

ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

DEĞİŞİK GAZ ATMOSFERLERİNDE BALKAYA LİNYİTİNİN
DESÜLFÜRİZASYONU

121466

Özkan AÇIŞLI

KİMYA ANABİLİM DALI

121466

TC. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

ERZURUM

2002.

Her hakkı saklıdır

Y. Doç. Dr. Semra Karaca danışmanlığında Ö. Ka. P. 1/ tarafından hazırlanan bu çalışma 22...../...05..../2002 tarihinde aşağıdaki jüri tarafındanAnalitik.....Kimya..... Anabilim Dalı'ndaYüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Samih Bayraktar

İmza : 

Üye : Doç. Dr. Taner Öngener

İmza : 

Üye : Yrd. Doç. Dr. Semra Karaca

İmza : 

Üye :

İmza :

Üye :

İmza :

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

(imza)


Enstitü Müdürü

ÖZET

Y. Lisans Tezi

DEĞİŞİK GAZ ATMOSFERLERİNDE BALKAYA LİNYİTİNİN DESÜLFÜRİZASYONU

Özkan AÇIŞLI

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Semra KARACA

Azot ve karbondioksit atmosferlerinde, bir Türk linyitinin (Balkaya) desülfürizasyonu incelendi. Bunun için elektrikle ısıtılan bir fırın kullanıldı. Kömür numuneleri örnek tutucu içine konulup arzu edilen süre ve sıcaklıkta, sabit gaz akış hızında piroliz edildi. Piroliz işlemi sonunda kömür numuneleri tartıldı ve analiz edildi.

Genel olarak desülfürizasyon derecesi, reaksiyon sıcaklığının ve sürenin artışıyla birlikte artış gösterdi. Piritik kükürt gideriminde düşük sıcaklıklarda azot atmosferinin, yüksek sıcaklıklarda ise karbondioksit atmosferinin daha etkili olduğu görüldü. Organik kükürt gideriminde ise karbondioksit atmosferi daha etkili oldu ve azot atmosferinde %62'lik bir giderim olurken karbondioksit atmosferinde %96'lık bir giderime ulaşıldı.

2002, 57 sayfa

Anahtar Kelimeler: Desülfürizasyon, piroliz, organik kükürt, piritik kükürt, Türk linyiti

ABSTRACT

Master Thesis

DESULPHURIZATION OF BALKAYA LIGNITE AT VARIOUS GAS ATMOSPHERES

Özkan AÇIŞLI

Atatürk university

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

Supervisor: Yrd.Doç.Dr.Semra KARACA

Desulphurization of a Turkish lignite (Balkaya) by pyrolysis in nitrogen and carbondioxide environments has been investigated. For this purpose, an electrically heated furnace was used. Thus, coal samples was placed in sample holder and pyrolysed required period, temperature and at fixed gas flow rate. When pyrolysis finished, sample holder content was weighed and analysed.

In general, the degree of desulphurization increased with increasing of reaction temperature and reaction time. It was found that nitrogen atmosphere at low temperatures, but carbon dioxide atmosphere at high temperatures was more effective in forms of pyritic sulphur removal. Carbondioxide atmosphere was more effective in organic sulphur removal. Organic sulphur removal was reached to ratio of 96% in carbondioxide atmosphere while it was removed at ratio of 62% in nitrogen atmosphere.

2002, 57 pages

Keywords : Desulphurization, pyrolysis, organic sulphur, pyritic sulphur, Turkish Lignite

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezi olarak yürüttüğüm bu çalışma, Sayın Yrd. Doç. Dr. Semra KARACA yöneticiliğinde gerçekleştirilmiştir. Tezimin her safhasında, yakın ilgisini ve yardımlarını esirgemeyen ve çalışmanın tamamlanmasında çok büyük katkıları olan değerli hocama en içten teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım sırasında ve tezimin yazılmasında fikirleriyle yardımlarını gördüğüm Sayın Prof. Dr. Samih BAYRAKÇEKEN'e, Sayın Prof. Dr. M. Şahin GÜLABOĞLU'na teşekkürlerimi arz ederim. Ayrıca çalışmalarımda yardımlarını esirgemeyen Fen-Edebiyat Fakültesi, Eğitim Fakültesi ve Mühendislik Fakültesi Kimya Bölümleri elemanlarına teşekkür ederim.

Çalışmalarım esnasında görmüş olduğum destek ve teşvikten dolayı aileme ve tezimin düzenlemesini yapan Babam Sayın Cavit AÇIŞLI'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Özkan AÇIŞLI

Mart 2002

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Wisser tarafından bitümlü bir kömürün organik yapısı için önerilen model yapısı.....	3
Şekil 1.2. Piritin kristal yapısı.....	7
Şekil 3.1. Piroliz işlemlerinin yapıldığı düzenek.....	31
Şekil 4.1. Azot atmosferinde gaz akış hızının piritik ve organik kükürt giderimi üzerine etkisi.....	33
Şekil 4.2. CO ₂ atmosferinde gaz akış hızının piritik ve organik kükürt giderimi üzerine etkisi.....	34
Şekil 4.3. Piritik kükürdün bozunma oranının N ₂ atmosferinde zaman ve sıcaklığa bağlı olarak değişimi.....	36
Şekil 4.4. Organik kükürdün bozunma oranının N ₂ atmosferinde zaman ve sıcaklığa bağlı olarak değişimi.....	36
Şekil 4.5. Piritik kükürdün bozunma oranının CO ₂ atmosferinde zaman ve sıcaklığa bağlı olarak değişimi.....	39
Şekil 4.6. Organik kükürdün bozunma oranının CO ₂ atmosferinde zaman ve sıcaklığa bağlı olarak değişimi.....	39
Şekil 4.7. N ₂ ve CO ₂ atmosferlerinde piritik kükürdün bozunma oranının sıcaklığa bağlı olarak değişimi.....	41
Şekil 4.8. N ₂ ve CO ₂ atmosferlerinde organik kükürdün bozunma oranının sıcaklığa bağlı olarak değişimi.....	42

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1.Bitümlü bir kömürün kül bileşenleri.....	4
Çizelge 1.2.Ranklarına göre ASTM kömür sınıflandırması.....	5
Çizelge 1.3.Uzun ve kısa vadede SO ₂ sınır değeri.....	9
Çizelge 3.1.Havada kuru esasa göre orijinal Balkaya linyiti örneğinin analiz sonuçları.....	30
Çizelge 4.1.Gaz akış hızının piritik ve organik kükürt giderimi üzerine etkisi.....	33
Çizelge 4.2.N ₂ ortamında piritik ve organik kükürt giderimi ve ağırlık kaybı.....	35
Çizelge 4.3.CO ₂ ortamında piritik ve organik kükürt giderimi ve ağırlık kaybı.....	38
Çizelge 4.4.N ₂ ve CO ₂ atmosferlerinde sabit sürede, piritik kükürdün giderilme miktarı.....	40
Çizelge 4.5.N ₂ ve CO ₂ atmosferlerinde, sabit sürede organik kükürdün giderilme miktarı.....	42

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	iv
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	v
1.GİRİŞ	1
2.KAYNAK ÖZETLERİ	10
2.1.Yakma Öncesi Kömürün Yapısındaki Kükürdün Uzaklaştırılması.....	10
2.2.Yakma Esnasında Oluşan SO ₂ 'nin Tutulması.....	23
2.3.Baca Gazlarından SO ₂ 'nin Giderilmesi.....	23
3.MATERYAL ve YÖNTEMLER	25
3.1.Materyallerin Temini ve Hazırlanması.....	25
3.2.Kömür Numunesinin Kimyasal Analizi.....	25
3.2.1.Toplam Kükürt Tayini.....	25
3.2.2.Sülfat Kükürdü Tayini.....	26
3.2.3.Piritik Kükürt Tayini.....	26
3.2.4.Organik Kükürt Tayini.....	27
3.2.5.Nem Tayini.....	27
3.2.6.Kül Tayini.....	28
3.2.7.Uçucu Madde Tayini.....	28
3.2.8.Sabit Karbon Tayini.....	29
3.2.9.Isı Değeri Tayini.....	29
3.3.Piroliz İşlemlerin Yapıldığı Düzenek.....	30
3.4.Kömür Örneklerinde Kükürt Türlerinin Giderilmesi Oranlarının Hesaplanması.....	32
4.ARAŞTIRMA BULGULARI	33
4.1.Gaz Akış Hızının Etkisi.....	33
4.2.N ₂ Ortamında Yapılan Piroliz Deneyleri.....	34
4.2.1.Sıcaklığın Değiştirilmesi.....	34

4.3.CO ₂ Ortamında Yapılan Piroliz Deneyleri.....	37
4.3.1.Sıcaklığın Değiştirilmesi.....	37
4.4.N ₂ ve CO ₂ Atmosferlerinde Piritik ve Organik Kükürdün Giderilme Oranının Sıcaklıkla İlişkisi.....	40
4.4.1.N ₂ ve CO ₂ Atmosferlerinde Piritik Kükürdün Giderilme Oranının Sıcaklıkla İlişkisi.....	40
4.4.2.N ₂ ve CO ₂ Atmosferlerinde Organik Kükürdün Giderilme Oranının Sıcaklıkla İlişkisi.....	41
5.TARTIŞMA ve SONUÇ.....	44
5.1.Gaz Akış Hızının Etkisi.....	44
5.2.Piritik Kükürt Giderimi Üzerine Sıcaklığın Etkisi.....	45
5.3.Organik Kükürt Giderimi Üzerine Sıcaklığın Etkisi.....	48
KAYNAKLAR.....	51
ÖZGEÇMİŞ.....	58

1. GİRİŞ

Gelişmişliğin bir ölçüsü de ülkelerin tükettiği enerji miktarıdır. Dünya nüfusunun artışına ve teknolojinin gelişimine paralel olarak, enerji ihtiyacı giderek artmaktadır. Enerji ihtiyacının büyük bir kısmı; kömür, petrol ve doğal gaz gibi fosil kökenli yakıtlardan sağlanmakta olup, bunların yeryüzünde en bol bulunanı kömürdür (Flagan 1988). Ülkemiz kömür rezervleri toplamının 15 milyar ton civarında olduğu tahmin edilmektedir. Henüz bulunmamış yataklar da dikkate alınırsa, dünya kömür rezervlerinin, 11 trilyon tona çıkabileceği bazı araştırmacılar tarafından belirtilmektedir (İlter 1979).

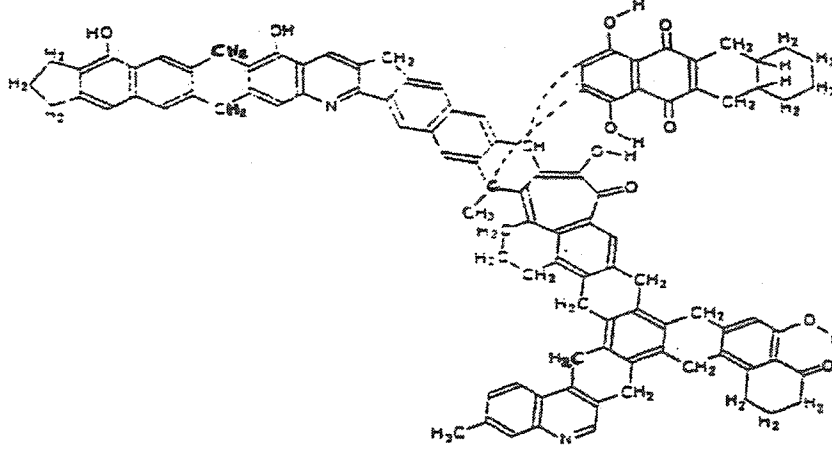
Kömür yakıt olarak kullanılabilirdiği gibi, çok çeşitli maddelerin üretiminde ham madde olarak da kullanılmaktadır. Fakat kömürün yakıt olarak kullanılması çevre kirliliğine yol açtığından, kullanımı kısıtlanmaktadır (Bayrakçeken 1985). Kömür, yapısında bulunan kükürtlü bileşiklerden dolayı, doğrudan yakıt olarak kullanıldığında, özellikle kent merkezlerinde fazla olmak üzere, çevre kirlenmesine yol açmaktadır (Kilgroe 1984).

Kömür yapı olarak organik ve anorganik bileşenler içeren tortul bir kayadır. Doğada; yapı, doku, bileşenler ve köken açısından, birbirleriyle tam anlamda özdeş iki kömür oluşumuna rastlamak hemen hemen olanaksızdır. Kömürü oluşturan organik yapı içinde; ana element karbon, bunun yanında hidrojen, oksijen ve daha az oranlarda da kükürt ve azot bulunmaktadır. Bu elementlerin oranı kömürden kömüre farklılık göstermektedir (Schobert 1989). Kömürün anorganik bileşenleri, kömürün oluşumu ile açıklanabilmektedir (Erşahan 1988). Jeolojik devirler esnasında, bataklık havzalarında toplanan bitkisel materyalin, önce biyolojik bozunmaya uğrayarak turbaya, daha sonra da yerin derinliklerinde ısı ve basıncın etkisiyle, linyit, taşkömürü ve antrasit gibi değişik ranklı kömürlere dönüştüğü bilinmektedir (Elliott 1981). Bu süreçte, bitkisel materyalin bataklık havzasına gömülmesi esnasında yapıya giren ve ayrıca bu

materyalin kendi bünyesinde bulunan mineral maddeler, kömürün anorganik bileşenlerini oluşturmaktadır (Köksoy 1985, Özpeker 1987).

Kömürlerin olgunlaşma dereceleri (*metamorfizm*) için “rank” terimi kullanılmaktadır. Böylece kömürlerin rankının linyitten antrasite doğru arttığı söylenebilir. Rank arttıkça kömür yapısında meydana gelen değişiklikler litaratürlerde; aromatikleşmenin, karbon oranının, ısı değerinin ve çeşitli kondensasyon reaksiyonları sonucu molekül ağırlığının artması, oksijen ve nem muhtevasının azalması şeklinde açıklanmaktadır.

Kömürün sınırlı şekilde organik çözücülerde çözünmesi ve çözünme işlemleri esnasında, kömürün organik yapısında bazı değişikliklerin olması, kullanılan çeşitli spektroskopik yöntemlerin uygulanmasını zorlaştırmaktadır. İnceleme sonucu elde edilen ürünün ortaya konan yapısının, başlangıç yapısını tam olarak yansıtmadığı düşünülmektedir (Attar 1982, Schobert 1989). Gaz-külte spektroskopisi, infrared spektroskopisi, nükleer manyetik rezonans spektroskopisi, x- ışınları kırınımı yöntemi, elementel analiz ve bunun gibi birçok yöntemin birlikte uygulanmasıyla elde edilen verilerden, incelenen kömür için ortalama bir model yapı ileri sürülebilmektedir (Tsai 1982). İleri sürülen modelde kömürün; birbirlerine metilen, eter ve kükürt çapraz bağlarıyla bağlı alkil substitue polinükleer aromatik ve hidroaromatik toplulukları içerdiği ve bu topluluklar çevresinde karboksil, hidroksil ve amin fonksiyonel grupların yer aldığı kabul edilmektedir (Whitehurst 1978, Attar 1982, Gonzales 1990). Buna göre bitümlü bir kömür için önerilen model yapı şekil 1.1’de görülmektedir (Wiser 1978).



Şekil 1.1. Wisler (14) tarafından bitümlü bir kömürün organik yapısı için önerilen model yapı

Kömürde, anorganik maddelerin tümü mineral madde olarak adlandırılır. Bunlar maseral gruplar içerisinde az veya çok homojen bir şekilde dağılmışlardır. Bu maddeler kömür maddesi ile iyi bir şekilde karışmış olarak bulunabileceği gibi, damarlar halinde de bulunabilmektedir. Kömür organik matriksine gömülü olan mineral maddenin, fiziksel yolla tayin edilmesi oldukça güçtür. Bu nedenle uygulanan standart yöntemlerde kül içeriğinden faydalanılarak çeşitli yöntemlerle hesaplanır. Son zamanlarda yaygın olarak kullanılan “düşük sıcaklık küllendirmesi” mineral maddenin, miktar ve bileşiminin tayini için en uygundur. Çünkü bu yöntemde kömürün mineral bileşimi değişmeye uğramadan; organik bileşenler bozunarak giderilmekte ve daha sonra mineral faz spektroskopik yöntemlerle analiz edilmektedir (Tsai 1982, Damberger 1984).

Kömürde yaygın olarak bulunan mineraller; kaolinit, illit, montmorillonit, illit-montmorillonit karışımı killeri; Siderit, ankerit, kalsit, dolomit karbonatları; pirit ve markazit sülfürleri; kuvars ve rutil oksitleri; silvin ve halit klorürleri; jips ve jarosit sülfatları şeklinde sayılabilir (Tsai 1982, Damberger 1984, Montano 1984).

Kömürün tam yanmasından arta kalan anorganik materyal olan kül ile mineral madde; bileşim ve miktar yönünden birbirinden farklıdır. Kömürlerin kül bileşenleri asidik ve bazik bileşenler olarak sınıflandırılabilir. Asidik bileşenler silika, alümina ve titanya; bazik bileşenler demir, kalsiyum ve alkali oksitlerdir. Bitümlü bir kömürün kül bileşenleri çizelge 1.1’de görülmektedir (Tsai 1982).

Çizelge 1.1.Bitümlü bir kömürün kül bileşenleri

Bileşen	Kül Ağırlığı, %
SiO ₂	20-60
Al ₂ O ₃	10-35
Fe ₂ O ₃	5-35
CaO	1-20
MgO	0.3-4
TiO ₂	0.5-2.5
Na ₂ O+K ₂ O	1-4
SO ₃	0.1-12

Kömür birbirlerine metilen, oksijen ve kükürt çapraz bağlarıyla bağlanmış aromatik ve hidroaromatik topluluklardan oluşmuştur. Bu toplulukların kömür içerisinde düzensiz bir şekilde dağılışı porozite oluşumuna yol açmaktadır. Kömürde değişik boyutlarda bulunan porlar IUPAC’ın sınıflandırmasına göre; çapları 500Å’dan daha büyük olan porlar makroporlar, 20-500Å arası olanlar mezoporlar, 8-20Å arası porlar mikroporlar ve çapı 8Å’dan küçük olanlar ise submikroporlar olarak sınıflandırılmaktadır (Mahajan 1982). Bir kömürün nem tutma kapasitesi ve çeşitli maddeleri adsorblama eğilimi gibi özellikleri porozite ile yakından ilişkilidir.

