

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Çan'keles ve ağaçlı liny.
anar. art. gid.

Yüksek Lisans Tezi

Belma Kın

YILDIZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

6000

46

**ÇAN, KELES VE AĞAÇLI LİNYİTLERİNİN
ANORGANİK ARTIKLARININ GİDERİLMESİ**

(YÜKSEK LİSANS TEZİ)

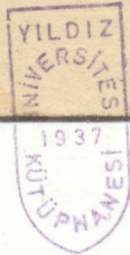
KİM. MÜH. Belma KIN

İstanbul - 1987

YILDIZ UNIVERSİTESİ
GENEL KİTAPLIĞI

R 361

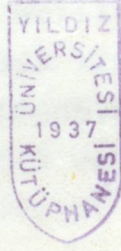
Kot : 57
Alındığı Yer : Fen Bil. Enst.
Tarih : 16/03/1989
Fatura :
Fiatı : 4000 TL
Ayniyat No : 1/3
Kayıt No : 45960
UDC : 54 378.242
Ek :



YILDIZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



ÇAN, KELES VE AĞAÇLI LİNYİTLERİNİN
ANORGANİK ARTIKLARININ GİDERİLMESİ



57

(YÜKSEK LİSANS TEZİ)

KİM. MÜH. Belma KIN

İSTANBUL - 1987

TEŞEKKÜR

Tez çalışması olarak bu konuyu bana veren, çalışmalarımı yönlendiren ve her aşamasında bana yardımcı olan tez yöneticim Bölüm Başkanımız, Sayın Prof.Dr. Salih DİNÇER'e teşekkür ederim. Araştırmalarım sırasında yardımlarını gördüğüm Doç.Dr. Abdülkadir KUYULU'a teşekkür ederim. Ayrıca yetişmemi ve yönlenmemi sağlayan tüm saygıdeğer hocalarıma, çalışmalarım sırasında gerekli kimyasal maddelerin teminini sağlayan dostlarıma ve metil kloroformu sağlayan Dow Chemical Şirketine teşekkür etmeyi bir borç bilirim. Çalışmalarım sırasında yardımlarını gördüğüm Arş. Gör. Melike CEMALOĞLU, Arş. Gör. Vahdet YILMAZ'a ve yardımlarını esirgemeyen tüm arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Tüm öğrenim yaşamımda olduğu gibi tez çalışmalarım sırasında da her tür yardım ve desteği sağlayan aileme de teşekkür ederim.

% 1,46'ya indirilmiştir.

ÖZET

Örijinal Keles linyit örneği içindeki toplam kükürt içeriği kuru temel üzerinden % 2,93 değerinden, % 1,03 değerine düşürülmüştür. Sülfatık kükürt değeri kuru temel üzerinden % 0,31'den, % 0,23'e, piritik kükürt değeri % 1,80'den, % 0,66'ya, organik kükürt değeri ise % 0,32'den, % 0,14'ye indirilmiştir.

Bu çalışmada Çan K4 (Bursa), Keles (Bursa), Ağaçalı (İstanbul) linyit örneklerinin klor gazı kullanılarak anorganik artıklarının giderilmesi incelenmiştir. Çözücü olarak su ve metil kloroform-su karışımı kullanılmıştır. Ayrıca temizlenmiş linyit örneği için, örneğin külünde kalan kükürt miktarı belirlenmiştir.

Klor gazı kullanarak linyit örneğinden kükürt uzaklaştırılması çalışmalarında anorganik artıkların yanında, organik kükürdün de giderilebildiği görülmüştür. Linyit örneği -0,144 mm tane boyutuna indirilmiş, çözücü olarak su ve metil kloroform-su karışımı kullanılmıştır. Linyit süspansiyonundan 1-5 saat klor gazı geçirilmiştir. İşlem 74 °C ve 1 atm.de yapılmıştır.

Klorlama ile kükürt giderilmesinde zaman parametresi incelenmiş, zaman arttıkça linyit örneğinde kükürt gideriminin arttığı görülmüştür.

Çan K4 linyit örneği, çözücü olarak su kullanılarak klorlama işlemine tabi tutulmuş, ancak çözücü olarak metil kloroform-su karışımı kullanıldığında, kükürt gideriminin arttığı görülmüştür.

Örijinal Çan K4 linyit örneği içindeki toplam kükürt içeriği kuru temel üzerinden % 3,58 değerinden, % 2,15 değerine düşürülmüştür. Sülfatık kükürt değeri kuru temel üzerinden % 0,69'dan, % 0,37'e, piritik kükürt değeri % 0,97'den, % 0,32'e, organik kükürt değeri ise % 1,92'den

% 1,46'a indirilmiştir.

Orijinal Keles linyit örneği içindeki toplam kükürt içeriği kuru temel üzerinden % 2,93 değerinden, % 1,03 değerine düşürülmüştür. Sülfatik kükürt değeri kuru temel üzerinden % 0,81'den, % 0,23'e, piritik kükürt değeri % 1,80'den, % 0,66'a, organik kükürt değeri ise % 0,32'den, % 0,14'e indirilmiştir.

Orijinal Ağaçlı linyit örneği içindeki toplam kükürt içeriği kuru temel üzerinden % 6,21 değerinden, % 0,92 değerine düşürülmüştür. Sülfatik kükürt değeri kuru temel üzerinden % 3,38'den, % 0,29'a, piritik kükürt değeri % 1,41'den, % 0,30, organik kükürt değeri ise % 1,42'den, % 0,33'e indirilmiştir.

Orijinal linyit örneklerinin küllerinde kükürt tesbit edilmiştir. Ancak temizlenmiş linyit örneklerinin küllerinde kükürt tesbit edilememiştir. Bu durum ise temizlenmiş linyit örneğinde geriye kalan kükürdün yanma esnasında tamamının havaya geçtiğini göstermektedir.



ABSTRACT

In this work, the reduction and removal of inorganic materials from Çan K4 (Bursa), Keles (Bursa), Ağaçlı (İstanbul) lignite samples was studied using chlorine gas. Lignite samples were mixed either with water or methyl chloroform-water mixture. The sulphur content of the ash of the treated lignite samples was also determined.

When using chlorine gas in removing inorganic materials from the lignite samples, organic sulphur was also removed. For the experiments lignite samples were brought to a particle size of $-0,144$ mm. Chlorine gas was bubbled through a suspension of lignite either in water or in methyl chloroform-water mixture for time periods of 1-5 hr. The temperature and pressure used in the experiments were 74°C and atmospheric pressure, respectively.

Effect of time in the removal of sulphur from lignite samples was also studied and it was observed that removal of sulphur increased with increase in time.

Çan K4 lignite sample was mixed water and chlorine gas was bubbled through a suspension of Çan K4 lignite sample. But an increase in the removal of sulphur was observed when lignite sample was mixed with methyl chloroform-water mixture.

The percentage of the total sulphur in the original Çan K4 lignite sample was reduced from $3,58\%$ to $2,15\%$ & moisture free basis. The sulfatic, pyritic and organic



İÇİNDEKİLER

	SAYFA
TEŞEKKÜR	I
ÖZET	II
ABSTRACT	IV
İÇİNDEKİLER	V
ÇİZELGE LİSTESİ	IX
ŞEKİL LİSTESİ	XI
I. GİRİŞ	1
2. KAYNAK TARAMASI	2
2.1 KÖMÜRDEN KÜKÜRDÜN UZAKLAŞTIRILMASI	3
2.1.1. FİZİKSEL YÖNTEMLER	3
2.1.1.1. Köpük Yüzdürme Yöntemi	4
2.1.1.2. Elektrostatik Ayırma Yöntemi	4
2.1.1.3. Manyetik Ayırma Yöntemi	5
2.1.1.4. Diğer Yöntemler	5
2.1.2. BİYOKİMYASAL YÖNTEMLER	5
2.1.3. KİMYASAL YÖNTEMLER	6
2.1.3.1. Kimyasal Ufaltma	6
2.1.3.2. Çeşitli Gaz Ortamlarında Koklaştırma	6
2.1.3.3. Yaş Kimyasal Yöntemler	6
2.1.3.3.1. Kostik Çözeltisi İle Ekstraksiyon ..	7
2.1.3.3.2. Meyers Yöntemi ...	7
2.1.3.3.3. Klor Gazı Kullanarak Küçük Giderme	8

3.2.6. Klorlama Yönteminin Fesat Etkenleri Üzerinde Etkileri	2.1.3.3.4. Nitrik Asit Çözeltisi İle Kükürt Giderme	12
4. DENEYSEL SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ	2.1.3.3.5. Sıvılaştırılmış Kükürt Dioksitle Giderme	12
4.1. KLORLAMA YÖNTEMİ	2.1.3.3.6. Hidrojen Peroksitle Giderme	12
4.1.1. Su Hacimlerinin Değiştirilmesi	2.1.4. ELEKTROKİMYASAL YÖNTEM	12
2.2. KÖMÜRDEKİ KÜKÜRDÜN YAPISI VE DAĞILIMI	2.2.1. Anorganik kükürt	13
2.2.1.1. Disülfürler	2.2.1.2. Sülfatlar	13
2.2.1.2. Sülfatlar	2.2.1.3. Sülfürler	13
2.2.1.3. Sülfürler	2.2.1.4. Elementel kükürt	14
2.2.1.4. Elementel kükürt	2.2.2. Organik Kükürt	14
2.2.2. Organik Kükürt		
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR		15
3.1. ÇALIŞMADA KULLANILAN MATERYALLER		16
3.1.1. Linyit Örneklerinin Hazırlanması		16
3.1.2. Kullanılan Çözücüler		16
3.1.3. Klorlama İşlemlerinin Yapıldığı Düzenek		17
3.1.4. Klorlama İşlemlerinin Yapılışı		17
3.1.5. Klorlama İşlemlerinin Sonucunda Elde Edilen Ürünlerin Analizleri		20
3.1.6. Klorlama İşlemlerinin Sonucunda Elde Edilen Linyit Örneklerinin Çeşitli Bileşenlerinin Hesaplanması		21
3.2. DENEL KISIM		21
3.2.1. Su Hacimlerinin Değiştirilmesi		21
3.2.2. Çözücü Olarak Su Kullanıldığında Zamanın Değiştirilmesi		22
3.2.3. Metil Kloroform-Su Karışımında Su Miktarının Değiştirilmesi		22
3.2.4. Metil Kloroform-Su Karışımı Çözücü Olarak Kullanıldığında Zamanın Değiştirilmesi		23
3.2.5. Külde Kalan Kükürt		24
5. SONUÇ VE ÖNERİLER		
5.1. SONUÇLAR		
5.2. ÖNERİLER		
5.3. EKLER		
5.3.1. EK I. ANALİZ YAPILTIŞI		
5.3.2. EK II. HESAPLAMANIN YAPILTIŞI		

3.2.6. Klorlama Yöntemi İle Meyers Yönteminin Keles ve Ağaçlı Linyit Örnekleri Üzerinde Karşılaştırılması	25
4. DENEYSEL SONUÇLARIN İNCELENMESİ VE DEĞERLENDİRİLMESİ	41
4.1. KLORLAMA YÖNTEMİ	42
4.1.1. Su Hacimlerinin Değiştirilmesi	42
4.1.2. Çözücü Olarak Su Kullanıldığında Zamanın Değiştirilmesi	43
4.1.3. Metil Kloroform-Su Karışımında Su Miktarının Değiştirilmesi	43
4.1.4. Metil Kloroform-Su Karışımı Çözücü Olarak Kullanıldığında Zamanın Değiştirilmesi	43
4.1.4.1. Çan K4 Linyiti	43
4.1.4.2. Keles Linyiti	44
4.1.4.3. Ağaçlı Linyiti	44
4.1.5. Külde Kalan Kükürt	44
4.1.6. Klorlama Yöntemi Ve Meyers Yöntemi İle Alınan Sonuçların Keles ve Ağaçlı Linyit Örnekleri İçin Karşılaştırılması	45
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	47
KAYNAKLAR	49
EKLER	
EK I. ANALİZ YÖNTEMLERİ	52
I.1. Kömürde Nem Tayini	53
I.2. Kömürde Uçucu Madde, Kok, Sabit Karbon Tayinleri	55
I.3. Kömürde Kül Tayini	58
I.4. Kömürde Kükürt Türleri Tayini	60
I.4.1. Sülfatik Kükürt Tayini	60
I.4.2. Piritik Kükürt Tayini	62
I.5. Toplam Kükürt Tayini	63
I.6. Külde Kükürt Tayini	66
I.7. Kömürde Klor tayini	67
EK II. HESAPLARIN SABİT KARBON ÜZERİNDEN YAPILIŞI	70

ÇİZELGE 3.2.5.1. Çan K4 linyitinin külde kükürt analiz sonuçları 26

ÇİZELGE 3.2.5.2. Keles linyitinin külde kükürt analiz sonuçları 37

ÇİZELGE 3.2.5.3. Aşağı linyitinin külde kükürt analiz sonuçları 38

ÇİZELGE 3.2.1.1. Çan K4 linyitinin değişik su hacimlerinde klorlanması sonucunda kükürdünün giderilmesine ilişkin analiz sonuçları .. 26

ÇİZELGE 3.2.2.1. Çan K4 linyitinin çözücü olarak su ile karıştırılarak değişik zamanlarda klorlanması sonucunda kükürdünün giderilmesine ilişkin analiz sonuçları 28

ÇİZELGE 3.2.3.1. Çan K4 linyitinin metil kloroform-su karışımında su miktarının değiştirilerek klorlanması sonucunda kükürdünün giderilmesine ilişkin analiz sonuçları 30

ÇİZELGE 3.2.4.1. Çan K4 linyitinin metil kloroform-su karışımında değişik zamanlarda klorlanması sonucunda kükürdünün giderilmesine ilişkin analiz sonuçları 32

ÇİZELGE 3.2.4.2. Keles linyitinin metil kloroform-su karışımında değişik zamanlarda klorlanması sonucunda kükürdünün giderilmesine ilişkin analiz sonuçları 34

ÇİZELGE 3.2.4.3. Aşağı linyitinin metil kloroform-su karışımında değişik zamanlarda klorlanması sonucunda kükürdünün giderilmesine ilişkin analiz sonuçları 35

ÇİZELGE LİSTESİ

SAYFA

ÇİZELGE	3.2.5.1.	Çan K4 linyitinin külde kükürt analiz sonuçları	36
ÇİZELGE	3.2.5.2.	Keles linyitinin külde kükürt analiz sonuçları	37
ÇİZELGE	3.2.5.3.	Ağaçlı linyitinin külde kükürt analiz sonuçları	38
ÇİZELGE	3.2.6.1.	Meyers yöntemi ile klorlama yönteminin Keles linyiti için karşılaştırılması	39
ÇİZELGE	3.2.6.2.	Meyers yöntemi ile klorlama yönteminin Ağaçlı linyiti için karşılaştırılması	40
ŞEKİL	3.2.1.	Çan K4 linyitinde su miktarının değişmesinin toplam kükürt giderimine etkisi	27
ŞEKİL	3.2.2.	Çan K4 linyitinde çözülür olarak su kullanıldığında zamanın değiştirilmesinin kükürt türleri giderimine etkisi	29
ŞEKİL	3.2.3.	Çan K4 linyitinde metil kloroform-su karışımında su miktarının değiştirilmesinin toplam kükürt giderimine etkisi	31
ŞEKİL	3.2.4.	Çan K4 linyitinde metil kloroform-su karışımında zamanın değiştirilmesinin kükürt türlerinin giderimine etkisi	33

ŞEKİL LİSTESİ

GİRİŞ

SAYFA

- ŞEKİL 2.1. Klorlama yönteminin şeması 11
- ŞEKİL 3.1. Klorlama işlemlerinin yapıldığı
deneysel düzenek 18
- ŞEKİL 3.2. Kükürt türleri tayininin yapıldığı
deneysel düzenek 19
- ŞEKİL 3.2.1. Çan K4 linyitinde su hacimleri-
nin değişmesinin toplam kükürt
giderimine etkisi 27
- ŞEKİL 3.2.2. Çan K4 linyitinde çözücü olarak
su kullanıldığında zamanın de-
ğiştirilmesinin kükürt türleri gide-
rimine etkisi 29
- ŞEKİL 3.2.3. Çan K4 linyitinde metil kloroform-
su karışımında su miktarının de-
ğiştirilmesinin toplam kükürt gi-
derimine etkisi 31
- ŞEKİL 3.2.4. Çan K4 linyitinde metil kloroform-
su karışımında zamanın de-
ğiştirilmesinin kükürt türlerinin gide-
rimine etkisi 33

GİRİŞ

Güncel sorunlarımızdan biri de çevre kirliliğidir. Ülkemizdeki linyitlerin yüksek oranda kükürt içermesi hava kirliliği açısından ciddi bir sorun teşkil etmektedir.

Yanma sırasında oluşan kükürtlü, azotlu ve karbonlu bileşikler hava kirliliğine neden olmaktadır. Bunların en zehirlisi olan kükürtlü bileşiklerin büyük bir kısmı SO_2 , az bir kısmı SO_3 halindedir. SO_2 havanın nemi ve yağmur suyuyla birleşerek H_2SO_4 oluşturur. SO_2 'nin havadaki derişimi % 0,07-0,1 arasında olursa ölüme yol açmaktadır.

Bu olumsuz etkileri nedeniyle havadaki kükürt bileşiklerinin derişimini azaltmak üzere birçok araştırma yapılmıştır ve halen yapılmaktadır.

