçmektedir.

Nem tayini için; etüv, fırın içi sıcaklığı 105–110 °C arasında olacak şekilde ayarlanmakta ve çalıştırılmaktadır. Boş tavanın darası alınmakta ve tartım değeri kaydedilmektedir. 3 mm'nin altı boyutundaki kömür örneğinin kütlesi; dörtleme ve azaltma işlemleri sonucunda 100 g'dan az 120 g'dan çok olmayacak şekilde alınmaktadır. Örnek, darası alınmış olan tava ile birlikte 0,1 g yaklaşımla (örnek + tava) tartılmaktadır. Örneğin tamamı tavaya yayılmaktadır. Fırın içi sıcaklığı 105–110 ºC'ye

ayarlanmış etüve, tava yerleştirilmektedir. Tava içindekilerle birlikte sabit kütleye gelinceye kadar kurutulmaktadır. Gerekli kurutma zamanı, örneğin boyutuna bağlı olarak 3-6 saat ya da daha fazla olabilmektedir. İşletme kömürlerimizin sabit tartıma ulaşma süresi, genel olarak 4 saattir. Kurutma sonrası tartımlar numune etüvden çıkartıldıktan sonra sıcakken yapılmaktadır. Buna göre nem miktarı aşağıdaki gibi hesaplanmaktadır.

A= Analiz öncesi örneğin ağırlığı (g)
B= Analiz sonrası örneğin ağırlığı (g)
% Nem= ((A – B) / A) x 100

TGA cihazında ilk olarak yukarıda açıklandığı şekilde açık krozelerdeki örneklerin 105 ºC'de ± 0.10 okuma aralığına gelene kadar nem analizi yapılmaktadır. İkinci aşamada aynı örneklerin bulunduğu krozeler özel kapakları ile kapatılmakta ve 950 ºC'de, oksijensiz ortamda uçucu madde analizi yapılmaktadır. Üçüncü aşamada sıcaklığın 600 ºC'ye düşmesinden sonra kroze kapakları alınmakta ve örnekler 750 ºC'de, oksijenli ortamda ± 0.10 okuma aralığına gelene kadar kül analizi yapılmaktadır.

Kükürt analizleri "Leco SC144-DR Karbon-Kükürt Analiz Cihazı" ile yapılmaktadır. Örnek yüksek sıcaklıkta çok hızlı bir şekilde yakılmakta ve elde edilen yanma gazları taşıyıcı gaz (oksijen) kullanılarak dedektörlere gönderilmekte ve analiz edilmektedir. Bu işlemi gerçekleştirmek için örneğin yakma sırasında konulacağı kroze (kayıkçık) terazi kefesine konulmakta, darasının tartımı alınmakta ve darası sıfırlanarak analizi yapılacak örneğin tartımı alınmaktadır. Örnek, krozenin ortasına eşit olarak yayılarak konulmakta ve bu işlemden sonra tartımı alınmaktadır. Örneğin kütlesi ortalama olarak 0,350 g olacak şekilde ayarlanmaktadır. Cihaza örneğin ağırlık değeri girilmekte ve analiz komutuna basılmaktadır. Örnek yanma odasına 1350 ºC'de sabit sıcaklıkta şartlandırılmış ortama kroze gönderilmektedir. Analiz otomatik olarak başlamaktadır. Sonuç cihaz tarafından normal koşullarda 90-120 saniye arasında alınmaktadır.

Isıl değer analizi “Leco AC 350 Kalorimetre Cihazı” ile yapılmaktadır. Kalorimetre, kapalı bir sistem içinde ağırlığı bilinen örneğin yanması sonucunda açığa çıkan ısının ısı sensörleri yardımıyla saptanması temeline dayanmaktadır. Bu işlemin gerçekleşmesi için kroze tartılıp darası sıfırlandıktan sonra yaklaşık 1 g örnek tartılmaktadır. Ateşleme teli, kalori bombasındaki bağlantı uçlarına sıkıca bağlanmaktadır. Bombaya bir miktar (1-2 ml) damıtık su eklenerek bomba kapatılmaktadır. Bombaya 3 MPa (± 0.2) basınçta oksijen verilmektedir. Kalorimetre kabı, bomba yerleştirildiğinde bomba başlığını kapatacak şekilde su ile doldurulmaktadır. Bu miktar kalorimetrelerin sağ tarafında mevcut olan pipet tankının aldığı miktar kadardır. Kalorimetre kabı su ceketine yerleştirilir, bomba kalorimetre içine konulur. Yakma işlemi bittikten sonra kalorimetre bombası çıkartılır. Bomba, kalorimetre kabından alınır, basıncı boşatılır.

Deney işlemi bittikten sonra bomba çeperleri, bomba başlığı ve krozenin çeperi damıtık su ile yıkanarak bir beher içine alınmaktadır. Elde edilen yıkama suyuna 3-4 damla metil oranj indikatörü damlatılarak, hazırlanan standart çözelti ile titre edimektedir. Örnekteki azot içeriği % 2’den düşük olduğu durumlarda titrasyon yöntemi yerine hesap için nitrik asit yöntemi kullanılabilmektedir. Bu yöntemde fiziki bir uygulama yapılmamakta nitrik asit oluşumunda meydana çıkan yabancı ısı hesaplanmaktadır.

Kömürde karbon, kükürt, azot ve hidrojen tayini “Leco / Truspec CHNS” elementel analiz cihazı ile ASTM D 5373-08 “Kömür ve Kok Analiz Numunesindeki Karbon, Hidrojen ve Azot Tayini için Standart Test Metodu” ve ASTM D “Kömür ve Kok Analiz Numunesinin Toplam Kükürt Tayini için Standart Test Metodu” yöntemleriyle yapılmaktadır. Analiz numunesinin yakılması sonucu ortaya çıkan yanma gazlarının infrared dedektörlerde karbon, hidrojen, azot ve kükürt element miktarları tespit edilerek bu elementlerin numune içerisindeki oranları hesaplanır.

3.2 Yöntem

Deney yöntemi olarak "alkali çözeltilerle kömürün desülfürizasyonu" seçilmiştir. Bu yöntemin seçilmesinde deney koşullarının (süre, sıcaklık, basınç, konsantrasyon vb.) diğer yöntemlere göre daha ılımlı olması, reaktifin ucuz ve kolay temin edilebilir olması ve desülfürizasyon sonuçlarının yüksek olması belirleyici olmuştur.

Kimyasal desülfürizasyon yöntemleri farklı reaktifler içinde minerallerin çözünmesine dayanmaktadır (Mukherjee vd. 2003,a). Pek çok araştırmacı farklı reaktiflerle ya da reaktif kombinleriyle kömürden farklı miktarda kükürt uzaklaştırmışlardır. Sonuçlar NaOH kullanılarak yapılan desülfürizasyon ve demineralizasyonun kömürün yapısına ve menşeine bağlı olduğunu göstermektedir (Lolja 1999, Balaz vd. 2001, Ratanakandilok vd. 2001, Sönmez vd. 2001, Charutawai vd. 2003, Karaca vd. 2003, Mukherjee vd. 2003b, Ehsani 2006, Liu vd. 2008, Alam vd. 2009, Li vd. 2010, Pecina vd. 2011, Shen vd. 2012,).

Oksitleyici reaktifler çok sayıda farklı araştırmacı tarafından kullanılmış, güçlü oksitleyiciler organik kükürt giderilmesinde etkili olmuş ancak kömürdeki -C- bağlarını oksitleyip ısıl değer kaybına neden olmuşlardır (Liu vd. 2008).

Kömürün temizlenmesi için sıcak alkali çözeltiler uygulanması yeni bir gelişme değildir. 1940'lı yılların başlarında bu yöntem, elektrot karbon üretimi için kömürden düşük küllü ürün hazırlamak için Almanya'da kullanılmıştır. Kömür desülfürizasyonu için eritilmiş NaOH kullanılabileceği 90'lı yılların sonunda bilinmeye başlanmıştır. MCL yöntemi, erimiş NaOH ve KOH karışımı ile kömürün tepkimeye sokularak mineral bileşenleri, piritik ve organik kükürdü uzaklaştırmak amacıyla ilk kez ABD' de test edilmiştir (Balaz vd. 2001).

Alkali yöntem ile desülfürizasyon uygulamaları incelendiğinde öğütülmüş kömürler ile çalışıldığı görülmektedir. Öğütme işlemi zor çözünen pirit (FeS_2) ve arsenopirit (FeAsS) gibi minerallerin kimyasal işlem görebilmesi için mineral kafesin tahribini

hızlandırmaktır. Kömürde yer alan kükürtlü karışımlar kömür matrisi içine yerleşmiştir ve özellikle de organik kükürt bu matris içine kuvvetli bağlarla bağlanmış durumdadır (Balaz vd. 2001). Erimiş NaOH ile yıkama yöntemi, kömürden organik kükürt uzaklaştırılmasında etkilidir (Liu vd. 2008). Ultra öğütülmüş kömür örnekleri ile yapılan MCL uygulamalarında orta ölçekli öğütülmüş kömür örnekleri ile yapılan MCL uygulamalarına göre 6 kat daha az alkali kullanılmaktadır (Balaz vd. 2001).

