

**BİYOKİMYASAL YÖNTEMLE KÖMÜRDEKİ
YANABİLİR KÜKÜRDÜN GİDERİLMESİ**

85784

Meltem ÇUBUK

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
(KİMYA MÜHENDİSLİĞİ)**

**YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ**

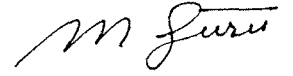
85784

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

Mayıs 1999

ANKARA

Meltem ÇUBUK tarafından hazırlanan BİYOKİMYASAL YÖNTEMLE
KÖMÜRDEKİ YANABİLİR KÜKÜRDÜN GİDERİLMESİ adlı bu tezin
Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.



Y. Doç. Dr. Metin GÜRÜ

Tez Yöneticisi

Bu çalışma , jürimiz tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında
Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Ahmet YAŞAR



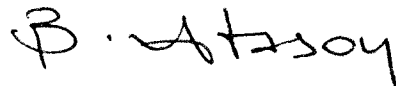
Üye : Doç. Dr. Ahmet ALICILAR



Üye : Y. Doç. Dr. Metin GÜRÜ



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



İÇİNDEKİLER

	Sayfa
İÇİNDEKİLER.....	i
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	ix
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	x
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xi
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER VE LİTERATÜR ARAŞTIRMASI.....	6
2.1. Türkiye'nin Enerji Dengesi.....	6
2.2. Dünya Fosil Yakıt Rezervi.....	11
2.3. Kömürün Kükürt İçeriği.....	13
2.4. Kükürt Tutma Prosesleri.....	15
2.4.1. Yanma Öncesi Kükürt Arıtma Prosesleri.....	15
2.4.1.1. Fiziksel Yöntemler.....	15
2.4.1.2. Biyokimyasal Yöntemler.....	18
2.4.1.3. Kimyasal Yöntemler.....	22
2.4.2. Yanma Sırasında Sorbent İlavesi İle Kükürdün Kül İçinde Tutulması.....	23
2.4.3. Baca Gazında Kükürt Tutma Prosesleri.....	25
2.4.3.1. Yaş Sistemler.....	27
2.4.3.2. Kuru Sistemler.....	32
2.5. Mikroorganizmaların Üreme Kinetiği.....	33

2.5.1.	Mikroorganizmaların Yaşam Evreleri.....	33
2.5.1.1.	Hazırlık Fazı.....	34
2.5.1.2.	Hızlandırma Fazı.....	35
2.5.1.3.	Logaritmik Faz.....	35
2.5.1.4.	Duraklama Fazı.....	37
2.5.1.5.	Sabit Faz.....	37
2.5.1.6.	Ölüm Fazı.....	37
3.	MATERYAL VE METOT.....	39
3.1.	Kükürt Oksitleyici Mikroorganizma Türleri.....	39
3.2.	Sülfür Bakterilerinin Genel Özellikleri.....	39
3.3.	Sülfür Bakterilerinin Tanımlanması.....	40
3.3.1.	Yeşil ve Mor Sülfür Bakterileri.....	40
3.3.2.	Renksiz ve Lifli Sülfür Bakterileri.....	40
3.3.3.	Renksiz ve Lifsiz Sülfür Bakterileri.....	41
3.3.3.1.	Thiobacillus ferrooxidans ve Thiobacillus thiooxidans Bakterileri.....	41
3.4.	Kömürün Mikroorganizmalarla Kükürtden Arındırılmasının Kimyasal Yönü.....	42
3.5.	Mikroorganizmalarla Kömürün Kükürtden Arındırılmasını Etkileyen Parametreler.....	45
3.5.1.	Bakteri Aşılama Derecesi.....	45
3.5.2.	pH.....	46
3.5.3.	Bakteri Besin Maddesi.....	46
3.5.4.	Çalkalama Hızı.....	46
3.5.5.	Sıcaklık.....	46
3.5.6.	Tane Boyutu.....	47
3.5.7.	Kömür Çözeltilerinin Etkisi.....	48
3.5.8.	Sürenin Etkisi.....	48

4.	DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	49
4.1.	Bakteri Vasatlarının Hazırlanması.....	49
4.2.	Optimum Koşulların Belirlenmesi.....	50
4.2.1.	Bakteri Aşılması.....	52
4.2.2.	pH Etkisi.....	53
4.2.3.	Bakteri Besin Maddesi.....	54
4.2.4.	Çalkalama Hızının Etkisi.....	56
4.2.5.	Sıcaklığın Etkisi.....	57
4.2.6.	Sürenin Etkisi.....	58
4.2.7.	Sterilizasyonun Etkisi.....	59
5.	DENEY SONUÇLARININ DEĞERLENDİRİLMESİ.....	61
5.1.	Bakteri Aşılması.....	61
5.2.	pH Etkisi.....	65
5.3.	Bakteri Besin Maddesi.....	67
5.4.	Çalkalama Hızının Etkisi.....	69
5.5.	Sıcaklığın Etkisi.....	71
5.6.	Sürenin Etkisi.....	73
5.7.	Sterilizasyonun Etkisi.....	75
6.	SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	77
	KAYNAKLAR.....	83
	EKLER.....	87
	ÖZGEÇMİŞ.....	96

**BİYOKİMYASAL YÖNTEMLE KÖMÜRDEKİ
YANABİLİR KÜKÜRDÜN GİDERİLMESİ**
(Yüksek Lisans Tezi)
Meltem ÇUBUK

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
1999

ÖZET

Son yıllarda dünyada yaşanan petrol krizleri, uzun yıllar enerji talebini karşılayabilecek miktarda rezervi bulunan kömürle yapılan çalışmaların önemini artırmaktadır. Yüksek linyit rezervine sahip ülkemizde ise linyitlerin yüksek kükürt içerikli oluşu kullanımını sınırlamaktadır. Özellikle termik santrallerde tüketilen linyitler, yanma sonucu oluşan SO_2 ve SO_3 emisyonları ile hava kirliliğini teşkil etmekte ve yaşamı olumsuz yönde etkilemektedir. Hava kirliliği son yüzyılın en önemli sorunlarından biri olup, gerekli tedbirler alınmadığı takdirde insanlığın geleceğini tehdit eder hale gelecektir. Bu amaçla endüstriyel şartlara uygunluk açısından Çayırhan Termik Santrali işletme koşullarındaki kömür örnekleri üzerinde yanabilir kükürdün giderilmesi çalışmaları yapılmıştır.

Toplam kükürt içeriği, 105 °C'da kurutulmuş kömürde % 3,24 olan ve yaklaşık 0,106 mm tane boyutundaki kömür örneklerinin % 20'lik süspansiyon çözeltilerinde çalışılmıştır. Kömürde yanabilir kükürt giderimi

alışmalarında oda sıcaklığına yakın sıcaklıklarda etkili olan *Thiobacillus ferrooxidans* ve *Thiobacillus thiooxidans* bakterileri birlikte kullanılmış ve bakteri besin maddesi olarak pancar melası denenmiştir. Çalışma iki aşamalı olarak yürütülmüştür. İlk aşamasında bu bakteriler çoğaltılmış, daha sonraki aşamada ise bu bakterilerle kömürdeki yanabilir kükürdün giderilmesinde maksimum verimi sağlayan optimum koşulların belirlenmesine çalışılmıştır.

Yanabilir kükürt miktarındaki en çok azalma sterilize edilmemiş kömürde, % 5 *Thiobacillus ferrooxidans*, % 5 *Thiobacillus thiooxidans* aşılamlarında, pH değeri 3, 0,2 g melas/g kömür, çalkalama hızı 70 rpm ve sıcaklık 40 °C olan deney şartlarında 7 gün süreyle elde edilmiş ve % 78,2'lik bir verimle kükürt giderilebilmiştir.

Bilim Kodu :

Anahtar Kelimeler : Kükürt giderimi, Kömür, *Thiobacillus ferrooxidans*,
Thiobacillus thiooxidans.

Sayfa Adedi : 96

Tez Yöneticisi : Yrd. Doç. Dr. Metin GÜRÜ

**REMOVAL OF COMBUSTIBLE SULPHUR IN COAL
BY BIOCHEMICAL METHOD**

(M. Sc. Thesis)

Meltem Çubuk

**GAZI UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY
1999**

ABSTRACT

Petroleum crisis during the last years have increased the significance of researches on coal that can supply the energy requirement for long period with existing reservoirs through the world. Although there are high lignite reservoirs in our country, high sulphur content limits the efficient use of them. Particularly, lignite consumption in thermal power plants leads to air pollution due to combustion products SO_2 and SO_3 . Air pollution is one of the most vital problem of this century. If necessary precautions are not taken, it will threaten the future of human being. In this respect, for the consistency of industrial specifications, combustible sulphur removal researches have been performed with coal samples used in Çayırhan Thermal Power Plant.

Experiments have been carried out with 20 % solution of coal samples that have approximate grain size of 0,106 mm, dried at 105 °C and have total sulphur content of 3,24 %. *Thiobacillus ferrooxidans* and *Thiobacillus thiooxidans* bacteria that are efficient in the removal of combustible sulphur in

coal at approximate room temperatures were used together and sugar beet molasses was tested as bacterial food. The study was performed in two stages. In the first stage, these bacteria were generated. Then with the generated bacteria, it was tried to determine the optimum conditions giving the maximum efficiency for the removal of combustible sulphur in coal.

The maximum efficiency for the removal of combustible sulphur was obtained as 78,2 % under the following optimum conditions; addition 5 % *Thiobacillus ferrooxidans*, 5 % *Thiobacillus thiooxidans* to coal solution, 0,2 g melas/g coal change, pH value of 3 at shaking rate of 70 rpm and at 40 °C at the end of 7 days.

Science code :

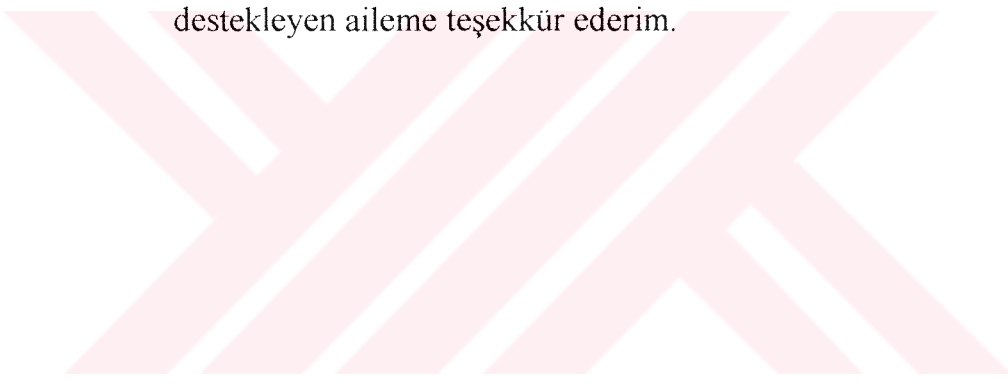
Key words : Desulphurization, Coal, *Thiobacillus ferrooxidans*
Thiobacillus thiooxidans

Page number : 96

Adsiver : Yrd. Doç. Dr. Metin GÜRÜ

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım esnasında engin bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Metin GÜRÜ'ye teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca, ilgi ve yardımlarını esirgemeyen eşim Dr. M. Kürşat ÇUBUK'a ve beni daima destekleyen aileme teşekkür ederim.



ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	sayfa
Çizelge 2.1. Türkiye'nin fosil yakıt rezervleri.....	7
Çizelge 2.2. Türkiye önemli linyit yataklarının rezervleri ve ısı değerleri.....	9
Çizelge 2.3. Türkiye'de birincil enerji üretim ve tüketimi.....	10
Çizelge 2.4. Dünya enerji üretiminin kıtalara göre dağılımı.....	12
Çizelge 2.5. Baca gazı SO ₂ tutma sistemlerinin sınıflandırılması.....	26
Çizelge 4.1. II. Ünite Bunkerler kömürünün analiz sonuçları.....	51
Çizelge 4.2. II. Ünite Bunkerler kömürünün elek analiz sonuçları.....	51
Çizelge 4.3. Pancar melasının analizi.....	55
Çizelge 5.1. Thiobacillus ferrooxidans kültürü aşılama derecesinin kükürt giderimine etkisi.....	61
Çizelge 5.2. Thiobacillus thiooxidans kültürü aşılama derecesinin kükürt giderimine etkisi.....	63
Çizelge 5.3. pH değerinin kükürt giderimine etkisi.....	65
Çizelge 5.4. Melas miktarının kükürt giderimine etkisi.....	67
Çizelge 5.5. Çalkalama hızının kükürt giderimine etkisi.....	70
Çizelge 5.6. Sıcaklığın kükürt giderimine etkisi.....	72
Çizelge 5.7. Sürenin kükürt giderimine etkisi.....	74
Çizelge 6.1. Kükürt gideriminde ulaşılan optimum deneysel sonuçlar...	78

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil		sayfa
Şekil 2.1.	Dünya fosil enerji kaynakları rezervleri.....	11
Şekil 2.2.	Mikroorganizmaların yaşam evreleri.....	34
Şekil 3.1.	Mikroorganizmaların büyüme hızının sıcaklıkla değişimi....	47
Şekil 5.1.	Thiobacillus ferrooxidans kültürü aşılmasına bağlı olarak yanabilen kükürt miktarındaki değişim.....	62
Şekil 5.2.	Thiobacillus thiooxidans kültürü aşılmasına bağlı olarak yanabilen kükürt miktarındaki değişim.....	64
Şekil 5.3.	pH değerine bağlı olarak yanabilen kükürt miktarındaki değişim.....	66
Şekil 5.4.	Melas miktarına bağlı olarak yanabilen kükürt miktarındaki değişim.....	68
Şekil 5.5.	Çalkalama hızına bağlı olarak yanabilen kükürt miktarındaki değişim.....	70
Şekil 5.6.	Sıcaklığa bağlı olarak yanabilen kükürt miktarındaki değişim.....	72
Şekil 5.7.	Süreye bağlı olarak yanabilen kükürt miktarındaki değişim.....	74

SİMGELER VE KISALTMALAR

MTEP	: Milyon ton eşdeğer petrol
BTEP	: Bin ton eşdeğer petrol
Gt	: Milyar ton
Tm ³	: Trilyon metre küp
mm	: milimetre
nm	: nanometre
ml	: mililitre
rpm	: devir / dakika
DSM 583	: Thiobacillus ferrooxidans (T.f.)
DSM 622	: Thiobacillus thiooxidans (T.t.)

1. GİRİŞ

Dünyada enerji talebinin karşılanmasında ana kaynakların fosil yakıtlar olması, fosil yakıtların yanma reaksiyonu ile değerlendirilmesi ve bu reaksiyonda zararlı emisyonların ortaya çıkması önemli boyutta çevre sorunlarını oluşturmaktadır.

İçinde bulunduğumuz dönemde dünyada enerji talebinin karşılanması açısından, rezerv ve potansiyel kaynak yetersizliği sorun olmayıp, arz kaynakları yeterli düzeydedir. Dünya fosil yakıtlarının toplam rezervi 720,000 MTEP kadardır. Kanıtlanmış değerler ile petrol rezervi 140,9 milyar ton (Gt), doğal gaz rezervi 144,8 trilyon metre küp (Tm³), taşkömürü rezervi 519,4 Gt ve linyit rezervi 512,2 Gt düzeylerindedir.

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

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

Yüksek rezervlere rağmen, kömür içerisindeki kükürt muhtevası kömür kullanımını sınırlamaktadır. Dolayısıyla, kömürden kükürdün herhangi bir şekilde giderilmesi çalışmaları önem kazanmaktadır.

Hava Kirliliği

Dünyamız ve üzerinde yaşayan bireylerin hem güncel hem de geleceğe yönelik en büyük kaygılarından biri hava kirliliğidir. Hava kirliliği; doğal olaylar, yanma, endüstriyel işletmeler, sosyal ve ekonomik etkinlikler sonucu oluşan is, duman, toz, gaz, buhar ve aerosol biçimdeki kirleticilerle havanın doğal bileşimi ve yapısının olumsuz yönde etkilenmesi olarak tanımlanabilir.

Hava kirliliğinin en başta gelen nedeni yakma sistemleri olduğundan, burada sadece yanmadan kaynaklanan hava kirliliği üzerinde durulmaktadır.

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

Hava Kirliliğini Etkileyen Faktörler

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

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

Yaşam düzeyini ve ürün kalitesini olumsuz yönde etkilemeden az yakıt kullanımı ile istenilen sosyal ve ekonomik amaçlara ulaşmak, yani enerjiyi verimli kullanmak hava kirliliğinin azaltılmasında birinci faktör olarak ortaya çıkmaktadır. Ancak, enerji gereksiniminin doğal bir zorunluluk ve kirliliğin de kaçınılmaz bir sonuç olması sebebiyle, kirleticilerin bertarafına ve gerekli tedbirlerin alınmasına ihtiyaç duyulmaktadır.

Yanmadan Kaynaklanan Hava Kirleticiler

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

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

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

Hava kirliliğini etkileyen birinci faktör yakıtın kirlileme özelliğidir. Bir yakıtın kirlileme özelliği en başta yakıtın yapısal olarak içerdği kirlileci maddelerin oranına bağlıdır. Toz emisyonlar genelde yakıtın içerdği kül miktarına, kükürt dioksit emisyonu ise yakıtın kükürt oranına bağlıdır. Toz, kükürt dioksit ve azot oksit emisyonlarının boyutları ayrıca yakma sistemine, yakıtın kül ve yakma özelliklerine bağlı olarak değişmektedir.

Hava kirlilecilerin bir bölümü, uygun yakma sistemi seçimi ve yanma kontrolü ile yanma odasında tutulabilmekte veya oluşumları sınırlandırılabilir. Baca gazlarının ve içerdği hava kirlilecilerin atmosfere yayılması, baca boyutlarına, meteorolojik ve topografik koşullara bağlıdır.

Yapılan Çalışmanın Amacı

Yanma sonucu oluşan kükürt oksitlerin azaltılması konusunda kullanılabilecek pek çok proses ve teknolojik bilgi mevcuttur. Günümüzde hava kirliliğini önleme veya azaltma bilincinin bir sonucu olarak bu teknolojik yöntemlerden, ek ekonomik yük getirmelerine rağmen yararlanılması gereği artık herkes tarafından kabul edilmektedir. Bu çerçevede minimum hava kirliliğine yol açacak şekilde en iyi yanma verimi elde edilecek kaynakların değerlendirilmesi ve bunlarla ilgili ekonomik olan teknolojinin geliştirilmesi günümüzün en önemli konularındandır.

Bütün dünyada zaman zaman yaşanan petrol krizleri, ülkeleri petrolün yerini alabilecek enerji ve hammadde kaynaklarını araştırmaya yönlendirmiştir. Enerjide % 70'e varan oranlarda dışa bağımlı hale gelen Türkiye için kömür, güvenli bir enerji kaynağı olarak yeniden gündemdedir. Türkiye enerji ihtiyacının karşılanmasında giderek artan oranlarda dışa bağımlı hale gelirken, bu durum enerji güvenliğini azaltmakta, bundan dolayı yerli kömür kaynaklarına ağırlık verilmesi gerekmektedir.

Ülkemizde enerji kaynaklarımızın büyük bir kısmını oluşturan kömürlerimiz düşük kaliteli ve yüksek kükürtlü oluşu nedeniyle termik santrallerde, ısınma amaçlı ve sanayide kullanımı sırasında önemli çevre sorunları yaratmaktadır. Bu çerçevede günümüzün en yeni teknolojilerinden biri olan biyokimyasal yöntemle kömürde kükürt giderimi amaçlanmış ve Çayırhan Termik Santralinde kullanılan linyit örnekleri ile çalışılması uygun görülmüştür.

Çalışma iki aşamalı olarak yürütülmüştür. İlk aşamada kükürt giderimi için uygun bakteri belirlenmiş, Almanya'daki Mikroorganizma Bankasından DSM 583 (*Thiobacillus ferrooxidans*) ve DSM 622 (*Thiobacillus thiooxidans*) bakterileri temin edilip çoğaltılmıştır. Daha sonraki aşamada ise bu bakterilerin kömürde kükürt giderimi üzerine etkilerinde optimum koşulların belirlenmesi, ayrıca şeker pancarı atığı olan melasın bakteri besin maddesi olarak değerlendirilmesi ve kükürt giderimi üzerine etkisinin incelenmesi amaçlanmıştır.

2. GENEL BİLGİLER VE LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

2.1. Türkiye' nin Enerji Dengesi

Türkiye' de özellikle 1980'li yıllardan sonra ekonomik büyümenin hızlanması ile birlikte enerji tüketimi de artmış bulunmaktadır. Gelecekte ülkenin sürekli bir ekonomik gelişime sahip olabilmesi yeterli bir enerji arzının büyüyen ihtiyaçlar doğrultusunda sağlanması ile mümkün olacaktır. Bu durum, değişik ve bol miktarda mevcut enerji kaynaklarının araştırılması gerekliliğini ortaya koymuştur.

Türkiye'de taşkömürü, linyit, asfaltit, bitümlü şistler, ham petrol, doğal gaz, uranyum ve toryum gibi fosil kaynak rezervleri ile hidrolik enerji, jeotermal enerji, güneş enerjisi, rüzgar enerjisi, deniz dalga enerjisi, biomas enerji gibi tükenmez kaynak potansiyelleri bulunmaktadır. Türkiye'de jeolojik ve doğal yapıya bağlı biçimde hemen her çeşit enerji kaynağı bulunmakla birlikte, bugün kullanımda ön sıralarda yer alan önemli fosil kaynakların, toryum ve linyit dışında yeterli rezervleri yoktur ve üretimleri düşüktür. Türkiye, özellikle akışkan (sıvı ve gaz) fosil yakıtların görünür rezervleri açısından fakir durumdadır. Türkiye'nin fosil kökenli enerji kaynaklarının rezervleri Çizelge 2.1'de verilmiştir [2].

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

Çizelge 2.1. Türkiye'nin fosil yakıt rezervleri (1997)

Rezervler	Görünür *	Muhtemel	Mümkün	Toplam
Taşkömürü (milyon ton)	428	449	249	1126
Linyit (milyon ton)	7339	626	110	8075**
Asfaltit (milyon ton)	45	29	8	82
Bitümlü Şist (milyon ton)	555	1086		1641
Petrol (milyon ton)	46,3			46,3
Doğal Gaz (milyar m ³)				
Kalan üretilbilir rezerv	9,4			9,4

(*) Hazır rezerv dahil

(**) 300 milyon ton belirlenmiş potansiyel kaynakla 8375 milyon ton.

Çizelge 2.2'deki Türkiye linyit rezervleri incelendiğinde, % 68'inin düşük alt ısı değerine sahip olduğu görülmektedir. Ayrıca yüksek kükürt içeriği de çevre kirliliği açısından linyit kalitesini düşürmektedir. Bu nedenle linyitler, çeşitli özelliklerinin irdelenmesi, kükürtden arıtılması, uygun koşullarda yakılması ve değişik ürünlere dönüştürülmesi gibi yönleri ile en çok araştırılan konuların başında gelmektedir.