Kömürde bulunan su miktarının ölçüsünü; porozite, oksijen fonksiyonel grupları ve anorganik safsızlıkların miktarı direkt olarak etkileyen etkenlerdir. Su, kömürde ana bileşen şeklinde olup; serbest halde, yüzeyde adsorblanarak, çözünmüş halde, kapiler ve hidroskopik halde bulunmaktadır. Kömürde bulunan su miktarı kahverengi kömür ve linyitler gibi düşük ranklı kömürlerde %30-70 arasında iken, sert veya bitümlü kömürlerde %10 veya daha az değerdedir (Ode 1963, Allardice 1978, Mahajan 1982).

Kömür sınıflandırılmasında rank ve petrografik bileşenler göz önüne alınmaktadır. ASTM sınıflandırmasına göre düşük ranklı kömürler için kalori değeri, yüksek ranklı kömürler için uçucu madde yüzdesi dikkate alınır. ASTM sınıflandırılması çizelge 1.2’de görülmektedir (Tsai 1982, Schobert 1989).

Çizelge 1.2. Ranklarına Göre ASTM Kömür Sınıflandırması

Sınıf veya Grup	Sabit Karbon (%)	Uçucu Madde (%)	Isı Değeri Btu/lb
I.Antrasitik			
1.Metaantrasit	>98	<2	
2.Antrasit	92-98	2-8	
3.Semiantrasit	86-92	8-14	
II.Bitümlü Kömürler			
1.Düşük uçuculu	78-86	14-22	>14000
2.Orta uçuculu	69-78	22-31	13000-14000
3.Yüksek uçuculu A	<69	<31	10500-13000
4.Yüksek uçuculu B			
5.Yüksek uçuculu C			
III.Düşük Bitümlü Kömürler			
1.Düşük bitümlü A			10500-11500
2.Düşük bitümlü B			9500-10500
3.Düşük bitümlü C			8300-9500
IV.Linyitler			
1.Linyit A			6300-8300
2.Linyit B			<6300

Kömür kullanımını sınırlayan en önemli faktör; kömür bileşenlerinden birisi olan kükürttür. Kömürde başlıca anorganik ve organik olmak üzere iki formda bulunan kükürdün toplam oranı, farklı kömürler için ağırlıklı olarak %0,2-10 arasında değişmektedir (Attar 1982).

Bunlardan organik kükürt, kömürün organik matriksinin bir parçası olup, bulunduğu organik bileşiklere göre; alifatik ve aromatik tiyoller, alifatik-aromatik ve karışık tiyoeterler, ditiyoeterler ve halkalı sülfürler şeklinde bulunabilmektedir. Bu kükürt türlerinin oranları farklı kömürler için farklı değerler göstermektedir. Yüksek ranklı kömürlerde, aromatik bileşikler şeklindeki kükürt oranının daha fazla olduğu belirtilmektedir (Attar 1977, Attar 1978, Elliott 1981). Organik kükürt, kükürt giderme işlemlerinde uzaklaştırılması en zor olan ve toplam kükürdün %50-70 kadarını oluşturan kükürttür (Gear 1977, Zabunoğlu 1989, Sinnighe 1992, Nuhoglu 1993). Anorganik kükürt ise sülfatlar ve disülfürler şeklindedir. Sülfat kükürdü başlıca; kalsiyum ve baryum sülfatlar halinde olup; oranı, kömürün havaya maruz kalma süresi ile

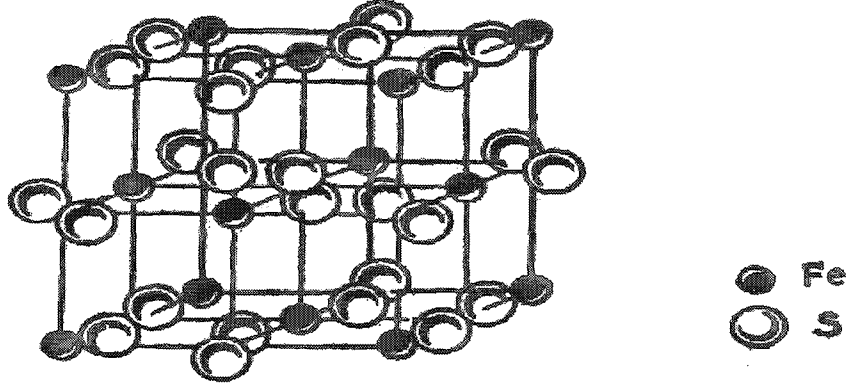
artmaktadır. Özellikle oksidasyona uğramamış kömürlerde bu oran son derece düşüktür (Attar 1977, Greer 1977).

Kükürt kömürde düşük miktarlarda kalkopirit (CuFeS_2), arsenopirit (FeAsS), galen (PbS) ve sfalerit (ZnS) şeklinde de bulunur (Attar 1977).

Disülfür sınıfında, FeS_2 formülünde iki kristal şekline sahip olan pirit ve markazit yer almaktadır. Bunlardan kübik kristal yapısında olanına “pirit”, ortorombik kristal yapısında olanına ise “markazit” adı verilmektedir. Kömürdeki FeS_2 'nin büyük bir kısmı pirit şeklinde olduğundan, tamamı “pirit” ismiyle anılır. Pirit kükürdü, kömürün toplam kükürdünün yarısından daha fazlasını teşkil etmektedir. 5.0 g/ml yoğunluğa sahip olan pirit ile 4.87 g/ml yoğunluğa sahip olan markazitin kimyasal reaktiviteleri birbirine benzerdir. Pirit 700°C 'nin üzerinde hızlı bozunmaya uğrarken; markazit $450\text{-}500^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında hızlı bozunmaya uğrar. Pirit kömür yapısı içerisinde ince damarlar, büyük kristaller veya çok ince dağılmış küçük kristaller halinde bulunabilmektedir. Markazitin ise organik materyale gömülü olarak bulunduğu rapor edilmektedir (Attar 1977, Attar 1978, Sinnig he 1992).

Birçok kömürde çok ince öğütülmüş halde bile pirit tanecikleri, serbest hale geçmeyip kömür matriksi içerisinde, kömür maddesiyle sarılı halde kalır. Bunun nedeni kömürde küçük kristaller ve framboitlerin yüksek oranda olmasıdır. Bunun sonucu olarak piritin, kömürden alışlagelmiş yıkama ve flotasyon yöntemleriyle uzaklaştırılmasını zorlaştırır (Greer 1977).

Piritte Fe (II) iyonu, disülfür iyonları (S_2^{-2}) ile sarılmış halde NaCl tuz formu tipi bir yapıya sahiptir. Her bir demir iyonu, altı kükürt atomuna koordine olmuştur. S-S bağının merkezi, NaCl'deki kloro karşılık gelmektedir. FeS_2 'nin kristal yapısı şekil 1.2'de gösterilmektedir (Mellor 1957, Akhmetov 1969).



Şekil 1.2. Piritin Kristal yapısı

Kömürün yanması sonucu organik ve piritik kükürt, kükürt oksitlere dönüşür. Yanma esnasında elementel kükürdün hava oksijeni ile olan reaksiyonu;



şeklinde gösterilebilir. Sülfat şeklindeki kükürt ise en yüksek oksidasyon basamağında olduğundan, daha fazla yükseltgenemekte ve külde kalmaktadır.

Yukarıdaki reaksiyonun yanısıra, az miktarda da olsa SO_3 oluşmaktadır.



Bu şekilde oluşan kükürt oksitler (SO_x) canlılar üzerinde oldukça olumsuz etkiler yapmaktadır. İnsanlarda başta solunum yolu hastalıkları olmak üzere, ölüme kadar varan etkileri olmaktadır. Bitkiler üzerinde de; solunum sırasında yeşil dokulardaki stomalardan içeri girip, asimilasyon organlarındaki klorofilin demiri ile reaksiyon vermek suretiyle, klorofili ayrıştırmakta ve kloroplastların yapısını bozarak özümlemeyi engellemektedir. Böylece bu olaya bağlı olarak fotosentez gerilemekte ve

bitki gelişimi engellenmekte yada tamamen ölmektedir (Treshow 1984, Zabunoğlu 1989, Nuhoglu 1993).

Ayrıca (2) reaksiyonunda havada bulunan metal oksitleri, toz zerrecikleri ve azot oksitleri gibi maddeler katalizör görevi yaparak; kükürt trioksitin havanın nemi veya yağmur damlaları ile birleşerek sülfürik asit oluşturmasını kolaylaştırmaktadır. Su döngüsünde atmosferdeki su buharının yoğunlaşarak yağışa dönüşmesiyle oluşan nötral pH'daki saf su; içerisinde herhangi bir çözünmemiş madde bulundurmadığı için tamponsuzdur. Böylece pH değişikliğine karşı son derece dirençsiz bir ortam oluşmaktadır. Bunun sonucunda, çok az miktarda da olsa, asidik gazların, yağmur damlaları içerisinde çözünmesiyle, asitliği çok fazla olan (pH=2-6) asit yağışları meydana gelmektedir (Robinson 1984, Müezzinoğlu 1987).

Ayrıca ZnS, PbS, FeS₂, CuS₂ gibi yapısında kükürt bulunduran cevherlerin işlenmesi esnasında ve diğer sanayi tesislerinin çalışması sırasında sulu veya kuru çökeltme olmakta ve bunun sonucunda asit yağmurları meydana gelmektedir (Önder 1989).

Oluşan asit yağmurları, metal yüzeylerini aşındırıp; kireçle yapılmış olan yapılarda kireç taşıyla reaksiyona girerek, yapı ve sanat eserlerini tahrip etmektedir (Jaffe 1967).

Asit yağmurları, göl sularına çökeildiğinde suyun asitliğini artırarak, göldeki canlıların ölümüne ve toprak üzerine çökmesi ile, bitkiler için gerekli minerallerin yok olmasına sebep olmaktadır (Seinfeld 1975).

Tahrip edici etkileri yüksek olan kükürt oksitleri için ulusal önlemler alınmıştır. 19269 sayılı Resmi Gazete'de yayımlanan "Hava Kalitesini Koruma Yönetmeliği"nce bu değerler tablo halinde verilmiştir.

Çizelge 1.3.Uzun ve Kısa Vadede SO₂ Sınır Değeri

(SO ₂ +SO ₃)	Birim	Uzun Vadede Sınır Değer	Kısa Vadede Sınır Değer
Genel	µg/m ³	150	400
Endüstri Bölgesi	µg/m ³	250	400

2.KAYNAK ÖZETLERİ

Kömürlerin yakılması esnasında atmosfere yayılan SO₂ miktarını azaltmak amacıyla uygulanan işlemler, uygulanış aşamalarına göre; yakma öncesi, yakma esnasında oluşan SO₂'nin tutulması ve baca gazlarından SO₂'nin giderilmesi olmak üzere 3 grupta toplanabilmektedir (Cavallaro 1977, Elliott 1981, Whelock 1984).

2.1.Yakma Öncesi Kömürün Yapısındaki Kükürdün Uzaklaştırılması

Yakma öncesi kömürün kükürttten arındırılmasına “desülfürizasyon” adı verilmekte ve bu işlemlerde fiziksel, biyolojik ve kimyasal yöntemler kullanılmaktadır.

Fiziksel yöntemlerle, kömürden sadece pirit ve çözünebilir sülfatlar giderilebilmektedir.

Başlıca fiziksel yöntemler:

1. Flotasyon ve yağ aglomerasyonu yöntemleri; Kömür maddesi ve piritin yüzey özelliklerinin farklı olması,
2. Ağır ortam ve hidrolük ayırma; piritin ve kömür maddesinin yoğunluklarının farklı olması,
3. Magnetik ve elektrostatik ayırma; Kömür maddesi ve piritin farklı magnetik ve elektrostatik özellik göstermesi esasına dayanılarak uygulanan yöntemlerdir.

Bu yöntemlerle sadece serbest hale getirilmiş kaba taneli pirit giderilebilirken; kömür matriksi içerisinde ince bir şekilde dağılmış pirit ve organik kükürt giderilememektedir (Aplan 1977, Leonard 1979, Elliott 1981, Whelock 1984).

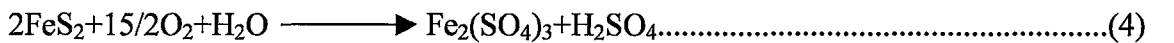
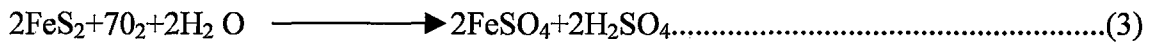
Biyolojik desülfürizasyon işlemlerinin çoğunda, sadece piritik kükürdün bir kısmı ve bunun yanında da organik kükürdün giderilebileceği belirtilmiştir. Biyolojik desülfürizasyon işlemlerinde, demir ve kükürt oksitleyen bakterilerin etkisine maruz

birakılmakta; çözülmüş hale geçmiş olan kükürt filtrasyonla kömürün yapısından ayrılmaktadır (Tsai 1982, Leonard 1984, Kargı 1992).

Kimyasal yöntemlerle, kömürün yapısındaki piritik kükürt yanında organik kükürt de uzaklaştırılabilmektedir. Kömür, kimyasal işlemlerin çoğunda, oksitleyici reaktiflerle muamele edilmekte ve yapısındaki kükürt, çözümlü formlara dönüştürülmektedir. Çözümlü hale dönüşmüş olan kükürt formları, kömürün yıkanıp süzülmesiyle giderilmektedir. Bilinen kimyasal yöntemler çok çeşitli olmakla beraber, en önemlileri;

- a) çözümlü oksijen ihtiva eden çözeltilerle,
- b) erimiş kostikle veya kostik çözeltilerle,
- c) nitrik asitle,
- d) hidrojen peroksit çözeltileriyle liçing,
- e) elektrolizle,
- f) klor gazıyla,
- g) demir (III) ve Cu (II) tuzlarıyla, ve
- h) termal bozunma (piroliz)'dir (Aplan 1977, Mayers 1977, Wheelock 1984, Haji-Sulaiman 1992).

a) Çözümlü oksijen ihtiva eden çözeltilerle: Yüksek sıcaklık ve basınçta, oksijen ile doyurulmuş çözeltilerde kömürdeki pirit ile oksijen arasındaki reaksiyonlar aşağıda görülmektedir. Kömür matriksine bağlı olan organik kükürt geniş bir sınıf teşkil ettiğinden, organik kükürdün reaksiyonları için muhtemel bir mekanizmanın tasarlanması güçtür (Friedman 1977, Alper 1989).



Slagle *et al.* (1980), bir Amerikan kömürünün, basınç altında çözümlü oksijen ile desülfürizasyonunu inceledikleri bir çalışmada, pirit ile oksijen arasındaki reaksiyonun

hem reaksiyona girmemiş çekirdek modeline hem de homojen reaksiyon modeline uyum sağladığı belirtilmektedir. Reaksiyona girmemiş çekirdek modeline göre; reaksiyon hızının 33 kJmol^{-1} değerindeki bir aktivasyon enerjisi ile kül filminden difüzyon kontrollü olduğu bildirilmektedir. Bu modelde pirit parçacıklarının serbest halde olduğu kabul edilmektedir. Homojen reaksiyon modeline göre; reaksiyon hızının $46,5 \text{ kJmol}^{-1}$ değerinde bir aktivasyon enerjisine sahip olduğu ve reaksiyonun piritte göre ikinci dereceden olduğu bildirilmektedir. Bu modelin uygulanmasında kömürdeki pirit parçacıklarının uniform bir şekilde kömür içerisinde dağılmış olduğu kabul edilmektedir.

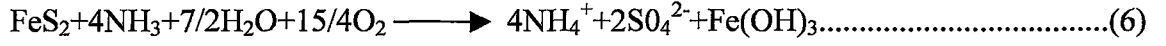
Joshi *et al.* (1981), oksijen ile pirit arasındaki reaksiyon hızının, piritin tane boyutundan belirgin bir şekilde etkilendiğini ve reaksiyonun, reaksiyona girmemiş büzülen çekirdek modeline daha iyi uyum sağladığını ileri sürmüştür. Ayrıca bu çalışmada pirit dönüşümünün, reaktöre yüklenen katı miktarından bağımsız olduğu ortaya konmuştur.

Joshi ve Shah (1983)'ün, oksidesülfürizasyon yöntemiyle, kömürdeki organik kükürdün giderilme kinetiğini inceledikleri bir çalışmada, reaksiyon hızının organik kükürde göre birinci mertebeden olan homojen reaksiyon modeline uyduğu belirtilmektedir. Ayrıca reaksiyon ortamının pH'sının artmasıyla, organik kükürt gideriminin arttığı bildirilmektedir.

Bir Amerikan kömürünün sabit yatak reaktörü içerisinde hava-su buharı karışımı ile desülfürizasyonunun incelendiği bir çalışmada; sıcaklık, reaksiyon süresi ve buhar-hava oranının önemli proses değişkenleri olduğu, kömür tane boyutunun ise desülfürizasyon hızını pek fazla etkilemediği belirtilmektedir (Tsai 1988).

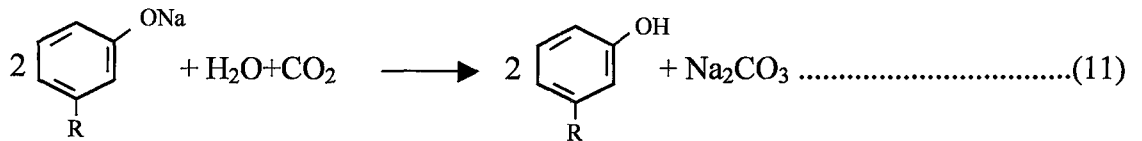
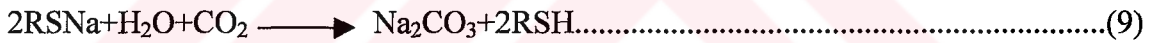
Bir Amerikan kömürünün basınç altında sulu amonyak-oksijen karışımıyla desülfürizasyonu incelendi. Desülfürizasyon esnasında, karbonun bir kısmının CO ve

CO₂'e dönüştüğü ve piritik kükürdün ise aşağıdaki reaksiyona göre sülfata oksitlendiği bildirilmektedir (Venier 1987).