Bu çalışmada kömür örneklerinin toz veya pudra boyutuna küçültülmeden, atmosferik basınçta ve farklı boyut, sıcaklık, derişim ve sürelerde alkali yöntemlerle desülfürizasyon sonuçları araştırılmıştır.

3.2.1 Deney parametrelerinin belirlenmesi

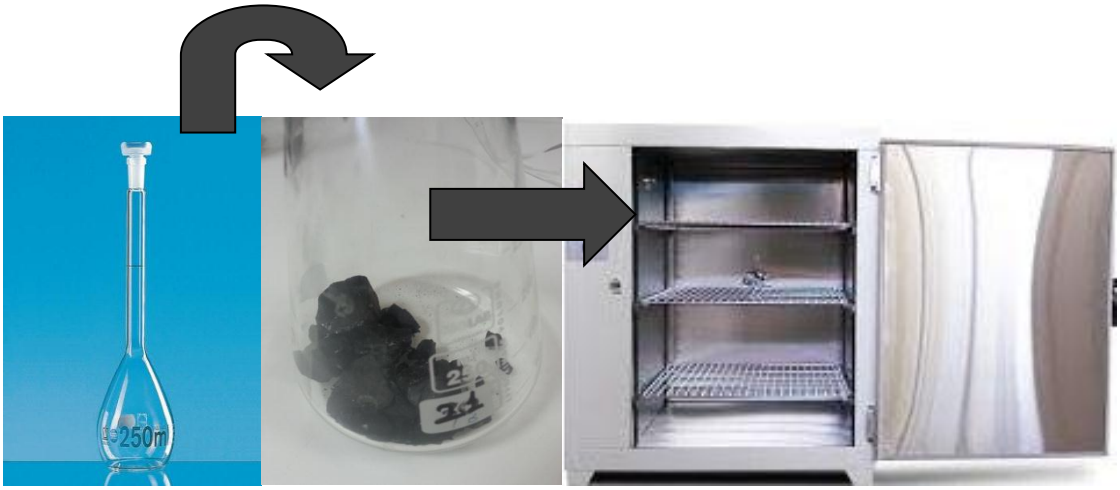
Bu tez çalışmasında amaç Çevre ve Şehircilik Bakanlığı'nın "Isınmadan Kaynaklanan Hava Kirliliğinin Kontrolü Yönetmeliği"nde yer alan teshin amaçlı kömürler için kükürt parametre sınır değerini sağlamayan Tunçbilek +18 mm kömürünün endüstriye de uygulanabilecek koşullarda kükürdünün giderilmesini sağlamaktır. Çalışmanın hedefi yüksek desülfürizasyon oranına ulaşmanın yanında reaktif miktarı, basınç, sıcaklık ve süre bakımından uygulanabilir koşullarda bunu gerçekleştirmektir.

Desülfürizasyon işleminde kimyasal madde olarak ülkemizde kolay bulunabilen ve ucuz bir kimyasal olan, bununla birlikte ülkemizle birlikte pek çok ülkede yapılan desülfürizasyon çalışmalarında sıkça kullanılıp olumlu sonuçlar elde edilen NaOH (kostik) kullanılmıştır.

Desülfürizasyon işlemi için optimum koşulları belirleyebilmek için sıcaklık, süre, derişim parametreleri ayrı ayrı değiştirilerek işlemler tekrarlanmıştır. Buna göre;

Kömür boyutu (mm): 0,5-10, 10-18, +18
Sıcaklık (°C): 25, 50, 75, 95
Süre (h): 0,5, 1, 2, 3
Derişim (M): 0,5, 1, 2, 4

Garp Linyitleri İşletmesi Müessesesinden alınan 3 farklı boyuttaki (0,5-10 mm, 10-18 mm ve +18 mm) kömür örneği önce açık havada 2-3 gün daha sonra etüvde 4 saat süreyle 105 °C sıcaklıkta kurutulur. 0,5-10 mm ve 10-18 mm boyutlu kurutulmuş kömür örneklerinden 20 g tartılır ve erlene konulur. +18 mm ebatlı kömürlerden parça özelliğini kaybetmeyecek şekilde ortalama 60-70 mm boyutunda ve 50 g ağırlığında numuneler tartılarak behere konulur. Farklı derişimlerde (0,5, 1, 2, 4 M) 200 ml NaOH çözeltisi hazırlanarak tartılan kömür numuneleri ile karıştırılır. Hazırlanan kömür ve NaOH çözeltisi karışımları farklı sürelerde (0,5, 1, 2, 3 h) etüvde ısıtılır. Deneyler, çözelti sıcaklıkları belirlenen parametre sıcaklığına geldiği anda deney başlamış sayılır.



NaOH çözeltisi Kömür numunesi Etüv

Şekil 3.1 Deney düzeneği

Deneyler tamamlandığında kömür numuneleri saf su ile yıkanır. Yıkama işlemi turnusol kağıdı ile kontrol edilerek defalarca tekrarlanır. Yıkama işleminin tamamlanmasının ardından kömür örnekleri önce 2-3 gün açık havada daha sonra 4 saat süreyle 105 °C etüvde kurutulur. Kurutulan numuneler için yeniden tartım alınarak analiz işlemleri gerçekleştirilir.

Deneyler, çözelti sıcaklığı belirlenen sıcaklığa geldiği zaman başlamış sayılmaktadır. NaOH ile gerçekleştirilen desülfürizasyon çalışmalarının büyük bir kısmının 90–95 °C aralığında gerçekleştirildiği görülmektedir (Balaz vd. 2001, Mukherjee vd. 2003a, Liu vd. 2008). Bu çalışma kapsamında daha yüksek sıcaklıklarda da deneyler planlanmış

ancak hot plate ve etüvün sıcaklıkları 250–300 °C'ye çıkarıldığında dahi çözelti sıcaklığı 95–97 °C'nin üzerine çıkmamıştır. Bu sıcaklığa ulaşıldıktan sonra ısıtıcının sıcaklığının artırılması hızlı buharlaşmaya ve çözelti kaybına neden olmaktadır. Bu nedenle bu çalışma için en yüksek sıcaklık 95 °C olarak belirlenmiş olup sıcaklık parametreleri bu bilgiler ışığında 25, 50, 75 ve 95 °C olarak belirlenmiştir.

Alkali yöntemle desülfürizasyon çalışmaları incelendiğinde sürenin 1 dk–12 h aralığında değiştiği belirlenmiş, tonlarca üretimin gerçekleştiği bir tesis için 12 h süren bir desülfürizasyon işleminin uygulanmasının zor olacağı düşüncesinden hareketle endüstriyel ölçekte daha uygulanabilir süreler olan 0,5, 1, 2, 3 h bu çalışma için süre parametreleri olarak belirlenmiştir.

4. BULGULAR

Deneyler GLİ Müessesesi üretimi kömürlerden üç farklı parçacık boyutu (0,5-10 mm, 10-18 mm ve +18 mm) için yapılmıştır.

4.1 Desülfürizasyon İşlemi Sonrası Kükürt Azalması ile İlgili Bulgular

Desülfürizasyon işlemi sonrası elde edilen tüm analiz sonuçları için örnek hesaplamalar aşağıdaki gibi yapılmıştır. (Tüm kükürt değerleri kürü temel üzerinden alınmıştır.)