Toplam linyit rezervinin % 70'inin nem içeriği % 30'dan daha yüksek olup, toplam rezervin % 60'ının nem içeriği % 40'ı aşmaktadır. Toplam linyit rezervinin % 85'inin kül içeriği % 20'den daha yüksektir. Kükürt içeriği % 2'den az olan bölüm, rezervin % 35,8'idir. Kükürt içeriği % 2-3 arasında olan bölüm, toplam rezervin % 54,6'sını, kükürt içeriği % 3-4 arasında olan bölüm,

rezervin % 7,7'sini oluşturur iken, rezervin % 1,9'unun da kükürt içeriği % 4'ün üzerindedir [1]. Görüldüğü üzere linyitlerimiz oldukça yüksek kükürt yüzdeleri ihtiva etmekte olup, kükürt içeriği belirli limitler altına indirilmelidir.

2000 yılında birincil enerji talebinin % 34'ünün yerli üretimle karşılanması planlanmaktadır. Yerli linyit üretiminin yılda 50,5 milyon tona ve yerli taşkömürü üretiminin de 5 milyon tona çıkması öngörülmektedir. Linyit üretimin 337,2 milyon tonu termik santraller için yapılmaktadır [1]. Çizelge 2.3'de Türkiye'de birincil enerji üretim ve tüketim değerleri verilmiştir.

Türkiye'de kurulu bulunan linyit termik santralleri üzerinde yapılan inceleme kirletici emisyon üretiminin partiküller için 0,418-3,270 kg/MW.h, SO₂ için 5,92-80,00 kg/MW.h, NO_x için 5,093-14,118 kg/MW.h, CO için 0,253-0,706 kg/MW.h ve uçucu hidrokarbon için 0,034-0,08 kg/MW.h, sınırları arasında olduğunu göstermiştir.

Ülkemizde ilk olarak Çayırhan termik santralinde kullanılan baca gazı desülfürizasyon tesisi, eski teknolojinin seçimi nedeni ile kendisinden bekleneni verememiştir.

Termik santrallardan kaynaklanan çevre sorunu, yalnızca baca gazı emisyonları ve yanma artığı ürünler olmayıp, santrale entegre tesislerle kullanılmayan ve büyük enerji kaybına yol açan atık ısı da çevresel sorun yaratmakta ve ekolojik değişime yol açmaktadır. Yöresel nem dengesi bozulmakta, korozyon riski artmakta, görüntü kirliliği oluşabilmektedir. Gerekli önlemler alınmadığı takdirde büyük ölçüde çevre tahribatları söz konusu olabilecektir.

Çizelge 2.2. Türkiye önemli linyit yataklarının rezervleri ve ısı değerleri

SAHA	Isıl Değer (kj/kg)	Rezerv (ton) Görünür(G) Muhtemel(M)
Adana (Tufanbeyli)	5698	334400000 (G+M)
Beypazarı A	10705	186000000 (G)
B	11886	142000000(G)
Alt Damar	8323	63400000(G)
Bingöl (Karlıova)	6104	89000000 (G)
Bolu (Mengen-Salıpazarı)	19908	78000000 (G+M)
Çanakkale (Çan)	12326	92000000 (G)
Çankırı (Orta)	3634	123000000 (G)
Erzurum (Horasan-Aliçeyrek)	6213	59000000 (G)
Eskişehir (Mihallıçık)	10630	57000000 (G)
İstanbul (Silivri-Sinekli)	8374	183600000 (G+M)
Kahramanmaraş (Elbistan)	4396	375800000 (G+M)
Kütahya (Tunçbilek)	16747	331195000 (G+M)
Kütahya (Seyitömer)	11513	205000000 (G)
Manisa (Soma-Mumyatepe)	12226	38500000 (G)
Manisa (Soma Eynez)		
KP1	8985	18256780 (G)
KM2	14352	221369900 (G)
KM3	7247	31587715 (G)
Manisa		
(Soma-Deniş 1)	11204	59500000 (G)
(Soma-Deniş 2)	6795	94900000 (G)
Manisa (Soma-Işıklar)	14654	107000000 (G+M)
Muğla (Bayır)	11183	109000000 (G)
Muğla (Turgutlu)	10815	130000000 (G+M)
Muğla (Yatağan-Eskihisar)	8792	109000000 (G)
Muğla (Milas-Karacahisar)	9441	85700000 (G)
Muğla (Milas-Ekizköy)		
Açık	9232	83700000 (G)
Kapalı	9286	34000000 (G)
Muğla (Milas-Hüsamlar)	6979	104300000 (G)
Muğla (Milas-Sekköy)		
Açık	7494	89400000 (G)
Kapalı	7762	11000000 (G)
Sivas (Kangal-Kalburçayırı)	5573	140300000 (G)
Tekirdağ (Saray-K.Yoncalı)		
Açık	7494	89400000 (G)
Kapalı	9186	31700000 (G)

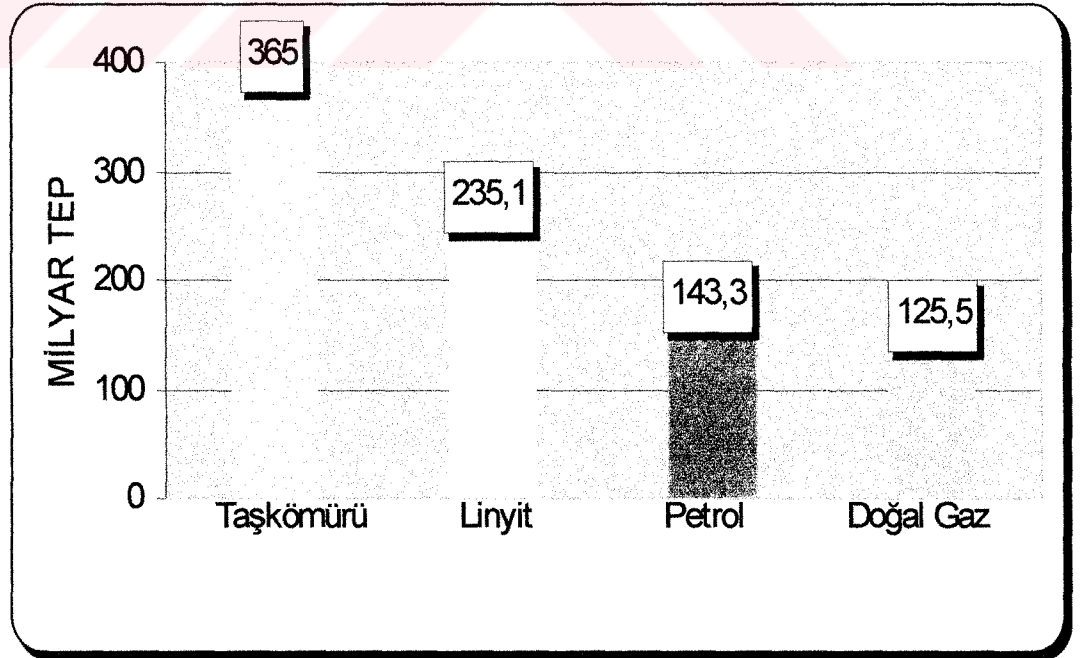
Çizelge 2.3. Türkiye’de birincil enerji üretim ve tüketimi (BTEP)

KAYNAKLAR	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000
	Gerçekleşen					Planlanan	
Taşkömürü							
Üretim	1636	1319	1382	1347	1678	2729	3100
Tük/Talep	6428	6690	9115	8495	8173	9571	11174
Linyit							
Üretim	10471	10735	10899	11759	12514	12685	13007
Tük/Talep	10331	10605	11187	12280	12514	12685	13007
Asfaltit							
Üretim	0	29	15	13	43	43	43
Tük/Talep	0	28	15	13	43	43	43
Petrol							
Üretim	3871	3692	3675	3630	3230	3056	2851
Tük/Talep	27142	29324	30939	30515	33493	35364	38244
Doğal Gaz							
Üretim	182	166	187	230	684	662	557
Tük/Talep	4921	6313	7384	9165	11954	15660	17030
Hidrolik							
Üretim	2630	3057	3481	3424	3520	3543	3763
Tük/Talep	2630	3057	3481	3424	3520	3543	3763
Jeotermel							
Üretim	115	138	162	179	256	329	432
Tük/Talep	115	138	162	179	256	329	432
Güneş							
Üretim	45	52	80	80	98	109	121
Tük/Talep	45	52	80	80	98	109	121
Klasik Biomas (odun+hayvan ve bitki artıkları)							
Üretim	7109	7068	7045	7024	7004	6983	6963
Tük/Talep	7109	7068	7045	7024	7004	6983	6963
Elektrik İthal ve İhracatı							
Net ithal	-46	-60	-6	191	246	?	?
Merkezi Isıtma							
Talep	0	0	0	0	0	0	253
Genel Enerji							
Üretim	26059	26255	26926	27687	29028	30140	31090
Tük/Talep	58675	63215	69402	71367	77301	84289	91030

2.2. Dünya Fosil Yakıt Rezervi

1900 yılında nüfusu 1,6 milyar, birincil enerji tüketimi yaklaşık 1000 MTEP olan dünyamızda 1997 yılında nüfus 6,5 milyara ulaşmış, birincil ticari enerji tüketimi 8639,6 MTEP düzeyine çıkmıştır. Böylece bir yüzyıl içinde dünyanın birincil enerji tüketimi 8 katın üzerinde artış göstermiş bulunmaktadır. Bu üretimin % 39'u Türkiye'nin içinde bulunduğu OECD ülkelerine aittir. Türkiye bunun % 0,24'ünü sağlayabilmiştir. Üretimde Avrupa Birliği'nin payı % 11'dir.

1997 yılında dünya birincil enerji üretiminin % 89,9'u fosil yakıtlardan sağlanmıştır. Dünyada geniş oranda kullanıma giren enerji kaynakları, konvansiyonel kaynaklar olarak da adlandırılan kömür, petrol ve doğal gazdır. Dünya konvansiyonel enerji kaynakları varlığı Şekil 2.1'de özetlenmiştir [2].



Şekil 2.1. Dünya fosil enerji kaynakları rezervleri

Dünya da konvansiyonel enerjinin en büyük bölümü taşkömürüdür. Bunu linyit, petrol ve doğal gaz takip etmektedir. Dünya enerji gereksiniminin yaklaşık dörtte üçünü bu kaynaklar karşılamaktadır. Kalan dörtte birlik kısım nükleer, hidrolik, odun, bitki ve hayvan artıkları gibi kaynaklar ile karşılanır durumdadır.

Enerji bütçelerinin ağırlıkla fosil yakıtı dayanması nedeniyle, fosil yakıt üretici ve satıcı ülkeler ile fosil yakıt alıcı ülkeler arasındaki ilişkiler, dünya stratejik dengesinin önemli unsurlarını oluşturmaktadır. Çizelge 2.4’de dünya enerji üretiminin kıtalara göre dağılımı verilmektedir.

Çizelge 2.4. Dünya enerji üretiminin kıtalara göre dağılımı (Milyon TEP)

	1980	1985	1990	1991
AFRİKA	404	401	483	510
ASYA	1703	1556	2233	2254
AVRUPA	887	974	1058	1059
RUSYA VE BDT	1345	1543	1647	1552
KUZEY AMERKA	1772	1835	2094	2113
GÜNEY AMERİKA	236	254	327	347
OKYANUSYA	84	125	159	164
DÜNYA	6431	6688	8001	7999

Dünya üretiminin en büyük bölümü, Asya, Kuzey Amerika ile Rusya ve Bağımsız Devletler Topluluğu’ndan sağlanmaktadır. Bu üç bölge dünya arzının dörtte üçünü sağlamaktadır. En büyük linyit rezervleri ABD’de bulunmaktadır.

Dünya kömür varlığı, diğer konvansiyonel kaynaklara nazaran dünya ihtiyacını uzun yıllar karşılayabilecek düzeydedir. Ancak hava kirliliği etkisi kömürün değerlendirilme sınırlarını daraltmakta, kömür teknolojilerinin konusunu ağırlıklı olarak gündeme getirmektedir.

Ülkemizde önemli petrol ve doğal gaz rezervlerinin bulunmaması ve geniş kömür yataklarının bulunmasına rağmen, kömürlerin yüksek kükürt içermesi sebebiyle, bu sınırlayıcı faktörün giderilmesi çalışmalarının önemini artırmaktadır.

2.3. Kömürün Kükürt İçeriği

Kükürt; kömürde inorganik ve organik yapıda olmak üzere iki ayrı türde bulunmaktadır. İnorganik kükürdü, sülfat ve piritik kükürt; organik kükürdü ise kömürün hidrokarbon yapısıyla bağ yapmış kükürt bileşikleri oluşturmaktadır. Kömürde eser miktarda elementel kükürt de bulunmaktadır. Bunlardan sülfat kükürdü yanmayan kükürt olduğundan, yanma reaksiyonlarında külde kalmakta, dolayısıyla hava kirliliği yaratmamaktadır.

Piritik kükürt, kömürde bulunan pirit ve markasitden meydana gelmektedir. Bu iki mineralin kimyasal bileşikleri aynı olduğu halde, pirit kübik, markasit ise ortorombik yapıda kristallenmektedir. Çok ince yapılı mikroskopik piritin dışında piritik kükürdün kömür yıkama ve yüzdürme yöntemleri ile bir dereceye kadar uzaklaştırılması mümkündür.

Organik kükürt kömür bünyesine bağlı olarak bulunur. Kömürdeki organik kükürt içeriği, toplam kükürt içeriğinden piritik kükürt ve sülfat kükürdü

içeriklerinin toplamının çıkarılması sonucunda bulunmaktadır. Kömürde bulunan başlıca organik kükürt bileşikleri şunlardır [3];

- i. Alifatik veya aromatik tiyoller (merkaptanlar, tiyofenoller gibi):
R-S-H, Ar-S-H
- ii. Alifatik, aromatik veya karışık sülfürler:
R-S-R, Ar-S-Ar, R-S-Ar
- iii. Alifatik, aromatik veya karışık disülfürler:
R-S-S-R, Ar-S-S-Ar, R-S-S-Ar
- iv. Tiyofen tipindeki heterohalkalı bileşikler
- v. γ -tiyopiron tipindeki bileşikler

Tiyoller, linyitlerde ve uçucu madde içeriği yüksek olan bitümlü kömürlerde, düşük uçucu madde içerikli kömürlere oranla daha fazla bulunmaktadır.

Kömürde bulunan kükürt yanıcı bir madde olduğu için kömürün ısıl değerini artırıcı bir etki yapmaktadır. Ancak çevre kirliliğine, sülfüroz veya sülfirik asit biçimine dönüşerek yağmurla birlikte asit yağmurlarına, kültür alanlarında, ormanlarda, doğal bitki örtüsü üzerinde büyük tahribata, solunum yolu enfeksiyonlarına, kalp rahatsızlıklarına neden olması, ayrıca yanma odası, kazan ve borularda korozyon etki yapması nedeniyle kömürden uzaklaştırılması gerekmektedir. Bunlara ek olarak kükürdü yüksek kömürlerde oksitlenme sonucu ısı artışı ile kendi kendine yanma durumu kükürdün belirli limitler altına indirilmesini zorunlu kılmaktadır.

2.4. Kükürt Tutma Prosesleri

Düşük kükürtlü kömür kaynaklarının az olması nedeni ile mevcut olan kömürlerin kükürt içeriklerinin azaltılarak kullanılmasını amaçlayan teknolojiler geliştirilmiştir. Bu teknolojiler başlıca üç grup altında toplanabilir [4].

1. Yakma Öncesi Kükürt Arıtma Prosesleri
2. Yanma Odasına Sorbent İlâvesi İle Kükürdün Külde Tutulması
3. Baca Gazındaki Kükürdün Tutulması Prosesleri

Küçük ölçekli sanayinin yaygın olarak görülmesi ve konutların büyük bölümünde bireysel ısınmanın söz konusu olması durumunda, kükürtlü bileşiklerin, kömürün yakılmasından önce kömürden uzaklaştırılması en etkili yöntem olarak görülmektedir.

Kömürün içerdiği kükürt, sadece hava kirliliğine değil, aynı zamanda cüruf oluşumuna, kazan borularının tıkanmasına ve yakma sistemlerinde korozyona da neden olmaktadır. Ayrıca termik santrallerde yakılan kömürlerin kükürt içeriğinin belirli bir sınırın altına indirilmesinin, oluşacak kükürtlü bileşiklerin yanma sonrası tutulmasından daha ekonomik olduğu tespit edilmiştir [4].

2.4.1. Yanma Öncesi Kükürt Arıtma Prosesleri

2.4.1.1. Fiziksel Yöntemler

Kömürün organik ve inorganik kısımları birbirinden farklı fiziksel ve manyetik özelliklere sahiptir. Fiziksel yöntemlerle kükürdün giderilmesinde, kömürün

organik ve inorganik kısımları arasındaki bu farklı özelliklerden yararlanılmaktadır. Fiziksel yöntemlerle, kömürün sadece inorganik kükürt içeriğinde belli oranlarda azalma sağlanabilmektedir.

Fiziksel yöntemlerle kömürden kükürdün uzaklaştırılmasında, suda çözünebilen sülfat kükürdü, yıkama işlemleri sırasında giderilmekte ve hava kirliliğinde herhangi bir sorun yaratmamaktadır. Organik kükürt ise, kömür bünyesine bağlı olarak bulunduğundan, fiziksel yöntemlerden etkilenmemekte ve kömürden uzaklaştırılamamaktadır.

Fiziksel yöntemlerle kömürden uzaklaştırılmasına çalışılan kükürt, sülfat kükürdüne ilaveten piritik kükürtdür. Piriti kömürden fiziksel olarak uzaklaştırma yöntemleri yaş ve kuru olmak üzere ikiye ayrılır. Yaş yöntemler şöyle sıralanabilir [5];

- 1.Jigler
- 2.Sarsıntılı masa
- 3.Flotasyon
- 4.Hidrosiklon
- 5.Ağır ortam siklonu
- 6.Yüksek alan şiddetli yaş manyetik ayırma

Kuru yöntemler ise şöyle sıralanabilir;

- 1.Yoğunluk bazına dayanan toz atımı
- 2.Elektrostatik ayırım
- 3.Yüksek alan şiddetli kuru manyetik tambur ayırıcısı
- 4.Kuru akım ayırımı

2.4.1.1.1. Yaş Yöntemler

2.4.1.1.1.1. Jigler

Baum ve feldispatlı jigler 100 yıldan beri kömür yıkamada kullanılmalarına rağmen kükürdün uzaklaştırılması söz konusu olduğunda pek etkili olmamaktadır. Özellikle tane boyutu küçüldükçe bu jiglerin ayırım verimi düşmekte ve temiz kömürdeki pirit yüzdesi artmaktadır [5].

2.4.1.1.1.2. Sarsıntılı Masalar

Masalar, piritik kükürdün 10 mm'lik ince taneli kömürlerden uzaklaştırılmasında en etkili yöntemlerden birisi olarak gözükmektedir. Rusya'daki uygulamada, toplam kükürt oranında yalnızca % 24'lük bir düşme elde edilmiştir [6]. ABD'de kömürden piritik kükürdün uzaklaştırılmasında Concenco denilen çift katlı masalar kullanılarak toplam kükürdün % 40'ı ve piritik kükürdün ise % 57'si kömürden uzaklaştırılabilmıştır [7].

2.4.1.1.1.3. Flotasyon

Uzun yıllardır endüstriyel ölçekte uygulanmakta olan flotasyon yönteminde, ince taneli kömür süspansiyonundan hava kabarcıkları geçirilmekte ve hidrofob kömür taneciklerinin bu hava kabarcıklarına tutunarak süspansiyonun yüzeyine doğru hareket etmesi sağlanmaktadır. Yüzeye ulaşmış olan tanecikler köpük kullanılarak süspansiyondan ayrılmaktadır. Hidrofil mineraller ise süspansiyonda kalmaktadır. En yaygın olarak kullanılan köpük yapıcılar; kresol, alkoller (örneğin metilizobütilkarbinol) ve polipropilenglikol eterlerdir [3].

2.4.1.1.2. Kuru Yöntemler

2.4.1.1.2.1. Manyetik ve Elektrostatik Ayırma

Kömürün organik kısmıyla, içerdiği piritin manyetik özellikleri arasındaki farkın az olması nedeniyle, sıradan manyetik ayırıcılarla birbirinden ayrılabilmesi mümkün değildir. Bu nedenle, pirit taneciklerinin manyetik özelliğini artırmak için çeşitli işlemler uygulanmaktadır. İlk yapılar çalışmalarda, toz haldeki kömürün su buharı ve hava ortamlarında ısıtılmasıyla pirit taneciklerinin yüzeyi, daha büyük manyetik hassasiyet gösteren demir oksit bileşiklerine dönüştürülmüştür. Daha sonraki yapılan çalışmalarda ise mikrodalga enerjisinden yararlanılarak pirit taneciklerinin manyetik özelliği artırılmıştır.

Kuru sistem elektriksel ayırma teknikleri, özellikle taneciklerin yüzeyindeki iletkenliğe bağlı olarak ortaya çıkan, yüklü veya yüksüz olma durumundan yararlanılarak ayırmanın sağlandığı tekniklerdir [3].

2.4.1.2. Biyokimyasal Yöntemler

Son yıllarda yapılan araştırmalar sonucunda Thiobacillus türü bakteriler kullanılarak kömürdeki piritik kükürdün % 70-80 oranında ekstrakte edilere çözeltiye alınmasının mümkün olduğu saptanmıştır. Mikroorganizmalar kükür giderimi reaksiyonlarında yükseltgeyici katalizör rolü oynamaktadır. Mikroorganizma kullanılarak gerçekleştirilen tepkimenin, mikroorganizma kullanılmadığı tepkimeden yaklaşık 10^6 kez daha hızlı gerçekleştiği belirlenmiştir [8]. Mikroorganizmaların üreme kinetiği ayrıntılı olarak bölüm 2.5’de verilmiştir.

İlk olarak ABD’de Silverman ve arkadaşları [9] oksitleyici olarak Thiobacillus thiooxidans ve Thiobacillus ferrooxidans bakterilerini kullanarak kömür piriti ve adi kristal piritin çözünme hızları üzerinde etkisini araştırmışlardır. Ayrıca değişik kaynaklardan elde edilmiş kömür piritinin bakteriyel oksitlenmeye gösterdiği tepki de incelenmiştir. Thiobacillus ferrooxidansların kömür piriti örneklerinde oksitlenme hızını arttırdığı ancak saf piriti etkilemediği anlaşılmıştır. Thiobacillus thiooxidansların ise hiç bir tür piriti oksitleyemediği saptanmıştır.