2. KAYNAK TARAMASI

2.1. KÖMÜRDEN KÜKÜRDÜN UZAKLAŞTIRILMASI

Kömürün kükürdünün giderilmesinde uygulanan yöntemler dört ana gruba ayrılabilir. Bu yöntemler :

- Fiziksel yöntemler
- Biyokimyasal yöntemler
- Kimyasal yöntemler
- Elektrokimyasal yöntemler

2. KAYNAK TARAMASI

2.1.1. FİZİKSEL YÖNTEMLER

Fiziksel yöntemler ile sadece piritik kükürt uzaklaştırılabilir. Kömürün ve piritin fiziksel özelliklerinin farklı olmasından yararlanılarak uygulanan bu yöntemlerin başarısı, kömürün piritik kükürt içeriği ve tane büyüklüğü ile sınırlıdır. Pirit, kömür içinde çok ince taneler halinde bulunuyor ise, kömürü küçük tane boyutlarına kadar öğütmek gerekir.

Bu yöntem yardımıyla organik kükürdü uzaklaştırmak mümkün değildir. Toplam kükürt giderme verimini sadece piritik kükürt yüzdesi belirlemektedir.

Bu yöntemlerle kükürdün tamamen uzaklaştırılması mümkün olmadığından, bu yöntemle temizlenmiş kömürleri yakarken, bacası gazlarındaki kükürtle bileşiklerin tutulması ile hava kirliliği büyük ölçüde önlenebilir (1).

2.1.1.1. Köpük Yüzdürme Yöntemi

Çok ince taneli kömürlere piritik kükürdün uzaklaştırılması konusunda bir çok araştırma yapılmış ve halen yapılmaktadır. Bu çalışmalar genellikle piritin çöktürülüp, kömürün yüzdürülmesi veya kömürün çöktürülüp piritin yüzdürülmesi esasına dayanmaktadır.

2. KAYNAK TARAMASI

2.1. KÖMÜRDEN KÜKÜRDÜN UZAKLAŞTIRILMASI

Kömürün kükürdünün giderilmesinde uygulanan yöntemler dört ana gruba ayrılabilir. Bu yöntemler :

- Fiziksel yöntemler
- Biyokimyasal yöntemler
- Kimyasal yöntemler
- Elektrokimyasal yöntemler

2.1.1. FİZİKSEL YÖNTEMLER

Fiziksel yöntemler ile sadece piritik kükürt uzaklaştırılabilir. Kömürün ve piritin fiziksel özelliklerinin farklı olmasından yararlanılarak uygulanan bu yöntemlerin başarısı, kömürün piritik kükürt içeriği ve tane büyüklüğü ile sınırlıdır. Pirit, kömür içinde çok ince taneler halinde bulunuyor ise, kömürü küçük tane boyutlarına kadar öğütmek gerekir.

Bu yöntem yardımıyla organik kükürdü uzaklaştırmak mümkün değildir. Toplam kükürt giderme verimini sadece piritik kükürt yüzdesi belirlemektedir.

Bu yöntemlerle kükürdün tamamen uzaklaştırılması mümkün olmadığından, bu yöntemle temizlenmiş kömürleri yakarken, baca gazlarındaki kükürtlü bileşiklerin tutulması ile hava kirliliği büyük ölçüde önlenir (1).

2.1.1.1. Köpük Yüzdürme Yöntemi

Çok ince taneli kömürlerden piritik kükürdün uzaklaştırılması konusunda bir çok araştırma yapılmış ve halen yapılmaktadır. Bu çalışmalar genellikle piritin çöktürülüp, kömürün yüzdürülmesi veya kömürün çöktürülüp piritin yüzdürülmesi esasına dayanmaktadır. Bu yöntemde, su içinde çalkalanan ince taneli kömür süspansiyonlarından hava kabarcıkları geçirilmektedir. Böylece belirli bir yüzey özelliğine sahip olan tanecikler hava kabarcıklarına bağlanmakta ve süspansiyonun üzerinde tutulmaktadır. Bu yüzey özelliğine sahip olmayan diğer tanecikler ise geride kalmaktadır. Bu arada, suyun yüzey gerilimini azaltmak ve süspansiyon üzerinde kararlı bir köpük elde etmek amacıyla sisteme köpük yapıcı bir madde ilave edilmektedir. Bu yöntemde şlamlaşmanın bol olduğu malzemede yöntemin başarısı yok olmaktadır. Şlam probleminin olmadığı hallerde, % 80-90 oranlarında piritik kükürdün giderildiği araştırmalarda bulunmuştur. Ancak aşırı reaktif gereksinimi, maliyetlerin yüksekliği ve kömür geri kazanım veriminin düşüklüğü nedenlerinden dolayı bu yöntem ile piritin uzaklaştırılması ekonomik gözükmemektedir (2, 3).

2.1.1.2. Elektrostatik Ayırma Yöntemi

Yöntem, iletkenlikleri farklı taneciklerin elektrik alanında birbirinden ayrılması esasına dayanır. Yüzey iletkenliği düşük olan taneler döner silindirin yüzeyinde daha uzun süre yapışık kaldığından, tanecikler farklı yerlere düşerler. Pirit ve kömür minerallerinin iletkenlikleri arasındaki farkı arttırmak için, ısıtma, ışınlama, yüzeye bir sıvı tabakası adsorpsiyonu gibi ön işlemler uygulanır.

Piritik kükürtte % 90 giderme sağlayan bu yöntemin avantajı, kömür kurutma sorununun olmamasıdır (1).

2.1.1.3. Manyetik Ayırma Yöntemi

Bu yöntemde amaç, farklı manyetik iletkenliğe sahip taneciklerin manyetik alanda birbirlerinden ayrılmasıdır.

2.1.3.1. Kimyasal Ufaltma

Manyetik yöntemle kükürt giderme işlemi, kömürün mineral dağılım analizine göre hacimce % 50'den fazla pirit ve mineral madde içermesi halinde uygulanabilir. Bu yöntemle anorganik kükürdün % 70-90'ı yanında külün de önemli bir miktarı giderilebilir (1).

2.1.1.4. Diğer Yöntemler

Jigler, ağır ortam ayırıcıları, sarsıntılı masalar, gibi yöntemler kullanılarak birçok çalışmalar yapılmıştır.

2.1.2. BİYOKİMYASAL YÖNTEMLER

Kömürün kükürdünün biyokimyasal yöntemlerle giderilmesi konusunda yapılan araştırmalar, asitli mineral suda bulunan bazı bakterilerin demir ile kükürdü oksitlediklerini, fakat organik kükürt bileşiklerini etkileyemediklerini göstermiştir. Bazı araştırmacılar asitli mineral sularda bulunan *Ferrobacillus ferrooxidans* bakterilerinin piritin ve markazitin hava oksidasyonlarında katalizör rolü oynadıklarını saptamışlardır.

Thiobacillus ferrooxidans ve *Thiobacillus ferrooxidans* TH1 mikroorganizmaları ile yapılan çalışmalarda, sıcaklık, pH, katı-sıvı oranı, tane büyüklüğü ve havalandırmanın kükürt miktarı üzerine etkileri gözlenmiştir (4). Özellikle piritik kükürtte optimum koşullarda 16 günlük bir süre içinde % 92'lik azalma olduğu saptanmıştır.

Termofilik sülfür oksitleyici organizma *sulfobolus acidocaldarius* kullanılmasıyla (pH= 1-4, 60-90°C) % 50'ye

varan ölçüde organik kükürt giderilebilmiştir (5).

2.1.3. KİMYASAL YÖNTEMLER

2.1.3.1. Kimyasal Ufaltma

Bu yöntemde kömür; metanol, amonyak gazı, derişik amonyak çözeltileri, sıvılaştırılmış amonyak gibi uygun bir kimyasal maddenin etkisine maruz bırakılmaktadır. Bu işlem sonunda, kömür çözünmeksizin dağılmaktadır. Organik ve anorganik bileşenler arasındaki bağlar seçimli olarak parçalanmakta, piriti de içeren kül yapıcı maddenin çoğu aşırı derecede ufalmaksızın serbest hale gelmektedir (3).

2.1.3.2. Çeşitli Gaz Ortamlarında Koklaştırma

Kömürün kükürdünün giderilmesi amacı ile yapılan koklaştırma deneylerinde, inert olarak azot veya karbondioksit gazları; indirgen olarak hidrojen, su buharı veya amonyak; oksitleyici gaz olarak da hava veya oksijen kullanılmaktadır. Kömürün içerdiği kükürt türlerinin koklaştırma sırasındaki davranışları, kullanılan gazın cinsine bağlı olarak değişmektedir.

2.1.3.3. Yaş Kimyasal Yöntemler

Reaktifin, kömürün içerdiği piritik ve sülfatik veya organik kükürde etkimesi, reaktifin geri kazanılabilmesi, reaktifin kömürden ayrılabilmesi için tepkimeye girmeden ve girdikten sonra, ya kolay çözünebilir veya kolay uçurulabilir olması ve reaktifin geri kazanma maliyetinin ucuz olması gibi etmenler, yöntemin seçilmesinde ve başarısında önemli rol oynar. Uygulanan yöntemler aşağıdaki gibi sıralanabilir :

- Kostik çözeltisi,
- Meyers yöntemi,

çözeltilebilir. Klorlama, kömürden uzaklaştırılır (7).

- Nitrik asit çözeltileri,

- Sıvılaştırılmış kükürt dioksit,

- Hidrojen peroksit.

2.1.3.3.1. Kostik Çözeltisi İle Ekstraksiyon

Erimiş Kostik :

Bu yöntemde, 250°C civarında piritin erimiş kostik içinde çözünebilen sülfürlere dönüştüğü saptanmıştır. Ağırlıkça 1:1 oranındaki NaOH ve KOH karışımından 4 kısım, 1 kısım kömür ile reaksiyona sokulur. İşlem sonunda kostiğin üzerinde bir faz oluşturan kömür ayrılır ve yıkanır.

Bu yöntem ile piritik kükürdün tümü kömürden uzaklaştırılabilmektedir. 150°C'nin altında piritik kükürtte önemli bir azalma olmazken, 225°C'nin üstünde organik kükürdün bir kısmını da gidermek mümkün olmaktadır.

Yöntemin sakıncalı yanları, erimiş kostiğin donmaması için sistemi sürekli olarak belli bir sıcaklıkta tutma zorunluluğu ve erimiş kostiğin korozif etkisidir (1).

Sulu Kostik :

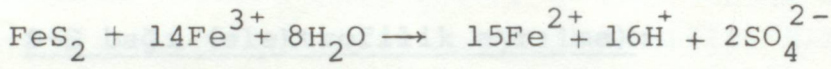
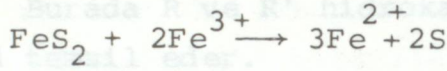
Bu yöntemde, yapılan çalışmalarda % 10'a kadar NaOH, % 2 civarında Ca(OH)₂ içeren ekstraksiyon çözeltisi ile 225-235°C sıcaklıkta ve 23-165 atm basınç altında, kömürden büyük oranda kükürt, kül ve zehirli metallerin giderilebildiği belirtilmiştir. İşlemin sonunda ekstraksiyon çözeltisinden CO₂ geçirerek kostiği Na₂CO₃'a çevirmek, kükürdü H₂S halinde uzaklaştırmak ve CaO ilavesiyle kostiği geri kazanmak mümkündür (6).

2.1.3.3.2. Meyers Yöntemi

Bu yöntemde piritik kükürt, Fe³⁺ iyonlarını içeren

çözeltiler yardımıyla kömürden uzaklaştırılır (7).

Ince öğütülmüş kömür tozu Fe^{3+} iyonları içeren bir çözelti ile reaksiyona sokulursa, Fe^{3+} iyonları, piritik kükürdü elementel kükürde yükseltgerken kendisi Fe^{2+} iyonuna indirgenir. Çözelti süzülerek kömürden ayrılır. Kömür, yıkandıktan sonra vakum altında ısıtılarak kurutulur ve serbest kükürdünün büyük bir kısmı bu kurutma sırasında buharlaşır. Kalan kükürdün tekrar yıkama, ısıtılarak kurutma veya çözücü (benzen, kerosen, parakeresol) ile yapılan ekstraksiyon sonucunda giderilmesi mümkündür. İlgili reaksiyonlar aşağıda verilmiştir :



Meyers tarafından yapılan çalışmalarda tüketilen Fe^{3+} iyonlarının geri kazanılması için bir yöntem önerilmiştir. Bu yöntemde, kullanılmış ekstraksiyon çözeltisinden hava geçirilmekte ve çözeltideki Fe^{2+} iyonları yeniden Fe^{3+} iyonlarına yükseltgenmektedir. Meyers yöntemi ile piritik kükürt, % 83-99 oranında uzaklaştırılabilmektedir.

2.1.3.3.3. Klor Gazı Kullanarak Kükürt Giderme

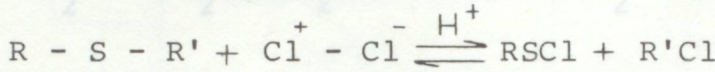
Klorlama ile kömürden kükürt giderme işleminde, kömür -0,149 mm tane boyutuna indirilmektedir (8). Çözücü olarak metil kloroform-su karışımı kullanılmaktadır. Klor gazı, 1-4 saat ve atmosferik basınçta, toz edilmiş (-0,149 mm) kömürün bir süspansiyonu içinden geçirilmektedir. İşlem $74^{\circ}C$ 'de yapılmaktadır. Kömür çamuru, solventi geri kazanmak için distile edilir. Klorlanmış kömür, 2 saat için $50-70^{\circ}C$ 'de su ile hidroliz edilir ve sonra filtre edilir. Kömür filtre kabı kurutulur. Yaklaşık olarak 1 saat için buhar veya vakum atmosferinde $300-500^{\circ}C$ 'da ısıtma ile kloru giderilir.



Reaksiyonlar :

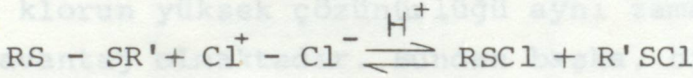
Kömürde S-S bağları ve C-S bağları, sülfür atomunun elektron itme tabiatı ve elektron serbest bırakma nedeni ile reaktivlik hayli yüksek olabilecektir. Organik bileşiklerde S-S ve C-S bağlarının bölünmesi, polimer ve kükürt kimyasında deneysel olarak ispat edilmiştir.

C-S bağ ayrılması :

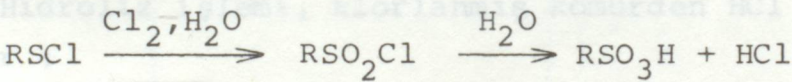


Burada R ve R' hidrokarbon grublarını gösterir ve S kükürdü temsil eder.

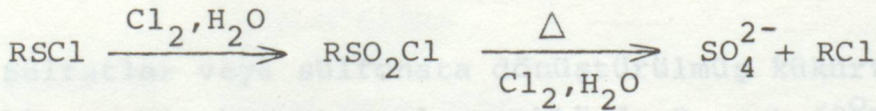
S-S bağı (elektrofilik ayrılma) :



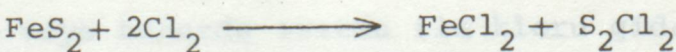
Sülfata dönüşme :

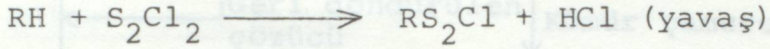
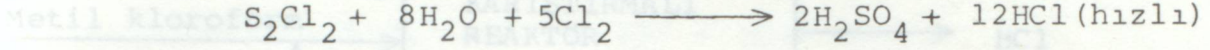
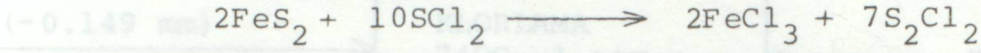
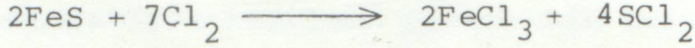


veya,



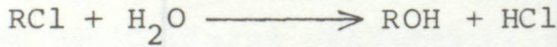
Piritik kükürt:





Organik çözücü ortamı, kömürün yapısal genişmesini daha da artırır. Bu sebeple birçok organik sülfür daha az klorlama derecesi ile çıkarılabilir. Organik çözücünün etkisi ile kömürün yapısal genişmesi, klorun sülfür bileşiklerinin içine girebilmesini daha çok sağlayabilir. Bir organik çözücüde klorun yüksek çözünürlüğü aynı zamanda, kükürt giderme için avantaj olmaktadır. Bundan başka, bir organik çözücü, organik sülfür bileşiklerinin bazılarını çözebilir.