Örnek Hesaplama:

0,5 – 10 mm kömürün 1 M NaOH çözeltisi ile 95 °C sıcaklıkta 1 h desülfürizasyonu için;

- İlk kütle = 20,30 g
- Son kütle = 18,57 g
- Orijinal numunede toplam kükürt (%) = 2,47
- İşlem sonrası toplam kükürt (%) = 2,71
- Orijinal numunede toplam kükürt (g) = (İlk kütle x Orijinal numunede kükürt) / 100 = (20,30 x 2,47) / 100 = 0,50
- İşlem sonrası toplam kükürt (g) = (Son kütle x İşlem sonrası toplam kükürt) / 100 = (18,57 x 2,71) / 100 = 0,50
- Toplam kükürt azalması = [(Orijinal numunede kükürt-İşlem sonrası kükürt)x100] / Orijinal numunede kükürt

=[(0,50 - 0,50) / 100] x 0,50 = 0 (Toplam kükürt miktarında bir değişiklik olmamıştır)

Çizelge 4.1 0,5-10 mm kömür için desülfürizasyon sonuçları

	İlk kütle (g)	Orijinal numunede kükürt (%)	Orijinal numunede kükürt (g)	Son kütle (g)	İşlem sonrası kükürt (%)	İşlem sonrası kükürt (g)	Toplam kükürt azalması (%)
0,5 M	20,15	2,47	0,50	18,21	2,77	0,50	0
1 M	20,30	2,47	0,50	18,57	2,71	0,50	0
2 M	20,10	2,47	0,50	18,72	2,39	0,45	10
4 M	20,00	2,47	0,50	18,46	2,54	0,47	6
25 °C	20,10	2,47	0,50	18,26	2,78	0,50	0
50 °C	20,15	2,47	0,50	18,95	2,40	0,45	10
75 °C	20,05	2,47	0,50	17,68	2,92	0,51	0
95 °C	20,30	2,47	0,50	18,57	2,71	0,50	0
0,5 h	20,10	2,47	0,50	18,84	2,67	0,50	0
1 h	20,30	2,47	0,50	18,57	2,71	0,50	0
2 h	20,30	2,47	0,50	18,82	2,55	0,48	4
3 h	20,30	2,47	0,50	18,97	2,26	0,43	14

Çizelge 4.2 10-18 mm kömür için desülfürizasyon sonuçları

	İlk kütle (g)	Orijinal numunede kükürt (%)	Orijinal numunede kükürt (g)	Son kütle (g)	İşlem sonrası kükürt (%)	İşlem sonrası kükürt (g)	Toplam kükürt azalması (%)
0,5 M	20,20	2,17	0,44	18,95	2,15	0,41	6,82
1 M	20,15	2,17	0,44	18,21	2,56	0,46	*
2 M	20,20	2,17	0,44	18,98	2,04	18,98	13,63
4 M	20,10	2,17	0,43	18,13	2,78	18,13	*
25 °C	20,10	2,17	0,43	18,14	2,59	0,47	*
50 °C	20,35	2,17	0,44	17.86	3,23	0,57	*
75 °C	20,30	2,17	0,44	16,34	4,37	0,71	*
95 °C	20,15	2,17	0,44	18,21	2,56	0,46	*
0,5 h	20,15	2,17	0,44	18,92	2,00	0,38	11,62
1 h	20,15	2,17	0,44	18,21	2,56	0,46	*
2 h	20,35	2,17	0,44	17,43	3,30	0,57	*
3 h	20,20	2,17	0,44	17,65	3,32	0,58	*

*Hesaplama sonuçlarında sapma gözlenmiştir.

Çizelge 4.3 +18 mm kömür için desülfürizasyon sonuçları

	İlk kütle (g)	Orijinal numunede kükürt (%)	Orijinal numunede kükürt (g)	Son kütle (g)	İşlem sonrası kükürt (%)	İşlem sonrası kükürt (g)	Toplam kükürt azalması (%)
0,5 M	51,60	2,04	1,05	47,34	4,85	2,29	*
1 M	51,80	2,04	1,06	46,83	3,05	1,43	*
2 M	50,70	2,04	1,03	47,97	1,09	0,52	49,51
4 M	50,00	2,04	1,02	48,23	1,42	0,68	33,33
25 °C	50,30	2,04	1,02	47,84	2,43	1,16	*
50 °C	52,00	2,04	1,06	49,68	2,08	1,03	2,83
75 °C	50,10	2,04	1,02	46,14	2,23	1,04	0
95 °C	51,80	2,04	1,06	46,83	3,05	1,43	*
0,5 h	49,40	2,04	1,00	46,21	5,96	2,75	*
1 h	51,80	2,04	1,06	46,83	3,05	1,43	*
2 h	50,65	2,04	1,03	48,31	1,44	0,69	33,00
3 h	50,05	2,04	1,02	46,94	2,33	1,09	*

*Hesaplama sonuçlarında sapma gözlenmiştir.

Çizelge 4.1-4.3'de yer alan sonuçlar incelendiğinde bu yöntemle özellikle düşük boyutlu (0,5-10 mm) Tunçbilek kömürlerinde yaklaşık % 10 desülfürizasyon sağlandığı gözlenirken, 10-18 mm ve +18 mm boyutlu Tunçbilek kömüründe ise yine yüksek derişimlerde (2 M ve 4 M) desülfürizasyon işleminin olumlu sonuçları gözlenmektedir.

Alkali yöntemle çok ince öğütülmüş kömürlerle yapılan desülfürizasyon ve demineralizasyon çalışmaları bu yöntemle çoğunlukla inorganik kükürt, az miktarda da organik kükürdün uzaklaştırıldığını göstermektedir (Balaz 2001, Mukherjee 2003a, Ehsani 2006). Üzerinde çalışılan kömürün kaynağına ve minerolojik yapısına göre desülfürizasyon oranları farklılık göstermektedir.

İnorganik kükürt giderilmesi sülfatın çözünmesine, piritik kükürtün çözünebilir sülfatlara dönüşmesine bağlı olarak aşağıdaki reaksiyonlardaki gibi gerçekleşebilmektedir (Mukherjee vd. 2003a, Liu vd. 2008).

$$2NaOH + FeS_2 \longrightarrow Na_2S + Fe(OH)_2 + S \quad (4.1)$$

$$Na_2S + 2H_2O \longrightarrow 2NaOH + H_2S \quad (4.2)$$

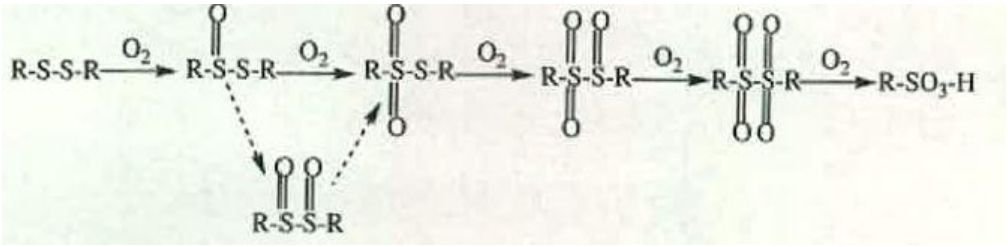
$$2FeS_2 + 2H_2O + 7O_2 \longrightarrow 2FeSO_4 + 2H_2SO_4 \quad (4.3)$$

Çizelge 4.4'de yer alan orjinal Tunçbilek kömür numunelerindeki külde kükürt ve yanar kükürt miktarlarına bakıldığında Tunçbilek kömürünün yanar kükürt içeriğinin fazla, külde kükürt içeriğinin az olduğu görülmektedir. Bu çalışma kapsamında yüksek desülfürizasyon oranlarına ulaşılamamasının, üzerinde çalışılan Tunçbilek kömürünün külde kükürt içeriğinin çok düşük olması ancak NaOH'ın külde kükürt üzerinde daha etkili olması ve bununla birlikte parçacık boyutunun büyük olması nedeniyle NaOH'ın kömür matrisine yeterince nüfuz edememesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Çizelge 4.4 Desülfürizasyon işlemi öncesinde Tunçbilek kömüründeki kükürt türleri ve oranları

Orijinal kömür numunesi	**Toplam kükürt (%)**	**Külde kükürt (%)**	**Yanar kükürt (%)**
0,5-10 mm	2,47	0,19	2,28
10-18 mm	2,17	0,10	2,07
+18 mm	2,04	0,23	1,81

Organik kükürt kaybı kömürdeki tiyollerin ve sülfitlerin çıkarılmasına bağlı olabilmektedir (Mukherjee vd. 2003a). Tiyol bileşiklerinin kömürdeki organik kükürt türevlerini temsil ettiği ve bunların oksidasyona karşı çok fazla duyarlı olan ve bazik koşullar altında kolayca disülfitlere dönüşen yapılar olduğu düşünülmektedir (Liu vd. 2008).



(4.4)

Düşük ranklı kömürlerden daha fazla organik kükürt uzaklaştırılabileceği, bu kömürlerin yüksek ranklı kömürlere göre daha fazla sülfit ve disülfit gibi alifatik ve dayanıksız formda organik kükürt içerdiği bilinmektedir (Mukherjee 2003b).