1994 yılında Polonya’lı Anna Juszczak ve arkadaşları [10] Thiobacillus ferrooxidans bakterileri kullanarak karışımın ağırlık olarak % 2,4 ’ünü oluşturan ve başlangıçta demir iyonu konsantrasyonu 15 g/dm^3 olan kömür örnekleri üzerinde çalışmışlar ve en iyi sonuçları yedi günlük bir süre zarfında elde etmişlerdir. Bu işlem için en yüksek hız sabiti ve en kısa indüksiyon süresi değerlerine, başlangıç demir iyonu konsantrasyonu 3 g/dm^3 , pH aralığı 2,0-3,0, sıcaklık 35°C ’da ulaşmışlardır. Toplam kükürdün ağırlık olarak % 62’sini, piritik kükürdün ise % 54’ünü kömürden ayırmışlar ve birinci dereceden otokatalitik denklem kullanarak Monod modeline uygun bir bağıntı elde etmişlerdir.

$$dx / dt = k_1 \cdot [X] \cdot [S]$$

$$S = S_0 - \{ 1 / [Y(X-X_0)] \}$$

k_1 : Hız sabiti

S_0 : Fe iyonlarının başlangıç konsantrasyonu

Y : Protein artışı / oksitlenmiş demir iyonu ile ifade edilen ürün katsayısı

X : Proteinin herhangi bir t zamanındaki konsantrasyonu

S : Herhangi bir t zamanındaki Fe iyonunun konsantrasyonu

Mikroorganizmaların faaliyetlerini sürdürebilmeleri için en uygun sıcaklığın diğerlerine göre nispeten düşük olması ve besin ortamının maliyetinin nispeten az olması Thiobacillus ferrooxidansların geniş ölçekte kullanılabileceğini göstermiştir.

Christian A. Eligwe [11] yaptığı araştırmada Thiobacillus thiooxidans ve Thiobacillus ferrooxidans bakterilerini kullanarak pH'ın 2,0-2,5 , sıcaklığın 30-40 °C olduğu aralıklarda, substrat yüzey alanının ve organik bileşiklerin kömürden kükürt giderimi üzerine etkilerini incelemiş, kükürtden arındırma hızının, kömür örneğinin tanecik çapı azaldıkça üstel olarak arttığını ve organik maddelerin kömürün kükürtden arındırılmasında sınırlayıcı etki yaptığını saptamıştır.

Celal F. Gökçay ve Reyhan N. Yurteri [12] tarafından 1983 yılında yapılan çalışmada, linyit kömüründe Thiobacillus ferrooxidans mikroorganizması kullanılarak pH'ın 3,0 , sıcaklığın 50 °C olduğu şartlarda organik kükürdün % 50'si, piritik kükürdün % 90'ı ve toplam kükürdün % 58'i giderilmiştir. Thiobacillus ferrooxidans mikroorganizması ile kükürtden arındırma tepkimesinin birinci dereceden reaksiyon olduğunu göstermişlerdir.

Michael R.Hoffmann, Bruce C. Faust, Fern A.Panda, Hong H. Koo ve Henry M. Tsuchiya'nın [13] Minnesota'da 1981 yılında yaptıkları çalışmada dokuz farklı kömür örneğinde piritin oksitlenerek çözülmesini katalize etmek için Thiobacillus ferrooxidans ve Thiobacillus thiooxidans kullanmışlardır. Kükürt giderimini tanecik büyüklüğü 74 mikrometreden büyük veya eşit olduğunda 8 ila 12 günde gerçekleştirmişlerdir. Araştırmacılar pH değerini 2 ile 3,5 arasında incelemişler ve en uygun pH değerini ise 2,5 olarak belirlemişlerdir. Çalışma sıcaklığı 30,5 °C, tanecik büyüklüğü 43 ile 74 mikrometre arasında

tutularak ve % 10 aşılama ile piritik kükürt oranı yüksek olan kömür örneklerinde piritik kükürdün % 90-98'i giderilebilmiştir.

İsveçli bilim adamları Gunnel Olsson, Liselotte Larsson, Olle Holst ve Hans T. Karlsson [14] 1989 yılında yaptıkları çalışmada *Sulfolobus* sınıfına ait üç türün üzerinde çalışmışlardır. Bunlar *Sulfolobus acidocaldarius*, *Sulfolobus brieyleyi* ve *Sulfolobus sulfataricus* bakterileridir. *Sulfolobus acidocaldarius*'un kömürden süzülen bileşiklerden *Sulfolobus brieyleyi* ve *Sulfolobus sulfataricus*'a göre daha olumsuz etkilendiği görülmüştür. pH değeri, sıcaklık ve süzülme süresi gibi belirli süzme koşullarının, kömürden süzülen bileşiklerin konsantrasyonu açısından önem taşıdığı anlaşılmıştır. Bazı durumlarda, kömürden süzülen bileşiklerin mikroorganizmaların büyümesini arttırabildiği görülmüştür.

Fikret Kargı ve James M. Robinson [15]'un 1982 de yaptıkları çalışmada kükürt oksitleyen termofilik mikroorganizmalardan *Sulfolobus acidocaldarius* mikroorganizmasını kullanarak kömürün kükürt bileşiklerinden arındırılmasına çalışmışlardır. *Sulfolobus acidocaldarius* tarafından kükürdün ayrılma hızı, kömürdeki kükürt oranına ve kömür parçacıklarının toplam dış yüzey alanına büyük ölçüde bağlı olduğu sonucuna ulaşmışlardır. Başlangıçtaki toplam kükürt oranı % 4 ve organik olmayan kükürt oranı % 2,1 olan kömürün % 5'lik bir çözeltisindeki organik olmayan kükürdün yaklaşık olarak % 96'sı elimine edilmiştir. Organik besinler olarak maya ekstresi ve pepton kullanılmıştır. Termofilik *Sulfolobus acidocaldarius* mikroorganizması kömürün kükürtden arındırılmasında başarı göstermiştir. % 4 toplam kükürt ve % 2,1 organik olmayan kükürt içeren kömür örneklerinde 10 günlük süre içinde organik olmayan kükürdün % 96'sı toplam kükürdün de % 50'si giderilmiştir. Mineral

tuzları ortamına maya ekstresi, pepton ve 0,01 M FeCl_3 ilave edilmesi kükürtden arındırma hızını ve miktarını olumsuz yönde etkilemiştir.

Michael Beyer, Hans G.Ebner, Heribert Assenmacher, Joachim Frigge [16] Alman adi maden kömüründe *Thiobacillus ferrooxidans* ile yaptıkları çalışmada pH 1,8-2,6 aralığında iken toplam kükürdün % 35-40'ını gidermişlerdir. Bitümlü kömürde ise toplam kükürdün % 95'ini pH 1,8-3,0 aralığında iken 14 günde gidermişlerdir.

Tijen Özbaş, Tülay Durusoy, Abdurrahman Tanyolaç ve Yuda Yürüm [17] Beypazarı linyitinde *Sulfolobus sulfataricus* bakterisi ile yaptıkları çalışmada glukoz içeren ortamda toplam, organik, piritik ve organik olmayan kükürt miktarlarını sırayla % 57,79 , % 47,81 , % 71,43 , % 97,73 olarak gidermişlerdir.

2.4.1.3. Kimyasal Yöntemler

Bu yöntemler, kükürtlü bileşiklerin doğrudan tepkimeye girerek kömürden uzaklaştırılmasına ve kömürden kolayca uşaklaştırılabilecek bir yapıya dönüştürülmesine dayanmaktadır. Bazı kimyasal kükürt giderme yöntemleri, kömürdeki diğer mineralleri ve iz elementleri giderebilme etkisine de sahiptir.

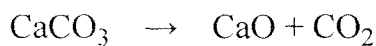
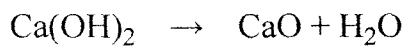
Kimyasal kükürt giderme yöntemlerinden yaygın olarak kullanılanı, kömürün kostik ile ekstraksiyonudur. Kostik ekstraksiyonu sürekli veya kesikli uygulanabilen 5 safhadan meydana gelmektedir. Bunlar sırasıyla, kömür hazırlama, kostik ile ekstraksiyon, kömürün kostikten arındırılması, kömürün kurutulması ve kostiğin geri kazanılmasıdır [18].

Kükürdü uzaklaştırılması istenen kömür, madenden çıktığı gibi veya yıkandıktan sonra gereken tane büyüklüğüne kadar öğütülür. Kömür ekstraksiyonundan önce kolay uzaklaştırılabilen kül ve kükürtden fiziksel yöntemler yardımıyla kurtarılabilir veya bu işlem yapılmaksızın ekstraksiyona uğratılabilir. Diğer kimyasal yöntemler ise yanma sırasında veya yanma sonrasında gerçekleştirilen kimyasal kükürt tutma prosesleridir.

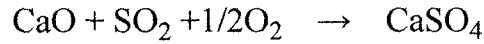
2.4.2. Yanma Sırasında Sorbent İlavesi İle Kükürdün Kül İçinde Tutulması

Kömür kükürdünün atmosfere atılarak, havayı kirletmesini önleyen metotlardan biri de yanma sırasında sorbent ilave edilerek, kükürdün kül içinde tutulmasıdır. Sorbent olarak kullanılan alkalilerin belirli oranda yakıtta katılmaları ile yanma sırasında açığa çıkan SO_2 , baca gazlarına karışmadan yatak içerisinde tutulmaktadır. Tutulma oranı, uygun sorbentlerin kullanılmasıyla artırılabilir.

Bu yöntemde genel olarak kullanılan başlıca sorbentler; CaCO_3 , MgCO_3 ve Ca(OH)_2 veya CaCO_3 'dir. Yakma kamarası içinde kullanılan sorbente göre meydana gelen başlangıç tepkimeleri şu şekildedir:



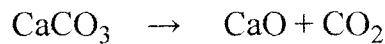
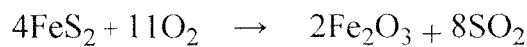
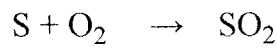
SO_2 'nin kamara içerisinde tutulması ise ekzotermik olup, heterojen gaz-katı tepkimesi ile gerçekleşmektedir.

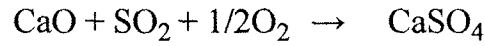


Kireç direkt ilave edilerek, SO₂'lerin tutulması daha çok küçük çaplı ısıtma sistemlerine uygulanmaktadır. Bu ısıtma sistemlerinden en başta geleni “Akışkan yataklı yakma sistemleri” dir.

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

Akışkan yataklı yakma sistemlerinin en önemli avantajlarından birisi, yanma sonucu çıkan SO₂ gazının, yanma esnasında sisteme kireç taşı veya dolomit ilave edilerek kükürt dioksit aşağıdaki reaksiyonlarla açığa çıkar ve tutulur [19].





2.4.3. Baca Gazında Kükürt Tutma Prosesleri

Baca gazının kükürt dioksitten arındırılması amacıyla bugün ikiyüzün üzerinde proses geliştirilmiştir. Bu ikiyüzü aşkın prosesten bir kısmı ekonomik ve teknik nedenlerle bırakılmış, bir kısmı ise hiç uygulaması yapılmamış araştırma ve geliştirme safhasında olan proseslerdir.

Baca gazında kükürt tutma prosesleri, kuru sistemler ve yaş sistemler olmak üzere iki grup altında toplanmaktadır [20]. Yaş sistemlerde baca gazı su buharı ile doymuş olarak sistemden çıkmaktadır. Kuru sistemlerde ise böyle bir durum yoktur. Kuru sistemlerde SO_2 arıtılması gaz-katı teması ile sağlanmaktadır. Bu prosesler genel olarak Çizelge 2.5’de gösterildiği şekilde gruplandırılabilir.

Yaş sistemler, ısı santrallerinde daha yaygın olarak kullanılmaktadır. Bunlarda baca gazı, reaktif madde çözeltisi ile temas ettirilir ve kükürt bileşikleri çökeltilerek ayrılır.

Kuru sistemler, baca gazlarına ve yanma kamaralarına uygulanabilmektedir.

Önerilen çok sayıdaki prosesten bir kısmı endüstriyel uygulama alanı bulmuştur. Baca gazındaki SO_2 ’nin giderilmesi amacıyla önerilen sistemlerin 11 kadarı halen santrallerde ve büyük kazanlarda kullanılmaktadır. Yine bu proseslerden 10 kadarı da diğer endüstrilerde baca gazından SO_2 ’nin tutulması amacıyla kullanılmaktadır.

Çizelge 2.5. Baca gazı SO₂ tutma sistemlerinin sınıflandırılması

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

Halen kullanılmakta olan sistemlerin büyük bir kısmında (% 90'ın üzerinde) SO₂'nin sadece tutulması amaç edinilmiş ve oluşan kükürtlü tuzun hiç bir kullanımı düşünülmemiştir. Bu sistemlerde kullanılan aktif maddelerin SO₂ tuttuktan sonra rejenerasyonları genellikle pahalı olmaktadır. Tutucu maddenin proses sonunda atıldığı sistemlerin çoğunda, kireç-kireçtaşı, sodyum tuzları ve diğer alkali maddeler kullanılmaktadır.

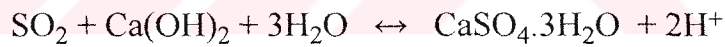
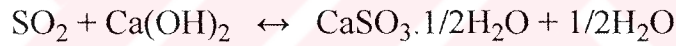
Bugün santrallerde büyük çapta uygulama sahası bulan ve diğer endüstrilerde kullanılan 9 proses geliştirilmiş olup, ticari olarak kullanıma sunulmuş 8 prosesin bir listesi Ek-1'de sunulmaktadır.

2.4.3.1. Yaş Sistemler

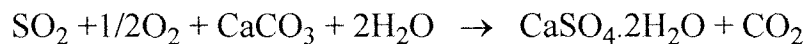
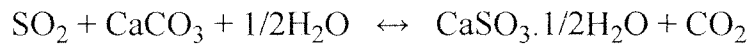
En çok kullanılan proseslerle ilgili bilgiler aşağıda verilmiştir.

2.4.3.1.1. Kireç-Kireçtaşı Prosesi

Kireç ve kireç taşının kullanıldığı birçok baca gazı desülfürizasyon prosesi önerilmiştir. Önerilen bu prosesler arasında, zorunlu oksidasyon yolu ile sülfütlere sülfatlara dönüştürenlerin teknik üstünlükleri vardır. Aktif (arıtıcı) madde olarak kullanılan kireç, CaO-Su çözeltisinde oluşan Ca(OH)_2 absorpsiyon kulesinde kükürt dioksitle reaksiyona girip CaSO_3 ve CaSO_4 oluşturur [21].



Proseste kullanılacak olan kireç istenilen oranda su ile karıştırılıp, püskürtmeli kule, tepsili kule, dolgulu kule gibi bir absorpsiyon kulesinde baca gazının temizlenmesinde kullanılmaktadır. Bazı proseslerde aktif madde olarak kireç yerine öğütülmüş kireçtaşı kullanılmaktadır. Bu durumda oluşan kükürt dioksit tutma reaksiyonları şunlardır:



2.4.3.1.2. Alkali Kül Prosesleri

Bu proses çeşitli firmalar tarafından denenmiş oldukça basit bir prosestir. Uçucu kül içindeki sodyum, magnezyum ve kalsiyum oksit gibi bazı alkali ve toprak alkali bileşiklerinin ıslak bir tutucuda SO_2 'yi tutması prensibine dayanır [21].

2.4.3.1.3. İkili Alkali Sistemler

Bu proses kükürt dioksit tutulmasında çok etkin bir proses olup, önemli ölçüde teknolojik uygulaması mevcuttur. Proseste sodyum hidroksit veya sodyum karbonat çözeltisi SO_2 'yi tutmakta kullanılmakta, kireç ise sodyumun geri kazanılması amacıyla kullanılmaktadır [5].

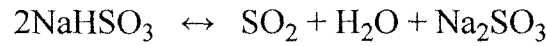
2.4.3.1.4. Kellogg-Weir Prosesi

Bu proses klasik kireç-kireçtaşı proseslerine benzeyen yatay püskürtmeli bir sistemdir. Genellikle dört veya beş yatay absorplayıcı kullanılır. Bu prosesi klasik kireç-kireçtaşı proseslerinden ayıran en önemli özellik, çözelti içine magnezyum hidroksit katılmasıdır [5].

2.4.3.1.5. Wellman-Lord Prosesi

Bu proses özellikle kükürt oranı yüksek kömürlerle çalışan termik santrallarda baca gazlarının arıtılmasında kullanılan, yan ürün olarak sıvı SO_2 , sülfürik asit veya saf kükürt veren bir prosestir. Proses, NaOH veya sodyum karbonatın aktif madde olarak kullanıldığı geniş uygulama alanı bulmuş ıslak bir prosestir. Prosesin özelliği aktif maddelerin proses içinde rejenere edilmesidir. Bu

prosesle absorpsiyon kulesinde kükürt dioksit, absorpsiyon kulesi içinde tutulur. Bu şekilde oluşan sodyum bisülfite çözeltisi prosesin başka bir ünitesinde buharla ısıtılan bir evaporatörde işleme tabi tutulmakta ve tekrar sodyum sülfite çözeltisine dönüşmektedir.



2.4.3.1.6. Mitsubishi Prosesi

Tipik bir kireç-kireçtaşı çözeltisinin kullanıldığı prosesidir. Absorpsiyon kulesi püskürtmeli kule tipinde olup, kütle transferini hızlandırmak amacıyla içinde elek teli tipinde bölmeler bulunmaktadır.

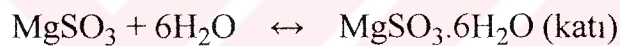
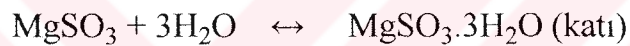
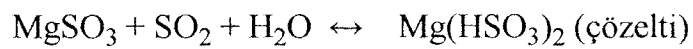
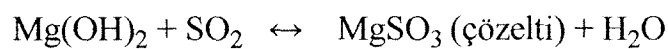
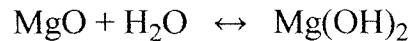
Bu prosesi diğer kireç-kireçtaşı proseslerinden ayıran iki özelliği vardır. Bunlardan birincisi absorpsiyon kulesinden sonra çözelti içinde bulunan kalsiyum sülfite tümünü sülfata oksitleyebilecek bir ünitenin bulunmasıdır. Böylece jips üretilmekte geri kalan çözelti ile absorpsiyon kulesine geri gönderilmektedir.

İkinci özelliği ise, absorpsiyon kulesinden önce ön absorpsiyon kulesi çıkışında sisteme bir miktar ozon enjekte edilerek baca gazındaki NO'nun NO₂'ye dönüşümü sağlanmakta ve NO₂'nin de sülfite çözeltisinde tutulması sağlanmaktadır [5].

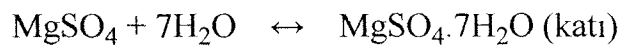
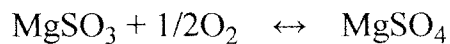
2.4.3.1.7. Mg-OX (Magnesia Slurry) Prosesi

Bu prosesde magnezyum hidroksit ve sülfite çözeltisi absorpsiyon kulesinde kükürt dioksiti tutmak üzere kullanılır. Baca gazı öncelikle içindeki

partiküllerin ayrılması amacıyla ventüri tipi sıyırıcıdan geçirilir. Aynı zamanda su buharıyla doymuş olan gaz absorpsiyon kulesinde aşağıdaki reaksiyonları oluşturmaktadır:



Baca gazında bulunan oksijenin magnezyum sülfiti oksitlemesi de beklenir.



2.4.3.1.8. Sodyum Karbonat Prosesi

Sulu bir absorpsiyon kulesinde aktif madde olan sodyum karbonat-su çözeltisinin kullanıldığı bir SO₂ tutma prosesidir. Absorpsiyon kulesinde olan reaksiyonlar Wellman-Lord prosesinde olan reaksiyonların benzeridir. Kulede sodyum sülfid (Na₂SO₃) ve sodyum bisülfid (NaHSO₃) oluşmaktadır [5].

2.4.3.1.9. Püskürtmeli Kurutma Sistemleri

Son yıllarda geniş kullanım alanları bulmuş, aktif maddenin absorpsiyon sistemine çözelti halinde püskürtüldüğü, kükürt dioksit ile reaksiyondan sonra ve aynı anda yürüyen kurutma olayı sonucu ürünün kuru olarak alındığı bir sistemdir. Bu sistemde sıcak baca gazları püskürtmeli kurutucudan 5-12 saniyede geçmekte ve bu süre içinde kurutucuya püskürtülen alkali çözeltisiyle temas ederek reaksiyon sonucu SO_2 tutulmaktadır.

Kullanılan alkali çözelti, sodyum karbonat ya da kirecin suda istenilen oranlarda çözülmesiyle elde edilir. Kurutucuda oluşan katı taneciklerin bir kısmı baca gazı tarafından taşınır ve genellikle torba filtrelerde tutulur. Kükürt dioksitin tutulma reaksiyonu bu torba filtrelerde tutulan taneciklerle devam eder. Sonuçta sodyum karbonat sodyum sülfata, kireç ise kalsiyum sülfata dönüşmüş olur [5].

2.4.3.1.10. Nelms Turton Prosesi

Aktif maddenin kireç ve aynı zamanda uçucu kül olduğu ıslak bir kükürt dioksit tutma prosesidir. Diğer kireç sistemlerinin bir benzeridir. Uçucu kül çözeltisi içine kükürt dioksitin bu çözeltide tutularak kalsiyum sülfat ve daha sonra oksitlenerek kalsiyum sülfat oluşumu sağlanmaktadır [5].

2.4.3.1.11. Bishoff Prosesi

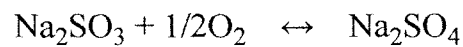
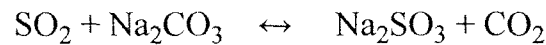
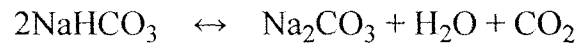
Klasik kireç proseslerinden olup oldukça geliştirilmiş bir procestir. Kireç çözeltisi ventüri tipi bir sıyırıcıda SO_2 tutulmasında kullanılır. Özelliği çözeltinin baca gazı içine ventüri sıyırıcıdan önceki bir bölmede

püskürtülmesidir. İlk girişimde kireç baca gazına kuru olarak enjekte edilmiş, daha sonra ise ıslak sistemin etkin olduğu bulunmuştur.

