

7880

ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FLASH (ANİ) PİROLİZ SIRASINDA LİNYİT
KÖMÜRLERİNDE BULUNAN KÜKÜRTLÜ BİLEŞİKLERİN
DEĞİŞİMİNİN İNCELENMESİ VE MAGNETİK AYRILMASI

BURHANETTİN ÇİÇEK
7880

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

1988
ANKARA

Y. G.
Yükseköğretim Kurulu
Dokümantasyon Merkezi


ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FLASH (ANİ) PİROLİZ SIRASINDA LİNYİT
KÖMÜRLERİNDE BULUNAN KÜKÜRTLÜ BİLEŞİKLERİN
DEĞİŞİMİNİN İNCELENMESİ VE MAGNETİK AYRILMASI

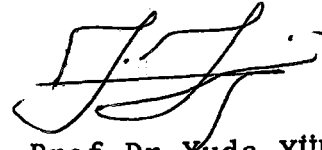
Burhanettin Çiçek

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİMDALI

Bu Tez 17.11.1988 tarihinde Aşağıdaki Jüri Tarafından
.D.Beş.(.95). Not Takdir Edilerek Oybirliği / ~~Oyçokluğu~~
İle Kabul Edilmiştir.


Yard.Doç.Dr.Ali Y.
BİLGESÜ (Danışman)


Prof.Dr.Aral OLCAY



Prof.Dr.Yuda YÜRÜM



ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

FLASH (ANİ) PİROLİZ SİRASINDA LİNYİT
KÖMÜRLERİNDE BULUNAN KÜKÜRTLÜ BİLEŞİKLERİN
DEĞİŞİMİNİN İNCELENMESİ VE MAGNETİK AYRILMASI

Burhanettin Çiçek

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman : Yard. Doç. Dr. Ali Yavuz Bilgesü

1988, Sayfa : 81

Jüri : Yard. Doç. Dr. Ali Yavuz Bilgesü

Prof.Dr. Aral Olcay
Prof.Dr. Yuda Yürüm

Bu çalışmanın amacı Tunçbilek linyitinden yalnızca flash piroliz ve flash pirolizi takiben magnetik ayırma ile kükürt yüzdesi düşük char üretiminin araştırılmasıdır.

Flash piroliz deneyleri, 1.50 m yüksekliğinde ve 7.5 cm iç çapında paslanmaz çelik reaktörde gerçekleştirilmiştir. Öğütülmüş kömür, reaktörün üstünden bir sonsuz vida ile beslenmiş ve reaktörün altına monte edilmiş kollektörde toplanmıştır. Gaz ürünler iki tane seri bağlı yoğunlaştırıcıdan geçirilerek yoğunlaşabilen kısım ayrılmış ve ileriki analizler için saklanmıştır. Magnetik ayırma işlemlerinde ise bir sabit magnet kullanılmıştır.

Deneyler parçacık büyüklüğünün etkisini incelemek amacı ile iki farklı parçacık büyüklüğünde yürütülmüş ve klasik piroliz sonuçlarının aksine parçacık çapının kükürt giderilmesinde önemli bir rol oynadığı gözlenmiştir. Parçacık çapı ne kadar küçük olursa kalma süresi okadar artar ve okadar daha fazla kükürt giderilmesi sağlanır.

Flash piroliz deneyleri 400 °C ile 800 °C arasında 9 farklı sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Kömürün kükürt içeriği ısıtma ile 650 °C a kadar sürekli olarak düşmüş ve daha sonra sıcaklıkla yükselmeye başlamıştır.

Bu çalışmada kullanılan Tunçbilek linyitinin % 2.31 olan kükürt miktarı deneysel olarak bulunduğumuz optimum sıcaklık olan 650 °C da ki flash pirolizi ile %1.50'ye düşürülmüştür. Bu da % 35 oranında kükürt giderilmesi demektir. Magnetik ayırma kademesinde ise %1.21 olan daha ileri bir seviyeye ulaşılmıştır. Bunun sebebi de piritin piroliz ortamında, pirotite dönüşmesi ve piroti-tin magnetik süseptibilitesinin piritinkinden 11000 kez daha yüksek olmasıdır.

ANAHTAR KELİMELELER : Flash Piroliz, Pirit, Magnetik Ayırma

ABSTRACT

Masters Thesis

INVESTIGATION OF THE CHANGE OF SULFUR COMPOUNDS IN LIGNITE BY FLASH PYROLYSIS AND THE ENSUING MAGNETIC SEPARATION

Burhanettin Çiçek

Ankara University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemical Engineering

Supervisor : Asst. Prof. Dr. Ali Yavuz Bilgesü

1988, Page : 81

Jury : Asst. Prof. Dr. Ali Yavuz Bilgesü

Prof.Dr. Aral Olcay
Prof.Dr. Yuda Yürüm

The purpose of this work is to investigate the production of low sulfur char from Tunçbilek lignite by flash pyrolysis alone and by flash pyrolysis followed by magnetic separation.

Flash pyrolysis experiments were carried out in a stainless steel reactor of 1.50 m height and 7.5 cm inside diameter. Grained coal was fed at the top through screw feeder being passed to a collector connected to the bottom of the reactor. Gaseous products were partially condensed in two serially connected condensers before their release into the atmosphere. The liquefied fractions were stored for future analysis. A permanent magnet was harnessed to effect magnetic separation.

Experiments were conducted with particles of two different sizes in order to examine the effect of particle size on sulfur removal. Contrary to classical pyrolysis results, particle size was found to play an important role here : The smaller the particle size, the longer the retention time and the higher the desulfurization.

Flash pyrolysis experiments were performed at 9 different temperatures between 400 °C and 800 °C. The sulfur content of coal fell continuously with heating until about 650 °C and then began to rise with temperature.

For the Tunçbilek lignite, researched in this work, the sulfur content was reduced from 2.31 % 1.50% by flash pyrolysis alone operating at the experimentally determined optimum temperature of 650 C. This amounts to a 35 % removal. Further reduction was achieved to a level of 1.21 % at the magnetic separation stage. The key to this reduction is the fact that the magnetic susceptibility of pyrrhotite is about 11000 times greater than that of pyrite and decomposition of latter to the former by flash pyrolysis.

KEY WORDS : Flash Pyrolysis, Pyrite, Magnetic Separation



TEŞEKKÜR

Tez konumun seğimine, ęalıřmalarımın ynlendirilmesi ve sonuğlandırılmasına değerli bilgi ve nerileri ile büyük katkılarda bulunmuş olan tez hocam sayın Yard. Doç. Dr. Ali Y. Bilgesü'ye en iğten teőekkrlerimi sunarım. Ayrıca ęalıřmalarım sırasında, maddi ve manevi yardımlarını esirgemeyen bütün hocalarıma ve ęalıřma arkadaşlarıma teőekkürü borę bilirim.

Fizik Mühendisliği Bölümü ğretim yesi Doç.Dr. ęelik Tarımcı'ya da ayırma ęalıřmalarında kullandığımız magneti sağladığı ve diğer magnetlerimizin gğlerinin lęlmesinde gösterdiği kolaylıklardan dolayı teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iii
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER	x
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	xi
TABLoların LİSTESİ	xiii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI	8
2.1. Piroliz	8
2.1.1. Kömürün pirolizi	8
2.1.2. Kömürün pirolizine deney şartlarının etkisi	9
2.1.3. Yavaş piroliz	10
2.1.4. Flash piroliz	11
2.1.4.1. Tutsak numune tekniği	12
2.1.4.2. Sürekli kömür akış tekniği ..	12
2.2. Kükürt	14
2.2.1. Kükürdün kömürde bulunuş şekilleri ...	14
2.2.2. Kömürdeki kükürdün sıcaklıkla davranışı	15
2.3. Magnetik Ayırma	19
3. MATERYAL VE METOD	31
3.1. Kullanılan Kömür	31
3.2. Deney Sistemi	33

3.2.1. Flash piroliz	33
3.2.1.1. Besleme ünitesi	37
3.2.1.2. Reaktör (Retort)	37
3.2.1.3. Yoğunlaştırıcılar	40
3.2.1.4. Sıcaklık kontrol sistemi	41
3.2.2. Magnetik ayırma	42
3.2.2.1. Besleme bölümü	42
3.2.2.2. Ayırma bölümü	42
3.2.2.3. Toplama bölümü	45
3.3. Deney Yöntemi	46
4. DENEYSEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRİLMESİ	47
4.1. Flash Piroliz	47
4.2. Magnetik Ayırma	53
4.3. Kükürt Türü Analizleri	56
5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	70
KAYNAKLAR	72
EK-A. Kullanılan Analiz Yöntemleri	76
A.1. Toplam Kükürt Tayini	76
A.2. Sülfat Kükürdü Tayini	78
A.3. Piritik Kükürt Tayini	80

SİMGELER

- T : Sıcaklık, °C
S_T : Toplam kükürt, %
S_S : Sülfat kükürdü, %
S_s : Sülfür kükürdü, %
S_P : Piritik kükürt, %
S_p : Pirotit kükürdü, %
S_O : Organik kükürt, %

KISALTMALAR

- kt : Kuru temel
kkt : Kuru külsüz temel
UM : Uçucu madde
S.Kar. : Sabit karbon

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1 Murray (1977), tarafından yapılan çalışmada magnetik alandan geçiş sayısına karşılık toplam kükürt değişimi	22
Şekil 3.1 Flash piroliz deney sistemi	34
Şekil 3.2 Flash piroliz deney sistemi	36
Şekil 3.3 Besleme ünitesi	38
Şekil 3.4 Reaktör (Retort)	39
Şekil 3.5 Magnetik ayırma düzeneği	43
Şekil 3.6 Magnetik ayırma düzeneği	44
Şekil 4.1 Yüzde toplam ağırlık kaybının flash piroliz sıcaklığı ile değişimi	50
Şekil 4.2 Uçucu madde miktarında yüzde azalma	52
Şekil 4.3 Magnetik ayırmadan sonra +0.2 mm fraksiyonunun temiz ve atık kısımlarda kül değişimleri	54
Şekil 4.4 Magnetik ayırmadan sonra -0.1 mm fraksiyonunun temiz ve atık kısımlarda kül değişimleri	55
Şekil 4.5 -0.1 mm fraksiyonu magnetik ayırmadan önce ve sonra toplam kükürt değişimleri	55
Şekil 4.6 +0.2 mm fraksiyonu magnetik ayırmadan önce ve sonra toplam kükürt değişimleri	56
Şekil 4.7 Flash piroliz sonrası charlarında % toplam kükürt azalması	63
Şekil 4.8 -0.1 mm fraksiyonunun flash piroliz	

charların daki kükürt türlerinin piroliz
sıcaklığı ile değişimi 65

Şekil 4.9 +0.2 mm fraksiyonunun flash piroliz
charların daki kükürt türlerinin piroliz
sıcaklığı ile değişimi 66



TABLULARIN LİSTESİ

	Sayfa
Tablo 2.1 Ayırmadan önceki ve sonraki kükürt yüzdeleri	22
Tablo 2.2 Male tarafından yapılan çalışmanın sonuçları	23
Tablo 2.3 Yurovskii ve Remenskinov tarafından Sovyet kömürleri ile yapılan çalışma sonuçlarının özeti	26
Tablo 2.4 Ergun vd. tarafından yapılan, sıcaklığın, kalma süresinin ve atmosferin magnetik ayırmaya etkisi çalışmalarının özeti sonuçları	28
Tablo 3.1 Dört farklı kömürün kükürt dağılımları	32
Tablo 3.2 Tunçbilek linyitinin kısa ve elementel analizi	33
Tablo 4.1 Char veriminin flash piroliz sıcaklığı ile değişimi	48
Tablo 4.2 Flash piroliz ile elde edilen charların kısa analizleri (% kt)	52
Tablo 4.3 Flash piroliz ile elde edilen charların elementel analizleri (% kkt)	53
Tablo 4.4 Magnetik ayırmadan sonra temiz ve atık kısımların yüzdeleri	54
Tablo 4.5 Flash piroliz charlarında kükürt dağılımı (%kt)	58

Tablo 4.6 Magnetik ayırma sonrası temiz kısımda kükürt dağılımı	59
Tablo 4.7 -0.1 mm fraksiyonu flash piroliz charları kükürt dağılımı	62
Tablo 4.8 +0.2 mm fraksiyonu flash piroliz charları kükürt dağılımı	64
Tablo 4.9 -0.1 mm fraksiyonu flash piroliz charları- nın magnetik ayırmadan sonra temiz kısımda kükürt dağılımı	68
Tablo 4.10 +0.2 mm fraksiyonu flash piroliz charları- nın magnetik ayırmadan sonra temiz kısımda kükürt dağılımı	69

1. GİRİŞ

Teknolojik gelişme ile birlikte enerji tüketimi de hızla artmıştır. 2100 lü yıllarda enerjiye olan ihtiyacın bugünkünün yaklaşık 9 misli olacağı tahmin edilmektedir. Bugün bu ihtiyacın % 90'ı fosil yakıtlardan karşılanmakta, fosil yakıtların içinde birinci sırayı kömür alırken geri kalanının önemli bir kısmını petrol oluşturmaktadır. Dünyada bir yılda tüketilen petrol miktarı gözönüne alındığında bugüne kadar ispat edilmiş petrol rezervlerinin en geç 40-50 yıl içinde tükeneceği tahmin edilmektedir. Aynı zamanda petrol insanlık için lüzumlu bir çok kimyasal maddenin üretilmesinde vazgeçilmez bir kaynaktır. Bunun sonucunda petrolün enerji olarak tüketilmesinin azaltılması, daha çok kimyasal hammadde üretiminde kullanılıp, bundan doğacak enerji açığının diğer kaynaklarca karşılanması çalışmaları ve politikası dünya çapında hız kazanmıştır. Bunu bütün Avrupa ülkelerinin, son yıllarda doğal gaz kullanımına önem vermesinden ve Amerika'nın da 70 li yıllarda kullandığı petrol miktarını sabit tutmaya çalışması, hatta 80 li yıllardaki tüketimini 70 li yıllardakinden aşağıya çekmesinden anlayabiliriz.

Bütün bunların sonucu olarak, ileride petrolden enerji yönünden doğabilecek açığı kapatmak üzere yapılan çalışmalar dört ana başlık altında toplanmaktadır.

1. Mevcut enerji kaynaklarının özelliklerinin belirlenmesi

2. Özellikleri belirlenen yakıtların kalitelerinin arttırılması

3. Yakıtların özelliklerine göre daha efektif kullanım teknolojilerinin geliştirilmesi

4. Yeni enerji kaynaklarının geliştirilmesi

Ülkemiz açısından enerji durumu gözden geçirildiğinde, Türkiye'deki petrol rezervlerinin yok denilebilecek kadar az olduğu, taşkömürünün sadece Zonguldak çevresinden çıktığı, üretimi ihtiyacı karşılamadığı gibi kalitesinin de yüksek olmadığı, bunlara karşılık linyit kömürünün düşük kaliteli olmakla birlikte bütün yurtçapına dağılmış ve dünya ölçülerine göre büyük sayılabilecek rezervlere sahip olduğu bilinmektedir.

Kömür kaynaklarımızın büyük bir kısmını linyitler teşkil ettiğinden özellikle düşük kaliteli linyitlerin değerlendirilmesi ve kalitelerinin yükseltilmesi büyük önem taşımaktadır.

Gerek enerji üretimi, gerekse diğer amaçlarla kömür kullanımı bir takım problemleri de birlikte getirmektedir. Bu problemlerin en büyüğü çevre kirlenmesidir. Bunu yurt çapında, özellikle kış aylarında görmekteyiz. Kullanılan yakıtların evsafının düşük olması, kalitesinin yükseltilmesi için gerekli işlemlerden geçirilmemesi, kullanımda seçilen yöntemlerin yanlış olması ya da efektif olmaması bu kirliliğin en önemli sebepleridir.

Doğaya en çok zarar veren faktörlerden biri de

yakıtın tabiatında bulunan kükürt ve azottur. Kükürt ve azot yanma ile oksitlerine, havadaki nem ile de asitlerine dönüşür. Yağışlar veya yoğuşma ile yeryüzüne inen ve asit yağmuru adı verilen bu oluşum, yoğun enerji kullanan birçok ülkede, tabiatın ölüm sebebi olarak görülmekte, bütün canlı hayatını çok ciddi bir şekilde tehdit ettiği gibi, korozif etki gösterdiğinden bütün yapı malzemelerinin ömrünü kısaltarak yerleşim merkezleri ve sanayi kuruluşlarında maddi yönü büyük boyutlara ulaşan zararlara sebep olmaktadır.

Metallurjide de, metal üretiminde kullanılan kok veya kömürün yapısında bulunan kükürt ve azot gibi maddeler üretilen metallerin kalitesini etkilemektedir.

Kömürlerin efektif olarak kullanılmalari ve çevre kirlenmesi sebeplerinin istenilen limitlere düşürülmesi için yapılan çalışmalar üç ana başlık altında toplanabilir.

i. Kömürün kullanımdan önce kalitesinin yükseltilmesi

ii. Yanma sırasında önlemler alınması

iii. Yanma işleminden sonra çevre kirlenmesinin önlenmesi

i.) Bu çalışmaların yapılabilmesi veya kaliteyi arttırıcı çalışmaların bir kömüre uygulanabilmesi için kömürün bazı özelliklerinin çok iyi bilinmesi gerekmektedir. Örneğin kömürdeki inorganik materyalin hangi ölçülerde dağıldığı, piritik ve sülfat kükürdü gibi

inorganik maddelerin dağılımı, kömürün kül ve nem içeriği vs. bilinmelidir. Bazı kömürlerde inorganik materyalin kömür tabakaları arasında katmanlar halinde bulunduğu, parçalı öğütmeden sonra uygulanacak basit bir ayırma işlemi ile organik kısmın kolayca zenginleştiği bilinmektedir. Bazı kömürlerde ise inorganik maddelerin organik materyal içinde çok homojen olarak dağıldığı (dağılımın boyutları da önemlidir), ancak çok ince öğütme ve büyük oranda organik madde kayıpları göze alınarak, kalitenin arttırılabileceği bunun ise ekonomik olmadığı görülmektedir.

Kömürlerin yukarıda anlatılan özelliklerinden dolayı kalitelerine uygun ayırma işlemleri biyolojik, kimyasal ve fiziksel olarak sınıflandırılır.

Biyolojik yöntemlerde, kömürdeki kükürtlü bileşiklerden piritik karakterde olanlarının, Thiobacillus, Sulfolobus, vs. gibi mikroorganizmalar ile sülfat kükürdüne dönüştürülmesi amaçlanmaktadır (Kargı 1982). Prosesin yürümesi için hava oksijeni ile temas gerekmektedir, bundan dolayı da kolay okside olabilen linyit türü kömürlerde önemli derecede ısı kayıpları olmaktadır. Ayrıca bugüne kadar laboratuvar şartlarında denenen bu yöntemlerin tesirli olabilmesi için bir kaç aydan daha uzun süreye ihtiyaç duyulmasında ekonomik uygulanabilirliğini ortadan kaldırmaktadır.