Hidroliz işlemi, klorlanmış kömürden HCl üretmek için uygulanır :

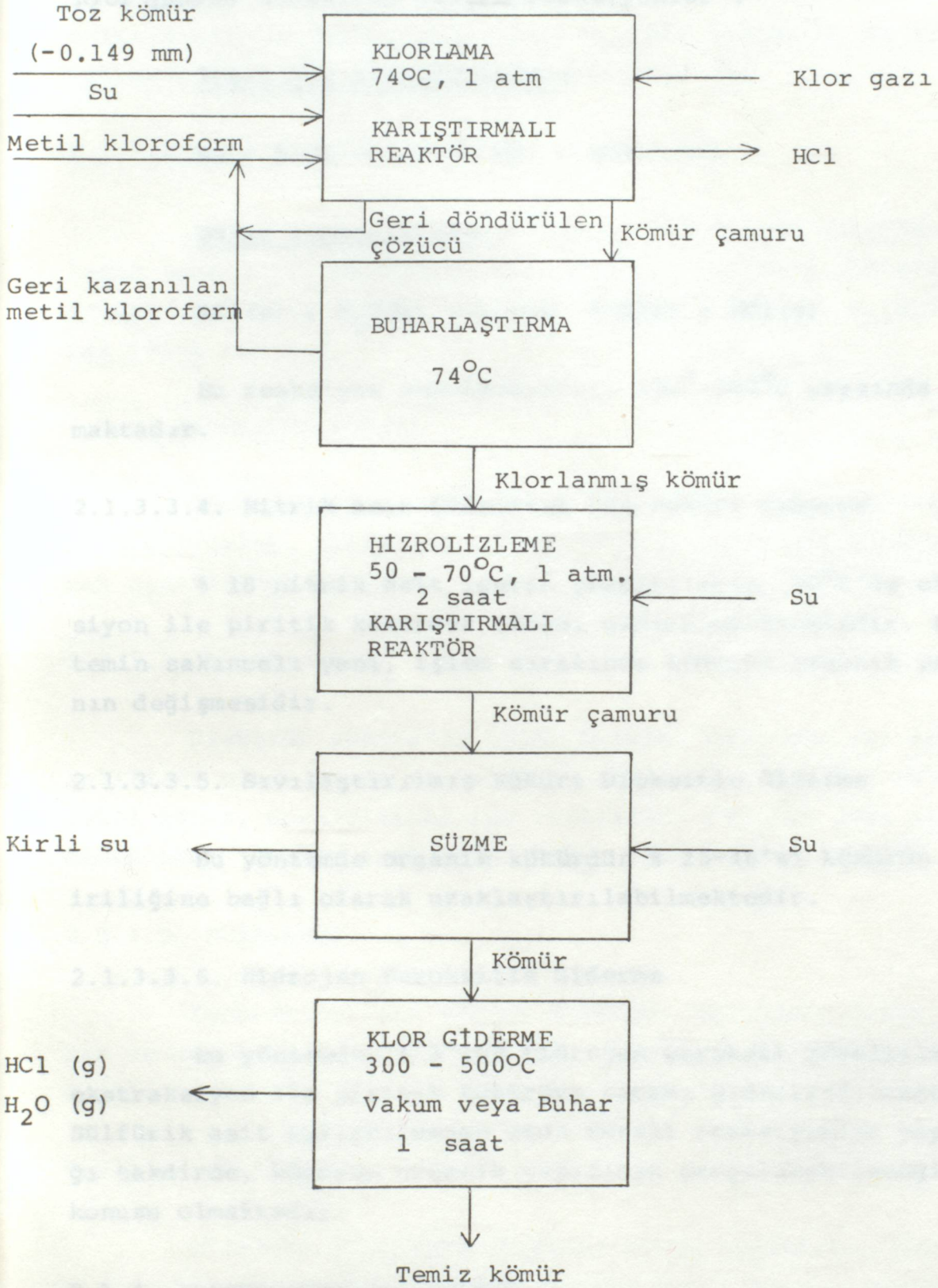


Burada R, kömürdeki bir hidrokarbon grubunu göstermektedir.

Sülfatlar veya sülfonata dönüştürülmüş kükürt suda çözülebilir ve bir karıştırmalı reaktörde 2 saat 60°C'da su ile yıkanarak alınır.

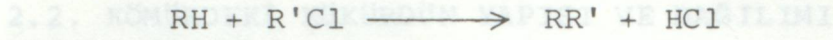
Klor giderme :

Hidroliz işleminden sonra, kömür , inert bir gaz atmosferde veya buharda ısıtma ile kloru giderilir. Bu olay,



ŞEKİL 2.1. Klorlama yönteminin şeması.

düşük temperatürde klorlama nedeni ile kolay başarılabilir. Klor giderme sırasında oluşan reaksiyonlar : edilmiştir. Elektroliz sırasında humik asit, CO₂, H₂, bir miktar O₂ ve eser miktarda Inert gaz atmosferinde :



Buhar atmosferinde :

Organik bileşikler ve kömürde kükürdün bulunma şekilleri, bulunduğu yöreye göre farklılık gösterir. Kömürün $\text{RCl(s)} + \text{H}_2\text{O(g)} \longrightarrow \text{ROH(s)} + \text{HCl(g)}$ organik olarak ikiye ayrılır.

Bu reaksiyon endotermiktir. 300^o-500^oC arasında oluşmaktadır.

2.1.3.3.4. Nitrik Asit Çözeltisi İle Kükürt Giderme ilişkileri disülfürler, sülfatlar, sülfürler ve elementel kükürt olarak % 18 nitrik asit içeren çözeltilerle, 90^oC'de ekstraksiyon ile piritik kükürdün tamamı giderilebilmektedir. Bu yöntemin sakıncalı yanı, işlem sırasında kömürün organik yapısının değişmesidir.

2.1.3.3.5. Sıvılaştırılmış Kükürt Dioksitle Giderme kristal şekli kübik, markazitinki ise rombiktir. FeS₂'in çoğu piritik olduğunda Bu yöntemde organik kükürdün % 25-46'sı kömürün tane iriliğine bağlı olarak uzaklaştırılabilir.

2.1.3.3.6. Hidrojen Peroksitle Giderme

Kömürde bulunan sülfat kükürdü; kalsiyum, demir, bakır ve Bu yöntemde, % 3'lük hidrojen peroksit çözeltileriyle ekstraksiyon ile piritik kükürdün tamamı giderilebilmektedir. Sülfürik asit kullanılmadan uzun süreli reaksiyonlar yapıldığı takdirde, kömürün organik yapısının parçalanabileceği söz konusu olmaktadır.

2.1.4. ELEKTROKİMYASAL YÖNTEM (halikopirit), FeS₂S (arsenopirit),

Bu yöntemde, kömür elektroliz edilmektedir. Bu konuda

yapılan araştırmaların birinde 1M NaOH ile oluşturulan kömür amuru, Pt elektrod kullanılarak elektroliz edilmiştir. Elektroliz sırasında humik asit, CO_2 , H_2 , bir miktar O_2 ve eser miktarda CH_4 , C_2H_2 , oluştuğu görülmüştür (9).

2.2. KÖMÜRDEKİ KÜKÜRDÜN YAPISI VE DAğILIMI

Kömürlerin kükürt içerikleri ve kömürde kükürdün bulunma Şekilleri, bulunduğu yöreye göre farklılık gösterir. Kömürün içerdiği kükürt türleri a) anorganik, b) organik olarak ikiye ayrılır.

2.2.1. ANORGANİK KÜKÜRT

Kömürün yapısında bulunan anorganik kükürt bileşikleri dislfrler, sülfatlar, sülfürler ve elementel kükürt olarak sınıflandırılabilir.

2.2.1.1. Dislfrler

Disülfür kkrdn büyük ölçüde, FeS_2 'nin iki kristal Şekilleri olan, pirit ve markazit oluşturur. Piritin kristal Şekli kübik, markazitinki ise rombiktir. FeS_2 'in çoğu piritik olduğundan "pirit" ismi bütün FeS_2 için kullanılır (2).

2.2.1.2. Sülfatlar

Kömürde bulunan sülfat kükürdü; kalsiyum, demir, bakır ve magnezyum tuzları Őeklinde ve gevşek kristaller halinde.

2.2.1.3. Sülfürler

Sülfürlü bileşikler olarak; Fe_7S_8 (pirotit), FeS (troilit), PbS (galen), $CuFeS_2$ (kalkopirit), $FeAs_2S$ (arsenopirit), ZnS Őeklinde bulunur (3).

2.2.1.4. Elementel kükürt

Bazı kömürlerin % 0,15'e kadar elementel kükürt içerdikleri saptanmıştır (2).

2.2.2. ORGANİK KÜKÜRT

Kömürde hidrokarbon yapıya bağlı olarak bulunan organik kükürt bileşikleri, toplam kükürdün % 25-65'ini oluşturmaktadır. Organik kükürt türleri ve dağılımı ile ilgili bilgilerin çoğu, organik yapı kırılarak daha küçük moleküllü ürünlerin incelenmesi ile edinilmiştir. Organik kükürt hidrokarbon yapıya bağlı olarak kömürün her yanına homojen bir şekilde dağılmıştır (2, 3).

Araştırmacılar tarafından, kömürdeki organik kükürdün yapısı, organik kükürt bileşiklerinin girdiği reaksiyonlar üzerine birçok çalışmalar yapılmıştır (10).

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. ÇALIŞMADA KULLANILAN MADDELER

3.1.1. Linyit Örneklerinin Hazırlanması

Çalışmaların yapıldığı linyit örnekleri, Çen K4 (Bursa), Keles (Bursa) ve Ağaçlı (İstanbul) yörelerinden alınmıştır.

Örneklerden alınan linyitler, keles keşide işinde laboratuvara getirilerek 3 mm çaplı kırıcılarda 3 mm tane boyutuna kadar kırılmıştır. Herada sabit hızına gelinceye kadar kurutulmuş, kürelde 0,144 mm aiek altına geçecek şekilde öğütülmüştür. Gerek linyit analizleri, gerekse klorlama ile küllert giderme çalışmaları bu tane boyutunda yapılmıştır.

3.1.2. Kullanılan Çözücüler

Kullanılan çözücüler su ve metil kloroformun karışımıdır. Metil kloroformun linyitle oranı yüzde 50 ve 50 olarak alınmıştır.

Metil kloroformun değişik miktarlarda su ilavesiyle karıştırılarak metil kloroformun karışımının küllert gideriminde çalıştırılmıştır.

Bu işlemler başka çözücü olarak su kullanarak, farklı oranlarda su ve metil kloroformun karışımının küllert gideriminde çalıştırılmıştır.

Metil Kloroformun Özellikleri

Metil kloroform, klorlu alifatik hidrokarbon grubuna
nin en az zehirli olanıdır. İnsanlarda 900 ppm'lik miktar
gözlenir. 350 ppm'in altındaki derişimlerde psikolojik etki-
ler görülmemiştir. İnsanlar için öldürücü atmosferik deri-

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. ÇALIŞMADA KULLANILAN MAZLEMELER

3.1.1. Linyit Örneklerinin Hazırlanması

Çalışmaların yapıldığı linyit örnekleri, Çan K4 (Bur-
sa), Keles (Bursa) ve Ağaçlı (İstanbul) yörelerinden alınmış-
tır.

Ocaklardan alınan linyitler, kapalı kaplar içinde la-
boratuvara getirilmiş ve alınan örnekler çeneli kırıcıda 3
mm tane boyutuna kadar kırılmıştır. Havada sabit tartıma ge-
linceye kadar kurutulup, küreli değirmende 0,144 mm elek
altına geçecek şekilde öğütülmüştür. Gerek linyit analizleri,
gerekse klorlama ile kükürt giderme işlemleri bu tane boyu-
tunda yapılmıştır.

3.1.2. Kullanılan Çözücüler

Kullanılan çözücüler su ve metil kloroform-su karışı-
mıdır. Metil kloroformun linyite oranı sabit ve 2:1 olarak
alınmıştır.

Metil kloroforma değişik hacimlerde su ilave edilerek
metil kloroform-su karışımının kükürt giderimine etkisi araş-
tırılmıştır.

Bundan başka çözücü olarak su kullanarak, farklı ha-
cimlerde alınan su miktarlarının kükürt giderimine etkisi
araştırılmıştır.

Metil Kloroformun Özellikleri :

Metil kloroform, klorlu alifatik hidrokarbon gruplarının en az zehirli olanıdır. İnsanlarda 900 ppm'lik miktar geçici sinirlilik yaratır. 1700 ppm'in üzerinde sarhoşluk gözlenir. 350 ppm'in altındaki derişimlerde psikolojik etkiler gözlenmemiştir. İnsanlar için öldürücü atmosferik derişim 50.000 ppm'in üzerindedir.

Metil kloroform, CCl_4 'ün aksine hoş bir kokuya sahip, yanmaz, tutuşmaz, renksiz bir çözücüdür. Bu çözücü, bütün klorlu çözücülerden daha az uyuşturucu bir etkiye sahiptir. Metil kloroform, gerek tutuşur, gerekse tutuşmaz çözücülerin yerini daha güvenli olarak alır. Trikloretilen ve perkloretilen gibi temizleyici çözücülerin yerine daha güvenli bir şekilde kullanılabilir. Ayrıca su ile temasda HCl oluşumu görülür (10).

3.1.3. Klorlama İşlemlerin Yapıldığı Düzenek

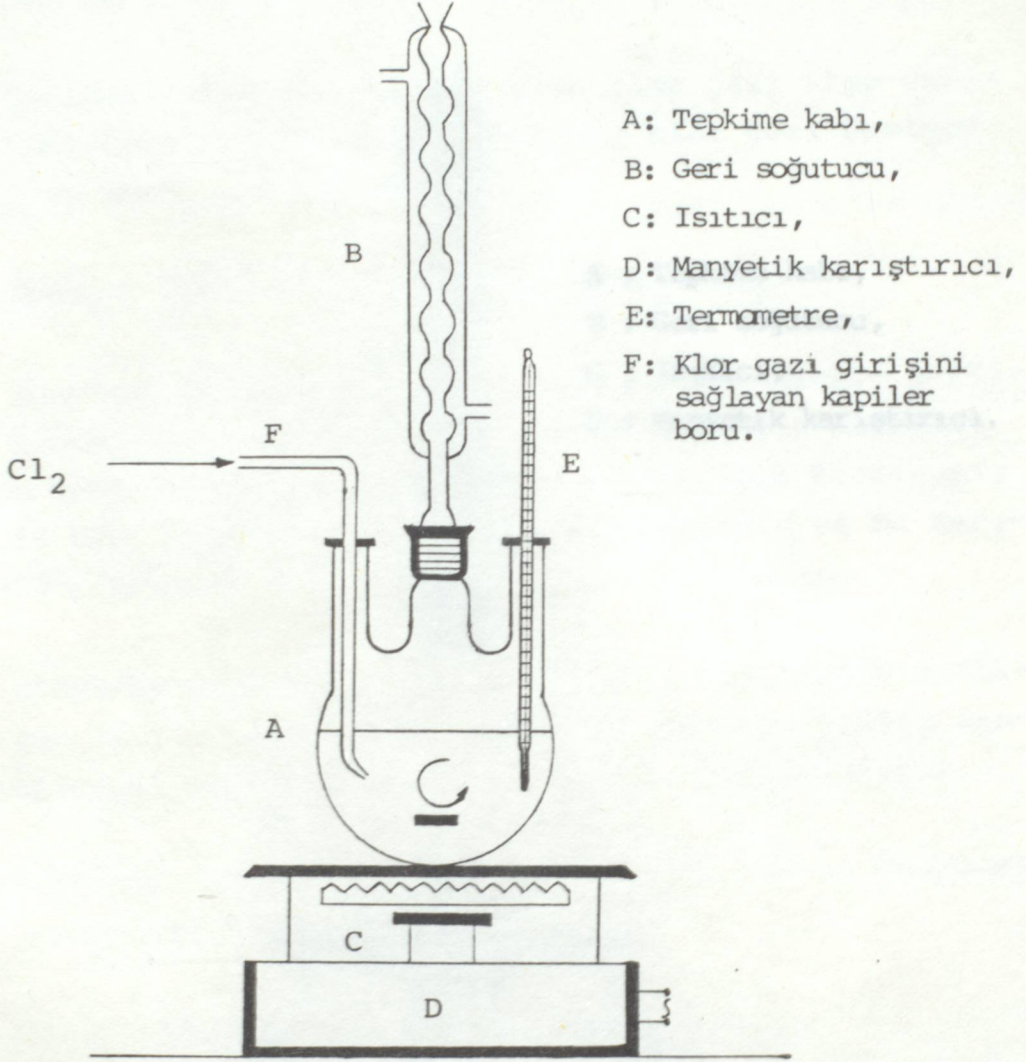
Çalışmalar 500 ml'lik üç boyunlu cam balonda yapılmıştır. Balon üzerine bir bullu geri soğutucu takılmıştır. Karıştırma ve ısıtma işlemleri, ısıtıcılı bir magnetik karıştırıcı ile sağlanmıştır.

Çalışma sırasında sıcaklık $74^{\circ}C$ olacak şekilde ayarlanmıştır.

Klorlama işlemleri ve kükürt türlerinin tayininde kullanılan düzenekler Şekil 3.1. ve Şekil 3.2.'de görülmektedir.

3.1.4. Klorlama İşlemlerinin Yapılışı

Şekil 3.1.'de gösterilen düzenekte yapılan klorlama işlemlerinde, metil kloroformun linyite oranı 2:1 olarak



ŞEKİL 3.1. Klörlama işlemlerinin yapıldığı deneysel düzenek.

almıştır. Metil klorofom-su karışımı 50 g linyit örneği ile karıştırılmıştır. 500 ml'lik Uç boyunlu cam balonda ve geri soğutucu altında 74 °C sıcaklığa kadar ısıtılmıştır. Bu sıcaklığa gelindikten sonra sabit hızla istenilen zaman aralığında karıştırma işlemine devam edilmiştir.

Çalışma sırasında gereği olan klor gazı Kipp cihazından temin edilmiştir. Kipp cihazında klor gazı üretmek için HCl ve $KMnO_4$ kullanılmıştır.



- A : Tepkime kabı,
- B : Geri soğutucu,
- C : Isıtıcı,
- D : Manyetik karıştırıcı.

Klorlama işleminden sonra, karışım süzül- müş ve yıkanmıştır. Daha sonra klorlama işlemine tabi tutulmuştur. Klorlama işlemi için klorlanmış kükür, 10 kere kadar saf su ile yıkanmış ve bu karışım 50-70°C'de, hidroliz işlemine tabi tutulmuştur.