Çalışmada, piritik kükürt gideriminin amonyak konsantrasyonundan etkilendiği ve giderimin %90 dolayında olduğu belirtilmektedir. Organik kükürt gideriminin ise, amonyak konsantrasyonundan etkilenmediği ve maksimum %25 oranında gerçekleştiği ayrıca, kömürün ısı değerinde de kayıplar olduğu rapor edilmektedir.

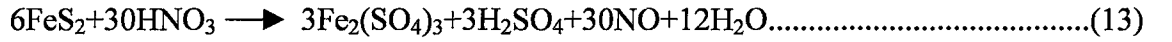
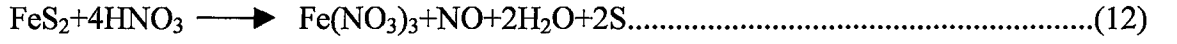
b) Erimiş kostikle veya kostik çözeltilerle muamele edilen pirit ve organik kükürdün NaOH ile verdiği reaksiyon aşağıdaki şekilde verilmektedir (Mayers 1977).



Venier *et al.* (1987), kömürü önceden brominasyona tabi tutup, daha sonra erimiş kostikle muamele ettiklerinde, kükürt gideriminin bu ön işlemle daha fazla arttığını buldular. Yalnız KOH ile muamele edildiğinde %65 oranında kükürt giderilirken, önceden bromla oksitlenen kömürde %94 oranında desülfürizasyonun gerçekleştiğini bildirilmektedir.

Kara ve Ceylan (1988), dört Türk linyitinin NaOH çözeltileriyle desülfürizasyonunu inceledikleri bir çalışmada, %20'lik NaOH (W/V) çözeltisiyle, 70°C'de %59,76 oranında toplam kükürt gideriminin gerçekleştiği belirtilmektedir.

c. Nitrik asit ile desülfürizasyon: HNO_3 ile piritik kükürt ekstrakte edilmektedir. Derişik nitrik asitle piritik kükürdün kömürden kantitatif olarak uzaklaştırıldığı ifade edilmektedir. Piritin, HNO_3 çözeltileri ile reaksiyonu aşağıdaki şekilde verilmektedir (Meyers 1977).



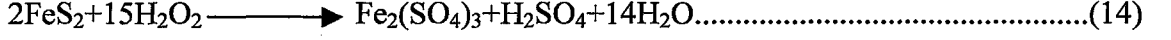
Reaksiyonlarında; piritik kükürdün, düşük sıcaklık ve düşük nitrik asit konsantrasyonlarında (%5-15'lik nitrik asit çözeltisi) elementel kükürde dönüştüğü; (12. reaksiyon) yüksek sıcaklık ve yüksek nitrik asit konsantrasyonlarında ise sülfata (13. reaksiyon) dönüştüğü rapor edilmektedir.

Pirite karşı oldukça güçlü bir oksidasyon potansiyeline sahip olan nitrik asit, özellikle piritik sülfür giderimi için oldukça etkilidir (Tsai 1982).

Yurovskii (1960), değişik kömürleri, ağırlıkça %12-27'lik nitrik asitle 90°C 'ta liçing işlemine tabi tuttuğunda; toplam kükürt gideriminin %86'nın üzerine çıktığı, kül miktarının ise %10-40 civarında gerçekleştiğini buldu. %15'lik nitrik asitle oda sıcaklığında yapılan liçing işlemi %32 oranında pirit çözünmesiyle sonuçlanırken; 75°C 'ta piritin %90'mın çözüldüğü belirtilmektedir. Bu metotla en yüksek piritik kükürt gideriminin 75°C 'ta gerçekleştiği ifade edilmektedir (Meyers 1977).

Saf pirit ile nitrik asidin reaksiyon kinetiğini aydınlatmak için, yapılan bir çalışmada; çözünme hızının; sıcaklık, reaksiyon süresi, nitrik asit konsantrasyonunun artırılmasıyla arttığı ve reaksiyonun, kimyasal reaksiyon kontrollü mekanizma ile yürüdüğü belirtilmektedir (Kadioğlu 1995).

d) Hidrojen peroksit çözeltileri kullanılarak yapılan kömür desülfürizasyonunda; piritin hidrojen peroksit ile olan reaksiyonunun,

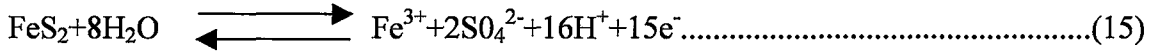


şeklinde olduğu literatürde bildirilmektedir (Boron 1985, Gürses 1986).

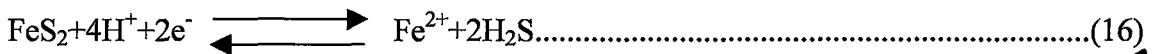
Ali *et al.* (1992)'nin, değişik anorganik reaktifler kullanarak yaptıkları desülfürizasyon işlemlerinde; kullanılan reaktifler içerisinde, en etkili olanının %50-90 oranında kükürt giderimi ile hidrojen peroksit olduğu rapor edilmektedir. Ayrıca hidrojen peroksit üzerine eklenen çok az bir miktar sülfürik asidin, reaksiyonu büyük ölçüde hızlandığı bildirilmektedir (Vasilakos 1984, Gürses 1986).

Boron ve Taylor (1985)'un, 40°C'ta, %30'luk hidrojen peroksit kullanarak kömürü desülfürize ettikleri bir çalışmada; piritin reaksiyon hızının, reaksiyona girmemiş piritte göre birinci dereceden olduğu ifade edilmektedir.

e) Elektrolizle desülfürizasyon işlemlerinde elektroliz esnasında pirit yüzeyinde meydana gelen muhtemel katodik reaksiyon,



meydana gelen muhtemel anodik reaksiyon,



şeklinde temsil edilmektedir (Ogunsola 1986).

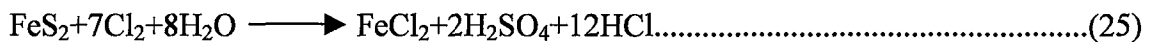
Ogunsola ve Asera (1986), 0,06 ve 0,25 volt potansiyellerinde dört farklı kömürün perklorik asit içerisinde elektrolizini incelediler. Reaksiyonun pirit yüzeyinde meydana geldiğini ve asidik şartlarda sulu liçingle kömürden piritin uzaklaştırılabildiğini buldular.

f) Klorinasyon ile desülfürizasyon, kömürün çamur fazında sulu ve organik ortamlarda klorlanmasıdır.

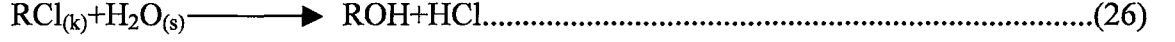
Kömürdeki organik ve anorganik kükürdün her ikisini de birden çözünebilir sülfatlara yükseltmek için Cl_2/H_2O sisteminin kullanıldığı desülfürizasyon yönteminde; proses, klorinasyon, hidroliz ve deklorinasyon olmak üzere üç ana basamakta gerçekleştirilmektedir. Klorinasyon, öğütülmüş kömürün su veya organik bir ortam içerisindeki süspansiyonundan klor gazı geçirilmek suretiyle yapılmaktadır. Bu basamakta organik kükürt; sulfenil klorürlere, bu da daha sonra sülfonat ve sülfatlara dönüşmektedir. Reaksiyonlar aşağıdaki gibi özetlenebilir (Hsu 1977).



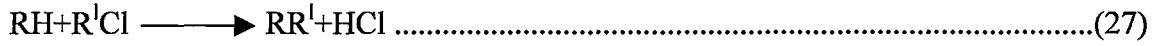
Piritik kükürt ise sülfatlara dönüşür.



Kömürdeki çözünür sülfatlar ve gevşek bağlı klor, yaklaşık 60°C'ta kömürün su ile yıkanması suretiyle giderilebilmektedir (Hsu 1977, Vasifakos 1983).

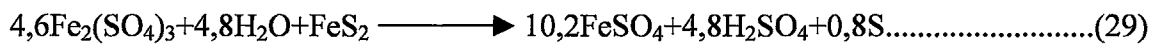


Klorlanmış ve hidroliz edilmiş kömürün deklorasyonu, 350-550°C sıcaklıklarda inert gaz veya buhar ortamında gerçekleştirilmektedir. Reaksiyon aşağıdaki şekilde temsil edilebilir (Hsu 1977, Vasifakos 1983).



Karaca vd (1997), iki Türk linyitini (Dadağı ve Bolu-Mengen) değişik şartlarda su ve CCl₄ ortamlarında klorladığında; piritik kükürt gideriminin %98, organik kükürt gideriminin ise %40 civarında gerçekleştiğini buldular. Deneysel verilerin büzülen çekirdek modeline göre analiz edilmesi sonucunda, pirit ve klor arasındaki reaksiyonun Dadağı kömürü için sulu ortamda ve Mengen kömürü için ise Su-CCl₄ ortamında kül filminden difüzyon kontrollü mekanizma ile oldukça iyi uyum sağladığını tespit ettiler.

g) Demir (III) tuzlarıyla ve Cu(II) tuzlarıyla yapılan desülfürizasyon işlemlerinde demir (III) sülfat veya demir (III) klorür kullanılmaktadır. Demir (III) tuzlarıyla seçimli bir şekilde piritik kükürt, elementel kükürde ve sülfata yükseltgenmektedir. Bu yöntem ile organik kükürt uzaklaştırılmadığı için, yöntem daha ziyade yüksek oranda piritik kükürt içeren kömürlere uygulanmaktadır. Reaksiyon aşağıdaki şekilde verilmektedir (Mayers 1977, Onganer *et al.*1989).



Aynı yöntemle yapılan başka bir çalışmada ise, 32 farklı kömür örneğinde, %83-99 oranında piritik kükürdün uzaklaştırıldığı rapor edilmektedir (Hamersma 1977).

Cu(II) tuzu olarak, Cu(II) klorür'ün kullanıldığı bir çalışmada, Bolu-Göynük linyitlerinin desülfürizasyonunda %52-95 oranında toplam kükürt gideriminin gerçekleştiği belirtilmektedir (Oguz 1992).

h) Termal bozunma ile desülfürizasyon (piroliz); heterojen bir madde olan kömürün, yüksek sıcaklıklarda bozunması olayıdır. Kömür inert bir ortamda yüksek sıcaklıklara kadar ısıtıldığı zaman bozularak iki fraksiyona ayrılır. Bunlardan birisi, hidrojen zengin uçucu fraksiyon olup, gaz-buhar ve katran bileşenlerinden oluşurken; diğer fraksiyon da, karbonca zengin katı kalıntıdır (Howard 1981, Pişkin 1988). Bozunma işlemlerinde, kömürün özelliklerine bağlı olarak yapı değişikliklerine uğrayan kükürt; gaz, katran ve katı ürünler arasında dağılmaktadır. Değişik ranklı kömürlerle, benzer şartlarda yapılan bozunma işlemlerinde, rankın azalması ile katı üründeki kalan kükürt oranının azaldığı bildirilmektedir. Bu durum, kömür rankının azalması ile kararlı tiyofenik kükürt türlerinin, organik kükürt içerisindeki oranının azalmasına bağlanmaktadır (Kou 1984, Gryglewies 1988).

Gülaboğlu vd (1990), Erzurum-Aşkale linyitini, atmosfer basıncı ve azot ortamında zaman ve sıcaklığın fonksiyonu olarak, 400-700°C sıcaklık aralığında piroliz ettiklerinde; piritin termal bozunma reaksiyonunun, 550°C'nin yukarısındaki sıcaklıklarda hızlı bir şekilde ilerlediği ve 700°C'da, 30 dakikalık piroliz süresinde kömürdeki piritik kükürdün hemen hemen tamamının bozunmaya uğradığını rapor etmektedirler. Ayrıca bozunma reaksiyonunun "büzülen çekirdek" modeline iyi uyum sağladığını ifade etmektedirler.

Küçükbayrak ve Kadioğlu (1989), azot ortamında, 300-1000°C sıcaklık aralığında Çan ve Çayırhan linyitlerini piroliz ettiler. Deneylerde, kömür numunesinin tane boyutu, deney süresi ve sıcaklığı değişken olarak seçtiler. Her iki linyit kömürünün de yanar

kükürt ve uçucu madde içeriklerinde önemli ölçüde azalma; kül içeriklerinde ise artış olduğunu tespit ettiler.

Jovanaviç (1989), N₂ atmosferinde, 600-800°C sıcaklık aralığında bir termo terazi vasıtasıyla, piritin termal bozunmasını incelemiştir. Yapılan çalışmada, hız kontrol parametreleri tayin edilmiş ve kinetik parametreler hesaplanmış, optimum sıcaklığın 800°C olduğu bulunmuştur. Bu çalışmada, farklı sıcaklıklardaki dönüşüm zaman eğrileri bir büküm noktası ile iki kısma ayrılmıştır. Bozunma reaksiyonun başlangıcından büküm noktasına kadar olan birinci kısım düzgün doğrusal olup, eğim artan sıcaklıkla artmaktadır. Büküm noktasından sonraki ikinci kısımda ise, eğim sıcaklığa bağlı değildir. Birinci kısımda hız kontrol basamağının, FeS₂/FeS ara yüzeyinde gerçekleşen kimyasal reaksiyon olduğu, ikinci kısımda ise, FeS tabakasının daha kalın olmasından dolayı hızın, difüzyon kontrollü olduğu belirtilmektedir.

Shyu *et al.* (1981), oksijen atmosferinde, 25-400°C aralığındaki farklı sıcaklıklarda, kömür ve mineral piritin bozunmasını incelemek için "massbauer spektroskopisi" metodunu kullandılar. Çalışmalar sonucunda piritin oksidasyonunun üç adımda gerçekleştiğini tespit ettiler.

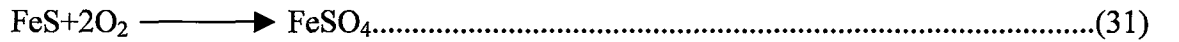
1. 25-310°C sıcaklık aralığında demir sülfatların oluşumu,
2. 310-325°C sıcaklık aralığında α -Fe₂O₃ oluşumu,
3. 325-400°C sıcaklık aralığında β -Fe₂O₃ oluşumu

Kömürün bileşeninden önemli ölçüde etkilenen kömür piritinin oksidasyonunun, mineral piritin oksidasyonundan tamamen farklı olduğu belirtilmiştir. Mineral pirit için oksidasyon; tane büyüklüğüne bağlı olup, bozunma sonunda katı ürünlerin demir sülfatlar ve Fe₂O₃ olduğu bildirilmektedir.

Hoare *et al.* (1988), mikroskobik ve termogravimetrik tekniğiyle saf piritin termal bozunmasında; termogravimetrik verilerinden elde edilen sonuçların, mikroskobik gözlemlerle iyi bir uyum içerisinde olduğunu belirlediler. İlk ve asıl kütle kaybının, her bir partikülün etrafında gözenekli pirotit tabakasının oluşumuyla gerçekleştiği ve reaksiyonun üç boyutta içe doğru ilerleyen bir ara yüzeyde oluştuğunu ifade ettiler.

Jagadeesh ve Seehra (1981), vakumlu ortamda, He, H₂ ve CO₂ atmosferlerinde, 485°C civarında kömürde bulunan pirit ve markazitin dönüşümüne ait sonuçları rapor ettiler. Araştırmacılara göre; inert atmosferlerde (vakum ve He) sadece monoklinik pirotitler oluşmaktadır. H₂ atmosferinde ise, dönüşüm ürünlerinin asıl bileşenleri, Fe_{1-x}S (x=0,08-0,10) şeklinde hegzagonal pirotitler olup, bu ortamda, 450°C'ta uzun süre ısıtmada FeS'ün oluştuğu bildirilmektedir. Isıtma CO₂ atmosferinde yapıldığında, piritin, yaklaşık Fe_{0,95}S bileşimli bir antiferro magnetik pirotite dönüştüğü ve ayrıca, benzer şartlar altında, markazitin dönüşüm kesrinin piritten daha fazla olduğu rapor edilmektedir.

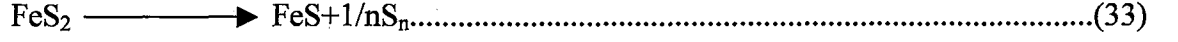
Schwap ve Philinis (1947), saf piritin termal bozunmasını hava, H₂ ve CO₂ atmosferlerinde; fırın içerisine bir terazi konularak ağırlık kayıpları ölçülerek reaksiyon gidişini izledi. 400-500°C'ta hava atmosferinde;



reaksiyonların olduğu, H₂ atmosferinde;



reaksiyonunun olduğu, CO₂ atmosferinde ise,



Reaksiyonunun meydana geldiği ve 650°C'ta, 1 saat içerisinde dönüşümün CO₂ atmosferinde tamamlandığı bildirildi. Ayrıca CO₂'in inert olup, piritle reaksiyona girmediğinin kabul edildiği rapor edildi..

Sirinivasachar ve Boni (1989), kömür piritinin normal yanma şartları altında, dönüşümünü ve çökmeden sorumlu demir türlerinin zamanla değişimini incelediğinde; piritin, başlangıçta pirotite (Fe_{1-x}), sonra erimiş sülfür ve oksit karışımına, daha sonra magnetite (Fe₃O₄) ve en sonunda hematite (Fe₂O₃) dönüştüğünü rapor ettiler. Ayrıca oksidasyon hızının, başlıca partikül sınır tabakası ve erimiş kısım içerisinde oksijen difüzyon direnci ile kontrol edildiği rapor edildi.