Fiziksel yöntemler kömürlerin kalitesinin arttırılmasında en çok kullanılan yöntemlerdir. Bu işlemler

bir çoğu (hidrosiklonlar, pneumatik ayırıcılar, köpük

yüzdürme (froth floating), yüzme-çökme (float-sink) gibi kömürdeki organik yapı ile inorganik yapı arasındaki yoğunluk farkına dayanır. Organik kısmın yoğunluğu 1.2-1.4 g/cm³ arasında iken, inorganik kısmın yoğunluğu 2.5 g/cm³ ün üzerinde, piritin yoğunluğu ise 5.0 g/cm³ civarındadır. Bu büyük yoğunluk farkı, kömür içindeki dağılımına bağlı olarak, inorganik kısmın organik yapıdan ayrılmasına imkan vermektedir (Male 1984, Hise 1982).

İnorganik kısım ile organik kısım arasındaki yoğunluk farkına dayanan bu ayırma işlemleri, inorganik materyalin organik kısım içinde mikroskobik partiküller halinde dağılması durumunda yetersiz kalmaktadır. Dolayısı ile yeni ayırma işlemleri üzerinde çalışılmaktadır. Su içinde askıda bulunan kömür ve inorganik parçacıkların yüzey özelliklerine bağlı olarak hidrofobik kömür parçacıkları hidrofilik minerallerden ayrılabilirdiği gibi yağ aglomerasyonu ile de kömür parçacıkları yağ ile kaplanarak aglomere olmakta ve inorganik kısımdan ayrılabilmektedir (Leonard vd. 1981).

Ayrıca kömürdeki organik kısım ile inorganik kısmın magnetik özelliklerinin farklı olmasına dayanarak yapılan çalışmalarda fiziksel yöntemlere örnek olarak gösterilebilir. Bu konu sonraki bölümlerde daha geniş olarak açıklanacaktır.

Kimyasal yöntemler ise piroliz, bazik ve asidik maddeler ile ekstraksiyon, yükseltgeme ve indirgeme olarak özetlenebilir. Bazik ve asidik maddeler ile ekstraksiyonda da amaç genelde, kömür içindeki kükürdün

kimyasal reaksiyonlarla çözülerek uzaklaştırılmasıdır.

ii.) Yanma sırasında alınan önlemler çok dar sahada olup bugünkü tatbikatı ile kömürün yanması esnasında teşekkül eden SO_2 nin CaO ile $CaSO_4$ halinde bağlanmasıdır. Özellikle kükürdü yüksek kömürlerin çevre kirlenmesini azaltması ve kullanılabilirliğinin artırılması yönünden önem kazanmaktadır. Bu yöntemde, akışkan yatak kullanılması halinde, baca gazından çıkacak olan SO_2 nin %98 inin tutulabildiği literatürde görülmektedir (Plass vd. 1987).

iii.) Yanma işleminden sonra ise çeşitli adsorbentler kullanılabildiği gibi baca gazı çeşitli alkali çözeltiler ile yıkanarak kükürt oksitleri tutulabilir. Ancak kömürde yüksek yüzdelerde bulunan kükürt yandıktan sonra çok seyreltik hale gelmekte ve çok fazla miktardaki baca gazının işleme tabi tutulmasını gerektirmektedir (Vestal 1969). Ayrıca elektrofiltre sistemleri ile baca gazı ile birlikte çevreye atılan partiküller tutulabildiği gibi baca gazındaki gazların sürekli olarak dedekte edilmesi ile CO miktarına göre yakma havasının ayarlandığı otomatik sistemlerle de tam yanmanın sağlanması mümkündür.

Şimdiye kadar anlatılan konulardan da anlaşılacağı gibi kömürün nem ve mineral madde miktarının azaltılarak kalitesinin yükseltilmesi çalışmalarında kömürdeki kükürt miktarının azaltılması en önemli unsur-

lardan biridir. Yanmadan önce kömüre uygulanan biyolojik

ve kimyasal yöntemlerle fiziksel yöntemlerin bir çoğu, yanma esnasında ve yanmadan sonra alınan önlemlerin büyük bir kısmı, kömürdeki kükürt ve yanma ile oluşan kükürtlü bileşiklerin azaltılmasını hedeflemiştir.

Bütün bunların ışığında, Türkiye'deki kömürlerin büyük bir kısmını linyitlerin teşkil etmesi, kükürt içeriklerinin yüksek olması, kömürlerin efektif ve çevre kirlenmesine sebep olmadan kullanılması gereği, kükürt problemi çözümünü ön plana getirmektedir.

Bu çalışmada da kömür içindeki piritik kükürdün magnetik özelliğinden faydalanarak kömürden ayrılması ile kükürt miktarının düşürülmesi amaçlanmıştır. Pirit zayıf paramagnetik özellik göstermekte fakat bu özelliği verimli bir ayırmaya yetmemektedir. Kömürün önce değişik sıcaklıklarda flash piroliz işlemine tabi tutularak, piritin magnetik özelliği daha yüksek olan formlara, pirotite, dönüştürülmesi ve magnetik alan içerisinde geçirilmek sureti ile kömürden ayrılması, bu ayırmaya partikül boyutu ile flash piroliz sıcaklığının etkisinin incelenmesi bu çalışmanın amacını teşkil etmektedir.

2. GENEL BİLGİLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Piroliz

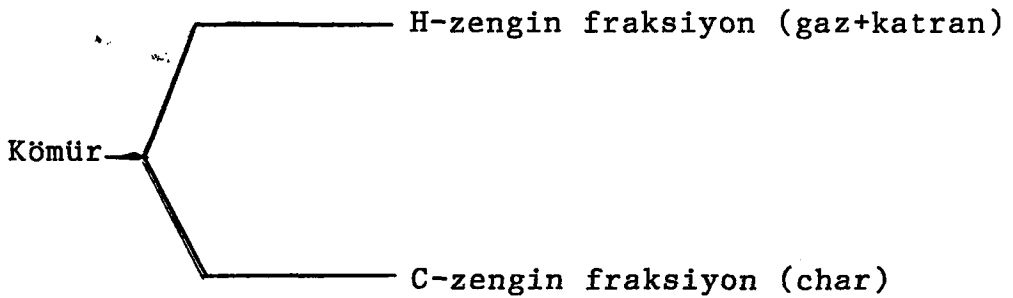
Kömür ısıtılma işleme tabi tutulduğunda bozulan esas olarak organik bir maddedir. Heterojen bir yapıya sahip olmasına rağmen yapısını aydınlatmak için oldukça fazla çalışmalar yapılmıştır.

2.1.1. Kömürün pirolizi

Kömür inert atmosferde ısıtıldığında parçalanarak iki fraksiyona ayrılır.

1. Hidrojence zengin uçucu fraksiyon; soğutulduğunda yoğunlaşamayan gazlar ve yoğunlaşan organik bileşiklerden oluşmaktadır.

2. Karbonca zengin katı fraksiyon ya da char



Kömür, yapısındaki en zayıf bağların kopması ile bozunur. En zayıf bağlar, metilen, oksijen ve aromatik

bloklar arasındaki sülfür köprüleridir. Bu bağların kop-

ması ile, bir kısmı deney şartlarında uçucu olan çok sayıda radikal bileşikler oluşur. Bu radikaller çok reaktiftirler ve kraking gibi ikincil reaksiyonlara uğrarlar. Hidrojen katılması ile radikallerin stabilizasyonu uçucu bileşikleri oluşturur. Uçucu ve uçucu olmayan radikallerin birleşmesi ile oluşan polimerizasyon reaksiyonları neticesinde katı, char, parçacıkları oluşur. Karbonca zengilemiş olan char kömüre kıyasla daha aromatik bir yapıya sahiptir. Radikallerin kararlı hale geçmeleri ile oluşan uçucu ürünler de ikincil gaz fazı reaksiyonlarına uğrayabilirler.

2.1.2. Kömürün pirolizine deney şartlarının etkisi

Kömürün pirolizi hem kimyasal hem de fiziksel değişimlerin gözleendiği bir seri kompleks reaksiyonlar neticesinde gerçekleşir. Piroliz prosesindeki en önemli faktörler,

kömürün rankı

parçacık boyutu

sıcaklık

ısıtma hızı

atmosfer

basınç

reaktör konfigürasyonu

olarak sıralanabilir. Bazı faktörler birbirine bağlıdır.

Örneğin, parçacık boyutu değiştiğinde ısınma hızının da değişeceği açıktır. Kömürün piroliz çalışmaları, ısıtma hızı ve kalma süresi açısından iki ana çalışma alanında incelenmiştir.

1. Yavaş ısıtma

Isıtma hızı $1-10^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ dır. Bu araştırma çelik endüstrisinde kok yapımında yoğunlaşmıştır.

2. Hızlı ısıtma

Isıtma hızı $10^2/\text{dk}$ mertebesindedir. Yakın zamanlarda kömürün flash piroliz ile sıvı yakıtlara veya kimyasallara dönüşümü incelenmektedir. Uçucu madde ve katran verimini arttırmak için genellikle ortama hidrojen takviye edilir ve bu da hidropiroliz olarak adlandırılır.

2.1.3. Yavaş piroliz

Düşük ısıtma hızları ile kömürün parçalanma çalışmalarında en çok kullanılan yöntem termogravimetrik tekniktir. Bu teknikte kütle kaybı zamana göre sürekli olarak ölçülür. Gaz fazı aynı anda gaz kromatografisi ve/veya kütle spektrometresi ile analiz edilerek piroliz ürünleri aydınlatılabilir. Tüm parçalanma prosesi üç kademede incelenir.

1. Belli bir sıcaklığın, T_d , altında çok az kütle azalması gözlenir.

2. Aktif bozunma T_d nin üzerinde gerçekleşir.

Metan, hafif uçucular ve katran oluşur. Kömürün oksijen

açısından zengin olması halinde önemli miktarda CO_2 ve H_2O açığa çıkar. Aktif bozunma genellikle $450^\circ C$ a kadar devam eder.

3. Daha yüksek sıcaklıklarda kondensasyon reaksiyonları gerçekleşir, H_2 ve CO oluşur.

Ayrıca ürün oluşumuna basıncın etkisinde incelenmiştir. Basıncın arttırılması, katran oluşumunda azalma ile neticelenmektedir. Basınç, uçucu ürünlerin parçacık dışına difüzyonunu inhibe eder. Dolayısı ile dışarı çıkamayan bu bileşekler ikincil kraking reaksiyonlarına uğrarlar ve katran verimini düşürerek gaz oluşumunu arttırırlar. Diğer yandan ısıtma hızının arttırılması ile katran verimi artar. Daha yüksek ısıtma hızında, birim zamanda daha çok piroliz ürünü oluşur. Aynı şekilde parçacık boyutunun büyütülmesi ikincil kraking reaksiyonlarını arttırır.

2.1.4. Flash piroliz

Flash pirolizde, kısa olan reaksiyon süresi (1 s ya da daha az) ve oluşan uçucuların ortamdan hızla uzaklaştırılması ile ikincil reaksiyonlar minimuma iner. Parçacık boyutunun büyük olması, ısının parçacık içine ve oluşan uçucuların parçacık dışına difüzyonu için gerekli süreyi arttırdığından flash piroliz küçük boyutlu parçacıklar ile gerçekleştirilir.

Flash piroliz deney teknikleri iki genel sınıfa

ayrılabilir.

1. Tutsak (captive) numune tekniğinde kömür numunesi deney süresince sabit bir yatakta tutulmaktadır.

2. Sürekli kömür akışı tekniğinde ise kömür sürekli olarak beslenir ve dışarı alınır.

2.1.4.1. Tutsak numune tekniği

Bu teknikte çok az miktarda kömür numunesi (5-200 mg) ağırlığı bilinen paslanmaz çelik levha üzerine serilir ve levha ısıtıcı elemanın uçlarına bağlanarak elektrikle ısıtılır. Levha deney süresince metal bir kapak ile kapatılır. Char levha üzerinde kalır ve gravimetrik olarak ölçülür. Katran ise reaksiyon kabının iç duvarına sarılan alüminyum folyo üzerinde yoğunlaşır. Folyeler tartılır ve üzerindeki katran metilen klorür ya da THF gibi çözücülerle alınır.

2.1.4.2. Sürekli kömür akış tekniği

Sürekli kömür akışlı çalışmalarda en çok kullanılan sistemler; akışkan yataklar, sürüklemeli akış reaktörleri ve serbest düşmeli reaktörlerdir.

Akışkan yataklarda kömür önceden ısıtılan ve genellikle kum içeren yataktan bir inert gaz ile geçirilerek pirolize uğratılır. Ticari ölçekte çalışan COED

prosesinde bu yöntem kullanılmaktadır.

Daha yaygın kullanılan ve laminer akışlı reaktör de denilen sürüklemeli akış reaktörlerinde kömür partikülleri birincil inert gaz akımı ile taşınarak dikey konumdaki reaktöre verilir. Bu sırada ön ısıtmaya tabi tutulmuş ikincil inert gaz, ısıtma hızını arttırmak amacı ile laminer akış şartlarında reaktörde yukarıdan aşağıya doğru geçirilir. Bir toplayıcıda toplanan partiküller ve uçucu ürünler siklondan geçirilerek ayrıştırılır. Bu yöntemde ikincil inert gazın akış hızı ya da hareketli olan toplayıcının konumu değiştirilerek kalma süresi ayarlanabilmektedir.

Serbest düşmeli reaktörlerde, reaktöre üstten beslenen kömür önceden ısıtılan reaktörde serbest düşme sırasında pirolize uğrayarak sistemi terk eder. Serbest düşmeli reaktörlerde kalma süresi partikül büyüklüğüne ve reaktör uzunluğuna bağlıdır. Feldman (1970), 0.15-0.30 mm boyutundaki partiküller için 91 cm lik reaksiyon bölgesinde kalma süresini 0.33 sn, Mosely ve Paterson (1967) 0.1-0.15 mm boyutundaki partiküllerin 137 cm lik reaksiyon bölgesinde kalma süresini 0.5 sn olarak bulmuşlardır (Howard 1981).

2.2. Kükürt

2.2.1. Kükürdün kömürde bulunuş şekilleri

Kömürdeki toplam kükürt % 0.2 ile % 10.0 arasında değişirken çoğu numunede % 0.1 ile % 4.0 arasındadır. Geleneksel olarak kömürdeki kükürt iki grupta incelenir (Attar 1977).

1. Organik kükürt
2. İnorganik kükürt

Organik kükürt kömürün hidrokarbon yapısına bağlı olan kükürttür. Başıca tiyoller, sülfürler, disülfürler ve tiyofen türevleri halinde bulunur. İnorganik kükürt de esas olarak iki formda incelenir.

- i. sülfat kükürdü
- ii. piritik kükürt

Sülfat kükürdü, demir, kalsiyum ve baryum sülfatları halinde bulunur. Miktarı kömürün hava ile temas süresine bağlı olarak artar (Gluskoter 1975: Attar'dan 1977). % 0.1 den yüksek sülfat kükürdü kömürün oksidasyona uğradığının bir göstergesidir (Daugherty 1981).

İNorganik kükürdün çoğu pirit halinde olduğundan pirit kelimesi inorganik kükürt manasına kullanılır olmuştur. FeS_2 formundaki pirit iki farklı kristal yapısında görülür. Birincisi 5.0 g/cm^3 yoğunlukta kübik kristal yapılı pirit ikincisi ise 4.8 g/cm^3 yoğunlukta rombik kristal yapılı markazittir. Kimyasal reaktiviteleri benzer olduğundan genelde ikisi de pirit adı altında

incelenir. Ancak markazit kömürdeki karbon yapısı tarafından daha fazla sarılmıştır ve fiziksel olarak ayrılabilmesi için kömürün çok ince öğütülmüş olması gerekir (Attar 1977).

Kömürdeki kükürt bileşiklerinin sınıflandırılması, ASTM part 26 D-2492, British Standard Institution, BS 1016 ve International Organization for standardization, standartlarına göre şu şekilde yapılmaktadır.

1. Sülfat Kükürdü : Kaynayan 5 N HCl içinde çözünen sülfata eşdeğer

2. Piritik Kükürt : Kaynayan 2 N HNO₃ içinde çözünen demire eşdeğer

3. Organik Kükürt : Toplam kükürt ile inorganik kükürdün farkı

2.2.2. Kömürdeki kükürdün sıcaklıkla davranışı

Piroliz esnasında kükürdün değişik formlarının uğradığı reaksiyonlar sistematik bir şekilde ilk olarak Powell (1920) tarafından incelenmiştir. Powell'a göre,

1. Piritik kükürt 300-600 °C sıcaklıkları arasında indirgen ortamın etkisi ile demir sülfür, pirotit ve hidrojen sülfür vermektedir.

2. Organik kükürdün bir kısmı 500°C in altında gaz fazındaki hidrojen ile reaksiyona girer, birazı da uçucu hale geçerek katran içinde kalır.

3. Demir sülfür ve pirotitin bir kısmı 500 °C de

kömürdeki karbon yapısı ile reaksiyona girmekte ancak bu reaksiyon 700°C üzerinde önem kazanarak chardaki kükürt miktarı hızlı bir artış göstermektedir.

4. Sülfatların sülfüre indirgenmesi 500°C de tamamlanmaktadır.

Powell'ın bu sonuçları Attar (1977) tarafından yapılan literatür araştırması ile de doğrulanmakta kısaca şu sonuçlar verilmektedir.

1. Kömür partikül boyutunun küçültülmesi kükürt ayrılmasını arttırır. Çünkü kömür yapısı tarafından kaplanmış olan markazit de açığa çıkar.

2. 1400°C sıcaklığa kadar, kömürdeki kükürt ısıl bozunma işlemleri ile tamamen uzaklaştırılamaz. Kükürt hem inorganik hem de organik yapıda kalır.

3. Uçucu madde yüzdesi yüksek olduğu zaman gaz faza geçen kükürt miktarı artar.

4. Kükürt giderme işlemi 800°C da bir platoya erişir. Sıcaklığın daha fazla yükseltilmesi kükürt uzaklaşmasına bir katkıda bulunmaz.

Kazmina (1971), 1000°C sıcaklığına kadar karbonizasyona uğratılmış kömürdeki kükürdün termodinamik olarak sabit kaldığını ve başlıca,

i. Sülfür kükürdü (Demir ve diğer metallerin sülfürleri, toplamın % 20-30 kadarı)

ii. Organik kükürt (Kalan % 70-80 kadarı) olarak sınıflanabileceğini belirtmiştir. Ayrıca kömürdeki bütün kükürdün uzaklaştırılabilmesi için $2100-2200^{\circ}\text{C}$ sıcaklığa kadar ısıtılması gerektiğini, organik kükürdün

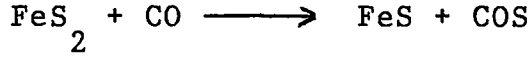
ısıtmanın başlaması ile beraber uzaklaşmaya başladığını fakat diğer kükürt türleri kadar olmadığını ve 1600 °C da ancak % 20 sinin uzaklaştırılabildiğini, süreyi uzatmanın hiç bir yarar sağlamadığını gözlemiştir.