Desülfürizasyon sırasında sülfatlar, piritik ve bazı organik fonksiyonel gruplar aşağıdaki reaksiyonlarda da gösterildiği gibi tiyoller ve disülfitler gibi çözünür tuzlara dönüşmektedir (Liu vd. 2008).

$$RCH_2SCH_2R' + 2NaOH \longrightarrow RCH_2 + R'CH_2 + Na_2S + H_2O \quad (4.5)$$

$$2RSSR + 4OH^- \longrightarrow 3RS^- + RSO_2^- + 2H_2O \quad (4.6)$$

$$RSH + 2NaOH \longrightarrow Na_2S + 2H_2O + R'CHCH_2 \quad (4.7)$$

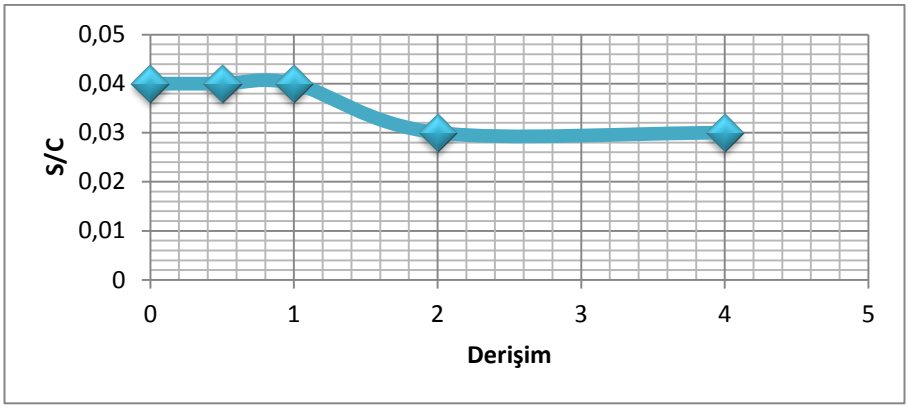
Bu çalışma ile Tunçbilek kömürünün yanar kükürt miktarının külde kükürt miktarına göre fazla olması ve ortamda yeterli miktarda NaOH bulunduğundan disülfit gibi dayanıksız formdaki organik kükürt yapılarının oluşması nedeniyle daha fazla yanar kükürt uzaklaştırılabildiği düşünülmektedir.

Kömürün kimyasal yöntemlerle desülfürizasyonu işlemi sırasında kullanılan reaktifler yalnız -S-C- bağlarını değil diğer -C- bağlarını da etkilemekte ve kömürün yapısında başka parçalanmalara da neden olmaktadır. Kömürün yapısından uzaklaşan diğer karbonlu yapılar nedeniyle desülfürizasyon hesaplamalarında kükürt oranlarında bir artış gözlenmektedir. Ancak desülfürizasyon oranı belirlenirken kömürün yapısından uzaklaşan karbonlu yapılar da göz önünde bulundurulmalı ve kömürün S/C oranı da ayrıca incelenmelidir. Bu amaçla orijinal ve işlem görmüş kömür örnekleri için C, S, H analizi yapılarak S/C ve H/C oranları belirlenmiştir. Çizelge 4.11'de Tunçbilek

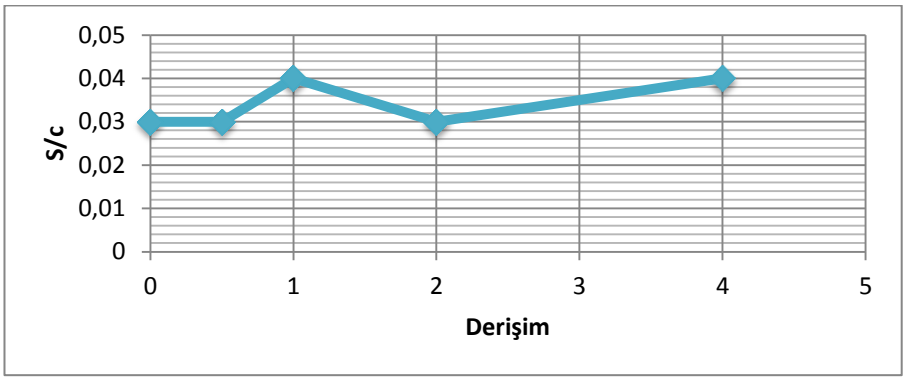
kömürünün 0,5-10 mm, 10-18 mm ve +18 mm boyutlarındaki S/C ve H/C oranlarının derişimle değişimleri gösterilmektedir.

Çizelge 4.5 S/C ve S/H oranlarının derişimle değişimleri

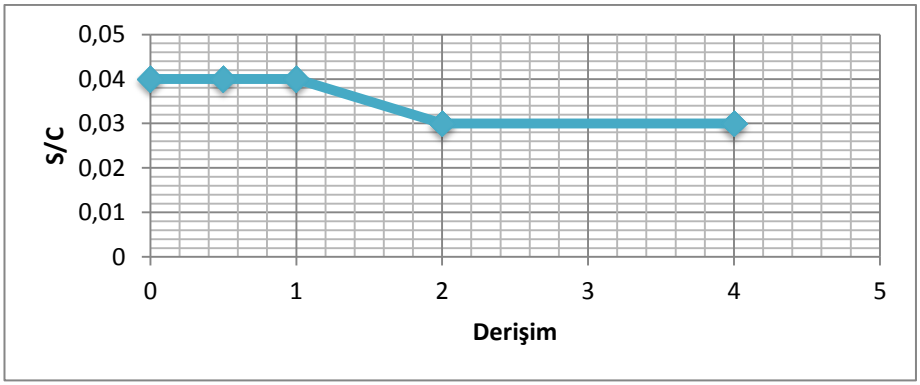
	S/C	H/C
Orijinal 0,5-10 mm	0,04	0,09
0,5 M	0,04	0,08
1 M	0,04	0,08
2 M	0,03	0,08
4 M	0,03	0,08
Orijinal 10-18 mm	0,03	0,08
0,5 M	0,03	0,08
1 M	0,04	0,08
2 M	0,03	0,08
4 M	0,04	0,08
Orijinal +18 mm	0,04	0,09
0,5 M	0,04	0,08
1 M	0,04	0,08
2 M	0,02	0,08
4 M	0,02	0,08



Şekil 4.1 0,5-10 mm kömürde S/C oranının derişimle değişimi



Şekil 4.2 10-18 mm kömürde S/C oranının derişimle değişimi



Şekil 4.3 +18 mm kömürde S/C oranının derişimle değişimi

Şekil 4.1 ve 4.3'den de görüleceği gibi Tunçbilek 0,5-10 mm ve +18 mm kömür örneklerinde 2 M ve 4 M derişimlerde S/C oranında orijinal kömür örneklerine göre bir azalma meydana geldiği görülmektedir. Bu da kömür yapısından uzaklaşan karbonlu yapılar da dikkate alındığında yüksek derişimli NaOH çözeltisi ile desülfürizasyon işleminin olumlu sonuç verdiğini göstermektedir. H/C oranı ise 10-18 mm kömür örneklerinde orijinal örneğe göre bir değişiklik olmazken 0,5-10 mm ve 10-18 mm kömür örneklerinde bir azalma belirlenmiştir. Bu sonuçlar orijinal ve desülfürizasyon işlemi uygulanmış kömür örnekleri için FTIR analizi yapılarak doğrulanmıştır.

4.2 Desülfürizasyon İşlemi Sonrası Mineral Madde Oluşumu ile İlgili Bulgular

Desülfürizasyon işlemi tamamlandıktan sonra kömür örnekleri süzüntüden ayrıldığında üzerinde mineral kristalleri oluştuğu gözlenmiştir. Alkali yöntemle yapılan diğer çalışmalarda da bu kristallerin oluşumundan bahsedilmektedir. NaOH veya diğer alkali reaktifler, kömürün yapısında bulunan silika ve alümina ile aşağıdaki reaksiyonlardaki gibi çözünür silikatlar ve alüminatlar oluşturmaktadır (Mukherjee vd. 2003a).

$$SiO_2 + 2NaOH \longrightarrow Na_2SiO_3 + H_2O \quad (4.8)$$

$$Al_2O_3 + 2NaOH \longrightarrow 2NaAlO_2 + H_2O \quad (4.9)$$

NaOH derişimi ve süre artarken çözeltideki silikat ve alüminat iyonları kademeli olarak artmaktadır ve az çözünür alüminasilikatlar oluşmaktadır. Bu ürün aşağıdaki reaksiyondaki gibi çöktürülmektedir (Mukherjee vd. 2003a).

$$Na_2SiO_3 + NaAlO_2 + NaOH + H_2O \longrightarrow [Na_a(AlO_2)_b(SiO_2)_c \cdot NaOH \cdot H_2O] \quad (4.10)$$

Sodyum alüminasilikat oluşumu kömür numunelerinin ağırlıklarında kül ve kükürt azalmasından dolayı bir azalma beklenirken az da olsa bir artışa neden olmaktadır.



Şekil 4.4 +18 mm kömürde desülfürizasyon işlemi sonrası oluşan sodyum alüminasilikat mineralleri

Sodyum alümina silikat oluşumunun NaOH derişimi ile orantılı olduğu gözlenmektedir. Gözle görülebilecek miktarda mineral madde oluşumu özellikle 1, 2 ve 4 M derişimli NaOH çözeltisi kullanılan numunelerde meydana gelmekte olup 0,5 M derişimli çözelti kullanılan kömür numunelerinde gözlenmemektedir. Kömürün yapısında bulunan silika ve alüminanın 4.7-4.9 reaksiyonlarındaki gibi silikat ve alüminatlara ve sonrasında da sodyum alüminasilikatlara dönüşümünün ortamdaki NaOH miktarına bağlı olduğu görülmektedir. Bu tez çalışması kapsamında desülfürizasyon işlemi uygulanan Tunçbilek kömüründe ortamdaki NaOH derişimi 1 M ve üzerinde ise sodyum alüminasilikat oluşumu gözlenmektedir.