2.4.3.2. Kuru Sistemler

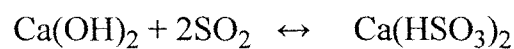
2.4.3.2.1. Kuru Enjeksiyon Prosesleri

Bu proses sodyum bikarbonat, trona gibi bazı sodyum bileşiklerinin, bazı durumlarda da kirecin toz halinde baca gazı içine püskürtülmesi ve bu tozun torba filtrelerde tutulması esasına dayanır. Torba filtreler aynı zamanda bir SO₂ absorpsiyon sistemi olarak görev yapar. Özellikle sodyum karbonat bileşikleri yaklaşık 100-200 °C arasında, kükürt dioksiti kuru fazda çok aktif olarak tutabilmektedir. Kirecin kullanılması halinde ise enjeksiyonun baca gazı sıcaklığının daha yüksek olduğu bölgeye yapılması gerekir. Torba filtrelerde toz tutulması yanında aşağıdaki reaksiyonlar sonucu SO₂ de tutulur:

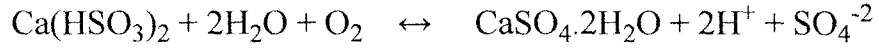


2.4.3.2.2. Davy S-H Prosesi (Saarberg Holter)

Bu proses tipik kireç proseslerinden birisidir. Ventüri tipi bir sıyrıcıda kireç çözeltisi içinde baca gazı içindeki SO₂ tutulur.



SO₂'nin absorpsiyonu arttıkça pH düşer ve çözeltinin pH değeri 5 civarına ulaşır. Daha sonra bu çözelti oksitleme tankında hava ile temas ettirilerek jips oluşturulur.



Oluşan jips ayrılır. Arta kalan çözelti içine tekrar kireç katılarak pH 10 dolayına çıkarılır.

Prosesi diğer kireç proseslerinden ayıran özelliği çözelti absorpsiyon kulesine gönderilmeden içine formik asit ilave edilmesidir. Formik asit, kireç ile kalsiyum formatı oluşturur. Bu da tampon çözelti görevi yaparak SO₂ absorpsiyonu sırasında pH değerinin çok fazla düşmesine engel olur. Böylece SO₂ absorpsiyonu artarak kalsiyum bisülfid oluşur. Kalsiyum formatın çözünürlüğünü artırmak için bir miktar HCl eklenir [5].

2.5. Mikroorganizmaların Üreme Kinetiği

2.5.1. Mikroorganizmaların Yaşam Evreleri

Sabit sıcaklık, basınç ve pH gibi çevre koşulları altında kültür ortamına aktarılan mikroorganizmaların, belirli substrat derişiminde gelişme ve üremeleri çeşitli evrelerden geçmektedir. Mikroorganizmaların üreme hızı genel olarak aşağıdaki eşitlikle ifade edilebilir.

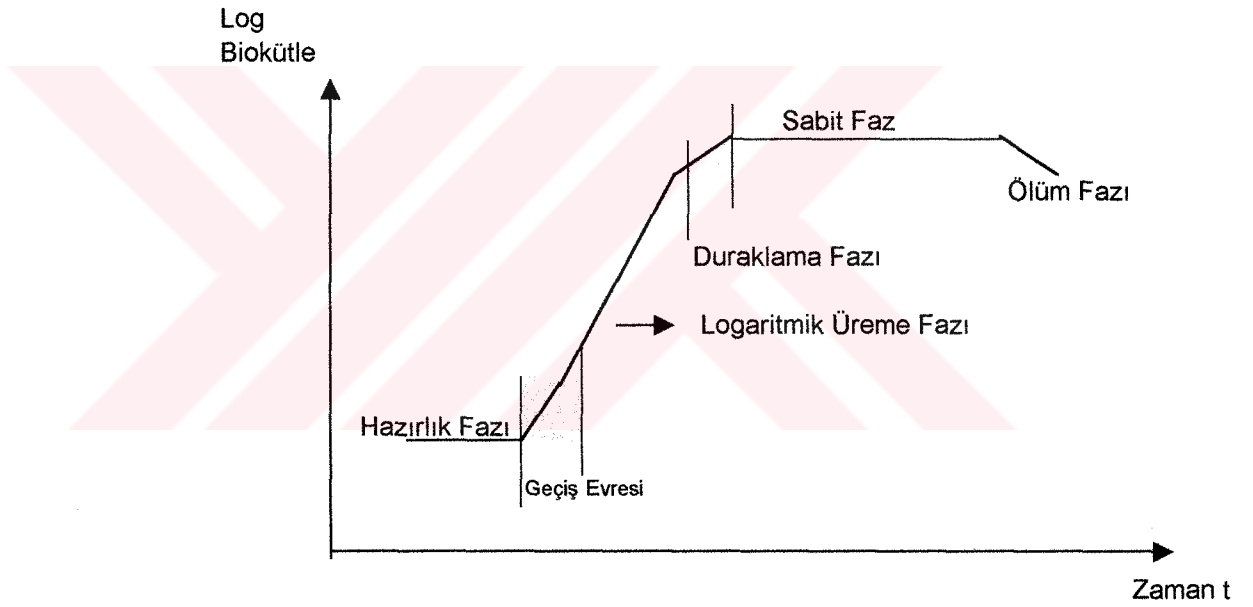
$$dx / dt = \mu x \quad (1)$$

μ : Spesifik üreme hızı

x : Mikroorganizma konsantrasyonu

dx / dt : Üreme hızı

Mikroorganizmaların yaşam evreleri altı kısımdan oluşmaktadır. Şekil 2.2’de gösterildiği gibi gelişme veya gecikme evresi, hızlandırma veya geçiş evresi, logaritmik evre, duraklama evresi, sabit evre ve ölüm ya da göçüş evresi olarak adlandırılır [22].



Şekil 2.2. Mikroorganizmaların yaşam evreleri

2.5.1.1. Hazırlık Fazı

Mikroorganizmaların ortama uyum gösterip çoğalmaya başlaması için belli bir süre geçmektedir. Bu esnada mikroorganizma sayısında hemen hemen hiçbir artış görülmez. Bu süre mikroorganizma için “gelişme” ya da “gecikme” evresi (lag faz) olarak da adlandırılır.

Hazırlık fazı, besinlerin hidrolizi, transfer ve özütlenmesi, ortama uyum, enzim sentezi için gerekli faz olup, biyoteknolojik tasarımlarda kısa olması istenir. Mikrobiyal teknolojide bu sürenin kısaltılması ekonomik açıdan büyük önem taşımaktadır. Bu amaçla aşı mikroorganizmalar, uygun bir biçimde hazırlanmalı ve mikroorganizmaların bu evrenin büyük bir kısmını laboratuvar kültüründe geçirmeleri, reaktör koşullarına uyumu sağlanmalıdır.

Fermentasyon sırasında en önemli sorunlardan biri de sterilizasyondur. Sterilizasyon oldukça güç ve pahalı bir işlemdir. Bu nedenle fermentasyon süresi ne kadar kısa olursa, kirlenme o denli az olacak ve sterilizasyon işlemi için fazla enerji ve emek harcanmayacaktır. Bu evrenin kısaltılabilmesi için aşı kültüründen fazla miktarda mikroorganizma alınmalıdır.

2.5.1.2. Hızlandırma Fazı

Bu evrede mikroorganizma sayısında yavaş yavaş artış başlar. Bu nedenle “hızlandırılmış evre” veya “hızlandırma evresi” denilmektedir.

2.5.1.3. Logaritmik Faz

Hızlanma evresinde artmaya başlayan mikroorganizma sayısı belli bir düzeye ulaşınca “logaritmik evreye” ulaşır. Bu safhada mikroorganizmalar eksponansiyel olarak arttığı için besinler giderek azalır. Ayrıca ortamda inhibisyon etkisi yaratabilecek ürünler oluşabileceği için mikroorganizmaların ideal ve maksimum konsantrasyonuna erişilemez. Logaritmik evrede mikroorganizma konsantrasyonu x , bio-kütle artış hızı dx/dt ile orantılıdır. Buna göre logaritmik üreme hızı:

$$dx / dt = \mu x$$

bağıntısı ile gösterilmekte olup, birinci dereceden bir reaksiyon eşitliği oluşturur. 1 nolu eşitlikten μ :

$$\mu = 1/x (dx / dt) \quad (2)$$

spesifik üreme hızı olup 2 nolu eşitlikte görüldüğü gibi birim konsantrasyondaki biyokütle fraksiyonel artış hızını verir. Birimi saat^{-1} dir. 1 no'lu eşitliğin;

$$t = 0 \text{ için } x = x_0$$

$$t = t \text{ için } x = x$$

sınır şartları kullanılarak integrali alınır;

$$\int_{x_0}^x (dx / x) = \mu \int dt$$

$$\ln x = \ln x_0 + \mu t \quad (3)$$

$$x = x_0 e^{(\mu t)} \quad (4)$$

3 nolu eşitlik elde edilir. Burada x_0 , başlangıçta ($t=0$ anında) kültür ortamına atılan mikroorganizma konsantrasyonunu, x ise herhangi bir t ($t=t$) anındaki mikroorganizma konsantrasyonudur. 3 nolu eşitlik bir doğru denklemi olup ordinatı kesme noktası x_0 , eğim ise μ 'ü verir.

2.5.1.4. Duraklama Fazı

Mikroorganizmalarda yavaş yavaş yaşlanma ve ölüm olaylarının belirginleşmeye başlaması nedeniyle, çoğalma yavaşlar ve üreme hızında azalma gözlenir. Bu sebeple bu faz “duraklama fazı” olarak adlandırılır.

2.5.1.5. Sabit Faz

Duraklama fazını takiben, kültürlenme işleminde “sabit faz” gözlenir. Besin maddelerindeki azalma, inhibisyon etkisi olan ürünlerin artışı gibi nedenlerle, mikroorganizmaların bazıları üremeye devam ederken, bazıları ölür, bazıları da üremeden yaşamlarını sürdürürler. Dengede olan bu durumda mikroorganizma miktarında zamana göre net artış veya azalma görülmez. Bu aşamada mikroorganizmalar, depo maddelerinden ve proteinlerinden yararlanabileceği süre içinde yaşamaya devam ederler. Substrat azalması ve ürün inhibisyonu sınırlayıcı etkindir.

$$dx /dt = 0$$

$$\ln (x/x_0) = \text{Sabit}$$

Durağan fazda çoğu zaman $x=x_{\max}$ olur.

2.5.1.6. Ölüm Fazı

Mikroorganizmaların yaşam kinetiğinin son aşamasıdır. Ölüm hızları arttığı için zamanla derişimlerinde azalma gözlenir. Bu fazda mikroorganizmaların,

ortama salgıladıkları enzimlerden dolayı hücre zarlarında hidroliz ve parçalanma olayları belirginleşir. Ölüm hızı;

$$-dx / dt = \mu_d x_{\max}$$

μ_d : Spesifik ölüm hızı sabiti

$x_{\max}$: Durağan faz biyokütle konsantrasyonu



3. MATERYAL VE METOT

3.1. Kükürt Oksitleyici Mikroorganizma Türleri

Biyokimyasal yöntemle kükürt arındırma işlemlerinde etkili iki mikroorganizma türü vardır. Bunlar etkili oldukları sıcaklıklara göre sınıflandırılabilir.

A. Oda sıcaklığına yakın sıcaklıklarda etkili olan mikroorganizmalar

1. *Thiobacillus ferrooxidans*
2. *Thiobacillus thiooxidans*
3. Thonic bakteriler

B. Yüksek sıcaklıklarda etkili olan mikroorganizmalar

1. *Sulfolobus acidocaldarius*
2. *Sulfobacillus thermosulfidooxidans*
3. *Sulfolobus brierleyi*
4. *Sulfolobus sulfataricus*

3.2. Sülfür Bakterilerinin Genel Özellikleri

Önemli miktarlarda sülfür bileşiklerini oksitleyen veya indirgeyen bakteriler çok farklı yapısal ve biyokimyasal özellikler sergilerler. Bunlardan bir grubu, sülfat indirgeyen bakteriler, anaerobik olarak büyüyen tek hücreli yapılardır ve sülfatı indirgeyerek hidrojen sülfüre dönüştürürler. İkinci bir grup yeşil fotosentetik ve mor sülfür bakterisi ışıpta anaerobik olarak büyür ve fotosentez

için gereken hidrojeni, hidrojen sülfürden alır. Bu sülfür oksitlenerek sülfite veya sülfata dönüşür. Üçüncü bir grup, aerobik sülfür oksitleyicileri, indirgenmiş sülfür bileşiklerini aerobik olarak oksitleyerek büyümeleri için enerji sağlarlar.

3.3. Sülfür Bakterilerinin Tanımlanması

Genellikle mikroskopik incelemeye bağlı kalınarak tanımlama yapılabilmektedir. Sülfür bakterilerinin üç türü de mikroskopik olarak tanımlanabilir. Bunlar; yeşil ve mor sülfür bakterileri, büyük-renksiz lifli sülfür bakterileri ve büyük-renksiz lifsiz sülfür bakterileridir.

3.3.1. Yeşil ve Mor Sülfür Bakterileri

Yeşil sülfür bakterilerine hidrojen sülfür açısından zengin sularda sıkça rastlanır. Bunlar küçük, genellikle çapları 1 nm'den az ve sarımsı yeşil renktedirler. Hücre içinde sülfür küreciklerine çok az rastlanır. Oval veya çubuk şeklinde olup hareketsizlerdir. Mor sülfür bakterilerine de hidrojen sülfür içeren sularda rastlanır. Bunlar büyük, genellikle sülfür kürecikleriyle doldurulmuştur. Çoğu zaman o kadar yoğun renktedir ki hücreler tek tek bakıldığında kırmızı görünür.

3.3.2. Renksiz ve Lifli Sülfür Bakterileri

Bu bakterilere hem oksijenin hem de hidrojen sülfürün bulunduğu sularda rastlanır. Hücre içinde sülfür kürecikleri olmasından dolayı hafif sarımsı beyaz renkleriyle mat bir görüntü verebilirler. Bunlar genellikle büyüktürler ve hareketli olabilirler.

3.3.3. Renksiz ve Lifsiz Sülfür Bakterileri

Bunlar genellikle çürümüş su yosunlarına benzetilirler. Oldukça hareketli, oval ve çubuk şeklindedirler. Thiobacillus türü bakteriler bu sınıfa girmektedirler. Thiobacillus bakterileri; küçük, renksiz, hareketli ve çubuk şeklindedirler. Thiobacillus'ların büyümesi sülfürün dibe çökmesine, pH değerinin düşmesine ve bulanıklığa yol açmaktadır.

3.3.3.1. Thiobacillus ferrooxidans ve Thiobacillus thiooxidans Bakterileri

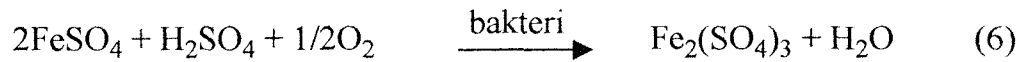
Thiobacillus küçük çubuk şeklinde durgun basamağı bilinmeyen bir hücredir. Bir ya da daha fazla indirgenmiş, ya da kısmen indirgenmiş kükürt bileşiklerinin oksidasyonundan enerji tüketirler. En son yükseltgenme ürünü sülfatlardır.

Thiobacillus ferrooxidans bakterileri, çubuk şeklinde, kırbaç şeklinde kuyruğu olan ve spor oluşturmeyen mikroorganizmalardır [11]. Boyları 1,6-2 nm arasında ve genişlikleri 0,5 nm arasında değişir. Morfolojik ve fizyolojik olarak Thiobacillus thiooxidans'lara eşitler. 15-25 °C de ve 1,4-5,8 pH aralığında etkin hale gelirler.

Thiobacillus thiooxidans, kısa çubuklar halinde 0,5 ile 1,0-2,0 mikrometre boyunda, tek bazen de çiftler kısa zincirler halinde olurlar. 28-30 °C de ve 2,0-3,5 pH aralığında etkin hale gelirler.

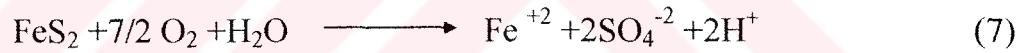
Thiobacillus thiooxidans'ların Thiobacillus ferrooxidans'lardan farkı, birincisinin bir çok durumda metal sülfürleri veya demir iyonunu

oksitleyememesidir. Bununla birlikte Thiobacillus thiooxidans'lar S^{-2} , S^0 , $S_2O_3^{-2}$ ve $S_4O_6^{-2}$ gibi kükürtlü bileşikleri oksitleyebilmektedir [11].

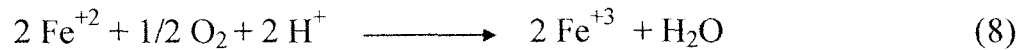


3.4. Kömürün Mikroorganizmalarla Kükürtden Arındırılmasının Kimyasal Yönü

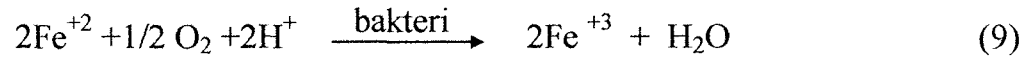
Pirit, oksijen ve suya maruz bırakıldığında aşağıdaki gibi oksitlenir ve hava oksijeni ile sülfürlere yükseltgenir.



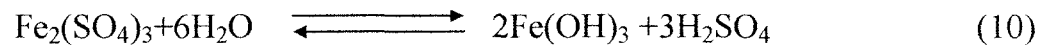
Ortaya çıkan Fe^{+2} iyonu çözünmüş oksijenle oksitlenerek Fe^{+3} iyonuna dönüştürülebilir:



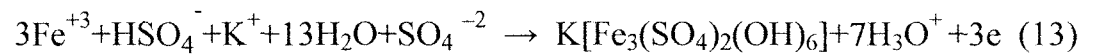
3,0'den daha düşük pH değerlerinde, Fe^{+2} nin çözünmüş oksijenle oksitlenerek Fe^{+3} iyonuna dönüşmesi yavaş olmaktadır. Bununla beraber mikroorganizma varlığında pH değeri 3,0 iken 8 nolu denklemin daha hızlı işlediği görülmüştür. Fe^{+2} 'nin oksitlenerek Fe^{+3} 'e dönüşmesini bakteriler katalizlemektedir.



9 nolu reaksiyon hızının, ortamda bakteri olmadığı zaman 8 nolu reaksiyonun hızından yaklaşık olarak 10^6 kat fazla olduğu bilinmektedir [11]. Ortaya çıkan demir iyonu (8 ve 9 nolu denklemler), pH değeri 3,0'den fazlaya çıkartılırsa, çözünmeyen hidroksit ve bazik sülfatları verebilmek için hidroliz olabilir, hidrojen jarosit oluşabilir.

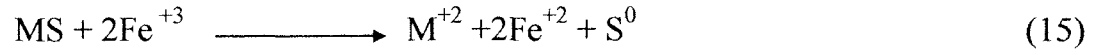
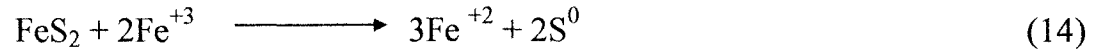


Na^+ ve K^+ gibi alkali metal iyonlarının varlığında hidrojen jarositenin yerine potasyum veya sodyum jarosit oluşabilir.

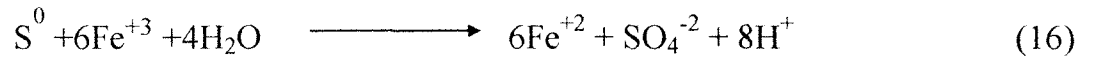


Sistemdeki katı haldeki maddeler olan jarositin ve demir hidroksitlerin çökmesi oksijen transferini güçleştirir ve dolayısıyla bakteriyel oksitlenmeyi sınırlayarak bakteri faaliyetini olumsuz yönde etkiler [11].

8 ve 9 nolu denklemlerle oluşturulan +3 değerlikli demir iyonu, asidik çözeltilerde güçlü bir oksitleyicidir. Bu yüzden kömürde bulunabilecek pirit ve diğer metal sülfürleri çabucak oksitleyebilir.



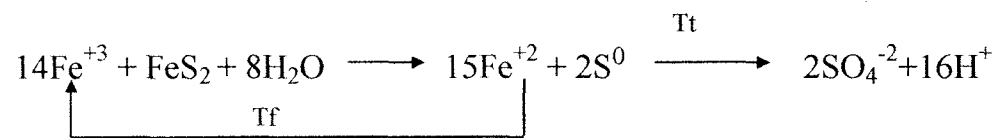
14 ve 15 nolu denklemlerde M, çift değerlikli bir metaldir. Sonuçta oluşan piritin ve diğer metal sülfürlerin oksitlenmesinden elementel haldeki kükürt de (S^0), Fe^{+3} tarafından oksitlenir;



veya oksijen ile de oksitlenebilir. Bu durumda 14 ve 15 nolu denklemlerde oluşan S^0 , Thiobacillus thiooxidanlar tarafından sülfata dönüştürülür.

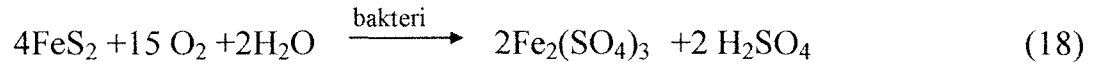


14 ve 16 nolu denklemlerde oluşan demir iyonları 9 nolu denkleme göre Thiobacillus ferrooxidanlar tarafından bir kez daha oksitlenmektedir. Bu işlem, aşağıdaki reaksiyon şemasına göre bir çevrim oluşturmaktadır.



Fe^{+2} ve Fe^{+3} iyonlarının yüksek konsantrasyonlarının bakteriyel oksitlenme üzerinde sınırlayıcı etkisi vardır [11].

Bakteriler, metal sülfürün sülfata oksitlenerek dönüşmesini teşvik ederek bir tür katalizör görevini yerine getirirler. Bununla beraber metal sülfürlerin doğrudan sülfatlara dönüşmesini bakteri yoluyla sağlayan çalışmalar da yapılmıştır.



Sülfür mineralinin doğrudan oksitlenmesinden sorumlu olan bakteriler, bu işi yeterli besleyici madde içeren çözeltilerdeki minerallerin yüzeyine kendilerini yapıştırarak yaparlar [11]. Hem dolaylı hem de dolaysız bakteri oksitlenmesinin aynı anda olabileceği düşünülmektedir.

3.5. Mikroorganizmalarla Kömürün Kükürtden Arındırılmasını Etkileyen Parametreler

Daha önce de belirtildiği gibi kömürün bakterilerle sülfürden arındırılması, kömürde bulunan pirit ve diğer ağır metal sülfürlerin oksitlenerek çözülmesi ile ilgilidir. Bu yüzden bakteriler kullanılarak kömürün sülfürden arındırılması bir takım çevreyle ilgili parametrelere dayalıdır. Yapılan çalışmada bu faktörler incelenmiştir.

3.5.1. Bakteri Aşılama Derecesi

Maksimum verime ulaşmak için yeterli aşılama yapılması gereklidir. Bakteri yoğunluğu kükürtden arındırmada sınırlayıcı bir etkidir. Bazı durumlarda % 1 aşılama yeterli olmasına rağmen bazı durumlarda % 10-20 aşılama ihtiyacı duyulur [17].