Aranov (1968), kok üretme tesislerinde kömüre ilk uygulanan işlemin mekanik temizleme olduğunu, böylece mineral kükürt bileşiklerinin özellikle piritik kükürdün miktarının azaltılarak, karbonizasyon esnasında H_2S halinde uzaklaşması yerine organik yapı ile reaksiyona girerek organik kükürt miktarında bir artışa neden olmasının önüne geçilebileceğini belirtmiştir.

Bir çok araştırmacı gibi Given ve Jones da (1970) piritin parçalanarak demir sülfür ve kükürt verdiğini, demir sülfürün kararlı bir yapıya sahip olup 1300-1400 °C altında çok küçük değişmelere uğradığını ve açığa çıkan kükürdün kömürün karbon yapısı ile reaksiyona girerek organik kükürt miktarını arttırdığını belirtmişlerdir.

Daugherty (1981) tarafından yapılan çalışmada piritin CO_2 , CO ve H_2 atmosferlerindeki desülfürizasyonu incelenmiştir. Bilindiği gibi pirit ısıtma ile gaz halinde kükürt bileşikleri verir. Gaz ürünün bileşimi ve parçalanma hızı piriti çevreleyen atmosfere bağlıdır. Daugherty'e göre piritin karbondioksit atmosferinde desülfürizasyonu 580 °C da başlar ve 670 °C da katıda kalan kükürt FeS e eşdeğer olan % 35.7 civarındadır. 670 °C ile 900 °C arasında daha ileri bir parçalanma gözlenmez. 900 °C üzerinde tekrar kükürt çıkışı başlar. Bu da 900 °C

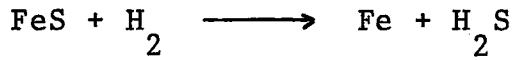
da karbondioksitin, karbonmonoksite dönüşümü ile açığa çıkan oksijenin FeS ile reaksiyona girmesine bağlanmaktadır. Piritin karbonmonoksit atmosferinde desülfürizasyonu 350 °C gibi düşük sıcaklıklarda başlar ve aşağıdaki reaksiyon ile açıklanır.



590 °C civarında katı bileşimi FeS e karşılık gelmektedir. 590 °C ile 800 °C arasında çok küçük değişimler olmakta 800 °C ın üzerinde ise Thompson ve Tilling tarafından anormal olarak değerlendirilen kükürt miktarında artış gözlenmektedir. Hidrojen atmosferinde kükürt uzaklaşması 400 °C civarında başlar.



şeklinde açıklanan reaksiyon 500 °C de tamamlanır ve FeS 900 °C ye kadar kararlı olarak kalır. 900 °C üzerinde FeS in yavaş desülfürizasyonu gözlenmekte ve metalik demire indirgenme olarak açıklanmaktadır.



2.3. Magnetik Ayırma

Magnetik olarak kükürtlü bileşiklerin kömürden ayrılması, kömüre uygulanan kalitesini geliştirme yöntemlerinden bir tanesidir. Magnetik ayırmada temel prensip kömürün diamagnetik (Magnet tarafından itilmesi), piritin ise paramagnetik (Magnet tarafından çekilmesi) olmasıdır. Piritin magnetik süseptibilitesi 0.3×10^{-6} emu/g iken kömürün magnetik süseptibilitesi -0.4×10^{-6} ile -0.8×10^{-6} emu/g arasındadır (Hower 1984).

Bir minerale uygulanan magnetik kuvvet, mineralin geçirgenliğine aşağıdaki eşitlik ile bağlıdır.

$$B = u H$$

B : Uygulanan magnetik kuvvet

u : Mineralin geçirgenliği

H : Magnetik alan şiddeti

Magnetik süseptibilite cinsinden ifadesi ise aşağıdaki gibidir.

$$\frac{B}{H} = 1 + k$$

k : Magnetik süseptibilite

k değeri pozitif ise mineral madde paramagnetiktir ve magnetik alan tarafından hafifce çekilir. k değeri nega-

tif ise mineral madde diamagnetiktir ve alan tarafından hafifce itilir. Ferromagnetik maddeler çok yüksek, pozitif k değerlerine sahiptirler ve alan tarafından kuvvetlice çekilirler. Kömürün diamagnetik, piritin ise paramagnetik olması piritin kömürden magnetik olarak ayrılmasına imkan vermektedir. Fakat zayıf olan piritin magnetik özelliği büyük partikül boyutları ile efektif ayırmaya müsaade etmediğinden, kaba partiküllü kömürde ayırma yapılırsa bile, kömür kayıpları işin ekonomisini ortadan kaldırdığından magnetik ayırmada, kömürün daha çok pirit içerecek partikül boyutuna kadar öğütülmesi gerekmektedir.

Piritin magnetik özelliği verimli bir ayırma için yeterli olmadığından bu alanda yapılan ilk çalışmalar piritin magnetik özelliğini arttırıcı yönde olmuştur.

Yurovskii ve Remenskinov (1958), 16-mesh altına geçen kömürleri 120-360 °C sıcaklıklarında 15 s - 5 dk gibi kısa sürelerde hava-buhar karışımı ile temas ettirerek piriti daha magnetik hale getirmişler ve özel olarak yaptıkları magnet ile % 85-90 kükürt uzaklaşması elde etmişlerdir.

Iammartino (1974), Yüksek Değişimli Magnetik Ayırma (High Gradient Magnetik Separation, HGMS) metodları ile kömürdeki piritik kükürdün oldukça yüksek bir yüzdesinin daha farklı işlemlere ihtiyaç duyulmadan uzaklaştırılabileceğini öne sürmüştür. Önerilen proste su ile soğutulan izole edilmiş elektrik kabloları ile çok

yüksek magnetik alan şiddeti (20 kG) oluşturularak -325 mesh e öğütülmüş kömür ile hazırlanan bulamaçtan % 5 ile % 90 inorganik kükürt uzaklaştırılması elde edilmiştir.

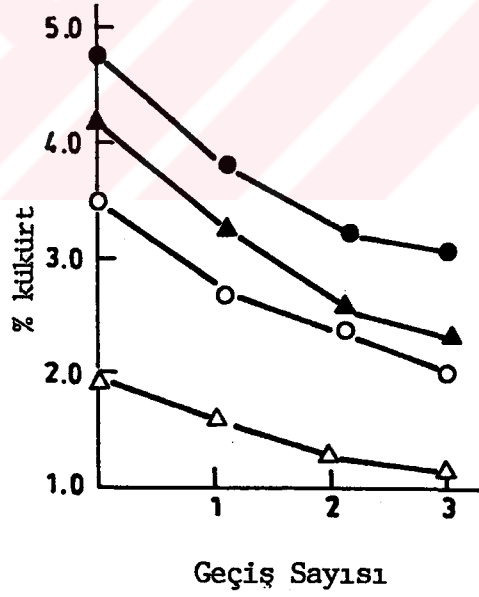
Murray (1977), dört farklı kömürün desülfürizasyonunu ıslak ayırma teknikleri ile gerçekleştirmiştir. Kullandığı kömürlerde toplam kükürt miktarı % 1.98 ile %4.63 arasında değişmekte bununla yaklaşık % 60 ını piritik kükürt oluşturmaktadır. -200 meshe öğütülmüş kömürü sodyumhekzametafosfat kullanarak çamur hale getirmiş ve magnetik alan içine peristaltik pompa ile basmıştır. Tablo 2.1 de ayırmadan önceki ve sonraki kükürt yüzdeleri verilmiştir. Daha ince (-325 mesh) kömürlerle yapılan çalışmalarda piritik kükürtün % 93 ünü uzaklaştırmıştır. Ayrıca magnetik alandan geçiş sayısının etkisini de incelemiş ve geçiş sayısına karşılık toplam kükürt miktarının değişimi Şekil 2.1. de verilmiştir.

HGMS ve yoğunluk ayırma tekniklerini karşılaştırmak için Male (1984) tarafından yapılan bir çalışmanın sonuçları Tablo 2.2 de verilmiştir. Sonuçlar özellikle yanabilir madde yüzdesi açısından ilgi çekicidir. Yoğunluk ayırmada daha fazla organik madde kaybı gözlenmiştir.

Tablo 2.1 Ayırmadan önceki ve sonraki kükürt yüzdeleri

Kömür Örnekleri	Ayırmadan Önce			Ayırmadan Sonra		
	S_T	S_i	kül	S_T	S_i	kül
1	4.63	2.44	12.8	3.00	0.81	6.4
2	4.17	2.20	11.4	2.30	0.10	6.2
3	3.59	2.39	10.3	1.96	0.83	5.8
4	1.98	1.02	7.1	1.15	0.21	4.1

S_T : Toplam kükürt , S_i : İnorganik kükürt



Şekil 2.1 Murray(1977), tarafından yapılan çalışmada magnetik alandan geçiş sayısına karşılık toplam kükürt değişimi

Tablo 2.2 Male tarafından yapılan çalışmanın sonuçları

	Besleme, %	Kül, %	S, %	O.M. Kaybı, %
Başlangıç.	100	15.1	2.59	
Yüzen	62	5.5	1.83	31.2
Çöken	38	28.8	3.57	
Mag. Olmayan	81	9.8	1.82	13.0
Magnetik	19	36.2	3.85	

O.M. : Organik madde

Nishihara ve Kondo (1958), metalik piriti azot atmosferinde 625 °C ile 900 °C sıcaklıkları arasında bozunmaya uğratmışlar ve oluşan bozunma ürünlerinin, termomagnetik özellikleri ile kristal yapılarını incelemişlerdir. Sıcaklığın yükselmesi ile termomagnetik özelliklerindeki değişimleri tartışmışlar ve aşağıdaki sonuçları elde etmişlerdir.

1. Isıl bozunma ürünlerinin bileşimi, bozunma sıcaklığı ile değişir. Isıl bozunma ürünlerinden 625 °C da elde edilen $FeS_{1.13}$ ve 650 °C da elde edilen $FeS_{1.11}$ ferromagnetikdirler ve ferromagnetik curie noktaları 295C olarak bulunmuştur. 675 °C da elde edilen $FeS_{1.09}$ ve 700 °C da elde edilen $FeS_{1.08}$ antiferromagnetikdirler ve antiferromagnetik curie noktaları 220 °C olarak bulunmuştur. 750 °C da elde edilen $FeS_{1.06}$, 800 °C da elde edilen $FeS_{1.05}$ ve 900 °C da elde edilen $FeS_{1.00}$ ise paramagnetikdirler.

2. Antiferromagnetik ya da paramagnetik bozunma

ürünleri ısıtıldığında termomagnetik özellikleri ısıtma şartlarına bağlı olarak değişme göstermektedir. Antiferromagnetik örnekler 300 °C sıcaklığa kadar vakumda ısıtıldıklarında termomagnetik özelliği değişmeden kalırken aynı sıcaklığa hava içinde ısıtıldığında curie noktası 295 °C olan ferromagnetik maddelere dönüşmektedirler. Paramagnetik örneklerde aynı değişmeyi göstermekte ve sıcaklığın 430 °C a yükseltilmesi ile çok az miktarda Fe₃O₄ oluşumu gözlenmektedir.

Ergun (1968) tarafından yapılan çalışmada U.S.A. daki değişik ranklı kömürlerin magnetik süseptibiliteleri ölçülmüş, öğütme, kurutma, havalandırma ve ısı muamelesinin piritin magnetik özelliğine etkisi incelenmiştir. Mineral madde içermeyen karbon kütesinin magnetik süseptibilitesinin (-0.5×10^{-6} emu/g) ve kömürden izole edilmiş saf piritin magnetik süseptibilitesinin (0.3×10^{-6} emu/g) verimli bir ayırma için yeterli olmadığı, magnetik kısmın süseptibilitesinin 3×10^{-6} ya çıkarılması gerektiği bulunmuştur. Piritin % 0.1 den daha az bir kısmı ferromagnetik bileşiklere dönüştürüldüğünde magnetik kısmın süseptibilitesindeki artma yeterli olmakta bu dönüşümler ise ancak 500 °C üzerindeki sıcaklıklarda gerçekleşebilmektedir.

Siddiqui (1957), Pakistanın Makerwal kömürlerini 200 - 300 °C de 4 ile 10 saat buharla muamele ettikten sonra magnetik ayırma uygulamış ve buharla muameleden sonra ayırmanın yararından bahsetmiştir.

Husain (1960), Siddiqui'nin çalışmalarını geniş-

letmiştir. Kullandığı kömür % 3.4 organik kükürt ve % 1.2 piritik kükürt içermektedir. Küçük bir nal mıknatıs kullanılarak 400 °C de buharla muamele edilmiş kömürün % 8.6 sını ayırmış, ayrılan kısımda toplam kükürt miktarının % 7.2, geri kalan kömürde ise % 2.7 olarak organik kükürt miktarının dahi altına düştüğünü gözlemişlerdir.

Yurovskii ve Remenskinov(1958), bazı Sovyet kömürlerini 120 - 360 °C sıcaklıkları arasında 15 saniye ile 5 dakika gibi kısa sürelerle buhar hava karışımı ile muamele ederek magnetik ayırmaya tabi tutmuşlardır. Sonuçları Tablo 2.3 de sunulmuştur.

Adamov (1967), pulvarize kömürün magnetik separatorde temizlenmesinde, toz haline getirilmiş magnetiti katkı maddesi olarak kullanmış ve kül miktarının % 3 ile % 10 arasında düştüğünü gözlemiştir.

Cindea vd. (1966), Romanyanın % 2.8 -3.2 kükürt içeren kömürleri ile çalışmışlar ve magnetik ayırmanın yıkama ve santrifüjlemeden daha verimli olduğunu bulmuşlardır.

Tablo 2.3 Yurovskii ve Remenskinov (1958) tarafından Sovyet kömürleri ile yapılan çalışma sonuçlarının özeti

Kükürt Miktarı yüzde		Parçacık Çapı, mm	Sıcaklık C	Süre sn dk	
Başlan.	Temiz				
2.36	1.45	-1	320-340	-	2-5
2.30	0.94	-1	320-340	-	2-5
4.00	2.50	-1	320-340	-	2-5
2.44	1.82	-3	320	30	-
2.44	1.84	-3	340	30	-
2.44	1.72	-3	360	30	-
2.44	1.66	-3	320	15	-
2.44	1.70	-3	340	15	-
2.44	1.66	-3	360	15	-

Ergun vd. (1968), piritin magnetik ayrılabilirliğini arttırmak için kömürü magnetit ile karıştırmayı denemişler fakat ters seçicilikle karşılaşmışlar ve magnetik olmayan kısımda daha fazla kükürt gözlemişlerdir. Ayrıca ısı işlemin, sıcaklığın, atmosferin ve kalma süresinin magnetik ayırmaya etkisini incelemişlerdir. Magnetik ayırmalar serbest düşme modelinde bir ayırıcıda gerçekleştirilmiştir. ısı işlemden sonra ve magnetik ayırmadan sonra yapılan kükürt analizleri kısaca Tablo 2.4 deki gibidir.

Fine ve arkadaşları (1976), kömürün desülfürizasyonu için düşük sıcaklıklarda ani kavurma ve magnetik ayırmadan oluşan bir proses önermişlerdir. Yaptıkları çalışmada 2.5 cm çapında ve 7.5 cm boyunda paslanmaz çelik boruyu fırın içine yerleştirerek pulverize kömürü yukarıdan vidalı konveyör ile beslemişler ve aşağıdan toplama kabına almışlardır. 435 °C deki ani kavurma işleminden sonra yapılan magnetik ayırma ile orijinal kömürde % 3.15 olan toplam kükürdün magnetik olmayan kısımda % 2.87 ye düşerken magnetik kısımda % 6.01 e yükseldiğini ve magnetik olmayan kısmın kömürün % 89.9 unu oluşturduğunu gözlemişlerdir.

Carta (1982), yaptığı çalışmada -0.01 mm ye öğütülmüş kömür kullanmış, % 2.08 olan piritik kükürdü magnetik olmayan kısımda % 0.81 e düşürürken, kül oranının da 7.95 den 5.49 a indiğini gözlemiştir.

Tablo 2.4 Ergun vd. tarafından yapılan, sıcaklığın, kalma süresinin ve atmosferin magnetik ayırmaya etkisi çalışmalarının özet sonuçları

Uygulanan İşlemler			İşlem Görmüş Kömürde Mag. Olmayan Kis.					
			Kükürt dağılımı			Kükürt Dağılımı		
Sıc.	Süre	Atmosf.	Pirit.	Org.	Sülfat	Pirit.	Org.	Sülfat
°C	saat							
200	2	H ₂	2.68	2.21	0.17	2.68	2.08	0.13
300	2	H ₂	2.12	2.54	0.14	1.77	2.31	0.10
300	5	H ₂	1.43	2.90	0.15	0.47	2.24	0.07
300	6	H ₂	1.39	2.84	0.14	0.54	2.53	0.08
300	2	Jen.Gaz.	2.52	2.37	0.13	1.53	2.14	0.08
300	2	Baca Ga.	2.83	2.04	0.14	2.42	1.84	0.13
300	2	CO ₂	3.10	2.00	0.14	2.49	2.07	0.12
300	2	CO	2.86	2.18	0.13	2.13	1.97	0.24
300	2	N ₂	3.02	1.99	0.15	2.52	2.18	0.10
300	2	H ₂ O-N ₂	2.78	2.16	0.13	2.53	1.97	0.10
300	2	H ₂ O-Hava	2.57	2.05	0.22	2.28	2.18	0.20
300	2	Hava	2.59	2.04	0.23	2.26	2.14	0.18
350	2	H ₂	0.68	3.12	0.11	0.20	2.89	0.10

Blaustien vd. (1981), kömür içindeki piritin kantitatif olarak tayin edilebileceği, yeni bir yöntem geliştirmişlerdir. Termogravimetri ve magnetometri tekniklerini birlikte kullanan bu yöntemin başlıca avantajları 1. direkt bir metod olması, 2. kullanılan cihazın

çoğu kimya mühendisliği bölümünde rahatlıkla bulunabilir olması, 3. İstendiğinde otomatikleşmenin sağlanabilir olması ve dezavantajının ise bir analiz için gereken sürenin uzun olması şeklinde sıralanabilir. Ferromagnetik bir maddenin kuvvetli bir magnetik alan içindeki görünen ağırlığı (doygunluk magnetizasyonu) gerçek ağırlığının bir kaç katıdır. Görünen ağırlıktaki bu büyük artış sıcaklık arttırıldıkça yavaşca düşer ve sonuçta demirin curie noktası olan 770°C da demirin gerçek ağırlığına yaklaşık olarak eşit hale gelir. Yöntem gaz girişi havaya açık iken numunenin tartılması ile başlar. Başlangıçta kömür içinde bulunan Fe_2O_3 numuneye bir magnet daldırılarak test edilebilir. Daha sonra ısıtıcı $90+10^{\circ}\text{C}$ +sıcaklığa set edilir ve bu sıcaklıkta numune içindeki su uzaklaştığından bir ağırlık azalması gözlenir. Suyun tamamı uzaklaştığında ağırlık sabit kalır ve bu da kömürün kuru ağırlığı olarak adlandırılır. Kuru ağırlığa ulaştıktan sonra sıcaklık yavaşca 400°C ye yükseltilir. Bu sıcaklık kömürdeki organik yapının oksitlenmesi için

Gaz ürünler ve diğer uçucular uzaklaştığından ağırlıkta tekrar azalma görülür. Oksidasyon tamamlandığında piritte Fe_2O_3 e dönüşmüş olur. Bu noktada fırın kapatılır ve sisteme azot ile seyreltilmiş % 20 H_2 içeren gaz karışımı, 65 ml/dk hızı ile gönderilir. Sıcaklık tekrar 400°C a çıkarılır ve Fe_2O_3 metalik demire indirgenmeye başlar. Bütün Fe_2O_3 indirgendiğinde demirden ileri gelen doygunluk magnetizasyonu sabit kalır.

$$\% \text{FeS}_2 = \frac{W_{fm} - W_f}{218} \cdot \frac{M.W_t \cdot \text{FeS}_2}{M.W_t \cdot \text{Fe}} \cdot \frac{100}{W_{i,d}}$$

W_{fm} : Magnet varken son ağırlık

W_f : Magnet yok iken son ağırlık

$W_{i,d}$: Kuru ağırlık

218 faktörü kömürün oda sıcaklığındaki doygunluk magnetizasyonudur.