4.3 Desülfürizasyon İşlemi Sonrası Hümik Asit Oluşumu ile İlgili Bulgular

Kömürlerin alkali çözeltiler ile muamelesi sonucu hümik asit oluşumu gözlenmektedir (Lolija 1999, Balaz vd. 2001). Bu çalışma kapsamında da farklı derişimlerde NaOH çözeltisi kömür numunelerinin üzerine eklendiğinde özellikle +18 mm kömür numunelerinin bulunduğu çözeltilerde renk değişikliği gözlenmiş, desülfürizasyon deneyleri sonrasında bazı kömür numunelerinin çözeltilerinin koyu kahverengi renk aldığı gözlenmiştir. Bu renk değişikliğinin hümik madde oluşumundan kaynaklandığı düşünülerek orijinal kömür numuneleri ve desülfürizasyon deneylerinden elde edilen numuneler üzerinde California Yöntemi uygulanarak analiz yapılmıştır.

Bu yöntem uygulanırken; kömür numuneleri 105 °C'de 2 h süreyle etüvde kurutulur. Kurutulmuş kömür numunesinden darası alınmış santrifüj tüpüne (W1) 2 g alınır ve üzerine 1 N KOH çözeltisinden 40 ml eklenir. Santrifüj tüpü, kömür numunesinden hümik asit ekstraksiyonu için çalkalayıcıda 2 h süreyle kuvvetli bir şekilde çalkalanır. Katı kalıntıdan ekstrakte edilmiş sıvı hümik asidi ayırmak için yaklaşık 15 dk santrifüj edilir. Kalıntının dağılmamasına dikkat edilerek üstteki çözelti kısmı başka bir darası alınmış santrifüj tüpüne (W2) aktarılır. Santrifüj tüpünün içine pH 2'nin altında olacak şekilde damla damla konsantre HNO_3 damlatılır. Bu karışım 15 dk santrifüj edilir. Santrifüj sonrası sıvı kısımda katı partikül gözlemleniyorsa 15 dk daha santrifüj edilir ve ardından sıvı kısım ayrılarak katı kısım 2 kere saf su ile yıkanır. Yıkamanın ardından 105 °C'de 2 h etüvde kurutma yapılarak 15 dk desikatörde bekletilir ve tartılır (W3). Tartımlar arasındaki fark bize hümik asit miktarını verir.

W = W3 – W2

0,5–10 mm, 10–18 mm ve +18 mm orijinal kömür numuneleri için California Yöntemi ile belirlenen hümik asit miktarları çizelge 4.6'daki gibidir.

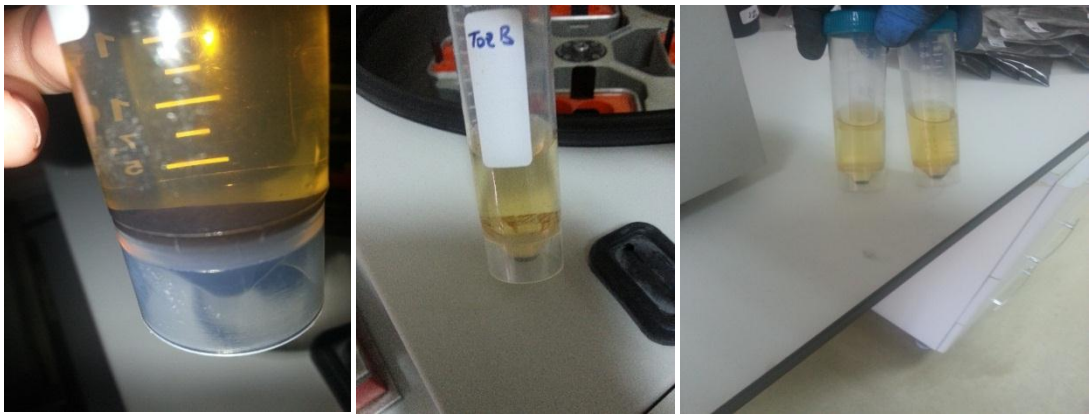
Çizelge 4.6 Desülfürizasyon işlemi öncesinde Tunçbilek kömüründeki hümik asit miktarları

Kömür boyutu	Dara (g)	Son tartım (g)	Hümik asit miktarı*
0,5–10 mm	11,5560	11,5563	0,0003
10–18 mm	11,5565	11,5567	0,0002
+18 mm	11,5280	11,5331	0,0051

*Hesaplama: Hümik asit miktarı = Son tartım – Dara

Çizelge 4.6'dan da görüleceği üzere orijinal Tunçbilek kömürünün her 3 boyutunda da hümik asit oluşumu yok denecek kadar azdır. Aynı şekilde desülfürizasyon işlemi uygulanmış kömür örnekleri için de California Yöntemi ile hümik asit miktarları ölçülmüş, ancak hiçbir numunede hümik asit tespit edilememiştir. Şekil 4.5'de bir fikir vermesi için hümik madde içeriği yüksek Elbistan kömürü ve bu tez çalışması

kapsamında kullanılan Tunçbilek kömüründe California Yöntemiyle meydana gelen hümik asit miktarları gösterilmektedir.



(a) (b) (c)

Şekil 4.5.a. Elbistan kömürü, b. desülfürizasyon işlemi uygulanmamış Tunçbilek kömürü, c. desülfürizasyon işlemi uygulanmış Tunçbilek kömürüne California Yöntemi uygulandığında oluşan hümik asit

Bu sonuçlardan hareketle Tunçbilek kömürünün hümik madde içeriğinin düşük olması nedeniyle bu kömürlerin NaOH ile desülfürizasyonu sırasında hümik asit oluşumu gerçekleşmediği görülmektedir.

4.4 Desülfürizasyon İşlemi Sonrası Kömürün Fiziksel Yapısı ile İlgili Bulgular

Kömürün desülfürizasyon deneyleri tamamlandığında gözlenen bir diğer bulgu kömür numunelerinin bir kısmında parçalanma ve dağılma gerçekleşmesidir. Kömür numuneleri tartım için kuru temele getirildiğinde 0,5-10 mm ve 10-18 mm kömürde görünüm olarak bir değişiklik olmazken, +18 mm kömür numunelerinde nem kaybından dolayı bir yumuşama ve kömür katmanlarında ayrılma meydana geldiği gözlenmektedir. Tartılan numuneler deney kaplarına yerleştirilip üzerlerine NaOH çözeltileri ilave edildiğinde +18 mm kömürlerin büyük bir kısmında dağılma gözlenmekte, yine alkali uygulanması sonrası kömür numuneleri incelendiğinde 0,5-10 mm ve 10-18 mm kömürlerde az miktarda parçalanma meydana geldiği gözlenmektedir.



(a) (b)

Şekil 4.6.a. Orijinal 0,5-10 mm kömür örneği, b. 95 °C'de 1 h süreyle
4 M NaOH çözeltisi ile işlem gören 0,5-10 mm kömür örneği



(a) (b)

Şekil 4.7.a. Orijinal 10-18 mm kömür örneği, b.95 °C'de 1 h süreyle
4 M NaOH çözeltisi ile işlem gören 10-18 mm kömür örneği



(a) (b)

Şekil 4.8.a. Orijinal +18 mm kömür örneği, b. 95 °C'de 1 h süreyle 4 M NaOH çözeltisi ile işlem gören +18 mm kömür örneği

Orjinal 0,5-10 mm, 10-18 mm ve +18 mm kömür örnekleri desülfürizasyon işleminden sonra elde edilen kömür örnekleri ile karşılaştırıldığında yüksek derişimli NaOH çözeltisi ile muamele edilen ve daha uzun süre desülfürizasyon işlemine tabi tutulan kömür örneklerinin daha fazla parçalandığı ve dağıldığı gözlenmektedir. Aynı derişim ve sürede 4 farklı sıcaklık değeri için (25, 50, 75 ve 95 °C) kömür örneklerinin fiziksel görünüşleri karşılaştırıldığında herhangi bir değişim gözlemlenmemektedir. Bu sonuçlardan hareketle desülfürizasyon işlemi sırasında kömürün yapısındaki parçalanma ve dağılmada sıcaklık artışının etkili olmadığı ancak derişim ve süre artışının parçalanma ve dağılma olayını arttırdığından söz edilebilmektedir.