3.5.2. pH

Mikroorganizmalar için pH değerinin önemi büyüktür. Bu nedenle pH değeri kontrol edilmeli ve optimum değerde tutulmalıdır. Metal sülfürlerin bakteri kullanarak oksitlenmesi için en uygun pH değerleri kullanılan substratın yapısına göre değişmektedir ve 2-3,5 arasındadır [23, 24]. Yüksek pH değerlerinin bakterilerin hücre duvarını ve dolayısıyla doğrudan bakteriyel işlemi etkileyebileceği düşünülmektedir [11].

3.5.3. Bakteri Besin Maddesi

En yüksek verime ulaşabilmek için mikroorganizma ortamının optimum koşullara haiz olması gerekir. Ortamda mikroorganizmaların beslenebileceği besin maddesi bulunmalıdır. Mikroorganizmaların beslenmesinde en etkili madde karbonhidratlardır [17]. Bir kültürde besin ve enerji kaynağı olarak alkol, organik asit ve aminoasitler gibi organik bileşikler de kullanılabilir [11].

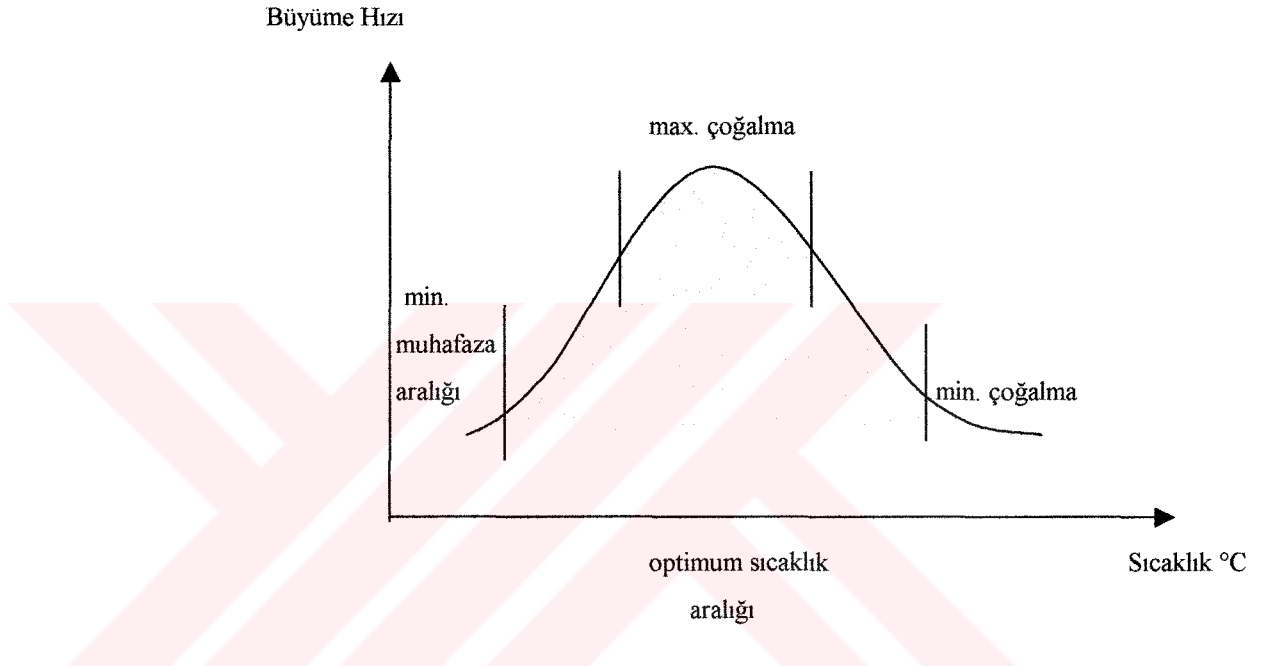
3.5.4. Çalkalama Hızının Etkisi

Kömür parçacıklarının dış yüzey alanına dayanan sülfürden arındırmada çalkalama hızı yüzey reaksiyonu hızını etkileyebilir [15]. Çalkalama ile homojen bir ortam sağlandığı gibi, oksijenin çözünürlüğü ve yüzey yenileme arttırılabilmektedir.

3.5.5. Sıcaklık

Bakterilerin genel olarak $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ ile $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'lik sıcaklıklar arasında büyüyebildiği bilinmektedir [11]. Bununla birlikte bakterili ortamlarda sülfür

minerallerinin çözülmesi sadece çok küçük bir sıcaklık aralığında olmaktadır. Fe^{+2} , S^0 ve metal sülfürleri mesofilik bakterilerle oksitlemek için en uygun sıcaklık, 30 - 45 °C arasındadır [11]. Mikroorganizmaların sıcaklığa bağlı olarak büyüme hızı değişimi, Şekil 3.1’de gösterilmektedir.



Şekil 3.1. Mikroorganizmaların büyüme hızının sıcaklıkla değişimi

Bakterilerin kullanıldığı reaksiyon hızları üzerinde sıcaklığın yarattığı etki, sıcaklık katsayısıyla Arrhenius denkleminde matematiksel olarak türetilen aktivasyon enerjisi ile açıklanmaktadır [25].

3.5.6. Tane Boyutu

Bakteri kullanarak kükürden arındırma hızının kömür örneğinin tanecik çapı küçüldükçe kükürden arındırma hızının arttığı daha önceki yapılmış çalışmalarda gözlenmiştir [11,13].

3.5.7. Kömür Çözeltilerinin Etkisi

Kömür çözeltilerinin konsantrasyonu verimi etkileyen bir parametre olacaktır. Farklı derişimlerde kömür çözeltileri kullanıldığında kükürtden arındırma hızı değişmektedir [10,13,15].

3.5.8. Sürenin Etkisi

Ekstre süresi kömürün bakteriyel işleme tabi tutulduğu süredir. Süre, verimi etkileyen parametrelerden biri olup mikroorganizma için çok önemlidir. Mikroorganizmanın zaman ile bağlantısı Şekil 2.2’de görüldüğü gibidir.

Literatürde Thiobacillus ferrooxidans bakterisi kullanılarak yapılmış 3-14 günlük ekstre alma çalışmalarında en yüksek verime 7 günde ulaşılmıştır [10].

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada kül ve kükürt içeriği yüksek olan Çayırhan Linyitlerinde biyokimyasal yöntemle, yanabilen kükürt miktarı azaltılarak, külde tutulan yanmayan kükürt miktarları artırılmaya çalışılmıştır. Thiobacillus türü bakterilerden Thiobacillus ferrooxidans ve Thiobacillus thiooxidans'ın birlikte kullanımıyla yapılan bu çalışmada önce bu bakterilerin çoğaltılması çalışmaları gerçekleştirildi. Yeterli büyüme sağlandıktan sonra kükürt giderimi çalışmalarına başlandı. Mikroorganizmalarla yanabilir kükürdün azaltılmasında verimi etkileyen parametreler incelenerek, kükürdün en fazla oksitlendiği optimum şartlar tespit edilmeye çalışılmıştır. Saf haldeki DSM 583 kod numaralı Thiobacillus ferrooxidans ve DSM 622 kod numaralı Thiobacillus thiooxidans bakterileri Deutsche Sammlung Von Mikroorganismen'den satın alınmıştır.

4.1. Bakteri Vasatlarının Hazırlanması

Bakteriler aşağıdaki bileşime sahip vasatlarda yetiştirilmiştir [26].

<u>Thiobacillus ferrooxidans</u>	<u>Thiobacillus thiooxidans</u>
KH ₂ PO ₄ : 0,4 g	KH ₂ PO ₄ : 3 g
MgSO ₄ .7H ₂ O: 0,4 g	MgSO ₄ .7H ₂ O : 0,5 g
(NH ₄) ₂ SO ₄ : 0,4 g	(NH ₄) ₂ SO ₄ : 3 g
FeSO ₄ .7H ₂ O : 33,3 g	CaCl ₂ .2H ₂ O : 0,25 g
0,1N H ₂ SO ₄ : 1000 ml	Na ₂ S ₂ O ₃ .5H ₂ O : 5 g
pH : 1,4	pH : 4,4-4,7 arası
	Distile su : 1000 ml

Her iki bakteri için büyüme vasatları hazırlanıp başlangıç pH değerlerine ayarlandı. Thiobacillus ferrooxidans için pH ayarı sülfürik asitle, Thiobacillus thiooxidans için pH ayarı hidroklorik asitle yapıldı.

Her bir bakteri vasatı 250 ml lik 4'er adet balon jojelere alındı, ağızları pamukla tıkandıktan sonra jojelerin ağız kısımları alüminyum folyo ile sıkıca sarılıp bağlandı. Hazırlanan balon jojeler otoklavda 1,2 atm basınç ve 121 °C'da 15 dakika süreyle sterilize edildi. Oda sıcaklığına geldiğinde içlerine bakteri aşılması steril ortamda yapılarak büyüme sıcaklığı olan 70 °C'daki etüvde 48 saat süreyle üreme gerçekleştirildi.

4.2. Optimum Koşulların Belirlenmesi

Çalışmalarda TEAŞ Çayırhan termik santralinden temin edilen II. Ünite Bunkerler kömürü kullanılmıştır. Orijinal kömürdeki toplam kükürt miktarı % 2,35'dir. Havada kurutulmuş kömürdeki toplam kükürt miktarı % 3,06 ve 105 °C da yaklaşık 45 dakikada sabit tartıma getirilmiş kömürdeki toplam kükürt miktarı ise % 3,24'dür. Kullanılan kömürün analiz sonuçları Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Bütün optimizasyon çalışmalarında çalışma hacmi 100 ml olan 250 ml'lik erlenlerde % 20'lik kömür süspansiyonları ve endüstriyel şartlara uygunluk açısından çoğunluğu 0,106 mm tane boyutundaki kömür örnekleri kullanıldı. Çizelge 4.2'de II. Ünite Bunkerler kömürünün elek analizi sonuçları verilmiştir.

Küldeki kükürt miktarlarına ASTM-D-5016-95 standardına uygun olarak Leco SC-132 kükürt tayin cihazında bakıldı. Bu işlem sırasında sülfat bileşiğini

parçalamak üzere numunenin üzeri film tabakası halinde vanadyum pentoksit (V_2O_5) ile örtülerek analiz yapılmıştır.

Çizelge 4.1. II. Ünite Bunkerler kömürünün analiz sonuçları

ANALİZLER	ORJİNAL KÖMÜR	HAVADA KURUTULMUŞ KÖMÜR	105 °C'DA KURUTULMUŞ KÖMÜR
Endüstriyel Analiz %			
Nem	27,540	5,580	0,000
Kül	36,580	47,670	50,490
Uçucu madde	23,890	31,130	32,970
Sabit karbon	11,990	15,620	16,540
Toplam	100,000	100,000	100,000
Isıl Değer (cal/g)			
Üst ısı değer	2233	2910	3082
Alt ısı değer	1977	2750	2947
Elementel Analiz %			
Nem	27,540	5,580	0,000
Kül	36,580	47,670	50,490
Karbon	24,400	31,800	33,680
Hidrojen	1,900	2,480	2,630
Kükürt (yanabilir)	1,790	2,340	2,480
Azot + Oksijen	7,790	10,130	10,720
Toplam	100,000	100,000	100,000
Toplam Kükürt	2,350	3,060	3,240
Küldeki Kükürt	0,560	0,720	0,760

Çizelge 4.2. II. Ünite Bunkerler kömürünün elek analizi sonuçları

Tane Boyutu (mm)	%
0,850 ve üstü	1,0
0,500	2,4
0,212	17,5
0,106 ve altı	79,1

4.2.1. Bakteri Aşılması

Kükürt giderimi çalışmalarında bakteri konsantrasyonunun değişimine bağlı olarak kükürt giderimindeki verim incelendi. Burada sıcaklık, çalkalama hızı, pH değeri ve süre sabit tutulurken bakteri konsantrasyonları değiştirildi.

Çalışma da, hacmi 100 ml olan, % 20'lik kömür süspansiyonları içeren, 250 ml'lik erlenlerden birincisine % 3,5 diğerlerine sırasıyla % 5 , % 6,5 ve % 8'lik *Thiobacillus ferrooxidans* aşılması yapıldı. Aynı şekilde *Thiobacillus thiooxidans* çalışması için de diğer 4 adet çalışma erlenine sırasıyla % 3,5 , % 5 , % 6,5 ve % 8'lik aşılama yapıldı. Toplam 8 adet erlenlerin ağızları pamukla kapatılıp, sıcaklığı 35 °C ve çalkalama hızı 75 rpm'e ayarlanmış sallamalı su banyosuna konuldu. Ayrıca diğer taraftan 2 adet çalışma erleni içerisine bakteri içermeyen vasatlardan aşılama yapıldı. Bu kör deney, bakteri vasatlarının kükürt giderimi üzerindeki etkilerini tespit etmek üzere gerçekleştirilmiştir. 5 gün süreyle su banyosunda tutulan numunelerin günde 2 kez pH kontrolü yapıldı.

Kör deneylerin yapıldığı mikroorganizmasız erlenlerde deney süresince pH değerinde herhangi bir değişiklik görülmezken, mikroorganizma aşılaman erlenlerin pH değerlerinde görülen büyük değişiklikler, zamanla azalma göstermiştir.

Toplam 10 adet numune erleni, su banyosunda 5 gün süreyle sabit şartlarda tutulduktan sonra süzüldü. Süzülen numuneler, 105 °C'a ayarlanmış etüvde 45 dakikalık sürede sabit tartıma getirildi. Her bir numune yakılarak ve 850 °C'daki kül fırınında kızdırılarak numunelerin külleri elde edildi. Küller 850 °C'da sabit tartıma getirildi. Numune ve küllerinin % kükürt miktarları Leco

SC-132 kükürt tayin cihazında tayin edildi. Deney süresince sabit tutulan deney şartları aşağıda verilmiştir.

Bakteri aşılama çalışmalarında deney şartları:

Kömür çözeltisi	: % 20
Tane Boyutu	: 0,106 mm
pH	: 3,5
Sıcaklık	: 35 °C
Çalkalama Hızı	: 75 rpm
Süre	: 5 gün

4.2.2. pH Etkisi

Kükürt giderimi çalışmalarında pH değerinin değişimine bağlı olarak kükürt giderimindeki verim incelendi. Burada sıcaklık, çalkalama hızı, süre ve deneysel olarak bulunan optimum aşılama dereceleri sabit tutulurken pH değerleri değiştirildi.

8 adet çalışma erlenlerinden her birine % 5 Thiobacillus ferrooxidans ve % 5 Thiobacillus thiooxidans aşılama yapıldı ve pH değerleri sırasıyla 1; 1,5; 2; 2,5; 3; 3,5; 4 ve 4,5'a ayarlandı. Çözeltinin toplam hacminin değişmemesi için pH ayarları derişik HCl ile yapıldı. Erlenlerin ağızları pamukla kapatılarak sıcaklığı 35 °C ve çalkalama hızı 75 rpm olan sallamalı su banyosunda 5 gün süreyle tutuldu. Bu süre zarfında günde iki kere pH kontrolü yapıldı. 5. gün sonunda numuneler süzöldü ve 105 °C'daki etövde 45 dakikalık sürede sabit tartıma getirildi. Her bir numunenin külleri elde edildi, numune ve küllerinin

% kükürt miktarları Leco SC-132 kükürt tayin cihazında ölçüldü. Deney süresince sabit tutulan deney şartları aşağıda verilmiştir.

pH çalışmalarında deney şartları:

Kömür çözeltisi	: % 20
Tane Boyutu	: 0,106 mm
T.f. Aşılması	: % 5
T.t. Aşılması	: % 5
Sıcaklık	: 35 °C
Çalkalama Hızı	: 75 rpm
Süre	: 5 gün

4.2.3.Bakteri Besin Maddesi

Bakteri besin maddesi olarak Ankara Şeker Fabrikasından temin edilen pancar melası kullanılmıştır. Pancar melasının analiz sonuçları Çizelge 4.3’de verilmiştir. Çizelge 4.3’de görüldüğü üzere melasın yaklaşık yarısını şeker oluşturmaktadır. Melasın hem mikroorganizmalar için uygun besin olacağı, hem de içerdiği inorganik bileşikler nedeniyle sülfatlara dönüşümde verimi artıracağı düşünülmektedir. Ayrıca melasın ekonomik değerinin çok düşük olması avantaj sağlayacaktır.

Yanabilir kükürt giderimi çalışmalarında melas derişimine bağlı olarak kükürt giderimindeki verim incelendi. Burada sıcaklık, çalkalama hızı, süre ve deneysel olarak bulunan bakteri aşılması ve pH sabit tutulurken melas miktarları değiştirildi.

Çizelge 4.3. Pancar melasının analizi

Bileşen	%	Bileşen	%
Su	16,5	Silis	0,1
Toplam Katılar	83,5	Potasyum	3,9
Organikler		Demir Oksit	0,02
Sakkaroz	51,0	Alüminyum Oksit	0,07
Rafinoz	1,0	Kalsiyum	0,26
İnvert Şeker	1,0	Magnezyum	0,16
Glutanik Asit	3,5	Sülfat	0,55
Diğer Proteinler	5,5	Fosfat	0,06
Diğer Organikler	10,0	Klorür	1,6
		Karbonat	3,5
Toplam Organik	72,0	Toplam İnorganik	11,5

9 adet çalışma erleninden 8 tanesine sırasıyla 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8 ve 10 g melas konuldu. Her bir erlene deneysel optimum değerler olan %5 Thiobacillus ferrooxidans ve %5 Thiobacillus thiooxidans aşılması yapıldı ve pH değerleri 3'e ayarlandı. Kalan 1 çalışma erlenine ise, melas konulmadan sadece %5'lik oranlarda bakteri aşılama yapılarak gerçekleştirilerek pH 3'e ayarlandı. Bütün erlenler, sıcaklığı 35 °C ve çalkalama hızı 75 rpm olan su banyosunda 5 gün süreyle tutuldu. Bu süre zarfında günde iki kere pH kontrolü yapıldı. Numuneler süzüldü ve 105 °C'deki etüvde 45 dakikalık sürede sabit tartıma getirildi. Her bir numunenin külleri elde edildi. Numune ve küllerinin % kükürt miktarları Leco SC-132 kükürt tayin cihazında tayin edildi. Deney süresince sabit tutulan deney şartları aşağıda verilmiştir.

Melas alışmaları deney şartları:

Kömür özeltisi	: % 20
Tane Boyutu	: 0,106 mm
T.f. Aşılması	: % 5
T.t. Aşılması	: % 5
pH	: 3
Sıcaklık	: 35 °C
alkalama Hızı	: 75 rpm
Süre	: 5 gün

4.2.4.alkalama Hızının Etkisi

Yanabilir kükürt giderimi çalışmalarında çalkalama hızındaki değişime bağlı olarak kükürt giderimindeki verim incelendi. Burada sıcaklık, süre ve deneysel olarak bulunan optimum bakteri aşılması, pH, besin maddesi miktarı sabit tutulurken çalkalama hızları değiştirildi.

Çalışma erlenlerine deneysel olarak tespit edilen % 5 Thiobacillus ferrooxidans ve % 5 Thiobacillus thiooxidans aşılması ile 0,2 g melas/g kömür ilavesi yapıp, pH'ları 3'e ayarlandı. Su banyosu ise 35 °C sıcaklıkta ve 70, 75, 100, 110 ve 120 rpm çalkalama hızlarında tutuldu. Her bir çalkalama hızında 5 gün süreyle su banyosunda tutulan numunelerin günde 2 kez pH kontrolü yapıldı. Bu süre sonunda numuneler süzülerek 105 °C'daki etüvde 45 dakikalık sürede sabit tartıma getirildi. Her bir numunenin külleri elde edildi. Numune ve küllerinin % kükürt muhtevaları Leco SC-132 kükürt tayin cihazında ayrı ayrı ölçüldü. Deney süresince sabit tutulan deney şartları aşağıda verilmiştir.

Çalkalama hızı çalışmalarında deney şartları:

Kömür çözeltisi	: % 20
Tane Boyutu	: 0,106 mm
T.f. Aşılması	: % 5
T.t. Aşılması	: % 5
pH	: 3
Melas Miktarı	: 0,2 g melas/g kömür
Sıcaklık	: 35 °C
Süre	: 5 gün

4.2.5. Sıcaklığın Etkisi

Kükürt giderimi çalışmalarında sıcaklığın değişimine bağlı olarak kükürt giderimindeki verim incelendi. Burada süre ve deneysel olarak bulunan optimum bakteri aşılması, pH, besin maddesi miktarı, çalkalama hızı sabit tutulurken ortam sıcaklığı değiştirildi.

Çalışma erlenlerine deneysel optimum değerler olan % 5 Thiobacillus ferrooxidans ve % 5 Thiobacillus thiooxidans aşılması ile 0,2 g melas/g kömür ilavesi yapıp, pH'ları 3'e ayarlandı ve su banyosunun çalkalama hızı 70 rpm de tutuldu. Sıcaklığın etkisini incelemek üzere banyo 25, 30, 35, 40 ve 45 °C sıcaklıklarda tutularak deneyler tekrarlandı. 5 gün süreyle su banyosunda tutulan numunelerin günde 2 kez pH kontrolü yapıldı. Bu süre sonunda numuneler süzülerek 105 °C daki etüvde 45 dakikalık sürede sabit tartıma getirildi. Her bir numunenin külleri elde edildi. Numune ve küllerinin % kükürt muhtevaları Leco SC-132 kükürt tayin cihazında ölçüldü. Deney süresince sabit tutulan deney şartları aşağıda verilmiştir.

Sıcaklık çalışmalarında deney şartları:

Kömür çözeltisi	: % 20
Tane Boyutu	: 0,106 mm
T.f. Aşılması	: % 5
T.t. Aşılması	: % 5
pH	: 3
Melas Miktarı	: 0,2 g melas/g kömür
Çalkalama Hızı	: 70 rpm
Süre	: 5 gün

4.2.6. Sürenin Etkisi

Kükürt giderimi çalışmalarında süreye bağlı olarak kükürt giderimindeki verim incelendi. Burada deneysel olarak bulunan optimum bakteri aşılması, pH, besin maddesi miktarı, çalkalama hızı ve sıcaklık sabit tutulurken süre değiştirildi.

Çalışma erlenlerine optimum değerlerde % 5 Thiobacillus ferrooxidans ve % 5 Thiobacillus thiooxidans aşılması ve 0,2 g melas/g kömür ilavesi gerçekleştirilerek pH değerleri 3'e, çalkalama hızı 70 rpm'e ve sıcaklığı 40 °C'a ayarlandı. Yanabilir kükürdün giderilmesinde sürenin etkisini tespit etmek üzere, 0., 1., 2., 3., 4., 6. ve 9. günde ortamdan kömür numuneleri alınarak incelendi. Her bir çalışma gününde 2 kere pH kontrolü yapıldı. 0. gün numunesi bekletilmeden süzmeye alındı ve 105 °C'daki etüvde 45 dakikalık sürede sabit tartıma getirildi. Numunenin külü elde edildi. Numune ve külün % kükürt miktarı Leco SC-132 kükürt tayin cihazında tayin edildi. Aynı işlemler

her bir ekstre süresi için tekrarlandı. Deney süresince sabit tutulan deney şartları aşağıda verilmiştir.