Prosedürde küçük değişiklikler yaparak kömürün kısa analizini bu metodla yapmak mümkündür. Başlangıçta sisteme azot gazı verilir ve sıcaklık 400 °C yerine 700°C ye çıkarılırsa uçucu madde yüzdesi elde edilebilir. W_d ağırlığı ile 700 °C daki son ağırlık arasındaki fark uçucu madde miktarını verir. Daha sonra sisteme oksijen verilerek kül oluşumu sağlanır. 700 °C da azot altındaki sabit ağırlık ile son kül ağırlığı arasındaki fark, W_a , sabit karbon miktarını verir.

$$\% \text{ nem} = \frac{W_i - W_d}{W_i} \cdot 100$$

$$\% \text{ kül} = \frac{W_a}{W_{i,d}} \cdot 100$$

3. MATERYAL VE METOD

3.1. Kullanılan Kömür

Bu çalışmanın ilk ve en önemli kısmını kullanılacak kömürün seçimi teşkil etmiştir. Kömürlerdeki kükürt miktarını düşürerek kalitelerinin arttırılması için yapılan bu çalışmanın esas amacı, organik yapı ile kömürün bünyesinde bulunan piritin magnetik alanda gösterdikleri davranış farklılıklarından yararlanarak piritik kükürt miktarını azaltmak olduğundan, kullanılacak kömürün seçiminde dikkate alınan en önemli unsur piritik kükürt yüzdeleri olmuştur.

Maden Tetkik ve Arama Enstitüsünden alınan Afşin-Elbistan, Muğla-Yatağan, Ankara-Beyşehir ve Kütahya-Tunçbilek linyitlerinde kükürt analizleri yapılarak içerdikleri toplam kükürt miktarları ve organik, piritik, sülfat kükürdü olarak dağılımları tayin edilmiştir ve analiz neticeleri Tablo 3.1 de sunulmuştur.

Afşin-Elbistan linyiti, kükürt içeriğinin % 85 ini organik kükürt ve ancak % 2.8 lik bir kısmını piritik kükürt oluşturmaktadır. Bu miktar, yapılan çalışmaların sonucunda değişimlerin gözlenebilmesi için yetersizdir. Muğla-Yatağan linyiti sülfat kükürdü miktarından da anlaşılacağı gibi çok fazla okside olmuştur ve piritik kükürt miktarı toplam kükürde göre yok denecek orandadır. Beyşehir linyitinde ise % 1.01 lik piritik kükürt, değişimlerin gözlenebilmesi için yeterlidir ancak piritik

kükürdün tamamı uzaklaştırılabilse dahi % 3.27 kükürt kömürde kalmakta ve hala yüksek kükürtlü kömür olmak durumundadır. Tunçbilek linyiti ise piritik kükürt miktarı azaltılabildiği takdirde kükürt yönünden oldukça kaliteli bir duruma gelebilme özelliğine sahiptir.

Bu bilgilerin ışığında seçilen Tunçbilek kömürünün yapmış olduğumuz kısa (proximate) analizi ve MTA ya yaptırılan elementel analizi Tablo 3.2 de verilmiştir.

MTA dan yaklaşık olarak 10-15 cm çapında parçalar halinde alınan Tunçbilek linyiti önce çekiçli kırıcılarda 0.5-1.0 cm çapına düşürülmüş daha sonrada bilyalı değirmende öğütülmüştür. Fraksiyonlama işlemi DİN serisinde otomatik vibrasyonlu eleklerle gerçekleştirilmiştir.

Tablo 3.1 Dört farklı kömürün kükürt dağılımları

	S_T	S_P	S_S	S_O	Toplam kükürtde % S_P
Afşin-Elbistan	1.50	0.042	0.19	1.27	2.80
Muğla-Yatağan	3.43	0.024	0.80	2.61	0.69
Ank.-Beypazarı	4.28	1.01	0.38	2.89	23.59
Küt.-Tunçbilek	2.30	0.80	0.32	1.18	34.78

Tablo 3.2 Tunçbilek linyitinin kısa ve elementel analizi

	% (k)
C	49.91
H	4.13
N+O	16.16
S	2.30
kül	27.50
uçucu madde	32.20
sabit karbon	40.30

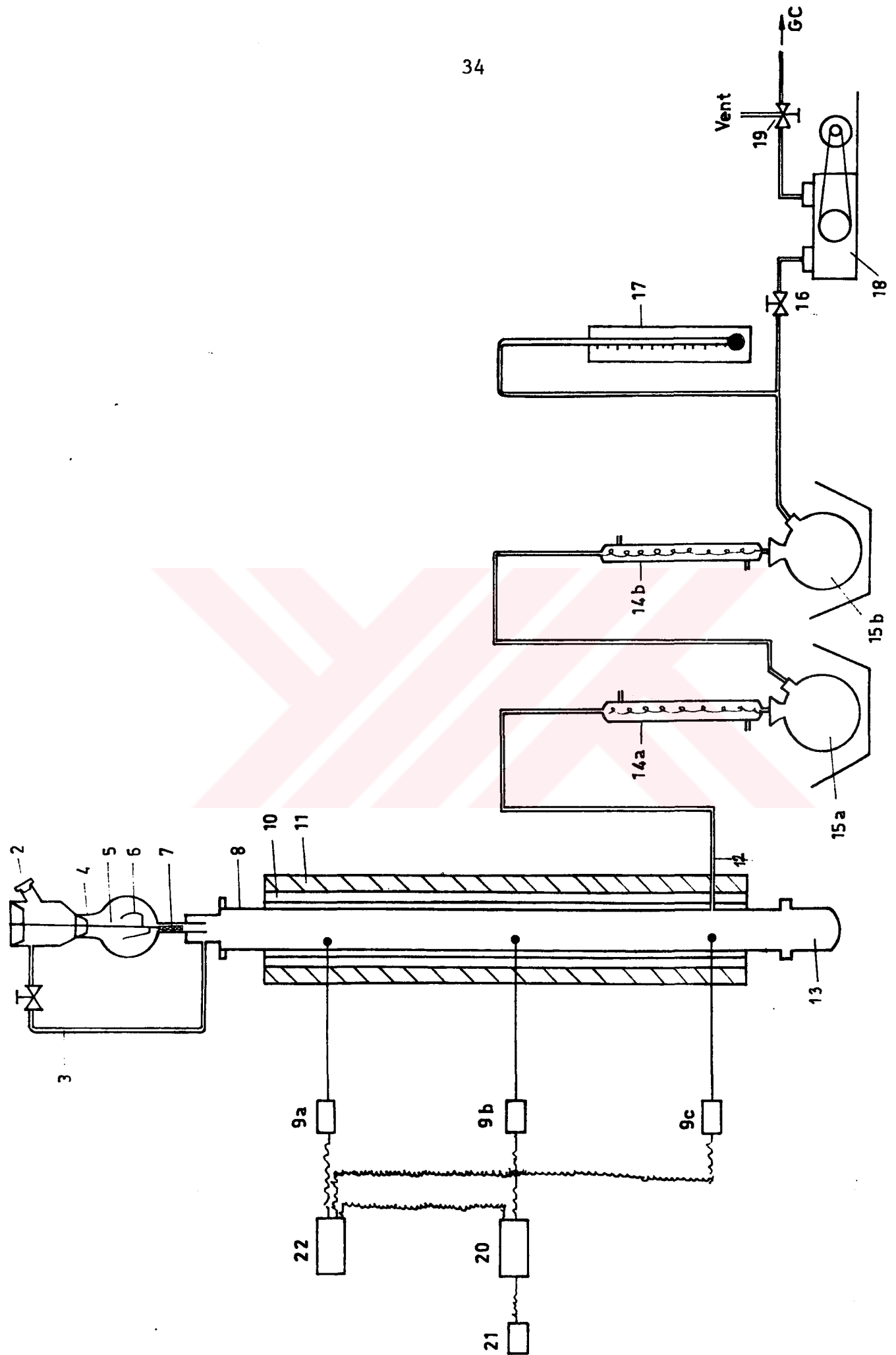
3.2. Deney Sistemi

Deneyler flash piroliz ve magnetik ayırma olmak üzere iki grupta toplanmaktadır.

3.2.1. Flash piroliz

Flash piroliz deneyleri Şekil 3.1 de gösterilen deney sisteminde yapılmıştır. Deney düzeneği başlıca dört kısımdan oluşmaktadır. Bunlar;

1. Besleme Ünitesi
2. Reaktör
3. Yoğuşturucular
4. Sıcaklık kontrol sistemi



Şekil 3.1 Flash piroliz deney sistemi

1. Motor
2. Kömür koyma yeri
3. Vakum hattı
4. Kömür kabı
5. Mil
6. Kanatçık
7. Sonsuz vida
8. Reaktör
9. Termoçiftler (a,b,c)
10. Ateştuğlaları (1.izolasyon tabakası)
11. Perlit (2.izolasyon tabakası)
12. Gaz çıkış borusu
13. Katı toplayıcı
14. Yoğunlaştırıcılar (a,b)
15. Sıvı toplama kapları (a,b)
16. Vakum kontrol vanası
17. Reaktör vakum göstergesi
18. Vakum pompası
19. 2 yollu vana
20. Sıcaklık set edici
21. Kdntaktör devresi
22. Üç kanallı sıcaklık göstergesi



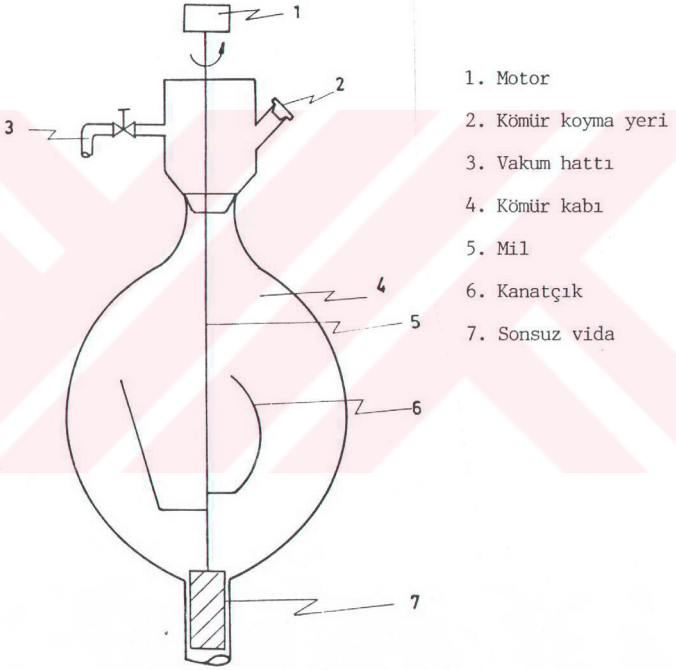
Şekil 3.2 Flash piroliz deney sistemi

3.2.1.1. Besleme Ünitesi

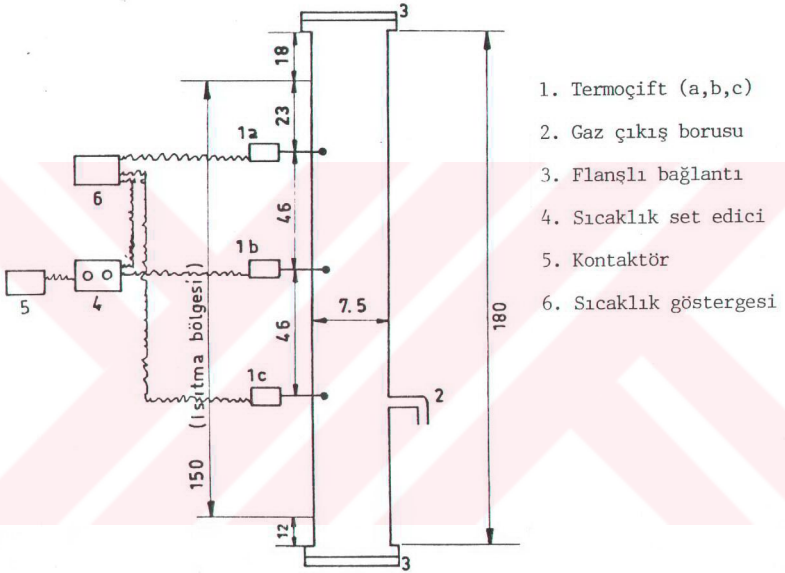
Reaktöre kömür beslemesi Şekil 3.3 de (1) ile gösterilen sabit devirli elektrik motoru ile döndürülen bir sonsuz vidalı besleyici ile yapılmıştır. Mevcut elektrik motorunun dönüş hızında, istenilen kömür besleme hızını sağlayacak sonsuz vidanın tespiti için önce çeşitli vida adımlarına ve dış dibi yüksekliğine sahip sonsuz vidalar denenmiş ve sonuçta 5 g/dk besleme hızını veren sonsuz vida (7) kullanılmıştır. Kömür konulan kabın (4), rektördeki vakum ortamı ile irtibatı bir vana (3) vasıtası ile kurulmuş ve böylece beslenecek kömürün bulunduğu kısım ile reaktör arasında basınç dengesi oluşturularak kömür beslemesinin düzenli olması sağlanmıştır. Özellikle -0.1 mm boyutundaki örneklerle çalışırken kömür beslemesindeki akış kesilmesini önlemek için, mile (5) kanatçıklar (6) monte edilmiştir.

3.2.1.2. Reaktör (Retort)

Şekil 3.4 de gösterilen piroliz işleminin gerçekleştirildiği reaktör (retort), toplam uzunluğu 180 cm, ısıtma bölgesinin uzunluğu 150 cm ve iç çapı 7.5 cm olan paslanmaz çelikten yapılmış silindirik bir borudur. Reaktörün üst ve alt kısımlarında yer alan iki adet silikon contalı flanştan (3), üsttekine besleme ünitesi alttakine ise reaktörü terk eden katı ürünü toplamak için



Şekil 3.3 Besleme Ünitesi



Şekil 3.4 Reaktör (Retort) (Boyutlar cm olarak verilmiştir.)

camdan yapılmış katı toplayıcı (char kollektörü) monte edilmiştir.

Isıtma reaktörün iki yanına, dikey konumda ve reaktörün dış duvarına çok yakın bir şekilde yerleştirilen Khantall A-1 direnç telleri ile yapılmıştır. Direnç telleri spiral hale getirildikten sonra ısıya dayanıklı, kanallı refrakterlere yerleştirilmiş ve bu refrakterler de dikey olarak reaktörün iki yanına monte edilmiştir. ısıtma elemanı gücü 7.5 kW dır.

3.2.1.3. Yoğunlaştırıcılar

Piroliz ile oluşan uçucu ürünler Şekil 3.1 de gösterildiği gibi reaktörün alt kısmına yakın bir yere yerleştirilen gaz çıkış borusundan (12) alınmıştır. Gaz çıkış borusu iç çapı 3 mm olan paslanmaz çelik borudur. Özellikle -0.1 mm boyutundaki kömürle çalışırken, toz halindeki bu örneğin oluşan gaz ürünler ile birlikte yoğunlaştırıcılara sürüklenmesini önlemek için reaktör iç duvarında gaz çıkış borusunun ağzına delik açıklığı çok küçük paslanmaz çelik elek konmuştur. Böylece kömür geçişi önlenmiş ve yoğunlaştırıcılar ile boru hattının tıkanması dolayısı ile piroliz işleminin durmasının önüne geçilmiştir. Gaz çıkış borusu birinci yoğunlaştırıcıya (14a), bu yoğunlaştırıcıda seri olarak ikinci yoğunlaştırıcıya (14b) bağlanmıştır. Reaktörü gaz fazında terk eden ürünler Yoğunlaştırıcılardan geçirilerek yoğunla-

şabilen sıvı ürün, sıvı toplama kaplarında toplanmıştır. Birinci kondenserin altındaki toplama kabı (15a) suya, ikincisi (15b) ise izopropil alkol-buz karışımına daldırılmıştır. Sistemin vakumu 0.18 kW gücünde 8 m /st kapasiteli Drehschreiber marka vakum pompası ile sağlanmıştır.

3.2.1.4. Sıcaklık kontrol sistemi

Reaktörde sıcaklık ölçümleri reaktör boyunca üç ayrı yere yerleştirilen Ni-Cr, Ni termočiftlerle yapılmıştır. Termočiftlerin konumları Şekil 3.4 de gösterilmiştir (1a,1b,1c). Paslanmaz çelik borulara yuvalandırılan termočiftlerin uç noktaları, reaktör iç duvarını 0.5 cm geçecek kadar sokularak sıcaklığın tam piroliz bölgesinde ölçülmesi sağlanmıştır. Ortadaki termočift (1b) aynı zamanda kontrol termočifti olarak kullanıldığından sıcaklık set edicisine (4) bağlanmış ve set edicide bir kontaktör devresi ile (5) ilişkilendirilerek sistemin istenilen sıcaklıkta tutulması temin edilmiştir. Kontrol için kullanılan bu devre ile sistem sıcaklığı +3 C sapma ile sabit tutulmuştur.

Sistemin ısıtma bölgesinin izolasyonu iki kademede sağlanmıştır. Şekil 3.1 de görüldüğü gibi refraktörün etrafı ilk olarak ateş tuğlaları (10) ile çevrilmiş bunun dışında da ikinci izolasyon tabakası olarak perlit (11) kullanılmış ve sistem dıştan alüminyum levhalarla çevrilmiştir.