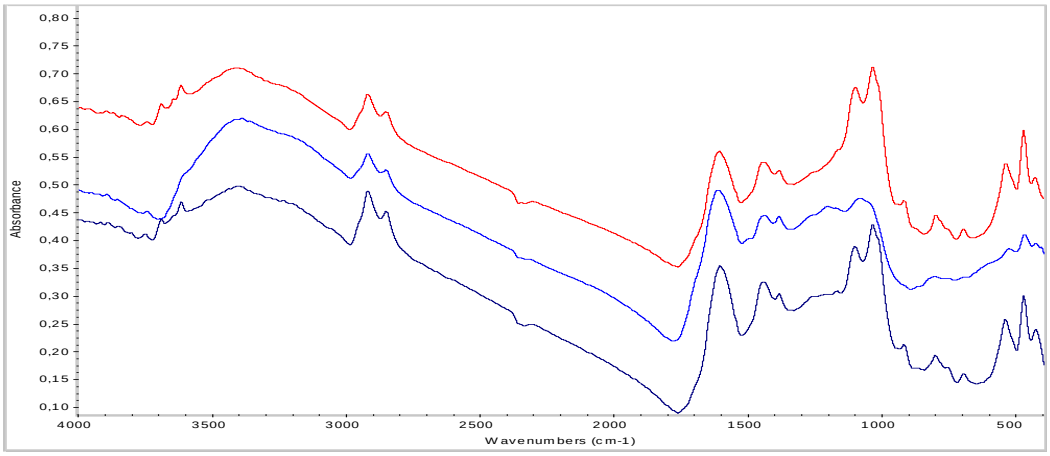


(a) (b) (c)

Şekil 4.9.a. 95 °C'de, 1M NaOH çözeltisi ile 1 h işlem gören, b. 4 M NaOH çözeltisi ile 1 h işlem gören, c. 1M NaOH çözeltisi ile 3 h işlem gören + 18 mm kömür örneği

4.5 Kömür Örneklerinin FTIR Analizleri

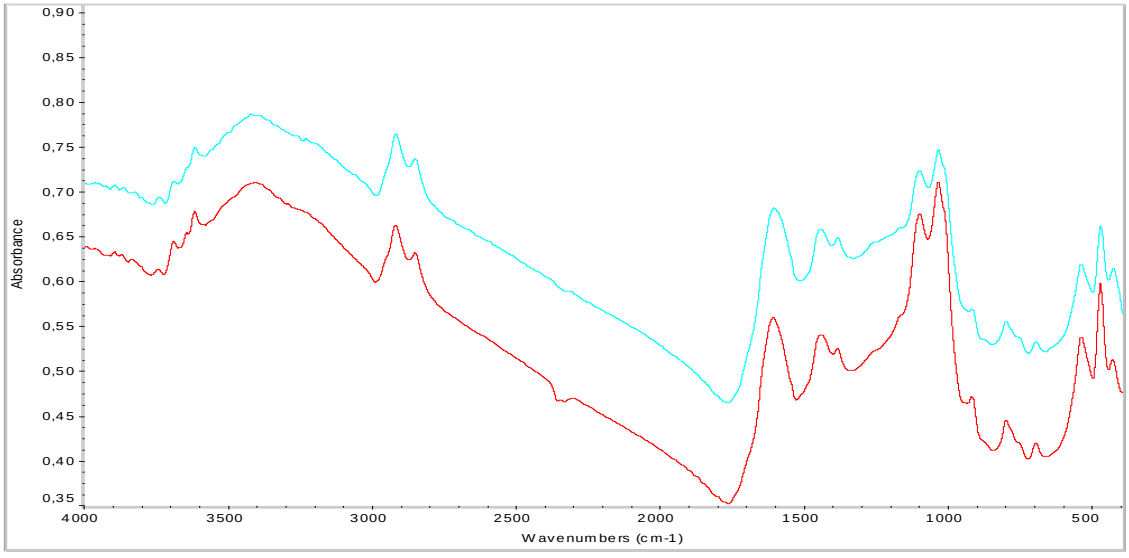
Orijinal kömür örnekleri ve desülfürizasyon işlemi uygulanmış kömür örneklerinde meydana gelen fonksiyonel grup değişikliklerini belirlemek amacıyla FTIR analizi gerçekleştirilmiştir.



--- Orijinal 0,5-10 mm **--- Orijinal +18 mm** **--- Orijinal 10-18 mm**

Şekil 4.10 Orijinal 0,5-10 mm, 10-18 mm ve +18 mm kömür örneklerinin FTIR spektrumu

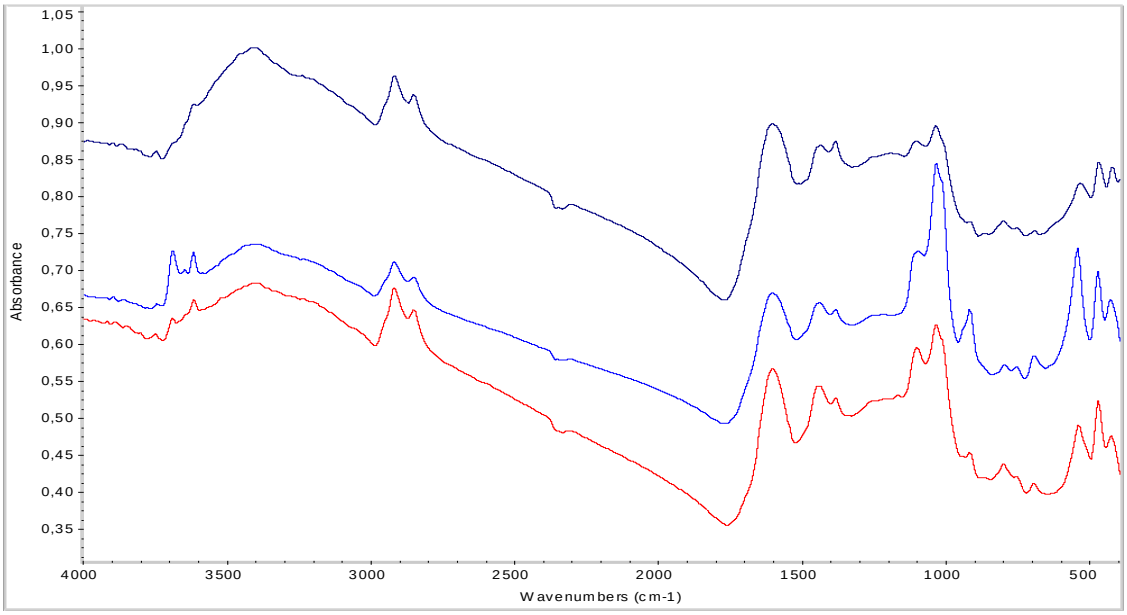
Şekil 4.10'da görüleceği gibi her üç boyuttaki orjinal kömür örneğinde 3600-3300 cm^{-1} dalga boyu aralığında gözlenen geniş adsorpsiyon bandı, yoğun hidrojen bağları içeren hidroksil bileşiklerinden kaynaklanmaktadır (Balachandran,2014). 2980-2700 cm^{-1} dalga boyu aralığında gözlenen bant simetrik ve asimetrik C-H bağlarını temsil etmektedir ve yapıdaki metil ve metilen gibi alkil gruplarının varlığını göstermektedir. 1600-1700 cm^{-1} dalga boyu aralığında gözlenen C=0 bağlarını temsil eden ve yapıdaki karboksil gruplarını içeren adsorpsiyon bandı her üç boyuttaki kömür örneğininde de görülmektedir. 1000-1800 cm^{-1} dalga boyu aralığında gözlenen ve C=O ve C-O-R bağlarını temsil eden pikler 0,5-10 mm ve 10-18 mm kömür örneklerinde çok belirgin ancak +18 mm kömür örneğinde yeterince belirgin değildir. Bu da +18 mm kömürde bu grupların diğer kömür örneklerine göre daha az miktarda bulunduğunu göstermektedir. 600-400 cm^{-1} dalga boyu aralığında gözlenen bant linyitin yapısında bulunan mineral maddelerden kaynaklanmaktadır ve yine 0,5-10 mm ve 10-18 mm kömür örneklerinde bu pik daha belirgindir.