Monterio (1981), kesikli akışkan bir yatak reaktöründe 594-625°C sıcaklık aralığında piritin termal bozunmasını inceledi. Her bir fraksiyonda keskin bir reaksiyon sınırının oluştuğunu buldu. Pirit ve oluşan pirotit arasında, pirit çekirdeği yok olana kadar bir denge sağlandığını, daha sonra, partikülün tamamında üniform bir şekilde, daha düşük kükürt içerikli pirotitler oluşumuna kadar devam ettiğini buldu. Ayrıca, reaksiyon hızının; partikül büyüklüğüne, sıcaklığa ve gaz akış hızına karşı duyarlı olduğunu bildirdi. "Büzülen Çekirdek Modeli"ne göre ısı transferinin, hız kontrol basamağını oluşturduğunu rapor etti.

Calistru ve Mihaila (1972), argon atmosferinde 500-740°C aralığında, termogravimetrik metodla, flotasyondan elde edilen piritin bozunma kinetiğini inceledi. 0,125-0,160 mm çapları arasında granüllerin kullanıldığı çalışmada, argon gazı akış hızı (20 l/h) değerinde tutuldu. Düşük sıcaklıklarda ve küçük granül boyutlarında bozunma olayının, sıfırıncı derece kimyasal reaksiyonla açıklanabildiği; daha yüksek sıcaklık ve daha büyük partiküllerde, hız kontrol basamağının, kül tabakası içinden, elementel kükürdün difüzyonu olayı olduğunu belirtti. Ayrıca çalışılan şartlarda, bozunma olayının, dış gaz fazında kükürdün difüzyonu modeli ile açıklanamadığını vurguladılar.

Yperman *et al.* (1995), atmosfer basıncında, sıcaklık kontrollü bir reaktörde; düşük bitümlü bir kömür örneğinde piritik ve organik kükürt türlerinin giderim miktarlarını, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak incelediler. Yüksek sıcaklıklarda yapılan piroliz deneylerinde piritik kükürt, alifatik ve karışık alifatik-aromatik kükürt türlerinin giderildiğini tespit ettiler. Aromatik ve basit tiyofenik yapıdaki gibi daha kompleks kükürt formundaki bileşiklerin giderilmediğini vurguladılar.

Erşahan *et al.* (1997), Balkaya ve Bolu linyitlerinin azot atmosferinde flaş pirolizle desülfürizasyonunu incelediler. Deneyler 450-750°C aralığında gerçekleştirdiler. Deneyler sonucunda, piroliz sıcaklığıyla toplam kükürt giderimi, kükürt tipleri ve uçucu maddelerdeki değişimi tespit ettiler. Toplam kükürt giderimi ve uçucu madde; Balkaya linyiti için 750°C da sırasıyla %42,2 ve %72,7 olarak tespit edilirken, Bolu-Mengen linyiti için aynı sıcaklıkta %57 ve %66,8 olarak buldular.

Öztaş ve Yürüm (2000), düşük sıcaklık pirolizinde organik materyalin dönüşümü üzerine mineral maddenin etkisini vitrinitce zengin Zonguldak kömürü ve asitle yıkanmış kömürlerle incelediler. Kalsiyum, demir ve magnezyum katyonlarını kömürden HCl ile yıkamak suretiyle uzaklaştırdılar. Sonuçlar, bu katyonların piroliz esnasında katalitik etki yaptığını göstermektedir. Keza, piroliz proseslerinde dönüşümün illit, kaolinit, klorit ve kuartz minerallerinin giderimiyle arttığını tespit ettiler. Farklı deneysel şartlarda, elde edilen çarların hacimce şişme oranlarını tespit eden grup; piroliz sıcaklığının 300°C'dan 500°C'a artmasıyla cross-link bağlarında bir artışın olduğunu ifade ettiler.

Furfari ve Cypres (1983) Sulcis kömürünü, hidropiroliz ederek elde ettiği çarlarda bir enerji dispersiyon analyser ile bağlanmış scanning elektron mikroskobu ile inceledi. Çalışmada 540°C da helyum atmosferinde 3MPa basıncı altında piritin $FeS_{1,5}$ 'a dönüştüğünü gözlediler. Hidrojen basıncı altında ise piritin indirgenmesinin sıcaklığa bağlı olduğunu, 780°C'da pirit tamamen demire indirgenmediğini gözlemladiler. Burada, piritin, kömürün kalsitiyle reaksiyona girerek H_2S oluşturması sonucu meydana geldiğini ifade ettiler.

Chen *et al.* (1998), yüksek kükürt içerikli bitümlü bir kömür ve Hogmiao linyitini bir sabit yatak reaktöründe azot atmosferi altında piroliz ve hidropiroliz ederek kükürt değişimini incelediler. Gaz kromatografisi ile uçucu kükürt miktarını tespit ettiler. Birinci kömürdeki kükürt ve çarları X-ray fotoelektron spektroskopisi (XPS) ile kantitatif olarak analiz ettiler. Desülfürizasyon miktarı elementel analiz ile hesaplandı. Uçucu kükürt içeren gazların hem azot atmosferinde hemde hidropiroliz esnasında H₂S formunda uzaklaştığını rapor ettiler. Hem elementel analiz hemde XPS'nin sonuçları gösterdi ki kükürt giderimi azot atmosferinde az, hidropiroliz ortamında daha fazladır. Pirit hidropirolizde 400°C gibi düşük bir sıcaklığa rağmen tamamen demir sülfüre dönüşürken azot atmosferinde ise dönüşüm reaksiyonu 600°C'da bile devam etmektedir.

2.2. Yakma Esnasında Oluşan SO₂'nin Tutulması

Örneğin bir akışkan yatakta, kömürün kireç taşı ile muamele edilmesinde olduğu gibi, kireç taşı ile SO₂'nin reaksiyonu esasına dayanır (Doğu 1986).

2.3. Baca Gazlarından SO₂'nin Giderilmesi

Bir katı ile SO₂'nin reaksiyonu veya bazik bir çözelti ile SO₂'nin reaksiyonu esasına dayanır (Turalıoğlu 1994).

Fakat yakma öncesi kömürün kükürtten arıtma işleminin diğer metotlara göre bir takım avantajları vardır.

Özetle;

1. Piritik kükürt ihtivasi yüksek olan kömürlerin kendiliğinden tutuşma eğilimleri fazla olduğundan, desülfürizasyon işlemi sonunda emniyetli bir şekilde depolanabilme ve taşınabilme imkanına sahip olurlar.

2. Yüksek oranda piritik kükürt ihtiva eden kömürler, taşıma ve öğütme işlemlerinde, piritin sertliğinden dolayı, kömürle temas eden yüzeylerin aşınmasına yol açar (Whedlock 1977).
3. Piritik kükürt ihtivası yüksek olan kömürlerin kullanıldığı küçük işletmelerde, yakma esnasında SO₂'nin tutulması veya baca gazı desülfürizasyonu mümkün değildir.
4. Kömürle işletilmekte olan buhar kazanlarında, ısı transfer yüzeylerinin, piritin hava ile oksidasyonu sonucu oluşan Fe₂O₃ gibi ürünlerle kaplanması ısı transferini engeller (Sirinivasachar 1989).
5. Metalurjik kok üretiminde kullanılacak kömürün kükürt içeriğinin düşük olması gerekir. Aksi halde, üretilen çeliğin yapısına fazla oranda kükürt girmesi, çeliğin kalitesini düşürür ve çelikten kükürdün uzaklaştırılması maliyeti artırır.

Bu çalışmada bir Türk linyitinin desülfürizasyonunun incelenmesi amaçlanmıştır. Çeşitli desülfürizasyon yöntemleri arasından piroliz işlemi son zamanlarda en çok ümit vadeden bir yöntem olarak görülmektedir. Piroliz işlemi, gazlaştırma, yakma ve sıvılaştırma işlemlerinde bir ara basamak olmakla kalmayıp her iki kükürt türünün etkili bir şekilde ve ekonomik olarak giderilmesi için uygulanan bir prosestir. Piroliz işleminde ham kömür desülfürize edilirken bazı faydalı gazlar, sıvılar ve rezidüalçar'da elde edilir. Piroliz, çar yakılması ile kombine edilirse yüksek kükürtlü kömürlerin kullanımı için en etkili teknoloji olarak görülmektedir. Yüksek kül ve kükürt içeriği ile düşük kalori değeri Türk kömürlerinin karakteristik özelliği olup bu durum kömürlerin kullanımı esnasında çeşitli çevre problemlerine yol açmaktadır. Bu nedenle bu kömürlerin etkili bir şekilde kullanımını sağlamak için piroliz işlemi en uygun yöntem olarak görünmektedir.

3. MATERYAL ve YÖNTEMLER

3.1. Materyallerin Temini ve Hazırlanması

Çalışmada kullanılan kömür, Erzurum-Balkaya linyit işletmesinden standart örnek alma yöntemlerine göre alındı. Alınan numuneler laboratuvar tipi kırıcı ile kırılıp yine laboratuvar tipi öğütücü ile öğütüldü. Öğütülen numuneler ASTM standartlarına uygun eleklerden geçirilerek -60+80 mesh'lik tane boyutlarına ayrıldı ve kaplara konularak, ağzaları kapatıldı. Her bir fraksiyon bölüm 3.2'de anlatıldığı şekilde analiz edildi. Tüm analizlerde ASTM standart yöntemleri kullanıldı.

3.2. Kömür Numunesinin Kimyasal Analizi

3.2.1. Toplam Kükürt Tayini

Kömür örneklerindeki toplam kükürt tayini için ESCHKA yöntemi uygulandı. Bunun için porselen bir kroze içerisine 2 g Eschka reaktifi (iki kısım kalsine edilmiş MgO+bir kısım susuz Na₂CO₃) konuldu. Bunun üzerine 0,5 gram kömür örneği ve 1 g daha Eschka reaktifi konularak iyice karıştırıldı ve karışımın üzeri 2 g Eschka ile örtüldü. Soğuk fırına konulup sıcaklık 800±25°C'a yükseltildi. Bu sıcaklıkta 90 dakika bekletildikten sonra çıkartılıp soğumaya bırakıldı. Yanmış olan karışım, sıcak su ile bir behere akıtılarak, katı madde yeterli miktarda HCl ilavesi ile çözüldü, karbondioksitin giderilmesi için 5 dakika kaynatıldı ve süzüldü. Süzgeç kağıdı birkaç kez sıcak su ile yıkandı. Çözeltinin pH'ı 2'ye ayarlandıktan sonra yeteri kadar %10'luk BaCl₂ ilavesi ile mevcut sülfat, baryum sülfat halinde çöktürüldü. Daha önce 130°C'ta sabit tartıma getirilmiş olan G-4 cam krozesinden süzüldü. Çökelek sıcak saf su ile birkaç kez yıkandıktan sonra aynı sıcaklıkta sabit tartıma getirildi (Skoog ve West 1982). Ayrıca bir de kör deneme yapıldı. Böylece örnekteki toplam kükürdün yüzde olarak miktarı,

$$\% S_T = 13,73(a-a_0)/g$$

bağıntısıyla hesaplandı. Burada a, esas tayinde bulunan baryum sülfatın, a₀ kör denemede bulunan baryum sülfatın ve g ise alınan kömür örneğinin gram cinsinden ağırlıklarıdır.

3.2.2.Sülfat Kükürdü Tayini

Hassas bir şekilde tartılmış olan 1 g kömür örneği, rodajlı bir erlen içerisinde 50 ml HCl (2 hacim HCl+3 hacim su) ile geri soğutucu altında 30 dakika kaynatıldı. Karışım Whatman 41 süzgeç kağıdından süzüldü, seyreltik HCl çözeltisi ve saf su ile birkaç kez yıkandı. Kalıntı piritik kükürt tayini yapmak üzere saklandı. Süzüntüye bromlu su (elementel bromla doyurulmuş su) ilave edildi ve brom tamamen uzaklaşmaya kadar kaynatıldı. Daha sonra sülfat kükürdü, bölüm 3.2.1'de anlatıldığı şekilde gravimetrik olarak analiz edildi (Montgomery 1978, Chakrobari 1978).

3.2.3.Piritik Kükürt Tayini

Sülfat kükürdü tayini için HCl çözeltisi ile liç edilip piritik olmayan demiri giderilmiş kömür numunesi, rodajlı bir erlen içerisinde 50ml HNO₃ (1 hacim HNO₃+7 hacim su) çözeltisi ile geri soğutucu altında 30 dakika kaynatıldı. Karışım Whatman 41 süzgeç kağıdından süzüldü. Kalıntı seyreltik HNO₃ çözeltisi ve saf su ile iyice yıkandı ve organik kükürt tayini yapmak üzere 105°C'ta kurutulduktan sonra saklandı. Süzüntüye, kömürün parçalanmasından ileri gelen renklenmeyi gidermek ve demiri yükseltmek için, 2ml H₂O₂ ilave edilerek kaynatıldı. Çözeltideki Fe³⁺ iyonları amonyak ile çöktürüldü. Whatman 40 süzgeç kağıdından süzüldü, sıcak saf su ile yıkandıktan sonra HCl ile çözülerek çözeltiliye alındı ve çözeltide demir (III) iyonu kompleksometrik yöntemle analiz edildi (Gülensoy 1977).

Analizde, komplekson olarak etilen diamin tetra asetik asitin disodyum tuzunun (Titriplex III) 0,01 N çözeltisi kullanıldı. Çözeltinin pH'ı 2,5'a ayarlanarak 5-Sülfosalisilik asit indikatör çözeltisinden 1ml ilave edildi. Daha sonra renk kırmızından sarıya dönünceye kadar ayarlı Titriplex (III) çözeltisi ile titre edilerek demir (III) miktarı bulundu ve piritik kükürt hesaplandı (Montgomery 1978, Chakrobari 1978). Örnekteki piritik kükürdün yüzde olarak miktarı,

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

bağıntısıyla hesaplandı. Burada N, Titriplex (III)'ün normalitesini; V, titrasyonda harcanan Titriplex (III)'ün mL olarak hacmini, F, Titriplex (III) çözeltisinin faktörünü; g ise örneğin ağırlığını göstermektedir.

3.2.4.Organik Kükürt Tayini

Piritik kükürt tayini için saklanan kalıntıdan organik kükürt miktarı Bölüm 3.2.1'de anlatıldığı şekilde Eschka yöntemiyle belirlendi.

3.2.5.Nem Tayini

Bu tayinde kömürün oksidasyonundan gelecek hatayı bertaraf etmek için ksilol yöntemi kullanıldı (Montgomery 1978, Alpar 1982). Bunun için 50 g kömür örneği cihazın balonuna konarak üzerine su ile doyurulmuş 100 ml ksilol ilave edildi. Geri soğutucu altında 3 saat ısıtılarak ölçekli kısımda toplanan su miktarı okundu. Toplanan suyun üzerindeki ksilol baskısından ileri gelen okuma hatası düzeltilerek suyun gerçek hacmi ve buradan da ağırlığı bulundu. Aşağıdaki eşitlik kullanılarak kömür örneğinin nem yüzdesi hesaplandı.

$$\%Nem=(b/a)\times 100$$

burada b, örnekteki suyun ve a ise örneğin gram cinsinden miktarıdır.

3.2.6.Kül Tayini

Hassas bir şekilde tartılmış olan 1 g kömür örneği, 750°C'ta sabit tartıma getirilmiş olan kapsül içerisine ince bir tabaka oluşturacak şekilde yayıldı. Kapsül içeriği ile birlikte bir kül fırınına yerleştirildi. Kül fırını, 1 saat içinde 500°C'a ve 2 saat içinde 750°C'a erişecek bir hızda ısıtıldı. Örnek, bu sıcaklıkta sabit tartıma gelinceye kadar bekledikten sonra, çıkarılıp bir desikatörde soğutuldu ve tartıldı. Örnekteki külün yüzde olarak miktarı,

$$\%Kül=(b/a)\times 100$$

bağıntısıyla hesaplandı (Montgomery 1978, Alpar 1982). Burada a, alınan örneğin ağırlığı ve b ise külün gram cinsinden miktarıdır.

Bu tayinde örneğin kapsül içerisinde ince bir şekilde yayılması ve yavaş ısıtma, küldede kalabilecek kükürt miktarını azaltmak amacıyla yönelik olarak yapılmaktadır.

3.2.7.Uçucu Madde Tayini

Tayin için 25 mm çapında ve 35 mm derinliğinde kapaklı porselen krozeye 1 g örnek konuldu. Kroze, içeriği ile birlikte 950°C'taki bir kül fırınında azot atmosferinde 10 dakika tutuldu. Daha sonra desikatörde soğutulup tartıldı. Örneğin yüzde olarak ağırlık azalması,

$$\%Ağırlık\ azalması=(a-b) \times 100/a$$

bağıntısıyla hesaplandı (Montgomery 1978, Alpar 1982). Burada a, örneğin ısıtılmadan önceki ve b ise ısıtıldıktan sonraki gram miktarıdır.

Örneğin bu şekilde yüzde ağırlık azalmasından nem yüzdesi çıkarılarak, uçucu madde yüzdesi bulundu.

3.2.8.Sabit Karbon Tayini

Kömür örneğinin yüzde olarak sabit karbon miktarı

$$\%Sabit\ Karbon=100-(a+b)$$

bağıntısıyla hesaplandı (Alpar 1982). Burada a, kül yüzdesini ve b ise yüzde ağırlık azalmasını (uçucu madde+nem) göstermektedir.

3.2.9.İsı Değeri Tayini

Bunun için, izotermal ceketli oksijen bombası kalorimetresi kullanıldı. Yapılan denemeler sonucunda örneğin üst ısıl değeri,

$$H= \frac{C \cdot \Delta t - q \cdot I}{g}$$

bağıntısından hesaplandı (Montgomery 1978, Alpar 1982). Burada C, kalorimetrenin su eşdeğeri olup, 2966 cal/°C; Δt , düzeltilmiş sıcaklık yükselmesi (°C); q, örneğin

yakılması için kullanılan telin yanma ısısı olup değeri 0,7 cal/cm; I, telin yanan kısmının cm olarak uzunluğu ve g ise kömür örneğin gram cinsinden miktarıdır.