Süre çalışmalarında deney şartları:

Kömür çözeltisi	: % 20
Tane Boyutu	: 0,106 mm
T.f. Aşılması	: % 5
T.t. Aşılması	: % 5
pH	: 3
Sıcaklık	: 40 °C
Melas Miktarı	: 0,2 g melas/g kömür
Çalkalama Hızı	: 70 rpm

4.2.7. Sterilizasyonun Etkisi

Kükürt giderimi çalışmalarında sterilizasyonun kükürt giderimindeki verim üzerine etkisi incelendi. Burada deneysel olarak tespit edilen optimum bakteri aşılması, pH, besin maddesi miktarı, çalkalama hızı, sıcaklık ve süre sabit tutuldu.

Çalışma hacmi 100 ml olan 250 ml'lik erlenlere % 20'lik kömür süspansiyonları hazırlanıp içine 0,2 g melas/g kömür ilavesi yapıldı. Hazırlanan erlen otoklavda 1,2 atm basınç ve 121 °C'da 15 dakika süreyle sterilize edildi. Oda sıcaklığına geldiğinde içine % 5 Thiobacillus ferrooxidans ve % 5 Thiobacillus thiooxidans aşılması yapıldı ve pH değeri 3'e ayarlandı. Çalkalama hızı 70 rpm ve sıcaklığı 40 °C olan su banyosunda 7 gün süreyle tutuldu. Günde iki kere pH kontrolü yapıldı. Çalışma sonunda numune

süzme ye alındı ve 105 °C'daki etüvde 45 dakikalık sürede sabit tartıma getirildi. Numunenin külü elde edildi. Numune ve külün % kükürt miktarı Leco SC-132 kükürt tayin cihazında tayin edildi. Deney süresince sabit tutulan deney şartları aşağıda verilmiştir.

Sterilizasyon çalışmalarında deney şartları:

Kömür çözeltisi	: % 20
Tane Boyutu	: 0,106 mm
T.f. Aşılması	: % 5
T.t. Aşılması	: % 5
pH	: 3
Sıcaklık	: 40 °C
Melas Miktarı	: 0,2 g melas/g kömür
Çalkalama Hızı	: 70 rpm
Süre	: 7 gün

5. DENEY SONUÇLARININ DEĞERLENDİRİLMESİ

5.1. Bakteri Aşılması

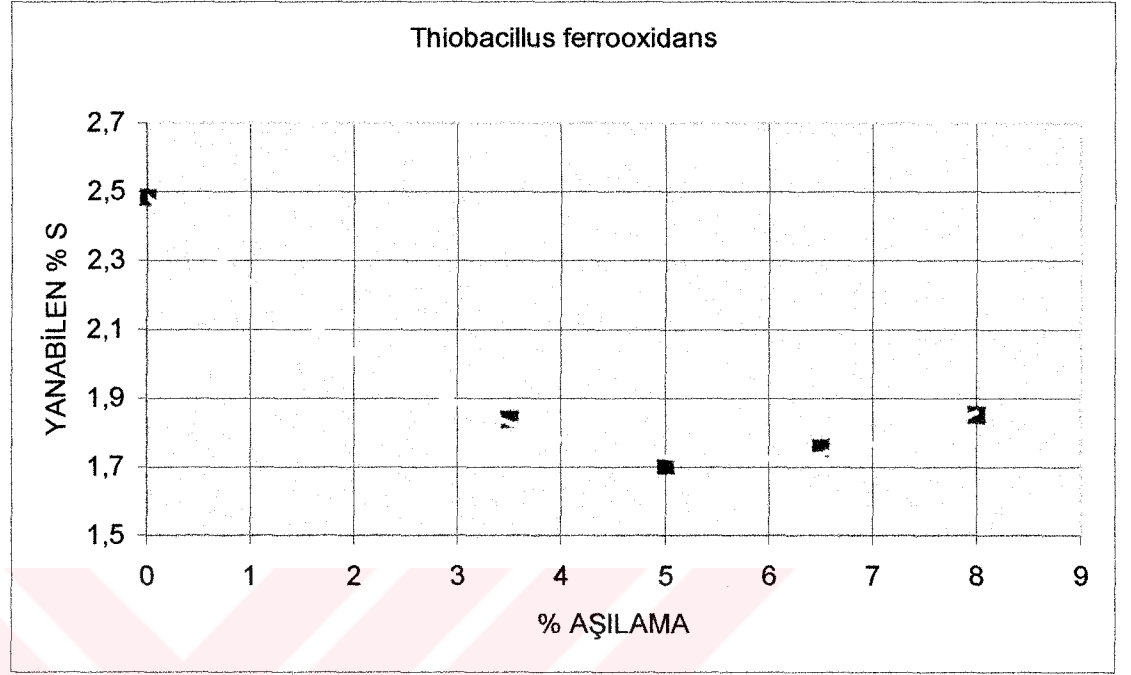
Kömürden biyokimyasal yöntemle yanabilir kükürt giderimi verimi üzerine aşılama derecesinin etkisi araştırılmıştır. Burada sıcaklık, pH değeri, çalkalama hızı ve süre sabit tutulurken bakteri aşılama miktarları değiştirildi.

Bölüm 4.2.1’de verilen bakteri aşılama çalışmaları şartlarında elde edilen deneysel sonuçlar; % kül, yanmayan kükürt miktarları, % yanmayan kükürt muhtevaları ve % yanabilen kükürt muhtevaları olarak Thiobacillus ferrooxidans aşılama için Çizelge 5.1’de, Thiobacillus thiooxidans aşılama için ise Çizelge 5.2’de verilmiştir.

Bu deneysel veriler Thiobacillus ferrooxidans için Şekil 5.1 de, Thiobacillus thiooxidans için Şekil 5.2’de grafiğe geçirildi.

Çizelge 5.1. Thiobacillus ferrooxidans kültürü aşılama derecesinin kükürt giderimine etkisi

T.f. %	Kül %	Yanmayan S (g)	Yanmayan S %	Yanabilen S %
0,0	50,60	0,038	0,756	2,484
3,5	51,80	0,070	0,402	1,838
5,0	52,40	0,077	1,536	1,704
6,5	52,20	0,074	1,484	1,756
8,0	51,00	0,069	1,388	1,852



Şekil 5.1. Thiobacillus ferrooxidans kültürü aşılmasına bağlı olarak yanabilen kükürt miktarındaki değişim

Şekil 5.1’de görüldüğü gibi mikroorganizma ilavesiyle kömürdeki yanabilir piritik kükürt miktarı azalmış ve yaklaşık % 5 aşılama da bir minimumdan geçmiştir. Dolayısıyla yanabilen kükürt miktarındaki en çok azalma % 5 civarındaki Thiobacillus ferrooxidans aşılama larında kaydedilmiştir.

Burada % 5’lik bakteri aşılama derecesine kadar yanabilen kükürt miktarında önemli derecede azalma görülmesine rağmen, aşılama derecesi % 5 - % 6 arasında iken yanabilen kükürt miktarında önemli bir farklılık gözlenmemiş, aşılama derecesi % 6’dan büyük değerlerde ise yanabilen kükürt miktarında hafif bir artış gözlenmiştir.

Ortama çok fazla mikroorganizma aşılama durumunda, mikroorganizmaların faaliyetlerini sürdürebilmeleri için gerekli olan besin maddeleri inorganik ve organik bileşiklerin yetersiz kaldığı, dolayısıyla kükürtlü bileşiklerin oksitlenemediği düşünülmektedir. Hesap detayı Ek-6'da görüldüğü gibi % 5 bakteri aşılama derecesinde gerçekleştirilen söz konusu maksimum yanabilir kükürt giderimi % 31,3'lük bir verime karşılık gelmektedir.

Elde edilen bu optimum aşılama değeri bundan sonraki deneysel çalışmalarda sabit aşılama derecesi olarak alınmıştır.

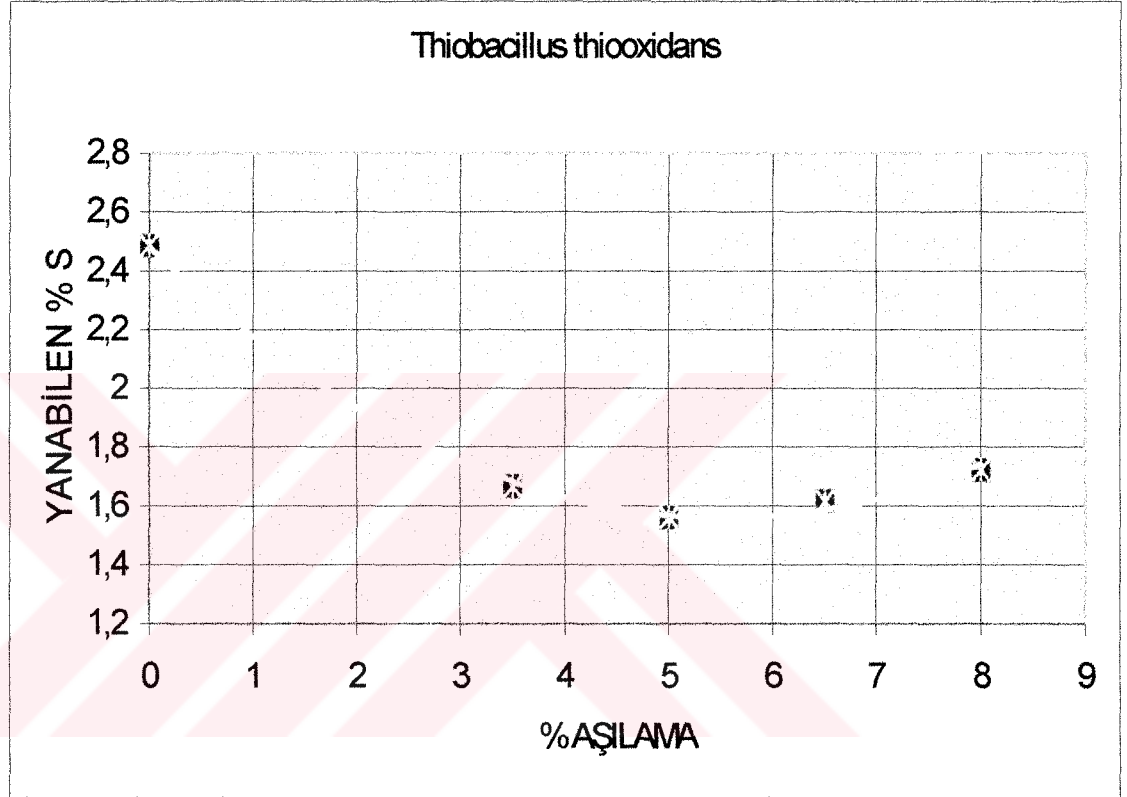
Çizelge 5.2. Thiobacillus thiooxidans kültürü aşılama derecesinin kükürt giderimine etkisi

T.t. %	Kül %	Yanmayan S (g)	Yanmayan S %	Yanabilen S %
0,0	50,58	0,038	0,754	2,486
3,5	51,80	0,079	1,572	1,668
5,0	52,80	0,084	1,678	1,562
6,5	51,90	0,081	1,623	1,617
8,0	51,00	0,076	1,516	1,724

Daha çok elementel kükürt ve organik kükürt üzerinde etkili olan Thiobacillus thiooxidans bakterilerinin kömür içerisindeki kükürde etkisi Şekil 5.2'de görüldüğü gibi en çok % 5 Thiobacillus thiooxidans aşılama derecesinde görülmüştür.

% 5'lik bakteri aşılama derecesine kadar yanabilen kükürt miktarı aşılama derecesi arttıkça giderek azalmış, bakteri aşılama derecesi % 5 - % 6,5 arasında iken yanabilen

kükürt miktarında önemli bir fark gözlenmemiş, aşılama derecesi % 6,5'dan büyük değerlerde ise yanabilen kükürt miktarında artma gözlenmiştir.



Şekil 5.2. Thiobacillus thiooxidans kültürü aşılmasına bağlı olarak yanabilen kükürt miktarındaki değişim

Metal sülfürlerin oksitlenmesinden ortaya çıkan elementel haldeki kükürdü oksitleyen Thiobacillus thiooxidans, aşılama derecesi 6,5'dan büyük değerlerde önemli ölçüde etkili olmamıştır. Daha fazla miktarda bakterilerin aşılama durumunda mikroorganizmaların faaliyeti için gerekli kimyasal maddelerin ortamda yeterli oranda bulunmamasından dolayı, kükürdü yükseltgeyemediği ve ortamda bakteriyel oksitlenmeyi sınırlayıcı bileşiklerin

oluşabileceği düşünülmektedir. % 5 bakteri aşılama verimi gerçekleştirilen maksimum kükürt gideriminin verimi % 37 olarak kaydedilmiştir.

Kaydedilen bu optimum aşılama derecesi, bundan sonraki deneysel çalışmalarda sabit aşılama derecesi olarak alınmıştır.

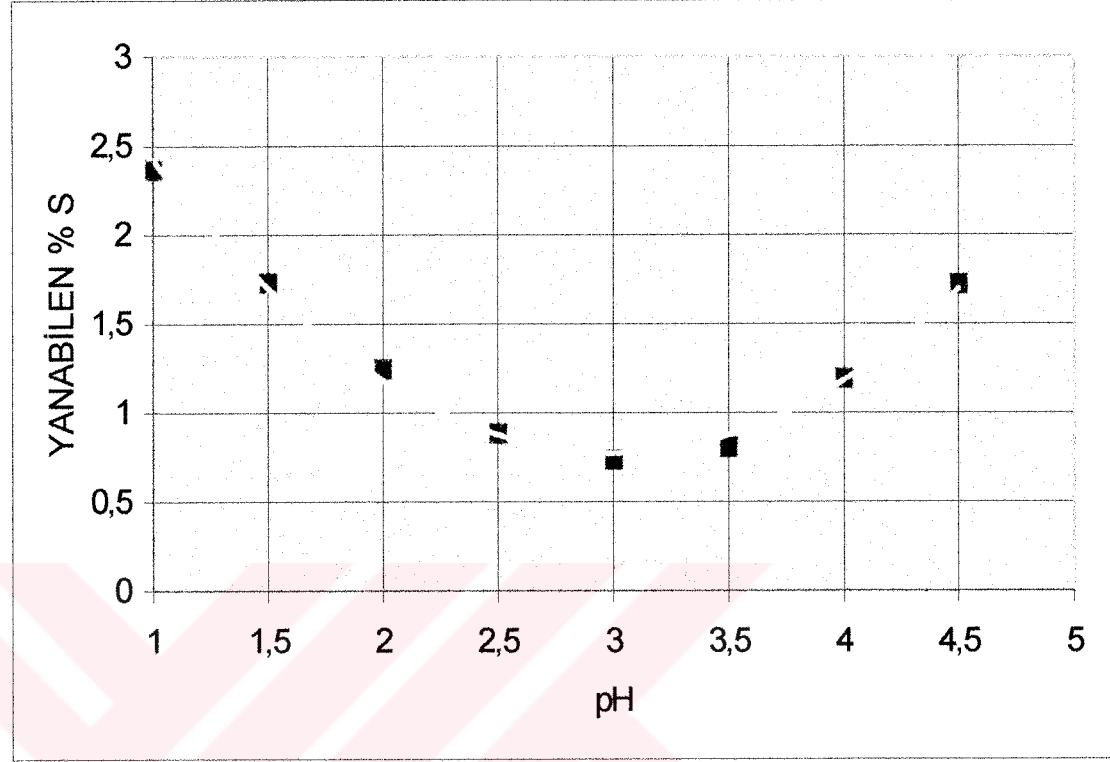
5.2. pH Etkisi

Kömürden biyokimyasal yöntemle kükürt giderimi verimi üzerine pH derecesinin etkisi araştırılmıştır. Burada sıcaklık, çalkalama hızı, süre ve deneysel olarak bulunan optimum aşılama derecesi sabit tutulurken pH değerleri değiştirildi.

Bölüm 4.2.2’de verilen değişik pH şartlarında elde edilen deneysel veriler; % kül, yanmayan kükürt miktarı, % yanmayan kükürt muhtevası ve % yanabilen kükürt muhtevası olarak Çizelge 5.3’de verilmiştir. Bu deneysel veriler Şekil 5.3’de grafiğe geçirilmiştir.

Çizelge 5.3. pH değerinin kükürt giderimine etkisi

pH	Kül %	Yanmayan S (g)	Yanmayan S %	Yanabilen S %
1,0	50,80	0,044	0,873	2,367
1,5	52,00	0,075	1,508	1,732
2,0	53,40	0,100	1,993	1,247
2,5	54,00	0,118	2,354	0,886
3,0	54,80	0,125	2,502	0,738
3,5	53,80	0,122	2,434	0,806
4,0	53,20	0,102	2,046	1,194
4,5	52,40	0,076	1,518	1,722



Şekil 5.3. pH değerine bağlı olarak yanabilen kükürt miktarındaki değişim

Şekil 5.3’de görüldüğü gibi yanabilen kükürt miktarındaki en çok azalma pH değeri 3 iken elde edilmiştir. pH değeri 1 ile 3 arasında yanabilen kükürt miktarında hızlı bir düşme görülmektedir ve pH=3’de bu düşüş maksimuma ulaşmaktadır.

Grafikten de görüldüğü gibi pH değeri 3,5 ve üzerinde iken yanabilir kükürt miktarlarında artış kaydedilmektedir. Bunun, optimum değer üzerinde pH değerleri arttıkça, bakterilerin hücre duvarının etkilenmesi dolayısıyla hayati faaliyetlerinin azalmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Çok düşük pH değerlerinde de mikroorganizma yapısı yüksek asitlikten etkilenmekte, faaliyetlerini sürdürememektedir. pH değeri 3 iken gerçekleştirilen maksimum kükürt giderimi % 70,2’lik bir verime karşılık gelmektedir.

Dolayısıyla, bundan sonraki deneysel çalışmalarda optimum pH değeri 3 olarak sabit tutulmuştur.

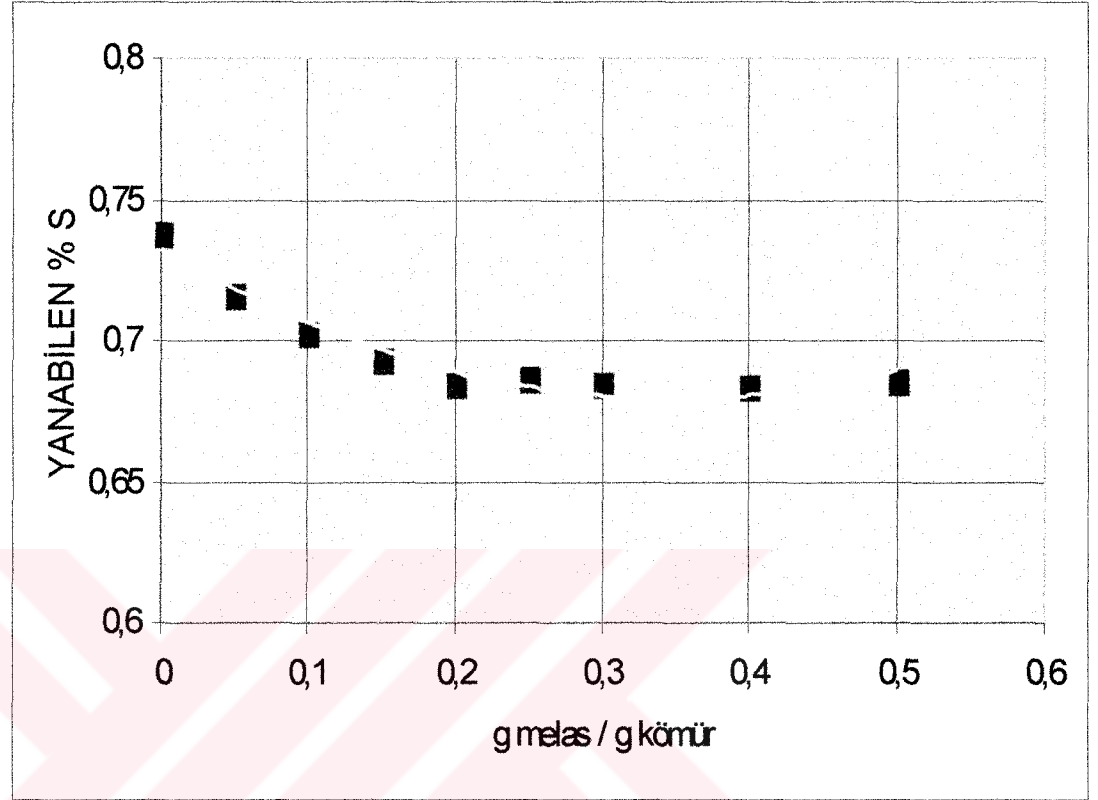
5.3. Bakteri Besin Maddesi

Kömürden biyokimyasal yöntemle yanabilir kükürt giderimi verimi üzerine, bakteri besin maddesinin etkisi araştırılmıştır. Burada sıcaklık, çalkalama hızı, süre ve deneysel olarak bulunan optimum aşılama derecesi ile pH derecesi sabit tutulurken bakteri besin maddesi olarak kullanılan melas miktarları değiştirildi.

Bölüm 4.2.3’de verilen melas miktarları ile elde edilen deneysel veriler; % kül, yanmayan kükürt miktarı, % yanmayan kükürt muhtevası ve % yanabilen kükürt muhtevası olarak Çizelge 5.4’de verilmiştir. Bu deneysel veriler Şekil 5.4’de grafiğe geçirilmiştir.

Çizelge 5.4. Melas miktarının kükürt giderimine etkisi

Melas (g)	g melas/g kömür	Kül %	Yanmayan S (g)	Yanmayan S %	Yanabilen S %
0,0	0,000	54,80	0,125	2,502	0,738
1,0	0,050	55,34	0,126	2,524	0,716
2,0	0,100	55,38	0,127	2,537	0,703
3,0	0,150	57,18	0,128	2,547	0,693
4,0	0,200	59,22	0,129	2,555	0,685
5,0	0,250	59,30	0,129	2,553	0,687
6,0	0,300	59,31	0,129	2,555	0,685
8,0	0,400	59,40	0,129	2,556	0,684
10,0	0,500	59,50	0,129	2,554	0,686



Şekil 5.4. Melas miktarına bağlı olarak yanabilen kükürt miktarındaki değişim

Şekil 5.4’de görüldüğü gibi yanabilen kükürt miktarında 0,2 g melas/g kömür’den daha fazla melas ilavelerinde önemli bir değişiklik görülmediği gibi, çok fazla melas ilavelerinde yanabilen % kükürt miktarlarında hafif artışlar kaydedilmiştir. Dolayısıyla en uygun melas ilavesinin 0,2 g melas/g kömür olması kabul edilebilir ve bu dozlamaya karşılık gelen maksimum kükürt gideriminin verimi ise % 72,4 olmaktadır.