--- 1h,95 °C ,1M NaOH **--- Orijinal 0,5-10 mm**

Şekil 4.11 Orijinal 0,5-10 mm kömür örneği ile desülfürizasyon işlemi uygulanmış kömür örneğinin FTIR spektrumu

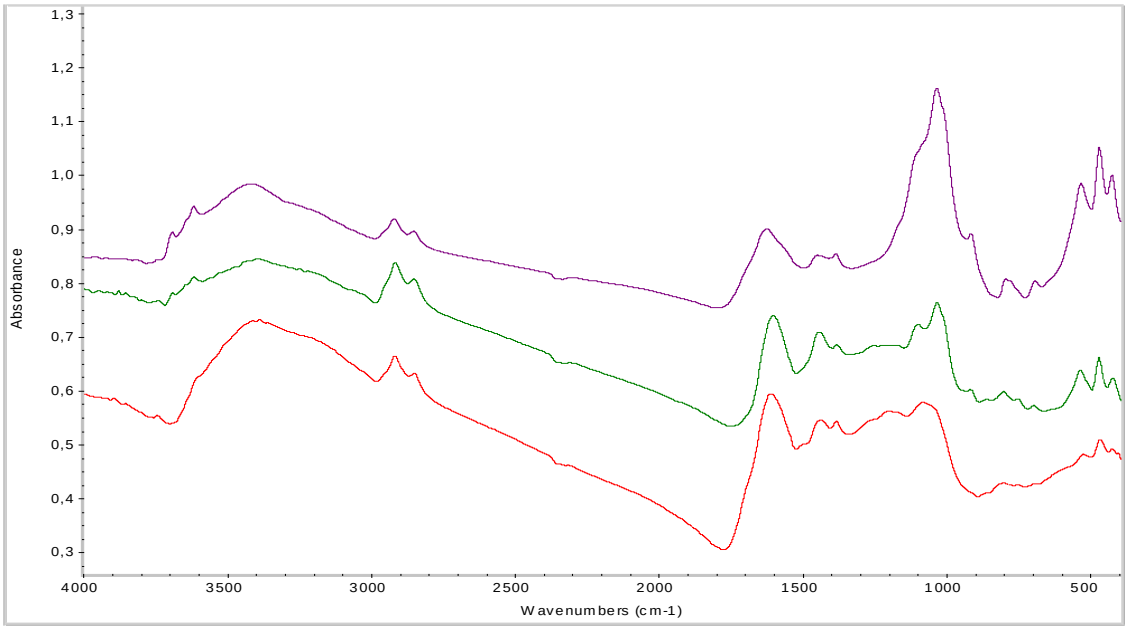
Şekil 4.11'den de görüleceği gibi 2300-2400 cm^{-1} dalga boyu aralığındaki bant COO-H karboksilik asit gruplarını temsil etmektedir ve orijinal kömür örneğinde gözlenen bu pik desülfürizasyon işlemi uygulanan kömür örneğinde gözlenmemektedir. Bu da kömürün yapısında mevcut karboksilik asitlerin yapıdan uzaklaştığını göstermektedir. Bununla birlikte desülfürizasyon işlemi uygulanmış kömür örneklerinde 1000-1150 cm^{-1} dalga boyu aralığında gözlenen –C-O-C- bağlarını temsil eden piklerde, orijinal kömür örneklerine göre bir azalma gözlenmektedir. 0,5-10 mm kömür örneklerinde COO-H ve -C-O-C- gruplarının orijinal yapıdan uzaklaştığı ancak kükürtlü kısımda herhangi bir değişiklik meydana gelmediği belirlenmiş olup desülfürizasyon işlemi sonrası kükürt miktarındaki artışın karbonlu bileşiklerin orijinal yapıdan kopmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 4.12 Orijinal 10-18 mm kömür örneği ile desülfürizasyon işlemi uygulanmış kömür örneklerinin FTIR spektrumu

Şekil 4.12'den de görüleceği gibi 10-18 mm kömür örneklerinde 3600-3700 cm^{-1} bant aralığında orijinal kömür örneği ve 1 h, 95 °C ve 1 M NaOH ile desülfürizasyon işlemi uygulanmış kömür örneğinde kil, silikat ve kaoliniti temsil eden bir pik gözlenirken 1 h, 75 °C ve 1 M NaOH ile desülfürizasyon işlemi uygulanmış kömür örneğinde bu pik gözlenmemektedir. Yine orjinal kömürde gözlenen 1000-1100 cm^{-1} bant aralığında

–C-O-C- yapısını temsil eden pik 1 h, 75 °C ve 1 M NaOH ile muamele edilmiş kömür örneğinde tamamen yok olmuştur. 900-1000 cm^{-1} bant aralığında gözlenen aromatik karbonlu yapılar orijinal kömür örneği ve 1 h, 95 °C ve 1 M NaOH ile muamele edilmiş kömür örneğinde gözlenirken 1 h, 75 °C ve 1 M NaOH ile muamele edilmiş kömür örneğinde tamamen yok olmuştur. Kömürün yapısından uzaklaşan bu karbonlu yapılar nedeniyle orjinal kömürdeki kükürt miktarının 1 h, 75 °C ve 1 M NaOH ile desülfürizasyon işlemi uygulandığında azalması beklenirken tam aksine bir artışa neden olmuştur.



--- Orjinal +18 mm **--- 1h,95°C,1M NaOH** **--- 0,5h,95°C,1M**

Şekil 4.13 Orijinal +18 mm kömür örneği ile desülfürizasyon işlemi uygulanmış kömür örneklerinin FTIR spektrumu

Şekil 4.13'den de görüleceği gibi +18 mm kömür örneklerinde orijinal kömürde 1000-1050 cm^{-1} aralığında gözlenen C-O fenolik grubu temsil eden pikin desülfürizasyon işlemleri sonrasında azaldığı hatta 0,5 h, 95 °C ve 1 M NaOH ile desülfürizasyon işlemi uygulanan kömür örneğinde neredeyse kaybolduğu görülmektedir. Yine 700-900 cm^{-1} aralığında gözlenen aromatik yapıları temsil eden pik orijinal kömür numunesinde gözlenirken desülfürizasyon işlemi uygulanmış kömür örneklerinde kaybolmuştur. Orijinal kömür yapısından uzaklaşan bu karbonlu yapılar nedeniyle kömürdeki kükürt yüzdesinde bir artış meydana gelmiştir.

5. SONUÇLAR

Bu tez çalışması kapsamında TKİ tarafından üretimi gerçekleştirilen 3 farklı boyuttaki (0,5-10 mm, 10-18 mm ve +18 mm) Tunçbilek kömürü, farklı süre (0,5, 1, 2 ve 3 h), farklı sıcaklık (25, 50, 75 ve 95 °C) ve farklı derişimlerdeki (0,5, 1, 2 ve 4M) NaOH çözeltisi ile muamele edilmiştir.

Desülfürizasyon deneyleri sonrasında;

1) 0,5 – 10 mm boyutlu kömür örnekleri ile yüksek NaOH derişiminde (2 M ve 4 M) gerçekleştirilen işlemlerde yaklaşık % 10 desülfürizasyon sağlanmıştır. Ancak her üç boyuttaki kömür örneklerinde "Isınmadan Kaynaklanan Hava Kirliliği'nin Kontrolü Yönetmeliği" nde belirlenen kükürt sınır değerlerini sağlayacak sonuçlar elde edilememiştir.

Tunçbilek kömürlerinin kükürt içerikleri incelendiğinde toplam kükürtteki yanar kükürt oranının külde kükürde göre çok fazla olduğu görülmektedir. Kömür yapısındaki yanar kükürdü oluşturan kısım organik kükürttür. Bu tez çalışması kapsamında az da olsa kömür yapısından uzaklaştırılabilen kısım Tunçbilek kömürünün toplam kükürt içeriğinin büyük bölümünü oluşturan yanar kükürt kısmıdır. Alkali yöntemle desülfürizasyon işlemi kömürün yapısından organik kükürtten çok inorganik kükürt uzaklaştırılmasını sağladığından Tunçbilek kömüründen yeterli miktarda toplam kükürt uzaklaştırılamamıştır. Bunun yanı sıra FTIR analizi ile belirlenen kömürden kopan karbonlu yapılar nedeniyle kükürt miktarında bir artış gözlenmiş ancak orijinal ve işlem görmüş kömür örnekleri için S/C ve H/C oranları incelendiğinde özellikle yüksek NaOH derişimlerinde (2 M ve 4 M) kükürt oranının azaldığı belirlenmiştir.

2)Kömür örnekleri üzerinde mineral kristaller oluştuğu gözlemlenmiş, bu mineral kristallerin sodyum alümina silikat mineralleri olabileceği, 1 M ve üzerindeki derişimlerde NaOH çözeltisi kullanıldığında kömürün yapısında mevcut olan

alüminyum oksit ve silisyum oksitlerin NaOH ile tepkimeye girerek sodyum alüminasilikatlara dönüştüğü belirlenmiştir.

3)Tunçbilek kömürünün hümik madde içeriğinin çok düşük olduğu desülfürizasyon işlemleri sırasında NaOH ile herhangi bir hümik madde oluşumu gerçekleşmediği belirlenmiştir. NaOH ile gerçekleştirilen desülfürizasyon çalışmalarında hümik madde oluşumu sıklıkla gözlenirken bu oluşum kömürün yapısından karbonlu organik grupların uzaklaşmasına ve kükürt oranında bir artış gözlenmesine sebep olmaktadır. Ancak bu çalışma kapsamında kükürt oranlarında meydana gelen artışın hümik madde oluşumundan kaynaklanmadığı tespit edilmiştir.