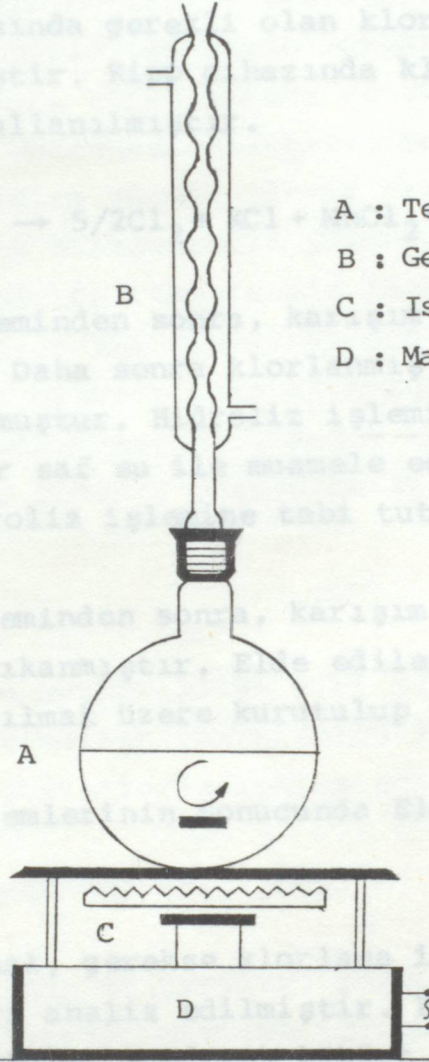
Hidroliz işleminden sonra, karışım bir hunide süzül- müş ve saf su ile yıkanmıştır. Elde edilen temizlenmiş linyit, analizleri yapılmaya üzere kurutulup hazırlanmıştır;

3.1.5. Klorlama İşlemiyle Elde Edilen Ürünlerin Analizleri

Gerek orijinal kükür, gerekse klorlama işlemine tabi tutul-muş linyit örnekleri analiz edilmiştir. Elde edilen linyit örnekleri- ne a) toplam kükür, b) organik kükür, c) inorganik kükür, d) organik karbon, e) sabit karbon, f) uçucu madde, g) külde kükür, h) klor, i) nem, j) kHl analizleri yapılmıştır.

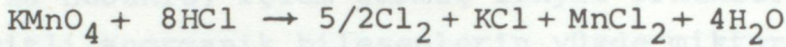
ŞEKİL 3.2. Kükürt türleri tayininin yapıldığı deneysel düzenek.

Linyit örneği analiz yöntemi ER(1)'de verilmiştir.



alınmıştır. Metil kloroform-su karışımı 50 g linyit örneği ile karıştırılmıştır. 500 ml'lik üç boyunlu cam balonda ve geri soğutucu altında 74 °C sıcaklığa kadar ısıtılmıştır. Bu sıcaklığa gelindikten sonra sabit hızla istenilen zaman aralığında karıştırma işlemine devam edilmiştir.

Çalışma sırasında gerekli olan klor gazı Kipp cihazından temin edilmiştir. Kipp cihazında klor gazı üretmek için HCl ve KMnO₄ kullanılmıştır.



Klorlama işleminden sonra, karışım bir hunide süzül-müş ve yıkanmıştır. Daha sonra klorlanmış linyit hidroliz işlemine tabi tutulmuştur. Hidroliz işlemi için klorlanmış kömür, 10 katı kadar saf su ile muamele edilmiş ve bu karışım 50-70°C'de, hidroliz işlemine tabi tutulmuştur.

Hidroliz işleminden sonra, karışım bir hunide süzül-müş ve saf su ile yıkanmıştır. Elde edilen temizlenmiş linyit, analizleri yapılmak üzere kurutulup hazırlanmıştır.

3.1.5. Klorlama İşlemlerinin Sonucunda Elde Edilen Ürünlerin Analizleri

Gerek orijinal, gerekse klorlama işlemine tabi tutulmuş linyit örnekleri analiz edilmiştir. Bu linyit örneklerine a) toplam kükürt, b) sülfatik kükürt, c) piritik kükürt, d) organik kükürt, e) sabit karbon, f) uçucu madde, g) külde kükürt, h) klor, i) nem, j) kül analizleri yapılmıştır.

Linyit örneklerine yapılan analiz yöntemleri EK(I)'de verilmiştir.

3.1.6. Klorlama İşlemlerinin Sonucunda Elde Edilen Linyit Örneklerinin Çeşitli Anorganik Bileşenlerinin Hesaplanması

Klorlama işleminde daha öncede belirtildiği gibi 50 g orijinal linyit örneği kullanılmıştır. Fakat işlemler sırasında linyitin bileşenlerinin yüzde miktarlarında meydana gelen değişmelerin yanı sıra, yıkama ve süzme işlemleri gibi nedenlerden dolayı, önlenmesi olanaksız bazı kayıplar olmaktadır. Bu nedenle, işlem görmüş linyit örneklerinden giderilen çeşitli anorganik bileşenlerin yüzde miktarlarının hesaplanmasında elde edilen temizlenmiş linyit örneğinin ağırlığı yerine orijinal linyit örneğinin değişmeyen bir bileşeni olan sabit karbon miktarı esas alınmıştır. Ek(II)'de çeşitli bileşenlerin miktarlarının, sabit karbon üzerinden nasıl hesaplandığı bir örnekte gösterilmiştir.

3.2. DENEL KISIM

Bölüm 3.1.'de belirtildiği gibi yapılan klorlama işlemleri sonunda elde edilen temizlenmiş linyit örnekleri Ek(I)'de anlatılan yöntemlerle analiz edilmiştir.

3.2.1. Su Hacimlerinin Değiştirilmesi

Bu çalışmada Çan K4 linyiti, çözücü olarak su kullanılarak, klorlama ile kükürt giderme işlemine tabi tutulmuştur. -0,144 mm tane boyutuna getirilmiş Çan K4 linyit örnekleri değişik miktarlarda su ile karıştırılarak, $74 \pm 5^{\circ}\text{C}$ 'den 1 saat, çözelti içinden klor gazı geçirilmiştir. İşlem sonunda elde edilen temizlenmiş linyit örneklerinde toplam kükürt, sabit karbon, uçucu madde, klor, nem, kül tayinleri yapılmıştır.

Denemelerde, 115 ml, 140 ml, 165 ml, 190 ml, 215 ml su hacimlerinde klorlama yapılmıştır. Orijinal linyit örneğinden ise 50 g alınmıştır.

Temizlenmiş linyit için yapılan analiz sonuçları, orijinal Çan K4 linyit örneğinin içerdiği sabit karbon miktarı esas alınarak hesaplanmış ve Çizelge 3.2.1.1.'de toplu olarak verilmiştir.

Su hacimlerinin değişmesinin toplam kükürt giderimine etkisi, Şekil 3.2.1.'de gösterilmiştir.

3.2.2. Çözücü Olarak Su Kullanıldığında Zamanın Değiştirilmesi

Çan K4 linyit örneğinin değişik miktarlarda su kullanarak, klorlama ile toplam kükürt giderilmesinde, 190 ml su kullanılmasının uygun olduğu görülmüştür. Bu nedenle 50 g. Çan K4 linyit örneği 190 ml su ile karıştırılarak 74±5°C'de, klorlama işlemine tabi tutulmuştur.

Denemeler sırasında, 1 saat, 2 saat, 3 saat, 4 saat, 5 saat süre ile çalışılarak, zamanın kükürt türleri giderimi üzerindeki etkisi incelenmiştir.

Zamanın değiştirilmesi sonucunda elde edilen temizlenmiş linyit örneklerinin analiz sonuçları, orijinal Çan K4 linyit örneğinin içerdiği sabit karbon miktarı esas alınarak hesaplanmıştır. Sonuçlar Çizelge 3.2.2.1.'de toplu olarak verilmiştir.

Zamanın değişmesinin kükürt türleri giderimine etkisi, Şekil 3.2.2.'de toplu olarak gösterilmiştir.

3.2.3. Metil Kloroform-Su Karışımında Su Miktarının Değiştirilmesi

Bu çalışmada metil kloroformun linyite oranı sabit ve 2:1 olarak alınmıştır. Ancak metil kloroformla karıştırılacak su miktarları değiştirilmiştir. Bu işlemler Çan K4 linyit örneklerine uygulanmıştır. -0,144 mm tane boyutuna getirilmiş

Çan K4 linyit örnekleri, 74 °C'de, 1 saat klorlama işlemine tabi tutulmuştur. Metil kloroform-su karışımı olarak, 100 g metil kloroforma sırası ile ilave edilen 30 ml, 40 ml, 50 ml, 60 ml su hacimlerinin kükürt giderme üzerine etkileri incelenmiştir.

Klorlama işlemi sonucunda elde edilen temizlenmiş linyit örneklerinin analiz sonuçları, orijinal Çan K4 linyit örneğinin içerdiği sabit karbon miktarı esas alınarak hesaplanmıştır. Sonuçlar Çizelge 3.2.3.1.'de gösterilmiştir.

Metil kloroform-su karışımında su miktarının değiştirilmesinin toplam kükürt giderimine etkisi, Şekil 3.2.3.'de verilmiştir.

3.2.4. Metil Kloroform-Su Karışımı Çözücü Olarak Kullanıldığında Zamanın Değiştirilmesi

Çan K4 linyit örnekleri, metil kloroform-su karışımı ile karıştırılarak, linyit süspansiyonu içinden klor gazı geçirilmiştir. İşlemden önce -0,144 mm tane boyutuna indirilmiş Çan K4 linyit örnekleri kullanılmıştır. İşlem 74 °C'de sırası ile 1 saat, 2 saat, 3 saat, 4 saat, 5 saat süreyle uygulanmıştır.

Zamanın değiştirilmesi sonucunda elde edilen temizlenmiş linyit örneklerinin analiz sonuçları, orijinal Çan K4 linyit örneğinin içerdiği sabit karbon miktarı esas alınarak hesaplanmıştır. Sonuçlar Çizelge 3.2.4.1.'de verilmiştir.

Metil kloroform-su karışımı çözücü olarak kullanıldığında zamanın değişmesinin, kükürt türleri giderimine etkisi, Şekil 3.2.4.'de gösterilmiştir.

Ayrıca Keles ve Ağaçalı linyit örnekleri de, metil kloroform-su karışımı ile karıştırılarak, klorlama işlemi 74 °C'de

1 saat ve 5 saat sürelerde uygulanmıştır. Linyit örnekleri -0,144 mm tane boyutuna getirilmiştir.

Klorlama işlemi sonucunda elde edilen temizlenmiş Keles linyit örneklerinin analiz sonuçları, orijinal Keles linyit örneğinin içerdiği sabit karbon miktarı esas alınarak hesaplanmıştır. Sonuçlar Çizelge 3.2.4.2.'de verilmiştir.

Klorlama işlemi sonucunda elde edilen temizlenmiş Ağaçlı linyit örneklerinin analiz sonuçları, orijinal Ağaçlı linyit örneğinin içerdiği sabit karbon miktarı esas alınarak hesaplanmıştır. Sonuçlar Çizelge 3.2.4.3.'de verilmiştir.

3.2.5. Külde Kalan Kükürt

Bu çalışmalarda orijinal Çan K4, Keles ve Ağaçlı linyitlerinin küllerinde kalan kükürt tayin edilmiştir. Bu yöntem Ek(I)'de anlatılmıştır. İşlem görmüş linyitlerin küllerinde kükürt tayin edilememiştir.

Çan K4 linyitinin, 74 °C'de, metil kloroform-su karışımında 5 saat klorlanması sonucunda elde edilen linyitin külde kükürt analiz sonuçları Çizelge 3.2.5.1.'de verilmiştir.

Keles linyitinin, 74 °C'de, metil kloroform-su karışımında 5 saat klorlanması sonucunda elde edilen linyitin külde kükürt analiz sonuçları Çizelge 3.2.5.2.'de verilmiştir.

Ağaçlı linyitinin 74 °C'de, metil kloroform-su karışımında 5 saat klorlanması sonucunda elde edilen temizlenmiş linyitin külde kükürt analiz sonuçları Çizelge 3.2.5.3.'de verilmiştir.

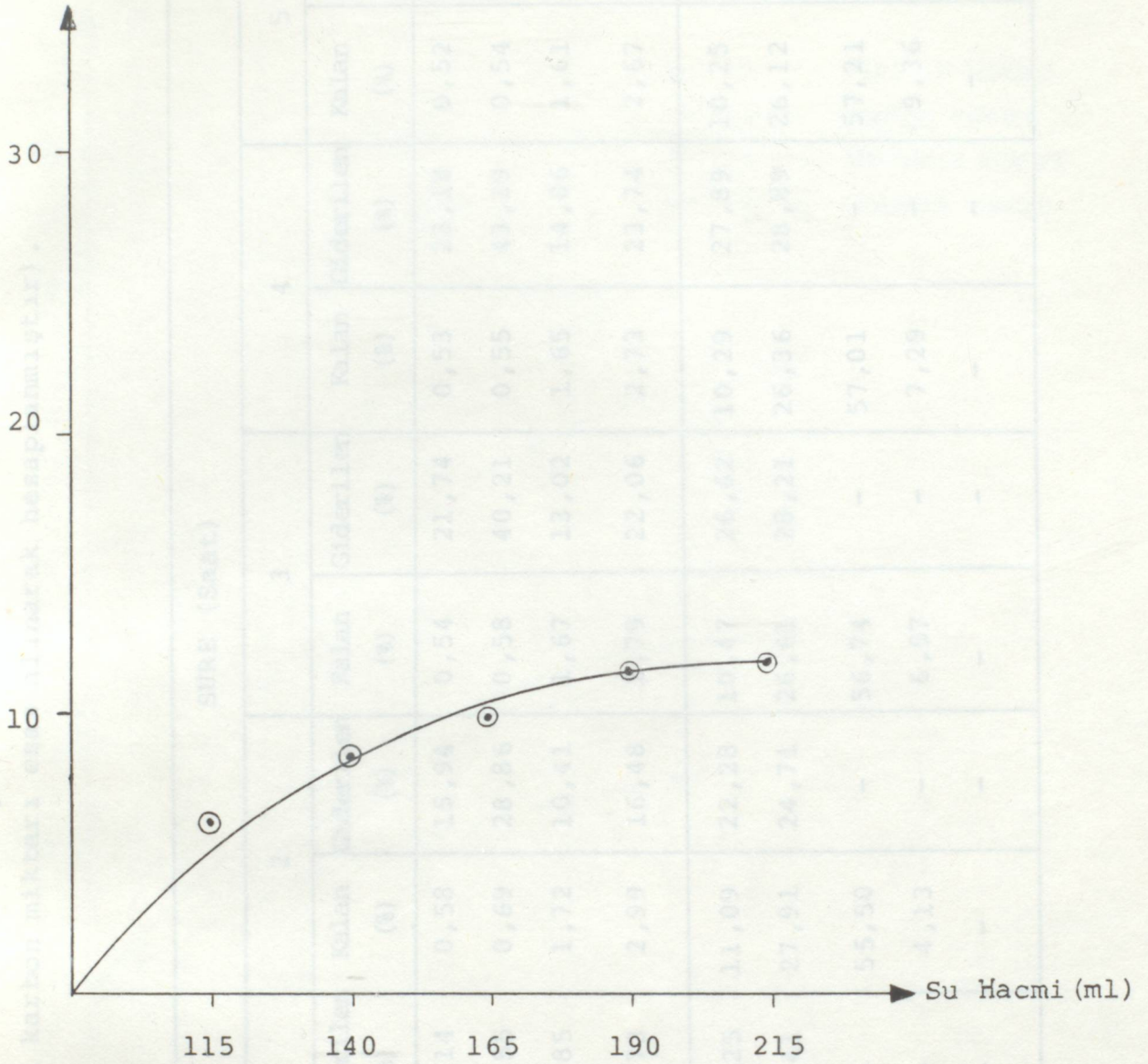
3.2.6. Klorlama Yöntemi İle Meyers Yönteminin Keles Ve Ağaçlı Linyit Örnekleri Üzerinde Karşılaştırılması

Çizelge 3.2.6.1.'de bu çalışmada kullanılan klorlama yöntemi ile Cemaloğlu'nun (12) kullanmış olduğu Meyers yönteminin Keles linyit örnekleri üzerinde kükürt giderme yüzdeleri karşılaştırılmıştır.

Çizelge 3.2.6.2.'de ise bu çalışmada kullanılan klorlama yöntemi ile Yılmaz'ın (13) kullanmış olduğu Meyers yönteminin Ağaçlı linyit örnekleri üzerinde kükürt giderme yüzdeleri karşılaştırılmıştır.