Optimum değerden daha fazla melas ilave edildiğinde verimin azalmasının, melas içerisindeki şekerin mikroorganizmalar üzerinde ozmotik olarak olumsuz yönde etkisinden kaynaklandığı ve organik bileşiklerin çözeltide fazla

miktarda bulunması ortak-yüzey kimyasıyla, yüzey reaksiyonlarını içeren bakteri faaliyetlerini etkileyebilecek iyonlaştırılabilir grupları (fenolik, hidroksilik ve karboksilik) oluşturabileceğinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Organik maddelerin kömürün yanabilir kükürtden arındırılmasındaki etkisi hakkında verilen bilgiler, organik bileşiklerin desülfürisasyonu sınırladığını göstermektedir.

Organik çözücüler, mikroorganizmaların besin alımını engelleyerek ya da ortamı değiştirerek bakteriyel işlemi yavaşlatırlar. Ayrıca ortamda bulunabilecek organik çözücülerin yüzey gerilimini azaltabilecekleri ve bunun sonucu olarak Thiobacillus ferrooxidansın piriti çözülür hale getirme imkanını azaltabileceği literatürde bahsedilmiştir [11].

Dolayısıyla, bundan sonraki deneysel çalışmalarda bu optimum değer 0,2 g melas/g kömür olarak sabit tutulmuştur.

5.4. Çalkalama Hızının Etkisi

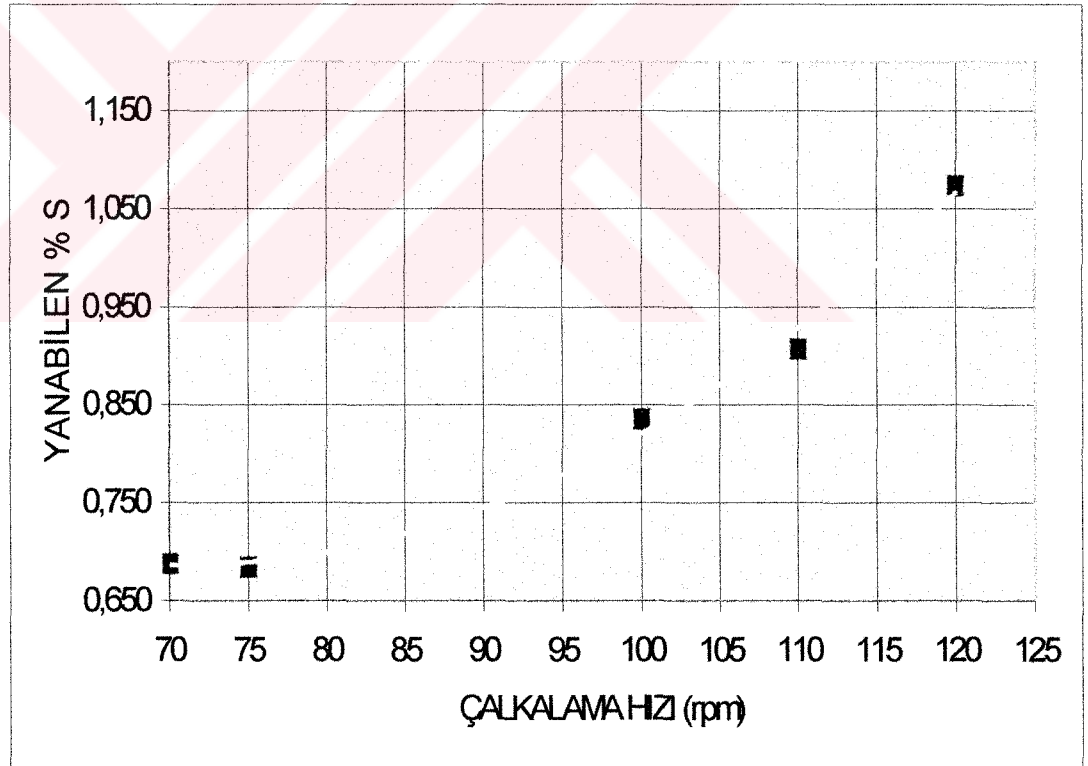
Kömürden biyokimyasal yöntemle kükürt giderimi verimi üzerine çalkalama hızının etkisi araştırılmıştır. Burada sıcaklık, süre ve deneysel olarak bulunan optimum aşılama derecesi, pH derecesi ve besin maddesi miktarı sabit tutulurken çalkalama hızları değiştirilmiştir.

Bölüm 4.2.4'de verilen değişik çalkalama hızları şartlarında elde edilen deneysel veriler; % kül, yanmayan kükürt miktarı, % yanmayan kükürt

muhtevası ve % yanabilen kükürt muhtevası olarak Çizelge 5.5’de verilmiştir. Bu deneysel veriler Şekil 5.5’de grafiğe geçirilmiştir.

Çizelge 5.5. Çalkalama hızının kükürt giderimine etkisi

Çalkalama Hızı (rpm)	Kül %	Yanmayan S (g)	Yanmayan S %	Yanabilen S %
70	59,80	0,129	2,552	0,688
75	59,60	0,129	2,555	0,685
100	58,20	0,120	2,404	0,836
110	56,30	0,117	2,333	0,907
120	53,70	0,108	2,166	1,074



Şekil 5.5. Çalkalama hızına bağlı olarak yanabilen kükürt miktarındaki değişim

Şekil 5.5’de görüldüğü gibi yanabilen kükürt miktarındaki değişim 70-75 rpm çalkalama hızlarında birbirine çok yakındır. Çok daha düşük çalkalama hızları

yüzey reaksiyonunu artırmamakta dolayısıyla bakteriyel oksitlenmeyi etkilememektedir. 75 rpm çalkalama hızından daha yüksek çalkalama hızlarında yanabilen kükürt miktarlarında artış kaydedilmektedir. Yüksek çalkalama hızlarında, bakteri hücrelerinin ölümünden dolayı yanabilir kükürt miktarında artış gözlenmektedir. Ekonomik açıdan 70 rpm çalkalama hızını almak uygundur. Bu değerdeki maksimum kükürt gideriminin verim olarak karşılığı % 72,3'dür.

Yüksek değerlerdeki çalkalama hızlarının verimi azaltması, çalkalama hızı arttıkça bakterilerin hücre yapısının bozulmasından ve bakterileri ölümlerinin artmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Dolayısıyla, bundan sonraki deneysel çalışmalarda bu optimum değer 70 rpm olarak sabit tutulmuştur.

5.5. Sıcaklığın Etkisi

Kömürden biyokimyasal yöntemle kükürt giderimi verimi üzerine sıcaklığın etkisi araştırılmıştır. Burada süre ve deneysel olarak bulunan optimum aşılama derecesi, pH derecesi, besin maddesi miktarı ve çalkalama hızı sabit tutulurken sıcaklık değerleri değiştirildi.

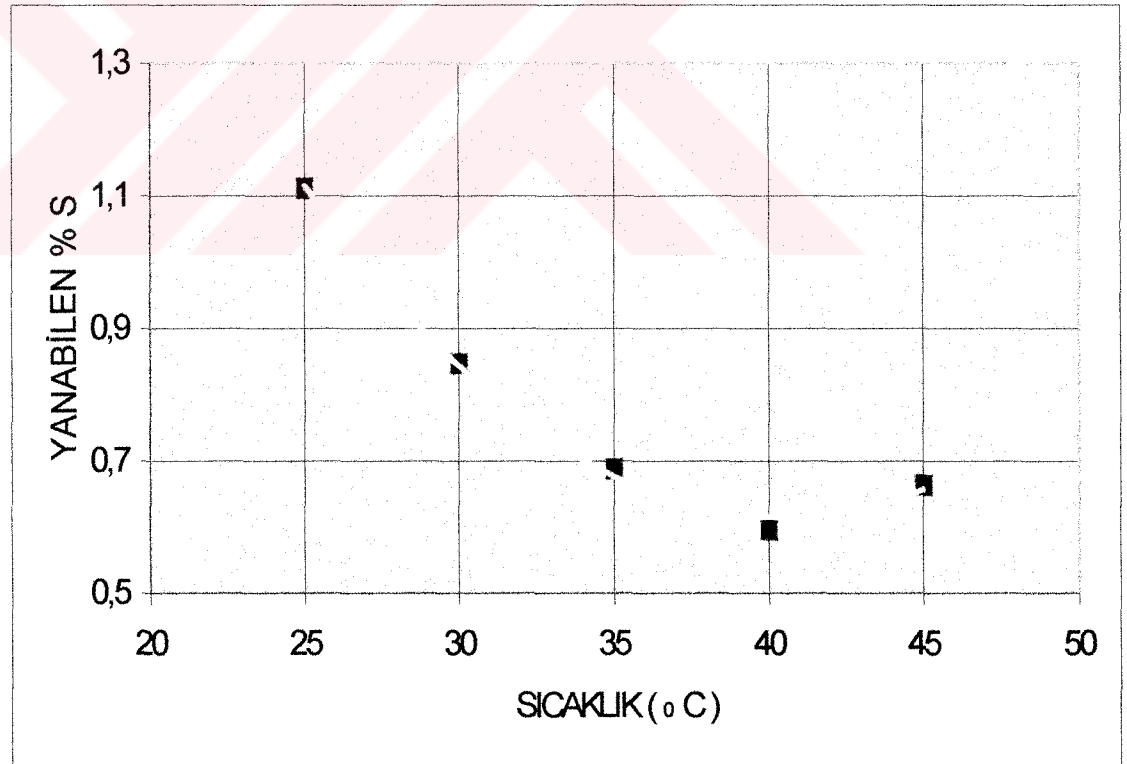
Thiobacillus ferrooxidans ve *Thiobacillus thiooxidans* bakterileri oda sıcaklığına yakın sıcaklıklarda etkili olan bakterilerdir. Bu sebeple oda sıcaklığına yakın değerlerde sıcaklığın etkisi incelenmiştir.

Bölüm 4.2.5'de verilen koşullar da deneysel olarak elde edilen optimum veriler; % kül, yanmayan kükürt miktarı, % yanmayan kükürt muhtevası ve %

yanabilen kükürt muhtevası olarak Çizelge 5.6'da verilmiştir. Bu deneysel veriler Şekil 5.6'da grafiğe geçirilerek en uygun eğri elde edilmiştir.

Çizelge 5.6. Sıcaklığın kükürt giderimine etkisi

Sıcaklık °C	Kül %	Yanmayan S (g)	Yanmayan S %	Yanabilen S %
25	52,10	0,106	2,128	1,112
30	55,80	0,120	2,393	0,847
35	59,20	0,129	2,552	0,688
40	60,90	0,132	2,644	0,596
45	58,10	0,130	2,576	0,664



Şekil 5.6. Sıcaklığa bağlı olarak yanabilen kükürt miktarındaki değişim

Şekil 5.6'da görüldüğü gibi yanabilen kükürt miktarındaki en çok azalma sıcaklık 40 °C'da elde edilmiştir. 40 °C'dan yüksek sıcaklıklarda yanabilen kükürt miktarında azalma gözlenmemiştir. Bu değerdeki maksimum kükürt gideriminin verimi % 75,9'dur.

En fazla verimin 40 °C sıcaklıkta sağlanması, mikroorganizmaların hayati faaliyetleri için en uygun sıcaklığın 40 °C civarında olduğunu göstermektedir. Daha düşük sıcaklıklarda mikroorganizmaların hayati faaliyetleri yavaşlamakta, yüksek sıcaklıklarda ise mikroorganizmaların ölüm hızı artmaktadır. Bölüm 3.5.5'de mikroorganizmaların büyüme hızının sıcaklıkla değişimi verilmiştir.

Dolayısıyla, bundan sonraki deneysel çalışmalarda optimum sıcaklık değeri 40 °C olarak sabit tutulmuştur.

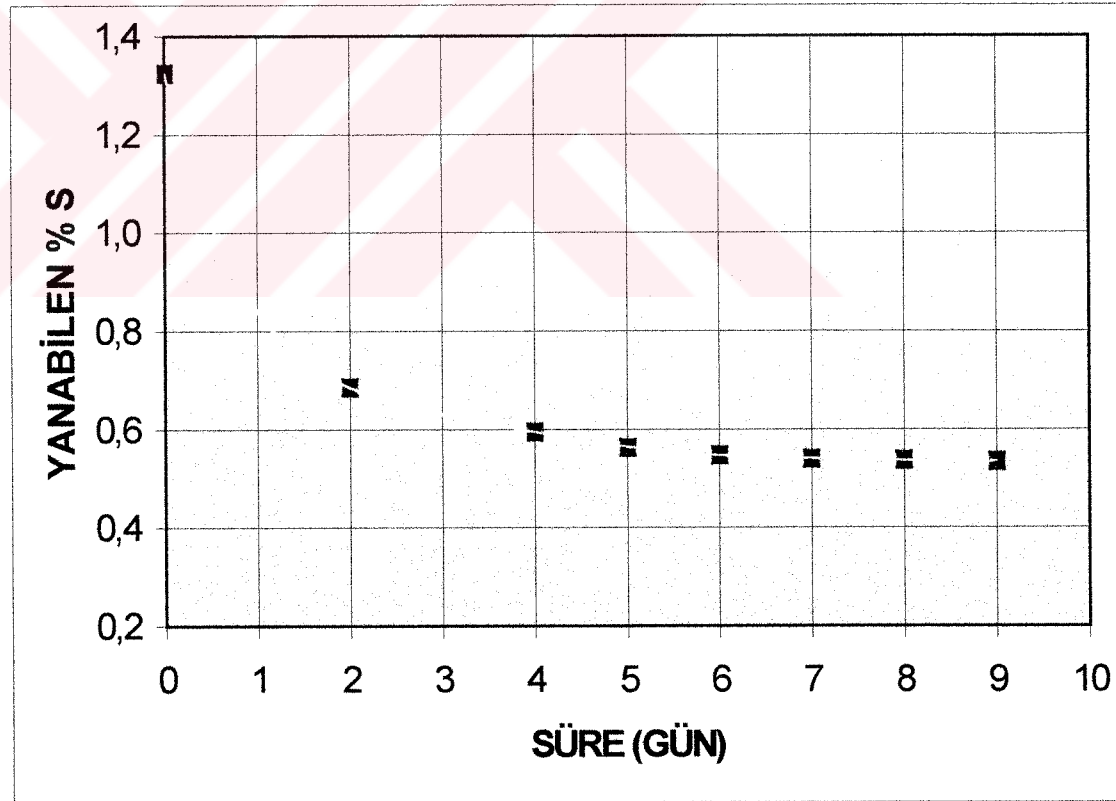
5.6. Sürenin Etkisi

Bu deney setinde kömürden biyokimyasal yöntemle yanabilen kükürt giderimi verimi üzerine sürenin etkisi araştırılmıştır. Burada deneysel olarak bulunan optimum bakteri aşılama derecesi, pH derecesi, bakteri besin maddesi miktarı, çalkalama hızı ve sıcaklık değerleri sabit tutulurken süre değiştirildi.

Bölüm 4.2.6'da verilen deney koşullarındaki süre çalışmalarında deneysel olarak elde edilen optimum veriler; % kül, yanmayan kükürt miktarı, % yanmayan kükürt muhtevası ve % yanabilen kükürt muhtevası olarak Çizelge 5.7'de verilmiştir. Bu deneysel veriler Şekil 5.7'de grafiğe geçirilmiştir.

Çizelge 5.7. Sürenin kükürt giderimine etkisi

Gün	Kül %	Yanmayan S (g)	Yanmayan S %	Yanabilen S %
0.	53,60	0,096	1,915	1,325
2.	56,40	0,128	2,554	0,686
4.	60,12	0,132	2,644	0,596
5.	61,36	0,134	2,676	0,564
6.	61,65	0,135	2,692	0,548
7.	61,89	0,136	2,700	0,540
8.	61,92	0,136	2,703	0,537
9.	61,95	0,136	2,705	0,535



Şekil 5.7. Süreye bağlı olarak yanabilen kükürt miktarındaki değişim

Şekil 5.7’de görüldüğü gibi deney süresi 7 günde kesilebilir. Daha sonraki günlerde yanabilen kükürt miktarındaki azalma çok düşüktür. Bu değerdeki maksimum kükürt gideriminin verimi % 78,2 değerine karşılık gelmektedir.

Burada 5. günden sonra verim artışında çok önemli bir artış görülmemektedir. Muhtemelen 7. günden sonra absorbe edilmiş sülfatlar kömür ve bakteri yüzeylerinde ince bir tabaka oluşturmuş ve yanabilir kükürt giderimi verimini azaltmıştır. Literatürde yapılmış çalışmada süre 3 günden 7 güne çıkartıldığında toplam kükürt miktarında artma gözlenmiş, fakat bu sürenin 14 güne çıkartılmasında kükürtden arındırma oranlarının düştüğü gözlenmiştir [10].

Ayrıca zamanla ortamda mikroorganizmaların faaliyetlerini sürdürebilmeleri için gerekli besin maddesinin azalması ve bakteri ölümlerinin başlaması bakteriyel oksitlenmeyi yavaşlatmıştır. Nitekim bu deney setinde kaydedilen deney sonuçları, pH ayarlamaları sırasında da izlenebilmektedir. İlk günlerde pH değişimlerinde görülen büyük kaymalar, zamanla azalmakta ve 5. günden sonra önemini kaybetmektedir.

5.7. Sterilizasyonun Etkisi

Deneysel olarak bulunan optimum aşılama derecesi, pH derecesi, besin maddesi miktarı, çalkalama hızı, sıcaklık ve sürede sterilizasyonun kükürt giderimindeki verim üzerine etkisi incelendi.

Bölüm 4.2.7’de verilen deney şartlarında kül miktarı % 52,3 ; yanmayan kükürt miktarı 0,106 g; yanmayan kükürt yüzdesi 2,109 ve yanabilen kükürt yüzdesi 1,131 bulunmuştur. Kükürt giderimi verimi ise % 54.4’dür.

Görüldüğü üzere mikrobik faaliyet ve büyüme üzerinde sterilizasyonun ters bir etkisi söz konusudur. Nitekim, deneysel çalışmalardaki pH kontrolü sırasında pH değeri sterilize edilmemiş kömüre göre daha az artış göstermektedir. Tijen Özbaş ve arkadaşlarının *Sulfolobus sulfotaricus* bakterisi ile yaptıkları benzer çalışmada da sterilizasyonun verim düşüklüğüne sebep olduğu kaydedilmiş ve bunun muhtemelen bazı sınırlayıcı kimyasal maddelerin ortama salgılanmasından kaynaklandığı rapor edilmiştir [17]. Bu yüzden mikroorganizmalarla kömürden yanabilir kükürt giderimi çalışmaları sterilize edilmemiş kömürle yapılmalıdır.



6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Oda sıcaklığına yakın sıcaklıklarda etkili olan *Thiobacillus ferrooxidans* ve *Thiobacillus thiooxidans* bakterilerinin birlikte kullanımıyla biyokimyasal yöntemle kömürde kükürt giderimi incelenmiş ve optimum koşullar belirlenmiştir.

Her bir parametre için maksimum verime ulaşmayı sağlayacak, optimum değerlerin belirlenmesinde tane boyutu genellikle 0,106 mm olan sterilize edilmemiş % 20'lik kömür süspansiyon çözeltileri ve 48 saatte büyütülmüş *Thiobacillus ferrooxidans* ve *Thiobacillus thiooxidans* bakterileri kullanılmıştır. Bakteri besin maddesi olarak melas denenmiş, ortamda organik bileşiklerin optimum değerden daha yüksek konsantrasyonlarda bulunması durumunda bakteri faaliyetlerinin olumsuz etkilendiği görülmüştür.

Belirlenen optimum değerlerde termik santralin işletme şartlarındaki kömürde yanabilir kükürdün % 78,2'si bertaraf edilmesi mümkün olmuştur.

Kömürün kükürtden arındırılmasında mikroorganizmaların kullanımı ile ilgili daha önceki çalışmalar incelendiğinde *Thiobacillus ferrooxidans* ve *Thiobacillus thiooxidans* bakterilerinin birlikte kullanımıyla daha yüksek verimlere ulaşıldığı belirtilmiştir. Nitekim bakterilerin ayrı ayrı kullanımlarında elde edilen yanabilir kükürt giderimindeki verim, birlikte kullanımlarıyla elde edilen verimden çok daha düşüktür.

Deneyisel çalışmalar sonucu kaydedilen, yanabilir kükürdün giderilmesinde maksimum verimi sağlayan optimum deneysel sonuçlar, Çizelge 6.1'de verilmektedir.

Çizelge 6.1. Kükürt gideriminde ulaşılan optimum deneysel sonuçlar

PARAMETRELER	OPTİMUM DENEYSEL DEĞERLER
Thiobacillus ferrooxidans (%)	5
Thiobacillus thiooxidans (%)	5
pH Derecesi	3
Besin Maddesi (g melas/g kömür)	0,2
Çalkalama Hızı (rpm)	70
Sıcaklık (°C)	40
Süre (gün)	7

Literatürde yapılan çalışmada ne Thiobacillus ferrooxidans'ların ne de Thiobacillus thiooxidans'ların tek başlarına kömürü yeterli oranda kükürtden arındıramadıkları belirtilmiştir. Kükürt içeriği % 4,6 olan kömürden kütleli olarak % 20'lik kömür süspansiyon çözeltileri kullanılarak yapılan çalışmada, kükürdün kütleli olarak % 97'sinin ayrılması başarılmıştır [27]. Bu tez çalışmasında ise toplam kükürt içeriği % 3,24 olan kömür örneklerinde çalışılmış ve yanabilir kükürt miktarında azalma verimi % 78,2 olarak kaydedilmiştir. Bu göstermektedir ki yüksek kükürt içerikli kömürlerde kükürtden arındırma verimi daha yüksektir [13].

Termofilik Sulfolobus sulfotaricus bakterisiyle yapılan çalışmada ise % 6'lık bakteri aşılmasıyla toplam kükürdün % 57,79'unu, piritik kükürdün ise % 71,43'ünü bertaraf edilmesi başarılmıştır [17]. Bakteri besin maddesi olarak glukoz kullanmışlar ve 3,311 g/l glukoz konsantrasyonunda en yüksek verime ulaşmışlardır.

Yine termofilik *Sulfolobus acidocaldarius* bakterisi kullanarak organik olmayan kükürdün yaklaşık olarak % 96'sını, toplam kükürdün % 50'sinin bertarafı sağlanmıştır. Organik besinlerin (maya ekstresi ve pepton) kömürün kükürtden arındırılması üzerindeki etkisinin olumsuz yönde olduğu belirtilmiştir [15].