3.2.2. Magnetik ayırma

Magnetik ayırmada kullanılan düzeneğin şematik görünüşü Şekil 3.5 de verilmiştir. Düzenek genel olarak üç bölümden oluşmuştur.

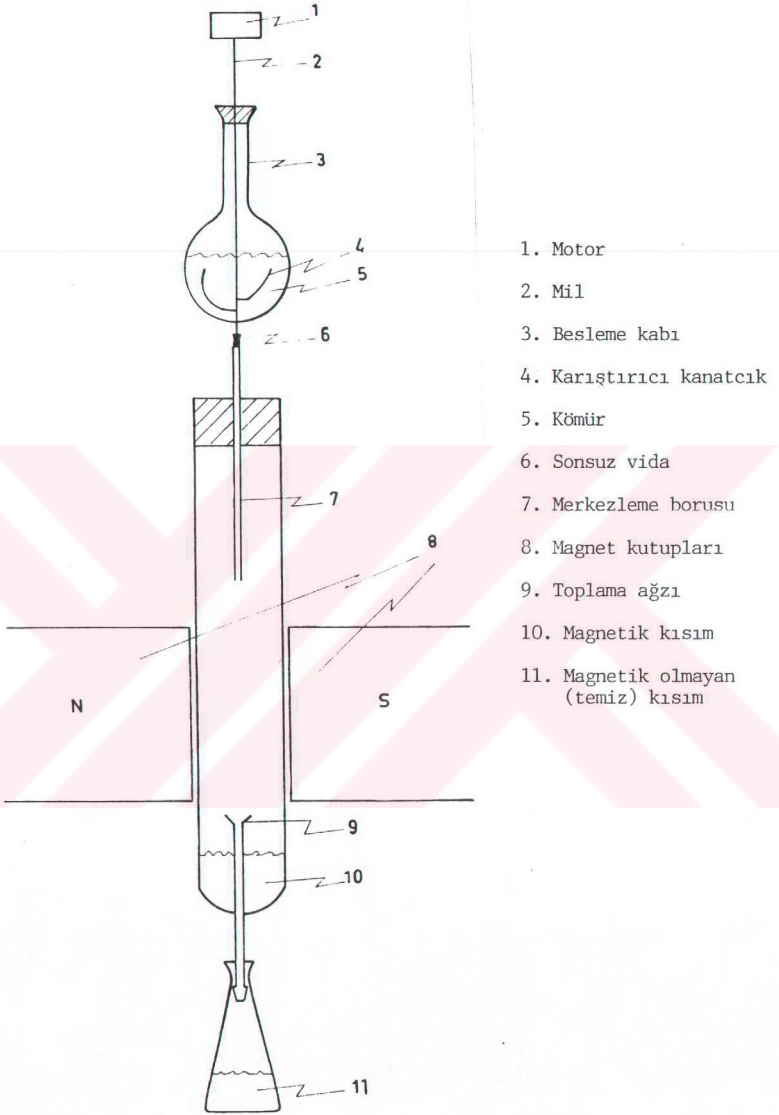
1. Besleme bölümü
2. Ayırma bölümü
3. Toplama bölümü

3.2.2.1. Besleme bölümü

Şekil 3.5 de (3) ile gösterilen kısım magnetik olarak ayrılacak numunenin bulunduğu kap yani besleme kabıdır. Her seferinde 50 g numune camdan yapılmış bu kap içine konarak ayırmaya başlanır. (2) ile gösterilen sabit devirli bir motor numunenin sisteme sabit akış hızında beslenmesini sağlamaktadır. (4) ile gösterilen karıştırıcı kolları numunenin sürekli hareket halinde olmasını sağlayarak, besleme ağzının boşalıp beslemenin kesilmesini önlemektedir. (6) ile gösterilen sonsuz vida dakikada 1 g besleme yapılmasını sağlamaktadır.

3.2.2.2. Ayırma bölümü

Değişik güçlerde sabit (permanent) magnetlerle araya bir engel konmadan yapılan ön denemelerde, magnetik



1. Motor
2. Mil
3. Besleme kabı
4. Karıştırıcı kanatçık
5. Kömür
6. Sonsuz vida
7. Merkezleme borusu
8. Magnet kutupları
9. Toplama ağızı
10. Magnetik kısım
11. Magnetik olmayan (temiz) kısım

Şekil 3.5 Magnetik ayırma düzeneği



- Şekil 3.6 Magnetik ayırma düzeneği

alandan etkilenen partiküllerin magnet yüzeyinde toplandığı görülmüştür. Bu partiküllerin daha sonra magnetten ayrılmasında zorluklarla karşılaşıldığından, ayırma bölümünde, magnetik alandan etkilenen partiküllerin magnetin kutuplarına çok yakın (bitişik) cam yüzeyde tutulması ve magnetik alandan etkilenmeyen partiküllerin hava akımlarından etkilenerek etrafa saçılmalarını önlemek için magnetin kutupları arasındaki boşluğa tam olarak yerleşen 3 cm dış çapında cam bir boru kullanılmıştır. Magnetik alan, kutup yüksekliği 14.5 cm ve kutuplar arasındaki açıklık 3 cm olan bir sabit (permanent) magnet ile oluşturulmuştur.

3.2.2.3. Toplama bölümü

Ayırma bölümünde kullanılan cam kolonun alt kısmı magnetik alandan etkilenen partiküllerin kolonda kalmasını, etkilenmeyen partiküllerin ise aşağıya geçmesini sağlayacak şekilde özel olarak yaptırılmıştır. Toplama kabı, kolondan aşağıya geçen, magnetik olmayan kısmın toplandığı 200 ml lik bir erlendir.

3.3. DeneY Yöntemi

Kömür istenen boyuta öğütülür.

Flash piroliz ünitesi, ısıtma devresi açılarak sistemin istenen sıcaklık değerine gelmesi beklenir.

Sistemden yarım saat azot gazı geçirilerek içindeki oksijen dışarıya sürüklenir.

Vakum pompası çalıştırılarak sisteme vakum yapılır. DeneYlerde 600 mmHg vakum basıncına ulaşılabilmştir.

Besleme motoru çalıştırılarak kömür beslemesi sağlanır. Serbest düşme ile retortdan geçen kömür alttaki char kollektöründe toplanırken, gaz ürünler gaz çıkış borusundan vakum etkisi ile alınarak yoğunlaştırıcılardan geçer. Yoğunlaşabilen kısım (katran) sıvı toplama kaplarında birikirken yoğunlaşmayan kısım bir boru hattı ile atmosfere verilir.

Besleme sona erdiğinde vakum pompası kapatılır ve alttaki char kollektörü sökülerek toplanmış olan char magnetik ayırma ünitesindeki besleme kabına doldurulur.

Sonsuz vida yardımı ile magnetik alan içinden geçirilen chardan elde edilen magnetik olmayan (temiz kısım) ve magnetik olan kısımlar ayrı ayrı muhafaza edilir.

Flash piroliz sonrasında elde edilen char ve magnetik ayırma sonrasında elde edilen temiz kısımlarda kükürt analizleri yapılır.

4. DENEYSEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRİLMESİ

4.1. Flash Piroliz

Bu çalışma, paramagnetik özellik gösteren fakat bu özelliği verimli bir ayırmaya yetmeyen piritik kökürdün flash piroliz işlemi ile, magnetik süseptibilitesi daha yüksek olan bileşiklere dönüştürülerek magnetik alandan geçirmek sureti ile kömürden uzaklaştırılması amacı ile yapılmıştır. Bir önceki bölümde daha geniş olarak açıklanan özelliklerinden dolayı Kütahya-Tunçbilek linyiti kullanılmıştır. Tunçbilek linyitinin MTA Enstitüsüne yaptırılan elementel analizi ve kendi laboratuvarlarımızda yapılan kısa analizi Tablo 3.2 de sunulmuştur. Sonsuz vidalı besleme düzeneğinde, orijinal halde % 8.1 olan yüksek nem yüzünden akıcılığı kaybolan öğütülmüş kömür vakum etüvünde kurutulmuş ve kurutmadan sonra nem oranı % 1.27 olarak bulunmuştur.

Deneyler kömürün flash pirolizi ve magnetik ayrılması olarak iki grupta toplanabilir. Flash piroliz işlemleri 400 - 800 °C sıcaklıkları arasında 50 şer derece artma ile 9 ayrı sıcaklıkta, 600 mmHg vakum basıncında yapılarak, flash piroliz sıcaklığının char verimi ve kökürt dağılımına etkisi incelenmiştir. Çalışmalar parçacık boyutunun etkisini gözleyebilmek amacı ile birisi -0.1 mm ve diğeri -0.315+0.2 mm olmak üzere iki farklı elek aralığındaki kömürle yürütülmüştür. Bundan sonraki

kısımlarda bu fraksiyonlar -0.1 mm ve +0.2 mm olarak anılacaktır. +0.2 mm ve -0.1 mm ye öğütülmüş kömürlerle yapılan denemelerde char veriminin sıcaklıkla değişimi Tablo 4.1 de verilmiştir. Char verimi elde edilen char ağırlığının sisteme beslenen linyit ağırlığına oranı olarak tanımlanmaktadır.

550 °C sıcaklıkta char veriminde çok hızlı bir düşme gözlenmekte sıcaklığın daha da artması ile bu düşme hızı azalmaktadır. Parçacık büyüklüğünün char verimine etkisi de Tablo 4.1 den görülmektedir. +0.2 mm fraksiyonu ile elde edilen char verimi bütün sıcaklıklarda -0.1 mm fraksiyonu ile elde edilen char veriminden yüksektir. Bu

Tablo 4.1 Char veriminin flash piroliz sıcaklığı ile değişimi

T, C	% Char ağırlık kesri					
	-0.1 mm fraksiyonu			+0.2 mm fraksiyonu		
	kt *	kkt **		kt *	kkt **	
400	0.932	0.944	0.940	0.939	0.975	0.987
450	0.887	0.899	0.887	0.928	0.964	0.974
500	0.889	0.901	0.872	0.887	0.921	0.925
550	0.732	0.742	0.677	0.750	0.779	0.775
600	0.629	0.637	0.567	0.685	0.714	0.688
650	0.578	0.586	0.510	0.648	0.673	0.638
700	0.556	0.563	0.485	0.602	0.625	0.579
750	0.535	0.542	0.464	0.588	0.611	0.544
800	0.515	0.522	0.440	0.552	0.573	0.505

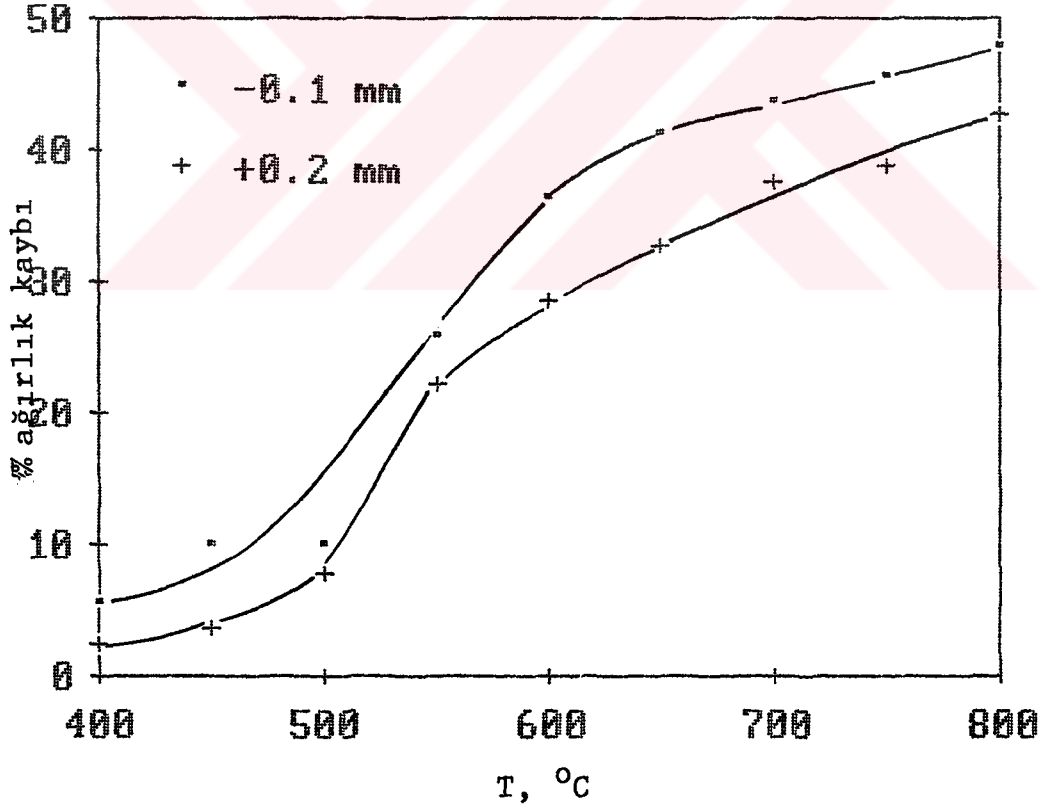
* : kuru temel , ** : kuru ,kilsiz temel

da küçük parçacıkların çok fazla olan yüzey alanları sebebi ile daha hızlı tepkimeye uğramaları, ayrıca büyük partiküllerde reaksiyonla oluşan gaz ürünlerin parçacık dışına difüzenmesi gereken mesafenin daha fazla olması ile açıklanabilir. Ayrıca kömür taneciklerinin reaksiyon ortamında kalma süreleri boyutlarına göre değişmektedir. -0.1 mm fraksiyonunu retortdan geçiş süresi 6-27 saniye iken +0.2 mm fraksiyonunun geçiş süresi 1.5-4.0 saniyedir. İki fraksiyonun char verimleri arasındaki fark büyük oranda kalma sürelerinin farklı olmasından kaynaklanmaktadır. Kütle aktarım kısıtlanmalı olarak yürüyen piroliz işleminde oluşan gaz ürünler parçacık dışına difüzenirken organik matris ile tekrar reaksiyona girerek katı içerisinde kalabilmektedirler. -0.1 mm ile +0.2mm fraksiyonlarının char verimleri arasındaki fark 400 °C da % 4.7 iken 650 °C da % 12.8 gibi maksimum bir değere ulaşmakta ve daha sonra tekrar azalarak 800 °C da % 6.5 değerine düşmektedir.

Küçükbayrak ve Kadioğlu (1987), bazı Türk linyitlerinin piroliz ile desüfürizasyonuna sıcaklık, süre, gaz akış hızı ve partikül boyutunun etkisini incelemişlerdir. 0.032-0.074 ile 0.315-0.630 mm fraksiyonları arasında bir çok farklı tanecik boyutunda kömürle çalışmışlar ve bu aralıkta tanecik boyutunun char verimine bir etkisinin olmadığını belirtmişlerdir. Oysa bizim yaptığımız çalışmada partikül boyutunun char verimi üzerine önemli bir etken olduğu bulunmuştur. İki çalışma arasındaki bu farklılık piroliz tekniğinden kaynaklanmak-

tadır. Küçükbayrak ve Kadioğlu'nun çalışmasında kömür klasik pirolize uğratılmıştır ve kalma süresi saatler mertebesinde iken bu çalışmada kullanılan flash piroliz yönteminde ise kalma süresi saniye mertebesinde. Klasik pirolizde, piroliz süresinin çok uzun olması kütle transferi kısıtlamalarını ortadan kaldırdığından partikül boyutunun char verimine etkisi azalmaktadır.

Şekil 4.1 de yüzde toplam ağırlık kaybı flash piroliz sıcaklığına karşı çizilmiştir. Toplam ağırlık kaybı -0.1 mm fraksiyonunda, 800 °C sıcaklıkta % 56 ya ulaşırken +0.2 mm fraksiyonunda ise % 49.5 değerindedir.



Şekil 4.1 Yüzde toplam ağırlık kaybının flash piroliz sıcaklığı ile değişimi

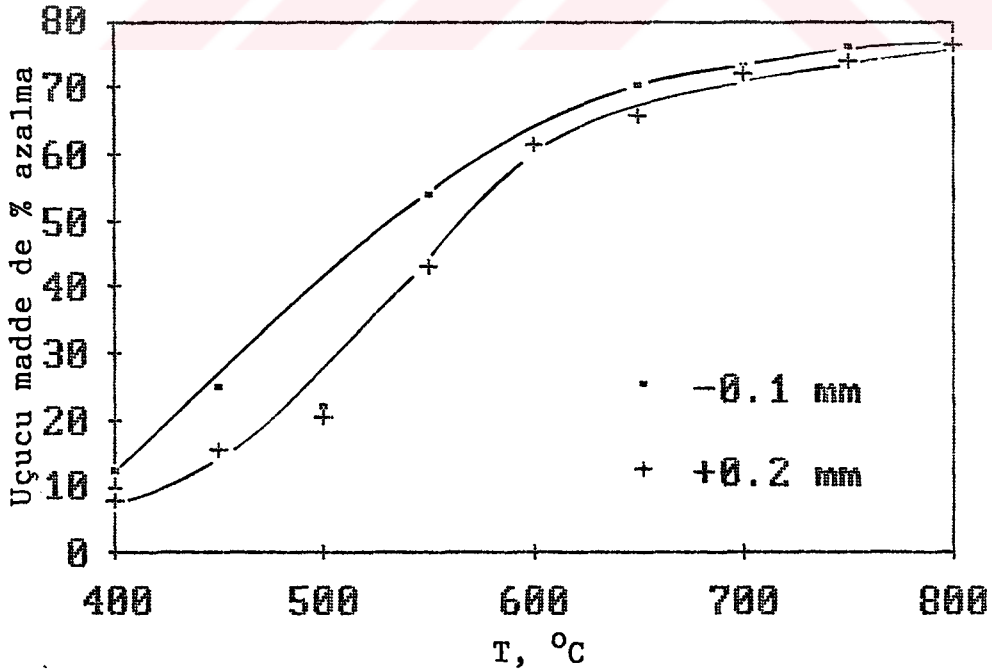
İki farklı fraksiyondaki Tunçbilek linyiti charlarının kısa (proximate) analizleri Tablo 4.2 de kuru temel üzerinden verilmiştir. Charların uçucu madde yüzdeleri azalırken kül yüzdeleride flash piroliz sıcaklığının fonksiyonu olarak sürekli bir şekilde artmıştır. Charların sabit karbon değerleri linyitle karşılaştırıldığında artmıştır fakat bu artma sıcaklığın sürekli bir fonksiyonu değildir. Aynı sonuç Gürüz (1981) tarafından yapılan farklı iki kömürün borusal seramik fırında pirolizi ile ilgili çalışmada da elde edilmiştir.