4)Desülfürizasyon işlemi sonucunda özellikle yüksek derişimlerde NaOH kullanıldığında kömür örneklerinin büyük kısmında parçalanma ve dağılma gözlenmiştir. Organik bir madde olan kömürün, kimyasal maddeler ile işlem görmesi yapısında bozunmalara neden olacaktır. Ancak bu yapının özellikle "Isınmadan Kaynaklanan Hava Kirliliği'nin Kontrolü Yönetmeliği"nde kömür boyutu için getirilen sınırlamalara uygun olarak korunabilmesi gerekmektedir.

Ülkemizde sanayi ve ısınma amaçlı olarak üretilen ve satışa sunulan kömür boyutları 0,5-10 mm, 10-18 mm ve +18 mm olarak belirlenmiştir. Bu kömürlere desülfürizasyon işlemi uygulanacaksa bu boyutlar küçültülmeden uygulanmalıdır. Parça olarak satılan kömürlerin fiyatları toz olarak satılanların 2 katından fazla olduğundan desülfürizasyon işleminin büyük boyutlu kömürlerde gerçekleştirilebilmesi ülkemiz kömürleri için büyük önem taşımaktadır. Bu boyutlar korunarak gerçekleştirilebilecek desülfürizasyon ülkemiz kaliteli kömürlerinin ısınma sektöründe de kullanılabilmesine ve bu sektörden ithal kömürün uzaklaştırılmasına olanak sağlayacaktır.

Alkali yöntemlerle ve diğer yöntemlerle desülfürizasyon çalışmaları incelendiğinde tamamının 0,5 mm'den daha düşük boyutlarda gerçekleştirildiği görülmektedir. Bunun sebebi kömür matrisinin içine kuvvetli bağlarla yerleşmiş olan kükürt moleküllerinin öğütme ile bağlarının kırılarak zayıflatılması ve kimyasal reaktiflerle bağlanarak kömür

yapısından uzaklaştırılabilmesine olanak sağlanmasıdır. Ancak kömürün öğütülmesi ile gerçekleştirilecek bir desülfürizasyon işlemi sonrasında ısınma ve sanayi sektöründe bu kömürlerin satılabilmesi (Çevre ve Şehircilik Bakanlığı tarfından yayımlanan Isınmadan Kaynaklanan Hava Kirliliği'nin Kontrolü Yönetmeliğinde ısınma amaçlı kullanılabilecek kömür boyutu % 10 toleranslı 18-150 mm olmalı, mekanik beslemeli yakma sistemi kullanan tesislerde 10-18 mm olabilmektedir) yeniden birleştirilmesini gerektirmektedir ki bu da ayrıca bir maliyet getirecektir.

5)Desülfürizasyon işlemi sonucunda Tunçbilek kömürünün her üç boyutunda da herhangi bir ısıl kayıp gözlenmemiştir. 0,5-10, 10-18, +18 mm boyutundaki üç kömür örneğinin desülfürizasyon işlemi öncesi ve sonrasında alt ve üst ısıl değerleri karşılaştırıldığında bir azalma veya artış kaydedilmemiş, bu çalışma koşullarında alkali yöntemle desülfürizasyonun ısıl değer kayıplarına neden olmadığı belirlenmiştir.

Ülkemiz yerli kömürlerinin durumu göz önüne alındığında parça kömürlerden kükürt uzaklaştırılması milli menfaatler açısından büyük önem taşımaktadır. Teorik olarak parça kömürlerden kükürt giderilmesi çok zor görünmesine karşın bu yönde yapılacak her çalışma önemli bir adım olarak kaydedilmeli ve sürekliliği sağlanarak olumlu sonuçlar alınmaya çalışılmalıdır.

KAYNAKLAR

Alam, H.G., Moghaddam, A.Z. and Omidkhah, M.R. 2009. The influence of process parameters on desulfurization of Mezino coal by HNO_3/HCl leaching. Fuel Processing Technology, 90, 1-7.

Anonim. 2009. T.C. Başbakanlık Devlet Planlama Teşkilatı Dokuzuncu Kalkınma Planı Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu. Ankara.

Anonim. 2011. Dünya Enerji Konseyi Türk Milli Komitesi Enerji Raporu. Ankara.

Anonim. 2012a. Dünya Enerji Konseyi Türk Milli Komitesi Enerji Raporu. Ankara.

Anonim. 2012b. ETKB verileri. www.enerji.gov.tr

Anonim. 2013. Dünya Enerji Konseyi Türk Milli Komitesi Enerji Raporu. Ankara.

Balachandran, M. 2014. Role of ınfrared spectroscopy in coal analysis-an ınvestigation. American Journal of Analytical Chemistry, 5,367-372.

Balaz, P., LaCount, R.B., Kern, D.G. and Turcaniova, L. 2001. Chemical treatment of coal by grinding and aqueous caustic leaching. Fuel, 80, 665-671.

Charutawai, K., Ngamprasertsith, S. and Prasassarakich, P. 2003. Supercritical desulfurization of high rank coal with ethanol/KOH. Fuel Processing Technology, 84, 207-216.

Çöteli, M., Usul, M. ve Dereköy, N. 2008. Türkiye turba ve linyitlerinden hümik bileşikler, organomineral gübreler üretilebilirliği ve bitki büyümesindeki etkisi. TAGEM-BB-Topraksu-2008/54, Genel yayın no:242, Rapor seri no: R-154, Ankara.

Ehsani, M.R. 2006. Desulfurization of Tabas coals using chemical reagents. Iran J. Chem. Chem Eng., Vol.25, No.2.

Erşahan, H., Şara, O.N. and Boncukcuoğlu, R. 1997. Desulphurization of two Turkish lignites in an entrained flow reactor. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 44, 65-74.

Franco, A. D. and Ana R. 2009. The future challenges for “clean coal Technologies”: Joining efficiency increase and pollutant emission control. Energy, 34, 348-354.

Hüyükpınar, T. 2010. Çeşitli organik asit çözeltileri ve sub-kritik su kullanılarak bazı türk kömürlerinin demineralizasyon ve desülfürizasyonu. Yüksek lisans tezi. Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.

Karaca, S., Akyürek, M. and Bayrakçeken, S. 2003. The removal of pyritic sulfur from Aşkale lignite in aqueous suspension by nitric acid. Fuel Processing Technology, 80, 1-8.

Kural, O. 1988. Kömür Kimyası ve Teknolojisi. İTÜ Maden Fakültesi, 658 sayfa. İstanbul.

Liu, K., Yang, J., Jia, J. and Wang, Y. 2008. Desulphurization of coal via low temperature athmospheric alkaline oxidaton. Chemosphere, 71, 183-188.

Li, Z., Sun, T. and Jia, J. 2010. An extremely rapid, convenient and mild coal desulfurization new process: Sodium borohydride reduction. Fuel Processing Technology, 91, 1162-1167.

Lolja, S.A. 1999. A model for alkaline removal of sulfur from a low-rank coal. Fuel Processing Technology, 60, 185-194.

Meffe, S., Perkson, A. and Trass, O. 1995. Coal beneficiation and organic sulfur removal. Fuel, 75, 25-30.

Mukherjee, S. and Borthakur, P.C. 2003a. Effects of alkali treatment on ash and sulphur removal from Assam coal. Fuel Processing Technology, 85, 93-101.

Mukherjee, S. and Borthakur, P.C. 2003b. Effect of leaching highsulphur subbituminous coal by potassium hydroxide and acid on removal of mineral matter and sulphur. Fuel, 82, 783-788.

Pecina, E.T., Camacho, L.F., Herrera, C.A. and Martinez, D., 2011. Effect of complexing agents in the desulphurization of coal by H_2SO_4 and H_2O_2 leaching. Minerals Engineering.

Ratanakandilok, S. and Ngamprasersith, S.2001. Coal desulfurization with methanol/water and methanol/KOH. Fuel, 80, 1937-1942.

Shen, S., He, J., Pan, M., Zhou, Z., Feng, C. and Liang, G. 2012. Effective removal of sulfur from high-sulfur coal prior to use by dry chlorination at low temperature. Journal of Hazardous Materials, 217-218, 116-122.

Sönmez, Ö. and Giray, E.S. 2001.The influence of process parameters on desulfurization of two Turkish lignites by selective oxidation. Fuel Processing Technology, 70, 159-169.

Şimşek, E.H., Karaduman, A., Çalışkan, S. and Toğrul, T. 2002. The effect of preswelling and/or pretreatment of some Turkish coals on the supercritical fluid extract yield. Fuel, 81, 503-506.

Timpe, R.C., Mann, M.D., Pavlish, J.H. and Louie, P.K.K. 2001. Organic sulfur and hap removal from coal using hydrothermal treatment. Fuel Processing Technology, 73, 127-141.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Emine GAFUR

Doğum Yeri : Malatya

Doğum Tarihi : 10/10/1979

Medeni Hali : Evli

Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Eskişehir Cumhuriyet Lisesi (1995)

Lisans : Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü (2002)

Yüksek Lisans : Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı (Şubat 2011-Ekim 2015)

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl

Türkiye Kömür İşletmeleri Genel Müdürlüğü 2007- ….