Çalışmada kullanılan kömür örneğinin yukarıda anlatıldığı şekilde yapılan analiz sonuçları çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1.Deneylerde Kullanılan –60+80 Mesh Orijinal Balkaya Kömür Örneğinin Analiz Sonuçları (Havada Kuru Esasa Göre)

Kükürt Türleri %		Diğer Analizler %	
Piritik	2.15	Kül	37
Sülfat	0.03	Nem	3.75
Organik	1.23	Uçucu Madde	20.63
Toplam	3.41	Sabit Karbon	38.62
		Isı Değeri (Cal/g)	3955

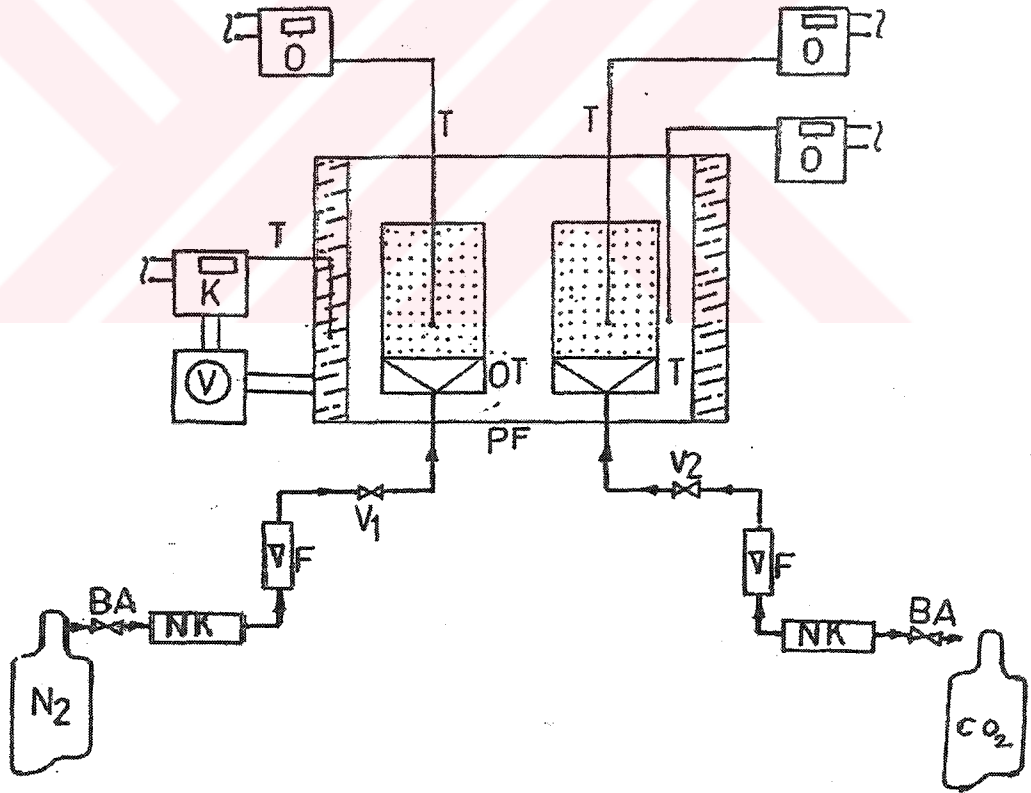
3.3.Piroliz İşlemlerinin Yapıldığı Düzenek

Piroliz deneyleri şekil 1’de görülen sabit yatak reaktöründe gerçekleştirildi. Sistem, dolgulu bir kolon içerisine yerleştirilmiş porselen bir fırın, örnek tutucu, sıcaklık kontrol ünitesi ve diğer bazı gerekli malzemelerden oluşmuştur. Paslanmaz çelikten yapılmış ve iki hücreye sahip olan örnek tutucu, 140 cm uzunlukta ve 3.0 cm iç çapında olup deneyler esnasında porselen fırının içerisine yerleştirilmektedir. Porselen fırın elektrikle ısıtılmaktadır. Sıcaklık, porselen fırının ortasına ve kömür örnekleri içerisine yerleştirilmiş uç Ni-Cr termokupl tarafından ölçülmekte ve kontrol edilmektedir. Böylece fırın bu kontrol sistemiyle arzu edilen sıcaklıkta tutulabilmektedir.

Balkaya linyitinden alınarak hazırlanmış olan –60+80 Mesh tane boyutundaki kömürden belli miktarda tartılarak alınan örnekler, bu hücrelere yerleştirilmiş ve önce fırının reaksiyonun olmadığı, daha önceden deneylerle saptanmış bölgesinde bir süre

bekletilerek ön ısıtma yapılmış ve daha sonra asıl reaksiyonun gerçekleştiği kısma sürülmüştür. Böylece sıcak kısımdaki ısınma devresinin toplam deney süresi yanında ihmal edilebileceği düşünülmüştür. Daha sonra kömür örneklerinin koyulduğu hücrelerin altından birinden azot, diğerinden ise karbondioksit gazı sabit gaz akış hızında gönderilmiştir. Gazlar sırasıyla nem tutucu ve flowmetreden geçirildikten sonra hücrelere gönderilmiştir. Gönderilen gaz önceden yatak sıcaklığına kadar ısıtılmış olup, kömür taneciklerinin arasından akmıştır. Piroлиз işlemi yapıldıktan sonra örnek tutucu fırının soğuk bölgesine doğru çekilerek bir süre bekletilmiş daha sonra dışarı alınarak piroliz edilmiş örneklerin ağırlıkları belirlenmiştir.

Proliz işlemlerini yapmak üzere kullandığımız reaktör şekil 3.1’de görülmektedir.



Şekil 3.1. Termal bozulmaların yapıldığı düzenek

PF=Programlanabilir fırın. ÖT=Örnek tutucusu, NK=Nem kurutucusu, BA=Basınç ayarlayıcısı, T=Termokupl, K=Kontrol cihazı, Ö=Ölçüm cihazı, F=Flowmetre, V₁, V₂=Vana

Belirli sıcaklık ve sürelerde yapılan piroliz deneyleri sonucunda örnek muhtevası tartılarak ağırlık kaybı ve daha sonra piroliz edilmiş kömür örneklerinde piritik kükürt ve organik kükürt miktarı tayin edilerek giderilme oranı bulunmuştur.

3.4.Kömür Örneklerinde Kükürt Türlerinin Giderilme Oranlarının Hesaplanması

Ham ve işlem görmüş kömür örneklerinin analiz sonuçları kullanılarak örneklerden çeşitli bileşenlerin giderilme oranları aşağıdaki formülden hesaplandı.

$$\text{Giderilme Oranı (\%x)} = \left(\frac{S_o - S}{S_o} \right) \times 100$$

Burada S_o , göz önüne alınan bileşenin ham kömürdeki, S ise işlem görmüş kömürdeki gram cinsinden ağırlıklarını ifade etmektedir.

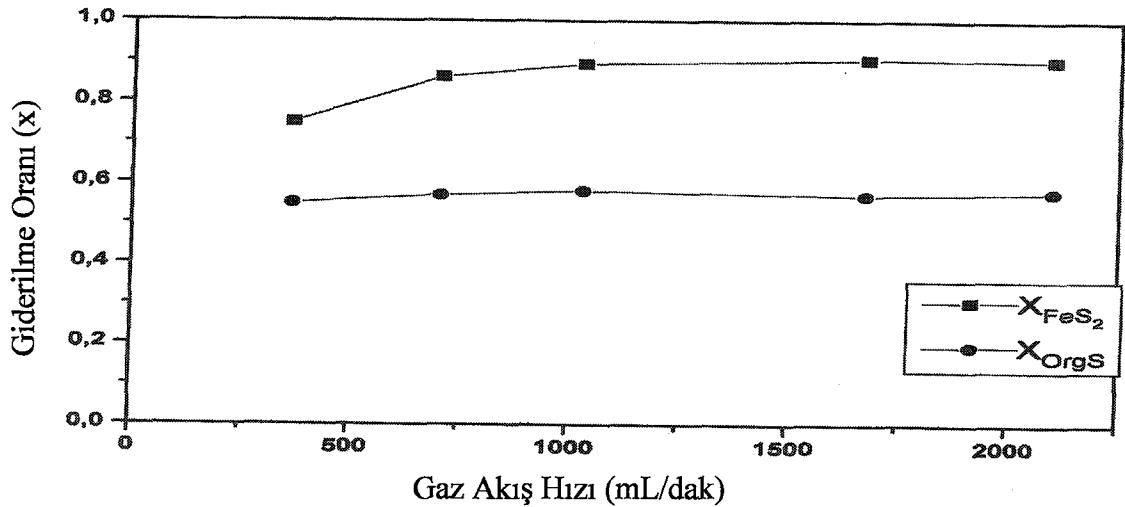
4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1. Gaz Akış Hızının Etkisi

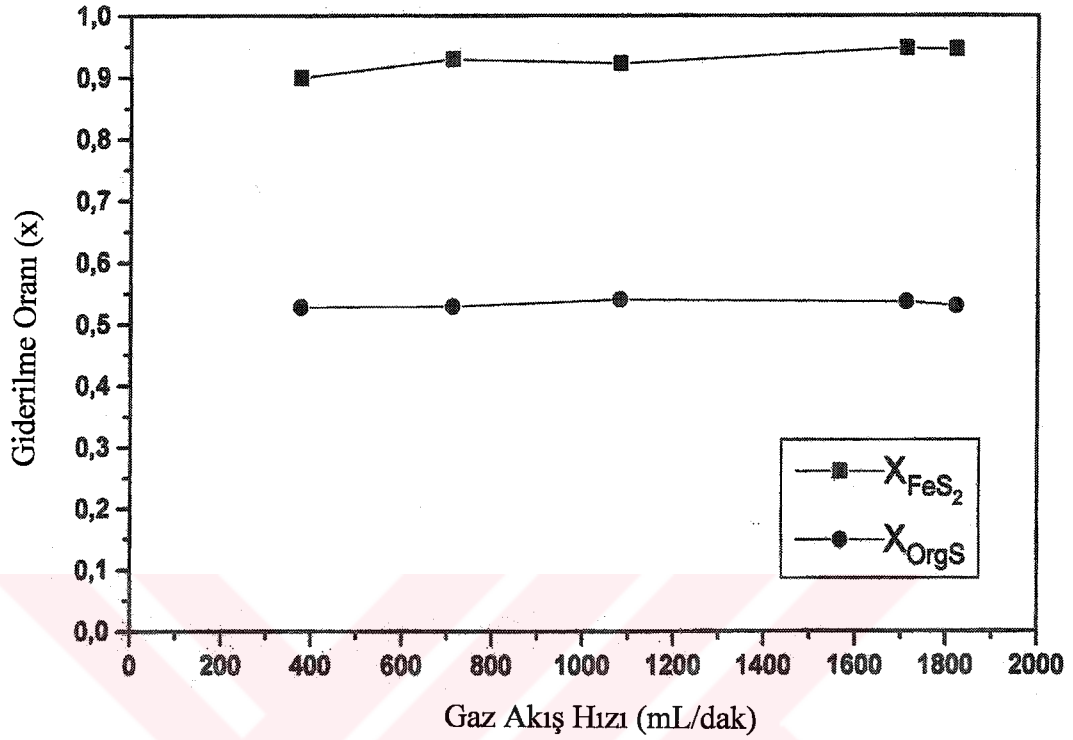
Kükürt türlerinin giderimi üzerine gaz akış hızının etkisi, 700°C'ta 10 dakikalık süre içinde, değişen akış hızlarında azot ve karbondioksit gazı gönderilerek incelendi. Sonuçlar çizelge 4.1'de verildi ve şekil 4.1 ve 4.2'de grafik halinde gösterildi. İlgili çizelge ve şekillerden görüleceği gibi karbondioksit atmosferinde kükürt türlerinin giderimi, gaz akış hızından ihmal edilecek derecede az etkilenmektedir. Bu etkilenme N₂ atmosferinde piritik kükürt giderimi için daha belirgindir. Organik kükürt gideriminde ise daha az etkilenme söz konusudur.

Çizelge 4.1. Gaz akış hızının piritik ve organik kükürt giderimi üzerine etkisi

N ₂ Atmosferi			CO ₂ Atmosferi		
Gaz akış hızı (mL/dak)	X _{FeS₂}	X _{OrgS}	Gaz akış hızı (mL/dak)	X _{FeS₂}	X _{OrgS}
366	0,757	0,550	375	0,900	0,528
705	0,862	0,570	710	0,930	0,529
1030	0,894	0,580	1080	0,923	0,540
1674	0,906	0,569	1710	0,948	0,536
2100	0,904	0,578	1820	0,946	0,530



Şekil 4.1. Azot atmosferinde gaz akış hızının piritik ve organik kükürt giderimi üzerine etkisi



Şekil 4.2.Karbondioksit atmosferinde gaz akış hızının piritik ve organik kükürt giderimi üzerine etkisi

4.2.N₂ Ortamında Yapılan Piroliz Deneyleri

4.2.1.Sıcaklığın Değiştirilmesi

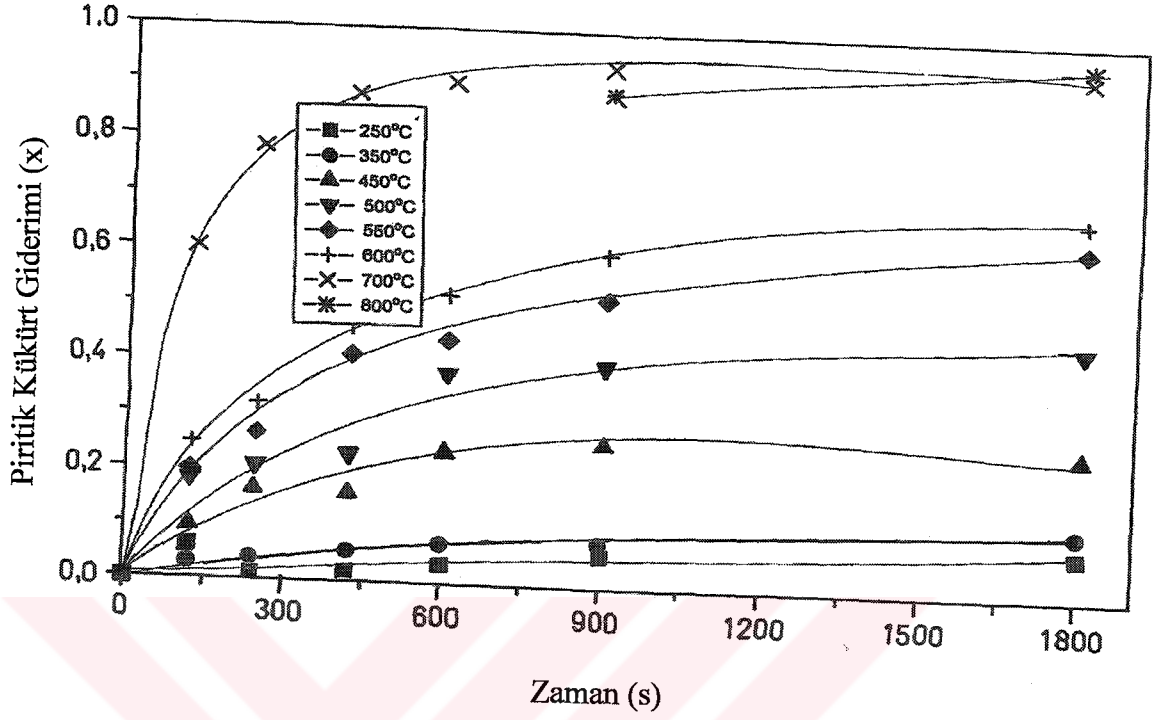
Kükürt türlerinin giderilme oranları üzerine sıcaklığın etkisini incelemek için, farklı sürelerde, gaz akış hızı sabit tutularak; 250, 350, 450, 500, 550, 600, 700 ve 800°C'de deneyler yapıldı. Yine sıcaklığa bağlı olarak sabit süre ve sabit gaz akış hızında her iki ortamda piritik kükürt ve organik kükürt giderilme oranları belirlendi. Sonuçlar çizelge 4.2'de verildi ve şekil 4.3 ve 4.4'de grafik edildi.