Uçucu madde miktarındaki yüzde azalma aşağıdaki eşitlikle hesaplanmış ve sıcaklığın fonksiyonu olarak Şekil 4.2 de gösterilmiştir. Tablo 4.3 de ise flash piroliz sonrasında elde edilen charların elementel analizleri görülmektedir.

$$\text{UM de \%azalma} = \frac{(\text{UM})_{\text{linyit}} - (\text{UM})_{\text{char}} \times \text{Char verimi}}{(\text{UM})_{\text{linyit}}} \times 100$$

Tablo 4.2 Flash piroliz ile elde edilen charların kısa analizleri (% kt)

T, C	-0.1 mm fraksiyonu			+0.2 mm fraksiyonu		
	U.M.	Kül	S.Kar.	U.M.	Kül	S.Kar.
400	30.0	27.8	42.2	32.2	27.1	40.7
450	27.0	28.4	44.6	29.8	27.3	42.9
500	27.9	29.8	42.3	29.3	27.7	43.0
550	20.0	33.8	46.2	24.8	28.4	46.8
600	19.2	35.4	45.4	18.3	30.3	51.4
650	16.5	36.8	46.7	17.2	31.7	51.1
700	15.5	37.5	47.0	15.1	33.4	51.5
750	14.4	37.9	47.7	14.4	35.9	49.7
800	14.3	38.8	46.9	14.0	36.5	49.5



Şekil 4.2 Uçucu madde miktarında yüzde azalma

Tablo 4.3. Flash piroliz ile elde edilen charların elementel analizleri (kkt)

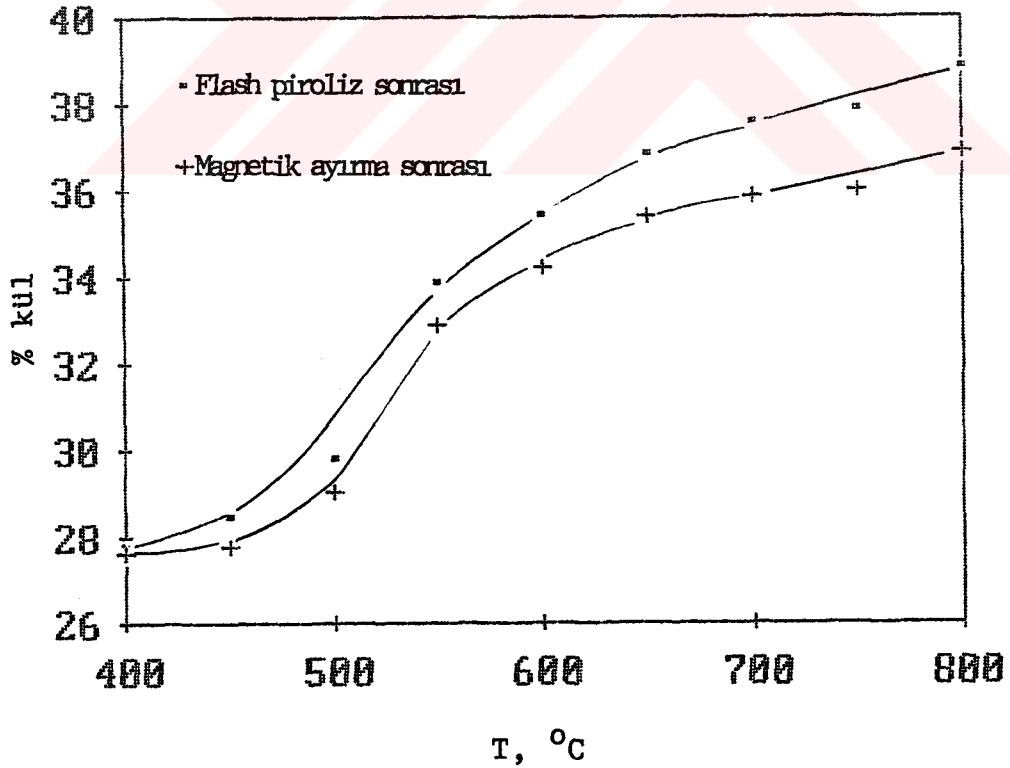
T, °C	-0.1 mm fraksiyonu				+0.2 mm fraksiyonu			
	C	H	S	N+O	C	H	S	N+O
400	69.13	5.72	3.06	22.09	66.95	5.50	2.61	24.94
450	70.34	5.21	2.99	21.46	67.43	5.01	2.56	25.00
500	71.20	4.83	2.96	21.01	68.15	4.67	2.45	24.73
550	71.72	4.32	2.90	21.06	68.74	4.20	2.44	24.61
600	73.31	4.19	2.71	19.79	69.92	4.10	2.45	23.53
650	76.13	3.92	2.37	17.58	71.08	3.94	2.47	22.51
700	77.04	3.70	2.93	16.33	71.83	3.71	2.57	21.89
750	78.76	3.41	3.08	14.75	72.51	3.85	2.84	20.80
800	78.15	2.99	3.22	15.64	73.16	3.52	2.99	20.33

4.2. Magnetik Ayırma

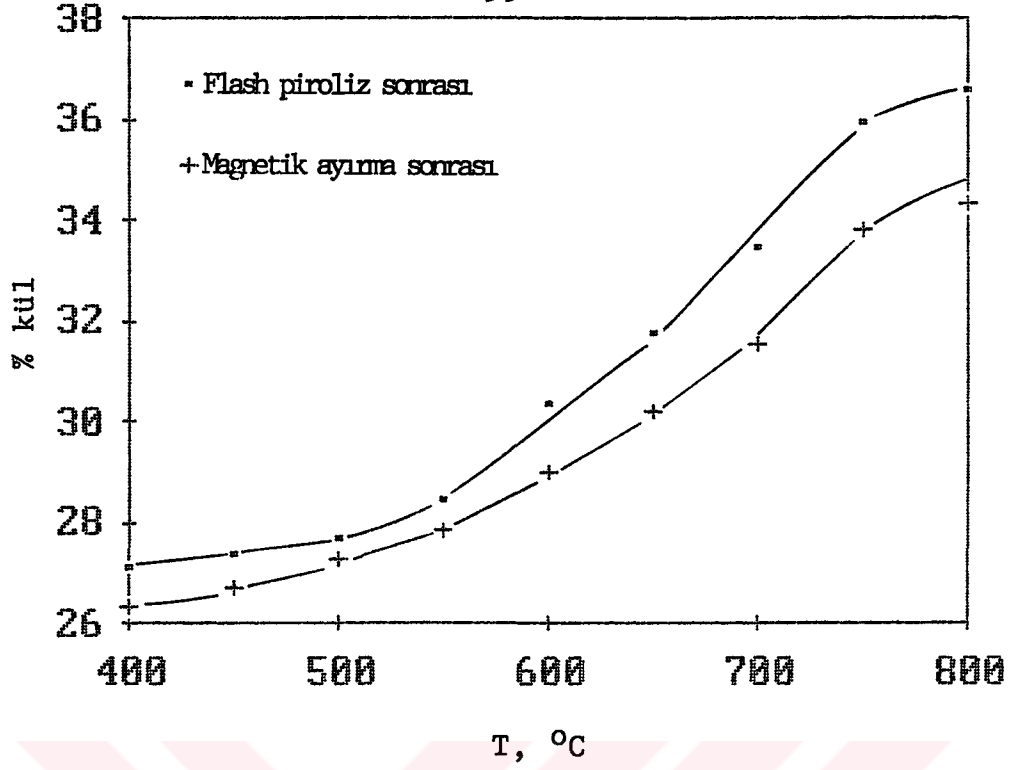
Ayırma işlemleri 8000 Gauss magnetik alan şiddetine sahip bir sabit (permanent) magnet ile yapılmıştır. Atık (Magnetik alandan etkilenecek ayrılan) ve temiz (Magnetik alandan etkilenmeden geçen) kısımların yüzde-leri Tablo 4.4 de verilmiştir. Charların magnetik olarak ayrılması ile elde edilen temiz ve atık kısımlardaki kül değişimleri -0.1 mm fraksiyonu için Şekil 4.3 de, +0.2 mm fraksiyonu için ise Şekil 4.4 de verilmiştir. Magnetik ayırmadan önce ve sonra toplam kükürt miktarındaki değişimler ise -0.1 mm ve +0.2 mm fraksiyonları için Şekil 4.5 ve 4.6 da verilmiştir.

Tablo 4.4 Magnetik ayırmadan sonra temiz ve atık kısımların yüzdeleri

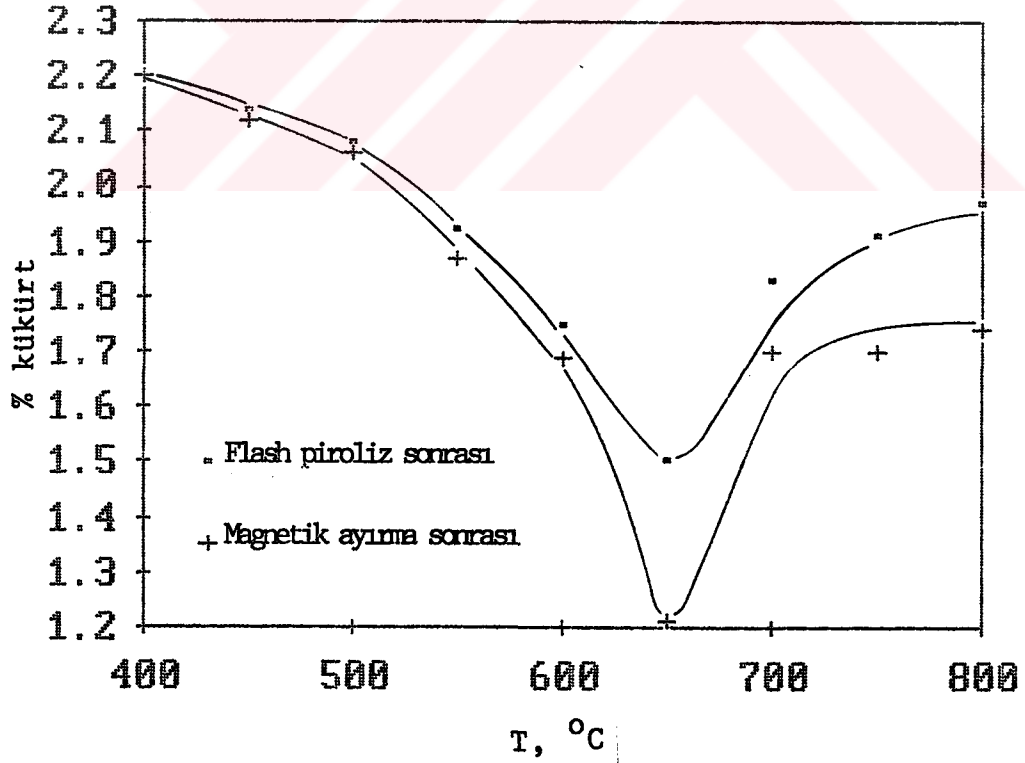
T, C	-0.1 mm fraksiyonu		+0.2 mm fraksiyonu	
	Temiz	Atık	Temiz	Atık
400	95.38	4.62	91.34	8.66
450	95.50	4.50	91.64	8.36
500	95.12	4.88	91.86	8.14
550	95.76	4.24	92.08	7.92
600	95.00	5.00	92.00	8.00
650	95.42	4.58	91.20	8.80
700	95.25	4.75	92.25	7.75
750	94.95	5.05	92.00	8.00
800	95.05	4.95	92.45	7.55



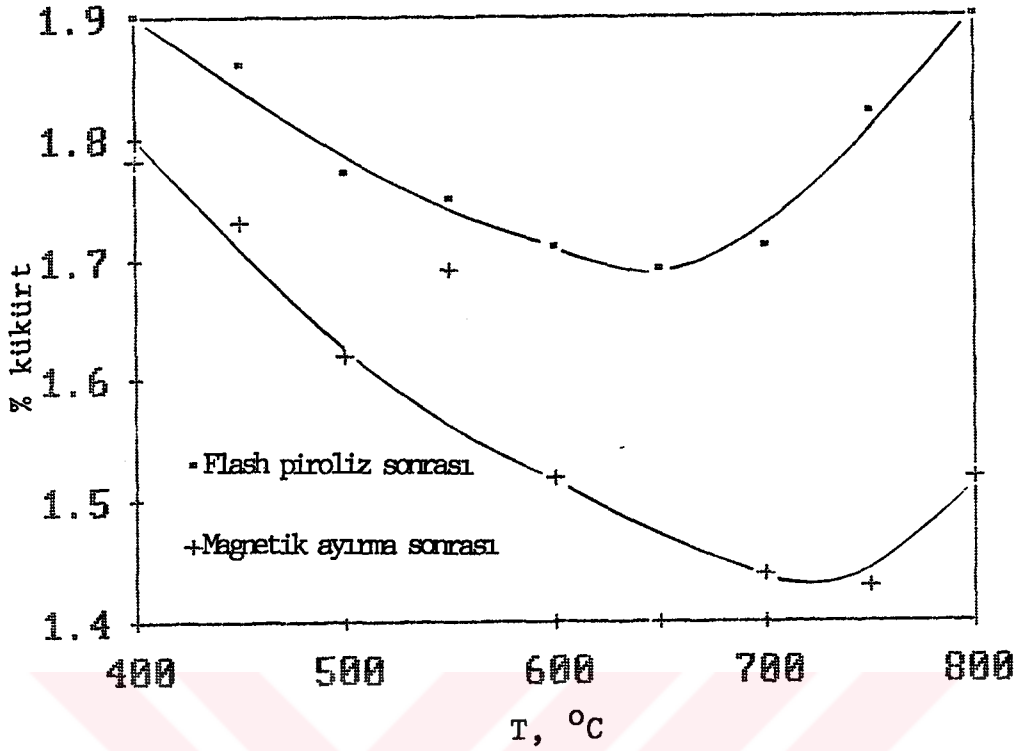
Şekil 4.3 Magnetik ayırmadan sonra -0.1 mm fraksiyonunun temiz ve atık kısımlardaki kül değişimleri



Şekil 4.4 Magnetik ayırmadan sonra +0.2 mm fraksiyonunun temiz ve atık kısımlarda kül değişimleri



Şekil 4.5 -0.1 mm fraksiyonu magnetik ayırmadan önce ve sonra chardaki toplam kükürt değişimleri



Şekil 4.6 +0.2 mm fraksiyonu magnetik ayırmadan önce ve sonra toplam kükürt değişimleri

4.3. Kükürt Türü Analizleri

Flash piroliz ile elde edilen charların toplam kükürt ve kükürt türü analizleri ASTM D3177-75 ve D2492-79 nolu standartlara göre yapılmış ve sonuçlar Tablo 4.5 de verilmiştir. İşlem görmemiş linyitin analizlerine bakıldığında, sülfat ve piritik kükürt miktarlarının her iki fraksiyonda da yaklaşık aynı olmasına karşılık toplam kükürt değerlerinin farklı olduğu görülmektedir. Bu farktan hareketle elek fraksiyonlarının farklı oranlarda kükürt içerdiği, kömür numunesinin tamamı belli bir elek-

ten geçecek şekilde öğütüldüğünde kükürt bileşiminin değişmeyeceği, elek fraksiyonu kullanılması halinde ise bu farkın göz önünde tutulması gerektiği anlaşılmaktadır.

Tablo 4.5 den de görüleceği gibi toplam kükürt her iki fraksiyonda da sıcaklıkla önce azalmakta bir minimumdan geçtikten sonra artmaktadır. Dönüm noktası her iki fraksiyonda da 650 °C sıcaklığa karşılık gelmektedir. 650 °C dan yüksek sıcaklıklarda piritik ve sülfat kükürtlerinin bozunması ile açığa çıkan kükürt ve kükürtlü bileşiklerin, plastik haldeki kömürün organik yapısı ile reaksiyon vererek katı içinde kaldıkları düşünülebilir. 650 °C da kükürt giderilme yüzdesi -0.1 mm fraksiyonu için % 62.0, +0.2 mm fraksiyonu için % 44.5 olarak hesaplanmıştır.

Sülfat kükürdü ise -0.1 mm fraksiyonunda 600 °C, +0.2 mm fraksiyonunda ise 500 °C a kadar fazla bir değişme göstermemiş, daha sonra parçalanmaya başlayarak her iki fraksiyonda da 800 °C da % 75 bozunmaya uğramıştır. Piritik kükürtden ise önemli miktardaki bir değişme 600 °C da başlamış sürekli azalarak 750-800 °C da 0.10 değerinde bir platoya ulaşmıştır. +0.2 mm fraksiyonunda ise piritik kükürt 400 °C den itibaren devamlı bir azalma göstermesine rağmen 800 °C da % 40 değerine düşmüştür. Parçacık boyutunun bozunma işleminde önemli bir etken olduğu piritik kükürtdenki değişimlerden de görülmektedir. -0.1 mm fraksiyonunda piritin 800°C da % 94ü reaksiyona girerken bu değer +0.2 mm fraksiyonunda ise % 73 de kalmaktadır.

Tablo 4.5 Flash piroliz charlarında kükürt dağılımı (kt)

T, °C	-0.1 mm fraksiyonu				+0.2 mm fraksiyonu			
	S _T	S _S	S _P	S _O	S _T	S _S	S _P	S _O
lin.	2.31	0.34	0.84	1.13	2.05	0.32	0.85	0.88
400	2.21	0.33	0.86	1.02	1.90	0.29	0.74	0.87
450	2.14	0.31	0.85	0.98	1.86	0.27	0.70	0.89
500	2.08	0.32	0.88	0.88	1.77	0.21	0.69	0.87
550	1.92	0.33	0.79	0.80	1.75	0.21	0.66	0.88
600	1.75	0.32	0.36	1.07	1.71	0.19	0.62	0.90
650	1.50	0.25	0.22	1.03	1.69	0.17	0.55	0.97
700	1.83	0.18	0.11	1.54	1.71	0.15	0.46	1.10
750	1.91	0.18	0.10	1.63	1.82	0.14	0.41	1.27
800	1.97	0.16	0.10	1.71	1.90	0.14	0.40	1.36

Organik kükürt değerleri, piritik ve sülfat kükürtlerinin farkından hesaplandığı için, başlangıçta iki fraksiyonun toplam kükürt değerlerinin farklı olması organik kükürt değerlerindeki farklı hale getirmiştir. Organik kükürt değişimi sıcaklığın sürekli bir fonksiyonu olarak görünmemesine rağmen, 500-600 °C sıcaklığına kadar azalmakta ve sonra hızlı bir şekilde artmaktadır.