Yöntem	145				165			
	Kalen (g)	Giderilen (g)	Kalen (g)	Giderilen (g)	Kalen (g)	Giderilen (g)	Kalen (g)	Giderilen (g)
100 g Çan K4 Linyit	3,34	8,10	3,27	8,56	3,33	11,73	3,33	11,73
100 g Keles Linyit	11,98	10,05	11,78	11,65	11,64	19,68	11,64	19,68
100 g Keles Linyit	12,63	9,28	13,55	9,43	13,04	10,67	13,04	10,67
100 g Keles Linyit	51,61	-	51,79	-	52,22	-	52,22	-
100 g Keles Linyit	2,29	-	2,23	-	2,32	-	2,32	-
100 g Keles Linyit	-	-	-	-	-	-	-	-
100 g Keles Linyit	12,34	-	-	-	-	-	-	-

Toplam Kükürt
Giderme %'si

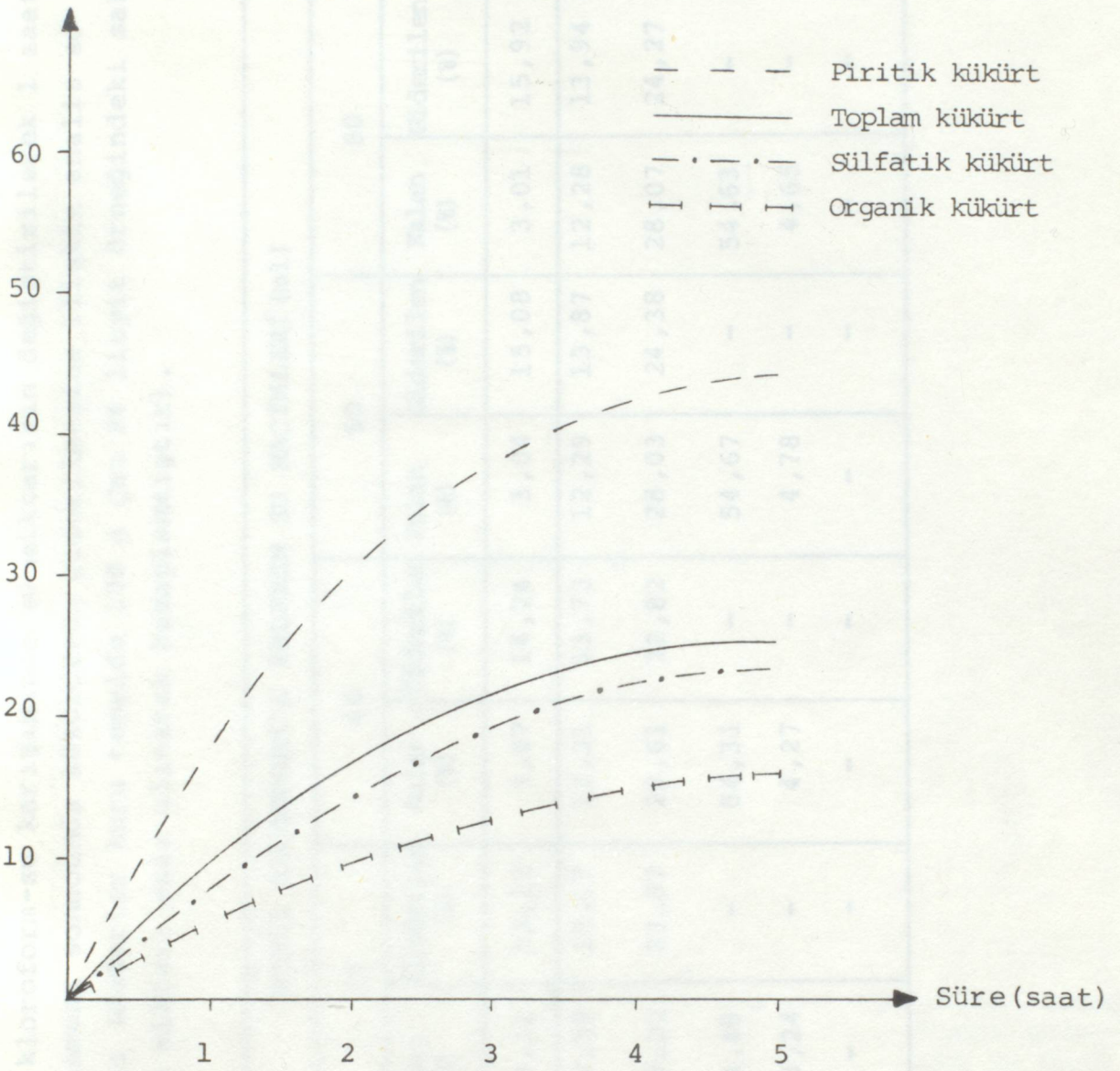


ŞEKİL 3.2.1. Çan K4 linyit örneğinde su hacimlerinin değişmesinin toplam kükürt giderimine etkisi.

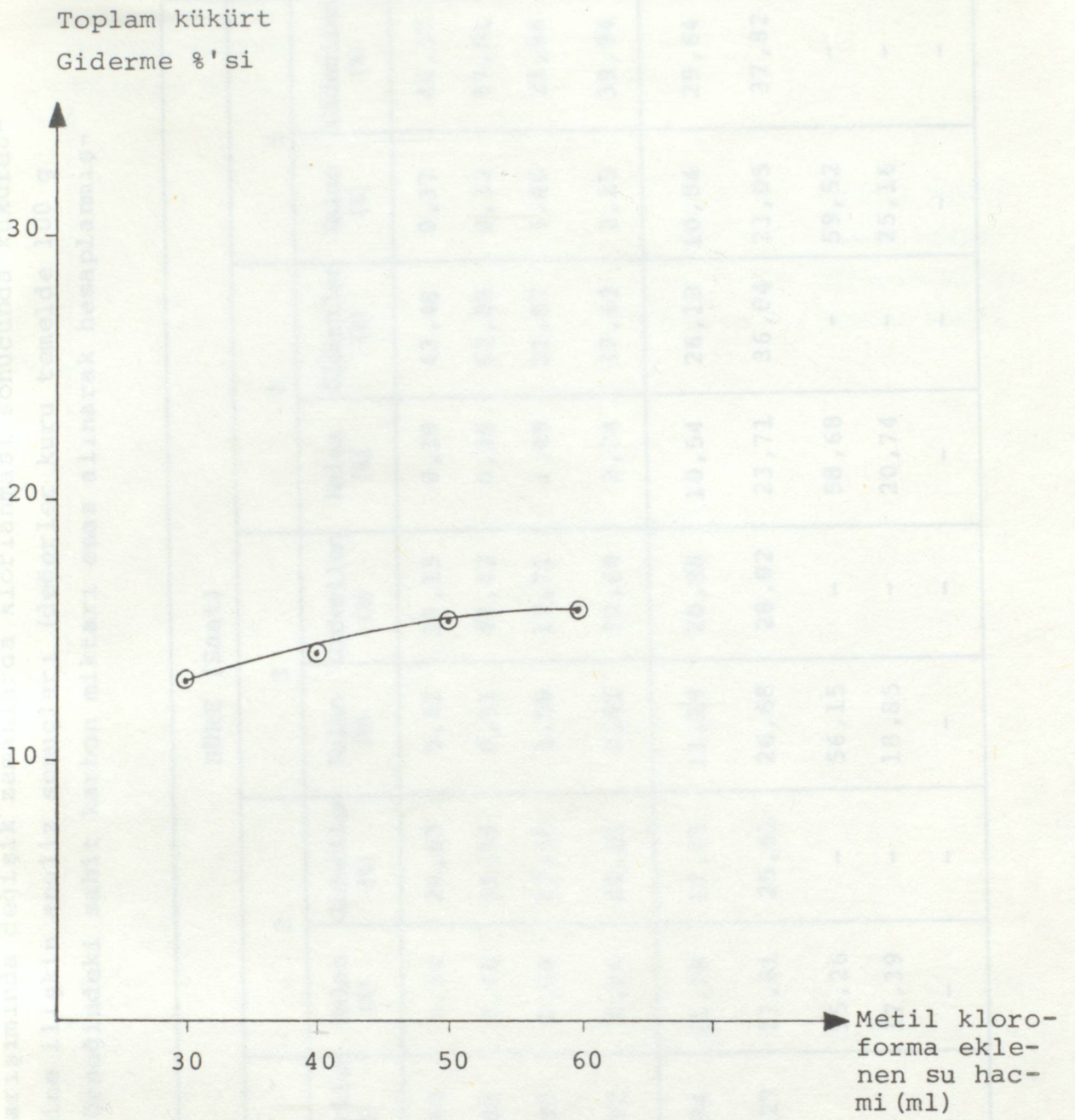
ile karıştırılarak, değişik zamanlarda klorlanması sonucunda kükürdünün giderilmesine ilişkin analiz sonuçları (değerler kuru temelde 100 g Çan K4 linyit örneğinde sabit karbon miktarı esas alınarak hesaplanmıştır).

YAPILAN ANALİZLER	ORJİNAL LİNYİT (%)	SÜRE (Saat)									
		1		2		3		4		5	
		Kalan (%)	Giderilen (%)	Kalan (%)	Giderilen (%)	Kalan (%)	Giderilen (%)	Kalan (%)	Giderilen (%)	Kalan (%)	Giderilen (%)
KÜKÜR FÖRLERİ	SÜLFATİK	0,62	10,14	0,58	15,94	0,54	21,74	0,53	23,18	0,52	24,63
	PIRİTİK	0,79	18,55	0,69	28,86	0,58	40,21	0,55	43,29	0,54	44,33
	ORGANİK	1,75	8,85	1,72	10,41	1,67	13,02	1,65	14,06	1,61	16,14
	TOPLAM	3,16	11,73	2,99	16,48	2,79	22,06	2,73	23,74	2,67	25,42
DİĞERLERİ	KÜL	11,38	20,25	11,09	22,28	10,47	26,62	10,29	27,89	10,25	28,17
	UÇUCU MADDE	32,47	12,41	27,91	24,71	26,61	28,21	26,36	28,89	26,12	29,53
	SABİT KARBON	52,58	-	55,50	-	56,74	-	57,01	-	57,21	-
	KLOR	2,26	-	4,13	-	6,57	-	7,29	-	9,36	-
NEM	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	12,34	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

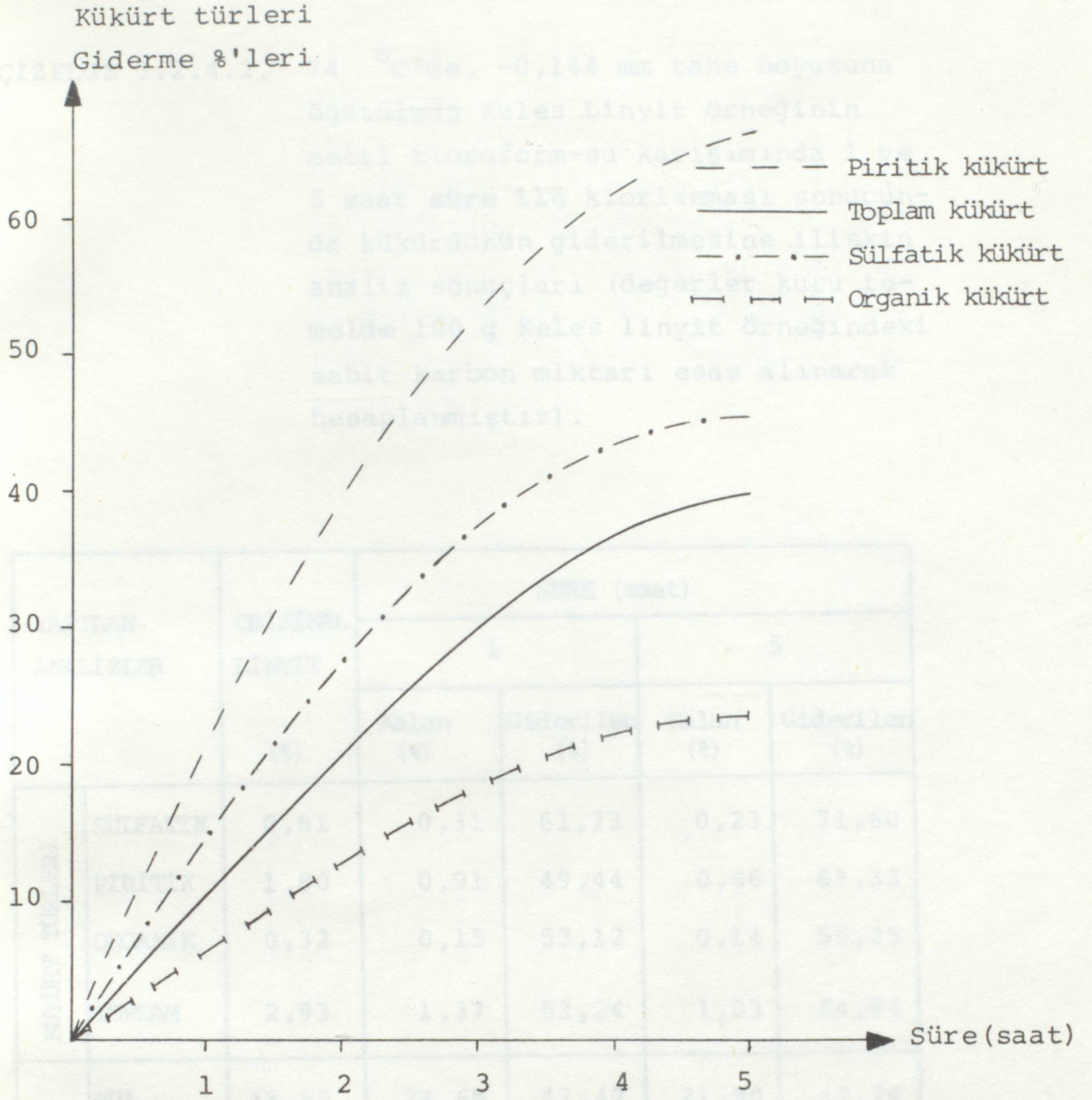
Kükürt Türleri
Giderme %'leri



ŞEKİL 3.2.2. Çan K4 linyit örneğinde çözücü olarak su kullanıldığında zamanın değiştirilmesinin kükürt türleri giderimine etkisi.



ŞEKİL 3.2.3. Çan K4 linyit örneğinde metil kloroform-su karışımında su miktarının değiştirilmesinin toplam kükürt giderimine etkisi.



ŞEKİL 3.2.4. Çan K4 linyit örneğinde metil kloroform-su karışımında, zamanın değiştirilmesinin kükürt türleri giderimine etkisi.

ÇİZELGE 3.2.4.2. 74 °C'de, -0,144 mm tane boyutuna öğütülmüş Keles Linyit örneğinin metil kloroform-su karışımında 1 ve 5 saat süre ile klorlanması sonucunda kükürdünün giderilmesine ilişkin analiz sonuçları (değerler kuru temelde 100 g Keles linyit örneğindeki sabit karbon miktarı esas alınarak hesaplanmıştır).

YAPILAN ANALİZLER		ORJİNAL LİNYİT (%)	SÜRE (saat)			
			1		5	
			Kalan (%)	Giderilen (%)	Kalan (%)	Giderilen (%)
KÜKÜRT TÜRLERİ	SÜLFATİK	0,81	0,31	61,73	0,23	71,60
	PIRİTİK	1,80	0,91	49,44	0,66	63,33
	ORGANİK	0,32	0,15	53,12	0,14	56,25
	TOPLAM	2,93	1,37	53,24	1,03	64,84
DİĞERLERİ	KÜL	43,62	24,68	43,42	21,90	49,79
	UÇUCU MADDE	32,09	14,99	53,28	12,40	61,35
	SABİT KARBON	24,29	37,97	-	41,44	-
	KLOR	-	3,94	-	26,12	-
	NEM	19,42	-	-	-	-

ÇİZELGE 3.2.4.3. 74 °C'de, -0,144 mm tane boyutuna öğütülmüş Ağaçlı linyit örneğinin metil kloroform-su karışımında 1 ve 5 saat süre ile klorlanması sonucunda kükürdünün giderilmesine ilişkin analiz sonuçları (değerler kuru temelde 100 g Ağaçlı linyit örneğindeki sabit karbon miktarı esas alınarak hesaplanmıştır).

YAPILAN ANALİZLER		ORJİNAL LİNYİT (%)	SÜRE (saat)			
			1		5	
			Kalan (%)	Giderilen (%)	Kalan (%)	Giderilen (%)
KÜKÜRT TÜRLERİ	SÜLFATİK	3,38	0,36	89,35	0,29	91,42
	PİRİTİK	1,41	0,33	76,59	0,30	78,72
	ORGANİK	1,42	0,36	74,65	0,33	76,76
	TOPLAM	6,21	1,05	83,09	0,92	85,18
DİĞERLERİ	KÜL	20,69	10,36	49,92	9,01	56,45
	UÇUCU MADDE	37,60	29,24	22,23	27,12	27,87
	SABİT KARBON	41,71	51,28	-	53,57	-
	KLOR	-	15,70	-	25,88	-
	NEM	17,07	-	-	-	-

ÇİZELGE 3.2.5.1. Çan K4 linyitinin metil kloroform-su karışımında 5 saat klorlanması sonucunda temizlenen linyitin külünün kükürt analizleri.

KÜKÜRT	Orijinal linyit (%)	İşlem görmüş linyit (%)
Toplam	3,58	2,15
Külde kükürt	0,12	-
Uçucu kükürt	3,46	2,15

ÇİZELGE 3.2.5.2. Keles linyitinin metil kloroform-su karışımında 5 saat klorlanması sonucunda temizlenen linyitin külünün kükürt analizleri.

KÜKÜRT	Original linyit (%)	İşlem görmüş linyit (%)
Toplam	2,93	1,03
Külde kükürt	0,55	-
Uçucu kükürt	2,38	1,03

ÇİZELGE 3.2.5.3. Ağaçlı linyitinin metil kloroform-su karışımında 5 saat klorlanması sonucunda temizlenen linyitin külünün kükürt analizleri.

KÜKÜRT	Orijinal linyit (%)	İşlem görmüş linyit (%)
Toplam	6,21	0,92
Külde kükürt	0,74	-
Uçucu kükürt	5,47	0,92
TOPLAM	56,74	64,84

ÇİZELGE 3.2.6.1. Meyers yöntemi (12) ile klorlama yönteminin Keles linyit örneği için kükürt giderme oranlarının karşılaştırılması.

KÜKÜRT TÜRLERİ	KELES LİNYİT ÖRNEĞİ	
	Meyers Yönteminde (12) (%) Giderilen	Klorlama Yönteminde (bu çalışma) (%) Giderilen
SÜLFATİK	83,33	71,60
PIRİTİK	77,20	63,33
ORGANİK	-	56,25
TOPLAM	56,74	64,84

ÇİZELGE 3.2.6.2. Meyers yöntemi (13) ile klorlama yönteminin Ağaçlı linyit örneği için kükürt giderme oranlarının karşılaştırılması.