Çizelge 4.2. N₂ ortamında piritik ve organik kükürt giderimi ve ağırlık kaybı

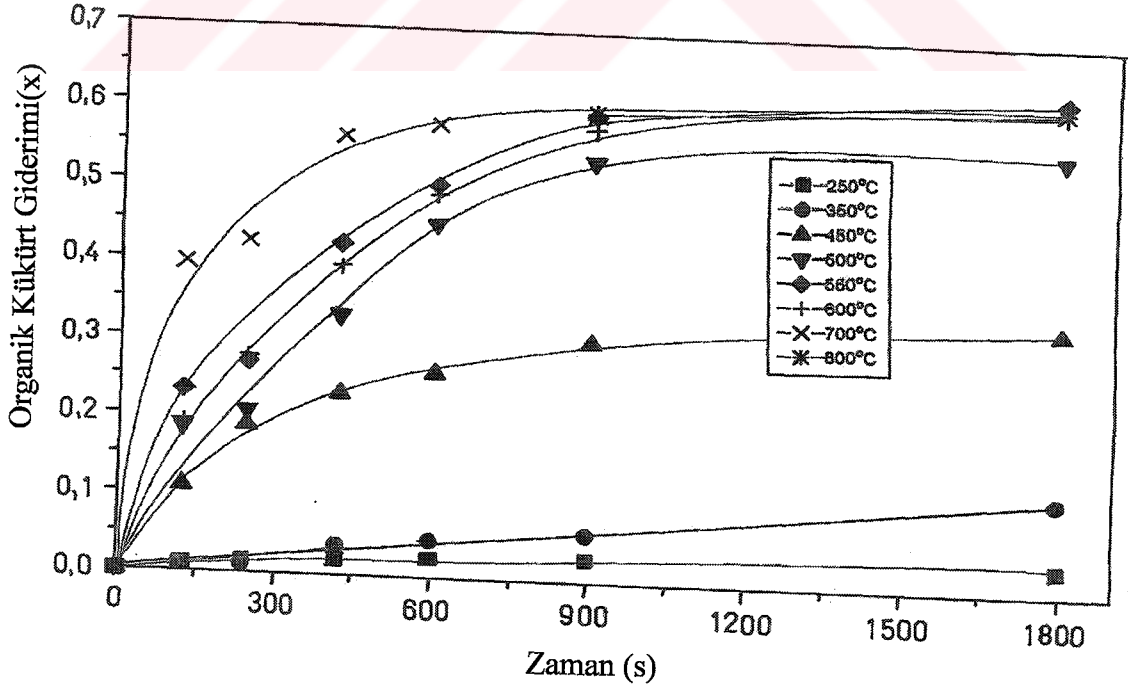
Gaz Akış Hızı N₂ için : 2100 mL dak⁻¹

CO₂ için : 1700 mL dak⁻¹

Sıcaklık (°C)	Süre (s)	Giderilen Piritik Kükürt Miktarı (X)	Giderilen Organik Kükürt Miktarı (X)	Ağırlık Kaybı (%)
250 (°C)	120	0,066	0,010	1,33
	240	0,010	0,015	1,28
	420	0,017	0,020	1,24
	600	0,034	0,025	1,35
	900	0,059	0,030	1,34
	1800	0,081	0,035	1,40
350 (°C)	120	0,003	0,011	4,64
	240	0,010	0,016	4,87
	420	0,020	0,038	5,56
	600	0,034	0,048	5,72
	900	0,080	0,090	6,04
	1800	0,120	0,120	6,52
450 (°C)	120	0,095	0,109	3,96
	240	0,163	0,189	9,19
	420	0,159	0,230	7,64
	600	0,238	0,260	10,18
	900	0,259	0,305	12,82
	1800	0,259	0,335	13,03
500 (°C)	120	0,180	0,186	5,96
	240	0,207	0,206	9,62
	420	0,231	0,332	10,04
	600	0,380	0,452	10,70
	900	0,400	0,537	11,89
	1800	0,455	0,558	14,98
550 (°C)	120	0,198	0,231	7,27
	240	0,266	0,269	10,40
	420	0,410	0,425	11,90
	600	0,440	0,502	12,92
	900	0,520	0,596	15,70
	1800	0,630	0,631	16,25
600 (°C)	120	0,647	0,191	9,59
	240	0,319	0,276	13,92
	420	0,462	0,396	15,87
	600	0,521	0,489	13,54
	900	0,600	0,578	19,29
	1800	0,680	0,615	20,56
700 (°C)	120	0,600	0,395	13,26
	240	0,784	0,425	14,20
	420	0,881	0,560	19,40
	600	0,904	0,578	21,15
	900	0,936	0,596	22,88
	1800	0,940	0,621	23,85
800 (°C)	900	0,890	0,600	23,05
	1800	0,960	0,623	23,15



Şekil 4.3. Piritik kükürdün bozunma oranının N_2 atmosferinde zaman ve sıcaklığa bağlı olarak değişimi



Şekil 4.4. Organik kükürdün bozunma oranının N_2 atmosferinde zaman ve sıcaklığa bağlı olarak değişimi

N₂ atmosferinde piritik kükürt giderimi genel olarak sıcaklıkla birlikte arttı. Düşük sıcaklıklarda önemli bir giderim görülmedi. Giderim oranı 450 °C'tan sonra artış göstermeye başladı. 700 °C'ta kısa sürede giderim hızlı bir şekilde arttı. Sonunda ani bir yavaşlama gösterdi. 800 °C'ta %96'lık giderime ulaşıldı.

Organik kükürt giderimi düşük sıcaklıklarda çok az oldu. 500 °C'ta ulaşılan %56'lık giderim oranı önce bir azalma gösterdi. Daha sonra fazla bir artış göstermeden 800 °C'ta %62 ile sabit kaldı.

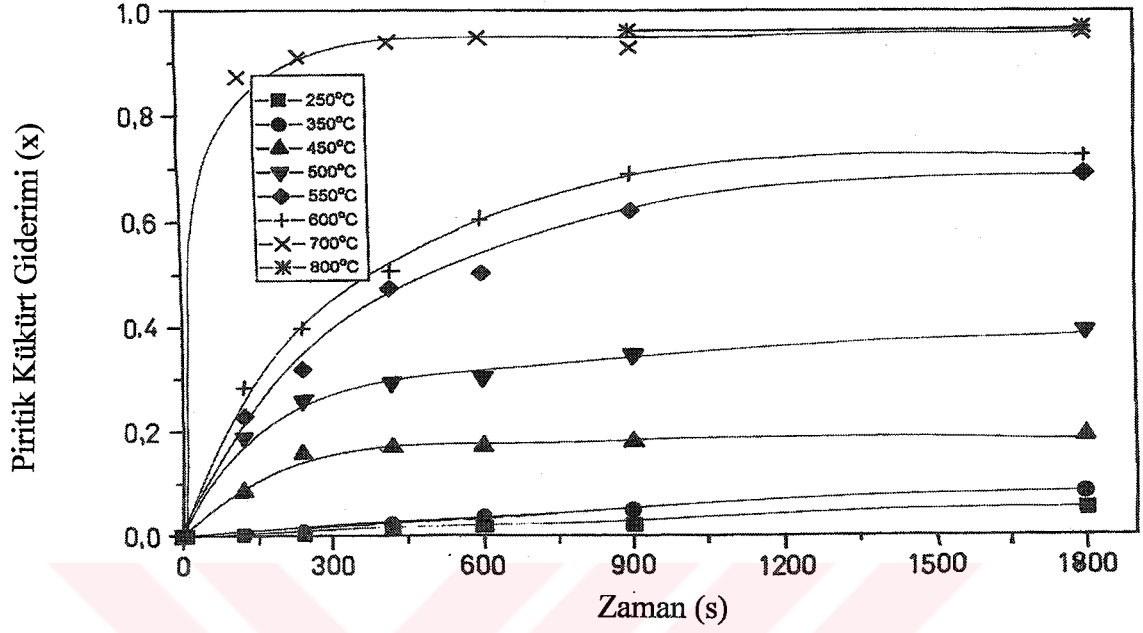
4.3.CO₂ Ortamında Yapılan Piroliz Deneyleri

4.3.1.Sıcaklığın değiştirilmesi

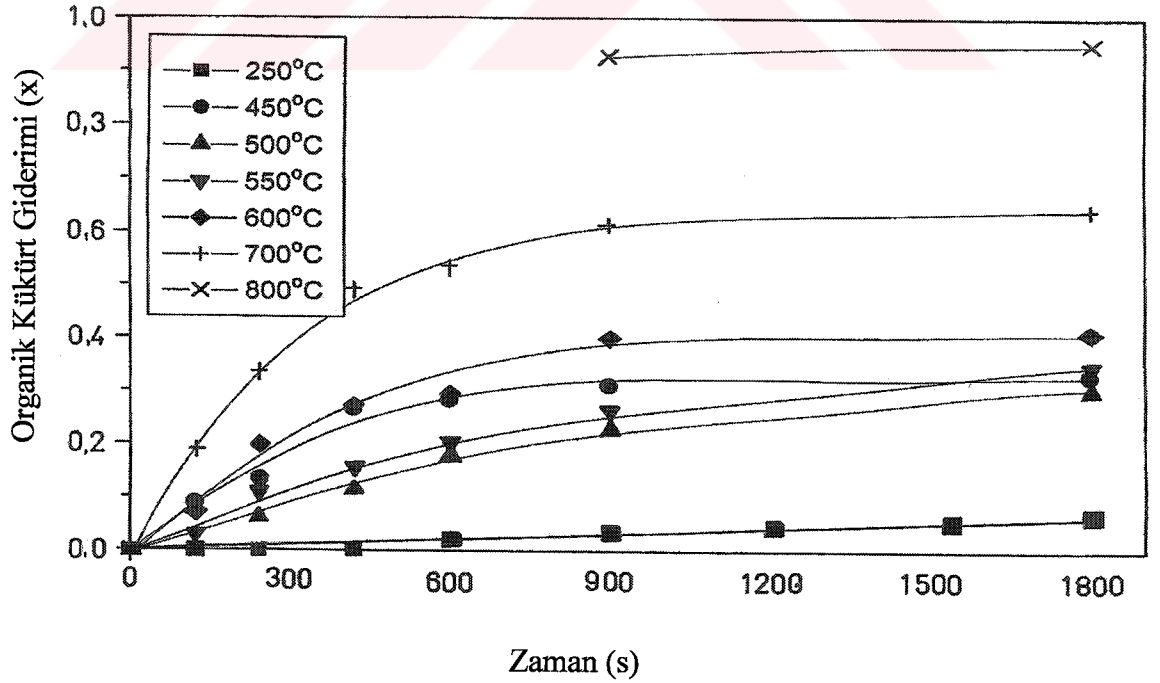
-60+80 mesh'lik tane boyutunda, sabit gaz akış hızında farklı sürelerde, 250, 350, 450, 500, 550, 600, 700 ve 800°C sıcaklıklarda deneyler yapıldı. Piritik ve organik kükürt giderilme oranları belirlendi. Bulunan sonuçlar çizelge 4.3'de verildi, şekil 4.5 ve 4.6'da grafik edildi.

Çizelge 4.3.CO₂ ortamında piritik ve organik kükürt giderimi ve ağırlık kaybı
 Gaz Akış Hızı N₂ için : 2100 mL dak⁻¹
 CO₂ için : 1700 mL dak⁻¹

Sıcaklık (°C)	Süre (s)	Giderilen Piritik Kükürt Miktarı (X)	Giderilen Organik Kükürt Miktarı (X)	Ağırlık Kaybı (%)
250 (°C)	120	0,001	0,001	1,36
	240	0,003	0,001	1,46
	420	0,010	0,002	1,51
	600	0,018	0,033	1,70
	900	0,020	0,067	2,07
	1800	0,051	0,050	2,69
350 (°C)	120	0,007	-	2,38
	240	0,011	-	2,37
	420	0,022	-	2,70
	600	0,030	-	3,40
	900	0,044	-	3,52
	1800	0,082	0,220	3,67
450 (°C)	120	0,084	0,090	4,77
	240	0,157	0,136	8,01
	420	0,168	0,264	10,54
	600	0,170	0,283	12,20
	900	0,177	0,311	14,82
	1800	0,190	0,329	14,64
500 (°C)	120	0,188	0,008	5,34
	240	0,258	0,061	9,43
	420	0,293	0,113	10,18
	600	0,303	0,178	10,30
	900	0,345	0,227	15,22
	1800	0,391	0,300	16,24
550 (°C)	120	0,228	0,030	5,93
	240	0,318	0,109	15,13
	420	0,474	0,157	19,28
	600	0,502	0,203	20,34
	900	0,621	0,263	21,11
	1800	0,693	0,347	22,50
600 (°C)	120	0,282	0,070	5,88
	240	0,395	0,198	16,90
	420	0,507	0,272	22,98
	600	0,606	0,294	22,31
	900	0,689	0,400	29,05
	1800	0,725	0,410	29,33
700 (°C)	120	0,872	0,190	7,20
	240	0,912	0,336	19,70
	420	0,940	0,493	28,90
	600	0,948	0,536	31,40
	900	0,928	0,614	36,02
	1800	0,960	0,642	37,65
800 (°C)	900	0,960	0,930	20,12
	1800	0,970	0,954	20,22



Şekil 4.5. Piritik kükürdün bozunma oranının CO₂ atmosferinde zaman ve sıcaklığa bağlı olarak değişimi



Şekil 4.6. Organik kükürdün bozunma oranının CO₂ atmosferinde zaman ve sıcaklığa bağlı olarak değişimi.

CO₂ atmosferinde, piritik ve organik kükürt gideriminin düşük sıcaklıklarda çok az olduğu; piritik kükürt gideriminde 550°C'tan sonra bir artış olduğu görüldü. 700°C'ta başlangıçta hızlı bir bozunmadan sonra, zamanla giderimin çok az arttığı görüldü. 800°C'ta ise giderilme oranı %97'ye ulaştığı tespit edildi.

Organik kükürt gideriminde ise düşük sıcaklıklarda fazla bir sıçramaya paralel değişim gözlenmezken; 700°C'ta %62'e, 800°C'ta ise %95'e ulaşmıştır.

4.4.N₂ ve CO₂ Atmosferlerinde Piritik ve Organik Kükürdün Giderilme Oranının Sıcaklıkla İlişkisi

4.4.1.N₂ ve CO₂ atmosferlerinde piritik kükürdün giderilme oranının sıcaklıkla ilişkisi

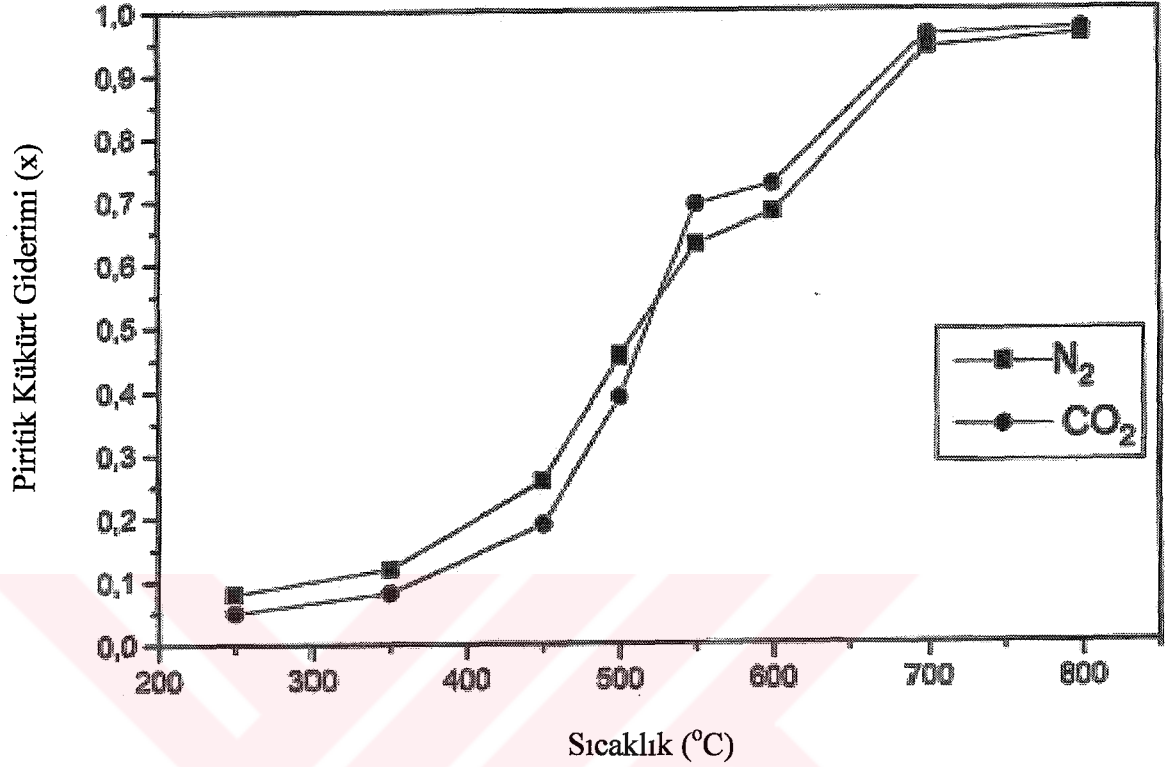
-60+80 mesh'lik tane boyutunda, sabit gaz akış hızında, sabit sürede (1800 s.), 250, 350, 450, 500, 550, 600, 700 ve 800°C sıcaklıklarda yapılan deneylerde piritik kükürdün giderilme oranları belirlendi, çizelge 4.4'de verildi, şekil 4.7'de grafik edildi.

Çizelge 4.4.N₂ ve CO₂ atmosferlerinde sabit sürede, piritik kükürdün giderilme miktarı

Gaz Akış Hızı N₂ için : 2100 mL dak⁻¹

CO₂ için : 1700 mL dak⁻¹

Sıcaklık (°C)	Süre (s)	N ₂ Atmosferinde Giderilen Piritik Kükürt Miktarı (X)	CO ₂ Atmosferinde Giderilen Piritik Kükürt Miktarı (X)
250	1800	0,081	0,051
350	1800	0,120	0,082
450	1800	0,259	0,190
500	1800	0,455	0,391
550	1800	0,630	0,693
600	1800	0,680	0,725
700	1800	0,940	0,960
800	1800	0,960	0,970



Şekil 4.7. N₂ ve CO₂ atmosferlerinde piritik kükürdün bozunma oranının sıcaklığa bağlı olarak değişimi

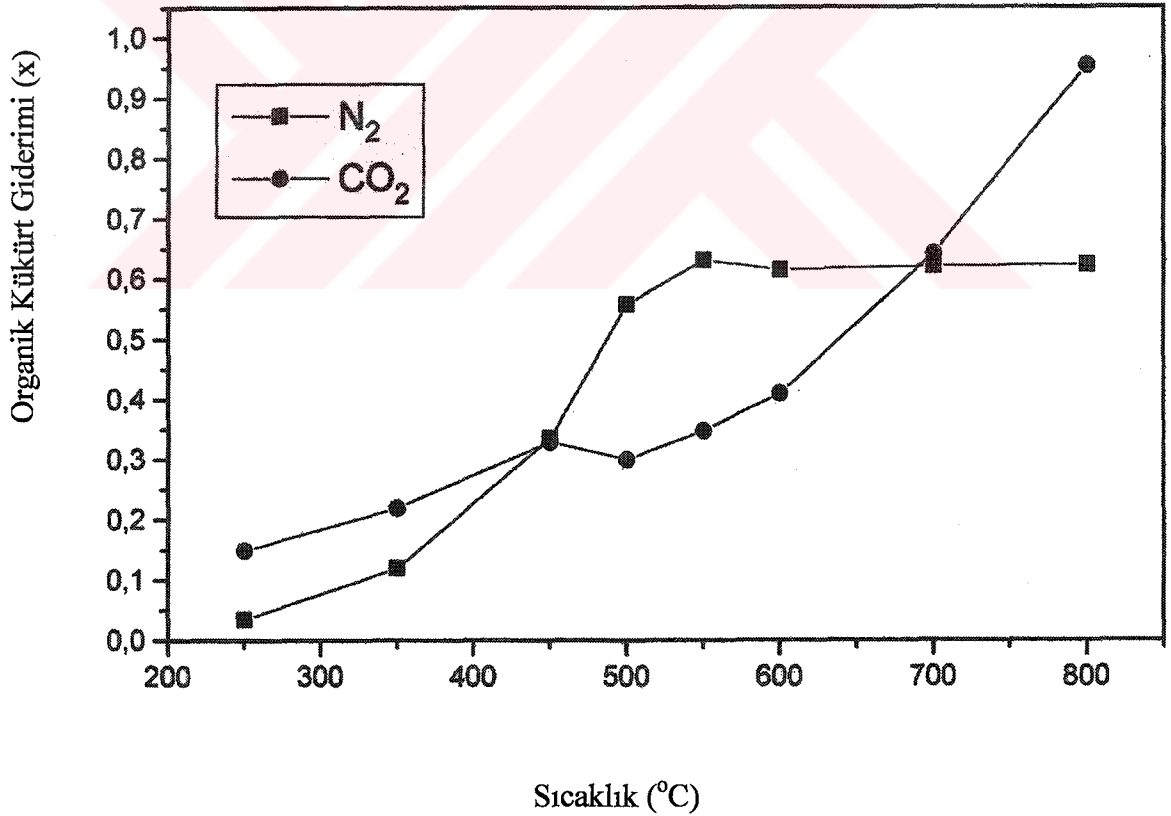
Farklı iki ortama göre piritik kükürdün bozunma oranının sıcaklıkla ilişkisini veren grafiğe bakıldığında; giderim oranı düşük sıcaklıklarda N₂ atmosferinde daha fazla iken, yüksek sıcaklıklarda CO₂ atmosferinde daha fazladır. Her iki ortamda da giderim 550°C'dan sonra artış göstermektedir.