50 °C artma ile 400-800 °C sıcaklıkları arasında kömürün flash pirolizi ile elde edilen charların hepsi magnetik ayırma işlemine tabi tutulmuş, magnetik ayırmadan sonra temiz kısım olarak adlandırılan ve magnetik alandan etkilenmeden geçen kısımda toplam kükürt ve

Tablo 4.6 Magnetik ayırma sonrası temiz kısımda kükürt dağılımı

T, °C	-0.1 mm fraksiyonu				+0.2 mm fraksiyonu			
	S _T	S _S	S _P	S _O	S _T	S _S	S _P	S _O
1iny.	2.33	0.37	0.83	1.13	2.00	0.29	0.83	0.88
400	2.20	0.37	0.83	1.00	1.78	0.27	0.70	0.81
450	2.12	0.37	0.82	0.93	1.73	0.26	0.65	0.82
500	2.06	0.35	0.86	0.85	1.62	0.20	0.64	0.78
550	1.87	0.36	0.75	0.76	1.69	0.21	0.60	0.88
600	1.69	0.36	0.33	1.00	1.52	0.16	0.61	0.75
650	1.21	0.25	0.14	0.82	1.40	0.16	0.47	0.77
700	1.70	0.19	0.07	1.44	1.44	0.13	0.40	0.91
750	1.70	0.17	0.08	1.45	1.43	0.12	0.38	0.93
800	1.74	0.17	0.08	1.49	1.52	0.13	0.39	1.00

kükürt türleri analizleri yapılarak sonuçlar Tablo 4.6 da verilmiştir.

Tablo 4.6 daki değerler, magnetik ayırma öncesi değerleri veren Tablo 4.5 ile karşılaştırıldığında, magnetik ayırma esnasında sülfat kükürdü oranının fazla bir değişmeye uğramadığı görülebilir. Piritik kükürt ise bir miktar azalmakla birlikte fazlaca değişmediği kabul edilebilir. Piritik kükürt ve toplam kükürt açısından bu değerlerin incelenmesi, en iyi ayırmanın yine en fazla bozunmanın gözlemlendiği sıcaklık olan 650 °C da gerçekleştiğini, ayırmadan önce % 0.22 olan piritik kükürt mikta-

rının temiz kısımda % 0.14 e indiğini göstermektedir.

İki tablonun karşılaştırılması ile ortaya çıkan en dikkat çekici nokta magnetik ayırma esnasında organik kükürt miktarındaki önemli sayılabilecek azalmadır. Halbuki literatürde organik kükürdün magnetik alanda ayrılabilirliği ile ilgili hiç bir veri olmamasına karşılık, kömür diamagnetik özellik gösterdiğinden kömürün organik yapısına bağlı olan organik kükürdün de diamagnetik özellik göstererek magnetik alandan geçtiğinde miktarında bir azalma olmaması beklenmektedir.

Literatürden de bilindiği gibi piroliz işlemi esnasında sülfatlar, sülfürlere indirgenirken, pirit de bozunarak pirotite dönüşmekte kuvvetli indirgen atmosferin mevcudiyeti ile demir sülfüre indirgenmektedir. Bozunma ürünleri olan sülfürler ve pirotit için ASTM standartlarında her hangi bir tayin yöntemi verilmemiştir. Kükürt formları için verilen metodlarla yalnızca piritik ve sülfat kükürdü tayin edilebilmekte toplam kükürttten çıkarılması ile de organik kükürt hesaplanabilmektedir. Oysa bu bilgilerin ışığı altında toplam kükürtden piritik ve sülfat kükürdünün çıkarılması ile bulunan fark sadece organik kükürt olarak değerlendirilemez. Bu fark, organik kükürt, sülfürler ve pirotitden oluşmaktadır. Gürüz (1981), yaptığı bir çalışmada piroliz sonrası charların kükürtlerini, organik kükürt, sülfat kükürdü, piritik kükürt ve sülfürler olarak dört grupta incelemiştir. Sülfatların ve piritin

parçalanmış miktarlarının sülfürlere dönüştüğünü kabul ederek sülfür kükürdünü stokiyometrik olarak hesaplamış ve daha sonra farktan organik kükürt miktarını bulmuştur.

Ancak daha önceki bölümlerde verdiğimiz literatürlerden de bilindiği gibi piritin ısıtılma işlemine tabi tutulması ile pirotit, FeS_{1+x} , oluşmakta ve x değeri 0 ile 1 arasında değişmektedir. Nishihara ve Kondo (1958) tarafından yapılan bir çalışmada $625^{\circ}C$ da $FeS_{1.13}$, $650^{\circ}C$ da $FeS_{1.11}$, $675^{\circ}C$ da $FeS_{1.09}$, $700^{\circ}C$ da $FeS_{1.08}$, $750^{\circ}C$ da $FeS_{1.06}$ $800^{\circ}C$ da $FeS_{1.05}$, oluştuğu $FeS_{1.00}$ ın ise ancak $900^{\circ}C$ da elde edilebildiği gösterilmiştir.

Buradan hareketle bozulan piritin, troilite (FeS) değil pirotite (FeS_{1+x}) dönüştüğü varsayılarak x değeri ortalama 1.1 olarak alınmış ve oluşan pirotit miktarı stokiyometrik olarak hesaplanmıştır. Parçalanmış sülfatların ise Gürüz'un (1981) ve Grazyna'nın (1988) çalışmalarında olduğu gibi sülfürlere dönüştüğü kabul edilerek charların kükürt türleri, piritik kükürt, sülfat kükürdü, organik kükürt, pirotit ve sülfür kükürdü olmak üzere beş grupta toplanmış ve sonuçlar -0.1 mm fraksiyonu için Tablo 4.7 de, $+0.2$ mm fraksiyonu için ise Tablo 4.8 de verilmiştir.

Tablolar incelendiğinde pirotit ve sülfür kükürdünün sıcaklığın fonksiyonu olarak sürekli bir şekilde arttığı, -0.1 mm fraksiyonunda $800^{\circ}C$ pirolizi ile pirotitin % 0.86 , sülfürlerin ise % 0.49 a yükseldiği görülmektedir. $+0.2$ mm fraksiyonunda ise bu değerler daha düşük bir seviyede kalmıştır. Böylece organik kükürt

Tablo 4.7 -0.1 mm fraksiyonu flash piroliz charları
kükürt dağılımı

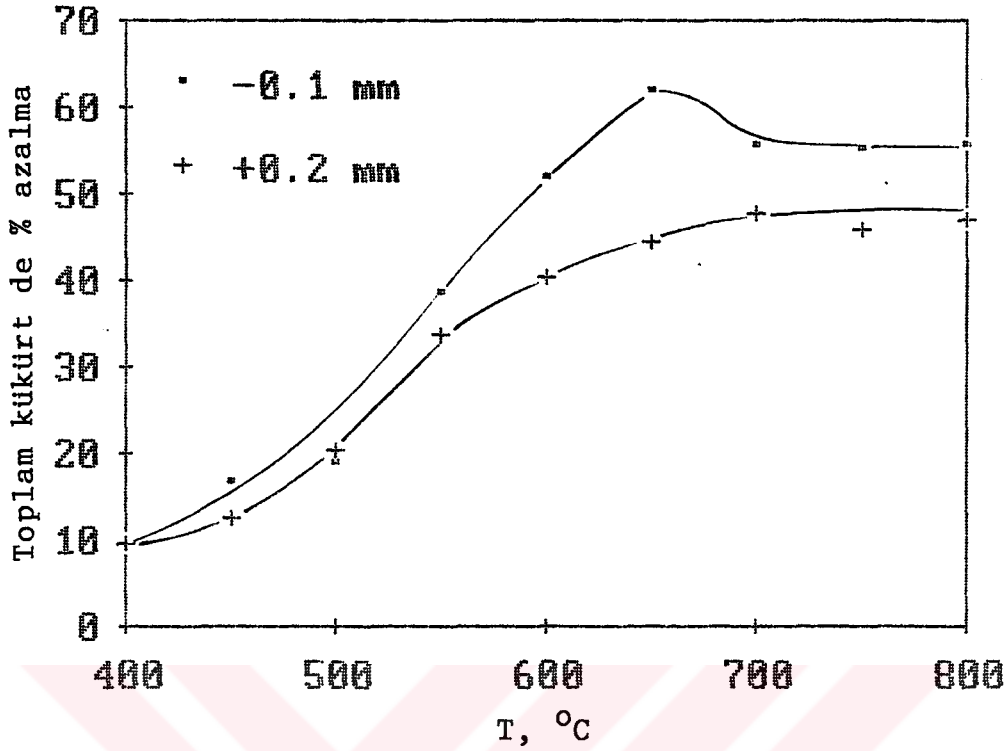
T, °C	S _T	S _S	S _{sd}	S _P	S _{pr}	S _O
linyit	2.31	0.34	--	0.84	--	1.13
400	2.21	0.33	0.02	0.86	0.02	0.98
450	2.14	0.31	0.05	0.85	0.05	0.88
500	2.08	0.32	0.04	0.88	0.03	0.81
550	1.92	0.33	0.12	0.79	0.19	0.49
600	1.75	0.32	0.20	0.36	0.55	0.32
650	1.50	0.25	0.31	0.22	0.70	0.02
700	1.83	0.18	0.41	0.11	0.80	0.33
750	1.91	0.18	0.41	0.10	0.83	0.39
800	1.97	0.16	0.49	0.10	0.86	0.36

S_{sd}: Sülfür kükürdü , S_{pr}: Pirotit kükürdü

değerlerindeki salınımlarda düzelmiş ve 650-700 ° C a kadar düzenli olarak azaldığı daha sonra ise sürekli olarak arttığı görülmüştür. -0.1 mm fraksiyonunda organik kükürt 650 °C da % 0.02 ye kadar düşmüştür. Sabit yatakta yapılan Gürüz'ün (1981) piroliz çalışmasında ise bu değer 550 °C da elde edilmiştir.

İlgi çekici noktalardan bir tanesi de organik kükürdün başlangıç değerlerinin farklı olmasına karşılık 800 ° C pirolizi ile her iki fraksiyonda da % 0.36 olan aynı değere ulaşmalarıdır.

Toplam kükürt azalması aşağıdaki eşitlikle hesaplanarak Şekil 4.7 de gösterilmiştir. Flash piroliz



Şekil 4.7 Flash piroliz sonrası charlarında % toplam kükürt azalması

Oluşan sülfür kükürdü ve pirotitin de dikkate alınması ile magnetik ayırmadan sonraki kükürt dağılımı yeniden incelenmiş ve elde edilen değerler, -0.1 mm fraksiyonu için Tablo 4.9 da, +0.2 mm fraksiyonu için ise Tablo 4.10 da verilmiştir. Yapılan bu değerlendirmede organik kükürt ve sülfür kükürdünün magnetik alandan etkilenmediği kabul edilmiştir. Tablo 4.7-4.8 ve Tablo 4.9-4.10 un karşılaştırılmasından da anlaşılacağı gibi magnetik ayırma ile pirit miktarında bir azalma gözlene dahi esas olarak pirotit ayrılmasında önemli rol oynamakta, -0.1 mm fraksiyonunda 500 °C a kadar olan piroliz

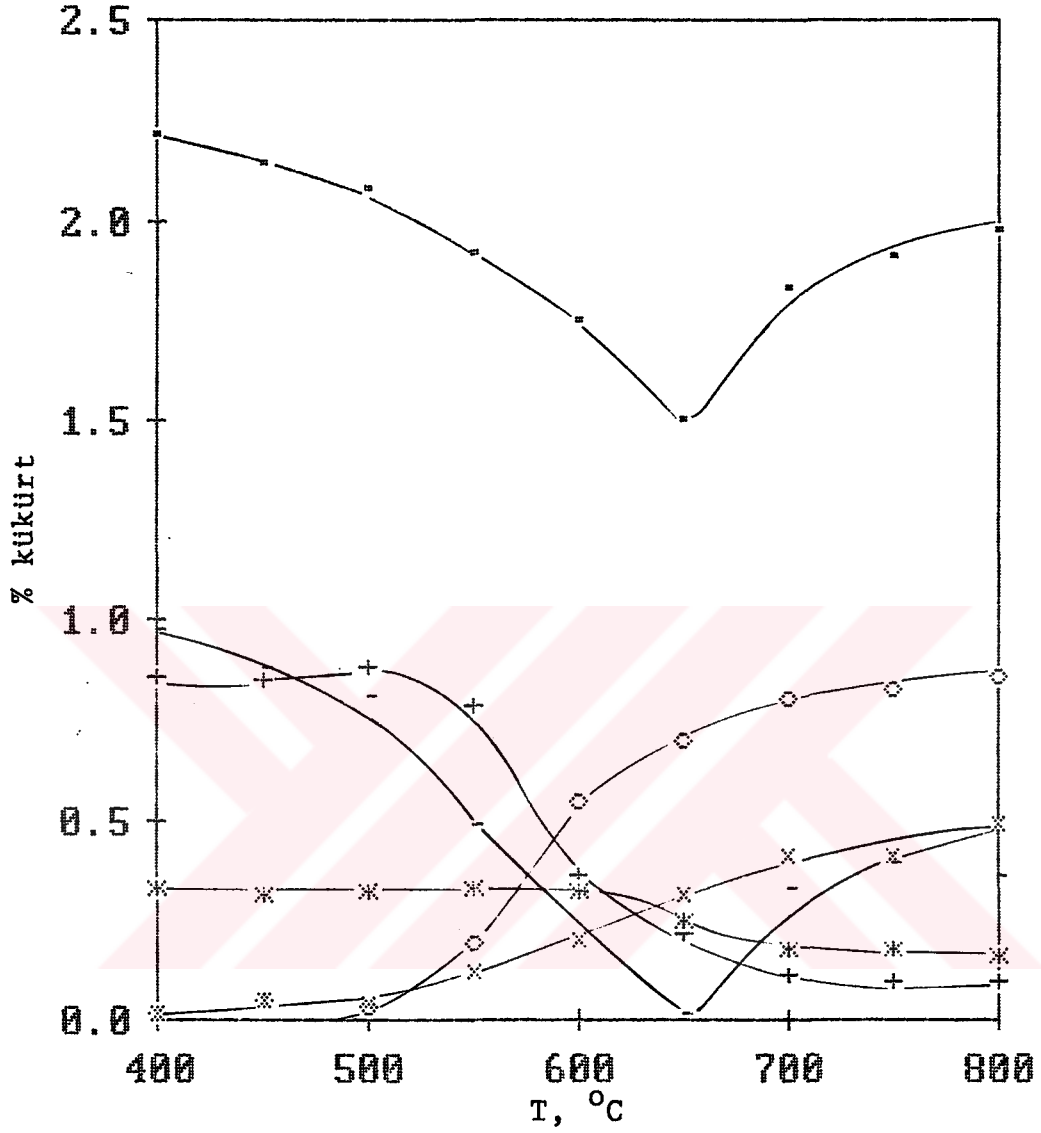
sonrası charlarında kükürt türlerinin sıcaklıkla değişimi -0.1 mm fraksiyonu için Şekil 4.8 de +0.2 mm fraksiyonu için ise Şekil 4.9 da verilmiştir.

$$\text{Toplam kükürtde \% azalma} = \frac{(S_T)_{\text{linyit}} - (S_T)_{\text{char}} \times \text{char verimi}}{(S_T)_{\text{linyit}}} \times 100$$

Tablo 4.8 +0.2 mm fraksiyonu flash piroliz charları kükürt dağılımı

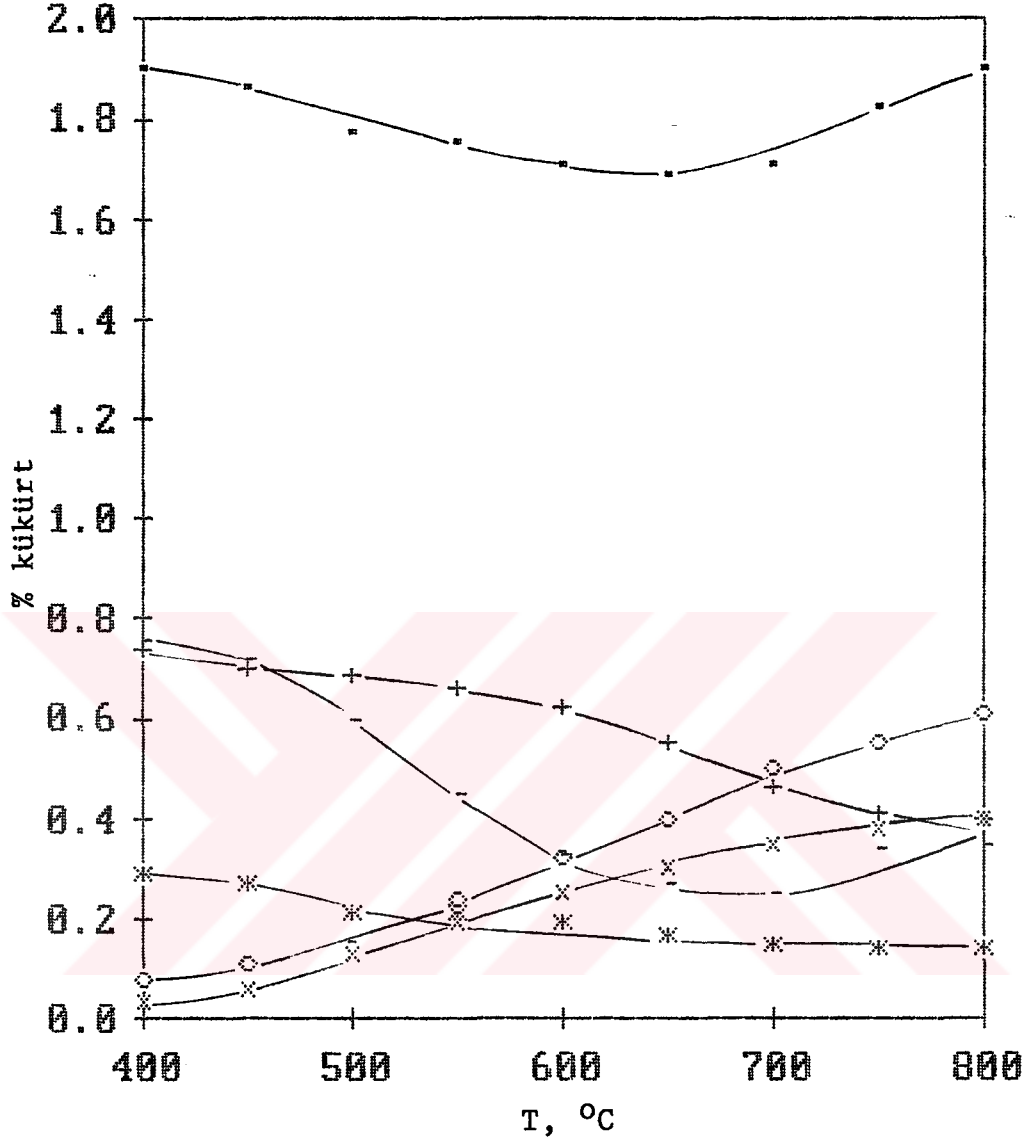
T, oC	S _T	S _S	S _{sd}	S _P	S _{pr}	S _O
linyit	2.05	0.32	--	0.85	--	0.88
400	1.90	0.29	0.03	0.74	0.08	0.76
450	1.86	0.27	0.06	0.70	0.11	0.72
500	1.77	0.21	0.13	0.69	0.14	0.60
550	1.75	0.21	0.19	0.66	0.24	0.45
600	1.71	0.19	0.25	0.62	0.32	0.33
650	1.69	0.17	0.30	0.55	0.40	0.27
700	1.71	0.15	0.35	0.46	0.50	0.25
750	1.82	0.14	0.38	0.41	0.55	0.34
800	1.90	0.14	0.40	0.40	0.61	0.35

S_{sd}: Sülfür kükürdü , S_{pr}: Pirotit kükürdü



- toplam ° pyrotit
 + piritik × sulfur
 * sulfat - organik

Şekil 4.8 -0.1 mm fraksiyonunun flash piroliz charlarındaki kükürt türlerinin piroliz sıcaklığı ile değişimi



· toplam ◊ pirotit
 + piritik × sulfur
 * sulfat - organik

Şekil 4.9 +0.2 mm fraksiyonunun flash piroliz charlarındaki kükürt türlerinin piroliz sıcaklığı ile değişimi

lerde oluşan pirotitin tamamı uzaklaşmaktadır. 550-600 °C dan itibaren piritin hızla bozunması yüksek oranda pirotit oluşumuna sebep olmakta ve pirotitin tamamı magnetik ayırma ile ortamdan alınamamaktadır. Pirotit oluşumu 650 °C da çok hızlı bir artış göstermekte ve en fazla pirotit ayrılabilirliği de % 30 olarak 650 °C da gözlenmektedir. Ayırmanın bu sıcaklıkta en yüksek olması daha önce verilen literatür bilgilerine göre, magnetik süseptibilitesi en yüksek olan $FeS_{1.13}$ ün 650 °C civarında oluşmasına bağlanabilir.