KÜKÜRT TÜRLERİ	AĞAÇLI LİNYİT	ÖRNEĞİ
	Meyers Yönteminde (13) (%) Giderilen	Klorlama Yönteminde (bu çalışma) (%) Giderilen
SÜLFATİK	95,03	91,42
PİRİTİK	76,05	78,72
ORGANİK	-	76,76
TOPLAM	71,07	85,18

4. DENEYSEL SONUÇLARIN İNCELENMESİ VE DEĞERLENDİRİLMESİ

4.1. KLORİTAMA YÖNTEMİ

Bölüm 3.1.'de anlatılan şekilde yapılan kloritama ile kükürt giderme işlemleri sonucunda elde edilen linyit örneklerinin analiz sonuçları bölüm 3.2.'deki çizelgelerde toplu olarak verilmiş ve şekillerde gösterilmiştir.

Elde edilen sonuçların değerlendirilmesi ile çözücü olarak ayrı ayrı su veya metil kloroform-su karışımı kullanıldığında su hacimlerinin ve zamanın değiştirilmesinin kükürt giderme miktarları üzerindeki etkisi araştırılmıştır.

4. DENEYSEL SONUÇLARIN İNCELENMESİ VE DEĞERLENDİRİLMESİ

Ayrıca, orijinal linyitlerin küllerinde ve işlem görmüş linyitlerin küllerinde kalan kükürt miktarları belirlenmiştir.

4.1.1. Su Hacimlerinin Değiştirilmesi

Çizelge 3.2.I.I.'de Çan K4 linyit örneğinin kloritama ile kükürdünün giderilmesinde çözücü olarak su kullanıldığı zaman su hacimlerinin değiştirilmesi sonucunda elde edilen analiz sonuçları görülmektedir. Toplam kükürtte % 6,70 - 11,73 oranında giderme meydana gelmektedir. Kükütte % 16,05 - % 30,74 oranında giderme ise % 9,28 - 12,48 oranlarında giderme olmaktadır.

4.1.2. Çözücü Olarak Su Kullanıldığında Zamanın Değiştirilmesi

Çizelge 3.2.2.1.'de Çan K4 linyit örneğinin çözücü

4. DENEYSEL SONUÇLARIN İNCELENMESİ VE DEĞERLENDİRİLMESİ

sonucunda elde edilen temizlenmiş linyit örneğinin analiz sonuçları görülmektedir. Burada, sülfatik kükürt % 10,14 - 24,63,

4.1.1. KLORLAMA YÖNTEMİ % 44,33, organik kükürt % 8,85 - 16,14 ve dolayısıyla toplam kükürt % 11,73 - 25,42 oranında

gider. Bölüm 3.1.'de anlatılan şekilde yapılan klorlama ile kükürt giderme işlemleri sonucunda elde edilen linyit örneklerinin analiz sonuçları bölüm 3.2.'deki çizelgelerde toplu olarak verilmiş ve şekillerde gösterilmiştir.

İncelenmesi

Elde edilen sonuçların değerlendirilmesi ile çözücü olarak ayrı ayrı su veya metil kloroform-su karışımı kullanıldığında su hacimlerinin ve zamanın değiştirilmesinin kükürt giderimi üzerindeki etkileri belirlenmiştir. Temizlenmiş linyitin analiz sonuçları görülmektedir. Burada, toplam kükürt % 13,1. Ayrıca, orijinal linyitlerin küllerinde ve işlem görmüş linyitlerin küllerinde kalan kükürt miktarları belirlenmiştir. Metil Kloroform-Su Karışımı Çözücü Olarak Kullanıldığında Zamanın Değiştirilmesi

Çizelge 3.2.2.1.

4.1.1. Su Hacimlerinin Değiştirilmesi

bu bölümde Çan K4, Kales ve Aşağı linyit örnekleri

incelenmiştir. Çizelge 3.2.1.1.'de Çan K4 linyit örneğinin klorlama ile kükürdünün giderilmesinde çözücü olarak su kullanıldığı

zaman su hacimlerinin değiştirilmesi sonucunda elde edilen analiz sonuçları görülmektedir. Toplam kükürtte % 6,70 -

11,73 oranında giderme meydana gelmektedir. Külde % 16,05 -

% 20,74 uçucu maddede ise % 9,28 - 12,48 oranlarında giderme olmaktadır.

Klorlaması ile elde edilen temizlenmiş linyit

örneklerinin analiz sonuçları görülmektedir. Klorlama işle-

mi sonucunda; sülfatik kükürt % 15,94 - 46,37, piritik kükürt

% 27,83 - 67,01, organik kükürt % 9,89 - 23,96 ve toplam kükürt % 15,92 - 39,94 oranlarında giderilmektedir. Külde

4.1.2. Çözücü Olarak Su Kullanıldığında Zamanın Değiştirilmesi

Çizelge 3.2.2.1.'de Çan K4 linyit örneğinin çözücü olarak su kullanıldığında 1-5 saat arası klorlanması sonucunda elde edilen temizlenmiş linyit örneğinin analiz sonuçları görülmektedir. Burada, sülfatik kükürt % 10,14 - 24,63, piritik kükürt % 18,55 - 44,33, organik kükürt % 8,85 - 16,14 ve dolayısıyla toplam kükürt % 11,73 - 25,42 oranında giderilmektedir. Külde % 20,25 - 28,17, uçucu madde de ise % 12,41 - 29,53 oranında giderme olmaktadır.

4.1.3. Metil Kloroform-Su Karışımında Su Miktarının Değiştirilmesi

Çizelge 3.2.3.1.'de Çan K4 linyit örneğinin 100 g metil kloroforma ilave olarak değişik hacimlerde su ile karıştırılarak klorlanması sonucunda elde edilen temizlenmiş linyitin analiz sonuçları görülmektedir. Burada, toplam kükürt % 13,12 - 15,92 oranında azalmaktadır.

4.1.4. Metil Kloroform-Su Karışımı Çözücü Olarak Kullanıldığında Zamanın Değiştirilmesi

Bu bölümde Çan K4, Keles ve Ağaçlı linyit örnekleri incelenmiştir.

4.1.4.1. Çan K4 Linyiti

Çizelge 3.2.4.1.'de Çan K4 linyit örneğinin 100 g metil kloroform-60 g su karışımı ile karıştırılarak değişik zamanlarda klorlanması ile elde edilen temizlenmiş linyit örneklerinin analiz sonuçları görülmektedir. Klorlama işlemi sonucunda; sülfatik kükürt % 15,94 - 46,37, piritik kükürt % 27,83 - 67,01, organik kükürt % 9,89 - 23,96 ve toplam kükürt % 15,92 - 39,94 oranlarında giderilmektedir. Külde

% 13,94 - 29,64, uçucu madde de ise % 24,27 - 37,82 oranında azalma olmaktadır. tayin edilememiştir. Orijinal Çan K4 linyit örneğinin külünde % 0,12 kükürt bulunmuştur.

Şekil 3.2.4.'ün incelenmesi ile zamanın artması ile gidermelerde artmaktadır. Örijinal Keles linyit örneğinin külde kalan kükürdünün analiz sonucu görülmektedir. Klorla-

4.1.4.2. Keles Linyiti Çizelge 3.2.4.2.'de Keles linyit örneğinin 100 g metil kloroform -60 g su karışımı ile karıştırılarak klorlanması ile elde edilen temizlenmiş linyit örneklerinin analiz sonuçları görülmektedir. Linyit örnekleri 1 ve 5 saat klorlama işlemine tabi tutulmuştur. Klorlama işlemi sonucunda; sülfatik kükürt % 61,73 - 71,60, piritik kükürt % 49,44 - 63,33, organik kükürt % 53,12 - 56,25 ve dolayısıyla toplam kükürt % 53,24 - 64,84 oranında azalmaktadır. Külde % 43,42 - 49,79, uçucu madde de ise % 53,28 - 61,35 oranında giderme olmaktadır.

4.1.4.3. Ağaçlı Linyiti

Çizelge 3.2.6.1.'de klorlama yöntemi (bu çelışme) ile Meyers Çizelge 3.2.4.3.'de Ağaçlı linyit örneğinin 100 g metil kloroform - 60g su karışımı ile karıştırılarak klorlanması ile elde edilen temizlenmiş linyitin analiz sonuçları görülmektedir. Linyit örnekleri 1 ve 5 saat klorlama işlemine tabi tutulmuştur. Klorlama işlemi sonucunda; sülfatik kükürt % 89,35 - 91,42 , piritik kükürt % 76,59 - 78,72, organik kükürt % 74,65 - 76,76 ve dolayısıyla toplam kükürt % 83,09 - 85,18 oranında azalmaktadır. Külde % 49,92 - 56,45 ve uçucu madde de ise % 22,23 - 27,87 oranında giderme olmaktadır. kükürtte de giderme sağlanabilmektedir.

4.1.5. Külde Kalan Kükürt

Çizelge 3.2.5.1.'de orijinal Çan K4 linyit örneğinin külde kalan kükürdünün analiz sonucu görülmektedir. Klorlama

işlemi sonucunda elde edilen temizlenmiş linyit örneklerinin küllerinde kükürt tayin edilememiştir. Orijinal Çan K4 linyit örneğinin külünde % 0,12 kükürt bulunmuştur.

Çizelge 3.2.5.2.'de orijinal Keles linyit örneğinin külde kalan kükürdünün analiz sonucu görülmektedir. Klorlama işlemi sonucunda elde edilen temizlenmiş linyit örneklerinin küllerinde kükürt tayin edilememiştir. Orijinal Keles linyit örneğinin külünde % 0,55 kükürt bulunmuştur.

Çizelge 3.2.5.3.'de orijinal Ağaçlı linyit örneğinin külde kalan kükürdünün analiz sonucu görülmektedir. Klorlama işlemi sonucunda elde edilen temizlenmiş linyit örneklerinin küllerinde kükürt tayin edilememiştir. Orijinal Ağaçlı linyit örneğinin külünde % 0,74 kükürt bulunmuştur.

4.1.6. Klorlama Yöntemi Ve Meyers Yöntemi İle Alınan Sonuçların Keles Ve Ağaçlı Linyit Örnekleri İçin Karşılaştırılması

Çizelge 3.2.6.1.'de klorlama yöntemi (bu çalışma) ile Meyers yönteminin (12) Keles linyit örnekleri için % giderme oranları karşılaştırılmıştır.

Çizelge 3.2.6.2.'de klorlama yöntemi (bu çalışma) ile Meyers yönteminin (13) Ağaçlı linyit örnekleri için % giderme oranları karşılaştırılmıştır.

Çizelgeler incelendiğinde Meyers yöntemi ile organik kükürdün giderilmediği görülmektedir. Klorlama yöntemi ile organik kükürtte de giderme sağlanabilmektedir.

Keles linyit örneğinde Meyers yöntemi ile sülfatik kükürtte % 83,33, piritik kükürtte % 77,20, toplam kükürtte ise 56,74 giderme sağlanmıştır. Klorlama yöntemi ile sülfatik kükürtte % 71,60, piritik kükürtte % 63,33, organik

kükürtte, % 56,25, toplam kükürtte ise % 64,84 oranında giderme sağlanmıştır.

Ağaçlı linyit örneğinde Meyers yöntemi ile sülfatik kükürtte % 95,03, piritik kükürtte % 76,05, toplam kükürtte ise, % 71,07 giderme sağlanmıştır. Klorlama yöntemi sülfatik kükürtte % 91,42, piritik kükürtte % 78,72, organik kükürtte % 76,76, toplam kükürtte ise % 85,18 oranında giderme sağlanmıştır.

Görüldüğü gibi toplam kükürtte giderme klorlama yöntemi ile daha fazla olmaktadır.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

1. Klorlama yöntemi Meyers yöntemine oranla organik kükürt ve dolayısıyla toplam kükürt giderme açısından daha verimli olmaktadır.
2. Klorlama çalışmalarında çözücü olarak metil kloroform-su karışımı ve su kullanılmıştır. Su çözücü olarak kullanıldığında kükürdün giderilmesinde metil kloroform-su karışımına oranla daha az etkilidir. Burada su ile birlikte CCl_4 ve kloroform gibi başka çözücüler de kullanılabilir.
3. Kipp cihazıyla elde edilen klorun kullanması bazı zorluklar çıkardığından Cl_2 gazı bir gaz silindirden temin edilmelidir.
4. Temizlenmiş linyit üzerinde bir miktar klor kalmaktadır. Kalan klor giderilebildiği takdirde piritik kükürt giderimi daha da artabilecektir (6). Ayrıca çevre ve insan sağlığı açısından da temizlenmiş linyitte kalan klorun giderilmesi gerekmektedir.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

1. Klorlama yöntemi Meyers yöntemine oranla organik kükürt ve dolayısıyla toplam kükürt giderme açısından daha verimli olmaktadır. Müşakbayrak, S., "Farklı Kükürt Giderme Yöntemlerinin Çeşitli Türk Linyitlerine Uygulanması", Doktora Tezi, 1981.
2. Klorlama çalışmalarında çözücü olarak metil kloroform-su karışımı ve su kullanılmıştır. Su çözücü olarak kullanıldığında kükürdün giderilmesinde metil kloroform-su karışımına oranla daha az etkin olmuştur. Burada su ile birlikte CCl_4 ve kloroform gibi başka çözücüler de denenebilir. Müşakbayrak, S., "Farklı Kükürt Giderme Yöntemlerinin Çeşitli Türk Linyitlerine Uygulanması", Doktora Tezi, 1981.
3. Kipp cihazıyla elde edilen klorun kullanılması bazı zorluklar çıkardığından Cl_2 gazı bir gaz silindirinden temin edilmelidir. Maden Fakültesi Maden Müh. Bölümü, İstanbul, 1981.
4. Temizlenmiş linyit üzerinde bir miktar klor kalmaktadır. Kalan klor giderilebildiği takdirde piritik kükürt giderimi daha da artabilecektir (8). Ayrıca çevre ve insan sağlığı açısından da temizlenmiş linyitte kalan klorun giderilmesi gerekmektedir. Doğal Bilim Dergisi B, 9.3.1985.
6. Müşakbayrak, S., Kadıoğlu, E., "Kömürün Kükürdünün Alkali Ekstraksiyonu ile Giderilmesi", Uluslararası Kömür Teknolojisi Semineri, İ.T.Ü. Kimya-Metalurji Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, İstanbul, 1983.
7. Meyers, R.A., "Coal Desulfurization", Marcel Dekker, Inc. New York, 1977.

8. Hsu, G.C., Kalvinskas, J.J., Ganguli, P.C., Gavalas, G.N., "Coal Desulfurization Chemical and Physical Methods", Chapter 17, 206-217, Ed., Wheelock, T.D., ACS, Symposium Series, No.64, Washington, D.C., 1977.

KAYNAKLAR

9. Lalvani, S., Pata, W., Coughlin, R.W., "Electrochemical Oxidation of Lignite in Basic Media", Fuel, Vol.65, 1986.

1. Ateşok, G., "Kömür Hazırlama", I.T.Ü., İstanbul, 1986.

2. Küçükbayrak, S., "Farklı Kükürt Giderme Yöntemlerinin Çeşitli Türk Linyitlerine Uygulanması", Doktora Tezi, I.T.Ü., İstanbul, Şubat, 1984.

3. Kocakerim, M.M., "Bazı Türkiye Kömürlerinin Kimyasal Yollarla Anorganik Kirleticilerinden Arındırılması", Doçentlik Tezi, Atatürk Üniversitesi Temel Bilimler ve Yabancı Diller Yüksek Okulu Kimya Bölümü, Erzurum, 1981.

4. Kuyucak, N., "Bakteriyel Liç Yöntemi ile Kömür Kükürtlerinin Temizlenmesi", Uluslararası Kömür Teknolojisi Semineri, I.T.Ü., Maden Fakültesi Maden Müh.Böl., İstanbul, 1983.

5. Doğan, Z., Özbayoğlu, G., Hiçyılmaz, C., Sarıkay, M., Özcengiz, G., "Bakterilerle Özütleme ve Bakterilerle Şartlandırma Flotasyon Yöntemleriyle Üç Değişik Kömürden Piritik Kükürdün Arındırılması", Doğa Bilim Dergisi B, 9.3.1985.

6. Küçükbayrak, S., Kadioğlu, E., "Kömürün Kükürdünün Alkali Ekstraksiyonu İle Giderilmesi", Uluslararası Kömür Teknolojisi Semineri, I.T.Ü. Kimya-Metalurji Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, İstanbul, 1983.

7. Meyers, R.A., "Coal Desulfurization", Marcel Dekker, Inc. New York, 1977.

8. Hsu, G.C., Kalvinskas, J.J., Ganguli, P.S., Gavalas, G.R., "Coal Desulfurization Chemical and Physical Methods", Chapter 17, 206-217, Ed., Wheelock, T.D., ACS, Symposium Series, No.64, Washington, D.C., 1977.
9. Lalvani, S., Pata, M., Coughim, R.W., "Electrochemical Oxidation of Lignite in Basic Media", Fuel, Vol.65, January, 1986.
10. Attar, A., "The Fundamental interactions of Sulfür and The Modeling of Sulfür Distribution in The Products of Coal Pyrolysis", Chemical Engineering University of Houston, October, 1976.
11. Durrans, T.H., "Solvents", 8 th. Edition, 1971.
12. Cemaloğlu, M., "Keles (Bursa), Seyitömer (Kütahya), Tunçbilek (Tavşanlı) Linyitlerinin Anorganik Artıklarının Giderilmesi", Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Üniversitesi, İstanbul, 1986.
13. Yılmaz, V., "Ağaçlı (İstanbul) Linyitinin Anorganik Artıklarının Giderilmesi", Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Üniversitesi, İstanbul, 1987.
14. Bolat, E., "Extraction of Lignites From Çan, Soma and Tunçbilek With Donor and Non-Donor, Solvents in Soxhlet Extractor and Autoclave", MS Thesis, Boğaziçi Üniversitesi, İstanbul, 1983.
15. TSE, "Turba ve Linyitlerde Kül Tayini", TS 1042, 1971.
16. Annual Book of ASTM Standards, Part 26, Gaseous Fuels, Coal and Coke; Atmospheric Analysis, Method D-3174-73, ASTM, Philadelphia, 1976.