4.4.2. N₂ ve CO₂ atmosferlerinde organik kükürdün giderilme oranının sıcaklıkla ilişkisi

-60+80 mesh'lik tane boyutunda, sabit gaz akış hızında, sabit sürede 250, 350, 450, 500, 550, 600, 700 ve 800°C sıcaklıklarda yapılan deneylerde organik kükürdün giderilme oranları belirlendi, çizelge 4.5'de verildi, şekil 4.8'de grafik edildi.

Çizelge 4.5. N_2 ve CO_2 atmosferlerinde sabit sürede, organik kükürdün giderilme miktarı
 Gaz Akış Hızı N_2 için : 2100 mL dak^{-1}
 CO_2 için : 1700 mL dak^{-1}

Sıcaklık (°C)	Süre (s)	N_2 Atmosferinde Giderilen Piritik Kükürt Miktarı (X)	CO_2 Atmosferinde Giderilen Piritik Kükürt Miktarı (X)
250	1800	0,035	0,150
350	1800	0,120	0,220
450	1800	0,335	0,329
500	1800	0,558	0,300
550	1800	0,631	0,347
600	1800	0,615	0,410
700	1800	0,621	0,642
800	1800	0,623	0,954



Şekil 4.8. N_2 ve CO_2 atmosferinde organik kükürdün bozunma oranının sıcaklığa bağlı olarak değişimi

Düşük sıcaklıklarda organik kükürt giderimi azot atmosferinde daha az iken, CO₂ atmosferinde daha fazladır. 450°C'tan sonra ise CO₂ atmosferinde giderim daha azdır. Azot atmosferindeki giderim 550°C'dan sonra fazla değişmezken CO₂ atmosferinde 600°C'tan sonra, sıcaklığın artışına bağlı olarak giderimde hızlı bir artma görülmektedir.



5.TARTIŞMA ve SONUÇ

5.1.Gaz Akış Hızının Etkisi

Bir katı tanecik, bir sıvı ile temas ettirildiğinde katının yüzeyi Nerst sınır tabakası diye adlandırılan, yaklaşık 0,03mm kalınlığında durgun bir sıvı filmi ile çevrilir. Boru içerisinde, laminar şekilde bir sıvının akması esnasında bu tabakanın varlığı gözlenmiştir. Sıvının hızı, borunun merkezinde maksimum olup, borunun yüzeyine doğru yavaş yavaş azalarak sıfır olmaktadır. Bu kavram ilk olarak katıların çözünmesi olayını açıklamada ve daha sonra da gaz-katı ve sıvı-sıvı reaksiyonları gibi diğer heterojen reaksiyonları açıklamada kullanıldı. Tanecikler çevresinde böyle bir durgun tabakanın varlığı, ısı ve kütle transferi gibi taşınım olaylarını güçleştirmekte diğer bir ifade ile direnç oluşturmaktadır. Taşınım olaylarında direnç oluşturan bu tabakanın kalınlığı arttıkça, taşınıma karşı direnç de artmaktadır. Akışkan-katı reaksiyonlarında, akışkanla katı arasındaki relatif hız arttıkça, bu tabakanın kalınlığı ve dolayısıyla taşınıma karşı olan direnç azalmaktadır (Szekely 1976, Habashi 1991).

Azot atmosferinde yapılan deneylere ait şekil 4.1.a.deki veriler, sabit sıcaklıkta, gaz akış hızının artmasıyla piritik kükürt gideriminin arttığı, 1674 mL/dak'lık gaz akış hızından sonra ise sabit kaldığı gözlemlenmektedir. Organik kükürt giderimindeki artışın 2100 mL/dak'lık gaz akış hızında maksimum olduğu görüldü. Bu nedenle azot atmosferinde yapılan tüm deneylerde gaz akış hızı etkilenmenin olmadığı 2100mL/dak değerinde sabit olarak tutuldu. Böylece bu çalışmada kullanılan şartlar altında gaz filmlerinin kütle ve/veya ısı transferi direncinin ihmal edilebilir olduğunu düşünebiliriz. Bu durumda reaksiyonun yürüyüşü üzerine gaz filmlerinin direncinin olmadığını kabul edebiliriz.

Organik kükürt giderimi ise şekil 4.1'de görüleceği üzere gaz akış hızından daha az olarak etkilenmektedir. Burada gaz filminin daha az direnç gösterdiği söylenebilir.

CO₂ atmosferinde piritik ve organik kükürt giderimi üzerine gaz akış hızının etkisine ait grafik şekil 4.2’de görülmektedir. Şekilden görüldüğü gibi gaz akış hızı organik kükürt giderimini etkilemezken; piritik kükürt giderimi çok az etkilenmektedir. Bu durumda, bu sıcaklıkta gaz filmleri direncinin, kükürt türlerinin giderimi üzerine pek etkili olmadığı söylenebilir.

5.2.Piritik Kükürt Giderimi Üzerine Sıcaklığın Etkisi

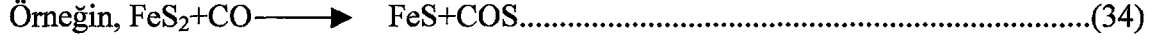
Azot ve karbondioksit atmosferlerinde piritik kükürt giderimi üzerine sıcaklığın etkisine ait veriler bölüm 4.2 ve 4.3’de verilmiştir.

Elde ettiğimiz sonuçlardan görüldüğü gibi, her iki ortamda da 250 ve 350°C’ta fazla bir bozunma olmamaktadır. 400°C’tan sonra N₂ atmosferinde daha fazla olmak üzere bir miktar giderimin olduğu görülmektedir ve daha sonra piroliz sıcaklığının artışıyla birlikte genel olarak piritik kükürt giderimi artmaktadır.

Düşük sıcaklıklarda kömür de değişimler henüz bozunma aşamasında değildir. 100-150°C arasında soğurulmuş suyunu, 150-300°C arasında yapıya hapsolmuş gazını kaybeden kömürde 270-300°C arasında ince pirit oluşumları organik yapıyla reaksiyona girerek H₂S oluşturmaktadır. Maserale grupların parçalanması sonucu sıvı katranın çıkışı 300°C’ta başlamakta ve uçucu maddenin çıkmaya başlaması 350°C civarında gerçekleşmektedir. Bu durumda düşük sıcaklıklarda dikkate değer bir giderimin olmaması zaten beklenen bir durumdur (Ekinci 1988).

Düşük sıcaklıklarda piroliz, sıcaklıktan çok az etkilenmektedir. FeS₂’nin herhangi bir çevrede bozunması yüzeyde mevcut olan S²⁻ iyonlarıyla ve bu iyonların kristal kütlelerinden (bulk) difüzyon hızıyla kontrol edilmektedir. Taşıyıcı gaz inert olduğunda difüzyon için itici güç, taşıyıcının aktif olup kristal yüzeyindeki sülfürle hızlı olarak reaksiyon verdiği zamankinden daha küçüktür (Attar 1978). Bu sıcaklıklarda kömürden

düşük miktarlarda açığa çıkan CO gibi gaz türlerinin piritle vermiş olduğu reaksiyonun yavaş olması da giderimin düşük olmasına neden olabilir.



reaksiyonunun standart serbest enerjisi 500°C'ta yaklaşık sıfırdır ve bu reaksiyon 360°C'ta CO atmosferinde gözlenmektedir (Cleyle *et al.* 1984).

Yaptığımız çalışmada düşük sıcaklıklarda giderimin çok az olması piritten sülfürün ısıtılmış kömürdeki organik matriksin dışına transferinin çok az olduğunu göstermektedir. Dolayısıyla düşük sıcaklıklarda bir kütle ve ısı transferi engeliyle karşılaşıldığı söylenebilir.

Düşük sıcaklıklardaki giderimin CO₂ atmosferinde, N₂ atmosferine göre daha az olmasını CO₂'in ısı iletim katsayısının azotunkinden daha düşük olmasına bağlayabiliriz.

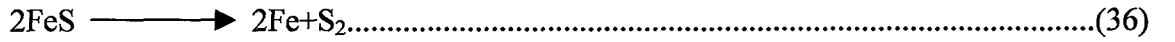
Sıcaklığın 450°C'a çıkarılmasıyla N₂ atmosferinde daha fazla olmak üzere bir miktar giderim olmakta 500°C'ta ise N₂ atmosferinde belirgin bir artışın olduğu görülmektedir. Bu sonuç piritin inert gaz atmosferinde 500°C civarında bozunmaya başladığını rapor eden literatür sonuçlarıyla uyum içerisindedir.

Literatürde inert gaz atmosferinde pirolizde, piritin bozunmasının ≈470°C'ta başladığı belirtilmekte ve bozunmanın aşağıdaki reaksiyona göre gerçekleştiği ifade edilmektedir.



Yine Cypre's en yüksek bozunma hızına 665°C'ta ulaşıldığını ve o sıcaklıkta FeS_{1,2} formülüne sahip (Fe₇S₈) pirhotit oluştuğunu, 950°C'ta FeS oluşumunun tamamlandığını belirtmektedir.

Demir sülfürün bozunma reaksiyonu:



ihmal edilir bir reaksiyondur (Cypres *et al.* 1983). (1000 K'de $\log K_{p(2)} = -10,3$).

Lin (1997), kömürdeki uçucu maddelerin çoğunun $\approx 450^\circ\text{C}$ 'ta serbest kaldığını ve bu noktadan sonra şişmeye başlayan kömürün farklı bir piroliz mekanizması uygulamaya başladığını belirtmektedir. Kömür partikülleri şişmeye başladıktan sonra kömür matriksinin fiziksel olarak yeniden düzenlenmesinden dolayı piroliz reaksiyonunun sıcaklığa karşı daha hassas olduğunu ifade etmektedir. 500°C 'tan itibaren sıcaklığa karşı gözlenen bu hassasiyet bu bölgede pirolizin kimyasal kontrollü olabileceğini ima etmektedir.

700°C civarında başlangıçtaki hızlı bir bozunmadan sonra ani bir yavaşlama göze çarpmaktadır. 800°C 'ta yapılan deneyde azot atmosferinde %96 oranında piritik kükürt giderimi gerçekleşirken, CO₂ atmosferinde %97 oranına ulaşılmıştır.

Farklı iki ortama göre piritik kükürt giderilme oranının sıcaklıkla ilişkisini veren şekil 6.7'den görüldüğü gibi piritik kükürt giderimi her iki ortamda da fazla bir farklılık göstermemekle birlikte, düşük sıcaklıklarda azot atmosferinde daha fazla yüksek sıcaklıklarda ise karbondioksit atmosferinde daha fazladır. Bu durum daha önce söylenildiği gibi CO₂'in ısı iletim katsayısının N₂'unkinden daha düşük olmasına bağlanabilir.

5.3.Organik Kükürt Giderimi Üzerine Sıcaklığın Etkisi

Azot ve karbondioksit atmosferlerinde kükürt türlerinin giderilme oranları üzerine sıcaklığın etkisini gösteren veriler bölüm 4.2 ve 4.3’de yer almaktadır. Şekil 4.4 ve 4.7’de verilen grafiklerden görüldüğü gibi, sıcaklık organik kükürt giderimini etkilenmekle birlikte bu etkilenme karbondioksit atmosferinde daha fazladır. Düşük sıcaklıklarda her iki ortamda da önemli bir giderim görülmedi. Giderim oranı 400°C’a kadar en fazla %20’lere ulaştı. Bu durumun kömürün henüz parçalanmaya başlaması nedeniyle veya bir difüzyon engeli ile karşılaşılmasından kaynaklandığı söylenebilir. %20’lik giderim oranının, stabil olmayan disülfür ve tiyollerin bozunmasıyla gerçekleştiğini söyleyebiliriz.

450°C’tan sonra azot atmosferinde daha fazla giderim görüldü. Bu durum 700°C’a kadar bu şekilde devam etti.

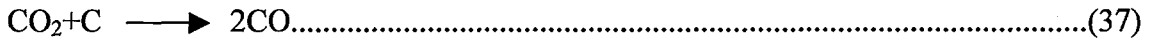
N₂ atmosferinde 500°C’tan sonra giderimde fazla bir değişiklik gözlenmedi. Hatta 550-600°C arasında artan piroliz sıcaklığıyla organik kükürt gideriminde beklenmeyen bir azalma görüldü. Organik kükürt miktarında gözlenen bu artma piritik sülfürün kömür matrisine yeni karbon-sülfür bağları oluşturarak bağlanmasından veya sülfür ihtiva eden gazların (başlıca H₂S) sekonder reaksiyonlarından kaynaklanabilir (Chen 2000).

N₂ atmosferinde 550°C’tan sonra organik kükürt gideriminde önemli bir artış gözlenmedi. 700°C’ta %62’lik bir değerle giderim oranı sabit kaldı. Bunun, ya kömürde tiyofenik kükürt ve aril sülfürler gibi kinetik olarak çok stabil olan organik kükürt türlerinin fazla oluşu nedeniyle meydana geldiğini veya organik sülfürün piroliz esnasında çok stabil olan diğer sülfür formlarına dönüşümünün sonucu olduğunu düşünebiliriz.

Karbondioksit atmosferinde 450°C’a kadar azot atmosferi ile yaklaşık aynı giderim görüldü. 450-500°C arasında organik kükürt muhtevasında bir artmanın oluşu yukarıda

anlatmış olduğumuz sebepten kaynaklanabilir. Şekil 4.6'ya bakıldığında giderim oranında 500°C'tan sonra bir artma görülmektedir. Bu durumun stabil organik kükürt türlerinin bozunma sıcaklığına ulaşılması sonucu kaynaklandığını söyleyebiliriz. Organik kükürt giderimi 700°C'ta bir sıçrama yapmış ve 800°C'ta %95 değerine ulaşmıştır.

Kömür matriksi ile CO₂ arasında meydana gelen



Reaksiyonu Boudouard reaksiyonu endotermik bir reaksiyon olup bu reaksiyonun 700°C civarında gerçekleştiği literatürde bildirilmektedir (Alejandra ve Fanor 1998).

Bu reaksiyon CO₂ atmosferinde organik kükürt gideriminde görülen bu yüksek değerlerin sebebi olabilir. Karbondioksit ile reaksiyona girerek fiziksel değişime uğrayan kömür matriksi, bozunarak uçuculaşan kükürt türlerinin kolayca difüzyonunu sağlamış olabilir.

Yine 800°C'ta giderimin çok artması kömürde çok stabil olan tiyofenik kükürt türlerinin bozunmuş olmasından kaynaklanabilir. Bu sonuç tiyofenik halkasının parçalanmasının 800°C civarında meydana geldiğini ifade eden literatür sonuçlarıyla uyum içerisindedir (Attar 1978).

Bu çalışmada elde edilen sonuçlar aşağıdaki şekilde özetlenebilir.

1. Piritik kükürt giderimi azot atmosferinde düşük sıcaklıklarda daha fazla iken karbondioksit atmosferinde yüksek sıcaklıklarda daha fazla oldu. N₂ atmosferinde %96 oranında, CO₂ atmosferinde ise %97 oranında gerçekleşti.

2.Organik kükürt giderimi karbondioksit atmosferinde daha etkili bir şekilde gerçekleşti. Giderim azot atmosferinde %62 ile sınırlanırken karbondioksit atmosferinde %95 değerine ulaşıldı.

Sonuç olarak pirolizin desülfürizasyon için etkili bir yöntem olduğunu söyleyebiliriz.