Fakat hem pirotit oluşumu ve hemde pirotit ayrılmasında -0.1 mm fraksiyonu ile elde edilen bu verim +0.2 mm fraksiyonunda sağlanamamıştır. Bu da kaba partiküllerde reaksiyonun daha yavaş olmasına ve oluşan pirotitin magnetik süseptibilitesinin büyük partiküllerde kendisini çevreleyen organik kütleyi de sürükleyerek ortamdan ayıracak kadar yüksek olmamasına bağlanabilmektedir.

Tablo 4.9 -0.1 mm fraksiyonu flash piroliz charlarının magnetik ayırmadan sonra temiz kısımda kükürt dağılımı

T, °C	S _T	S _S	S _{sd}	S _P	S _{pr}	S _O
liniyit	2.33	0.37	--	0.83	--	1.13
400	2.20	0.37	0.02	0.83	--	0.98
450	2.12	0.37	0.05	0.82	--	0.88
500	2.06	0.35	0.04	0.86	--	0.81
550	1.87	0.36	0.12	0.75	0.15	0.49
600	1.69	0.36	0.20	0.33	0.48	0.32
650	1.21	0.25	0.31	0.14	0.49	0.02
700	1.70	0.19	0.41	0.07	0.70	0.33
750	1.70	0.17	0.41	0.08	0.65	0.39
800	1.74	0.17	0.49	0.08	0.64	0.36

S_{sd}: Sulfür kükürdü , S_{pr}: Pirotit kükürdü

Tablo 4.10 +0.2 mm fraksiyonu flash piroliz charlarının magnetik ayırmadan sonra temiz kısımda kükürt dağılımı

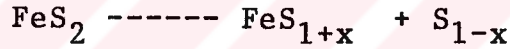
T, °C	S _T	S _S	S _{sd}	S _P	S _{pr}	S _O
linyit	1.93	0.29	--	0.83	--	0.88
400	1.78	0.27	0.03	0.70	0.02	0.76
450	1.73	0.26	0.06	0.65	0.04	0.72
500	1.62	0.20	0.13	0.64	0.05	0.60
550	1.69	0.21	0.19	0.60	0.24	0.45
600	1.52	0.16	0.25	0.61	0.17	0.33
650	1.40	0.16	0.30	0.47	0.20	0.27
700	1.44	0.13	0.35	0.40	0.31	0.25
750	1.43	0.12	0.38	0.38	0.21	0.34
800	1.52	0.13	0.40	0.39	0.25	0.35

S_{sd}: Sülfür kükürdü , S_{pr}: pirotit kükürdü

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Yapmış olduğumuz çalışmada sadece flash piroliz neticelerini göz önünde bulundurduğumuzda +0.2 mm fraksiyonunun % 2.05 olan kükürt içeriği 650 °C daki piroliz ile % 1.69 a , % 2.31 olan -0.1 mm fraksiyonunun kükürt içeriği ise % 1.50 ye düşmektedir. Orijinal kömürün kükürt içeriği 100 alındığında +0.2 mm fraksiyonunda % 18, -0.1 mm fraksiyonunda ise % 35 kükürt giderilebildiği bulunmuştur.

Piroliz ortamında sıcaklığın organik kütlede meydana getirdiği parçalanmalar esnasında organik kükürt de bir azalma gözlenmekte bu azalama her iki fraksiyonda da 650 °C da bir minimumdan geçerek daha sonra sıcaklıkla yükselmektedir. Pirit ise sıcaklık ve indirgen ortamın etkisi ile,



pirotite dönüşüm göstermektedir. Bunu piritik kükürdün sıcaklığın fonksiyonu olarak sürekli bir şekilde düşmesinden anlıyoruz. Yapmış olduğumuz analizler neticesinde piritik kükürt başlangıçta % 0.83 iken 750 °C pirolizi ile 0.10 değerinde bir platoya eriştiği bulunmuştur.

Bu çalışmada ayrıca klasik piroliz çalışmalarının aksine partikül boyutunun piroliz ve özellikle kükürt giderilmesinde en önemli faktörlerden birisi olduğu bulunmuştur. +0.2 mm fraksiyonunun reaktörde kalma süresi 1.50 - 4.0 saniye iken -0.1 mm fraksiyonunun kalma süresi

ise 6.0 - 27 saniyedir. Kalma süresinin değişmeside oluşan reaksiyonların hızını ve verimini değiştireceği açıkça görülmektedir.

Standart yöntemlere göre yapılan kükürt analizlerinde, bilindiği gibi piritik kükürt, sülfat kükürdü ve toplam kükürt tayin edilebilmekte organik kükürt ise toplam kükürttten piritik ve sülfat kükürdünün çıkarılması ile bulunabilmektedir. Dolayısı ile bu yöntemler piroliz esnasında oluşarak char içinde bulunan pirotiti ve diğer minerallerin sülfürlerini tayin etmekte yetersiz kalmakta oluşan bu kükürt türleri de farktan hesaplanan organik kükürte dahil olmaktadır. Bu çalışmada parçalanan sülfatların sülfürlere, piritin ise pirotite dönüştüğü kabul edilerek hesaplamalar o şekilde yapılmıştır.

Literatürden piritin magnetik süseptibilitesinin 0.30×10^{-6} , pirotitin magnetik süseptibilitesinin ise 2800×10^{-6} olduğu görülmektedir. Bu da magnetik ayrılmanın tartışılmaz göstergesidir. Ayrılmanın verimli olabilmesi için kömür özelliğininde ayırmaya uygun olması gerekmektedir. Fazla organik madde kaybına sebep olmadan ayırma yapmak magnetik materyalin çok ince ve homojen olarak dağılmadığı kömürlerde mümkündür.

Öğütülmüş kömürü çok büyük oranlarda tüketen enerji santralleri ve benzer sanayi kuruluşlarında yakıtın kalitesinin yükseltilmesi ve kıymetli yan ürün olan gaz ve sıvıların eldesi göz önünde tutulduğunda, teknolojik olarak uygulanabilir kanaatine varılmıştır.

KAYNAKLAR

- ADAMOV, G.A., 1967. Magnetic Cleaning of Coals by Activating Additions, Tekh. Nauk, Met.i Toplivo, 4,128-126
- ARANOV, S.G., 1968. Problems of Reducing the Sulfur in Coke in the Manufacturing Process, Coke and Chemistry, 8, 8-13
- ATTAR, A., CORCORAN, W.H., 1977. Sulfur Compounds in Coal ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 16
- CARTA, M., 1982. Quelques exemples d'application de proce'de's e'lectrostatiques et magne'tiques a'l'elimination de la Pyrite Conteneue Dans le Charbon, industrie Minerale-Les Techniques 1, 43-46
- CINDEA, M.V., GONTEANU, A., 1966. Desulfurization of the Jiu Valley Coal by Mechanical and Magnetic Methods, Metallurgia, 18,5,249-255
- DAUGHERTY, A., 1981. Desulfurization of iron Disulfide Evaluation of Alternative Mechanisms, AiChE, 108-119
- ERGUN, S., BEAN, E.H., 1968. Magnetic Separation of Pyrite from Coals, Bureau of Mines Report of investigations 7181, 9
- FINE, A.H., LOWRY, M., POWER, L.F. ve GEIGER, G.H., 1976 A Proposed Study for the Desulfurization of Finely Divided Coal by Flash Roasting and

- Magnetic Separation, IEEE Transactions on Magnetics, Mag.12,9
- GIVEN, P.H., JONES, J.R., 1970. Experiments on Removal of Sulfur from Coal and Coke, British Coal Utilization Monthly Bulletin,34,
- GRAZYNA, G., JASIENKO, S., 1988. Sulfur Groups in the Cokes, Fuel Processing Tech., 19,51-59
- GÜRÜZ, G.A., 1981. Sulfur Removal from Lignites by Low Temperature Carbonization, Fuel Processing Technology, 4, 183-201
- HISE, E.C., 1982. Development of High Gradient and Open Gradient Magnetic Separation, IEEE Transactions on Magnetics, 847-857
- HOWER, J.C., TRINKLE, E.J., WILD, G.D., 1984. Maceral and Pyrite Partitioning Through High Gradient Magnetic Separation of Selected Western Kentucky Coals, Fuel Processing Technology, 9,203-211
- HOWARD, J.B., 1981. Fund. of Coal Pyrolysis and Hydro-pyrolysis. Chem.of Coal Util. 2, 12.Bölüm
- HUSAIN, S., RIZVI, S.H.ve QUARSHI, M.M., 1960. Structural Studies on the Magnetic Fraction of Steam-Treated Makerval Coal Pakistan, J. Sci. ind. Research 3, 40-47
- HYMAN, M., ROWE, M.W., 1981. A New Method for Analysis of Pyrite in Coal and Lignite, ACS Symposium Series, 169, 389-400

- KARGI, F., 1982. Microbiological Coal Desulfurization, Enzyme Microb. Technol., 4, 13-19
- KARGI, F., 1982. Enhancement of Microbial Removal of Pyritic Sulfur from Coal by Using Concentrated cell Suspension of T.ferrooxidans and External Carbondioxide Supply, Biotechnology and Bio-Engineering, 24,749-752
- KAZMINA, V.V., 1971. Reducing the Sulfur Content of Coke by High Temperature Heating, Coke and Chemistry 6, 25-29
- KÜÇÜKBAYRAK, S., KADIOĞLU, E., 1988. Desulfurization of Some Turkish Lignites by Pyrolysis, Fuel, 67, 867-870
- LEONARD, W.G., GREER, R.T. ve MARKUSZEWSKI, R., 1981. Coal Desulfurization and Deashing by oil agglomeration, Sep. Sci. and Tech., 16,1589-1609
- MALE, S.E., 1984. Magnetic Susceptibility and Separation of inorganic Material from UK Coals, J.Phys. D: Appl. Phys., 17, 155-161
- MURRAY, H.H., 1977. Coal Desulfurization, ACS Symposium, 9 (64), 112
- NISHIHARA, K., KONDO, Y., 1958. Studies on the Thermal Decomposition Products of Pyrite, Magnetic Properties of FeS_{1+x} , Nippon Kogyo Haishi, 74, 303-309
- PLASS, L., BIERBACH, H., GUMMEL, P., 1987. Experience with Combustion in Circulating Fluidized Beds KW0208a/Jan 87/HBL-Brom

- POWELL, A.R., 1920. A Study of the Reactions of Coal Sulfur in the Coking Process, The J. of ind. and Eng. Chem., 11, 1069-1076
- SIDDIQUI, S., 1957. Process for Desulfurization and Concentration of Coal, German Patent 1,005,012 3.28.1957
- VESTAL, M.L., ESSENHIGH, R.H., JOHNSTON, W.H., 1969. Hydrogen Processing of Coal and the Kinetics of Desulfurization, Scientific Research instruments Corporation Report SRiC, 84-98
- YUROVSKIĭ, A.Z., REMENSNĪKOV, i.D., 1958. Thermomagnetic Method of Concentrating and Desulfurizing Coal, Koks i Khim., 12, 8-13

EK-A. KULLANILAN ANALİZ YÖNTEMLERİ

A.1. Toplam Kükürt Tayini

1. Hassas olarak tartılmış olan 1.0 g kömür örneği 3 g Eschka karışımı ile iyice karıştırıldıktan sonra porselen krozeye konarak üzeri yaklaşık 1 g Eschka ile kapatılır.

2. Kroze soğuk fırına konarak sıcaklık tedrici olarak 800-850^o C a yükseltilir ve 1 saat bekletilir.

3. Kroze içindekiler 100 ml sıcak su ile 1/2-3/4 saat karıştırılır. Çözelti orta dokulu (beyaz bant) süzgeç kağıdından süzülerek çökelek atılır. Çözeltiye ise 10-20 ml doygun bromlu su ilave edilerek HCl ile asidik yapılır. Serbest brom uzaklaşana kadar kaynatılır. 1-2 damla metil oranj ilave edilerek NaOH çözeltisi ile nötralize edilir. 10-20 ml BaCl₂ çözeltisi ilave edilerek BaSO₄ çökeleği olgunlaşınca kadar kaynatılır.

4. Çözelti külsüz süzgeç kağıdından süzülerek porselen kroze içinde soğuk fırına konur ve 900^o C a kadar tedricen ısıtılır. Sabit tartıma gelene kadar 900^o C da tutulur.

Aynı adımlar kömür kullanılmadan tekrarlanır.

Kömürdeki toplam kükürt yüzdesi;

$$\% \text{ de toplam kükürt} = \frac{(A - B) \times 13.738}{C}$$

eşitliği ile hesaplanır.

A : Çöken BaSO_4 miktarı,gr

B : Kör denemede çöken BaSO_4 miktarı,gr

C : Kullanılan kömür miktarı,gr



A.2. Sülfat Kükürdü Tayini

1. Hassas olarak tartılmış olan kömür örneği (5.0 g), 50 ml HCl (2+3)* ile karıştırılarak geri soğutucu altında yarım saat süre ile kaynatılır. Daha sonra iki kez HCl (1+23) ile yıkanmış orta dokulu bir süzgeç kağıdından (beyaz bant) süzülür. Katı artık altı kez HCl (1+23) ile yıkanır. Elde edilen süzüntü sülfat kükürdü tayini için kullanılır. Katı artık ise piritik kükürdün tayini için kullanılır.

2. Süzüntüye 10 ml doygun bromlu su ilave edilerek 5 dk kaynatılır. Bu işlem ile Fe^{+2} , Fe^{+3} e yükseltgendiği gibi bromun aşırısında uzaklaştırılmış olur.

3. Süzüntüye NH_4OH ilave edilerek Fe^{+3} ün $Fe(OH)_3$ şeklinde çökmesi sağlanır. $Fe(OH)_3$ ün koa-gülasyonunu arttırmak için amonyanın 5 ml fazlası ilave edilir (amonyak ilavesi damla damla ve sürekli karıştırılarak yapılmalıdır). Karışım 1 dk kadar ısıtıldıktan sonra 500 ml lik bir behere süzülür, süzgeç kağıdı bir kaç kez sıcak NH_4OH (1+10) ile yıkanarak atılır.

4. Süzüntüye 2-3 damla metil oranj ilave edildikten sonra, renk pembeye dönünceye kadar derişik HCl ilave edilir. Çözelti kaynayınca kadar ısıtıldıktan sonra karıştırılarak damla damla 10 ml $BaCl_2$ çözeltisi ilave edilir. Karışım kaynama noktasının altındaki bir sıcaklıkta en az iki saat bekletilerek $BaSO_4$ ın tam olarak çökmesi sağlanır. Daha sonra sık dokulu (mavi

* : 2 birim HCl (%37 lik) + 3 birim H_2O

bant) bir süzgeç kağıdından süzülür. Çökelek sıcak su ile iyice yıkanır. Yıkamaya, süzüntüde % 1 lik AgNO_3 ile bulanma görülmeinceye kadar devam edilir.

5. Islak süzgeç kağıdı sabit tartımdaki bir krozenin içine konur. Kroze soğuk fırına konduktan sonra fırın çalıştırılarak 900°C a kadar ısıtılır. 900°C da sabit tartıma gelinceye kadar beklenir.

Aynı adımlar kömür kullanılmadan (kör deneme) yapılır.

Kömürdeki sülfat kükürdü yüzdesi;

$$\% \text{ Sülfat kükürdü} = \frac{(A - B) \times 13.735}{W}$$

eşitliği ile hesaplanır.

A : BaSO_4 miktarı,gr

B : Kör deneme ile elde edilen BaSO_4 miktarı,gr

W : Kullanılan kömürün ağırlığı,gr

A.3. Piritik Kükürt Tayini

1. 5.0 g kömür örneğinin HCl (2+3) ile ekstraksiyonundan geride kalan artık 50 ml HNO₃ ile yarım saat geri soğutucu altında kaynatılır. Daha sonra iki kez HNO₃ ile yıkanmış orta dokulu (beyaz bant) süzgeç kağıdından süzülür. Çökelek HNO₃ (1+7) ile en az altı kez yıkanır. Katı artık atılır.

2. Süzüntüye 2 ml % 30 luk H₂O₂ ilave edilir ve 5 dakika kaynatılır.

3. Sülfat kükürdü tayini üçüncü adımdaki işlemler yapılarak Fe(OH)₃ ın çökmesi sağlanır. Süzüntü atılır. Bu çökelek 15-25 ml sıcak HCl (2+3) ile çözülür. Süzgeç kağıdı sıcak su ile iyice yıkanır. Çözelti kaynama noktasına kadar ısıtıldıktan sonra Fe⁺³ ün sarı rengi gidinceye kadar damla damla SnCl₂ çözeltisi ilave edilir. Çözelti buzlu su içinde hızlı bir şekilde soğutulur. Soğumuş çözeltiye daha sonra 10 ml doymuş HgCl₂ çözeltisi ilave edilip karıştırılarak 2-3 dakika beklenir.

4. Ortama 20 ml Zimmerman (H₂SO₄ - H₃PO₄) çözeltisi ilave edilir ve karışım su ile seyreltilir. 0.05 N KMnO₄ ile ortamdaki pembe rengin en az 20 sn değişmeden kalacağı noktaya kadar titre edilir.

Aynı adımlar kömür kullanılmadan tekrarlanır.

Kömürdeki piritik kükürt yüzdesi;

$$\% \text{ piritik kükürt} = \frac{(S_1 - S_2) \times N \times 6.412}{W}$$

eşitliği ile hesaplanır.

S_1 : Harcanan KMnO_4 , ml

S_2 : Kör denemede harcanan KMnO_4 , ml

N : KMnO_4 normalitesi

W : Kullanılan kömürün ağırlığı, g