17. Annual Book of ASTM Standarts, Part 26, Gaseous Fuels, Coal and Coke; Atmospheric Analysis, Method D-2492-68, ASTM, Philalelphia, 1974.
18. TSE "Eschka Metodu ile Maden Kömüründe Toplam Kükürt Tayini", TS 363, 1966.
19. Annual Book of ASTM Standarts, Part 26, Gaseous Fuels, Coal and Coke, Atmospheric Analysis, Method D-3177-75, ASTM, Philalelphia, 1976.
20. ISO/TC 27 WG 13 Japan-G sec. 17. Determination of Masor Elements of Ash of Solid Fuels.
21. TSE, "Kömür ve Kokta Eschka Karışımı Kullanılarak Klor Tayini", TS 644, 1968.

ANALİZ YÖNTEMLERİ

I. ANALİZ YÖNTEMLERİ

I. 1. KÖMÜRDE NEM TAVİNİ

ILKE: Kömür bir etüvde 105°C'de kurutulduğunda nem kaybı nedeniyle, ağırlığı zamanla değişir. Uzun süre açık havada bırakılan kurutulmuş kömür, havadaki oksijen ile reaksiyon verir ve oksidasyon ürünleri serbest hale geçer; sonuçta saptadığımız ağırlık farkı artar. Bu nedenle kurutma eğrileri çizilir ve kömürün kuruması için gerekli zaman kurutma eğrisinde ilk pikin görüldüğü an olarak saptanır. Kurutma eğrisinde ilk pikten sonra görülen pikler, kömürün oksidasyonundan ileri gelen ağırlık artışıyla karşılık gelir (14).

EK I

ANALİZ YÖNTEMLERİ

CİHAZ

- Etüv : 105 - 110°C'ye ayarlanabilen,
- Terazî : 0,1 mg duyarlılıkta,
- Porselen kroze : Sabit tartıma getirilmiş.

İŞLEM

Havada kurutulup sabit tartıma getirilmiş kömür örneği, 0,144 mm'lik elekten geçecek şekilde öğütülür. 1 g'lık kömür örnekleri porselen krozelere ayrı ayrı konulur. Her 10 dakika aralıklarla krozeler çıkarılıp soğutulur ve tartılır. meydana gelen ağırlık kaybının yüzde değerleri hesaplanır. Zamana karşılık gelen yüzde ağırlık kaybı grafiği çizilir. Eğride görülen ilk pik noktası kuruma zamanını verir. Bu zamana karşılık gelen yüzde nem kaybı, kömür örneğinin higroskopik nemini verir.

I. ANALİZ YÖNTEMLERİ

I. 1. KÖMÜRDE NEM TAYİNİ

İLKE: Kömür bir etüvde 105°C'de kurutulduğunda nem kaybı nedeniyle, ağırlığı zamanla değişir. Uzun süre açık havada bırakılan kurutulmuş kömür, havadaki oksijen ile reaksiyon verir ve oksidasyon ürünleri serbest hale geçer; sonuçta saptadığımız ağırlık farkı artar. Bu nedenle kurutma eğrileri çizilir ve kömürün kuruması için gerekli zaman kurutma eğrisinde ilk pikin görüldüğü an olarak saptanır. Kurutma eğrisinde ilk pikten sonra görülen pikler, kömürün oksidasyonundan ileri gelen ağırlık kayıplarına karşılık gelir (14).

CİHAZ

- Etüv : 105 - 110°C'ye ayarlanabilen,
- Terazî : 0,1 mg duyarlıkta,
- Porselen kroze : Sabit tartıma getirilmiş.

İŞLEM

Havada kurutulup sabit tartıma getirilmiş kömür örneği, 0.144 mm'lik elekten geçecek şekilde öğütülür. 1 g'lık kömür örnekleri porselen krozelere ayrı ayrı konulur. Her 10 dakika aralıklarla krozeler çıkarılıp soğutulur ve tartılır. Meydana gelen ağırlık kaybının yüzde değerleri hesaplanır. Zamana karşılık gelen yüzde ağırlık kaybı grafiği çizilir. Eğride görülen ilk pik noktası kuruma zamanını verir. Bu zamana karşılık gelen yüzde nem kaybı, kömür örneğinin higroskopik nemini verir.

1.2. HESAP KÖMÜR MADDE - KOK - SABİT KARBON TAYİNLERİ

$$\% \text{ Nem} = \frac{M_3 - M_2}{M_3 - M_1} \times 100$$

kömür numunesinde uçucu madde miktarı (nem hariç), kömür numunesi bir ortamda, hava dolayısıyla oksijenle temas edip yananın olmasını engelleyerek ısıtılıp ve kö-

M_1 = Sabit tartıma getirilmiş kroze tartımı (g),

M_2 = Kurutulmuş kömür + kroze (g),

M_3 = Nemli kömür + kroze tartımı (g).

Örneğin, deney sonundaki sıcaklığın ve deney süresinin dikkatle ayarlanması, deney sonundaki sıcaklığın ve deney süresinin azaltılması, bu analizleri higroskopik nem tayinini yaptığımız numunelerle devam etmekte fayda vardır.

- 1.2.1. Malzeme
- 1.2.2. Kuvvetli fırın.
- 1.2.3. Karbondioksit gazı.
- 1.2.4. Terazisi 0,1 mg duyarlılıkta olmalıdır.

1.2.5. İşlem

Analiz için kurutulmuş kömür, sabit tartıma getirilip darası alınan krozelerde tartılır. Kok tayini yapıldıktan sonra, krozelere, parsel-n kapaklar kapatılır; soğuk olan fırına yerleştirilir. Fırın kapağı kapatılarak, fırın içine, inert bir atmosfer yaratmak için karbondioksit gazı gönderilir. Gazın geçişi bir yakama şişesinden gözlenebilir. Fırın içindeki havanın dışarı atılması için bir süre gaz geçişi sağlanarak, fırın çalıştırılır. 600°C'ye kadar ısıtılır. Bu sıcaklığa gelindiğinde 30 dakika bekletilir ve fırının ısıtıcı devresi kapatılır. Fırın sıcaklığı 150-200°C'ye düşüncüye kadar karbondioksit gazı geçirmeye devam edilir ve sonra kesilir. Krozeler çıkartılıp desikatörde soğutulur; tartılarak darası ile farkı alınır. Elde edilen kok miktarıdır. Buradan yüzdeye geçilebilir.

Koklaştırma işleminden sonra geri kalan kömür numuneleri kül tayini için saklanır (12).

I.2. KÖMÜRDE UÇUCU MADDE - KOK - SABİT KARBON TAYİNLERİ

İLKE: Kömür örneğinde uçucu madde miktarı (nem hariç), kömür örneğinin inert bir ortamda, hava dolayısıyla oksijenle temas edip yanmanın olmasını engelleyerek ısıtılıp ve kömür örneğindeki ağırlık azalması hesaplanarak bulunur. Deneğin ampirik olması nedeniyle sonuçların birbirini tutması için; ısıtma hızının, deney sonundaki sıcaklığın ve deney süresinin dikkatle kontrol edilmesi gerekmektedir. Hata oranının azaltılması bakımından bu analizleri higroskopik nem tayinini yaptığımız numunelerle devam etmekte fayda vardır.

CİHAZ

$$\text{KOK} = \frac{(M_2 - M_1)}{(M_2 - M_1)} \times 100$$

Muffel fırın,

Karbondiyoksit gazı,

Terazi: 0,1 mg duyarlıkta olmalıdır.

M_1 = Kroze havada kurutulmuş kömür.

İŞLEM

M_2 = Koklaştırmadan sonraki tartım.

lg havada kurutulmuş kömür, sabit tartıma getirilip darası alınmış krozelerde tartılır. Nem tayini yapıldıktan sonra, krozelere, porselen kapaklar kapatılır; soğuk olan fırına yerleştirilir. Fırın kapağı kapatılarak, fırın içerisine, inert bir atmosfer yaratmak için karbondiyoksit gazı gönderilir. Gazın geçişi bir yıkama şişesinden gözlenebilir. Fırın içindeki havanın dışarı atılması için bir süre gaz geçişi sağlanarak, fırın çalıştırılır. 600°C'a kadar ısıtılır. Bu sıcaklığa gelindiğinde 30 dakika bekletilir ve fırının ısıtıcı devresi kapatılır. Fırın sıcaklığı 150-200°C'a düşünceye kadar karbondiyoksit gazı geçirmeye devam edilir ve sonra kesilir. Krozeler çıkarılıp desikatörde soğutulur; tartılarak dara ile farkı alınır. Elde edilen kok miktarıdır. Buradan yüzdeye geçilebilir.

Koklaştırma işleminden sonra geri kalan kömür numuneleri kül tayini için saklanır (12).

HESAP

$$\text{Kuru kömür} = \text{Uçucu madde} + \text{kok}$$

Nemsiz Kuru kömür = Uçucu madde + sabit karbon + kül olduğundan, uçucu madde yüzdesi ile kül yüzdesinin toplamı 100'den çıkarılarak sabit karbon yüzdesi bulunabilir. Burada nemsiz kuru kömür, higroskopik nemi de uzaklaştırılmış kömürdür.

KOK

$$(\% \text{ Kok}) = \frac{(M_3 - M_1)}{(M_2 - M_1)} \times 100$$

M_1 = Boş kroze tartımı,

M_2 = Kroze havada kurutulmuş kömür,

M_3 = Koklaştırmadan sonraki tartım.

Kuru temel üzerinden:

$$(\% \text{ Kok})_{kt} = (\% \text{ Kok}) \frac{100}{100 - (\% \text{ Nem})}$$

UÇUCU MADDE

Kuru kömür = Kok + uçucu madde

$$100 = (\% \text{ kok})_{kt} + (\% \text{ U.M.})_{kt}$$

$$(\% \text{ U.M.})_{kt} = 100 - (\% \text{ kok})_{kt}$$

KÜL

Kuru temel üzerinden

$$(\% \text{ Kül})_{kt} = \frac{M_5 - M_1}{M_2 - M_1} \cdot \frac{100}{100 - (\% \text{ Nem})}$$

$$(M_5 - M_1) = \text{Kül miktarı}$$

Sabit Karbon

Kuru kömür = Uçucu madde + sabit karbon + kül

$$100 = (\% \text{ S.C.})_{kt} + (\% \text{ kül})_{kt}$$

$$(\% \text{ S.C.})_{kt} = 100 - (\% \text{ U.M})_{kt} - (\% \text{ kül})_{kt}$$

CİHAZ

- Analitik terazisi 0,1 mg duyarlılıkta,
- Muffel fırın.
- Porcelain kroze.

İŞLEM

Analize başlamadan önce havada kurutulmuş örnek karıştırilarak 0,144 mm olan elekten geçirilir. Temiz ve sabit tartıma getirilmiş bir kab, kapağı ile birlikte tartılır. 1 g'lık kömür örneği düzgün bir şekilde içine yayılır. İçerisine konan örnek miktarını saptamak için kroze, kapağı kapalı olarak tartılır; kroze ve kapağı birbirinden ayrı olarak oda sıcaklığındaki fırına konulur. Yukarıda anlatılan sıcaklık koşulları

I.3. KÖMÜRDE KÜL TAYİNİ

Kül tayinleri, TSE TS 1042 nolu standart ve ASTM D - 3174-73 standardına göre yapılmıştır (15-16).

İLKE: Yanma sırasında; kömürün tabakalı yapısından su kaybı, karbonatlardan CO_2 kaybı ve piritin oksitlenmesiyle demir oksitlerin meydana gelişi gibi birçok değişimler olmaktadır. Bu nedenle turb veya linyit tamamen yandığı zaman kalan kül miktarı ve içeriği farklıdır. Kükürt oksitleri de alkaliler tarafından tutulur. Bunlardan dolayı turb ve linyitlerde kül tayin metodu ampiriktir. Çünkü reaksiyonların meydana gelişi yakma koşullarına bağlıdır. Uyarlı sonuçlar elde edebilmek için işlem aynen uygulanmalıdır.

Linyit sırayla; $250^{\circ}C$ 'a kadar 30 dakika, $250^{\circ}C$ 'dan $500^{\circ}C$ 'a kadar 30 dakika, $500^{\circ}C$ 'dan $815^{\circ}C$ 'a kadar da 60 dakika ısıtılır. Son sıcaklıkta değişmez ağırlığa gelinceye kadar bekletilir. Kül yüzdesi, yakma işleminden sonra kalıntının ağırlığından hesaplanır.

CİHAZ

- Analitik terazi 0,1 mg duyarlılıkta ,
- Muffel fırın,
- Porselen Kroze.

İŞLEM

Analize başlamadan önce havada kurutulan örnek karıştırılarak 0.144 mm olan elekten elenir. Temiz ve sabit tartıma getirilmiş bir kab, kapağı ile birlikte tartılır. 1 g'lık kömür örneği düzgün bir şekilde içine yayılır. İçerisine konan örnek miktarını saptamak için kroze, kapağı kapalı olarak tartılır; kroze ve kapağı birbirinden ayrı olarak oda sıcaklığındaki fırına konulur. Yukarıda anlatılan sıcaklık koşulları

sağlanarak yakma işlemi yapılır. Kroze kapağı ile kapatılarak fırından çıkarılır. Önce 5 dakika soğuk ve kalın bir metal levha üzerinde, daha sonra bir desikatöre koyarak soğutulur. Desikatörde yaklaşık 15 dakika bekletilen krozeler, kapağı ile birlikte tartılır. Kızdırma işlemi, örnek sabit tartıma gelinceye kadar tekrarlanır.

HESAP

$$(\% \text{ Kül}) = \frac{(M_3 - M_1)}{(M_2 - M_1)} \times 100$$

M_1 = Boş kabın kapağı ile birlikte ağırlığı (g),

M_2 = Kabın örnek ve kapağı ile birlikte ağırlığı (g),

M_3 = Kabın kül ve kapağı ile birlikte ağırlığı (g).

Kuru temel üzerinden;

$$(\% \text{ Kül})_{kt} = (\% \text{ Kül}) \times \frac{100}{100 - (\% \text{ Nem})}$$



Reaktifler

1) Hidroklorik asit.

2) Baryum klorür çözeltisi: 100 g iki kristal sulu baryum klorür sade çözülür ve 1 litreye tamamlanır. Kullanılmadan önce asitle iki kez yıkama baryum klorür çözeltisinden süzülür.

I.4. KÖMÜRDE KÜKÜRT TÜRLERİ TAYİNİ

Kömürde kükürt türleri tayini ASTM D 2492 standardına göre yapılmıştır. (17).

İLKE: Kömürdeki kükürdün tayini için uygulanacak ilke, kömürdeki kükürt bileşiğinin şekline bağlıdır. Kükürt, genel olarak kömürün içinde; inorganik sülfat, piritik ve organik kükürt bileşikleri gibi üç şekilde bulunur. Bu şekilde birleşmiş olan kükürt sırasıyla; sülfatik kükürt, piritik kükürt ve organik kükürt olarak ayrı ayrı tayin edilir.

Sülfatik kükürt: Kömürü seyreltik hidroklorik asitle ekstrakte edip, ekstrakttaki kükürt ya gravimetrik veya volumetrik metodla tayin edilerek tesbit edilir.

Piritik kükürt: Seyreltik hidroklorik asidde çözünmez, fakat tarif edilen deneysel koşullar altında seyreltik nitrik asitle kantitatif olarak çözünür; önce pirit halinde birleşmiş olan demir tayin edilip, sonra bu demire eşdeğer kükürt hesaplamak suretiyle piritik kükürt tayin edilir.

Organik kükürt: Sülfatik ve piritik kükürt yüzdesinin toplamını, kömürdeki toplam kükürt miktarından çıkararak, organik kükürt miktarı hesaplanabilir.

1.4.1. SÜLFATİK KÜKÜRT TAYİNİ

Reaktifler

1) Hidroklorik asit.

2) Bayrum Klörür Çözeltisi: 100 g iki kristal sulu baryum klörür suda çözülür ve 1 litreye tamamlanır. Kullanmadan önce asitle iki kez yıkanmış beyaz bant süzgeç kağıdından süzülür.

3) Amonyak Çözeltisi

4) Ayarlı Sülfat Çözeltisi: 0,600 g potasyum sülfat suda çözülür ve 1000 ml'ye tamamlanır. 10 ml ayarlı sülfat çözeltisi 0.0080 g BaSO₄'a eşdeğerdir.

5) Hidrojen peroksit çözeltisi.

İŞLEM

5 g'lık kömür örneği alınır. Bu örnekler bir şilifli erlen içinde ve geri soğutucu altında 50 ml'lik HCl çözeltisiyle (2 hacim % 37'lik HCl + 3 hacim su) 30 dakika kaynatılır. Daha sonra karışım süzülür ve bakiye tamamen yıkanır. Süzüntüye hidrojen peroksit katıp kaynattıktan sonra içerdiği Fe³⁺ iyonları amonyakla çöktürülerek ayrılır ve piritik kükürt tayini için saklanır.

Sülfat tayini için süzüntüye, metil kırmızısı katılır. CO₂'i uzaklaştırmak için çözelti kaynatılır. Çözeltideki SO₄²⁻ iyonları baryum klörür çözeltisi ile çöktürülür, süzülür, iyice yıkanır. Çökelti kurutularak 800°C sıcaklıkta kızdırılıp tartılır. Ayrıca bir de şahit deneme yapılır.