KAYNAKLAR

- Flagan, R., and Seinfeld, J.H., 1988. *Fundamentals of Air Pollution Engineering*. New Jersey, 3.
- İlter, S., 1979. *Günümüzün ve Geleceğin Sorunu Enerji*. Ankara. 8-24.
- Bayrakçeken, S., 1985. *Bazı Doğu Anadolu Kömürlerinin Klorlama ile Kükürtten Arıtılması*. Doktora Tezi, Atatürk Üniv. Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Kilgroe, J. D., 1984. "Coal Cleanning, Handbook of Air Pollution Technolugy." (Ed) by, S. Calvert, H. M. England, Wiley, New York. 434.
- Schobert, H., 1989. *The Geochemistry of Coal*. J. Chem, Educ. 66, 242.
- Erşahan, H., 1988. *Beypazarı Linyitlerinin Çabuk Pirolizi*. Doktora Tezi, Ankara Üniv., Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Elliott M. A., end Yohe G. R., 1981. *Coal Industry and Coal Research and Development in Perspective*. Chemistry of Coal Utilization, Wiley, New York, 1-55.
- Köksoy, M., 1985. *Yakıtlar Jeolojisi*. Hacettepe Üniv. Yayınları, A 54, Ankara. 159-163.
- Özpeker, I., *Kömürün Oluşumu, Petrografisi ve Sınıflandırılması, Kömür Kimyası ve Teknolojisi*. İstanbul. 7.
- Attar, A. end Hendrickson, G. G., 1982. "Coal Structure". (Ed.) by Robert A. Meyers, Academic Press, New York London. 132-198.
- Tsai, S. C., 1982. *Fundamentals of Coal Beneticiation and utilization*. Elsevier, Amstrerdam-Oxford, New York.
- Gonzales de Andres, A.L., Moinela, S,R. and Bermejo, J., 1990. *Influence of Coal Chlorination Conditions on Aliphatic/Aromatic Selectivity*. Fuel, 69,867.
- Mahajan, O. P., 1982. "Coal Structure." (Ed.) by Robert A. Meyers, Academic Press, New York London. 51-86.
- Whitehurst, D. D., 1978. "Organic Chemistry of Coal." (Ed.) by John W. Larsen, ACS symposium Series, No. 71, Washington D. C. 29.
- Damberger, H. H., Harvey, R,D., Ruch, R,R. and Thomas, J., 1984. "The Science and Technology of Coal and Coal Utilization." Chapter 2, (Ed.) by Bernard R. Cooper and William A. Ellingson, Plenum Press, New York-London. 7-44.

- Montano, P. A., Granoff, B. and Padrick, T.D., 1984. "The Science and Technology of Coal and Coal Utilization." Chapter 4, (Ed.) by Bernard R. Cooper and William A. Ellingson, Plenum Press, New York-London. 125-160.
- Allardice, D.J. end Evans, D. G., 1978. "Analytical Methods for Coal and Coal Products." Chapter II, (Ed.) by Clarence Karr, Jr., 349-375.
- Ode, W. H., 1963. "Chemistry of Coal Utilization." Chapter 5, (Ed.) by H. H. Lowry. 202.
- Attor, A., 1978. Chemistry, Thermodynamics and Kinetics of Reactions of Sulphur Coal-Gas Reactions. A Review, Fuel, 57, 201.
- Attor, A., end Corcoran, W. H., 1977. Sulphur Compounds in Coal. İnd. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 16, 168.
- Greer, R. T., 1977. "Coal Desulfurization Chemical and Physical Methods." (Ed.) by T. D. Wheelock, ACS Symposium Series, No.64, Washington D. C. 1-15.
- Sinnighe Damste, J. S. end De leeuw, J.W., 1992. Organically Bound Sulphur in Coal. A Moleculer Approach, Fuel Process Tech., 30, 109.
- Mellor, J. W., 1957. A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry, XIV, Longmans, Green and CO., london. 199-239.
- Akhmetov, N., 1969. Survey of Elements and Chemical Compounds, Inorganic Chemistry. (Trans.) by, A. Rosinlcin, Moskow, 290
- Nuhoğlu, Y., 1993. Muğla-Kemerköy Termik Santralinin oluşturacağı Çevre Kirliliğinin Ormanlar Üzerindeki Etkileri. Doktora Tezi, İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Zabunoğlu, K. ve Haktanır, İ., 1989. Samsun Azot Sanayi ve Karadeniz Bakır İşletmeleri Baca Emisyonlarının Çevredeki Tarım Alanlarına ve Bitkiler Üzerine Etkilerinin Araştırılması. Doğa Tr. J. Eng. Environ. Sci., 13, 140.
- Treshow, M., 1984. Effects of Air Pollutants on plant, Handbook of Air Pollution Technology. (Ed.) by, S. Calvert, H. M. Englund, Wiley, New York. 7.
- Müezzinoğlu, A., 1987. Hava Kirliliğinin ve Kontrolünün Esasları. Dokuz Eylül Üniv. Yayınları, No: 0908.87. DK.006.042, izmir. 1-39, 233-250.
- Robinson, E., 1984. Effects of Air Pollutants on the Atmosphere. Handbook of Air Pollution Technology. (Ed.) by, S. Calvert, H.M. Englund, Wiley, New York. 43.

- Önder, F., 1989. Biyolojik Bir Çevre Faktörü Olarak İnsanın Böcekler Üzerindeki Değişik Etkileri. *Canlılar ve Çevre*, M. A. Öztürk ve İ. Türkan (Der.), Ege Üniv., İzmir. 123.
- Jaffe, L. S., 1967. The Effects of Photochemical Oxidants on Materials. *J. Air Poll. Control Assoc.*, 17: 6, 375.
- Seinfeld, J. H., 1975. *Air Pollution Physical and Chemical Fundamentals*. Mc Graw-Hill, New York.
- Elliott, M. A., and Yohe G. R., 1981. Coal Industry and Coal Research and Development in perspective. *Chemistry of Coal Utilization*, Wiley, New York. 1-55.
- Cavallaro, J. A. and Deurbrouck, A. W., 1977. "Coal Desulfurization Chemical and Physical Methods." (Ed.) by T. D. Wheelock, ACS Symposium Series, No. 64, Wash. D. C. 35.
- Wheelock, T. D. and Markuzewski, R., 1984. Coal preparation and Cleaning. *The Science and Technology of Coal Utilization*, (Ed.) by, B. R. Cooper, A. William, New York. 47.
- Aplan, F. F., 1977. "Coal Desulphurization; Chemical and Physical Methods." (Ed.) by, T. D. Wheelock, ACS symp. Series, (64), Washington D. C. 70.
- Leonard, J. W., 1979. *Coal Preparation*. AIM, New York. (fourth edition).
- Meyers, R.A., 1977. *Coal Desulphurization*. Marrel Pekker, Inc., New York.
- L. Haji-Sulaiman, M. Z., and Scaroni, A. W., 1992. The Rate limiting Step in the Sulfation of Natural Limestones During Fluidized Bed Coal Combustion. *Fuel Process. Technol.*, 31, 193.
- Kargı, F., 1992. Biotechnological Methods, in *Environmental Engineering*, Doğa-Tr. *J. Eng. And Env. Sci.*, 16, 147.
- Friedman, S., Lacount, R, B. and Warzinski, R.P., 1977. "Coal Desulphurization, Chemical and Physical Methods." (Ed.) by T.D. Wheelock, ACS Symposium Series, No. 64, Washington D.C.. 164.
- Alper, E., Calimli, A., Seven, F. and Düzgören, M.K., 1989. Oxydesulphurization of Turkish Lignites in Acidic and Basic Slurries. *Fuel*, 68, 1081.
- Slaple, D., Shah, Y. T. and Joshi, J.B., 1980. Kinetics of Oxydesulphurization of Upper Freeport Coal. *Ind, Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 19, 294.

- Joshi, J. B. and Shah, Y. T., 1981. Kinetics of Organic Sulphur Removal from Coal by Oxydesulphurization. *Fuel*, 60, 612.
- Joshi, J. B., Shah, Y. T., Ruether, J. A. and Ritz, H. J., 1983. Particle Size Effects on Oxidation of Pyrite in Air/Water Chemical Coal Cleaning. *Fuel proc. Technol.*, 7, 173.
- Tsai, S., 1988. Chemical Desulfurization of west Kentucky Coal Using Air and Steam, *Ind. Eng. Chem Process Des. Dev.*, 25,126.
- Venier, C. G., Singh, M. M., Aida, T. and Squires, T. G., 1987. Oxydesulphurization of Coal. Further Studies of Oxy-Alkalinalysis. *Amer. Chem. Soc. Div. Fuel Chem.*, Vol 32, 120.
- Kara, H. and Ceylan, R., 1988. Removal of Sulphur from Four Central Anatolien Lignites by NaOH. *Fuel*, 67, 170.
- Yurowskii, A. Z., 1960. Sulphur In Coal. Academy of Sciences of the USSR. Moskow (translated into English and Published for U. S. Dept of Interior by Indian National Scientific Documentation Centre New Delhi, 1974).
- Kadioğlu, Y., Karaca, S. and Bayrakçeken, S., 1995. Kinetics of pyrite Oxidation in aqueous Suspension by Nitric acid. *Fuel proc. Technology*, 41, 273-287.
- Boron, D. J. and Taylor, S. R., 1985. Mild Oxidations of Coal, 1. Hydrogen peroxide Oxidation. *Fuel*, 64, 209.
- Gürses, A., 1986. Erzurum Bölgesi Kömürlerinin Hidrojen Peroksit ile Kükürten Arıtılmasının İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniv., Erzurum.
- Ali, A., Srivasta, S. K. and Haqua, R., 1922. Chemical Desulphurization of High Sulphur Coals. *Fuel*, 71, 835.
- Vasilakos, N. P. and Clinton, C. S., 1984. Chemical Beneficiation of Cal With Aqueous Hydrogen Peroxide I Sulphuric Acid Solutions. *Fuel*, 63, 1561.
- Ogunsela, O. M. and Asare, K. O., 1986. The electrochemical Behavior of Coal Pyrite 1. Effects of Mineral Source and Composition. *Fel*, 65, 811.
- Hsu, G. C., Kalvinskas, J. J., Gonguli, P, S. and Gavalos, G, R., 1977. "Coal Desulfurization, Chemical and physical Methods", (Ed.) by T. D. Wheelock, ACS Symposium Series, Chopter 4, No 64, Washington D. C. 206
- Vasilakos, N. P. and Corcoran, W. H., 1983. Solvent Effects in Coal Desulphurization by Chlorinalysis Near Ambient Temperature. *Fuel*, 62, 1111.

- Karaca, S., Kadioğlu, Y., Bayrakçeken, S. and Gülaboğlu, Ő., 1997. Chlorination Kinetics of Pyrite Mineral in two Turkish Lihgnites. *Fuel Processing Technology*, 50, 225-234.
- Onganer, Y., Kocakerim, M. M. and Alkan M., 1989. A Kinetic Study of Meyers Desulphurization of Asphaltite. *Fuel*, 68, 1043.
- Hamersma, J. W., Kraft, M. L. and Meyers, R. A., 1977 "Coal Desulfurization Chemical and Physical Methods." (Ed.) by T. D. Wheelock, ACS Symposium Series, No. 64, Wash D. C. 143.
- Oğuz, M. and Olcay, A., 1992. Desulphurization of Bolu-Göynük Lignite Using Cupric Chloride. *Fuel*, 71, 199.
- Pişkin, S., 1988. Kömürlerin Sıvılaştırılması, Kömür Kimyası ve Teknolojisi. O. Kural (Der), İstanbul. 411.
- Howard, J.B., 1981. Fundamentals of Coal Pyrolysis and Hydropyrolysis, *Chemistry of Coal Utilization*, (Ed.) by, M. A. Elliott, Wiley, New York. 665.
- Kou, J.C. W., 1984. Casification and Indirect Liquefaction. *The Science and Technology of Coal and Coal Utilization*, (Ed.) by, B. R. Cooper and A. William, Ellingson, New York. 163.
- Gryglewies, G., and Jasienko, S., 1988. Sulfur Groups in the Cokes Obtained From Coal of Different Ranks. *Fuel Process, Technol.*, 19, 51.
- Gülaboğlu, M. Ő., Tunç, M. ve Bayrakçeken, S., 1990. Piroliz Esnasında AŞkale linyitindeki Piritin Bozunma Kinetiğinin İncelenmesi. *Doğa Tr. J. Chem*, 14, 89.
- Küçükbayrak, S., ve Kadioğlu, E., 1989. Çan ve Çayırhan Linyitlerinin Pirolyzi. *Doğa-Tr, J. Chem.*, 13, 19.
- Jovanoviç, D. J., 1989. Kinetics of Thermal Decomposition of Pyrite in an Inert Atmosphere. *J. Therm. Anal.*, 35, 1483.
- Shyu, H-J., Vaishnava, P. P. and Montano, P. A., 1981. In-Situ Study of the Decomposition of Pyrite in an Oxygen Atmosphere. *Fuel*, 60, 1022.
- Hoare, I. C., Hurst, H. J. and Stuart, W. I., 1988. Thermal Decomposition of Pyrite Kinetic Analysis of Thermogravimetric Data, by Predictor-Corrector Numerical Methods. *J. Chem Soc. Faraday Trans. 1*, 3071.

- Japadeesh, M. S., and Seehra, M. S., 1981. Thermodynamic Studies of Conversion of Pyrite and Marcasite in Different Atmospheres (Vacuum, H₂, He and CO). *J. Phys D: Appl. Phys.* 14, 2153.
- Schwab, G. M., and Philinis, J., 1947. Reactions of Iron Pyrite, Its Thermal Decomposition, Reduction by Hydrogen and Air Oxidation, *J. Am-Chem. Soc.* 69, 2588.
- Sirinivasachor, S., and Boni, A. A., 1989. A Kinetic Model for Pyrite Transformations in a Combustion Environment. *Fuel*, 68, 829.
- Monterio, J. L. F., 1981. Thermal Decomposition of Pyrite in a Fluidized Bed. *The Can. J. Chem. Eng.*, 59, 511.
- Calistru, C. and Mihaila., 1972. Modelling of the Thermic Decomposition of Pyrite Process. *Chimica* 18, 97.
- Yperman, J., Franco, D., Mullens, J., Van Poucke, L. C., Grylewicz, G. and Jasienko, S. 1994. Determination of sulphur groups in pyrolysed low-rank coal by atmospheric-pressure t.p.r. *Fuel* vol.74. 9, 1261-1266
- Erşahan, H., Şara, O.N. and Boncukoğlu, R., 1997. Desulphurization of two Turkish lignites in an entrained flow reactor. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. Volume 44. 1, 65-74
- Öztaş, N. A. and Yürüm, Y. 2000. Pyrolysis of Turkish Zonguldak Bituminous Coal. Part 1. Effect of mineral matter. *Fuel*, vol 74, 1221-1227
- Furfari, S. and Cypres, R., 1983. Hydrolysis of a high-sulphur, high-calcite Italian Sulcis coal. 3. pyrite behaviour. *Fuel*, vol 62, 615.
- Chen, Ha-kan., Li, B. and Zhang, B., 2000. Transformation of sulphur during pyrolysis and hydrolysis of coal. *Fuel*. Vol 79, 1627-1631.
- Doğu, T., 1986. Yakma Sırasında Oluşan Kükürt Dioksitini Kireç Taşı ve Aktif Soda ile Tutulması. *Çevre*, 1, 1.
- Turalioğlu, S., 1994. Flue Gas Desulphurization by Wet lime Scrubbing. Dokuz Eylül Üniv. Fen Bilimleri Enst., Doktora Tezi.
- Whelock, T. D. 1977. Coal Desulfurization Chemical and Physical Methods. Symp. Series 64, Washington D. C., ix.
- Sirinivasachar, S., and Boni, A. A., 1989. A Kinetic Model for Pyrite Transformations in a Combustion Environment. *Fuel*, 68, 829.

- Skoog, D. A. and West, D. M., 1982. Fundamentals of Analytical Chemistry Hort-Sounders International Editions. 734.
- Montgomery, W. J., 1978. "Analytical Methods for Coal and Coal Products." Chapter 6, (Ed.) by Clorence Karr, JR. Academic Press, New York, San Fransisco, London, Vol 6, 192-196.
- Szekely, J., Evans, J. w. and Sohn, H. V., 1976. Gas-Solid Reactions. Academic press, New York. 205-247.
- Habashi, F., 1991. Exploiting the Boundary Layer. Educ. İn Chemistry, 28, N.2, 52-54
- Chakrobari, J. N., 1978. "Analytical Methods for Coal and Coal Products." Chapter 9, Edited by Clarence Karr, J. R., Academic Press, New York, San Fransisco, London. Vol I., 280-321.
- Gülensoy, H., 1977. Kompleksometrinin Esasları ve Kompleksometrik Ttirasyonlar. İstanbul Üniv. Yayını, 116.
- Alpar, S. R., Hakdigen, I. ve Bigat, T., 1982. Sinai Kimya Analiz Metodları. Birsen Kitabevi Yayınları, İstanbul. (altıncı baskı) 28.
- Ekinci, E., ve Hasancan, O., 1988. Kömürlerin Sıvılaştırılması, Kömür Kimyası ve Teknolojisi, O. Kural (Der). İstanbul. 632.
- Attar, A., 1978. Thermodynamics and Kinetics of Reactions of Sülphürin Coal Gas Reactions. Fuel, Vol 57, 201-202.
- Cleyle, Peter J., 1984. Decomposition of pyrite and trapping of sulphur in a cool matrix during pyrolysis of coal. Fuel, Vol 63, 1579-1582.
- Cypres, R., Ghodsi, M., and Stocq, R., 1981. Behaviour of pyrite during hydrogenation of graphite at atmospheric pressure. Fuel, Vol 60, 247-250.
- Lin, L., Khang, S. J. and Keener, T. C., 1997. Coal desulphurization by mild pyrolysis in a dual-auger coal seeder. Fuel Processing Technology. 53, 15-29
- Alejandra, M., and Fanor, M., 1998. Reactivity of coal gasification with steam end CO₂. Fuel, vol 77, 15, 1831-1839.

ÖZGEÇMİŞ

1972 yılında Erzurum Oltu'da doğdu. İlk, Orta ve Lise öğrenimini Erzurum'da tamamladı. 1990 yılında girdiği Atatürk Üniversitesi Eğitim Fakültesi Kimya Bölümü'nden 1994 yılında mezun oldu. Ekim 1996'da başladığı Yüksek Lisans eğitimine çeşitli nedenlerle bir süre ara verdi. Mart 2002'de Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans Öğrenimini tamamladı. Halen Milli Eğitim Bakanlığı emrinde öğretmen olarak çalışmaktadır.