Bir başka çalışmada *Thiobacillus ferrooxidans* ve *Thiobacillus thiooxidans*'ın birlikte kullanımıyla kükürt oranı yüksek kömürlerde yanabilir kükürdün % 90-98 arasında giderilebileceği gösterilmiştir. Söz konusu verim parçacık büyüklüğü 74 nm'den büyük veya eşit ve % 20'lik kömür süspansiyon çözeltilerinde, 8 ila 12 gün arasındaki etkileşme süresinde ulaşıldığı açıklanmıştır. En etkili besin ortamında fosfat konsantrasyonunun düşük olduğunu ve düşük besin miktarlarının yeterli olabileceğini belirtmişlerdir [13].

Deneyisel çalışmalar sonucu elde edilen yanabilir kükürt giderimindeki maksimum verim (% 78,2) literatürde yapılmış çalışmalarda verime yaklaşırsa da, kısmen daha düşük kalmıştır. Bunun bir sebebi literatürde kullanılan kömür örneklerinin içerdiği kükürt miktarının, deneyisel çalışmalarda kullanılan kömür örneğinin içerdiği kükürt miktarından daha yüksek oluşudur. Ayrıca tane büyüklüğü küçüldükçe verimin arttığı bilinmektedir [10]. Tane boyutu ile yapılan çalışmalarda 74 nm gibi çok ince partiküllerde yüksek verime ulaşılmış olup, çalışmalarımızda endüstriyel şartlara uygunluk açısından tercih edilen daha iri taneli kömür verimi düşüren sebeplerden biri sayılabilir.

Diğer bir sebebin ise, bakteri besin maddesi olarak denenen pancar atığı melasın ihtiva ettiği organik bileşikler olabileceği düşünülmektedir. Ortamda

fazla bulunabilecek organik çözücüler yüzey gerilimini azaltmakta ve bunun sonucu olarak Thiobacillus ferrooxidans'ın piriti çözülür hale getirme imkânını azaltmaktadır. Ayrıca bakterilerin besin alımını engelleyerek bakteriyel oksitlenmeyi yavaşlatmaktadır [28, 29].

Bölüm 4.2.3 Çizelge 4.3'de verilen pancar melasının analizine bakıldığında % 72 oranında organik maddeleri ihtiva ettiği görülmektedir. Pancar melası ilavesinin yanabilir kükürt giderimindeki verimi beklenilenden daha az sağlaması, gerek ozmotik etki, gerekse organik maddelerin yüzey gerilimlerini azaltıcı etkisinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Mikroorganizmalarla kömürün yanabilir kükürtden arındırılması kömür parçacıklarının yüzeyindeki heterojen biyokatalitik reaksiyonları da içerdiğinden, ortamda bulunabilecek fazla miktardaki besin maddesi kömür yüzeyinde ince bir tabaka oluşturmuştur.

Her ne kadar glukoz, fruktoz gibi organik bileşiklerin bakteri besin maddesi olarak kullanılabileceği daha önceki yapılmış çalışmalarda belirtilmiş ise de belirli sınırlar içinde tutulmadığında ve diğer organik maddelerin ortamda bulunması halinde bakteriyel oksitlenmeyi olumsuz etkilediği görülmüştür. Ayrıca bakteri besin maddesi olarak glukoz, sakkaroz, protein vb. saf bileşiklerin kullanılmasının uygun olacağı düşünülmektedir. Bu bilgiler ışığında organik maddelerin, kömürün kükürtden arındırılması üzerindeki etkisinin daha detaylı olarak incelenmesi gerektiği kanaatindeyiz.

Çalışmadaki diğer önemli hususlar aşağıda verilmiştir:

1. Literatürdeki gibi kükürdü yüksek özel kömürler kullanılmamış, çalışmada endüstride kullanılan kömür örnekleri ile çalışılmıştır.
2. Endüstriyel uygulamalarda geçerliliği bakımından termofilik bakteriler tercih edilmemiş, ortam sıcaklıklarına daha yakın sıcaklıklarda etkili olan Thiobacillus türü bakterilerin kullanımı tercih edilmiştir. Thiobacillus türü bakterilerde, kömürdeki kükürdün bulunduğu bileşik açısından çeşitli yapılarda olması mikroorganizmaların ilgi türlerini de sınırlamaktadır. Bu amaçla bütün yanabilir kükürt bileşikleri için etkili olacak şekilde Thiobacillus ferrooxidans ve Thiobacillus thiooxidans mikroorganizmaları birlikte kullanılmıştır.
3. Tane büyüklüğünün kükürt giderimindeki verime olumsuz etki göstermesine rağmen, deney sonuçlarının endüstriyel boyutta uygulanabilirliği açısından optimizasyon, daha iri taneli olan işletme şartlarındaki kömür ile gerçekleştirilmiştir.
4. Besin maddesi olarak literatürde glukoz gibi bazı şekerler kullanılmış olup, çalışmada atık madde durumundaki ve içerisinde yaklaşık % 50 şeker içeren melas kullanılmıştır. Ayrıca melasın içerdiği inorganik tuzlar yardımıyla oluşan sülfatların küle geçmesinin kolaylaşacağı düşünülerek şeker pancarı melası parametre olarak incelenmiştir. Deney sonuçlarından da görüldüğü gibi, melas katkısı yanabilir kükürt miktarını azaltmada saf glukoz maddesi kullanılmasıyla beklenen sonuçlar kadar etkili olmamıştır. Bunun melas içerisindeki safsızlıkların mikroorganizmalar üzerinde toksik etki yapması, şeker konsantrasyonu yönünden ozmotik etki ve yüzey reaksiyonlarını etkilemesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

1. TÜSİAD, 1998, **“21. Yüzyıla Girerken Türkiye’nin Enerji Stratejisinin Değerlendirilmesi”**, Lebib Yalkın Yayınları ve Basım İşleri A.Ş., 27-29, 45, 57, 60, İstanbul.
2. Altaş, M., H. Fikret, E. Çelebi, 1996, **“Türkiye Enerji Sektörünün Gelişimi ve Arz Talep Projeksiyonları”**, Türkiye 6. Enerji Kongresi, Ajans-Türk Matbaacılık Sanayii A.Ş., 60-61, İzmir.
3. Kural, O., 1998, **“Kömür Özellikleri, Teknolojisi ve Çevre İlişkileri”**, Özgün Ofset Matbaacılık A.Ş., 39, 41, 42, İstanbul.
4. Hucko, R. E., Gala, H. B., Jacobsen, P. S., 1988, **“Status of DOE-Sponsored Advanced Coal Cleaning Projects”**, Industrial Practice of Fine Coal Cleaning, R. R. Klimpel, P. T. Luckie, Eds., SME Publication, 159-210.
5. Doğu, G., Y. Ercan, A. Durmaz, M. Çulfaz, 1988, **“Baca Gazı Desülfürizasyon Tesislerinin Türkiye İçin Uygulanabilirlik ve Ekonomikliğinin Araştırılması”**, Gazi Üniversitesi Müh. Mim. Fak., Proje Kod No: 88-4-4, Ankara.
6. Blogov, I. S., 1979, **“Coal Preparation In The Soviet Union”**, Warl Coal, 152-153, May.
7. Lemke, K., 1979, **“Techniques for Reduction of The Sciphor Content of Coal”**, Concentrates No.1 Sala International (Eng. Ed.), 165.

8. Murr, L. E., 1980, **“Minerological Science Engineering”**, Volume 12, 121.
9. Silverman, M. P. J., Rogof, I. W., 1961, **“Bacterial Oxidation of Pyrite Material in Coal”**, Applied and Environmental Microbiology, Volume 9, 491-496, USA.
10. Juszczak, A., Florian, D., Mieczyslaw, K., Helena, W., 1981, **“Microbial Desulphurization of Coal with Thiobacillus Ferrooxidans Bacteria”**, Applied and Environmental Microbiology, Volume 42, No.2, 259-271, USA.
11. Eligwe, C., 1987, **“Microbial Desulphurization of Coal”**, Butterworth & Co., Fuel, Volume 67, 451, Great Britain.
12. Gökçay, F.C., Reyhan, N.Y., 1983, **“Microbial Desulphurization of Lignites by a Thermophilic Bacterium”**, Butterworth & Co., Fuel, Volume 62, 1223-1224, Great Britain.
13. Hoffmann, R.M., Bruce, C.F., Fern, A.P., Hong, H.K., Henry, M.T., 1981, **“Kinetics of Removal of Iron Pyrite From Coal by Microbial Catalysis”**, Applied and Environmental Microbiology, Volume 42, No.2, 259-271, USA.
14. Olsson, G., Liselotte, L., Olle, H., Hans, T.K., 1989, **“Microbial for Desulphurization of Coal The Influence of Leaching Compounds on Their Growth”**, Butterworth & Co., Fuel, Volume 68, 1270-1274, Great Britain.

15. Kargı, F., James, M.R., 1982, **“Removal of Sulphur Compounds from Coal by Thermophilic Organism Sulfolobus Acidocaldarius”**, Applied and Environmental Microbiology, Volume 44, No.4, 878-883, USA.
16. Beyer, M., Hans, G.E., Heribert, A., Joachim, F., 1987, **“Elemental Sulphur in Microbial for Desulphurized Coals”**, Butterworth & Co., Fuel, Volume 66, 551-555, Great Britain.
17. Özbaş, T., Durusoy, T., Tanyolaç, A., Yürüm, Y., 1992, **“The Factors Effecting The Growth Kinetics of Sulfolobus Sulfotaricus, a Sulphur Removing Bacterium”**, Hacettepe University Chemical Engineering and Chemistry Departments, Ankara.
18. Stambaugh, E.P., Miller, J.F., Tam, S.S., Caughan, S.P., Feldmann, H.F., Carlton, H.E., Nack, H., Oxley, J.H., 1977, **“Clean Fuels From Coal”**, C.E.P. Coal Processing Technology, Volume 3, 134-145.
19. Uysal, B. Z., 1991, **“Akışkan Yataklı Yakma Sistemleri”**, Yanma ve Hava Kirliliği Kontrolü I. Ulusal Sempozyumu, Gazi Üniversitesi Müh. Mim. Fak., 100, Ankara.
20. Doğu, G., Y. Ercan, A. Durmaz, M. Çulfaz, 1991, **“Baca Gazı Desülfürizasyon Proseslerinin Genel Değerlendirilmesi”**, Yanma ve Hava Kirliliği Kontrolü I. Ulusal Sempozyumu, Gazi Üniversitesi Müh. Mim. Fak., 228, Ankara.
21. Kural, O., 1986, **“Kömür Teknolojisi ve Kimyası”**, İstanbul.

-
22. Alexander, R. R. and Griffiths, J. M., 1993, "**Basic Biochemical Methods**", Printed in the United States of America, Wiley-Liss, Newyork.
23. Silverman, M.P.J., 1967, "**Bacteriol**", 94,1046.
24. Livesey-Goldblatt, E., Norman, P., Livesey-Goldblatt, D.R., 1983, "**Recent Progress in Biohydrometallurgy**", Assoc. Miner. Sarda-Lalesias, 627, Italy.
25. Torma, A.E., 1977, "**Advances in Biochemical Engineering**", Volume 6, 1-37, New York.
26. Deutsche Sammlung Von Mikroorganismen, "**Catalogue Of Strains**", 1983, German.
27. Dugan, P.R., Apel, W.A., 1978, "**Metallurgical Application of Bacterial Leaching and Related Microbiological Phenamena**", Academic Press, 223-250, New York.
28. Karavaiko, G. I., 1985, "**Microbiological Processes for the Leaching of Metals from Ores**", United Nations Environment Programme, Centre for International Projects, 1-68, Moscow.
29. Detz, C. M., Barvinchak, G., 1979, "**Min. Congr.**", 65,75.



EKLER

EKLER

EK-1

Halen kullanılan ve ticari olarak kullanılabilecek aşamada geliştirilmiş olan SO₂ tutma prosesleri.

A) Halen geniş çapta santrallerde, yanmadan kaynaklanan SO₂'nin tutulmasında kullanılan prosesler.

Proses	Islak Kuru Sistem	Aktif Tutucunun Geri Kazanılıp Kazanılmadığı	Kullanılacak Aktif Madde	Yan Ürün Değerlendirilebilen +Atık Madde	Prosesin Karmaşıklığı	SO ₂ Tutma Kapasitesi (%)	
Kireç-Kireçtaşı	Islak	Geri Kazanılıyor	Kireç-Kireçtaşı	CaSO ₃ , CaSO ₄ Çamurlu	Düşük	90-95	M
Alkali Kül	Islak	Geri Kazanılıyor	Uçucu Kül İçindeki Alkaliler	Kül-alkali Sülfat çamuru	Düşük	95 üzerinde	M
İkili Alkali Sistemler (Oval Alkali)	Islak	Geri Kazanılmıyor (NaOH kısmen Kazanılıyor)	NaOH (veya Karbonat ve Kireç)	Kalsiyum sülfat Çamuru	Orta	95 üzerinde	H St
Kellogg-Weir	Islak	Geri Kazanılmıyor	Kireçtaşı Kireç ve Mg(OH) ₂	Kalsiyum sülfat Jips	Orta	75 üzerinde	A Pı
Wellman-Lord	Islak	Geri Kazanılıyor	NaOH veya Karbonat	Konsantre SO ₂ (H ₂ SO ₄ Üretiminde Kullanılabilir)	Orta	90-97	W L
Mitsubishi	Islak	Geri Kazanılmıyor	Kireç-Kireçtaşı	Jips	Düşük	90 üzerinde	N H
Ma-OX Magnezyum Slurry	Islak	Geri Kazanılıyor	MgO	Konsantre SO ₂ (S veya H ₂ SO ₄ Üretiminde Kullanılabilir)	Yüksek	95 üzerinde	G C
Püskürtmeli Kurutma	Islak	Geri Kazanılıyor	Sodyum Karbonat ve Kireç	Kuru sodyum Sülfat sodyum sülfat Veya kalsiyum Sülfat	Yüksek	80-90 Kireç 90 üzerinde Soda	N

B)Teknolojik gelişimi tamamlanmamış olup kullanıma sunulmuş prosesler.

Proses	Islak Kuru Sistem	Aktif Tutucunun Geri Kazanılıp Kazanılmadığı	Kullanılacak Aktif Madde	Yan Ürün Değerlendirilebilen +Atık Madde	Prosesin Karmaşıklığı	SO ₂ Tutma Kapasitesi (%)	Gel Fi
NH ₃ İkili Alkali	Islak	Geri Kazanılmıyor	NH ₃ ve Kireç	Amonyum sülfat Gübresi	Orta	95'in Üzerinde	Kva Eng Japc
NH ₃ Absorpsiyonu Ve Isısal Rejenerasyonu	Islak	Geri Kazanılmıyor	NH ₃	Konsantre SO ₂ (S veya H ₂ SO ₄ Üretiminde Kullanılabilir	Orta	95 üzerinde	Nilo Con EDF
Alüminyum Sülfat Prosesi	Islak	Geri Kazanılmıyor	Alüminyum Sülfat ve CaCO ₃	Jips	Orta	95-98	Dov Mur Co. Japc
Lurgi Prosesi	Kuru	Geri Kazanılıyor	Aktif Kömür	H ₂ SO ₄	Orta	95 üzerinde	Lurç
Grillo Prosesi	Islak	Geri Kazanılmıyor	Magnezyum Oksit ve Magnezyum Dioksit	Konsantre SO ₂ (H ₂ SO ₄ Üretiminde Kullanılabilir)	Yüksek	95 üzerinde	Gril Wer A.G Aln
Kuru Enjeksiyon	Kuru	Geri Kazanılmıyor	Trona, Sodyum Bikarbonat Kireçtaşı	Na ₂ SO ₃ Na ₂ SO ₄ veya CaSO ₄	Düşük	90-95	Mul
Davy S.H. Prosesi	Islak	Geri Kazanılmıyor	Kireç	Jips	Düşük	90	Saa Lac Hol
Bergbau Forschung	Kuru	Geri Kazanılmıyor	Aktif Kömür Ve Konsantre NH ₃	SO ₂	Yüksek	95 üzerinde	Ber F

C) Santraller dışında kullanılan diğer SO₂ arıtma prosesleri.

Proses	Islak Kuru Sistem	Aktif Tutucunun Geri Kazanılıp Kazanılmadığı	Kullanılacak Aktif Madde	Yan Ürün Değerlendirilebilen +Atık Madde	Prosesin Karmaşıklığı	SO ₂ Tutma Kapasitesi (%)	Geliştiren Firma
Sitrat (Ofizer Sulföl) Flack Boliden	Islak	Geri Kazanılıyor	Sitrik asit ve Sodyum Karbonat	Kükürt	Yüksek	95'in Üzerinde	U.S.Bur Of Mine Falkt Boliden (İsveç) Peabody Eng.(US ve diğer)
Deniz Suyu	Islak	Geri Kazanılmıyor	Deniz Suyu	—	Orta	90	Bromley Berkeley Dethloff Beckmei (Neroes)
Konagowa	Islak	Geri Kazanılmıyor	Su (NH ₃ 'lü Su)	—	Düşük	95-95	Ind. Res Ins. Japo
Bayer Double Contact	Kuru	Geri Kazanılıyor	Oksidasyon Katalizörü	SO ₃	Orta	90-95	Farben Fabrilier Bayer (Almany)
Endoka	Islak	Geri Kazanılmıyor	Su, Kalsit	Kalsiyum Çamuru	Düşük	80	Endoka Mines (Kanada)
ICI Stean Stripping	Islak	Geri Kazanılıyor	Alüminyum Sülfat ve Kireç	Konsantre SO ₂	Orta	90	İmperial Chemica Ind. (İngilter)
Sülfidine	Islak	Geri Kazanılıyor	Xylidine Toluidine	Konsantre SO ₂	Orta	95	Lurgi
Topsoe	Kuru	Geri Kazanılıyor	Vanadyum Pentaoksit Katalizörü	SO ₃	Orta	90-95	Haldor Topsoe Fransa

EK-2**KROZELERİN 800 °C'DA SABİT TARTIMA GETİRİLMESİ**

Kalibrasyonlu ve sıcaklığı 800 °C olan fırına, temiz krozeler yerleştirildi. Krozeler bu sıcaklıkta 3 saat kurutuldu. Sonra krozeler fırından çıkartılıp desikatöre yerleştirildi. 45 dakika desikatörde soğutulup hassas terazide I. tartımları alındı.

Örnek I. Tartım : 21,5614 g

I. tartımları alınan krozeler 800 °C'daki fırına tekrar konuldu. Bir saat 800 °C'da tutulduktan sonra fırından çıkartılıp desikatörde 45 dakika soğutuldu ve hassas terazide II. tartımları alındı.

Örnek II. tartım : 21,5612 g

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

EK-3**KÜL ELDESİ**

Bakteriyel işleme tabi tutulmuş ve süzölmüş kömür örnekleri sıcaklığı 105 °C'a ayarlanmış etüvde 45 dakika kurutulduktan sonra 5 g'ı kül eldesi için havada sabit tartıma getirilmiş krozelere konuldu.

Kömür kademeli yakılarak külü elde edilir. Önce sıcaklığı 350 °C'a ayarlanmış kül fırınına krozelere yerleştirildi. Bir saat 350 °C'da tutulduktan sonra kül fırınının sıcaklığı 500 °C'a çıkartıldı. Bir saat 500 °C'da tutulduktan sonra kül fırınının sıcaklığı 800 °C'a yükseltilerek kömür örnekleri yakıldı. 3 saat 800 °C'da tutulduktan sonra krozelere fırından çıkartılıp desikatörde 45 dakika soğutulularak sabit tartıma getirildi. Hassas terazide I. tartımları alındı.

Örnek I. tartım : 24,1817 g

Sonra 800 °C'daki kül fırınına yerleştirildi ve bir saat tutuldu. Fırından çıkartılıp desikatörde 45 dakika soğutulduktan sonra hassas terazide II. tartımları alındı.

Örnek II. tartım : 24,1814 g

Eğer I. ve II. tartımlar birbirini tutuyorsa sabit tartıma gelmiştir. Eğer tartımlar birbirini tutmuyorsa son iki tartımda virgülden sonra üç rakam birbirine eşitleninceye kadar işlem tekrarlanır.

EK-4**KÜL HESABI**

$$\frac{A - B}{C} \times 100 = \% \text{ KÜL}$$

Burada;

A : Yaktıktan sonra kroze+kül kütlesi

B : Krozenin kütlesi

C : Krozeeye konulan kurutulmuş kömür örneğinin kütlesi

% 5 Thiobacillus ferrooxidans bakteri aşılması için örnek % kül hesabı:

$$\% \text{ Kül} = \frac{24,181 - 21,561}{5,00} \times 100$$

$$\% \text{ Kül} = 52,4$$

EK-5

KÜKÜRT HESAPLAMALARI

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

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

Bakteriyel işleme tabi tutulmuş kömür ve külündeki kükürt %'leri Leco SC-132 kükürt tayin cihazında ölçüldü. Küldeki kükürt içeriği yanmayan kükürtdür. Yanmayan kükürt aşağıdaki şekilde hesaplanır;

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

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

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

% 5 Thiobacillus ferrooxidans bakteri aşılması için yanabilen kükürt yüzdesinin örnek hesabı:

$$\text{Yanmayan Kükürt Miktarı} = (24,181 - 21,561) \times 0,0294$$

$$\text{Yanmayan Kükürt Miktarı} = 0,077$$

$$\text{Yanmayan \% S} = (0,077/5) \times 100$$

$$\text{Yanmayan \% S} = 1,536$$

$$\text{Yanabilen \% S} = \text{Toplam \% S} - \text{Yanmayan \% S}$$

$$\text{Yanabilen \% S} = 3,24 - 1,536$$

$$\text{Yanabilen \% S} = 1,704$$

EK-6**VERİM HESABI**

Deneysel verim; kömürün mikroorganizmalarla muamele edilmesiyle tespit edilen yanabilir kükürtteki azalmanın, muameleden önceki kurutulmuş kömürde tespit edilen yanabilir kükürde yüzde olarak oranıdır.

$$\text{Verim} = \frac{\text{Yanabilir Kükürtteki Azalma}}{\text{Yanabilir Kükürt Miktarı}} \times 100$$

Örnek:

$$\text{Verim} = (2,48 - 1,704) / 2,48 \times 100$$

$$\text{Verim} = \% 31,3$$

ÖZGEÇMİŞ

1973 yılında Giresun'un Görele ilçesinde doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini aynı ilçede tamamladı. 1990 yılında Gazi Üniversitesi Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi Kimya Mühendisliği bölümüne girdi. 1995 yılında lisans programını bitirerek aynı yıl Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim dalında yüksek lisans programına başladı.