HESAP

$$\% (S_s) = \frac{13.734 (a - b)}{M}$$

M = Numunenin ağırlığı

a = Esas deneyle bulunan baryum sülfatın ağırlığı (g)

b = Şahit deneyle bulunan baryum sülfatın ağırlığı

% S_s = Sülfatik kükürt yüzdesi.

Kuru temel üzerinden ise:

$$\% (S_s)_{kt} = \% (S_s) \frac{100}{100 - \% Nem}$$

1.4.2. PİRİTİK KÜKÜRT TAYİNİ

Şilifli bir erlen içinde ve geri soğutucu altında 1 g'lık örnek, 50 ml HNO₃ çözeltisi ile (1 hacim % 65'lik HNO₃+ 7 hacim su) 30 dakika kaynatılır. Süzülüp yıkanır ve süzünüye H₂O₂ ilave edilerek kaynatılır. İçerdiği Fe³⁺ iyonları amonyakla çöktürülür. Gerek bu şekilde çöktürülen ve gerekse sülfatik kükürt tayini sırasında çöktürülen Fe³⁺ iyonu miktarı tayin edilir. Bu değerlerden örnekteki piritik kükürt yüzdesi bulunur:

$$\% (P_s) = \frac{6400}{56} \left(a - \frac{a_o}{5} \right)$$

a = 1 g örnekteki toplam demirin miktarı (g),

a_o = 5 g örnekteki toplam demirin miktarı (g),

% (P_s) = Piritik kükürt yüzdesi.

Kuru temel üzerinden ise:

$$\% (P_s)_{kt} = \% (P_s) \frac{100}{100 - \% Nem}$$

I.5. TOPLAM KÜKÜRT TAYINI

Kömürde toplam kükürt tayini Türk Standartları Enstitüsü TS 363 nolu standardından, ASTM D 3177 nolu standardından faydalanılarak Eschka yöntemi ile yapılmıştır (18 - 19).

İLKE: Kömür numunesi, yanabilen maddelerin giderilmesi ve sülfür kükürdünün sülfat kükürdüne çevrilmesi için Eschka karışımı ile iyice karıştırılarak, oksitleyici bir atmosferde yakılır. Gravimetrik veya volumetrik yöntemlerden biri ile tayin edilir.

CİHAZ

- Tartımlarda kullanılan terazinin 0,1 mg duyarlıkta olması gerekmektedir.
- Elektrik muffel fırın, ısıtma bölgesinin her tarafını $800 \pm 25^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta tutabilmelidir.
- Nikel kroze ve porselen kroze.

REAKTİFLER

Kullanılan bütün reaktifler analitik saflıkta olmalıdır.

1- Eschka Karışımı: Hafif kavrulmuş magnezyum oksit, ağırlığının yarısı kadar sodyum karbonat veya potasyum karbonatla karıştırılır. Karışımın hepsi 0.20 mm'lik elekten geçirilmelidir.

2- Hidroklorik asit

3- Ayarlı Sülfat Çözeltisi: 0,600 g potasyum sülfat suda çözülür ve 1000 ml'ye tamamlanır. Bu çözeltinin 10 ml'si 0.0080 g baryum sülfata eşdeğerdir.

4- Baryum Klörür Çözeltisi: % 8,5'luk hazırlamak için, iki kristal sulu baryum klorürden 100 g alınarak suda çözülür ve 1 litreye tamamlanır. Çözelti iki defa asitle yıkanmış ince gözenekli bir süzgeç kağıdından süzülür.

5- Metil Kırmızısı Çözeltisi: 1 g 0- karboksi- benzen azodimetil anilin (metil kırmızısı) 600 ml etanolde çözülür ve su ile litreye seyreltilir.

6- Amonyak Çözeltisi, ince gözenekli bir süzgeç kağıdından süzülür. Süzgeç kağıdı 250 ml kadar sıcak su ile yıkanır.

7- Hidrojen peroksit, % 30'luk, bir bulanıklık vermelidir. Islak, süzgeç kağıdı önceden sabit

İŞLEM tartılmış porselen krozeye konular, kroze $800 \pm 25^{\circ}\text{C}$ sıcaklıktaki bir fırında 15 dak. süre ile kızdırılır.

25 ml'lik bir nikel krozeye 0.5 g Eschka karışımı ($2\text{MgO} + 1\text{K}_2\text{CO}_3$) düzgünce yayılır. Numuneden alınan 1g'lık örnek uygun bir kapta 2.5 g'lık Eschka karışımı ile iyice karıştırılır. Karışım krozeye aktarılır. Kroze masaya yavaşça vurulmak suretiyle düzeltilir ve üzeri 1g Eschka karışımı ile düzgünce örtülür. Kroze soğuk fırına konmalıdır. Fırın 1 saat içerisinde $800 \pm 25^{\circ}\text{C}$ ' a erişecek şekilde ısıtılır. Bu sıcaklıktayken krozeler 1.5 saat bekletilir. Bu süre sonunda çıkarılarak soğutulur.

Yakılmış karışım krozedden, içerisinde 25-30 ml su bulunan 400 ml'lik bir behere aktarılır. Eğer yanmamış parçalar varsa tayin kabul edilmemelidir. Kroze, 50 ml'lik sıcak su ile yıkanarak, yıkama suları da beherin içine ilave edilir. Beherin içine 1 ml H_2O_2 katılır. 30 dakika süre içinde 80°C 'a ısıtılır, süzülür. Süzüntü 400 ml'lik geniş ağızlı bir erleninde toplanır. Süzgeç kağıdı 5 defa 20 ml sıcak su ile yıkanır. Hidrojen peroksidi gidermek için kaynatılır ve bu işlemin tamamlandığını göstermek için indikatör olarak metil kırmızısı kullanılır. Renk kırmızıya dönünceye kadar hidroklorik asit katılır ve 1 ml fazlası katılır.

CO₂'i uzaklaştırmak için 5 dakika kaynatılır. Bu işlemlerin sonucunda çözeltinin hacmi 150 - 200 ml arasında olmalıdır. Kapalı erlen, çözelti kaynayınca kadar ısıtılır ve kaynama kesilinceye kadar sıcaklık yavaş yavaş azaltılır. Bundan sonra yaklaşık olarak 20 sn'lik bir katma zamanı içerisinde bir pipetten 10 ml soğuk BaCl₂ çözeltisi katılır. Çözelti kaynama noktasına çok yakın bir sıcaklıkta 30 dakika bekletilir.

Uzun boyunlu 60'lık bir huniye yerleştirilen külsüz, ince gözenekli, asitle iki defa yıkanmış bir süzgeç kağıdından süzülür. Süzgeç kağıdı 250 ml kadar sıcak su ile yıkanır. Son yıkama suyu, 20 ml gümüş nitrat çözeltisi ile ancak hafif bir bulanıklık vermelidir. Islak, süzgeç kağıdı önceden sabit tartıma getirilmiş porselen kroze konulur, kroze 800 ± 25°C sıcaklıktaki bir fırında 15 dak. süre ile kızdırılır.

Şahit Deney: Aynı koşullar altında fakat kömürsüz bir şahit deneme yapılır. Metil kırmızısı çözeltisini katmadan önce süzüntüye 10 ml ayarlı sülfat çözeltisi katılmalıdır. Esas tayinde bulunan kükürtten, şahit deneyde elde edilen BaSO₄ miktarı ve ilave edilen ayarlı sülfat çözeltisinin eşdeğeri olan BaSO₄ miktarı çıkarılmalıdır.

HESAP

$$\% S = \frac{13.734 (a-b + 0.0080)}{m}$$

m : Kömür miktarı,

a : Esas tayinde bulunan BaSO₄ ağırlığı (g),

b : Şahit deneyde bulunan BaSO₄ ağırlığı (g),

%S: Kükürt yüzdesi.

Kuru temel üzerinden ise:

$$\% (S)_{kt} = \% S \frac{100}{100 - \% Nem}$$

I.6. KÜLDE KÜKÜRT TAYİNİ

Örnekten alınan 0,5 g hassas tartım 20 ml HCl asidi (1HCl + 3Su) ile 15-20 dakika kaynatılır. Beyaz bant süzgeç kağıdından süzülür. Süzüntü 150 ml.ye tamamlanır ve metil oranj indikatörlüğünde NH_3 çözeltisi (1 : 1) ile nötralleştirilir. 1 ml derişik HCl asid ilavesinden sonra 10 ml BaCl_2 çözeltisi (85 g/l) sıcakta ilave edilir. Kaynama noktasında 1 saat, oda sıcaklığında 10 saat bekletilir. Mavi bant süzgeç kağıdından süzülür. 800°C 'de 20 dakika yakılır (20). Külde kükürt miktarı şöyle hesaplanmıştır :

$$\% S = \frac{13,734 \times a}{M} \times 100$$

Bu çalışmada kullanılan elektrik fırını $875 \pm 25^\circ\text{C}$ 'da düzgün a = Tartılan BaSO_4 miktarı (g), alımlarda ayrıca por-
selin M = Alınan numune miktarı (g).

REKARTIFLER

Kullanılan bütün reaktifler analitik saf iktedir. Bütün ölçmelerde yüksek kaliteli tartım terazileri kullanılır.

1- Etchen karışımı: 100 g potasyum (veya potasyum) karbonat, yarı eşit miktarda 200 g ye yakılmış magnezyum oksit ile karıştırılır. Karışım delikli elekten tamamen geçebilmelidir.

2- Nitrik Asit

3- Gümüş nitrat çözeltisi, 0,05 N: Toz haline getirilmiş kristal gümüş nitrat 125°C 'de 2-3 saat asıtılır. 8,494 g alınarak suda çözülür ve 1000 ml.ye seyreltilir. Koyu renkli sıvıda saklanılır.

4- Potasyum kromat indikatör çözeltisi: 5 g potasyum kromat 100 ml suda çözülür.

I.7. KLOR TAYINI

Linyitte klor tayini Türk Standartları Enstitüsü TS 644 nolu standardından faydalanılarak Eschka yöntemi ile yapılmıştır (21).

İLKE : Örnek, Eschka karışımı ile birlikte yükseltgen atmosferde yakılır, uçucu olan bütün maddeler uzaklaştırılır ve klor, alkali klorürler haline dönüştürülür. Meydana gelen alkali klorürler nitrik asitte çözülür ve Mohr metodunun uygulanması ile titre edilir.

CİHAZ

Bu çalışmada kullanılan elektrik fırını $675 \pm 25^{\circ}\text{C}$ 'da düzgün bir ısıtma alanı vermektedir. Çalışmalarda ayrıca por-selen kroze ve 0.1 mg duyarlıkta hassas terazi kullanılmıştır.

REAKTİFLER

Kullanılan bütün reaktifler analitik saflıktadır. Bütün işlemlerde ve çözeltilerin hazırlanmasında saf su kullanılır.

- 1- Eschka Karışımı : Ağırlıkça bir kısım susuz sodyum (veya potasyum) karbonat, yine ağırlıkça iki kısım hafifçe yakılmış magnezyum oksit ile karıştırılır. Karışım 0,2 mm delikli elekten tamamen geçebilmelidir.
- 2- Nitrik Asit : Örnek ile yakılacak kroze üzerine dökülen zaman süresince elektrik fırınında yakılacak işlemler için kullanılır. Bu işlemler için Eschka k
- 3- Gümüş nitrat çözeltisi, 0,05 N: Toz haline getirilmiş kristal gümüş nitrat 125°C da 2-3 saat ısıtılır. 8,494 g alınarak suda çözülür ve 1000 ml'ye seyreltilir. Koyu renkli şişede saklanılır.
- 4- Potasyum kromat indikatör çözeltisi : 5 g potasyum kromat 100 ml suda çözülür.

İŞLEM

Tayine başlamadan önce, 1 g kadar örnek tartılır. İçerisinde hassas olarak tartılmış 3 g Eschka karışımı bulunan bir krozeye aktarılır. Kroze içerisindeki maddeler, ufak metal bir spatül yardımı ile iyice karıştırılır ve üzeri 2 g Eschka karışımı ile örtülür. Kroze yalıtkan plaka üzerine konur. $675 \pm 25^{\circ}\text{C}$ 'da tutulan elektrik fırınında 2 saat bekletilir. Fırından çıkarılır ve soğutulur. Tayin, Mohr metodunun uygulanması ile tamamlanır.

Mohr titrasyonu :

Yakılmış karışım krozeden bir behere aktarılır. Kroze sıcak su ile yıkanır ve yıkama suları beherde toplanır. Beherde toplanan madde ucu düzleştirilmiş bir cam bagetle ezilir. Çözelti kaynama noktasına kadar ısıtılır ve çabuk süzen bir süzgeçten bir erlene süzülür. Süzgeç üzerindeki kalıntı 5 ml. lik kısımlar halinde sıcak su ile beş kez yıkanır ve yıkama suları erlende toplanır. Çözelti nitrik asit katılarak nötürleştirilir, 10 damla potasyum kromat indikatör çözeltisi damlatılır ve gümüş nitrat çözeltisi ile titre edilir. Titrasyonun bitim noktasına, çözeltide ilk devamlı kahverengi rengin meydana gelmesi ile erişilir.

Şahit deney :

Reaktiflerdeki klor miktarlarını veya laboratuvar atmosferinin sebep olabileceği kirlenmeleri tayin amacı ile şahit deney yapılır. Bunun için içerisine örnek konulmadan 5 g Eschka karışımı tartılır ve örnek ile yapılan deneylerde belirtilen zaman süresince elektrik fırınında yakılır. Bütün işlemler daha önce açıklandığı gibi uygulanır. Yapılan titrasyonun bitim noktası, örnek ile yapılan titrasyonun bitim noktasına uyacak şekilde olmalıdır. Bu, reaktiflerden ve laboratuvar atmosferinden ileri gelen kloru gösterir. Laboratuvar atmosferinden ileri gelen kirlenmeler kantitatif bakımdan önemli değildir.

Klor Yüzdelerinin Hesaplanması :

Analizi yapılan örnekteki klor miktarı yüzde olarak aşağıda verilen formülle hesaplanır :

$$\% \text{ Cl} = \frac{3,545 \text{ F} (V_2 - V_1)}{m}$$

m : Deney numunesinin ağırlığı (g),

V_1 : Deneyde harcanan gümüş nitrat çözeltisinin hacmi (ml),

V_2 : Şahit deneyde harcanan gümüş nitrat çözeltisinin hacmi (ml),

F : Gümüş nitrat çözeltisinin normalitesi,

%Cl : Analizi yapılan numunedeki klor yüzdesi,

Kuru temel üzerinden klor yüzdesi şöyle hesaplanır:

$$\% (\text{Cl})_{kt} = (\% \text{ Cl}) \frac{100}{100 - \% \text{ Nem}}$$

II. HESAPLARIN SABİT KARBON ÜZERİNDEN YAPILMASI

Örnek: Metil kloroform-su karışımı ile muamele edilmiş Ağaçlı linyit örneğinden 5 saat süreyle, 74 °C'de klor gazı geçirilmesi sonucunda elde edilen temizlenmiş linyit örneğinin çeşitli bileşenlerinin hesabı :

Temel: 100 g kuru orijinal Ağaçlı linyit örneğinin analiz sonuçları :

	<u>(%)_{kt}</u>
Sülfatik kükürt :	3,38
Piritik kükürt :	1,41
Organik kükürt :	1,42
Toplam kükürt :	6,21
Kül :	20,69
Uçucu madde :	37,60
Sabit karbon :	41,71

İşlem görmüş linyit örneğinin analiz sonuçları :

	<u>(%)_{kt}</u>
Sülfatik kükürt :	0,37
Piritik kükürt :	0,39
Organik kükürt :	0,42
Toplam kükürt :	1,18
Kül :	11,57
Uçucu madde :	34,83
Sabit karbon :	51,28

a) Sülfatik kükürt miktarının hesabı :

53,57 g sabit karbon için 0,37 g sülfatik kükürt

41,71 g sabit karbon için x sülfatik kükürt

$$x = \frac{41,71 \times 0,37}{53,57} = 0,29$$

b) Piritik kükürt miktarının hesabı :

53,57 g sabit karbon için 0,39 g piritik kükürt

41,71 g sabit karbon için x piritik kükürt

$$x = \frac{41,71 \times 0,39}{53,57} = 0,30$$

c) Organik kükürt miktarının hesabı :

53,57 g sabit karbon için 0,42 g organik kükürt

41,71 g sabit karbon için x organik kükürt

$$x = \frac{41,71 \times 0,42}{53,57} = 0,33$$

d) Toplam kükürt miktarının hesabı :

53,57 g sabit karbon için 1,18 g toplam kükürt

41,71 g sabit karbon için x toplam kükürt

$$x = \frac{41,71 \times 1,18}{53,57} = 0,92$$

e) Kül miktarının hesabı :

53,57 g sabit karbon için 11,57 g kül

41,71 g sabit karbon için x kül

$$x = \frac{41,71 \times 11,57}{53,57} = 9,01$$

f) Uçucu madde miktarının hesabı :

53,57 g sabit karbon için 34,83 g uçucu madde

41,71 g sabit karbon için x uçucu madde

$$x = \frac{41,71 \times 34,83}{53,57} = 27,12$$

ÖZGEÇMİŞ

1963'de İstanbul'da doğdu. İlk ve orta öğrenimini İstanbul'da tamamladı. 1981 yılında Yıldız Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümünde lisans öğrenimine başlayarak, 1985 yılında tamamladı. Aynı yıl Yıldız Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliğinde Yüksek Lisans'a başladı. 1986 yılında Yıldız Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü Kimyasal Teknolojiler Anabilim Dalında Araştırma Görevlisi olarak çalışmaya başladı. Halen bu göreve devam etmektedir.

